

介质 pH 对嵌段聚醚氨酯膜 辐射接枝的影响

哈鸿飞 王广辉 杨福良 吴季兰

(北京大学, 北京)

摘要 本文研究了介质 pH 对嵌段聚醚氨酯辐射接枝丙烯酰胺, 丙烯酸, 4-乙烯基吡啶及苯乙烯的影响。研究表明介质 pH 值增高有利于这种软段有醚键, 硬段有氨基甲酸酯基团的嵌段聚合物与具有不同极性官能团有机单体的辐射接枝。本文对这种效应的原因做了初步探讨。

关键词 辐射接枝, 接枝共聚, 丙烯酸, 丙烯酰胺, 4-乙烯基吡啶, 苯乙烯, 嵌段聚醚氨酯

引 言

文献曾报道无机酸对聚烯烃高分子的辐射接枝有敏化作用^[1-3]。实验表明聚乙烯, 聚丙烯等聚烯烃高分子辐射接枝苯乙烯、丙烯酰胺和甲基丙烯酸甲酯等有机单体时, 无机酸的敏化作用很明显。对敏化机理虽有不同看法, 但一般认为这一敏化效应可能用于实际体系, 可能对粉末状聚合物基材辐射接枝工艺有益。

作者在研究嵌段聚醚氨酯 (SPEU) 辐射接枝 N-乙烯基-2-吡咯烷酮时曾发现只有在碱性接枝介质中才能得到接枝敏化效果, 而在较强酸性介质中这一体系的辐射接枝几乎不进行^[4,5]。

本文仍以 SPEU 为基材进一步研究了介质 pH 值对辐射接枝丙烯酰胺、丙烯酸, 4-乙烯基吡啶及苯乙烯的影响。结果证实了前文得出的结论, 表明几种具有极性官能团有机单体在这类软段有醚键, 硬段有氨基甲酸酯基团的嵌段聚合物上辐射接枝时, 介质 pH 值偏高一些效果较好。而苯乙烯单体在 SPEU 膜上共辐射接枝, 介质酸度影响则不明显。

嵌段聚醚氨酯辐射接枝的另一个特点是所需接枝剂量较高, 一般为 100—200 kGy。而同样单体在聚乙烯或聚丙烯一类聚烯烃高分子膜上辐射接枝一般只需~0.5 kGy。好在嵌段聚醚氨酯是一种辐射稳定性较高的聚合物, 在吸收剂量高达 500 kGy 时, 其分子量及力学性能仍无显著变化^[6]。

嵌段聚醚氨酯是一种生物高分子材料, 接枝亲水性有机单体后可提高其抗凝血性, 扩大了在生物学中的应用范围。通常辐射接枝优于光接枝和化学接枝^[7]。因此, 研究这一体系的辐射接枝将具有实用价值。

实 验 部 分

1. 基材与试剂

(1) 嵌段聚醚氨酯: 用聚四次甲基醚二醇 (PTMG) 与 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 反

应后再经乙二胺(ED)扩链合成^[8]。将合成好的 SPEU 溶于 DMF 中(~7%), 除气泡注入玻璃膜上, 50℃下恒温蒸发得厚约 0.2mm 的透明膜。脱膜后将膜浸入 60℃, 含 2% 表面活性剂的水溶液中。2 小时后取出膜, 用蒸馏水充分洗涤, ~60℃真空干燥至恒重, 贮藏备用。

(2) 丙烯酰胺(AAM), 化学纯, 经丙酮三次重结晶, 熔点 84—84.5℃; 4-乙烯基吡啶和苯乙烯, 均为化学纯, 临用前减压蒸馏纯化; 其他试剂皆分析纯, 未经纯化处理。

2. 辐射、接枝与测定

(1) 丙烯酰胺与丙烯酸(AA)在辐射 SPEU 膜上接枝与接枝物的测定 定量地取经处理过的 SPEU 膜放入硬质试管中, 空气存在下 ^{60}Co γ 源预辐照。所用辐射源为北京大学 $7.4 \times 10^{13}\text{Bq}$ (2000 Ci) 钴源装置, 剂量率为 4 kGy/h, 室温下辐照。

