

HEMA和NVP对硅橡胶亲水性能的影响

姚海楠, 丁雪佳*

(北京化工大学 生物医用材料北京实验室, 北京 100029)

摘要:以甲基乙烯基热固化加成型硅橡胶和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)或N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)为原料,以二苯甲酮(BP)和安息香二甲醚(DMPA)为光引发剂,通过紫外光聚合在固体硅橡胶(SiR)中引入亲水的聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)或聚乙烯基吡咯烷酮(PVP),可以获得半互穿聚合物网络(S-IPN)材料。试验结果表明:SiR/HEMA和SiR/NVP复合材料的红外光谱出现PHEMA和PVP的O—H键及C=O键的伸缩振动特征峰;扫描电镜显示复合材料断面均有明显的凸起;热重分析中SiR的质量损失率为69.11%,SiR/HEMA和SiR/NVP复合材料的质量损失率分别为80.72%和79.27%,且在高温下两种复合材料的分解速度均大于SiR;SiR表面的初始静态水接触角为107.5°,SiR/HEMA和SiR/NVP复合材料表面的初始静态水接触角分别为52.2°和20.8°。这都证明SiR/HEMA和SiR/NVP复合材料中形成了S-IPN,复合材料亲水性能大幅提高,且SiR/NVP复合材料的亲水性能明显优于SiR/HEMA复合材料。

关键词:甲基乙烯基热固化加成型硅橡胶;半互穿聚合物网络;甲基丙烯酸羟乙酯;N-乙烯基吡咯烷酮;紫外光辐照;亲水性能

中图分类号:TQ333.93

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2018)00-0000-06

硅橡胶具有优良的耐老化性能、极佳的化学稳定性和良好的工艺性能,键角大,取向自由度高,柔顺性好,也具有优异的耐寒性能^[1-2],无毒,人体对其无明显排斥反应。硅橡胶的主链呈螺旋形结构,侧链一般为非极性基团,主链硅氧键的极性相互抵消,导致整个大分子极性很低,硅橡胶表现出极强的疏水性^[3-5]。医用材料要求材料表面具有可润湿性,以减小材料与人体皮肤或粘膜接触时的摩擦力,从而降低患者的不适感。然而,硅橡胶的表面自由能较低,材料表面憎水,润湿性较差,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。

半互穿聚合物网络(Semi-Interpenetrating Polymer Network, 简称S-IPN)体系是由两种或两种以上聚合物紧密结合并以网络形状存在,其中至少一种聚合物在另一种聚合物存在下聚合或交联,而其他组分是线性或接枝的。与物理共混或共聚物不同,互穿聚合物网络(IPN)体系不是分子尺度的混合而是形成宏观尺度的连续相。在

S-IPN体系中通常会形成尺寸为微米级的相区。因此,只要S-IPN体系中的某个组分是亲水的,整个体系的亲水性就可以得到不同程度的改善^[6-8]。聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)具有良好的化学稳定性和水溶性,在组织工程学^[9]、药物缓释^[10-13]、角膜接触材料^[14-15]和生物传感器领域广泛应用。聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)是一种水溶性高分子材料,具有优良的亲水性、生物相容性、吸附性、粘合性能和成膜性能,广泛用于药品、医疗器械、化妆品和食品等领域^[16]。

本工作以甲基乙烯基加成型硅橡胶和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)或N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)为原料,以二苯甲酮(BP)和安息香二甲醚(DMPA)为光引发剂,通过紫外光聚合制得硅橡胶复合材料,研究其亲水性能。

1 实验

1.1 主要原料和试剂

甲基乙烯基热固化加成型硅橡胶,牌号SR-35,北京恒际信科贸有限公司提供;BP(质量分数为0.99),上海展云化工有限公司产品;DMPA(质量分数为0.99),阿拉丁试剂有限公司产品;HEMA(质量分数为0.96)和NVP(质量分数为

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFC1104304)

作者简介:姚海楠(1994—),女,内蒙古通辽市人,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)

0.99), 萨恩化学技术(上海)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; 四氢呋喃(THF)和甲苯, 分析纯, 北京化工厂产品。

1.2 主要设备和仪器

XH-401B型双辊开炼机和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; JSM-7500S型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子株式会社产品; Nicolet is5型傅里叶红外光谱仪, 美国赛默飞世尔科技有限公司产品; 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 固体硅橡胶(简称为SiR)的制备

