

· 专 论 ·

γ -射线辐照接枝制备几种功能性高分子材料*

韩晓燕^{1, 2} 张政朴^{1**}

(¹ 南开大学高分子化学研究所 功能高分子材料教育部重点实验室(南开大学) 天津 300071)

(² 天津中医药大学中药学院 天津市中药化学与分析重点实验室 天津 300193)

摘 要 概述了近几年来本研究组在功能性高分子材料方面的研究进展. 分别以丙烯酸、顺丁烯二酸、苯乙烯接枝聚四氟乙烯纤维, 制备了不同酸性的聚四氟乙烯功能纤维. 以 *N*-异丙基丙烯酰胺接枝壳聚糖制备温度及 pH 敏感材料, 获得了性能特异的新型功能性高分子材料. 报道了该类新型功能高分子材料的各种特异性能, 如对金属离子优异的分离、吸附和解吸性能、超强酸性和一系列潜在用途.

关键词 辐照接枝, 聚四氟乙烯纤维, 离子交换, 壳聚糖, 敏感材料

随着我国各地越来越多辐照站的建立, 为我们使用利用 Co^{60} 源对聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚四氟乙烯(PTFE)等惰性聚合物材料进行辐照接枝改性, 制备功能高分子材料提供了便利条件. 最近我们研究室通过辐照制备了一批功能性高分子材料. 这些材料包括丙烯酸接枝聚四氟乙烯纤维、顺丁烯二酸接枝聚四氟乙烯纤维、苯乙烯接枝聚四氟乙烯纤维及其磺化产物、*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPA)接枝壳聚糖等. 实验结果表明这些新材料具有新颖独特的理化性能.

1 丙烯酸接枝聚四氟乙烯纤维^[1~6]

离子交换纤维具有吸附和解吸速率快, 比表面积高等优点, 并可以根据实际使用要求编织成各种形状, 已获得广泛应用, 尤其适用于对废气的处理. 聚四氟乙烯具有非常优异的化学稳定性, 热稳定性和生物相容性, 使用温度范围宽, 具有其它材料所无法比拟的优点. 对聚四氟乙烯纤维进行化学修饰将会获得性能特异的新型离子交换纤维. 由于该材料难以用一般的化学反应进行修饰改性, γ -射线辐照是行之有效的改性方法^[7], 该类新材料鲜见文献报道.

1.1 丙烯酸接枝聚四氟乙烯纤维的制备

采用共辐照接枝法制备. 取一定量已洗净的聚四氟乙烯纤维投入到一定量的丙烯酸、Mohr's 盐(阻聚剂)的混合溶液中, 通入高纯氮气驱除溶液中的氧气后, 快速的将容器密闭起来, 以 Co^{60} 为辐射源, 在 0.5 kGy/h 剂量率下连续辐照 48 h. 辐

照结束后将产物取出, 依次分别以去离子水、1 mol/L NaOH、去离子水、1 mol/L HCl、去离子水清洗以除去吸附在纤维上的铁离子和残余单体及丙烯酸自聚物. 然后以过量的蒸馏水清洗纤维至中性, 再以丙酮清洗纤维后用真空烘箱在 50℃ 烘干 48 h 至恒重, 所得纤维称重并计算接枝率. 接枝率计算公式如下:

$$G\% = (W_g - W_o) / W_o \times 100\%$$

$G\%$ 为接枝率, W_g 为接枝后纤维质量, W_o 为接枝前纤维质量.

从表 1 可以看到, 阻聚剂浓度降低, 接枝率也会降低; 当浓度低于 0.5% 时, 单体发生完全自聚, 基本不进行接枝反应. 但是当 Mohr's 盐的浓度大于 2.15%, 接枝率没有明显变化, 甚至下降.

Table 1 The effect of the inhibitor

$c_{\text{Mohr's}} (\%)$	< 0.5	1.24	2.15	2.48	2.78
$G(\%)$	0	28.7	37.3	35.0	33.6

$Q = 24 \text{ kGy}$

照剂量是影响聚四氟乙烯纤维接枝率的另一主要因素. 通过表 2, 我们看到, 反应随辐射剂量的增加接枝率迅速上升, 但当辐照剂量超过 16 kGy 以后, 接枝率的增加变得缓慢.

单体浓度是影响聚四氟乙烯纤维接枝率的另一主要因素. 通过表 3, 我们可以看到, 当反应物浓度提高时, 反应的产率会提高. 但当单体浓度超过 15%, 接枝率不再明显增加.