接枝液为一定百分浓度的单体水溶液, 含 Fe^{2+} 浓度 $3 \times 10^{-3}\text{mol/L}$, 室温下通高纯氮后放入预辐照过的 SPEU 膜。反应一定时间后, 取出接枝膜, 用蒸馏水洗涤, 煮沸, 再洗涤后用擦镜纸轻轻压干, 于 50℃下真空干燥至恒重。用重量法计算接枝率(%)。

溶胀法测定接枝膜饱和吸附量。用扫描电镜(S₄-10 型扫描电镜, 北京大学材料测试中心)观察接枝膜表面形态变化。

(2) 4-乙烯基吡啶、苯乙烯在 SPEU 膜上的共辐射接枝 4-乙烯基吡啶与苯乙烯分别与甲醇-水, 二氧六环-水混合溶剂配制成不同百分浓度的接枝液。并用 2 mol/L H_2SO_4 或 1 mol/L NaOH 调节接枝液 pH 值。取一定重量 SPEU 膜放入接枝液中。于硬质玻璃管内通高纯氮除氧后封管。将此样品经一定剂量室温辐照后开管, 对膜进行净化处理。为除净均聚物, 要对接枝膜用苯、甲醇、水等溶剂充分煮沸, 清洗。清洗后的膜用同上方法干燥、恒重, 计算接枝率。

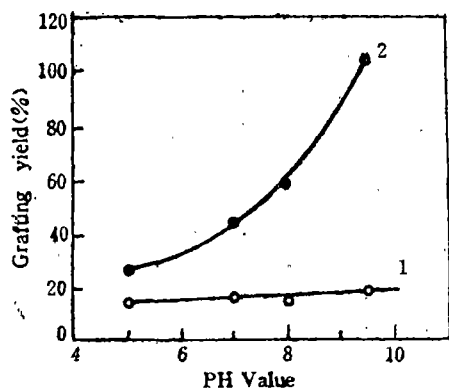
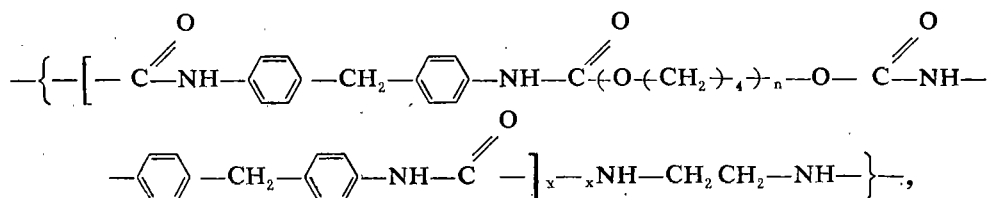


Fig 1. Differences of mutual irradiation grafting yield in grafting solutions with different pH values

1. Styrene, 2. 4-vinyl-pyridine

从图 1 可以看出以 4-乙烯基吡啶为单体时, 体系 pH 值偏高的介质接枝效果更好。而以苯乙烯为单体时, 酸性或碱性接枝液对其接枝率没有明显影响。这可能是由于 SPEU 的结构单元为

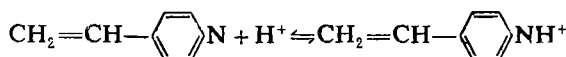


结果与讨论

1. 4-乙烯基吡啶与苯乙烯在 SPEU 膜上共辐射接枝中介质 pH 值的影响

4-乙烯基吡啶是一个芳香性三级胺, 在甲醇-水溶液中呈弱碱性(pH~8)。在 pH 值为 5 左右的溶液中有较大的缓冲能力。苯乙烯不溶于水, 以二氧六环-水为溶剂。以上述溶剂将 4-乙烯基吡啶和苯乙烯分别配制成~30% 的溶液作为接枝液, 调节接枝液 pH 值后, 在总剂量为 150 kGy 下进行共辐照。测定了不同 pH 值的溶剂中的接枝率。结果见图 1。

