

聚甲基丙烯酸 β 羟乙酯在聚乙烯膜上 辐射接枝物的形态结构*

梁恕湘 李思涛 周式毅 刘宁东

(化工部晨光化工研究院, 成都)

摘 要

本文用透射电子显微镜 (TEM), 光学显微镜 (OM), 小角 X 射线散射 (SAXS) 等方法研究了聚甲基丙烯酸 β 羟乙酯 (HEMA) 在聚乙烯 (PE) 膜上辐射接枝物的形态结构。观察了微相结构随接枝条件变化规律。HEMA 为支链的接枝共聚物的基本形态是高度分散的 HEMA 微区 (约几百 \AA) 存在于 PE 连续相中的两相体系。随接枝量增加, 微区形态发生变化。SAXS 结果进一步证实了接枝共聚物相分离的形态结构, 并利用 Tsvankin-Buchanan 公式计算了共聚物的长周期、无定形层厚及一维结晶度。

关键词 聚乙烯、聚甲基丙烯酸 β 羟乙酯、微相结构

聚乙烯 (PE) 接枝甲基丙烯酸 β 羟乙酯 (HEMA), 具有较好的生物相容性, 是近代生物医学方面颇有发展前途的医用水凝胶。不久以前, Ratner 等人曾对辐射接枝聚丙烯的表面结构作了讨论^[1,2]。我们认为对这类共聚物结构的研究不仅对开发新材料有实际意义, 而且在理论研究上也有重要价值, 已成为聚合物辐照效应重点研究对象之一。本文以 PE-HEMA 接枝共聚物为试样, 采用电子显微镜 (TEM), X 射线小角散射 (SAXS) 等方法进行了研究。实验结果表明, 接枝共聚物中存在不同尺度的区域结构, 具有一定程度的相分离的形态结构, 并讨论了结构和性能的关系。

实 验 部 分

1. 样品制备

将约 100μ 厚高压聚乙烯薄膜, 浸泡在 20% HEMA 的乙醇溶液中, 用 $\text{Co}^{60}\gamma$ 辐射源, 于 $20-70^\circ\text{C}$, 制备接枝量分别为 18.6%—31.8% 试样。

2. 电镜样品制备

将被研究样品用常规方法进行包埋后, 用 LKB 超薄切片机切成 $500-800\text{\AA}$ 超薄片, 在上海产 DXA4-10 型透射电镜观察。

3. 光学样品制备

上述包埋样品在光学切片机切成 8μ 厚薄片, 在水面上展开后, 捞起, 室温干燥, 在光

* 1986年9月18日收到。

学显微镜上观察。

4. SAXS

采用日本 Rigaku 3015 型 X 射线衍射荧光光谱仪, 2203E 型 X 射线小角测角仪。测量范围 2θ 于 $0.06^\circ - 2^\circ$, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, Ni 滤波。

通常用 Bragg 公式计算长周期, 不但误差大, 而且浪费了散射曲线强度分布的其他信息。为此我们采用了 Tsvankin-Buchanan 夹层结构模型的分析方法进行数据处理^[3,4]: 将实验测得的 Bragg 晶面间距 d 与散射峰的半高宽 q 与理论散射曲线一级极大值位置 X_m 与半高宽 P 按下列公式:

$$P/X_m = q \cdot d = \psi(P)$$

联系起来, 从校正曲线得到 P, K, X_m 值, 便可求出长周期: $c = X_m d$; 晶片厚度: $a = KC$; 无定形层厚度: $L = c - a$; 一维结晶度: $K = a/c$ 。

将所测得的 SAXS 强度数据均进行寄生散射和 Lorants 因子校正后进行上述各参数测定。

5. 接触角测定

将膜在玻璃片上贴平, 放到接触角仪上测定。

结 果 和 讨 论

1. 接枝共聚物的形态

接枝共聚物断面形态和典型表面形态如图 1 a—f 所示。接枝量不大时 ($\sim 15.7\%$) 共聚物断面正交偏光显微照片 (图 1a) 示出, 接枝链条生长前沿被一条清晰的消光线隔开, 高聚物为表面接枝^[3,4]。接枝量增大 ($\sim 54\%$), 接枝链条垂直膜面向内生长, 正交偏

