http://pmse.scu.edu.cn

聚对二氧环己酮/聚乙烯醇复合水凝胶的制备及性能

郭守城[1,2]，邢瑞权[1,2]，杜学超[1,2]，范雨薪[1,2]，周善立[1,2]
庞晓旭[1,2]，于晓亮[1,2]，樊 志[1,1]，郭敏杰[1,2]
（1. 天津科技大学 化工与材料学院；2. 天津科技大学 生物源纤维制造技术国家重点实验室，天津 300457）

摘要：在聚乙烯醇(PVA)水凝胶的网络中引入完全生物降解的聚对二氧环己酮(PPDO)，采用冻融法制备出生物降解周期可控的PPDO/PVA复合水凝胶。通过调整低分子量PPDO与高分子量PVA之间的比例，使PPDO柔性分子链与PVA分子链之间形成聚合物网络互穿结构，实现改善水凝胶力学性能和生物降解性能的目的。采用红外光谱、扫描电镜和万能试验机对水凝胶进行了结构表征和性能测试；并通过溶胀性能及失水性能测试、降解性能测试和抑菌性测试对水凝胶进行了研究。结果表明，PPDO/PVA复合水凝胶呈现出孔隙均匀的三维网络结构，拉伸强度和压缩强度与纯PVA水凝胶相比提高了1~3倍；在37 ℃的PBS缓冲溶液中降解，降解速率明显提升，35 d可以降解45%，且在伤口愈合的周期内保持优异的力学强度。平板细菌培养实验证明了复合水凝胶具有抑菌的特性。PPDO/PVA复合水凝胶在伤口敷料领域具有广泛的应用前景。

关键词：聚对二氧环己酮；水凝胶；冻融法；伤口敷料
中图分类号：TQ427.2+6 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）01-0057-09

聚乙烯醇(PVA)是一种多羟基水溶性聚合物，可以通过物理交联法，在氢键和亲疏水作用下制备成水凝胶[1]。PVA水凝胶是含有大量水分子的三维网络结构，相当于是水分子扩散作用受到限制的高分子水溶液[2]。使用物理冻融法制备的水凝胶具有易成型、低毒性、吸水溶胀率高、生物相容性好及可生物降解等优点[3]。从分子水平上进行结构设计，可以使水凝胶具有生物特性、机械响应性及自润滑性等功能。Alven等利用生物聚合物/聚乙烯醇/聚ε-己内酯，通过静电纺丝技术制备了杂化纳米纤维创面敷料，孔结构可控，具有优异的溶胀能力、良好的生物相容性及生物降解性等，可加速伤口愈合过程且能提供良好的湿热环境[4]。Hemmatgir等通过交联作用制备了聚乙二醇二丙烯酸酯/聚乙烯醇/黄蓍胶新型水凝胶膜作为伤口敷料，可通过调控聚乙二醇二缩水甘油醚的用量来控制PEGDA/PVA/TG半互穿水凝胶网络的降解速率[5]。Xiang等将合成的疏水性多肽HP，接枝到亲水性PVA聚合物链上，通过改变多肽的接枝密度可调节水凝胶的力学性能和降解性能[6]。

聚对二氧环己酮(Poly(*p*-dioxanone)，PPDO)是一种完全可生物降解的脂肪族聚酯，具有优异的可降解性、生物相容性和生物可吸收性[7]。由于主链结构中具有柔性基团——醚键，PPDO分子链具有良好的柔顺性。PPDO经水解降解后，产生低分子量的羟基酸物质，能够在机体生物循环过程中被代谢或吸收[8]；在体外可以被自然环境中的微生物分解为CO_2和H_2O[9,10]。PPDO材料可被应用于组织工程支架、药物输送、血管编织、形状记忆聚合物等领域[11]。近年来，PPDO作为整形美容线在医美领域得到快速发展应用。

因存在保水性较差、力学强度较低及降解周期

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0262
收稿日期：2023-03-07
基金项目：中央引导地方科技发展专项（21ZYQCSY00050）
通讯联系人：郭敏杰，主要从事吸附分离功能材料及生物降解材料研究，E-mail: guomj@tust.edu.cn；
于晓亮，主要从事聚合物可控合成研究，E-mail: xlyu@tust.edu.cn

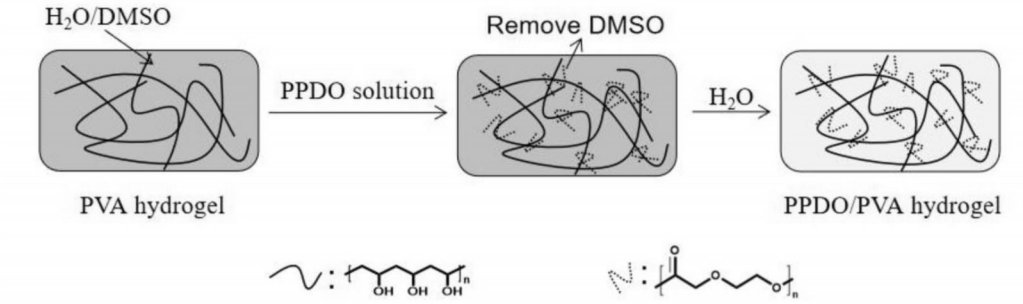


Fig. 1 Schematic of the preparation of PPDO/PVA hydrogel

Tab. 1 Experimental parameters of PPDO/PVA hydrogel

Sample	M_η (PPDO)	*m*(PPDO)/g				
		1%	3%	5%	7%	10%
P-P-a_i	2400	0.02	0.06	0.10	0.14	0.20
P-P-b_i	7400	0.02	0.06	0.10	0.14	0.20
P-P-c_i	14100	0.02	0.06	0.10	0.14	0.20
P-P-d_i	22200	0.02	0.06	0.10	0.14	0.20
P-P-e_i	31700	0.02	0.06	0.10	0.14	0.20

