

• 研究论文 •

力学强度可调控的双醛微纤化纤维素/聚乙烯醇复合水凝胶的制备与性能研究

马森森¹, 岳英楠¹, 刘捷¹, 邱建华², 万纪强², 汤克勇¹, 张军^{3*}, 郑学晶^{1*}

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450000; 2. 河南中烟工业有限责任公司技术中心, 郑州 450000;
3. 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘要: 本文探讨了可方便调控力学强度的双醛微纤化纤维素/聚乙烯醇(DAMFC/PVA)复合水凝胶。将 DAMFC 与 PVA 溶液混合, 利用 DAMFC 上的醛基与 PVA 大分子链上羟基的缩醛反应制得 DAMFC/PVA 水凝胶, 并用不同盐溶液进行浸泡。缩醛反应使增强体 DAMFC 与基体聚合物 PVA 之间以共价键方式相连接。在受到应力作用时, 应力能高效地从增强体传递到基体, 从而使复合水凝胶的力学强度显著提高。此外, 经过盐溶液浸泡, 盐析作用使 PVA 水凝胶的力学强度进一步提高, 且阴离子种类对力学强度的影响很大。通过调控 DAMFC 的含量、高碘酸钠的氧化时间及盐溶液阴离子的选择, 可在较大范围内调控 PVA 复合水凝胶的力学强度, 以满足不同应用的需求。

关键词: 聚乙烯醇; 双醛微纤化纤维素; 水凝胶; 盐溶液; 力学强度

Preparation and Properties of Dialdehyde Microfibrillated Cellulose/ Poly(vinyl alcohol) Composite Hydrogels with Tunable Mechanical Properties

MA Sen-sen¹, YUE Ying-nan¹, LIU Jie¹, QIU Jian-hua², WAN Ji-qiang², TANG Ke-yong¹,
ZHANG Jun^{3*}, ZHENG Xue-jing^{1*}

(1. School of Materials Science & Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China;
2. Technology Center, China Tobacco Henan Industrial Co., Ltd, Zhengzhou 450000, China;
3. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: In this study, the dialdehyde microfibrillated cellulose/poly(vinyl alcohol) (DAMFC/PVA) composite hydrogels were investigated, with easily controlled mechanical strength. DAMFC/PVA hydrogels were prepared by the acetal reaction occurred between the aldehyde groups on the surface of DAMFC microfibrils and the hydroxyl groups on the PVA macromolecular chains. Then the hydrogels were soaked in various salt solutions. Due to the acetal reaction, the reinforcement DAMFC and the matrix polymer PVA were connected by covalent bonds. Under the stress, the load could be efficiently transferred from the reinforcement to the matrix, so that the mechanical strength of the composite hydrogel was significantly improved. In addition, due to the salting out effect, the mechanical strength of the hydrogels was further improved by soaking in salt solutions. The anion species of the salt had a great influence on the mechanical strength. By regulating the content of DAMFC, the oxidation time of NaIO₄ and the selection of anion in salt solution, the mechanical strength of PVA composite hydrogels can be regulated in a wide range to meet the needs of different applications.

收稿: 2022-12-24; 修回: 2023-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(U2004211), 河南中烟(A202014)

作者简介: 马森森(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为天然高分子材料的结构与性能

* 通讯联系人: 张军, E-mail: jzhang@iccas.ac.cn; 郑学晶, E-mail: x. zheng@zzu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.09.008

Keywords: Poly(vinyl alcohol); Dialdehyde microfibrillated cellulose; Hydrogel; Salt solution; Mechanical strength

纤维素具有优异的生物相容性、生物降解性和良好的力学性能。纤维素具有天然的多级结构,用物理法^[1,2]、化学法^[3,4]和生物法^[5]可以从天然纤维素纤维中分离出纳米级纤维素。与天然纤维素纤维相比,纳米纤维素具有更高的弹性模量和强度、大的比表面积、小尺度效应等特性,而且纳米纤维素表面暴露出丰富的羟基基团,使纤维素易于被改性,可进行特定的化学修饰,赋予纳米纤维素多种性能。例如,用高碘酸钠对纤维素进行氧化,可以选择性地将纤维素大分子链上 C2 和 C3 上的羟基转变为醛基。用 2,2,6,6-四甲氧基哌啉-1-氧化物(TEMPO)对纤维素进行氧化,可以将纤维素 C6 的羟基转变为羧基。纤维素纳米纤维素是优良的增强体,是制备高强度聚合物复合材料的良好选择^[6,7]。

聚乙烯醇(PVA)是一种具有良好生物降解性和生物相容性的水溶性合成聚合物,在多个领域具有广泛的应用潜力^[8~11]。PVA 水凝胶的交联方法可分为物理交联和化学交联。其中,物理交联可通过反复冻融来实现,此法不引入化学交联剂,从而可以制备出不含有毒物质的水凝胶^[12]。化学交联可使用硼酸盐及醛类。可溶性双醛纤维素可以很好地交联 PVA^[13,14],得到 PVA 膜材料或水凝胶。通常,小分子醛类很难完全去除,有毒物质残留限制了其在生物医学领域中的应用^[15],而大分子醛类则被证明是无生物毒性或低生物毒性的^[14,16~18]。盐离子对亲水聚合物具有离子特异性效应,又称 Hofmeister 效应。研究表明,离子特异性效应的产生是由于不同离子对疏水链上亲水官能团周围结晶水的影响,从而增加聚合物链之间的物理相互作用。某些阴离子(如 CO_3^{2-} 、 Ac^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等)使水合水分子发生极化,使聚合物与水合水分子之间的氢键不稳定,导致聚合物脱水盐析。某些阳离子(如 K^+ 、 Li^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)可通过增加主链周围空腔的表面张力来干扰大分子的疏水作用^[19]。作为一种亲水聚合物,PVA 可通过离子浸泡来对其机械性能进行广泛调节。基于 Hofmeister 效应,Zhu 等^[20]报道了一种通过离子调节聚合物链的聚集状态来改变水凝胶的力学性能的方法。他们用盐溶液使 PVA 水凝胶发生盐溶或者盐析,可在较宽的范围内调节 PVA 水凝胶

