

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 29/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480010146.9

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100415821C

[22] 申请日 2004.4.15

[21] 申请号 200480010146.9

[30] 优先权

[32] 2003.4.15 [33] DE [31] 10317418.4

[86] 国际申请 PCT/CH2004/000231 2004.4.15

[87] 国际公布 WO2004/092264 德 2004.10.28

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.14

[73] 专利权人 英诺格尔股份公司

地址 瑞士胡嫩伯格

[72] 发明人 罗尔夫·米勒

费德里科·英尼里布纳

[56] 参考文献

US4542013A 1985.9.17

CN1190104A 1998.8.12

JP7117327 A 1995.5.9

审查员 刘 瑶

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 4 页 说明书 19 页 附图 4 页

[54] 发明名称

聚乙烯醇凝胶

[57] 摘要

本发明涉及聚乙烯醇凝胶，特别是水凝胶，该凝胶可以通过新方法和配方制备，并具有可以在大范围内调节的以下性质分布：突出的机械性能，在断裂伸长率为 550% 时，弹性模量为 30MPa 和刚度为 25MPa，或在宽的水含量范围内是完全透明的。

1. 聚乙烯醇凝胶, 其包括 PVA1 和 PVA3 两种类型中的至少一种聚乙烯醇, 溶胀剂和 PVA2 类型的聚乙烯醇, 其中 PVA1 和 PVA3 的聚合度 DP 为 >1000 , 其特征在于 PVA2 的聚合度 DP 为 50-1000, 以及 PVA1 和 PVA2 主要是线性的, 而 PVA3 具有一部分长链支链, 并且 PVA1、PVA2 和 PVA3 的水解度为 >95 摩尔%。

2. 根据权利要求 1 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于其弹性模量 E 和/或其强度 σ_m 为 $>5\text{MPa}$, 以及任选地应力-应变曲线在 0-300%应变的范围内具有负曲率。

3. 根据权利要求 2 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于其弹性模量 E 和/或其强度 σ_m 为 $>10\text{MPa}$, 以及任选地应力-应变曲线在 0-300%应变的范围内具有负曲率。

4. 根据权利要求 3 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于其弹性模量 E 和/或其强度 σ_m 为 $>15\text{MPa}$, 以及任选地应力-应变曲线在 0-300%应变的范围内具有负曲率。

5. 根据权利要求 4 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于其弹性模量 E 或其强度 σ_m 为 $>20\text{MPa}$, 以及任选地应力-应变曲线在 0-300%应变的范围内具有负曲率。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项聚乙烯醇凝胶, 其特征在于该凝胶是从聚乙烯醇和溶胀剂的混合物获得的, 其中在形成过程中该混合物的粘度 $>10,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 通过热塑性加工而制造聚乙烯醇和溶胀剂的混合物。

7. 根据权利要求 6 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于该凝胶是从聚乙烯醇和溶胀剂的混合物获得的, 其中在形成过程中该混合物的粘度 $>10,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 通过挤出而制造聚乙烯醇和溶胀剂的混合物。

8. 根据权利要求 1-5 中任一项的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于该凝胶是没有使用冷冻/解冻循环而获得的, 其中任选地进行热处理和/或在储存过程中降低水含量。

9. 根据权利要求 8 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于该凝胶通过在高于凝固点的温度下储存而获得, 其中任选地进行热处理和/或在储存过程中降低水含量。

10. 根据权利要求 1-5 中任一项的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于

a) PVA1、PVA2 和 PVA3 的水解度为 >98 摩尔%; 和

b) PVA1、PVA2 和 PVA3 的 1,2-二醇含量为 <3 摩尔%; 和

c) 在每个单体单元中 PVA1、PVA2 和 PVA3 的短链支链的数量 $<10^{-2}$ 。

11. 根据权利要求 10 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于 PVA1、PVA2 和 PVA3 具有无规构象。

12. 根据权利要求 1-5 中任一项的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于

a) PVA1 和 PVA3 的聚合度 $DP > 2000$; 和

b) PVA2 的聚合度 DP 为 50-1000。

13. 根据权利要求 12 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于 PVA1 和 PVA3 的聚合度 $DP > 3000$ 。

14. 根据权利要求 13 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于 PVA1 和 PVA3 的聚合度 $DP > 5000$ 。

15. 根据权利要求 12 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于 PVA2 的聚合度 DP 为 60-500。

16. 根据权利要求 15 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于 PVA2 的聚合度 DP 为 70-300。

17. 根据权利要求 16 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于 PVA2 的聚合度 DP 为 75-200。

18. 根据权利要求 1-5 中任一项的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于

a) PVA2 相对于 PVA 的分数为 1-95wt.%; 和

b) PVA3 相对于 PVA 的分数为 1-80wt.%; 和

c) PVA 相对于 PVA 和溶胀剂的分数为 5-90wt.%。

19. 根据权利要求 18 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于 PVA2 相对于 PVA 的分数为 2-90wt.%。

20. 根据权利要求 19 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于 PVA2 相对于 PVA 的分数为 3-85wt.%。

21. 根据权利要求 18 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于 PVA3 相对于 PVA 的分数为 2-60wt.%。

22. 根据权利要求 21 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于 PVA3 相对于 PVA 的分数为 3-50wt.%。

23. 根据权利要求 18 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于 PVA 相对于 PVA 和溶胀剂的分数为 7-95wt.%。

24. 根据权利要求 23 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于 PVA 相对于 PVA 和溶胀剂的分数为 10-80wt.%。

25. 根据权利要求 1 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于

a) 其弹性模量 $E > 0.1\text{MPa}$; 和/或

b) 其强度为 $>1\text{MPa}$ 。

26. 根据权利要求 25 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于弹性模量 $E > 1\text{MPa}$ 。

27. 根据权利要求 26 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于弹性模量 $E > 5\text{MPa}$ 。

28. 根据权利要求 27 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于弹性模量 $E > 10\text{MPa}$ 。

29. 根据权利要求 28 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于弹性模量 $E > 15\text{MPa}$ 。

30. 根据权利要求 25 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于应力-应变曲线在 0-300% 的范围内具有负曲率。

31. 根据权利要求 25 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于强度为 $>3\text{MPa}$ 。

32. 根据权利要求 31 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于强度为 $>5\text{MPa}$ 。

33. 根据权利要求 32 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于强度为 $>10\text{MPa}$ 。

34. 根据权利要求 33 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于强度为 $>15\text{MPa}$ 。

35. 根据权利要求 1 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于其在水中的溶胀度 Q 为 1.01-3。

36. 根据权利要求 1 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于获得的凝胶是透明的。

37. 根据权利要求 36 的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于通过不使用溶剂而获得的凝胶是透明的。

38. 根据权利要求 1 的聚乙烯醇凝胶在生物医学领域中的用途; 在医药和药物领域中作为皮凝胶的用途, 和作为用于经口、直肠和可植入的活性物质制剂的受控释放系统; 在技术领域作为过滤器和工程膜; 在用于色谱分离法和电泳中的分析应用; 以及冷却和隔离介质; 或作为亲水膜和箔, 或作为生物培养的基质或作为用于气味物质的受控释放系统。

39. 权利要求 38 的用途, 其特征在于该聚乙烯醇凝胶用于组织和支架工程和整形外科领域中。

40. 权利要求 38 的用途, 其特征在于该聚乙烯醇凝胶在生物医学领域作为人造器官和膜、心瓣膜、血管、尿道、腱、软骨、半月板或椎间盘,

在医药和药物领域中作为创伤覆盖物和/或用于活性物质经过皮肤的受控释放。

聚乙烯醇凝胶

本发明涉及聚乙烯醇凝胶，特别是使用新方法和配方制造的水凝胶，该凝胶具有能够在宽广的优异机械性能范围内可调节的性质分布(property profile)。

现有技术

可以通过水解例如聚乙酸乙烯酯而获得的聚乙烯醇(PVA)是几乎可完全生物降解的，并在高温下具有良好的水溶性。PVA 类水凝胶可以制造成与生物组织和软骨一致，并在活体中显示出超常的稳定性和生物相容性，这一方面归功于这些凝胶的高水含量，另一方面归功于大分子自身，这是因为当定向表达时(when pointed expressed)，大量与水相似的羟基被身体“觉察为聚合的长链水”。因此，PVA 凝胶(PVAG)几乎是注定应用于在活体中，特别是没有化学交联、辐射交联并且没有成问题的化学品辅助而制备的PVAG。

在制造这些 PVAGs 的常规方法中，在第一步中，例如在 120°C 的高温下，制备 PVA 的溶液，并可以将该溶液倒入冷却到室温的模具中。接着应用各种形成凝胶的方法，其中 PVA 溶液至少冷冻一次，然后再解冻(冷冻/解冻)。通常，溶剂为水，PVA 溶液的 PVA 浓度 C_p 在 5-15% 的范围内，并且以约 0.1°C/min 的冷却速率冷却到大约 -15 至 -30°C 的温度，在该温度下保持约 1-24 h，然后以约 0.1°C/min 的速率解冻。在这样的循环后，PVAGs 是不透明的并且是非常柔软的。它们能够容易被接触破坏， $C_p=15\%$ 的 PVAG 的强度 s_m 在 0.04 MPa 范围内，并且弹性模量 E 在 0.01 MPa 范围内。通过重复冷冻/解冻处理，可以连续改善机械性能，例如在 10 次循环后，强度 s_m 在 1 MPa 范围内，并且弹性模量在 0.1 MPa 范围内。在更多次循环后，只能再稍稍改善这些机械性能。这类 PVAGs 已经在现有技术的许多场合得到了描述，例如 F. Yokohama 等人在 Colloid & Polymer Science(1986), 264, p595-601。

