

多嵌段聚氨酯表面组成的 ESCA 研究

张 贤 潘承璜 漆宗能

(中国科学院化学研究所)

摘 要

多嵌段聚氨酯(SPU)是一种重要的医用高分子材料,其表面化学组成、表面结构,对血液相容性有直接关系。本文用电子能谱(ESCA)研究了两种链结构 SPU 的表面化学组成,其目的是了解表面组成与其本体结构及性能的关系,并将 SPU 表面组成与本体的相分离程度联系起来。实验结果表明:(1)在 SPU-空气界面上 O/N 原子比大于其本体 O/N 原子比,即软段富集于表面;(2)分相程度高的 SPU 试样较分相程度低的试样其软段在表面富集得更多;(3)在 50 Å 左右深度的表面层内相分离程度高的试样其 O/N 组成变化的梯度较大。

聚醚型多嵌段聚氨酯(SPU)由于其优良的力学性能、化学稳定性、抗水解以及良好的血液相容性,近年来作为一种重要的医用高分子材料。例如,国外商品 Biomer 和 Avco-phan 都是聚醚型嵌段聚氨酯。显然,材料的表面化学组成、表面结构对其血液相容性直接有关,因此引起人们广泛的注意。Paik Sung^[1]用傅力叶红外光谱, Ratner^[2]及 Paik Sung^[3]等用电子能谱(ESCA)研究 SPU 表面化学组成,他们发现薄膜的表面,尤其是空气面富集较多的软段。这些工作采用二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺作溶剂,没有改变溶剂,因此尚不清楚溶剂种类对 SPU 表面组成的影响。但 Thomas 等^[4]用 ESCA 研究苯乙烯/氧化乙烯嵌段共聚物的表面性质。用氯仿、硝基甲烷及乙苯作溶剂,他们发现无论用哪种溶剂成膜试样表面都富集聚苯乙烯,成膜溶剂只影响聚苯乙烯的富集程度。

本文用 ESCA 研究了两种链结构 SPU 的表面组成,其目的是了解表面组成与本体相分离程度及性能的关系,并将 SPU 表面组成与本体相分离程度联系起来。

实 验 部 分

1. 试样

实验用 SPU 试样由北京大学化学系高分子教研室合成并提供。SPU 由 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚四亚甲基醚(PTMG)和扩链剂乙二胺(ED)或 1,4-丁二醇(BD)反应而成。用 ED 作扩链剂的 A 组试样,反应物克分子比为:MDI:ED:PTMG(M. W. 1800) = 3:2:1;用 BD 作扩链剂的 B 组试样,反应物克分子比为:MDI:BD:PTMG(M. W. 1000) = 2:1:1。

* 1981 年 8 月 6 日收到。

2. 模型化合物

为了确定 SPU 试样 ESCA 谱峰的归属和定量分析中总校正因子, 必须测定纯软段和纯硬段模型化合物的 ESCA 谱峰. 用 PTMG (M. W. 1800) 作为软段模型化合物; 用 MDI 与 ED 或 BD 反应的聚合物分别作为 A 组或 B 组 SPU 硬段的模型化合物.

3. 实验方法

将 SPU 试样或模型化合物的 5% 二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液在清洁的铝片上成膜, 膜片干燥备用.

ESCA 谱图用 ES-300 型电子能谱仪测定, 用 $MgK\alpha$ X-射线. 用银片检验谱仪分辨率, 得到 $Ag\ 3d_{3/2}$ 电子峰半高宽度为 0.9 eV. 测试时样品室的真空度为 2×10^{-8} 托, 能量扫描宽度为 12.5 eV, 扫描速度为 0.02 eV/sec.

为了研究 SPU-空气界面 50 Å 左右不同深度表面的组成情况, 我们在起飞角为 80° 和 30° 两种条件下测定 ESCA 谱峰强度的角度依赖性, 图 1 为起飞角度示意图. 设起飞角度为 90° (左图) 时的取样深度为 Ae , 则起飞角为 θ (右图) 时的取样深度为 Ae' , 则

$$Ae' = Ae \sin \theta \quad (1)$$

根据高聚物中电子平均自由路程^[2] 估算出 $\theta = 80^\circ$ 时的取样深度约 50 Å. 于是, 由上式可知 $\theta = 30^\circ$ 时的取样深度约为 25 Å.

