

α, ω -3-二(3-氨基丙基)-聚三氟丙基甲基硅氧烷及其改性 聚氨酯脲的合成与表征及体外氧化稳定性研究*

刘操^{1,2} 胡春圃^{1,2**}

(¹教育部超细材料重点实验室 ²华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237)

摘要 通过一步反应,直接合成了 α, ω -3-二(3-氨基丙基)-聚三氟丙基甲基硅氧烷,并进行了表征,然后将其与聚四氢呋喃二醇(PTMG)作为混合软段,合成了不同FPS含量改性的聚醚型聚氨酯脲(FSPUU).研究了FSPUU膜的表面性能和形态结构,实验结果显示FSPUU膜的表面呈现憎水性,与F元素富集于表面有关.将FSPUU膜浸没于 CoCl_2 -20% H_2O_2 溶液中进行了为期21天的加速氧化处理,并估算了PTMG软段的降解程度.与PDMS改性PUU(MSPUU)相比,FSPUU的氧化稳定性增强,与FSPUU在水和 H_2O_2 溶液中较低的溶胀率以及透水率有关.此外,FSPUU膜显示出较好的力学性能,其拉伸强度和断裂伸长率均高于MSPUU.

关键词 聚氨酯脲,弹性体,氧化稳定性,表面性能,微相分离,含氟硅氧烷

聚四氢呋喃醚(PTMG)型聚氨酯(PU)具有较好的生物相容性和优异的力学性能,常用作生物医学材料^[1],但在人体环境中应用时可能因巨噬细胞释放的自由基引起的氧化反应而产生降解^[2,3].聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有化学稳定性和生物相容性好的特点^[4],因此常用其对聚醚型PU进行改性,以提高PU的氧化稳定性.通常采用的改性方式是嵌段共聚反应,将PDMS取代部分聚醚二元醇,形成PU的混合软段.例如,Ward等^[5]研究了含有PDMS与PTMG混合软段(35/75,质量比)的PU,发现材料的氧化稳定性明显提高.然而,由于PDMS的极性较低,与PU硬段和聚醚软段的相容性都较差,常导致PU的力学性能下降^[6].在PU大分子链中引入极性聚硅氧烷,有助于提高链段间的相容性.例如,Li和Cooper等^[7]合成了具有不同含量腈乙基侧链的 α, ω -二氨基丙基-聚二甲基硅氧烷,并将其引入PTMG型PU大分子链,发现极性的腈乙基侧链促进了软-硬段间的微相混合,进而提高了材料的拉伸强度.本实验室的苏腾等^[8]通过工业生产的低分子量 α, ω -二羟基-聚三氟丙基甲基硅氧烷制备了聚酯型聚氨酯水分散液,发现成膜后材料的力学性能也有所提高.前文已报道^[9],我们合成了不同分子量的 α, ω -二(3-羟基丙基)-聚三氟丙基甲基硅氧烷,并将其引入PTMG型聚氨酯脲

(PUU)弹性体的软段中,发现其氧化稳定性优于PDMS二元醇改性PUU弹性体(经过21天氧化处理后的软段损失率仅为12%),并且显示出较好的力学性能.

为了简化聚三氟丙基甲基硅氧烷的合成反应步骤,本文合成了分子量为2900的 α, ω -二(3-氨基丙基)-聚三氟丙基甲基硅氧烷(FPS)并进行了表征,然后将其与PTMG一起作为混合软段,合成了含氟硅氧烷改性PTMG型PUU弹性体(FSPUU).研究了FSPUU膜的表面性能、形态结构、氧化稳定性和力学性能,发现其氧化稳定性与PDMS改性PUU相比也有明显的增强,而力学性能优于PDMS改性的PUU.

1 实验部分

1.1 主要原料

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)由Nippon Polyurethane生产,在60℃用滤纸过滤后立即使用.PTMG($M_n=2000$)由Du Pont提供,使用前于100℃真空脱水90 min.

α, ω -二氨基丙基-四甲基二硅氧烷(AT)由Wacker提供.1,3,5-三甲基-1,3,5-三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷(D_3F ,纯度大于99.5%),从Newera公司购买. α, ω -二氨基丙基-聚二甲基硅氧烷(X22-161B, $M_n=1800$),由Shin-Etsu提供.

其他试剂从上海医药集团化学试剂公司购买,不经处理直接使用.

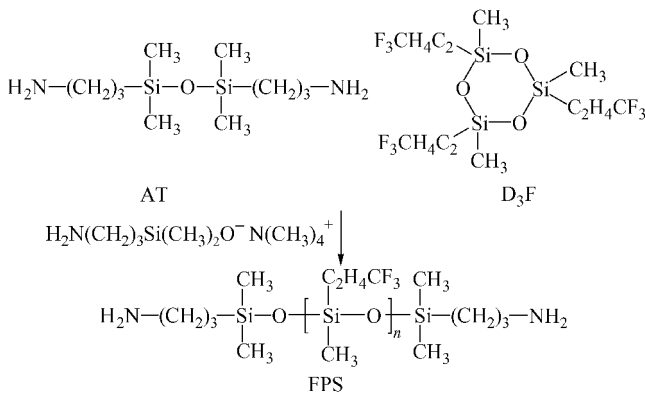
1.2 α,ω -二(3-氨基丙基)-聚三氟丙基甲基硅氧烷的合成

FPS 通过碱催化的负离子平衡共聚反应合成,其数均分子量(M_n)由 AT 与 D_3F 的摩尔比决定.

