

预辐射接枝制备热敏性水凝胶

吴明红 陈捷 丁中立 包伯荣 马瑞德

(上海大学射线应用研究所 上海 201800)

摘要 通过空气中预辐照乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)试片,将单体 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)接枝到 EVA 表面上,得到一种新型的具有良好的热敏性及机械性能的水凝胶。研究了各种因素对接枝反应及热敏性能的影响。结果表明:接枝体系具有一般预辐照液-固两相接枝体系的共性,接枝 NIPAAm 后的 EVA 与 NIPAAm 水凝胶相比,不仅机械性能得到了改善,而且其表面具有比 NIPAAm 水凝胶更加灵敏的热敏性。

关键词 辐射接枝,生物医用材料,热敏性,EVA

热敏性水凝胶随着温度升高到某一定值(LCST)以上时,会发生从溶胀的软的透明状态到消溶胀的硬的不透明状态的变化^[1,2],且能快速吸收和释放水而体现其开关性能,因此具有广泛的应用前景^[3~8]。其相转变温度、相转变速度以及机械强度等是最重要的因素,而通常用化学法本体聚合而成的热敏性水凝胶机械强度相当差,这一缺点限制了它的应用。T. Okano 等^[9]通过实验得出热敏性水凝胶在快速收缩体现其开关性能时,主要取决于表面层的热敏性能,而本体对开关性能贡献很小甚至没有。本工作通过预辐射接枝方法将热敏性单体接枝于机械性能较好的基材上,制得新的具有良好机械性能的热敏性水凝胶 EVA-g-NIPAAm。

1 实验部分

1.1 材料

基材: EVA 试片(上海化工研究院提供);接枝单体: NIPAAm (美国 Eastman Kodak 公司提供);丙烯酰胺(AAm,上海化学试剂厂产);其他试剂为市售分析纯。

1.2 接枝反应

将 8 mm × 20 mm × 1 mm 的 EVA 试片置于静电加速器下,使试样两面均能接触到空气,在室温下辐照,预辐照剂量 100 kGy,剂量率 280 Gy/s。将辐照后的试片、浓度为 20% (重量比)的 NIPAAm 单体、溶剂水等放入试管中,用毛细管伸入试管中液面下鼓氮去氧,然后迅速将试管口封闭,放在 90℃ 热水浴中 5 h,进行接枝反应。

接枝率定义为: $G = \frac{w_d - w_0}{w_0} \times 100\%$,

溶胀率定义为: $R = \frac{w_1 - w_d}{w_d} \times 100\%$

式中: w_0 为试样辐照前重量; w_d 为试样接枝后干重; w_1 为接枝物达溶胀平衡时的重量。

1.3 相转变温度的测定

用 DSC 测试:扫描温度 25~50℃,扫描速度为 1℃/min,谱图中相转变起始点即为 LCST。

国家自然科学基金资助课题

收稿日期:初稿 1995-10-31,修改稿 1996-02-12

2 结果与讨论

2.1 各种因素对接枝率的影响

2.1.1 预辐照剂量和剂量率对接枝反应的影响 如图1所示,在较低剂量范围内,接枝率随剂量增加而增加,当剂量达50 kGy以上后,接枝率不再随剂量的增大而变化,而辐照剂量率对接枝率基本无影响。因为在其它条件相同下,预辐照后聚合物中过氧化键的数目直接决定了接枝率,而过氧化物量与剂量成正比,与剂量率无关。

2.1.2 接枝温度对接枝反应的影响 从图2中可看出,在70℃以上时,接枝率随接枝温度呈线性增加。这是因为温度越高,大分子链上的过氧自由基活动能力越强,单体在基材中的扩散能力越强,接枝深度越深,接枝链长度越长,因而接枝率也就越高。

2.1.3 反应时间对接枝率的影响 图3所示在反应的初期,反应速度很大,随着反应的继续,反应速率逐渐下降,但接枝率仍稳步上升。因为反应开始时,过氧化物浓度最大,而随着反应的进行,单体浓度和过氧化物浓度逐渐下降,反应速度也就下降。当反应进行到5 h后,单体基本已耗尽,接枝率趋于稳定。

