

简报

^{60}Co γ 辐射制备 PEO/PVA 水凝胶的研究

刘 青 李凤梅¹ 沈 滔

(中国药品生物制品检定所, 北京 100050)

(¹北京师范大学辐射中心, 北京 100875)

摘要 利用辐射法由 PEO (聚氧化乙烯)/PVA (聚乙烯醇) 混合液制备了 PEO/PVA 水凝胶。研究了辐照剂量和混合液浓度及配比对凝胶剪切模量和溶胀率的影响。结果表明, 增加辐照剂量, 各种配比的凝胶的剪切模量均有不同程度的提高, 但同时凝胶的溶胀率下降。提高混合液的浓度也可增加凝胶的剪切模量和降低凝胶的溶胀率。在相同的辐照剂量和相同的混合液浓度下, PVA 比例越高, 所得复合凝胶的剪切模量越高, 而溶胀率就越小。因此, 通过在 PEO 中加入 PVA 的方法是提高 PEO 凝胶强度的一个有效方法。

关键词 辐射, 水凝胶, 聚氧化乙烯 (PEO), 聚乙烯醇 (PVA)

聚氧化乙烯 (PEO) 水凝胶具有良好的生物相容性, 在生物医学领域中有着广泛的用途。但由辐射法制备的 PEO 水凝胶其强度极低^[1,2], 限制了其使用范围, 然而辐射法制备的材料有其独特优点, 如无添加剂污染, 因而所得材料纯净, 不需后处理, 并且制备工艺简单。因此如何提高辐射制备的 PEO 凝胶的强度是一个有待解决的问题。本试验系在 PEO 中添加聚乙烯醇 (PVA), 而后经 ^{60}Co γ 射线辐照交联, 以制备具有较高强度的 PEO/PVA 复合凝胶。

1 实 验 部 分

1.1 样品制备

将 PEO (上海化工研究院产, 分子量 6×10^5) 及 PVA (北京新光化学试剂厂产, $\text{DP} = 1750 \pm 50$) 预先各配成浓度 (w/V) 为 1%、2%、3%、4% 的溶液。而后将相同浓度的 PEO 及 PVA 溶液按不同比例混合, 配制成 PEO/PVA 比例为 100/0、90/10、70/30、50/50、30/70、10/90、0/100 的溶液。辐照剂量为 10、20、30、40、50 kGy。

1.2 剪切模量 G 的测定

用岛津 AG-5000A 型万能材料实验机测定。样品直径约 1cm, 高约 1cm。由公式 $-\sigma = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$ 可求得 G。式中 σ 为样品所受应力, λ 为压缩比。

1.3 溶胀率的测定

将样品置于沸水中一定时间后取出, 以除去其中的溶胶及可能形成的结晶。称其湿重为平衡凝胶重。将凝胶于室温下真空干燥至恒重, 此即为干胶重。由下式可求得溶胀率 S。

$$S = \frac{\text{平衡凝胶重} - \text{干胶重}}{\text{干胶重}}$$

中国药品生物制品检定所青年科学基金资助课题

收稿日期: 初稿 1993-08-11, 修改稿 1993-11-01

2 结果与讨论

2.1 辐射剂量对产品性能的影响

图1给出了2%浓度的混合液经不同剂量辐照后的剪切模量的变化。当辐照剂量为1 kGy时, 所得产品强度极低, 未进行测试。由图1可知, 不同比例的混合液经相同剂量 γ 射线辐照后其所得凝胶的强度不同。PVA含量高的凝胶其强度也高。增加辐照剂量可得到高强度的PVA凝胶, 但增加辐照剂量难以制得高强度的PEO凝胶。这与前人^[1,2]的报道相一致。因此对PEO/PVA混合液来说, 同时提高PVA的比例及增大辐照剂量, 可显著提高凝胶的强度。

图2是2%浓度不同配比的混合液经辐照后其凝胶的溶胀率随辐照剂量的变化图。由图2可知, 随辐照剂量的增加, 所有配比的凝胶的溶胀率均降低。其中, PEO含量高的复合凝胶, 其溶胀率受辐照剂量的影响大。而PVA含量高的复合凝胶其溶胀率受辐照剂量的影响小。

