

聚氨酯丙烯酸酯的合成 及其对紫外固化医用导电压敏胶性能的影响

简 鹏 徐 亮 石钟秀 李松彦 段宗权 盛 扬 张 嵘*

(常州大学材料科学与工程学院,常州 213164)

摘 要 以 2,4-甲苯二异氰酸酯和不同相对分子质量的聚丙二醇(PPG)为原料,有机铋为催化剂合成了含异氰酸酯端基的聚氨酯,然后用甲基丙烯酸羟乙酯封端得到聚氨酯丙烯酸酯。以聚氨酯丙烯酸酯为大分子交联剂,N,N-亚甲基双丙烯酰胺为小分子交联剂,丙烯酸和丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸为单体,用紫外光引发剂引发聚合,在氯化钾(KCl)溶液中固化制得导电压敏胶。采用傅里叶变换红外光谱仪、核磁共振氢谱仪和凝胶渗透色谱仪对聚氨酯丙烯酸酯进行表征。对导电压敏胶的剥离力进行测试发现,当使用质量分数为 2.4%的 PPG2000 软段聚氨酯丙烯酸酯为大分子交联剂时,所得到的导电压敏胶具有最大的剥离力,其导电性能随着 KCl 含量的增加而增强。生物相容性测试表明该导电压敏胶透气性好,对皮肤没有刺激性,具有临床应用的潜力。

关键词 聚氨酯丙烯酸酯,紫外固化,导电压敏胶,剥离性能,生物相容性

Preparation and property of polyurethane acrylate for UV cured conductive pressure sensitive adhesive

Jian Peng Xu Liang Shi Zhongxiu Li Songyan Duan Zongquan Sheng Yang Zhang Rong

(Material Chemistry Department, School of Materials and Engineering, Changzhou University,
Changzhou 213164)

Abstract Polyurethane acrylate (PUA) prepolymers capped with hydroxyethyl methacrylate were synthesized with a diisocyanate (2,4 toluene diisocyanate) and polypropylene glycols with various molecular weight (PPG400, PPG1000, PPG2000 and PPG4000) in toluene under 50℃ with nitrogen protection, using organic bismuth as catalyst. Conductive pressure sensitive adhesives were prepared by mixing the macro-crosslinker PUA, reactive diluents AAc and AMPS, low molecular weight crosslinker MBA, photo-initiator BDK and ionic conducting reagent KCl together, followed by exposing to UV light for polymerization. The result of peel strength of the pressure sensitive adhesives showed that the maximum peel force could be obtained when the macro-crosslinker was PPG2000-TDI-HEMA in 2.4wt%. The electrical conductivity was found to be enhanced with increasing the weight percentage of sodium chloride. The pressure sensitive adhesives had potential to be used in clinic.

Key words polyurethane acrylate, UV polymerization, conductive pressure sensitive adhesive, peeling property, biocompatibility

临床医学上的一次性电极是一种能够与各种心电图监护设备配套使用的电极,通常应用在心脏病患者的心电检查以及心电/静态监护中^[1]。最初用于心电电极的导电胶是含有电解质的凝胶材料,其主要成分是明胶、琼脂等生物胶。但是这些导电胶具有明显缺陷,例如在制备时固化时间长,生产效率低,成胶后粘接性能很差,与患者的皮肤接触不良,导致心电检测结果不准确,而且这种导电压敏胶在

空气中易失水变干,丧失导电性能^[2-3]。因此,制备一种新型的性能优良的医用导电压敏胶成为迫切的需要。

另外,随着人们对环保要求和绿色制造的呼声越来越高,紫外光引发聚合的方法受到特别的关注。光固化是指在一定波长的光(紫外和可见光)照射下,激发光敏性试剂分裂生成具有较高活性的自由基,从而引发多官能团不饱和低聚物和单体聚合生