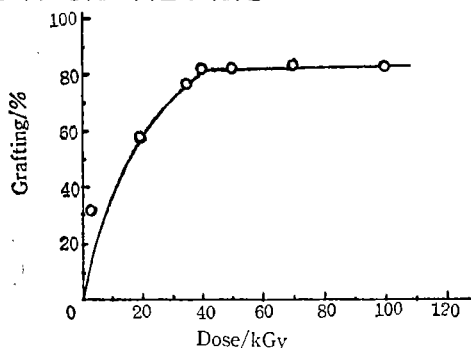


Fig 1. The effect of dose on extent of grafting to EVA

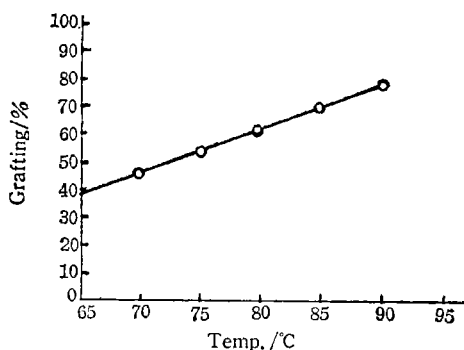


Fig 2. The effect of temperature on extent of grafting to EVA

2.2 引发机理的研究

图4为辐照接枝后的EVA试片在30~120℃之间扫描而得的DSC谱图。由图可见,在65℃和90℃附近各有一吸热峰,对同一样品进行第二次扫描,结果如图5所示,65℃附近的峰消失,而90℃附近的峰依然存在。显然90℃的吸热峰为EVA的结晶熔融峰,而65℃附近的吸热峰为

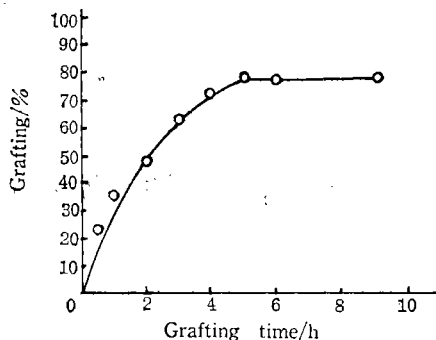


Fig 3. The effect of grafting time on extent of grafting to EVA

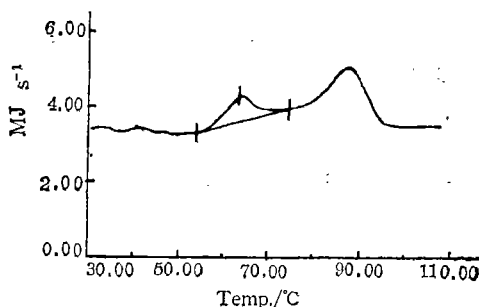


Fig 4. DSC thermogram for the preirradiation EVA surface layer
wt. 3.07 mg; scan rate 10.00 deg/min
J/gram 5.27; Peak from 63.08 to 75.22

过氧化物分解时吸收热量造成的。可见 EVA 的预辐射接枝是 EVA 经高能射线辐照, 产生含过氧键的聚合物, 然后用此过氧聚合物引发单体聚合, 形成接枝共聚物。这一结论与上面讨论的各种因素对接枝反应的影响相一致。

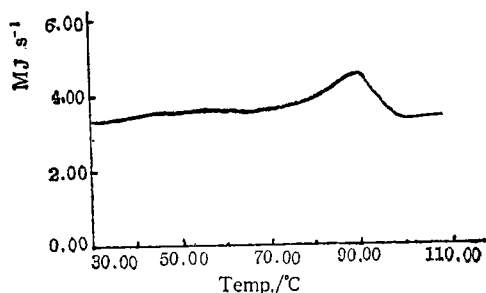


Fig 5. The second DSC thermogram for the preirradiation EVA surface layer
wt. 3.07 mg
scan rate 10.00 deg/min

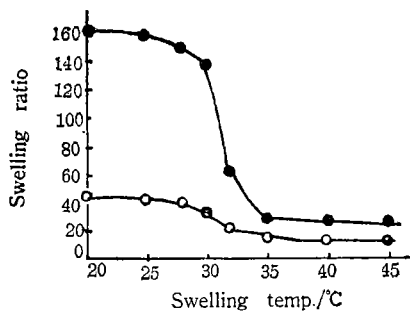


Fig 6. The influence of temperature on swelling ratio of EVA and PE sheet grafted by NIPAAm
(●) EVA; Percent graft 79%
(○) PE; Percent graft 38%

2.3 接枝基材的选择

图 6 给出了 EVA 和 PE 接枝 NIPAAm 后的溶胀收缩曲线, 从图中可看出接枝基材对 LCST 影响不大, 二者的 LCST 都在 31~32°C 之间, 与 P-NIPAAm 的 LCST 基本一致, 但 EVA 接枝物的收缩程度明显高于 PE 接枝物, 具有较好的热敏性。接枝物 EVA 和 PE 之间溶胀性能的差异主要是由接枝率的差异造成的, 基材不同, 接枝率明显不同, 因为 EVA 是一种接近非晶的恒比共聚物, 其透气性好, 预辐照时氧气容易扩散, 有利于过氧化物的产生, 同时接枝温度 90°C 正好处于 EVA 的软化温度附近, 有利于单体向接枝基材的扩散和吸附, 因此接枝率较高, 可达 79%。而 PE 是典型的结晶型聚合物, 结构较为致密, 不利于过氧化物的形成, 接枝温度 90°C 又远低于其软化温度 T_m 146°C^[10], 因而接枝率仅为 38%。

