

# 聚乙烯醇-壳聚糖互穿网络水凝胶的 合成与性能研究

吴国杰<sup>1</sup>, 崔英德<sup>2</sup>, 柳宁<sup>3</sup>, 黄才欢<sup>3</sup>

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510090;

2. 仲恺农业技术学院, 广东 广州 510225; 3. 暨南大学, 广东 广州 510632)

**摘要:**以聚乙烯醇和壳聚糖为原料合成了聚乙烯醇-壳聚糖互穿网络水凝胶,研究了聚乙烯醇与壳聚糖质量比、溶剂醋酸溶液体积、交联剂戊二醛浓度等对聚乙烯醇-壳聚糖互穿网络水凝胶溶胀性能和硬度的影响,得到了最佳合成条件。随着聚乙烯醇与壳聚糖质量比、交联剂戊二醛浓度的增大及溶剂醋酸溶液体积减小,凝胶溶胀度减小而硬度增大。聚乙烯醇-壳聚糖凝胶具有良好的生物相容性。

**关键词:**壳聚糖; 聚乙烯醇; 互穿网络; 生物相容性

中图分类号: TQ325.9; TQ427.26

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0159-03

## Synthesis and properties of polyvinyl alcohol-chitosan IPN hydrogel

WU Guo-jie<sup>1</sup>, CUI Ying-de<sup>2</sup>, LIU Ning<sup>3</sup>, HUANG Cai-huan<sup>3</sup>

(1. Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Zhongkai Agrotechnical College, Guangzhou 510225, China; 3. Jinan University, Guangzhou 510632, China)

**Abstract:** An IPN hydrogel formed by polyvinyl alcohol and chitosan was synthesized and the effects of the mass ratio of polyvinyl alcohol and chitosan, the volume of acetum, and the concentration of crosslinker on swelling ration were studied. The swelling ratio of polyvinyl alcohol-chitosan hydrogel reduced and the hardness increased when the mass ratio of polyvinyl alcohol and chitosan, the concentration of crosslinker increased and the volume of acetum reduced. The synthesized hydrogel has a good biocompatibility.

**Key words:** chitosan; polyvinyl alcohol; IPN; biocompatibility

甲壳素大量存在于昆虫、甲壳动物的外壳及真菌的细胞壁中,是地球上仅次于纤维素的第 2 大可再生资源<sup>[1]</sup>。壳聚糖是甲壳素脱乙酰后的产物,是自然界中唯一的碱性多糖,具有良好的生物相容性和生物降解性能<sup>[2]</sup>。壳聚糖分子中含有大量的氨基,可与交联剂戊二醛的醛基作用<sup>[3]</sup>,形成 Schiff 碱构成凝胶,但由于壳聚糖分子间具有较强的氢键作用,使得壳聚糖凝胶脆性大、力学性能欠佳,限制了其应用,而聚乙烯醇是水溶性高分子聚合物,无毒且生物相容性好,可生物降解<sup>[4]</sup>,将聚乙烯醇与壳聚糖混合制备聚乙烯醇-壳聚糖水凝胶,可明显改善凝胶的力学性能和溶胀性能等,可望用于稳定性差的生物活性物质的包覆和作为其载体。随着组织工程的发展,无抗原性的壳聚糖与聚乙烯醇等共混物将在细胞培养、细胞外基质和骨架及生物活性物质的释放等方面得到应用,日益显示其在生物医学材料

领域的重要性<sup>[5-6]</sup>。笔者合成了聚乙烯醇-壳聚糖互穿网络水凝胶,并研究了合成条件与性能的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂、原料

Vector-33 型红外光谱仪, QTS-25 Texture Analyzer(英国), FU·HUA HZ2-C 恒温培养箱, 血球计数板。冰醋酸(AR), 戊二醛(AR), 壳聚糖(生化试剂), 聚乙烯醇-124(AR), 土豆, 葡萄糖(AR), 琼脂, 假丝酵母等。

### 1.2 样品的制备

称取 1.0 g 壳聚糖(Cs)置于洁净烧杯中,加入 90 mL 稀醋酸溶液(HAc),溶解后加入 4.0 g 聚乙烯醇-124(PVA-124), 80℃ 恒温水浴搅拌溶解,冷却,加入一定体积 0.320 mol/L 戊二醛(GA)溶液,充分搅拌后于 50℃ 恒温反应 1 h, 40℃ 真空干燥 12 h 得

