

硅橡胶膜上 NIPAAm 预辐射接枝机理研究

李 军 伊 敏 卢 君 高宏成 哈鸿飞

(北京大学技术物理系 北京 100871)

摘要 采用预辐射方式将 NIPAAm 接枝到硅橡胶上,结果表明:接枝反应是由样品在空气中辐照生成的过氧化物(主要是氢过氧化物)引发的,并且仅在较高温度下接枝才能进行。研究了过氧化物的产生和分解,计算出过氧化物分解的活化能为 27.2kJ/mol 。通过对接枝反应动力学的研究表明,接枝反应的活化能较低,约 54.7kJ/mol 。讨论了接枝反应机理。

关键词 硅橡胶, 氮-异丙基丙烯酰胺, 预辐射接枝, 温度敏感性聚合物, 过氧化物

如文献[1]所述,氮-异丙基丙烯酰胺(isopropylacrylamide, 缩写为 NIPAAm)在硅橡胶上的接枝是令人感兴趣的课题,因为这可应用于生物活性物质的固定,生物分子的分离和药物缓释体系^[2~4]。目前在文献中能找到几篇此体系共辐射接枝的文章^[5],但极少发现此体系预辐射接枝研究。作为一种很柔顺的生物材料,硅橡胶可以广泛地用作辐射接枝的基材^[6,7]。在空气中辐照后,几乎所有生成的自由基与氧气结合而生成过氧化物。因为过氧化物的分解一般需要较高的温度,所以在室温下接枝反应难以进行。本文较深入地研究了 NIPAAm 在硅橡胶上的预辐射接枝和过氧化物的生成、分解。

1 实验方法

将硅橡胶膜(硅橡胶膜的规格及处理方法见文献[1],只是其厚度有 0.5mm 或 0.1mm 两种)在室温下空气中用 γ 射线(^{60}Co 装置,北京大学)进行辐照。辐照后立即在盛有 NIPAAm 和 5g/L 摩尔盐水溶液的三口瓶中进行接枝反应,整个装置在水浴中恒温。接枝溶液在加入硅橡胶膜前预先通 15min 氮气,并且在整个接枝过程中一直保持氮气气氛。接枝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 的接枝率以重量百分比表示。预辐射后,用碘分析方法通过测定 360nm 的光密度确定硅橡胶膜上生成的过氧化物量^[8],为避免分析过氧化物过程中的干扰,碘量法中用未辐照的硅橡胶作为参比样。

2 结果与讨论

2.1 预辐射接枝聚合

预辐射剂量、单体浓度、接枝时间和温度对接枝率的影响见图 1~图 4。随着预辐射剂量的增加,接枝率升高,到 120kGy 接枝基本达到饱和(见图 1),所以在实验中预辐射剂量选了

124kGy;接枝率随 NIPAAm 浓度的升高(2%~10%)而增加(见图 2),但是过高的浓度会在体系中产生严重的凝胶现象;接枝率随时间增加(见图 3),即使在 75℃ 反应 10h,接枝几乎没有减慢,考虑实验的便利,实验时间选为 5h;反应温度的提高导致了接枝率的增加(见图 4),但在 24℃ 以下检测不到接枝的发生。

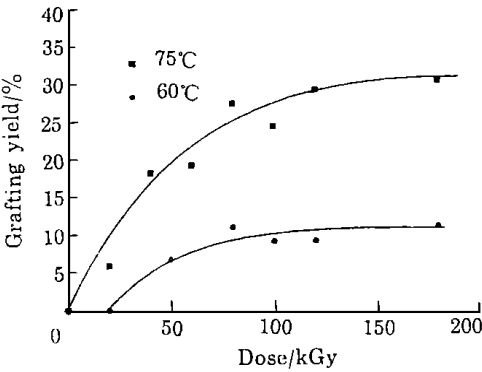


Fig.1 The effect of dose on grafting yield
NIPAAm: 10%, grafting time: 5h,
The thicknss of silicone rubber film: 0.5mm