改进方法描述于 US 4734097, 其中从 PVA 水溶液开始, 例如在实施例 3 中, $C_p=8\%$, 仅仅使用了一次冷冻/解冻循环, 然后通过使用真空 10 小时, 在冷冻状态下将 PVA-水混合物脱水到浓度 C_p 为 42%。在解冻后, 获得了发白的不透明凝胶, 其强度 σ_m 为 0.5MPa, 该凝胶被建议将其用作人体内的人造组织。对于通过这种方法制备的受专利保护的 PVAG 已经用于大量应用, 例如在 EP 0107055 中用于人造器官和膜(用于医疗用途的人造器官活膜), 在 EP 0095892 中作为皮肤凝胶(覆盖创伤的材料), 在 EP 0070986 中用作冷却介质(用作冷却介质的凝胶), 在 JP 57190072 中作为低温隔离凝胶, 在 GB 2209401 中作为 NMR 诊断的幻影(phantoms)(NMR 诊断的幻影)或 GB 2182571 中作为高尔夫球填充物(高尔夫球核心)。

另一种改进方法描述于 US 6231605, 其中从 PVA 水溶液开始, 例如在实施例 1 中, $C_p=15\%$, 首先在 -20°C 进行三次冷冻/解冻循环, 接着获得的凝胶放置在水中, 并溶胀。在该状态下的凝胶是透明的, 但是很脆弱, 以致于不能在水外保持其形状。溶胀的凝胶然后受到另外的两次冷冻/解冻处理, 然后获得不透明弹性凝胶, 其弹性模量大约为 0.4 MPa。该凝胶也被建议用于人体内的组织移植物, 例如用于心瓣膜、血管、腱、软骨、尿道半月板。

在 US 4663358 中的另一改进方法中, 使用水和有机溶剂(特别是 DMSO)的混合物制备 PVA 溶液, 然后在 -20°C 冷冻。然后将获得的凝胶储存在水中, 以萃取大部分的 DMSO, 在空气中干燥, 然后真空萃取剩余的 DMSO。在水中溶胀样品后, 获得了 PVAG, 其透明度高达 99%, 强度高达 5.6 MPa。该透明 PVAG 被建议用于生物医学领域和食品工业。

JP 48-030462 公开了制备聚乙烯醇凝胶的方法, 其中将一种类型的聚乙烯醇或聚乙烯醇衍生物与水混合和添加, 以增强塑料纤维(例如, 尼龙或维尼纶)。这样获得的 PVA 是 PVA 和塑料纤维的复合物。在该方法中, 在 -30°C 或 -40°C 进行冷处理 24 小时。

JP-5245138 描述了类似的制备 PVAG 的方法, 该方法仅使用一种类型的 PVA, 该 PVA 初始是溶解在至少部分极性溶剂中, 将该溶液冷却至室温, 并最终将其带到仅对 PVA 具有弱溶解作用或没有溶解作用的介质中。由该方法获得的是柔软的水凝胶, 其可用作超声介质。

JP-711327 描述了制备转印(transfer printing)用的薄片的方法。该膜材料

第一 PVA 树脂和第二 PVA 树脂构成, 其中第一 PVA 树脂具有至少 3200 的高平均 DP, 第二 PVA 树脂具有少于 3200 的平均 DP。两种 PVA 树脂的皂化度或水解度 DH 为 65-95 摩尔%。没有提及软化剂。有疑问的是: 在此究竟是否形成了凝胶。当由该方法所获得的膜漂浮在水面上时, 该膜的溶胀时间或软化时间短。

US-4542013 公开了一种聚合物扩散基质及其制备方法。该基质材料含有第一 PVA 组分和第二 PVA 组分, 其中第一 PVA 组分的分子量为约 5000 至约 40000, 第二 PVA 组分的分子量为约 90000 至约 150000, 这分别对应于 DP 为 114-909 和 20456-3409。

正如所提及的, 用于制备生物相容的 PVAG 的所述方法具有以下共同特征: 它们从可倾倒的(pourable)溶液开始, 并且进行至少一次冷冻/解冻循环。本领域技术人员已知以各种各样的方法获得的 PVAG 的机械性能随着在溶液中所用 PVA 的浓度 C_p 、随着聚合度 DP 的增加并随着水解度的增加而增加。然而在该方法中, 不能彼此独立地最优化参数 C_p 和 DP, 这是因为有利的较高聚合度 DP 导致溶液的粘度显著增加, 所以难以制备溶液并且该溶液不再是可倾倒的。最大的溶液粘度在 10,000 mPa·s 的范围内。例如 Mowiol 66-100 是市售的最大分子 PVAs 之一, 其水解度 DH 为 99.4%和聚合度 DP 为大约 4,500, Mowiol 66-100 在室温下浓度 C_p 为 10%时就已经具有最大可加工粘度 10,000 mPa·s, 在 80°C 时极限浓度 C_p 为大约 15%。在更高分子量 PVA 的情况下, 极限浓度甚至更低。这是常规方法的重要缺点。另一缺点是常规方法所需的时间长, 例如一次冷冻/解冻循环持续至少 24 h, 通过冷冻干燥脱水需要约 10 h, 除去有机溶剂需要数天。总体上, 需要能够加工更高浓度 C_p , 开发更简单和时间更短的方法, 以改善 PVAG 的机械性能(更高的强度和弹性模量)和即使在纯 PVA 水系统中获得透明度而无需有机溶剂的帮助, 该有机溶剂必须再次被 100%除去, 这实际上是不可能的因为总会存在痕量的溶剂。

本发明描述了所用 PVA 类型的新的可能性和新方法, 由此可以获得这些目标, 并且可以获得具有对不同应用的可调节性质的聚乙烯醇凝胶。

发明简述

本发明包括涉及所用 PVA 类型的一方面和涉及方法的一方面, 其中这

两方面可以单独使用或者组合使用。

本发明的发明内容如下：

[1]. 聚乙烯醇凝胶，其特征在于该凝胶包括类型为 PVA1、PVA2 和 PVA3 的至少两种聚乙烯醇和溶胀剂，其中 PVA1 和 PVA3 的聚合度 DP 为 >1000 ，PVA2 的聚合度 DP 为 50-100，以及 PVA1 和 PVA2 主要是线性的，而 PVA3 具有一部分长链支链。

[2]. 聚乙烯醇凝胶，其特征在于其弹性模量 E 和/或其强度 σ_m 为 $>5\text{MPa}$ ，更优选 $>10\text{MPa}$ ，特别是 $>15\text{MPa}$ ，最优选 $>20\text{MPa}$ ，以及任选地应力-应变曲线在 0-300%应变的范围内具有负曲率。

[3]. 聚乙烯醇凝胶，特别是根据[1]或[2]的聚乙烯醇凝胶，其特征在于该凝胶是从聚乙烯醇和溶胀剂的混合物获得的，其中在形成过程中该混合物的粘度 $>10,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，特别是通过热塑性加工，例如通过挤出而制造聚乙烯醇和溶胀剂的混合物。

[4]. 聚乙烯醇凝胶，特别是根据[1]至[3]中任一项的聚乙烯醇凝胶，其特征在于该凝胶是没有使用冷冻/解冻循环而获得的，优选通过在高于凝固点的温度下储存而获得该凝胶，其中任选地进行热处理和/或在储存过程中降低水含量。

[5]. 根据前述各项的聚乙烯醇凝胶，其特征在于

a) PVA1、PVA2 和 PVA3 的水解度为 $>95\%$ ，优选 $>98\%$ ，更优选 $>99\%$ ，最优选 $>99.8\%$ ；和

b) PVA1、PVA2 和 PVA3 的 1,2-二醇含量为 $<3\%$ ，优选 $<1\%$ ，更优选 $<0.5\%$ ，最优选 $<0.2\%$ ；和

c) 在每个单体单元中 PVA1、PVA2 和 PVA3 的短链支链的数量 $<10^{-2}$ ，优选 $<10^{-3}$ ，更优选 $<10^{-4}$ ，最优选 $<10^{-6}$ ；和

d) PVA1、PVA2 和 PVA3 优选具有无规构象，最优选主要是间同立构构象。

[6]. 根据前述各项的聚乙烯醇凝胶，其特征在于

a) PVA1 和 PVA3 的聚合度 DP >1000 ，优选 >2000 ，更优选 >3000 ，最优选 >5000 ；和

b) PVA2 的聚合度 DP 为 50-1000，优选 60-500，更优选 70-300，最优选 75-200。

[7]. 根据前述各项的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于

a) PVA2 相对于 PVA 的分数 wt.% 为 1-95wt.%, 优选 2-90wt.%, 最优选 3-85wt.%; 和

b) PVA3 相对于 PVA 的分数为 1-80wt.%, 优选 2-60wt.%, 最优选 3-50wt.%; 和

c) PVA 相对于 PVA 和溶胀剂的分数为 5-90wt.%, 优选 7-95wt.%, 最优选 10-80wt.%。

[8]. 根据前述各项的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于

a) 其弹性模量 $E > 0.1\text{MPa}$, 优选 $> 1\text{MPa}$, 更优选 $> 5\text{MPa}$, 特别是 $> 10\text{MPa}$, 最优选 $> 15\text{MPa}$, 和任选地, 应力-应变曲线在 0-300% 的范围内具有负曲率; 和/或

b) 其强度为 $> 1\text{MPa}$, 优选 $> 3\text{MPa}$, 更优选 $> 5\text{MPa}$, 特别是 $> 10\text{MPa}$, 最优选 $> 15\text{MPa}$, 和任选地, 其断裂伸长率 $eb > 300\%$, 优选 $> 400\%$, 更优选 $> 500\%$, 最优选 $> 550\%$ 。