2.4 接枝率对溶胀性能的影响

图 7 给出了接枝率与热敏性之间的关系, 表明接枝率对 LCST 无多大影响。但对溶胀收缩

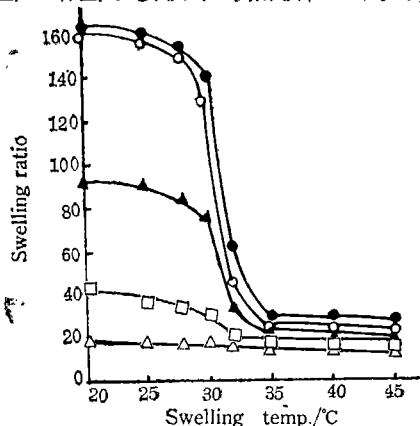


Fig 7. The swelling of EVA-g-NIPAAm changes as a function of NIPAAm grafting yield
grafting yield; (●)84% (○)76%
(▲)58% (□)42% (△)28%

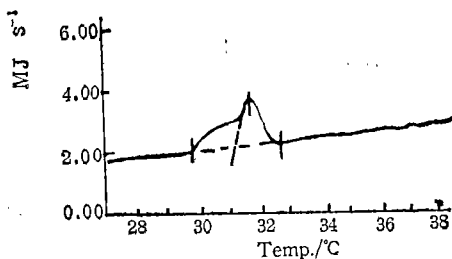


Fig 8. DSC thermogram for the surface layer EVA-g-(AAM-NIPAAm) equilibrated in deionized water at 15°C (100% NIPAAm)
wt. 20.00 mg scan rate 1.00 deg/min onset 30.83 peak from 29.92 to 32.63 J/gram 2.72

程度有较大的影响,接枝率越大,收缩程度也越大,曲线形状与 Poly-NIPAAm 水凝胶很相似^[8,9]。

2.5 接枝液组分对 LCST 的影响

当在 NIPAAm 接枝液中加入亲水性单体(AA 或 AAm)时,接枝物的 LCST 会出现漂移,图 8、9、10 分别为 100% NIPAAm、AAm:NIPAAm=5:95、15:85 的接枝物表层在 30℃ 附近发生相分离的 DSC 谱图。从图中可见,随着 AAm 含量的提高,相转变起始点(onset)温度(即 LCST)也提高,分别为 30.63℃、32.59℃、33.15℃。同时随着 AAm 含量的增加,相分离热也随之降低,分别为 2.72、1.21、0.13 J/g。可见,当 NIPAAm 中加入 AAm 时,随着接枝液亲水性的增加,接枝物表面的 LCST 增大,溶胀收缩程度减小。这种 NIPAAm 与 AAm 共接枝物的 LCST 漂移同 NIPAAm 与 AAm 共聚物一致^[8,11]。

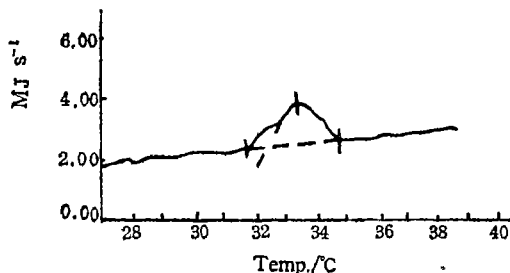


Fig 9. DSC thermogram for the surface layer EVA-g-(AAm-NIPAAm) equilibrated in deionized water at 15°C (95% NIPAAm, 5% AAm)
wt. 41.05 mg scan rate 1.00 deg/min
onset 32.59 peak from 32.15 to 34.95
J/gram 1.21

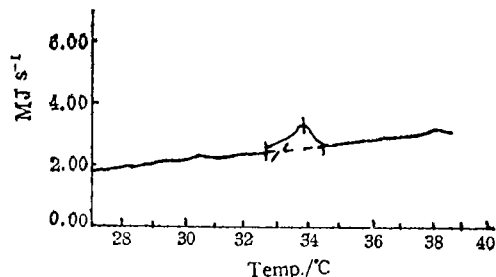


Fig 10. DSC thermogram for the surface layer EVA-g-(AAm-NIPAAm) equilibrated in deionized water at 15°C (85% NIPAAm, 15% AAm)
wt. 52.31 mg scan rate 1.00 deg/min
onset 32.83 peak from 32.83 to 34.01
J/gram 0.13

