

聚乙烯醇水凝胶膜的强化研究

黄光琳 陈泽芳 韩银仙

(四川大学)

摘要 聚乙烯醇膜于水溶胀状态经电子束辐照交联得到透明的水凝胶膜, 这种材料强度较低, 弱而易碎。将辐射交联水凝胶膜室温脱水, 于 90~160℃ 范围内, 不同温度下恒温热处理 1~2 小时。DSC 和 X-衍射测定表明, 热处理后的水凝胶膜的结晶度从 25% 上升至 43%。力学性能测定表明, 其模量和断裂强度由于水凝胶的部份结晶化而得到提高。

关键词 聚乙烯醇; 辐射交联; 水凝胶; 热处理。

引 言

水凝胶是指一种网络结构中含大量水而不溶于水的高分子材料, 它比其它类型的合成材料与生物组织更为接近。首先它的高含水量与生物组织类似, 橡胶态的柔软性具有对周围组织最小的力学刺激, 溶胀性和对小分子的渗透能力使水凝胶和生物组织接触前, 就能将制备过程中残留的杂质抽取掉。水凝胶材料插入生物组织后, 因其网络孔隙能完成人工脏器的代谢作用。水凝胶易于被加工为多种形式, 如多孔海绵状, 无孔凝胶状, 光学透明膜和流体等, 以适应各种需要。因此, 水凝胶最宜用作生物医用材料。但由于水凝胶的高含水量, 一般地具有较弱的机械强度, 而且水含量愈高, 强度愈差。要实现水凝胶的实际应用就必须提高材料的强度。

辐射交联聚乙烯醇水凝胶膜具有良好的光学透明性, 可用作人工角膜、接触眼镜和眼压调节剂等眼科材料。本工作就如何提高这种膜的强度问题进行了研究。

实 验 部 分

本实验采用 $\overline{DP} = 1750 \pm 50$, 醇解度 > 99% 的聚乙烯醇(PVA) 为原料, 经过纯制, 溶解, 流延成膜, 厚度为 50~150 μ 。薄膜在室温中用水溶胀 48 小时, 达到溶胀平衡后, 然后用能量为 1.5 MeV、束流为 15 μ A 的快电子束辐照, 发生辐照交联。用沸水萃取法测定了交联膜的凝胶含量。将水凝胶膜室温脱水, 在 90~160℃ 范围内进行恒温热处理。用 DSC 测定了各种样品的克分子熔融热, 并对部分样品进行了 X-衍射分析。然后将热处理膜重新在水中溶胀达到平衡, 测定其平衡溶胀比的变化, 以及湿膜的力学性能变化。

结 果 和 讨 论

图 1 给出了辐射交联水凝胶膜的凝胶分数随吸收剂量的变化。曲线呈反 S 形, 具无规交联特点, 可以用 A. Charlesby 的辐射交联理论处理^[1]。用实验所得溶胶分数(S)及其平方根之和对吸收剂量的倒数作图, 如图 2 所示, 得一截距为 0.10 的直线。与 Charlesby-Pinner 式对照