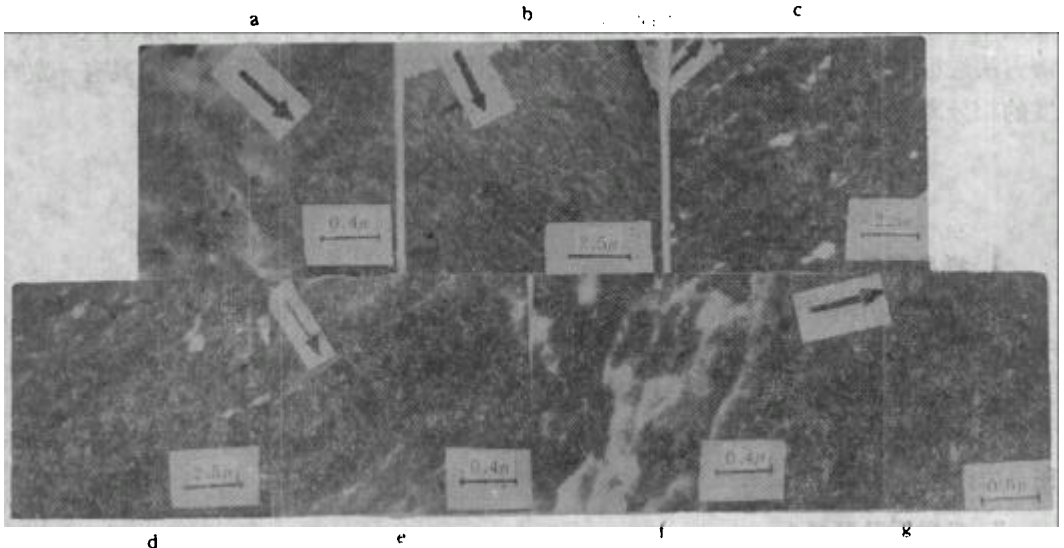


图 1 PE 薄膜接枝前后形态结构光学照片

- a. 接枝共聚物断面 (60°C , 15.7%), 正交偏光照片; b. 接枝共聚物断面 (60°C , 54%), 正交偏光照片; c. (a) 的单偏光显微照片; d. (b) 的单偏光显微照片; e. (d) 的表面结构; f. 未接枝膜表面结构。

光显微照片[图 1b]呈现明暗相间的齿形结构,高聚物为整体接枝^[5,6]。实验结果表明,在常温接枝和高温接枝的试样断面均观察到球粒结构。表面接枝时,球粒结构堆集在膜表面上[图 1c],而整体接枝试样断面显出分布不均,堆集在膜内外的球粒结构(图 1d)。接枝膜试样表面示出凹凸不平的区域结构[图 1e],与未接枝膜的光滑表面[图 1f]完全不同。

为了对接枝共聚物的微观结构作进一步了解,曾用不同接枝率试样进行 TEM 断面观察。图 2(a)给出未接枝的 PE 膜断面照片,可看到放射状球形结构(图中箭头所示部位)。接枝量不大时(低温接枝 $\sim 15\%$)接枝共聚物试样断面示出,具有细而长的片层间被球粒结构“填充”,相邻球粒结构之间,并不存在严格界面,即有些片层结构可穿插在球粒之间[图 2b]箭头方向垂直膜表面。图 2c 是接枝量为 54% 整体接枝试样超薄切片断面,其中微区颗粒明显增大,并有排列成串的趋势(图中暗相为 HEMA 相,箭头为垂直表面膜方向),随接枝量增大($>64\%$),微区形态结构在 PE 连续相中发生相应的变化,微区由颗粒状变为棒状[图 2d],片状[图 2e]。部分区域出现 HEMA 相的相互贯穿,区域尺度不等,而在短的片层内呈平行排列的部分显著减小[见图 2e],说明分散相微区的形态是随组成而改变的^[7]。图 2f 为图 2d 的局部放大,其中微区边界残缺不全,有被横向链“缝合”的迹象。可以推想,初始接枝发生在材料不规整的无定形区域,随接枝量增大,接枝链条扩展到片层间残缺区。在分子链生长的方向,长度要增加,结果与相邻的缺陷区相遇;而使接枝链开始侧向扩展,如此时而扩展时而分散[见图 2e 箭头所示部位],结果形成宽度不一的微区结构,如图 2g 所示。这种区域结构系由多个分子链聚集而成,是其形态结构的基本单元。它们的取向方向均与基膜面成垂直,与光学显微镜观察结果相符。这与 Yamakowa 等人所得到的 PE 接枝共聚物形态研究结果是一致的^[8-11]。

