

甲基丙烯酸烷基磺酸钠在嵌段聚醚氨酯膜上接枝聚合的研究*

黄祖秀 陈慧英 卢步祥 田小全 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

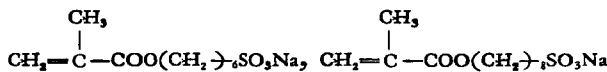
本文对两种新合成的亲水性单体, 甲基丙烯酸己磺酸钠和甲基丙烯酸辛磺酸钠在聚醚氨酯膜上接枝聚合进行了研究。其反应分两步: 首先, 在过氧化氢存在下, 将膜进行光氧化, 引入过氧化氢基团; 然后, 在还原剂亚铁盐作用下, 引发甲基丙烯酸烷基磺酸酯接枝聚合。单体浓度、亚铁盐浓度、反应温度对接枝速率均有影响。接枝膜与基膜相比, 吸水率与抗凝血性能均有提高。辛酯接枝膜的抗凝血性能显得更好。用扫描电镜可观察到膜上接枝物的图象。

将一些亲水性单体如: 丙烯酰胺 (AAM) 甲基丙烯酸 β -羟乙酯 (HEMA) 接枝于嵌段聚醚氨酯 (SPEU) 膜上, 可提高膜的抗凝血性能^[1]。我们曾报道^[2] 甲基丙烯酸己磺酸钠 (SSHMA 简称己酯) 是一种比 AAM 与 HEMA 具有更佳抗凝血性能的亲水性单体。我们又合成了侧链更长的甲基丙烯酸辛磺酸钠 (SSOMA 简称辛酯)。本文报道将这两种新合成的亲水性单体 (SSHMA 与 SSOMA) 接枝于聚醚氨酯膜上的研究结果。接枝方法参考文献 [3] 分两步进行。首先在过氧化氢存在下, 将 SPEU 膜进行光氧化, 引入过氧化氢基; 然后在还原剂亚铁盐作用下, 引发单体接枝聚合。用于接枝反应的 SPEU 是由 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)、聚四亚甲基醚二醇 (PTMG) 与扩链剂 1,4-丁二醇 (BD) 或乙二醇 (ED) 反应而成。

实 验 部 分

1. 单体及基膜

所用单体与聚醚氨酯均由本实验室合成。SSHMA 的合成见文献 [2], SSOMA 的合成方法与其相似。经测定, 产物的皂化值为 99%, 核磁共振谱图中无可见杂质, 见图 1。SSHMA 与 SSOMA 的结构式分别为:



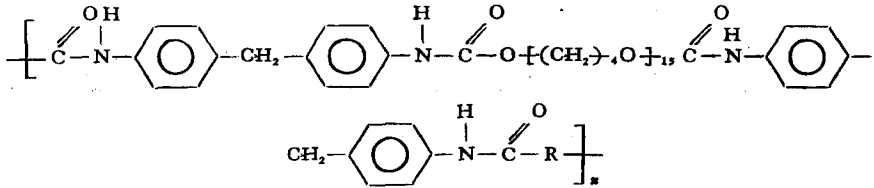
聚醚氨酯用溶液聚合两步法合成^[4,5]。样品的组成分别为:

* 1983 年 9 月 6 日收到。

SPEU (B): 摩尔比 MDI:PTMG:BD = 2:1:1;

SPEU(E): 摩尔比 MDI:PTMG:ED = 2:1:1.

其中 PTMG 的分子量为 1100. 聚醚氨酯的结构式为:



SPEU(B) 中, R 为 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$; SPEU(E) 中, R 为 $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$.