作者简介:简鹏(1992-),男,研究生,主要从事生物医用高分子材料的研究。

联系人:张嵘(1969-),男,教授,主要从事生物基可降解材料及功能高分子材料的研究。

成交联共聚物的过程^[4-5]。由于聚合时可以在常温或者低温条件下进行,能量消耗很少,是一种典型的绿色聚合技术。如果在制备压敏胶时用水及其无污染混合试剂为溶剂,就能实现无溶剂排放,既安全又不会污染环境。通常情况下,紫外引发聚合体系的固化速度很快,对于那些热固化需要几个小时才能完成的聚合,光固化只需要几秒钟就能够完成^[6-7],因而紫外光引发聚合具有生产效率高的特点,特别适合于流水线生产。

传统的聚氨酯丙烯酸酯压敏胶体系中,聚氨酯丙烯酸酯是主要的预聚物成分,耗量大,成本较高,并且成胶后疏水性较强,导电性能差,不能直接用于导电压敏胶的制备。本研究以少量合成的聚氨酯丙烯酸酯为大分子交联剂,制备了一种新型的医用导电压敏胶,并通过改变添加的预聚物的质量分数来调节导电压敏胶的粘结力和内聚力,解决了大多数紫外固化制备的丙烯酸酯压敏胶硬而脆、持粘性差的问题^[8-9]。此外,还对导电压敏胶的吸水率、透气率以及力学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,4-苯二异氰酸酯(TDI),西亚化工股份有限公司;聚丙二醇(PPG,数均分子量分别为400、1000、2000、4000),安息香双甲醚(BDK),丙烯酸(AA),氯化钾(KCl),正己烷,*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),国药集团化学试剂有限公司;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;有机铋,仙基县富昇合成材料有限公司;*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),上海润捷试剂有限公司;丙三醇,上海申博化工有限公司;吡啶,聚乙二醇400(PEG400),上海凌峰化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet Avatar 370 型),美国尼高力仪器公司;接触角测试仪(JC2000D1 型),厦门迈凯伦精瑞科仪公司;分析天平(AL104 型),梅特勒-托勒多公司;真空干燥箱(DZF-6020 型),上海慧泰仪器制造公司;电子万能试验机(WDT-10KN 型),浙江黄岩求精真空泵厂;恒温油浴锅(DF-II 型),金坛市杰瑞尔电器有限公司;凝胶渗透色谱仪(GPC, Waters 515 型),美国 WATERS 公司;核磁共振氢谱仪(¹H-NMR, AVANCE III 型),瑞士 Bruker 公司;紫外 UV 固化

机(DSC800 型),金坛市杰瑞尔电器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 PPG 羟值的测定

准确称取一定质量 PPG 于锥形瓶中,加入过量邻苯二甲酸酐和 20mL 吡啶,110℃ 恒温加热。分别进行两组实验,没有加入 PPG 样品的为空白对照组。加热 2h 后补加 5mL 吡啶,冷却至室温后滴加少量酚酞指示剂,用 1mol/L NaOH 滴定。完成滴定后,通过计算得到 PPG 羟值(见表 1)。

表 1 不同相对分子质量 PPG 的羟值

PPG 样品	质量/ g	羟值/ [mg(KOH)·g ⁻¹]	羟值范围/ [mg(KOH)·g ⁻¹]
PPG400	0.5853	287.12	255~312
PPG1000	1.4799	113.54	102~125
PPG2000	3.2381	51.88	51~62
PPG4000	6.0021	27.99	26~30