收稿日期: 2005-10-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20376087)

作者简介: 吴国杰(1963-), 女, 博士生, 副教授, 主要从事高分子功能材料和生物技术领域的研究, gjwu@gdut.edu.cn。

聚乙烯醇-壳聚糖(PVA-Cs)水凝胶。

### 1.3 产品测试

**平衡溶胀度:**准确称取 2 g 左右聚乙烯醇-壳聚糖水凝胶,于蒸馏水中浸泡,每 24 h 滤去多余水分,用滤纸吸干其表面水分,称重至凝胶溶胀平衡,计算样品的平衡溶胀度(SR): $SR = (W_s - W_d) / W_d \times 100\%$ <sup>[7-8]</sup>,式中  $W_s$  为凝胶溶胀平衡时的质量(g),  $W_d$  为干凝胶质量(g)。

**凝胶硬度:**QTS-25 Texture Analyzer 上的圆柱形探头(直径为 6 mm)以 15 cm/s 的速度下降,当从凝胶表面向下压 6 mm 时,测得凝胶硬度(H)。样品测试 3 次,取其平均值。

**凝胶生物相容性**<sup>[9]</sup>:在壳聚糖-聚乙烯醇溶液中加入 1.0 mL 每毫升含  $7.68 \times 10^8$  个酵母的假丝酵母菌悬液、再加入戊二醛溶液,室温下凝胶,28℃ 恒温培养箱中放置 24 h 后用无菌水浸泡,恒温摇床中震荡 1 h,取上清液 1 mL 接种到固体酵母培养基上,在 28℃ 恒温培养箱中进行微生物培养 48 h,观察其菌落生长情况。

**凝胶红外光谱和扫描电镜图:**凝胶样品用蒸馏水浸泡 7 d,每天换水以除去残余单体,60℃ 真空干燥 10 h,红外线快速干燥器干燥,研磨成粉末,KBr 压片,Vector-33 型红外光谱仪测其红外光谱或用 XL-30 ESEM 观察凝胶的形貌。

## 2 结果与讨论

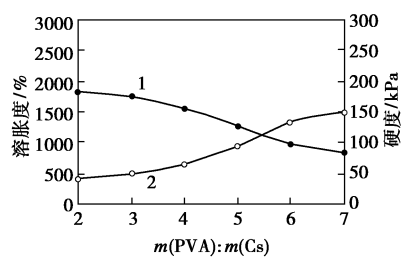
### 2.1 正交实验结果

设计了一组正交实验探讨合成条件如聚乙烯醇与壳聚糖的质量比、溶剂醋酸溶液量和交联剂戊二醛的浓度对聚乙烯醇-壳聚糖水凝胶溶胀度的影响,实验结果表明高溶胀度凝胶的最佳合成条件为:聚乙烯醇与壳聚糖的质量比为 2,溶剂醋酸溶液用量为 100 mL,交联剂戊二醛的浓度为 0.213 mol/L,在此工艺条件下制得的凝胶溶胀度最大;高硬度凝胶的最佳合成条件为:聚乙烯醇与壳聚糖的质量比为 6,溶剂醋酸溶液用量为 80 mL,交联剂戊二醛的浓度为 0.426 mol/L,在此工艺条件下制得的凝胶硬度最大。

### 2.2 聚乙烯醇与壳聚糖质量比的影响

当溶剂醋酸溶液用量为 90 mL,交联剂戊二醛浓度为 0.320 mol/L,聚乙烯醇与壳聚糖质量比对凝胶溶胀度和硬度的影响如图 1 所示。可知随聚乙烯醇与壳聚糖质量比的增加,凝胶溶胀度减小,凝胶硬度增大。聚乙烯醇是目前发现的唯一具有水溶性的