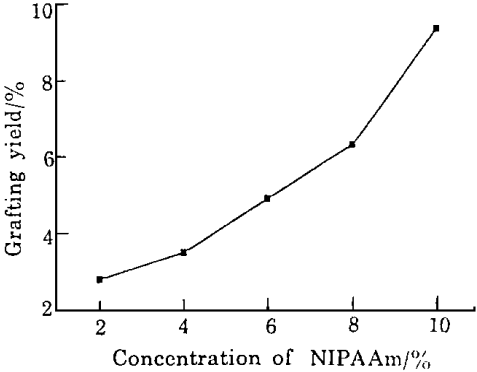


Fig.2 The effect of NIPAAm conc. on
grafting yield
Dose: 124kGy, Temperature: 60℃,
Grafting time 5h,
The thicknss of silicone rubber film: 0.5mm

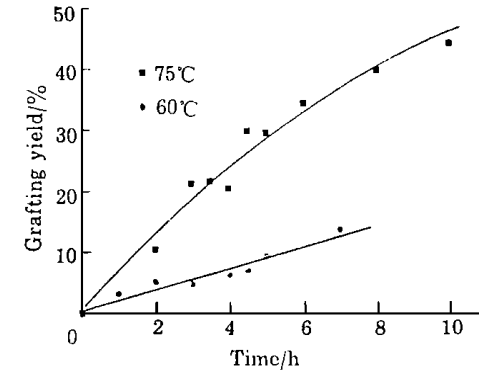


Fig.3 The effect of grafting time on grafting yield
Dose: 124kGy, NIPAAm: 10%
The thicknss of silicone rubber film: 0.5mm

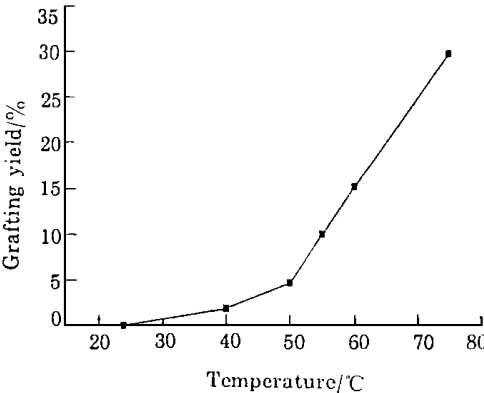


Fig.4 The effect of temperature on
grafting yield
Dose: 124kGy, NIPAAm: 10%,
Grafting time: 5h
The thicknss of silicone rubber film: 0.5mm

2.2 接枝动力学

分别在 55、60、70、75℃ 进行接枝反应,对每一温度,分别测定不同时间的接枝率(见图 5)。由图 5 可见在每个实验温度下,接枝率和反应时间基本是线性关系,遵循零级反应动力学,即反应速率与 NIPAAm 浓度无关。图 5 中,直线的斜率即为反应速率常数,55、60、70、75℃ 的速率常数分别为 8.179、9.964、15.45、22.67h⁻¹。根据方程

$$\lg k = - \frac{E_a}{2.303 RT} + C \tag{1}$$

计算出此接枝反应的活化能 E_a 为 54.7kJ/mol 。

2.3 由预辐照在硅橡胶膜上生成的过氧化物研究

预辐照后,立即用碘量法分析硅橡胶膜上生成的过氧化物,剂量对生成的过氧化物量的影响见图 6。低剂量时,过氧化物随剂量基本呈线性增加;中等剂量范围,过氧化物随剂量增加变慢,因为 γ 射线作用下,一些生成的过氧化物会分解;而在高剂量的 γ 射线下,过氧化物的生成和分解达到一个动力学平衡,所以过氧化物量不变。将图 6 与图 1 比较,发现过氧化物和接枝率随剂量的变化相似,它们的饱和剂量都在约 120kGy ,这从一个方面支持了硅橡胶上 NIPAAm 接枝由生成的过氧化物分解引发的假设。

