



论文

聚乙烯醇/壳聚糖复合水凝胶的物理化学性质

王娜, 王园园, 陈兴波, 白同春*

苏州大学材料与化学化工学部, 苏州 215123

*通讯作者, E-mail: tcbai@suda.edu.cn

收稿日期: 2013-12-31; 接受日期: 2014-01-06; 网络版发表日期: 2014-09-15

doi: 10.1360/N032013-00086

摘要 测定了聚乙烯醇(PVA)和壳聚糖(CS)复合水凝胶的平衡含水量、熔融焓、等温溶胀动力学和非等温失水动力学等性质, 讨论了水凝胶的组成和制备参数对这些性质的影响. 结果显示: PVA/CS 复合水凝胶具有适宜于软骨修复替代材料的网络结构和平衡含水量. CS 与 PVA 复合减弱了凝胶的结晶度, 但却增强了水与凝胶支架的相互作用. 尽管水凝胶力学拉伸强度有所降低, 但却优化了凝胶的生物相容性和降解能力. PVA/CS 复合水凝胶是一种潜在的软骨修复材料, 作为一种理论研究的模型体系, 它将促进热力学在复杂医用材料方面的应用.

关键词水凝胶
聚乙烯醇
壳聚糖
溶胀平衡
热失水动力学

1 引言

天然生物聚合物及其复合水凝胶, 因其无毒、含水量高、具有良好的力学性能和生物相容性, 可为细胞的增殖与分化提供更接近于天然软骨细胞外基质的微环境, 是药物载体和关节软骨修复与替代材料研究所关注的对象之一. 但单一高分子材料构成的水凝胶并不能满足材料应用的要求. 为得到性能更佳的水凝胶, 往往将天然的或合成的聚合物共混构成复合水凝胶, 使材料的性能得到改善^[1-3].

聚乙烯醇(PVA)水凝胶, 因其良好的多孔性、生物相容性和力学性能被广泛关注和應用^[4-6]. 但是, 将单组分 PVA 水凝胶用于人工软骨修复材料时, 其力学性能、生物相容性等诸多性质还不能满足医用材料的要求. 通过复合改性, 或将天然的与合成的高分子共混, 可以改进和加强水凝胶的一些性能, 如 PAV/PVP 水凝胶不仅可赋予凝胶优良的生物相容性及生物活性, 还可提高材料的生物摩擦性能, 降低摩擦系数^[7, 8]. PVA/丙烯酸酰胺水凝胶有高的抗蠕变能力, 可以防止关节的不稳定性, 同时高的含水量又能有

效减少运动过程中的摩擦损伤^[9]. 壳聚糖(chitosin, CS)是从贝类外壳获得的一种天然聚合物. 它具有良好的生物相容性和生物降解性, 常应用于各类组织工程材料^[10-12]. 当其作为水凝胶的一个组分时, 壳聚糖复合水凝胶可以改善降解性^[13]、温敏性和 pH 敏感性^[14], 并对细胞具有良好的粘附作用^[15].

两种高分子材料共混产生的效应可以归因于两个组分的相互作用. 物理化学性质研究对促进人工组织材料的研发重要而有益. 针对具体的研究体系, 考虑到材料的微环境 and 应用特点, 从所测性质中可以获取诸多有价值的信息. 复合水凝胶提供了一个适合物理化学研究的模型体系. 其结构与性质间的关系、分子与支架的相互作用、介质的效应等, 可以通过物理化学参数的变化得到反映^[5, 6, 16]. 热力学研究则表现在水凝胶的溶胀平衡^[5, 17]、失水动力学^[18, 19]和材料的热力学性质等方面^[20]. 凝胶中的水对材料的润滑、生物相容性等起着重要的作用^[21]. 考察支架结构和组成变化对凝胶持水量的影响、分子在支架和凝胶微介质间的吸附平衡以及水凝胶失水动力学等, 可以探索支架与水的相互作用, 从中摘取对材料研

发有价值的信息.

本文以 PVA/壳聚糖复合水凝胶为研究对象, 采用冷冻-解冻物理交联法制备复合水凝胶, 测定凝胶体系的热失水动力学、等温溶胀动力学、平衡含水量、结晶度以及凝胶的拉伸强度等性质, 考察体系的性质随组成和制备条件的变化, 进而获取对凝胶改性和研发具有参考价值的信息.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

聚乙烯醇(polyethylene alcohol, PVA): 分子量 74800~79200, 平均聚合度 1750, 含量 $\geq 99.0\%$; 壳聚糖(chitosin, CS): 生化试剂, 脱乙酰度为 $80.0\% \sim 95.0\%$. 药品均购自中国医药(集团)上海化学试剂公司. 所用水均为二次蒸馏水.

DSC-204F1 型差示扫描量热仪(DSC, 耐驰公司, 德国), 经高纯铟来校正温度和热流. BT25S 型精密微量电子天平(赛多利斯股份公司, 北京)精度为 0.00001 g . WDT-20 型微机控制电子万能试验机(凯强利试验仪器有限公司, 深圳).