1.2.2 聚氨酯丙烯酸酯预聚物的制备

利用两步法制备聚氨酯丙烯酸酯^[10]。首先称取一定量的 PPG(数均分子量分别为 400、1000、2000、4000)于 50mL 圆底烧瓶中,105℃ 恒温油浴加热,抽真空 3h 以去除 PPG 中含有的少量水分。降温至 50℃,根据化学反应当量比 PPG:TDI:HEMA=1:2:2,分别加入 TDI 以及催化剂有机铋(质量分数为单体总质量的 3‰),回流冷凝,通 N₂ 排除体系中的空气,逐步加热至 70℃,持续反应 2h 后冷却至 50℃,用恒压滴液漏斗缓慢向反应混合物中滴加 HEMA。滴加完成后缓慢升温至 80℃,反应 12h。将得到的产物在过量的冷乙醚和正己烷的混合溶液中沉淀,高速离心,如此反复洗涤和离心 3~4 次,将沉淀产物在 30℃ 真空烘箱中干燥后,即得到以 HEMA 封端的聚氨酯丙烯酸酯预聚物,记为 PPG-TDI-HEMA。用数均分子量为 400 的 PPG 合成的聚氨酯丙烯酸酯预聚物记为 PPG400-TDI-HEMA,依次类推,数均分子量不同的 PPG 合成的聚氨酯丙烯酸酯预聚物分别记为 PPG1000-TDI-HEMA, PPG2000-TDI-HEMA, PPG4000-TDI-HEMA。

1.2.3 聚氨酯丙烯酸酯膜的制备^[11]

准确称取 4g 聚氨酯丙烯酸酯置于玻璃瓶中,加入 3mL DMF 配制成溶液,随后加入 0.04g BDK 作为光引发剂,搅拌均匀,缓慢通入 N₂ 5min,以除去溶液中的氧气,避光静置 2h,将静置后的溶液,均匀涂布在聚四氟乙烯模板上,用聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜覆盖。用 100W 紫外灯照射 30min 使溶液交

联固化。制备的聚氨酯丙烯酸酯薄膜在 60℃ 真空烘箱中干燥,然后均匀分割成 1.0cm×1.5cm 的样品,用于测试聚氨酯丙烯酸酯的接触角。

1.2.4 紫外固化医用导电压敏胶的制备

根据设计的配方,在烧杯中加入制备得到的聚氨酯丙烯酸酯大分子交联剂,再加入称取的小分子交联剂 MBA、BDK、KCl 以及无水乙醇和三蒸水,均匀溶解后向其中分别加入一定质量分数的 AA、AMPS 作为活性稀释剂。最后加入 PEG400、丙三醇作为保湿剂。将混合均匀的溶液避光静置 2h,消除气泡,然后均匀涂覆到聚四氟乙烯模具中(厚度 1mm),紫外固化 15s,即得到均匀透明的医用导电压敏胶。

1.3 测试与表征

1.3.1 聚氨酯丙烯酸酯的 FT-IR 表征

利用美国 Nicolet 公司生产的 Nicolet Avatar 370 型 FT-IR 仪测定。将溶有聚合物的四氢呋喃(THF)溶液涂布在 KBr 压制薄片上,红外灯烘干后进行测试。

1.3.2 聚氨酯丙烯酸酯的 $^1\text{H-NMR}$ 表征

利用 AVANCE III 型 $^1\text{H-NMR}$ 仪测定聚合物的组成和结构,以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂,内标为四甲基硅烷(TMS)。

1.3.3 聚氨酯丙烯酸酯 GPC 测定

利用 Waters515 型 GPC 仪测定聚合物的结构,以 THF 为流动相溶剂,淋洗速率为 1mL/min,测试温度为 25℃。

1.3.4 聚氨酯丙烯酸酯膜接触角测定

利用 JC2000DI 型接触角测量仪测定聚氨酯丙烯酸酯膜的水接触角。

1.3.5 导电压敏胶的吸水性测试

紫外固化医用导电压敏胶吸水性测试:将导电压敏胶制成厚度为(1.5±0.2)mm 的薄膜;真空干燥后称重,然后在蒸馏水中浸泡 2h,用滤纸吸去表面的水分,再称重,吸水率按式(1)计算。

$$Q(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_1 为压敏胶真空干燥后的质量,g; W_2 为压敏胶浸泡后的质量,g; Q 为吸水率。

1.3.6 导电压敏胶的水汽透过性能测试

在 150mL 烧杯中装入 100mL 蒸馏水后称重,记为 Q_1 (单位 g)。将导电压敏胶制成厚度为(1.5±0.2)mm 的薄膜,用以覆盖并密封烧杯口,置于干燥、温度为 37℃ 的恒温箱中 24h,取出烧杯去除薄膜