amount of PVA in a series of composite hydrogels is 2.00 g; *i* is 1, 3, 5, 7 and 10 respectively, which means that the mass fraction of PPDO in PVA is 1%, 3%, 5%, 7% and 10% respectively

较长等不足，PVA水凝胶作为伤口敷料时还强差人意。近年来，伤口湿性愈合理论提出伤口环境对伤口愈合起着非常重要的作用，这为湿性伤口敷料提供了理论依据和发展机会[3]。研究发现，通过引入新组分可以改善PVA水凝胶的生物降解性能和力学性能。Gong等提出了由2种聚合物相互贯穿形成交织聚合物网络的双网络水凝胶的概念，认为在水凝胶的双网络中，第2层网络贯穿于第1层网络空间，能使水凝胶具有良好的弹性和稳定性[12]。这种特殊的互穿网络缠结结构，使高分子链之间的相容性、聚合物网络交联密度、相结构之间的结合力得到明显改善。具有互穿网络结构的复合水凝胶在保持高吸水性等性能的基础上，能明显改善传统水凝胶力学性能差、不稳定等缺点。本文利用具有醚键的低分子量PPDO柔性分子链与PVA分子链形成互穿网络结构制备了PPDO/PVA复合水凝胶，改善了复合水凝胶的力学性能及降解性能[13]，为制备出降解周期可控的湿性伤口敷料提供了新的研发思路[14]。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

PPDO：黏均分子量(M_η)为(0.10~4.00)×10^4，自制；PVA：重均分子量(M_w)为1.45×10^5，上海迈瑞尔化学技术有限公司；二甲基亚砜(DMSO)：分析纯，天津市津东天正精细化学试剂厂；实验用水：去离子水。

1.2 制备过程

如Fig.1所示，将PVA和PPDO溶解在水/二甲基亚砜(体积比为3:1)共溶剂中，通过冷冻-溶解的方法制得PPDO/PVA复合水凝胶。称取2.00 g的PVA和一定比例的PPDO(如Tab.1)，在95 ℃溶于20 mL的H_2O/DMSO共溶剂中，并充分搅拌至溶解，反应4 h后降至室温，进行超声处理。随后，将溶胀液倒入聚四氟乙烯模具中，在－20 ℃环境下冷冻12 h，室温解冻6 h，反复冷冻-解冻5次，得到PPDO/PVA系列复合水凝胶。

1.3 测试与表征

1.3.1 平衡水含量和平衡溶胀率测定：将水凝胶切成质量相同的小方块(m_s)，置于50 ℃烘箱中干燥至恒量后称量(m_d)。每个样品平行测试3次，取其平均值。平衡水含量(Equilibrium water content，*EWC*)通过式(1)计算

$$EWC=(m_s-m_d)/m_s \quad (1)$$

在室温,将水凝胶浸入去离子水中达到溶胀平衡,擦去表面的水分后称量。每个样品平行测试3次,取其平均值。平衡溶胀率(Swelling ratio,*SR*)通过式(2)计算

$$SR=(m-m_d)/m_d \quad (2)$$

式中:m_s——溶胀平衡时样品的质量;m_d——样品的干质量;m——在水中溶胀平衡后样品的质量。

1.3.2 红外光谱分析:采用傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR,美国 Thermo Fisher NICOLET6700)进行分析。将PPDO/PVA复合水凝胶切成直径10 mm的圆片,放在烘箱中干燥,在波数400~4000 cm^{-1}、分辨率4 cm^{-1}、扫描次数32次的条件下进行分析。

1.3.3 形貌表征:采用扫描电子显微镜(SEM,英国EVO18)观察水凝胶的断面形貌。将PPDO/PVA复合水凝胶在液氮中脆断,将样品冻干,将处理好的样品放置样品观测台进行喷金,之后采用扫描电镜进行扫描,其加速电压为20 kV。

1.3.4 溶胀性能及失水性能分析:将水凝胶置于50 ℃烘箱中干燥至恒量后称量,将其浸在37 °C去离子水中溶胀,直至称其质量不再变化。在溶胀过程中,以一定的时间间隔取出,擦去表面的水分后称量。水凝胶的溶胀率(SR_t)通过式(3)计算

$$SR_t=(m_t-m_d)/m_s \quad (3)$$

室温条件下,将溶胀平衡的样品置于空气中,在失水过程中,以一定的时间间隔取出,测量其质量变化情况来表征水凝胶的失水性能。水凝胶的失水率(SRD_t)通过式(4)计算

$$SRD_t=(m_t-m_d)/m_d \quad (4)$$

式中:m_s——溶胀平衡时样品的质量;m_t——在水中溶胀或在空气中干燥时间t后的样品质量;m_d——样品的干质量。每个样品进行3次测量的平均值。

1.3.5 拉伸性能测试:室温采用电子万能试验机(中国TSE103A)进行测试。将水凝胶制成50 mm×20 mm×2 mm的样条,进行拉伸测试,有效距离为20 mm,拉伸速率为100 mm/min。

