http://pmse.scu.edu.cn

具有梯度孔隙结构的高吸水性聚乙烯醇气凝胶的制备

吴 双, 蓝 滨, 杨 其
(四川大学高分子科学与工程学院 先进高分子材料全国重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要:当皮肤受损后,伤口会产生渗出液,过多的伤口渗出液会阻碍伤口愈合。对于慢性伤口的愈合,伤口渗出液的移除更为重要。但在治愈慢性伤口的各种敷料中,对于高吸收性气凝胶敷料的研究相对较少。文中通过真空冻干法制备了不同冷冻条件和不同前驱体溶液浓度的聚乙烯醇(PVA)气凝胶,其具备高吸水性能,可以移除更多的伤口渗出液,从而解决慢性伤口因渗出液过多而难愈合的问题。结果表明,孔隙度越高,孔隙结构越规整,气凝胶的吸水性能越好。进一步研究发现,气凝胶的浓度和冷冻条件共同影响了 PVA 气凝胶的结构与性能。低浓度 PVA 气凝胶网络结构不够稳定,而高浓度 PVA 气凝胶结构过于致密;当前驱体溶液质量分数 6% 时,所制得的气凝胶网络结构和性能最优。同时,通过不同冷冻方式制备 PVA 气凝胶对比发现,定向冷冻比非定向冷冻制备的气凝胶孔隙结构更加规整,沿冷却方向形成了孔隙大小梯度变化的孔隙结构,提供了多层次的毛细作用,提高了气凝胶敷料的引流效率。本文阐明了调控制备条件对增强 PVA 气凝胶吸水性能的重要影响,展现了 PVA 气凝胶用作高吸水性伤口敷料的潜力。

关键词:聚乙烯醇气凝胶;定向冷冻;冰模板法;真空冻干技术
中图分类号:TQ427.2^{+}6 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)07-0070-12

气凝胶是一种纳米级多孔固态材料,是通过一定的干燥方式使气体取代凝胶中的液相而形成的。由于其具有极低的密度、极高的孔隙率以及极低的导热性,气凝胶在伤口敷料[1]、隔热材料[2]、吸附材料[3]等领域有着广阔的应用前景。特别是在伤口敷料领域,气凝胶材料能够有效吸收伤口渗出液并促进气体交换,有助于伤口部位保持水分和酸碱的平衡,这对于伤口的愈合至关重要[4]。

聚乙烯醇(PVA)具有高亲水性、无毒、无异味、可生物降解和良好生物相容性等特性,能够满足如药物输送、组织工程和伤口敷料等诸多领域的应用需求[5]。近年来,蒸发干燥、超临界干燥及冷冻干燥方法在 PVA 气凝胶的制备中得到广泛应用。Owais 等[6]将 PVA-氮化硼(BN)气凝胶前驱体溶液在室温干燥 1 h,接着在 60 ℃恒温加热过夜,并进行 2 d 的真空干燥,制备了具有高性能的三维(3D)PVA/定向 BN 气凝胶框架纳米复合材料。Li 等[7]采用二甲基亚砜(DMSO)溶解 PVA,辅以甲醇进行溶剂置换,再通过二氧化碳超临界干燥技术,最大限度地保持多孔结构,制备了高透明的 PVA 气凝胶。和超临界干燥技术相比,冷冻干燥方法成本低廉、安全性高,更容易实现规模化应用[8]。

在冷冻干燥工艺中,冰模板法是一种广泛用于制备气凝胶的方法。该方法通过控制冰晶的生长,能够精确调控孔隙的形态,如形成管状、层状或各向同性等结构[9]。近年来,研究者们尝试通过冷冻干燥法制备 PVA 气凝胶,并将其应用拓展至多个领域。Xiao 等[10]以 PVA 为载体,复合普鲁兰制成了不含防腐剂的可降解气凝胶,采用冷冻干燥法一步制得复合气凝胶,可用作面膜基材。梁博等[8]通过冷冻干燥制备了表面疏水改性的 PVA 气凝胶,并将其用作油水分离材料。尽管上述研究已取得一定进

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0119
收稿日期: 2026-02-05
通讯联系人: 杨其, 主要从事聚合物共混改性、合金化和功能化研究, E-mail: yangqi@scu.edu.cn

展,但冷冻干燥法制备 PVA 气凝胶仍面临若干亟待解决的关键问题。首先,冰晶生长与聚合物链聚集之间的竞争关系常导致气凝胶发生尺寸收缩、表面皱缩甚至骨架塌陷,冷冻干燥过程中存在加工不稳定性[11];其次,PVA 固有的亲水性使其气凝胶在高湿度环境或接触水相介质时结构易被破坏[10],限制了其在潮湿环境或水处理领域的应用;第三,如何通过调控冷冻参数和前驱体配方实现对气凝胶孔结构的精准调控,目前仍缺乏系统的理论认识。

基于上述研究背景,本文基于冷冻干燥技术制备了不同浓度和冷冻温度的 PVA 气凝胶,探究了前驱体溶液浓度、温度对气凝胶孔隙结构、表面形貌及吸水性能等的影响。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、XRD、孔隙度、水接触角、吸水保持率、水蒸气透过率和力学拉伸性能等探究了不同前驱体溶液浓度和冷冻温度时所制备的 PVA 气凝胶的孔隙结构和材料性能的变化规律。本文旨在系统揭示冷冻参数-冰晶生长行为-孔隙结构-吸水性能之间的内在关联,明确浓度与温度 2 个关键工艺变量的协同调控机制。该研究可为无化学交联剂条件下 PVA 气凝胶的冷冻干燥工艺设计提供实验依据和理论参考,同时为拓展其在吸水保湿、伤口敷料等领域的应用奠定材料基础。

1　实验部分

1.1　原料与仪器

聚乙烯醇($\overline{M}_w$ = (14.6 ~ 18.6) × 10^3,醇解度为 98% ~99%)、乙醇(EtOH,分析纯):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;去离子水:18.25 MΩ·cm,25 ℃。所有原料直接使用,没有进一步纯化。

真空冷冻干燥机:FD-1A-80 型,北京博医康实验仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet 6700 型,美国 Thermo Fisher 公司;台式扫描电子显微镜:Phenom Pro 型,荷兰 Phenom 公司;接触角测量仪:SDC-350 型,东莞市晟鼎精密仪器有限公司;水蒸气透过率测定仪:W413 2.0 型,广州标际包装设备有限公司;万能力学试验机:INSTRON 5567 型,美国 INSTRON 公司。

1.2　气凝胶的制备

将 PVA 粉末加入去离子水中,在 95 ℃持续加热搅拌 1.5 h,直至溶液澄清。配置质量分数分别为 2%,4%,6%,8% 和 10% 的 PVA 溶液,溶液冷却至室温后倒入直径 36.5 mm、高 3.5 mm 的圆形铁盘模具以及 20.8 mm×60 mm、高 3.6 mm 的长方形铁盘模具中,室温静置 12 h 形成凝胶。

