

聚乙烯醇—壳聚糖水凝胶机械性能的研究

吴炜亮, 吴国杰, 赖国柱

(广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006)

摘要: 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—壳聚糖水凝胶机械性能的影响, 正交实验的结果表明当 $m(\text{聚乙烯醇}):m(\text{壳聚糖})=4:1$, 溶剂醋酸体积为 80 mL、交联剂戊二醛的浓度为 0.213 mol/L 时凝胶硬度最大; 当 $m(\text{聚乙烯醇}):m(\text{壳聚糖})=6:1$, 溶剂醋酸体积为 100 mL、交联剂戊二醛的浓度为 0.213 mol/L 时凝胶破裂强度最大。

关键词: 壳聚糖; 聚乙烯醇; 水凝胶; 机械性能

中图分类号: TQ316.6

文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(2006)04-0105-05

甲壳素是地球上仅次于纤维素的最丰富天然聚合物, 壳聚糖是甲壳素脱乙酰衍生物, 是一种带正电荷的直链多糖。壳聚糖来源丰富, 制备简单, 且具有良好的生物相容性和生物降解性, 毒性低, 在人体内能被溶菌酶等降解并代谢, 且其分解产物对人体无害^[1]。壳聚糖分子间具有大量的一级氨基, 氨基上的氢比较活泼, 在中性介质中可与戊二醛等脂肪醛或芳香醛形成 Schiff 碱^[2-6]。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、力学性能低、机械强度欠佳, 限制了其推广应用。聚乙烯醇为水溶性高分子, 具有生物可降解性和生物亲和性, 是一种良好的生物医用高分子化合物^[7]。将聚乙烯醇与壳聚糖共混制备聚乙烯醇—壳聚糖水凝胶, 可明显改善凝胶的力学性能和机械强度。可作为稳定性差的生物活性物质的载体制备缓释给药系统, 生物活性物质凝胶吸收和包裹, 通过控制凝胶的性能来调节生物活性物质的扩散, 从而增加了生物活性物质的高效性、稳定性和可靠性^[8]。作为生物活性物质的载体材质, 聚乙烯醇—壳聚糖水凝胶具有优越的机械性能和广阔的应用前景。

1 实验

1.1 仪器与设备

QTS-25 Texture Analyser, JA-5003 型电子天平, HHS 型电热恒温水槽; 冰醋酸 (AR), 戊二醛 (AR), 壳聚糖 (生化试剂), 聚乙烯醇-124 (AR)。

1.2 样品制备

称取 1.0 g 壳聚糖 (Cs) 置于洁净烧杯, 加入 80 mL 2% 稀醋酸溶液 (HAc), 于 50 °C 恒温水浴溶解, 冷却, 加入 4.0 g 聚乙烯醇-124 (PVA-124), 80 °C 恒温水浴溶解, 冷却, 加入 20 mL 0.213 mol/L 戊二醛 (GA) 溶液, 充分搅拌后, 于 50 °C 恒温反应 60 min, 室温下放置 24 h 得聚乙烯醇—壳聚糖 (PVA-Cs) 水凝胶。

1.3 凝胶硬度的测定

将 QTS-25 Texture Analyser 上直径为 10 mm 的圆柱形探头置于凝胶表面, 以 15 mm/min

收稿日期: 2006-03-09

作者简介: 吴炜亮 (1981-), 男, 在读研究生, 主要研究方向为生物材料与生物技术。

的速度下降,当圆柱形探头下降 6 mm 时测得凝胶硬度 (H), 单位为 $g^{[9]}$.

1.4 凝胶破裂强度的测定

将 QTS-25 Texture Analyser 上直径为 10 mm 的圆柱形探头 (直径 10 mm、壁厚 1 mm 的空心探头) 置于凝胶表面,以 15 mm/min 的速度下降,当圆柱形探头下压至凝胶表面破裂为止,测得凝胶破裂时的强度 (P), 单位为 g

2 结果与讨论

2.1 正交实验

设计一组正交实验探讨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壳聚糖 聚乙烯醇水凝胶硬度和强度的影响,正交实验结果如表 1 所示.

