

用辐射接枝法对 HDPE 膜进行功能化改性

许 零

(中国原子能科学研究院辐照中心 北京 102413)

William Lee*

(东京大学生物化学系)

须 乡高信 幕内惠三

(日本原子力研究所高崎辐射化学研究所)

摘要 利用预辐射接枝技术,在聚乙烯膜上接枝苯乙烯磺酸钠 (SSS)、苯乙烯三甲基氯化铵 (VBTA) 等具有离子交换性能的单体,研制出了具有抗菌性能的离子交换膜,并且使得原先憎水性的基膜转变为亲水性较好的膜。通过实验,掌握了膜的接枝工艺,并对膜的接枝过程、结构特征、理化性能有了较多的了解。从各个角度对膜的亲水性能作了定量研究,提出了水合数与表面自由能的计算方法。对几种膜的抗菌性能进行了评价,确定了 VBTA 膜作为抗菌性包装膜的潜力。

关键词 辐射接枝, 功能膜, 离子交换膜

在工农业生产和人民生活当中经常会提出对具有吸附、分离、离子交换、螯合等功能性材料的需求。在膜上接枝离子交换基团,就可以根据该基团对不同的离子、粒子等物质的结合能力以及骨架高分子的性状,研制出满足不同场合需要的功能性膜材料。

辐射接枝技术在国际上已有数十年的研究历史,膜接枝领域一直受到广大研究人员的密切关注,并获得了许多有很好应用前景的科研成果。接枝膜在离子交换方面的研究工作主要是在聚四氟乙烯、含氟高聚物、聚乙烯等膜上接枝丙烯酸等单体,制备电池隔膜、电解池的固体电极、反渗透膜等。辐射接枝改性的聚乙烯膜用作纽扣电池的隔膜在中国、日本、俄罗斯等许多国家都已实现工业化生产。用聚四氟乙烯或其它含氟高聚物膜制成的离子交换膜可以在高温、强酸碱等苛刻场合用作电池隔膜。利用某些离子交换膜的杀菌功能,将其用作抗菌材料也是一项正在引起各国研究人员关注的新领域。

本工作是利用预辐射接枝技术在聚乙烯膜上接枝苯乙烯磺酸钠 (SSS)、苯乙烯三甲基氯化铵 (VBTA) 等具有离子交换性能的单体,对膜的接枝进程进行了研究,对其多项物化性能进行测试,并讨论了其用作抗菌材料的可能性。

1 材 料 和 方 法

1.1 实验材料

采用 50 μ m 厚的高密度聚乙烯膜 (HDPE) 作为基膜。接枝单体 SSS、VBTA、甲基丙烯酸 β -羟乙酯 (HEMA) 均为试剂级,未作进一步提纯。

* 现在美国哈佛大学医学院

收稿日期: 初稿 1998-12-18, 修回 1999-05-12

1.2 接枝膜的制备

1.2.1 辐照 将 HDPE 膜裁成 10cm×10cm 的方块后放入塑料袋中，在氮气保护下，在地那米型加速器中进行电子束辐照，辐照剂量为 200kGy。所用能量为 2MeV，束流为 1mA。样品辐照后立即用干冰保存。

1.2.2 接枝 辐照后的基膜浸泡在单体溶液中，在一定反应温度下反应一定时间，反应在氮气保护下进行。接枝膜用溶剂洗去均聚物后，在真空烘箱中烘干至恒重。各单体的反应条件列于表 1。

Tab.1 Reaction conditions

Monomer	SSS/HEMA	VBTAC/HEMA
Monomer composition	SSS 1.0mol·L ⁻¹ HEMA 0.2mol·L ⁻¹	VBTAC 0.6mol·L ⁻¹ HEMA 0.2mol·L ⁻¹
Solvent of monomer	High purified water	DMF:MeOH=1:1(in volume)
Reaction temperature	333K	333K
Washing	High purified water 333K	DMF 333K

DMF: dimethylamide, MeOH: methanol

1.3 物化性能测试

分别对接枝膜的总接枝率、离子交换容量、官能团密度、厚度、含水率、溶胀比、水合数、接触角、表面自由能、接枝链在基膜中的分布情况等物化性能进行了测试或计算。

1.3.1 总接枝率 总接枝率定义为

$$dg[\%] = 100[(W_1 - W_0)/W_0]$$
 (1)

