

提高聚氨酯表面硅橡胶涂层粘接性研究*

王婧 蒋天堂 连彦青 度新林**

(清华大学化工系 材料科学与工程研究院 北京 100084)

摘要 利用表面处理并借助硅烷偶联剂大幅提高了聚氨酯/硅橡胶(PU/SR)的界面粘接性. 利用红外光谱、水接触角以及表面元素分析对PU表面处理效果及偶联剂的反应效果进行检测, 利用扫描电镜对材料的表面形貌及界面情况进行观察. 并对不同方法得到的PU/SR界面进行剪切和振动疲劳测试以考察其粘接效果并进行比较. 结果表明, 经过硫酸短时处理过的PU表面生成大量羟基, 使得亲水性提高, 并大大增强了端异氰酸酯基硅烷偶联剂与PU的接枝反应效果. 当室温缩合固化的硅橡胶预聚体涂覆到其表面后, 以化学键联接在PU表面的硅烷偶联剂又可以与硅橡胶一起缩合, 从而有效的提高了PU/SR的界面粘接性.

关键词 聚氨酯, 硅橡胶, 硅烷偶联剂, 粘接性

聚氨酯(PU)是一种由软硬段交替组成的含有较多氨基甲酸酯基团的聚合物. 其软硬段微相分离的结构赋予其良好的生物相容性和优良的机械性能, 在生物体植入领域得到广泛的应用, 比如用作人工血管^[1,2]、心脏瓣膜^[3-5]、髓核假体^[6,7]和组织工程材料^[8,9]等. 但是, 作为长期植入材料, 聚氨酯暴露出了一些明显的缺点, 耐水解性和生物降解性差, 并且钙化现象严重^[10,11]. 为此, 近年来, 生物稳定性聚氨酯的研究备受关注. 其中一个重要的改进方法是将含硅化合物引入到聚氨酯中以提高其生物稳定性, 尤其是耐氧化降解性^[12]. 将含硅化合物引入的方法包括接枝含硅化合物^[13], 以硅烷部分替代聚氨酯软段^[14], 或者引入硅烷偶联剂^[15]等. 这些方法可以有效地提高PU的耐氧化降解性, 但是常常会导致PU力学性能下降或者由于含硅链段向表面迁移而出现相分离^[16]等. 利用表面接枝将聚硅氧烷以化学键连接到PU表面是另一种常用的方法^[17]. 这种方法的优点是硅链段的引入不会导致PU性能的下降, 但是表面含硅层较薄且较软, 导致对长期植入PU的保护效果不佳, 尤其是在耐受摩擦的环境.

硅橡胶(SR)是另一种重要的人体植入材料, 除具有无毒和良好的生物相容性外, SR还具有良好的生物稳定性^[18]. 这正是目前PU所缺乏的. 如果能够将PU和SR组合使用, 比如在PU表面涂覆SR涂层, 将可以有效发挥二者的优点, 从而解决PU长期植入中的生物稳定性问题. 但是, PU

和SR由于表面性质差异巨大而使得二者的粘接性很差^[19,20]. 因此, 探索合适的方法来提高PU和SR的界面粘接性具有重要的现实意义.

本文探索对PU表面进行适当的处理并用合适的硅烷偶联剂来提高SR涂层与PU的粘接性. 利用硅烷偶联剂对PU表面进行改性的报道已经较多^[17], 其中大多数都是以聚氨酯分子中氨基甲酸酯基团上的H作为反应位点. 但是氨基甲酸酯基团上的H大多数都由于氢键作用相互缔合, 自由活泼氢较少. 因此为了能够有效提高PU/SR的粘接性, 本文用浓硫酸短时处理PU表面来提高其表面羟基含量以提高表面反应位点数量; 用高活性的端异氰酸酯基三乙氧基硅烷做偶联剂来提高表面反应效果; 然后在其表面涂覆硅橡胶预聚体进行室温固化, 确保偶联剂上的硅氧烷能够有效参与固化反应. 在表面处理及反应过程中, 利用红外光谱、扫描电镜等手段对材料表面性质及变化进行检测; 利用剪切及振动等手段对界面粘接效果进行评价.

1 实验部分

1.1 实验原料

聚氨酯为购自Bayer公司的聚碳酸酯型聚氨酯786E, M_n 为94000; 偶联剂异氰酸3-(三乙氧基硅)丙酯(简称SCA)购自Tokyo Kasei Kogyo公司; 端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS), 深圳科骏驰科技有限公司, M_w 为80000; 原硅酸乙酯, 辛酸亚

* 2008-12-18 收稿, 2009-03-05 修稿; 国家高技术研究发展计划(863计划, 项目号 2006AA02Z4D4)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: tuoxl@mail. tsinghua. edu. cn

锡,浓硫酸,四氢呋喃(THF),甲苯等均由市购得到.

