

# 聚乙烯醇-海藻酸钙制备的研究及优化\*

王孝华

(重庆交通大学理学院, 重庆 400074)

**摘要** 本实验首先以含水率为指标, 探讨了戊二醛用量、聚乙烯醇与海藻酸钠的质量比、CaCl<sub>2</sub> 浓度、戊二醛与聚乙烯醇的反应时间等因素对聚乙烯醇-海藻酸钙复合材料的影响, 结果表明, 当戊二醛的含量为 0.85%、聚乙烯醇在材料中比例增大到 8 : 1 左右、CaCl<sub>2</sub> 溶液质量分数达 2%、戊二醛与聚乙烯醇的反应时间为 1.5h 时, 复合材料的含水率最高。然后通过正交实验设计, 对聚乙烯醇-海藻酸钙聚合物制备的条件进行优化, 找出最佳的制备条件: (戊二醛)为 0.85%、 $m(\text{PVA}) : m(\text{NaAlg})$ 为 8 : 1、(CaCl<sub>2</sub>)为 2.0%。

**关键词** 聚乙烯醇-海藻酸钙 制备 优化 最佳条件

**中图分类号** : O647.33

**文献标识码** : A

## Research and Option in the Preparation of PVA-alginate-Ca

WANG Xiaohua

(School of Science, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074)

**Abstract** Based on water content, the influence of different glutaraldehyde contents, different ratios of  $m(\text{PVA}) : m(\text{NaAlg})$ , different CaCl<sub>2</sub> contents and different reaction times between glutaraldehyde and PVA on PVA-alginate-Ca was studied. The results show that the water content is the highest when glutaraldehyde content being 0.85%, the ratio of  $m(\text{PVA}) : m(\text{NaAlg})$  being 8 : 1, CaCl<sub>2</sub> concentration being 2% and the reaction time being 1.5h. The preparation condition of PVA-alginate-Ca was optimized by experiment. The optimum preparation conditions were selected, the glutaraldehyde concentration 0.85%, the ratio between PVA and NaAlg being 8 : 1 and CaCl<sub>2</sub> concentration 2.0%.

**Key words** PVA-alginate-Ca, preparation, option, optimum conditions

## 0 引言

海藻酸钠的分子链上含有大量的羟基和羧基, 用氯化钙溶液 (CaCl<sub>2</sub>) 作为交联剂, 可形成交联的海藻酸钙聚合物, 含水率高, 具有好的良好的生物降解性和生物相容性, 可用于食品加工、制药。聚乙烯醇 (PVA) 无毒性, 其分子链上含有大量羟基, 分子链间形成氢键, 具有较高机械强度和韧性, 是一种理想的生物材料, 被广泛用作药物缓释基质、接触镜材料, 改性后可用作抗凝血材料。在以往的研究中, 两种材料通常是单独使用, 未能将它们的优点结合起来, 在材料的弹性和含水率等性能方面不理想。为了使聚乙烯醇的高强度和海藻酸钙的高含水率结合起来, 制备出具有弹性好、柔韧性大和含水率高的聚乙烯醇-海藻酸钙复合材料<sup>[1-6]</sup>。因此本次实验就对聚乙烯醇-海藻酸钙的制备进行了研究和优化。

## 1 实验

### 1.1 仪器与材料

CS-112 型恒温箱、马头牌托盘天平、表面皿、磁力加热搅拌器 (78-1 型) 天平牌湿度计、测力计 (J00701 型)。

海藻酸钠 (NaAlg) 戊二醛 (分析纯) 聚乙烯醇 (PVA, 0588) 氯化钙 (分析纯)。

### 1.2 实验操作步骤

(1) 聚乙烯醇-海藻酸钙聚合物的制备 将一定量聚乙烯醇 (PVA) 溶液加入 100mL 烧杯中, 在磁力加热搅拌器搅

拌下滴加戊二醛溶液, 用盐酸调节 pH=6.5, 在室温下反应 0.5h (溶液粘度增大, 戊二醛与聚乙烯醇发生交联反应), 滴加一定量的海藻酸钠 (NaAlg) 溶液, 继续搅拌 0.5h, 除去气泡, 倒入表面皿中, 置于 35 烘箱中烘干成膜, 取出; 加入 100mL 质量分数为 2% CaCl<sub>2</sub> 溶液, 浸泡 4h, 膜材料由透明转变为乳白色, Ca<sup>2+</sup>与海藻酸钠发生交联反应生成海藻酸钙; 反应后的膜材料用自来水冲洗 3 次, 再用蒸馏水冲洗 3 次, 放入烘箱中烘干。取出测其含水率。