当介质中酸性较强时, 软段上的氧原子和硬段中的氮原子易于与 H^+ 结合而带正电。体系酸性增大也促进了 4-乙烯基吡啶质子化:



由于同性相斥, 使单体难于与质子化的聚合物分子接近, 从而抑制了接枝共聚的发生。苯乙烯无电负性原子, 所以接枝时 pH 效应不明显。在本实验中还测定了在 pH 值接近 10 的条件下接枝液中 4-乙烯基吡啶浓度和吸收剂量对接枝率的影响(见图 2、3)。

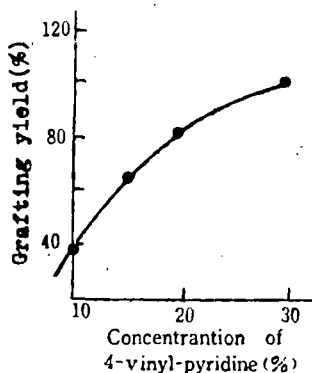


Fig 2. Effect of concentrations of 4-vinyl-pyridine in grafting systems on grafting yield (Dose, 150 kGy)

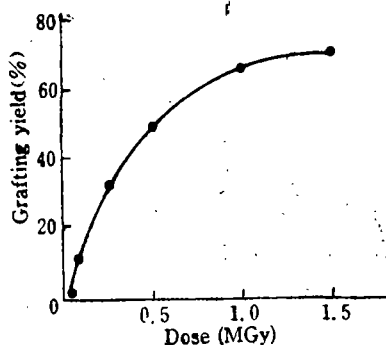


Fig 3. Grafting yield as a function of mutual irradiation dose (concentration of 4-vinyl-pyridine: 20%)

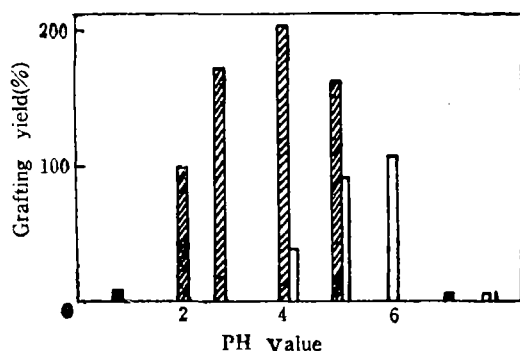


Fig 4. Differences of preirradiation grafting yield in monomer systems with different pH value

1. AA, 2. AAM, Dose: 217 kGy, Time of grafting reaction: 10 min.

增大接枝液 H^+ 浓度对接枝反应同样有抑制作用。因此, 上一节关于抑制机理的讨论同样适用于 AAM 和 AA 接枝体系。

(2) 在较佳 pH 条件下其他因素对接枝率的影响 增大接枝液 pH 值的一个明显的优点, 是在相同剂量和接枝液浓度条件下接枝反应的速度明显加快。在相同接枝条件下 pH 值为 4—5 时, 要使接枝率达到 100% 需反应 120 min^[9], 而 pH 值略有提高 (6—7) 时, 同样的接枝率只需反

从图 2、3 可以看出, 在较高 pH 值的接枝液中控制单体浓度和吸收剂量同样可以方便地调节接枝产率。

2. SPEU 膜上丙烯酸酰胺的预辐射接枝

(1) 介质 pH 值对接枝率的影响 30% AAM- H_2O 溶液 (pH~5) 在微量 Fe^{2+} 存在下能顺利地预辐射 SPEU 膜进行接枝共聚^[9]。本实验结果表明向该酸性接枝液加酸, 降低其 pH 值接枝率明显下降; 反之, 适当加碱, 提高其 pH 值, 则接枝率明显上升。但当体系 pH 值接近 8 时, Fe^{2+} 完全沉淀, 接枝反应就完全停止了(见图 4, 空格部分)。这一结果与在 SPEU 膜上辐射接枝 4-乙烯基吡啶不同之处是它在酸性接枝液中辐射接枝反应仍能进行, 但