2.6 溶胀和收缩动力学

图 11 是 EVA 接枝 NIPAAm 的动力学曲线,当温度从 20℃ 升高到 40℃ 时,溶胀率急剧降

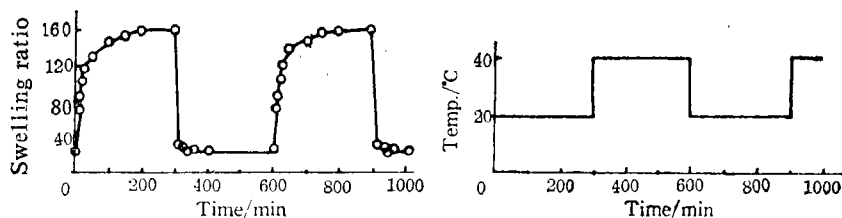


Fig 11. The swelling-deswelling kinetics of EVA surface grafted with NIPAAm

低,只需 15 min 便收缩释放出 80% 的水,溶胀速度比收缩速度略慢,大约需 25 min 吸收 80% 的水。而 Poly-NIPAA 水凝胶,当温度从 25℃ 升高到 40℃ 时,大约需 1 h 才能挤出 70% 的水,溶胀时则需 2 h 才能吸收 80% 的水^[12]。因此与 NIPAAm 水凝胶相比,接枝 NIPAAm 后的 EVA 表面对温度的响应更加灵敏。因为在 Poly-NIPAAm 水凝胶中,当温度升高到收缩温度时,外层首先受到影响,而收缩形成表面肤层而使内层水渗出时间延长,溶胀速度变慢。而在 EVA 表面的接枝层很薄很疏松,当温度升高到 LCST 时没有表面肤层形成,收缩时,接枝聚合物中的水很容

易渗出, 因此接枝 NIPAAm 后的 EVA 表面对温度的响应更灵敏。

3 结 论

(1) NIPAAm 在 EVA 上的接枝反应是通过预辐照后 EVA 的过氧化物引发接枝的, 具有一般预辐照液-固两相接枝体系的共性。

(2) 随着接枝体系中亲水性单体 AAm 的增加, EVA 接枝物表面 LCST 增大, 溶胀收缩程度减少。

(3) 接枝 NIPAAm 后的 EVA 水凝胶不仅机械强度得到改善, 而且其表面对温度的响应比 NIPAAm 水凝胶更迅速。

参 考 文 献

- 1 Havasky M, Hrouz J, Havlicek I. Polym., 1985, 26: 26
- 2 Ulbrick K, Kopeck I. J. Polym. Symp., 1979, 66: 206
- 3 Hoffman A S, Affrassabi A, Dong L C. Controlled Release, 1986, 4: 213
- 4 Bea Y H, Okano T, Kim S W, Makromol, Chem., Rapid Commun., 1987, 8: 481
- 5 Freitas R F S, Cussler E L, Sep. Sci. Technol., 1987, 22: 911
- 6 Hoffman A S, Affrassabi and Dong L C. Paper Presented at American Chemical Society Meeting New York, April, 1986, 14: 18
- 7 Irie M and Kungwachakun., Makromol. Chem. Rapid. Commun., 1985, 5: 829
- 8 Dong L C, Hoffman A S. J. Controlled Release, 1986, 4: 223
- 9 Okano T, Bae Y H, Jacobs H and Kim S W. J. Controlled Release, 1990, 11: 255
- 10 何曼君主编. 高分子物理学. 上海: 复旦大学出版社, 1982
- 11 Mukae K, Bae Y H, Okano T, Kim S W. Poly. J., 1990, 22: 206

PREPARATION OF THERMO-SENSITIVE HYDROGEL BY PREIRRADIATION GRAFTING

Wu Minghong Chen Jie Ding Zhongli Bao Borong Ma Zueteh
(Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800)

ABSTRACT In this paper, a new thermo-sensitive hydrogel that N-isopropyl-acrylamide (NIPAAm) was grafted onto ethylene-vinylacetate copolymer (EVA) by preirradiation grafting was obtained, and the effect of reaction condition on grafting reaction and thermo-sensitive were discussed. The experimental results showed that the grafting reaction on EVA with NIPAAm has common characteristics of preirradiation grafting reaction. Compared with the poly-NIPAAm gel, the grafted EVA with NIPAAm behave the better mechanical strength and the more swift response to the change of temperature.

KEYWORDS Irradiation grafting, Biological medical material, Thermo-sensitive, Ethylene-vinylacetate copolymers (EVA)