(2) 以含水率为指标, 探讨了戊二醛用量、聚乙烯醇与海藻酸钠的质量比、CaCl<sub>2</sub> 浓度、戊二醛与聚乙烯醇的反应时间对复合材料的含水率的影响, 并通过正交实验设计, 对聚乙烯醇-海藻酸钙聚合物制备的条件进行优化, 找出最佳的制备条件。

### 1.3 分析检测方法

(1) 含水率的测定: 将聚乙烯醇-海藻酸钙膜材料在蒸馏水中浸泡 24h, 使其含水达到平衡, 从膜上均匀剪取 1cm × 1cm 样品, 用滤纸轻轻吸干表面水份, 称重为  $G'$ 。将称重后的样品置于 103 烘箱中烘干至恒重, 称重为  $G$ 。其含水率计算为:

$$\text{材料含水率} = \frac{G' - G}{G'} \times 100\%$$

(2) 拉伸强度和扯断伸长率测定: 在湿度为 60%, 温度为 23 , 拉伸速度为 100nm/min 的条件下, 用电子拉力测试机测定材料的拉伸强度和扯断伸长率<sup>[7,8]</sup>。

\* 重庆交通大学校内青年基金课题(2006-012)

王孝华: 男, 1978 年生, 讲师, 硕士, 研究方向: 高分子材料 Tel: 023-62652389 E-mail: wxhcqu@126.com

## 2 结果与讨论

### 2.1 戊二醛用量对复合材料含水率的影响

由图1可见,戊二醛作为聚乙烯醇的交联剂,开始时含水率随戊二醛用量增加而增大,由于戊二醛用量增加,聚合物交联网状结构形成网孔,使水分子易进入聚合物中,当戊二醛在反应液中的含量为0.85%左右时,含水率达最大69.8%;当戊二醛在反应液中的含量过大时,聚合物交联度过大,网孔过小,水分子不易进入聚合物中,引起材料含水率下降。

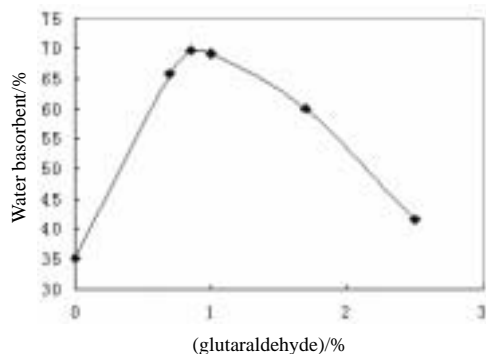


图1 戊二醛用量对复合材料吸水率的影响

Fig.1 Effect of glutaraldehyde content on water absorbent

### 2.2 聚乙烯醇与海藻酸钠的质量比对复合材料含水率的影响

由图2可见,开始时随着聚乙烯醇在材料中的比例增大,含水率略呈上升趋势,当聚乙烯醇在材料中的比例增大到8:1左右时,含水率最大达78.2%;当海藻酸钠的用量大大超过聚乙烯醇时,海藻酸钠与交联剂CaCl<sub>2</sub>形成致密交联的海藻酸钙网状大分子聚合物,引起含水率大幅度下降;聚乙烯醇和海藻酸钠在比例适中时,两者才有较好的互溶性,交联后形成各自网状结构可以均匀互相贯穿,有利于含水率的提高。