甲基乙烯基热固化加成型硅橡胶于室温下在双辊开炼机上混炼1 min, 加入含氢硅油(质量为硅橡胶质量的0.8%)混炼5 min, 加入铂铬硫化剂(质量为硅橡胶质量的0.6%)混炼3 min, 胶料在加硫成型试验机上压片成型, 制得厚度为1 mm的SiR试片。

将SiR分别与HEMA和NVP反应以制备S-IPN体系(分别记为SiR/HEMA S-IPN和SiR/NVP S-IPN)。

1.3.2 SiR/HEMA S-IPN的制备

将裁成2 cm×2 cm的SiR试片放在BP/DMPA/HEMA混合溶液(HEMA/THF质量比为1/4, BP质量为单体质量的0.5%, DMPA质量为单体质量的1%)中溶胀24 h, 在室温下挥发溶剂1 h。

配制质量分数为0.5的HEMA水溶液, 将处理好的SiR试片放在HEMA水溶液中进行紫外光接枝反应(紫外光照射时间为3 min), 将交联后的胶片放在去离子水和乙醇水溶液中超声清洗10 min, 以除去未反应的HEMA。

1.3.3 SiR/NVP S-IPN的制备

将裁成2 cm×2 cm的硅橡胶试片放在BP/

DMPA/NVP混合溶液(NVP/THF质量比为1/4, BP质量为单体质量的0.5%, DMPA质量为单体质量的1%)中溶胀24 h, 在室温下挥发溶剂1 h。

配制质量分数为0.5的NVP水溶液, 将处理好的SiR试片放在NVP水溶液中进行紫外光接枝反应(紫外光照射时间为3 min), 将交联后的胶片放入去离子水和乙醇水溶液中超声清洗10 min, 以除去未反应的NVP。

1.4 测试分析

1.4.1 红外光谱分析

红外光谱扫描范围为500~4 000 cm⁻¹。

1.4.2 SEM分析

试样在液氮中冷冻30 min, 掰断, 断面喷金, 采用SEM观察试样断面形貌。

1.4.3 TG分析

试样(质量5~10 mg)在氮气保护下以10 °C·min⁻¹的升温速率从室温升至800 °C, 进行TG分析。

1.4.4 静态水接触角测试

将试样表面清理干净, 放在接触角测试仪样品台上, 将液滴体积调为0.5 μL, 上下移动样品台使试样接下液滴, 稳定10 s, 读数, 在同一个试样的不同位置测试5次, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 SiR/HEMA S-IPN

2.1.1 红外光谱

SiR和SiR/HEMA复合材料的红外光谱分别如图1和2所示。

对比图1和2可以看出, 与SiR的红外光谱相比, SiR/HEMA复合材料的红外光谱在3 200~

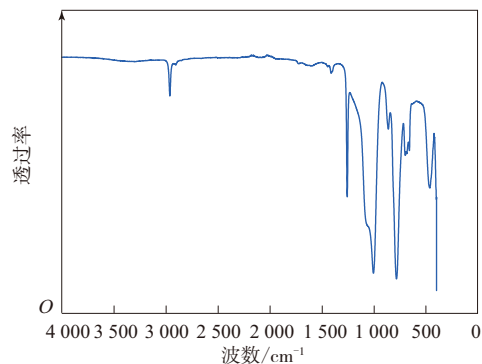


图1 SiR的红外光谱

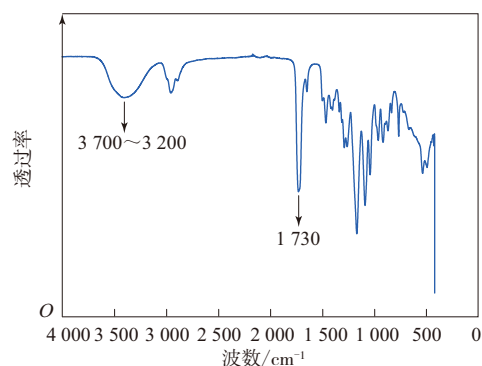


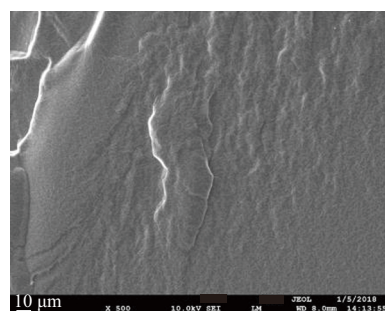
图2 SiR/HEMA复合材料的红外光谱

3 700和1 730 cm^{-1} 处出现较强的吸收峰。结合HEMA分子结构和常见基团红外特征吸收峰分析可知,在3 200~3 700 cm^{-1} 处的吸收峰为PHEMA的O—H键的伸缩振动峰,在1 730 cm^{-1} 处的吸收峰为PHEMA中C=O键的伸缩振动峰。据此可以判断在SiR内部引入了PHEMA。

