

原材料·配方

硅橡胶表面亲水改性及其性质研究

张宇轩¹, 郝冬冬², 丁永红^{1*}

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213100; 2. 常州大学怀德学院, 江苏 泰州 214500)

摘要:采用等离子体处理硅橡胶表面,引入活性基团,然后将引发剂2-溴代异丁酰溴(BIBB)通过亲核取代接枝在含有活性基团的硅橡胶表面,最后采用表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)将聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)接枝在硅橡胶表面。通过傅里叶变换红外光谱分析、X射线光电子能谱分析和场发射扫描电子显微镜分析证明,BIBB和PVP成功接枝到硅橡胶表面;通过水接触角测试发现,硅橡胶的水接触角由改性前的110.7°最大幅度下降至PVP接枝后的36°,PVP接枝改性硅橡胶的表面亲水性能得到明显改善。

关键词:硅橡胶;聚乙烯基吡咯烷酮;表面改性;表面引发原子转移自由基聚合;亲水性能

中图分类号:TQ333.93

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)02-0105-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.02.0105



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

硅橡胶是以硅氧键为主链的高分子弹性材料,具有良好的力学性能、抗氧化性以及生物相容性^[1-5]。近年来,伴随着科学技术的发展和医疗事业的急迫需求,硅橡胶作为一种生物医用材料被广泛地应用于人体组织内部^[6-9],如心脏瓣膜、留置导管、导尿管等。但由于硅橡胶分子结构的原因,其亲水性较差,在与人体组织接触时会产生摩擦刺痛现象,这个缺陷在一定程度上限制了硅橡胶在相关领域的应用^[10-12]。

基于以上情况,有学者采用表面化学接枝亲水物质来提升硅橡胶表面的亲水性能,如利用丙烯酰胺^[13]、N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)^[14]、(3-丙烯酰胺丙基)三甲基氯化铵与季铵基甲基丙烯酸甲酯共聚物^[15]成功地改善了硅橡胶表面的亲水性能。

NVP是一种水溶性物质,其反应活性高,聚合后得到的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)具备优异的亲水性、低毒性、化学稳定性和生物相容性,使得

其作为表面改性剂在生物医药领域得到广泛的应用^[16-17]。

本研究采用等离子体技术处理硅橡胶表面,使其表面获得活性基团,随后利用亲核取代在硅橡胶表面接枝端基含卤素的引发剂2-溴代异丁酰溴(BIBB),最后采用表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)在硅橡胶表面接枝PVP,使硅橡胶获得良好的表面亲水性能。

1 实验

1.1 主要原材料

硅橡胶,牌号HCR-9150,江西蓝星星有机硅有限公司产品;BIBB和NVP,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司产品;2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷(硫化剂双25)、丙酮、三乙胺、乙酸乙酯和1,4-二氧己环(分析纯),2,2-联吡啶和溴化亚铜(化学纯),国药集团化学试剂有限公司产品。

基金项目:江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX20_2531)

作者简介:张宇轩(1996—),男,内蒙古包头人,常州大学在读硕士研究生,主要从事高分子功能化改性加工的研究。

*通信联系人(dyh@cczu.edu.cn)

引用本文:张宇轩,郝冬冬,丁永红.硅橡胶表面亲水改性及其性质研究[J].橡胶工业,2023,70(2):105-110.

Citation:ZHANG Yuxuan,HAO Dongdong,DING Yonghong.Surface hydrophilic modification of silicone rubber and its properties[J].China Rubber Industry,2023,70(2):105-110.

