

DEGDMA 和 HEMA 在硅橡胶管上的 共 辐 射 接 枝

杜 聪 李增林 吕 伟 马瑞德

(上海科学技术大学)

摘要 本文主要报道采用 ^{60}Co γ 射线将 DEGDMA 和 DEGDMA, HEMA 混合单体分别在乙醇/水 (1:1 w/w) 体系中, 与硅橡胶管共辐射接枝。

从所得实验结果指出, 单体和链转移剂(四氯化碳)在体系中浓度增大接枝率提高, 当 Cu^{++} 浓度为 0.075 N (当量浓度) 时, 接枝率曲线上出现峰值。在同一辐射剂量时, 剂量率增大, 接枝率有所下降。在同一剂量率时, 接枝率随辐射剂量增大而提高。DEGDMA 和 HEMA 混合单体在乙醇/水 (1:1 w/w) 体系中, DEGDMA 含量增多, 接枝率有所提高, HEMA 增多, 接枝物的水含量增高。

关键词 生物材料; 辐射接枝共聚物; 水凝胶。

引 言

要使药物透过硅橡胶管缓慢释放, 如果在管壁外表面上接枝一层疏水性或亲水性单体后, 可控制管内药物释放速度。另外, 以一定比例的亲水性或疏水性混合单体接枝在硅橡胶表面上, 可得到较佳的生物相容性^[1~2]。

Masara, Yoshida 等研究了在聚一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯(P-DEGDMA)中, 控制药物的释放量^[3]。

Gaussens 等^[4]报道了用 ^{60}Co γ 射线将丙烯酸 β -羟乙酯和 DEGDMA 辐射接枝到 EVA 共聚物上, 以此制备子宫节育环材料。

本文主要报道采用 ^{60}Co γ 射线, 将 DEGDMA 以及 DEGDMA 和甲基丙烯酸 β -羟乙酯 (HEMA) 混合单体分别在乙醇/水 (1:1 w/w) 体系中, 与硅橡胶管共辐射接枝, 以此制备控制药物慢释放的材料, 并可改善生物相容性等。

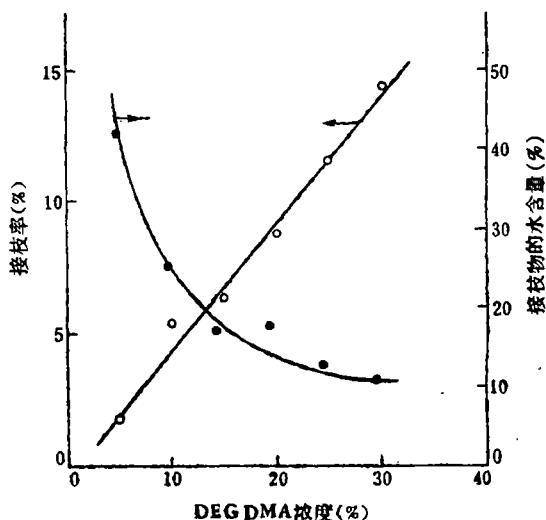


图 1 DEGDMA 单体浓度对接枝率和接枝物的水含量的影响

四氯化碳为 4 %, Cu^{++} 浓度为 0.025 N, 溶剂为乙醇/水 (1:1 w/w), 辐射剂量率为 75 rad/s, 辐射剂量为 4×10^5 rad。

实 验

HEMA 由上海珊瑚化工厂提供, 使用前经减压蒸馏, 收集 81~82℃ 馏份 (1 mmHg)。

DEGDMA 由本实验室制备, 其方法为将纯化的甲基丙烯酸, 二甘醇及阻聚剂 1,4-对苯二酚

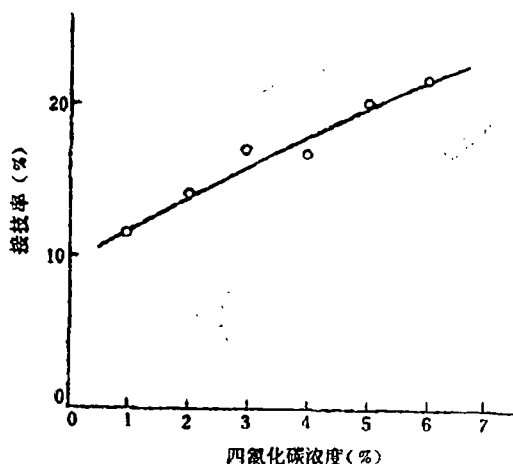


图2 链转移剂四氯化碳浓度对接枝率的影响
DEGDMA 单体为 30%， Cu^{++} 浓度为 0.075 N
溶剂为乙醇/水(1:1 w/w)，辐射剂量率为 $2.5 \times 10^5 \text{ rad/h}$ ，辐射剂量为 $4 \times 10^5 \text{ rad}$ 。