[9]. 根据前述各项的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于其在水中的溶胀度 Q 为 1.01-3, 优选为 1.03-2, 最优选为 1.05-1.5。

[10]. 根据前述各项的聚乙烯醇凝胶, 其特征在于获得的凝胶是透明的, 特别是通过不使用溶剂而获得的凝胶是透明的。

[11]. 根据前述各项的聚乙烯醇凝胶在生物医学领域中的用途, 例如在组织和支管工程和在整型外科领域中的用途, 例如作为人造器官和膜、心瓣膜、血管、尿道、腱、软骨、半月板和椎间盘; 在医药和药物领域中作为皮凝胶的用途, 例如作为创伤覆盖物和/或用于活性物质经过皮肤的受控释放, 和作为用于经口、直肠和可植入的活性物质制剂的受控释放系统; 以及在农业领域作为用于除草剂、杀真菌剂、杀虫剂、信息激素和肥料的释放系统; 在技术领域作为过滤器和工程膜; 在用于色谱分离法和电泳中的分析应用; 以及冷却和隔离介质; 或作为亲水膜和箔, 或作为生物培养的基质或作为用于气味物质(odiferous substance)的受控释放系统。

所用 PVA 的类型

尽管迄今优选使用最高聚合度 DP 高达约 18,000 的完全水解 PVA 用作具有高强度和弹性模量的 PVAG, 本发明至少部分采用相反的方法。

一方面,首先使用具有高 DP 的优选完全水解的 PVA1,另一方面结合使用具有适度(特别是约 1000-50 的低 DP)DP 的优选完全水解的 PVA2 与该 PVA1。很明显,通过混合 PVA1 和 PVA2,降低了溶液的粘度,并且可以通过溶液法加工较高浓度 C_p 。例如 DP=360 的 Mowiol 3-98 在 $C_p=20\%$ 和 RT 下仅仅具有 100 mPa·s 的粘度,并且只有在大约 60%的 C_p 和 RT 下才能获得 10,000 mPa·s 的极限粘度。在 100℃时, C_p 甚至可以为约 70%。

起初预期 PVA2 部分会降低所得 PVAG 的机械性能并且由此至少部分抵消了更高溶液浓度的优点。然而,出乎意料地发现了相反的效果。如果用相同 C_p 的 PVA2 代替一部分 PVA1,获得了具有更高弹性模量的 PVAG,由此上述假定的缺点表现为优点,并添加了更高溶液浓度 C_p 的明显优点。PVA2 的效果可以通过以下事实解释:短链 PVA 可以很好结晶,即,由此快速并完全地增加 PVAG 的结晶分数(crystalline fraction)。还发生了 PVA1 和 PVA2 的异质结晶(Heterocrystallisation),即形成构成凝胶的网络的连接点的微晶同时具有 PVA1 和 PVA2 大分子,其中短链 PVA2 大分子引起 PVA1 大分子链段结晶成异质微晶。因此,得到了整体更高的网络密度,即得到了网孔更细(finier-meshed)的网络,并因此得到所得 PVAG 的更高弹性模量。

可以通过使用 PVA3 进一步改善 PVAG 的机械性能,该 PVA3 包括长链支链(long-chain branchings),其中这些长链的 DP 为 >50 ,特别是当 PVA3 与 PVA2 和/或 PVA1 结合使用时。因为通过异质结晶将不同的侧链结合到了不同微晶中,形成了另外的网络连接点,这些连接点是共价特性。

方法

增加 PVA-水系统的浓度 C_p 的另一可能性涉及使用热塑性方法,其中制备 PVA 熔体而不是 PVA 溶液,并且可以在远远高于 10,000 mPa·s 的粘度下处理。因此,能够在浓度 $C_p \gg 15\%$ 下将甚至超高分子 PVA 变成无定形态,从该无定形态能够形成凝胶。那么使用常规流延技术不再能够定型,但是可以通过类似于在加工热塑性材料中使用的方法获得成型体,例如通过压铸和注塑或挤出以及压制法获得成型体。然而迄今为止浓度 C_p 通常在 5 至最大 30%的范围内(取决于 PVA 的 DP),现在 30 至约 90%是可能的,并且用这种方法也有可能低于 30%的浓度,特别是在非常高 DP 的情况下。随着 C_p 的增加,当从溶液相形成凝胶的过渡时,与从溶液形成凝胶相比,在凝胶形成方面,PVA-水混合物更加显示出非常不同的行为。然而在该新方法

中由于冷冻工艺必须将水从 PVA 中除去(具有非常高 C_p 或低水含量的相之外形成冻冰(frozen ice)相),并由此产生了结晶;在该新方法中,开始 C_p 就是高的,并且使用冷冻/解冻循环不再是绝对必要的。也有可能在更高温度下通过结晶形成凝胶或网络。例如当 C_p 为大约 40%时,在室温下形成凝胶与施加冷冻/解冻循环时刚好同样有效。设定的 C_p 越高,开始形成凝胶的温度越高,所以甚至可以使用在温度 $>RT$ 下的热处理。在最简单的情况中,在成型后,可以将 PVA-水混合物简单地储存在 RT 下,其中在几小时至几天的时间尺度上形成凝胶。获得的 PVAG 的强度随 C_p 连续增加,其中可以设定例如 25 MPa 的值和 30 MPa 的弹性模量,此外可以获得完全透明。如果将以这种方式制备的 PVAG 置于水中,发生溶胀,由此降低了 C_p 和机械性能。溶胀度基本上通过设定网络密度而确定,并且还可以通过其参数,特别是最少的参数以限定方式调节溶胀度。形成凝胶的温度以及特别是使用 PVA2 在此发挥了重要作用,由此本文描写的制备新型聚乙烯醇凝胶的两方面的组合获得了特别重要的结果。使用短链 PVA2 的另一优点是由此大大降低了低 C_p 时溶液的粘度以及高 C_p 时熔体的粘度,当使用热塑性方法时,可以控制热塑过程中的温度,特别是将该温度保持在低温,并因此还可以加工具有非常高 C_p 的熔体。

发明详述

PVA1、PVA2、PVA3

为了选择合适的 PVA 类型,区别三种参数,这些参数涉及 PVA 的规整度(regularity),例如水解度 DH、1,2-二醇含量 G、立构规整度和短链支链的分数(fraction);分子量分布参数,例如 DP_n 、 DP_w ;和大分子拓扑学参数,例如长链的支化度和这些长链或侧链的长度。

对于第一组参数,对 PVA1、PVA2 和 PVA3 具有相同的要求,这使得有可能获得 PVA 的最大可能结晶度和微晶的高稳定性。因此,应该尽可能成比例地保持距理想结构 $[-CH_2-CHOH-]_n$ 的偏差。

水解度 DH 以摩尔%计 >95 ,优选 >98 ,更优选 >99 ,最优选 >99.8 。

1,2-二醇含量 G 以摩尔%计 <3 ,优选 <1 ,更优选 <0.5 ,最优选 <0.2 。

短链支链数目/单体单元 $<10^{-2}$,优选 $<10^{-3}$,更优选 $<10^{-4}$,最优选 $<10^{-6}$ 。

规整性的其它干扰,例如链中的羰基也是不需要的,但是在常规 PVA

中, 它们的分数通常为<0.02 摩尔%, 是可以忽略的。

对于立构规整度, 与无规构造相比, 优选无规构造, 最优选间同立构构造或者最大可行分数的间同立构二元物(syndiotactic dyads。PVA 的立构规整度由聚合前体聚合物的单体的类型决定, 然后由该聚合物获得 PVA, 并且由伴随这种聚合的反应条件决定, 其中间同立构分数随着聚合过程中的温度降低而增大。

如果前体聚合物是由 $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$ 类型的乙酸乙烯酯衍生物聚合的, 其中 R 例如可以为 H、 CH_3 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 CClH_2 、 CCl_3 、 CF_3 、 $\text{C}_4\text{H}_5\text{F}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_7\text{F}_6$ 或 C_6H_5 , 间同立构二元物的分数随着 R 基团体积而增大(而 1,2-二醇含量有利地降低), 和在前体聚合物中获得的立构规整度在接下来的 PVA 水解中被保持了下来。因此, 单体例如乙酸乙烯酯、氯代乙酸乙烯酯、二氯代乙酸乙烯酯、溴代乙酸乙烯酯, 特别是三氯乙酸乙烯酯对于前体聚合物的聚合是特别优选的。

如果从脂族乙烯基酸酯制备前体聚合物, 也可获得高分数的间同立构二元物, 而所得 PVA 也具有非常低的 1,2-二醇含量。实例是甲酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯和新戊酸乙烯酯。以可以使用新戊酸乙烯酯获得非常高的分子量。