1.2.1　*常规冷冻*:所得凝胶在−20 ℃冰箱中冷冻 12 h 至形成固体,然后将模具转移到真空冷冻干燥机中,在(−80±1)℃和 9 Pa 的压力下冻干 36 h。

1.2.2　*定向冷冻*:将 PVA 前驱液的模具底部紧密贴合铁板,铁板浸入恒定低温的液氮(−196 ℃)中,模具上端直接与室温环境接触。在冷冻过程中形成自下而上的温度梯度,实施定向冷冻,冷冻 3 min 直至凝胶完全冻住,然后将模具转移到真空冷冻干燥机中,在(−80±1)℃和 9 Pa 的压力下冻干 36 h。不同质量分数的 PVA 气凝胶分别记为非定向冷冻 F-PVA-x(x = 2%,4%,6%,8% 和 10%)和定向冷冻 U-PVA-x(x = 2%,4%,6%,8% 和 10%)。

1.3　测试与表征

1.3.1　*傅里叶变换红外光谱分析*:使用 FT-IR 光谱仪对样品进行红外分析。测试使用全反射模式,光谱范围为 650 ~ 4000 cm^{-1},分辨率为 4 cm^{-1},扫描次数为 32 次,红外全反射附件使用锗(Ge)晶体。所有样品测试得到的谱图使用 OMNIC 软件进行处理,处理方法为自动平滑、手动基线校正和归一化处理。

1.3.2　*扫描电镜表征*:将干燥后的样品进行表面喷金处理,吹扫后使用台式扫描电子显微镜观察样品干燥前后表面的形貌变化。测试的加速电压为 10 kV,探头模式采用背散射。

1.3.3　*密度、孔隙率和体积收缩率测试*:参考国标 GB/T 34336—2017 测试气凝胶的表观密度(ρ),利用式(1)进行计算

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{1}$$

式中:m——气凝胶的质量,mg;V——气凝胶的体积,cm^3。为了确定气凝胶的体积,将气凝胶当作圆柱体处理,采用圆柱体体积的计算公式。

气凝胶的孔隙率通过乙醇置换法测试[1]。将气凝胶置于无水乙醇中 24 h,记录浸泡前后气凝胶的质量,按式(2)计算其孔隙率(P)

$$P = \frac{m_t - m_0}{\rho_0 V_0} \tag{2}$$

式中：m_t——样品初始质量，mg；m_0——样品浸泡后的质量，mg；ρ_0——无水乙醇的密度，取值为 0.79 g/mL；V_0——样品初始体积，cm^3。

体积收缩率（VSR）根据式（3）计算得出

$$VSR=\frac{V_1-V_2}{V_1} \tag{3}$$

式中：V_1 和 V_2——分别代表样品在冷冻前和冻干后的体积，cm^3。

样品的密度、孔隙率及体积收缩率测试均进行 3 次重复实验，最后使用平均值。

1.3.4 吸水能力和保水能力测试：将圆柱形薄片状的气凝胶放入装有 200 mL 去离子水的培养皿中，在（25±1）℃浸泡不同时间，时间范围从 0 s 到 870 s 不等。浸泡结束后，用镊子将气凝胶取出，放在滤纸上去除未被吸收的多余水分。然后对气凝胶进行称量，使用式（4）计算其吸水能力（WAC）

$$WAC=\frac{m_b-m_a}{m_a} \tag{4}$$

式中：m_a 和 m_b——分别代表干燥和湿润状态下样本的质量，g。

将上述吸完水的湿润气凝胶放入恒温恒湿设备中，温度为（37±1）℃，相对湿度为 55%±3%。在预定的孵育时间（0 min，5 min，10 min，20 min，30 min，60 min，90 min，120 min，150 min 和 180 min）内，取出样品并称量，然后立即放回设备中。采用式（5）计算水保留率（WR）

$$WR=\frac{m_m}{m_n} \tag{5}$$

式中：m_n 和 m_m——分别代表每次培养时间时初始样本和最终样本的质量，g。

1.3.5 接触角测试：在环境温度（25 ℃）和大气压（101.325 kPa）下，使用接触角测量仪根据液滴法测试水滴落在气凝胶 5 s 后的接触角（CA）。

1.3.6 水蒸气透过率测试：采用水蒸气透过率测定仪进行测试。

1.3.7 力学性能测试：采用拉伸试验测试气凝胶的拉伸强度（σ）和断裂伸长率（ε）。测试使用万能力学试验机在（25±1）℃进行。将矩形薄片气凝胶固体夹在夹钳之间，以 0.5 mm/s 的速度拉伸。采用式（6）和式（7）分别计算 σ（单位 MPa）和 ε（单位%）

$$\sigma=\frac{F}{T\times W} \tag{6}$$

$$\varepsilon=\frac{L-L_0}{L_0} \tag{7}$$

式中：T 和 W——分别为试样的厚度和宽度，mm；F——试验的最大力，N；L_0——夹具间试样的初始长度，mm；L——试样断裂时的长度，mm。对于干态和湿态的试样均进行 3 次重复实验，最后使用平均值。

2 结果与讨论

2.1 气凝胶的设计与制备

采用冰模板法，使用不同的冷源制备不同的 PVA 气凝胶。一种是非定向冷冻，另一种是定向冷冻。制备非定向冷冻的气凝胶是将溶液放入-20 ℃冰箱，冷源来自样品四周。对于非定向冷冻过程而言，冷冻过程中的冰晶生产的变化是随机的，即在任何方向上冻结的概率是均等的，从而会形成各向同性的结构。非定向冷冻的制备示意图如 Fig.1 所示。

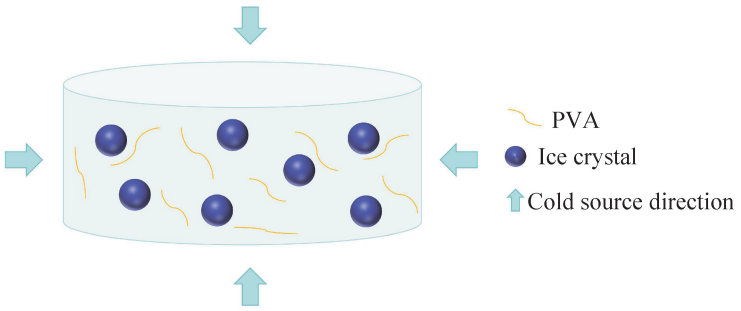


Fig. 1 Schematic diagram of non-directional freezing preparation

对于液氮冷冻，制备示意图如 Fig.2（a）所示。当模具底部与冷源接触时，低温使水结晶成冰，随后冰

晶在垂直方向上进行生长。随着温度的升高,冰晶的直径沿垂直方向逐渐变大($R_1>R_2$),如 Fig.2(b)所示。在溶液冷冻过程中,PVA 分子链被生长的冰晶挤压并排入冰柱之间的区域,从而形成高度有序的多孔结构。

