

## 超支化不饱和聚酯酰胺的辐射效应

宋清焕<sup>1</sup>, 宋伟强<sup>2,3</sup>, 吴承训<sup>2</sup>

(1. 河南省漯河医学高等专科学校, 河南 漯河 462002; 2. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 200051;  
3. 河南省科学院 同位素研究所, 河南 郑州 450015)

**摘要:** 以凝胶渗透色谱技术、热质量分析技术以及凝胶含量测定为手段, 研究了电离辐射对超支化不饱和聚酯酰胺(HUPEA)表观相对分子质量、热稳定性等的影响。结果表明, 在所研究的吸收剂量范围内, 固体辐照时 HUPEA 不出现凝胶化; HUPEA 表观相对分子质量随吸收剂量增加而下降, 但辐照后聚合物热稳定性增加。分析认为, 出现上述现象的原因在于, 超支化大分子之间缺乏链缠结, 辐射作用下整个聚合物体系不会凝胶化, 即大分子之间不易形成化学连接, 而其大分子内部会出现辐射交联。

**关键词:** 超支化不饱和聚酯酰胺; 辐射效应; <sup>60</sup>Co  $\gamma$  射线

**中图分类号:** O631; O633      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-7512(2006)04-0236-04

## Radiation Effect on Hyperbranched Unsaturated Polyesteramides

SONG Qing-huan<sup>1</sup>, SONG Wei-qiang<sup>2,3</sup>, WU Cheng-xun<sup>2</sup>

(1. Luohe Medicine Colloge, Luohe 462001, China;  
2. College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China;  
3. The Institute of Isotope, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** The effect of irradiation on apparent molecular weights and thermal stability of hyperbranched unsaturated polyesteramides (HUPEA) is studied by gel permeation chromatography (GPC), thermogravimetry (TG) and the measurement of gel, respectively. The results show that no gel has been found in irradiated polymers in solid state over a wide range of absorbed dose. GPC data show that there is a trend of decreasing apparent molecular weights of the polymers with increasing the absorbed dose, but TG data indicate that the thermal stability of HUPEA-5 is increased by irradiation. It is suggested that the presence of intramolecular crosslinking instead of intermolecular crosslinking initiated by ionizing irradiation, which might be attributed to lack of entanglement between macromolecules in hyperbranched polymers, in contrast to high molecular weight linear polymers with a greater degree of chain entanglement.

**Key words:** hyperbranched unsaturated polyesteramide; radiation effect; <sup>60</sup>Co  $\gamma$  ray

超支化聚合物是继线形、交联、支化高分子之后,出现的一种新型聚合物,是当前国内外有机合成研究的热点。超支化聚合物的特征在于一个大分子上可以带有许多不连续的官能团和高密度的活性端基,在医用和生物材料领域受到人们的广泛重视。超支化聚合物在医学上的重要应用是先进的药物释放体系,可以控制药物在体内的释放速度和浓度<sup>[1,2]</sup>。目前,聚合物的辐射效应研究仅限于传统的线形、交联、支化高分子<sup>[3~5]</sup>,关于超支化聚合物的辐射效应研究还未见文献报道。本工作拟以超支化不饱和聚酯酰胺(Hyperbranched Unsaturated Polyesteramide, HUPEA)为对象,初步考察超支化聚合物的电离辐射效应,并进行相应分析。

## 1 材料及仪器

### 1.1 主要材料

超支化不饱和聚酯酰胺 HUPEA-2 到 HUPEA-6,自制,有关其结构和性能特征参考文献[6,7]。

### 1.2 主要仪器及辐射源

<sup>60</sup>Co  $\gamma$  射线源:活度  $6.7 \times 10^{15}$  Bq,河南省科学院同位素研究所。DT-40 热分析仪、Shimadzu LC-10Avp HPLC 凝胶渗透色谱仪;日本岛津公司;Bruker Avance DPX-400 核磁共振仪;德国布鲁克光谱仪器公司;Nicolet 480 傅立叶变换红外光谱仪;美国尼高力仪器公司。

