

· 研究简报 ·

聚醚聚酯嵌段共聚物共混物表面组成的 ESCA 研究*

王 身 国 郭 可 珍

(中国科学院化学研究所, 北京)

关键词 聚醚、聚酯、嵌段共聚物、共混物、电子能谱、表面组成

关于生物医用材料的微多相分离结构和适宜的亲、疏水性同它血液相容性间关系的研究已有不少文献报道^[1,2]。由于材料在使用时真正同血液相接触的只是材料的表面部分,因此材料的表面组成、结构和性质对它的血液相容性就具有更为直接的关系。对聚醚型聚氨酯的研究结果表明:聚醚的亲疏水性对它的血液相容性有很大的影响,其中以亲水性好的聚乙二醇聚醚(PEG)作为软链段的聚氨酯血液相容性最好^[3]。当以聚四亚甲基醚二醇(PTMG)和聚环氧丙烷(PPO)为软段组分时,在聚氨酯材料的(空气)表面形成表面自由能较小的PTMG和PPO的富集;而在以表面自由能较大的PEG为软段组分时,在聚氨酯材料的(空气)表面则形成表面自由能相对较小的硬段组分氨基甲酸酯的富集,由此表明了材料的组成对其结构和性质的影响^[4]。

聚醚聚酯嵌段共聚物是一类具有优良机械性质的热塑弹性体。具有微多相分离结构。文献报道聚醚聚酯嵌段共聚物可以通过同硅树脂共混^[5]或通过用丙烯酰胺接枝改性^[6]以提高血液相容性。作者亦曾报道以亲水性较好的PEG为软段组分的聚醚聚酯嵌段共聚物具有比亲水性性差的PTMG为软段组分的聚醚聚酯嵌段共聚物优良的血液相容性。并且发现:当将这二种嵌段共聚物混合,则在共混物的组成比达到PTMG/PEGT = 60/40时呈现最佳的血液相容性^[6,7]。本文采用电子能谱化学分析(ESCA)的方法测试了聚醚聚酯嵌段共聚物及其共混物的表面组成及组分的深度分布,从而将这一类材料的表面组成、表面性质和血液相容性联系起来进行了初步探讨。

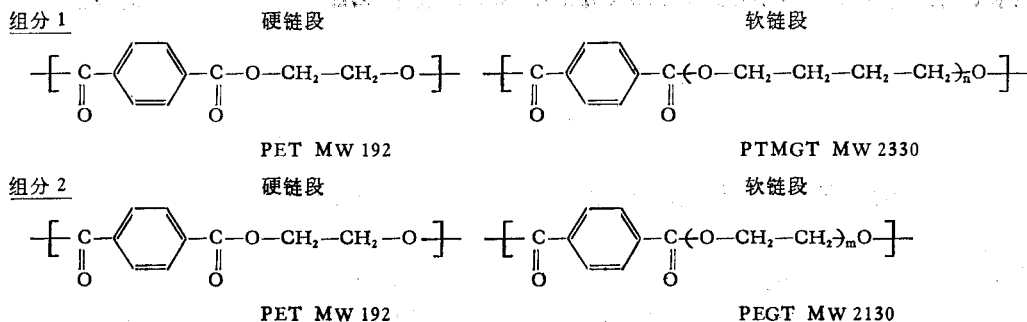
聚醚聚酯嵌段共聚物试样的制备:按文献[6]方法,按投料比将对苯二甲酸二甲酯(DMT)、乙二醇(EG)、催化剂钛酸丁酯(Ti(OBu)₄)和聚醚PTMG(M_w. 2200)(或PEG(M_w. 2000))在200℃下进行酯交换反应,然后在250℃/0.1 mmHg进行缩聚反应后得到PTMG-T-PET(或PEG-T-PET)型聚醚聚酯嵌段共聚物。共聚物通过氯仿溶

表1 BPEE的组成比(克分子比)

No. 组 成	T-05	T-16	T-17	T-18	T-19	T-02
PTMG-T-PET	100	80	60	40	20	0
PEG-T-PET	0	20	40	60	80	100
PTMG/PEGT	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100