上述结果说明, 浓度一定的溶液经辐照后所得凝胶的性能随辐照剂量而变化。提高辐照剂量, 所得凝胶的交联密度提高, 因而G值升高, 溶胀率S下降。

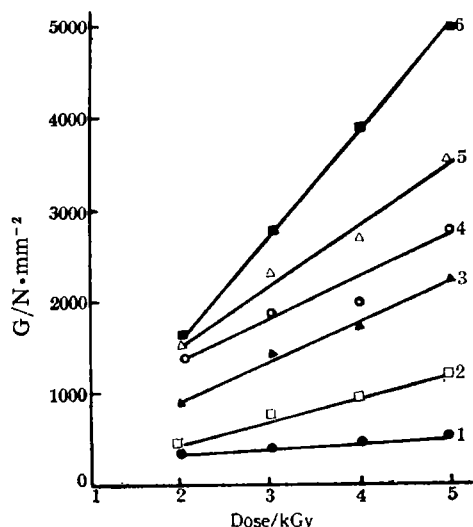


Fig 1. Shear moduli of the composite hydrogels prepared under different radiation dose

PEO/PVA: (1) 100/0 (2) 90/10 (3) 70/30
(4) 50/50 (5) 30/70 (6) 0/100

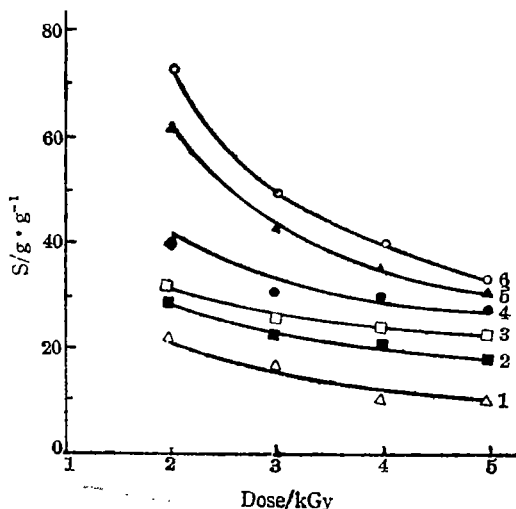


Fig 2. Swelling degree of the composite hydrogels

PEO/PVA: (1) 0/100 (2) 30/70 (3) 50/50
(4) 70/30 (5) 90/10 (6) 100/0

2.2 混合液浓度对凝胶性能的影响

图3为辐照剂量50 kGy时复合凝胶的G值随混合液浓度的变化图。

在一定辐照剂量下, 增加混合液的浓度, 所得凝胶的剪切模量均有显著提高。说明提高溶液浓度, 可增加凝胶中的交联密度。混合液浓度对不同配比混合液的影响程度是不同的。由图3可知, PVA比例高的混合液在其总浓度增加时, 其G值增高的也愈快。还可知, 在PEO溶液中添加PVA是提高凝胶强度的一个有效方法。

图4为不同配比的混合液经 γ 辐照后其凝胶溶胀度随混合液浓度的变化图。由图4可知, 凝胶的溶胀率随溶液浓度的增加而下降, 并且在相同浓度时, PEO含量高的凝胶其溶胀率也较大。因此, 可以通过选择混合液的浓度及混合液的配比来获得具有不同溶胀率的凝胶。

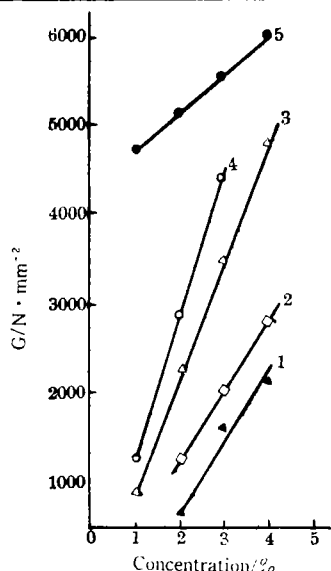


Fig 3. Shear moduli of the composite hydrogels prepared from different mixtures concentrations

