

HDPE 预辐射接枝 NIPA/AAc 的性能研究

刘兆民 肖慧 付群 俎建华
(上海大学射线应用研究所 上海 201800)

摘要 高密度聚乙烯膜 (HDPE) 在 N_2 保护下预辐射接枝 N-异丙基丙烯酰胺 (NIPA) 和丙烯酸 (AAc), 制备了既具有温度敏感又兼具 pH 敏感的水凝胶, 应用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、差示扫描量热仪 (DSC)、扫描电镜 (SEM), 研究了该水凝胶的接枝物组成、物理性质以及表面形态。结果表明接枝复合物在不同 pH 值的介质环境中表现出不同的温敏特性: 在酸性条件下随温度升高, 体积溶胀增加, 表现为“热胀温敏水凝胶”; 在中性或碱性条件下随温度升高, 溶胀体积在相变温度附近急剧收缩, 表现为“热缩温敏水凝胶”。

关键词 预辐射接枝, 环境敏感, 水凝胶

中图分类号 O64

环境敏感性水凝胶是聚集态结构、物理性质、化学性质可以随外界环境改变而变化的凝胶。当这种凝胶受到环境刺激时就会随之响应, 即当溶液的组成、pH 值、离子活度发生变化或温度、光强度(紫外光或可见光)、电场等刺激信号发生变化时, 或受到特异的化学物质刺激时, 凝胶体积发生变化, 这种响应体现了凝胶的智能性^[1-3]。

凝胶体积发生变化是指凝胶的体积随外界环境改变产生不连续变化的现象^[4]。凝胶相转变可以由溶胀态转为收缩态, 也可以由收缩态转为溶胀态。转变开始是连续的, 但在一定条件下能产生体积变化达十倍到数千倍的不连续转变(即体积突变)。

正是利用智能凝胶的这种特性, 环境敏感性水凝胶已广泛应用在化学机械系统^[5]、组织培养^[6]、药物控制释放^[7]、酶法分析^[8]、免疫分析技术^[9]、废水处理等方面的科研。近年来一些具有双重敏感的水凝胶, 如既具有温度敏感又具有 pH 敏感的水凝胶, 成为研究的热点之一。

由于通常的水凝胶机械强度较低, 这限制了其应用范围。本工作采用高密度聚乙烯膜 (HDPE) 膜在 N_2 保护下预辐射接枝 N-异丙基丙烯酰胺 (NIPA) 和丙烯酸 (AAc), 制备了具有较好机械强度和化学性能, 同时又具有温度敏感和 pH 敏感的双重敏感水凝胶, 着重对其表面形态、接枝组成、及其它性质进行了研究。

1 实验材料和方法

1.1 试剂和仪器

NIPA (使用前重结晶), 东京化学工业株式会

社。AAc (使用前减压蒸馏), 化学纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; HDPE 膜, 中国科学院上海应用物理研究所世龙科技公司; 缓冲溶液, 按常法配制, 并于 PHB-4 型酸度计上校正其准确 pH 值。实验用水为去离子水。

AVATAR370 型傅里叶红外光谱仪(美国尼高力公司), DSC-4 型差示扫描量热仪(美国 Perkin-Elmer 公司), S-570 型电子扫描电镜(日本日立公司)。

1.2 接枝水凝胶的制备

将 HDPE 裁成 $2\text{cm}\times 4\text{cm}$ 的长方形条, 丙酮擦洗干净, 自然晾干至恒重、称重、装袋, 充氮除氧, 密封; 置于电子加速器下, 在一定剂量和温度下辐照; 将辐照好的 HDPE 膜迅速取出放入盛有接枝单体溶液的试管中, 用毛细管深入试管液面下鼓氮除氧, 然后又迅速将试管口封闭, 抽真空; 再放置于一定温度的水浴中加热, 进行接枝共聚反应。

1.3 红外、热分析、表面形态测试

将接枝聚合物充分溶胀, 烘干, 测其傅里叶红外谱图。用差示扫描量热仪做 DSC 实验, 测定水凝胶的相转变温度 (LCST)。将接枝聚合物在不同缓冲液中充分溶胀、烘干、喷金处理, 用扫描电镜观察膜表面形态。