高分子聚合物,不溶于一般有机溶剂。聚乙烯醇-124 是粉末状固体,抗拉强度和成膜性良好,耐冲击、耐磨和绝缘性能好。聚乙烯醇在形成凝胶的过程中链间羟侧基间形成的氢键缔合可形成凝胶的凝聚缠结结构,其作用类似于交联网络结构中的交联点。当聚乙烯醇的量较少时,单位体积内聚乙烯醇分子数亦较少,形成链间氢键凝聚缠结数目也少,即交联度小<sup>[10]</sup>,最终导致凝胶溶胀度大而硬度小,当聚乙烯醇与壳聚糖质量比的不断增加时,单位体积内聚乙烯醇分子数增多,交联度增大,凝胶结构变得致密,故凝胶溶胀度变小而硬度逐渐增大。

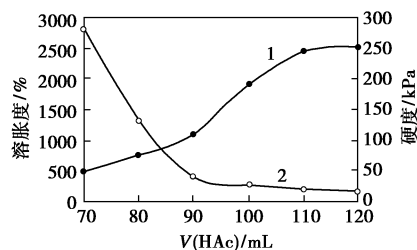


1—溶胀度;2—硬度

图 1 聚乙烯醇与壳聚糖质量比对溶胀度和硬度的影响

### 2.3 醋酸溶液体积的影响

当聚乙烯醇与壳聚糖质量比为 4,交联剂戊二醛浓度为 0.320 mol/L 时,溶剂醋酸溶液体积对凝胶溶胀度和硬度影响如图 2 所示。结果表明随着溶剂醋酸体积的不断增大,聚乙烯醇-壳聚糖水凝胶溶胀度不断增大,硬度不断减小。因为溶剂体积越大,单位体积内壳聚糖与聚乙烯醇的分子数越少,交联点减少,凝胶结构疏松,故凝胶溶胀度随之增大、硬度随之减小。



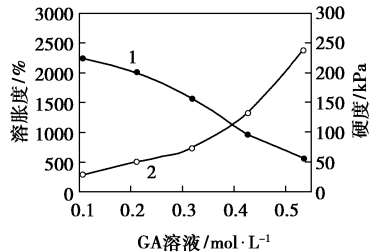
1—溶胀度;2—硬度

图 2 醋酸溶液体积对溶胀度和硬度的影响

### 2.4 交联剂戊二醛浓度的影响

当聚乙烯醇与壳聚糖质量比为 4、溶剂醋酸溶液体积为 90 mL,交联剂戊二醛浓度对凝胶溶胀度和硬度影响如图 3 所示。壳聚糖和聚乙烯醇共混物可通过冷冻-融化循环、辐射和加入化学药品如戊

二醛、甘油醛等交联剂进行交联而形成凝胶。戊二醛高活性的醛基易与壳聚糖的氨基形成 Schiff 碱而构成凝胶,是形成壳聚糖水凝胶常用的交联剂<sup>[4]</sup>。



1—溶胀度 GA 浓度;2—硬度

图3 戊二醛浓度对溶胀度和硬度的影响

由图3可知,水凝胶的硬度随着交联剂浓度增大而增加。原因是本实验所用的原料壳聚糖的脱乙酰度为92.67%,故壳聚糖分子链上有大量的氨基,增大交联剂戊二醛浓度,使壳聚糖分子链间的交联加剧,网络结构变得更加致密,因而凝胶硬度随着交联剂戊二醛浓度增加而增大,而网络结构变得更加致密也会使得水分子进入凝胶结构的阻力加大,壳聚糖分子链上的亲水基团难于与水分子接触,凝胶高分子网络的伸展受到限制,从而导致溶胀度随着戊二醛浓度的增加而减小,硬度却随着戊二醛浓度的增加而增大。

### 2.5 生物相容性实验

将包埋假丝酵母的聚乙烯醇-壳聚糖水凝胶浸泡在无菌水中,取1 mL上清液接种到酵母培养基中,于28℃恒温培养箱培养48 h,培养基表面长出乳黄色假丝酵母菌落,说明聚乙烯醇-壳聚糖水凝胶有较好的生物相容性,对假丝酵母细胞没有毒害作用。