的力学强度。He 等^[21]发现醋酸钾(KAc)对 PVA 有盐析效应,可促进聚合物链的聚集,提高水凝胶的力学性能,并赋予水凝胶优良的抗冻性能和较高的导电性。此外,所制备的水凝胶具有优异的抗脱水能力,该特性可提高水凝胶的耐久性。

本工作研究了双醛微纤化纤维素/PVA 复合水凝胶的结构与性能。首先以环境友好的物理方法——高压均质法制备了直径为几十纳米至几百纳米、长度达微米级的微纤化纤维素(MFC),使用高碘酸钠对 MFC 进行选择氧化,将 MFC 表面的部分羟基转变为醛基,制备双醛微纤化纤维素(DAMFC)。将 DAMFC 与 PVA 水溶液混合制备 DAMFC/PVA 复合水凝胶,利用 DAMFC 上醛基与 PVA 羟基之间的缩醛反应在复合水凝胶中构建三维网络结构,使 DAMFC 同时起到增强体和宏观交联剂的作用,提高复合水凝胶的力学强度。同时,用不同的离子溶液对复合水凝胶进行浸泡,探究不同离子对水凝胶的力学性能、形貌结构和溶胀性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚乙烯醇(PVA),醇解度 98 mol%,黏度 54.0~66.0 mPa·s,医用级,阿拉丁化学试剂有限公司;微晶纤维素(MCC),药用级,曲阜市天利药用敷料有限公司;其他试剂均为分析纯,包括无水硫酸钠、氢氧化钠、盐酸、高碘酸钠、无水碳酸钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钠、氯化钠、氯化钾、盐酸羟胺。

1.2 实验过程

1.2.1 微纤化纤维素(MFC)的制备

将 40 g NaOH 溶解于 340 mL 去离子水中,配成 NaOH 溶液。将 20 g MCC 加入到 NaOH 溶液中,在 60 °C 下磁力搅拌 2 h,对 MCC 进行碱处理。将碱处理后的 MCC 悬浮液静置,倒掉上清液,用去离子水分散,抽滤。重复上述步骤多次,直至悬浮液 pH 为中性。将抽滤后的 MCC 在 1000 mL 去离子水中分散。使用高压均质机(APV2000, PX FLOW, 德国)对 MCC 悬浮液进行高压均质,在 100 MPa 下均质 30 次,得到牛奶状乳白色的微纤化纤维素(MFC)悬浮液。测定悬浮液固含量,放于 4 °C 冰箱备用。

1.2.2 双醛微纤化纤维素(DAMFC)的制备

分别称取4组250 g的MFC悬浮液放于烧杯中,避光称取 NaIO_4 (MFC: NaIO_4 干重比为1:0.9)。将 NaIO_4 加入到MFC悬浮液中,在45℃下分别避光搅拌4、8、12、16 h,得到双醛微纤化纤维素(DAMFC),所得产物分别命名为4h-DAMFC、8h-DAMFC、12h-DAMFC和16h-DAMFC。产率以获得的产物质量/加入纤维素质量计算^[22],计算得到产率为93%。将DAMFC悬浮液装入透析袋(截留分子量为3500 Da),置于离子水中,透析48 h。透析期间更换6次去离子水,以除去悬浮液中的 NaIO_4 。将透析后的DAMFC悬浮液倒入烧杯中,使用旋转蒸发仪在温度55℃、转速120 r/min的条件下浓缩,测定浓缩后的产物固含量后放入4℃冰箱待用。

用盐酸羟胺-电位滴定法测定DAMFC的醛基浓度^[23]。将3.4745 g盐酸羟胺溶解于200 mL蒸馏水中,制备0.25 mol/L盐酸羟胺溶液。取已测定固含量的DAMFC悬浮液1 g于烧杯中,并加入25 mL 0.25 mol/L的盐酸羟胺溶液,在室温下搅拌2 h。以浓度为0.1 mol/L的NaOH水溶液为滴定剂,采用电位滴定法测定溶液中所释放HCl的量,最后根据消耗NaOH的量来计算醛基的浓度。盐酸羟胺上的氨基易与DAMFC上的醛基发生反应生成肟,同时释放HCl,由此可用NaOH滴定释放出的HCl的量来计算醛基的浓度。溶液pH随NaOH的加入不断升高,记录加入NaOH的体积及对应的pH,当pH=5时停止滴定。以NaOH的体积V为横坐标,pH为纵坐标,绘制pH-V滴定曲线,再对曲线进行一次微分,所得微分曲线的峰值即为滴定终点时所消耗的NaOH的体积V。DAMFC的醛基浓度c可通过式(1)计算:

$$c = \frac{V \times 0.001 \times n_{\text{NaOH}}}{m} \quad (1)$$

其中,V为滴定终点消耗NaOH的体积,mL; n_{NaOH} 为NaOH的摩尔浓度,mol/L; m 为DAMFC的干重,g。

测定4h-DAMFC、8h-DAMFC、12h-DAMFC和16h-DAMFC的醛基含量分别为2.155、5.068、6.198和11.538 mmol/g。

1.2.3 DAMFC/PVA复合水凝胶的制备

称取1.6 g PVA置于50 mL烧杯中,加入20 g 1 mol/L的盐酸,在90℃水浴条件下溶解。溶解

时用保鲜膜密封,减少盐酸和水的挥发。按照8h-DAMFC/PVA干重质量比0.05、0.1、0.15、0.2、0.25,分别称取相应质量的8h-DAMFC悬浮液,待PVA完全溶解后降温至80℃,将8h-DAMFC悬浮液缓慢逐滴加入到PVA溶液中。补加一定质量的去离子水,控制体系总质量为40 g。按照DAMFC/PVA干重质量比0.15,分别称取相应质量的氧化时间为4、8、12、16 h的DAMFC,待PVA完全溶解并降温至80℃后,将DAMFC悬浮液缓慢加入到PVA溶液中,控制体系总质量为40 g。将混合物在磁力搅拌下反应30 min,然后将混合物倒入十二孔板中,置于-20℃冰箱中冷冻12 h。在冷冻条件下,将水凝胶分别在1 mol/L NaCl溶液、1 mol/L Na_2CO_3 溶液或1 mol/L Na_2SO_4 溶液中浸泡24 h。以在去离子水中浸泡的复合水凝胶作为对照组。