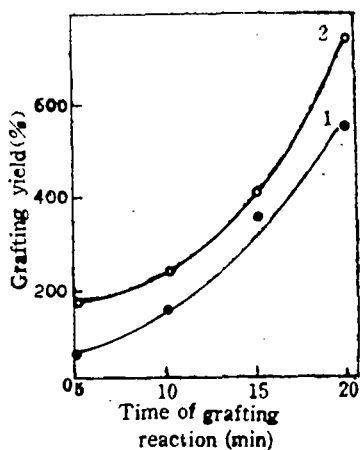


Fig 5. Grafting yield as a function of grafting time
Dose: 217 kGy, Concentration of monomer 30%
1. AAM, 2. AA

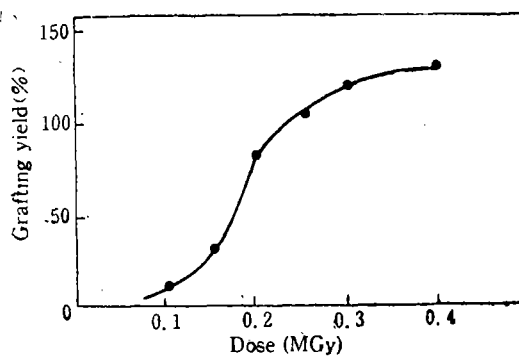


Fig 6. Grafting yield vs preirradiation dose
(AAM) = 29%, Time of grafting reaction: 10 min

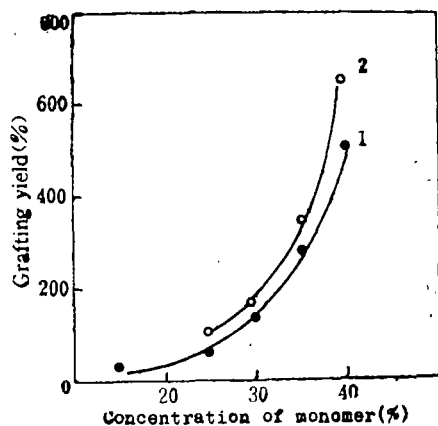


Fig 7. Effect of monomer concentration in grafting system on grafting yield
Dose: 150 kGy, Reaction time: 10 min
1. AAM, 2. AA

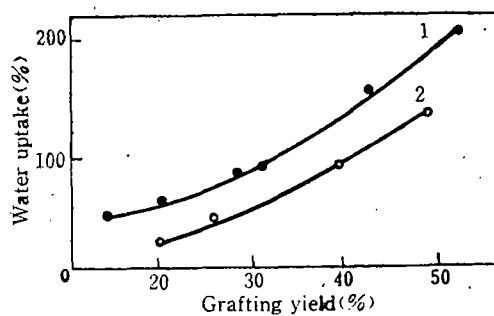
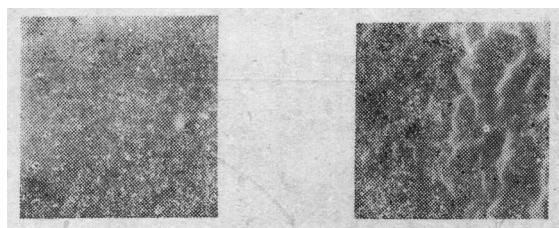


Fig 8. Saturated water uptakes of SPEU film with different grafting yield

应 10 min(见图 5 曲线 1)。

此外, 在较佳 pH 值条件下还测定了预辐照剂量和接枝液中单体浓度对接枝率的影响(见图 6 和图 7, 曲线 1)。

从以上结果可以看出预辐射接枝共聚在较高 pH 值溶液中可以在较低剂量下进行, 但仍需大于 200 kGy。增加接枝液中单体浓度能取得更好的接枝效果。然而膜上接枝单体过多(如大于 200%)会使接枝膜在脱水后变脆而无法使用。同时也会引起较多的均聚物, 使接枝膜的后处理复杂化。因此, 为便于接枝膜的应用, 如随后在接枝膜上进行生物活性分子的固定化^[10], 一般选单体浓度 20—30%, 接枝反应时间为 10 min, 预辐射剂量控制在 200 kGy 左右。改变以上某一条件可以获得不同接枝率的亲水性膜。图 8、9 给出不同接枝率的膜与饱和吸水率的关系及接枝膜的电镜照片。



a. Bulk film b. Grafted film with grafting yield of 60% in pH = 6 medium.

