

HDPE膜预辐射接枝 NIPA/AAc 制备环境敏感性水凝胶

刘兆民 肖慧

(上海大学射线应用研究所 上海 201800)

摘要 采用高密度聚乙烯膜(HDPE)预辐射接枝 N-异丙基丙烯酰胺(NIPA)和丙烯酸(AAc),制备既具有温度敏感又具有 pH 敏感的水凝胶。着重研究了吸收剂量、剂量率、单体浓度、反应时间、接枝单体配比、溶剂等实验条件对接枝率的影响,测试了水凝胶的温度敏感性和 pH 敏感性。

关键词 预辐射接枝,环境敏感,水凝胶,N-异丙基丙烯酰胺,丙烯酸

中图分类号 O64

1975年 Tanaka 等发现^[1],当冷却聚丙烯酰胺凝胶时,凝胶可由透明逐渐变得混浊,最终呈不透明状;加热凝胶时,它又转为透明。这种可逆过程与聚合物网络的体积变化有关。他进一步将聚丙烯酰胺凝胶置于水-丙酮溶剂中,发现溶剂浓度比或温度的微小变化可使凝胶突然溶胀或收缩到原来尺寸的数倍或数分之一。由此 Tanaka 等发现并开辟了一个新的研究领域——“环境敏感性水凝胶”。

环境敏感性水凝胶是结构、物理性质、化学性质可以随外界环境改变而变化的凝胶。当这种凝胶受到环境刺激时就会随之响应,即当溶液的组成、pH 值、离子活度发生变化或温度、光强度(紫外光或可见光)、电场等刺激信号发生变化时,或受到特殊的化学物质刺激时,凝胶体积发生变化,这种响应体现了凝胶的智能性^[2-4]。

在过去的几十年里,水凝胶的制备方法通常采用化学交联聚合^[5-7]和辐射交联聚合^[8,9]。本实验采用 N₂ 保护下预辐射高密度聚乙烯膜(HDPE)而后接枝 N-异丙基丙烯酰胺(NIPA)和丙烯酸(AAc),制备既具有温度敏感又具有 pH 敏感的水凝胶。

1 实验材料和方法

1.1 试剂

NIPA(使用前重结晶),东京化学工业株式会社。AAc(使用前减压蒸馏),化学纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司;HDPE膜,上海世龙科技公司;甲醇 CH₃OH,分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司;N,N-二甲基甲酰胺 DMF,分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司;丙酮,分析纯,上海试剂四厂昆山分厂。

1.2 实验

将 HDPE 膜裁成 2cm×4cm 的长方形样品,用丙酮擦洗干净,自然晾干至恒重,称重(W₀),装入自封袋中,充氮气除氧,密封。样品置于电子加速器下,在一定剂量率和温度下辐照。辐照后,迅速取出 HDPE 膜样品,放入盛有接枝单体溶液的试管中,用毛细管深入试管液面下鼓氮除氧,迅速封闭试管口,抽真空。放置于一定温度的水浴中加热,进行接枝共聚反应。

1.3 接枝率和溶胀率的测定

接枝膜从试管中取出后,用去离子水反复冲洗,在 40℃去离子水中浸泡 24h(中间 4 次换水)去除接枝膜中均聚物和残留的单体,取出接枝膜,用滤纸吸干其表面水分,称吸水后重量(W_s),再置于烘箱中 40℃干燥至恒重(W_d)。

$$\text{接枝率定义为: } G = \frac{W_d - W_0}{W_0} \times 100\%$$

$$\text{溶胀率定义为: } SR = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100\%$$

W₀:膜辐照前干重;W_d:膜接枝后干重;W_s:接枝膜溶胀平衡时的重量。

2 结果与讨论

2.1 影响接枝率的因素

2.1.1 吸收剂量和剂量率对接枝率的影响 由图 1 可见,在较低剂量范围内,接枝率随剂量增加而增

第一作者:刘兆民,男,1957年3月出生,1986年在上海科技大学获理学硕士学位,有机化学专业,副研究员
收稿日期:初稿 2003-10-28,修回 2004-02-23