1.2.4 傅里叶红外光谱(FTIR)测定

将PVA、DAMFC和复合水凝胶试样在-20℃冰箱中预冻后冷冻干燥(GT2-Type-8, LYOTEC, 德国)。将冻干的样品剪成粉末状,与干燥的KBr按质量比1:100充分研磨,混合均匀后压片,使用红外分析仪(Nicolet iS5, 美国)对其进行表征。扫描范围300~4000 cm^{-1} ,分辨率4 cm^{-1} 。

1.2.5 X射线衍射(XRD)表征

将经离子浸泡后的复合水凝胶放入1000 mL去离子水中浸泡,每12 h换一次水,浸泡3天,直至完全除去复合水凝胶中的盐离子。将洗去盐离子的复合水凝胶、PVA、DAMFC在-20℃冰箱中预冻后进行冷冻干燥。将冻干样品在小试管中剪成粉末状,用X射线衍射分析仪(D8 ADVANCE, 美国)对PVA、复合水凝胶和DAMFC样品进行XRD表征,测试前先稳定100 s,扫描范围 2θ 为5°~45°,扫描速度5(°)/min。

1.2.6 力学性能

进行力学测试的水凝胶为直径21 mm、高25 mm的圆柱状样品。将对照组和浸泡在不同盐溶液中的复合水凝胶取出,用滤纸吸去表面水分。用物性分析仪(TA. HD Plus, Stable Micro Systems, 英国)对水凝胶进行压缩实验,压缩速率为1 mm/s,压至85%应变处停止。每组试样结果取5组试验平均值,以减少误差。

1.2.7 形貌表征

将水凝胶样品在液氮中预冻后冷冻干燥。冻

干的复合水凝胶用液氮浸泡并脆断,粘到样品台上,喷金后,用扫描电子显微镜 (Sigma 300, ZEISS, 德国) 观察水凝胶断面形貌。

1.2.8 溶胀性能

将水凝胶冻干,用分析天平称量其干重。将其浸泡于 37 ℃ 的 PBS 溶液 (pH=7.4) 中,在溶胀的不同时刻取出样品,用滤纸快速吸去表面的溶液,并称量其质量,直至水凝胶涨破或质量不再增加。溶胀度由式(1)计算:

$$SR\% = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,SR 是溶胀度(%), W_t 是 t 时刻溶胀的水凝胶样品的质量(g), W_0 是水凝胶冻干样品的质量(g)。每种试样重复测试三次,以减少实验误差。

2 结果与讨论

2.1 DAMFC 的形貌表征

天然纤维素具有多级结构。一根纤维是由若干根微纤维组成,微纤维由更细小的原纤维组成,原纤维由若干根纤维素大分子链平行排列而成。采用高压均质,强烈的机械作用能使纤维素微纤维彼此分离,从而获得直径从几十纳米到几百纳米、长径比很大的纤维素微纤维(MFC)。经高碘酸钠氧化后获得的双醛微纤化纤维素(DAMFC),仍然具有良好的微纤维结构。MFC 和 DAMFC 的形貌如图 1 所示。

2.2 DAMFC/PVA 复合水凝胶形成机理

在 80 ℃、酸性条件下,DAMFC 表面的醛基可以与 PVA 大分子链上的羟基反应,形成稳定的六圆环缩醛结构(图 2)。化学交联作用使得 DAMFC 作为骨架,连接不同 PVA 分子链,形成三维网络结构,从而形成水凝胶。

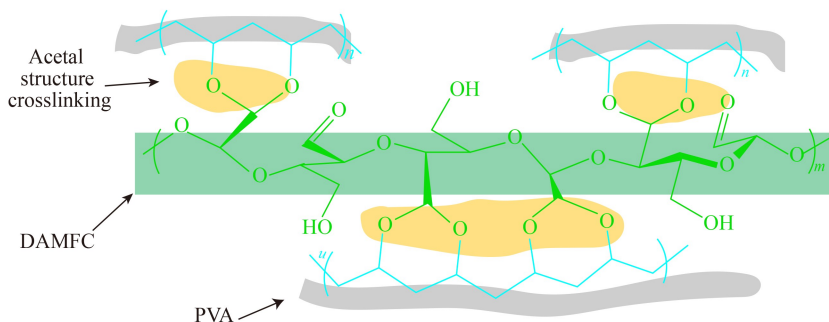


图 2 DAMFC/PVA 复合水凝胶形成机理图

Figure 2 Mechanism diagram of DAMFC/PVA composite hydrogel

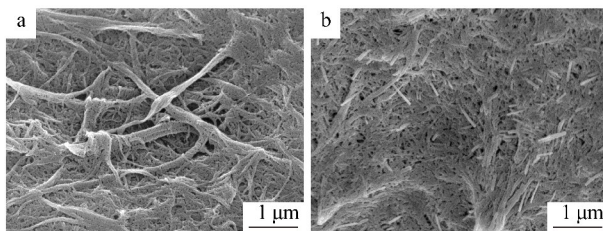


图 1 MFC (a)和 DAMFC (b)的 SEM 形貌

Figure 1 SEM images of MFC (a) and DAMFC (b)