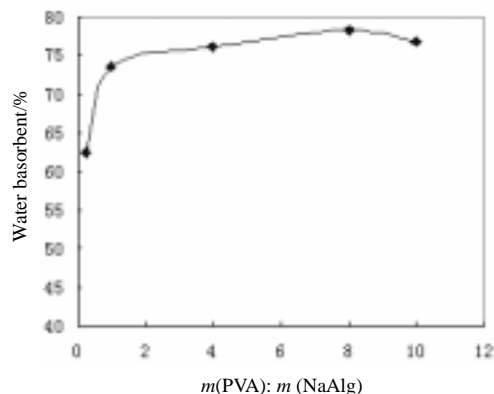


图2 聚乙烯醇与海藻酸钠的质量比对材料含水率的影响

Fig.2 Effect of m(PVA): m(NaAlg) on water content

### 2.3 CaCl<sub>2</sub>浓度对复合材料含水率的影响

由图3所示,最初CaCl<sub>2</sub>溶液作为海藻酸钠的交联剂,当CaCl<sub>2</sub>溶液质量分数增大,不超过2%时,由于Ca<sup>2+</sup>的作用,使海藻酸钠形成交联的网状结构,增大了材料的吸水空

间,从而吸水率呈增大的趋势;当CaCl<sub>2</sub>溶液质量分数达2%时,吸水率最大达77.5%;当CaCl<sub>2</sub>溶液质量分数大于2%时,交联剂CaCl<sub>2</sub>质量分数过大引起复合材料过度交联,从而使交联后形成的网状结构发生扭曲,减小了复合材料的吸水空间,因此吸水率明显下降。

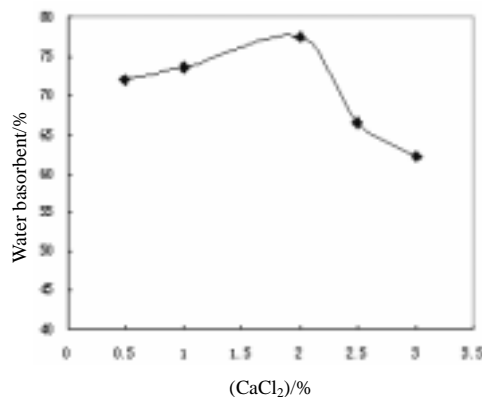


图3 CaCl<sub>2</sub>浓度对材料含水率的影响

Fig.3 Effect of CaCl<sub>2</sub> content on water content

### 2.4 戊二醛与聚乙烯醇的反应时间对复合材料含水率的影响

由图4所示,戊二醛作为聚乙烯醇的交联剂,开始时含水率随着戊二醛与聚乙烯醇反应时间的延长而增大,由于反应时间逐渐延长,交联反应不断进行,聚合物交联网状结构形成网孔,使水分子易进入聚合物中,从而含水率增大;当戊二醛与聚乙烯醇的反应时间延长到1.5h时,复合材料的含水率最大达78.8%。当戊二醛与聚乙烯醇的反应时间再延长,会导致聚合物交联度过大,网孔过小,水分子不易进入聚合物中,引起材料含水率下降。不过总的来说,变化曲线比较平缓,复合材料的含水率只在75.5%~78.8%内变化,说明戊二醛与聚乙烯醇的反应时间对复合材料含水率的影响不大。

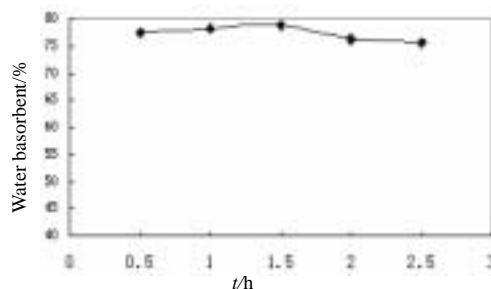


图4 戊二醛与聚乙烯醇的反应时间对材料含水率的影响

Fig.4 Effect of the reaction time between glutaraldehyde and PVA on water content

### 2.5 制备条件的优化

采用正交法来优化实验条件<sup>[9]</sup>,确定各工艺参数。经过以上因素实验的研究,最终选定(戊二醛)A、m(PVA):m(NaAlg)B、(CaCl<sub>2</sub>)C 3个因素作为影响材料含水率的主要因素,选定L<sub>9</sub>(3<sup>3</sup>)的正交表。因素水平设定如表1。以含水率为指标来评定,实验结果见表2。