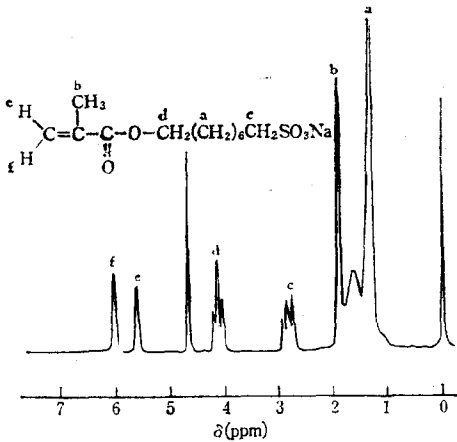


图 1 甲基丙烯酸辛磺酸钠的核磁共振谱

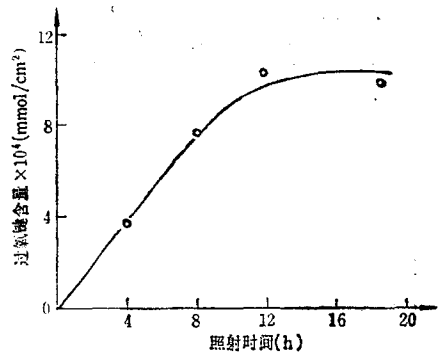


图 2 SPEU(B) 膜光氧化时间-过氧键含量曲线

2. 聚醚氨酯膜的氧化与过氧键含量的测定

将约 0.2mm 厚的 SPEU 膜放入盛有半杯 30% H_2O_2 溶液的烧杯中, 在 500 瓦紫外灯下照射, 灯距 30cm. 一定时间后取出膜, 用二次蒸馏水洗涤至无 H_2O_2 为止. 然后用碘量法^[6]测定过氧键含量.

3. 接枝聚合

将接枝反应瓶置于恒温槽中, 向瓶内加入一定量的单体与蒸馏水, 摇匀, 配成一定浓度的溶液. 再加入已氧化的 SPEU 膜, 通氮 10 分钟后, 加入一定量的硫酸亚铁铵溶液于瓶内, 开始计时, 观察膜的卷曲现象. 反应一定时间后取出膜, 用蒸馏水洗涤、干燥、称重. 按下式计算接枝率:

$$\text{接枝率}(\%) = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

W_0 和 W 分别为接枝前、后膜的重量.

4. 接枝膜的性能测定

(1) 吸水性 将膜放于 37°C 恒温水中浸泡 12h, 取出后用滤纸吸去表面水分, 称重.

计算吸水率:

$$\text{吸水率}(\%) = \frac{W' - W'_0}{W'_0} \times 100$$

W'_0 、 W' 分别为干膜与湿膜的重量。

(2) 接触角 将膜在玻璃片上贴平,放到接触角仪上测量。

(3) 复钙法测定抗凝血性能 在 $0.85 \times 75\text{cm}$ 的小试管上,涂一层 SPEU 膜,如上述操作进行氧化、接枝。用狗血浆按文献 [2] 方法测定凝血时间。

5. 电镜观察

取小块 SPEU 膜粘在铜座上,表面镀金,用 S4-10 扫描电镜观察表面形态。

6. X-射线能谱试验

将 SPEU 膜粘在铝座上,用碳喷涂,在 ORTEC 6230 X-射线散射谱仪上测定。

结果与讨论

1. SPEU(B) 膜光氧化时间与过氧键含量关系

从图 2 可见,氧化在 8h 以前,过氧键含量随照射时间的延长而迅速增加,12h 以后,不再增加。本文选用 12h。

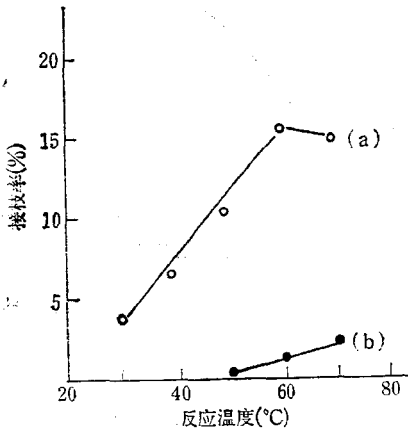


图 3 辛酯在 SPEU (B)膜上接枝率-温度曲线
条件: a) 辛酯为 3.5mol/l , 亚铁盐为 0.08mol/l , 反应时间为 1.5h; b) 无亚铁盐其余条件同 a。

2. 接枝温度与时间的关系

图 3 在 $30-60^\circ\text{C}$ 范围内,温度升高接枝率增加。高至 70°C 后,接枝率反而下降,可能是因这时均聚明显发生,未用亚铁作还原剂时,高于 50°C 时才发生接枝反应。