后称重,记为 Q_2 (单位 g)。测定烧杯的杯口面积为 S (单位 m^2),压敏胶水汽透过率(P)[单位 $\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$],利用式(2)计算。

$$P = \frac{Q_1 - Q_2}{24 \times S} \quad (2)$$

1.3.7 导电压敏胶的生物相容性测试

将导电压敏胶制成厚度为(1.5±0.2)mm,大小为 6cm×6cm 的薄膜,在实验者手臂上贴附 48h,观察皮肤有无泛白或红肿现象以及其他过敏反应。

1.3.8 导电压敏胶剥离强度的测定

按照 GB/T 2792—1998,采用 WDT-10KN 型电子万能试验机测定试样的最大剥离力和平均剥离力,每组压敏胶测试 3 个试样。

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯丙烯酸酯的合成与表征

实验采用 HEMA 封端聚氨酯合成了聚氨酯丙烯酸酯^[10],合成路线如图 1 所示。反应体系以甲苯为溶剂,有机铋为催化剂,首先在 80℃ 聚合反应 3h 即可得到以异氰酸酯为端基的聚氨酯溶液。再以 HEMA 封端上述聚合物,于 80℃ 再反应 12h 得到黏稠的聚氨酯丙烯酸酯溶液。

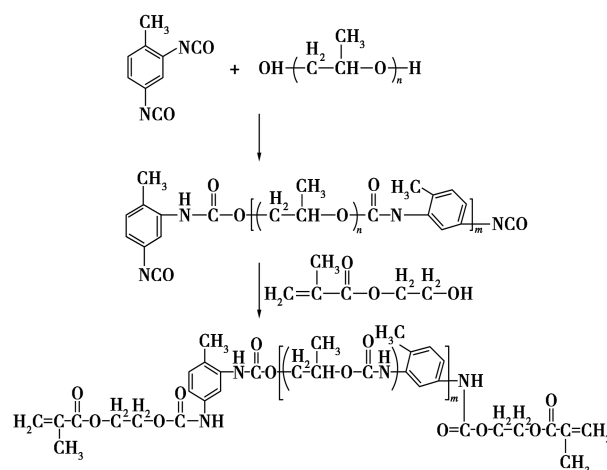


图 1 聚氨酯丙烯酸酯的合成

对所制聚氨酯丙烯酸酯分别进行了 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 GPC 表征。图 2(a)为聚氨酯丙烯酸酯的 FT-IR 谱图。从图中可以看出:出现在 3450cm^{-1} 处的宽峰为 $-\text{NHCO}-$ 基团中顺式 $-\text{NH}-$ 的伸展振动吸收峰; 1723cm^{-1} 处为氨基甲酸酯中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动特征峰,在 PPG1000-TDI-HEMA 的谱图中不存在 $-\text{NCO}$ 的特征吸收峰($2200\sim 2300\text{cm}^{-1}$),说明异氰酸酯已经与 HEMA

发生了反应;在 $1600, 817\text{cm}^{-1}$ 处存在碳碳双键的红外吸收峰,进一步证明 HEMA 成功封端。图 2(b) 为聚氨酯丙烯酸酯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,图中对所有质子化学位移(δ)进行了归属标注。聚合物主链甲苯二异氰酸酯中苯环上取代基 $-\text{CH}_3$ 的质子峰出现在 2.35 处。而在图谱中 b、c、d 处, $\delta = 7.27, 7.26, 7.24$ 分别是甲苯二异氰酸酯苯环上 3 个质子的化学位移。 $\delta = 3.54, 3.55, 3.57, 3.58, 3.59, 3.61$ 处的峰则分别对应于 PPG 中叔碳原子上 H 的六重吸收峰。在 $\delta = 1.96$ 处出现了一个峰 g, 对应于 HEMA 中双键上的 $-\text{CH}_3$ 的质子化学位移。 $\delta = 6.14$ 和 5.59 分别对应于封端剂 HEMA 中 $-\text{C}=\text{CH}_2$ 的质子化学位移。通过 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 的分析,表明成功合成了聚氨酯丙烯酸酯。