* 纪念何炳林院士逝世 1 周年约稿 2008-02-20 收稿, 2008-03-04 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: zhangzp@nankai.edu.cn

Table 2 The effect of the radiation dose (ϱ) to the grafting percentage

ϱ (kGy)	8	16	24	48
G (%)	16.7	32.3	37.3	37.7

$c_{\text{Mohr}} = 2.15\%$

Table 3 The effect of the monomer concentration (c_m) to the grafting percentage

c_{acrylic} (%)	3.33	8	14.28	25
G (%)	9.9	24.4	33.4	37.3

$Q = 24 \text{ kGy}$; $c_{\text{Mohr}} = 2.15\%$

1.2 接枝丙烯酸聚四氟乙烯纤维的表征

采用红外光谱,测定接触角和接枝官能团的含量和绘制 pH 滴定曲线等对接枝丙烯酸纤维进行表征.

图 1 给出 PTFE 纤维接枝前后的红外光谱图.从图 1 可以发现接枝后在 3389 nm 处的羟基和 1707 nm 处的羰基吸收峰,说明了羧酸的存在.

我们采用直接酸碱滴定法测定接枝丙烯酸聚四氟乙烯纤维的—COOH 含量为 3.07 mmol/g.

用 DSI-10 drop shape analysis 测定与聚四氟乙烯纤维放在相同溶液中的聚四氟乙烯膜接枝丙烯酸的接触角.从表 4 可以看到,接枝丙烯酸后聚四氟乙烯薄膜由于接枝了亲水性的羧酸基团,与水的接触角有明显的减少,亲水性大大增加.

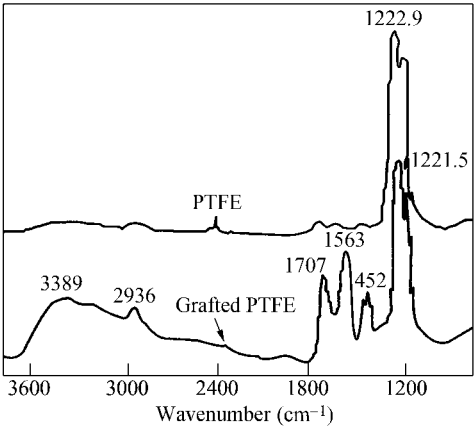


Fig. 1 The FT-IR spectrum of the PTFE fiber and grafted PTFE fiber

Table 4 The contact angle of some materials with water

Sample	Grafted PFTE	PFTE	PP	PE	Stearic acid
Contact angle	69.11°	102.8°	108°	103°	80°

比较接枝丙烯酸聚四氟乙烯纤维与 D-152 弱酸性丙烯酸系离子交换树脂的 pH 滴定曲线(图 2)可以发现,接枝丙烯酸纤维的 pH 滴定曲线在 pH = 6 ~ 10 之间有一个明显的突跃,有类似于强

酸的性质,明显不同于典型的弱酸性 D-152 树脂的滴定曲线.

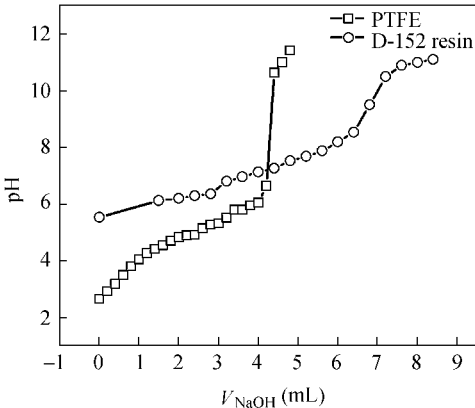


Fig. 2 pH Titration curve of both grafted PTFE and D-152 resin^[1]

采用经 Soldatov^[3] 修改的 Enderson-Hasselbach 算式 $pK = pK^{\circ} + \Delta pk(X - 1/2) + b \lg c$ 计算接枝丙烯酸纤维的 $pK^{\circ} = 3.37$.表 5 给出接枝丙烯酸纤维与各种弱酸的 pK° 的比较.我们看到,接枝丙烯酸纤维的酸性大约是丙烯酸的 10 倍.