1.2 聚氨酯表面处理及与偶联剂的反应

将用 THF 溶解的聚氨酯溶液倒入水平放置的培养皿中,自然干燥 1~2 天后,80℃ 真空烘箱中干燥除去剩余溶剂即得聚氨酯薄膜.膜厚约 0.5 mm,切成 1 cm × 1 cm 的试样经甲苯快速清洗

干燥后备用.

将聚氨酯膜试样浸入浓硫酸中,1 min 后取出,用去离子水充分清洗,80℃ 下真空干燥 12 h 以上.在得到的膜表面旋涂 SCA, N₂ 保护 70℃ 下反应 6 h. 用甲苯清洗制得的薄膜,干燥后备用.表面处理过程及反应如图 1 所示.

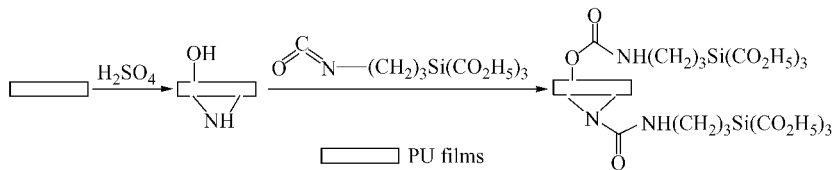


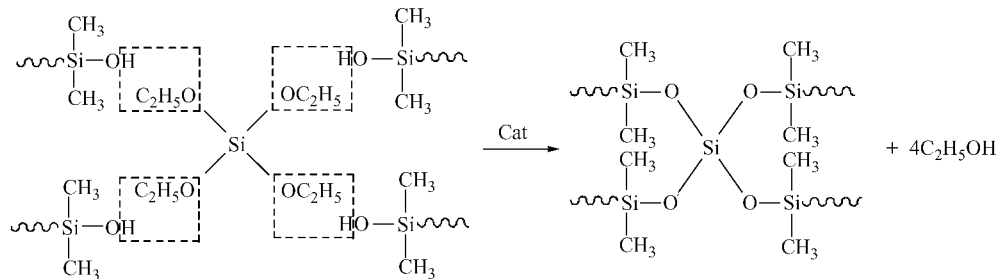
Fig. 1 Surface modification of PU

1.3 硅橡胶涂层的制备

将端羟基 PDMS、原硅酸乙酯以及辛酸亚锡按一定比例混合,搅拌均匀,在聚氨酯膜表面旋涂

成膜,然后在 37℃ 条件下固化 12 h. 端羟基 PDMS 和 SCA 分别与原硅酸乙酯发生固化反应的过程如图 2 所示.

Hydroxyl-terminated PDMS:



SCA:

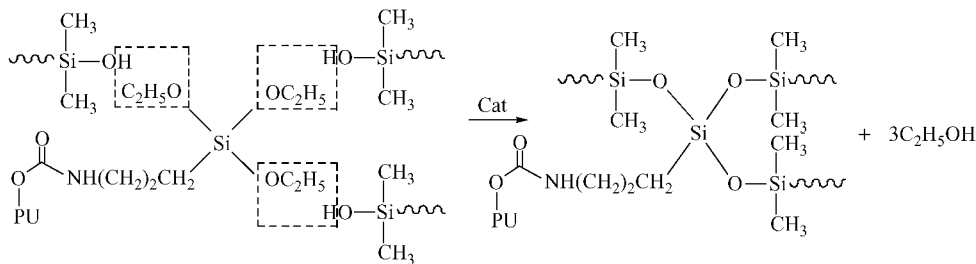


Fig. 2 Condensation curing of hydroxyl-terminated PDMS and SCA with ethyl orthosilicate

1.4 测试与表征

采用 Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪对材料进行表面分析,配备水平衰减全反射附件(ATR),仪器分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,扫描范围为 4000~650 cm⁻¹. 水接触角测试采用 Dataphysic OCA20 接触角测定仪测试水在材料表面的接触角,一滴为 4 μL,每个试样测试 5 次,取平均值. 吸水率测试采用吸水称重的办法. 将试样称重,浸泡于 25℃ 去离子水中,24 h 后取出,用滤纸吸干表面后迅速称重. 以吸水增量除以

