

表面接枝PHAMA对硅橡胶亲水性能的影响

姚海楠^{1,2}, 高长青³, 丁雪佳^{1,2*}, 徐福建^{1,2*}

(1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 生物医用材料北京实验室, 北京 100029; 3. 河南工艺美术学院, 河南 郑州 450000)

摘要:将透明质酸钠盐与甲基丙烯酸酐在40℃下反应6 h, 合成透明质酸甲基丙烯酸酯(HAMA), 再通过紫外光辐照接枝反应将聚HAMA (PHAMA) 接枝到甲基乙烯基硅橡胶表面。傅里叶红外光谱、扫描电子显微镜和热重分析均表明PHAMA接枝成功, PHAMA接枝硅橡胶的表面接触角由硅橡胶的107.5°减小到68.7°, 亲水性得到改善。

关键词:甲基乙烯基硅橡胶; 透明质酸; 接枝改性; 紫外光辐照; 亲水性

中图分类号: TQ333.93

文章编号: 1000-890X (2019) 06-0418-04

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.06.0418

硅橡胶具有耐热、耐寒和耐老化性能优良, 无毒^[1-2], 且与人体无明显排斥反应等优点, 被广泛应用于在静脉插管、腹膜透析管、导尿管、人工心肺机泵管、中耳炎通气管、鼻插管、胸腔引流管、胃镜套管以及各种输血、输液管中^[3], 但由于硅橡胶分子为螺旋形结构, 螺旋外侧为非极性的基团, 主链硅氧键的极性被降低或抵消, 导致整个分子极性很小, 表现出极强的疏水性^[4-6]。医用材料要求表面有可湿性, 以减小与人体皮肤或粘膜接触时的摩擦力, 从而减轻患者的不适感。然而, 硅橡胶表面自由能较低, 材料表面憎水, 润湿性差, 必须对硅橡胶进行亲水性改性, 才能使硅橡胶更广泛地应用于医用材料领域。

透明质酸是一种富含结缔组织的糖胺聚糖成分, 可以在细胞信号传导^[7]、细胞迁移^[8]、伤口修复中发挥重要作用。其含有自由—COOH和—OH基团, 可以使用温和的条件进行改性, 这些极性基团能与水分子结合形成氢键从而结合大量的水^[9]。

本研究通过透明质酸钠盐与甲基丙烯酸酐反应合成透明质酸甲基丙烯酸酯(HAMA), 然后通过紫外光接枝反应将聚HAMA (PHAMA) 接枝到

甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)表面, 以期达到亲水改性目的。

1 实验

1.1 主要原材料

MVQ, 牌号SR-35, 北京恒际信科贸有限公司提供; 二苯甲酮(质量分数为0.99), 上海展云化工有限公司产品; 安息香二甲醚(质量分数为0.99)和甲基丙烯酸酐(质量分数为0.94), 阿拉丁试剂有限公司产品; 铂铬硫化剂(FD-A10)和含氢硅油(FD-B10), 中山市金鸿橡胶科技有限公司产品; 丙酮, 分析纯, 北京化工厂产品; 透明质酸钠, 萨恩化学技术(上海)有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

XH-401B型两辊开炼机和XH-406型加硫成型试验机, 锡华精密检测仪器有限公司产品; 1500W型UV紫外线固化机, 昆山日昌华欣电子材料有限公司产品; DHG-9070A型电热恒温鼓风干燥箱, 上海一恒科技有限公司产品; AR1140型电子分析天平, 美国Ohaus有限公司产品; BL-X-200型电子天平, 厦门佰伦斯电子科技有限公司产品; KQ-250DB型数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司产品; CPC-B型等离子处理仪, 美国CIF公司产品; 3378025型磁力搅拌器和ETS-D5型电子接触式温度计, 德国IKA公司产品; ANCE III型核磁共振(NMR)仪, 德国布鲁克公司产品; Nicolet

基金项目: 国家科技重大专项(2017YFC1104304)

作者简介: 姚海楠(1994—), 女, 内蒙古通辽人, 蒙古族, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事医用高分子材料的研究。

*通信联系人(dingxj2011@126.com; xufj@mail.buct.edu.cn)

is5型傅里叶红外光谱 (FTIR) 仪, 美国赛默飞世尔科技有限公司产品; JSM-7500S型扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社产品; Q500型热重 (TG) 分析仪, 美国TA公司产品; JY-PHb型接触角测试仪, 承德金和仪器制造有限公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 HAMA的制备