Table 5 The pK° value of some weak acid

Weak acid	Grafted PTFE	Acrylic acid	HF	H ₂ CO ₃	HAC	H ₃ PO ₄
pK°	3.37	4.26	3.17	6.37	4.75	$pK_1 = 2.16$

1.3 接枝丙烯酸聚四氟乙烯纤维对金属离子的吸附及脱附性能

我们使用接枝丙烯酸聚四氟乙烯纤维作为弱酸性离子交换剂,在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ag^{+} 、 Pb^{2+} 、 La^{3+} 等 9 种离子共存的条件下进行选择性吸附,发现在 pH = 5,离子浓度为 40×10^{-6} 的条件下接枝丙烯酸聚四氟乙烯纤维对 Cu^{2+} 、 La^{3+} 、 Pb^{2+} 离子表现出了较高的选择性.纤维对 Cu^{2+} 、 La^{3+} 、 Pb^{2+} 离子的吸附占总吸附量的 89.57%.对 Cu^{2+} 、 La^{3+} 、 Pb^{2+} 3 种离子的最大动态吸附量分别为 107.48,246.41,150.20 mg/g. Cu^{2+} 、 La^{3+} 、 Pb^{2+} 3 种不同离子的动态吸附曲线与脱附曲线见图 3 ~ 5.且该接枝纤维对已吸附的离子有非常优异的解吸性能,用 1 mol/L HCl 做脱附剂,只需要近似等当量的盐酸就可以把 Cu^{2+} 完全洗脱(图 6).其它被吸附金属离子的洗脱也是如此.

2 辐照接枝顺丁烯二酸^[9]

与丙烯酸不同,顺丁烯二酸的水溶性较差,接枝反应要在丙酮中进行,体系中需加入引发剂 AIBN,辐照剂量为 40 kGy(0.8 kGy/h $\times$ 50 h),接枝

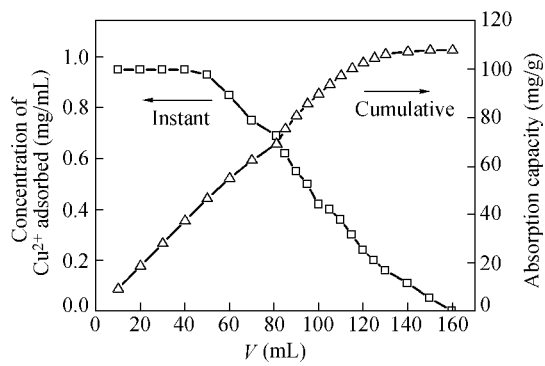


Fig. 3 The dynamic adsorption of the acrylic acid grafted PTFE fiber for Cu^{2+}
The adsorption condition : $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mg/mL}$; $\text{pH} = 5$; SV (speed velocity) = $7.5 \text{ BV}(\text{bed volume})/\text{h}$

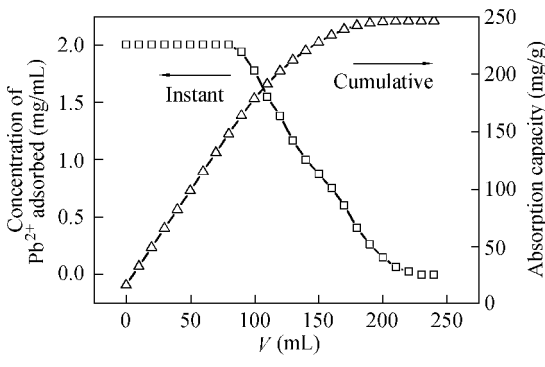


Fig. 4 The dynamic adsorption of Pb^{2+} by grafted PTFE fiber
The adsorption condition : $[\text{Pb}^{2+}] = 2 \text{ mg/mL}$; $\text{pH} = 5$; SV (speed velocity) = $7.5 \text{ BV}(\text{bed volume})/\text{h}$

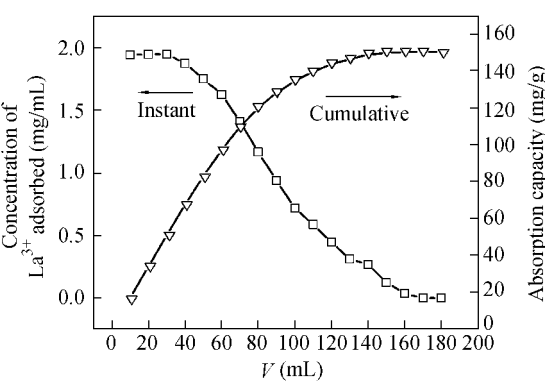


Fig. 5 The dynamic adsorption of La^{3+} by grafted PTFE fiber
The adsorption condition : $[\text{La}^{3+}]_0 = 2 \text{ mg/mL}$; $\text{pH} = 5$; SV (speed velocity) = $7.5 \text{ BV}(\text{bed volume})/\text{h}$

