

·研究论文·

温敏 NIPAAm 在硅橡胶膜上共辐射接枝及 接枝膜性质研究

李 军 翟茂林 杨鹏翔 高宏成 哈鸿飞

(北京大学技术物理系 北京 100871)

摘要 采用共辐射方式将 PNIPAAm 接枝到硅橡胶上, 结果表明在实验条件下, 随吸收剂量的增加(到 40kGy), 接枝率增加; 但随剂量率的增加(50~500Gy/min), 接枝率反而下降。此接枝反应可以在空气中进行, 但有一个明显的诱导期。增大单体的浓度和加入少量无机酸也能提高接枝率。接枝后, 膜表面也表现出温度敏感性, 其 LCST 接近 35℃ (DSC), 所以在不同温度下(低于或高于 LCST), 它在水中的溶胀程度有明显差异。在扫描电镜下观察了接枝样品的表面形态。

关键词 硅橡胶, 氮异丙基丙烯酰胺, 共辐射接枝, 温度敏感性聚合物, 表面改性

辐射接枝在不会明显改变生物高分子材料机械特性的情况下, 能够改变其表面特性, 这种表面组成的变化能引起其表面对蛋白质吸附及细胞附着性的显著变化, 因而对外部的生物学反应也会相应地发生改变^[1]。聚氮异丙基丙烯酰胺 (poly N - isopropyl acrylamide, 简称 PNIPAAm) 是一种可逆性的热敏感聚合物/水凝胶^[2,3], 即它在低于其低临界溶解温度 (lower critical solution temperature, 简称 LCST), 于水中溶解/溶胀, 而在温度高于 LCST 时, 从水中沉淀/消溶胀是可逆性的, 所以它可以应用于生物活性物质的固定化, 生物分子的分离和药物缓释体系^[4~6]。当聚合物材料上接枝 PNIPAAm 后, 其表面也有温度敏感性^[7]。本文选择的基材硅橡胶是一种良好的生物材料。本工作的第一部分采用共辐射方式接枝, 并测定了接枝膜的特性。

1 实 验 部 分

硅橡胶膜(聚硅氧烷, 医用级, 厚 0.5mm, 美国 DOW Corning Corp.), 裁成 $1 \times 2\text{cm}^2$ 的长条, 在 60~80℃ R 3% 的洗涤溶液中搅拌清洗 1h, 然后用蒸馏水清洗 3 次, 每次 20min; 用 Branson 200 超声波清洗仪(德国)清洗 3 次, 每次 15~20min。洗好的膜真空干燥至恒重, 贮于干燥器中备用。NIPAAm(日本和光纯药工业株式会社), 未纯化而直接使用。

将一组硅橡胶膜放入含有 NIPAAm 及 CuSO_4 水溶液的磨口辐照管中, 通氮气后封口; 另一组样品不封口。室温下经 γ 射线(^{60}Co 装置, 北京大学)实现接枝聚合反应。然后, 将膜在索式提取器中用乙醇抽提 6h, 除去附着在膜上的 PNIPAAm 均聚物。硅橡胶膜上 PNIPAAm 的

核工业科学基金(Y7197FY006)资助课题

收稿日期: 初稿 1998-09-03; 修回 1998-12-14

接枝率以重量百分比表示。用 KYKY Model 1000B 扫描电镜(AMRAY Inc.)和 Dupont DSC-1900 差热分析仪(Dupont)观察接枝后硅橡胶膜的特性,并测定其水中的溶胀程度。

2 结果与讨论

2.1 接枝共聚

如果使用 NIPAAm 的纯水溶液,在有氧或无氧的条件下进行硅橡胶的 γ 共辐射接枝时,发生严重的单体均聚现象而无接枝,但是在上述体系中加入一定量的 Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 能抑制均聚反应而使接枝反应进行, Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 在水溶液中可能作为引发自由基或(和)增长链的清除剂,就象它们在有机溶剂介质中所起的作用一样^[8]。但是使用浓度太大的 Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 会抑制 NIPAAm 的接枝反应,这可能是由于 Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 扩散进入硅橡胶膜并抑制了接枝链的增长。所以,实验选用 CuSO_4 的浓度为 100mmol/L。