1.3.6 压缩性能测试:室温采用电子万能试验机(中国CMT4503)进行测试。将水凝胶制为高17 mm、直径16 mm的圆柱,进行压缩测试,压缩形变为60%,压缩速率为3 mm/min。

1.3.7 降解性能分析:称取质量相同的样品置于含有pH=7.40的PBS缓冲溶液样品瓶中,将样品瓶置于37 ℃恒温水浴中模拟体外降解,每隔7~35 d分别取样,计算降解率、测pH值变化。

1.3.8 抑菌性分析:称取胰蛋白胨2.0 g、酵母提取物1.0 g、氯化钠2.0 g和琼脂2.0 g加入到200 mL的去离子水中,用0.1 mol/L的氢氧化钠溶液调节pH=7.0,121 ℃灭菌20 min,制备得到无菌营养琼脂。将细菌在无菌Luria-Bertani液体培养基中于37 ℃培养过夜,使用紫外分光光度计测量在γ=600 nm处,将光密度调节至0.5,得到浓度约为6×10^8 CFU/mL的金黄色葡萄球菌溶液。将2 mL上述细菌培养物加入到200 mL无菌营养琼脂中。使用金属钻孔器在琼脂平板上创建孔,将经紫外线消毒(照射3 h)的水凝胶样品(直径10 mm)置于孔中。将平板在37 ℃保温24 h,观察抑菌效果。

2 结果与讨论

2.1 PPDO/PVA复合水凝胶的平衡水含量和溶胀率

水凝胶的平衡水含量是指其在溶胀过程中,水凝胶达到最大程度时的水含量。溶胀率是指水凝

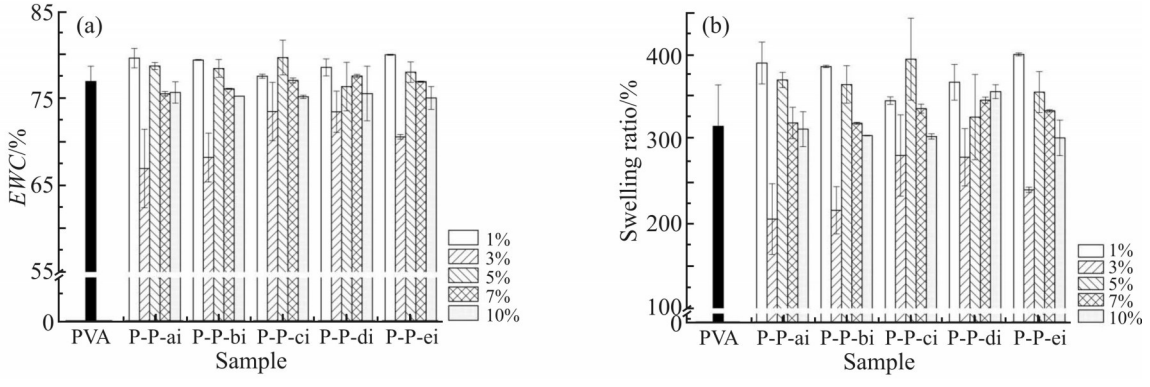


Fig. 2 (a)Equilibrium water content(*EWC*) and (b)swelling ratio of hydrogels with PPDO different contents

胶浸入水中，膨胀的体积占原体积的百分比。二者对水凝胶材料的黏弹性和力学性能起着至关重要的作用。本文首先研究了PPDO相对分子质量和添加量对*EWC*和*SR*的影响(Fig.2)。相同实验条件下，制备的PVA水凝胶的*EWC*约为76%，而PPDO/PVA复合水凝胶的*EWC*约为70%~80%。当PPDO/PVA复合水凝胶中PPDO添加量由1%增加至10%时，*EWC*和*SR*均呈现了先下降后上升的趋势。*EWC*和*SR*下降可能是由于少量的低分子量PPDO的引入使得PVA网络结构变得致密，同时破坏了PVA中大量羟基形成的吸水网络结构，PPDO分子链中的醚键和酯基的亲水性不如羟基所致；随着PPDO引入量的增加，PPDO柔性链与PVA长链则形成了较为疏松且庞大的网络结构，使得复合水凝胶*EWC*和*SR*呈现上升趋势，PPDO柔性链相对分子质量增加使得形成这种疏松网络的趋势更为容易。实验获得的PPDO/PVA复合水凝胶的*EWC*约为65%~80%，这恰好与自然界中生物软组织含水量50%~85%数值相符[15]。另外，复合水凝胶的*SR*约为200%~400%，具有较高的溶胀率，能够满足在伤口敷料材料的应用。