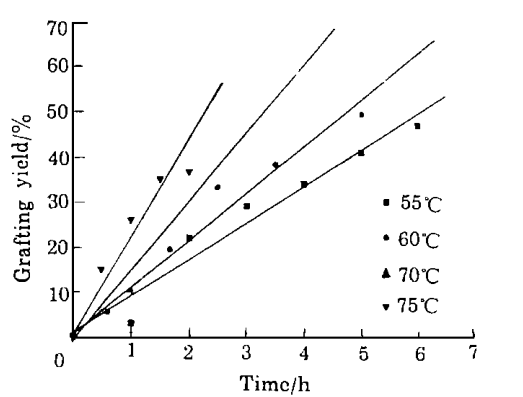


Fig.5 The effect of grafting time on grafting yield at various temperature
Dose: 124kGy , NIPAAm: 10%,
The thickness of silicone rubber film: 0.1mm

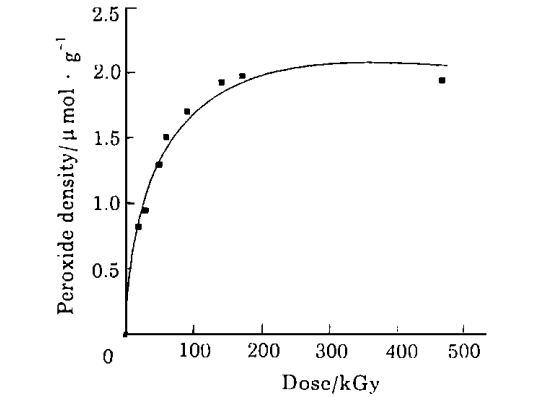


Fig.6 The effect of dose on peroxide density produced in the SR films
The thickness of silicone rubber film: 0.5mm

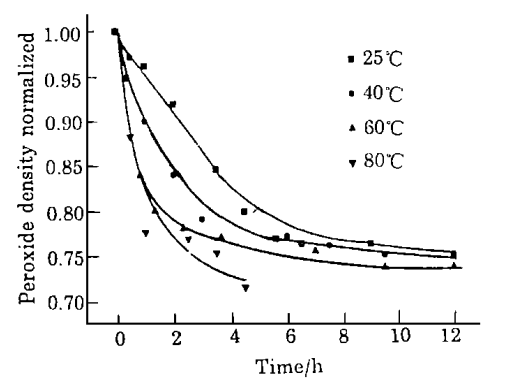


Fig.7 The effect of storage time in air on peroxides
Dose: 398kGy , The thickness of silicone rubber film: 0.5mm

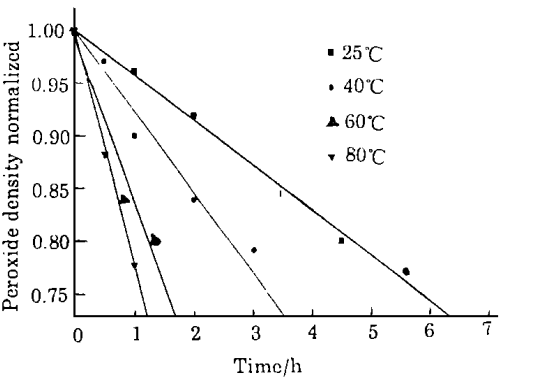


Fig.8 The effect of storage time at first stage in air on peroxides at various temperature
Dose: 398kGy , The thickness of silicone rubber film: 0.5mm

实验中研究了放置时间对过氧化物的影响,即辐照后,将膜于空气中在不同温度下放置一定时间,然后测定过氧化物的量(见图 7)。在每个温度下,放置会导致过氧化物的下降,开始过氧化物迅速分解(第一阶段),然后分解变慢并基本保持一个恒定量(第二阶段);放置温度的

