

·研究简报·

甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯在聚(醚-氨酯) 表面的臭氧化接枝*

王晨晖 王安锋 车 波 周彩华 苏琳丽 林思聪**

(南京大学高分子科学与工程系生物材料分子工程与控制释放分子工程室 南京 210093)

王炳坤

(南京大学环境科学系 南京 210093)

关键词 臭氧化, 表面接枝, 大分子单体, 生物材料

发展生物材料的一个重要途径是在物理力学性能适当的材料表面上建立特定的分子结构, 以臻生物材料的物理力学性能与生物相容性的统一. 根据“维持正常构象假说”, 材料表面的海藻状聚乙二醇链结构将有利于血红蛋白/血细胞天然构象的维持, 从而有利于材料抗凝血性的提高. 这已为许多研究结果所证实. 另外, 这种提高还可以通过聚合链“化学放大”作用^[1], 使聚乙二醇链结构在材料表面浓度的增加而进一步得到加强. 因此, 对于生物材料来说, 研究含有聚乙二醇链结构的大分子单体在材料表面的接枝是很有意义的.

实现烯类单体在聚氨酯材料表面接枝的方法主要有化学试剂法^[2]、等离子体法^[3]、紫外光照射法^[4]以及高能辐射法^[5]等. 近年来还出现了臭氧化法^[6,7], 臭氧化法跟化学试剂法比较起来, 步骤简单、适用性广, 而和等离子体法及高能辐射法相比, 则有设备比较简单和复杂的表面形状也可适用的优点. 因此, 其前景是颇为诱人的. 本文所报道的就是利用臭氧化法把甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯大分子单体在聚(醚-氨酯)薄膜表面上进行接枝的研究结果.

1 聚(醚-氨酯)薄膜的臭氧化

所用的聚(醚-氨酯)为紫外光固化的不饱和聚(醚-氨酯)-甲基丙烯酸甲酯共聚物(wt%分别为60和40). 不饱和聚(醚-氨酯)由甲苯二异氰酸酯、蓖麻油、聚环氧丙烷、丁二醇及甲基丙烯酸 β -羟乙酯等合成, 其合成方法另文发表.

臭氧化的装置如图1所示. 臭氧的浓度系通过空气流速和臭氧发生器的低压线圈电压来控制.

臭氧化时, 先调好一定的空气流速和电压. 稳定后, 把薄膜(厚0.30mm, 面积30cm²), 置于反应瓶中. 反应温度为25℃. 一定时间后取出, 测其表面生成的过氧化物浓度.

* 1995-09-25 收稿; 1996-03-01 修稿; 国家自然科学基金资助课题; 部分内容曾在国际生物讨论会上(武汉, 1994)报告; ** 通讯联系人

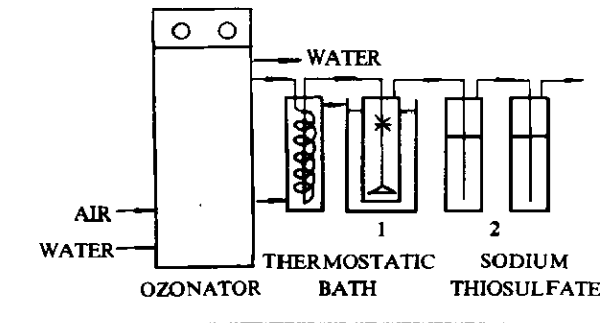


Fig. 1 Flow diagram for ozonization of polymer films
1. Reactor, 2. absorber for tail gas

2 表面过氧化物浓度的测定

把臭氧化的薄膜于室温真空脱气(小于 $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$) 1h 后, 放入带塞的 100ml 锥形瓶中. 加入 20ml 二甲基甲酰胺-异丙醇溶液(体积比 1:1). 避光放置 1h. 加入 0.3g KI 和 6ml 冰醋酸, 塞紧、摇匀. 避光放置 20min 后, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定. 按下式计算薄膜表面过氧化物的浓度 $G(\text{mol}/\text{cm}^2)$:

$$G = \frac{V \times C}{A \times 1000}$$

式中 V 为滴定所用去的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液体积(ml), C 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度(mol/L), A 为薄膜的表面积(cm^2).