将1 g透明质酸钠溶于100 mL蒸馏水中直至

完全溶解, 然后将11.4 mL甲基丙烯酸酐加入到该溶液中, 并滴加5 mol · L⁻¹的氢氧化钠使溶液pH值保持在8左右, 于40 °C下反应6 h, 反应式如图1所示。将得到的产物在截留相对分子质量为3 500或7 000的透析膜中室温下透析3 d, 透析后进行1周冻干并保存在-4 °C下^[10-11]。

1.3.2 硅橡胶表面接枝PHAMA的制备

(1) 将硅橡胶置于两辊开炼机上于室温下塑

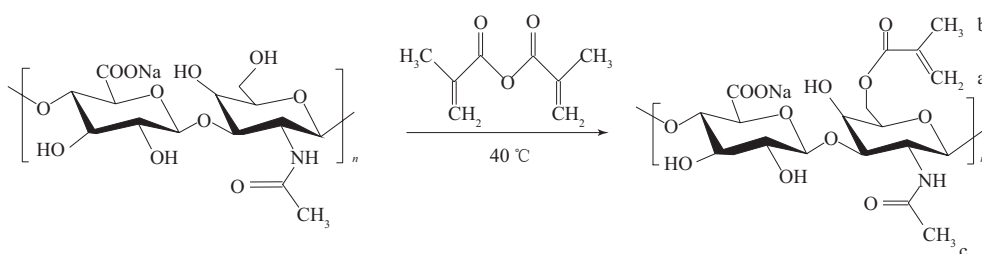


图1 HAMA反应式

炼1 min, 然后加入质量分数为0.008的含氢硅油共混5 min, 再加入质量分数为0.006的铂铬硫化剂共混3 min, 将混合好的硅橡胶放入铁板模具中, 使用加硫成型试验机对其进行压片成型, 制得厚度约1 mm的硅橡胶薄片。

(2) 称取一定量的二苯甲酮和安息香二甲醚, 将其溶解在丙酮溶液中, 配成二苯甲酮质量分数为0.045、安息香二甲醚质量分数为0.005的丙酮溶液。

(3) 将硅橡胶切成2 cm × 2 cm的方片, 在体积分数为0.5的乙醇水溶液中超声清洗10 min, 自然干燥后氧等离子处理5 min, 立即放在二苯甲酮和安息香二甲醚的丙酮溶液中2 h, 取出后自然干燥至丙酮完全挥发。

(4) 将HAMA单体配成浓度为0.1 g · mL⁻¹的水溶液。将表面引入光敏剂二苯甲酮和安息香二甲醚的硅橡胶薄片放置在盛有该溶液的玻璃结晶皿中, 将结晶皿置于紫外光固化装置中实施光引发聚合, 将紫外光处理后的硅橡胶置于体积分数为0.5的乙醇水溶液中超声清洗5 min, 除去未反应的单体和引发剂, 得到表面接枝PHAMA层的硅橡胶薄片。

1.4 测试分析

1.4.1 NMR分析

以氘代水为溶剂, 采用NMR仪在室温下测定

硅橡胶试样的¹H NMR谱。

1.4.2 FTIR分析

采用FTIR仪对硅橡胶试样表面进行FTIR测试, 扫描范围 500~4 000 cm⁻¹。

1.4.3 SEM分析

从硅橡胶薄片表面切取适当厚度的样片粘附在贴有导电胶的样品台上, 喷金后通过SEM观察其表面形貌的变化。

1.4.4 TG分析

取5~10 mg硅橡胶样品, 在氮气保护下, 从室温以10 °C · min⁻¹的升温速率升温至750 °C, 在TG分析仪上进行TG分析。

1.4.5 静态水接触角测试

将待测的硅橡胶试样表面清理干净后, 放在样品台上, 调节液滴大小为0.5 μL, 通过上、下移动样品台将液滴接下, 稳定10 s后读数, 在同一个试样的不同位置测量5次, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 ¹H NMR分析

PHAMA接枝硅橡胶的¹H NMR谱见图2。

从图2可以看出, 化学位移为5.6 × 10⁻⁶和6.1 × 10⁻⁶处出现明显的强峰, 与HAMA的—CH=CH₂基团对应; 化学位移为1.85 × 10⁻⁶处出现的峰, 对应甲基丙烯酸酯基团的—CH₃基团; 化

