

聚乙烯醇水溶液的辐射效应 及某些添加剂的影响

吕恭序 宗郁达¹ 刘东元

(北京师范大学化学系 北京 100875)

摘要 测定了几种浓度的聚乙烯醇(PVA)水溶液辐照后的凝胶含量。随着吸收剂量的增大,凝胶含量增加。同一吸收剂量下,随着PVA浓度的增加,其凝胶含量先上升后趋于饱和。三聚氰酸、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和六次甲基四胺等对PVA水溶液的辐射交联有敏化作用,可使凝胶剂量降低。样品的电镜图也表明加入添加剂的PVA水凝胶结构的差异。还测定了水凝胶的含水量与浸泡时间的关系及水凝胶的饱和含水量与吸收剂量的关系。

关键词 聚乙烯醇, γ 辐照, 水凝胶, 添加剂, 凝胶剂量, 凝胶含量

聚乙烯醇(PVA)水溶液经 γ 射线辐照后能生成水凝胶。PVA水凝胶具有优良的生物相容性、抗凝血性、吸水溶胀性和良好的光学性能,在固定化酶、细胞分离、蛋白质制备、缓释药物和软接触镜的制造,以及人工脏器的研制中,都具有重要作用。

PVA水溶液被 γ 射线照射后,以发生交联为主^[1,2]。水分子的辐解产物OH自由基和H自由基引发交联反应,即PVA的辐射交联是射线间接作用的结果。射线对PVA的直接作用随PVA溶液浓度的增加而增大,因此本实验首先选择合适的浓度进行辐照,并寻找到几种添加剂作为交联敏化剂。使用扫描电子显微镜(SEM),观察了不同条件下所生成的凝胶的表面结构,以了解添加剂等条件对凝胶的生成以及结构的影响,更好地从理论上解释凝胶的形成机理。

饱和含水量越大水凝胶机械性能越好,并具有理想的生物相容性。为此,对辐照后的PVA常温下达到饱和含水量的时间和饱和含水量均作了初步测定。

1 实 验

1.1 原料及试剂

聚乙烯醇:北京有机化工厂产品,平均聚合度 1750 ± 50 ,醇解度99%(型号17-99);三聚氰酸、依康酸、过氧化苯甲酰、甲基丙烯酸等为化学纯;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、六次甲基四胺等为分析纯。

1.2 仪器设备

辐射源为北京师范大学化学系的⁶⁰Co辐射装置。Fricke剂量计测定剂量率。

紫外-可见分光光度计,Varian DMS-300,美国产。

扫描电子显微镜,Hitach X-650,日本产。

北京市自然科学基金资助项目

收稿日期:初稿1995-05-02,修改稿1995-12-30

¹北师大化学系,92级研究生,现在中国计量院工作

1.3 凝胶率的测定

将辐照后的胶冻状物倒入培养皿中, 于 50℃ 烘箱中经 24 h 烘干, 称重(w_1), 在索提器中用水抽提 24 h 后再烘干, 恒重(w_2), 按下式求出凝胶率

$$\text{凝胶率} = (w_2/w_1) \times 100\%$$

1.4 饱和含水量的测定

称取辐照后并干燥过的聚合物(w_0), 放入蒸馏水中, 一定时间后取出, 擦干表面水分后称重(w_1), 按下式求出聚合物饱和含水量。

$$\text{饱和含水量} = [(w_1 - w_0)/w_0] \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 凝胶含量与吸收剂量的关系

不同浓度的 PVA 水溶液辐射后, 凝胶含量与吸收剂量的关系如图 1 所示。随着吸收剂量的加大, 凝胶含量迅速增加, 当凝胶含量超过 80%~90% 时(图中的拐点), 吸收剂量增加而凝胶含量增加较小, 曲线趋于平缓。这说明, 如果以获取水凝胶为目的, 不必辐照太大剂量, 一般控制在 15 kGy 即可。从图中还可看到, 在相同吸收剂量下, 随着 PVA 浓度的增加, 凝胶含量先表现为上升, 达到一个较大值后(此时 PVA 浓度为 4%)又下降。将曲线外推到 Gel% = 0, 曲线与横坐标的交点即为凝胶剂量。可见 2% 的 PVA 凝胶剂量最低, 4% 的次之, 而 12% 的最大。综合考虑, 以 4% 的 PVA 浓度为最佳。至于为什么在吸收相同剂量时, 浓度较高 PVA 溶液的凝胶含量却较低, 这是因为随着 PVA 浓度的增加, 射线对 PVA 的直接作用机会增多, 而直接作用的结果导致 PVA 裂解^[3], 所以总的效果是凝胶含量降低。凝胶剂量升高。