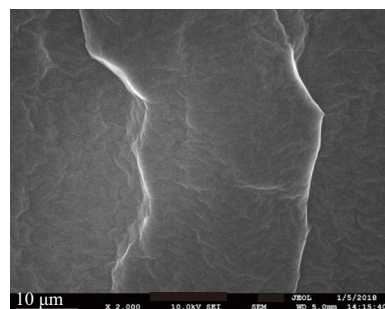
2.1.2 SEM分析

SiR和SiR/HEMA S-IPN断面的SEM照片分别如图3和4所示。

对比图3和4可以看出,SiR断面非常平整,而SiR/HEMA S-IPN断面有明显的凸起。分析认为,该凸起部分为PHEMA相区,PHEMA呈分散状态

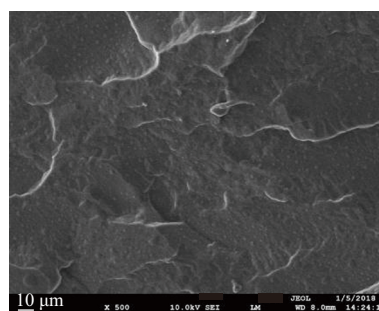


(a) 放大倍数为500

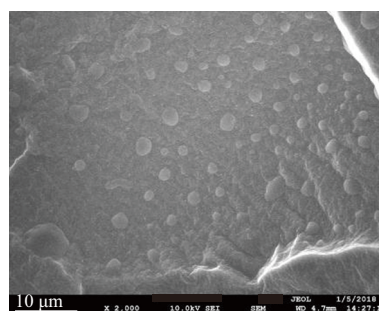


(b) 放大倍数为2 000

图3 SiR断面的SEM照片



(a) 放大倍数为500



(b) 放大倍数为2 000

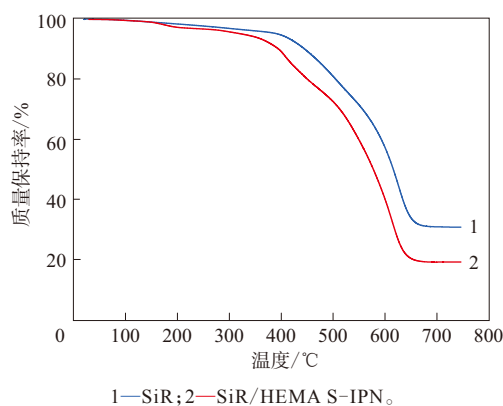
图4 SiR/HEMA S-IPN断面的SEM照片

分布在SiR基体中。PHEMA为极性,而SiR为非极性,因此导致SiR/HEMA S-IPN有一定程度的相分离。

2.1.3 TG分析

SiR和SiR/HEMA S-IPN的TG曲线如图5所示。

从图5可以看出:随着温度升高,SiR和SiR/HEMA S-IPN快速分解,温度超过150 $^{\circ}\text{C}$ 之后,SiR/HEMA S-IPN的分解速度大于SiR;SiR的质量损失率为69.11%,SiR/HEMA S-IPN的质量损失率为80.72%。主要原因是在SiR内部引入了PHEMA。



1—SiR;2—SiR/HEMA S-IPN。

图5 SiR和SiR/HEMA S-IPN的TG曲线

2.1.4 静态水接触角

静态水接触角测试结果表明, SiR表面的初始静态水接触角为 107.5° , SiR/HEMA S-IPN表面的初始静态水接触角为 52.2° , SiR/HEMA S-IPN表面亲水性能明显提高。这是由于在SiR内部引入PHEMA, 进而在SiR表面形成了一层PHEMA膜, PHEMA有羟基和羰基等极性基团, 使复合材料表面亲水性能得到改善。