1.2 主要设备和仪器

PPT-3型密炼机,广州市普同实验分析仪器有限公司产品;XH-406B型平板硫化机,东莞市正工机电设备科技有限公司产品;SY-DT02S型低温等离子处理仪,苏州市奥普斯等离子科技有限公司产品;DF-101SB型数显集热式搅拌器,江苏科析仪器有限公司产品;FA3000型精密电子天平,上海天平仪器技术有限公司产品;NICOLET IS 10型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,美国赛默飞世尔科技有限公司产品;PHI 5000 VERSAPROBE III型X射线光电子能谱(XPS)仪,高德英特(北京)科技有限公司产品;SUPRA55型场发射扫描电子显微镜(FI-SEM),德国蔡司科技有限公司产品;HARKE-SPCA型接触角测试仪,北京哈科实验仪器有限公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 硅橡胶的制备

使用密炼机将硅橡胶生胶与硫化剂双25共混得到混炼胶,随后将混炼胶在175 °C下平板硫化9 min,再将其置于200 °C下二段硫化4 h得到硫化胶。将硫化胶裁成10 mm×10 mm×1 mm的试样,依次置于去离子水、乙醇、丙酮中超声波清洗10 min,重复3次,随后置于真空环境中室温干燥24 h。

1.3.2 硅橡胶表面活化处理

对硅橡胶试样进行氧气气氛等离子体处理,得到表面活化后的硅橡胶,等离子体处理参数:功率 400 W,时长 300 s,气流量 2 L·min⁻¹。

1.3.3 硅橡胶表面接枝BIBB

分别量取80 mL乙酸乙酯、6.5 mL三乙胺于圆底烧瓶中,随后置入等离子体活化处理后的硅橡胶,氮气气氛下于0 °C冰水浴中搅拌混合,随后将20 mL乙酸乙酯和5 mL BIBB的混合溶液缓慢滴入圆底烧瓶中,控制转子转速为340 r·min⁻¹,滴加时间为20 min,滴定结束后升温至35 °C,继续反应6 h。反应结束后将制备得到的表面接枝BIBB硅橡胶依次置于去离子水、乙醇、丙酮中超声波清洗10 min,重复3次。

1.3.4 硅橡胶表面接枝PVP

利用加热抽真空/冷却通氮气3次循环处理

50 mL施兰克瓶,随后在氮气气流保护下,依次将0.057 2 g溴化亚铜、0.063 6 g 2,2-联吡啶和表面接枝BIBB的硅橡胶加入施兰克瓶中。随后在施兰克瓶中加入4.26 mL NVP与4.5 mL去离子水和1,4-二氧己环的混合溶液(去离子水/1,4-二氧己环体积比为1/9),密封后40 °C下搅拌反应。反应结束后将制备得到的表面接枝PVP硅橡胶依次置于去离子水、乙醇、丙酮中超声波清洗10 min,重复3次,随后真空环境中室温干燥24 h。

1.4 测试分析

1.4.1 FTIR分析

使用全反射模式下的FTIR仪对硅橡胶试样表面进行测试,扫描范围为500~4 000 cm⁻¹。

1.4.2 XPS分析

将硅橡胶试样置于干燥的氮气气氛下吹拂一段时间,随后使用XPS仪测试硅橡胶试样表面。

1.4.3 FI-SEM分析

取部分硅橡胶试样冷冻淬断后喷金、部分硅橡胶试样表面清洁后喷金,利用FI-SEM观察硅橡胶试样断面与表面的形貌。

1.4.4 水接触角测试

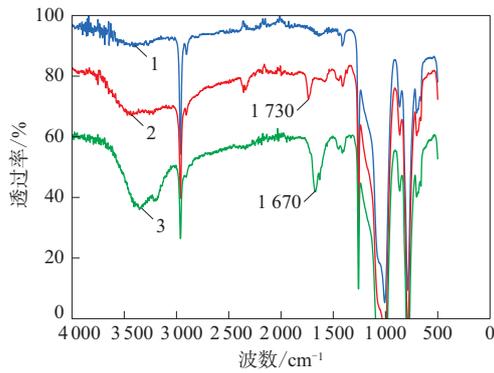
将硅橡胶试样表面清洁干燥后置于测试台上,随后利用微量进样器将去离子水水滴置于硅橡胶试样表面,稳定3 s后记录水接触角,重复5次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