2.3 FTIR 分析

图 3 为 PVA、8h-DAMFC、8h-DAMFC/PVA 的 FTIR 表征结果。8h-DAMFC 的 FTIR 图谱显示,3350 和 2800 cm^{-1} 左右的吸收峰分别是 O—H 和 C—H 的拉伸振动^[24]。1113 和 1161 cm^{-1} 处的吸收峰分别是 C—O 和 C—C 的吸收峰。在 1730 cm^{-1} 为 C=O 的吸收峰,为 DAMFC 中醛基的吸收峰^[25]。在 PVA 的红外光谱中,由于高亲水性的 PVA 会吸附一部分水,因而在 1648 cm^{-1} 处出现水的吸收峰^[26]。由于 PVA 含有不完全水解酯基,在 1711、1569 和 1143 cm^{-1} 处存在吸收峰,这是醋酸乙烯酯的 C—O 伸缩振动峰,由醋酸乙烯酯不完全水解保留下来^[27]。在 PVA 和 DAMFC 反应过程中,由于酸的存在,PVA 中的酯基发生水解,因此 1711 和 1569 cm^{-1} 处的吸收峰消失。在 8h-DAMFC/PVA 复合水凝胶的 FTIR 图谱中观察到 1085~1150 cm^{-1} 处的 C—O—C 的吸收峰,这是 PVA 的羟基和 DAMFC 醛基之间发生缩醛反应,生成了 C—O—C 结构的缘故^[28]。综上,高碘酸钠对 MFC 进行选择性氧化,将 MFC 表面的部分羟基转变为了醛基,成功制备了 DAMFC。在复合水凝胶中,DAMFC 表面的醛基与 PVA 分子链中的羟基发生了缩醛或半缩醛反应,使 DAMFC 纳米微纤维以共价键方式与 PVA 基体相连接。

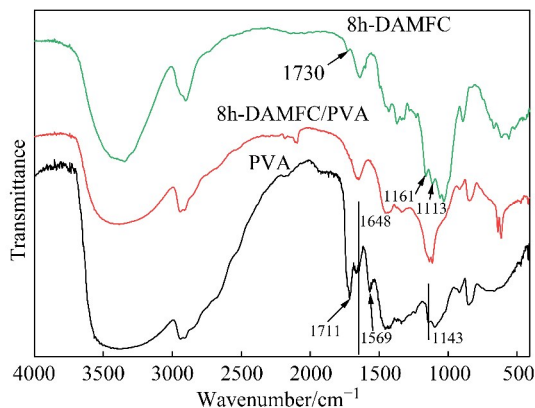


图3 PVA、8h-DAMFC、8h-DAMFC/PVA复合水凝胶的FTIR光谱

Figure 3 FTIR spectra of PVA, 8h-DAMFC and 8h-DAMFC/PVA composite hydrogels

2.4 XRD 分析

图4为分别用去离子水、1mol/L NaCl溶液、1mol/L Na₂CO₃溶液和1mol/L Na₂SO₄溶液浸泡的8h-DAMFC/PVA复合水凝胶的XRD图。2 θ =22.6°处的峰归属于单斜纤维素的(200)晶面^[29]。2 θ =19.5°附近出现尖峰对应于PVA的(101)晶面^[30]。DAMFC与PVA的交联,对二者的结晶性能未见明显影响。由于阴离子能够与聚合物表面的结合水相互作用,脱去聚合物链表面的结合水,增加聚合物链与链之间的相互作用,因此盐对PVA基水凝胶会产生络合作用和盐析作用^[20]。由图3可知,去离子水浸泡的8h-DAMFC/gel-H₂O的PVA的特征峰(2 θ =19.5°)峰强最低。

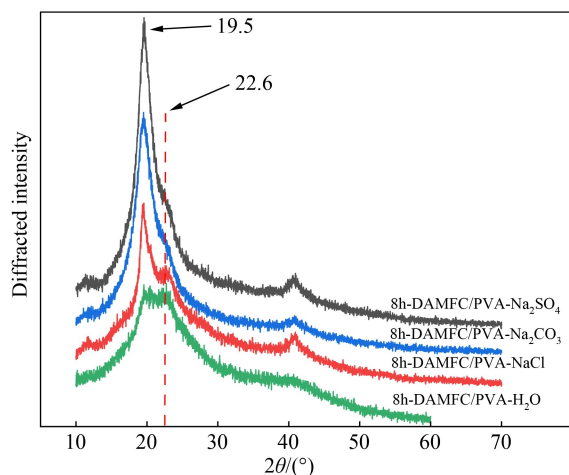


图4 经不同盐溶液浸泡的DAMFC/PVA复合水凝胶的XRD谱图

Figure 4 XRD patterns of salt-soaked DAMFC/PVA composite hydrogels

随着Cl⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻离子的引入,PVA的结晶性能增强,且特征峰的峰强与Hofmeister盐析效应对应,即Cl⁻<CO₃²⁻<SO₄²⁻。此外,对于PVA的盐析作用,Hofmeister效应表明,在各种离子中,相比于CO₃²⁻、Ac⁻和Cl⁻,SO₄²⁻表现出更大的盐析效应^[20]。可以认为,SO₄²⁻极化了水合水分子,从而破坏了PVA和水合水分子之间的氢键,因此SO₄²⁻促进了PVA结晶域交联位点的形成。

2.5 力学性能分析

图5是PVA和8h-DAMFC/PVA复合水凝胶经不同离子溶液浸泡后的压缩性能。其中,在水中浸泡是作为在盐溶液中浸泡的对比。结果表明,未加入DAMFC时,PVA水溶液在-20℃下冷冻并在去离子水中浸泡后不能形成水凝胶。加入DAMFC后,由于DAMFC微纤维表面的醛基与PVA大分子链上的羟基之间形成了缩醛与半缩醛结构,从而在复合体系中形成三维网络结构,在-20℃冷冻后能够形成水凝胶,经去离子水浸泡后其压缩应力为0.166 MPa。在经过NaCl溶液、Na₂CO₃溶液或Na₂SO₄溶液浸泡后,复合水凝胶的压缩性能得到进一步提升。压缩强度的增加幅度与离子诱导PVA结晶的能力相对应,即Cl⁻<CO₃²⁻<SO₄²⁻。其中,经Na₂SO₄溶液浸泡后的8h-DAMFC/PVA复合水凝胶的压缩应力达到5.819 MPa,分别是浸泡去离子水的35倍、浸泡NaCl溶液的15倍和浸泡Na₂CO₃溶液的5倍,力学强度增幅十分显著。对于不同盐溶液浸泡后的复合水凝胶,DAMFC/PVA复合水凝胶的压缩应力均大于对应的纯PVA水凝胶。例如,经Na₂SO₄浸泡的8h-DAMFC/PVA复合水凝胶的压缩应力是经Na₂SO₄浸泡的纯PVA水凝胶的2倍;经过Na₂CO₃和NaCl溶液的浸泡,8h-DAMFC/PVA复合水凝胶的压缩应力分别是对应纯PVA水凝胶的1.3倍和5倍。说明DAMFC作为宏观交联剂可在复合水凝胶中构建三维网络结构,DAMFC作为复合水凝胶网络的骨架,有效地承担载荷。而DAMFC的醛基与PVA羟基之间的半缩醛与缩醛反应使DAMFC纳米微纤维与PVA大分子链以共价键相连接。在受到应力作用时,应力能有效地从PVA基体传递到DAMFC增强体,因此DAMFC微纤维能有效地发挥增强体的作用,使复合水凝胶的力学强度显著提高。