从聚乙酸乙烯酯获得的完全水解的 PVAs 具有非常高的结晶度的, 并也可溶于 100°C 的水中, 而其前体聚合物是从具有大 R 基团(例如三氯乙酸乙烯酯)的乙酸乙烯酯衍生物获得或者从脂族乙烯基酸酯(例如甲酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯)获得的完全水解的 PVA 甚至不溶于 100°C 的水中, 这是由于 1,2-二醇含量低和间同立构二元物含量高的结果。由此这些参数对于结晶度和微晶稳定性的重要性变得很明显。因此这种 PVA 特别适合用于本发明。

对于分子量分布, 对于 PVA1、PVA2 和 PVA3 有不同的要求。对于仅仅基于一种 PVA 的常规 PVAG, 在文献中通常给出 1000 至 1500 的值作为平均聚合度 DP 的下限, 其中在大部分情况下没有指定平均(DP_n、DP_w、DP_v)的类型。从聚乙酸乙烯酯通过皂化获得的 PVA 的多分散性 $P=\text{DP}_w/\text{DP}_n$ 为约 2-2.5, 使用该多分散性可以转化这些平均值, 并且有可能进行解释。当 DP 为约 500 时, 通过常规方法获得了易碎和脆弱的 PVAGs。这是可以理解的, 因为大分子的长度不足在微晶之间形成有效连接。因此, 微晶易于彼此之间滑动, 几乎不能获得任何强度。随着 DP 降低进一步增机了易碎

性(crumble consistency)。有效连接的必要条件是大分子的至少两个链段在至少两个微晶中结合在一起。随着 DP 增加,微晶的数目增加,其中包括 PVA 大分子的不同链段,并且获得了力学稳定性更高和弹性更高的网络,这就是在常规 PVAG 中最大可能的 DP 是有利的原因。在低 DP 仅仅获得易碎和脆弱的 PVAG 的事实可能是迄今为止对于 PVAG 没有考虑低 DP 的原因。

对于本发明,使用 $DP > 1000$, 优选 > 2000 , 更优选 > 3000 , 最优选 > 5000 的 PVAs 用于 PVA1 和 PVA3。上限由用于制备超高分子 PVA 的现有技术给出,并且目前可以制造 DP 高达约 18,000 的 PVA。

具有相对低 DP 的 PVA 用于 PVA2,一方面用于降低溶液和熔体的粘度,另一方面用于获得高结晶率和结晶度,以及高的网络密度。DP 为 50-1000、优选 60-500、更优选 70-300、最优选 75-200 的 PVA2 用于本发明。下限由通过 PVA2 形成的微晶的稳定性决定(其中, PVA1 和 PVA3 的链段通过异质结晶结合在一起)。在低 DP 下这些微晶的片晶厚度(lamella thickness)与 DP 成正比,并且对于温度和溶剂(水)的稳定性随着片晶厚度增加。在高 DP 下,片晶厚度大都再次降低,这是因为大分子不再以完全伸展的构造结晶,而是优选进行折回(folding back),并导致更厚的片晶厚度。因此,通过为 PVA2 选择合适的 DP,可获得对微晶稳定性的有利效果,这对于在体内应用是非常重要的。在这一点上最优 DP 范围为约 75-200。对于三种 PVA 类型的多分散性 $P = DP_w / DP_n$, 特别是 PVA2 情况下, P 优选 < 5 , 更优选 < 3 , 最优选 < 2 。

对于拓扑学,常规 PVAs 主要是线性的,那么在常规 PVA 中长链支链如果不是完全没有,也是很少出现。对于短链 PVA2 优选几乎完全或完全线性的,其中几乎总能满足该条件,而长链 PVA1 不必然地需要尽可能地为直链,如果这些侧链的长度 $DP > 50$,一部分长链支链对于 PVA1 甚至是有利的。另一方面,对于 PVA3,相当部分的长链支链是其功能性的决定特征。并且对于这些长或侧链的聚合度 DP 的要求与对于 PVA2 的 DP 的要求相同。因此有可能将 PVA3 大分子的不同侧链结合到不同微晶(与 PVA1 和/或 PVA2 一起)中,获得这些微晶额外的交联,即获得了更高网络密度。在目前,无法市购 PVA3 类型的 PVAs。然而,从聚苯甲酸乙烯酯获得的 PVA,已知可以在苯甲酸乙烯酯聚合过程中,适当的反应条件下获得长链支链。压制备 PVA3 的另一可能性是通过将 PVA2 型的 PVA 接枝到 PVA1 型的 PVA 上而

提供的，其中可以调节侧链的数量和长度。

混合物

PVA2 相对于 PVA 的分数 wt.% 为 1-95，优选 2-90，最优选 3-85。对于调节高弹性模量而言大分数的 PVA2 是特别有利的，其中令人惊异地发现仍然可以获得非常高的应变。

PAV3 相对于 PVA 的分数 wt.% 为 1-80，优选 2-60，最优选 3-50。

PVA 相对于 PVA 和溶胀剂的分数 wt.% 为 5-90，优选 7-95，最优选 10-80。

制备和形成凝胶

在聚乙烯醇的浓度 $C_p < 30\%$ 时，尽管使用 PVA2 时优选通过冷冻/解冻法或在现有技术中描述的该方法的变化形式形成凝胶，另一方面由于粘度降低的可以作为溶液以更高浓度加工，另一方面更迅速地进行凝胶的形成。当粘度对于制备溶液和倾倒这些溶液太高时，使用热塑性方法。热塑性方法的好处也在于可以比溶液法迅速得多地制备 PVA 和溶胀剂的均匀混合物，其中在大部分情况下也需要高压釜。通过挤出，例如在 1-5 分钟内可以获得无泡沫的均匀混合物，而制备溶液需要大约 1 小时，并且该溶液通常具有气泡，随着溶液的粘度增加这些气泡变得更加难以除去。此外，热塑性方法也允许连续制备 PVA-溶胀剂混合物，并且通常上可以加工任意大量，而作为间歇法进行的溶液法通常在 100 g 范围内操作。

在浓度 C_p 为约 30-40% 时，可以不使用冷冻/解冻法形成凝胶，例如通过将混合物储存在高于该混合物凝固点的温度下形成凝胶。最佳的储存温度随着 C_p 增加，但还取决于 PVA2 的分数以及 PVA 的结构参数。在该浓度范围内，可以通过冷冻/解冻法或不需要冷冻/解冻法获得的机械性能是大致相当的。然而，与冷冻/解冻方法相比，储存明显更容易。机械性能随着浓度 C_p 增加而显著增加。

在浓度 $C_p > 40\%$ 时，与冷冻/解冻法相比，通过储存获得的机械性能明显更好，并且在浓度 $> 50\%$ 时，热处理变得更加有利。例如在浓度 C_p 为 60% 时，可以在大约 100°C 的温度开始形成凝胶，特别是当使用显著量的 PVA2 时更是如此。

在由于在凝固点以上储存而合适形成凝胶的浓度范围 C_p 时，机械性能随着储存时间明显增加，并且在水中的溶胀度显著降低，该动力学被短链 PVA2 部分和所用 PVA 的规整结构加速。

在整个浓度范围 C_p , 可以替换地或额外地施加各种其它工艺步骤以便增加网络密度, 并因此增加机械性能和降低溶胀度。例如, PVA-溶胀剂混合物可以缓慢干燥至大气中的平衡水含量为设定的水活度, 例如任选地接着在 100-180°C 的温度进行热处理; 并且至少部分发生凝胶形成后, 可以将凝胶溶胀并在该状态下进行冷冻/解冻工艺。也可以在部分完成凝胶形成后, 通过高能辐射进行交联。在现有技术中描述了大量的工艺及其变化形式, 但是它们仅仅应用到溶液法制备的 PVA-溶胀剂混合物。这些方法可以替换地或另外地在可以通过热塑性方法获得的浓度范围 C_p 内使用, 并应用于具有 PVA2 和/或 PVA3 部分的 PVA-溶胀剂混合物。

常规 PVAGs 通常是不透明的, 并且使用有机溶剂获得透明度, 该溶剂必须从凝胶中完全除去。使用本发明的凝胶, 已经发现当在 C_p 高于约 30% 使用热塑性方法时, 可以获得完全透明的 PVAG, 并且能够在 PVAG 中存在或不存在 PVA2 部分溶胀后获得该透明度。该透明度有可能有助于在高 C_p 下 PVAG 的典型结构尺寸(孔隙率)低于可见光的波长的事实, 这是因为 PVAG 对于该波长显示出同一性并且没有出现浑浊。令人惊异地, 由于溶胀, 如果 PVAG 的水含量 > 70%, 在 $C_p > 30\%$ 时形成凝胶后也可以获得透明度因此, 可以以简单的方式获得水含量 < 约 80% 的透明 PVAG。

溶胀剂

狭义上的溶胀剂以及溶剂本文中称作溶胀剂。最重要的溶胀剂是水, 并且在大部分情况下使用水作为唯一的溶胀剂, 或作为与其它溶胀剂的混合物, 然而现有技术中描述的溶剂和溶胀剂及其混合物也可以考虑, 例如 DMSO、二甲基甲酰胺、乙酰胺或多元醇, 例如甘油、赤藓醇、木糖醇、山梨醇、甘露糖醇、半乳糖醇、塔格糖、乳糖醇、麦芽糖醇、麦芽酮糖(maltulose)、异麦芽糖(isomalt)、亚甲基二醇(methylene glycol)、乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己三醇。溶胀剂也可以具有盐部分(生理盐溶液)。