### 2.6 红外光谱分析

聚乙烯醇、壳聚糖及其聚乙烯醇-壳聚糖水凝胶的红外光谱见图4。在壳聚糖的红外光谱图中,1602 cm<sup>-1</sup>属于氨基变形振动,1378 cm<sup>-1</sup>属于O—H弯曲振动,1086、664 cm<sup>-1</sup>为壳聚糖的结晶敏感峰<sup>[10]</sup>。与壳聚糖原料相比,聚乙烯醇-壳聚糖水凝胶的红外光谱图有以下不同,受聚乙烯醇加入的影响,1086 cm<sup>-1</sup>的壳聚糖结晶峰向高波数移到1096 cm<sup>-1</sup>,并由孤立的峰变成不可分的肩峰;壳聚糖的另一结晶敏感峰664 cm<sup>-1</sup>向低波数移到653 cm<sup>-1</sup>并变弱;因聚乙烯醇加入,归属于氨基变形振动的1602 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰相对于亚甲基伸缩峰减弱,而在3432 cm<sup>-1</sup>处附近的O—H、N—H伸缩峰变

宽,并向低波数移至3410 cm<sup>-1</sup>,这表明共混膜中壳聚糖分子与聚乙烯醇分子有很强的氢键作用,并扰乱了壳聚糖的结晶形态。用戊二醛交联后1602 cm<sup>-1</sup>处N—H变形振动吸收峰向低波数移到1557 cm<sup>-1</sup>并随交联剂加入而减弱,并在1638 cm<sup>-1</sup>处出现 Schiff 碱吸收峰。

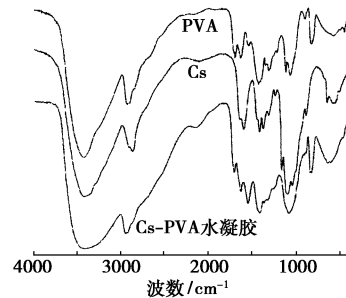


图4 红外光谱图

从图4中也可看出聚乙烯醇-壳聚糖水凝胶的红外光谱图是聚乙烯醇、壳聚糖的红外光谱图的叠加,故凝胶由聚乙烯醇、壳聚糖组成,由此可以说明形成凝胶的过程中除了壳聚糖分子与聚乙烯醇分子之间形成氢键之外无新的化学键生成。二者之间未发生共聚或缩聚反应,同时也证明聚乙烯醇与壳聚糖形成了 IPN 结构。

### 2.7 凝胶形貌分析

扫描电镜观察到的聚乙烯醇-壳聚糖水凝胶截面的超微结构如图5所示。水凝胶截面均匀,表明壳聚糖和聚乙烯醇在复合水凝胶中达到了分子水平的分散,具有良好的相容性。

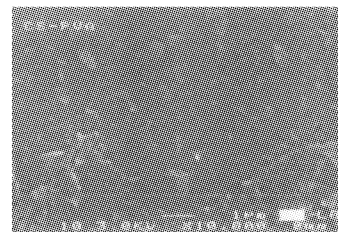


图5 水凝胶的扫描电镜图

## 3 结语

随着聚乙烯醇与壳聚糖质量比以及交联剂浓度的增大,聚乙烯醇-壳聚糖水凝胶溶胀度减小,其硬度增大,随着溶剂醋酸溶液体积的增大,凝胶溶胀度增大,硬度减小。聚乙烯醇-壳聚糖水凝胶为互穿网络水凝胶,有较好的生物相容性,对假丝酵母细胞没有毒害作用。

(下转第165页)

温冲击断面经蚀刻后的 SEM 照片如图 3(c)、(d)、(e)、(f),图中的蚀坑为 PC 被溶解后残留的凹坑,由于 PC 黏度较高,虽 PC 分量占优,但两者基本共为连续相。

未加入相容剂的断面形态如图 3(c),其特征与加入适量相容剂的断面形态有所不同,界面厚度小。如图 3(d)、(e)、(f)所示,黑色条纹为界面被溶胀的部分(为便于观察,图中已作反色处理,实际照片中应为白色条纹),相界面为 PC、PBT 成分的过渡,相容剂的加入增大了界面厚度。如图 3(d),相容剂加入量较小时,相容剂不能在界面连续分布,无法形成连续的有一定厚度的界面;如图 3(e),相容剂质量分数为 9%时,相容剂在界面的连续性和结构的细化较为理想;如图 3(f),随着相容剂含量的进一步增加,蚀坑尺寸反而增大,界面层厚度仍继续增大,但界面层的连续性有所降低,表明分布于界面的过量的共聚酯相容剂倾向于自身的聚集产生“粗化”现象,破坏了连续性,反而对 PC、PBT 的相容性产生不利影响,同时过量的力学性能不佳的相容剂的加入,也会对材料力学性能产生不良影响。材料微观形态特征的变化规律与性能变化规律相一致。