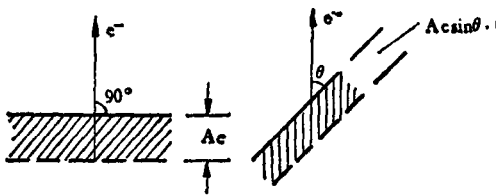


图 1 起飞角 θ 示意图

结果与讨论

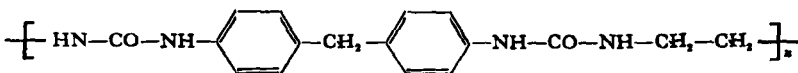
1. SPU 试样 ESCA 谱峰归属的确定

图 2 为 A 组 SPU 试样的 C_{1s} , O_{1s} 和 N_{1s} ESCA 谱峰. 由图 1 可见, A 组 SPU 试样 C_{1s} 电子有三个峰, 其主峰结合能 (B. E) 为 285.0 eV, 两个小峰的 B. E 分别为 286.5 和 288.7 eV. O_{1s} 电子是单峰, 其结合能为 532.7 eV. N_{1s} 电子也是单峰, 其 B. E 为 400.0 eV. B 组 SPU 试样 ESCA 谱峰与 A 组试样相似, C_{1s} 电子三个峰的 B. E 分别为 285.0、286.5 和 289.4 eV; O_{1s} 峰的 B. E 为 532.7 eV; N_{1s} 峰的 B. E 为 400.1 eV.

为了确定 SPU 试样 ESCA 谱峰的归属, 测定了纯软段和硬段模型化合物的 ESCA 谱峰. 结果如图 3、4 所示.

图 3 是纯 PTMG 的 ESCA 谱峰. O_{1s} 电子有两个峰, 对应的结合能为 285.0 和 286.5 eV. 由 PTMG 的结构式 $[-O-CH_2CH_2CH_2CH_2-]_n$ 可知: 碳原子有两种化学环境, 中间的两个碳为 $-CH_2-$, 结合能为 285.0 eV, 与聚乙烯相似; 两端的碳为 $-O-CH_2-$, 其结合能为 286.5 eV^[2]. 氧只有一种化学环境, 532.7 eV 处出现单峰.