其它聚合物

除了 PVA 以外, PVAG 还可以含有用于改善性能和用于特定应用的聚合物, 例如合成聚合物, 例如聚碳酸酯、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯、聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚乙烯基吡咯烷酮、聚己内酯; 或天然来源的聚合物, 例如水胶体和多糖, 特别是淀粉和淀粉衍生物。

添加剂

简单的填料和功能填料或活性物质称作添加剂，例如用于用作冷却介质的 PVAG 的粘土矿物，或用作创伤覆盖物(wound coverings)的 PVAG 的杀菌物质，或用作药剂的释放系统的 PVAG 的药剂；例如其形式为皮凝胶(dermal gels)、丸粒或片剂。对于这些添加剂，进一步参考有关 PVAG 的现有技术。

应用

本发明的 PVAG 可以在所有应用中代替常规 PVAG，其中由于制造方法简单和机械性质改进，这种代替是有利的。PVAG 通常的应用是在生物医学领域，例如在组织和支管工程(scaffold engineering)领域，和在整形外科领域，例如 PVAG 作为人造器官和膜、作为心瓣膜、血管、尿道、腱、半月板或椎间盘，其它 PVAG 可以有利地用作皮凝胶，例如作为创伤覆盖物、和/或用于活性物质经过皮肤的受控释放和作为经口、直肠和可植入的活性物质制剂的受控释放，以及作为农业领域的释放系统(除草剂、杀真菌剂、杀虫剂等)。其它应用涉及过滤器和工程膜(technical membranes)、色谱和电泳领域中的分析凝胶，或使用 PVAG 作为冷却和隔离介质、作为亲水膜和箔或作为生物培养的基质。

实施例

制备 PVAG

使用 Brabender 捏和机制备本发明的 PVAG，其中将颗粒形式的 PVA 与水一起在 80-120 rpm 的速度和整体温度(mass temperatures)为 95-105°C 时塑化 3-7 分钟，并因此获得热塑性熔体。在 PVAG 的 PVA2 分数>15%时，首先至少部分塑化 PVA1，然后仅仅加入短链 PVA2。如果在高分数 PVA2 下，一起塑化 PVA1 和 PVA2，PVA2 迅速形成粘度相对较低的熔体，结果导致不能对 PVA1 施加足够的剪切力，并且 PVA1 的塑化需要非常长的时间或根本不可能塑化。

然后将获得的熔体在压板压蒸机(plate press)中压制，得到 0.5 厚的膜。对于水含量 $W > 50\%$ ，压制温度为 120°C，在较低水含量时该温度为 140°。在压制 5 分钟后，以最大冷却速率将压力机冷却。然后使用 Saran 膜将获得的膜包裹起来，以保持水含量恒定。将这些与空气避免接触的膜储存在室

温和/或进行冷冻/解冻处理。在冷冻/解冻法中，这些膜以约 0.2°C 速率冷却到 -20°C，在该温度下储存 12 小时，然后以 0.2°C 的速度再次解冻，并任性地再次冷冻。通过在五氧化磷上干燥 24 小时后测量失重而确定膜中水含量。

作为参照物的 PVAG(PV21)是通过以下方法制备的：首先在 95°C 制备 $C_p=13\%$ 的溶液 1 小时，然后流延成 0.5 mm 厚的膜。为了保持水含量在接下来的冷冻/解冻循环过程中是恒定的，同样将膜用 Saran 膜覆盖。如上所述进行冷冻/解冻循环。

分析

使用 Instron 张力试验机测量膜的机械性能，从膜上冲压出样品，样品的长度为 13 mm，宽度为 2 mm。蠕变速率为 10 cm/min。所得测量值分别是至少 5 次单独的张力试验的平均值。在张力试验后测量所研究的样品的水含量，以作为对照。

为了测量溶胀率，在室温下重量为 M_0 的样品在蒸馏水中储存 24 h。然后测得溶胀率 $Q=M_q/M_0$ ，其中 M_q 为溶胀膜的重量。用吸水纸除去表面的水以测量 M_q 。

实施例 1

图 1 显示各 PVAGs 的应力-应变曲线。PVAG 的组成和制备参数见表 1:

表 1

No.	PVA1	PVA2	PVa2 [%]	W [%]	处理
PV21-F5	DP=4500, DH=99.4 摩尔%		0	87	5 次循环
PV22-F5	DP=4500, DH=99.4 摩尔%		0	73	5 次循环
PV24-7d	DP=4500, DH=99.4 摩尔%		0	52	室温下 7 天
PV25-7d	DP=4500, DH=99.4 摩尔%		0	41	室温下 7 天
PV17-4d	DP=4500,	DP=360,	20	33	70 °C 调节 (Tempered),

	DH=98.5 摩尔%	DH=98.5 摩尔%			然后室温下 4 天
PV30-6d	DP=4500, DH=98.5 摩尔%	DP=360, DH=98.5 摩尔%	40	28	110℃调节, 然后室温 下 6 天

根据现有技术从经历了 5 次冷冻/解冻循环的溶液获得 PVAG PV21-F5, 其中 $C_p=13\%$ 或水含量 $W=87\%$ 。相应的应力-应变曲线表示可以根据现有技术从溶液开始并经历冷冻/解冻循环获得的机械性能。此时, 在张力试验中, 应力连续增加, 曲线的斜率也增加, 并且在整个应变范围内, 曲线的二阶导数是正的, 即存在曲线的正曲率。

使用热塑性方法制备 PVAG PV22-F5, 水含量 $W=73\%$, 因为由于粘度太大的原因, 不可能制备具有该水含量的溶液。然后使高粘稠 PVA-水混合物进行 5 次冷冻/解冻循环。测得增加的弹性模量约 0.5 MPa 和增加的强度约 5 MPa, 并且曲线的曲率在整个应变范围内依然是正值。PV22-F5 的机械性能是可以从溶液开始接着冷冻/解冻循环而获得的 PVAG 的典型性能, 如果接着施用其它方法, 例如部分冻干或在低相对湿度下干燥。因此, PV22-F5 代表根据现有技术通过方法的组合可以提供的最大机械性能。然而, 在 PV22-F5 的情况中, 仅仅使用冷冻/解冻循环就获得了该性能分布, 这是因为可以通过热塑性方法加工高浓度 C_p 。

通过热塑性方法制备 PVAG PV24-7d, 水含量 $W=52\%$, 然后在室温下储存 7 天。在该低水含量下, 在室温下胶凝过程是很明显的, 因此与现有技术相比, 机械性能大大改善, 弹性模量为约 2.5 MPa 和强度为约 13 MPa, 此外断裂伸长率从约 500%增加到约 650%。此时, 可以观察到应力-应变曲线的定性变化, 这是因为在约 100%应变时出现负曲率。

在 PVAG PV25-7d 的情况中, 水含量进一步降低到 41%, 并且再次不使用冷冻/解冻循环, 仅仅通过在室温下储存就获得了 PVAG, 其弹性模量为约 5 MPa, 强度为约 20 MPa, 断裂伸长率为约 600%。对于该 PVAG 而言, 在曲线的最初高斜率后, 负曲率变得甚至更明显, 即, 即使在相当低的应变下该 PVAG 能够吸收高应力, 由此与现有技术的 PVAG 相比, 可以获得新的应用可能。该 PVAG P25-7 能够在 50%的应变范围时吸收 2MPa 的应力, 而 PVAG PV21-F5 仅仅在 500%应变时才能达到该应力。

对于 PV17-4d 和 PV30-6d, 相对于 PVA, 使用的 PVA2 分数为 20 至 40%,

上述的趋势是趋向于显著改善机械性能,特别是在低应变(高弹性模量)下曲线中出现突然增加(*steep increase*),接着负曲率连续的趋势。该 PVAG 也使用热塑性方法制备而无需使用冷冻/解冻循环,在 PV17-4d 的情况中,高粘稠的 PVA-水混合物在 70°C 调节,然后在室温下储存 4 天,而在 PV30-6d 情况中在 110°C 进行调节,然后将 PVAG 在室温下储存 6 天。在使用的水含量为 33 或 28% 时,在温度明显高于室温时开始快速凝胶形成,而在室温时凝胶形成进行得较慢,并且应用冷冻/解冻循环是相当无效的。在 PV30-6d 情况中,在令人惊异的 550% 高应变下获得了弹性模量约 30 MPa 和强度 23 MPa,即与 PV21-F5 相比,弹性模量改善了约 300 的因数。除了降低的水含量,弹性模量的大大提高可以归功于短链 PVA2 部分,这使得有可能获得 PVAG 的高结晶率和非常高的结晶度。令人惊异的是,不考虑短链 PVA2 部分,断裂伸长率仍然达到了非常高的值,这可以归功于 PVA1 和 PVA2 的混合物没有导致相分离而是形成异质微晶的事实。PVAG PV30-6d 能够在低应变下的拉伸应力下吸收高应力。在压缩下,甚至在较低的变形下也获得了高应力。因此 PV30-6d 满足了对于机械性能的要求,该机械性能对于例如作为椎间盘的置换物的应用是必须的。