冰模板法中冰晶的形成包含 2 个独立但连续的阶段,即冰晶的形成(核化)和生长。这 2 个阶段之间存在竞争平衡的关系。如 Fig.2(c)所示,较大的温度梯度(或较低的凝固温度)能够引发成核并提高冰的结晶速率;而较小的温度梯度(或较高的凝固温度)则倾向于促进生长并降低冰的结晶速率[11]。因此,-20 ℃冷冻的 PVA 气凝胶的冰结晶速率较慢,会形成较大的冰晶,从而产生具有大孔隙的多孔结构。与此相对,冰晶在轴向上的生长速度较快,而在径向上的生长速度较慢[12]。所以,液氮冷冻的气凝胶在横截面会呈现出密集的多孔结构。

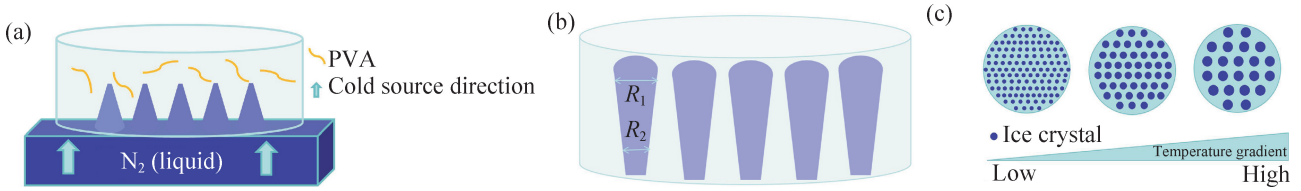


Fig. 2　Schematic of directional freezing preparation: (a) schematic diagram of preparation principle; (b) diagram of ice crystal growth; (c) relationship between ice crystal size and temperature

2.2　PVA 气凝胶的红外吸收特性

Fig.3(a)为不同前驱体溶液质量分数非定向冷冻的 PVA 气凝胶的红外谱图,Fig.3(b)为不同前驱体溶液质量分数定向冷冻的 PVA 气凝胶的红外谱图。从图中可以看出,不同条件下制备的气凝胶的主要成分都是 PVA,故不同溶液浓度、不同冷冻方法得到的 10 组气凝胶的特征峰出现的位置基本相同。纯 PVA 中羟基的对称伸缩振动特征吸收带位于 3426 cm^{-1},分析表明,PVA 气凝胶在 3311 cm^{-1} 处有 1 个宽峰,吸收峰向低波数方向移动,这是 —OH 的伸缩振动,PVA 链形成了分子内和分子间氢键[8]。2935 cm^{-1},1424 cm^{-1},1086 cm^{-1} 和 844 cm^{-1} 处有强烈的特征峰,这些峰分别对应 —CH_2 对称和不对称伸缩振动[13]、C—O 伸缩振动[10] 和 C—C 平衡振动[13]。

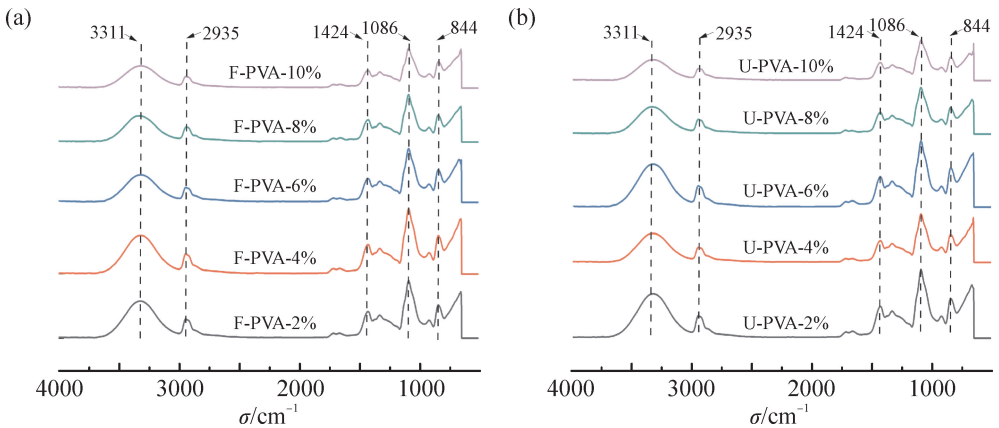


Fig. 3　FT-IR spectra of PVA aerogel: (a) non-directional freezing; (b) directional freezing

在相同的特征峰位处,随着气凝胶前驱体溶液浓度的增加,吸收峰强度呈递减趋势。这可能是因为气凝胶具有纳米级的多孔网络结构,当红外辐射照射到气凝胶表面时,这些微小的孔隙和孔壁作为散射中心,会使红外光线发生多次散射。随着浓度增加,气凝胶结构变的致密,大部分红外光进入表层

后被散射回去,无法进入材料内部被 PVA 分子有效吸收。即使部分光进入,材料整体密度随着浓度升高而增大,吸收路径变长。最后表现出的结果是样品的反射信号增强,气凝胶的红外吸收峰强度下降。

2.3 PVA 气凝胶的密度、孔隙度和体积收缩率变化

将气凝胶看作圆柱体,计算气凝胶的密度和体积收缩率。PVA 气凝胶的密度如 Fig.4(a)所示。结果表明,气凝胶的密度随着前驱体溶液浓度的增大而增大,非定向冷冻制备的气凝胶密度由 55.8 mg/cm^3 提升到 212.4 mg/cm^3,定向冷冻制备的气凝胶密度由 64.8 mg/cm^3 提升到 177.3 mg/cm^3。这是因为前驱体溶液浓度提高,气凝胶结构变得致密,所以气凝胶密度增大。

对所制备气凝胶样品的收缩率进行了表征,结果如 Fig.4(b)所示。可以看到,气凝胶的收缩率随着前驱体溶液浓度的增大先下降后上升,当前驱体溶液质量分数为 6% 时,2 种冷冻条件制备的气凝胶的体积收缩率均达到最小值,分别为 38.3% 和 26.7%。

