

各向异性高机械强度聚乙烯醇-单宁酸水凝胶*

陈媛媛^{1,2)} 汪辉亮^{1)†}

(1)北京师范大学化学学院, 100875, 北京; 2)深圳市新安中学(集团)第二外国语学校, 518000, 广东深圳)

摘要 将定向冷冻解冻(DFT)法和拉伸冷冻解冻(FTD)法相结合,制备了具有显著各向异性结构和高机械强度的聚乙烯醇-单宁酸(PVA-TA)水凝胶;通过扫描电镜(SEM)和偏光显微镜观察,证实了水凝胶具有取向的孔洞结构和结晶结构;经X射线粉末衍射(XRD)测试,证明了TA的加入和取向处理都能降低凝胶的结晶度;经傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征,证明了取向处理有利于增强凝胶内的氢键作用。对凝胶拉伸性能的测试表明:经过DFT和FTD双重取向处理的水凝胶具有明显各向异性的力学性能;凝胶的拉伸强度和弹性模量在平行于取向方向均高于垂直方向,且其力学性能也明显优于未经定向处理或只经过1次DFT取向处理的水凝胶的力学性能,其拉伸强度和弹性模量均随拉伸率的增加而增加;TA的存在使得该凝胶具备了优秀的抗菌性,抗菌率高达100%。

关键词 水凝胶;氢键;各向异性;拉伸冷冻;高机械强度

中图分类号 O631

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2022140

0 引言

水凝胶在日用品、医疗器材、传感器、制动器、柔性电子器件、组织工程和药物释放系统等领域具有非常广泛的应用^[1-3]。传统的合成水凝胶,由于其网络结构的不均一性,力学性能通常较差,这极大地限制了其在实际生产生活中的应用。进入21世纪以来,高机械强度水凝胶的开发和应用逐渐成为一个研究热点,各种新型高强度水凝胶被开发出来,其应用领域也不断拓展^[4-6]。然而,大多数高强度水凝胶的制备通常都采用复杂、昂贵、耗时且对环境不友好的化学方法,还需要经过特殊设计合成的小分子化合物或聚合物。近年来,基于非共价相互作用构筑具有高机械强度水凝胶的研究引起了研究者的重视^[7-9]。氢键、离子键、疏水相互作用,以及主客体等物理作用具有易于破坏和重建的特性,可以赋予水凝胶有效的能量分散机制,从而使凝胶的力学性能得到提升。同时,物理作用的这一特性还可以使凝胶表现出刺激响应、自愈和形状记忆等优异的功能性^[10-12]。

化学和物理凝胶的微观结构与宏观性能通常都是各向同性,而生物凝胶,如肌肉、肌腱和韧带等生物组织则具有多层次的各向异性微观结构,而且它们通常在高含水率下依然具有良好的弹性和韧性,可以满足各种受力运动的需求。开发具有各向异性微观

结构和性能的水凝胶,有利于拓展其在软机械和组织工程等方面的应用。近年来,研究者开发了多种各向异性水凝胶的制备方法,如自组装法^[13]、模板法^[14]、拉伸或压缩诱导及强磁场法^[15-16]等。Zhang等^[17]开发了定向冷冻解冻(directional freezing-thawing, DFT)的方法,制备了各向异性聚乙烯醇(PVA)水凝胶;Liu等^[18]在室温下对一种物理交联的PVA/聚丙烯酸(PAA)水凝胶进行拉伸处理,制备了一种具有超高机械强度和韧性的水凝胶;Chen等^[19]开发了拉伸冷冻解冻(freezing-thawing under drawing, FTD)的方法,制备了各向异性高强度PVA水凝胶。定向冷冻和拉伸处理可以使凝胶内高分子链取向排列,有利于多重连续氢键甚至是协同氢键的生成,从而赋予水凝胶显著的各向异性微观结构和增强的机械性能。

受前期启发,本研究将DFT和FTD法相结合来制备各向异性高强度水凝胶。选用PVA和单宁酸(TA)材料,以氢键为主要的物理交联作用。TA是一种天然多酚化合物,它能够通过氢键、离子键和疏水相互作用等多种键合能力在多个结合位点与小分子化合物、聚合物甚至金属离子复合^[20-21]。Chen等^[22]将TA引入PVA凝胶中,制备了具有优良力学性能和形状记忆功能的PVA-TA水凝胶。此后,有研究将其分别与聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、聚苯乙烯磺酸和