* 1988年10月4日收到。

解后经石油醚再沉淀,再用乙醇抽提纯化。将经纯化的 PTMGT-PET 和 PEGT-PET 按表 1 的配比混合,用氯仿溶解并经过滤后在玻璃板上铸膜,溶剂挥发后就得到式 1 所示的聚醚聚酯嵌段共聚物的共混物 (BPEE) 试样。



式 1 聚醚聚酯嵌段共聚物的共混物 (BPEE)

元素深度分布的测定: 试样的 ESCA 谱图使用 KRATOS ES-300 型电子能谱仪, 并以 Al K_{α} X-射线源测试。测试时分析室残气压力 $< 5 \times 10^{-8}$ 托, 能量扫描宽度为 25 eV, 扫描速度 0.1 eV/sec。按照文献[8]方法, 在不破坏试样表面结构的情况下通过改变电子起飞角的办法测定试样中元素的深度分布。根据电子能谱探测深度与起飞角关系

$$d = D \cdot \sin \theta = 3\lambda \cdot \sin \theta$$

式中 d 为探测深度; D 为电子起飞角为 90° 时的探测深度; θ 为电子起飞角, 即光电子同试样表面的夹角, 可以通过旋转谱仪的进样杆、改变试样在原位的角度来调节; λ 为电子的平均自由程, 对高聚物材料 $\lambda = 50 \text{ \AA}$ [9]。

ESCA 谱峰归属的确定: 聚醚聚酯嵌段共聚物的 C_{1s} 和 O_{1s} 电子 ESCA 谱如图 2 所示。由图可见 C_{1s} 电子有三个峰, 它们的电

子结合能分别为 285.0 eV、286.4 eV 和 289.4 eV; O_{1s} 电子为单峰, 电子结合能为 532.5

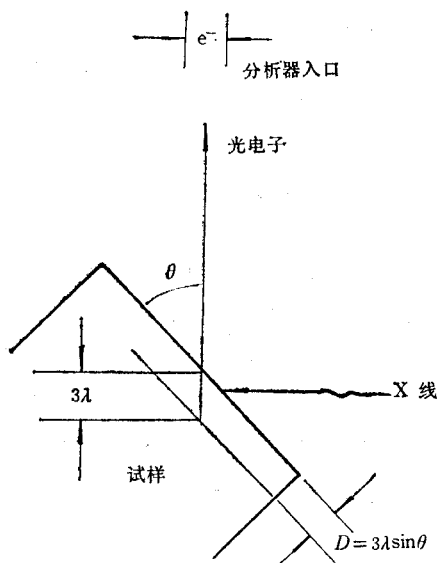


图 1 电子能谱探测深度与电子起飞角关系

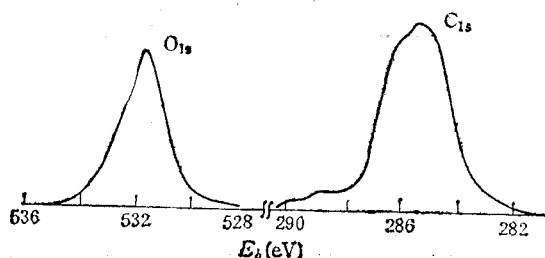


图 2 聚醚聚酯嵌段共聚物试样的 ESCA 谱

eV.

同时测定了作为软段组分的二种聚醚 PEG 和 PTMG 的 C_{1s} 电子 ESCA 谱和硬段组分 PET 的 C_{1s} 电子 ESCA 谱, 根据它们结构式中碳原子的化学环境可以判明 PET 中 $-\overset{*}{C}H-$ 的 C_{1s} 电子结合能为

285.0 eV, $-\overset{*}{C}(=\overset{O}{O})-O-$ 中的 C_{1s} 电子结合能为 289.4 eV (图 3a), 聚醚中 $-\overset{*}{C}H-$ 的 C_{1s} 电子结合能亦为 285.0 eV, 而 $-\overset{*}{C}-O-$ 的 C_{1s} 电子结合能为 286.4 eV (图