表 1 正交实验结果

序号	A $\frac{m(\text{聚乙烯醇})}{m(\text{壳聚糖})}$	B 醋酸溶液量 /mL	C 戊二醛浓度 /(mol L ⁻¹)	硬度 /g	强度 /g
1	2	80	0.213	224.4	204.8
2	2	90	0.320	123.7	129.3
3	2	100	0.426	51.2	101.4
4	4	80	0.320	158.8	136.8
5	4	90	0.426	183.9	280.5
6	4	100	0.213	150.8	315.4
7	6	80	0.426	158.1	160.4
8	6	90	0.213	156.7	300.1
9	6	100	0.320	16.7	342.2
K ₁	399.3	541.3	531.2		
K ₂	493.5	464.3	299.2		
K ₃	331.5	218.7	393.2		
R	162.0	332.6	232.0		
因素主次		B > C > A			
最佳组合		A ₂ B ₁ C ₁			
K _{1'}	435.5	502.0	820.3		
K _{2'}	732.7	709.9	608.3		
K _{3'}	802.7	759.0	542.3		
R'	367.2	257.0	278.0		
因素主次		A > C > B			
最佳组合		A ₃ B ₃ C ₁			

正交实验结果表明高硬度凝胶的最佳工艺条件: A₂B₁C₁, 即 $m(\text{聚乙烯醇}):m(\text{壳聚糖}) =$

4:1, 溶剂醋酸溶液用量为 80 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

凝胶硬度最大。因素影响主次为: $B > C > A$, 即溶剂醋酸溶液体积对凝胶硬度影响最大, 其次是交联剂戊二醛浓度, 影响最小的是聚乙烯醇与壳聚糖的质量比。正交实验结果表明高破裂强度凝胶的最佳工艺条件: $A_3 B_3 C_1$, 即 $m(\text{聚乙烯醇}): m(\text{壳聚糖}) = 6: 1$, 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的破裂强度最大。因素影响主次为: $A > C > B$, 即聚乙烯醇与壳聚糖的质量比对凝胶破裂强度影响最大, 其次是交联剂戊二醛浓度, 影响最小的是溶剂醋酸溶液体积。

2.2 聚乙烯醇与壳聚糖的质量比对凝胶硬度和破裂强度的影响

当溶剂醋酸溶液用量为 80 mL, 交联剂戊二醛的浓度为 0.213 mol/L , 凝胶温度为 50°C , 聚乙烯醇与壳聚糖的质量比对凝胶硬度和破裂强度的影响如图 1 所示。

聚乙烯醇是唯一的具有水溶性的线性高分子聚合物, 不溶于一般的有机溶剂, 聚乙烯醇-124 是粉末状固体, 抗拉强度和机械性能良好, 聚乙烯醇在形成凝胶的过程中链间羟侧基形成的氢键缔合可形成凝胶的缠绕结构。壳聚糖的大分子链中含有大量的环状结构, 存在于环上的 $-OH$ 及 $-NH_2$ 可形成分子或分子间的氢键, 严重阻碍了分子链的旋转和运动, 因而造成其分子链僵硬, 韧性差, 破裂强度低, 加入柔性较好的 PVA 后, 使壳聚糖分子间的氢键受到削弱, 结晶受到破坏, PVA 加入的量越多, 则壳聚糖分子间氢键的作用力显著减弱, 分子链的旋转与运动变得容易^[6]。由图 1 所示, 当壳聚糖与 PVA-124 混合制成的聚乙烯醇-壳聚糖凝胶, 其硬度在 $m(\text{聚乙烯醇}): m(\text{壳聚糖}) = 2: 1$ 时最佳, 质量比大于 2 时, 凝胶的硬度虽然还会出现峰值, 但与质量比为 2 时的凝胶硬度相比明显降低。凝胶的破裂强度在聚乙烯醇与壳聚糖的质量比为 4 时出现最大值, 当质量比从 2 增加到 4 时, 凝胶的破裂强度迅速增加, 其原因是 PVA 的柔性可以改良凝胶的破裂强度; 当质量比继续增加时, 凝胶的破裂强度下降明显, 原因是当加入较多的 PVA 时, 壳聚糖分子间氢键的作用力显著减弱, 凝胶的分子链更易旋转, 凝胶的骨架结构更易变形, 因此凝胶的破裂强度降低。

2.3 醋酸溶液体积对凝胶硬度和破裂强度的影响

当 $m(\text{聚乙烯醇}): m(\text{壳聚糖}) = 2: 1$, 交联剂戊二醛浓度为 0.213 mol/L , 凝胶温度为 50°C 时, 溶剂醋酸溶液体积对凝胶硬度和破裂强度的影响如图 2 所示。

