

高分子材料辐射改性

魏根栓 王广辉 哈鸿飞

(北京大学技术物理系, 北京大学重离子物理研究所 北京 100871)

摘 要 总结了作者关于电离辐射和离子注入技术在工程塑料、生物医用高分子材料改性研究方面的最新成果。

关键词 高分子材料 电离辐射 离子注入

在过去的 30 年中, 电离辐射对高分子材料进行辐射改性的研究发展非常快, 越来越多的辐射加工产品相继出现, 并已形成商业化规模, 取得了很好的社会 and 经济效益. 工程塑料和生物医用高分子材料的辐射改性还有许多新课题, 日益受到学者的关注.

1 聚丙烯的辐射改性

聚丙烯是四大塑料之一, 由于它是一次性医用器材的重要原料, 聚丙烯辐射改性研究仍受到很大关注^[1]. 聚丙烯辐射改性研究必须解决两个问题, 一是提高其抗辐射能力, 二是实现低剂量下的支化或交联. 作者在此方面作了较深入的研究.

1.1 聚丙烯的辐射稳定性

影响聚丙烯辐射稳定性的因素很多, 如等规度、结晶度、分子量、辐射环境和添加剂等. 研究表明, 高等规度的聚丙烯具有较高的辐射稳定性, 这可能是由于聚丙烯分子等规度越高, 其螺旋结构中脆弱点越少的缘故. 已知乙丙共聚物辐射稳定性优于均聚物, 乙烯单元含量 2.7% 即可显著改善其抗辐射性. 结晶度对其辐射稳定性影响很大, 一般认为结晶度越高, 辐射稳定性越差^[2], 作者近期研究结果^[3]表明, 在低剂量下 (小于 2kGy) 结晶度高的聚丙烯辐射稳定性较好, 只有在较高剂量 (大于 5kGy) 下稳定性才变坏. 聚丙烯凝聚态结构具有多重性, 即有晶区、非晶区、界面区; 晶区亦有不同晶形. 所以聚丙烯辐射稳定性是不同形态下分子性能的综合反应. 作者实验室已研制出高剂量下 (~30kGy) 医

用的有较好辐射稳定性的均匀聚丙烯材料.

1.2 聚丙烯在低剂量下 GAMMA 辐射交联

聚丙烯是辐射交联和辐射降解均衡性的高分子材料, 因此建立抗辐射聚丙烯体系是实现聚丙烯交联改性的重要条件. 本实验室通过近几年努力, 建立了较理想的配方体系, 在尽可能低的剂量下实现聚丙烯分子支化交联到某一程度的体系, 达到其有效辐射改性的目的, 不仅具有一定的理论意义, 同时对于抗辐射聚丙烯产品的工业应用也具有很好的前景.

2 生物医用高分子材料

生物相容性高分子材料和生物功能性高分子材料是生物材料中重要的组成部分, 它们在生物工程和生物医学中有广泛的应用, 这一领域的研究与应用日益受到重视.

2.1 酶的辐射失活与后失活

生物活性物质酶、抗体等的辐射固定化工作中, 酶在高分子材料中的物理包埋是常用的方法, 然而包埋过程中酶本身也受到射线的辐照, 从而受到不同程度的辐射损伤, 失去其生物活性^[4]. 作者研究了辣根过氧化物酶等氧化还原性酶在稀水溶液中的辐射失活, 研究了辐照气氛 (O_2 、 N_2O 、 N_2 等)、剂量、剂量率、酶浓度及温度等对这些酶辐射失活的影响以及 CH_3CH_2OH 、 $HCOONa$ 和 $EDTA$ 等微量添加剂对辐射失活的抑制效应. 研究中还发现辣根过氧化物酶和过氧化氢酶在稀水溶中有辐照后失活现象, 即辐照后从辐射场取出, 在一定时间内仍有失活现象^[5]. 研究

了后失活的影响因素,发现氧是酶辐射后失活的关键因素.无氧条件可以完全抑制辐射后失活行为.此外,微量EDTA等络合剂对辐射后失活亦有保护效应.研究还表明,辐射后失活现象并非氧化还原酶所共有,葡萄糖氧化酶在稀水溶液中就没有后失活效应.

2.2 酶的预辐射聚合物理包埋法

酶的辐射物理包埋法是酶固定化中最有效和简便的方法.为了抑制酶的辐射失活,日本学者曾发展了一种低温物理包埋法^[6].为了完全抑制酶的辐射失活和低温辐照的麻烦,本实验室发展了一种常温预辐照聚合物物理包埋法^[7],即在有氧存在下先对单体进行一定剂量的预辐照,然后将样品从辐射场中取出,加入一定量未辐照的酶,最后通氮,在室温下使单体聚合,酶同时也被包埋在聚合物中.用此法以丙烯酰胺、N-乙烯吡咯烷酮为单体对辣根过氧化物酶和抗癌药物Fu-5等进行了有效的物理包埋,不仅抑制了酶的辐射失活,而且也避免了酶的辐射后失活,方法简单易行,有一定的应用前景.