PEO/PVA: (1) 100/0 (2) 90/10 (3) 70/30 (4) 50/50 (5) 0/100

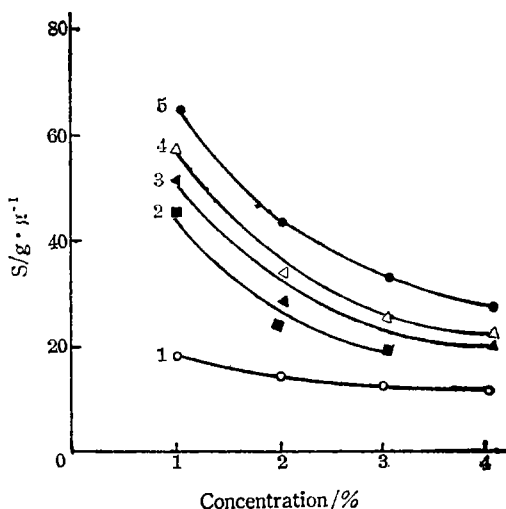


Fig 4. Swelling degree of the composite hydrogels prepared from different mixtures concentrations

PEO/PVA: (1) 0/100 (2) 50/50 (3) 70/30 (4) 90/10 (5) 100/0

综合辐照剂量及溶液浓度对凝胶性能的影响,可知仅增加辐射剂量及增加溶液浓度的方法难以制得高强度的 PEO 凝胶,而通过在溶剂中加入 PVA 的方法却能明显提高其强度。因此认为这可能与 PEO 分子结构有关。增加辐照剂量,则 PEO 分子间交联度增加。增加溶液浓度,实际上是增加了溶液中 PEO 的分子数,使得 PEO 分子间距离减小,受辐照后生成的自由基浓度增加,因而形成新交联键的几率也增加,故增加溶液浓度,所得凝胶的交联度也会增加。然而,由于 PEO 分子自身的结构,靠增加其分子间的交联点密度,其凝胶的强度不会有很大提高。因此必须通过适当的方式进行增强。本实验表明,通过加入 PVA 来增加凝胶的方法是可行的。

在 PEO 中加入 PVA,实际上是在凝胶中引入了一种新的结构因素,由于辐射交联的 PVA 凝胶强度较高,且 PEO 与 PVA 为不相容体系^[3],因此有可能在凝胶中形成一种相分离结构^[4],这有待于进一步研究。

综上所述,在 PEO 中添加 PVA 是提高其凝胶强度的一个有效方法。通过选择不同的辐照剂量及 PEO/PVA 的比例和混合液浓度可得到具有不同强度和溶胀率的复合凝胶。而混合液的浓度、辐照剂量的变化实际上是通过影响凝胶的交联度而影响其性能的。

参 考 文 献

- 1 King P A. U. S. Patent 3149006, 1968
- 2 Chu Nan S. U. S. Patent 3963805, 1976
- 3 刘青,杨腊虎. PEO/PVA 共混体系的 DSC 研究. 第六届溶液化学、热力学、热化学及热分析学术报告会论文集, 1992 年 10 月, 郑州
- 4 刘青,李凤梅,沈滔,田文华. 新型复合水凝胶的制备及其性能研究(待发表)

PREPARATION OF PEO/PVA COMPOSITE HYDROGELS BY γ -RADIATION

Liu Qing Li Fengmei¹ Shen Tao

(National Institute for the Control of Pharmaceutical and Biological Products, Beijing 100050)

(¹Beijing Normal University, Beijing 100875)

ABSTRACT Polyethylene oxide/Polyvinyl alcohol composite hydrogels were prepared by ^{60}Co γ - radiation from PEO and PVA solution mixtures. The effect of radiation on the shear modulus and swelling degree was studied. The results show that the shear moduli of the composite hydrogels increase with the increase of radiation dose, but the swelling degree decrease with the increase of radiation dose. Also, composite hydrogels with high shear modulus and low swelling degree can be obtained from high concentration mixtures. The experiment result also shows that under certain radiation dose and certain concentration of mixture composite hydrogel with higher PVA ratio has higher shear modulus and lower swelling degree.

KEYWORDS Radiation, Hydrogel, Polyethylene oxide, Polyvinyl alcohol