1.4 水凝胶的温度和 pH 敏感性研究

在不同 pH 值的缓冲溶液中研究水凝胶的温度敏感性。将干凝胶膜放入不同的缓冲液中, 于不同

国家自然科学基金 (50303009) 资助

第一作者: 刘兆民, 男, 1957 年 3 月出生, 1986 年在上海科技大学获理学硕士学位, 有机化学专业, 副研究员

收稿日期: 初稿 2004-01-13, 修回 2004-03-04

的温度下充分溶胀,吸干膜表面的水,称重(W_s)。

溶胀率定义为: $SR = (W_s - W_d) / W_d$ (W_d :膜接枝后干重; W_s :接枝膜溶胀平衡时的重量)。

2 结果和讨论

2.1 结构分析

2.1.1 傅里叶红外分析 对于接枝前后的 HDPE 膜,采用 FTIR 进行了分析研究。

图 1 为 HDPE 膜接枝前的 IR 谱,有 3 个明显的特征吸收峰。 2919cm^{-1} 为饱和 C—H 对称伸缩振动吸收。 2300cm^{-1} 为—CH = CH—的不对称共轭振动峰。 1462cm^{-1} 为 C—H 变角位置。

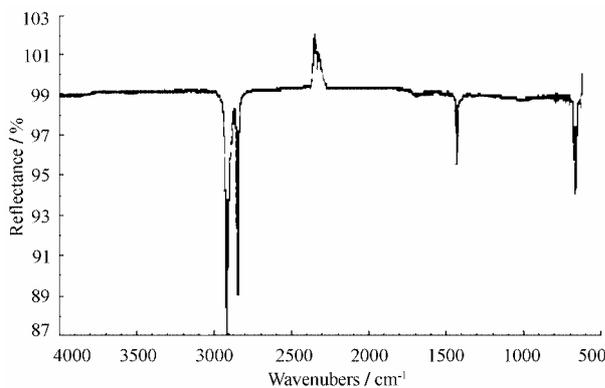


Fig.1 No Grafting HDPE

图 2 为 HDPE 膜接枝上 AAc 的 IR 谱,与 HDPE 膜接枝前的 IR 谱图相比,多了 AAc 的特征吸收峰。表现为: $3450\text{—}2650\text{cm}^{-1}$ 处较宽的吸收峰对应于羧酸的 OH 伸缩振动和羧基的 CH 伸缩振动的重叠。

1715cm^{-1} 为 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{—}$ 的伸缩振动峰。 $1246\text{—}1112\text{cm}^{-1}$ 区域内的吸收峰为 C—O—H 的对称伸缩振动吸收。由此验证了膜上有 AAc 的接枝。

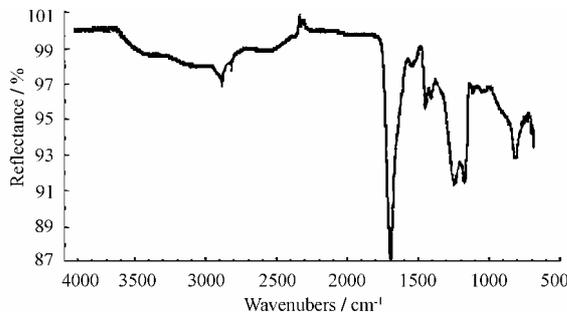


Fig.2 Grafting AAc onto HDPE AAc, with grafting ratio of 1013%

图 3 为 HDPE 膜接枝上 NIPA 的 IR 谱,与 HDPE 膜接枝前的 IR 谱图相比,多了 NIPA 的特征吸收峰,

表现为: $3320\text{—}3270\text{cm}^{-1}$ 出现一强谱带,且在 3100cm^{-1} 附近出现了 1551cm^{-1} 的倍频,这是 N—H 伸缩振动产生的。 1638cm^{-1} 出现的峰为酰胺谱带,由 C=O 伸缩振动引起。 1550cm^{-1} 出现的峰为酰胺谱带,由 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动引起。由此验证了膜上有 NIPA 的接枝。