将 AT 和四甲基氢氧化铵(摩尔比 1:1.95)溶于甲苯中,加热回流至出水量达到理论值,然后蒸

出甲苯,得到碱性催化剂胺丙基二甲基(四甲基氢氧化铵)硅醇盐^[10].

将 31.5 g D_3F 、2.47 g AT 和 0.15 g 胺丙基二甲基(四甲基氢氧化铵)硅醇盐加入带磁力搅拌器、氮气保护装置和温度计的 100 mL 四口烧瓶中,加热到 90℃ 反应 18 h,然后升温到 140℃ 反应 1 h 以分解催化剂.将得到的产物用去离子水洗涤至 pH = 7,然后在 100℃ 和 1 kPa 条件下脱水 120 min,得到 FPS. 示意图 1 列出了 FPS 的合成过程.



Scheme 1 Synthesis of α,ω -bis(3-aminopropyl)-poly[(3,3,3-trifluoropropyl)methylsiloxane]

1.3 FSPUU 的合成

按表 1 中列出的配方,将 PTMG 和 MDI 加入装有氮气保护和机械搅拌装置的 100 mL 四口烧瓶中,升温到 70℃ 进行预聚反应.用二正丁胺返滴定法测定 NCO 含量达到理论值后,停止反应.冰水浴冷却后加入 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)形成 35 wt% 的预聚物溶液,然后在快速搅拌条件下,分两步进行扩链反应:先滴加 FPS(预先溶解于 DMAc 中),反应 10 min 后,再滴加乙二胺(EDA)进行反应.最后升温到 70℃ 继续搅拌 1 h,得到固含量为 15 wt% 的 PUU 溶液.为简便起见,FPS 改性的 PUU 以 FSPUUX 表示,其中 X 代表 FPS 的质量含量.

Table 1 Recipes of different PUU specimens^a

Sample	Type of SS	Molar ratio			Siloxane content (wt%)	HS content (wt%)
		MDI	EDA	SS		
CPUU	PTMG	2.1	1.05	1	0	22
MSPUU	PTMG/X22-161B	2.1	0.75	1.3	17	18
FSPUU7	PTMG /FPS	2.1	0.95	1.1	7	19
FSPUU15	PTMG /FPS	2.1	0.85	1.2	15	17
FSPUU24	PTMG /FPS	2.1	0.75	1.3	24	16

^aHS means hard segment; MDI + EDA; SS means soft segment.

作为对比样品,仅采用 PTMG 合成的 PUU 和选用 PTMG/X22-161B 混合软段合成的 PUU 按上

述方法制备,分别简称为 CPUU 和 MSPUU.

将 PUU 溶液浇铸在玻璃模具中,在 80℃ 烘箱中干燥 24 h,得到厚度约 200 μm 的膜,用于氧化稳定性、溶胀率和力学性能测试.

将 PUU 溶液浇铸在光洁离型纸上,用涂布棒刮布平整,然后在 60℃ 烘箱中干燥 24 h,得到厚度为 20 μm 的薄膜,用于透水率测试.

1.4 测试

FPS 的氨基值按照 ASTM D 2074 测定,并计算了数均分子量(M_n).试样的红外图谱在 Nicolet 5700 型红外光谱仪上测定,测定的样品在 KBr 盐片上以涂膜的方式制备;全反射红外光谱(ATR-FTIR)测试时,取样品成膜时的空气接触面进行,反射晶体为 ZnSe.样品的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱在 Bruker 500 型核磁共振仪上测定,选用 CDCl_3 作为溶剂,四甲基硅烷(TMS)作为内标.接触角测试在 JCJ-2000 型接触角测定仪上进行,测试环境温度 23℃.试样的光电子能谱(XPS)分析在 Kratos XSAM800 光电子谱仪上进行,40 eV 穿透电压, $\text{MgK}\alpha\text{X}$ 射线,入射角为 45°.试样的扫描电镜(SEM)观察在 JSM-6360 型扫描电子显微镜上进行,样品表面预先进行喷金处理.试样的示差扫描量热分析(DSC)在 TA2910 型热分析仪上进行,

氮气保护,升温速率 10 K/min. 力学性能测试在 SANS 公司的材料万能试验机上进行,试样按照 GB1040-79 制备,每个试样测试 3 次取平均值得到应力应变数据.

将试样浸没在 0.1 mol/L CoCl₂-20% H₂O₂ 的氧化溶液中,覆盖玻璃棉以防止试样浮起. 在 37℃ 恒温条件下持续测试 21 天,每 3 天更换一次氧化溶液,以测定氧化稳定性^[11].

将试样分别浸泡在 37℃ 的去离子水和 20% 的 H₂O₂ 溶液中,覆盖玻璃棉以防止试样浮起,按下式计算溶胀率(S_r):

$$S_r = (W_s - W_d) / W_d \times 100\%$$

(1)

式中, W_d 和 W_s 分别是溶胀前后试样的质量.

将试样固定在透湿杯上,然后放在恒温恒湿箱中(23℃/50%相对湿度),按照 ASTM E96-BW 进行测试. 记录每小时的质量变化数据,按下式计算透水速率(WTR):

$$WTR = G / tA$$

(2)

式中, G 代表质量变化(g), t 是质量变化所经历的时间(h), A 表示试样膜的有效面积(mm²).