鉴于*EWC*和*SR*对水凝胶力学性能的影响，首先对Tab.1系列水凝胶的力学性能进行了初步探究(Tab.2)，实验结果发现，PPDO的含量在3%时，复合水凝胶的力学性能最为优异。因此后续实验将对PPDO添加量为3%的复合水凝胶进一步展开研究。

2.2 PPDO/PVA复合水凝胶的结构及形貌

PPDO聚合物的红外光谱图如Fig.3(a)所示。其中，1740 cm^{-1}处为羰基C=O伸缩振动吸收峰；1219 cm^{-1},1139 cm^{-1}和1053 cm^{-1}左右为C—O伸缩振动吸收峰。

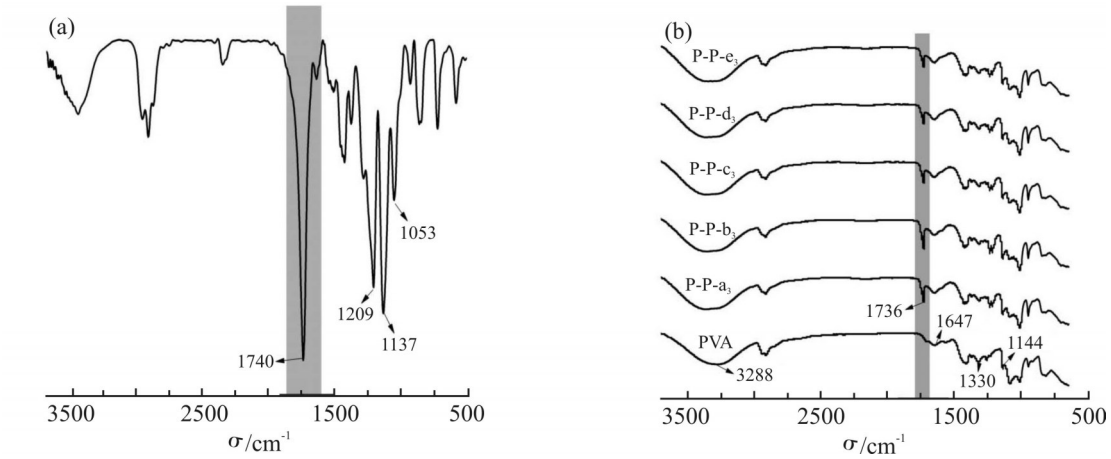


Fig. 3 ATR-FTIR spectra of PPDO/PVA hydrogels
(a): PPDO; (b): PVA,P-P-a_3,P-P-b_3,P-P-c_3,P-P-d_3 and P-P-e_3

Tab. 2 Mechanical properties of PPDO/PVA hydrogels

Sample	PPDO					PPDO				
	1%	3%	5%	7%	10%	1%	3%	5%	7%	10%
	Tensile strength/MPa					Compressive strength/MPa				
P-P-a_i	0.20	0.44	0.26	0.11	0.26	0.08	0.19	0.12	0.22	0.33
P-P-b_i	0.22	0.33	0.23	0.13	0.30	0.08	0.20	0.07	0.15	0.40
P-P-c_i	0.22	0.26	0.27	0.10	0.26	0.32	0.13	0.09	0.14	0.45
P-P-d_i	0.19	0.39	0.22	0.11	0.15	0.42	0.23	0.41	0.12	0.09
P-P-e_i	0.22	0.30	0.22	0.25	0.24	0.58	0.15	0.14	0.09	0.36

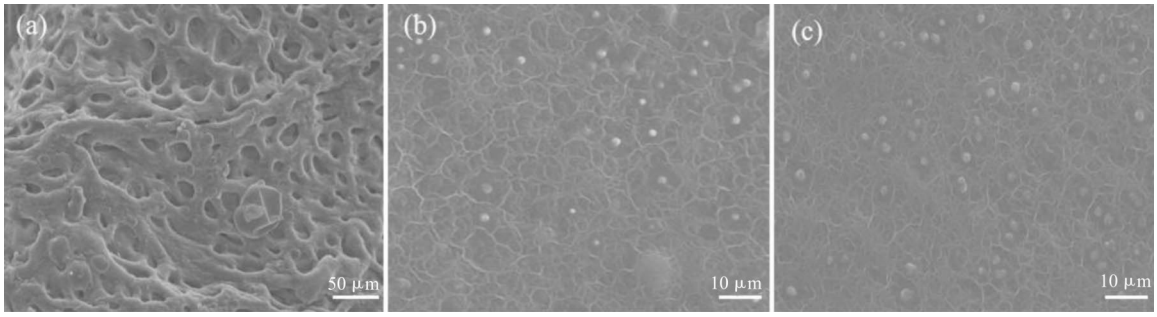


Fig. 4 SEM images of composite hydrogels
(a): P-P-a_3; (b): P-P-c_3; (c): P-P-e_3