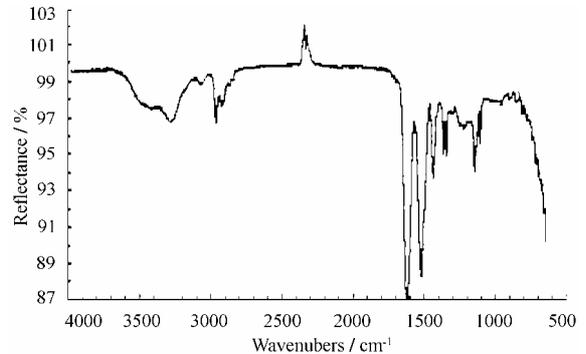


Fig.3 Grafting NIPA onto HDPE NIPA, with grafting ratio of 98%

图 4 为 HDPE 膜接枝上 NIPA/AAc 的 IR 谱,从图 4 中不仅看到聚乙烯的特征峰,又能看到 NIPA 和 AAc 的特征峰。 $3000\text{—}2800\text{cm}^{-1}$ 为饱和 C—H 的对称伸缩振动、羧酸的 OH 伸缩振动和羧基的 CH 伸缩振动的重叠。 1690cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 分别是酰胺 I 谱带和酰胺 II 谱带,但分别向前移动了 52 个波数和 30 个波数。由此验证了膜上 NIPA 和 AAc 的接枝。

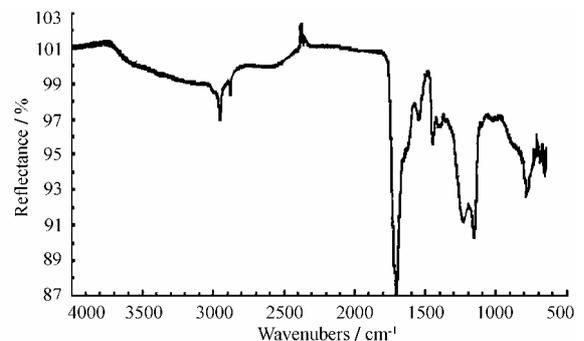


Fig.4 Grafting NIPA/AAc onto HDPE, with grafting ratio of 593% and weight ratio of NIPA:AAc=1:3, G

通过对比 HDPE 膜接枝不同单体前后的红外光谱可知:红外光谱的吸收峰既有聚乙烯的特征吸收峰,又有丙烯酸和 N-异丙基丙烯酰胺的特征吸收峰。因此,共聚物就是聚乙烯和丙烯酸、N-异丙基丙烯酰胺的接枝共聚物。

2.1.2 不同单体配比的接枝聚合物差热分析 相转变温度(LCST):将不同单体配比(重量比)的接枝聚合物在水溶剂中充分溶胀后的热分析结果,见图 5—图 7。

图 5—图 7 在 29.12 , 37.55 , 39.49 分别有一个尖锐的吸热峰, 这是接枝膜吸附的水的脱水吸热峰。这一峰值温度即是接枝单体为 NIPA, NIPA:AAc=1:3, NIPA:AAc=1:7 时对应的热收缩体积相转变温度。随亲水单体 AAc 含量的增多, 相转变温度出现向较高温漂移, 与文献[10]报道相一致。

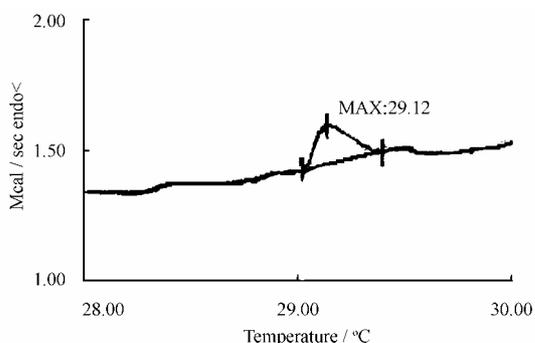


Fig.5 DSC thermo gram for grafting HDPE equilibrated in deionized water at 25 (Grafting monomer is NIPA, Grafting ratio is 98%)