2.2 水凝胶的制备

采用冷冻-解冻物理交联法制备 PVA/CS 复合水凝胶试样. 常温下, PVA 水溶液中的高分子链无规则分布在水相中. 冷冻状态下, 水结冰, 排斥 PVA, 形成 PVA 高浓度区. 随着 PVA 链相互紧密接触, 形成微晶和氢键. 这些相互作用在随后的解冻过程保持不变. 在下一次的冷冻过程中, 再次形成新的结晶区, 充当新的物理交联点. 如此反复冻-融处理, 形成一个稳定的非降解的物理交联三维网络结构^[22].

将 2.0 g PVA 溶解于 90°C 的蒸馏水中, 配制成聚乙烯醇质量分数 $w_1 = 0.10$ 的水溶液. 称取 0.4 g 壳聚糖置于洁净烧杯中, 加入浓度为 4% 的乙酸溶液, 于 50°C 恒温水浴中搅拌溶解, 制成 CS 质量分数 $w_2 = 0.02$ 的溶液. 壳聚糖的 $\text{pK}_a = 6.3$ ^[23], 当壳聚糖溶液的 $\text{pH} < \text{pK}_a$ 时, 其分子链上的氨基主要以 $-\text{NH}_3^+$ 形式存在. pH 升高, 壳聚糖的溶解性和质子化程度降低, 抗菌能力逐渐减弱. $\text{pH} > 7$ 时, 壳聚糖不再具有杀菌能力. pH 降低, 壳聚糖分子所带正电荷增加, 抑菌活性增加^[24]. 用 4% 乙酸溶液配制的 2% 壳聚糖溶液 pH 小于 6 .

按照 PVA 水溶液和 CS 乙酸水溶液的质量比分别为 $W_{\text{PVA}}/W_{\text{CS}} = 100:0$ 、 $80:20$ 、 $60:40$ 、 $40:60$ 、 $20:80$ 的比例, 将 $w_2 = 0.02$ 的 CS 乙酸溶液缓慢加入到 $w_1 = 0.10$ 的 PVA 水溶液中, 磁力搅拌 30 min . 所得混合溶液中 PVA 质量分数为 $W_1 = 0.10W_{\text{PVA}}/(W_{\text{PVA}} + W_{\text{CS}})$, CS 质量分数 $W_2 = 0.02W_{\text{CS}}/(W_{\text{PVA}} + W_{\text{CS}})$. 将这一组比例不同的水溶液($W_1/W_2 = 100:0$ 、 $80:4$ 、 $60:8$ 、 $40:12$ 、 $20:16$)用于制备 PVA/CS 质量比不同的水凝胶.

将混合均匀的 PVA/CS 溶液置于直径为 3 cm 的圆盘形模具中, 在冰箱冷冻箱中(约 -15°C)冷冻 10 h , 再将样品在室温下解冻 2 h . 如此反复冷冻-解冻 7 次, 获得厚度约为 0.5 cm 的圆形片状复合水凝胶. 将凝胶样品放入 4% NaOH 溶液中浸泡 6 h 除去多余酸, 然后置于二次水中浸泡 2 天, 除去未交联的均聚物, 得到片状 PVA/CS 复合水凝胶, 用于各项物理性质的测定.

2.3 凝胶水含量的测定

取聚乙烯醇/壳聚糖复合凝胶块, 用滤纸吸附掉其表面水分, 天平称重得其质量为 m . 然后将凝胶样放入真空干燥箱, 60°C 真空干燥 36 h 以至恒重, 干凝胶质量为 m_0 , 凝胶的水质量分数 $W_3 = (m - m_0)/m$.

2.4 溶胀动力学测定

将 PVA/CS 复合水凝胶用乙醇浸泡, 60°C 真空干燥至恒重, 得质量为 m_0 的干凝胶. 将干凝胶片在 37°C 蒸馏水中浸泡 $t\text{ min}$ 后取出, 用滤纸沾去凝胶表面水滴, 称重得凝胶质量为 $m(t)$, 再将之置于水中继续溶胀. 按固定的时间间隔重复测定凝胶质量, 直至重量恒定, 达溶胀平衡. 根据 $m(t)-t$ 数据, 得其水质量分数 $W_3(t)$ 随时间 t 的变化曲线, 即溶胀曲线. 其中, $W_3(t) = [m(t) - m_0]/m(t)$. 由溶胀曲线可以获得凝胶的饱和含水量和溶胀动力学参数^[6, 16, 17].

2.5 结晶度的 DSC 测定

将水凝胶样品置于真空干燥箱中, 60°C 干燥 24 h 得干凝胶. 微量天平准确称取 5 mg 左右干凝胶(精度 0.01 mg), 装于具孔盖铝质坩埚中. 用相同材质空坩埚为参比, 进行 DSC 测定. 用高纯氮气(体积分数 0.99999)作保护气和吹扫气(气体流速分别为 20 和 70 mL/min). DSC 测试的温度区间为常温 $\sim 300^\circ\text{C}$, 程序升温速度 5°C/min . 由 DSC 曲线可得样品的熔融焓,

进而计算其结晶度^[20].