图6是不同DAMFC含量的8h-DAMFC/

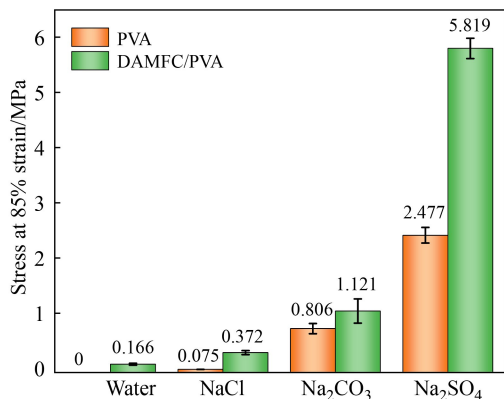


图 5 PVA 与 8h-DAMFC/PVA 在水、NaCl 溶液、Na₂CO₃ 溶液、Na₂SO₄ 溶液中浸泡后的压缩性能图

Figure 5 Compression performance of PVA and 8h-DAMFC/PVA after soaking in water, NaCl, Na₂CO₃, and Na₂SO₄ solutions

PVA 复合水凝胶经 Na₂SO₄ 浸泡后的压缩性能图。由图可知,复合水凝胶的压缩强度随着 DAMFC 含量的增加呈现先升高后降低的趋势。当 DAMFC 含量为 5 wt% 时,复合水凝胶的压缩强度为 1.672 MPa,相比于 PVA-Na₂SO₄ 的 2.477 MPa (数据见图 5) 强度有所下降,可能是由于少量 DAMFC 的加入,与 PVA 的交联反应程度较低,不足以在体系中构建良好的网络结构,却因 DAMFC 成为应力集中点而使复合水凝胶强度降低。DAMFC 含量为 15 wt% 时,复合水凝胶的压缩强度达到了 5.819 MPa,是浸泡 Na₂SO₄ 溶液的纯 PVA 水凝胶的 2 倍,此时,一方面 DAMFC 与 PVA 分子链之间由于化学交联形成了致密网络,另一方面 SO₄²⁻ 促进了 PVA 分子链的结晶^[19],化学交联与 SO₄²⁻ 的协同作用,提高了 PVA 的力学性能。然而,当 DAMFC 的含量继续增加时,复合水凝胶的压缩应力开始下降。这可能是由于过量的 DAMFC 会造成微纤维在聚合物基体中难以分散均匀,在复合水凝胶内部易于形成团聚,造成应力集中,导致力学强度降低。而且,聚集的 DAMFC 难以与 PVA 进行充分、有效的交联,从而降低了复合水凝胶的力学性能。

图 7 是用氧化不同时间获得的 DAMFC 制备的 DAMFC/PVA 复合水凝胶经 Na₂SO₄ 浸泡后的压缩性能图。由图可知,水凝胶的压缩强度随着复合的 DAMFC 氧化时间的增加呈现先升高后降低的趋势。4h-DAMFC/PVA 复合水凝胶压缩强度为 3.376 MPa,8h-DAMFC/PVA 复合的水

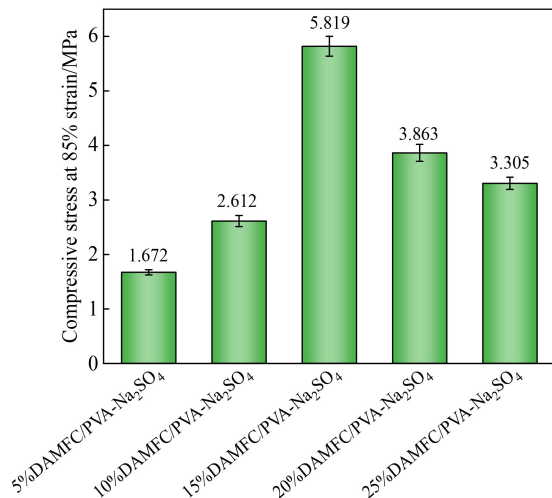


图 6 不同 DAMFC 含量的 8h-DAMFC/PVA 复合水凝胶经 Na₂SO₄ 浸泡后的压缩性能

Figure 6 Compression properties of Na₂SO₄-soaked 8h-DAMFC/PVA composite hydrogels with different DAMFC contents

凝胶压缩强度达到 5.819 MPa。这是由于 DAMFC 的氧化程度随着氧化时间的增加而增加,醛基含量增加,与 PVA 之间形成了更多的化学交联。然而,随着氧化时间进一步延长,DAMFC/PVA 复合水凝胶压缩强度逐步降低,16h-DAMFC 复合的水凝胶压缩强度下降至 2.935 MPa。原因在于,NaIO₄ 对纤维素进行氧化的同时会使得纤维素大分子链发生断裂,从而使 DAMFC 纤维变短,增强效果变差。

