http://pmse.scu.edu.cn

聚乙二醇/聚四氢呋喃醚二醇摩尔比对高强度聚氨酯(脲)水凝胶的性能影响

赵雨楠，黄毅萍，鲍俊杰，郑慧洁，赵明明，全晴晴，朱港港
(安徽大学 化学化工学院 安徽省绿色高分子重点实验室，安徽 合肥 230601)

摘要：以1,4-丁二醇(BDO)和水为扩链剂，改变软段中聚乙二醇(PEG)和聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)的摩尔比，合成了一系列聚氨酯(脲)，并制备成了水凝胶。红外光谱仪和电子拉力机对聚氨酯(脲)及不同形态水凝胶进行了测试。结果表明，随着PEG和PTMG摩尔比减小，水凝胶拉伸强度、断裂延伸率及压缩模量增强，溶胀率降低。在初始溶胀阶段，水凝胶扩散指数均大于0.5，表明初始溶胀阶段的溶胀行为是non-Fickian扩散。PEG与PTMG的摩尔比为4/1时综合性能较优，溶胀平衡水凝胶的拉伸强度、压缩应力及压缩模量分别为3.53 MPa，37.02 MPa和1.51 MPa，溶胀率为118.98%。PEG/PTMG型聚氨酯水凝胶有望应用于人工软骨组织。

关键词：聚氨酯(脲)水凝胶；力学性能；溶胀动力学
中图分类号：R318.08 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)11-0137-09

水凝胶是一类具有三维网络结构的高分子聚合物，通常是由亲水聚合物链通过物理或化学作用得到的，对水分子表现出高亲和力[1]，可以吸收大量的水分发生溶胀而不溶解。聚氨酯(脲)水凝胶是指异氰酸酯与氨基或水反应生成的含有脲键的水凝胶[2]，具有柔软、多孔、含水量高和生物相容性好等特点[3]，可应用于组织工程支架[4]、伤口敷料[5]、传感器和生物医学等领域。

Xue等[6]制备了由TDI封端的线型聚乙二醇(L-PEG)和三臂聚L-乳酸(T-PLLA)组成的聚氨酯预聚物，该预聚物可在几分钟内与水混合形成聚氨酯(脲)水凝胶，其拉伸强度为108 kPa，其含水量可达91%。Wang等[7]制备了由α-二羟基封端的PNIPAm和水为扩链剂合成了聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAm)接枝和多脲键分段线型聚氨酯脲(PUU)共聚物，常温时拉伸强度为0.2~2.9 MPa。基于水凝胶在生物医学上的应用，除了需要具备良好的生物相容性外，其力学性能还要与周围软组织相匹配，使得材料能够承受与周围软组织类似的生理负荷[8]。相关研究表明，大多数聚氨酯(脲)水凝胶力学强度偏低，限制了这些材料的实际应用。

考虑到水扩链制备的水凝胶强度和溶胀性能还存在不足，可以经过分子设计，从聚氨酯(脲)分子结构上进行改进，如软段的材料选择。夏乾辉[9]通过改变PEG的相对分子质量与小分子二胺扩链剂反应制备了多种PUUnk水凝胶，溶胀率为79%~93%之间，拉伸强度为0.42~3.3 MPa之间。杨南南[10]以PEG和IPDI为主要原料、水为扩链剂，通过“一锅两步法”制备了一系列聚氨酯(脲)水凝胶，溶胀率为55%~75%之间，拉伸强度为2~14 MPa之间。通过调节分子结构，可使力学性能有所改善，但是相应的溶胀率跟生物医学应用材料之间不匹配。平衡溶胀率为70%~99%，可使水凝胶具有良好的生物相容性和药物释放的能力[11]；水凝胶敷料的平衡溶胀率达90%以上，

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0186
收稿时间：2023-10-24
基金项目：安徽省高校科学研究项目(KJ2018ZD004)
通讯联系人：黄毅萍，主要从事水性聚氨酯研究，E-mail: yphuang2001@sina.com