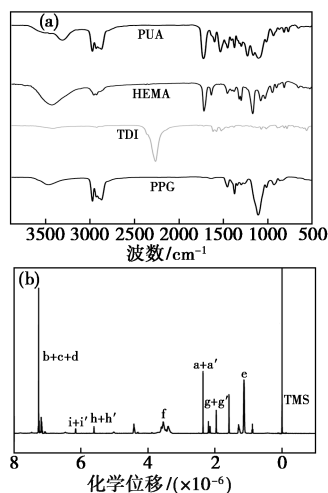
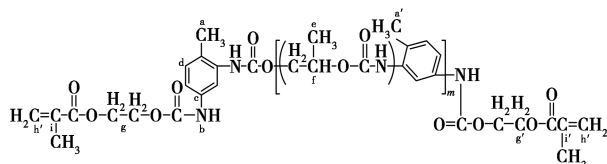


图 2 聚氨酯丙烯酸酯的 FT-IR 谱图(a)和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(b)

图 2(b)中字母表示可见下式:



用 GPC 对聚氨酯丙烯酸酯预聚物样品的相对分子质量进行了表征。从表 2 可以看出随着 PPG 相对分子质量的增加,合成的聚氨酯丙烯酸酯的数均分子量和重均分子量增加,相对分子质量分布在 1.5~1.9 之间。由 PPG400 制备的聚氨酯丙烯酸酯的数均、重均分子量都比较大,大于由 PPG1000 合成的聚氨酯,与其他 3 种聚合物的相对分子质量变化趋势不同。原因可能是在聚合过程中,PPG400 比 PPG1000,PPG2000 等大相对分子质量的 PPG 具有更高的反应活性,因此合成物的聚合程度较高,

相对分子质量较大。

表 2 聚氨酯丙烯酸酯预聚物样品的相对分子质量

样品	数均分子量	重均分子量	多分散系数
PPG400-TDI-HEMA	6193	11126	1.8
PPG1000-TDI-HEMA	3361	5042	1.5
PPG2000-TDI-HEMA	7054	13521	1.9
PPG4000-TDI-HEMA	9274	17230	1.9

2.2 聚氨酯丙烯酸酯膜的表征

通过对 PPG 羟值的测定(如表 1 所示),发现所测实际羟值在允许的范围内,表明该系列聚二醇是正常的 PPG,合成聚氨酯丙烯酸酯时可用 PPG 的相对分子质量计算配比。随着 PPG 相对分子质量的增加,实际测得的羟值不断降低,而羟值的大小对于合成的聚氨酯丙烯酸酯的性能有较大的影响。羟值较大的 PPG 合成的聚氨酯丙烯酸酯,相同状态下其形成的弹性体力学性能相比于羟值较小的 PPG 合成的聚氨酯丙烯酸酯会更强。因而,使用不同相对分子质量的软段 PPG 合成的聚氨酯丙烯酸酯加入到导电压敏胶粘结剂中,能够制备出粘结力和内聚力等性能各异的压敏胶粘结剂。

利用接触角测试仪对聚氨酯丙烯酸酯膜的亲疏水性进行了测定。图 3 是分别以 PPG400、PPG1000、PPG2000 为软段制备的聚氨酯丙烯酸酯薄膜的水相接触角对比图,测试结果如表 3 所示。随着 PPG 相对分子质量的增加,所测聚氨酯丙烯酸酯膜的接触角增大,主要是因为 PPG 的侧基是甲基,有较强的疏水性,随着 PPG 相对分子质量的增加,体系中甲基的含量增加,导致聚氨酯丙烯酸酯膜疏水性增强。以 PPG4000 作为软段合成的聚氨酯丙烯酸酯