和铜粉在苯溶剂下以 H_2SO_4 为催化剂进行反应，产物用 NaHCO_3 溶液反复洗至中性，然后改压蒸馏。

乙醇、硝酸铜、四氯化碳均为分析纯。

硅橡胶管(甲基乙基硅橡胶， M_w 为 50 万，经辐射交联)壁厚 0.7 mm，长 6 cm，使用前，经丙酮/水溶液(1:1 v/v)搅拌洗涤 2 小时，再用蒸馏水清洗 2 次后放入真空烘箱内烘干，直至恒重。

经清洗恒重的硅橡胶管放入含有单体介质内(辐射后即取出)，在室温及空气条件下，用 20000Ci ^{60}Co 源的 γ 射线进行共辐射接枝。

接枝率的测定：将接枝后的硅橡胶管用刀片剖开后，先用蒸馏水清洗，再用海绵蘸丙酮/水溶液在硅橡胶管表面擦洗，除去均聚物，

然后放入索氏抽提器内，用丙酮/水溶液回流 24 小时后，将硅橡胶管取出，放入真空烘箱内烘干，直至恒重。

$$\text{接枝率}(\%) = \frac{W_d - W_s}{W_s} \times 100$$

式中 W_d 为接枝硅橡胶管净重， W_s 为未接枝硅橡胶管净重。

接枝物的水含量测定：将接枝硅橡胶管放入蒸馏水中浸泡 24 小时后取出，用两张一定大小形状的定量滤纸将剖开的硅橡胶管夹在中间，施加一定负荷，15 s 后，立即称重得：

$$\text{水含量}(\%) = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_s} \times 100$$

式中 W_w 为接枝硅橡胶管的湿重，

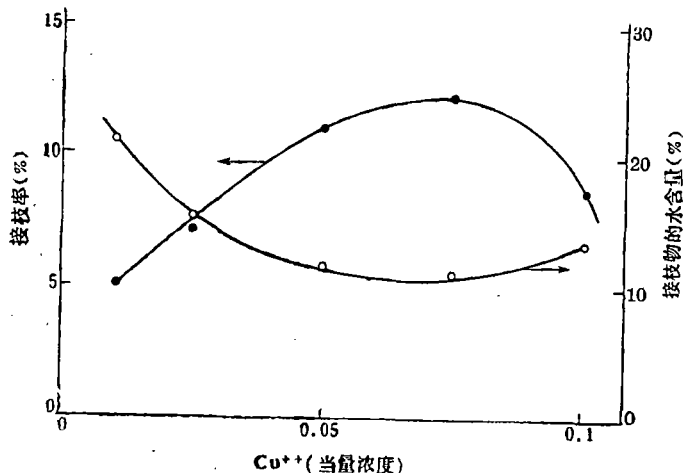


图3 Cu^{++} 浓度对接枝率和水含量的影响
DEGDMA 单体为 15%，四氯化碳为 4%，溶剂为乙醇/水(1:1 w/w)，
辐射剂量率为 75 rad/s，辐射剂量为 $4 \times 10^5 \text{ rad}$ 。

结果与讨论

如图(1)所示，接枝率随单体浓度的增加而线性提高，也即反应速率与单体浓度成正比。随着溶液中所含的链转移剂量的增大，接枝率提高。如图2所示，这是由于链转移剂的存在，使溶液中的均聚物分子量降低，粘度下降，有利于单体扩散至接枝的界面，使得接枝率提高。 Cu^{++} 浓度对接枝率的影响，如图3所示，由于 Cu^{++} 具有空的 d 轨道，易于取得自由基的电子，阻止自由基的链反应，当 Cu^{++} 浓度不高时， Cu^{++} 对均聚反应的阻聚效应要比对接枝反应大得多^[6]，因而减少了外部均聚物的聚合速率，从而保证在接枝过程中单体的浓度不因均聚而下降，相应地促进了接枝率的提高。然而，当 Cu^{++} 浓度较高时， Cu^{++} 的阻聚效应在接枝过程中亦显著地