2 结果和讨论

2.1 FPS 的合成与表征

前文已报道^[9],合成 α,ω-二(3-羟丙基)-聚三氟丙基甲基硅氧烷的反应步骤较为复杂. 首先由 D₃F 与 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷在酸催化下进行平衡聚合反应在分子链末端引入 Si—H 官能团,然后与烯丙基三甲基硅醚进行硅氢加成反应,再水解,得到末端基为羟丙基的聚三氟丙基甲基硅氧烷. 示意图 1 表明, FPS 可在催化剂存在下,直接通过 AT 与 D₃F 的反应合成,简化了反应步骤. 图 1 列出 FPS 的¹H-NMR 图谱,其中各特征峰

的化学位移归属如下: δ = 2.6 (t, H₂N—CH₂—CH₂CH₂Si), 1.95 (m, SiCH₂—CH₂—CF₃), 1.6 (t, H₂N—CH₂CH₂CH₂Si), 1.4 (m, H₂NCH₂—CH₂Si), 0.7 (m, Si—CH₂—CH₂CF₃), 0.5 (t, H₂NCH₂CH₂—CH₂—Si), 0 ~ 0.1 (m, Si—CH₃). 进一步根据¹H-NMR 图谱计算得到的 M_n , 与通过端基滴定法测定的 M_n 接近, 如表 2 所示. 以上实验结果表明, 已合成了 α,ω-二(3-氨基丙基)-聚三氟丙基甲基硅氧烷.

Table 2 Yield and molecular weight of FPS

Sample	Yield (%)	M_n	
		From end group titration	From ¹ H-NMR
FPS	89	2990	2890

2.2 表面性能

表 3 列出了不同 PUU 膜的表面性能, 其中表面能是通过测量两种已知表面张力的标准液体(水和乙二醇)在膜表面的平衡接触角, 再通过公式(3)~(5)计算得到的^[12]:

$$(1 + \cos\theta_1)\gamma_1 = 4\left(\frac{\gamma_1^d\gamma_s^d}{\gamma_1^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_1^p\gamma_s^p}{\gamma_1^p + \gamma_s^p}\right)$$

(3)

$$(1 + \cos\theta_2)\gamma_2 = 4\left(\frac{\gamma_2^d\gamma_s^d}{\gamma_2^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_2^p\gamma_s^p}{\gamma_2^p + \gamma_s^p}\right)$$

(4)

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

(5)

式中, θ_1 和 θ_2 分别为水和乙二醇在 PUU 膜表面的接触角; γ_s 、 γ_s^d 和 γ_s^p 分别是 PUU 膜的表面能及其极性分量和色散分量; γ_1 、 γ_1^d 和 γ_1^p 分别是水的表面能及其极性分量和色散分量($\gamma_1^d = 21.8$ mN/m, $\gamma_1^p = 51.0$ mN/m); γ_2 、 γ_2^d 和 γ_2^p 分别是乙二醇的表面能及其极性分量和色散分量($\gamma_2^d = 29.3$ mN/m, $\gamma_2^p = 19.0$ mN/m).

Table 3 Surface properties of different PUU films

Sample	Contact angle(°)		γ_s^d (mN/m)	γ_s^p (mN/m)	γ_s (mN/m)
	Water	Ethylene glycol			
CPUU	76	64	8.8	24.0	32.8
MSPUU	105	80	16.6	4.4	21.0
MSPUU7	96	79	9.0	12.3	21.3
FSPUU15	105	82	14.2	5.2	19.4
FSPUU24	106	84	13.0	5.4	18.4

表 3 中数据显示 CPUU 的表面亲水性较强, 而 MSPUU 膜表面表现出很好的疏水性. 不同 FSPUU 膜表面均呈现出疏水性, 并且水在材料表面的接触角随着 FPS 含量的增加而提高. 表 3 中的数据还表明, 随着 FPS 含量的增加, FSPUU 表

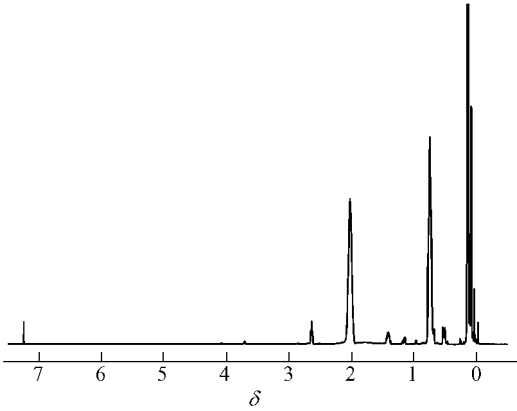


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of FPS

面能(γ_s)的降低是因为 γ_s^p 降低所引起的. 已知, 材料的表面性能与表面的化学组成和形态有关, 为此测定了不同 PUU 的 ATR-FTIR 图谱, 列于图 2. 采用 1595 cm^{-1} 处的苯环振动吸收峰作为内标峰, 将硅氧烷(Si-O-Si , 1020 cm^{-1})的吸收峰强度分别与之进行比较, 可以对表面和本体的 Si-O-Si 浓度进行相对定量, 结果列于表 4. 由表 4 可见, 所有 FSPUU 表面 Si-O-Si 的含量均高于本体, 但随着 FPS 含量的提高 FSPUU 膜表面与本体间 Si-O-Si 相对含量的差别减小, 而 MSPUU 膜表面和本体的 Si-O-Si 含量差异较大, 与 FPS/硬段之间的相互作用有关^[8,13].