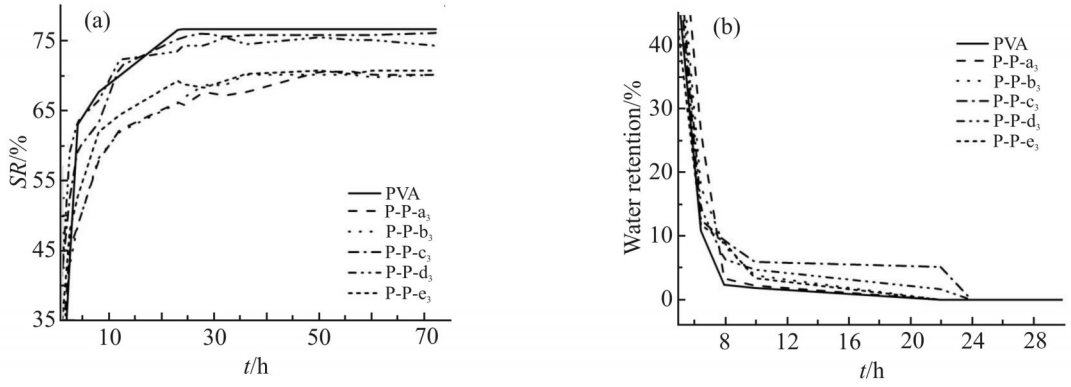


Fig. 5 (a)Swelling ratio and (b)water retention of P-P-a_3,P-P-b_3,P-P-c_3,P-P-d_3 and P-P-e_3 hydrogels

PVA水凝胶及PPDO/PVA复合水凝胶的红外光谱图如Fig.3(b)所示。3288 cm^{-1}处宽而强的吸收峰是—OH的伸缩振动峰;1647 cm^{-1}处的窄峰是羟基的弯曲振动峰。1740 cm^{-1}处为羰基C=O伸缩振动吸收峰,是PPDO成功加入PVA水凝胶的明显标志。

在SEM图中可以清晰地观察到PPDO/PVA复合水凝胶形成了连续三维网络结构(Fig.4)。当PPDO相对分子质量较小时,复合水凝胶呈现脉络清晰的网状结构,孔径大小较为均一,直径约为10~25 μm(Fig.4(a)),这种多孔的三维连续网络结构是由PPDO柔性链与PVA长链互穿网络形成的。

随着PPDO相对分子质量的增加,PPDO/PVA复合水凝胶中出现相分离现象,且析出程度随之增加,这是由于PPDO聚合物分子链的缠结导致部分PPDO颗粒析出,颗粒大小约为0.5~2 μm(Fig.4(b)和Fig.4(c))。这也导致水凝胶内部的网络结构被破坏,使得网络孔径不均一,影响了水凝胶的力学性能及溶胀性能。部分聚合物颗粒析出是因为复合水凝胶在冷冻-解冻过程中水分子丢失,水分子和聚合物之间的氢键牺牲,造成聚合物网络互穿结构的保水能力降低,聚合物颗粒从水凝胶中析出。

2.3　PPDO/PVA复合水凝胶的溶胀性能及失水性能

复合水凝胶的溶胀率和失水量随时间的变化趋势如Fig.5所示。25 h以内,水凝胶可以快速吸收大量水分;30 h后复合水凝胶的溶胀率稳定在一定水平,PPDO/PVA复合水凝胶的溶胀率为67%~75%之间处在合理的范围,表明复合水凝胶在较短时间内即可形成稳定结构。如Fig.5(b),10 h内水分子快速流失,复合水凝胶的质量大幅度降低;10 h后水凝胶的质量达到平衡且稳定。与PVA水凝胶相比,PPDO/PVA复合水凝胶在20 h后仍保留5%左右的水分,具有较好的保水效果。这是由于PPDO柔性链的引入,使得网络互穿结构更加紧密,限制了水凝胶中水分子的流失,使PPDO/PVA复合水凝胶得保水能力增强。

伤口在适度湿润的环境下其细胞的再生能力及游移速度较快,复原速度比在完全干燥的环境下快1倍以上,能够加速伤口的愈合[3],有利于PPDO/

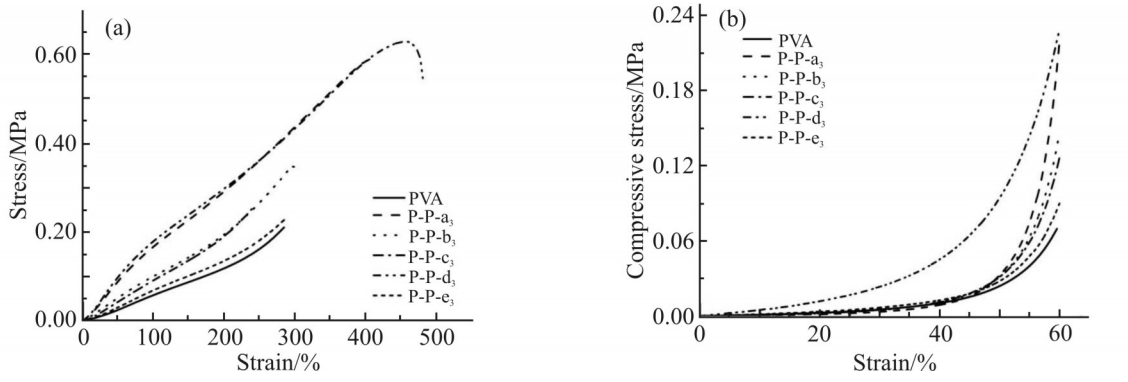


Fig. 6 (a)Tensile strain-stress and (b)compressive strain-stress curves of P-P-a_3, P-P-b_3, P-P-c_3, P-P-d_3 and P-P-e_3 hydrogels