* 国家自然科学基金资助项目(21875023)

† 通信作者:汪辉亮(1970—),男,教授,博士。研究方向:高强度水凝胶、仿生材料、新型荧光材料、高分子功能材料。E-mail: wanghl@bnu.edu.cn

收稿日期:2022-05-01

牛血清白蛋白等混合制备了多种功能性凝胶^[23-24]。但是, TA 与聚合物混合后通常会发生强烈的多重相互作用从而导致复合物的团聚, 不能形成均匀的凝胶网络^[22]。本研究将 TA 与铁离子溶液混合, 并将其与 PVA 溶液混合, 得到了均匀的 PVA-TA 混合液; 采用 DFT 法将此混合液制成水凝胶, 采用不同的拉伸率进行 FTD 处理, 得到了具有优异机械性能的各向异性 PVA-TA 水凝胶。

1 实验

1.1 原料 PVA 醇解度为 99%, $M_w = 7.7 \times 10^4$ (M_w 为重均相对分子质量), TA (分析纯), 氯化铁 (FeCl_3) (分析纯), 磷酸盐缓冲液 (PBS), 类胰蛋白酶和琼脂糖, DMEM 高糖完全培养基 (PBS 占比为 10%), 无水乙醇。所有实验都使用了去离子水, 化学试剂都未经过进一步的提纯。

1.2 配制 PVA-TA/ Fe^{3+} 混合溶液 在去离子水中溶解 TA 和 FeCl_3 , 制备成 TA/Fe^{3+} 溶液, Fe^{3+} 浓度为 $3.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, TA 和 FeCl_3 的物质的量的比为 3 : 1。将 20.4 g PVA 和 160 g 去离子水加入三颈烧瓶中, 实施机械搅拌并加热至 100°C , 待 PVA 溶解后将温度降至 65°C , 并继续搅拌 4 h。随后将 TA/Fe^{3+} 溶液用滴液漏斗逐滴加入 PVA 溶液中搅拌, 得到均匀的混合液。溶液 $m(\text{PVA}) : m(\text{TA}/\text{Fe}^{3+}) = 8.5 : 1.5$ 。

1.3 制备水凝胶

1.3.1 普通冷冻解冻 (FT) 法制备 PVA-TA 水凝胶 将 PVA-TA/ Fe^{3+} 混合溶液倒入由聚四氟乙烯板和硅胶条组成的模具 (图 1-a)。

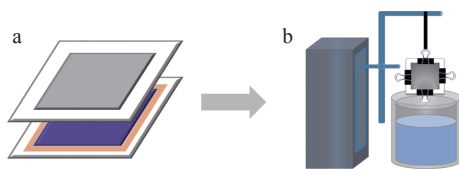


图 1 PVA-TA/ Fe^{3+} 混合溶液模具 (1-a)、定向冷冻处理 (1-b)^[17]

将模具放入 -23°C 冰箱中冷冻 16 h 后取出并置于 2°C 冰箱, 解冻 8 h, 即可得到 PVA-TA FT 水凝胶, 记作 N_1 水凝胶; 将 N_1 水凝胶再次进行普通 FT 处理, 记为 N_2 水凝胶。

1.3.2 DFT 与 FTD 法制备水凝胶 首先将 PVA-TA/ Fe^{3+} 溶液倒入由聚四氟乙烯板和硅胶条组成的模具中进行 DFT 处理, 即用定向冷冻装置将模具缓慢放入液氮中, 定向冷冻 20 min (图 1-b)^[17]。然后取出并置于 2°C 冰箱中解冻 8 h, 得到单次取向处理的水凝胶, 记为 D_1 水凝胶。再将 D_1 水凝胶进行 FTD 处理^[19], 即将

D_1 水凝胶拉伸至具有一定的拉伸率 (R); 在保持拉伸的状态下进行普通 FT 处理。所得水凝胶经过了 DFT 和 FTD 这 2 次取向处理, 记为 D_2 水凝胶。为了进行对比, 将 D_1 水凝胶再进行 1 次普通 FT 处理, 所得凝胶记为 D_1N_1 水凝胶。