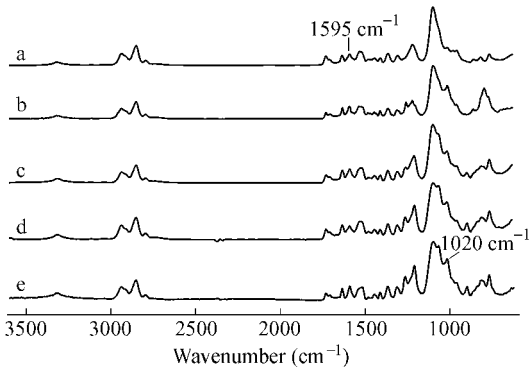


Fig. 2 ATR-FTIR spectra of different PUU films
a) CPUU; b) MSPUU; c) FSPUU7; d) FSPUU15; e) FSPUU24

Table 4 Relative siloxane contents of different PUU films

Sample	Siloxane content	
	Surface	Bulk
MSPUU	2.68	1.02
FSPUU7	2.32	1.53
FSPUU15	2.72	1.77
FSPUU24	2.81	2.12

进一步对 CPUU 和不同改性 PUU 膜表面进行了 XPS 分析. 图 3 列出了 CPUU, FSPUU24 和 MSPUU 的 C_{1s} 图谱, 采用高斯拟合方法对其进行分峰可以确定膜表面的链段类型 (如图 3 中虚线所示). 在所有 C_{1s} 图谱中, 284.7 eV 处的峰是 CH_x ($x=2\sim3$) 所产生的, 286.2 eV 处的峰是聚醚软段中 C-O 所产生的. 在 FSPUU22 的 C_{1s} 图谱中, 293.0 eV 处的峰是 CF_3 所产生的, 表明 FPS 链段存在于膜表面. 由 C_{1s} 、 Si_{2p} 、 N_{1s} 和 O_{1s} 的峰面积积分得到的元素组成列于表 5. 表 5 中数据显示, 不同 FSPUU 膜表面 Si 元素含量均低于 MSPUU, 但随着 FPS 含量的提高, FSPUU 膜表面 F 元素含量

显著提高, 其中 FSPUU15 和 FSPUU24 表面 F 元素含量接近. 由于本工作所选用的 X22-161B 与 FPS 具有相近的链段长度, 因此可以根据表面 Si 元素含量确定硅氧烷链段在材料表面的富集程度. 与 MSPUU 相比, 虽然 FSPUU 膜表面硅氧烷含量较低, 但 F 元素的富集有效地提高了材料表面的憎水性.

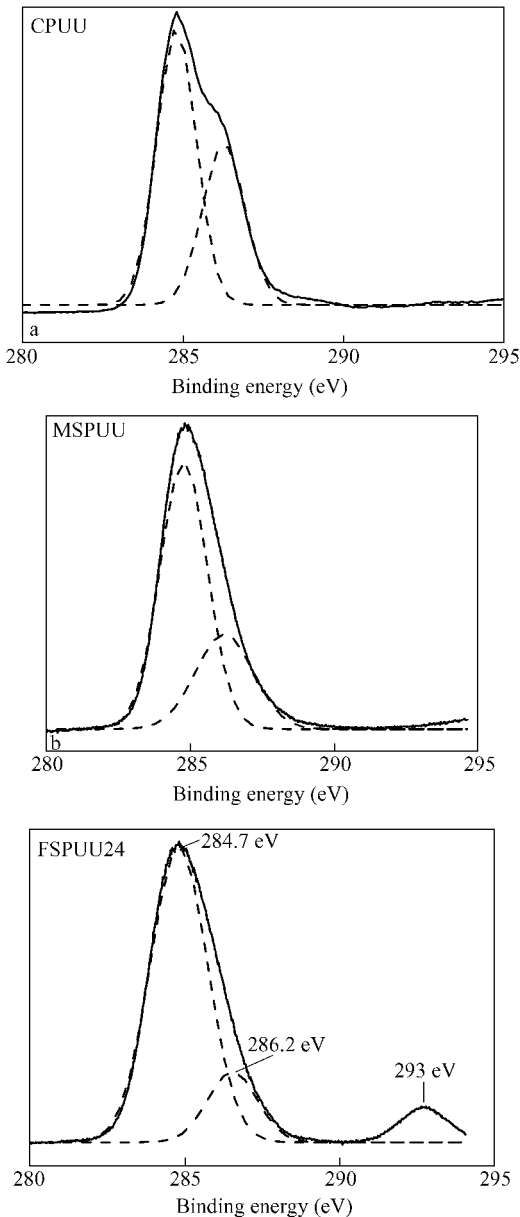


Fig. 3 C_{1s} spectra of different PUU films

Table 5 XPS results of different PUU specimens

Sample	Atomic composition (%)				
	Si	C	O	N	F
CPUU	0	72.6	25.6	1.8	0
MSPUU	23	51.5	25.5	0	0
FSPUU7	3.2	58.9	31.4	0	6.5
FSPUU15	7.1	56.5	20.2	0	16.2
FSPUU24	9.5	52.1	20.2	0	18.2

2.3 形态与结构

已知,硬段-硬段和硬段-软段之间的氢键作用,对 PUU 膜的性能具有重要影响,而红外光谱是研究聚氨酯氢键行为的有效手段.为此测定了 CPUU 和不同改性 PUU 在羰基吸收区域(1620 ~ 1750 cm⁻¹)的 FTIR 图谱,列于图 4.