实施例 2

图 2 显示了对于不同 PVA 和 PVA 混合物,在 3(F3)和 5(F5)次冷冻/解冻循环后, PVAG 的弹性模量分布与 PVA-水混合物的水含量 W 之间的函数关系。不同之处在于水含量为 87% 的 PVAG 是从溶液开始制备的,所有其它 PVAGs 是使用热塑性方法制备的。基于聚乙烯醇 PVA1-A 和 PVA1-B(聚合度 DP 都为约 4500)的溶液在大约 C_p 为 15%,即具有 85% 水含量,在 80°C 时达到溶液的极限粘度 10,000 cPa,以致于在较低的水含量下不可能再制备溶液并倾倒。只有根据本发明的 PVAG 才可能获得弹性模量和机械性能显著增加的水含量 $W < 85\%$ 的范围。很明显,相对于所得弹性模量,水含量是占主要的参数,弹性模量随着水含量的降低大大增加。

一方面,曲线 PVA1-A, F3 和 PVA1-A, F5 显示出在施加冷冻/解冻循环后通过热塑性方法制备的、水含量减少的 PVA-水混合物也产生凝胶,其中弹性模量随着循环的次数增加,如常规 PVAG 一样。

PVA1-B, F3 曲线相对于 PVA1-A, F3 在整个水含量范围内具有较低的值,这可以归功于以下事实:对于 PVA1-A,水解度 98.5 摩尔%相对于 99.4

摩尔%是减少, 所以这些大分子的可结晶度降低(聚合物链的不规则)。

PVAG 到 VA1-B, 15% PVA2, F3 也基于 PVA1-B, DH=98.5%, 但是相对于 PVA 部分含有 15% PVA2, 短链 PVA 的聚合度 DP 为 360 和 DH=98.5 摩尔%。当 $W > 70\%$, 与 PVA1-B, F3 相比, 弹性模量没有显著差别, 这是令人惊异的, 因为根据现有技术, 当使用具有低 DP 的 PVA 时将预期机械性能降低, 这是使用具有最高可能 DP 的 PVA 的原因。更令人惊异的是, 与 PVA1-B, F3 相比, 随着 W 减少, 弹性模量增加, 甚至当 W =大约 47%时, 达到了 PVA1-A, F3 的 PVAG 值, 这是基于 DH=99.4 摩尔%的 PVA, 而 DH=98.5 摩尔%的 PVA2 具有较低的水解度。此外, 当 $W < 45\%$ 时, 甚至超过了 PVA1-A, F5 的弹性模量。因此, 通过使用短链 PVA 部分, 可以改善 PVAG 的机械性能, 并且与基于 DH 更高和经历了更多冷冻/解冻循环的 PVA 的 PVAG 相比, 可以获得更高的弹性模量。当一起使用短链 PVA(PVA2)和长链 PVA(PVA1)时的这些优势归功于 PVA2 的更好的结晶度, 由此也可得到更高网络密度。这种效果随着水含量降低而增加。

图 3 显示对于各种 PVAG, PVAG 的强度 sm 与水含量 W 的函数关系。对于该性能, 15%的 PVA2 部分的影响几乎是中性的, 即当在 PVA1-B, F3 中将 15%的部分用 PVA2 代替, 对于强度几乎没有任何影响。然而, 应该注意到, 由于 PVA2 部分的作用, 熔体的粘度大大降低, 并因此加工性变得更容易, 这在低 W 下非常重要。与弹性模量 E 相比, 强度不是很重要, 因为 PVAG 在约 $>50\%$ 的应变下经历了相当大的不可逆的变形。当实际上使用 PVAG 时, 该不可逆的变形是不理想的, 并且拉伸不能超过可逆范围。

实施例 3

在图 4 中, 对使用热塑性方法获得的 PVAG 的弹性模量与水含量 W 之间的函数作图。在成型后, 在室温储存该 PVAG 7 或 6 天, 即不使用冷冻/解冻循环获得该 PVAG。很明显, 特别是在 $W < 60\%$ 的范围内, 可以不使用冷冻/解冻循环, 而通过在室温简单储存而获得 PVAGs。此时, 基于更高水解度的 PVA1-As 的 PVAGs 具有最高的弹性模量。在 $50\% < W < 60\%$ 范围内, 与基于 PVA1-B 的 PVAG 相比, 基于含有 15%短链 PVA 的 PVA1-B 的 PVAG 显示出稍稍更高的弹性模量, 其中随着降低 W , 逐渐获得基于 PVA1-A 的 PVAG 的值。该情况类似于使用冷冻/解冻法(图 2)获得的 PVAGs。此处还显示出含有 PVA2 部分的 PVAGs 产生更高弹性模量, 并甚至能够获得基于更

高水解度的 PVA 的 PVAGs 的弹性模量。

在图 5 再现作为 PVA 水含量的函数的、不使用冷冻/解冻而是使用在室温下简单储存获得的强度 sm 。此处的情况也类似于通过冷冻/解冻循环的 PVAG(图 3)。

具有展开的网络(developed network)的 PVAG 的断裂伸长率 eb 仅仅与配方、制造参数和储存时间或冷冻/解冻循环次数稍稍相关。此处重要的参数是水含量。图 6 给出断裂伸长率 eb 与水含量的函数关系, 其中在 $40\% < W < 60\%$ 的范围出现最大值约 650%。在更高或更低的水含量 W 时, eb 降低, 但是即使当 $W + 30\%$ 时, 也可以获得 eb 约 55% 的非常高的断裂伸长率。

实施例 4

图 7 显示对于在 3 次冷冻/解冻循环后获得的各种 PVAGs, 溶胀度 Q 与 PVAG 的水含量的函数关系。随着应用更多次数的循环, 溶胀度连续减小。通过在室温下储存获得的 PVAG 水含量的溶胀度的分布可以与通过冷冻/解冻循环获得的 PVAG 的溶胀度分布相比较, 并且随着储存时间的增加同样获得溶胀度的降低。

与 PVA1-B, F3 的溶胀度相比, 在整个水含量范围内, PVA1-B, F3 的溶胀度存在明显更高的值。这是因为 PVA1-B 的较低水解度或 $DH=98.5$ 摩尔%的 PVA1-A 和 $DH=99.4$ 摩尔%相当。在这些高水解度的范围内, 溶胀度对水解度存在非常明显的依赖性。与 $DH=99.4\%$ 相比, 当 $DH=100$ 摩尔%时, 溶胀度大大降低。水解度的影响对于其它参数, 例如 1,2-二醇含量和强烈影响结晶度的立构规整度是典型的。此时, 溶胀度随着 1,2-二醇含量增加, 并随着间同立构部分的增加而降低。因此, 可以最优化这些材料参数, 获得最小的溶胀度。

令人惊异地, 短链 PVA2 为 15% 的 PVA1-B 的溶胀度比没有 PVA2 部分的 PVA1-B 的溶胀度小, 即除了具有各自已知影响的所述参数外, PVA2 分数对于更低的溶胀度也是重要的。比较 PVA1-A, F3 和具有 15% PVA2 的 PVA1-B, 即使当 PVA2 的水解度相当低, 在 98.5 摩尔%时, 出现了这种效果。当使用水解度更高的 PVA2 时, 该效果甚至更明显。这种行为基于以下事实, 即结晶度和网络密度随着 PVA2 分数增加, 也就是说获得了网孔更细的网络(finer-mesh networks), 该网络的溶胀相对较弱。溶胀度的结果表明当

使用具有 PVA2 部分的 PVA1 时, 其中两种 PVAs 具有最大水解度、最小的 1,2 二醇含量和高间同立构分数, 可以在整个水含量范围内获得最小的溶胀度, 即稍微高于 1 的溶胀度。

实施例 5

图 8 显示对于具有不同分数的 PVA2 的 PVAGs, 弹性模量的变化与在室温下的储存时间的函数关系。该 PVAGs 基于 DH=98.5 摩尔%和 DP=4500 的 PVA1-B, 并且基于 DH=98.5 摩尔%和 DP=360 的 PVA 用作 PVA2。使用热塑性方法制备 PVAGs, 水含量为 31%, 并在 110℃调节。很明显弹性模量随着 PVA2 分数增加, 这归功于短链 PVA2 的良好结晶度。对 97% PVA2 的测量值很明显地证明了这一点。令人惊异地, 即使当 PVA2 分数为 60%时, PVAGs 的断裂伸长率 e_b 不明显地取决于 PVA2 分数, 对于所有 PVAGs 仅仅是 600%, 唯一的例外是 PVA2 分数为 97%的 PVAG, 其中尽管该分数非常高, 仍然获得了约 100%。直至 40% PVA2, 强度 s_m 也显示出不是很明显地取决于 PVA2 分数, 并且对于储存时间为 6 天, 强度稍稍大于 20 MPa, 而当 PVA2 分数为 60%时, 测得了强度降低到 14 MPa。在储存时间 1 天后的溶胀度显示出明显取决于 PVA2 分数, 并且对于 0、30、40、60 和 97% 的 PVA2 分数, 溶胀度为 1.7、1.4、1.3、1.2 和 1.05。

在制备包括 PVA1-B 和 PVA2 以及 31%水的热塑性熔体的过程中, 发现在温度 $>100^{\circ}\text{C}$ 时开始形成凝胶, 这是在 110℃进行热处理的原因。然而, 明显地, 即使在室温下, 进一步交联以时间为函数而发生。通过使用更高水解度、降低的 1,2-二醇含量和高间同立构分数的 PVA1 和 PVA2, 加速了网络形成的动力学, 甚至可以获得更低的溶胀度。