$$S + \sqrt{S} = p_0/q_0 + 1/(q_0 P_n R)$$

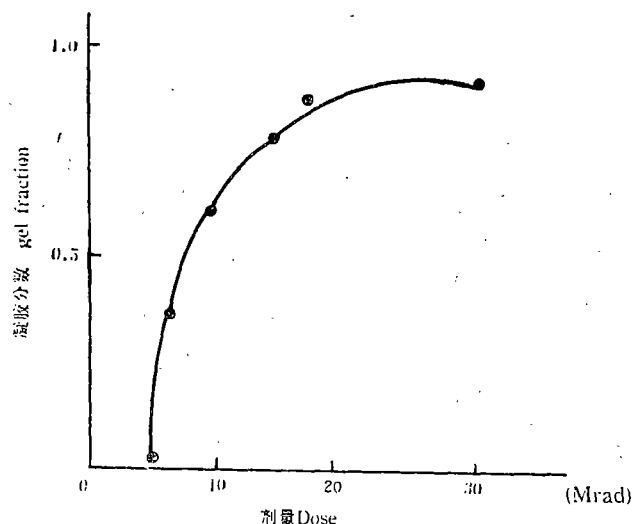


图1 凝胶分数与吸收剂量的关系

Fig. 1 Relation between gel fraction and absorbed dose

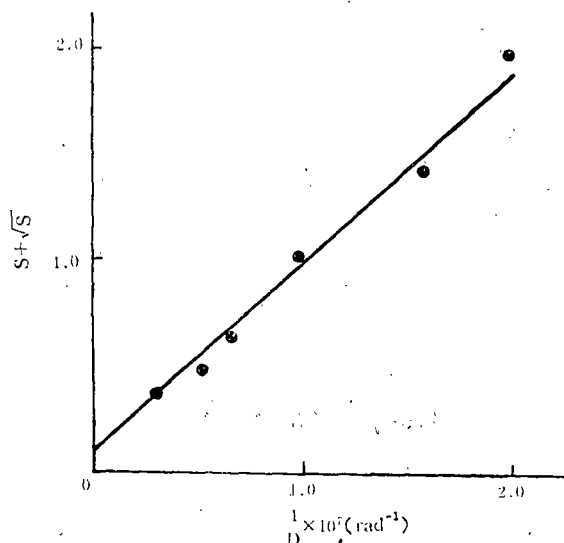


图2 溶胶分数与剂量的关系

Fig. 2 Relation between sol fraction and absorbed dose

式中: S 为溶胶分数, R 为吸收剂量, P_n 为数均聚合度, P_0 为降解几率, q_0 为交联几率。可以看出, $P_0/q_0 = 0.10$, 与 Y. Ikada^[2] 的结果相近。说明水溶胀的 PVA 膜与其水溶液一样, 辐射交联反应占优势, 干燥 PVA 膜则以辐射裂解为主。可能由于水分子的渗入增加了链的活动性, 侧链自由基的碰撞几率增大, 因而利于交联; 另一方面水的辐解产物(OH, H 等)也促进了交联^[3~5]。

随着辐照的进行, 引起了聚合物序态结构的变化, 本工作采用量热法测定了交联 PVA 的熔融热, 根据下式计算得样品的结晶度

$$X = \Delta H / \Delta H_{100} \quad \Delta H_{100} \text{ 为完全结晶的 PVA 的克分子熔融热, 由文献}^{[6]} \text{ 查得:}$$

$$\Delta H_{100} = 1.64 \text{ Kcal/mol}$$

表 1 给出凝胶的结晶度和断裂强度与吸收剂量的关系。实验数据表明, 随着剂量的增大, 熔融热减小, 结晶度下降, 强度也变坏。

将 PVA 水凝胶室温脱水, 再进行热处理, 其序态结构变化如表 2 和图 3 所示。由表 2 可以看出, 水凝胶经过热处理后结晶度变大, 且随着热处理温度升高而增加, 溶胀比则随着温度的升高而下降。这是因为热处理温度是在 PVA 的玻璃化温度(85℃)以上和熔点(210~220℃)以下的范围, 交联点之间的链段可以活动重排而使凝胶部分结晶化。恒温热处理时间的长短可以影响结晶度变化的程度, 加热时间愈

长, 结晶度增加愈大, 但一般长达两小时后, 结晶度不再变大(见表 3)。为了验证量热法的结果, 取部分样品进行 X-射线衍射分析, 结果如图 3 所示。

从图 3 明显看出, 2θ 为 24~25° 的衍射峰随温度升高而增强。

PVA 水凝胶膜经过热处理后, 机械强度有所提高。图 4 给出了一组水凝胶膜的应力-应变曲线示例。

表 4 给出不同剂量水凝胶膜热处理前后的力学性能变化, 所用辐照样品为厚 150 μ 含水 60% 的水溶胀膜。

实验结果表明, 经过辐射交联而未经热处理的水凝胶膜, 初始模量随剂量的增加变化不大,

表 1 水凝胶的结晶度、断裂强度和剂量的关系
Table 1 Crystallinity breaking strength and absorbed dose

吸收剂量(Mrad) Absorbed Dose(Mrad)	熔融热(Kcal/mol) Fusion heat(Kcal/mol)	结晶度(%) Crystallinity(%)	断裂强度(kg/cm ²) Breaking strength(kg/cm ²)
0	0.815	49.7	80.0
7.7	0.702	42.8	53.1
10.9	0.676	41.2	35.4
12.9	0.654	39.9	45.5
19.3	0.631	38.5	37.8
32.2	0.449	27.4	19.5