为了了解臭氧化所能生成的表面过氧化物浓度范围以及有效地控制不同过氧化物浓度的制备, 我们分别研究了电压及臭氧化时间对所生成的过氧化物浓度的影响. 结果分别示于图 2 及图 3. 从图 2 可以看出, 电压在 160~185V 范围内时, 表面过氧化物的浓度随着电压的升高而急剧增加, 超过 185V 后, 升高电压过氧化物浓度上升缓慢. 图 3

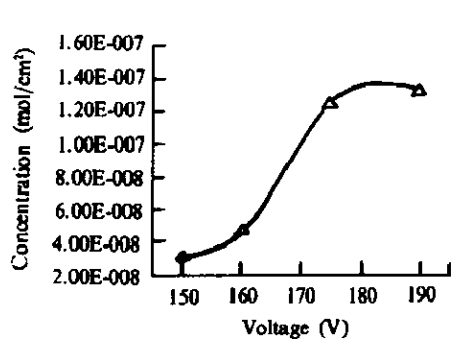


Fig. 2 Plot of peroxide concentration at different voltages (ozonization time: 10min, air flow rate: $0.4 \text{ m}^3/\text{h}$)

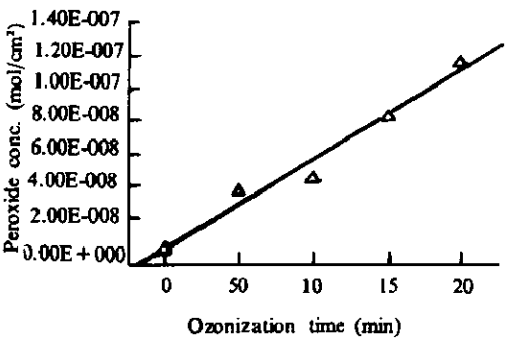


Fig. 3 Plot of peroxide concentration at different ozonization times (ozonization voltage: 160V, air flow rate: $0.4 \text{ m}^3/\text{h}$)

表明,电压为 160V 时,薄膜表面生成的过氧化物浓度随着臭氧化时间的增加而提高,而且在所研究的时间范围内,基本上呈线性关系.图 2 和图 3 还表明,通过这个方法,薄膜表面生成的过氧化物浓度可以高达 $2 \times 10^{-8} \sim 1.2 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$.

3 表面接枝

将臭氧化处理过的聚(醚-氨酯)薄膜在室温下真空脱气 1h 后,与 8ml 甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯($M_w = 1000$, 日本新中村化学工业株式会社)的水溶液(15wt%)一起放入聚合管中,接上真空和充 Ar 系统.反复抽空、充 Ar 6 次后(抽空时用橡皮槌轻轻敲打聚合管底部以彻底脱气),负压下封管.聚合管在 60℃ 加热一定时间后,取出薄膜,用蒸馏水漂洗和泡洗直到膜的重量不变为止.

4 吸水率和接枝率的测定

将接枝膜在蒸馏水中浸泡 24h 后取出,用滤纸轻轻吸去表面水分,称重(取 5 次平均值).最后,把薄膜在 50℃ 真空干燥至恒重.按下列式子计算薄膜的接枝率和吸水率:

$$\text{接枝率} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad \text{吸水率} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\%$$

其中 W_0 接枝前薄膜重 W_1 恒重后的接枝膜重 W_2 接枝膜吸水平衡后重

5 表面形态

接枝前后的薄膜表面形态用 HITACHI-X-650 扫描电镜(SEM)进行观察、照相.