才可以保持创面处在湿润环境，持续吸收渗出的组织液[12]；综合文献工作，在笔者课题组前期工作的基础上[13]，本文改变聚氨酯（脲）软段中PEG/PTMG的比例，制备了一系列力学强度高且具有适当平衡溶胀率的聚氨酯（脲）水凝胶。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚氧化乙烯二醇（PEG）：M_n=2000，工业级，上海东大化学有限公司；聚四氢呋喃醚二醇（PTMG）：M_n=2000，工业级，德国巴斯夫公司；异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）：工业级，德国拜耳公司；三羟甲基丙烷（TMP）、1,4-丁二醇（BDO）：分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；高活性有机铋：工业级，北京佰源化工有限公司；N,N-二甲基乙酰胺（DMAc）：分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

1.2 水凝胶的合成

本课题组在前期工作中对聚氨酯（脲）水凝胶做了较为深入的研究，结果显示，使用PEG为软段，所得到的聚氨酯（脲）水凝胶溶胀率较高，但拉伸强度不足。本文将软段进行调整并确定氰羟比为6[13]。

将共计10 mmol PEG和PTMG加入三口烧瓶中，110 ℃真空脱水2 h；冷却至60 ℃后加入60 mmol IPDI，在90 ℃预聚2 h；冷却至60 ℃后加入10 mmol BDO，在80 ℃加热搅拌进行扩链反应1 h；冷却至60 ℃后加入TMP，在70 ℃交联1 h。然后冷却至60 ℃加入计量的有机铋催化剂，在70 ℃再搅拌4 h；最后，加入40 mmol H_2O进行扩链，反应期间用DMAc调节黏度，在60~65 ℃反应6 h，经过0.5 h抽真空消泡后倒入聚四氟乙烯槽中成膜。24 h后取出放入去离子水中浸泡48 h置换出溶剂，期间更换3次去离子水，烘干后得到系列聚氨酯（脲），具体原料组成如Tab.1所示。合成路线如Fig.1所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 PUU样品的衰减全反射红外光谱分析：将PUU胶膜室温干燥后，使用德国布鲁克公司Vertex80+Hyperion2000型傅里叶变换红外光谱仪对PUU干胶膜进行衰减全反射红外光谱（ATR-FTIR）分析。扫描次数为32次，分辨率为2 cm^{-1}，测试范围为500~4000 cm^{-1}。

1.3.2 PUU样品的溶胀性能测试：室温，在去离子水中进行PUU的溶胀性能测试，讨论不同PEG/PTMG比例对PUU溶胀能力的影响。考虑到溶胀后的样品需要进行拉伸测试，将PUU样品裁成25 mm×4 mm哑铃状置于去离子水中浸泡，每隔一段时间将表面水分用滤纸吸干后称其质量，直至恒量。根据式(1)计算PUU平衡溶胀率（*SR*），

$$SR = \frac{m_e - m_0}{m_0} \tag{1}$$

式中：*SR*——平衡溶胀率，%；m_0，m_e——分别为干凝胶吸水前和后的质量，g；

同样将PUU样品裁成25 mm×4 mm哑铃状置于去离子水中浸泡，每隔几分钟用滤纸吸干表面水分后称其质量，直至质量基本不变，溶胀率达到100%。

1.3.3 PUU样品的拉伸性能测试：将干燥的PUU样品裁成25 mm×4 mm哑铃状。采用Instron5967电子万能材料试验机（美国Instron公司），分别测试干凝胶、上述平衡溶胀和100%溶胀率水凝胶的拉伸性能。测试速率为100 mm/min，测3次计算平均值。