注: (辐照样品为厚 150 μ , 含水 65% 的水溶胀膜)

表 2 凝胶的结晶度、溶胀比和热处理条件的关系
Table 2 Crystallinity Swelling ratio and heat treatment

吸收剂量(Mrad) Absorbed dose (Mrad)	热处理条件(°C, Min) Heat treatment (°C, Min)	熔融热(Kcal/mol) Fusion Heat (kcal/mol)	结晶度(%) Crystallinity (%)	溶胀比(克水/克凝胶) Swelling ratio (克水/克凝胶)
16.4	未处理	0.483	29.5	3.364
16.4	90, 60	0.559	34.1	—
16.4	120, 60	0.593	36.8	3.080
16.4	140, 60	0.644	39.3	2.533
16.4	160, 60	0.666	40.6	1.316

(注: 辐照样品为厚 70 μ 含水 73% 的水溶胀膜)

表 3 结晶度变化和热处理时间的关系
Table 3 Variety of crystallinity and time of heat treatment

吸收剂量(Mrad) Absorbed dose(Mrad)	热处理条件(°C, Min) Heat treatment(°C, Min)	熔融热(kcal/mol) Fusion heat(kcal/mol)	结晶度(%) Crystallinity (%)
6.0	135, 30	0.579	35.3
6.0	135, 60	0.603	36.8
6.0	135, 90	0.695	42.4
6.0	135, 120	0.709	43.2
6.0	135, 180	0.677	41.3

注: (辐照样品为 5% PVA 水溶液, 交联成膜后测定)。

断裂强度有所下降。这是因为在发生辐射交联的同时又破坏了部分有序结构, 二者总和影响的结果。经过热处理后, 由于结晶度变大, 材料强度提高, 表现在模量和断裂强度都相应增大。但辐照剂量过大, 交联密度增大, 限制了交联点间链段活动能力, 热处理时可能重排结晶的链段数减少。因此只有处于适当交联密度的水凝胶, 经过热处理而取得增强的效果最好。从图 5 和图 6 中可以

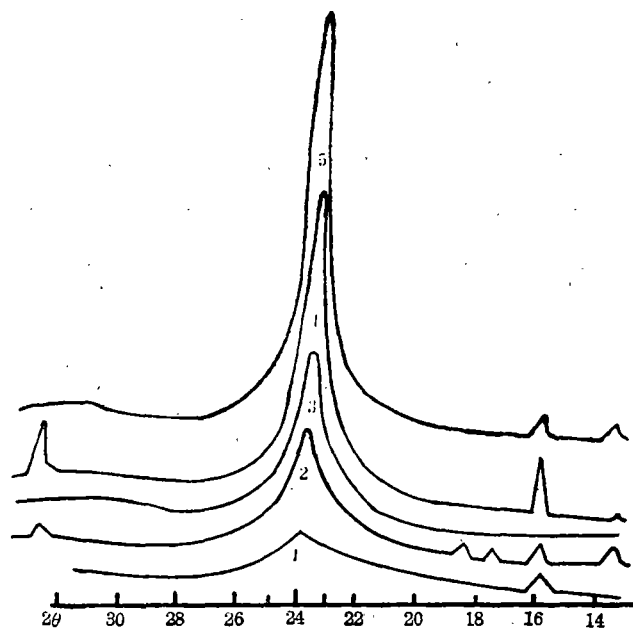


图3 X射线衍射分析

Fig. 3 X-ray diffraction analysis

1. 样品辐照后先在水中煮沸以除去原样品中未被辐照破坏的结晶部份; 2. 样品辐照后未经任何处理; 3. 样品辐照后, 经120℃恒温热处理1小时; 4. 样品辐照后, 经140℃恒温热处理1小时; 5. 样品辐照后, 经160℃恒温热处理1小时。