原始试样质量作为吸水率. 材料的表面及界面用扫描电子显微镜(SEM, SM-6301F)观察. 对观察的材料表面喷金,工作电压为 5 kV. 利用 X-射线能谱分析仪(EDS, Oxford Inca 300)对 PU 薄膜表面元素进行分析,并用面扫描模式确定元素的分布情况,薄膜的截面用医用手术剪快速剪切得到. 采用 X-射线光电子能谱仪(XPS, PHI Quantern SXM)对 PU 膜进行表面元素分析. 薄膜拉伸性能测试按照 GB/T528-1998 进行,采用台湾高铁 GT-TS-2000 力学测试仪进行测试,拉伸速度为 500

mm/min,记录试样最大拉伸强度和断裂伸长率.测试3个试样取平均值.动态力学测试在动态力学测试仪(TA Instruments DMA2980)上进行.薄膜样品长30 mm,宽6 mm,厚度为0.5 mm.25℃以5 Hz 频率振动 1×10^4 次.

2 结果与讨论

大量研究结果表明,聚氨酯分子中氨酯键上的氢由于会形成氢键而导致反应活性下降^[21].而且本文实际研究结果也证明,未经表面处理的聚氨酯与SCA反应效果很差,几乎不能在聚氨酯表面接枝上连续均匀的SCA层.因此,为了保证有较好的接枝反应效果,本文首先对聚氨酯表面进行改性.文献报道的聚氨酯表面改性方法有很多,目的多是为了增加表面羟基的数量.本文利用浓硫酸对聚氨酯表面进行改性,以期通过硫酸的氧

化作用在聚氨酯表面生成更多的羟基.

2.1 PU 的表面处理

为了使PU表面生成活泼羟基,Zhang^[22]等采用过硫酸钾对PU表面进行处理,并证实有大量羟基在PU表面产生.Bamford^[23]认为过硫酸根对于材料表面的羟基化作用来自于它能够分解产生硫酸根自由基,进而反应生成的羟基自由基可以把C—H氧化成C—OH.即使没有羟基自由基的参与,C—H也能生成碳自由基进而发生羟基化反应.本文也曾尝试采用过硫酸钾对PU膜进行表面处理,但效果不佳.主要表现在表面亲水性没有显著改善,硅烷偶联剂在表面不能大量接枝且不能均匀覆盖.出现这种结果的原因可能与聚碳酸酯型聚氨酯的特性有关.为此,本文尝试用浓硫酸处理PU薄膜,以实现PU表面羟基化的目的.