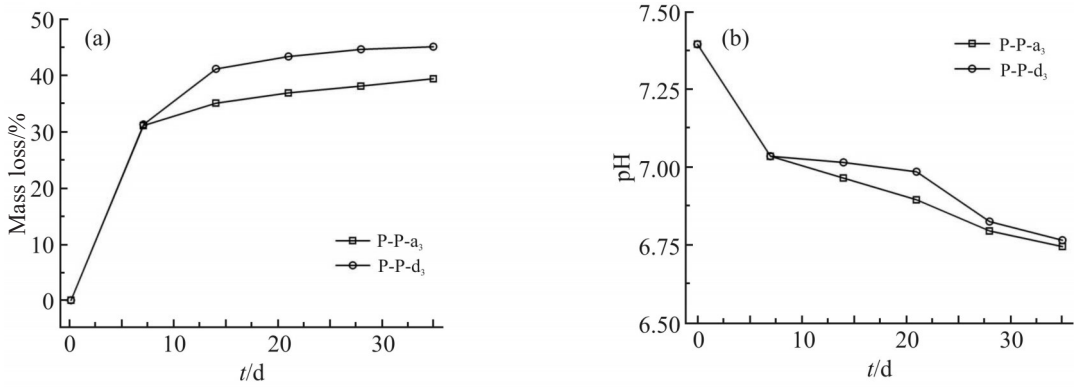


Fig. 7 (a)Mass loss-time and (b)pH-time curves of P-P-a_3 and P-P-d_3 hydrogels

PVA复合水凝胶用于伤口敷料。

2.4 PPDO/PVA复合水凝胶的力学性能

力学性能优异且弹性良好的水凝胶是伤口敷料能够广泛应用的必要条件。与纯PVA水凝胶相比，引入PPDO后对复合水凝胶的力学性能改善效果明显。PPDO作为第二网络能够改善PVA水凝胶力学强度差的不足。

PPDO/PVA复合水凝胶的力学性能应力-应变图如Fig.6所示。断裂伸长率从285%提高到了481%，拉伸强度从0.21 MPa提高到了0.63 MPa；压缩形变为60%时，其压缩强度从0.07 MPa提高到了0.23 MPa。复合水凝胶的拉伸强度和压缩强度是纯PVA水凝胶的约3倍左右，这说明PPDO柔性链与PVA长链通过分子链之间相互贯穿，形成了稳定的聚合物网络结构，PPDO聚合物作为水凝胶中的增强材料可显著提高水凝胶的力学性能。PPDO/PVA复合水凝胶在满足伤口敷料力学性能的同时还使其具有更优异的弹性。

2.5 PPDO/PVA复合水凝胶的降解性能

选取力学性能优异的2种PPDO/PVA复合水凝胶样品P-P-a_3和P-P-d_3，探究模拟体外降解的质量和pH值随时间的变化曲线(Fig.7)。2种样品在第1周的降解速度最快，第2周后降解速率减慢并且趋于平稳，第5周时P-P-a_3的降解率为35%，P-P-d_3的降解率为45%(Fig.7(a))；P-P-a_3降解液的pH值由7.40降低到6.75；P-P-d_3降解液的pH值由7.40降低到6.77(Fig.7(b))。

降解率的差异表明PPDO黏均分子量影响PPDO/PVA复合水凝胶的降解率，相对分子质量较高的PPDO在水凝胶中是以微米颗粒存在，使PPDO/PVA复合水凝胶降解率较高；相对分子质量较低时，PPDO柔性短链可以很好地与PVA水凝胶的网络互穿，使PPDO/PVA复合水凝胶降解率降低。PPDO通过水解降解产生低分子量羟基酸物质使得PPDO/PVA复合水凝胶呈现出酸性环境。酸性的创面可以抑制金黄色葡萄球菌、肠球菌等细菌的生长，有效抑制细菌生物面的形成。PPDO/PVA复合水凝胶满足在降解周期可控的同时，酸性环境更有利于伤口愈合。

在模拟体外降解的过程中，PPDO/PVA复合水

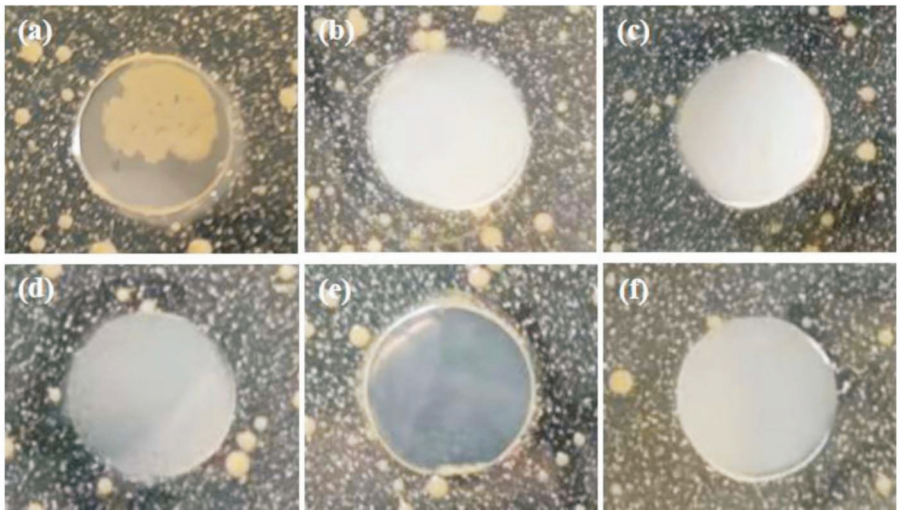


Fig. 8 Antibacterial results of (a)PVA,(b)P-P-a_3,(c)P-P-b_3,(d)P-P-c_3,(e)P-P-d_3 and (f)P-P-e_3 hydrogels