加。预辐照的吸收剂量达 200kGy 以上, 接枝率不再随剂量的增大而变化。这是因为辐照剂量 $\geq 200\text{kGy}$ 时, 自由基的生成速率和消亡速率相近, 自由基总浓度无明显变化。而预辐照剂量率对接枝基本无影响, 因为在其它条件相同下, 预辐照后聚合物中自由基的数目直接决定了接枝率, 而自由基的量与吸收剂量成正比, 与剂量率无关。(注: 如无特别说明, 本工作的溶剂均为去离子水。)

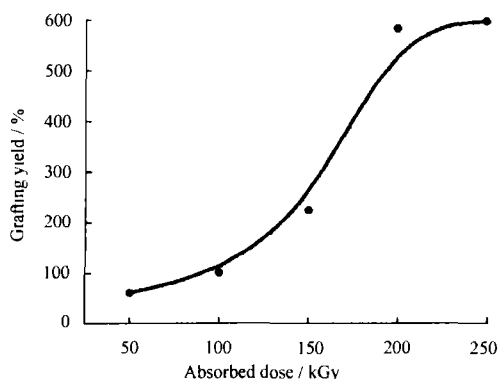


Fig.1 Effect of absorbed dose on the grafting yield
Total monomer concentration:20%, Weight ratio of NIPA:AAc= 1:1, Grafting temperature:80°C, Grafting time:3h

2.1.2 单体浓度的变化对接枝率的影响 接枝反应开始时, 接枝单体只溶胀在基材表面的一个薄层内, 接枝反应立即在这一薄层内发生, 称之为“表面层接枝”。由于相似相溶原理, 单体向已接枝基材薄层内的扩散速率大于其在未接枝区(基材内部)的扩散速率。换言之, 单体较易透过已接枝单体的基材的薄层, 向更深一层的基材内溶胀并引发接枝反应。这样, 随着基材内接枝层的加厚, 单体越来越容易向基材中心扩散。随着接枝体系中接枝单体浓度的增加, 这种促进作用就更明显。由图 2 可知, 接枝单体(NIPA 和 AAc)总浓度低于 5%时, 样品膜几乎无接枝率。当两单体总浓度达到 25%时, 接枝

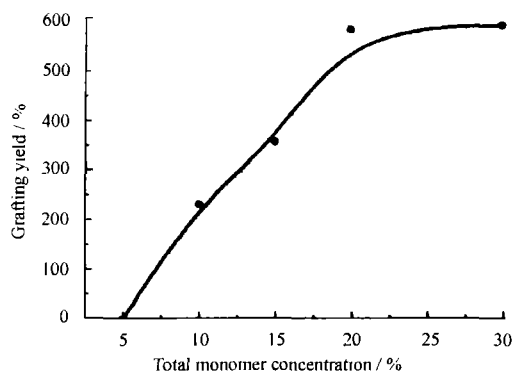


Fig.2 Effect of total monomer concentration on the grafting yield Weight ratio of NIPA:AAc=1:1, Grafting temperature: 80°C, Grafting time: 3h, Dose: 200kGy

自加速效应明显, 单体间的均聚亦较严重, 单体被大量消耗, 故接枝率几乎不再上升。

2.1.3 反应时间对接枝率的影响 由图 3 所示, 在反应的初期, 反应速率很大, 随着反应的继续, 反应速率逐渐下降, 但接枝率仍稳步上升。因为接枝率与自由基浓度和接枝单体浓度有关。反应开始时, 自由基浓度和接枝液中单体浓度均为最大, 而随着反应的进行, 单体浓度和自由基浓度逐渐下降, 反应速度也就下降。当反应进行到 2.5h 后, 单体基本已耗尽, 接枝率趋于稳定。