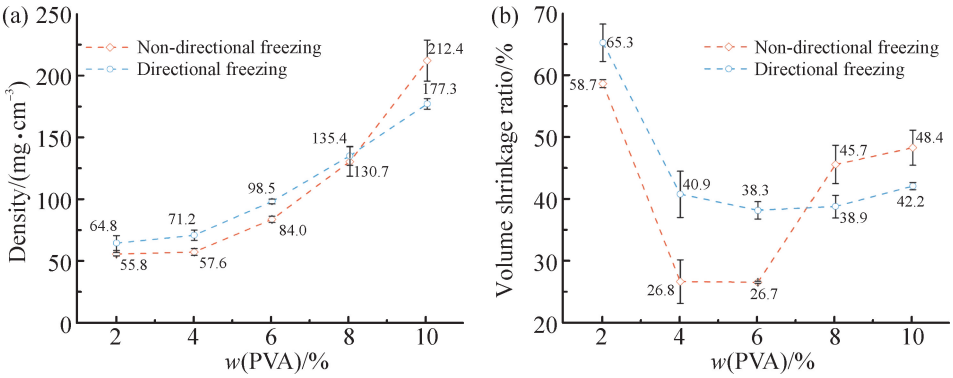


Fig. 4 (a) Density and (b) volume shrinkage rate of PVA aerogel

测试了 PVA 气凝胶的孔隙率,可以看到,随着前驱体溶液浓度的升高,孔隙率先增大后减小。非定向冷冻制备的气凝胶孔隙度范围在 61.8% 至 77.6% 之间,定向冷冻制备的气凝胶孔隙度范围在 70.1% 至 91.2% 之间(见 Fig.5),且定向冷冻法制备的气凝胶的孔隙度高于非定向冷冻法制备的气凝胶。这是因为前驱体溶液浓度较低时,形成的气凝胶网络结构不稳定,容易在干燥过程中因无法抵抗外界作用力而发生收缩;浓度过高时,形成的气凝胶网络结构过于致密,会导致孔隙率下降;所以,气凝胶的孔隙度在前驱体溶液质量分数为 6% 时达到最大值,分别为 77.6% 和 91.2%。

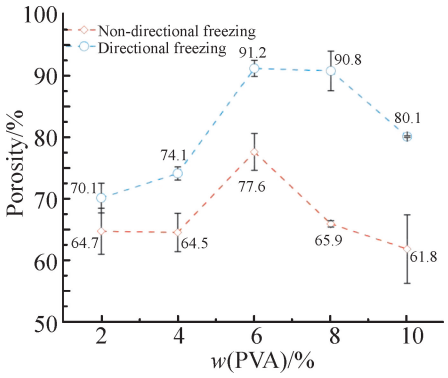


Fig. 5 Porosity of PVA aerogel

相比于非定向冷冻制备的气凝胶来说,定向冷冻制备的气凝胶内部孔隙结构更加规整,更不易坍塌,所以孔隙率有所提升。在制备用于伤口护理的高吸水气凝胶敷料时,高孔隙率更具有优势,因为它能促进水分子的吸收和流动,增强气体交换,这有助于气凝胶将水分子从皮肤表面吸走,提高了吸水性能,进而使得 PVA 气凝胶有潜力用于制备慢性伤口敷料。

2.4 PVA 气凝胶的微观形貌

不同前驱体溶液浓度经非定向冷冻法制备的 PVA 气凝胶的电镜图片如 Fig.6 所示。气凝胶表面呈现出丰富的多孔结构,因为表面直接与空气接触,在冷冻干燥的真空环境中,水分由此面升华逸出,从而形成大量孔隙。如 Fig.6(a)所示,随着气凝胶前驱

体溶液浓度的增加,材料表面的孔洞结构逐渐减少。Fig.6(b)显示了气凝胶的截面形貌。气凝胶内部具有丰富的多孔结构,但这些孔隙的尺寸与形状分布不均,呈现随机变化的特点。当前驱体溶液浓度较低时,气凝胶内部孔隙结构更为粗大。如 Fig.6(c)所示,气凝胶底面形貌与表面存在显著差异,底面几乎未见明显孔洞结构。这主要是因为冷冻过程中该面温度最低,形成的冰晶尺寸最小;同时,在后续冻干阶段,受模具限制,水蒸气难以从底面逸出,最终形成结构致密、表面光滑、孔隙稀少的形貌特征。

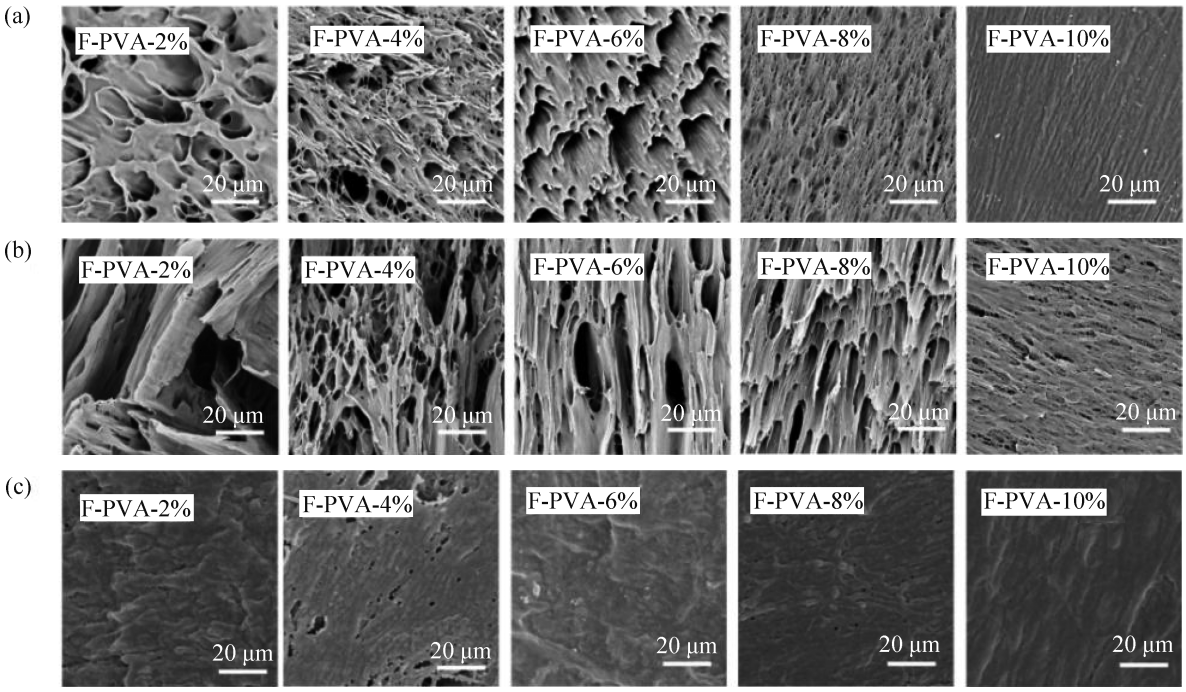


Fig. 6　SEM image of the aerogel prepared by non-directional freezing: (a) surface; (b) cross-section; (c) bottom surface

不同前驱体溶液浓度定向冷冻制备的 PVA 气凝胶的电镜图片如 Fig.7 所示。气凝胶的表面均具有丰富的孔隙结构(Fig.7(a)),孔洞结构形成的原理与非定向冷冻制备相同。高浓度的前驱体溶液气凝胶结构更为致密,其中前驱体溶液质量分数为 10% 的气凝胶内部孔隙结构最为稀少。如 Fig.7(d)所示,气凝胶底面形貌与非定向冷冻制备的气凝胶相似,整体结构致密,无明显可见孔洞结构。