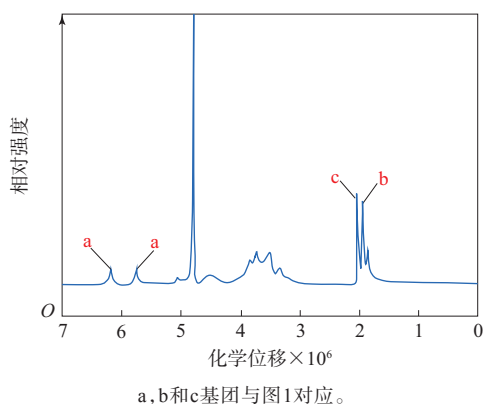


图2 PHAMA接枝硅橡胶的 ^1H NMR谱

学位移为 1.95×10^{-6} 处出现的峰,对应N-乙酰基葡萄糖胺中的 $-\text{CH}_3$ 基团。

2.2 FTIR分析

PHAMA接枝硅橡胶表面的FTIR谱如图3所示。

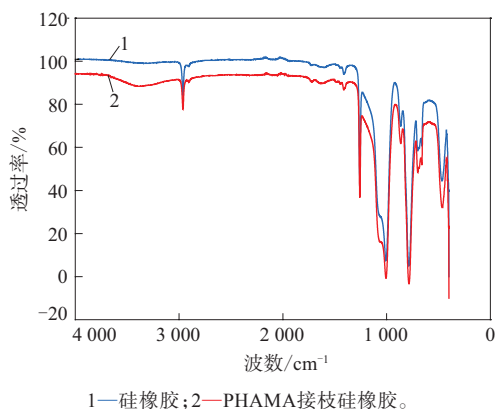


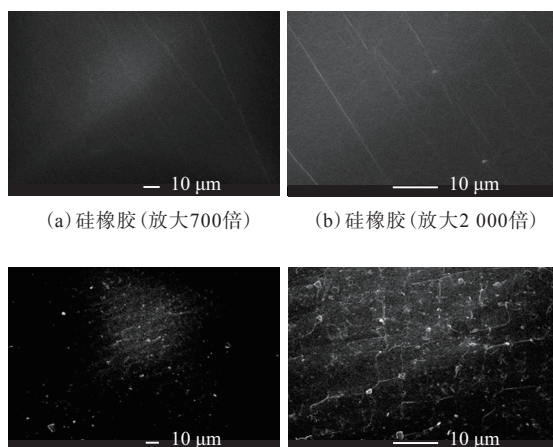
图3 PHAMA接枝硅橡胶表面的FTIR谱

对比图3接枝改性前后硅橡胶的FTIR谱可以发现,PHAMA接枝硅橡胶在约 3350 cm^{-1} 处出现 $-\text{OH}$ 基团伸缩振动峰,再结合HAMA的分子结构,可以初步判断硅橡胶表面成功接枝了PHAMA。

2.3 SEM分析

PHAMA接枝硅橡胶表面的SEM照片如图4所示。

对比图4的SEM照片可知,未接枝改性硅橡胶表面比较平整,而接枝改性后硅橡胶表面有细小的纹路,推测这是接枝上的PHAMA层的纹路。FTIR分析进一步证明PHAMA的确在硅橡胶表面



(a) 硅橡胶(放大700倍) (b) 硅橡胶(放大2 000倍)
(c) PHAMA接枝硅橡胶(放大600倍) (d) PHAMA接枝硅橡胶(放大2 000倍)

图4 PHAMA接枝硅橡胶表面的SEM照片

接枝成功。

2.4 TG分析

PHAMA接枝硅橡胶表面的TG曲线见图5。

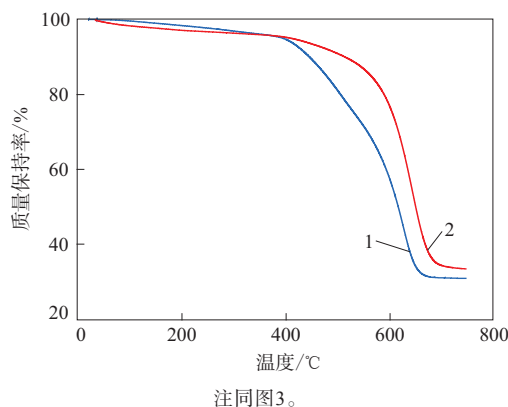


图5 PHAMA接枝硅橡胶的TG曲线

从图5可以看出:硅橡胶的质量损失率为69.11%,PHAMA接枝硅橡胶的质量损失率为66.58%,后者总质量损失率减小;改性前硅橡胶的外延起始分解温度为 $406.31\text{ }^{\circ}\text{C}$,PHAMA接枝硅橡胶的外延起始分解温度为 $590.65\text{ }^{\circ}\text{C}$,后者初始分解温度提高,推测是由于PHAMA层接枝成功,引入新的物质导致。