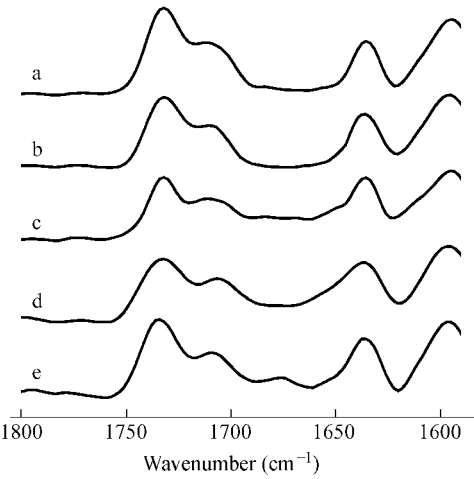


Fig. 4 Carbonyl adsorption region of different PUUs
a) CPUU; b) MSPUU; c) FSPUU7; d) FSPUU15;
e) FSPUU24

从图 4 中可以看到,无论在氨酯羰基还是脲羰基吸收区域,所有 PUU 试样都出现了多重吸收峰,可以通过分峰进行解析^[14],峰的归属如表 6 所示.脲羰基氢键化程度($X_{b,UA}$)、脲羰基有序氢键化程度($X_{o,UA}$)、脲羰基无序氢键化程度($X_{d,UA}$)和氨酯羰基氢键化程度($X_{b,UT}$)通过公式(6)、(7)、(8)和(9)分别计算得到,结果列于表 7.

Table 6 Assignment of adsorption bands in carbonyl region of the FTIR spectra for PUUs

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
1630 ~ 1645	Ordered hydrogen bonding of urea carbonyl
1650 ~ 1680	Disordered hydrogen bonding of urea carbonyl
1680 ~ 1695	Free urea carbonyl
1695 ~ 1725	Hydrogen bonded urethane carbonyl
1725 ~ 1740	Free urethane carbonyl

$$X_{b,UA} = \frac{\sum \text{Area}(\text{bonded})}{\text{Area}(1690 \text{ cm}^{-1}) + \sum \text{Area}(\text{bonded})} \tag{6}$$

$$X_{o,UA} = \frac{\sum \text{Area}(1635 \text{ cm}^{-1})}{\text{Area}(1690 \text{ cm}^{-1}) + \sum \text{Area}(\text{bonded})} \tag{7}$$

$$X_{d,UA} = \frac{\sum \text{Area}(1650 \sim 1680 \text{ cm}^{-1})}{\text{Area}(1690 \text{ cm}^{-1}) + \sum \text{Area}(\text{bonded})} \tag{8}$$

$$X_{b,UT} = \frac{\sum \text{Area}(\text{bonded})}{\text{Area}(1732 \text{ cm}^{-1}) + \sum \text{Area}(\text{bonded})} \tag{9}$$

表 7 表明,不同 PUU 中氨酯羰基的氢键化程度相差不大,而脲羰基存在较大差异,因此主要考察了脲羰基的氢键行为. CPUU 和 MSPUU 中脲羰基完全以有序化氢键形式存在,显示出较好的硬段有序性和微相分离. FPS 引入 PUU 软段后,产生了无序氢键化脲羰基,并且随着 FPS 含量的增加,脲羰基氢键有序化程度降低,这可能与 FPS 中 CF₃ 基团与脲基中的 NH 之间形成氢键有关^[8,9]. 由于 FPS 中的 CF₃ 基团与脲羰基间形成氢键,阻碍了脲羰基之间氢键的形成,因此破坏了脲基硬段的有序结构.与前文中分子量为 2900 的 α,ω-二(3-羟基丙基)-聚三氟丙基甲基硅氧烷改性的 PUU 相比^[9],本文中所有 FSPUU 的 $X_{d,UA}$ 数值均较高,显示出更高的微相混合程度.

Table 7 Least-squares-curve-fitting FTIR spectra in the carbonyl region for different PUU specimens

Sample	Peak area (%)			$X_{o,UA}$ (%)	$X_{d,UA}$ (%)	$X_{b,UA}$ (%)	$X_{b,UT}$ (%)
	1635 (cm ⁻¹)	1650 ~ 1680 (cm ⁻¹)	1680 ~ 1695 (cm ⁻¹)				
CPUU	100	0	0	100	0	100	41
MSPUU	100	0	0	100	0	100	42
FSPUU7	79	21	0	78	22	100	43
FSPUU15	67	33	0	67	33	100	41
FSPUU24	62	32	6	62	32	94	39

图 5 和图 6 分别列出了 PTMG, FPS 以及不同 PUU 的 DSC 扫描曲线,其扫描结果列于表 8. 表 8 中 PTMG 软段的结晶度(X_c)通过公式(10)计算:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,PTMG} \times W_{s,PTMG}} \tag{10}$$

式中, $W_{s,PTMG}$ 为不同 PUU 中 PTMG 软段所占的质量分数, $\Delta H_{m,PTMG}$ 是 M_n 为 2000、结晶度为 100% 的 PTMG 的结晶熔融焓(201 J/g)^[15].