2.2 SiR/NVP S-IPN性能

2.2.1 红外光谱

SiR/NVP复合材料的红外光谱如图6所示。

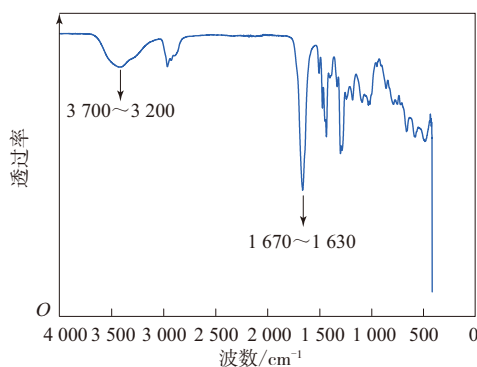


图6 SiR/NVP复合材料的红外光谱

对比图1和6可以看出, SiR/NVP复合材料的红外光谱比SiR多两个吸收峰, 其对应波数分别为 $1630\sim 1670$ 和 $3200\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 。结合NVP分子结构和常见基团红外特征吸收峰分析可知, 在 $1630\sim 1670\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为PVP叔酰胺中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰, 在 $3200\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为PVP分子间 $\text{O}-\text{H}$ 键的伸缩振动峰。据此可以判断在SiR内部引入了PVP。

2.2.2 SEM分析

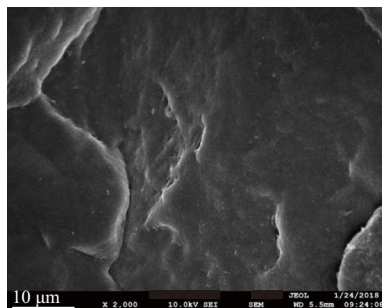
SiR/NVP S-IPN断面的SEM照片如图7所示。

对比图3和7可以判断出SiR/NVP S-IPN断面上凸起的部分为PVP相区, PVP呈分散状态分布在SiR基体中。

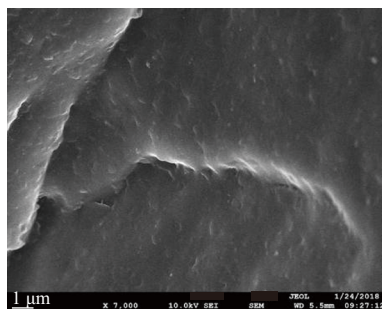
2.2.3 TG分析

SiR/NVP S-IPN的TG曲线如图8所示。

从图8可以看出: 在温度超过 350°C 之后, SiR/NVP S-IPN的分解速度大于SiR, 这主要是由于在SiR内部引入了PVP; SiR的质量损失率为 69.11% , SiR/NVP S-IPN的质量损失率为 79.27% 。

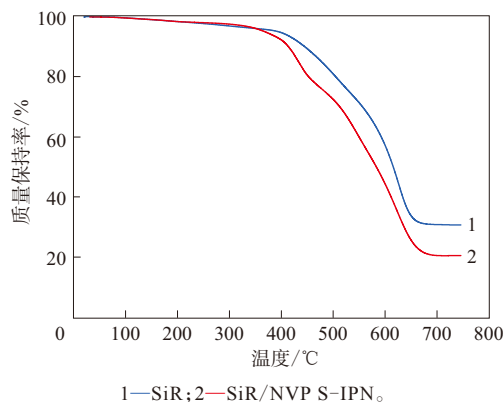


(a) 放大倍数为2 000



(b) 放大倍数为7 000

图7 SiR/NVP S-IPN断面的SEM照片



1—SiR; 2—SiR/NVP S-IPN。

图8 SiR/NVP S-IPN的TG曲线

2.2.4 静态水接触角

静态水接触角测试结果表明, SiR/NVP S-IPN表面的初始静态水接触角为 20.8° , 而SiR表面的初始静态水接触角为 107.5° , SiR/NVP S-IPN表面亲水性能比SiR明显提高。这主要是由于在SiR内部引入了PVP, 进而在SiR表面形成了一层PVP膜, PVP分子链有亲水的极性基团, 使复合材料表面亲水性能改善。

