

硅烷化甲氧基聚乙二醇接枝改性镍钛合金*

杨 隽^{1,2},高家诚¹,常 鹏²

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院,重庆 400044;2. 武汉工程大学 材料科学与工程学院,湖北 武汉 430073)

摘要: 采用甲氧基聚乙二醇(MPEG)为原料,经甲苯二异氰酸酯(TDI)和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂进行硅烷化反应制备的产物-硅烷化甲氧基聚乙二醇(MPEG-Si),对经过氩低温等离子体处理后的镍钛合金进行表面接枝改性。研究了溶液酸度对 MPEG-Si 接枝镍钛合金的影响。利用全反射付立叶变换红外光谱和原子力显微镜对接枝层表面化学结构进行了分析和表征,实验结果表明,沉积的涂层具有 MPEG-Si 大分子结构特性,当 pH=2 时, MPEG-Si 能够均匀地接枝到镍钛合金表面,并且高分子薄膜层晶粒均匀致密;体外抗凝血实验证明,表面接枝 MPEG-Si 可以有效改善镍钛合金的抗凝血性能。

关键词: 镍钛合金;甲氧基聚乙二醇;接枝

中图分类号: TQ316.33⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2008)05-0811-03

1 引言

生物金属材料与血液直接接触时,材料表面吸附的血浆蛋白、血小板可引起聚集、变形,使凝血系统、纤溶系统被激活最终形成血栓^[1,2]。因此,用于植入血管内与血液直接接触的导管、功能性支架等各种医用装置的生物金属材料,必须具备优良的血液相容性^[3-5]。等原子比的镍钛合金是一种具有广泛应用前景的生物材料。它拥有独特的形状记忆效应,超弹性和耐腐蚀性,密度接近人体硬组织等特性,因此在生物医学领域中主要用于矫形外科的植入材料,但镍钛合金在使用中由于材料表面可吸附血浆蛋白而引起表面血栓的形成,严重的还可以导致生物体毒副反应发生^[5,6]。

众所周知^[7-9],聚乙二醇广泛应用于生物材料的表面改性,由于它具有良好的亲水性、超弹性、无毒性、无免疫原性等特性,可阻碍血浆蛋白的吸附及构象变化。目前聚乙二醇改性生物材料的方法有很多^[7-11],与传统化学方法相比,低温等离子体技术无需加入催化剂也不产生有毒气体,既高效安全又不污染环境,在不影响材料本体结构的前提下,可完成聚合沉积、接枝等各种表面改性^[12]。

改变传统的镍钛合金改性的化学方法,先用氩低温等离子体对镍钛合金进行表面处理,可除去金属表面黏附的污染物及氧化层,可以提高其表面活化能,增

强合金/聚合物界面黏附力,提升沉积薄膜的品质;然后采用甲氧基聚乙二醇(MPEG),经甲苯二异氰酸酯(TDI)和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂进行硅烷化反应制备的产物,硅烷化甲氧基聚乙二醇(MPEG-Si),对等离子体处理后的镍钛合金进行表面接枝改性。实验结果表明,采用本研究方法,可以在镍钛合金表面均匀地形成一层 MPEG-Si 高分子薄膜,并且薄膜层晶粒均匀致密;其材料表面的抗凝血性能得到明显改善,本研究为生物材料的表面改性提供了一条有价性值的途径。

2 实验

2.1 实验试剂及仪器

甲氧基聚乙二醇(MPEG,分子量 2000,分析纯,南京化工厂); γ -氨丙基三乙氧基硅烷(分析纯,华昌应用技术研究所);四氢呋喃(化学纯,天津市福晨化学试剂厂);二月硅酸二丁基锡(分析纯,天津市福晨化学试剂厂);甲苯二异氰酸酯(TDI,化学纯,天津市福晨化学试剂厂);正己烷(化学纯,天津市福晨化学试剂厂);丙酮(分析纯,上海试剂四厂);NaOH(分析纯,武汉联碱厂);分液器(天津市德恩化学试剂有限公司)。Ni Ti 合金:1cm ×1cm 的正方形,0.5mm 厚,甘肃西脉形状记忆合金股份有限公司研究所生产。先在热碱溶液中浸泡 30min,用蒸馏水冲洗 5 次,空气干燥。然后在丙酮溶液里浸泡 30min 除去上面的油类污渍,蒸馏水清洗,放在烘箱中常温烘干,待用。红外光谱仪:Nicolet Impact 420 型,美国;原子力显微镜(AFM):CSPM-4000 型,本原纳米仪器公司。