1.3.4 PUU样品的压缩性能测试：将PUU样品裁成直径10 mm、高10 mm圆柱形，采用Instron5967电子万能材料试验机，分别测试样品在干燥状态、平衡溶

Tab. 1 Composition of raw materials of PUU samples

Sample	*n*(PEG) /*n*(PTMG)①	*n*(IPDI)/mmol	*n*(BDO)/mmol	*m*(TMP)/g	*m*(Organic bismuth) /g	*n*(H_2O) /mmol
PUU1	5:0	60	10	0.179	0.10	40
PUU2	4.5:0.5	60	10	0.179	0.10	40
PUU3	4:1	60	10	0.179	0.10	40
PUU4	3.5:1.5	60	10	0.179	0.10	40
PUU5	3:2	60	10	0.179	0.10	40

①PEG/PTMG is mole ratio

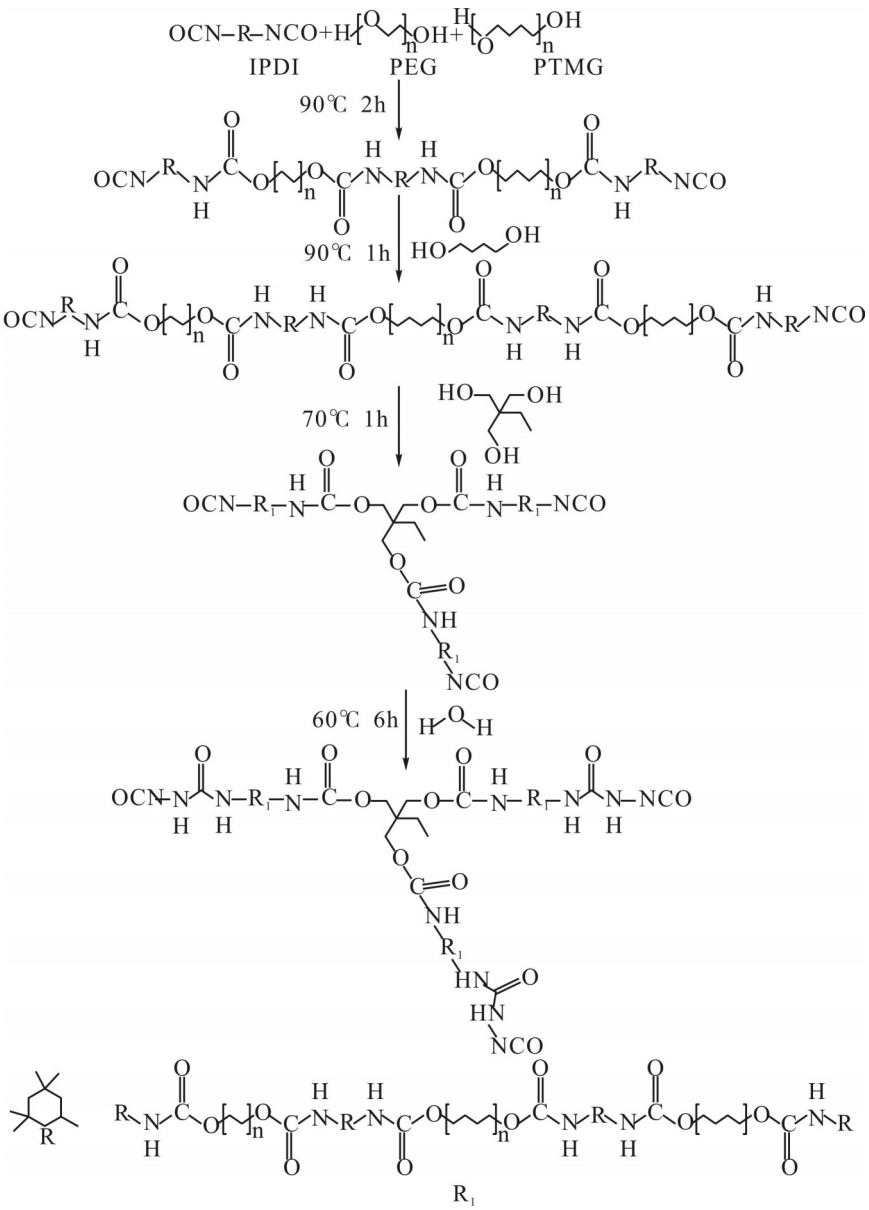


Fig. 1 Synthetic route of a hydrogel

胀和100%溶胀率水凝胶状态下的压缩性能。测试速率为10 mm/min，测3次计算平均值。

1.3.5 PUU样品的扫描电镜观测：将冻干的PUU样品放入液氮中淬段，在断面喷金处理后，采用日本日立公司REGULUS 8230型超高分辨扫描电子显微镜（SEM）观察形貌，加速电压为3 kV。

2 结果与讨论

2.1 傅里叶变换红外光谱分析

Fig. 2中，3510 cm^{-1}为自由的N—H伸缩振动吸收峰，3339 cm^{-1}为N—H的氢键化吸收峰，2864 cm^{-1}为亚甲基（—CH_2）伸缩振动吸收峰，1636 cm^{-1}为羰基（C=O）伸缩振动吸收峰，1080~1115 cm^{-1}之间为氨基甲酸酯的醚键（C—O—C）弯曲振动吸收峰，而异氰酸酯基团（—NCO）的特征吸收峰2270 cm^{-1}在聚氨酯（脲）水凝胶红外光谱中消失，说明IPDI中的—NCO几乎没有残余，反应较为完全。