臭氧化薄膜与甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯大分子单体一起加热时,薄膜上过氧化物分解所产生的自由基可以引发大分子单体聚合而在其表面产生接枝.图 4 是接枝前后薄膜表面的扫描电镜图.可以看出,接枝后薄膜表面的形态发生了极为明显的变化,从平

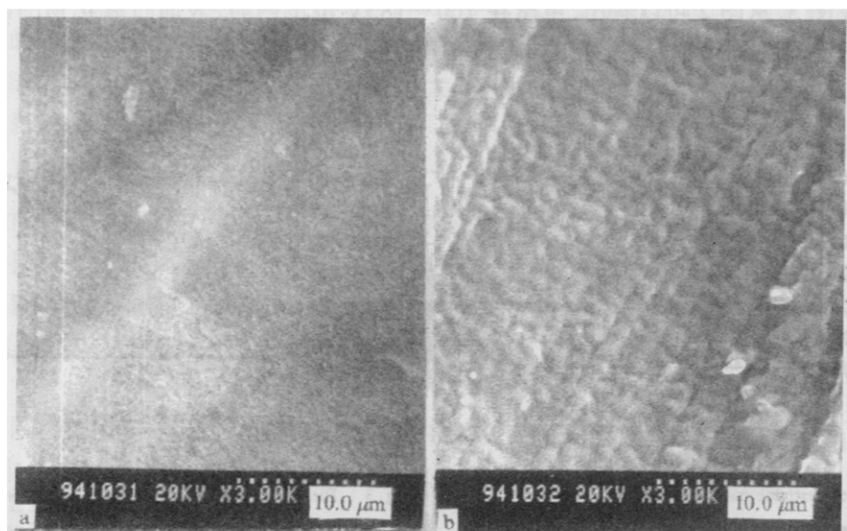


Fig. 4 SEM photographs of SPEU films (a. virgin SPEU film, b. grafted SPEU film)

整均匀的变为规整起伏状的. 这种规整起伏的表面形态结构可能是下面将要谈到的接枝链结构不均匀性的反映.

为了进一步了解这类表面接枝的特点, 我们研究了不同聚合时间下的接枝率和接枝膜的吸水率. 结果分别如图 5 和图 6 所示. 可以看出, 通过亲水性大分子单体的臭氧化法

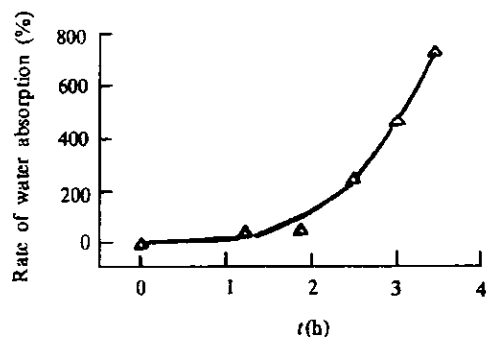
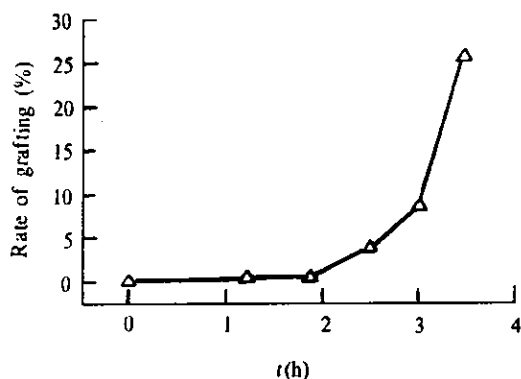


Fig. 5 Effect of reaction time on the rate of grafting

Fig. 6 Effect of reaction time on the rate of water absorption

(ozonization voltage: 160V, air flow rate: 0.4m³/h, ozonization time: 15min, reaction temperature: 60℃)