表 8 显示,与 MSPUU 相比,不同 FSPUU 的玻璃化转变温度(T_g)区别不大,但 PTMG 软段的结晶熔融温度(T_m)均向低温方向位移.同时,几种 FSPUU 中 PTMG 软段的结晶度均低于 MSPUU 和

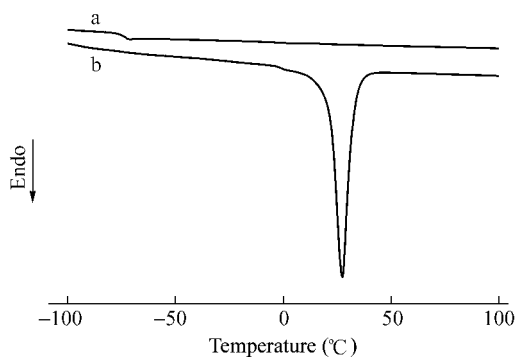


Fig. 5 DSC scan curves of PTMG (a) and FPS (b)

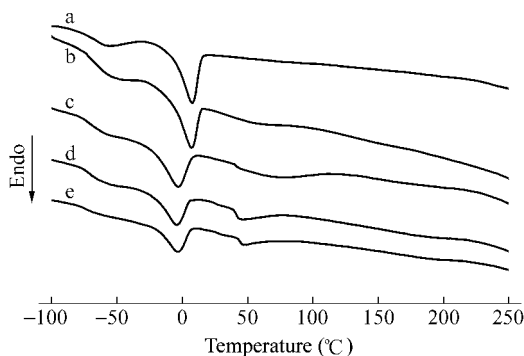


Fig. 6 DSC scan curves of different PUUs

a) CPUU; b) MSPUU; c) FSPUU7; d) FSPUU15;
e) FSPUU24

CPUU, 并且 X_c 数值的随着 FPS 引入量的增加而下降, 说明 FPS 引入 PUU 大分子链后对共聚的 PTMG 软段也产生了一定影响. DSC 分析结果与上述对 FTIR 图谱的分析结果一致, 进一步说明 FPS 引入 PUU 大分子链后, 影响了 PUU 的氢键行为和微观分相形态.

Table 8 DSC scan results

Sample	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PTMG		27	129.11	64
FPS	-75			
CPUU	-67	6	19.24	12.1
MSPUU	-68	5	12.57	10.1
FSPUU7	-72	-5	8.75	6.3
FSPUU15	-69	-6	7.28	5.7
FSPUU24	-70	-6	6.29	5.5

2.4 氧化稳定性

图 7 列出了 CPUU, MSPUU 和 FSPUU24 经过加速氧化试验后的 SEM 照片. 所有样品膜的表面在试验前都平整而没有缺陷, 但经过加速氧化处理后, 对照样品的 CPUU 和 MSPUU 的表面上均出现了严重的开裂, 而 FSPUU24 表面裂纹较少.

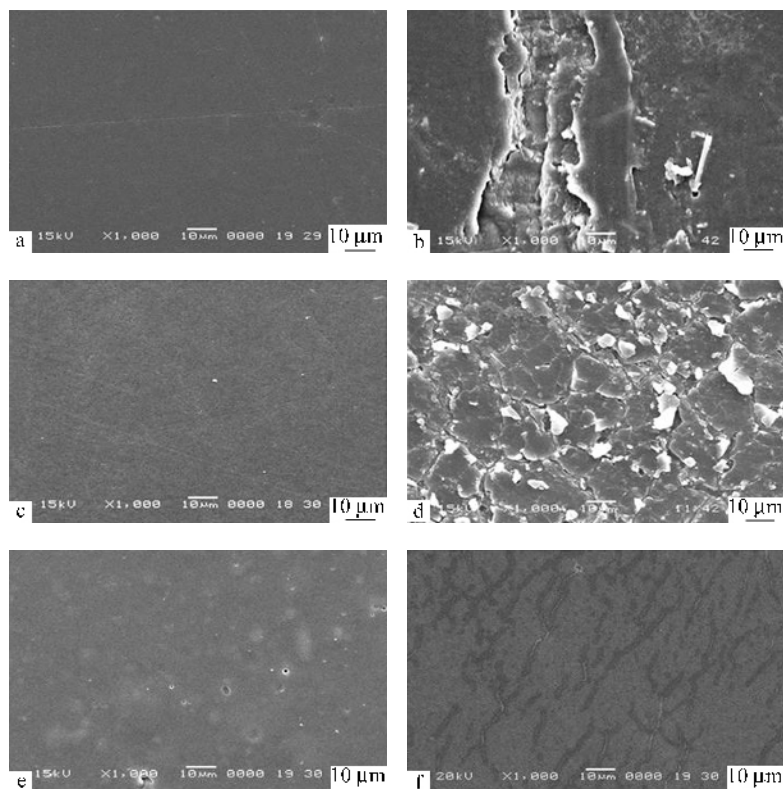


Fig. 7 SEM photographs of different PUU films before (left column) and after (right column) oxidative treatment
a), b) CPUU; c), d) MSPUU; e), f) FSPUU24