2.6 失水动力学的 DSC 测定

测定水凝胶的失水 DSC 曲线. 微量天平准确称取 5 mg 左右水凝胶(精度 0.01 mg), 样品装填于具孔盖铝质坩埚中, 用相同材质空坩埚为参比, 高纯氮气作保护气和吹扫气, 气体流速分别为 20 和 70 mL/min. DSC 测定的温度区间为 298.15~423.15 K. 根据一组升温速率(β)不同($\beta = 1, 2, 3, 4$ 和 5 K/min)的 DSC 失水图谱, 结合理论模型计算失水动力学参数^[25].

2.7 力学性能测试

利用微机控制电子万能试验机测定复合水凝胶样品的拉伸强度. 试样形状为哑铃状, 尺寸为 20 mm × 10 mm × 150 mm, 拉伸速度为 100 mm/min, 温度为常温. 依据国家标准 GB/T 528-92 测量水凝胶的拉伸应力和应变. 考察凝胶制备条件参数(冷冻-解冻循环次数, N)和 PVA/CS 含量比(W_1/W_2)对力学参数的影响.

3 结果与讨论

3.1 凝胶含水量

以 PVA/CS 质量比 $W_1/W_2 = 80:4$ 的复合水凝胶为例, 考察冷冻-解冻循环次数 N 对水凝胶含水量 W_3 的影响. 取 4 次平行实验的平均值, 结果如图 1 所示. 当 N 增加, 凝胶含水率下降; 下降幅度随 N 的增加而减小. 当 N 从 5 增加到 7 时, 含水率下降仅 0.97%. 继续提高循环次数对试样的含水率影响不大. 说明冷冻-解冻循环次数增加, 水凝胶之间的交联度增加, 当物理交联次数超过 5 次时, 试样的含水率基本趋于稳定, 即交联网络结构趋于稳定. 文献报道^[22], 在冻融循环过程中, 有两个独立的机理: 结晶和相分离, 它们对水凝胶弹性模量分别起着重要的贡献. 结晶发生在冻融周期的早期(周期 1~3), 相分离和 PVA 致密化发生在 6 次冻融循环周期之后. PVA 水凝胶弹性模量在前 6 个周期随冻融循环次数线性增加, 之后则趋于稳定.

3.2 溶胀动力学

水凝胶的溶胀动力学常表示为二次函数^[16], 即:

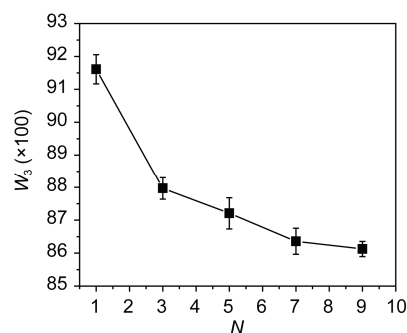


图1 冷冻-解冻循环次数(N)对 PVA/CS 复合凝胶含水量(W_3)的影响

$$\frac{dW_3(t)}{dt} = k[W_{3e} - W_3(t)]^2 \quad (1)$$

式中 W_{3e} 表示凝胶溶胀平衡水含量, k 为溶胀速率常数. 积分后得:

$$\frac{1}{W_{3e} - W_3(t)} - \frac{1}{W_{3e}} = kt$$

或

$$W_3(t) = W_{3e} \left[1 - \frac{1}{1 + ktW_{3e}} \right] \quad (2)$$

考察物理交联制备法冷冻-解冻循环次数(N)和 PVA/CS 质量比(W_1/W_2)对凝胶水含量 $W_3(t)$ 和溶胀动力学参数的影响. 图 2 给出了 37℃ 时, PVA/CS 质量比为 $W_1/W_2 = 80:4$ 的凝胶在冷冻-解冻循环次数分别为 1、3、5 和 7 的溶胀曲线. 图 3 为冷冻-解冻循环次数为 7, PVA/CS 质量比 $W_1/W_2 = 100:0, 80:4, 60:8, 40:12, 20:16$ 时凝胶在 37℃ 蒸馏水中的溶胀曲线. 由图可知, 水凝胶的平衡溶胀比随着壳聚糖含量和循环次数的增加而增加.