所制备 PVA 气凝胶内部具有更为丰富的多孔结构,孔隙结构较为规整。在气凝胶从底面到表面的垂直方向上,由于定向冷冻存在较大的温度梯度,孔隙结构存在差异;孔隙尺寸随温度的升高而逐渐增大,表现为靠近表面一侧孔隙更大(Fig.7(b)),而靠近底面一侧孔隙较小(Fig.7(c))。在溶液结晶过程中,温度随着与冷源距离的增加而升高。在较高温度时,冰的凝固速率较低,会形成较大的冰晶[14]。因此,气凝胶敷料的孔隙结构从底部到顶部逐渐增大。当使用气凝胶伤口敷料时,气凝胶孔隙结构丰富的表面可以接触伤口,并通过垂直孔隙将生物液体输送到气凝胶内部进行储存[11]。当冻结速率过高时,冰晶倾向于形成树枝状结构,而大分子会聚集在晶体附近形成桥接结构[15],形成规整的孔隙结构。

通过定向冷冻和非定向冷冻制备的 PVA 气凝胶的截面形态有显著差异。随着温度的降低,气凝胶结构由无规则多孔结构转变为沿冷冻方向规则排列的多孔结构。Fig.8 为冷却方向对孔隙结构影响的示意图。从图中可以看出,当溶液在-20 ℃冰箱中,冷源从四周传来,冰晶成核和生长速度较慢,冰晶生长充分,形成较大的孔径和无规则多孔结构[8];而在相对较低的温度下,冷源自下而上冷冻,冰晶快速成核并生长形成规整的结构。

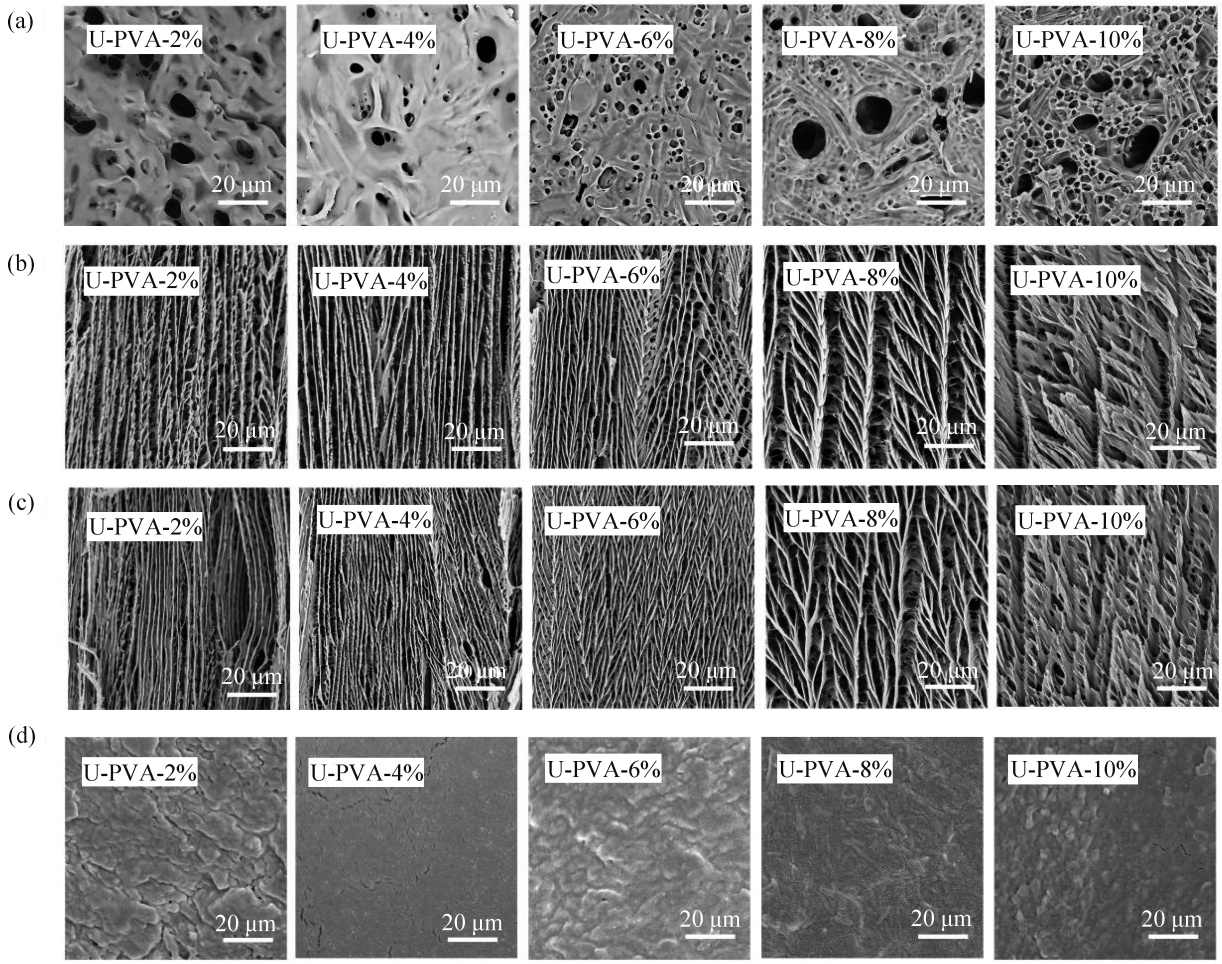


Fig. 7 SEM image of the aerogel prepared by directional freezing: (a) surface; (b) cross-section closed to top surface; (c) cross-section closed to bottom surface; (d) bottom surface

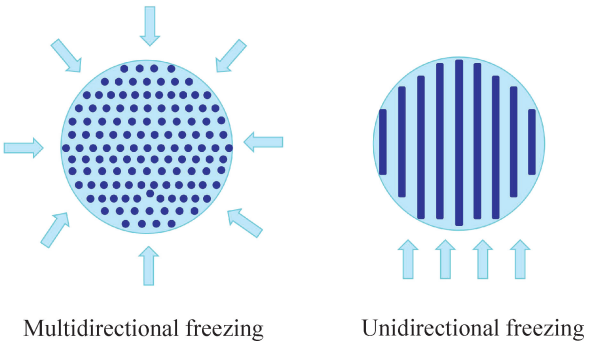


Fig. 8 Effect of cooling direction on pore structure

2.5 PVA 气凝胶的表面水接触角

材料表面的水接触角大小可以直观地反映材料的亲疏水性能,对于吸水性材料,水接触角小于 90°时才呈现亲水性,若水接触角大于 90°,液体会收缩成液滴,呈疏水性。水接触角越小,液体更容易在材料表面铺展并渗透进入孔隙。Fig.9(a)为非定向冷冻法制备的 PVA 气凝胶的水接触角,Fig.9(b)为定向冷冻法制备的 PVA 气凝胶的水接触角。从图中可以看出,无论是定向冷冻还是非定向冷冻制备的气凝胶,其水接触角均小于 90°,表现出良好的亲水性。随着前驱体溶液浓度的升高,PVA 气凝胶的水接触角逐渐减小。当质量分数达到 10% 时,水滴在接触气凝胶表面 5 s 后即被完全吸收,此时水接触角降至 0°。采用非定向冷冻法时,气凝胶的水接触角随前驱体浓度升高从 76.02°下降至 0°;采用定向冷冻法时,水接触角从 83.49°降至 0°,二者均呈现随浓度升高接触角减小的趋势。这是因为 PVA 分子链上富含大量羟基(—OH),该基团为典型的亲水基团,可与水分子形成氢键,从而显著增强材料的亲水性。随着前驱体溶液浓度升高,分子链交联与堆叠趋于紧密,更多羟基暴露在材料表面,使得水分子更