1.4 结构表征 将真空干燥后的水凝胶样品研磨成粉末, 采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) (型号: IR Affinity-1) 进行红外光谱测试: 分辨率为 1 cm^{-1} ; 扫描次数为 32。运用 S-4800 扫描电镜 (SEM) 观察经冷冻干燥样品的新鲜截面, 加速电压为 10 kV。冷冻干燥样品的 X 射线粉末衍射 (XRD) 谱采用 X'Pert PRO 衍射仪 (型号: PANalytical) 测定: $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$; 电压为 40 kV; 电流为 40 mA。采用偏光显微镜 (POM) (OPTEC) 观察水凝胶的偏光性, 并运用 EOS 600D 相机拍摄照片。

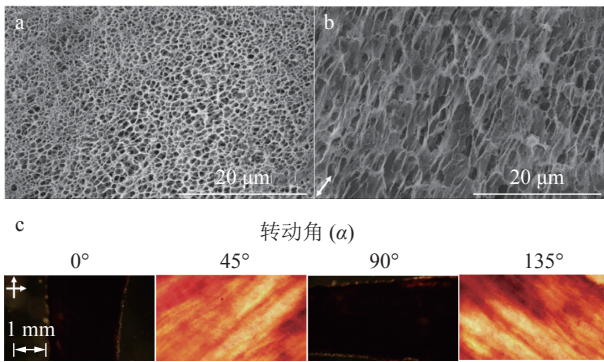
1.5 机械性能测试 采用 Instron 3366 电子万能材料试验机对切成哑铃形的样品 (DIN-533504 S3 标准) 进行拉伸测试: 拉伸速度为 $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$; 拉伸应力 $\sigma_b = F/wt$, 其中 F 为荷载, w 和 t 分别为试样的初始宽度和厚度; 拉伸应变 (ε_b) 定义为相对于凝胶样品标距的伸长率; 弹性模量 (E) 定义为弹性应变范围内的应力-应变的变化率, 即 $E = \sigma_b / \varepsilon_b$ 。

1.6 抗菌性测试 将经过 γ 射线辐照灭菌的不同凝胶样品在水中浸泡 24 h, 取出凝胶样品。其他试剂和实验器材在使用前先经过灭菌处理。用 PBS 将大肠杆菌稀释至 10^6 个 $\cdot \text{mL}^{-1}$, 取适量菌液于 24 孔培养皿中 (约 2.5×10^4 个细胞 $\cdot \text{孔}^{-1}$), 加入浸泡过不同凝胶样品的水溶液一起在摇床中培育 12 h, 然后将菌液均匀刮涂于琼脂培养基表面, 在室温下培养 24 h, 观察菌落的生长情况, 利用 Scan 4000 型全自动高清彩色菌落计数器读出菌落数 (U_{CF})。每种凝胶样品做 3 组平行实验。抗菌率 $R_{\text{anti}} = (1 - U_{\text{CF, g}} / U_{\text{CF, B}}) \times 100\%$ 。其中 $U_{\text{CF, g}}$ 、 $U_{\text{CF, B}}$ 分别为凝胶样和空白对照样的菌落数。

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的各向异性结构 冷冻干燥后的 N_2 与 D_2 水凝胶样品的 SEM 照片如图 2-a、b 所示。用普通 FT 方法制备的 N_2 水凝胶呈现出无序分布的微孔结构 (图 2-a), 即各向同性的结构, 而 D_2 水凝胶的微孔结构则呈现出明显的各向异性, 这些孔洞呈椭圆形, 孔壁均沿着与取向方向平行的方向排列 (图 2-b), 这与单独采用 DFT 技术^[17] 或 FTD 技术^[19] 制备的 PVA 水凝胶的结构类似。

PVA 是一种半结晶高分子, PVA 水溶液经冷冻处理时部分 PVA 形成结晶, 这些结晶在室温解冻过



注: b 中箭头方向表示拉伸的方向.