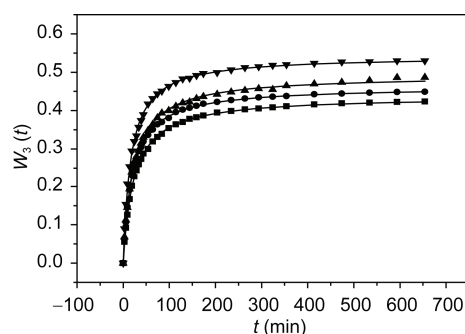


图2 N 对 PVA/CS 复合凝胶溶胀率的影响. $N = 1$ (■)、3 (●)、5 (▲)、7 (▼)

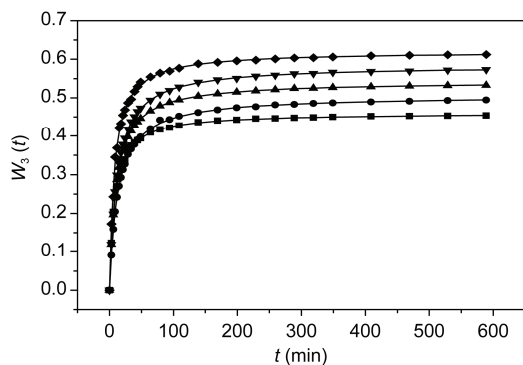


图 3 W_1/W_2 对 PVA/CS 复合凝胶溶胀率的影响. $W_1/W_2 = 100:0$ (■)、 $80:4$ (●)、 $60:8$ (▲)、 $40:12$ (▼)、 $20:16$ (◆)

拟合溶胀数据可以得到溶胀动力学参数. 溶胀速率常数 k 和平衡水含量 W_{3e} 与循环次数 N 的关系如图 4 所示, 与 W_1/W_2 质量比的关系如图 5 所示. 可以看到, 随着 N 的增加, k 和 W_{3e} 均增加; 随着 W_1/W_2 增大, W_{3e} 增大, 而 k 先减小后增大. k 减小说明凝胶溶胀吸收速率减弱; k 增大说明凝胶溶胀吸收速率增强.

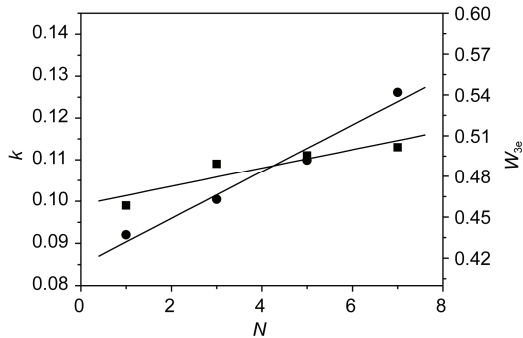


图 4 速率常数(k , ■)和平衡水含量(W_{3e} , ●)随 PVA/CS 复合凝胶冷冻-解冻循环次数的变化

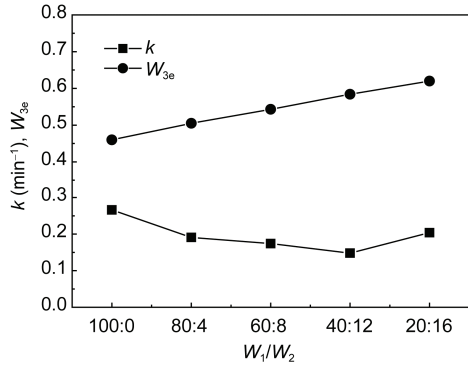


图 5 速率常数(k)和平衡水含量(W_{3e})随 PVA/CS 质量比的变化. $W_1/W_2 = 100:0$ 、 $80:4$ 、 $60:8$ 、 $40:12$ 、 $20:16$

而 W_{3e} 的增加表明水凝胶内部的空隙增大.

在水凝胶的溶胀过程中, 溶剂渗入与网络应力而产生弹性收缩力构成了两种相反的倾向, 二者平衡也就达到了溶胀平衡. PVA 与壳聚糖复合共聚, 使交联点密度降低, 分子链间形成更多的空间.

3.3 熔融焓与结晶度

聚合物的结晶度正比于结晶熔解时的熔融热. PVA 凝胶的结晶度定义为: 样品的熔融热(ΔH_m)与完全结晶的 PVA 的熔融热(ΔH_m°)之比.

$$f_c(\text{DSC}) = (\Delta H_m / \Delta H_m^\circ) \times 100\% \quad (3)$$

式中, ΔH_m° 来自文献, 其值为 138.6 J/g ^[5, 20].

干凝胶的 DSC 图显示, 复合凝胶在 504 K 时出现较尖锐吸热峰, 对应凝胶的熔融; 在 547 K 时出现较宽的吸热峰, 对应样品的分解. 表 1 给出了不同冷冻-解冻循环次数下凝胶的熔融热焓和结晶度, 结晶度随 N 增大而增加. 表 2 给出了(W_1/W_2)质量比不同的凝胶样品的熔融热和结晶度, 结晶度随 PVA 含量减小而下降. 较高结晶度能获得更高的弹性模量和断裂延伸率.

3.4 失水动力学

等转化率法研究凝胶失水动力学, 需要测定若干升温速率的 DSC 曲线. 对于 PVA 质量分数 $w_1 = 0.10$ 的 PVA 水凝胶, 和质量比 $W_1/W_2 = 80:20$ 的 PVA/CS 复合水凝胶, 分别测定它们在升温速率 $\beta = 1$ 、 2 、 3 、 4 和 5 K/min 操作条件下的 DSC 失水图谱. 结果如图 6 所示.

