

·研究简报·

接触角法研究医用聚醚聚氨酯材料表面自由能与界面自由能*

李品一 王建祺

(北京理工大学化工系, 北京, 邮政编码: 100081)

沈 优 珍

(天津合成材料工业研究所, 天津, 邮政编码: 300220)

关键词 表面自由能、界面、接触角、聚醚聚氨酯

表面性质在医用材料与生物体的相互作用中起着至关重要的作用, 如血液相容性材料的表面对血细胞具有吸附、变形、凝血、溶血等作用。表面能和界面能是医用材料的重要研究内容之一, 材料的表面能及其极性与非极性分量在影响或控制材料与生物体的相互作用之面一直是医用材料的重要课题。Raier^[1]曾提出当材料的临界表面张力在20—30 erg/cm²时, 血液相容性好, 也有人认为, 血液与材料的界面自由能趋于零时, 才能抑制血液组分的吸附^[2]。自从1970年Kealble^[3]将表面能分解为极性与非极性分量之后, 人们开始把某些材料的表面能分量与血液相容性相关。

固/液/液或固/液/气接触角法是研究固体材料表面能的灵敏的分析技术, 特别是研究固液界面, 更有其使用价值。用于人工心脏或人工瓣膜的聚醚聚氨酯材料, 国外已有商品, 如Biomer, Pellethane等, 国内仍处于开发之中, 其表面自由能与水的界面自由能研究很少, 本文利用接触角法对多嵌段聚醚聚氨酯(SPEU)医用材料的表面性质进行分析。

实 验 方 法

接触角法测定固体材料的表面自由能的基本原理是立足于Young's方程

$$\nu_s = \nu_{SL} + \nu_L \cdot \cos\theta$$

本文使用Kealble法^[3]测定材料的表面自由能 ν_s , 如图1a, 选用六种参比液, 已

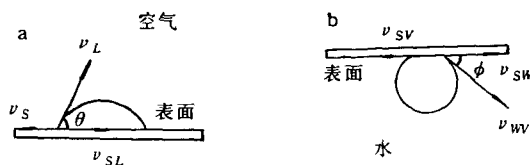


图1 接触角示意图

a. 固体表面接触角; b. 空气/正辛烷水下接触角。

* 1989年7月14日收到。

知数据见表 1; 用空气/正辛烷鼓泡法^[4]研究材料与水的界面自由能, 此法以空气或正辛烷为参比相, 测定气泡或液滴与材料表面在水中的接触角 ϕ 如图 1 b, 从而计算出材料与水的界面能 ν_{sw} 及表面能极性分量 ν_{sv}^p 和非极性分量 ν_{sv}^d .

表 1 参比液的表面自由能(20℃)

单位: (erg/cm²)

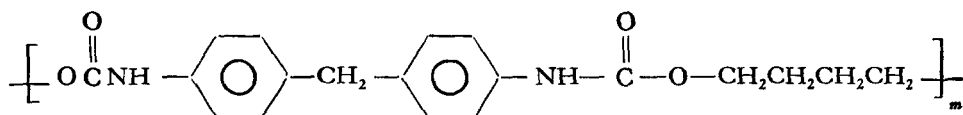
参比液	ν	ν^d	ν^p
水	72.8	21.8	51.0
甘油	63.4	37.0	26.4
甲酰胺	58.2	39.5	18.7
二碘甲烷	50.8	46.6	4.2
乙二醇	48.2	33.8	14.4
三甲苯酚磷酸酯	40.9	39.2	1.7

仪器: JY-82 型接触角测定仪(承德试验机厂)。制样: 将 SPEU 材料制成 1—2% 的四氢呋喃溶液, 在清洗好的铝箔上用旋转离心法成膜, 放入真空干燥器中备用。

结果与讨论

聚醚聚氨酯材料是具有优良血液相容性的弹性体, 它由 4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯 MDI; 1, 4-丁二醇 BD 和聚醚(聚四亚甲基醚 PTMG 和聚乙二醇 PEG) 合成的多嵌段共聚物。结构式是:

聚氨酯段(硬段):