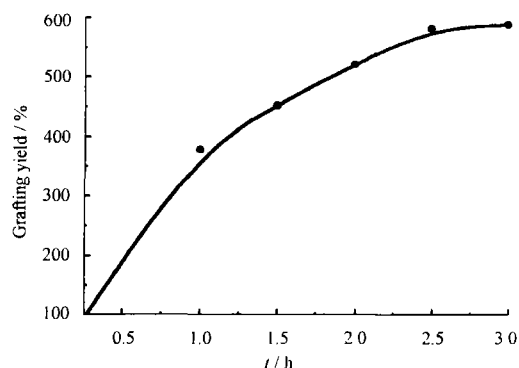


Fig.3 Effect of the grafting time on the grafting yield
Total monomer concentration:20%, Weight ratio of NIPA:AAc= 1:1, Grafting temperature: 80°C, Dose: 200kGy

2.1.4 不同接枝单体配对接枝率的影响 在本工作所涉接枝反应时间范围内, 无论何种比例的接枝单体, 接枝率都随时间的增加而增加(见图 4)。在接枝单体总浓度(20%)不变的前提下, 随 AAc 含

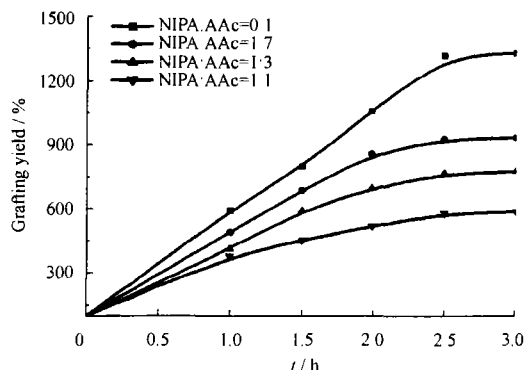


Fig.4 Effect of the grafting time on the grafting yield at the different monomer weight ratio
Total monomer concentration:20%, Grafting temperature:80°C, Dose: 200kGy

量的增大, 膜的接枝率也逐渐增大。这是因为接枝反应开始阶段, 溶剂水起到溶胀接枝部分的作用, 已接枝的部分溶胀得越多, 越有利于单体向其上接枝。丙烯酸是可电离的亲水单体, 而 NIPA 既有亲水基团又有疏水基团, 是不电离单体。并且 NIPA 分子的体积大、位阻效应大。在分子结构上 NIPA 和 AAc 都是丙烯基的衍生物, AAc 接枝在膜上溶

胀的过程对于 NIPA 的接枝是个过渡。所以，接枝溶液中亲水单体 AAc 越多，接枝率也越高。

2.1.5 接枝溶剂对接枝率的影响 接枝溶剂我们选择水、水和甲醇等体积的混合液、水和 N, N-二甲基甲酰胺等体积的混合液 3 种。由图 5 可知，凝胶在水中的接枝率最高，在水和甲醇的溶剂中接枝率急剧下降，在水和 N, N-二甲基甲酰胺的溶剂中最小，并且随着时间的增长，接枝率变化不是很明显。这说明凝胶的接枝率受溶剂的影响大。我们在实验中还发现，接枝溶剂仅为水时，接枝膜透明；接枝膜是水和有机溶剂的混合液时，接枝膜变得不透明，表面成白色，而且膜粘手。但最大的优点是此时的膜接枝得非常均匀，接枝膜表面非常平整。

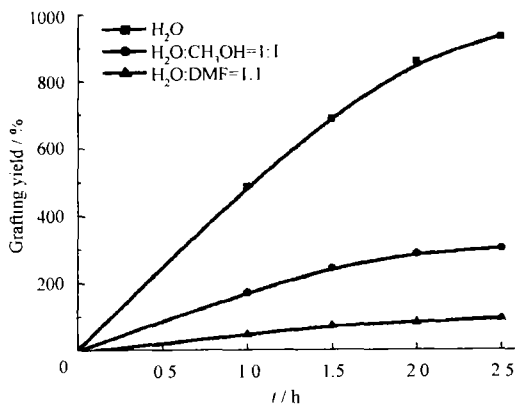


Fig.5 Effect of the grafting time on the grafting yield at the different grafting solvent
Total monomer concentration:20%, Weight ratio of NIPA:AAc=1:3, Grafting temperature: 80℃, Dose: 200kGy