表 1 PVA/CS 干凝胶的熔融焓 $\Delta_m H$ 、熔融温度 T_m 和结晶度 f_c 随冷冻-解冻循环次数 N 的变化

N	T_m (K)	$\Delta_m H$ (J/g)	f_c (%)
1	502.8	37.77	27.25
3	503.7	49.64	35.82
5	501.9	51.41	37.09
7	500.5	62.82	45.32

表 2 PVA/CS 干凝胶样品的熔融焓 $\Delta_m H$ 、熔融温度 T_m 和结晶度 f_c 随 PVA/CS 质量比(W_1/W_2)的变化

W_1/W_2	T_m (K)	$\Delta_m H$ (J/g)	f_c
100:0	503.2	72.32	52.18
80:4	503.6	62.64	45.19
60:8	502.9	53.41	38.53
40:12	501.5	32.84	23.69
20:16	475.1	12.37	0.8900

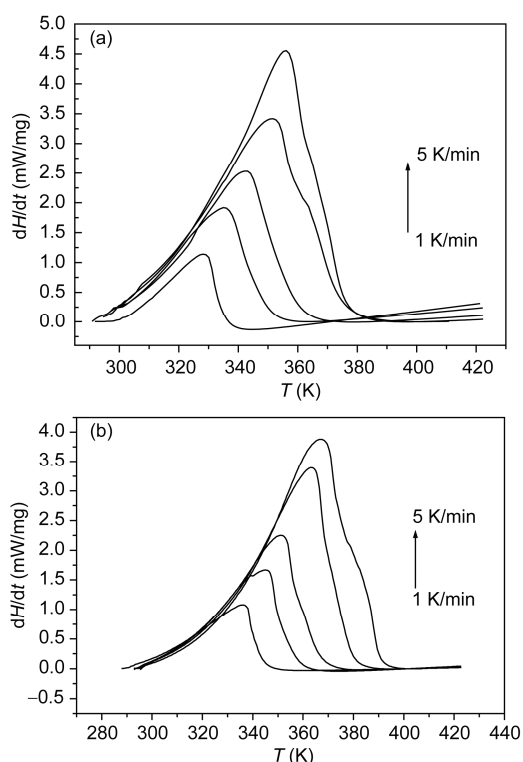


图 6 不同升温速率($\beta = 1, 2, 3, 4$ 和 5 K/min)下的 PVA ((a), $w_1 = 0.10$)和 PVA/CS 复合凝胶((b), $W_1/W_2 = 80:4$)水凝胶失水 DSC 曲线

为确定活化能 E 值, 需要在较宽的转化率 $\alpha = 0.05 \sim 0.95$ 范围内, 给出 E 对 α 的关系. 这一关系对于测试和动力学计算很重要. 等转化率计算方法通常分成微分法和积分法. 对于积分法, 许多近似方法是在线性方程(4)的基础上发展起来的^[25].

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^B}\right) = \text{const} - C\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right) \quad (4)$$

式中, const 为积分常数, 其与反应模型函数相关. 在等转化率条件下, 它不随升温速率 β_i 变化; 参数 B 和 C 取决于温度积分近似的类型. 由于采用的温度积分近似方法不同, 因此产生了多种计算模型. Ozawa-Flynn-Wall (OFW) 方程取近似 $B = 0$ 和 $C = 1.052$.

$$\ln(\beta_i) = \text{const} - 1.052\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right) \quad (5)$$

而 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) 方程取近似 $B = 2$, $C = 1$.

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \text{const} - \left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right) \quad (6)$$

KAS 是应用更广泛的方法. 相对于 OFW 方法, KAS 方法改进了 E 值的准确性. 从动力学结果可以获得 E 和 α 的依赖关系^[25].

图 7 表示 OFW 和 KAS 方法计算出的失水活化能 E 随转化率 α 的变化, 其中, 将 PVA 水凝胶、复合水凝胶以及液态水蒸发的情况作对比^[26]. 由图可见, 活化能随转化率的增大而减小; 水凝胶的活化焓明显高于水的汽化焓, 活化焓与水汽化焓的差异随转化率增大而减小. DSC 程序升温操作过程中, 低转化率发生在较低温度区间, 高转化率发生在较高温度区间. 低温条件下, 水与凝胶的作用以及水的扩散使其活化焓显著高于水的蒸发焓; 在较高温度区间, 热运动足以克服水与凝胶框架间的作用以及扩散阻力, 使得活化能接近于水的汽化焓. OFW 和 KAS 方法所得水凝胶 E 随 α 的变化趋势一致, 纯 PVA 凝胶与复合凝胶相比, 添加 CS 效应并不显著.