聚醚段(软段): $\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{)}_m$ PTMG

$\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n$ PEG

聚氨酯段容易结晶, 形成结晶微区, 它分散在无定形连续相聚醚之中, 形成“海、岛”状结构^[5]。用 X-射线光电子能谱 (XPS) 研究了聚醚聚氨酯材料表面组成^[6,7]发现无论是干燥材料表面, 还是水合材料表面(近似于材料与水的界面组成)都是软段聚醚富集的, 表面聚醚富集的程度有所不同, 越是最外层表面, 醚结构含量越高。

人工心脏材料将与血液长期接触, 吸收水份而处于水合状态, 为此先测定了材料的吸水率。用分析天平称干燥样品重量 W_0 和饱和吸水后的重量 W , 吸水率为:

$$W\% = (W - W_0)/W_0 \times 100\%$$

结果表明, 吸水率与材料中 PEG 组分含量成正比, 80-B 和 90-B 材料不含 PEG 链段, 不吸水(见表 3), 这说明, 共聚物中, 硬段和 PTMG 链段是疏水性的, 而 PEG 链段具有较强的亲水性计算表明, 共聚物中, 每个聚乙二醇链节可以结合 2—2.5 个水分子。

表 2 是依 Kealble 法测定的 SPEU 多嵌段共聚物表面能结果。1—3 号是三种链段的模型化合物的表面能, PTMG (分子量 6000) 和 PEG (分子量 20000) 实验结果与资料数据^[8]是一致的, 由于低分子量聚乙二醇溶于水, 用 Kealble 法难以获得准确结果, 因

表 2 聚醚聚氨酯表面自由能(20℃)

标 号	SPEU 样品	MDI:BD: 聚醚 (PTMG/PEG)	表面自由能 (erg/cm ²)		
			ν_s	ν_s^p	ν_s^f
1	PTMG		38.6	35.2	3.4
2	PEG		45.2	36.1	9.1
3	H-PU	1:1:0	56.5	30.6	25.9
4	90-B	3:2:1(100/0)	39.9	39.0	0.9
5	80-B	2:1:1(100/0)	38.9	37.8	1.1
6	T-1	2:1:1(80/20)	39.1	38.0	1.1
7	T-2	2:1:1(60/40)	39.5	38.2	1.3
8	T-3	2:1:1(40/60)	35.7	34.5	1.2
9	T-7	2:1:1(0/100)	44.0	33.4	10.7

聚醚链段 PTMG 和 PEG 分子量为 1000, 配比为摩尔比。

而选用高分子量的 PEG, 而且分子量越高, 端羟基对表面影响越小。H-PU 硬段模型化合物 (MDI:BD = 1:1) 的表面能很高, 极性分量也大。4—9 号是 SPEU 系列样品结果, 可见, 共聚物样品的表面能 ν_s 及其分量(极性分量 ν_s^p 和非极性分量 ν_s^f) 与硬段模型差别很大, 只与聚四亚甲基醚和聚乙二醇醚的值相近。含硬段 42% 的 90-B 和含硬段 29% 的 80-B 材料具有相同的结果, 说明聚氨酯段对表面能的结果很小。以上结果也支持了材料表面聚醚富集的光电子能谱的分析结果。

Yasuyuki Tezuka^[9] 利用接触角法研究聚乙烯醇 (PVA) 和硅橡胶 (PDMS) 共聚物表面时, 发现在空气表面, 主要由疏水性的链段 PDMS 所覆盖; 而在共聚物与水的界面上, PDMS 则凝结成很小的微区, 表面主要由 PVA 亲水性很强的链段 PVA 所覆盖, 说明材料表面在不同的界面上存在着差异。

表 3 是聚醚聚氨酯材料的接触角和界面能的计算结果。吸水率 $W\%$ 与 PEG 链段的含量成正比。从总的趋势看, 空气和正辛烷的水中接触角 Φ , 随材料的吸水率增加而减小, 表明极性物质水在水合材料上的铺展能力随 PEG 含量的增加而增强。SPEU 与水的界面极性作用张力 I_{sw} 和完全水合的样品表面自由能极性分量 ν_{sv}^p 随 $W\%$ 的增加而增大, 界面能 ν_{sw} 则随水率的增加而减少。由于材料表面也处于水合状态, 增加 PEG 链段的含量使表面结合的水分子数也增加, 从而使水合样品的表面能 ν_{sv} 增加, 表面极性 ($X^p = \nu_{sv}^p/\nu_{sv}$) 也随之增大。可以设想, 当材料表面完全吸附一层水分子时, 其表面能及其分量应等于或近似于水的表面能及其分量。在表 3 中, 随着聚乙二醇链段 PEG 的组分增多, $\nu_{sv}, \nu_{sv}^d, \nu_{sv}^p$ 都趋近于水的值。