3 结论

(1) 以HEMA或NVP为原料, 以BP和DMPA为

光引发剂,利用紫外光聚合使HEMA或NVP与SiR形成S-IPNs,在SiR中引入亲水聚合物PHEMA或PVP。

(2) SiR/HEMA和SiR/NVP复合材料的红外光谱出现PHEMA和PVP的O—H键及C=O键的伸缩振动特征峰,扫描电镜断面出现明显的凸起。热重分析中SiR的质量损失率为69.11%,SiR/HEMA和SiR/NVP复合材料的质量损失率分别为80.72%和79.27%,且在高温下两种复合材料的分解速度均大于SiR。SiR表面的初始静态水接触角为107.5°,SiR/HEMA和SiR/NVP复合材料表面的初始静态水接触角分别为52.2°和20.8°。这些参数变化都证实HEMA或NVP与SiR形成了S-IPN,两种S-IPN材料的亲水性能大幅提高,SiR/NVP复合材料的亲水性能明显优于SiR/HEMA复合材料。

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] Erlich M A, Parhiscar A. Nasal Dorsal Augmentation with Silicone Implants[J]. Facial Plastic Surgery Fps,2003,19(4):325-330.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] And J S T, Cheng Y L. Preparation of PDMS-PMAA Interpenetrating Polymer Network Membranes Using the Monomer Immersion Method[J]. Macromolecules,2000,33(10):3714-3718.
- [7] 汤琦.硅水凝胶互穿网络材料的制备与性能研究[D].上海:东华大学,2010.
- [8] 章于川,杨静.互穿聚合物网络技术在橡胶改性中的应用研究进展[J].橡胶工业,2013,60(12):757-763.
- [9] Guan H, Xie Z, Zhang P, et al. Synthesis and Characterization of Biodegradable Amphiphilic Triblock Copolymers Containing L-glutamic Acid Units[J]. Biomacromolecules,2005,6(4):1954.
- [10] Langer R, Peppas N A. Advances in Biomaterials, Drug Delivery and Bionanotechnology[J]. Aiche Journal, 2003, 49(12):2990-3006.
- [11] Huynh D P, Nguyen M K, Pi B S, et al. Functionalized Injectable Hydrogels for Controlled Insulin Delivery[J]. Biomaterials,2008,29(16):2527.
- [12] Zhang X Q, Wang X L, Huang S W, et al. In Vitro Gene Delivery Using Polyamidoamine Dendrimers with a Trimesyl Core[J]. Biomacromolecules,2005,6(1):341-350.
- [13] Hoare T R, Kohane D S. Hydrogels in Drug Delivery:Progress and Challenges[J]. Polymer,2008,49(8):1993-2007.
- [14] Nicolson P C. Continuous Wear Contact Lens Surface Chemistry and Wearability[J]. Eye Contact Lens,2003,29:30-32.
- [15] Vanderlaan D G, Turner D C, Hargiss M V, et al. Soft Contact Lenses[P]. US:USP 0107324 A1,2002-08-08.
- [16] 韩慧芳,崔英德,蔡立彬.聚乙烯吡咯烷酮的应用[J].精细石油化工进展,2004,4(11):43-48.

收稿日期:2018-07-18

Effect of HEMA and NVP on Hydrophilicity of Silicone Rubber

YAO Hainan, DING Xuejia

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Using methylvinyl thermosetting addition type silicone rubber, hydroxyethyl methacrylate (HEMA) or N-vinyl pyrrolidone (NVP) as raw material, benzophenones (BP) and benzoin dimethyl ether (DMPA) as photoinitiators, hydrophilic poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) or poly(vinylpyrrolidone) (PVP) were introduced into solid silicone rubber (SiR) by UV polymerization, and semi-interpenetrating polymer network (S-IPN) could be obtained. The test results showed that, the stretching vibration characteristic peaks of O—H bond and C=O bond in PHEMA and PVP appeared in the infrared spectrum of SiR/HEMA and SiR/NVP composites. Obvious protrusions cross-section could be seen in the electron microscope photos of composites. The mass loss rate of SiR was 69.11%, and that of SiR/HEMA and SiR/NVP composites were 80.72% and 79.27%, respectively. The decomposition rates of two kinds of composites at high temperature were higher than that of SiR. The initial static water contact angle of SiR was 107.5°,

and that of SiR/HEMA and SiR/NVP composites were 52.2° and 20.8° , respectively. In conclusion, it was confirmed that S-IPNs were formed in SiR/HEMA and SiR/NVP composites, the hydrophilicity of two kinds of composites were improved greatly, and hydrophilicity of SiR/NVP composite were obviously superior to those of SiR/HEMA composite.

Key words: methyl vinyl thermosetting addition-type silicone rubber; semi-interpenetrating polymer network; hydroxyethyl methacrylate; N-vinyl pyrrolidone; UV irradiation; hydrophilicity