为比较动力学参数的差异, 将水凝胶的热失水活化能 $E(\text{hydrogel})$ 与液态纯水的热失水活化能 $E(\text{liq, water})$ 之差 ΔE 作为扩散活化能的参考数据:

$$\Delta E = E(\text{hydrogel}) - E(\text{liq, water}) \quad (7)$$

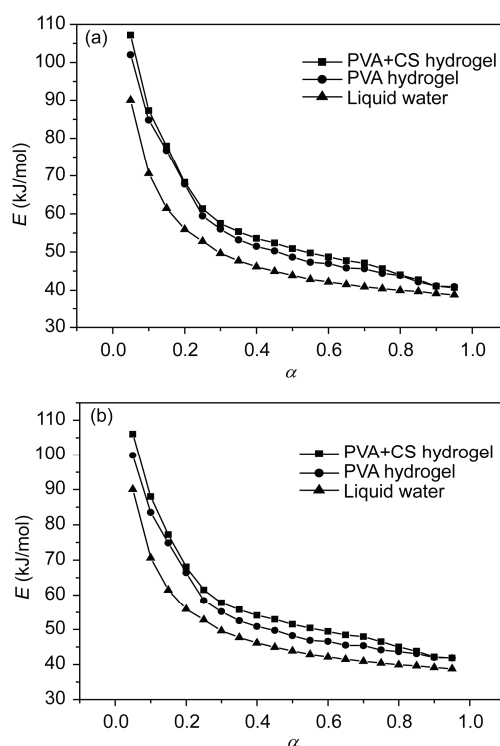


图 7 OFW (a) 和 KAS (b) 方法计算出的水凝胶失水活化能 E 随转化率 α 的变化

图 8 所示为 KAS 和 OFW 两种方法计算的 PVA/CS 水凝胶 ΔE 随 α 的变化. 结果表明: 扩散活化能随转化率的增大而减小. 由图 8 可以清晰看到, 这两种方法得到的结果相近. KAS 法是一种较准确的分析方法^[25]. 为表示 PVA 和 PVA/CS 复合凝胶的差异, 图 9 显示了 KAS 法计算的 ΔE 随 α 的变化. 在 $\alpha = 0.40 \sim 0.80$ 范围, 复合凝胶的 ΔE 高于 PVA 凝胶的数值; ΔE 随转化率增大有一近似平台, 即 PVA/CS 复合凝胶的扩散活化能随转化率变化很小. 在 $\alpha = 0.25 \sim 0.75$ 范围, ΔE 的平均值为 7.57 kJ/mol , 此数值表明, 扩散活化能具有平动能数量级.

3.5 力学性能

利用微机控制电子万能试验机, 测试了具有不同循环次数 N 和不同 PVA/CS 质量比 W_1/W_2 的复合水凝胶的拉伸强度, 分别分析了 N (图 10) 和 W_1/W_2 (图 11) 对水凝胶力学性能的影响.