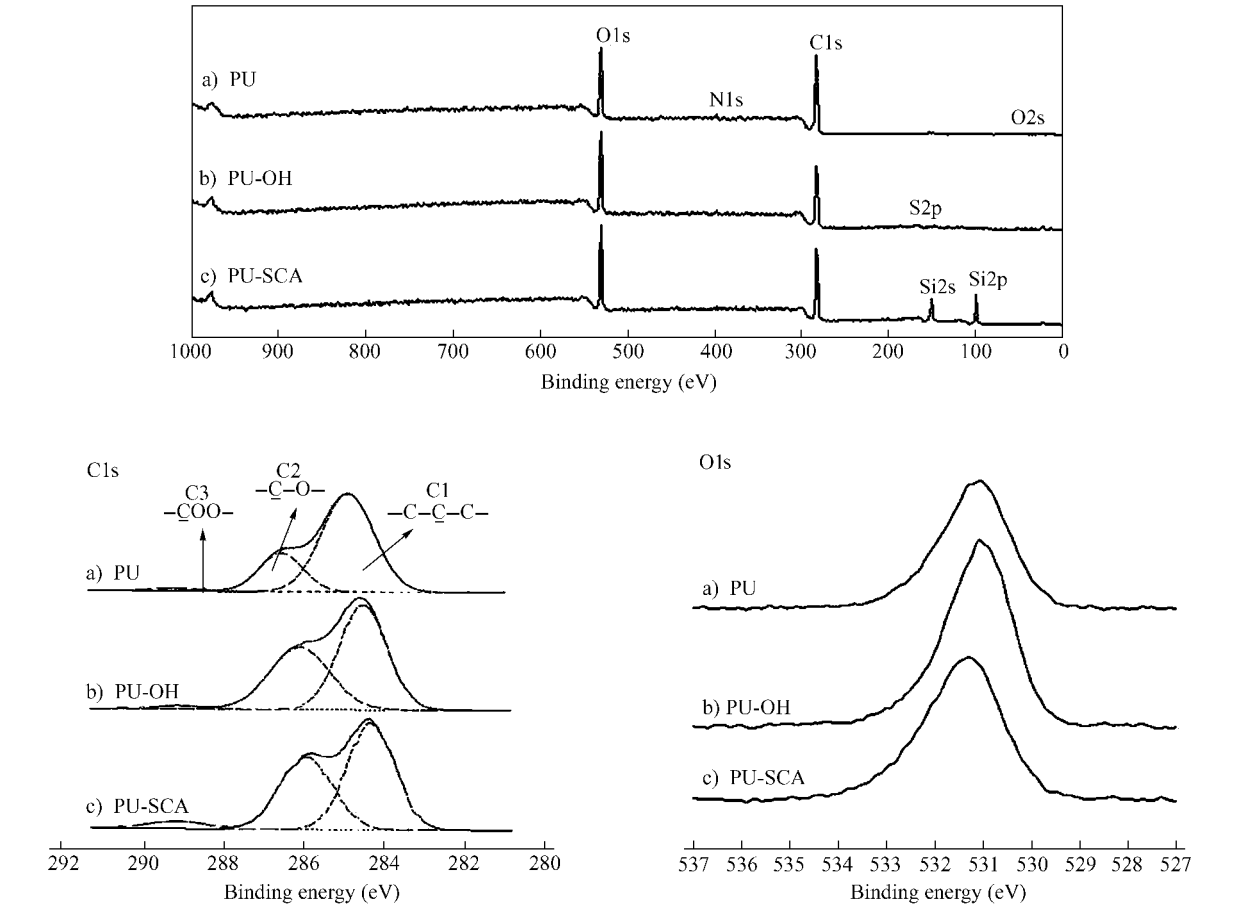


Fig. 3 XPS spectra of blank and surface-modified PU films

硫酸处理前后PU膜(分别标记为PU和PU-OH)表面经XPS检测,结果表明,经过浓硫酸处理,PU膜表面O元素含量明显提高,从处理前的

24.68%(摩尔分数,下同)上升到处理后的30.36%.氧/碳元素比也从0.34提高到0.44.详细的XPS谱图如图3谱线(a)和(b)所示.在XPS

谱图上, C1s 分裂成 3 个峰, 其中 284.5、286.2 和 288.9 eV 的峰分别对应—C—C—C—、—C—O—和—COO—基团. 对 C1s 谱图进行分峰处理并对比 PU 和 PU-OH 的 C1s 谱图, 可以看出, 与原始 PU 膜相比, PU-OH 在 286.2 eV 处的峰面积明显增加, 从处理前的 25.89% 上升到处理后的 41.86%, 288.9 eV 处的峰面积略有增加, 从处理前的 2.14% 上升到处理后的 2.35%. 与此相对应, 531.2 eV 处的 O1s 谱图中 PU-OH 也呈现出比较强的信号. 所有 XPS 结果表明, 通过硫酸处理, PU 表面产生了大量的羟基, 为进一步接枝 SCA 提供了条件.

2.2 偶联剂在 PU 表面的接枝反应

PU、PU-OH 以及表面接枝 SCA 后的 PU (标

记为 PU-SCA) 表面全反射红外光谱图分别如图 4 中 (a)、(b) 和 (c) 3 条谱线所示. 谱图中 3327 和 1595 cm^{-1} 分别为—NH 的伸缩振动和 δ 吸收峰; 1720 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯的 C=O 特征峰, 1232 cm^{-1} 为 N—CO—O 的非对称伸缩振动峰. 2852 ~ 2982 cm^{-1} 附近为甲基和亚甲基的伸缩振动峰, 1373 cm^{-1} 附近为甲基的变形振动峰, 1450 ~ 1481 cm^{-1} 附近为亚甲基变形振动峰. 接枝硅烷偶联剂的 PU 表面在 1016 cm^{-1} 处出现 Si—O 键的特征伸缩振动峰, 同时, 图中也没有出现—NCO 基的特征峰, 表明硅烷偶联剂与 PU 确实发生了化学连接, 加入的 SCA 接枝到聚氨酯膜表面. 3327、1595 和 1720 cm^{-1} 处的吸收峰的明显减弱, 是偶联剂反应后覆盖在聚氨酯表面的结果.