图 2 N₂ 和 D₂ 水凝胶的 SEM(a、b) 和 POM(c) 照片

程中不会熔化, 充当 PVA 水凝胶的交联点. 在定向冷冻和拉伸过程中, 结晶结构也可能发生取向. 通过偏光显微镜(POM)对 D₂ 水凝胶($R=100%$)的观察, 发现随载物台的转动, D₂ 水凝胶在 POM 下呈现的视野出现了明显的明暗交替变化(图 2-c). 当载物台转动角 $\alpha = 45^\circ$ 的偶数倍(如 90°)时视野最暗, 奇数倍时最亮. 这种现象进一步说明了 DFT 和 FTD 处理赋予了 D₂ 水凝胶显著的各向异性微观结构, PVA 结晶结构沿拉伸或定向冷冻方向取向.

2.2 结晶度 纯 PVA 的 XRD 谱图在 $2\theta=19.6^\circ$ 、 22.9° 和 40.8° 处有 3 个峰, 分别对应 PVA 微晶的(101̄)、(200) 和(102)晶面, 如图 3 所示. 而 TA 不能结晶, 其 XRD 谱图中只在 $2\theta = 26.1^\circ$ 处出现一个归属于无定形结构的鼓包.

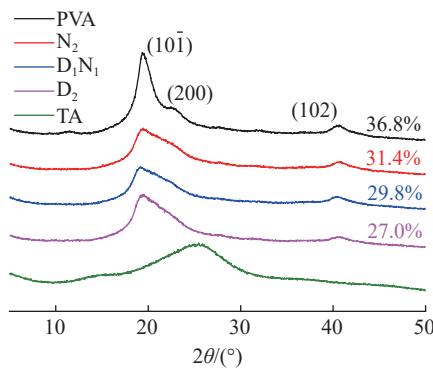


图 3 PVA、N₂、D₁N₁、D₂ 水凝胶与 TA 的 XRD 谱

经过不同制备方法获得的 N₂、D₁N₁ 和 D₂ 水凝胶 ($R=100%$) 的 XRD 谱图与 PVA 的相似, 但属于结晶结构的衍射峰变弱. 我们通过 Origin 软件对衍射峰进行拟合, 计算了各种水凝胶的结晶度. 经过 2 次普通 FT 处理的纯 PVA 水凝胶的结晶度为 36.8%, 而经过 2 次普通 FT 处理的 N₂ 水凝胶的结晶度为 31.4%. 这说明 TA 和 Fe³⁺ 的加入降低了凝胶的结晶度, 原因是 TA 与 PVA 之间的强氢键作用以及 Fe³⁺ 与 PVA 羟基

之间的络合作用阻碍了 PVA 的结晶. 经过一次 DFT 和一次普通 FT 处理的 D₁N₁ 水凝胶的结晶度进一步减小至 29.8%, 经过 DFT 和 FTD 处理的 D₂ 水凝胶的结晶度最小, 仅为 27.0%. 这是因为定向冷冻和拉伸处理都使 PVA 链产生取向, 不容易发生折叠形成结晶.

2.3 FTIR 表征 采用 FTIR 表征来了解凝胶中的氢键相互作用. 测试了 N₂、D₁N₁ 和 D₂ 水凝胶的红外光谱, 为便于比较, 同时测定了 PVA 和 TA 的红外光谱(图 4).

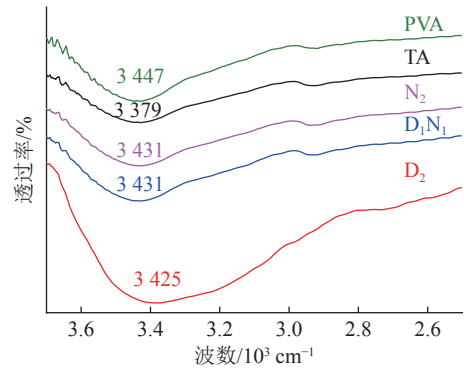


图 4 N₂、D₁N₁ 和 D₂ 水凝胶以及 PVA 和 TA 的 FTIR 谱

PVA 和 TA 分别在 3447 和 3379 cm^{-1} 处有宽而强的吸收峰, 它们分别对应 PVA 和 TA 中羟基的对称伸缩振动峰. 相比于 PVA 中羟基的吸收峰, N₂、D₁N₁ 和 D₂ 水凝胶中羟基的吸收峰都移到了较低的波数, 分别是 3431 、 3431 和 3425 cm^{-1} . 说明在这些水凝胶中形成了更强的氢键作用; D₂ 水凝胶的羟基吸收峰往低波数方向移动最多, 原因可能是经过 2 次取向处理后 PVA 链排列得更规整、更容易形成氢键甚至协同氢键作用.