2.2 添加剂的选择

所用添加剂有: 酮类: 二苯甲酮钠盐(自制)、安息香; 无机盐: 重铬酸钾、重铬酸、氯化铁; 有机酸: 依康酸、甲基丙烯酸、三聚氰酸; 酰胺类: N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、过氧化苯甲酰、六次甲基四胺。

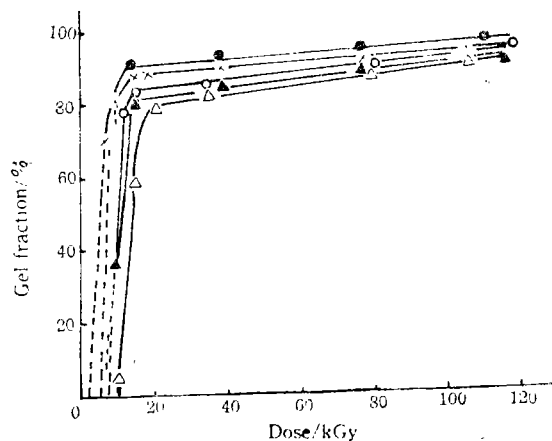


Fig 1. Relation between gel fraction of various concentration of PVA and absorbed dose PVA concentration (%),
(×)2 (·)4 (○)6 (▲)8 (△)12

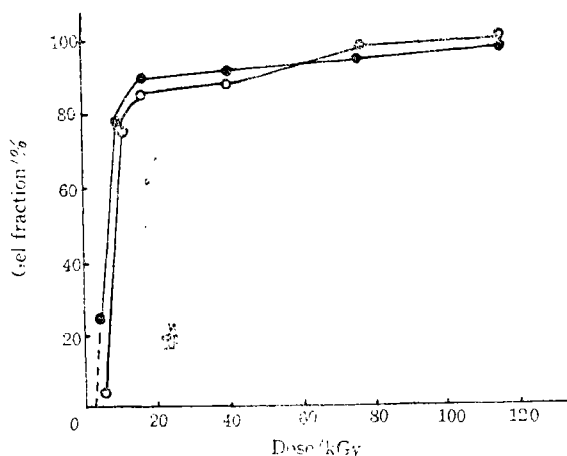


Fig 2. Relation between gel fraction of PVA with additives and absorbed dose
(●) cyanuric acid
(○) N,N'-methylene-bis-acrylamide

实验中,固定PVA浓度为4%,添加剂的量均为PVA的1%。所有样品的吸收剂量均为5 kGy,剂量率为5 kGy/h。通过目视比较和UV光谱变化发现,加三聚氰酸、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和六次甲基四胺的PVA溶液生成的凝胶较多,说明这三种物质起了敏化作用。

2.3 使用添加剂后的凝胶含量

PVA浓度为4%,添加剂含量为PVA的1%,照射后测其凝胶含量,结果为图2所示。对比图2与图1中的曲线,发现加三聚氰酸和N,N'-亚甲基双丙烯酰胺后可使凝胶剂量降低和凝胶含量升高,特别是在较高剂量的时候更为显著。

2.4 添加剂浓度对凝胶含量的影响

PVA浓度为4%,吸收剂量为5 kGy,添加剂N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,含量分别为PVA的1%、1.5%、2%、3%和4%。辐照

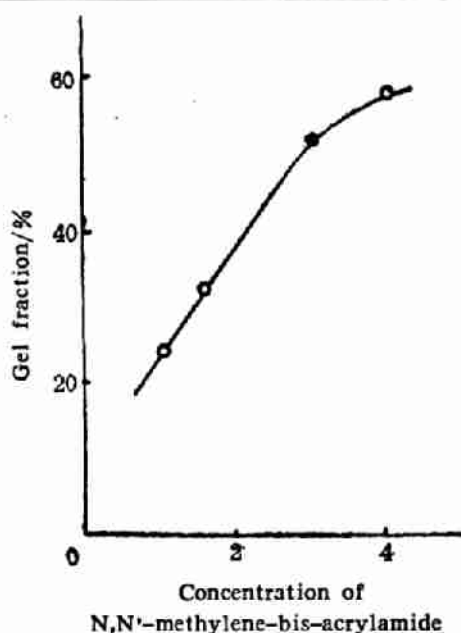


Fig 3. Influence of concentration of N,N'-methylene-bis-acrylamide on gel fraction of PVA hydrogel
PVA, 4% dose, 5 kGy