已知 PUU 中聚醚软段易受到氧化性自由基的攻击而降解^[16],为了考察表面化学结构的变化,测定了不同 PUU 膜经过氧化处理后的 ATR-FTIR 图谱,如图 8 所示. 在所有图谱中,1170 cm^{-1} 处新出现的肩峰,是由于醚氧键中 α 亚甲基受到自由基攻击后断裂和枝化所引起的^[17]. 与此同时,1110 cm^{-1} 处 C—O—C 的振动吸收峰强度都有不同程度的降低,也说明 PTMG 软段在氧化过程中受到了破坏. 将加速氧化处理前后不同 PUU 膜的 ATR-FTIR 图谱中醚氧键(C—O—C, 1110 cm^{-1})吸收峰的强度进行比较,可以估算 PTMG 软段的损失率^[16,17],列于表 9. 表 9 显示,经过 21 天加速氧化实验后,对比试样 CPUU 和 MSPUU 的软段损失率分别达到 65% 和 40%,而不同 FSPUU 膜的软段损失率均低于 MSPUU,并且 FSPUU 中 PTMG 软段的损失率随着 FPS 含量的提高而降低,说明 FPS 引入 PUU 大分子链后增强了材料的氧化稳定性.

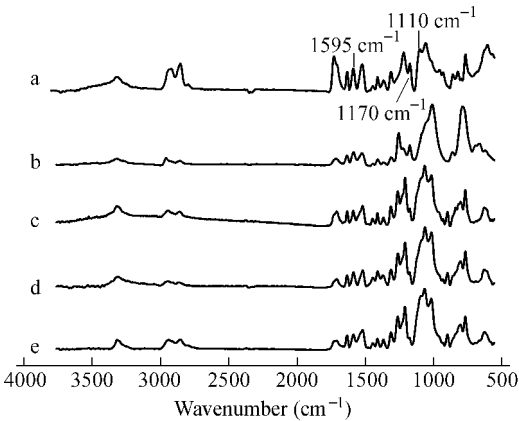


Fig. 8 ATR-FTIR spectra of different PUU films after oxidative treatment

a) CPUU; b) MSPUU; c) FSPUU7; d) FSPUU15;
e) FSPUU24

Table 9 Loss of soft segments in different PUU films after oxidative treatment

Sample	C—O—C content		Soft segment loss ratio (%)
	Untreated	After treatment	
CPUU	5.32	1.86	65
MSPUU	4.63	2.77	40
FSPUU7	4.37	2.97	32
FSPUU15	4.33	3.18	26
FSPUU24	4.21	3.59	15

Schubert^[18]等研究了 PTMG 型 PUU 的氧化降解机理,认为氧化性自由基在材料中的扩散速率对降解深度和降解速率有较大影响,而材料中

吸收的水和 H_2O_2 起到了传递氧化性自由基的作用. 为此,我们测定了 CPUU 和不同改性 PUU 膜在水和 20% H_2O_2 中的溶胀率,列于表 10. 表 10 中数据显示,与 CPUU 相比,MSPUU 的溶胀率没有明显下降,而不同 FSPUU 膜在 H_2O 和 20% H_2O_2 中的溶胀率均低于 CPUU 和 MSPUU,并且溶胀率随着 FPS 含量的增加而降低,说明 FPS 引入 PUU 大分子链后减少了材料对 H_2O 和 H_2O_2 分子的吸收. 进一步测定了不同 PUU 膜的透水速率,也列于表 10. 由表 10 中可见,不同 FSPUU 膜的透水速率也均低于 MSPUU,并且透水率的降低程度与 FPS 的引入量有关. 由此可见,FPS 引入 PUU 大分子链段后,有效地限制了 H_2O 在材料中的扩散. 表 9 中显示的降解程度与材料的透水率以及溶胀率数据相一致,说明 H_2O 在材料中渗透速率和溶胀率的降低可能是氧化稳定性增强的主要原因. 如前所述,FPS 影响了脲基硬段之间的氢键作用,促进了软-硬段之间的微相混合,可能增强了混合软段中 FPS 链段对聚醚链段的保护作用,因此使 FSPUU 膜显示出较好的耐氧化降解性能.

Table 10 Swelling ratio and water transmission rate of different PUU films

Sample	S_r (%)		WTR $\times 10^4$ ($\text{g}/(\text{mm}^2 \cdot \text{h})$)
	H_2O	20% H_2O_2	
CPUU	1.7	3.8	42.6
MSPUU	1.5	3.6	31.5
FSPUU7	1.5	2.7	26.8
FSPUU15	1.3	2.2	19.9
FSPUU24	1.3	2.1	17.6

2.5 力学性能

表 11 列出了不同 PUU 膜的力学性能. 表 11 表明,FSPUU7 和 FSPUU15 显示出较高的拉伸强度和断裂伸长率. 前已述及,在 FSPUU 中, CF_3 与脲基硬段之间存在氢键相互作用,增强了软-硬段之间的相容性,可能有助于提高力学性能^[7,8]. 随着 FPS 含量的提高,FSPUU24 膜的力学性能有所下降,但其拉伸强度高于 MSPUU.