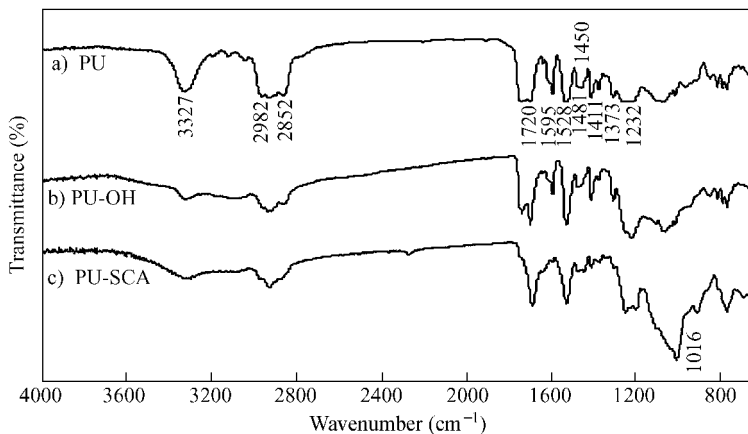


Fig. 4 ATR-FTIR spectra of (a) blank PU, (b) PU-OH and (c) PU-SCA

对原始 PU, PH-OH 和 PU-SCA 膜进行水接触角、吸水率测试, 结果表明, 原始 PU 表面水接触角在 85° 左右, 吸水率接近于零. PH-OH 膜的表面接触角在 75° 左右, 吸水率约为 12%. 而 PU-SCA 膜的表面水接触角降低到 50° 左右, 吸水率显著提高到 17% 左右. 这一方面说明, 酸处理对 PU 表面的亲水性有明显提高, 另一方面也表明硅烷偶联剂 SCA 已经有效地接枝到了 PU 表面. 这是由于 SCA 上的硅乙氧基是亲水基团, 硅乙氧基的大量引入导致表面水接触角降低和吸水率升高.

用扫描电镜 (SEM) 对原始 PU, PH-OH 和 PU-SCA 膜表面形貌进行分析, 如图 5 所示. 由图中可以看出, 原始 PU 表面最为平坦, 经过酸处理后表面有一定的起伏结构. 这是由于酸处理使表面部分分子链断裂或氧化所致. 而接枝 SCA 后表面由于 SCA 的覆盖变得粗糙, 或者由于部分硅乙氧基

水解交联所致.

为了进一步证明 PU 表面处理的必要性, 用 X-射线能谱 (EDS) 测试未经硫酸处理和经过硫酸处理后 PU 表面接枝 SCA 的差异. 表 1 列出了 PU、PU-OH、表面处理 PU-SCA 和未表面处理 PU-SCA 表面 C、O、Si 各元素的含量变化. 对比 SCA 在经硫酸处理和未经处理的 PU 表面接枝的结果可以发现, 如果不对 PU 表面进行硫酸处理, 直接用原始 PU 膜与 SCA 反应, 测得的硅元素的表面含量较低, 摩尔分数仅为 1.39%, Si/C 摩尔比仅为 0.019. 而经过表面处理, 接枝 SCA 后表面硅元素大量增加, 摩尔分数为 5.90%, Si/C 摩尔比为 0.093. 而且 SEM 面扫描结果也证明, 经表面处理后 SCA 在表面分布均匀. 证明了对 PU 表面进行表面处理的必要性.

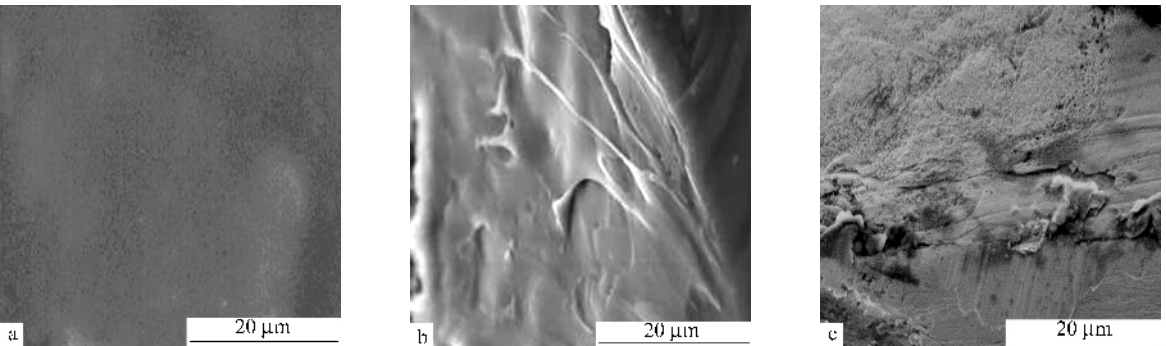


Fig. 5 SEM photographs of morphological structure of PU films
a) Blank PU; b) PU-OH; c) PU-SCA