式中，W₀ 和 W₁ 分别为接枝前和接枝后的膜重。

1.3.2 离子交换容量 接枝膜在 1mol·L⁻¹HCl 溶液 (SSS/HEMA 膜) 或 1mol·L⁻¹NaOH(VBTAC/HEMA 膜) 中浸泡 1h 后，用高纯水洗至中性。随后将样品在 5%NaCl 溶液中浸泡 1h，用 0.02mol·L⁻¹ 的 NaOH 滴定 SSS/HEMA 膜浸泡的 NaCl 溶液，而 VBTAC/HEMA 接枝膜浸泡的 NaCl 溶液则用 0.02mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液进行滴定。

接枝膜的离子交换容量定义为

$$\text{离子交换容量}[\text{mmol/g干膜}] = (V[\text{mL}] \times N \times f)/W[\text{g}]$$
 (2)

式中，V 表示滴定所用试剂的毫升数，N 是试剂的摩尔浓度，f 是试剂的校正系数，W 为样品重量。

1.3.3 官能团密度 SSS 与 VBTAC 具有离子交换性能，它们的官能团密度等于接枝膜的离子交换容量。而 HEMA 不参与离子交换，它的组分含量为总接枝率扣除 SSS 与 VBTAC 的组分含量，HEMA 的官能团密度可用以下公式计算

$$[\text{HEMA}] = \{dg/(1 + dg) - [\text{官能团密度}] \times M_w\}/M_{\text{HEMA}}$$
 (3)

式中，M_w 为 SSS 或 VBTAC 的分子量，M_{HEMA} 为 HEMA 的分子量。各项数据均转换为国际单位制进行计算。

1.3.4 膜厚 膜的厚度用数字式的厚度计进行测量。对各种膜接枝前后厚度的变化及膜在干态和湿态的厚度进行了测试。

1.3.5 含水率、溶胀比及水合数 测量每片膜的长度、宽度、厚度及重量。将膜浸泡在高纯水中 3h 后,擦去膜表面的水,再次测量膜的长、宽、厚度及重量。含水率、溶胀比及水合数分别用以下公式进行计算

$$\text{含水率}[\%] = 100 \times (W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}} \quad (4)$$

$$\text{溶胀比}[\%] = 100 \times (V_{\text{wet}} - V_{\text{dry}}) / V_{\text{dry}} \quad (5)$$

$$\text{水合数} = (W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / (18 \times W_{\text{dry}} \times \text{官能团密度}) \quad (6)$$

式中, W_{wet} 和 W_{dry} 为膜在湿态和干态的重量, V_{wet} 和 V_{dry} 为膜在湿态和干态的体积, 18 是水的分子量, 官能团密度等于膜的离子交换容量。

1.4 接触角

1.4.1 空气中的接触角 将一滴约 $0.75\mu\text{L}$ 的高纯水滴在接枝膜的表面,通过水平放置的显微镜(放大倍数: $\times 16$)观察和测量水与接枝膜表面形成的接触角。用甘油代替水珠重复上述实验。

采用两种液滴^[5](水和甘油)进行实验,就可以根据下述公式计算出膜的分散自由能(γ_s^d)和极性自由能(γ_s^p)

$$\gamma_{\text{LV}}(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{\text{LV}}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{\text{LV}}^p)^{1/2} \quad (6)$$

接枝膜的总表面自由能

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (7)$$

式中, γ_{LV} 是水和甘油在空气中的表面自由能,其值分别为 $72.8 \times 10^{-7} \text{J/cm}^2$ 和 $63.4 \times 10^{-7} \text{J/cm}^2$; 两者的 γ_{LV}^d 分别为 $21.8 \times 10^{-7} \text{J/cm}^2$ 和 $37.0 \times 10^{-7} \text{J/cm}^2$, γ_{LV}^p 分别为 51.0 和 $26.4 \times 10^{-7} \text{J/cm}^2$ 。

1.4.2 水中的接触角 将膜在高纯水中浸泡 1h,使其充分吸水后,置于一个盛满水的石英容器中。用约 $3.5\mu\text{L}$ 的 CCl_4 代替水滴重复上述测试过程。