表现出来, 因而使接枝率下降, 从图 3 可看出, 当 Cu^{++} 浓度为 0.075 N (当量浓度) 时, 有一个峰值。图 4 表示剂量率对接枝率和水含量影响, 实验结果表明: 在一定剂量辐照下, 由于剂量率愈高, 所需辐照时间愈短, 致使单体扩散至硅橡胶接枝界面的量跟不上接枝速率, 因而接枝率下降。辐射剂量对接枝率的影响以图 5 所示, 从图中可看出, 接枝率随辐射剂量增大而提高, 这是由于辐射剂量增大, 在硅橡胶管上所产生的接枝中心增多所致, 但在 $5 \times 10^5\text{ rad}$ 以后, 增长缓慢, 这可能体系中产生均聚物, 使粘度增大, 降低了单体的扩散速度。另外, 单体不断消耗, 浓度变低所引起。在 DEGDMA 和 HEMA 混合单体接枝中, 同样可看到: 随着剂量增大, 接枝量增高, 且在乙醇/水(1:1 w/w)体系中, DEGDMA 含量增多, 接枝率有所提高, 以图 6 所示。HEMA 含量增多, 接枝物的水含量提高, 它们的接枝率与接枝物的水含量关系以图 7 所示。

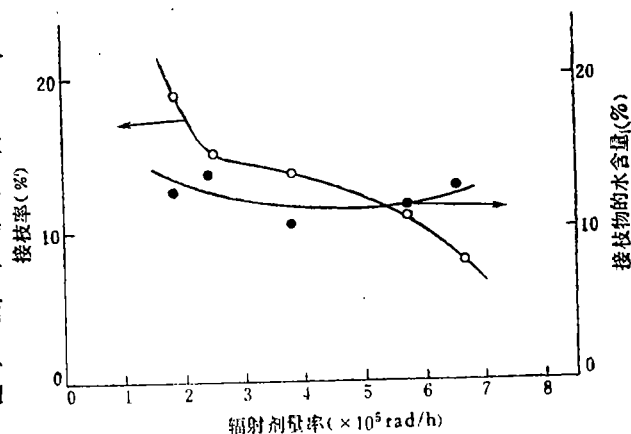


图 4 辐射剂量率对接枝率和水含量的影响

DEGDMA 单体为 30%, 四氯化碳为 4%, Cu^{++} 浓度为 0.075 N , 溶剂为乙醇/水(1:1 w/w), 辐射剂量为 $4 \times 10^5\text{ rad}$ 。

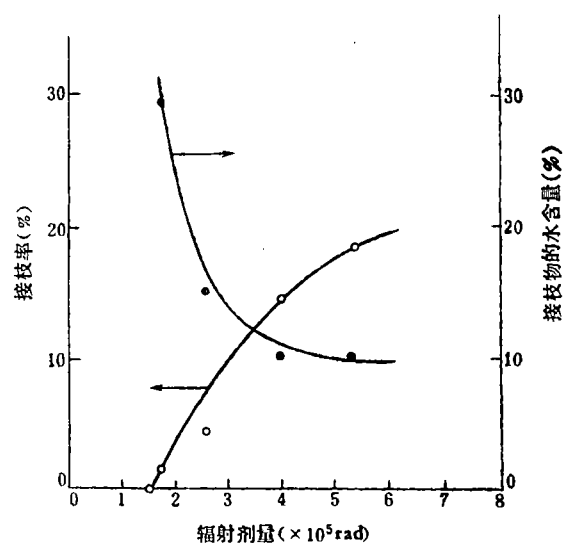


图 5 辐射剂量对接枝率和水含量的影响

DEGDMA 单体为 30%, 四氯化碳为 4%, Cu^{++} 浓度为 0.075 N , 溶剂为乙醇/水(1:1 w/w), 辐射剂量率为 $2.5 \times 10^5\text{ rad/h}$ 。

从扫描电镜照片图 8 可看出, 在混合单体接枝中, 所得硅橡胶管表面粗糙, 这可能由于 DEGDMA 和 HEMA 在硅橡胶管上的接枝速度不同以及接枝点分布不均匀所致。

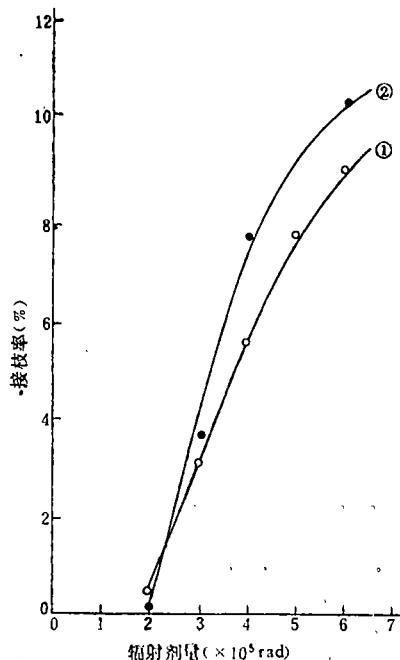


图 6 辐射剂量对接枝率的影响

四氯化碳为 4%, Cu^{++} 浓度为 0.05 N , 溶剂为乙醇/水(1:1 w/w), 辐射剂量率为 75 rad/s 。曲线 (1) DEGDMA 10%, HEMA 10%, 曲线 (2) DEGDMA 15% HEMA 5%。