从表 3 中还可以看出, 接触角及计算的界面能参数并不与吸水率 (或 PEG 的含量) 成正比变化。90-B 和 80-B 材料不含 PEG 链段, 吸水率为零, 水合程度小, 因而界面能 ν_{sw} 最大, 表面能 ν_{sv} 小, 极性也小。T-7 样品中聚醚软段只含有 PEG, 水合程度最大, 表面极性最大。其它样品, 即软段聚醚由两种链段 PTMG 和 PEG 组成, 其结果与 80-B 材料相差很大, 而与 T-7 样品的值较为接近, 可以看出, 亲水性的聚乙二醇链段对改变材料与水的界面能所起的作用。材料表面的凝血实验表明, 由于共聚物中引入了

PEG 链段,而使血液在材料表明上的全凝时间 t 延长(见表 3),这应归于 PEG 链段降低了材料与水的界面能的结果。

表 3 SPEU 样品的接触角与界面自由能(25℃)*

SPEU 样品	W (%)	接触角(度)		界面自由能参数(erg/cm ²)						X^P	ν_{SV}^P/ν_{SV}^d	$t(\text{min})$
		$\theta_{\text{空气}}$	$\theta_{\text{液}}$	$\nu_{SV}-\nu_{SW}$	I_{SW}	ν_{SV}^d	ν_{SV}^P	ν_{SV}	ν_{SW}			
90-B	0	51±1	100±2	45.4	59.3	39.2	17.4	56.6	11.2	0.31	0.44	30
80-B	0	53±1	100±3	43.4	59.3	36.5	17.4	53.9	10.5	0.32	0.48	40
T-1	8	43±1	125±1	52.7	78.8	24.5	30.7	55.2	2.5	0.56	1.25	90
T-2	20	40±1	122±1	55.2	76.6	29.7	29.0	58.7	3.5	0.49	0.98	90
T-3	37	34±1	131±1	59.8	83.0	27.6	34.1	61.7	1.9	0.55	1.24	90
T-7	60	30±1	136±1	62.4	86.1	27.1	36.7	63.8	1.4	0.58	1.35	120
Water						21.6	50.5	72.1	0	0.70	2.34	

* $\theta_{\text{空}} = \Phi$; $\theta_{\text{液}} = 180 - \Phi$; $t(\text{min})$ 血液全凝时间。

接触角在测定过程中,存在测定误差,一般在 $\pm 1^\circ$,最后计算的界面能 ν_{SW} 误差可达 $\pm 2 \text{ erg/cm}^2$ 。

为了证明以上的结果,把 80-B 材料和 T-7 材料按一定重量的配比制成共混物,用同样的方法测定材料的空气表面的表面能参数和材料与水的界面能参数。如图 2 所示,结果表明,共混物与共聚物具有相同的结论。当共混物中仅含有 10% 的 T-7 样品时,水下接触角及界面能等参数已发生很大变化(注:共混物中 PEG 占软段百分数等于 T-7 占总量的百分数),而与之对照的是材料的空气表面,共混物中含 80% 的 T-7 样品时,表面能 ν_s 及其分量 ν_s^d , ν_s^p 仍很接近或等于 80-B 材料的值。显然,PTMG 和 PEG 链段在不同的界面所起的作用不同。