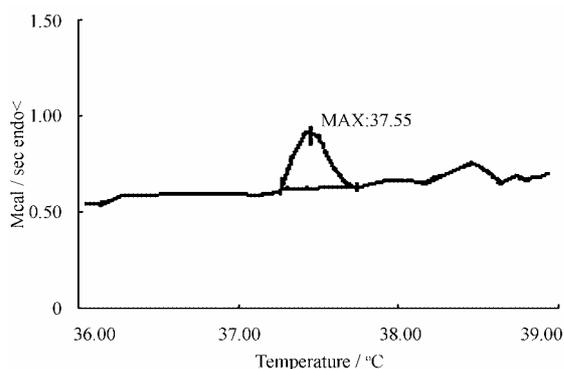


Fig.6 DSC thermogram for grafted HDPE equilibrated in deionized water at 25 (Weight ratio of NIPA:AAc = 1:3, Grafting ratio is 593%)

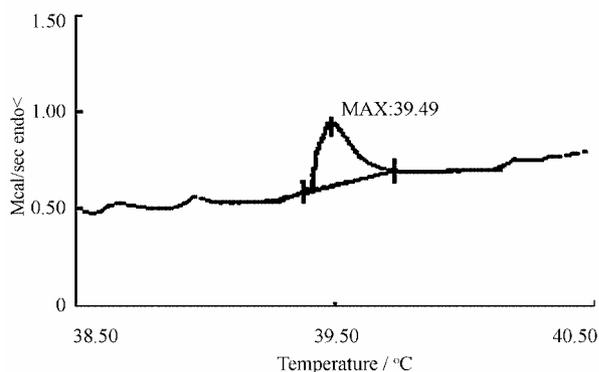


Fig.7 DSC thermogram for grafted HDPE equilibrated in deionized water at 25 (Weight ratio of NIPA:AAc =1:7, Grafting ratio is 860%)

2.1.3 接枝膜用不同 pH 缓冲液溶胀处理后的表面形态分析 将接枝膜分别在酸性、中性、碱性缓冲

液中预溶胀平衡后, 取出烘干, 同时同批离子溅射镀金, 利用电子扫描显微镜观察接枝膜表面形态。

图 8 是接枝后的膜在 pH=3.05 的缓冲液中处理干燥后的表面形态。在酸性条件下, 丙烯酸以未电离的羧基形式存在, 氢键使得分子间作用力增大, 接枝的分子链排列紧密, 活动困难。从图 8 中可以明显看到, 膜的粗糙度大, 峰明显可见, 峰谷有东西填充。图 9 是接枝后的膜在 pH=6.95 的缓冲液中处理干燥后的表面形态。在中性条件下, 丙烯酸小部分电离出 $-COO^-$, 氢键作用力削弱。表现为膜表面粗糙度比较均匀, 有小的起伏峰谷。图 10 是接枝后的膜在 pH=9.05 的缓冲液中处理干燥后的表面形态。在碱性条件下, 丙烯酸以完全电离的 $-COO^-$ 形式存在, 无氢键作用力, 分子间斥力大, 链活动能力明显增强。表现为膜表面起伏非常均匀, 峰谷形状漂亮。

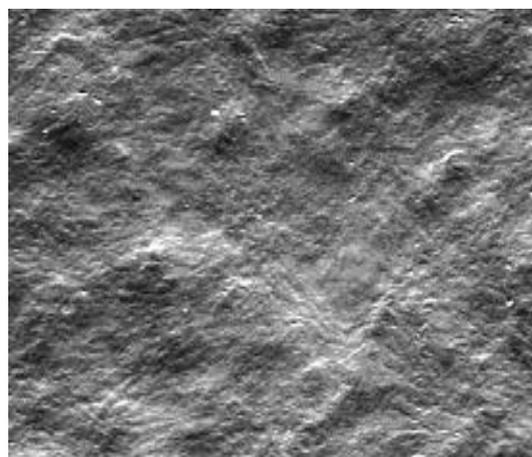


Fig.8 SEM image of surface of grafted HDPE (Weight ratio is NIPA:AAc=1:3, Grafting ratio is 593%) treated with buffer solution pH=3.05