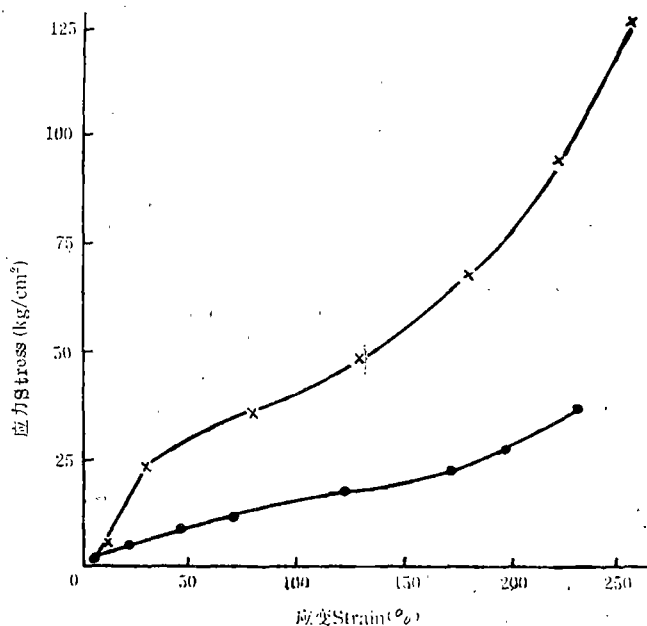


图4 应力-应变曲线示例图

剂量为15.4 Mrad, ×为120℃热处理1小时; ●为未热处理

Fig. 4 The stress versus strain for radiated hydrogel 1
Radiation dose 15.4 Mrad,

表 4 力学性能和热处理条件的关系
Table 4 Relation between mechanical properties and heat treatment

吸收剂量 Absorbed Dose (Mrad)	凝胶分数 Gel fraction (%)	热处理条件 Heat Treatment (°C, h)	杨氏模量 Young's modulus (kg/cm ²)	断裂强度 Breaking strength (kg/cm ²)	断裂伸长率 Extension at Break (kg/cm ²)
5.14	1.5	未处理	14.2	77.1	295
		120, 2	30.0	101.8	295
10.29	61.7	未处理	20.2	34.5	213
		120, 2	46.5	98.8	282
15.43	79.6	未处理	18.0	35.4	282
		120, 2	53.0	139.5	230
19.29	87.6	未处理	20.0	37.8	195
		120, 2	50.0	100.0	203
32.15	91.8	未处理	17.4	19.5	116
		120, 2	26.0	31.8	136

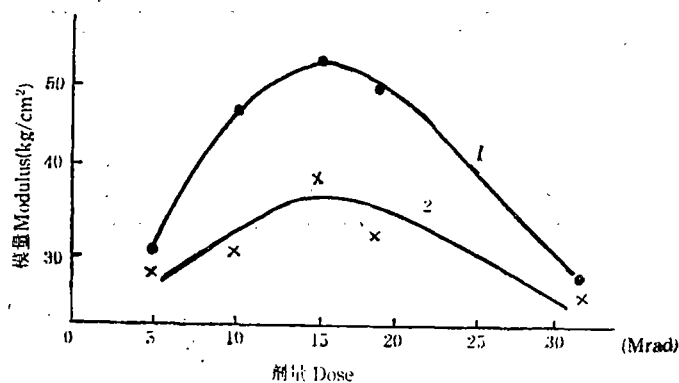


图 5 热处理水凝胶的模量与吸收剂量的关系

1. 杨氏模量 2. 倍伸模量

Fig. 5 Relation between modulus of hydrogel after heat treatment and absorbed dose

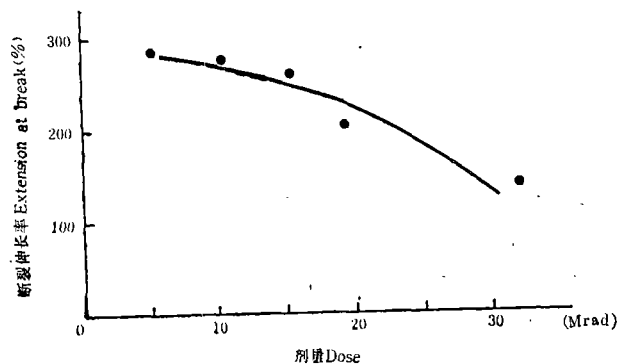


图 7 热处理水凝胶的断裂伸长率与吸收剂量的关系

Fig. 7 Relation between extension at break of hydrogel after heat treatment and absorbed dose