图 4 是 A 组 SPU 试样硬段模型化合物的 ESCA 谱图. 由模型化合物的化学结构式



可知: B. E 为 285.0 eV 的 C_{1s} 主峰包括苯环上的 CH_2 和脂肪族 CH_2 的碳. 位于 288.5 eV

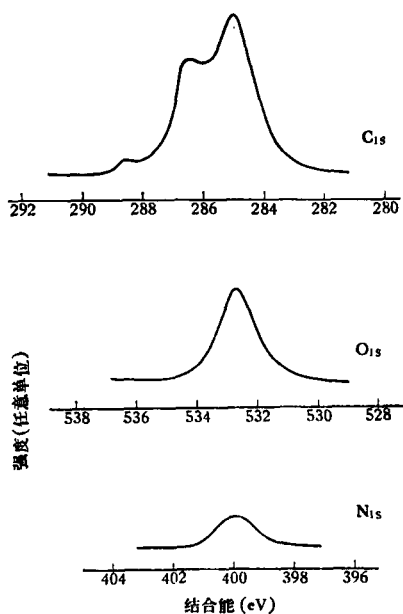


图2 A组试样空气面 ESCA 谱

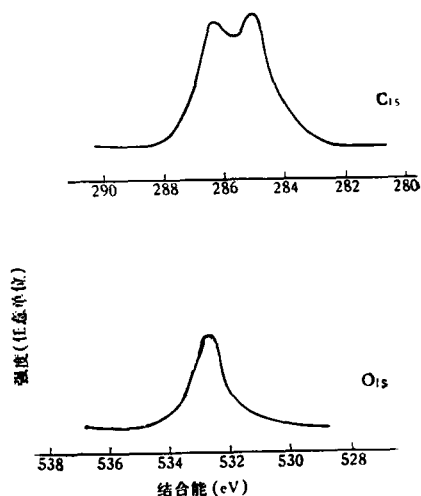


图3 纯 PTMG 的 ESCA 谱图

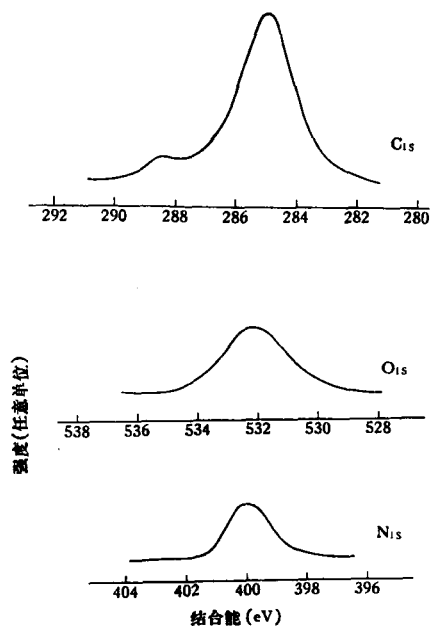


图4 A组硬段模型化合物(MOI:ED)的 ESCA 谱

的小峰(肩部)是 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 中羰基碳的贡献, 由于所处的化学环境不同, 结合能发生化学位移。 O_{1s} 峰位于 531.9eV , 是 $-\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}-$ 中氧的贡献。位于 399.7eV 的 N_{1s} 峰是 $-\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}-$ 中氮的贡献。 B组试样硬段模型化合物 ESCA 谱图与 A组相似, 只是由于 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ 代替了 A组中的 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, 使光电子峰的位置略有移动, 即: C_{1s} 峰位于 285.0 和 289.7eV ; O_{1s} 峰位于 532.1eV ; N_{1s} 峰位于

400.2 eV.

比较试样与模型化合物的 ESCA 谱峰,便能确定试样各谱峰的归属,结果列于表 1.

表 1 SPU 试样 ESCA 谱峰位置与归属

光电子峰	峰位置 (eV)	峰 归 属
C _{1s}	285.0	—CH ₂ —
	286.5	C—O—C
	288.7	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HN—C—NH} \end{array}$
	289.4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O—C—NH} \end{array}$
O _{1s}	532.7	C—O—C, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HN—C—NH} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O—C—NH} \end{array}$
N _{1s}	400.0	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HN—C—NH} \end{array}$
	400.1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O—C—NH} \end{array}$

2. SPU 试样表面软段/硬段组成比的测定

由于 O_{1s} 峰主要来自软段,而 N_{1s} 峰则完全是硬段的贡献. 为了得到 SPU-空气界面上软段/硬段组成比的定量结果,用 ESCA 谱峰中 O_{1s}/N_{1s} 原子比来表征试样表面软段/硬段相对含量^[6]. 试样中 O_{1s}/N_{1s} 原子比与相应的 ESCA 峰面积比 A_O/A_N 有如下关系:

$$\frac{O_{1s}}{N_{1s}} = \frac{A_O}{A_N} \cdot \frac{C_N}{C_O} \cdot \frac{\sigma_N}{\sigma_O} \quad (2)$$

式中 C 表示动能校正因子,σ 表示光电子所在能级的光电离截面,下标 O 和 N 分别表示氧和氮. 通过计算^[7]和查表^[8], 求出 C_N/C_O = 0.984, σ_N/σ_O = 0.621. 将上述结果代入 (1) 式,得:

$$O_{1s}/N_{1s} = K \times A_O/A_N = 0.611 \times A_O/A_N \quad (3)$$

式中 K = 0.611, 称为总校正因子. 这样,将实验测得的谱峰面积代入 (2) 式,便求出试样的 O_{1s}/N_{1s} 原子比.

为了验证 K 的正确性,我们用纯软段的 O/C 比的理论值和实测值相比较,结果列于表 2. 表 2 还列出硬段模型化合物 O/N 比测定结果.

表 2 模型化合物 O/N 比的测定

模型化合物	O/N		O/C	
	ESCA 测定	元素分析	ESCA 测定	理论值
PTMG (M. W. 1800)	—	—	0.24	0.25
A 组硬段	0.57	0.71		
B 组硬段	2.7	2.2		

用上述方法分别测定 A、B 两组 SPU 试样在起飞角 θ 为 80° 和 30° 时的 O_{1s}/N_{1s} 比, 结果列于表 3。

3. SPU 表面组成与本体性能的关系

由 SPU 本体微相分离和微区结构的物理图像可以推测: 本体相分离程度与其表面软段/硬段组成比及软段/硬段组成分布有关, 表 3 的实验数据证实了上述想法。由表 3 可知:

(1) 对于两组链结构不同的 SPU 试样, 其表面层(约 50 \AA)的 O_{1s}/N_{1s} 比, 明显高于其本体 O/N 比, 说明软段富集于表面。由 O_{1s}/N_{1s} 对起飞角的依赖性可以看出: 起飞角小即取样深度小时 O_{1s}/N_{1s} 比大, 说明愈在 SPU-空气界面最外层则软段富集得愈多。由于表面热力学的缘故^[4], 表面能低的 PTMG 聚醚软段较表面能高的 MDI 硬段容易富集在 SPU-空气界面上。我们还测定了 A、B 两种聚醚型 SPU 试样的空气面及基材面的表面组成。实验结果表明: 不仅在 SPU-空气界面上而且也在 SPU-成膜基材界面上富集聚醚软段, 只是在 SPU-空气界面上软段富集得更多, 这可由表 4 数据看出。