2.1.1 剂量对接枝率的影响 剂量对接枝率的影响见图 1,随着剂量的增大,接枝率迅速增加,然后增加变缓,最后在 30kGy 以上趋于饱和,有氧(空气)和无氧(氮气)体系变化规律相同,只是相同的剂量下后者的接枝率较高。将接枝率对 $\lg D$ (剂量)作图(图 2),发现它们之间基本是一直线关系并且有氧或无氧体系中的直线斜率也基本相同,这表明氧气的存在对 NIPAAm 在硅橡胶上的接枝率并无严重的影响,只是有氧时,少量氧气会溶解在体系中,消耗辐照中产生的自由基,所以在接枝发生前有约 4.22kGy 的诱导期。

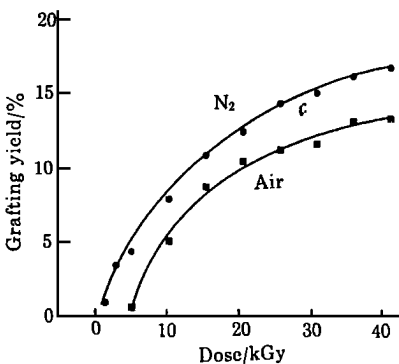


Fig.1 The effect of dose on grafting yield
Dose rate: $10^3\text{Gy}/\text{min}$ 10% NIPAAm

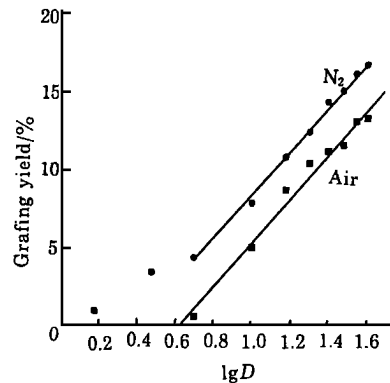
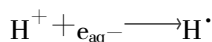


Fig.2 Grafting yield vs $\lg D$

2.1.2 剂量率和单体浓度对接枝率的影响 维持剂量不变,随着剂量率的增加,接枝率明显下降(图 3),这可以推断出 NIPAAm 在硅橡胶膜上的接枝是受水溶液中 NIPAAm 到样品的扩散控制的。图 4 表明了溶液中 NIPAAm 单体浓度的增加会提高接枝率,但是考虑到 NIPAAm 在水溶液中的溶解度和高单体浓度时均聚的严重,实验中 NIPAAm 的浓度选在 10%(wt)。

2.1.3 酸效应 当体系中存在无机酸时,接枝率随剂量的变化趋势相同,只是接枝率有了明显的上升(表 1),这可能是通过以下反应:



在接枝体系中,生成的 H^{\cdot} 能与硅橡胶或单体进行抽氢反应,因此在添加剂浓度不是太高时会对接枝反应有贡献而提高接枝率。

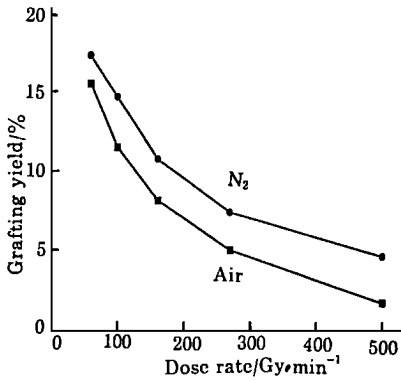


Fig. 3 The effect of dose rate on grafting yield
Dose: 30.9kGy; 10 NIPAAm

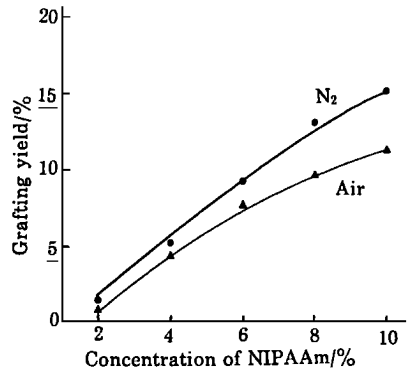


Fig. 4 The effect of NIPAAm conc. on grafting yield
Dose: 30.9,kGy;dose rate: 10³.Gy/min