表面接枝BIBB和PVP前后硅橡胶的FTIR谱如图1所示。

从图1可以看出:与表面未改性硅橡胶相比,表面接枝BIBB硅橡胶在波数为1 730 cm⁻¹处出现了特征峰,此为BIBB的C=O特征峰,可见引发剂BIBB被成功接枝在硅橡胶表面;表面接枝PVP硅橡胶在波数为1 670 cm⁻¹处出现了PVP的C=O特征峰,表明通过SI-ATRP成功地在硅橡胶表面接枝了PVP。此外,表面接枝PVP硅橡胶在波数为3 350 cm⁻¹处出现特征峰,该处特征峰为—OH的伸缩振动峰,这是由于接枝在硅橡胶表面的PVP作为亲水物质有较强的吸湿性能,其表面吸附了空气中的部



1—硅橡胶; 2—表面接枝BIBB的硅橡胶;
3—表面接枝PVP的硅橡胶。

图1 表面接枝BIBB和PVP前后硅橡胶的FTIR谱

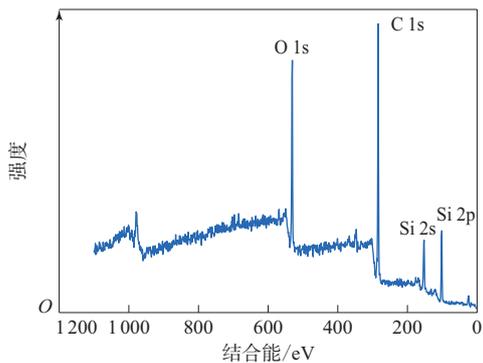
Fig.1 FTIR spectra of silicone rubbers before and after surfaces grafted BIBB and PVP