率为 6.3%。滴定法确定接枝顺丁烯二酸聚四氟乙烯纤维的羧基含量为 0.61 mmol/g。

在稀土金属的微量分析中,如何去除 Ba^{2+} 的干扰是一个难题。接枝顺丁烯二酸聚四氟乙烯纤维可顺利解决该问题。研究表明在 pH 为 3 左右,

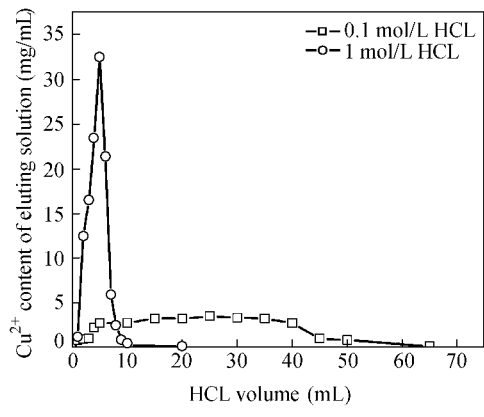


Fig. 6 The desorption of Cu^{2+} from the grafted PTFE fiber eluted by different concentrated HCL ^[1]
The desorption condition : $\text{SV} = 15 \text{ BV}(\text{bed volume})/\text{h}$,
($\varphi = 1.3 \text{ cm}$)

Ba^{2+} 能与 La^{3+} 、 Eu^{4+} 、 Tb 、 Yb 元素完全分离。

3 辐照接枝苯乙烯及接枝苯乙烯的磺化^[10,11]

苯乙烯是疏水性单体,接枝苯乙烯的反应在 10% ~ 70% 的苯乙烯单体和二氯甲烷混合溶液中采用共辐照法进行,将反应瓶通 N_2 20 min,然后密封反应瓶,用 Co^{60} 辐射源以剂量率 0.375 kGy/h 辐照 80 h。辐照后纤维用甲苯反复清洗并浸泡过夜,以去除残留的单体及均聚物,然后再用蒸馏水、丙酮洗净,最后放入真空烘箱中干燥 10 ~ 20 h,称重并计算接枝率。

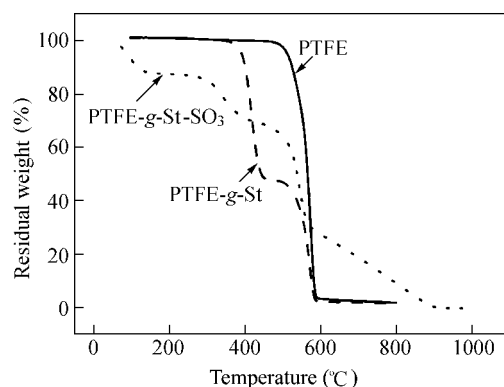


Fig. 7 TG analysis of the 3 kinds of fibers^[12]
For the curve of the PTFE-g-ST-SO₃ fiber, the initial weight loss is the water contained in the fiber, when the temperature risen to $\text{ca. } 100^\circ\text{C}$

磺化反应选用 40% 氯磺酸和四氯乙烷的混合溶液中进行。反应在氮气保护下,90℃ 加热回流 4 h,磺化后纤维用二氯甲烷,四氯乙烷反复清洗,

除去残留的氯磺酸. 再将纤维用 0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液水解过夜, 用 1 mol/L 盐酸煮沸 2 h, 然后用蒸馏水洗至中性, 烘干称重, 计算磺化率.

从图 7 给出的磺化接枝苯乙烯 PTFE 纤维的 TG 曲线, 可以发现, 该接枝纤维上的磺酸基的分解温度达到 250℃, 高于强酸性离子交换树脂上磺酸基的分解温度.

采用 Hammett 超强酸指示剂法测定了不同接枝率 PTFE-*co*-St-SO₃ 纤维的酸度^[13,14]. 发现磺化接枝纤维的酸度与接枝率有关(见表 6), 当接枝率大约为 20% 时, 纤维 Hammett 酸性函数 H_0 小于 11.99(即酸性高于 100% 硫酸), 显示出超强酸的性质. PTFE 中氟元素的强电负性对接枝苯乙烯苯环上磺酸基团发生影响, 而导致产生超强酸性.