2.3 辐射接枝共聚中体系酸效应的研究

辐射接枝共聚法是高分子材料改性极重要的方法之一.在制备生物相容性和生物功能性高分子材料中尤为重要.在实际应用中较低的剂量获得较高接枝率是一个关键问题,它不仅可以节约时间和降低成本,而且对保护基材性能(尤其是辐射降解型高分子材料)也很重要.为此,人们对以聚烯烃为基材的辐射接枝体系研究得较多.发现体系中加入少量无机酸可有效增加单体的辐射接枝率.作者在研究中发现,对某些含杂原子高分子基材,如聚醚胺脂和硅橡胶等在辐射接枝丙烯酰胺、N-乙烯吡咯烷酮、4-乙烯基吡啶、丙烯酸等单体时依不同情况(如不同的基材、单体、溶剂和剂量范围)出现完全不同的酸效应,有的体系甚至只有在碱性介质中才能进行有效的接枝共聚反应.作者还对辐射接枝共聚中酸效应的机理进行了讨论^[8].

2.4 温度敏感性聚合物和水凝胶辐射合成

近几十年来发展了一种环境敏感性聚合物和水凝胶(Stimuli-sensitive polymers and/or hydrogels).其中又分温度、pH、溶剂和电压等敏感性材料,如温度敏感性聚合物和水凝胶.前者在特定温度下(最低极限转变温度LCST),温度的微小变化会引起聚合物溶解沉淀的可逆变化,而后者则发生水凝胶溶胀收缩的可逆体积变化.这一特性具有多种用途,对药物慢释放体系(DDS)智能化提供了有利条件.电离辐射技术具有反应独特、高效、产品纯净并具有消毒效果.本实验室将辐射合成技术用来制备温度敏感性聚合物和水凝胶,取得了优于化学合成法的效果.

在水溶液中辐射合成了聚异丙基丙烯酰胺的线性聚合物和水凝胶,研究了辐照条件及单位浓度、温度等对合成产物转化率、分子量及温敏特性(如相转变温度)的影响.在某些有机溶剂中,如四氢呋喃、醇类、酮类溶剂中的辐射合成,可制得白色颗粒状产物,易于贮存和应用.此外,还合成了以N-异丙基丙烯酰胺为主体的共聚物以及它们在固定化、大分子分离中的应用^[9].

3 离子注入高分子材料改性

离子注入处理高分子材料可引起材料表面结构、化学、电学、光学和生物相容性等性质的变化.由于注入离子射程很短,因此这种改性只局限在材料表面,对基材特性影响甚微,这一特性远优于GAMMA或电子束辐照,近年来发展很快,对高分子材料表面改善硬度、耐磨性、抗氧、防腐及粘结性等有不少报导;对改善高分子材料生物相容性亦很关注,如硅橡胶和聚氨酯等生物材料虽已应用于人造器官,但其表面生物相容性还不能满足长时间植入的需要,用 H_2^+ 、 C_2^+ 、 Ne^+ 、 C^- 、 Na^+ 和 K^+ 等离子(能量为150keV)对医用硅橡胶进行表面处理,动物实验发现其血小板凝聚量明显下降,血栓形成量明显下降,其中以 O_2^+ 效果最佳^[10].又如聚醚氨酯膜经

150keV 的 Na⁺、Ne⁺ 离子注入处理细胞不仅可在表面增殖而且粘着相当牢固。

本所有一台 200kV 中强流离子注入机, 有三台粒子加速器, 能区配套, 离子种类齐全. 有一支材料科学、离子束分析、高分子辐射化学的研究人员, 在原有研究工作基础上正开展离子注入高分子表面改性研究并取得了初步成果.

参 考 文 献

<p>1 Ishigaki I, et al. Radiat. Phys. Chem., 1992, 39(6):527</p>	<p>2 Punn T S, et al. Radiat. Phys. Chem., 1974,14:625</p> <p>3 Qiao Jinliang, Wei Genshuan, et al. 中日双边辐射化学会议文集, 日本高崎, 1995-003</p> <p>4 Adams G E, et al. J. Radiat. Biol., 1969,16(4):333</p> <p>5 伊 敏, 钟 群等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1993, 11(4):231</p> <p>6 Kaetsu I, Kamakura M, et al. Radiat. Phys. Chem., 1986,27:245</p> <p>7 哈鸿飞, 高金辉, 吴季兰. 辐射研究与辐射工艺学报, 1990,8(2):75</p> <p>8 Ha Hongfei, Lu Xiaohong, Wu Jilan. Radiat. Phys. Chem., 1992,39(6):513</p> <p>9 Yi Min, Li Jun, Ha Hongfei. Report for 9-IMRP, Turkey, 1994,8</p> <p>10 Lee J S, et al. Biomaterials, 1993,14:958</p>
--	---

Study on Radiation Modification of Polymeric Materials

Wei Genshuan Wang Guanghui Ha Hongfei

(Department of Technical Physics, Institute of Heavy Ion Physics, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The study on some applications of γ -irradiation and ion implantation technology in modification of polymeric materials is briefly summerilzed. The main results obtained recently in our lab. on modification of engineering plastics, bioengineering and biomedical polymers by γ -irradiation and biomedical materials by ion implantation are given.

Key Words polymeric material ionizing radiation ion implantation