图 2 结果表明, 聚乙烯醇-壳聚糖凝胶硬度随溶剂体积的增大而减小, 当溶剂体积为 70 mL 时, 聚乙烯醇-壳聚糖凝胶硬度最大。凝胶的破裂强度在溶剂体积为 110 mL 时有最大值。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, 交联的位点减少, 使得凝胶结构疏松, 整个凝胶网络结构易于伸展, 韧性增强, 所以聚乙烯醇-壳聚糖凝胶硬度的最大值出现在溶剂用量最少的地方, 而凝胶破裂强度的最大值出现在溶

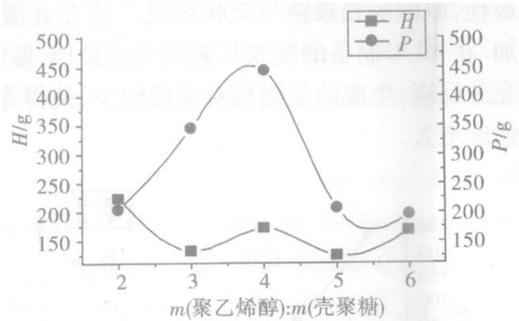


图 1 聚乙烯醇与壳聚糖质量比对硬度和破裂强度的影响

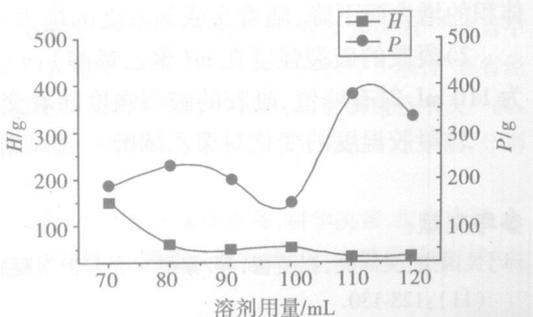


图 2 醋酸溶液体积对硬度和破裂强度的影响

剂用量较多处。

2.4 交联剂浓度对凝胶硬度和破裂强度的影响

当 $m(\text{聚乙烯醇}):m(\text{壳聚糖}) = 2:1$, 溶剂醋酸溶液体积为 80mL, 凝胶温度为 50℃时, 交联剂戊二醛浓度对凝胶硬度和破裂强度的影响如图 3 所示。

实验结果表明, 凝胶的硬度随交联剂浓度增加而增加, 凝胶的破裂强度则随交联剂浓度增加而减少。交联剂戊二醛浓度的增加, 凝胶的交联程度增加, 使得壳聚糖分子链上的 -OH 及 -NH₂ 形成更多的氢键, 更为显著地阻碍了分子链的旋转和运动, 使得凝胶的网络结构紧密, 凝胶的硬度增强; 相反, 更多的氢键的生成使得凝胶的刚性增强, 导致凝胶的韧性下降, 破裂强度低。

2.5 凝胶温度对凝胶硬度和破裂强度的影响

由图 4 可知, 凝胶温度对凝胶的硬度和破裂强度有一定的影响。在 50℃制备的凝胶其硬度最佳, 原因是壳聚糖与交联剂戊二醛在此温度下充分反应, 交联程度加大, 而使凝胶的硬度增加。在 40℃制备的凝胶其破裂强度最佳, 原因可能是在较低温度下壳聚糖与交联剂戊二醛未能充分反应, 生成的氢键相对来说较少, 使得壳聚糖的分子链可以较容易旋转和运动, 凝胶的破裂强度增大。

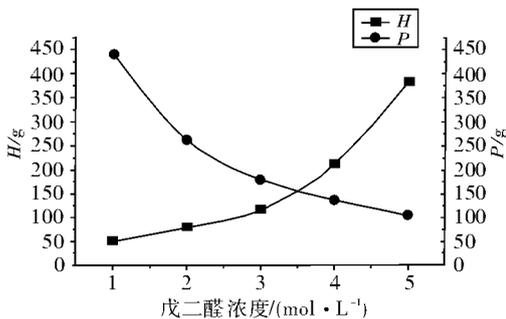


图 3 戊二醛浓度对硬度和破裂强度的影响

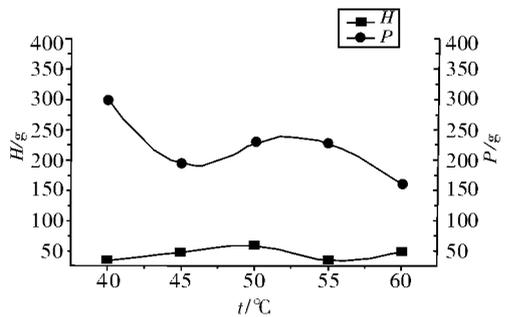


图 4 凝胶温度对硬度和破裂强度的影响

3 结论

1) 凝胶的硬度在 $m(\text{聚乙烯醇}):m(\text{壳聚糖}) = 2:1$ 时有最大值, 凝胶的硬度随着醋酸溶液体积的增大而下降, 随着交联剂浓度的增大而增大。