Fig 9. Scanning electron micrographs (1400 x) of preirradiation grafting SPEU films

3. SPEU 膜上丙烯酸的预辐射接枝

如上述方法, 控制单体溶液浓度 30%。接枝反应时间 10 min, 剂量 200 kGy 左右, 其他条件皆同上, 进行了 SPEU 膜上预辐射接枝丙烯酸(AA)的研究。结果表明, 增大接枝体系 pH 值同样可以提高接枝率(图 4 实线)。同样的接枝率亦可节约接枝反应时间(图 5, 曲线 2 和降低接枝液中单体浓度(图 7, 曲线 2)。

小 结

(1) 在嵌段聚醚氨酯膜共辐射接枝 4-乙基吡啶, 预辐射接枝丙烯酰胺或丙烯酸时, 适当提高接枝液 pH 值可以增加辐射接枝率, 缩短接枝时间和降低接枝剂量。(2) 在嵌段聚醚氨酯膜上共辐射接枝苯乙烯时, 接枝液 pH 值对接枝率无明显影响。(3) 初步讨论了上述现象的原因, 认为质子化使基膜和含电负性原子的单体带相同电荷。同性相斥, 难于接近, 从而抑制了接枝共聚反应的发生。

参 考 文 献

- [1] H. Arg. Chye, et al., Radiat. Phys. Chem., 22, (3-5), 831 (19950).
- [2] W. Chappas and J. Silverman, Radiat. Phys. Chem., 14, 847(1979).
- [3] J. L. Garnnett, S. V. Jankiewicz and D. F. Sangster, J. Polym. Sci. Polym., Lett. Ed., 20, 171 (1982).
- [4] Ha Hongfer et al., Radiat. Phys. Chem., 25 (4-6), 501(1985).
- [5] 哈鸿飞, 杨福良, 吴季兰等, 高分子学报, 3, 219(1988)。
- [6] 哈鸿飞, 阿依别克, 杨福良, 工程塑料应用, 4, 32(1988)
- [7] V. Stannett, Radiat. Phys. Chem., 18(1-2), 215(1981).
- [8] 杨福良, 冯新德, 高分子通讯, 4, 302(1982)。
- [9] 杨福良, 冯新德等, 分子科学与化学研究, 1, 87 (1984)。
- [10] Ha Hongfei and Wu Jilan, Proceedings of the Sixth Pacific Basin Nuclear Conference P. 393-399, 1987.

(稿件收到日期: 1987 年 11 月 17 日)

STUDY ON pH EFFECT IN RADIATION GRAFTING OF SEGMENTED POLYETHERURETHANE WITH SOME MONOMERS

Ha Hongfei, Wang Guanghui, Yang Fuliang and Wu Jilan

(Beijing University, Beijing)

ABSTRACT It is well known that small amount of mineral acid gave a obvious enhancement to radiation grafting yields for some typical systems such as the grafting copolymerization of styrene in methanol onto polyethylene, polypropylene and other polyolefins. But in the case of segmented polyetherurethane as the matrix, the radiation grafting yield of N-vinyl-2-pyrrolidone on it would be optimum only in basic media.

In this investigation the radiation grafting copolymerizations with some monomers such as acrylamide, acrylic acid, 4-vinyl-pyridine and styrene were performed. The radiation grafting efficiencies of these systems were shown to be enhanced as well in the grafting systems with higher pH values. Primary explanation was given.

KEY WORDS Radiation grafting, Segmented polyetherurethane, Acrylamide, Acrylic acid, 4-vinyl-pyridine, Styrene, Grafting copolymerization.