复合水凝胶中, 壳聚糖和聚乙烯醇的比例是影响材料力学强度的因素(图 10). 对于 $W_1/W_2 = 80:4$ 的

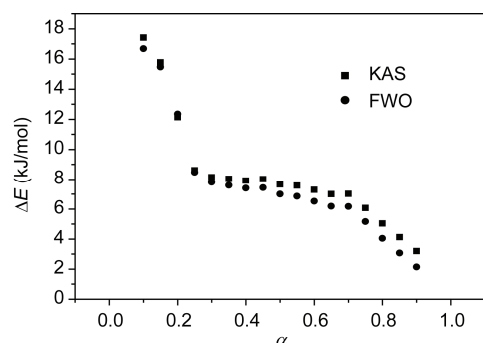


图 8 KAS 和 OFW 两种方法计算所得 PVA/CS 水凝胶相对液态水的失水活化能差值 ΔE 随转化率 α 的变化

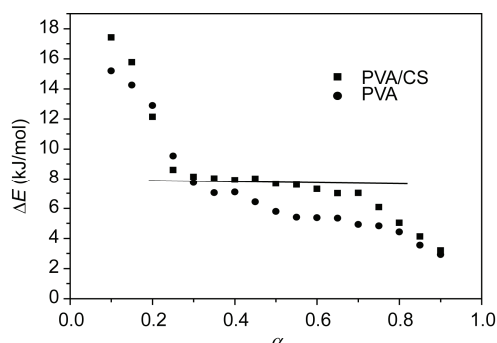


图 9 KAS 法计算所得 PVA 和 PVA/CS 复合水凝胶相对液态水的失水活化能差值 ΔE 随转化率 α 的变化

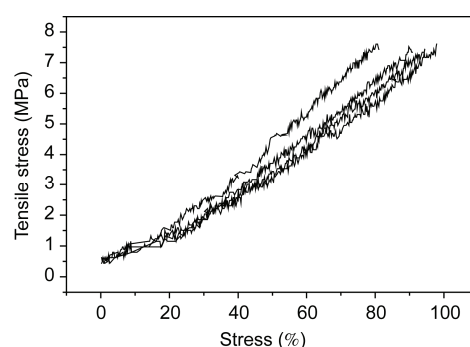


图 10 冷冻-解冻循环次数(从下到上依次为 3、5、7 和 9)对 PVA/CS 复合水凝胶拉伸强度的影响

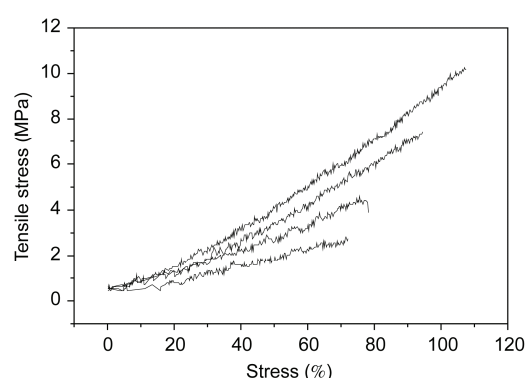


图 11 PVA/CS 质量比(从上到下依次为 100:0、80:4、60:8 和 40:12)对 PVA/CS 复合水凝胶拉伸强度的影响

样品, 当 $N = 1$ 时, 水凝胶脆性较大, 以致不能完成实验; 当 $N > 3$ 时, 水凝胶具有良好的拉伸强度, 最大拉伸强度为 7.6 MPa ; 而正常人的关节软骨平均拉伸强度为 5.8 MPa ^[27]. 可见, 当 $N = 3 \sim 5$ 时, 即可满足软骨材料的要求. 由图 11 可知, PVA/CS 复合凝胶的拉伸强度随壳聚糖含量的增加而减小, 当 W_1/W_2 从 100:0 变到 40:12 时, 最大拉伸强度从 10.3 MPa 下降到 2.8 MPa . 当 $W_1/W_2 = 20:16$ 时, 水凝胶力学强度较差, 以至于无法完成测试而舍弃. 因此, $W_1/W_2 = 80:4$ 的样品比较接近软骨指标.

4 结论

凝胶的配比组成、制备参数与物理化学参数的关系可以通过平衡含水量、熔融焓、等温溶胀动力学和非等温失水动力学等物理化学性质表征.

平衡水含量与溶胀动力学研究表明: 冷冻熔融

循环次数对凝胶的平衡水含量有很大的影响. 复合水凝胶的含水量较纯 PVA 水凝胶升高. 溶胀速率常数随壳聚糖的含量增加呈现先减小后增大的现象. 结晶度结果表明: 通过反复冷冻-解冻可以提高水凝胶的结晶度; 加入壳聚糖使干凝胶的熔融焓减小, 结晶度减小. 表明复合组分干扰了 PVA 的网络结构. 热失水动力学研究表明: 凝胶的失水过程可以视为液态水的汽化过程. 程序升温失水活化能随转化率增大而降低. PVA 凝胶中添加壳聚糖, 失水活化能有所增加, 使水分子的扩散活化能有所增加, 水与凝胶

支架的作用增强. 力学拉伸实验表明: 反复冷冻-解冻循环次数达到 3 次以上, 可使水凝胶具有更好的拉伸强度. 复合凝胶中加入壳聚糖, 使复合水凝胶的力学性能减弱.

PVA 水凝胶具有致密的网络结构和较大的持水量, PVA 中添加 CS, 减弱凝胶的结晶度, 增强了水与凝胶支架的相互作用, 使其持水量增大. CS 增加有助于提高凝胶的生物相容性, 但也会导致水凝胶力学拉伸强度降低. 提高 PVA 和 CS 间的键合交联程度, 将是改进凝胶性能的一个方向.