Table 1 EDS elemental surface composition of blank and surface-modified PU films

Sample	C (%)		O (%)		Si (%)		O/C		Si/C	
	wt	mol	wt	mol	wt	mol	wt	mol	wt	mol
PU	81.21	85.20	18.79	14.80	—	—	0.23	0.17	—	—
PU-OH	70.27	77.23	25.45	21.01	—	—	0.36	0.27	—	—
PU-SCA ^a	65.99	72.86	31.07	25.75	2.94	1.39	0.47	0.35	0.044	0.019
PU-SCA ^b	51.70	63.47	29.40	27.10	11.23	5.90	0.57	0.43	0.22	0.093

^aUntreated with sulfuric acid; ^bTreated with sulfuric acid

利用 XPS 对 PU-SCA 膜表面元素的组成进行进一步的分析,结果如图 3 谱线(c)所示.可以发现采用 XPS 测试的各种 PU 膜表面元素的化学组成与 EDS 结果基本一致.表面接枝 SCA 后的 PU 膜表面 Si 元素的摩尔分数由 0 变为 4.37%,这表明 SCA 接枝到了 PU 表面.分峰处理后 C1s 谱图显示,PU-SCA 的 286.2 eV 处的峰强度(38.42%)要高于 PU(25.89%),但低于 PU-OH(41.86%),这是由于 SCA 接枝到 PU 表面后,对 PU-OH 表面覆盖,导致 C—O 强度低于 PU-OH;新形成的—NHCOO—结构对 288.9 eV 处的峰信号起到了增强效应,强度为 4.15%,明显高于 PU(2.14%)和 PU-OH(2.35%).分析 531.2 eV 处的 O1s 谱图,发现 PU-OH 出现比较强的信号,而 PU-SCA 的峰较宽,这是由于接枝的 SCA 中含有各种含氧基团(N—COO, N—COO, Si—OCH₃)及硫酸处理后 PU 表面生成的少量—SO₃ 所致.同时,100.3 eV 处的 Si2p 谱图也进一步证实了 PU 表面已接枝上 SCA.上述进一步证明,硫酸的表面处理确实增加了 PU 膜表面的羟基含量,进而使 SCA 能够有效的接枝到 PU 表面.

需要指出的是,在 SCA 与 PU 进行接枝反应过程中,除了与表面生成的羟基反应外,也可以与氨酯键上的氢反应.但是 XPS 结果显示经硫酸处理后 PU 表面 N 元素含量较低,因此本文不对

SCA 与—NH—的反应进行讨论.但是该反应(如图 1 所示)是确实存在的.

为了研究酸处理及表面接枝反应对 PU 薄膜力学性能的影响,本文对得到的各个薄膜进行力学测试.表 2 给出了原始 PU,PU-OH 和 PH-SCA 膜的力学性能.从表中可以看出,经过酸处理的 PU 最大拉伸强度有所下降,但断裂伸长率较原始 PU 有所增加.这是由于在酸氧化过程中 PU 表面轻微氧化降解所致.而接枝反应对 PU 力学性能几乎没有影响.

Table 2 Tensile properties of blank and surface-modified PU films

Sample	Maxium tensile strength	Elongation at break
	(MPa)	(%)
PU	18.18 ± 0.62	340 ± 20
PU-OH	16.28 ± 1.18	380 ± 30
PU-SCA	16.54 ± 0.79	380 ± 30

2.3 聚氨酯与硅橡胶的界面粘接性

通过在 PU-SCA 表面旋涂硅橡胶预聚体然后固化的方法制备出表面覆盖硅橡胶薄膜的聚氨酯材料.二者的界面粘接性能通过剪切后用 SEM 观察界面剥离情况来表征.需要说明的是,通常的剥离强度测试方法不能用来测试本文的 PU/SR 界面粘接性.这主要是因为二者都是薄膜,而且 SR 的表面难以粘接牢固.图 6 分别给出了原始 PU/SR,PU-OH/SR 和 PU-SCA/SR 界面的剥离情况.