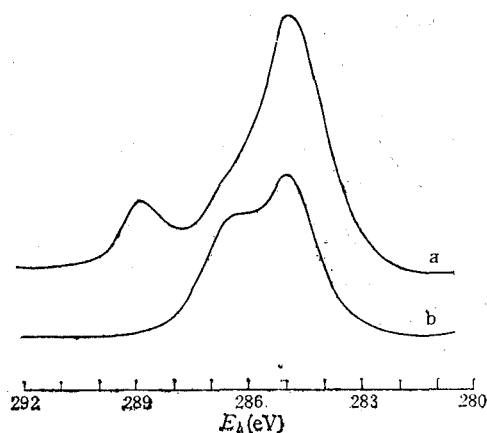


图3 软段、硬段模型化合物的 ESCA 谱
(a) PET 的 C_{1s} (b) PTMG 的 C_{1s}

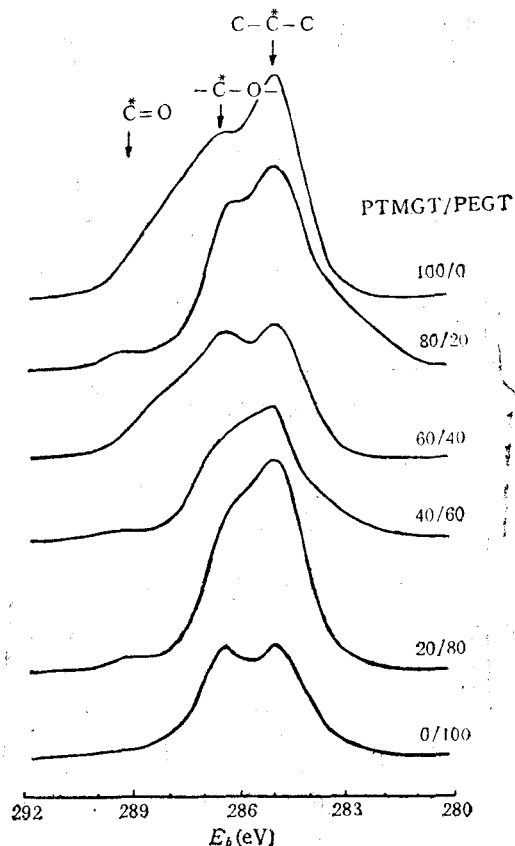


图4 不同配比 BPEE 及 PTMG 试样在空气面 ($\theta = 20^\circ$) 的 C_{1s} ESCA 谱

3b)。由此比较就可以确定在聚醚聚酯嵌段共聚物的 ESCA 谱中各谱峰的归属: 其中 $-\overset{*}{C}H-$ 指疏水的烷撑和苯撑中 C_{1s} 电子; $-\overset{*}{C}-O-\overset{*}{C}-$ 指醚键中的 C_{1s} 电子;

$-\overset{*}{C}(=\overset{O}{O})-O-$ 指羧基中的 C_{1s} 电子(表 2)。

表2 BPEE 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	$-\overset{*}{C}H-$
	286.4	$-\overset{*}{C}-O-\overset{*}{C}-$
	289.4	$-\overset{*}{C}(=\overset{O}{O})-O-$
O_{1s}	532.5	$-\overset{O}{C}-O-\overset{O}{C}-$
		$-\overset{O}{C}-O-$

BPEE 共混物中组分的深度分布: 图 4 显示了表 1 中所列不同配比 BPEE 试样在空气面 $17 \text{ \AA}$ (起飞角 $\theta = 20^\circ$) 处 C_{1s} 电子的 ESCA 谱, 由图可见试样空气表面 $-C^*-O-$ (电子结合能 286.4 eV) 的 C_{1s} 电子 ESCA