2.1.6 接枝溶剂为 H₂O 和 CH₃OH 的不同配比对接枝率的影响 由图 6 可知，随混合溶剂中 CH₃OH 含量的增加，接枝率下降。当有机溶剂的体积数超

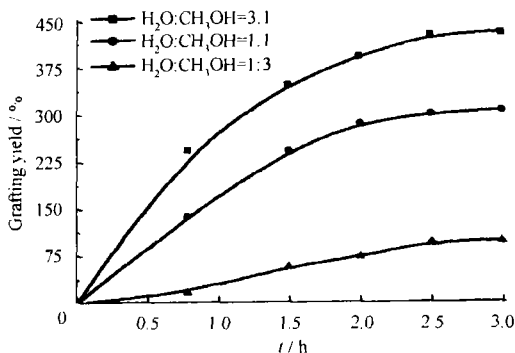


Fig.6 Effect of the grafting time on the grafting yield at the different volume ratio H₂O:CH₃OH of grafting solvent
Weight ratio of NIPA:AAc=1:3, Total monomer concentration: 20%, Grafting temperature: 80℃, Dose: 200kGy

过水溶剂时，接枝率明显下降，且随着反应时间的增加，接枝率变化不大。这是因为膜的接枝反应受接枝单体的吸附和扩散因数的影响。水是极性很大

的溶剂，单体溶解于水中，就不利于单体吸附在膜表面。CH₃OH 有机溶剂极性比两种接枝单体的都小，这样就易于把单体推向接枝膜表面。这是单体的吸附效应。一旦接枝反应进行，水溶剂立即使得膜的接枝部分溶胀，这有利于接枝单体的进入和补充。与此相反，有机溶剂不利于膜的接枝部分溶胀，接枝单体向膜内的扩散速度慢就不利于接枝反应进行。膜的接枝速率正比于膜中溶解的单体浓度，这是吸附效应和扩散效应的综合结果。由我们的实验结果可以看出，在溶剂的影响中，接枝单体向膜内的扩散过程是影响接枝的主要因素。所以在混合溶剂中，有机溶剂的比例越高，接枝就越不易进行。

2.2 水凝胶膜的温度敏感性和 pH 敏感性

2.2.1 接枝膜具有温度敏感性 我们在去离子水中将不同单体配比的接枝膜充分溶胀，得到图 7。该图表明溶胀率随温度而变化：温度越高，溶胀率越低，并且在 30—40℃溶胀率突变。我们称这种水凝胶为“热缩温敏水凝胶”。

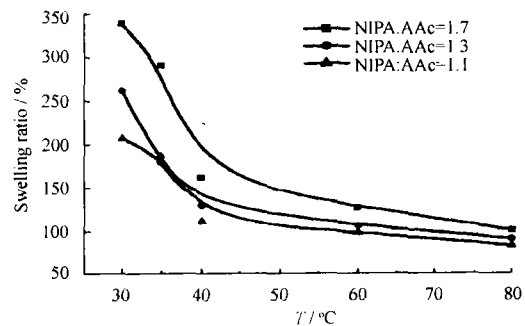


Fig.7 Effect of weight ratio of NIPA:AAc on the swelling ratio at different swelling temperature
Total monomer concentration: 20%, Grafting temperature: 80℃, Dose: 200kGy, Swelling time: 24h