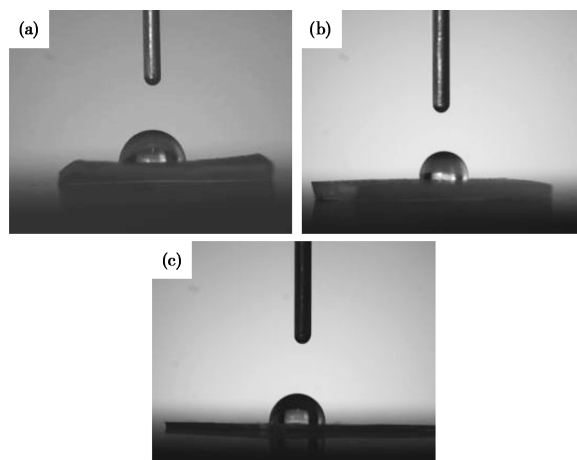


图 3 聚氨酯丙烯酸酯薄膜的水相接触角
[(a)PPG400-TDI-HEMA;(b)PPG1000-TDI-HEMA;
(c)PPG2000-TDI-HEMA]

表 3 聚氨酯丙烯酸酯薄膜的水接触角

聚合物	PPG400-TDI- HEMA	PPG1000-TDI- HEMA	PPG2000-TDI- HEMA
接触角/(°)	85.3±2.1	89.5±1.7	95.8±0.6

不能固化形成薄膜,原因可能是由于其相对分子质量比较大,按照同等比例加入的甲苯二异氰酸酯、HEMA 所占体系的百分含量很低,因而合成的聚氨酯丙烯酸酯中引入的双键过少,交联密度低,不能够形成稳定的薄膜。

2.3 导电压敏胶性能表征

压敏胶粘结剂有 3 个重要的性能指标:持粘力、初粘力以及剥离强度,使用电子万能试验机考察了导电压敏胶的剥离力。从图 4 可以看出:将聚氨酯丙烯酸酯作为大分子交联剂加入到压敏胶粘结剂中,随着 PPG 相对分子质量的增加,医用导电压敏胶最大剥离力逐渐增大,即在导电压敏胶中,当聚氨酯丙烯酸酯质量分数相同时,含 PPG2000 大分子交联剂制备的导电压敏胶剥离力最大;PPG400 大分子交联剂制备的导电压敏胶的剥离力最小。主要原因可能是 PPG400 制备的聚氨酯丙烯酸酯在导电压敏胶体系中,交联密度相对其他两种大分子交联剂更大,交联点之间分子链相对较短,从而使得制备的导电压敏胶内聚能增大,即压敏胶硬度增大,粘结力降低,最大剥离力变小。实验过程中还发现,选择含 PPG4000 软段的大分子交联剂制备导电压敏胶时,有明显留胶现象。因此,为了制备剥离力较大的导电压敏胶,选择含 PPG2000 软段的聚氨酯丙烯酸酯作为大分子交联剂是最优选择。

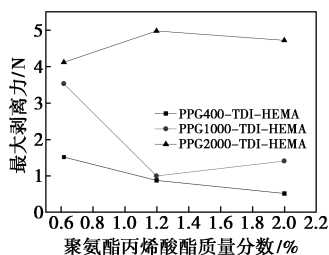


图 4 不同聚氨酯丙烯酸酯交联剂制备的导电压敏胶的最大剥离力

为了考察 PPG2000-TDI-HEMA 大分子交联剂含量对压敏胶粘接性能的影响,分别制备了质量分数为 1.2%, 2.0%, 2.4%, 3.0%, 5.0% 和 7.0% 的导电压敏胶,其最大剥离力的分析结果如图 5 所示。从图 5 可以看出:当 PPG2000-TDI-HEMA 质量分数小于 2.4% 时,导电压敏胶的最大剥离力变