## 2.4 耐溶剂性能

将 3 种材料:PC、PC/PBT(质量比 6:4)共混物、PC/PBT(质量比 6:4)并加入 9% 质量分数的相容剂和 1% 质量分数抑制剂的共混物,进行耐二氯甲烷溶剂试验,记录表面开裂时间,结果见表 2。结果表

明,PBT 的加入大大提高了材料耐溶剂性能,而部分相容剂的加入使耐溶剂性能的提高更为显著,较为连续的具备一定厚度的相界面层增大了 PBT 对 PC 的保护作用。

表 2 耐溶剂性能比较

耐溶剂性能	PC	PC/PBT	PC/PBT + 相容剂
表面开裂时间/h	0.5	4.1	6.8

## 参考文献

- [1] Kalkar A K, Siesler H W, Pferfer F, *et al.* Molecular orientation and relaxation in poly(butylene terephthalate)/polycarbonate blends[J]. *Polymer*, 2003, 44(23): 7251 - 7264.
- [2] van Bennekom A C M, Vandenberg D, Bussink J, *et al.* Blends of amide modified polybutylene terephthalate and polycarbonate: phase separation and morphology[J]. *Polymer*, 1997, 38(20): 5041 - 5049.
- [3] Kalhor M S, Gabrys B J, Wojciech Z, *et al.* Small angle neutron scattering study of SPBT/PC blends[J]. *Polymer*, 2001, 42(4): 1679 - 1690.
- [4] 冯继云,李松,张增民. PC/弹性体体系的性能、结构及应用[J]. *中国塑料*, 1992, 6(2): 25 - 33.
- [5] 赵梓年,沈惠玲,张巧恩. 相容剂对 PBT/PC 共混体系性能的改进[J]. *现代塑料加工应用*, 2001, 13(3): 13 - 15.
- [6] van Bennekom A C M, Plumiers D T, Bussink J, *et al.* Blends of amide modified polybutylene terephthalate and polycarbonate: transesterification and degradation[J]. *Polymer*, 1997, 38(12): 3017 - 3024.
- [7] Pompe H G, Eichhorn K J. Ordered structures and progressive transesterification in PC/PBT melt blends studied by FT i. r. spectroscopy combined with d. s. c. and n. m. r.[J]. *Polymer*, 1997, 38(10): 2321 - 2327. ■

(上接第 161 页)

## 参考文献

- [1] Bernkop-Schnurch A, Hornof M, Guggi D. Thiolated chitosans[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2004, 57(1): 9 - 17.
- [2] Kerec M, Bogataj M, Veranic P, *et al.* Permeability of pig urinary bladder wall: the effect of chitosan and the role of calcium[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2005, 25: 113 - 121.
- [3] Wan Ngah W S, Ghani S A, Kamari A. Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96: 443 - 450.
- [4] Wan Ngah W S, Kamari A, Koay Y J. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper(II) on chitosan and chitosan/PVA beads[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2004, 34: 155 - 161.
- [5] Minghua Ho, Daming Wang, Hsyucjen Hsich, *et al.* Preparation and characterization of RGD-immobilized chitosan scaffolds[J]. *Biomaterials*, 2005, 26: 3197 - 3206.
- [6] 姚康德,尹玉姬,成国翔,等. 壳聚糖基聚合物的生物医学研究进展[J]. *高技术通讯*, 1998(9): 55 - 58.
- [7] Raju K M, Raju M P. Synthesis and swelling properties for superabsorbent copolymers[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2001, 20(2): 146 - 154.
- [8] Khalid M N, Agnely F, Yagoubi N. Water state characterization, swelling behavior, thermal and mechanical properties of chitosan based networks[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2002, 15(5): 425 - 432.
- [9] Miya M, Iwamoto R, Mima S. FT-IR study of inter-molecular interactions in polymer blends[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1984, 22: 1149 - 1151.
- [10] 柳明珠,程熔时,钱人元. 聚乙烯醇水凝胶溶胀特性研究[J]. *高分子学报*, 1996(2): 234 - 239. ■