2.2.2 接枝膜具有 pH 敏感性 由图 8 可知，pH=3—4.5 时，环境介质呈较强酸性，接枝膜溶胀率不高。

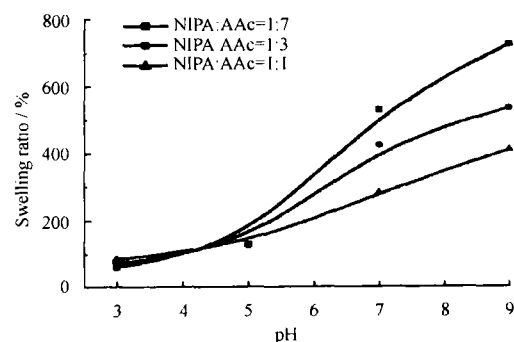


Fig.8 Effect of weight ratio of NIPA:AAc on the swelling ratio at different buffer solution
Total monomer concentration: 20%, Grafting temperature: 80℃, Dose: 200kGy, Swelling temperature: 30℃, Swelling time: 24h

是因为接枝链中聚丙烯酸亲水的羧酸根以未电离的—COOH形式存在。从pH=5弱酸性开始,溶胀率增大。且在中性或碱性条件下,这种现象表现的更为突出。是因为此时的接枝链中的羧酸根以电离的—COO⁻形式存在,电离的H⁺与缓冲溶液中的Na⁺发生离子交换,生成极亲水的钠盐。由图8还可知,接枝单体中AAc的含量越高,可电离的羧酸基团就越多,越易溶胀。

3 结论

实验采用HDPE膜预辐射接枝NIPA/AAc的方法制备环境敏感性水凝胶,主要是因为这样可以实现聚合物膜接枝前的交联、接枝反应平稳、均聚少、重复性好等优点。同时也分析了膜的接枝率受到剂、单体浓度、反应时间、单体配比、溶剂等的影响。整个接枝反应过程温度选择的是80℃,因为实验在80℃时,接枝速率适当,接枝过程易于控制。

参考文献

- 1 Tanaka T, Fillmore D, Sun S *et al.* Physical Review Letters, 1980, 45(20): 1636-1639
- 2 Kinoshita T, Kakiuchi T, Takizawa A *et al.* Macromolecules, 1994, 27(6): 1389-1394
- 3 Morita Y, Kaetsu I. Radiation Physics Chemistry, 1992, 39(6): 473-476
- 4 Huglin W B, Rogo J M. Macromolecules, 1991, 24(9): 2556-2559
- 5 高青雨, 张玉娟. 功能高分子学报, 2001, 14(2): 158-162
GAO Qingyu, ZHANG Yujuan. J Funct Polym, 2001, 14(2): 158-162
- 6 张先正, 卓仁禧. 高等学校化学学报, 2000, 21(8): 1309-1311
ZHANG Xianzheng, ZHUO Renxi. J Chem Chin Univ, 2000, 21(8): 1309-1311
- 7 刘郁扬, 范晓冬, 邵颖惠. 功能高分子学报, 2000, 13(4): 380-384
LIU Yuyang, FANG Xiaodong, SHAO Yinghui. J Funct Polym, 2000, 13(4): 380-384
- 8 吴明红, 陈捷, 丁中立等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1996, 14(3): 129-133
WU Minghong, CHEN Jie, DING Zhongli *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 1996, 14(3): 129-133
- 9 杨荣杰, 韩颂军. 北京理工大学学报, 1997, 17(4): 431-434
YANG Rongjie, HAN Songjun. J Beijing Univ Inst Technol, 1997, 17(4): 431-434

Preparation of environmentally sensitive hydrogel by preirradiation grafting of NIPA/AAc onto HDPE membrane

LIU Zhaomin XIAO Hui

(Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800)

ABSTRACT This experiment adopts preirradiation grafting of NIPA/AAc onto HDPE membrane to prepare a hydrogel of temperature sensitiveness and pH sensitiveness. The paper analyses the influence of absorbing dose, dose rate, monomer concentration, grafting time, solvent on grafting rate. The hydrogel nature of temperature sensitiveness and pH sensitiveness was tested.

KEYWORDS Preirradiation grafting, Environmental sensitiveness, Hydrogel, NIPA, AAc

CLC O64