2.4 力学性能

2.4.1 各向异性的力学性能 测试了 N₂、D₁N₁ 和 D₂ 水凝胶的机械性能. 因为 D₁N₁ 和 D₂ 水凝胶具有各向异性的微观结构, 其力学性能应该也具有各向异性. 本文分别从平行和垂直于取向结构的方向从 D₁N₁ 和 D₂ 水凝胶上截取试样进行拉伸性能测试. 平行和垂直于取向方向的样品分别用“//”和“⊥”符号来表示. D₂ 水凝胶在 FTD 过程中被拉伸至原长的 1 倍, 即拉伸率 $R=100%$.

如图 5-a、c 所示, 没有经过任何取向处理的 N₂ 水凝胶的拉伸强度(σ_b)和断裂伸长率(ϵ_b)分别为 1.03 MPa 和 410%; 经过 DFT 处理的 D₁N₁(//)水凝胶在平行于取向方向的 σ_b 和 ϵ_b 分别提高至 1.71 MPa 和 513%; 经过 2 次取向处理(DFT+FTD)的 D₂(//)水凝胶的 σ_b 提高至 2.48 MPa, 是 D₁N₁(//)水凝胶的 1.5 倍, N₂ 水凝胶的 2.4 倍. 同时, D₂(//)水凝胶的弹性模量(E)为 0.24 MPa,

是 $D_1N_1(//)$ 水凝胶 (0.17 MPa) 的 1.5 倍, N_2 水凝胶 (0.11 MPa) 的 2.3 倍. 而在垂直于取向方向上, 3 种水凝胶的力学性能的差异不大. 如图 5-b、d 所示, D_2 水

凝胶的 σ_b 和 E 略高于其他 2 种凝胶的. 这些结果表明 DFT 和 FTD 处理主要是提高了水凝胶在平行于取向方向上的力学性能.