1.5 X 光微量分析(XMA)

SSS 和 VBTAC 接枝链在聚合物基体中的分布情况是采用 JEOL JXA-superprobe 773 型的 X 光微量分析仪测量硫元素(SSS/HEMA 膜)或氯元素(VBTAC/HEMA 膜)在膜横截面的分布来评价的。

1.6 SSS/HEMA 膜由钠型转化为铜型

配制 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{COONa}$ 溶液,加入数滴 CH_3COOH 将 pH 值调节至 6.5,然后加入 CuCl_2 ,使溶液中 Cu^{2+} 浓度为 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,再次用 CH_3COOH 调节 pH 值至 5.0。将 SSS/HEMA 膜在上述溶液中浸泡 5h,使 Cu^{2+} 充分地将接枝膜上的钠离子交换下来。将转化为铜型的 SSS/HEMA 膜用高纯水洗涤后真空烘干。

1.7 抗菌试验

用黄色葡萄球菌对接枝膜的抗菌性能进行评估。实验方法见文献[4]。

2 结果与讨论

2.1 膜的制备

SSS 和 VBTAC 的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 和 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 基团是亲水性的,它们与憎水性的聚乙烯相容

性很差, 因此这两种单体都很难直接接枝到聚乙烯上^[8]。我们选择 HEMA 作为一种辅助单体, 这是因为 HEMA 分子同时具有乙烯基和羟基, 它能够同时与憎水性的聚合物和亲水性单体反应, 能够在这两种物质间起桥梁作用。实践表明这种想法是正确的, 在 HEMA 存在下, SSS 和 VBTAC 都很好接枝到聚乙烯膜上, 随着接枝时间的增加, 接枝从表面开始并逐步渗透到膜内部。

在表 1 所示的反应条件下, SSS/HEMA 和 VBTAC/HEMA 的接枝率达到 100% 所需要的时间分别为 7h 和 5h。从图 1 可以看出, 在总接枝率相对较低时, HEMA 的官能团密度远远大于 SSS 和 VBTAC 的官能团密度, 但 HEMA 的官能团密度很快就趋于平衡, SSS 和 VBTAC 的官能团密度却保持直线上升的趋势。这说明在接枝反应的初始阶段, HEMA 首先接枝到聚乙烯膜上, 随后 SSS 和 VBTAC 可以很容易地接枝到带有 HEMA 接枝链的聚乙烯膜上。当接枝率约为 100% 时, SSS 和 VBTAC 的官能团密度分别为 1.46、0.78mmol/g 干膜。

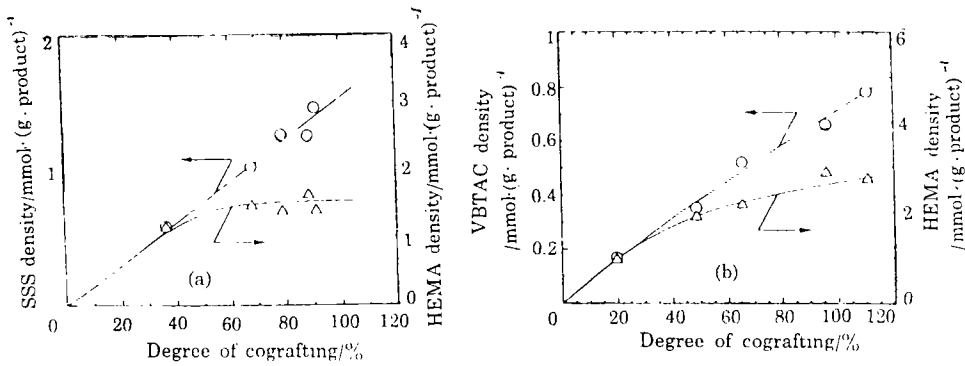


Fig.1 Density of functional groups and HEMA as a function of degree of cografting

2.2 物化性能

2.2.1 膜厚 膜的厚度是工艺设计中的一项重要参数, 因此要考虑膜在接枝后及湿润后厚度的变化。通过研究发现膜在接枝后及湿态下厚度均有显著增加。接枝率为 100% 的 SSS/HEMA 和 VBTAC/HEMA 膜在干态时的厚度分别为 73 μ m 和 63 μ m, 在湿态的厚度分别为 89 μ m 和 68 μ m(见图 2)。