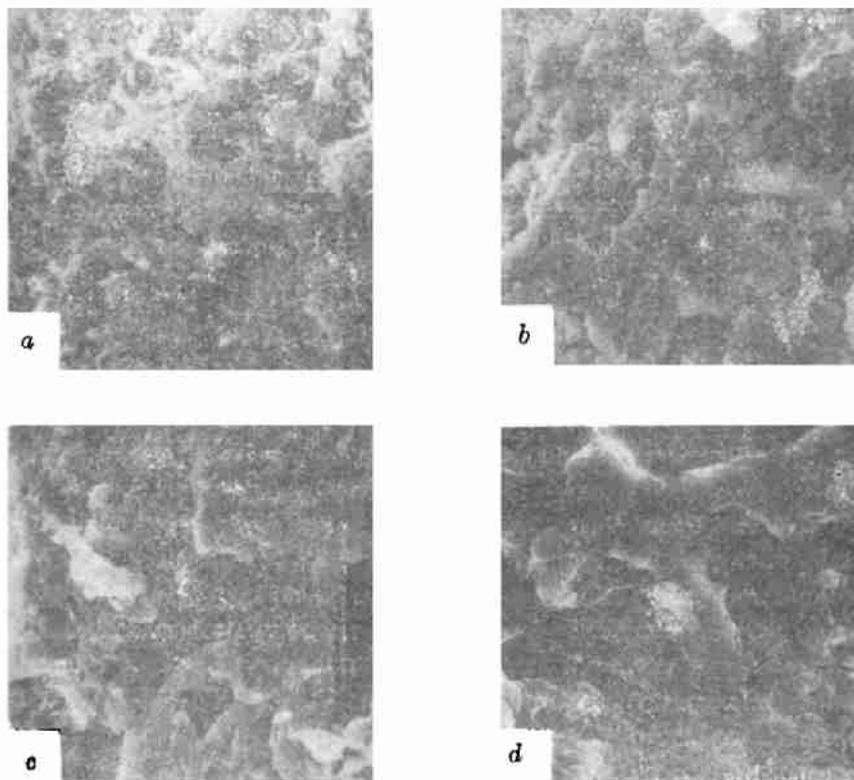


Fig 4. Photogram of scanning electron microscopy for dried out PVA hydrogel (Magnification, 800)
(a) Unirradiated PVA (b) Hydrogel prepared from 4% PVA irradiated dose 120 kGy
(c) Hydrogel prepared from 4% PVA and 1% cyanuric acid irradiated dose 120 kGy (d) Hydrogel prepared from 4% PVA and 1% N,N'-methylene-bis-acrylamide irradiated dose 120 kGy

后, 得到的凝胶含量-添加剂浓度曲线如图 3 所示。从图 3 可看出, 随着添加剂含量的增加, PVA 凝胶含量也有较大增加, 但含量大于 3% 以后, 凝胶含量增加缓慢。考虑到添加剂的溶解性和实用性, 选用 1% 较好。

2.5 PVA 水凝胶表面结构分析

图 4 是几种 PVA 水凝胶烘干后的电镜图, 从图看出未辐照的 PVA 固体表面虽有一些小突起, 但少而分散, 而辐照后凝胶的表面有诸多突起且连在一起, 并且有许多深入凝胶内部的空隙。郑长义等^[4]认为, 凝胶中网状结构的生成是 PVA 分子链的亲水基团 (OH) 与水凝胶化的结果。首先是 PVA 大分子中的极性基 OH 与水结合而发生溶剂化, 而非极性部分与水作用不大, 因此大分子的溶剂化是不均匀的。用 γ 辐照 PVA 水溶液产生的 PVA 交联亦不均匀。有添加剂的 PVA 的电镜图表现为突起加大, 空隙加大, 说明凝胶的增加和交联密度的加大。