实施例 6

在下面的实施例中比较在室温下储存过程中和在冷冻/解冻过程下, 机械性能的发展。基于 DH=98.5 摩尔%和 DP=4500 的 PVA1-B 通过热塑性方法制备 PVAG, 并使用 DH=98.5 摩尔%和 DP=360 的 20%的 PVA2。在 70℃热处理 PVAG, 然后在室温下储存或进行冷冻/解冻循环。表 2 给出机械性能:

表 2

处理	循环[]	t_{RT} [d]	C_p [%]	E [MPa]	s_m [MPa]	e_b [%]
----	------	--------------	-----------	-----------	-------------	-----------

储存		1	68	7.40	21.90	560
储存		3	68	18.50	22.50	591
储存		7	68	22.30	23.50	602
储存		14	68	24.10	24.70	621
冷冻/解冻	1		68	18.40	22.50	587
冷冻/解冻	5		68	19.40	23.60	582
溶胀		7	68	5.30	10.60	541
溶胀		14	68	10.20	14.10	583
溶胀		21	68	13.70	17.40	592

在储存 3 天后，获得的机械性能几乎与在一次冷冻/解冻循环后获得的性能相同。然而，在室温下进一步储存的过程中，机械性能增加，在 1 或 3 此冷冻/解冻处理后仅有很小的差别。在水中溶胀的 PVAG 的机械性能也随着室温下的储存时间显著增加。当使用 1,2-二醇含量最小和间同立构分数高的完全水解的 PVA 时，溶胀的 PVAG 的机械性能几乎与相应的非溶胀 PVAG 的机械性能相同。