Tab.1 The effect of 0.01 mol/L H₂SO₄ on grafting yield(dose rate=10³Gy/min)

Dose/kGy	Grafting yield/%			
	Nitrogen		Air	
	no acid	0.01mol/L H ₂ SO ₄	no acid	0.01mol/L H ₂ SO ₄
5.15	4.38	9.37	0.60	3.80
15.4	10.9	15.0	8.75	10.9
30.9	15.1	28.9	11.7	24.6
41.2	16.8	32.8	13.4	28.5

2.2 PNIPAAm 接枝的硅橡胶膜的性质

2.2.1 SEM 本体硅橡胶膜和接枝了 21.3%和 65.7%PNIPAAm 的硅橡胶膜的 SEMs 分别见图 5(A、B、C)。很明显 PNIPAAm 的接枝改变了硅橡胶膜的表面形态,同本体相比,在 500 倍的放大下,接枝后硅橡胶膜表面似乎覆盖了云状物。

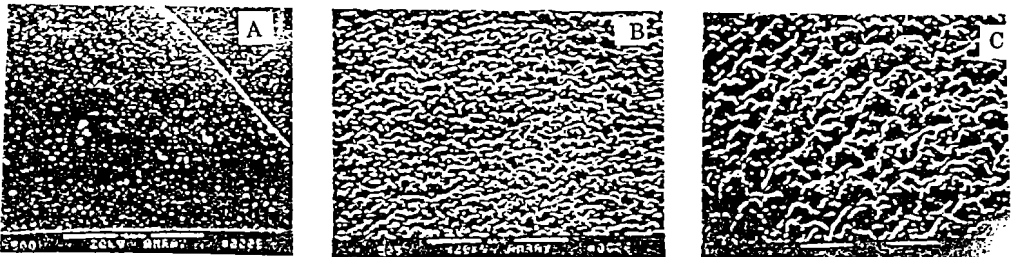


Fig. 5 The scanning electron micrograph (A, B, and C were virgin silicone rubber and silicone rubber grafted with 21.3% and 65.7% PNIPAAm respectively)

2.2.2 DSC 图 6 给出了接枝 69.1% PNIPAAm 的硅橡胶膜在水中的 DSC 谱图,与本体硅橡胶膜不同的是,接枝后膜在约 35°C 有一相转变,这与水溶液中 NIPAAm 的均聚物在 33°C 附近的 LCST 相一致。

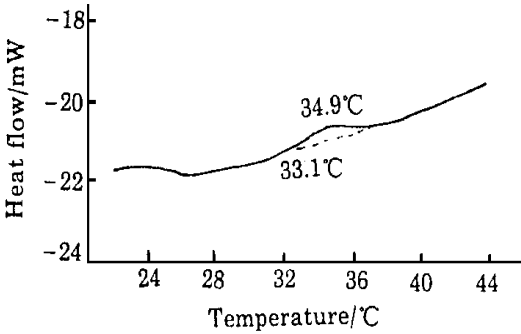


Fig.6 The DSC spectrum of 69.1% PNIPAAm-grafted silicone rubber

2.2.3 接枝膜在水中的溶胀 图 7 和图 8 分别给出接枝了 PNIPAAm 的硅橡胶膜在水中随时间和温度的溶胀情况。在水溶液中基材不能溶胀,而接枝 PNIPAAm 后,却能溶胀,接枝率越高,溶胀度越大,且所有溶胀在 4h 内可达到平衡。PNIPAAm 的均聚物凝胶一样,接枝物随体系温度的升高,其溶胀程度减小,如接枝 53.6% PNIPAAm 的硅橡胶,当温度从 23°C 升至 48°C,其水含量从 50 降至 11%,而高于 LCST 后,温度从 35°C 到 48°C,水含量基本不变。但与均聚物不同的是,当温度从 LCST 之下升到之上时,其水含量并没有表现出明显的突降,这可能是硅橡胶膜基材的影响。