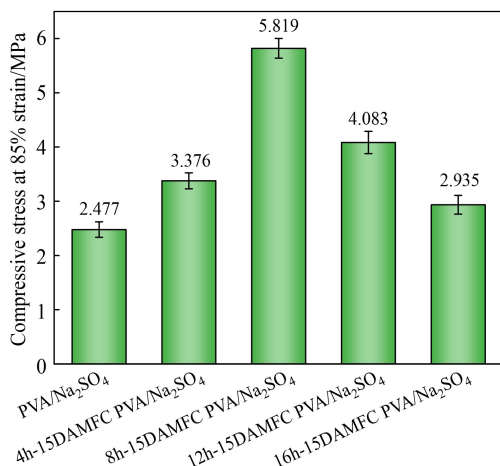


图 7 用氧化不同时间获得 DAMFC 制备的复合水凝胶经 Na₂SO₄ 浸泡后的压缩性能

Figure 7 Compression properties of Na₂SO₄-soaked 8h-DAMFC/PVA composite hydrogels containing DAMFC with different oxidation time

以上结果表明,DAMFC 的加入及盐溶液的浸泡均可显著提高 PVA 水凝胶的力学强度。DAMFC 的含量和制备 DAMFC 时高碘酸钠的氧化时间会显著影响所得 DAMFC/PVA 复合水凝胶的压缩性能。另一方面,盐溶液浸泡时,阴离子的种类对复合水凝胶的力学强度影响极大,在所研究的样品中,DAMFC/PVA-离子浸泡水凝胶在 85% 应变时的应力可在 0.372~5.819 MPa 之间变化。这表明,通过调控 DAMFC 的含量、高碘酸钠的氧化时间及盐溶液阴离子的选择,可在较大范围内调控 PVA 复合水凝胶的力学强度,以满足不同应用的需求。

2.6 复合水凝胶形貌分析

图 8 是 8h-DAMFC/PVA 复合水凝胶经去离

子水和 NaCl、Na₂CO₃ 和 Na₂SO₄ 溶液中浸泡后的,洗去水凝胶中的盐离子后冻干得到的水凝胶断面 SEM 图。由图可知,经过 H₂O 和 NaCl 溶液浸泡的复合水凝胶内部呈现树枝状孔洞结构。相比于 H₂O 浸泡,经过盐溶液浸泡的复合水凝胶的孔洞小而致密,这可能是盐溶液中阴离子对 PVA 的结晶诱导作用导致的,水凝胶内部结合水的析出与 PVA 分子链的结晶导致了蜂窝状形貌的形成。从图 8 可见,复合水凝胶中的孔洞大小依次为 H₂O>Cl⁻>CO₃²⁻>SO₄²⁻,此结果与 XRD 表征和力学性能表征相对应,说明 SO₄²⁻ 具有更强的结晶诱导作用,经过 Na₂SO₄ 浸泡后的复合水凝胶具有更致密的孔洞结构和更好的力学性能。

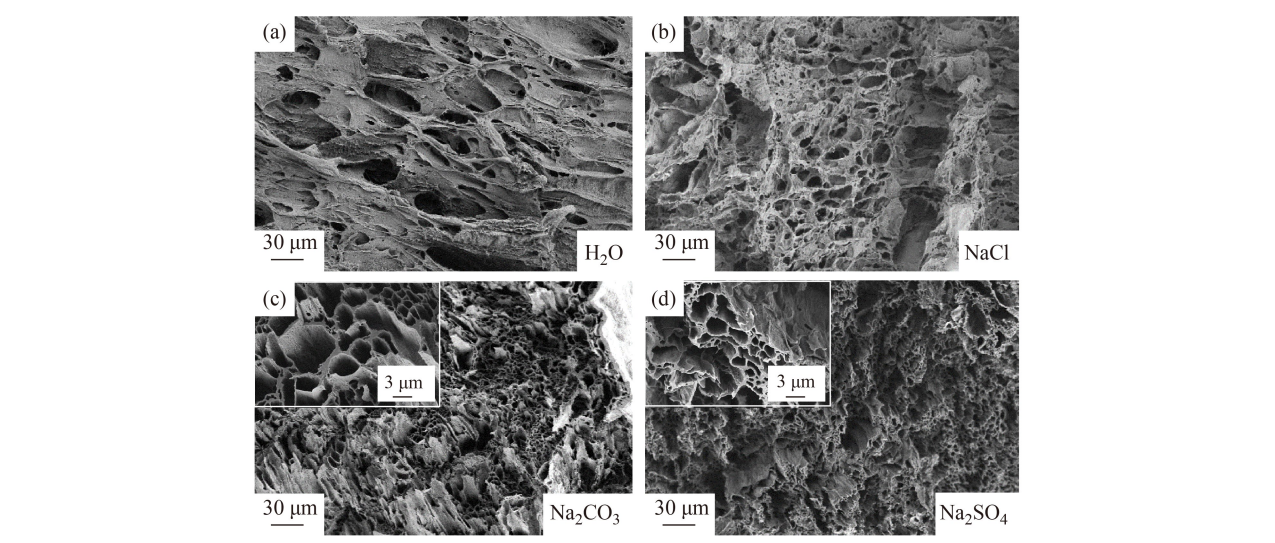


图 8 (a) 8h-DAMFC/PVA-H₂O, (b) 8h-DAMFC/PVA-NaCl, (c) 8h-DAMFC/PVA-Na₂CO₃, (d) 8h-DAMFC/PVA-Na₂SO₄ 复合水凝胶的 SEM 断面形貌

Figure 8 SEM cross-sectional images of (a) 8h-DAMFC/PVA-H₂O, (b) 8h-DAMFC/PVA-NaCl, (c) 8h-DAMFC/PVA-Na₂CO₃, (d) 8h-DAMFC/PVA-Na₂SO₄ composite hydrogels