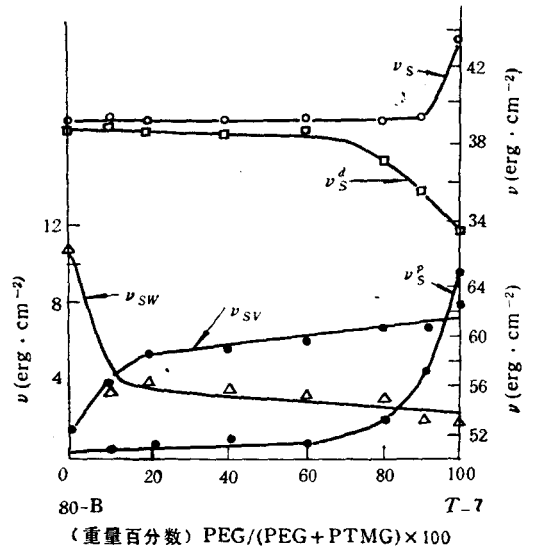


图 2 共混材料的表面能、界面能与 PEG 含量的关系

前人对表面能的研究表明,当两相接触时两表面的相互作用总是以减小界面自由能的方式进行,这样的界面最稳定。本文研究的多嵌段聚醚聚酯共聚物存在三种链段,性质各不相同。聚氨酯段,刚性强,易结晶(故称硬段),在体相中,形成结晶微区。而聚醚(PTMG 和 PEG)柔顺性好(故称软段),在体相中以不定形的连续相存在。在表面,各链段的含量与体相不同,光电子能谱分析(XPS)表明,材料的空气表面和材料的水合表面(近似于材料与水的界面组成),都是表面聚醚富集的,而且越是最外层表面,醚结构的

含量越高。虽然硬段的表面能较高,极性也较大,由于它的结晶微区分散于连续相聚醚之间,因而在材料与水的界面,硬段难以向表面迁移,硬段对表面能的影响很小,表面是聚醚富集的。在 SPEU 系列材料中,硬段含量相同(除 90-B),可以认为接触角及表面能的变化是由两种聚醚的配比不同造成的。两种聚醚的性质不同,PTMG 链段是疏水性的,表面能极性也小,在材料与空气接触的表面上,PTMG 富集,以降低界面能。PEG 链段是亲水性的,表面能较高,极性大,因此在材料与水的界面,PEG 链段会更多地迁移并富集于表面,与水发生相互作用,有效地降低了界面自由能,并改变了水合材料表面的极性。

参 考 文 献

- [1] Baier, R. E., *Bull. New York Acad. Med.*, **1972**, 48, 257—272.
- [2] Andrade, J. D., *Med. Instrum.* **1973**, 7, 110—120.
- [3] Kealble, D. H., *J. Adhesion*, **1970**, 2, 66—81.
- [4] Coleman, D. H., Gregonis, D. E. and Andrade, J. D., *J. Biomed. Mater. Res.*, **1982**, 16, 381—391.
- [5] Takahara, A., Tashita J., Kajiya T., Takayanagi M. and Macknight W. J., *Polymer*, **1987**, 26, 978—987.
- [6] Ratner B. D. and Johnston, Anne B., *J. Biomed. Mater. Res.* **1987**, 21(A1), 59—90.
- [7] Andrade, J. D., *Surface and Interface aspects of Biomedical polymers. VI Surface chemistry and physics*, Ed. Plenum Press, New York 1985.
- [8] Brandrup, J. and Immergut, E. H., *Polymers Handbook* 2ded New York, Wiley, Various Pagings. illus, 1975.
- [9] Yasuyuki Tezuka, Atira Furushima, saeri matsui, and Kiyokazu Imai, *J. colloid Interface Sci.*, **1986**, 114(1), 16.

AN INVESTIGATION OF SURFACE AND INTERFACE FREE ENERGY OF BIOMEDICAL POLYETHER POLYURETHANES BY CONTACT ANGLE TECHNIQUE

LI Pinyi, WANG Jianqi

(Beijing Institute of Technology, Beijing, Post code 1000881)

SHEN Youzhen

(Tianjin Industrial Institute of Synthetic Materials, Tianjin, Post code 300220)

ABSTRACT

The surface properties of segmented polyether polyurethanes (SPEU) were studied by contact angle technique in this paper. Surface contact angle is measured by Kealble method and interfacial free energy is studied by the air/octane bubble method. It is revealed that "soft" Polyether PTMG and PEG have different effects on the air-facing surface and water-facing surface. The segment PEG component can decrease SPEU-water interfacial energy effectively and change the friction ratio ν_p/ν_d of surface energy of SPEUs.

Key words Surface free energy, Interface, Contact angle, Polyether polyurethane