分水分导致。

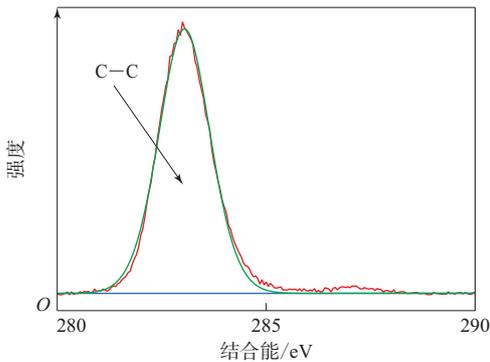
2.2 XPS分析

表面接枝BIBB和PVP前后硅橡胶的XPS谱如图2—4所示。

图2(a), 图3(a) 和图4(a) 分别为表面未改



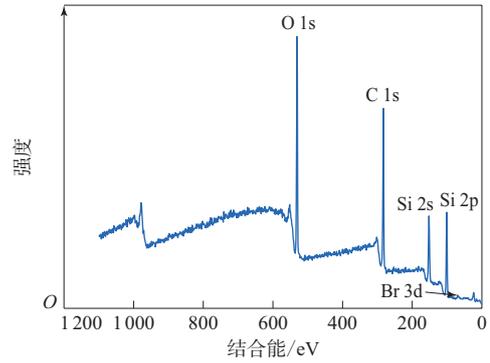
(a) 宽谱



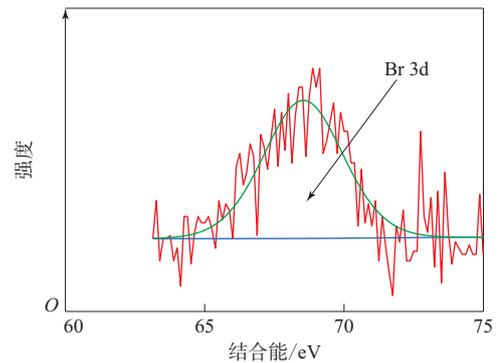
(b) C 1s谱

图2 表面未改性硅橡胶的XPS谱

Fig.2 XPS spectra of silicone rubber before surface modification



(a) 宽谱



(b) Br 3d谱

图3 表面接枝BIBB硅橡胶的XPS谱

Fig.3 XPS spectra of silicone rubber after surface grafted BIBB

性硅橡胶、表面接枝BIBB硅橡胶、表面接枝PVP硅橡胶的XPS宽谱。对比图2(a)与图3(a)可以发现,表面接枝BIBB硅橡胶在结合能为78 eV处出现了Br 3d的特征峰,这是由于BIBB结构中存在Br元素,故而在接枝有引发剂BIBB的硅橡胶表面出现了Br元素。对比图2(a)与图4(a)可以发现,表面接枝PVP硅橡胶在结合能为400 eV处出现了N 1s的特征峰,这是因为PVP结构中存在N元素,故而在接枝PVP后硅橡胶表面出现了N元素。

对比图2(b)与图4(b)的C 1s谱可以看出,表面未改性硅橡胶的C 1s的特征峰仅仅出现在结合能为284.8 eV处,而表面接枝PVP硅橡胶的C 1s经分峰拟合后出现C—C, C—CO和CO—N的特征电子结合峰,证明PVP成功接枝在硅橡胶表面。

2.3 FI-SEM分析

表面接枝PVP前后硅橡胶的FI-SEM照片如图5所示。

对比图5(a)与(b)可以发现,表面接枝PVP硅

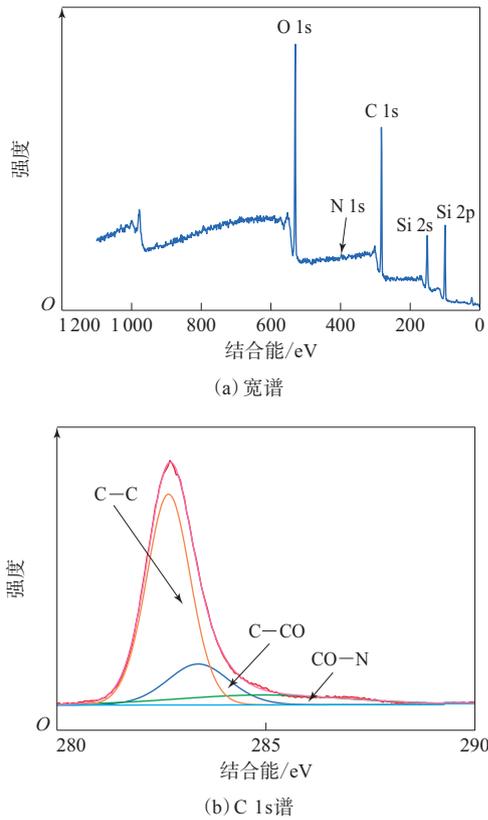
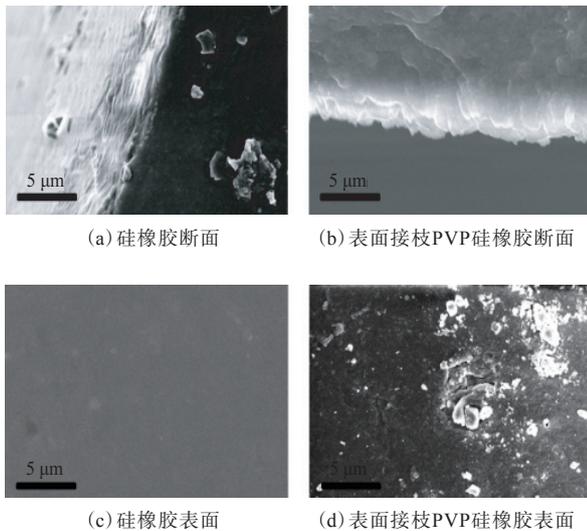


图4 表面接枝PVP硅橡胶的XPS谱
Fig. 4 XPS spectra of silicone rubber after surface grafted PVP



放大5 000倍。

图5 表面接枝PVP前后硅橡胶的FI-SEM照片
Fig. 5 FI-SEM photos of silicone rubber before and after surface grafted PVP