Tab. 3 Tensile strength of P-P-a_3 and P-P-d_3 hydrogels in different hydrolysis time

	P-P-a_3		P-P-d_3	
Time/d	Elongation at break/%	Tensile stress/MPa	Elongation at break/%	Tensile stress/MPa
0	481	0.63	410	0.59
7	379	0.37	435	0.37
14	336	0.39	282	0.34
21	419	0.04	361	0.31
28	459	0.03	245	0.03
35	235	0.03	379	0.02

凝胶的力学性能随降解时间的变化如Tab.3所示。随着降解时间的延长,PPDO/PVA复合水凝胶的拉伸强度逐渐降低,在第3周时拉伸强度下降仅为0.03 MPa,断裂伸长率也呈现下降的趋势,说明PPDO/PVA复合水凝胶在拉伸强度降低的同时韧性也逐渐降低。通常情况下,复合水凝胶开始降解时,由于水凝胶分子链的断裂和水解,其相对分子质量和交联度会降低,PPDO与PVA之间的相互作用力会随着水凝胶的降解而逐渐减弱,从而使水凝胶的强度和韧性下降,导致水凝胶的断裂伸长率下降。然而,在降解到一定程度后,由于水凝胶的分子链断裂导致空隙增加,水凝胶内部形成了一些较大的孔洞,其中存在大量由PPDO水解出的羟基酸物质,水凝胶的网络结构也会发生变化并逐渐松弛,因此在水凝胶的降解后期,断裂伸长率反而会增大。

造成质量损失及pH降低的原因是PPDO通过水解降解产生了低分子量羟基酸物质,相对分子质量的降低及分子链段的断裂使得PPDO柔性链与PVA长链形成的网络互穿结构不稳定,造成PPDO/PVA复合水凝胶的力学性能下降。一般的伤口愈合周期为4~14 d,PPDO/PVA复合水凝胶能保证在伤口愈合的周期内保持较优异的力学强度为其能够作为伤口敷料奠定了基础。

2.6 PPDO/PVA复合水凝胶的抑菌性能

采用平板细菌培养实验测定PPDO/PVA复合水凝胶的抑菌性能(Fig.8)。37 ℃保温24 h后,纯PVA水凝胶表面长出菌斑,PPDO/PVA复合水凝胶表面均无菌斑生长,样品P-P-a_3,P-P-b_3,P-P-c_3,P-P-d_3和P-P-e_3的直径大小分别是8.35 mm,7.99 mm,9.04 mm,8.72 mm和8.75 mm,在水凝胶的直径范围内具有良好的抑菌效果。说明PPDO/PVA复合水凝胶

样品本身具有抑菌性。同样具有抑菌性能的水凝胶包括壳聚糖水凝胶或负载抑菌剂的明胶水凝胶，与其相比PPDO/PVA复合水凝胶在保证具有抑菌性能的同时还具有良好的力学性能。

PPDO/PVA复合水凝胶可以阻碍皮肤与细菌之间的直接接触，长时间阻止细菌的侵袭，对于组织伤口愈合体现出优越性能和发展潜力，同时也为临床伤口敷料的选择提供借鉴。

3 结论

本文利用冻融法，在H_2O/DMSO共溶剂中利用低分子量的PPDO制备了具有PPDO柔性链与PVA长链网络互穿结构的PPDO/PVA复合水凝胶。

(1)在氢键和物理缠结的相互作用下，PPDO/PVA复合水凝胶成功制备，且呈现出均匀孔隙的三维网络结构。

(2)PPDO/PVA复合水凝胶与PVA水凝胶相比在保证优异溶胀性能的同时失水速率更低。

(3)PPDO/PVA复合水凝胶的力学性能是纯PVA水凝胶的3倍左右，断裂伸长率可达481%，拉伸强度可达0.63 MPa，压缩至原来的60%时，压缩应力为0.23 MPa。

(4)在模拟体外降解测试中，能保证在伤口愈合的周期内保持较为优异的力学强度；并且35 d后的降解率最高可达到45%。聚合物PPDO的添加还赋予了PPDO/PVA复合水凝胶抑菌性。PPDO/PVA复合水凝胶优异的综合性能在伤口敷料材料领域有着潜在的应用价值。

参考文献：

[1] Maryam R, Peiman B M, Ali S. Ionically crosslinked thermoresponsive chitosan hydrogels formed in situ: a conceptual basis for deeper understanding[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2017, 305: 1700227.