接枝, 可以在聚(醚-氨酯)薄膜表面获得高达 25% 的接枝率和 700% 的吸水率. 这是其它接枝体系所难比拟的. 高度的接枝率和吸水率使薄膜的表面变得十分柔软和滑溜. 另外, 随着聚合时间的增加, 接枝率和吸水率的增加都有一个陡升阶段的特点. (在本文的实验条件下, 这个陡升阶段大致发生在聚合时间 2h 以后). 接枝率和吸水率陡升的特点可能暗示着, 通过表面过氧化物分解而引发的表面接枝, 链终止与链增长间的竞争存在着两个不同的阶段. 在早期阶段, 由于表面的过氧化物浓度很高 (若表面过氧化物的浓度为 $6 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$, 则每平方厘米上的过氧化物基团数高达 10^{15} 个), 相邻自由基距离很近, 容易发生双基终止而使链的终止速度加大, 因此, 其接枝率的增加较为缓慢; 而经过一定的时间后, 由于其表面过氧化物浓度的减少和表面溶液粘度的增加, 使得链的终止速度大幅度下降, 结果导致了接枝率 (从而吸水率) 陡升的出现——一个表面接枝中的自动加速现象.

这种表面接枝还有一个重要特点, 那就是接枝主要发生在膜的表面而不象其它一些表面接枝那样, 随着接枝的进行, 接枝反应还深入到膜的内部而导致膜的变形和力学强度的下降^[8,9]. 大分子单体臭氧化法接枝的这个特点固然与膜臭氧化作用的适当控制有关, 但更重要的还归咎于亲水性的大分子单体不易向膜内部的渗透.

显然, 甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯臭氧化法表面接枝的上述这些特点和优点都是令人感兴趣的. 有关这方面的系统研究正在进行中.

REFERENCES

- 1 Lin S C, Jacobs H A, Kim S W. *J Biomed Mater Res*, 1991, 25: 791 ~ 795
- 2 Sun Yanhui(孙燕慧), Qiu Kunyuan(丘坤元), Feng Xinde(冯新德). *Polymer Communications(高分子通讯)*, 1983, 2: 81 ~ 87
- 3 Hoffman A S. *Adv Polym Sci*, 1984, 57: 141 ~ 157
- 4 Uyama Y, Ikada Y. *J Appl Polym Sci*, 1988, 36: 1087 ~ 1096
- 5 Yang Fuliang(杨福良), Zhang Li(张力), Wang Xinmin(王新民), et al. *J Mol Sci(分子科学与化学研究)*, 1984, 4 (1): 27 ~ 34
- 6 Lin Sichong(林思聪). *Wuhan International Symposium on Biomaterials and Fine Polymers(武汉国际生物材料和精细高分子讨论会预印集)*, Wuhan China Preprints: 1994, 39 ~ 40
- 7 Ikada Y. *Radiat Phys Chem*, 1992, 39(6): 509 ~ 511
- 8 Ratner B D. *J Biomed Mater Res*, 1980, 14: 665 ~ 687
- 9 Jansen B, Ellinghorst. *J Polym Sci Polymer Symposium*, 1979, 66: 465 ~ 473

OZONE-INDUCED GRAFT COPOLYMERIZATION OF POLY(ETHYLENEGLYCOL MONOMETHYLETHER) METHACRYLATE ONTO POLY(ETHER-URETHANE)

WANG Chenhui, WANG Anfeng, CHE Bo, ZHOU Caihua,
SU Linli, LIN Sicong*

(*Section of Molecular Engineering of Biomaterials and Controlled Delivery, Department of
Polymer Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093*)

WANG Bingkun

(*Department of Environment Science, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Abstract Poly (ethyleneglycol monomethylether) methacrylate was grafted onto the segmented poly (ether-urethane) (SPEU) by ozone-induced copolymerization. The water absorption, grafting measurement and the scanning election microscopy photographs indicated that graft copolymerization has effectively made the SPEU surface covered with the water-soluble chains. The hydrophilicity and water absorption of the films had been improved greatly. Autoacceleration effect in ozone-induced polymerization had also been discussed.

Key words Ozonization, Surface graft copolymerization, Macromolecular monomer, Biomaterials