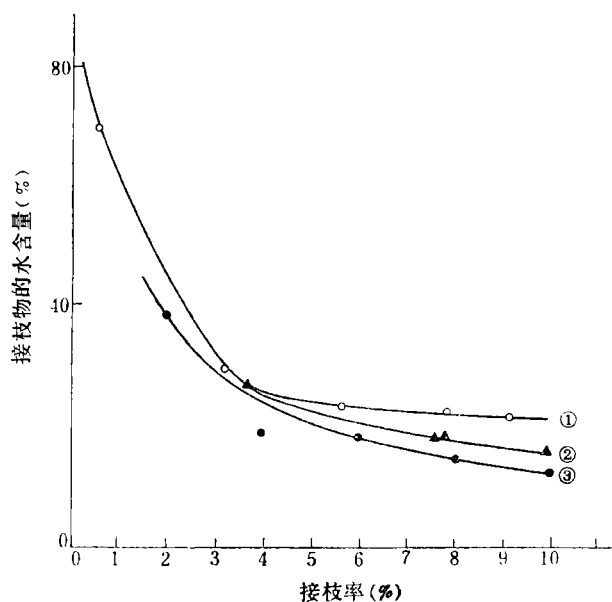


图7 接枝率对接枝物的水含量的影响

曲线(1)DEGDMA 10%, HEMA 10%, (2)DEGDMA 15%, HEMA 5%, (3)DEGDMA 20%。

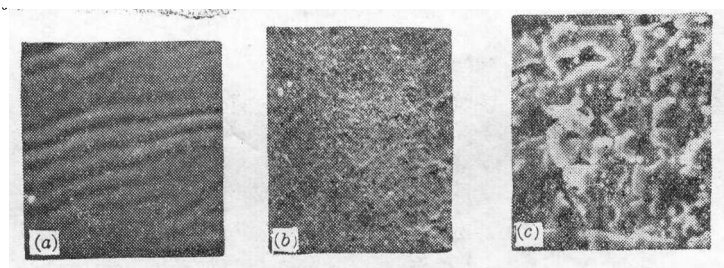


图8 扫描电镜照片 500 ×

a 未接枝硅橡胶表面, b DEGDMA 接枝硅橡胶表面,
c DEGDMA 和 HEMA 混合接枝硅橡胶表面。

参 考 文 献

- [1] M. L. Miller, R. H. Postal, P. N. Sawyer, J. G. Martin and M. J. Kaplit, *J. Appl. polym. sci.*, 14, 257 (1970).
- [2] T. Sasaki, B. D. Ratner and A. S. Hoffman, *Acs polym prepr.*, 16(2), 435(1975).
- [3] Masara Yoshida, Minoru Kumakura and Isao Kaetsu, *polymer.*, 19, 1375(1978).
- [4] G. Gaussens and J. Du Chemin-Berthet, *Radio Traitements.*, 3, 25(1976).
- [5] B. D. Ratner and A. S. Hoffman, *J. Appl. polym. sci.*, 18, 3183(1974).

(1983年1月12日收到)

RADIATION GRAFTING OF DEGDMA AND HEMA ONTO SILLICON RUBBER BY DIRECT METHOD

Du Cong Li Zunling Lu Wei Ma Ruide

(Shanghai University of Science and Technology)

ABSTRACT This paper mainly reports the γ -induced radiation grafting of diethylene glycol dimethacrylate (DEGDMA) and its mixture with β -hydroxyethyl methacrylate (HEMA) in ethanol/water (1:1^{w/w}) systems onto silicon rubber by direct method.

The results show that the grafting yield is increased with the radiation dose, and concentration of monomer and the concentration of transfer agent in systems.

When the concentration of Cu^{++} ions reached 0.075N, a maximum grafting yield was observed.

At the same radiation dose, the degree of grafting decreased with the increase of dose rate. However, at the same dose rate, the grafting level increased with dose.

The water content in grafts increased with the concentration of hydrophilic HEMA in the mixture of monomers.

It is advantageous to increase the grafting level in ethanol/water (1:1^{w/w}) by increasing the concentration of hydrophobic DEGDMA.

KEY WORDS Biomaterials; Radiation graft copolymers; Hydrogels.