橡胶表面出现了较为明显的接枝层;对比图5(c)与(d)可以发现,表面接枝PVP硅橡胶表面变得粗

糙且凹凸不平,这是因为PVP成功接枝在硅橡胶表面并形成聚合物层,由于相分离作用使得其表面呈现凹凸不平且分层现象,整体而言PVP较为均匀地接枝在硅橡胶基体表面。

2.4 水接触角

表面接枝PVP硅橡胶的水接触角随接枝反应时间的变化趋势如图6所示。

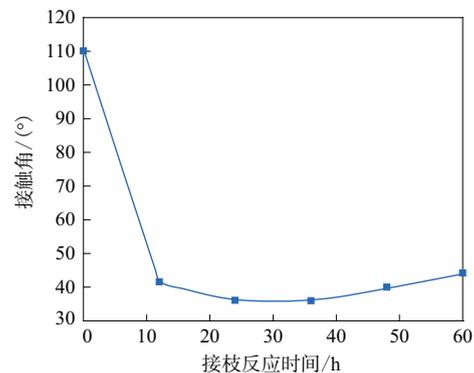


图6 表面接枝PVP硅橡胶的水接触角随接枝反应时间的变化趋势

Fig. 6 Variation trend of water contact angles with grafting reaction time of silicone rubber after surface grafted PVP

从图6可以发现:改性前硅橡胶的水接触角为110.7°,硅橡胶表面接枝PVP后水接触角迅速减小;随着接枝反应时间的延长,硅橡胶表面的PVP接枝量也随之增大,接枝层更多地覆盖在硅橡胶表面并加厚,硅橡胶的水接触角持续减小至36.0°,这是因为硅橡胶表面接枝PVP后,其表面形成了亲水的PVP聚合物层,随着反应时间的延长,PVP层也随之不断增厚,故而硅橡胶的水接触角减小,亲水性能变好。

干燥环境下表面接枝PVP硅橡胶的水接触角随接枝反应后放置时间的变化趋势如图7所示,相应数码图像如图8所示。

从图7和8可以看出,随着放置时间的延长,表面接枝PVP硅橡胶的水接触角先不断增大而后趋于稳定,但其水接触角始终小于80°,亲水性能优于未经改性硅橡胶。

3 结论

采用等离子体处理硅橡胶表面,引入活性基

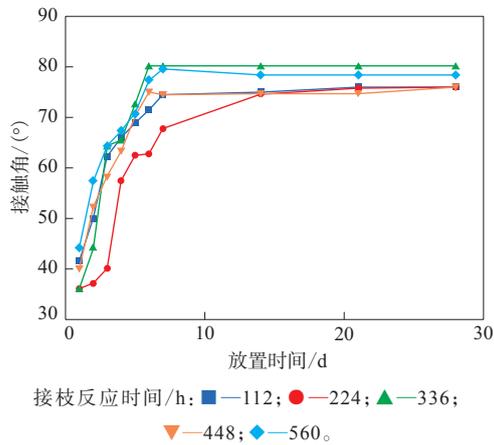


图7 干燥环境下表面接枝PVP硅橡胶的水接触角随放置时间的变化趋势

Fig. 7 Change trends of water contact angles with placement time of silicone rubber after surfaces grafted PVP in dry environment