2.6 辐照后的 PVA 凝胶饱和含水量

测定了 8% PVA 水溶液在不同剂量下辐照后的 PVA 凝胶含水量 (用 g_{H_2O}/g 干辐照后的 PVA 表示) 与浸泡时间的关系 (见图 5)。从图中可看出, 辐照过的 PVA 饱和含水量随吸收剂量的增高而增大。可以认为一定浓度的 PVA 水溶液辐照后凝胶含量不同, 在较低的辐照剂量下, 凝胶含量较低, 而可溶性的 PVA 含量较高, 在水溶液中长时间浸泡, 可有部分 PVA 溶于水中, 则低吸收剂量的 PVA 含水量低。在 10 kGy 辐照下, 其中绝大部分是可溶性 PVA, 只有少量凝胶, 所以在浸泡 20 h 后, 可溶性 PVA 溶解强度也较低, 导致在 20 h 处有一拐点, 含水量下降。

饱和含水量与辐照剂量的关系如图 6 所示。从图中可看出, 饱和含水量随着吸收剂量的增加而增加。产生这种现象的原因可用交联密度来解释。交联密度是总的产生交联的结构单元的分数。交联密度过小时形成的网状结构松散, 不易包容水, 而交联密度过大, 网中空隙又过小, 所以包容的水也不会过多。

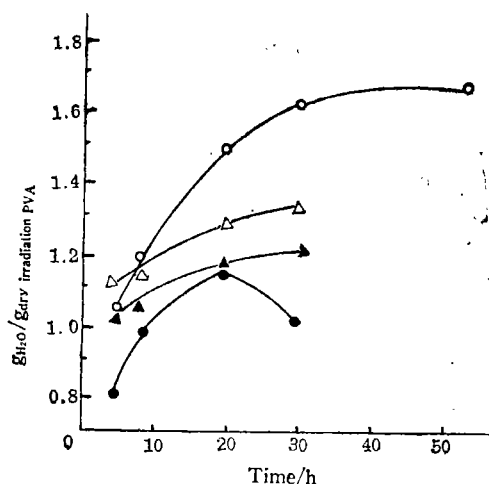


Fig 5. Relation between water content with swelling time
PVA 8% (●) 10 kGy (▲) 15 kGy
(△) 37.5 kGy (○) 117.5 kGy

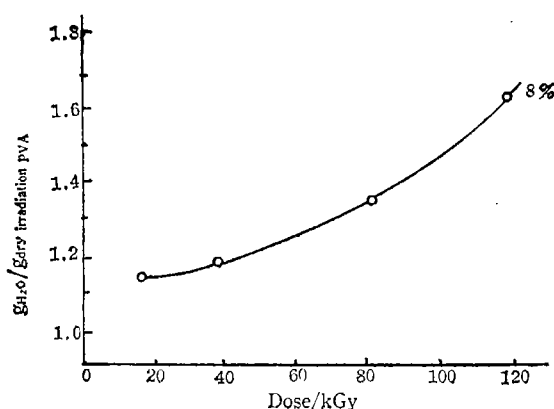


Fig 6. Relation between saturation water content with absorbed dose PVA 8%

参 考 文 献

- 1 Yoshida Ikada etc. Radiat. Phys. Chem., 1977, 9: 633
- 2 Pritchard J G. Poly(vinyl alcohol), Basic Properties and Uses, Gordon and Breach, Inc, New Youk, 1970

3 Lǚ Gongxu, Chen Hongying and Liu Dongyuan. *Radiat. Phys. Chem.*, 1993, 42(1~8): 229

4 郑长义等, 高分子材料与工程, 1993, 2: 13

THE RADIATION EFFECT ON AQUEOUS SOLUTION OF POLYVINYL ALCOHOL AND THE FUNCTION OF CHEMICAL ADDITIVE

Lǚ Gongxu Zong Yuda Liu Dongyuan

(*Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875*)

ABSTRACT The gel fractions of irradiated polyvinyl alcohol (PVA) aqueous solution have been measured. The gel fraction increases with absorbed dose. At same dose, the gel fraction increases with PVA concentration and gradually reaches a saturation state. Cyanuric acid, N,N'-methylene-bis-acrylamide and hexamethylene tetramine have sensitization effect for radiation crosslinking of PVA. The gelation dose decreased at that condition. The relationships between water content of PVA hydrogel with dose and swelling time have been measured.

KEYWORDS Polyvinyl alcohol, γ -irradiation, Hydrogel, Additive; Gelation dose, Gel fraction