原始 PU 与硅橡胶粘接界面出现了明显的分离, 粘接强度非常低, 基本处于完全剥离状态; PU-OH 与硅橡胶粘接的界面出现了比较明显的台阶, 显然是由于硅橡胶受剪切断裂剥离所致. 但是与原始 PU/SR 相比, 界面处没有出现明显的裂纹, 说明酸处理后的表面与硅橡胶具有一定的粘接性. 这可能是因为酸处理产生的表面活泼羟基可以参

与硅橡胶的固化反应所致. 而 PU-SCA/SR 呈现出最好的界面粘接性, 二者界面处就没有明显的裂纹, 也没有突变的形貌(如断裂等), 而是在界面处形成了一个过渡层. 这说明硅橡胶与接枝后聚氨酯表面通过化学键联接, 改善了二者的粘接性能.

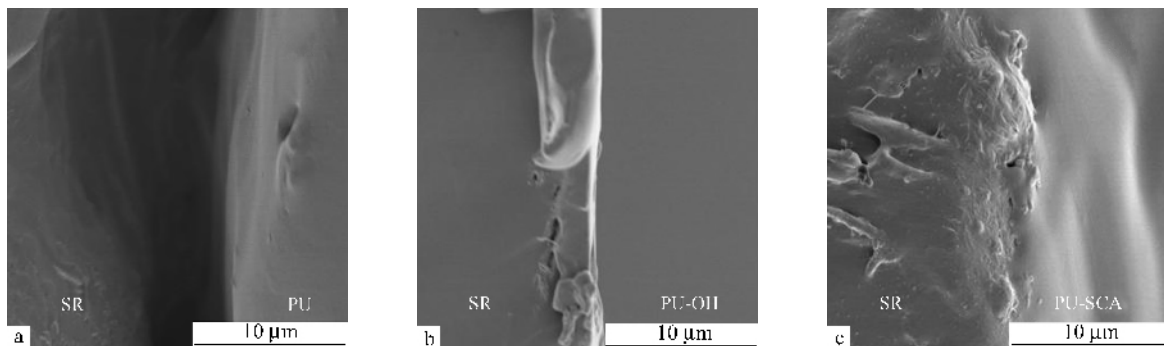


Fig. 6 SEM photographs of interface morphological structure of PU and SR
a) Blank PU/SR; b) PU-OH/SR; c) PU-SCA/SR

为了进一步研究 PU-SCA/SR 界面粘接的耐疲劳性, 利用动态力学分析仪对其进行振动疲劳测试. 以 5 Hz 频率振动 10000 次后考察样品界面的剥离情况, PU/SR, PU-OH/SR 和 PU-SCA/SR 断面的 SEM 形貌图片如图 7 所示. 结果发现, 经过多次振动, 硅橡胶与聚氨酯粘接的界面没有发

生非常明显的变化. 相对于振动前, PU/SR 和 PU-OH/SR 表面出现了轻微的剥离, 但 PU-SCA/SR 界面没有出现裂纹, 呈现出较平坦的形貌, 表面接枝的聚氨酯与硅橡胶仍然保持了较好的粘接效果.

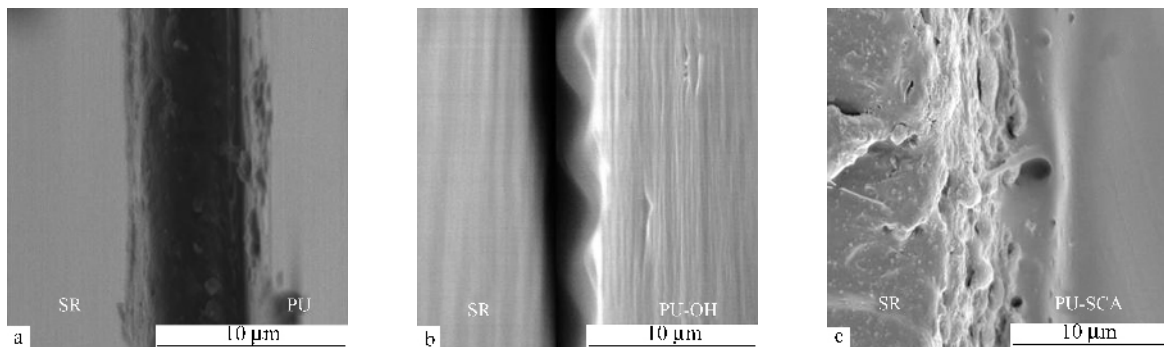


Fig. 7 SEM photographs of interface morphological structure of PU and SR
a) PU/SR; b) PU-OH/SR; c) PU-SCA/SR after fatigue testing

3 结论

聚氨酯经过浓硫酸适当的处理可以提高其表面亲水性, 并大大增强与端异氰酸酯基硅烷偶联剂的接枝反应效果. 由于界面硅烷偶联剂的作用,

使得聚氨酯与硅橡胶的粘接性大大增强. 硅烷偶联剂一方面与聚氨酯表面反应, 另一方面参与到硅橡胶的缩聚反应中, 因此可以有效的提高聚氨酯与硅橡胶的界面粘接性.