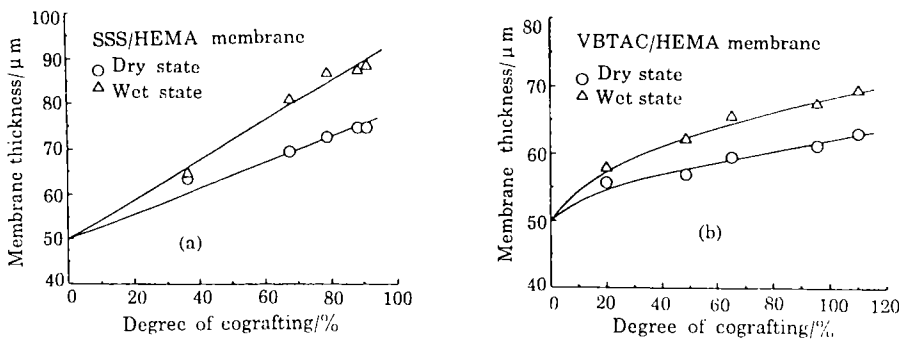


Fig.2 Changes of membranes thickness as a function of degree of cografting

从图 3 可以看出 VBTAC 接枝链可以较容易地渗透到膜的中心部位, 而 SSS 的接枝链主

要分布在膜的表面，对膜厚度的贡献比较大，从而导致了 SSS 的厚度值比 VBTAC 的高。

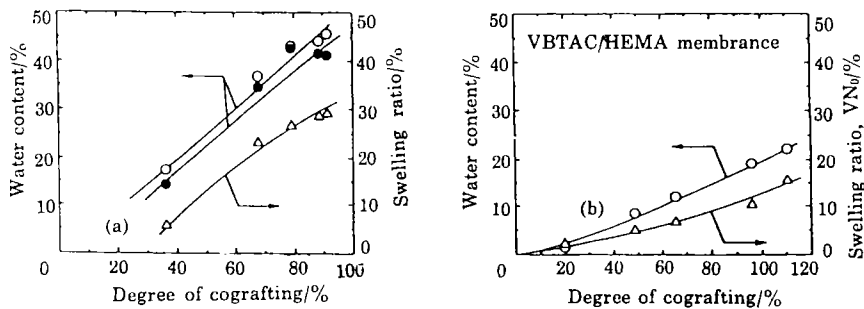


Fig.3 Water content and swelling ratio of the membranes as a function of cografting SSS/HEMA and VBTAC/HEMA
(○, △)SSS/HEMA; (●) SSS/HEMA-Cu

2.2.2 表面性能及亲水性 两种接枝膜在空气中的接触角在 50°~80° 的范围内，均低于 90°，并且比基膜的接触角 (100°) 低很多；这两种膜在水中的接触角在 90°~140° 的范围内。这两组数据都表明了这两种膜的表面具有良好的亲水性 (见图 4)。

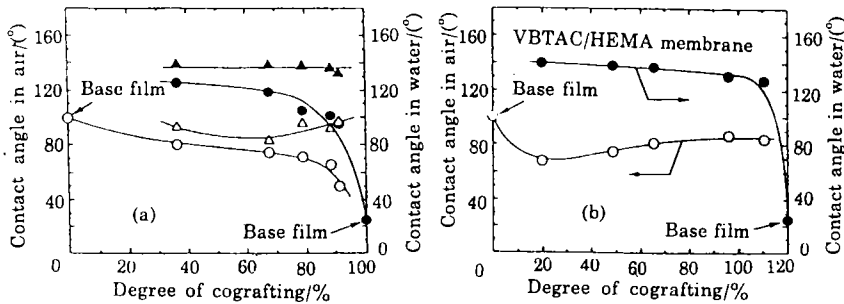


Fig.4 Contact angle of the membranes as a function of degree of cografting
(a)(○, ●)SSS/HEMA; (△, ▲) SSS/HEMA-Cu; (○, △) In air; (●, ▲) In water; (b) (○) In air, (●) In water