从Fig.2可以看出，随着硬段中PTMG加入量增加，亚甲基含量增大，2864 cm^{-1}处伸缩振动吸收峰增强，C—O—C弯曲振动吸收频率从1090 cm^{-1}处向1096 cm^{-1}处移动，3339 cm^{-1}处吸收峰加强，3510 cm^{-1}处吸收峰减弱，且N—H伸缩振动向低波数处移动。

随硬段含量中PEG/PTMG比值减小，软段中醚氧基含量减少，氨基甲酸酯中氨基与软段分子链中醚氧键间氢键化减弱，氨基甲酸酯中氨基与相邻硬段分子链中的羰基间氢键相互作用增强，降低了键的电子云密度，从而使N—H伸缩振动频率降低[14]。

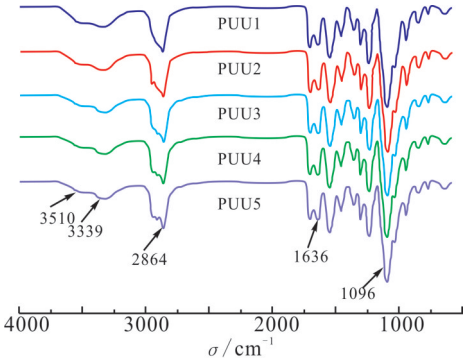


Fig. 2 Infrared spectra of dry adhesive films with different PEG/PTMG mole ratios

2.2 水凝胶吸水溶胀行为

2.2.1 溶胀性能分析：如Fig.3所示，PUU1~PUU5样品总体在28 h时均可达到溶胀平衡，其平衡溶胀率分别为168.49%，147.78%，118.98%，97.55%和74.19%，当n(PEG)/n(PTMG)从5/0降至3/2时，其平衡溶胀率从168.49%下降至74.19%。在Fig.3的局部放大图中，PUU1~PUU3样品100%溶胀率所需的时间依次为19 min，24 min和35 min。由于PUU4和PUU5的平衡溶胀率低于100%，因此该2组100%溶胀未进行测试。

随着PEG/PTMG比值减小，水凝胶溶胀吸水能力逐渐降低。一方面是由于PTMG较PEG多了2个—CH_2基团，其链段运动能力降低，分子链内旋转作用也同样降低[15]；另一方面是随硬段含量中PTMG含量增加，氨基甲酸酯中的氨基与软段分子链中的醚键间相互作用减弱，氨基甲酸酯中的氨基与相邻硬段分子链中的羰基间氢键相互作用增强，大分子链段松弛空间减小，导致水分子扩散运动能力受到阻碍。