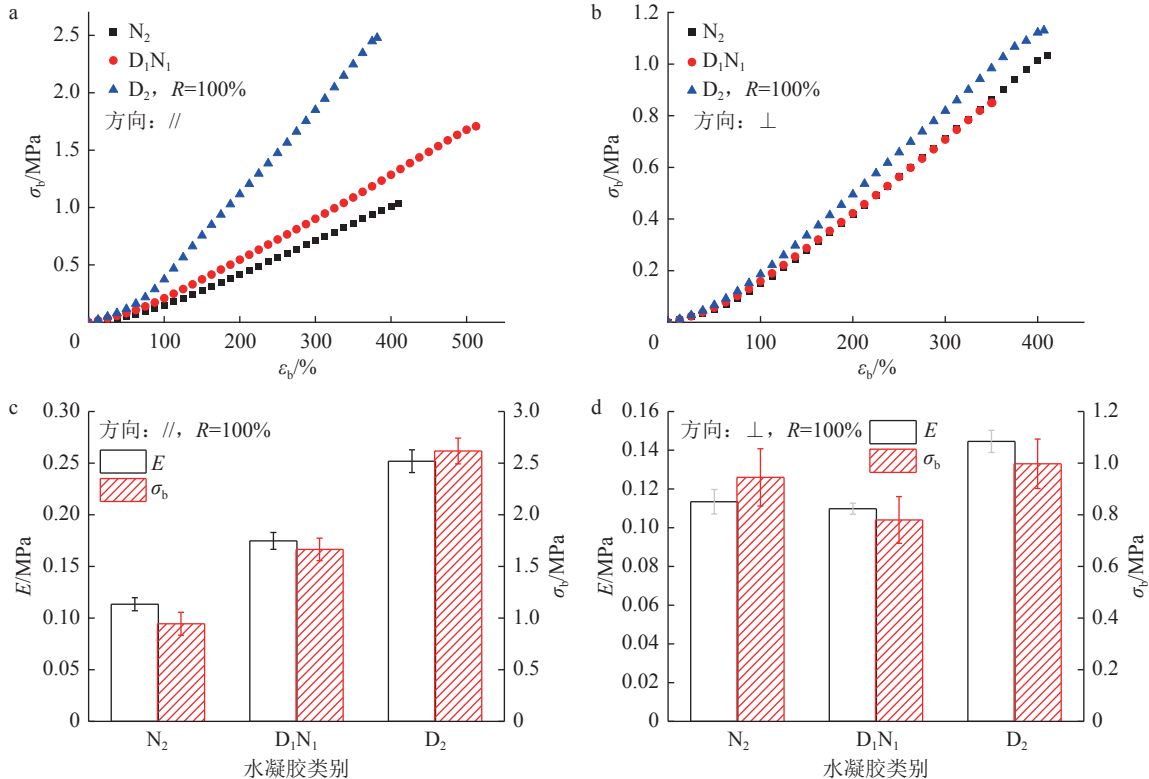


图 5 各种水凝胶在平行(a)和垂直(b)于取向方向的应力-应变曲线; 在 2 个方向上拉伸强度和弹性模量的对比(c、d)

比较 D_1N_1 和 D_2 水凝胶在 2 个方向上的力学性能数据可以发现: D_2 水凝胶在平行取向方向上的 σ_b 和 E 分别为垂直方向上的 2.6 倍和 2.1 倍; 而 D_1N_1 在平行取向方向上的 σ_b 和 E 分别为垂直方向上的 1.7 倍和 1.6 倍. 这说明 D_2 水凝胶比 D_1N_1 具有更显著的力学性能各向异性.

2.4.2 拉伸率对力学性能的影响 上章表征和力学测试结果证明, FTD 处理在使水凝胶具有各向异性结构和力学性能的同时, 还可以显著提高水凝胶的拉伸

强度和弹性模量. 我们在不同的 R 下进行 FTD 处理, 制备了一系列 D_2 水凝胶并测试了其拉伸性能. FTD 法处理后, 水凝胶的含水量基本保持不变, 均为 80% 左右.

R 由 50% 增加至 200% 时, $D_2(//)$ 水凝胶的 σ_b 和 E 分别由 1.42 和 0.19 MPa 增加至 2.69 和 0.52 MPa, 而断裂伸长率有所降低(图 6). 原因是 R 越高, PVA 链的取向程度更大, 因而更容易形成更多、更强的氢键作用.

2.5 抗菌性 TA 的引入可能赋予 PVA-TA 凝胶抗菌

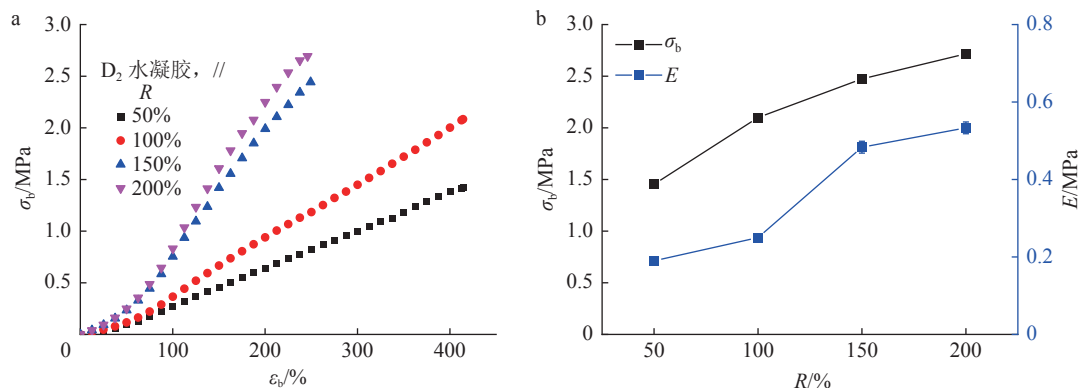


图 6 不同 R 下 D_2 水凝胶的应力-应变曲线(a)及其拉伸强度和弹性模量随拉伸率的变化(b)

性. 本文对 N_1 和 D_2 这 2 种水凝胶浸泡液的抗菌性进行了测试. 作为对照, 同时测定了采用普通 FT 法制备的 PVA 水凝胶的抗菌性(图 7).