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www>

升高只是减小了过氧化物量达到平衡的时间,而对最终分解后的总量没有显著的影响。如果将过氧化物量对第一阶段的放置时间作图(见图 8),则实验条件下每个温度的此阶段过氧化物是按零级分解的,25、40、60、75℃的分解速率常数分别为 0.0433、0.0718、0.1568、0.2240 h⁻¹,由此计算得过氧化物分解的活化能为 27.2 kJ/mol,说明此过氧化物(可能是氢过氧化物)非常易分解。预辐射中生成的过氧化物包括烷基过氧化物(ROOR)和氢过氧化物(ROOH),由 ROOR 分解的自由基 RO·可能引发接枝聚合,而 ROOH 分解的自由基可能引发接枝(由 RO·)和 NIPAAm 的均聚(由 OH·),但是对哪种过氧化物分解引发接枝目前还没有一致的看法,并且使用不同基材也可能会有差别。为了验证 ROOR 和 ROOH 对接枝反应的贡献,还进行了如下的实验。实验中,当无亚铁离子(摩尔盐)时,会发生严重的 NIPAAm 均聚反应而接枝率相当低;但是有 5g/L 的摩尔盐时,严重的均聚反应消失而接枝率提高了 10 倍,这是通过以下反应



消耗 OH·而抑制了均聚反应,这证明此体系中产生的 ROOH 经还原分解后引发接枝反应。即使将辐照的硅橡胶膜浸入 5g/L 的摩尔盐水溶液中,并在 60℃下通氮气 4~5h,分析表明仍有约 70%的过氧化物存在,较高温度下于空气中放置很长时间,辐照的硅橡胶膜上仍有 70%过氧化物应该是烷基过氧化物 ROOR,它们在本实验条件下不会分解,因而对 NIPAAm 的接枝没有贡献。没有足够强的还原剂,即使在较高温度下,ROOR 难以分解,所以本实验中引发接枝反应的活性粒种是从氢过氧化物 ROOH 分解的 RO·。

3 结 论

(1) 研究了 NIPAAm 在硅橡胶膜上预辐射接枝的基本条件。(2) 给出了本接枝体系在不同温度下接枝动力学分析,计算了相应的反映活化能。(3) 讨论了空气中基材预辐射时生成的过氧化物在接枝反应中的作用,认为在较高温度下烷基过氧氢(ROOH)的分解对接枝率有一定贡献。

参 考 文 献

- 1 李 军,翟茂林,杨鹏翔等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1999, **17**(2): 65~69
- 2 Nguyen A L, Luong J H T. Biotechnolo Bioeng, 1989, **34**: 1186~1190
- 3 WU Xueshen, Hoffman A S, Yager Paul. J Polym Sci, Part A PolymerChem, 1992, **30**: 2121~2129
- 4 ZHAI Maolin, HA Hongfei, WU Jilan. Radiat Phys Chem, 1993, **42**(4~6): 919~922
- 5 Uenoyama S, Hoffman A S. Radiat Phys Chem, 1988, **32**(4): 605~608
- 6 HA Hongfei, LU Xiaohong, WU Jilan. Radiat Phys Chem, 1992, **39**(6): 513~516
- 7 YANG Jinsheng, Hsiue Ging H. J Appl Polym Sci, 1995, **55**: 653~654
- 8 Fujimoto K, Takebayashi Y, Inoue H *et al.* J Polym Sci, Polym Ed. 1993, **31**: 1035~1041

STUDY ON PRE-IRRADIATION GRAFTING MECHANISM OF NIPAAm ONTO SILICONE RUBBER

LI Jun YI Min LU Jun GAO Hongcheng HA Hongfei

(*Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871*)

ABSTRACT Pre-irradiation grafting of polyNIPAAm on silicone rubber was completed successfully. It was found that the graft reaction could be done just at higher temperature and induced by peroxides (mainly hydrogen peroxides) produced during irradiation of samples in air. Production and decomposition of the peroxides were investigated. The active energy of peroxides decomposition equals to 27.2 kJ/mol . The study of grafting kinetics showed that the graft reaction is easy to occur at higher temperature because of the active energy of graft reaction was low, near to 54.7 kJ/mol . And the grafting mechanism was discussed deeply.

KEYWORDS Silicone rubber, NIPAAm, Pre-irradiation grafting, Thermo-sensitive polymer, Peroxides