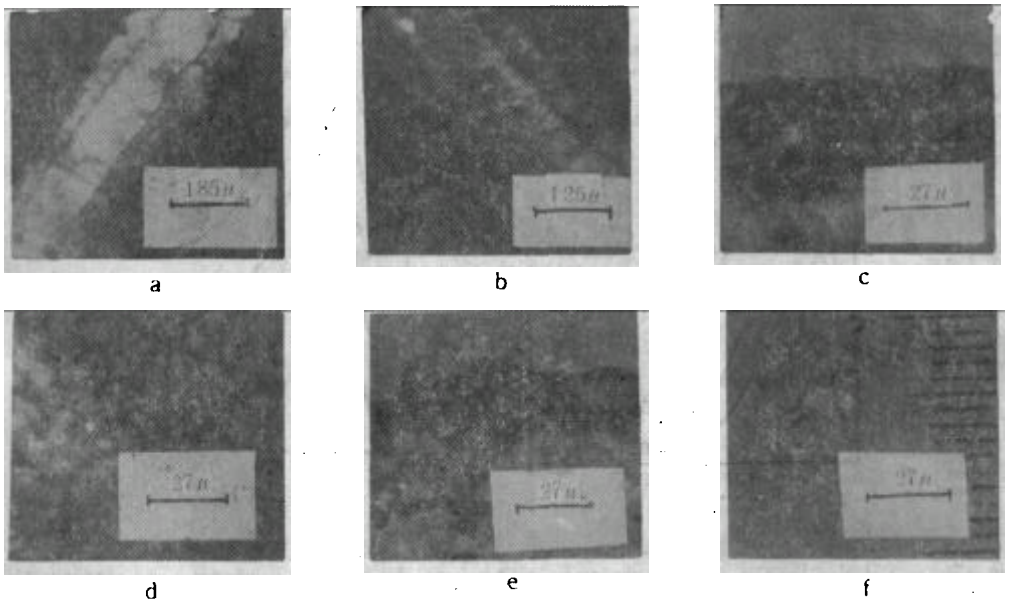


图 2 接枝共聚物断面形态结构 TEM 照片

- a. 未接枝 PE b. 20°C 15% c. 20°C 54% d. 20°C 64.9% e. 60°C 107%
f. (d) 的局部放大 g. 60°C 12%

形成接枝共聚物两相的 HEMA 相支链与 PE 主干链是以化学键相连接的^[12], 因此两个分散相微区间的距离一般小于两个接枝链间主干链的长度, 对颗粒微区来说通常应小于伸展的支链长度。根据室温 ($\sim 20^\circ\text{C}$) 接枝试样测得 HEMA 的相区尺寸在 $150\text{--}250\text{ \AA}$ 的范围。

从大量地形态结构观察表明, 不论接枝率或接枝温度的变化, 均形成两相结构, 虽然两相溶度参数相差无几, 亦不能发生热力学相容, 这是由于高分子一旦形成新的相区结构, 要破坏它们就需要消耗额外的能量, 一般地说, 聚合物相容是稀少的例外, 而不相容则是通常的情况。