(2) 比较表 3 中同组的两个试样 (A_1 和 A_2 , B_1 和 B_2), 其化学组成、软段分子量等都相同, 即本体组成相同, 但 ESCA 测得的 O_{1s}/N_{1s} 比即表面组成却有较明显差别。这两组试样的电镜及动态力学数据^[9] 表明: A 组和 B 组试样都呈现两相结构, 即发生微相分离, 但同一组的两个试样其相分离程度不同; 相分离程度较高的试样其软段 T_g 及 T_g 转变活化能(ΔE)较低。因为相分离程度高意味着两相相互混合少, 因而硬段对软段分子运动限制较小, 软段 T_g 较低。对于多相体系, 可以用软段 T_g 来表征分相程度^[10]。

表 3 SPU 试样 O_{1s}/N_{1s} 与本体性能的关系

试 样	O_{1s}/N_{1s}		$\frac{\Delta(O_{1s}/N_{1s})}{\Delta\theta}$	本 体 性 能		
	$\theta = 80^\circ$	$\theta = 30^\circ$		O/N*	$T_g(^\circ\text{C})$	$\Delta E(\text{Kcal/mol})$
A_1	5.5	7.1	0.032	4.5	-54	30
A_2	5.2	8.5	0.066	4.4	-56	—
B_1	7.6	10.8	0.064	4.7	-28	66
B_2	8.5	13.5	0.100	5.0	-36	35

* 元素分析结果

从表 3 数据表明, 相分离程度较高的试样 (A_2 , B_2) 较 (A_1 , B_1) 其软段在表面富集得更多。

(3) 比较表 3 中每组试样表面组成的变化梯度 $\Delta(O_{1s}/N_{1s})/\Delta\theta$ 还可发现, 相分离程度较高的试样 (A_2 , B_2) 其表面层 O_{1s}/N_{1s} 随取样深度的变化梯度较大。

表 4 A、B 两组 SPU 试样空气面与基材面的化学组成

SPU 试样	O_{1s}/N_{1s}				本体元素分析 O/N
	SPU-空气界面		SPU-基材界面		
	$\theta = 80^\circ$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 80^\circ$	$\theta = 30^\circ$	
A 组	4.3	9.2	4.0	6.6	3.7
B 组	6.6	8.9	6.2	6.6	5.6

因此,我们的研究结果将 SPU 试样本体相分离程度与其表面组成联系起来。

参 考 文 献

- [1] Paik Sung, C. S. and Hu, C. B., *Polymer Preprints*, 19(1), 20(1978).
- [2] Ratner, B. D., *Polymer preprints*, 21(1), 152(1980).
- [3] Paik Sung, C. S. and Hu, C. B., *J. Biomed. Mater. Res.*, 13, 161(1979).
- [4] Thomas, H. R. and Omalley, J. J., *Macromolecules*, 12, 323(1979).
- [5] Fadley, C. S., *J. Electron Spectros.*, 5, 725(1974).
- [6] Hu, C. B. and Paik Sung, C. S., *Polymer Preprints*, 21(1), 156(1980).
- [7] Wagner, C. D., *Anal. Chem.*, 49, 1282(1977).
- [8] Scofield, J. H., *J. Electron Spectros.*, 8, 129(1976).
- [9] 田楠等 未发表工作。
- [10] Hesketh, T. R., Van Bogart, J. W. C. and Cooper, S. L., *Polym. Eng. Sci.*, 20, 190(1980).

ESCA STUDIES ON SEGMENTED POLYURETHANES

Zhang Xian, Pan Chenghuang and Qi Zongneng

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Segmented polyurethanes (SPU) have been used as an important biomedical material, the biocompatibility of which will be strongly influenced by the surface properties of the polymer. ESCA has been used in the present study to characterize the surface morphology of SPU samples with different degree of phase segregation. Our experimental results show that (1) the ratio of O/N on polymer-air interface is greater than that in the bulk, i.e. more soft segment is found on the surface than in the bulk average; (2) the soft segment is more abundant on the surface for the samples with better phase segregation, and (3) the compositional variation of the samples with better phase segregation is higher than the samples with less phase segregation.