## 2 实验方法

### 2.1 辐照工艺

取聚合物 HUPEA-2 到 HUPEA-6,分别用聚乙烯膜密封后室温辐照不同剂量,辐照剂量率 80 Gy/min。

### 2.2 凝胶含量测定

取一张定量滤纸和一段短线,用分析天平称出它们的总质量  $m_1$ ,然后将滤纸折成小袋,并将质量为  $m_2$  的辐照后的聚合物装入小袋,用短线扎紧袋口。将小袋放入索氏提取器中,用水作溶剂,加热回流,萃取 24 h。取出,用真空烘箱 50 °C 干燥至恒重,称纸袋干重  $m_3$ 。

$$\text{凝胶含量} = (m_3 - m_1) / m_2 \times 100\%$$

### 2.3 相对分子质量测定

采用 Shimadzu LC-10Avp HPLC 凝胶渗透色谱仪,用 DMF(N,N-二甲基甲酰胺)作流动

相,样品质量分数为 1%,Shimadzu UVmini-1240 紫外可见光谱仪检测,检测波长 350 nm。

### 2.4 特性粘数测定

25 °C 下,用乌氏粘度计测定辐照后样品的特性粘数。根据 Huggins 方程,作  $\eta_{sp}/c$  与  $c$  关系图,曲线延伸至浓度等于零时对应的纵坐标作为特性粘数,  $[\eta]$ 。其中  $\eta_{sp}$  为增比粘度,即相对于溶剂来说溶液粘度增加的分率; $c$  为溶液浓度。

### 2.5 热稳定性分析

用 DT-40 热分析仪分析辐照后样品的热稳定性。实验条件:升温速率 10 °C/min,温度范围 30 °C 到 600 °C,静态空气。

## 3 结果与讨论

### 3.1 凝胶含量

根据 2.2 方法测定并计算,凝胶含量为 0。即,在本研究的吸收剂量范围内, HUPEA 聚合物在  $\gamma$  射线辐射作用下没有凝胶生成。这表明 HUPEA 大分子之间没有形成化学连接,即大分子之间没有形成网状结构。

无凝胶形成的可能原因有 3 种:(1)吸收剂量低,还没有达到凝胶化剂量;(2)HUPEA 聚合物以辐射降解为主;(3)超支化聚合物由于结构特殊,辐射作用下不易凝胶化。按照聚合物辐射效应的一般规律,基本上可以排除前两种原因。首先,本研究中最高吸收剂量为 200 kGy,远高于一般线性聚合物的凝胶化剂量;其次, HUPEA 聚合物中主要官能团有酰胺基团、酯基团、醚基团、羟基基团,而含有这些官能团的线性聚合物,如聚酰胺、聚酯、聚氧化乙烯等,在无氧辐照时,其辐射效应皆以交联为主;同时, HUPEA 大分子还具有有利于交联的结构,如带有许多 CH=CH 不饱和基团以及高度支化结构,不具有一般辐射降解聚合物的结构特征。

### 3.2 数均相对分子质量与吸收剂量之间的关系

凝胶渗透色谱(GPC)测定的 HUPEA 数均相对分子质量  $M_n$  与吸收剂量的关系示于图 1。由图 1 可见, HUPEA 的  $M_n$  随吸收剂量增加而下降。

GPC 测定聚合物相对分子质量是一种相对方法,反映的是大分子的某种分子体积,而非实际相对分子质量大小。因此, GPC 测定 HUPEA 聚合物表观相对分子质量随吸收剂量增加