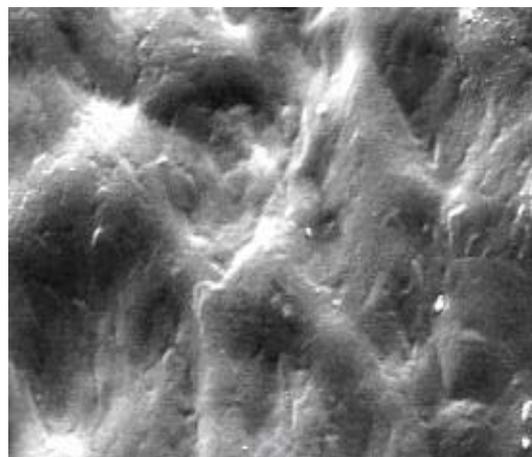
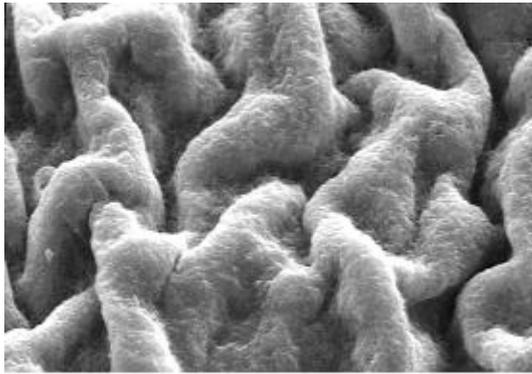


Fig.9 SEM image of surface of grafted HDPE (Weight ratio is NIPA:AAc=1:3, Grafting ratio is 593%) treated with buffer solution pH=6.95



10.0kV x 2000

Fig.10 SEM image of surface of Grafted HDPE (Weight ratio is NIPA:AAc=1:3, Grafting ratio is 593%) treated with buffer solution pH=9.05

2.2 接枝水凝胶的温度敏感和 pH 敏感行为

从图 11 中很清楚地可以看到, 在酸性 (pH=3.04, $I=0.1$) 条件下, 接枝水凝胶没有体积溶胀相转变温度, 而呈现出正温度系数特征, 即随着环境温度的增加, 接枝水凝胶的体积增加。在中性 (pH=6.95, $I=0.1$) 和碱性 (pH=9.03, $I=0.1$) 条件下随温度的升高溶胀率下降, 且在某一温度范围溶胀率急剧降低, 属“热缩水凝胶”。从图 11 中还可以看出在酸性环境中的溶胀远远小于在中性或碱性条件下。这主要是因为, 在酸性条件下, 丙烯酸中的羧基较多以未离解的酸的形式存在, 接枝物中形成的氢键使得凝胶的溶胀困难, 从而导致溶胀程度不高。而在中性或碱性条件下, 羧基多以电离的 $-\text{COO}^-$ 形式存在, 其相互之间存在静电排斥作用, 接枝物中官能团趋向远离, 有利于接枝膜的溶胀, 使得凝胶溶胀程度大大增加。

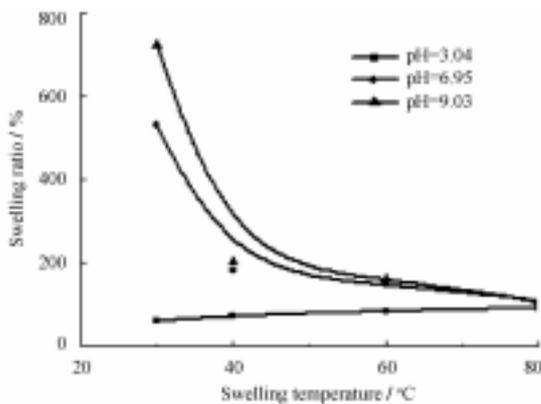


Fig.11 Effect of the temperature on the swelling ratio at different buffer solution
Total monomer concentration:20%, Weight ratio of NIPA:AAc=1:7, Grafting temperature:80 °C, Grafting time:2.5h, Absorbed dose: 200kGy, Swelling Time:10h

接枝膜上悬挂的酸碱基团随溶液介质 pH 值变

化而产生不同的离子化程度, 从而导致水凝胶膜性能的显著变化, 显示出 pH 敏感性。环境呈较强酸性, 低于丙烯酸的 PKa (~ 4.25), 抑制了 AAc 的电离, 凝胶网络的电离度低, 静电排斥作用对凝胶的溶胀贡献不大, 所以接枝膜溶胀率不高。并且接枝单体中 AAc 含量越高, 溶胀率就越低。从 pH = 5 弱酸性开始, 接枝单体中随 AAc 含量的增加, 溶胀率就越高。在中性或碱性条件下, 这种现象表现得更为突出。因为当 $\text{pH} > 4.5$ 时, 介质的 pH 值是通过缓冲溶液中 Na^+ 浓度来调节的。随着 Na^+ 与膜内 H^+ 发生离子交换, 生成极易溶于水的钠盐, 凝胶中高分子链的离解度迅速增大, 静电排斥作用增强, 凝胶的溶胀率急剧增大。在总浓度一定的情况下, 接枝单体中 AAc 的含量越高, 可电离的羧酸基团就越多, 就越易溶胀。