容易接触并与表面羟基结合,进一步提升亲水性能,水接触角随浓度增加而降低。

在相同前驱体溶液浓度下,定向冷冻法制备的气凝胶水接触角高于非定向冷冻法。当质量分数为6%时,非定向冷冻气凝胶的水接触角为66.43°,定向冷冻气凝胶则达到71.69°。这是由于定向冷冻的PVA气凝胶孔径较小,多孔结构沿一个方向规则分布,气凝胶表面粗糙度小,所以其表观水接触角更大。该差异(约5°)在5组浓度中最小,说明在最优浓度下2种冷冻方式所得材料的表面亲水性接近。

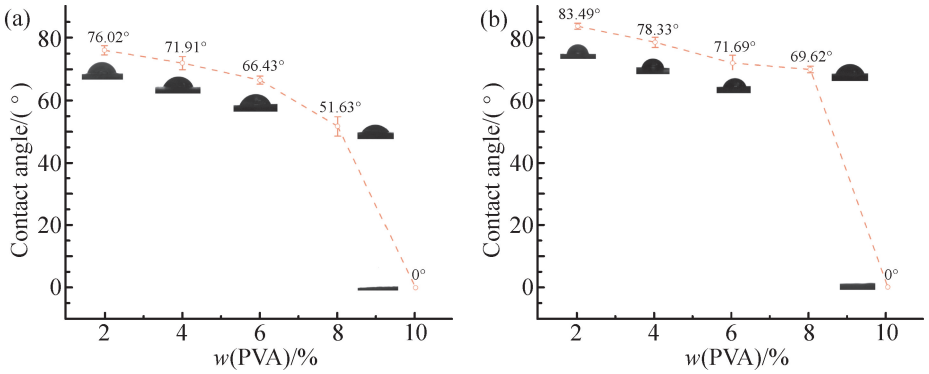


Fig. 9　Water contact angle of aerogel at 5 s: (a) non-directional freezing; (b) directional freezing

2.6　PVA 气凝胶的吸水性能

Fig.10(a)和(b)分别为非定向冷冻法和定向冷冻法所制备气凝胶的吸水测试结果。结果表明,非定向冷冻制备的气凝胶,其吸收达到平衡的时间约为80 s,而定向冷冻制备的气凝胶则需约870 s。这一差异主要源于PVA气凝胶内部孔道大小以及孔隙结构规整度的不同。2种方法制备的气凝胶,其吸水性能均随前驱体溶液浓度升高呈先增后降的趋势。在前驱体溶液质量分数为6%时,非定向冷冻气凝胶的吸水率达到最高值3.92 g/g,而定向冷冻气凝胶的吸水率最高达到3.97 g/g,为所有样品中的最高值。而其他条件制备的气凝胶的吸水能力较低,这种吸水能力的下降可归因于气凝胶孔隙率的降低。在试验设计范围内,U-PVA-6%气凝胶孔隙率最高,为91.2%。孔隙率越高,吸水能力越强[16]。

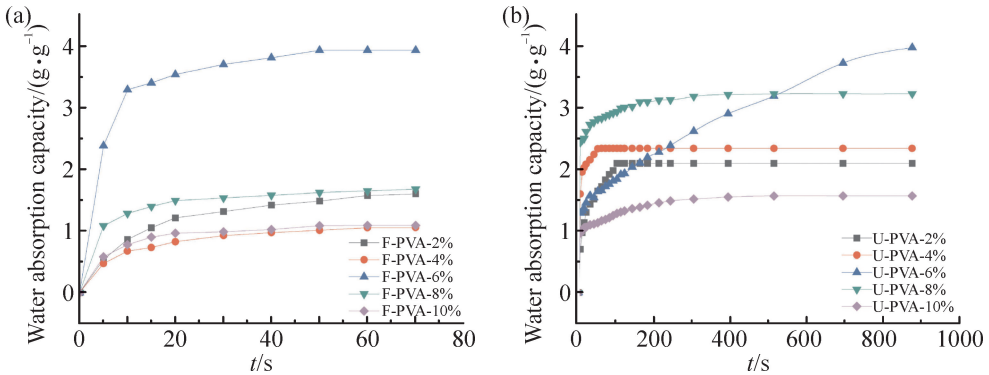


Fig. 10　Water absorption of PVA aerogel: (a) non-directional freezing; (b) directional freezing

干气凝胶吸收水分后会转变为湿气凝胶,其形态类似于水凝胶支架。湿气凝胶包含3种类型的水:结合水、非流动水和自由水。气凝胶中自由水的相对含量最高(>90%)[13]。Fig.11(a, b)分别为非定向冷冻法和定向冷冻法所制备的气凝胶的水保持率测试结果。从图中可以看出,所有湿气凝胶在一段时间内由于水分蒸发,其保水率均下降,非定向冷冻制备的气凝胶中,F-PVA-6%气凝胶水保持率最低,

由 100%降至 19.89%,而定向冷冻制备的气凝胶中,U-PVA-6%水保持率最低,由 100%降至 19.15%。前驱体溶液浓度越低的气凝胶在前期保水率下降速度越快,说明保水能力较差。所有气凝胶都在 3 h 后基本干燥,水保持率达到最低值,损失水含量最多。

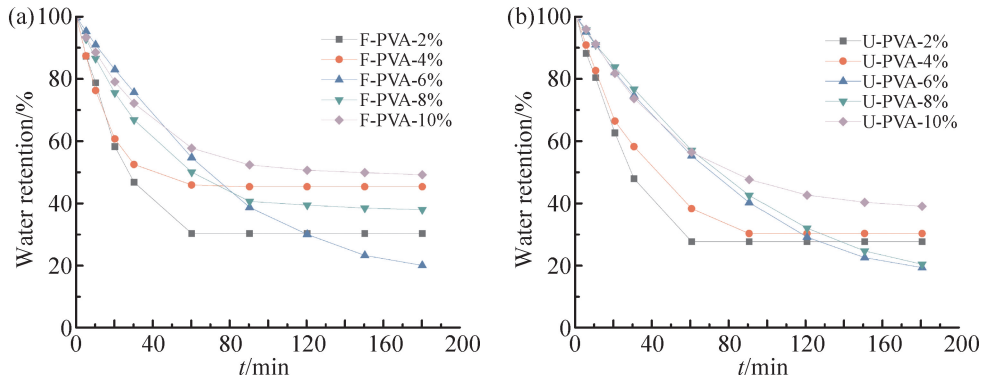


Fig. 11 Water retention rate of PVA aerogel: (a) non-directional freezing; (b) directional freezing