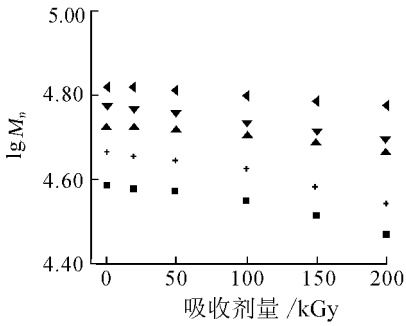


图 1 HUPEA 聚合物固体辐射时相对分子质量与吸收剂量的关系

■——HUPEA-2; +——HUPEA-3;  
▲——HUPEA-4 ▼——HUPEA-4; ◀——HUPEA-5

而下降,说明电离辐射能引起 HUPEA 聚合物大分子体积减小。引起 HUPEA 聚合物大分子体积减小的原因,一是可能发生辐射降解;二是在电离辐射作用下,大分子内部辐射交联,增加了大分子内部的密实程度,分子尺寸减小,表现为表观相对分子质量下降。

### 3.3 电离辐射对特性粘数的影响

电离辐射对 HUPEA 特性粘数 $[\eta]$ 的影响示于图 2(以 HUPEA-3 聚合物为例)。 $[\eta]$ 是溶液在无限稀释时的溶液粘度,当聚合物、试剂和温度确定以后,其值仅由试样的相对分子质量决定,而与浓度无关。由图 2 可以看出, HUPEA 的 $[\eta]$ 随吸收剂量增加而下降。值得注意的是,低吸收剂量时,特性粘数下降缓慢,而在高于 60 kGy 时特性粘数下降明显。

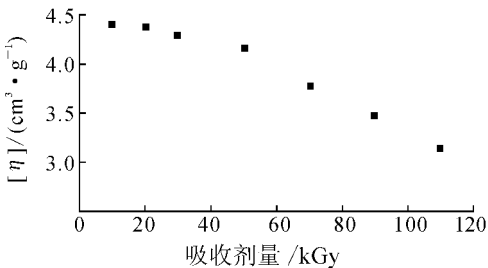


图 2 吸收剂量对聚合物特性粘数的影响

### 3.4 电离辐射对热性能的影响

HUPEA-5 辐照后热失重谱示于图 3。热失重检测结果显示, HUPEA-5 热失重为 4.9%, 50 kGy HUPEA-5 热失重为 1.7%, 而 100 kGy HUPEA-5 热失重低于 0.5%。电离辐射增加了

HUPEA 聚合物的热稳定性。这也可以进一步证明电离辐射作用下 HUPEA 大分子发生了内部辐射交联而非辐射降解。

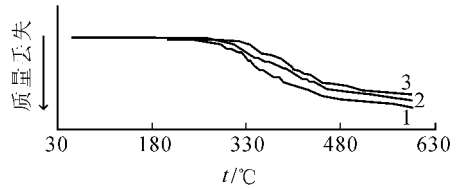


图 3 HUPEA-5 的热失重谱

1——0 kGy; 2——50 kGy; 3——100 kGy

辐射处理前后 HUPEA 聚合物的玻璃化温度  $T_g$  对比示于图 4。在聚合物发生玻璃化转变温度附近,许多物理性能会发生急剧变化,因此  $T_g$  是非晶高聚物的一个重要参数。由图 4 可见, HUPEA 聚合物的  $T_g$  和热失重温度随吸收剂量增加而升高,表明 HUPEA 聚合物在辐射作用下发生了交联反应。