**表 1 因素水平表**

Table 1 Factors and their values

因素 水平	$m(\text{戊二醛})/\%$ (A)	$m(\text{PVA}) : m(\text{NaAlg})$ (B)	$m(\text{CaCl}_2)/\%$ (C)
1	0.75	9:1	1.5
2	0.85	8:1	2.0
3	0.95	7:1	2.5

**表 2 正交实验结果表  $L_9(3^3)$**

Table 2 The results of experiments

水平 \ 因素	A	B	C	实验指标 吸水率/%
1	1	1	1	72.7
2	1	2	2	76.3
3	1	3	3	71.6
4	2	1	2	79.8
5	2	2	3	78.4
6	2	3	1	72.8
7	3	1	3	70.0
8	3	2	1	69.7
9	3	3	2	67.8
$K_1$	220.6	222.5	215.2	
$K_2$	231.0	224.4	223.9	
$K_3$	207.5	212.2	220.0	
$k_1$	73.5	74.2	71.7	
$k_2$	77.0	74.8		
$k_3$	69.2	70.7	73.3	
$R(\text{极差})$	7.8	4.1	2.9	

从表 2 可看出,影响吸水率的因素中,由主到次的顺序为:A B C。根据极差分析法:由于吸水率越高越好,所以应该选取各因素  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  中最大的那个水平,其组合为  $A_2B_2C_2$ ,即当 (戊二醛)为 0.85%、 $m(\text{PVA}) : m(\text{NaAlg})$ 为 8 : 1、 $(\text{CaCl}_2)$ 为 2.0%时,该制备条件为最佳制备条件。

由于  $A_2B_2C_2$  组合在已做的 9 次实验中未出现过,因此再用这种条件作了 3 次实验,其结果如表 3。

**表 3 实验结果表**

Table 3 The results of experiments

实验号	1	2	3	平均值/%
实验条件	$A_2B_2C_2$	$A_2B_2C_2$	$A_2B_2C_2$	
吸水率/%	80.6	81.0	80.2	80.6

### 3 结论

(1) 戊二醛用量、聚乙烯醇与海藻酸钠的质量比、 $\text{CaCl}_2$  浓度、戊二醛与聚乙烯醇的反应时间对复合材料的含水率都有一定的影响。其中戊二醛与聚乙烯醇的反应时间的影响较小。

(2) 通过正交实验设计,结果表明当 (戊二醛)为 0.85%、 $m(\text{PVA}) : m(\text{NaAlg})$ 为 8:1、 $(\text{CaCl}_2)$ 为 2.0%时,该制备条件为最佳制备条件。

不过,现制备出的复合材料的含水率、拉伸强度、扯断伸长率还不是很理想,还需继续深入研究。

### 参考文献

- 李沁华, 张文字. 聚乙烯醇-海藻酸钙复合材料制备及性质[J]. 暨南大学学报(自然科学版), 2001, 22(3):81
- 李沁华, 邹翰. 肝素化聚乙烯醇-海藻酸钙材料的制备及抗凝血性能初探[J]. 暨南大学学报(自然科学版), 1999, 20(5):73
- Gombotz W R, Wee S F. Protein release from alginate matrices[J]. Adv Drug Delivey Rev, 1998, 31:267
- Hagen A, et al. Pharmacokinetics of sodium alginate in mice[J]. Eur J Pharmaceut Sci, 1996, 4 (Supplement 1):100
- Nagasawa N, Mitomo H, Yoshii F, et al. Radiation-induced degradation of sodium alginate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 69(3):279
- 陈玺, 唐在明. 海藻酸钠在医学上的应用[J]. 中西医讯, 1998, (26):95
- Gheorghe F, Claudio N. Physico-chemical characterization of alginate-Ca microparticles produced with different methods[J]. Biomaterials, 1999, 12(15):45
- Storker M, Gudmund S B, Olav S. Calcium alginate gel fiber: influence of alginate source and gel structure on fiber strength[J]. Appl Polym Sci, 1994, 51:1771
- 伊享云, 朱金明, 孙荣恒, 等编. 概率论与数理统计:1997 年版[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1997.190