这两种接枝膜的表面自由能的实验结果列于表 2。总表面自由能 (γ_s) 是由分散自由能 (γ_s^d) 和极性自由能 (γ_s^p) 组成的。HEMA 接枝膜的总表面自由能主要是由 γ_s^p 贡献的，SSS/HEMA 和 VBTAC/HEMA 膜的 γ_s 则主要是由 γ_s^d 贡献的。

Tab.2 γ_s of SSS/HEMA, VBTAC/HEMA and HEMA grafted membranes

(SSS/HEMA)/ $\times 10^{-7}$ J·cm $^{-2}$				(VBTAC/HEMA)/ $\times 10^{-7}$ J·cm $^{-2}$				HEMA/ $\times 10^{-7}$ J·cm $^{-2}$			
dg/%	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	dg/%	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	dg/%	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
				19.9	35.9	19.4	16.5	15.0	26.8	4.4	22.4
36.4	54.4	53.0	1.4	48.6	29.2	13.0	16.2				
67.8	51.7	48.1	3.6	65.6	42.0	39.0	3.0	62.2	30.9	5.6	25.3
88.4	42.1	28.5	13.6	96.1	47.9	47.0	0.9	89.9	35.3	3.8	31.5

尽管 SSS/HEMA 和 VBTAC/HEMA 膜的接触角和表面自由能没有显著的差别，但它们的含水率及溶胀比相差却很大。当接枝率为 100% 时，两者在湿态时的含水率分别为 46% 和 22%，溶胀比分别为 16% 和 8%。

水合数是每条接枝链平均结合的水分子数,它可以表征不同接枝链结合水的能力。实验结果表明,SSS 的水合数也比 VBTAC 高得多,前者为 20,后者为 1.5。两者结合水能力的差别可能是由以下原因造成的:(1)VBTAC 接枝链渗透到膜内部,膜的骨架限制了 VBTAC 与水的亲和作用;(2)SSS 分子的亲水性比 VBTAC 分子强。

2.2.3 膜横截面的 XMA 谱图 为了了解接枝进程,采用 X 光微量分析仪对这两种膜横截面的硫元素和氯元素进行了探测。从图 5 可以看出,硫和氯的含量随接枝率的增加而增加,它们在膜表层的含量较高,但随着接枝程度的提高,接枝链逐渐进入膜的中心部位。接枝率为 91% 时,SSS 的接枝链覆盖了约 2/3 的截面;而 VBTAC 的接枝链在接枝率为 66% 时就已到达膜中心,当接枝率为 111% 时,该接枝链均匀分布在整個聚合物基体中。

这表明接枝反应最早发生在聚合物表面,随着反应的进行,单体逐渐渗透到膜的内部,VBTAC 比 SSS 具有更强的渗透能力。从电镜照片也可以清楚地看到这两种膜的变化情况。