看出,经 120°C 热处理 2 小时后,模量和断裂强度均随着吸收剂量的增加而出现一个极大值,大约在 15 Mrad 左右,凝胶分数约 ~80%, 这时进行热处理效果最好。

图 7 给出经 120°C 热处理 2 小时的水凝胶膜,经拉力试验,其断裂伸长率随吸收剂量的增加而下降。这是因为交联和结晶度的增大,均使材料的刚性增加,含水量减少,韧性下降。

结 论

(1) 聚乙烯醇薄膜在水溶胀状态辐照,交联反应占优势,对含水 65% 薄膜,降

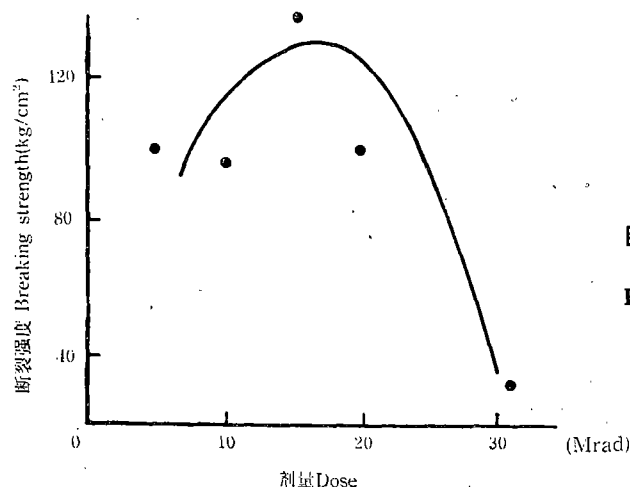


图6 热处理水凝胶的断裂强度与吸收剂量的关系

Fig. 6 Relation between breaking strength of hydrogel after heat treatment and absorbed dose

解几率与交联几率比值 $P_0/q_0 = 0.10$ 。

(2) 辐射交联聚乙烯醇水凝胶膜可以通过热处理使其部分结晶化,从而提高强度。热处理的最适温度范围为120~160℃,时间不超过两小时。

参 考 文 献

- [1] A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymers.*, Pergamon Press, 1960.
- [2] Y. Ikada, T. Mita, F. Horii, I. Sakurada and M. Hatada, *Radiat. Phys. Chem.*, Vol, 9, No. 4~6, 633(1977).
- [3] Danno A, *J. Phys. Soc. Japan.*, 13(7), 722(1958).
- [4] A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, p. 583, John Wiley and Sons, New York, London, (1962).
- [5] I. Sakurada, Y. Ikada, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 39, 99 (1961), 40, 25 (1962), 41, 123 (1963), 42, 22(1964).
- [6] R. K. Tubbs, *J. Polym. Sci., A*, 3, 4181(1965).
- [7] N. A. Peppas and E. W. Merrill, *Polym. Sci.*, 14, (2), 441(1976).

(1984年7月5日收到)

STUDY OF REINFORCEMENT OF POLY(VINYL ALCOHOL) HYDROGEL FILM

Huang Guanglin Chen Zefang Han Yinxian

(Sichuan University)

ABSTRACT The water-swollen films of poly(vinyl alcohol) were crosslinked via electron-beam irradiation to form transparent hydrogel films. The material we obtained was weak and easily shattered. After slow dehydrating at room temperature then heating at 120~160℃ for 1~2 hours, it was reinforced due to induction of partial crystallization. The degree of crystallinity varies from 25% to 43%. The measurement of the mechanical properties of the crystallized hydrogel films showed that modulus and ultimate strength were improved.

KEY WORDS PVA; Radiation crosslinking; Hydrogel; Heat treatment.