2. SAXS

PE/HEMA 接枝共聚物各样品的 SAXS 曲线见图 3, 4。随辐照剂量与辐照温度升高, PE 原有的极大峰值保持不变, 同时都在低的 2θ 值处产生了新的极大峰值, 即产生了新的更大的长周期。从图 5a 可以看出, 无论在 20°C 或 60°C 接枝, 接枝率开始均随辐照剂量增加而增大, 但达到一定值 ($\sim 4 \times 10^3$ 拉特), 接枝率反而下降。若将图 3 的低 2θ 处散射峰与 PE 的散射峰的峰高比对辐照剂量作图, 如图 5b。两者的图形很相似, 表明在低的 2θ 值处的极大峰值是 PE/HEMA 接枝共聚物所贡献。由于接枝物支链 HEMA 均聚物是不稳定的, 在某一辐照剂量下产生部分裂解, 而在升高温度时接枝率又可上升是可以理解的。

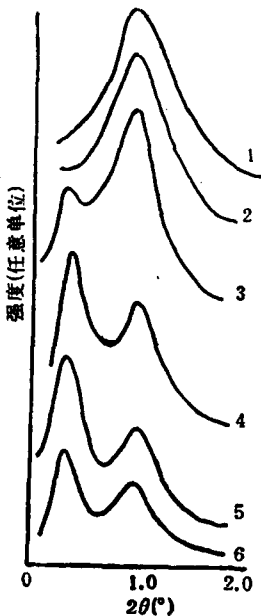


图 3 PE/HEMA 接枝共聚物 SAXS 曲线

1. 空白 PE 辐照
辐照剂量: 2. $0.6 \times 10^3 \text{ rad}$; 3. $1.2 \times 10^3 \text{ rad}$;
4. $2.0 \times 10^3 \text{ rad}$; 5. $4 \times 10^3 \text{ rad}$; 6. $5 \times 10^3 \text{ rad}$

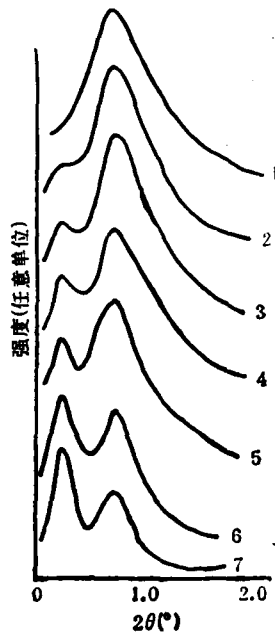


图 4 PE/HEMA 接枝共聚物 SAXS 曲线

1. 未辐照 PE; 2. 20°C 辐照; 3. 30°C 辐照;
4. 40°C 辐照; 5. 50°C 辐照; 6. 60°C 辐照;
7. 70°C 辐照; 1—7 辐照剂量: $5.4 \times 10^3 \text{ rad}$.