由于辛酯在水中溶解能力较己酯差,浓度大时更为明显。接枝温度己酯为 30°C ,辛酯在 60°C 。本文选用接枝时间为 1h 左右。

3. 单体浓度对接枝率的影响

表 1 表明,己酯接枝率随单体浓度的增加而增加。辛酯的接枝率随单体浓度的变化,有一最低值。可能是因辛酯是在较高温度下进行接枝反应,此时单体可能发生均聚。而在这类电解质的均聚反应中,单体浓度对聚合速度影响显著,在一定浓度下有一最高值。

4. 还原剂亚铁盐用量对接枝率的影响

从表 2 可见,当亚铁浓度从 0.05mol/l 增加至 0.15mol/l ,接枝率略有变化,但影响不大。

5. 烷基磺酸酯在 SPEU(E) 膜上的接枝反应

用上述方法,己酯与辛酯在 SPEU(E) 膜上也可进行接枝反应,结果见表 3。

6. 扫描电镜图与 X-射线能谱

图 5 为接枝膜的扫描电镜图,从图上可见膜表面上有凸起部分,为接枝的高分子链段。从 X-射线能谱也说明膜表面上有接枝物存在。图 4 中 a 线为未接枝膜的谱线,在 1.487keV 处有一峰,为底座铝的谱峰(碳、氢、氧、氮在图谱中没有峰出现)。b 线是己酯接

表 1 单体浓度对接枝率的影响*

单体名称	反应温度(°C)	单体浓度(mol/l)	接枝率(%)
己酯	30	0.25	0.42
		0.75	0.38
		1.50	0.91
		2.50	2.30
		3.50	2.90
辛酯	60	0.30	7.40
		0.60	3.10
		1.20	2.40
		2.00	5.10
		3.00	6.20

* 反应时间为 1h; $[Fe^{++}]$ 为 0.07mol/l.

表 2 亚铁盐用量对接枝率的影响*

单体名称	反应温度(°C)	单体浓度(mol/l)	$[Fe^{++}]$ (mol/l)	接枝率(%)
己酯	30	3.5	0.05	2.80
			0.08	3.00
			0.15	2.50
辛酯	60	3.0	0.05	6.50
			0.08	6.10
			0.10	4.30
			0.15	4.40

* 反应时间为 1.0h.

表 3 己酯与辛酯在 SPEU(E) 膜上的接枝率*

单体名称	己 酯		辛 酯
反应温度(°C)	30	30	60
单体浓度(mol/l)	1.5	3.5	3.0
接枝率(%)	0	2.4	9.6

* 反应时间为 1.5(h); $[Fe^{++}]$ 为 0.08(mol/l).

枝膜的谱线,与 a 线相比,在 2.308 与 1.041 keV 处增加了两个峰,相应为硫与钠的谱峰.

7. 接枝膜的性能

聚醚氨酯经烷基磺酸酯接枝后,许多性能发生变化.从外形看,未接枝的膜光滑透明,接枝后表面呈雾状.接枝膜与基膜相比,吸水率增加,接触角下降,抗凝血性能提高.辛酯在 SPEU(B) 膜上接枝率与吸水率关系示于图 6. 一组接枝膜的性能列于表 4. 从中可见,接枝膜的抗凝血性能比基膜好得多,辛酯接枝膜更为显著.基膜的复钙时间为空白玻璃 1.08 倍,用己