2) 凝胶的破裂强度在 $m(\text{聚乙烯醇}):m(\text{壳聚糖}) = 4:1$ 时有最大值, 在溶剂醋酸溶液体积为 110mL 时有峰值, 凝胶的破裂强度随着交联剂浓度的增加而减少。

3) 凝胶温度的变化对聚乙烯醇-壳聚糖凝胶的硬度和破裂强度有一定的影响。

参考文献:

- [1] 吴国杰, 吴炜亮, 崔英德, 等. 聚醚-壳聚糖水凝胶合成工艺条件对性能的影响研究[J]. 材料导报, 2005, 19(11): 128-130
- [2] 方华丰, 周宜开. 壳聚糖微球的研究进展[J]. 国外医药, 1999, 20(5): 315-318
- [3] 李学斌, 祝华. 壳聚糖微球制备方法研究[J]. 药学进展, 2005, 29(4): 166-169
- [4] 刘晨光, 刘成圣. 壳聚糖作为药物缓释材料的研究进展[J]. 高技术通讯, 2003(3): 99-102
- [5] W. S. W. an, Ngah, A. K. amari, Y. J. K. oa. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper(II) on chitosan and

chitosan/PVA beads[J]. International Journal of Biological Macromolecules 2004, 34(3): 155-161.

- [6] 胡宗智, 林木良, 林少琨. 壳聚糖改性膜材料的研究 (I)-壳聚糖与聚乙烯醇共混 [J]. 广州化工, 2002, 30(4): 5-7.
- [7] Ming-hua Ho, Da-ming Wang, Hsyue-Jen Hsieh, et al. Preparation and characterization of RGD-immobilized chitosan scaffolds[J]. Biomaterials 2005, 26(8): 3197-3206
- [8] 姚康德, 尹玉姬, 成国翔, 等. 壳聚糖基聚合物的生物医药研究进展 [J]. 高科技通讯, 1998(9): 55-58
- [9] 吴国杰, 崔英德, 廖列文, 等. 壳聚糖-聚醚半互穿网络水凝胶的性能 [J]. 精细化工, 2005, 22(8): 565-568

Studies on the Mechanical Properties of Polyvinyl Alcohol-Chitosan Hydrogel

WU Wei-liang, WU Guo-jie, LAI Guo-zhu

(Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract Polyvinyl alcohol-chitosan hydrogel is synthesized and the effects of the mass ratio of polyvinyl alcohol and chitosan, the volume of acetum, the concentration of crosslinker on mechanical properties are studied and optimized by using orthogonal experimental method. The results show that the hardness of hydrogel is the biggest when gelled at 50 °C with a volume of acetum of 80 mL, a polyvinyl alcohol to chitosan ratio of 4 and a concentration of crosslinker of 0.213 mol/L. The breaking intensity of hydrogel is the biggest when gelled at 50 °C with a volume of acetum of 100 mL, a polyvinyl alcohol to chitosan ratio of 6 and a concentration of crosslinker of 0.213 mol/L.

Key words chitosan; polyvinyl alcohol; hydrogel; mechanical properties

简讯

我校 2006 年粤港招标项目取得重大突破

在 2006 年 11 月 21 日揭标的 2006 年粤港关键领域重点突破项目招标揭标公告中, 我校共有 11 个项目中标, 较 2004 年的 5 项和 2005 年的 2 项有显著增长。中标的 11 个项目中, 包括有广东省科技厅 5 项, 广东省经贸委 1 项, 东莞市 (东莞专项) 4 项, 佛山市 (佛山专项) 1 项; 研究领域涉及信息与通讯, 精密制造技术及产品, 新能源与资源环保, 精密装备制造及模具, 先进制造及装备; 我校中标项目的承担单位分布在 4 个学院, 分别是: 机电学院 5 项, 材料学院 3 项, 信息学院 2 项, 环境学院 1 项。

本次粤港招标项目在 2006 年 8 月 9 日发布, 恰逢学校的假期, 学校领导高度重视, 科学决策, 组织协调, 各学院全力动员, 分工协作, 参与申报的教师冒着酷暑深入企业, 使 2006 年粤港关键领域重点突破项目的投标工作取得了来之不易的可喜成绩。

(黄亦鹏)