曾对 PE 峰 (PE 层) 和接枝峰 (接枝层) 各参数分别进行了计算, 如表 1 所示。结果发

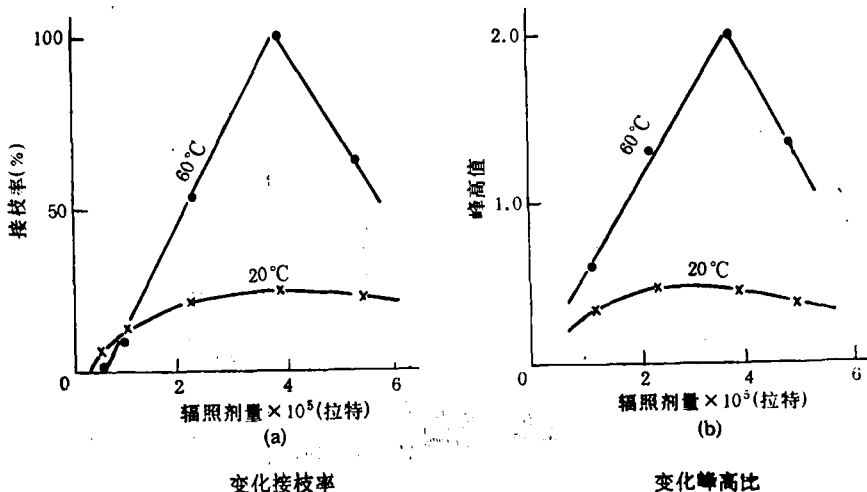


图5 接枝率与辐照剂量的关系

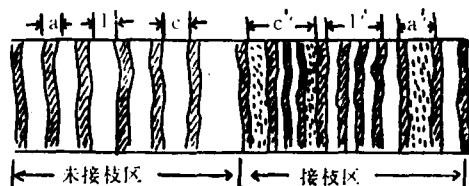


图6 接枝共聚物断面结构简单示意图

现, PE 区的长周期为 135—160 Å, 晶片厚度为 71—78 Å, 无定形层厚度为 64—78 Å; 而接枝区长周期为 530—662 Å, 晶片厚度 223—272 Å, 无定形层厚度 307—390 Å。高温 (~60°C) 接枝时一维结晶度比常温 (~20°C) 接枝试样下降明显。PE 区和接枝区相对应的上述各参数值除一维结晶度外都成倍数增加, 其相对大小则随接枝率、温度而异。

对于接枝区的形成机理, 是人们颇感兴趣的课题。一般认为初始接枝反应主要在 PE 膜内非晶区进行, 无定形层厚度增加是可以理解的, 而接枝单体是不易大量地进入晶体结构, 但实验证明, 既使在接枝率较低 (6.18%) 时, 晶片厚度也明显增大 (从 73 Å 增长到 138 Å)。如果确有如此多的单体进入晶体内与 PE 分子进行接枝反应, 那么 PE 的结晶结构一定会发生变化。事实并非如此, WAXD 证明, 接枝物中 PE 结构并未发生变化。[上述大量地电镜观察表明, 扩散的接枝单体不仅能伸入分子链排列规整性差的无定形区, 同时也能扩散到晶片内的各几何空间, 最终导致 HEMA 微区在片晶内和片晶间的不均匀分布, 形成新的夹层结构 [参看电镜照片图 2b-g]。如此, 表 1 中一维结晶度下降的现象就可解释了。

图 3、4 各散射曲线两端最低点的切线是不平行的, 这说明接枝物的非晶区是非均相结构, 即存在着微观的相分离。与电镜结果相一致。

上述各样品的行为差别, 已从结构形态上得到解释, 电镜观察是最直观的论证。所有结果均表明, 接枝过程中各参数增大, 与分散相微区和连续相 PE 的电子密度差值增加有关, 而这种差值是通过形态结构各参数反映出来。

表 1 PE/HEMA 接枝共聚物结构参数表

辐照温度(°C)		参 数 层结构 接枝率(%)	长周期 C(Å)		晶片厚度 a(Å)		无定形层厚 L(Å)		一维结晶度(K)	
			PE 层	接枝层	PE 层	接枝层	PE 层	接枝层	PE 层	接枝层
			20		空 白	135		72		63
空白辐照	135				72		63		0.53	
6.18	135	252			73	138	62	114	0.54	0.55
15.7	139	252			71	138	68	114	0.51	0.55
23.6	139	252			72	138	67	114	0.52	0.55
24.1	139	252			71	141	68	110	0.51	0.55
24.5	139	250			72	140	66	110	0.52	0.56
60		空白辐照	135		71		64		0.53	0.53
		2.09	135	—	—	—	—	—	—	—
		12.5	135	530	71	223	64	307	0.53	0.42
		54.2	138	588	73	229	64	307	0.53	0.39
		107	144	589	72	241	65	359	0.51	0.41
		66.4	146	589	76	236	71	348	0.52	0.40
		64.9	160	662	82	265	70	353	0.51	0.40

— 表示强度变化很小,未能分峰

表 2 接枝共聚物亲水性能比较

编 号	空 白	1	2	3	4	5	6	7
接枝率(%)	0	6.1	15.6	23.6	12.5	54.2	107	66.4
接枝温度(°C)		20	20	20	60	60	60	60
接触角(度)*	89	73	70	48	64	53	43	50