REFERENCES

1 Doi K,Matsuda T. J Biomed Mater Res,1997,37:573 ~ 584

2 Meyer E P,Beer G M,Lang A,Manestar M,Krucker T,Meier S,Mihic-Probst D,Groscurth P. Clinical Anatomy,2007,20:448 ~ 454

3 Alferiev I,Stachelek S J,Lu Z B,Fu A L,Sellaro T L,Connolly J M,Bianco R W,Sacks M S,Levy R J. J Biomed Mater Res,2003,66:385 ~ 395

4 Chandran K B,Kim S H,Han G. J Biomechanics,1991,24:385 ~ 395

5 Han D K,Park K,Park K D,Ahn K D,Kim Y H. Artificial Organs,2006,30:955 ~ 968

6 Tsantrizos A,Ordway N R,Myint K,Martz E,Yuan H. SAS Journal,2008,2:28 ~ 39

7 Bao Q B,McCullen G M,Higham P A,Dumbleton J H,Yuan H. Biomaterials,1996,17:1157 ~ 1167

8 Hofmann A,Ritz U,Verrier S,Eglin D,Alini M,Fuchs S,Kirkpatrick C J,Rommens P M. Biomaterials,2008,29:4217 ~ 4226

9 Andrews K D,Hunt J A,Black R. Polym Int,2008,57:203 ~ 210

10 Jayabalan M,Pathinam K. Clinical Mater,1992,11:179 ~ 191

11 Bernacca G M,Mackay T G,Wilkinson R,Wheatley D J. J Biomed Mater Res,1997,34:371 ~ 379

12 Simmons A,Hyvarinen J,Odell R A,Martin D J,Gunatillake P A,Noble K R,Poole-Warren L A. Biomaterials,2004,25:4887 ~ 4900

13 Fan Q L,Fang J L,Chen Q M,Yu X H. J Appl Polym Sci,1999,74:2552 ~ 2558

14 Chuang F S,Tsen W C,Shu Y C. Polym Degrad Stab,2004,84:69 ~ 77

15 He Xiangdong(何向东),Jia Xudong(贾叙东),Ding Xia(丁霞),Xu Xuehai(余学海). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1996,(4): 304 ~ 309

16 Chen Lei(陈雷),Huang Chen(黄诚),Yu Xuehai(余学海),Yang Changzheng(杨昌正). Polymerica Sinica(高分子学报),1996,(4): 491 ~ 495

17 Dabagh M,Abdekhodaie M J,Khorasani M T. J Appl Polym Sci,2005,98:758 ~ 766

18 Kazemi-Shirazi H,Gruber H,Greber G. Angew Makromol Chem,1993,205:193 ~ 201

19 Udagama A. J Prosthet Dentistry,1987,58:351 ~ 354

20 Udagama A. J Prosthet Dentistry,1992,67:228 ~ 229

21 Wang C B,Cooper S L. Macromolecules,1983,16:775 ~ 786

22 Zhang J,Yuan J,Yuan Y L,Zang X P,Shen J,Lin S C. Biomaterials,2003,24:4223 ~ 4231

23 Bamford C H,Al-Lamee K G. Polymer,1996,37:4885 ~ 4889

IMPROVING ADHESION OF SILICONE RUBBER COATING TO
POLYURETHANE SURFACE

WANG Jing, JIANG Tianying, LIAN Yanqing, TUO Xinlin

(Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Surface modification of polyurethane(PU) by appropriate treatment and introducing silane coupling agent to PU surface was used to improve the adhesion of PU to silicone rubber (SR). FTIR and X-ray energy spectrometer were employed to investigate the surface treatment and graft reaction of silane coupling agent, while surface morphology and properties of materials were characterized by scanning electron microscopy and water contact angle. Different PU/SR interfaces after oscillation and shear were compared as well. The results indicated that the hydrophilicity of PU was improved after surface treatment, which generated more hydroxyl groups that could react with isocyanate-terminated silane coupling agent. When condensed room temperature vulcanized SR was poured onto PU surface, the silane coupling agent on PU surface could condense with it to improve the adhesion of PU and SR by connecting them with chemical bonds.

Keywords Polyurethane, Silicone rubber, Silane coupling agent, Adhesion