Table 6 The relationship of the acidity of grafted PTFE fiber and the grafting percentage of polystyrene characterized by Hammett indicator

Indi.	<i>m</i> -NT	<i>p</i> -CNB	<i>m</i> -CNB
<i>G</i> (%)	p <i>K</i> _a = - 11.99	p <i>K</i> _a = - 12.70	p <i>K</i> _a = - 13.16
21.7	+	+	—
23.0	+	—	—
28.2	—	—	—
45.6	—	—	—

m-NT (*m*-nitrotoluene); *p*-CNB (*p*-chloronitrobenzene); *m*-CNB (*m*-chloronitrobenzene); + Positive, — Negative; 100% H₂SO₄ Hammett acidity function H_0 = - 11.94

我们将新型的 PTFE-*co*-St-SO₃H 纤维作为高分子超强酸催化剂用于乙酸与正丁醇的酯化反应, 发现反应速率和化学转化率均优于 D-72 型强酸性阳离子交换树脂.

4 γ -辐射引发 *N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPA) 接枝壳聚糖水凝胶^[15,16]

γ -辐射引发制备温度及 pH 敏感的 NIPA 接枝壳聚糖在壳聚糖的 5% 乙酸溶液中进行, 加入不同配比量的 NIPA, 待完全溶解后加入适量的 Mohr's 盐防止单体自聚, 通 N₂ 后密封锥形瓶, 从 3 kGy 到 10 kGy 剂量进行辐照. 照射完毕后, 将凝胶取出, 放入索氏提取器中用甲醇提取 48 h, 以除

去未反应的单体及自聚物, 凝胶放入真空烘箱 40℃ 干燥至恒重, 精确称重并计算接枝率. 实验结果表明, 该方法可获得很高接枝率的产物, 最高可以达到 600% 远远高于化学法. 高接枝率(620%) 的 NIPA 接枝壳聚糖水凝胶具有独特的理化性能. 光散射实验测得它的 LCST 为 28℃ (图 8), 低于 PNIPA 的 LCST. NIPA 接枝壳聚糖水凝胶的溶胀比随着 pH 值的增加呈现出先下降后升高的趋势(图 9).

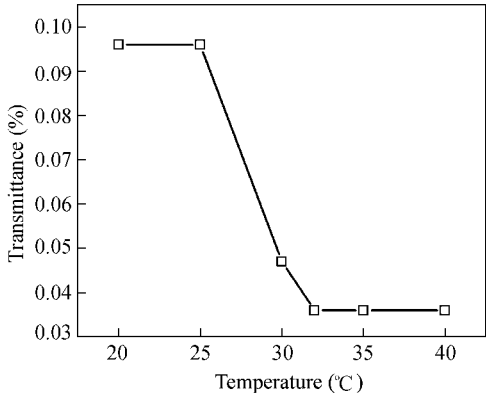


Fig. 8 Light transmission at different temperatures (λ = 500 nm)^[15]

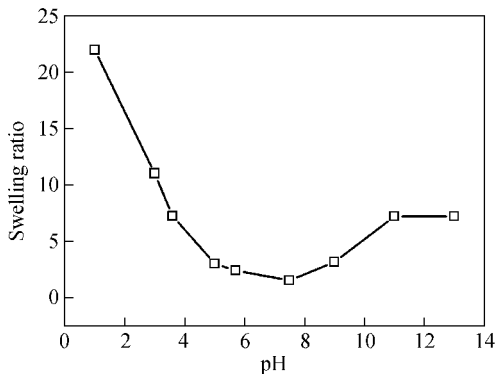


Fig. 9 Effect of pH on swelling ratios^[15]

综上所述, 我们采用辐照接枝法制得了几种性能特异的功能性高分子材料, 它们有望在环境保护、催化、分析、药物缓释等领域中发挥广泛的用途.