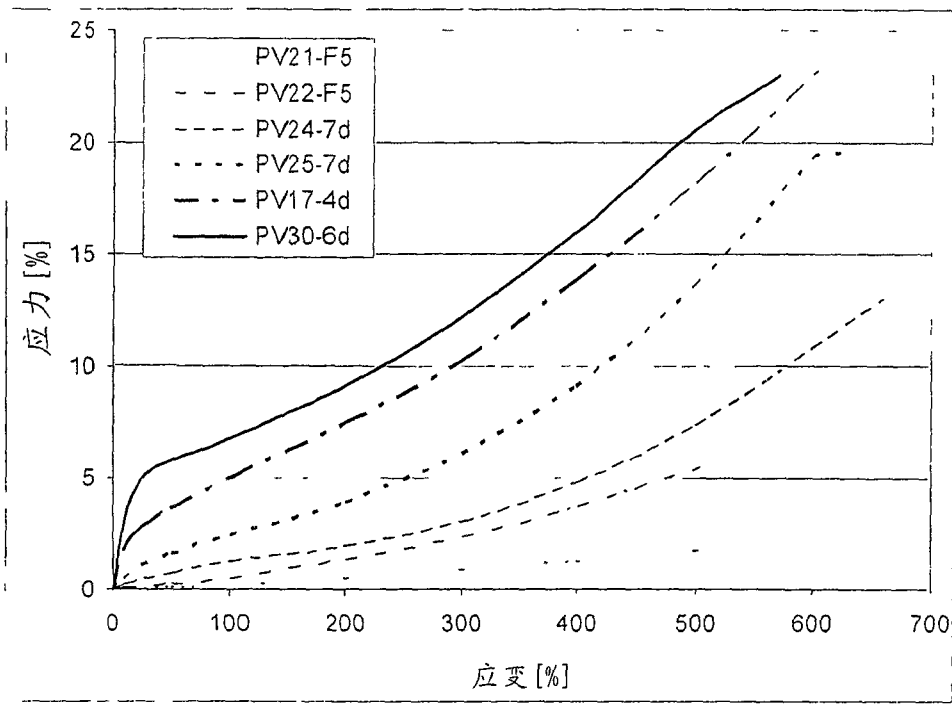


图 1

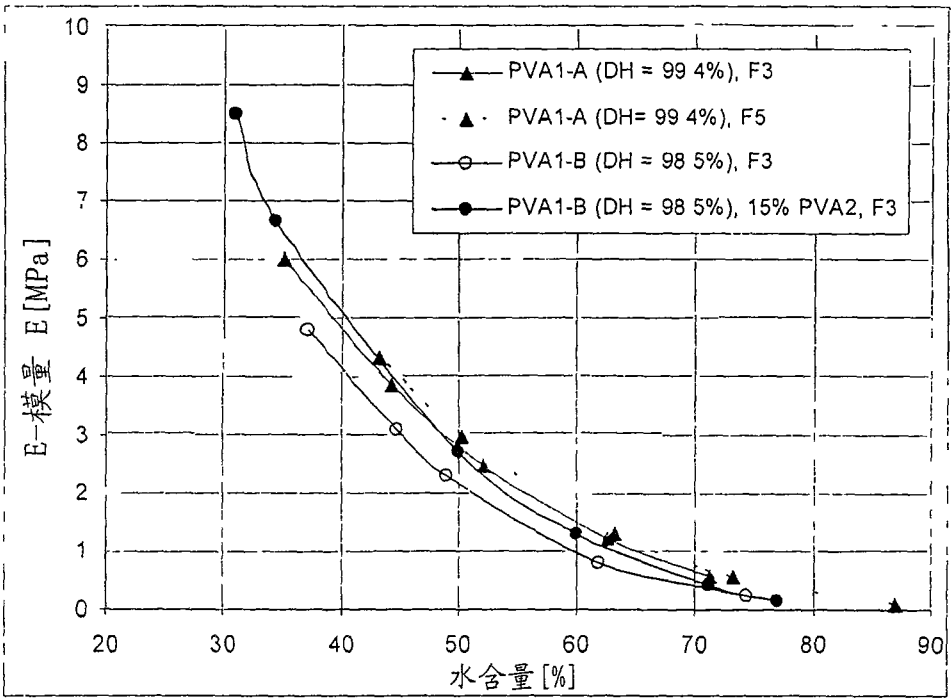


图 2

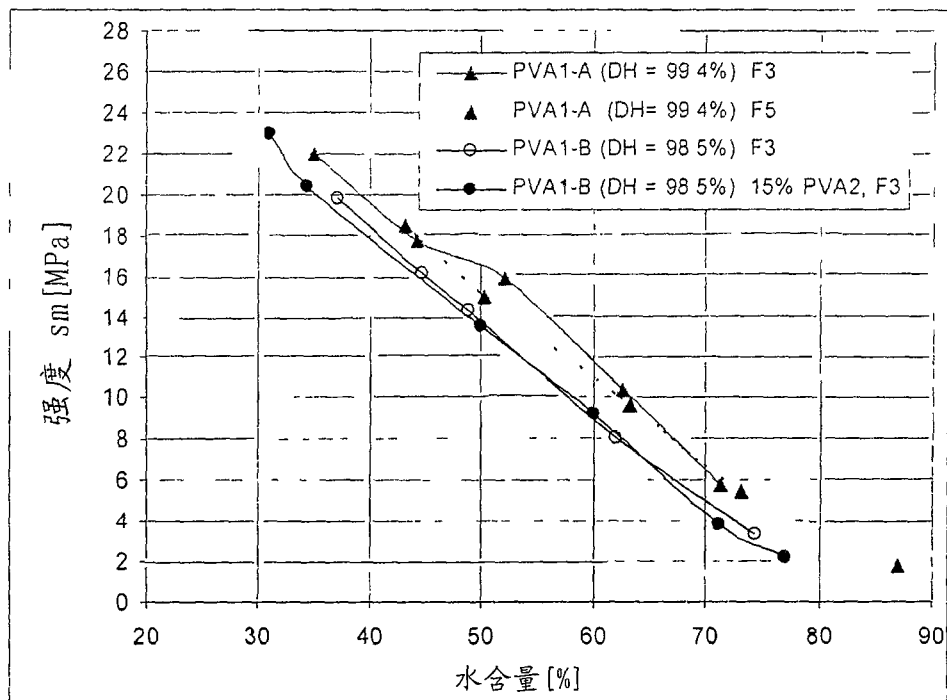


图 3

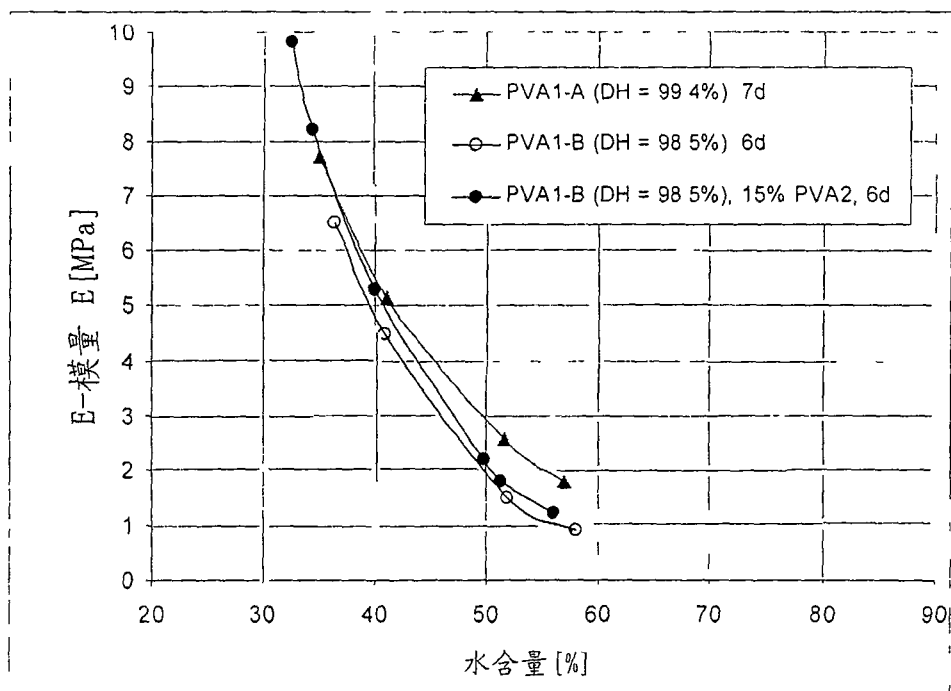


图 4

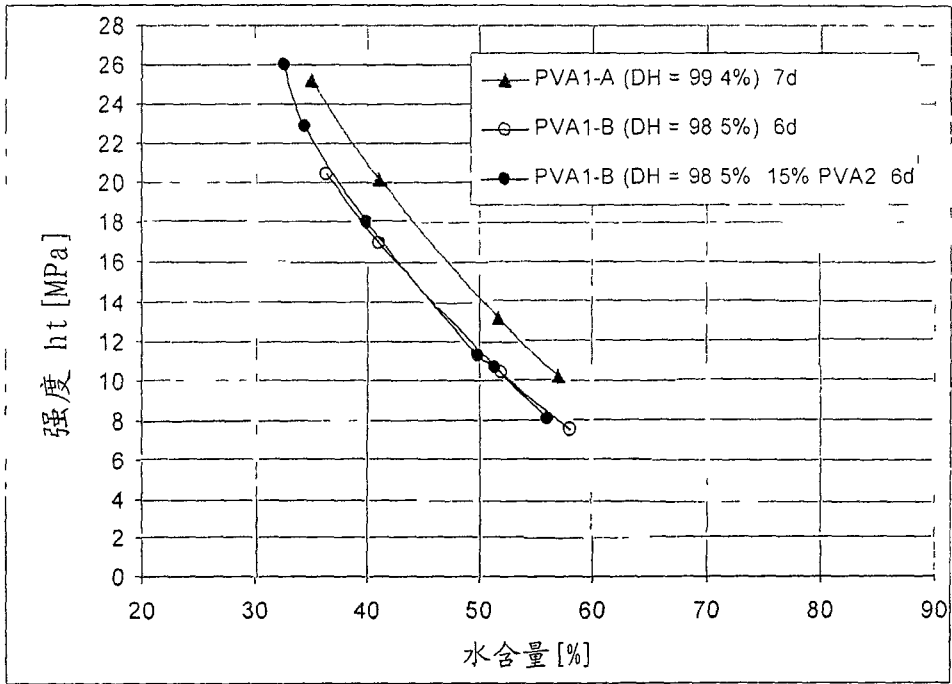


图 5

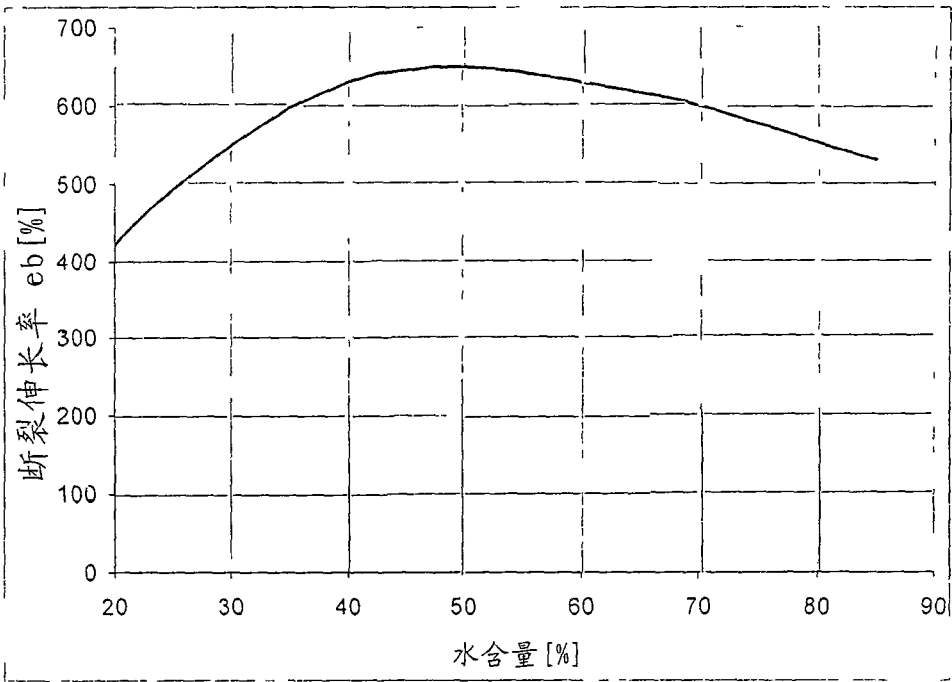


图 6

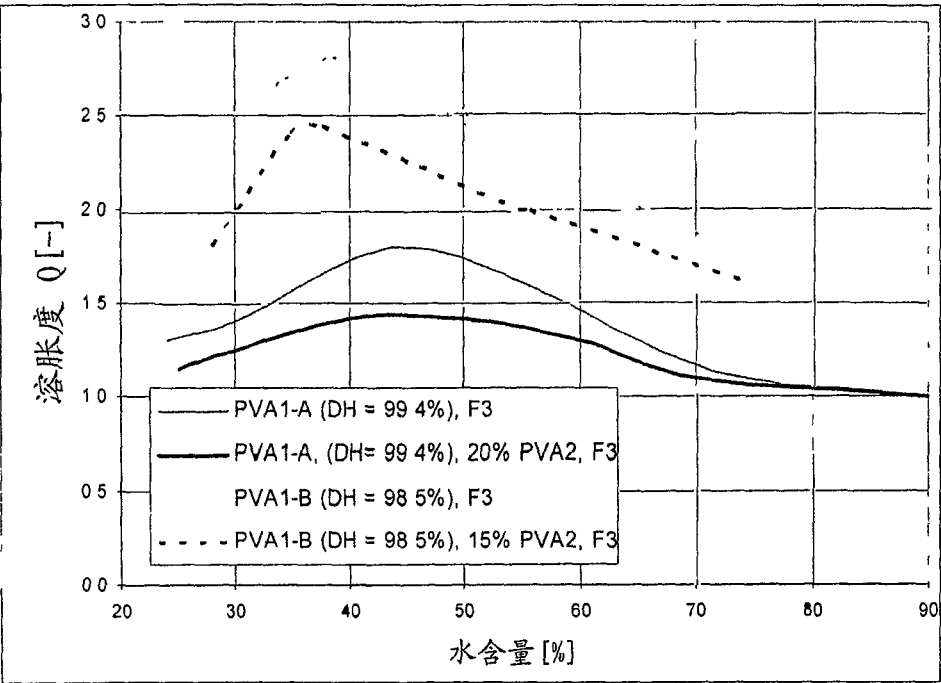


图 7

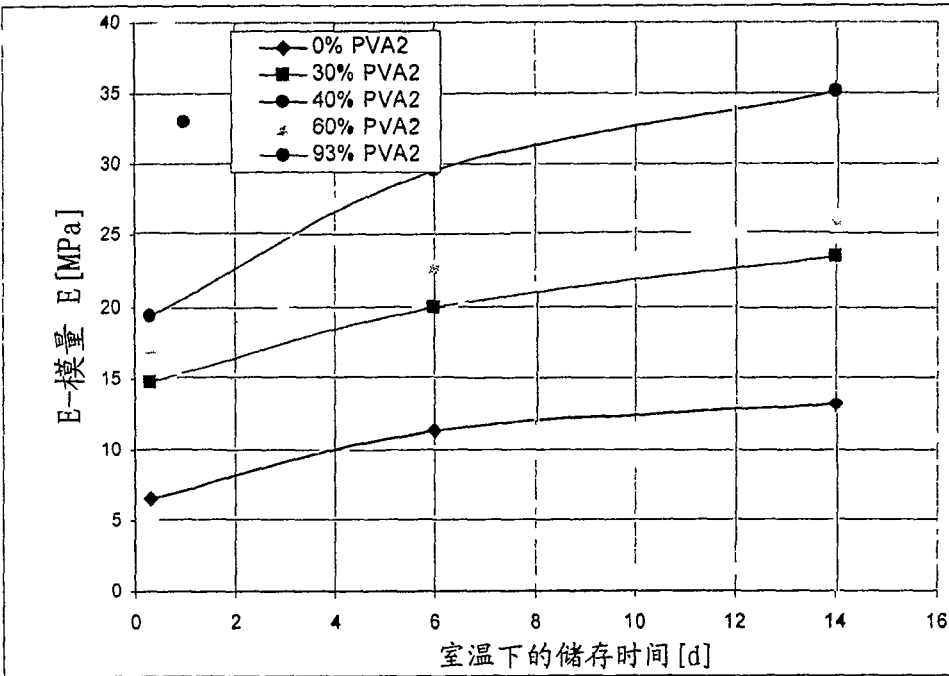


图 8