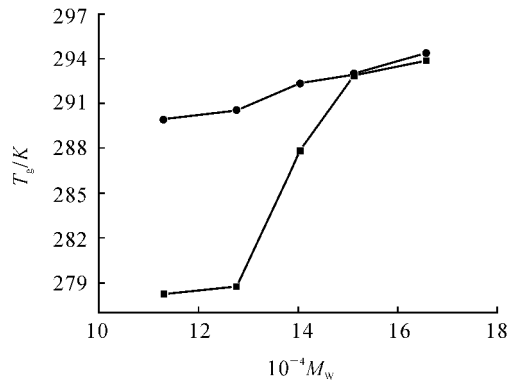


图 4 辐照前后 HUPEA 聚合物  $T_g$  与重均相对分子质量  $M_w$  的关系

■——辐照前; ●——100 kGy 辐照后

电离辐射作用下 HUPEA 大分子内部辐射交联,而不是大分子之间出现交联,原因在于超支化大分子具有不同于传统线性大分子的特殊结构。据文献资料<sup>[8]</sup>,树枝形聚合物内部存在一定的柔顺性,即在较高代数的树枝形聚合物中,与“密实”、拥挤的表面相比,内层是相对柔顺的,就像描述树枝形聚合物内部形态的“密实壳结构”一样。这种形态意味着在分子内部存在着可供链节运动的空间。超支化聚合物可以看作内部有线性链节的树枝形聚合物,与内部结构完整

的树枝形聚合物相比,内部空间应该更大。HUPEA 聚合物大分子具有超支化结构,大分子之间缺少链缠结,在电离辐射作用下产生的活性点在大分子之间发生作用的可能性不大;而在大分子内部,由于链节可以运动,活性点可以相互靠近而发生作用。这种作用使分子内部的支链与支链之间出现新的化学连接,类似于线性分子的辐射交联,使分子内部更密实,从而使 HUPEA 聚合物大分子体积减少,热稳定性增强。

#### 4 结 论

超支化不饱和聚酯酰胺在电离辐射作用下,所引发的化学变化主要出现在大分子内部,而在大分子之间不易出现化学连接。原因在于超支化聚合物具有不同于传统线形聚合物的特殊结构,其大分子之间缺乏链缠结,不同大分子的活性点相隔较远。

#### 参考文献:

[1] 谭惠民,罗运军.超支化聚合物[M].北京:化学工

业出版社,2005:270-273.

[2] GAO C, YAN D. Hyperbranched Polymers: From Synthesis to Applications [J]. Prog Polym Sci, 2004, 29:183-275.

[3] 翟茂林,伊敏,哈鸿飞.高分子材料辐射加工技术及进展[M].北京:化学工业出版社,2005:26-56.

[4] 幕内惠三.聚合物辐射加工[M].北京:科学出版社,2003:158-167.

[5] 吴季兰,戚生初.辐射化学[M].北京:原子能出版社,1993:235-270.

[6] SONG Weiqiang, SONG Qinghuan, WU Chengxun. Hyperbranched Polymers From Maleic Anhydride and Diethanolamine: Synthesis, Characterization and Solution Rheology [CD/OL]. e-Polymers, 2006, No. 053.

[7] 宋伟强,童永周,邓刚,等.电离辐射对超支化不饱和聚酯酰胺特性粘数的影响[J].辐射研究与辐射工艺学报,2006,24(4):212-217.

[8] 谭惠民,罗运军.树枝形聚合物[M].北京:化学工业出版社,2002:151-182.

#### 专利简讯:

### 中子相衬层析成像装置

【申请号】:03229126.4      【公开号】:CN2599571

【申请日】:2003.02.28      【公开日】:2004.01.14

【申请人】:中国科学院上海光学精密机械研究所

一种中子相衬层析成像装置,包括转动平台、闪烁体、铝镜、CCD 相机、计算机和暗箱,所说的闪烁体、铝镜和 CCD 相机放在暗箱中,中子束入射到放置在转动平台上的样品上,中子被样品产生的衍射中子垂直入射,被闪烁体接收,转化为含有样品信息的可见光,被铝镜反射进入到 CCD 相机上,数字化后转入到计算机,其特征是:①在转动平台之前还设有互相垂直放置的、具确有一定定曲率的单晶铝和单晶铝构成的单色聚焦器;②所述转动平台的步进马达受到计算机的指令而转动,驱动转动平台旋转或上、下运动。本中子相衬层析成像装置兼备了相衬和层析的各自优点,能高分辨率地重构待测样品的三维空间位相分布。