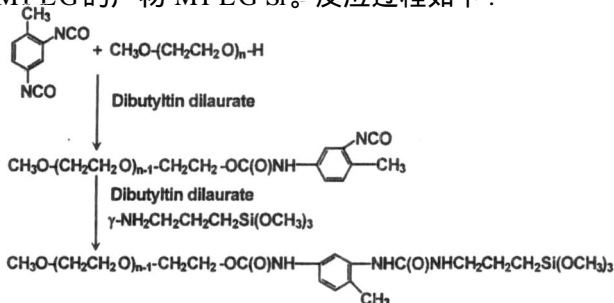
2.2 MPEG 的硅烷化反应

先称量 5g MPEG,加热溶解在 50ml 四氢呋喃中,并回流,回流完毕后冷却,向该溶液中加入 0.0125mol 的 TDI 和 1g 的二月硅酸二丁基锡,在室温和 N₂ 气保护下反应 24h。反应完毕后,向溶液中加入一定的正己烷,使先驱产物完全沉淀,将先驱产物放在真空干燥箱中 50 °C 下干燥。

将干燥后的先驱产物溶解在一定量的四氢呋喃中,向溶液中加入少量的二月硅酸二丁基锡和 1.5ml 的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷,在室温和 N₂ 气保护下反应 16h。反应完毕后,向溶液中加入一定量的正己烷,

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(30670562);湖北省教育厅科学研究计划资助项目(D200515009)
收到初稿日期:2007-10-08 收到修改稿日期:2007-12-24 通讯作者:杨 隽
作者简介:杨 隽 (1963-),女,重庆人,博士,教授,主要从事功能高分子材料的合成及改性。

使目标产物完全沉淀,将目标产物放在真空干燥箱中50℃下干燥,最后得到-氨基丙基三乙氧基硅烷改性MPEG的产物MPEG-Si。反应过程如下:



2.3 等离子体辅助MPEG-Si接枝改性镍钛合金

将NiTi合金样品浸泡在1:5的清洁剂/去离子水溶液中,先混合数分钟后,再放入超声波振荡器中振荡数小时。用去离子水冲洗后在铬酸溶液中浸泡2h,再依次用去离子水和无水乙醇冲洗,氮气保护下将表面吹干。

把处理好的NiTi合金放入等离子体反应室,抽气使本体真空度至 7.3×10^{-3} Pa,保持5min,然后通入Ar,气压为40Pa,所用微波等离子体装置参见文献[13],频率为2.45 GHz,功率250W。通气约10min后停止。

将实验2.2所合成的目标产物MPEG-Si溶解在无水乙醇中,用盐酸调节pH=2,并使其保持在回流状态,再将上述等离子体处理好的NiTi合金快速从反应室中取出,浸泡其中3h,然后取出干燥,并依次用甲苯,丙酮和去离子水清洗表面,去除未反应的MPEG-Si,再放入真空干燥箱中于室温下减压干燥。

2.4 薄膜结构与性能表征

全反射傅立叶变换红外光谱实验,判断大分子在NiTi合金表面沉积的结构。在Nicolet Impact 420型(美国)红外光谱仪上进行。

样品表面微观形貌采用原子力显微镜(AFM)进行测试,测试设备为本原纳米仪器公司的CSPM-4000型原子力显微镜测试系统。测量在大气环境中进行,采用接触模式(contact mode)。

2.5 抗凝血时间测定

取新鲜的枸橼酸钠抗凝猪血1000g,离心10min,得富含血小板血浆(PRP),用磷酸盐缓冲溶液(PBS)稀释PRP成1%的溶液,待用。

将用不同pH值MPEG-Si接枝的NiTi合金试样分别置于4个小烧杯底部,在37℃恒温水浴下保持5min,再向试样烧杯中注入上述溶液,在37℃下孵育10min,加入0.2ml 0.25mol/L CaCl₂,记录凝血时间。各组实验重复5次,取其平均值。

3 结果与讨论

3.1 氩等离子体处理机理

NiTi合金表面常常会有油脂、油污等有机物及氧

化层,在进行MPEG-Si接枝前,需要用等离子体处理来得到完全洁净和无氧化层的表面。在这种情况下等离子体处理会产生以下效果:污染物在高能量离子的冲击下被击碎并被真空带出,金属氧化物会与处理气体发生化学反应,去除氧化物。使用惰性气体Ar等离子体对NiTi合金表面进行预处理后,其表面产生大量活性粒子,表面能大大提高,此时接枝MPEG-Si大分子,特别有利于自由基的加成作用,将使大分子间产生交联。