REFERENCES

- 1 Zhang Zhengpu(张政朴), Wang Zhipeng(王志鹏), Wu Qiang(吴强), Zhang Baogui(张宝贵), Zhang Yangeng(张砚耕). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (1) 34 ~ 87
- 2 Wang Z H, Zhang Z P, Wang Z P, Liu L W, Yan X P. Analytica Chimica Acta, 2004, 514 151 ~ 157
- 3 Wei J F, Wang Z P, Zhang J, Wu X Y, Zhang Z P, Xiong C H. React Funct Polym, 2005, 65 127 ~ 134
- 4 Zhang Zhengpu(张政朴), Wang Zhipeng(王志鹏), Zhang Baogui(张宝贵), Zhang Yangeng(张砚耕). Chinese Chemical Letter(中国化学快报), 2003, 14(6) 609 ~ 612
- 5 Wang Z H, Wang Z P, Zhang Z P, Yan X P. Atomic Spectroscopy, 2004, 26(1) 34 ~ 39
- 6 Lu C Y, Yan X P, Zhang Z P, Wang Z P, Liu L W. J Anal At Spectrom, 2004, 19 277 ~ 281
- 7 Nasef M M, Hegazy E A. Prog Polym Sci, 2004, 29 499 ~ 561
- 8 Soldatov V S. React and Funct Polym, 2000, 46(1) 55 ~ 58
- 9 Wang Z H, Yan X P, Wang Z P, Zhang Z P, Liu L W. J Am Soc Mass Spectrom, 2006, 17(9) 1258 ~ 1264
- 10 Wei Junfu(魏俊富), Li Hui(李慧), Wang Zhipeng(王志鹏), Zhang Zhengpu(张政朴), Zhang Yangeng(张砚耕). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 2006, 22(1) 16 ~ 24
- 11 Wei Junfu(魏俊富), Li Hui(李慧), Zhang Zhengpu(张政朴), Hu Rongxia(胡容霞). Chinese patent(中国专利). ZL, 10072017. 4. 2004-12-06
- 12 Wei Junfu(魏俊富). Studies on Preparation and Properties of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Ion Exchange Fiber(聚四氟乙烯基离子交换纤维的制备及其性能研究). Doctoral Dissertation of Nankai University(南开大学博士学位论文), 2005
- 13 Hashimoto K, Masuda T, Motoyama H, Yakushiji H, Ono M. Ind Eng Chem Dev, 1986, 25(2) 243 ~ 250
- 14 Ghosh A K, Curthoys G. J Chem Soc, Faraday Transactions 1 Physical Chemistry in Condensed Phases, 1983, 79(1) 147 ~ 153
- 15 Cai Hong(蔡红), Zhang Zhengpu(张政朴), Sun Pingchuan(孙平川), Zhang Yangeng(张砚耕), He Binglin(何炳林). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (5) 709 ~ 713
- 16 Cai H, Zhang Z P, Sun P C, He B L, Zhu X X. Radiat Phys Chem, 2005, 74 26 ~ 30

PREPARATION OF SEVERAL FUNCTIONAL POLYMER MATERIALS *via* γ -RADIATION GRAFTINGHAN Xiaoyan^{1,2}, ZHANG Zhengpu¹⁽¹⁾ Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Key Laboratory of Function Polymer Materials (Nankai University), Ministry of Education, Tianjin 300071)⁽²⁾ Institute of Chinese Medica, Tianjin Key Laboratory of Chemistry and Analysis of Chinese Materia Medica, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193)

Abstract Researches on the preparation of several polytetrafluoroethylene (PTFE) functional fibers and *N*-isopropylacrylamide (NIPA) grafted chitosan *via* the radiation grafting have been described which were developed in the authors' laboratory in recent years. It is found that the radiation grafted functional materials have special properties. (1) The acrylic acid grafted PTFE fiber showed stronger acidity than the carboxylic acid grafted one, of which the carboxylic content was 3.07 mmol/g determined by the titration experiments. It showed excellent adsorption, desorption and separation properties for Cu^{2+} , Pb^{2+} and La^{3+} . The highest adsorption capacity for Cu^{2+} , Pb^{2+} and La^{3+} was 107.48, 246.41, 150.20 mg/g respectively, when pH was 5. (2) Hammett superacid indicators were used to estimate the superacidity of PTFE-*g*-ST-SO₃H fibers with different degree of grafting. The results showed that the acidity of PTFE-*g*-St-SO₃H fiber was stronger than 100% H₂SO₄ when the grafting degree was 21.7%. The relative catalytic activity of PTFE-St-SO₃H fiber as a polymer superacid catalyst was higher than that of macroporous sulphonated resin in esterification, and it can be used repeatedly. (3) The NIPA grafted chitosan showed good thermo and pH activity, it had the potential use in drug releasing and other areas.

Keywords Irradiating grafting, Polytetrafluoroethylene fiber, Ion exchange, Chitosan, Sensitive material