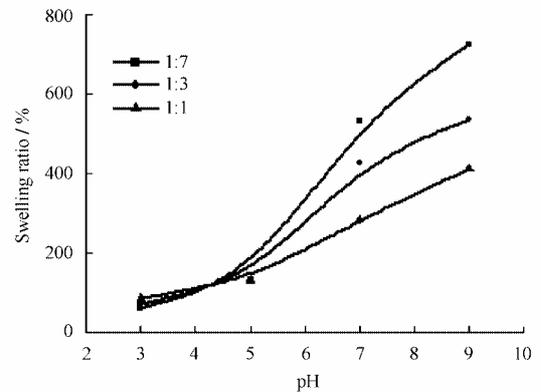


Fig.12 Effect of buffer solution on the swelling ratio at different weight ratio of NIPA:AAc
Total monomer concentration:20%, Grafting temperature:80 °C, Grafting time:2.5h, Absorbed dose:200kGy, Swelling temperature: 30 °C, Swelling time:10h

由此可见, 我们制备的接枝水凝胶在不同的 pH 介质条件下表现出两种不同的温度敏感特性。酸性条件下溶胀, 为“热胀温敏水凝胶”; 中性或碱性条件下溶胀, 为“热缩水敏水凝胶”。

参考文献

- 1 Tanaka T, Fillmore D, Sun S, *et al.* Phys Rev Lett, 1980, **45**(20): 1636-1639
- 2 Eiseberg S R, Grodzinsky A J. J Membrane Sci, 1984, **19**(2): 173-194
- 3 Morita Y, Kaetsu I. Radiat Phys Chem, 1992, **39**(6): 473-476
- 4 姚康德, 成国祥. 智能材料, 北京: 化学工业出版社, 2002. 44-47
YAO Kangde, CHENG Guoxiang, Intellectual Material, Beijing: Publishing house of chemical industry, 2002. 44-47

- 5 Osada Y, Okuzaki H, Horie H. *Nature*, 1992, **355**(6357): 240-242
- 6 Yamada B, Otsu T. *Die Makr Chem Rapi Comm*, 1990, **11**(10): 513-518
- 7 Kwon I C, Bae Y H, Kim S W. *Nature*, 1991, **354**(6351): 291-293
- 8 Jyh-Ping Chen, Ming-Show Hsu. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 1997, **2**(4):233-241
- 9 Kholmogorov A G, Burakova L U, Vdovina G P. *Khim Tekh Vody*, 1991, **13**(10): 930-933
- 10 吴明红, 陈捷, 丁中立, 等. *辐射研究预辐射工艺学报*, 1996, **14**(3): 129-133
- WU Minghong, CHEN Jie, DING Zhongli, *et al.* *J Radiat Res Radiat Process*, 1996, **14**(3): 129-133

Characteristic study of pre-irradiated HDPE grafted with NIPA/AAc

LIU Zhaomin XIAO Hui FU Qun ZU Jianhua

(Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800)

ABSTRACT HDPE preirradiated under nitrogen protection was grafted with NIPA/AAc. The grafted hydrogel is temperature and pH sensitive. FTIR, DSC, SEM were used to study the composition, properties and surface morphology of the hydrogel. Results showing that LCST characteristics was different under different pH environment. Under acid condition, hydrogel volume increased with increasing temperature, indicating the hydrogel being heat expansive and temperature sensitive. Under neutral or alkaline condition, hydrogel volume contracted rapidly near phase transition with increasing temperature, indicating the hydrogel being heat shrinking and temperature sensitive.

KEYWORDS Preirradiation grafting, Environmental sensitiveness, Hydrogel

CLC O64