2.5 静态水接触角分析

静态水接触角测试结果为:接枝改性前硅橡胶的水接触角 107.5° ,接枝改性后硅橡胶的水接触角 68.7° 。由此可知,在硅橡胶表面接枝上PHAMA,使其表面亲水性提高。这是由于

PHAMA中有亲水的—OH等极性基团,可以与水分子形成氢键而结合水。这与FTIR,SEM和TG分析结果相吻合,可以判断PHAMA层成功接枝在硅橡胶上。

3 结论

(1)透明质酸钠与甲基丙烯酸酐在40℃下反应6 h,合成了HAMA。

(2)采用氧等离子处理硅橡胶表面,使其表面活化,产生可反应位点—Si—OH,通过紫外光接枝反应将PHAMA接枝到硅橡胶表面,使其表面接触角减小到68.7°,亲水性得到改善。通过FTIR分析发现PHAMA接枝硅橡胶—OH基团伸缩振动峰出现,SEM分析表明PHAMA接枝硅橡胶表面出现细小的纹路,TG分析表明PHAMA接枝硅橡胶引入新物质,以上分析均证明PHAMA接枝成功。

参考文献:

- [1] 黄艳华,薛磊,苏正涛.耐低温乙基硅橡胶的性能研究[J].橡胶工业,2018,65(6):637-641.
- [2] 肖建斌,高洪强,刘伟,等.氟橡胶/硅橡胶/氟硅橡胶并用胶的性能研究[J].橡胶工业,2016,63(7):394-397.
- [3] 张俊彦,潘光明.医用硅橡胶的发展[J].化学世界,1994(5):226-

231.

- [4] Erlich M A, Parhiscar A. Nasal Dorsal Augmentation with Silicone Implants[J]. Facial Plastic Surgery Fps, 2003, 19(4):325-330.
- [5] 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.
- [6] 刘爱堂,高桂芝.医用硅橡胶的最新进展[J].特种橡胶制品,2003,24(2):60-61.
- [7] Lokeshwar V B, Selzer M G. Differences in Hyaluronic Acid-mediated Functions and Signaling in Arterial, Microvessel, and Vein-derived Human Endothelial Cells[J]. Journal of Biological Chemistry, 2000, 275:27641-27649.
- [8] Gomes J A P, Amankwah R, Powell-Richards A, et al. Sodium Hyaluronate (Hyaluronic Acid) Promotes Migration of Human Corneal Epithelial Cells in Vitro[J]. British Journal of Ophthalmology, 2004, 88:821-825.
- [9] 沈唯樑.新型透明质酸钠凝胶的制备及性能研究[J].保健文汇,2017,8(2):142-143.
- [10] Duan B, Hockaday L A, Kapetanovic E, et al. Stiffness and Adhesivity Control Aortic Valve Interstitial Cell Behavior within Hyaluronic Acid Based Hydrogels[J].Acta Biomaterialia,2013,9(8):7640.
- [11] He L, Yang J, Lu J, et al. Preparation and Characterization of A Novel Hyaluronic Acid-icariin Conjugate Hydrogel[J]. Materials Letters, 2014, 136:41-44.

收稿日期:2019-02-08

Effect of Surface Grafted PHAMA on Hydrophilic Property of Silicone Rubber

YAO Hainan¹, GAO Changqing², DING Xuejia¹, XU Fujian¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Henan Academy of Arts and Crafts, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Hyaluronic acid methacrylate (HAMA) was synthesized by the reaction of hyaluronic acid sodium salt with methacrylic anhydride at 40℃ for 6 h, and then PHAMA was grafted onto the surface of methyl vinyl silicone rubber using ultraviolet radiation. Fourier infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis showed that PHAMA was successfully grafted onto the silicone rubber surface. The surface contact angle of PHAMA grafted silicone rubber decreased from 107.5° to 68.7°, indicating that the hydrophilicity was improved.

Key words: methyl vinyl silicone rubber; hyaluronic acid; graft modification; ultraviolet radiation; hydrophilicity