化不大,在 5N 左右;当 PPG2000-TDI-HEMA 的质量分数大于 2.4% 时,随着质量分数的增加,导电压敏胶的最大剥离力呈现下降趋势。这是由于过量大分子交联剂的加入增加了导电压敏胶的交联密度,提高了内聚力,使得胶体硬度明显增大,从而导致其剥离力下降,粘接性能变差。为了保证导电压敏胶具备较高的剥离力,无留胶现象,导电压敏胶体系中交联剂 PPG2000-TDI-HEMA 质量分数控制在 2.4% 较适宜。

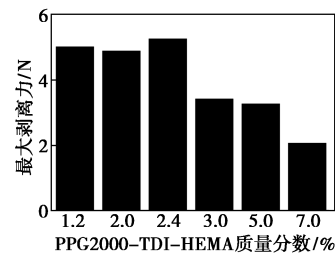


图 5 不同含量的 PPG2000-TDI-HEMA 导电压敏胶最大剥离力

以质量分数 2.4% 的 PPG2000-TDI-HEMA 为大分子交联剂,分别加入质量分数为 0, 0.3%, 0.6%, 0.9%, 1.2%, 1.5% 的 KCl 制成导电压敏胶。使用电工万用表测试各种凝胶沿着厚度方向的电阻,考察了 KCl 含量对导电压敏胶电阻的影响(误差是平均误差, $n=3$, n 表示一个样品重复 3 次),结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,随着 KCl 含量的增加,导电压敏胶的电阻逐渐减小,导电率逐渐提高。但是随着电解质含量的增加,反应体系在静置后容易产生分层现象,影响固化后导电水凝胶的性能。凝胶电阻在 0.1~0.2 MΩ 时完全能够满足导电压敏胶的需要,所以在进行其他测试时,将使用含 0.3% (质量分数) KCl 的胶液配方制备压敏胶。

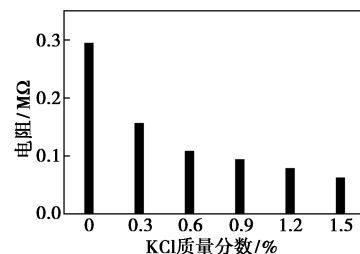


图 6 KCl 含量对压敏胶导电率的影响

2.4 导电压敏胶亲水性能表征

配制含 PPG2000-TDI-HEMA (质量分数 2.4%) 大分子交联剂和 KCl (质量分数 0.3%) 的胶液,紫外固化后得到导电压敏胶,分别对其进行了亲

水性能以及亲油性能测试,如图 7 所示。接触角测试的是聚合物的表面性能,水接触角越小,表面越亲水,而油(如甲酰胺)接触角越小,表明越亲油。从表 4 可以看出制备的导电压敏胶的平均水接触角为 60° ,甲酰胺平均接触角为 73° ,表明材料具备两亲性的特征。这主要是由于压敏胶中使用的交联剂 PPG2000-TDI-HEMA 具有一定的疏水性,而 AA、AMPS 活性稀释剂是亲水性相对较好的单体,因而制备的交联水凝胶具备优良的两亲性特征,但是该导电压敏胶的亲水性能相比于亲油性能更好一些。导电压敏胶在 $\text{pH}=7$ 时测得的吸水溶胀率比 $\text{pH}=2.86$ 时测得的吸水溶胀率大得多,说明该方法制备的压敏胶在一定程度上具备 pH 敏感性。主要原因是单体 AA、AMPS 引入后,随着外界环境中 pH 的增加, $-\text{COOH}$ 以及 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的电离程度增加,分子间 $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$ 基团之间的静电排斥作用使得高分子链段更加舒展,且 $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$ 具有较强的亲水性,有利于溶液中水分子的进入,因而呈现出压敏胶的溶胀比随着环境 pH 的增加而递增的趋势^[12]。此外,该导电压敏胶的水蒸汽渗透率达到理想的 $61.4\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$,可以完全吸收体表的汗液并达到透气的效果,从理论上降低了压敏胶对皮肤的刺激性。该压敏胶在人体的试用也验证了对人体皮肤无毒、无刺激性和致敏性