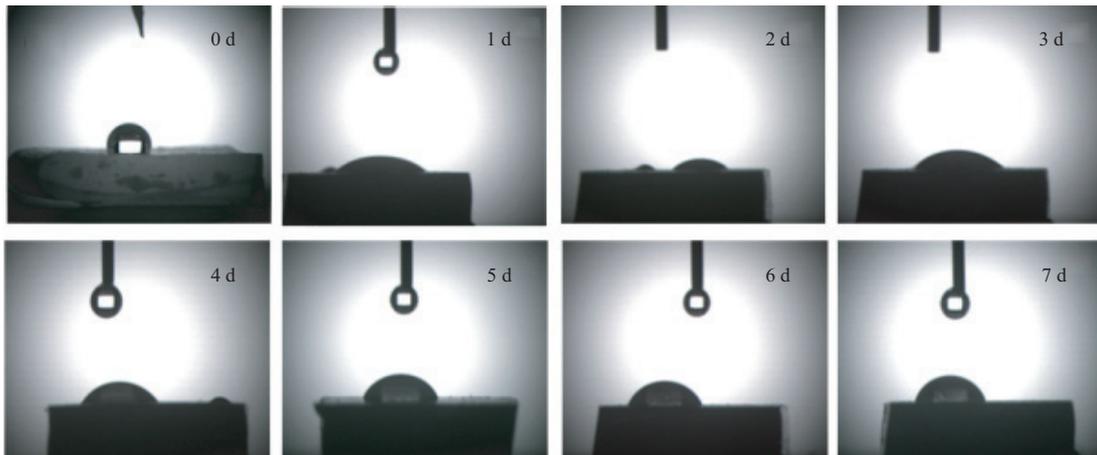


图8 干燥环境下表面接枝PVP硅橡胶的水接触角随放置时间的变化图像
Fig. 8 Change images of water contact angles with placement time of silicone rubber after surface grafted PVP in dry environment

团,然后将引发剂BIBB通过亲核取代接枝在含有活性基团的硅橡胶表面,最后采用SI-ATRP将PVP接枝在硅橡胶表面。通过FITR和XPS分析证明,BIBB和PVP成功接枝到硅橡胶表面;通过FI-SEM分析发现,PVP接枝在硅橡胶表面并形成聚合物层;通过水接触角测试发现,硅橡胶的水接触角由改性前的 110.7° 最大幅度下降至PVP接枝后的 36° ,PVP接枝改性硅橡胶的表面亲水性能得到明显改善。

参考文献:

- [1] DING X, YANG C, LIM T P, et al. Antibacterial and antifouling catheter coatings using surface grafted PEG-b-cationic polycarbonate diblockcopolymers[J]. *Biomaterials*, 2012, 33 (28) : 6593-6603.
- [2] DAVRIS T, MERMET-GUYENNET M R B, BONN D, et al. Filler size effects on reinforcement in elastomer-based nanocomposites: Experimental and simulational insights into physical mechanisms[J]. *Macromolecules*, 2016, 49 (18) : 7077-7087.
- [3] 田由京,石书萍,吴幸. 无机纳米填料对植入硅橡胶生物相容性的影响[J]. *中国组织工程研究*, 2022, 26 (28) : 4581-4586.
TIAN Y J, SHI S P, WU X. Influence of inorganic nano-fillers on the biocompatibility of implanted silicone rubber[J]. *Chinese Journal of Tissue Engineering Research*, 2022, 26 (28) : 4581-4586.
- [4] 吴幸. 医用硅橡胶的生物相容性缺点及现代改良[J]. *国际生物医学工程杂志*, 2008, 31 (6) : 358-361.
WU X. Biocompatible disadvantages and modern modifications of medical silicone rubber[J]. *International Journal of Biomedical Engineering*, 2008, 31 (6) : 358-361.
- [5] 张一鸣,王科,樊东力. 医用硅橡胶生物相容性改性研究进展[J]. *重庆医学*, 2006, 35 (3) : 274-276.
ZANG Y M, WANG K, FAN D L. Progress in biocompatibility modification of medical silicone rubber[J]. *Chongqing Medicine*, 2006, 35 (3) : 274-276.
- [6] XU R, LUO G X, XIA H S. Novel bilayer wound dressing composed of silicone rubber with particular micropores enhanced wound re-epithelialization and contraction[J]. *Biomaterials*, 2015, 40: 1-11.
- [7] 李兆双,李建芳,刘鹤,等. 生物医用硅橡胶表面抗菌性能改造研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37 (12) : 4719-4725.
LI Z S, LI J F, LIU H, et al. Research progress of surface modi-