3.2 接枝表面红外光谱分析

图1是MPEG-Si的红外光谱。从图1中可以看出,在3332、2980、2862、1725、1108、810cm⁻¹处出现比较强烈的吸收峰。其中,3332cm⁻¹为酰胺基的伸缩振动;2980、2862cm⁻¹为亚甲基的伸缩振动;1725cm⁻¹为羰基的伸缩振动;1108cm⁻¹为硅氧键的伸缩振动;810cm⁻¹为苯的伸缩振动;由此可以说明用硅烷偶联剂与MPEG进行反应后,谱图中具有实验合成产物MPEG-Si理论上的特征吸收峰。

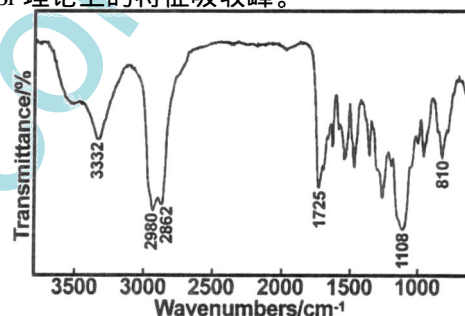


图1 MPEG-Si的红外光谱图

Fig 1 ATR-FTIR spectrum of MPEG-Si

3.3 薄膜表面形态的AFM表征

MPEG-Si改性NiTi合金的AFM表面形态如图2、3所示。改性后的NiTi合金表面即有高分子薄膜的显著特征,这是因为改性后MPEG-Si主要聚集在NiTi合金表面,从而改变了NiTi合金的表面形态。MPEG-Si改性NiTi合金是在酸性条件下进行的,实验过程中,通过把不同酸度的MPEG-Si接枝到NiTi合金表面形态的分析来探讨其最佳酸值。如图3(a)~(c),不同酸度下薄膜的AFM图像显示,当pH=2(图3(b))时,MPEG-Si能够均匀的接枝到NiTi合金表面上,高分子薄膜呈晶态,薄膜晶粒均匀致密。

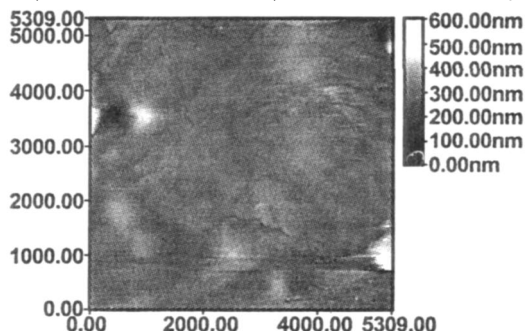


图2 NiTi合金原样的表面AFM图像

Fig 2 AFM images of NiTi alloy (as-received)

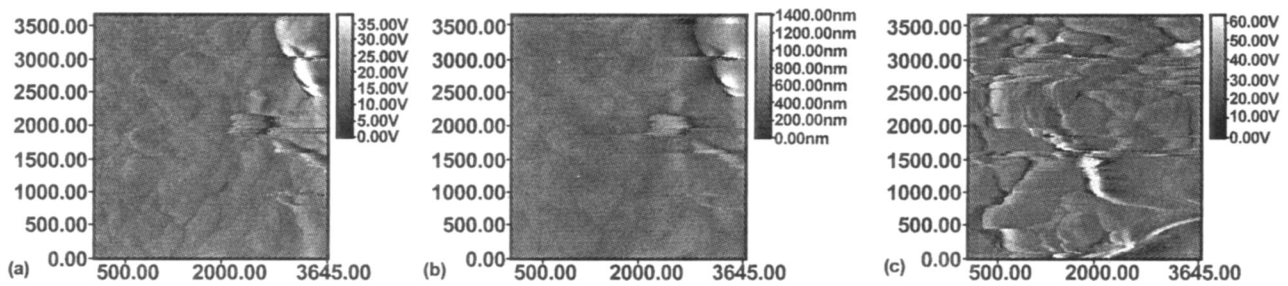


图3 薄膜 AFM 图像, MPEG-Si 溶液酸度对接枝改性 NiTi 合金表面结构的影响

Fig 3 AFM images of thin film, the effect of acidity of MPEG-Si on structure of NiTi