2.7 PVA 气凝胶的水蒸气透过率

Fig.12(a)为非定向冷冻法制备的 PVA 气凝胶的水蒸气透过率,Fig.12(b)为定向冷冻法制备的 PVA 气凝胶的水蒸气透过率。结果表明,气凝胶的水蒸气透过率的变化区间在 111.08~268.59 g/(m^2·24 h)。其中,非定向冷冻法制备的气凝胶水蒸气透过率随着前驱体溶液浓度的增大先上升后下降,在 6%时达到最大值,为 229.98 g/(m^2·24 h)。这是因为浓度适中的气凝胶的孔隙度更高,更利于水蒸气透过。而在定向冷冻法制备的气凝胶中,U-PVA-2%气凝胶的水蒸气透过率最高,达到 268.59 g/(m^2·24 h)。这可能是由于前驱体溶液浓度过低,在制备过程中发生了部分开裂,产生的大尺寸裂缝,为水蒸气传输提供了更多通道,从而提升了透过量。其他气凝胶水蒸气透过率随着前驱体溶液浓度的增大先上升后下降,因为更高孔隙度更利于水蒸气透过。

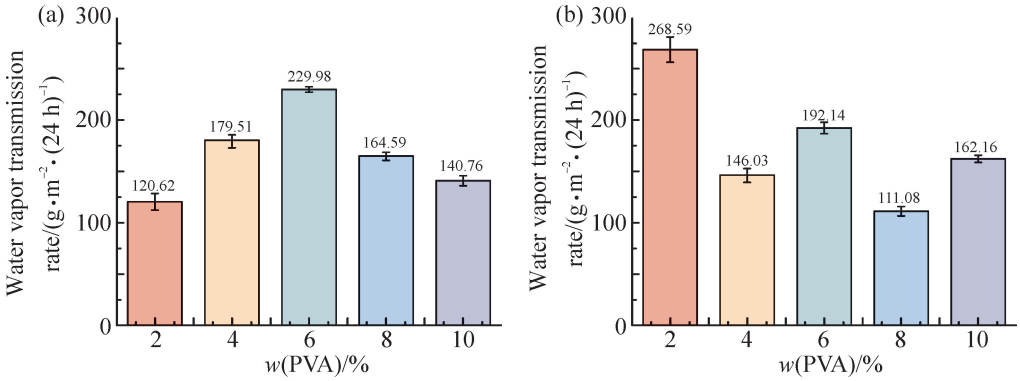


Fig. 12 Water vapor permeability of aerogel: (a) non-directional freezing; (b) directional freezing

2.8 气凝胶的拉伸性能

前驱体溶液的浓度和冷冻温度共同影响了干态气凝胶片的力学性能。Fig.13(a)和(b)分别为非定向冷冻法和定向冷冻法所制备的气凝胶的拉伸强度。从图中可以看出,无论是定向冷冻法还是非定向冷冻法制备的干态 PVA 气凝胶,其拉伸强度均随着前驱体溶液浓度的增大而增大。非定向冷冻法制备的干态 PVA 气凝胶拉伸强度由 88.15 kPa 提升到 805.31 kPa;定向冷冻法制备的干态 PVA 气凝胶拉伸强度由 31.78 kPa 提升到 1428.38 kPa。这是因为前驱体溶液浓度上升,单位体积内分子链数量增多,分子链间的物理缠结点密度提高,分子链间距减小,

氢键等次级键作用增强,有利于应力传递与分散,从而增强了材料抵抗拉伸应力的能力。

湿气凝胶的拉伸强度与干气凝胶表现出相似的趋势,但是湿气凝胶片的拉伸强度普遍低于同前驱体溶液浓度的干气凝胶片,比如干态 F-PVA-8% 拉伸强度为 805.31 kPa,而湿态 F-PVA-8% 拉伸强度为 133.59 kPa,降低了 83.41%。湿态气凝胶拉伸强度的下降主要源于水的塑化作用,水分渗入分子链间,提高了链段的运动能力,且会与材料中的极性基团(如—OH)形成新的氢键,从而削弱或替代原有的链间氢键作用,显著降低分子间的相互作用力。

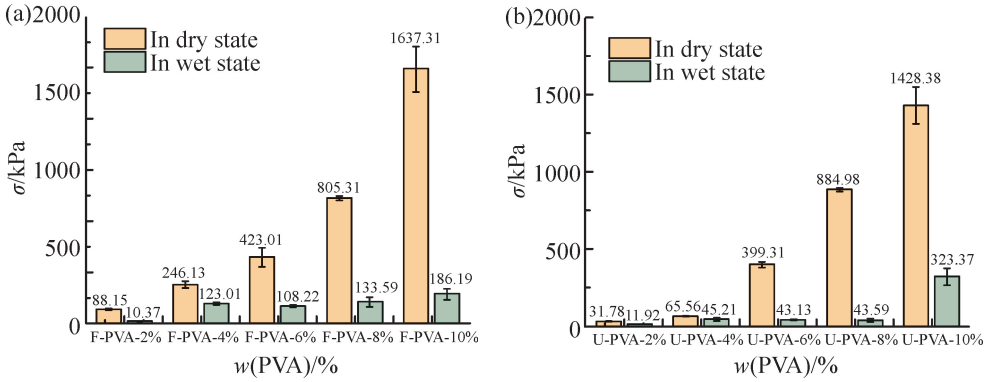


Fig. 13　Tensile strength of PVA aerogel: (a) non-directional freezing; (b) directional freezing

Fig.14(a)和(b)分别为非定向冷冻法和定向冷冻法制备的气凝胶的断裂伸长率。从图中可以看出,相比于干态气凝胶,湿气凝胶的断裂伸长率普遍有所提升。所有干态气凝胶断裂伸长率在 12.39%~140.01%,而湿气凝胶的断裂伸长率则提升到了 103.39%~439.01%。这是因为水分子作为塑化剂渗入 PVA 气凝胶网络后,通过削弱 PVA 分子链间的氢键作用,降低了链间摩擦与作用力,使分子链段在外力作用下更易发生滑移与重排。同时,亲水性孔壁吸水溶胀,促使材料从干燥状态下的脆性多孔骨架转变为柔软且富有弹性的湿态凝胶,软化后的网络能够更均匀地分散拉伸应力,延缓裂纹的萌生与扩展,使材料在断裂前能承受更大形变。