致谢 本工作得到江苏高校优势学科建设工程资助项目资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Van Vlierberghe S, Dubruel P, Schacht E. Biopolymer-based hydrogels as scaffolds for tissue engineering applications: a review. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 1387–1408
- 2 Toh WS, Spector M, Lee EH, Cao T. Biomaterial-mediated delivery of microenvironmental cues for repair and regeneration of articular cartilage *Mol Pharm*, 2011, 8: 994–1001
- 3 Balakrishnan B, Banerjee R. Biopolymer-based hydrogels for cartilage tissue engineering. *Chem Rev*, 2011, 111: 4453–4474
- 4 Kobayashi M, Toguchida J, Oka M. Preliminary study of polyvinyl alcohol-hydrogel (PVA-H) artificial meniscus. *Biomaterials*, 2003, 24: 639–647
- 5 Liu Y, Geever LM, Kennedy JE, Higginbotham CL, Cahill PA, McGuinness GB. Thermal behavior and mechanical properties of physically crosslinked PVA/gelatin hydrogels. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2010, 3: 203–209
- 6 Otsuka E, Kudo S, Sugiyama M, Suzuki A. Effects of microcrystallites on swelling behavior in chemically crosslinked poly(vinyl alcohol) gels. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 2010, 49: 96–102
- 7 Ma RY, Xiong DS, Miao F, Zhang JF, Peng Y. Novel PVA/PVP hydrogels for articular cartilage replacement. *Mater Sci Eng C*, 2009, 29: 1979–1983
- 8 Spiller KL, Laurencin SJ, Charlton D, Maher SA, Lowman AM. Superporous hydrogels for cartilage repair: evaluation of the morphological and mechanical properties. *Acta Biomater*, 2008, 4: 17–25
- 9 Bodugoz-Senturk H, Macias CE, Kung JH, Muratoglu OK. Poly(vinyl alcohol)-acrylamide hydrogels as load-bearing cartilage substitute. *Biomaterials*, 2009, 30: 589–596
- 10 Kim IY, Seo SJ. Chitosan and its derivatives for tissue engineering applications. *Biotechnol Adv*, 2008, 26: 1–21
- 11 Liu TY, Lin YL. Novel pH-sensitive chitosan-based hydrogel for encapsulating poorly water-soluble drugs. *Acta Biomater*, 2010, 6: 1423–1429
- 12 Park KM, Lee SY, Joung YK, Na JS, Lee MC, Park KD. Thermosensitive chitosan-Pluronic hydrogel as an injectable cell delivery carrier for cartilage regeneration. *Acta Biomater*, 2009, 5: 1956–1965
- 13 Hong Y, Song H, Gong YH. Covalently crosslinked chitosan hydrogel: properties of *in vitro* degradation and chondrocyte encapsulation. *Acta Biomater*, 2007, 3: 23–31
- 14 Wu J, Sua ZG, Maa GH. A thermo- and pH-sensitive hydrogel composed of quaternized chitosan/glycerophosphate. *Int J Pharm*, 2006, 315: 1–11
- 15 Nagaham H, Maed H, Kashiki T, Jayakumar R, Furuike T, Tamura H. Preparation and characterization of novel chitosan/gelatin membranes using chitosan hydrogel. *Carbohydr Polym*, 2009, 76: 255–260
- 16 Ganji F, Vasheghani-Farahani S, Vasheghani-Farahani E. Theoretical description of hydrogel swelling: a review. *Iran Polym J*, 2010, 19: 375–398
- 17 Zhang DK, Wang, DG, Duan JJ, Ge SR. Research on the long time swelling properties of poly(vinyl alcohol)/hydroxylapatite composite hydrogel. *J Bionic Eng*, 2009, 6: 22–28

- 18 Than P, Lőrinczy D. Differential scanning calorimetric examination of the osteoarthritic hyaline cartilage in rabbits. *Thermochim Acta*, 2003, 404: 149–153
- 19 Tóth K, Aigner Z, Wellinger K, Szabó-Révész P, Sohár G. Thermoanalytical investigation of different hip joint arthropathies. *Thermochim Acta*, 2010, 506: 94–97
- 20 Chen HL, Hwang JC. Some comments on the degree of crystallinity defined by the enthalpy of melting. *Polymer*, 1995, 36: 4355–4357
- 21 Oka M. Biomechanics and repair of articular cartilage. *J Orthop Sci*, 2001, 6: 448–456
- 22 Holloway JL, Lowman AM, Palmese GR. The role of crystallization and phase separation in the formation of physically cross-linked PVA hydrogels. *Soft Matter*, 2013, 9: 826–833
- 23 Yalpani M, Hall LD. Some chemical and analytical aspects of polysaccharide modifications. III. Formation of branched-chain, soluble chitosan derivatives. *Macromolecules*, 1984, 17: 272–281
- 24 No HK, Park NY, Lee SH, Meyers SP. Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights. *Int J Food Microbiol*, 2002, 74: 65–72
- 25 Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Pérez-Maqueda LA, Popescu C, Sbirrazzuoli N. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim Acta*, 2011, 520: 1–19
- 26 Kučerfk J, Průšová A, Rotaru A, Flimel K, Janeček J, Conte P. DSC study on hyaluronan drying and hydration. *Thermochim Acta*, 2011, 523: 245–249
- 27 王以进, 王介麟. 骨科生物力学. 北京: 北京人民军医出版社, 1989

The physical-chemistry properties of poly(vinyl alcohol)/chitosan composite hydrogels

WANG Na, WANG YuanYuan, CHEN XingBo, BAI TongChun*

College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Sciences, Soochow University, Suzhou 215123, China

*Corresponding author (email: tcbai@suda.edu.cn)

Abstract: The physical properties such as the equilibrium water content, the melting enthalpy, the isothermal swelling kinetics and the non-isothermal dehydration kinetics of the composite hydrogels of poly(vinyl alcohol) (PVA) and chitosan (CS) were determined in this work. The influence of the composition and preparation parameters of the hydrogels on these properties was discussed. The results indicate that, PVA/CS composite hydrogel have a proper network structure to support water, and to work as an artificial cartilage material. Combining CS and PVA leads the crystallinity of gel to be weakened, but the interaction between water and gel scaffold to be enhanced. Though the mechanical tensile strength was lowered, but the biocompatibility and the degradation capacity of the gel were optimized. As a class of biomedical functional materials, PVA/CS hydrogel has a great potential application in cartilage scaffold. And as a model system of theoretical research, it promotes the application of thermodynamics in biomedical functional materials.

Keywords: hydrogel, poly(vinyl alcohol), chitosan, swelling equilibrium, thermal dehydration kinetics