当 $pH=3$ (图 3(a)) 时, 由于 MPEG-Si 酸性较弱, 薄膜表面有轻微粗糙化痕迹, 薄膜表面局部出现晶粒变大; $pH=1$ (图 3(c)) 时, 由于酸性过强, 薄膜表面明显粗糙化, 且晶粒大小分布不均匀; 薄膜表面局部出现异常突起及断层。实验结果表明, 接枝过程中的溶液的最佳酸值约为 $pH=2$ 。

酸度对高分子薄膜表面形貌的影响, 其原因有可能与所用 MPEG-Si 分子结构中所含的异氰酸酯有关, 这种变化也可以通过表面平均粗糙度来体现。通过 AFM 测试计算机分析得知, 原样的平均粗糙度为 29.6nm, 图 3(a) MPEG-Si 表面平均粗糙度为 7.3nm, 而图 3(b) MPEG-Si 层表面平均粗糙度为 0.961nm。粗糙度的变化一方面可以说明 MPEG-Si 已经很好的接枝在 NiTi 合金表面上, 同时 NiTi 合金的抗凝血性也增强了, 因为接枝后 NiTi 合金的表面粗糙度大大减小。

3.4 接枝表面抗凝血性活性分析

体外凝血时间法是通过加入 Ca^{2+} 激活凝血途径, 测定材料对血液凝固的延缓情况, 是较好的抗凝血性能测试方法。如图 4 所示, 采用抗凝猪血来检测 MPEG-Si 接枝镍钛合金表面的抗凝血性效果。结果表明, 镍钛合金原样的血凝时间为 3.75min, 而改性后镍钛合金的凝血时间得到延长。这是因为 MPEG-Si 具有类似海藻的链结构, 分子间作用力很小, 对水具有低界面能, 水溶性、柔顺性及高运动性, 它可以很好地增加材料表面亲水性, 能够显著延长血浆的复钙时间, 因此可以增加材料的抗凝血性^[14-16]。实验结果充分证明了其抗凝血性能有一定提高。

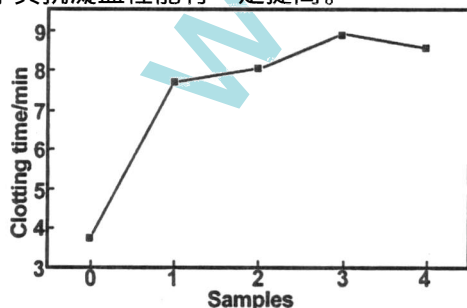


图4 NiTi 合金表面改性后的抗凝血作用

Fig 4 The anticoagulant effect of NiTi alloys modified by MPEG-Si

4 结论

(1) 以 MPEG 为主要原料, 经与 TDI 和 -氨基三乙氧基硅烷偶联剂进行硅烷化反应制备了硅烷化的甲氧基聚乙二醇, 在 PEG 分子中成功引入硅氧键极性基团。

(2) 采用制备的 MPEG-Si 对氩低温等离子体处理后的镍钛合金进行表面接枝改性, 当溶液 $pH=2$ 时, 可在镍钛合金表面形成一层均匀、致密的 MPEG-Si 高分子薄膜, 等离子体处理可以增强合金/聚合物界面化学结合力, 有效提高材料表面的黏附力。

(3) 通过 MPEG-Si 对镍钛合金进行表面接枝改性, 可以有效提高镍钛合金表面的抗凝血性, 本方法对于生物材料的应用提供了一条有价值的途径。

参考文献:

- [1] 俞耀庭. 生物医用材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000. 224-229.
- [2] 顾汉娜, 徐国风. 高技术有机高分子材料进展: 血液相容性高分子生物材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 333-340.
- [3] Nagaoka S, Nakso A. [J]. Biomaterials, 1990, 11(2): 119-121.
- [4] 顾汉卿, 徐国风. 生物医学材料学[M]. 天津: 天津科技翻译出版公司, 1993. 395-398.
- [5] Maechling-Strasser C, Dejardin P, Galin J C, et al. [J]. J Biomed Mater Res, 1989, 23: 1384-1393.
- [6] Amiji M, Park K. [J]. Biomaterials, 1992, 13(10): 682-692.
- [7] Seongbong J, Kinam P. [J]. J Bioactive and Compatible Polym, 1999, 14: 457-473.
- [8] Sharma S, Johnson R W, Desai T A, et al. [J]. Appl Surf Sci, 2003, 206: 218-229.
- [9] Tseng Y C, Park K. [J]. J Biomed Mater Res, 1992, 26: 373-391.
- [10] Papra A, Bernard A, Juncker D, et al. [J]. Langmuir, 2001, 17: 4090-4095.
- [11] Hanein Y, Pan Y V, Ratner B D, et al. [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, 81: 49-54.
- [12] 万昌秀, 段友容, 张尔永, 等. [J]. 生物医学工程学杂志, 1999, 16(4): 411-414.
- [13] 杨隽, 汪建华, 童身毅. [J]. 功能材料, 2005, 36(5): 775-778.
- [14] Zhang M, Li X H, Gong Y D, et al. [J]. Biomaterials, 2002, 23(13): 2641-2648.
- [15] Zhu X Y, Jun Y, Staarup D R, et al. [J]. Langmuir, 2001, 17: 7798-7803.
- [16] Lan S, Veiseh M, Zhang M. [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2005, 20: 1697-1708.

(下转第 820 页)

Preparation study on novel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for hybrid capacitor

ZANG Ge, BAO Li-ying, SU Yue-feng, WU Feng, CHEN Shi

(School of Chemical Engineering & Environment, Beijing Institute of Technology, National Development Center of Hi-Tech Green Materials, Beijing 100081, China)

Abstract: A novel pseudo-nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel was prepared with a new sol-gel processing. We added activated carbon and citric acid, polyvinyl alcohol, polyglycol for additives to the sol. The spinel added with activated carbon and polyglycol showed the best lithiation performance. Its reversible capacity was more than 122.1 mAh/g at a 20 mA/g current density, the first charge-discharge efficiency was 99.2% and its charge-discharge potential was flat and steady. Then, the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AC}$ hybrid capacitors using $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as the anode and activated carbon as the cathode were assembled. Electrochemical tests showed that at a current density 20 mA/g, the specific capacity of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode was 103.5 mAh/g and the efficiency of hybrid capacitor was 96%. Symmetry and linearity of the charge-discharge curve for the hybrid capacitor kept well, and its resistance was little, high power performance was good.

Key words: electrochemical hybrid capacitor; sol-gel processing; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; additive

(上接第 813 页)

The surface modification of NiTi alloys grafted by silylation MPEG

YANG Jun^{1,2}, GAO Jia-cheng¹, CHANG Peng²

(1 College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: NiTi alloys of treated with cold plasma first were grafted by MPEG-Si, which was synthesized by silylation reaction of methoxy polyethylene glycol (MPEG), using toluene diisocyanate (TDI) and γ -aminopropyltriethoxysilane as reagents. It was studied that the effect of acidity of MPEG-Si on grafted of NiTi alloys. The chemistry structure of coatings was characterized by ATR-FTIR spectra and AFM images. The results showed that the plasma coatings on NiTi had the macromolecule structure of MPEG-Si with uniform size and dense crystals, and it can be completely covered the entire surface of NiTi alloys under the condition of pH 2. It was indicated by in vitro anticoagulant test that MPEG-Si grafted on NiTi can be effectively improved its anticoagulant property.

Key words: NiTi alloys; methoxy polyethylene glycol; graft

(上接第 816 页)

Influence of coupling agents dosage on structure and properties of polyimide hybrid films

LIU Li-zhu¹, GAO Lin¹, SONG Yu-xia¹, ZHAO Hong², LEI Qing-quan²

(1. Material Science & Engineering College, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China;

2. Electrical & Electronic Engineering College, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: The nano Al_2O_3 powder was uniformly dispersed in poly(amic acid) solution under the ultrasonic, which was treated by different silicon coupling agent dosage, then the Polyimide/nano Al_2O_3 hybrid films with different dosage of coupling agent were prepared. We studied the fractured morphology, aggregate structure, thermal stability, mechanical property and electric breakdown strength of hybrid films. The result revealed that the amount of coupling agent has little effect on aggregate structure of hybrid films, but it has bigger effect on the dispersion of inorganic nano-particles in PI matrix, the hybrid films shows the highest thermal stability, mechanical property and electric breakdown strength when the content of coupling agent was 4% of that of inorganic particle.

Key words: polyimide; hybrid film; nano Al_2O_3 ; electric breakdown strength