2.7 复合水凝胶溶胀性能分析

水凝胶通常需要具有一定的吸水能力,且在吸水后维持自身形态,保持良好机械性能。图 9 为所研究的冻干水凝胶的溶胀曲线图。冻干的纯 PVA 水凝胶的平衡溶胀率为 150%。8h-DAMFC/PVA 几乎不溶胀,原因可能在于,DAMFC 与 PVA 的化学交联限制了复合水凝胶的吸水溶胀,而且由于 8h-DAMFC/PVA 水凝胶中的孔洞较大,在冻干过程中较大的孔出现塌缩,导致其在 PBS 溶液中几乎不溶胀。经过离子浸泡的复合水凝胶,平衡溶胀率比纯 PVA 水凝胶大,这是由于水凝胶内部的盐离子残留造成了渗透压的差异,导致水凝胶吸水发生不同程度的溶胀^[31]。对于

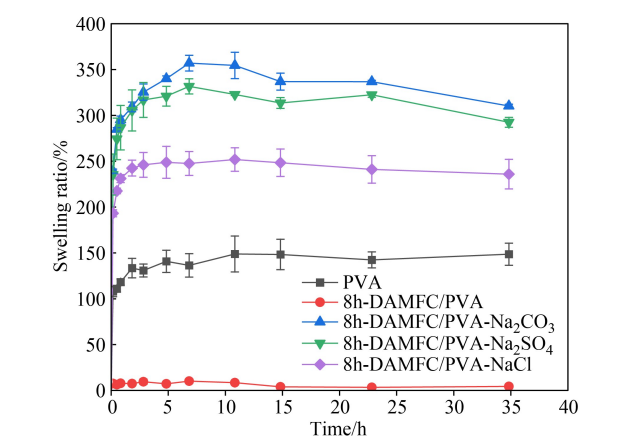


图 9 PVA 及复合水凝胶的的溶胀行为

Figure 9 Swelling performance of PVA and composite hydrogels

不同盐溶液浸泡的水凝胶,其平衡溶胀率呈现 $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 的趋势,这是由于 PBS 溶液中低浓度的 K^+ 离子的存在导致复合水凝胶发生盐溶效应,盐离子诱导的聚合物与聚合物之间的可逆物理相互作用发生解离,使溶胀率增加^[20]。

3 结论

本文利用缩醛化反应和盐溶液浸泡,获得了可方便调控力学强度的双醛微纤化纤维素/聚乙烯醇(DAMFC/PVA)复合水凝胶。纯 PVA 水溶液在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下冷冻并在去离子水中浸泡后不能形成水凝胶。加入 DAMFC 后,DAMFC 的醛基与 PVA 的羟基之间的缩醛化反应在复合体系中形成交联网络结构,使 DAMFC/PVA 形成水凝胶。DAMFC 在复合水凝胶中起到骨架和宏观交联剂的作用,显著改善了水凝胶的力学性能。由于盐析作用,复合水凝胶经过盐溶液浸泡后力学强度得到进一步提高。通过调控 DAMFC 的含量、高碘酸钠的氧化时间及盐溶液阴离子的选择,可在较大范围内调控 PVA 复合水凝胶的力学强度,以满足不同应用的需求。其中, NaIO_4 的氧化时间 8 h、DAMFC 含量 15 wt%、经过 1 mol/L Na_2SO_4 浸泡的复合水凝胶的压缩应力可达 5.819 MPa。复合水凝胶呈现多孔结构,且孔洞大小受盐溶液阴离子种类的影响。离子浸泡的复合水凝胶,平衡溶胀率呈现 $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 的趋势。

参考文献:

- [1] Liu, Q. X.; Liu, J.; Qin, S. F.; Pei, Y.; Zheng, X. J.; Tang, K. Y. High mechanical strength gelatin composite hydrogels reinforced by cellulose nanofibrils with unique beads-on-a-string morphology. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2020**, 164, 1776-1784.
- [2] Henriksson, M.; Henriksson, G.; Berglund, L. A.; Lindström, T. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *Eur. Polym. J.*, **2007**, 43(8), 3434-3441.
- [3] Priyanga, A.; Atmaja, L.; Santoso, M.; Jaafar, J.; Ilbeygi, H. Utilization of mesoporous phosphotungstic acid in nanocellulose membranes for direct methanol fuel cells. *RSC Adv.*, **2022**, 12(23), 14411-14421.
- [4] Yu, X. S.; Jiang, Y.; Wu, Q. T.; Wei, Z. B.; Lin, X. K.; Chen, Y. M. Preparation and characterization of cellulose nanocrystal extraction from pennisetum hydridum fertilized by municipal sewage sludge via sulfuric acid hydrolysis. *Front. Energy Res.*, **2021**, 9, 774783.
- [5] Alonso-Lerma, B.; Barandiaran, L.; Ugarte, L.; Larraza, I.; Reifs, A.; Olmos-Juste, R.; Barruetabeña, N.; Amenabar, I.; Hillenbrand, R.; Eceiza, A.; Perez-Jimenez, R. High performance crystalline nanocellulose using an ancestral endoglucanase. *Commun. Mater.*, **2020**, 1(1), 1-10.
- [6] Heidarian, P.; Kaynak, A.; Paulino, M.; Zolfagharian, A.; Varley, R. J.; Kouzani, A. Z. Dynamic nanocellulose hydrogels: recent advancements and future outlook. *Carbohydr. Polym.*, **2021**, 270, 118357.
- [7] Nasir, M.; Hashim, R.; Sulaiman, O.; Asim, M. *Nanocellulose. Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites*. Amsterdam: Elsevier, **2017**, 261-276.
- [8] Jiang, S.; Liu, S.; Feng, W. H. PVA hydrogel properties for biomedical application. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **2011**, 4(7), 1228-1233.
- [9] Liu, D. S.; Cao, Y. F.; Jiang, P.; Wang, Y. X.; Lu, Y. Z.; Ji, Z. Y.; Wang, X. L.; Liu, W. M. Tough, transparent, and slippery PVA hydrogel led by syneresis. *Small*, **2023**, 2206819.
- [10] Farid, E.; Kamoun, E. A.; Taha, T. H.; El-Dissouky, A.; Khalil, T. E. PVA/CMC/attapulgite clay composite hydrogel membranes for biomedical applications: factors affecting hydrogel membranes crosslinking and bio-evaluation tests. *J. Polym. Environ.*, **2022**, 30(11), 4675-4689.
- [11] Sahoo, S. D.; Ravikumar, A.; Prasad, E. PVA-polystyrene-based polymer films with water-induced shape-memory effect. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2022**, 61(17), 5797-5806.
- [12] Liu, Y. R.; Geever, L. M.; Kennedy, J. E.; Higginbotham, C. L.; Cahill, P. A.; McGuinness, G. B. Thermal behavior and mechanical properties of physically crosslinked PVA/Gelatin hydrogels. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **2010**, 3(2), 203-209.
- [13] Muchová, M.; Münster, L.; Capáková, Z.; Mikulcová, V.; Kuritka, I.; Vicha, J. Design of dialdehyde cellulose crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels for transdermal drug delivery and wound