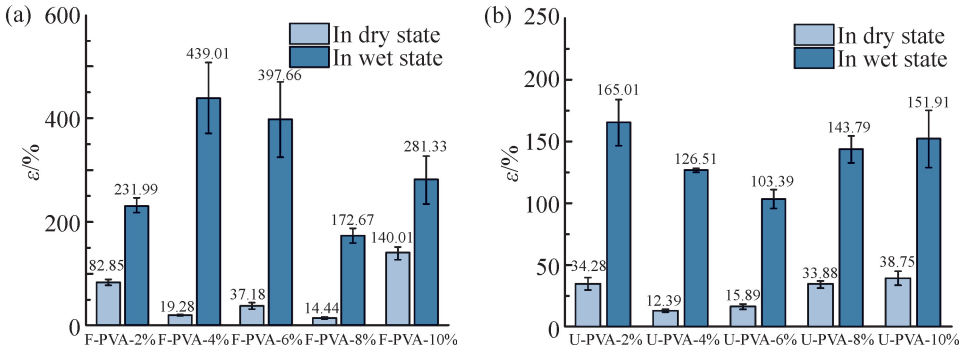


Fig. 14　Elongation at break of PVA aerogel: (a) non-directional freezing; (b) directional freezing

3　结论

本文系统研究了前驱体溶液浓度与冷冻条件对冰模板法制备 PVA 气凝胶孔结构及吸水性能的协同调控作用。冷冻速率对孔结构规整性具有决定性影响,液氮快速冷冻诱导冰晶细小且均匀分布,有效抑制 PVA 分子链的聚集,所得气凝胶结构更规整,其吸水性能优于-20 ℃慢速冷冻样品。前驱体溶液浓度则呈现非单调调控特征,随浓度升高,体系交联密度增大,孔壁力学性能提升,但浓度过高时冰晶生

长受限,孔隙率下降;吸水率随浓度升高呈先升后降趋势,最优质量分数为 6%,此时梯度孔隙结构发育最为充分,孔隙率达 91.2%,吸水率为 3.97 g/g。综上,通过定向冷冻与适宜浓度匹配,可在无化学交联剂条件下制得兼具高孔隙率、高吸水速率的 PVA 气凝胶。上述结果明确了工艺参数对 PVA 气凝胶孔结构与吸水性能的调控规律,为其在伤口敷料领域的应用提供了实验依据。

参考文献:

[1] Sun X, Yang Y, Yu J, *et al*. Chitosan-based supramolecular aerogel with "skeletal structure" constructed in natural deep eutectic solvents for medical dressings[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 254: 127720.

[2] Shi P, Zhu M, Chen W, *et al*. Biodegradable dual-network chitosan composite aerogel by in situ mineralization for substituting petroleum-based counterparts[J]. Small, 2025, 21: e06668.

[3] Li Z, Li J, Guo J, *et al*. Fabrication of multi-network aerogels based on sesbania gum/nanocellulose and its application in oil recovery (from oily wastewater)[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 330: 148226.

[4] Bento C S A, Ruivo J P, Alarico S, *et al*. Eco-friendly development of sterile chitosan-based aerogels for wound dressing applications using integrated $scCO_2$ processing[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2025, 683: 126021.

[5] Feldman D. Poly (vinyl alcohol) recent contributions to engineering and medicine[J]. Journal of Composites Science, 2020, 4: 258.

[6] Owais M, Shiverskii A, Sulimov A, *et al*. Scalable fabrication of thermally conductive layered nacre-like self-assembled 3D BN-based PVA aerogel framework nanocomposites[J]. Polymers, 2022, 14: 3361.

[7] Li X, Sun X, Zhang X, *et al*. Ease-of-manufacture highly transparent thin polyvinyl alcohol aerogel[J]. Scientific Reports, 2024, 14: 26276.

[8] 梁博, 王锦涛, 薛敏. 单向冰晶模板法制备有序高稳定性介孔 PVA 气凝胶[J]. 化工进展, 2024, 43(12): 6804-6810.
Liang B, Wang J T, Xue M. Polyvinyl alcohol aerogels with ordered and highly stable mesopores via unidirectional ice-template method[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(12): 6804-6810.

[9] Jiang W, Hou X, Guo X, *et al*. A superelastic, biofluid-locking, and degradable dressing for wound healing[J]. Carbohydrate Polymers, 2025, 347: 122774.

[10] Xiao M, Tan M, Peng C, *et al*. Soft and flexible polyvinyl alcohol/pullulan aerogels with fast and high water absorption capacity for facial mask substrates[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 264: 130469.

[11] Yang J, Yang W, Chen W, *et al*. An elegant coupling: freeze-casting and versatile polymer composites[J]. Progress in Polymer Science, 2020, 109: 101289.

[12] Ji M, Li J, Li F, *et al*. A double cross-linked anisotropic quaternized chitosan/sodium alginate-based wound dressing for rapid drainage of biofluids[J]. Materials & Design, 2024, 237: 112567.

[13] Yang T, Xu J, Lv S. HNTs improve flame retardant and thermal insulation of the PVA/CA composite aerogel[J]. ACS Omega, 2024, 9: 40608-40617.

[14] Joukhdar H, Seifert A, Jüngst T, *et al*. Ice templating soft matter: fundamental principles and fabrication approaches to tailor pore structure and morphology and their biomedical applications[J]. Advanced Materials, 2021, 33: e2100091.

[15] Pot M W, Faraj K A, Adawy A, *et al*. Versatile wedge-based system for the construction of unidirectional collagen scaffolds by directional freezing: practical and theoretical considerations[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7: 8495-8505.

[16] Nguyen M H, Nguyen V T, Huynh T P, *et al*. Incorporating industrial by-products into cement-free binders: effects on water absorption, porosity, and chloride penetration[J]. Construction and Building Materials, 2021, 304: 124675.

Preparation of Highly Absorbent Polyvinyl Alcohol Aerogel with Gradient Pore Structure

Shuang Wu, Bin Lan, Qi Yang

(*College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: When skin is injured, wound exudate is produced, and excessive exudate can impede the healing process. The management of exudate is particularly crucial in chronic wound healing. Among various dressings used for chronic wound care, research on highly absorbent aerogel-based dressings remains relatively limited. In this study, polyvinyl alcohol (PVA) aerogels were fabricated via vacuum freeze-drying under varying freezing conditions and precursor solution concentrations. The resulting aerogels exhibit excellent water absorption capacity, enabling timely removal of wound exudate, thereby addressing the challenge of impaired healing in chronic wounds caused by excessive exudate accumulation. The results indicate that a higher porosity and more regular pore structure contribute to improved water absorption performance of the aerogels. Further investigation reveals that both the precursor concentration and freezing conditions jointly govern the structure and properties of the PVA aerogels. Aerogels derived from low-concentration precursors exhibit inadequate network stability, whereas those from high-concentration precursors tend to become excessively dense. The aerogel prepared at a precursor mass fraction of 6% demonstrates an optimal balance of network structure and overall performance. Furthermore, a comparison of different freezing methods reveals that PVA aerogels prepared via directional freezing exhibit a more regular pore structure than those fabricated via non-directional freezing. This approach yields a pore structure characterized by a gradient variation in pore size along the cooling direction, which enhances the drainage efficiency of the aerogel dressings. This study elucidates the significant influence of preparation conditions on enhancing the water absorption capacity of PVA aerogels and highlights their potential for development as advanced high-absorbency wound dressings.

Keywords: polyvinyl alcohol aerogel; directional freezing; ice template; vacuum freeze-drying