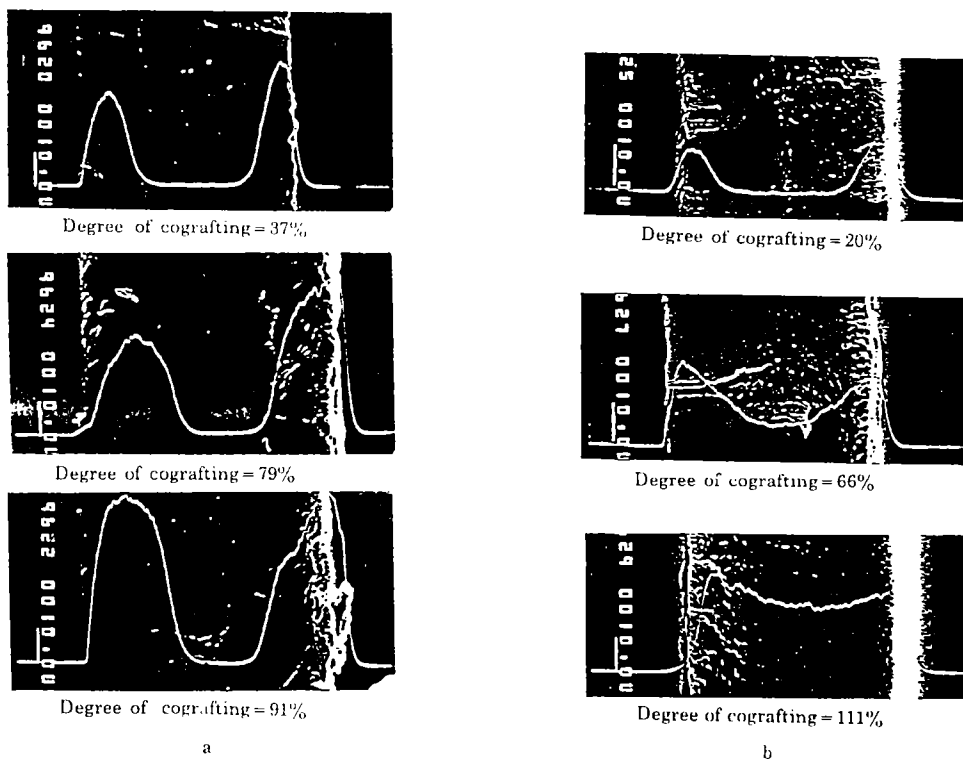


Fig.5 SEM pictures and sulfur profile of the SSS/HEMA membranes (a) chloride profile of the VBTAC/HEMA membranes (b) as a function of degree of grafting

2.2.4 SSS/HEMA 膜由钠型转化为铜型 铜离子的官能团密度约为磺酸根的一半,其水合数是 40。转化后膜表面的亲水性及含水率均下降了一点。

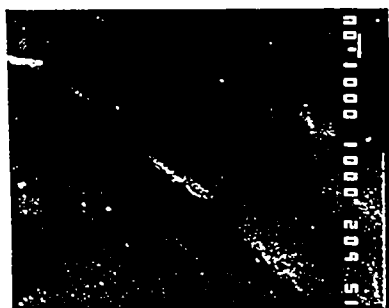
2.3 抗菌性能

据 Cooney 报道, $^{64}\text{Cu}^{2+}$ 对黄色葡萄球菌等多种菌株具有杀菌功能,因此选择铜交换后的 SSS/HEMA 膜作为缓释型的抗菌材料。由于大部分的细菌带有正电,选择 VBTAC/HEMA 膜作为吸附型的抗菌材料,利用 VBTAC 的氯离子吸附并杀死细菌。

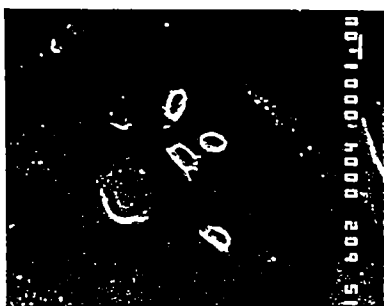
由图6可以看出, SSS/HEMA膜浸泡的黄色葡萄球菌溶液浓度在1h内下降了75%。但在此之后变化不大, 这是由于 Cu^{2+} 释放速度太慢的缘故。相比之下, VBTAC/HEMA膜具有很好的杀菌性能, 经过4h的浸泡, 溶液中黄色葡萄球菌的数量从 $7.6 \times 10^5 \text{ CFU/mL}$ 下降到 3700 CFU/mL , 即降低99.5%。经计算得VBTAC/HEMA膜捕集黄色葡萄球菌的速度常数是 $8.18 \times 10^{-6} \text{ m/s}$, 比通常所用的交联型St-DVB阳离子交换树脂的速度常数高3个数量级^[7]。这是由于接枝膜是三维立体结构, 比表面为平面结构的交联树脂具有更大的接触面积。

图7是VBTAC/HEMA膜捕捉的黄色葡萄球菌的电镜照片。据Lee等^[7]报道, 由于

聚合物与接枝侧链共同构成了一个三维立体的结构, 能够给细胞提供一个相对灵活的空间, 从而使细胞的结构、形状维持不变; 而交联型树脂则会引起细胞严重变形, 这对于生物医学中将它用作收集、分离蛋白质等用途是极为不利的。从图7的电镜照片上可以清晰地观察到黄色葡萄球菌没有变形, 相信这一性质今后有可能用于捕集和分离细菌、蛋白质或生产某种特殊蛋白质。