所以通过调节水温,可以控制接枝膜的亲水性(水含量)。

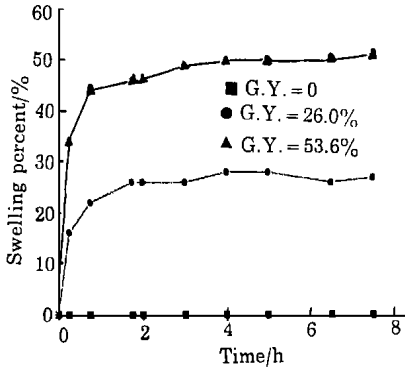


Fig.7 the effect of time on swelling of the sample Temperature: 22.6°C

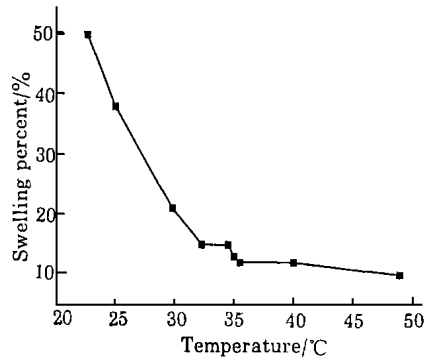


Fig.8 The effect of the temperature on the swelling of the 53.6% PNIPAAm grafted silicone rubber

3 小 结

(1) 用共辐射接枝法在硅橡胶膜上成功地接枝了温度敏感性 *NIPAAm*, 用 DSC 和水中溶胀法证明接枝膜表面亦具有温度敏感性。

(2) 报道了其辐射接枝中剂量、剂量率、单体浓度对接枝率的影响及接枝过程中氧效应及酸敏效应。

参 考 文 献

1 Dworjany Paul A, Garnett John L. Radiation Processing of Polymers, New York: Oxford University Press, 1992, 94~96

2 Eliassaf Jehudah, J Appl Polym Sci, 1978, 22:873~874

- 3 Hoffman Allan S·J Controlled Release, 1987, **6**:297~305
- 4 Nguyen A L, Luong J H T·Biotechnology and Bioengineering, 1989, **34**:1186~1190
- 5 WU Xueshen, Hoffman A S, Yager Paul· J Polym Sci Part A: Polymer Chem, 1992, **30**:2121~2129
- 6 ZHAI Maolin, HA Hongfei, WU Jilan· Radiat Phys Chem, 1993, **42**(4~6):919~922
- 7 Omichi H· Nucl Instrum Method, 1995, **B105**:302~306
- 8 Bengough W I, Fairservice W H· Trans Faraday Soc, 1965, **58**:1212~1215

STUDY ON DIRECT RADIATION GRAFTING OF THERMO—SENSITIVE NIPAAm ONTO SILICONE RUBBER AND THE CHARACTERIZATION OF THE GRAFTED FILMS

LI Jun ZHAI Maolin YANG Pengxiang GAO Hongcheng HA Hongfei
(*Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871*)

ABSTRACT In this work, the direct radiation graft polymerization of NIPAAm onto silicone rubber was performed. It was found that the grafting yield was increased with dose up to 40kGy, but decreased with dose rate from 50 to 500 Gy/min. The graft reaction could be performed in air, but it had a obvious induction period. The grafting was also enhanced by raising concentration of monomers and by acid as well. The characterization of grafted films was measured. The surface of the grafted films exhibited thermal sensitivity and the LCST of them closed to 35°C (by DSC), so the differences of swelling percent in water at different temperature (below or above LCST) was observed obviously. The surface morphology of the samples was observed by SEM.

KEYWORDS Silicone rubber, NIPAAm, Direct radiation grafting, Thermo—sensitive polymer, Surface modification