- dressings. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, **2020**, 116, 111242.
- [14] Münster, L.; Capáková, Z.; Fišera, M.; Kurička, I.; Vicha, J. Biocompatible dialdehyde cellulose/poly(vinyl alcohol) hydrogels with tunable properties. *Carbohydr. Polym.*, **2019**, 218, 333-342.
- [15] Ahmed Laskar, A.; Younus, H. Aldehyde toxicity and metabolism: the role of aldehyde dehydrogenases in detoxification, drug resistance and carcinogenesis. *Drug Metab. Rev.*, **2019**, 51(1), 42-64.
- [16] Lyu, Y. B.; Ren, H.; Yu, M. C.; Li, X. Y.; Li, D. F.; Mu, C. D. Using oxidized amylose as carrier of linalool for the development of antibacterial wound dressing. *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 174, 1095-1105.
- [17] Rousseau, C. F.; Gagnieu, C. H. *In vitro* cytocompatibility of porcine type I atelocollagen crosslinked by oxidized glycogen. *Biomaterials*, **2002**, 23(6), 1503-1510.
- [18] Zhang, L. R.; Liu, J.; Zheng, X. J.; Zhang, A. L.; Zhang, X. L.; Tang, K. Y. Pullulan dialdehyde crosslinked gelatin hydrogels with high strength for biomedical applications. *Carbohydr. Polym.*, **2019**, 216, 45-53.
- [19] Zhang, Y. J.; Furry, S.; Bergbreiter, D. E.; Cremer, P. S. Specific ion effects on the water solubility of macromolecules: PNIPAM and the hofmeister series. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(41), 14505-14510.
- [20] Wu, S. W.; Hua, M. T.; Alsaid, Y.; Du, Y. J.; Ma, Y. F.; Zhao, Y. S.; Lo, C. Y.; Wang, C. R.; Wu, D.; Yao, B. W.; Strzalka, J.; Zhou, H.; Zhu, X. Y.; He, X. M. Poly(vinyl alcohol) hydrogels with broad-range tunable mechanical properties *via* the hofmeister effect. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(11), 2007829.
- [21] Wu, S. W.; Wang, T. W.; Du, Y. J.; Yao, B. W.; Duan, S. D.; Yan, Y. C.; Hua, M. T.; Alsaid, Y.; Zhu, X. Y.; He, X. M. Tough, anti-freezing and conductive ionic hydrogels. *NPG Asia Mater.*, **2022**, 14(1), 1-8.
- [22] 张金明, 许如梦, 张军. 高醛基含量的双醛纤维素及其制备方法和应用. CN111718427A, 2019-03-20.
- [23] 王琴梅, 廖燕红, 滕伟, 廖志群, 何圣清, 许嘉琪, 叶惠兰. 盐酸羟胺-电位滴定法测定氧化海藻酸钠上的醛基浓度. 分析试验室, **2008**, 27(S1), 83-86.
- [24] Andrade, G. I.; Barbosa-Stancioli, E. F.; Piscitelli Mansur, A. A.; Vasconcelos, W. L.; Mansur, H. S. Small-angle X-ray scattering and FTIR characterization of nanostructured poly(vinyl alcohol)/silicate hybrids for immunoassay applications. *J. Mater. Sci.*, **2008**, 43(2), 450-463.
- [25] 洪铮铮, 田秀枝, 蒋学, 王鸿博, 高卫东. 二醛纳米纤维素交联聚乙烯醇膜的制备及性能. 材料科学与工程学报, **2019**, 37(4), 578-582.
- [26] Zhu, L. X.; Liu, Y.; Jiang, Z. M.; Sakai, E.; Qiu, J. H.; Zhu, P. Highly temperature resistant cellulose nanofiber/polyvinyl alcohol hydrogel using aldehyde cellulose nanofiber as cross-linker. *Cellulose*, **2019**, 26(9), 5291-5303.
- [27] Fathi, E.; Atyabi, N.; Imani, M.; Alinejad, Z. Physically crosslinked polyvinyl alcohol-dextran blend xerogels: morphology and thermal behavior. *Carbohydr. Polym.*, **2011**, 84(1), 145-152.
- [28] Kim, S. J.; Park, S. J.; Kim, S. I. Swelling behavior of interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) and chitosan. *React. Funct. Polym.*, **2003**, 55(1), 53-59.
- [29] Wei, D. D.; Liu, Q. X.; Liu, Z. D.; Liu, J.; Zheng, X. J.; Pei, Y.; Tang, K. Y. Modified nano microfibrillated cellulose/carboxymethyl chitosan composite hydrogel with giant network structure and quick gelation formability. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2019**, 135, 561-568.
- [30] Dong, C. H.; Yuan, X. Y.; He, M. Y.; Yao, K. D. Preparation of PVA/PEI ultra-fine fibers and their composite membrane with PLA by electrospinning. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **2006**, 17(6), 631-643.
- [31] He, Q. Y.; Huang, D.; Yang, J. M.; Huang, Y.; Wang, S. Y. Dual cross-link networks to preserve physical interactions induced by soaking methods: developing a strong and biocompatible protein-based hydrogel. *ACS Appl. Bio Mater.*, **2019**, 2(8), 3352-3361.