(a) Surface of VBTAC/HEMA membrane before contact



(b) Surface of VBTAC/HEMA membrane after contact

Fig.7 SEM picture of the surface of VBTA/HEMA membrane (a) before and (b) after the contact with staphylococcus aureus for 4h

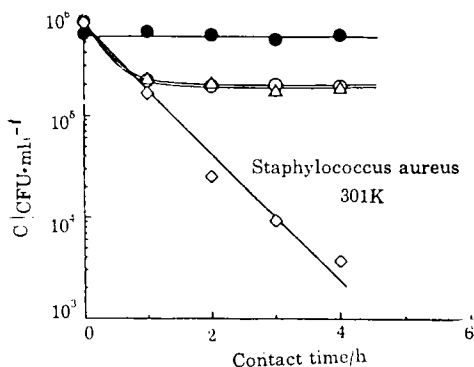


Fig.6 Antibacterial activity of SSS/HEMA-Cu and VBTAC/HEMA membranes
(○) GMA-SH membrane, (△) SSS/HEMA membrane, (◇) VBTAC/HEMA membrane, (●) Staphylococcus aureus only

3 结 论

- (1) 预辐射接枝法可以较容易地制备 SSS/HEMA 和 VBTAC/HEMA 型离子交换膜。
- (2) 通过控制接枝率, 可以制备接枝链均匀分布在聚合物基材中的接枝膜。
- (3) 研制成的两种接枝膜均具有很好的亲水性。
- (4) 铜交换的 SSS/HEMA 膜能在 1h 内杀死溶液中 75% 的黄色葡萄球菌。

(5) VBTAC/HEMA 膜对黄色葡萄球菌的捕集速度常数是 $8.18 \times 10^{-6} \text{m/s}$, 比通用的交联型 St-DVB 树脂的速度常数高 3 个数量级。

(6) VBTAC/HEMA 膜的三维立体结构能使细胞维持不变形。

致谢 在日本工作期间, 日本原研高崎所的许多职工在工作和生活提供了大量的帮助; 在此文撰写过程中, 王家驹老师提出了许多宝贵意见, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Lee W, Shibasaki A, Saito A *et al.* J Electrochem Soc, 1996, **143**:2795~2799
- 2 Shinano H, Tsuneda S, Saito K *et al.* Biotechnol Prog. 1993, **9**:193
- 3 Sugiyama S, Tsuneda S, Saito K *et al.* React Polym, 1993, **21**:187
- 4 Lee W, Saito K, Furusaki K *et al.* J Membrane Sci, 1993, **81**:295~305
- 5 Ko Y C *et al.* J Colloid Int Sci, 1981, **82**:25
- 6 Cooney T E. Infect Control Hosp Epidemiol, 1995, **16**:444~450
- 7 Lee W, Furusaki S, Saito K *et al.* Biotech Prog, 1996, **12**:178s ~183
- 8 NHO Y C, Sugo T, Tsuneda S *et al.* J Appl Polym Sci, 1994, **51**:1269~01275

FUNCTIONAL MODIFICATION OF HDPE MEMBRANES BY RADIATION-INDUCED GRAFTING

XU Ling

(Radiation Center, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413)

William Lee

(Department of Chemistry and Biotechnology, The University of Tokyo)

Takanobu Sugo Keizo Makuuchi

(Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, 1233 Watanuki-machi, Takasaki City, Gunma 370-12, Japan)

ABSTRACT Two kinds of monomer (SSS and VBTAC) containing ion-exchange groups were grafted with HEMA onto HDPE membrane respectively by pre-irradiation grafting. Thus we obtained ion-exchange membranes with anti-bacteria function. The grafted membranes had good hydrophilicity compared with the hydrophobicity of the base film. The research was focus on 3-point: (1) Study the process of the grafting reaction, structure of the grafted membranes, chemical and physical properties of the grafted membranes. (2) Quantitative study of the hydrophilicity of the grafted membranes, evaluate the hydration number and surface free energy of the membranes. (3) Study the antibacterial activity of the grafted membranes. The antibacterial ability of the VBTAC membrane was so good that it would be fit for an antibacterial material.

KEYWORDS Radiation-induced grafting, Functional membranes, Ion-exchange membranes