[2] 陈亚鹏, 晏石林, 李胜方, 等. 基于低共熔溶剂前端聚合制备大孔水凝胶及其溶胀和吸附性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(9): 141-148.
Chen Y P, Yan S L, Li S F, *et al*. Preparation of macroporous hydrogel based on deep eutectic solvents front- end polymerization and its swelling and adsorption properties [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(9): 141-148.

[3] Oliveira R N, Rouzé R, Quilty B, *et al*. Mechanical properties and in vitro characterization of polyvinyl alcohol- nano- silver hydrogel wound dressings[J]. Interface Focus, 2013, 4: 0049.

[4] Alven S, Aderibigbe B A. Fabrication of hybrid nanofibers from biopolymers and poly (vinyl alcohol)/poly (ε- caprolactone) for wound dressing applications[J]. Polymers, 2021, 13: 2104.

[5] Forough H, Narjes K, Elahe P. Characterization of a novel semi-interpenetrating hydrogel network fabricated by polyethylene glycol diacrylate/polyvinyl alcohol/tragacanth gum as a wound dressing[J]. Burns, 2022, 48: 146-155.

[6] Xiang Y X, Zhang J L, Mao H, *et al*. Highly tough, stretchable, and enzymatically degradable hydrogels modulated by bioinspired hydrophobic β-sheet peptides[J]. Biomacromolecules, 2021, 22: 4846-4856.

[7] Haruo N, Mitsuhiro Y, Masumi N, *et al*. Synthesis of metal-free poly(1,4- dioxan- 2- one) by enzyme- catalyzed ring- opening polymerization[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2000, 38: 1560-1567.

[8] Marcos A S, Julio A, Alejandro J M, *et al*. Influence of in vitro hydrolytic degradation on the morphology and crystallization behavior of poly(p- dioxanone)[J]. Biomacromolecules, 2004, 5, 358-370.

[9] Haruo N, Mariko K, Ayumi I, *et al*. Microbial degradation of poly (p- dioxanone) I. isolation of degrading microorganisms and microbial decomposition in pure culture[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 68: 205-217.

[10] Haruo N, Mariko K, Yutaka T. Microbial degradation of poly(p-dioxanone) II. isolation of hydrolyzates-utilizing microorganisms and utilization of poly(p- dioxanone) by mixed culture[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 68: 271-282.

[11] Haruo N, Mitsuhiro Y, Takeshi E, *et al*. Equilibrium polymerization behavior of 1,4- dioxan- 2- one in bulk[J]. Macromolecules, 2000, 33: 6982-6986.

[12] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. Advanced Materials,

2003, 15: 1155-1158.

[13] Li Z H, Xu W L, Wang X H, *et al*. Fabrication of PVA/PAAm IPN hydrogel with high adhesion and enhanced mechanical properties for body sensors and antibacterial activity[J]. European Polymer Journal, 2021, 146: 110253.

[14] Mohammad A N, Majid M, Tina H, *et al*. Flower buds like PVA/ZnO composite nanofibers assembly: antibacterial, in vivo wound healing, cytotoxicity and histological studies[J]. Polymer Testing, 2021, 93: 106914.

[15] Md. A H, Takayuki K, Gong J P. Anisotropic hydrogel based on bilayers: color, strength, toughness, and fatigue resistance[J]. Soft Matter, 2012, 8: 8008.

Preparation and Properties of Poly (p-dioxanone)/Polyvinyl Alcohol Composite Hydrogels

Shoucheng Guo[1,2], Ruiquan Xing[1,2], Xuechao Du[1,2], Yuxin Fan[1,2], Shanli Zhou[1,2]
Xiaoxu Pang[1,2], Xiaoliang Yu[1,2], Zhi Fan[1,2], Minjie Guo[1,2]
(*1.College of Chemical Engineering and Materials, Tianjin University of Science and Technology;
2. State Key Laboratory of Bio-Derived Fiber Manufacturing Technology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China*)

ABSTRACT: Biodegradable poly(p-dioxanone) (PPDO) was introduced into the network of polyvinyl alcohol (PVA) hydrogel, and the PPDO/PVA composite hydrogel with controllable biodegradation period was prepared by freeze-thaw method. By adjusting the ratio of low molecular weight PPDO to high molecular weight PVA, a polymer network interpenetrating structure was formed between PPDO flexible molecular chain and PVA molecular chain, so as to improve the mechanical properties and biodegradability of the hydrogel. The structure and properties of the hydrogel were characterized by infrared FT-IR, SEM and universal testing machine. The swelling property, water loss property, degradation property and antibacterial property of the hydrogel were tested. The results show that the PPDO/PVA composite hydrogel presents a three-dimensional network structure with uniform pores, and its tensile strength and compressive strength are 1~3 times higher than those of pure PVA hydrogel. When it was degraded in PBS buffer solution at 37 ℃, the degradation rate is obviously improved, and it could be degraded by 45% in 35 d, and it maintains excellent mechanical strength in the period of wound healing. The plate bacterial culture experiment proves that the composite hydrogel has antibacterial properties. The PPDO/PVA composite hydrogel has a wide application prospect in the field of wound dressing.

Keywords: poly(p-dioxanone); hydrogel; freeze-thaw method; wound dressing