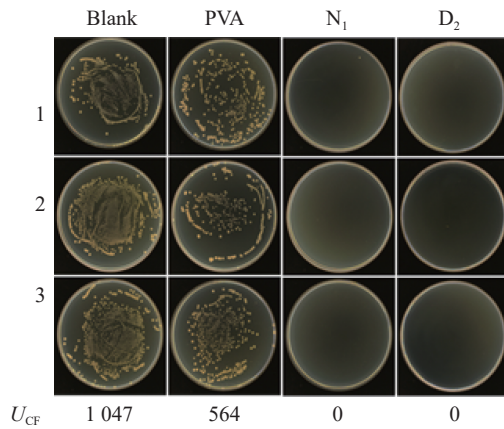


图 7 不同水凝胶的抗菌性能对比

从图 7 可发现: 与空白组对比, 不含 TA 的纯 PVA 水凝胶组的大肠杆菌的存活率要少一些, 抗菌率为 46% 左右; 而 N_1 和 D_2 水凝胶组的大肠杆菌几乎不能存活, 抗菌率均高达 100%. PVA 具有一定的抗菌性, 原因可能是: PVA 分子结构中含有大量的羟基, 它可以通过氢键作用在细菌表面形成高分子膜以阻断其营养物质运输, 从而抑制细菌的繁殖^[25]. 加入了 TA 后水凝胶的抗菌性会得到显著提升, 这是由于 TA 具有优异的抗菌性.

3 结论

本文将 DFT 法和 FTD 法结合, 制备了具有显著各向异性的微观结构和宏观力学性能的聚乙烯醇-单宁酸(PVA-TA)水凝胶, 其在平行于取向方向的拉伸强度和弹性模量, 均比使用普通冷冻解冻法和 DFT 法制备的水凝胶有大幅度的提升, 通过改变拉伸率可以调控水凝胶的力学性能. 这种制备各向异性高强度水凝胶的方法也可以应用于其他水凝胶体系, 所制备的各向异性高强度水凝胶在生物医学领域及软机械、柔性机器人等领域具有应用前景.

4 参考文献

- [1] FU J, PANHUIS M. Hydrogel properties and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2019, 7(10): 1523
- [2] YANG J, YU X Q, SUN X B, et al. Polyaniline-decorated supramolecular hydrogel with tough, fatigue-resistant, and self-healable performances for all-in-one flexible supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(8): 9736
- [3] ZHOU Q, YANG K X, HE J Q, et al. A novel 3D-printable hydrogel with high mechanical strength and shape memory properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(47): 14913
- [4] SAKAI T, MATSUNAGA T, SUZUKI S, et al. Design and fabrication of a high-strength hydrogel with ideally homogeneous network structure from tetrahedron-like macromonomers[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(14): 5379
- [5] HUANG T, XU H G, JIAO K X, et al. A novel hydrogel with high mechanical strength: a macromolecular microsphere composite hydrogel[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(12): 1622
- [6] GONG J P. Why are double network hydrogels so tough?[J]. *Soft Matter*, 2010, 6(12): 2583
- [7] SONG G S, ZHANG L, HE C C, et al. Facile fabrication of tough hydrogels physically cross-linked by strong cooperative hydrogen bonding[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(18): 7423
- [8] WANG W, ZHANG Y Y, LIU W G. Bioinspired fabrication of high strength hydrogels from non-covalent interactions[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 71: 1
- [9] WANG Y J, ZHANG X N, SONG Y H, et al. Ultrastiff and tough supramolecular hydrogels with a dense and robust hydrogen bond network[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(4): 1430
- [10] LIANG Y Z, SUN X Y, LÜ Q, et al. Fully physically cross-linked hydrogel as highly stretchable, tough, self-healing and sensitive strain sensors[J]. *Polymer*, 2020, 210: 123039
- [11] QIAO H Y, QI P F, ZHANG X H, et al. Multiple weak H-bonds lead to highly sensitive, stretchable, self-adhesive, and self-healing ionic sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(8): 7755
- [12] JIAO C, CHEN Y Y, LIU T Q, et al. Rigid and strong thermoresponsive shape memory hydrogels transformed from poly(vinylpyrrolidone-co-acryloxy acetophenone) organogels[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(38): 32707
- [13] YUE Y F, HAQUE M A, KUROKAWA T, et al. Lamellar hydrogels with high toughness and ternary tunable photonic stop-band[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(22): 3106
- [14] SHIGEKURA Y, CHEN Y M, FURUKAWA H, et al. Anisotropic polyion-complex gels from template polymerization[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(22): 2695
- [15] HUANG C L, CHUANG C H, LO Y L. Evaluation of anisotropic chitosan hydrogels using analytical Mueller matrix method and scanned laser pico-projector[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 96(2): 487
- [16] ANTMAN-PASSIG M, SHEFI O. Remote magnetic