Table 11 Mechanical properties of different PUU films

Sample	Tensile strength	Elongation at break
	(MPa)	(%)
CPUU	40.3 $\pm$ 1.3	640 $\pm$ 10
MSPUU	31.6 $\pm$ 1.6	420 $\pm$ 25
FSPUU7	38.5 $\pm$ 1.3	520 $\pm$ 15
FSPUU15	37.3 $\pm$ 1.2	480 $\pm$ 20
FSPUU24	33.8 $\pm$ 1.2	470 $\pm$ 20

3 结论

通过一步反应直接合成了分子量为 2900 的 α,ω -二(3-氨基丙基)-聚三氟丙基甲基硅氧烷并进行了表征,然后将其与 PTMG 作为混合软段,合成了不同含量 FPS 改性的 PUU. 所有 FSPUU 试样表面都呈现憎水性,并且憎水性随着引入 FPS 含量的提高而增强,与 F 元素在表面的富集有关.

加速氧化实验结果显示,FSPUU 膜的氧化稳定性随着 FPS 含量的提高而增强,并明显优于相应的 PDMS 改性 PUU 膜,可能与 FSPUU 膜在水和 20 % H_2O_2 中的溶胀率以及透水率的降低有关. FSPUU 膜的拉伸强度和力学性能随着 FPS 含量的提高而有所降低,但 FSPUU24 的拉伸强度高于 MSPUU.

REFERENCES

- 1 Lelah M D,Cooper S L. Polyurethanes in Medicine. Boca Raton: CRC Press,1986. 240 ~ 242
- 2 Szycher M. J Biomat Appl,1988,3:297 ~ 401
- 3 Zhao Q,Agger M,Fitzpatrick M,Anderson J,Hiltner A,Stokes K,Urbanski P. J Biomed Mater Res,1990,24:621 ~ 637
- 4 Stokes K,McVenes R. J Biomat Appl,1995,9:321 ~ 354
- 5 Ward R,Anderson J,Mcvenes R,Stokes K. J Biomed Mater Res,2006,77A:580 ~ 589
- 6 Martin D,Warren L,Gunatillake P,McCarthy S. Biomaterials,2000,21:1021 ~ 1029
- 7 Li C,Yu X,Speckhard T A,Cooper S L. J Polym Sci Part B: Polym Phys,1985,26:315 ~ 337
- 8 Su T,Hu C P. J Polym Sci Part A: Polym Chem,2007,45:5005 ~ 5016
- 9 Liu C,Hu C P. Polym Degrad Stab,2009,94:259 ~ 266
- 10 Hoffman J J,Leir C M. Polym Int,2007,24:131 ~ 138
- 11 Zhao Q,Casas-Bejar J,Urbanski P,Stokes K. J Biomed Mater Res,1995,29:467 ~ 475
- 12 Wu S H. Polymer Interface and Adhesion. New York: Marcel Dekker,1982. 178 ~ 180
- 13 Su T,Hu C P. J Polym Sci Part A: Polym Chem,2007,45:5005 ~ 5016
- 14 Wang G Y,Zhu M Q,Hu C P. J Polym Sci Part A: Polym Chem,2000,38:136 ~ 144
- 15 Wang C B,Cooper S L. Macromolecules,1983,16:715 ~ 786
- 16 Zhao Q,Topham N,Anderson J,Hiltner A,Lodoen G. J Biomed Mater Res,1991,25:177 ~ 183
- 17 Wiggins M J,MacEwan M,Anderson J M,Hiltner A. J Biomed Mater Res,2004,68A:668 ~ 683
- 18 Schubert M,Wiggins M,Hiltner A,Anderson J. J Biomed Mater Res,1997,34:519 ~ 530

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND *IN-VITRO* OXIDATIVE
STABILITY OF α,ω -BIS(3-AMINOPROPYL)-
POLY[(3,3,3-TRIFLUOROPROPYL)METHYLSILOXANE]
MODIFIED POLYURETHANEUREAS

LIU Cao^{1,2}, HU Chunpu^{1,2}

(¹ Key Laboratory for Ultrafine Materials, Ministry of Education;

² School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract In order to simplify the synthesis procedure, α,ω -bis(3-aminopropyl)-poly[(3,3,3-trifluoropropyl)methylsiloxane] (FPS) was directly synthesized from 1,3,5-trimethyl-1,3,5-tris(3',3',3'-trifluoropropyl)cyclotrisiloxane and 1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane *via* anionic ring-opening polymerization. The FPS modified polyurethaneureas (FSPUU) were further synthesized with poly(tetramethylene) glycol (PTMG)/FPS as mixed soft segments, and 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate/ethylene diamine as hard segments. Surface properties of the polyurethaneurea (PUU) specimens measured by contact angle measurements, attenuated total reflectance Fourier transform infra-red spectroscopy (ATR-FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) indicated that the surface hydrophobicity of the FSPUU films increased with increasing the content of FPS due to the enrichment of fluorine atoms at the surface region. Morphological studies through FTIR and DSC revealed that the incorporation of FPS segments into PUU macromolecular chains induced phase mixing. The oxidative stability of the FSPUU examined *in vitro* by immersing the films with 200 μm thickness in an oxidative solution (H_2O_2 - CoCl_2) showed that the degree of degradation for all FSPUU films was lower than that of PDMS modified PUU (MSPUU), and the oxidative stability for these FSPUU films was fairly enhanced with increasing the content of FPS, which could be attributed to the lowering of swelling ratio in H_2O and H_2O_2 as well as the permeation rate of H_2O in FSPUU films. Furthermore, the tensile strengths of all FSPUU films are higher than those of MSPUU films.

Keywords Polyurethaneurea, Elastomer, Oxidative stability, Surface property, Microphase separation, Fluorinated siloxanes