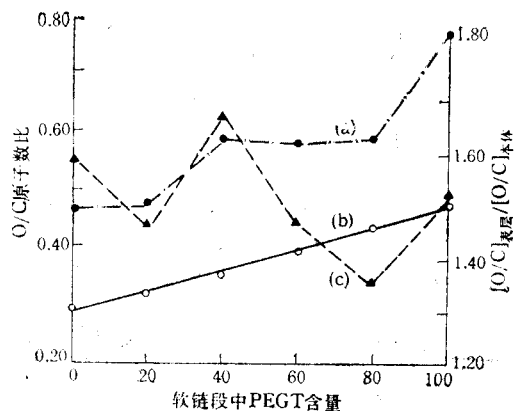


图5 共混物中软链段组成对表面组成分布的影响

(a) $[O/C]_{\text{表面}}$ (b) $[O/C]_{\text{本体}}$
(c) $[O/C]_{\text{表面}}/[O/C]_{\text{本体}}$

谱峰随 PEGT 含量的增加而增大, 在 BPEE (60/40) 时达到最大。同样, 比较从 ESCA 所得到的试样空气面的氧、碳元素比 $[O/C]_{\text{表面}}$ (图 5a) 和由核磁共振所测得的试样本体的氧碳元素比 $[O/C]_{\text{本体}}$ (图 5b) 可见二者呈相似的变化趋势, 即都是随着共混物中组分 PEGT 的增加而增大, 作者认为这是由于随着 PEGT 增加共混物中醚键比例提高的结果。然而表层和本体氧碳比的比值 $([O/C]_{\text{表面}}/[O/C]_{\text{本体}})$ 表明, 试样空气面的 O/C 值大大高于本体的 O/C 值, 且在 BPEE (60/40) 时 O/C 值增加

最多(图 5c)。此结果表明: 在各试样的空气面都存在着醚键富集的现象, 而在 PTMGT/PEGT = 60/40 此比例时, 醚键在试样空气面富集程度最大。根据表面自由能小的成份在试样空气面富集的理论^[4,5], 作者认为在 BPEE 试样表面的醚键富集应该是表面自由能较小的 PTMG 在试样表面富集的结果。因此正是由于 PTMG 的亲水性大大低于 PEG, 所以 BPEE (60/40) 试样的表面亲水性最差, 接触角最大。

结合 BPEE (60/40) 试样的含水率只是 PEGT-PET 的 1/3.5 (说明亲水性不如后者), 而血液相容性最好^[6,7], 因此说明材料的表面组成、结构和性质对血液相容性有更为直接的影响。

参 考 文 献

- [1] 高原淳、梶山千里, 日本化学会志, 1985, 6, 1293.
- [2] Imai Y., Jinkouzouki, 1983, 12(6), 963.
- [3] 松田武久, 日本金属学会会报, 1986, 25(3), 210.
- [4] Toyobo Co. Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho., Jp 5807254; Jp 5807255.
- [5] 陈传福, 李学芬, 李执芬, 顾汉卿, 许树菊, 陆荣珠, 韩育植, 高分子学报, 1987, 2, 106.
- [6] Wang S. G., Chen C. F., Li Z. F., Li X. F., Gu H. Q., J. Polym. Sci.-Chem., 1989, A26(2&3), 505.
- [7] Wang S. G., Chen C. F., Li X. F., Tong X. Y., Li Z. F., Gu H. Q., Lu M. Z., Hefei International Microsymp. on Functional Polymers, Preprints, 1987, 90.
- [8] 郭可珍、潘承瑞, 分析仪器, 1988, 3, 59.
- [9] Fenn D. R., J. Electron Spectros., 1976, 9, 29.

ESCA STUDIES ON THE SURFACE COMPOSITION OF BLENDED POLYETHER POLYESTER BLOCK COPOLYMER

WANG Shenguo and GUO Kezhen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The blood compatibility of material is strongly influenced by the surface properties of the polymer. In the present paper ESCA has been used to characterize the surface composition and component distribution at different depth from air-sample interface of blended polyether polyester block copolymer. The result shows that there was a specific component distribution at the blended polyether polyester block copolymer sample with the specific ratio of PTMGT/PEGT=60/40. The relationship among surface composition and surface structure with blood compatibility of polymer was discussed.

Key words Polyether, Polyester, Block copolymer, Blend, ESCA, Surface composition