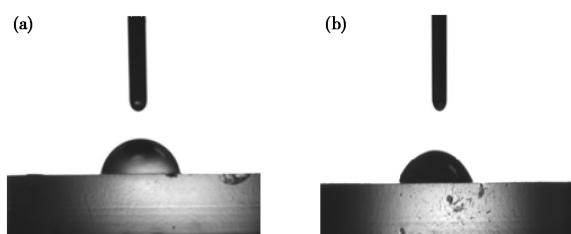


图 7 导电压敏胶的接触角

[(a)导电压敏胶水相接触角;(b)导电压敏胶油相接触角]

表 4 导电压敏胶的亲水性实验

接触角/ $^\circ$		水蒸汽渗透率/ $[\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}]$	吸水溶胀率/%	
水相接触角	油相接触角		$\text{pH}=2.86$	$\text{pH}=7$
60	73	61.4	270	394

3 结论

(1)以不同相对分子质量的 PPG 为软段,TDI 为硬段,HEMA 为封端剂,合成了相对分子质量不同的聚氨酯丙烯酸酯大分子交联剂。不同相对分子质量的聚氨酯丙烯酸酯及不同质量分数的同一种聚

氨酯丙烯酸酯,对所制导电压敏胶的剥离力都产生了不同程度的影响。

(2)利用紫外固化技术能够快速制备对环境无污染、粘结性能优异的医用导电压敏胶。所制导电压敏胶对人体皮肤没有刺激性,并且具备良好的导电性能,因而可以作为一种能够与各种心电监护设备配套使用的电极,为心脏病患者的心电检查、心电动态及静态监护提供了可能。

参考文献

- [1] 张兆斌,曹瑾.医疗电极用光固化压敏导电胶的研制[J].华东理工大学学报:自然科学版,1994,20(2):259-263.
- [2] Searle A, Kirkup L. A direct comparison of wet, dry and insulating bioelectric recording electrodes[J]. Physiological Measurement, 2000, 21(2): 271.
- [3] Baek J Y, An J H, Choi J M, et al. Flexible polymeric dry electrodes for the long-term monitoring of ECG[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2008, 143(2): 423-429.
- [4] 王艳,解一军.紫外光引发丙烯酸酯单体的聚合反应[J].高分子材料科学与工程,2014,30(5):29-33.
- [5] Moon J H, Shul Y G, Han H S, et al. A study on UV-curable adhesives for optical pick-up: I. Photo-initiator effects[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2005, 25(4): 301-312.
- [6] 李海银,潘维. KH-570 改性 107 硅橡胶的紫外光固化行为及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(2): 93-97.
- [7] Kim J K, Kim W H, Lee D H. Adhesion properties of UV crosslinked polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene copolymer and tackifier mixture[J]. Polymer, 2002, 43(18): 5005-5010.
- [8] 任嘉祥,杜奕,李江屏,等.丙烯酸系热熔压敏胶粘剂的研究[J].高分子材料科学与工程,2000,16(4):139-142.
- [9] Do H S, Park J H, Kim H J. UV-curing behavior and adhesion performance of polymeric photoinitiators blended with hydrogenated rosin epoxy methacrylate for UV-crosslinkable acrylic pressure sensitive adhesives[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(11): 3871-3882.
- [10] 冯学鹏,简鹏,丁琳,等.基于聚丙烯酯的光固化型可生物降解聚氨酯丙烯酸酯的合成和表征[J].高分子学报,2016,22(8):1062-1071.
- [11] Carvalho L, Alberto N J, Gomes P S, et al. In the trail of a new bio-sensor for measuring strain in bone: osteoblastic biocompatibility[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 26(10): 4046-4052.
- [12] 郑施施,王增寿. P(CE-MAA-MEG) pH 敏感性水凝胶的体外释放药物行为考察[J]. 中国医院药学杂志, 2012, 32(18): 1453-1456.

收稿日期:2017-04-18

修稿日期:2018-04-22