- fication of antibacterial performance of biomedical silicone rubber[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37 (12) : 4719-4725.
- [8] 孙蓉, 敖宁建, 严拓, 等. 硅橡胶的生物医学改性及回收利用[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2009, 13 (25) : 4919-4922.
SUN R, AO N J, YAN T, et al. Biomedical modification and recycling of silicone rubber[J]. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2009, 13 (25) : 4919-4922.
- [9] EIFF C V, JANSEN B, KOHNEN W, et al. Infections associated with medical devices: Pathogenesis, management and prophylaxis[J]. Drugs, 2005, 65 (2) : 179-214.
- [10] 姚海楠, 高长青, 丁雪佳, 等. 表面接枝PHAMA对硅橡胶亲水性影响的影响[J]. 橡胶工业, 2019, 66 (6) : 418-421.
YAO H N, GAO C Q, DING X J, et al. Effect of surface grafted PHAMA on hydrophilic property of silicone rubber[J]. China Rubber Industry, 2019, 66 (6) : 418-421.
- [11] 张素文, 邱秀菊, 孟建文, 等. 医用硅橡胶导管的表面改性及其亲水性和抗菌性研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66 (8) : 611-614.
ZHANG S W, HOU X J, MENG J W, et al. Study on surface modification, hydrophilicity and antibacterial property of medical silicone rubber catheter[J]. China Rubber Industry, 2019, 66 (8) : 611-614.
- [12] 高仁伟. 医用硅橡胶材料改性研究[J]. 中国医疗器械杂志, 2015 (2) : 122-124, 138.
GAO R W. Research for modification of medical silicone rubber material[J]. Chinese Journal of Medical Instrumentation, 2015 (2) : 122-124, 138.
- [13] 瞿鹏, 姜彦, 孙旭, 等. 硅橡胶的表面接枝改性及抑菌性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2016, 30 (1) : 234-239.
QU P, JIANG Y, SUN X, et al. Surface grafting modification of silicone rubber and its bacteriostatic properties[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2016, 30 (1) : 234-239.
- [14] ANDERSEN T E, PALARASAH Y, SKJHDT M O, et al. Decreased material-activation of the complement system using low-energy plasma polymerized poly (vinyl pyrrolidone) coatings[J]. Biomaterials, 2011, 32 (20) : 4481-4488.
- [15] ZHOU C, WU Y, THAPPETA K R V, et al. In vivo anti-biofilm and anti-bacterial non-leachable coating thermally polymerized on cylindrical catheter[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9 (41) : 36269-36280.
- [16] 邵自强, 李志强, 付时雨. 天然纤维素基医药辅料研究及应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23 (1) : 6-10.
SHAO Z Q, LI Z Q, FU S Y. Research and application of pharmaceutical excipients from cellulose[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2007, 23 (1) : 6-10.
- [17] ROBINSON S, WILLIAMS P A. Inhibition of protein adsorption onto silica by polyvinylpyrrolidone[J]. Langmuir, 2002, 18 (23) : 781-789.

收稿日期: 2022-10-14

Surface Hydrophilic Modification of Silicone Rubber and Its Properties

ZHANG Yuxuan¹, HAO Dongdong², DING Yonghong¹

(1. Changzhou University, Changzhou 213100, China; 2. Changzhou University Huaide College, Taizhou 214500, China)

Abstract: In this study, active groups were introduced onto the surface of silicone rubber by plasma treatment. Then the initiator 2-bromoisobutryl bromide (BIBB) was grafted on the surface of the silicone rubber containing active groups through nucleophilic substitution, and polyvinylpyrrolidone (PVP) was grafted onto the silicone rubber by surface initiated atomic transfer radical polymerization (SI-ATRP). The test results from Fourier infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and field emission electron scanning microscope showed that BIBB and PVP were successfully grafted on the surface of silicone rubber. Through the water contact angle test, it was found that the water contact angle of the silicone rubber surface decreased from 110.7° to 36° after PVP graft, showing improved surface hydrophilicity.

Key words: silicone rubber; PVP; surface modification; SI-ATRP; hydrophilicity