- orientation of 3d collagen hydrogels for directed neuronal regeneration[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(4): 2567
- [17] ZHANG L, ZHAO J, ZHU J T, et al. Anisotropic tough poly(vinyl alcohol) hydrogels[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(40): 10439
- [18] LIU T Q, JIAO C, PENG X, et al. Super-strong and tough poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) hydrogels reinforced by hydrogen bonding[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, 6(48): 8105
- [19] CHEN Y Y, JIAO C, PENG X, et al. Biomimetic anisotropic porous (vinyl alcohol) hydrogels with significantly enhanced mechanical properties by freezing-thawing under drawing[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2019, 7(20): 3243
- [20] SHIN M, RYU J H, PARK J P, et al. DNA/tannic acid hybrid gel exhibiting biodegradability, extensibility, tissue adhesiveness, and hemostatic ability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(8): 1270
- [21] HONG K H. Preparation and properties of polyvinyl alcohol/tannic acid composite film for topical treatment application[J]. *Fibers and Polymers*, 2016, 17(12): 1963
- [22] CHEN Y N, PENG L, LIU T, et al. Poly(vinyl alcohol)-tannic acid hydrogels with excellent mechanical properties and shape memory behaviors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(40): 27199
- [23] FAN H L, WANG L, FENG X D, et al. Supramolecular hydrogel formation based on tannic acid[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(2): 666
- [24] XU R N, MA S H, LIN P, et al. High strength astringent hydrogels using protein as the building block for physically cross-linked multi-network[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 7593
- [25] 徐潇, 蒋珊, 王秀瑜, 等. 新型抗菌高分子及其抗菌机理的研究进展[J]. *化学通报*, 2018, 81(2): 109

Anisotropic and mechanically strong polyvinyl alcohol-tannic acid hydrogel

CHEN Yuanyuan^{1,2)} WANG Huiliang¹⁾

(1) College of Chemistry, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China;

2) Shenzhen Xin'an Middle School (Group), Second Foreign Language School, 518000, Shenzhen, Guangdong, China)

Abstract Polyvinyl alcohol-tannic acid (PVA-TA) hydrogels with significant anisotropic structures and high mechanical strengths are prepared by the combination of directional freezing-thawing (DFT) and freezing-thawing under drawing (FTD) methods. Scanning electron microscope (SEM) and polarized optical microscope observations confirm that the hydrogels have oriented porous structures and crystalline structures, X-ray diffraction (XRD) measurements prove that the addition of TA and the orientation treatments lead to the decrease of the crystallinity of the hydrogels, while Fourier transform infra-red (FTIR) characterizations prove that the orientation treatments are conducive to enhancing the hydrogen bonding interactions in the hydrogels. Tensile testing shows that the hydrogels doubly oriented with DFT and FTD methods have obvious anisotropic mechanical properties, whose tensile strength and elastic modulus are significantly higher in the direction parallel to the orientation direction than those in the perpendicular direction, and their mechanical properties are also significantly better than those of the hydrogels without any orientation treatments or with only one orientation treatment by DFT. The tensile strength and elastic modulus of the hydrogels increase with the increase of drawing ratio. The presence of TA also endows the hydrogels with excellent antibacterial properties, and the antibacterial ratio is up to 100%.

Keywords hydrogel; hydrogen bond; anisotropy; freezing under drawing; high mechanical strength

【责任编辑: 陆有忠】