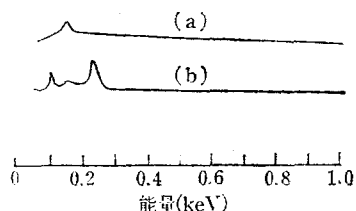


图 4 SPEU 膜的 X-射线能谱
(a) 未接枝的 SPEU 膜的谱线
(b) 己酯接枝膜的谱线

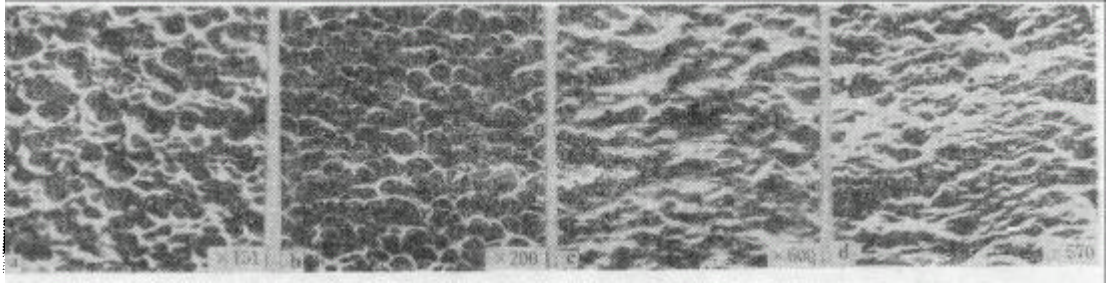


图 5 PEU 接枝膜的扫描电镜图

(a) PEU(B)-g-SSHMA($\times 151$); (b) PEU(E)-g-SSHMA($\times 200$);
(c) PEU(B)-g-SSOMA($\times 600$); (d) PEU(E)-g-SSOMA($\times 570$).

酯与辛酯接枝膜则分别为 4 和 26 倍多,而丙烯酸胺接枝膜只有 2 倍多,因此,烷基磺酸酯接枝的聚醚氨酯,可望成为一种比丙烯酸胺接枝膜性能更好的医用高分子材料。

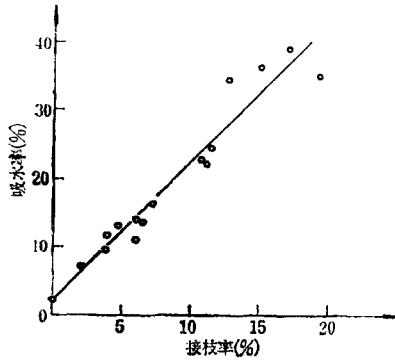


图 6 辛酯在 SPEU(B) 膜上接枝率与吸水率关系图

表 4 SPEU 接枝膜的性能

膜的类别	接枝率(%)	外 观	吸水率(%)	接触角($^{\circ}$)	复钙时间* (s)
SPEU(B)	0	光滑透明	2.0	62	162
SPEU(B)-g-SSHMA	11.0	表面呈雾状	26.0	46.5	616
SPEU(B)-g-SSOMA	9.8	表面呈雾状	23.2	47	3966

* 空白玻璃的复钙时间 $t_0 = 150$ 秒。

致谢 文中电镜图与X-射线能谱由陈淑华同志协助拍摄,抗凝血性能由许炳智同志测定,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Bruck, S. D., *Chem. Tech.* 1979, 7, 240.
- [2] Chen, W. Y., Xu, B. Z. and Feng, X. D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, ed., 1982, 20, 547.
- [3] 孙燕慧、丘坤元、冯新德, *高分子通讯*, 1983, 2, 81.
- [4] Lyman, D. J., Hill, D. W., Strik, R. K., Adamson, C. and Mooney, B. R., *Trans. Am. Soc. Artif. Inter. Organs.*, 1972, 18, 19.
- [5] 黄祖琇、冯新德, *科学通报(英文版)*, 1983, 5, 632.
- [6] Mair, R. D. and Graupner, A. J., *Anal. Chem.*, 1964, 36, 194.

STUDIES ON GRAFT POLYMERIZATION OF SULFOALKYL METHACRYLATE ONTO SEGMENTED POLYETHER URETHANE FILM

HUANG Zuxiu, CHEN Huiying, LU Buxiang, TIAN Xiaoqian and FENG Xinde
(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing*)

ABSTRACT

Graft polymerization of sodium salt of 6-sulfohexyl methacrylate (SSHMA) or sodium salt of 8-sulfo-octyl methacrylate (SSOMA) onto segmented polyether urethane (SPEU) film was investigated.

Graft reaction included two steps: first, hydroperoxide group was introduced onto the surface of SPEU through photo-oxidation in the presence of hydrogen peroxide, then it was reduced by ferrous ion to initiate sulfoalkyl methacrylate grafting on SPEU surface. The effect of the concentration of sulfoalkyl methacrylate, the concentration of ferrous ion and reaction temperature on the graft polymerization was discussed. The grafted films possess higher percentage of water absorption and anticoagulant activity than the ungrafted SPEU film. The salient micrographs on surface of grafted film were taken by scanning electronic microscope.