* 蒸馏水接触测试

根据 PE/HEMA 接枝共聚物的结构特点,可以设想接枝区的晶片厚度 a' ,实际上是 PE 的无定形区和 HEMA 生成的接枝反应物的厚度,而接枝层的无定形区厚度 L' ,实际上是几组 PE 晶片和无定形夹层所组成的片晶束的厚度, C' 为新形成的更大的长周期。结构的形成机理简单示意图列于图 6。

3. 接枝共聚物的性能

按上述 HEMA 亲水凝胶在 PE 膜上辐射接枝的形态结构,可以推测共聚物的生物特性。表 2 给出不同接枝率的接枝膜上蒸馏水接触角的变化规律。可以看出,接枝率愈大,共聚物对水的吸收作用越大,即亲水性能越好。共聚物在吸水时与接枝率关系有如含有 HEMA 填料的柔软高聚物,随其含量增加吸水量亦增加。必须指出的是,PE 膜上即使是表面接枝,其吸水量也比基膜好得多。因此,可借接枝共聚物形态结构的多样化,选

择最佳的接枝条件, 设计特定的结构, 可以预料, PE 接枝水凝胶能成为一种与生物体具有良好相容性的新型医用高分子材料。

致谢 本工作得到晨光化工研究院胡福敏和彭佩礼同志的支持和讨论, 特表谢忱。

参 考 文 献

- [1] Lee, H. B., Shim, H. S., J. D. Andrade. *ACS. Polym. Prepr.*, 1972, 13, 729.
- [2] Ratner, B. D., Weatherby, P. K., Hoffman, A. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, 22(3), 643.
- [3] Цванкин, Д. Я., *Высокомоп. соед.*, 1964, 11, 2078.
- [4] Buchanan, D. R., *J. Polym. Sci.*, A-2, 1971, 9, 645.
- [5] 梁恕湘、周式毅, 高分子通讯, 1980, 5, 367.
- [6] 唐荣保、陈鹤鸣、梁恕湘, 辐射研究与辐射工艺学报, 1985, 5, 367.
- [7] Inoue, T., Soen, T., Hashimoto, T., Kawai, "Blok polymer", Aggarwal, S. L., Ed., Plenum, New York, 1970, 53.
- [8] А. И. Куриленко и др., *Высокомоп. соед.*, 1976, 12, 2712.
- [9] Shinzo Yamakawa, Fumio Yamamoto and Yoshinori Katv, *Macromol.*, 1979, 9, 754.
- [10] Fumi Yamamoto, Shinzo Yamakawa and Yoshinor Kato, *J. Polym. Sci.*, 1978, 16, 1898.
- [11] Круль Л. П., и др., *Высокомоп. соед.*, 1980, 6, 22, 1388.
- [12] 特许公报, 昭 47-39939.

THE MORPHOLOGY OF HYDROXYETHYL METHACRYLATE-POLYETHYLENE GRAFT COPOLYMERS

LIANG Shuxiang, LI Sitao, ZHOU Shiyi and LIU Ningdong

(Chenguang Institute of Chemical Industry, Ministry of Chemical Industry)

ABSTRACT

The morphology of the gamma-radiation induced graft copolymerization of hydroxyethyl methacrylate (HEMA) on polyethylene (PE) films was investigated with electrooptical microscope, small-angle X-ray scattering (SAXS). By comparing the structure of domains. It was found that the copolymer consisted of two phases with HEMA several hundred Å in size dispersed in PE matrix. The microdomains change in shape from spheric to rodlike as HEMA-content in the copolymers increases. It was also found that microphase separation could lead to ordered arrays of regular domain phases. The grafted copolymer was detected by SAXS method, and the existence of micro-phase separation was confirmed. X-ray scattering data were analyzed by Tsvaankin-Buchanan technique and the values of long period of the lamellar structure, the thicknesses of the crysatlline and amorphous layers and the linear crystallinity were calculated.

Key words Polyethylene, Hydroxyethyl methacrylate, Microphase.