2.2.2 溶胀动力学分析：为进一步解释PEG/PTMG比例对水凝胶溶胀动力学的影响，讨论聚氨酯（脲）水凝胶的溶胀机理，通常会引用2个经典动力学模型：Fickian扩散定律[16]及Schott二级溶胀动力学方程[17]。在水凝胶溶胀初始阶段（满足$M_t/M_\infty \leqslant 0.6$）其溶胀动力学可用式(2)描述，

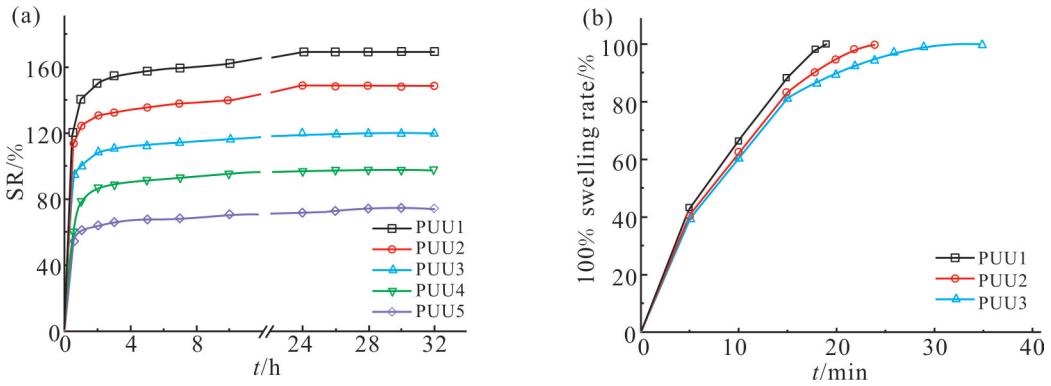


Fig. 3 (a) Equilibrium swelling plots of PUU with different PEG/PTMG mole ratios in deionized water at 37 °C; (b) partial enlarged view of (a)

Tab. 2 PUU1~PUU5 hydrogel Fickian diffusion law parameters

Sample	n	$ln\ k$	R	Mechanism
PUU1	0.6412	-2.3908	0.9999	non-Fick
PUU2	0.6321	-2.4050	0.9992	non-Fick
PUU3	0.6443	-2.0386	0.9989	non-Fick
PUU4	0.5780	-2.2949	0.9998	non-Fick
PUU5	0.5616	-2.0639	0.9999	non-Fick

$$\ln f = \ln k + n\ln t \quad (2)$$

式中：$f=M_t/M_\infty$——水凝胶的即时吸水量；M_t和M_∞——分别为t时样品的吸水溶胀率和理论平衡溶胀率；k——水凝胶溶胀速率常数；n——扩散指数。在样品溶胀初始阶段，溶剂在水凝胶中的扩散行为一般可分为3种：当$n\leqslant0.5$时，属于Fickian扩散；当$0.5<n<1$时，属于non-Fickian扩散；当$n\geqslant1$，属于松弛平衡扩散。采用式(2)对PUU1~PUU5溶胀初始阶段数据进行拟合，绘制ln t~ln f曲线(Fig.4所示)，结果如Tab.2所示。

如Fig.4和Tab.2，所绘制的ln t~ln f曲线具有良好的线性相关系数，水凝胶扩散指数均大于0.5，表明水凝胶在初始溶胀阶段的溶胀行为是non-Fickian扩散。

如Fig.5冷冻淬段后样品断面扫描电镜图所示，水凝胶内无明显孔洞，说明导致non-Fickian扩散的原因是水分子跟通道之间有相互作用。

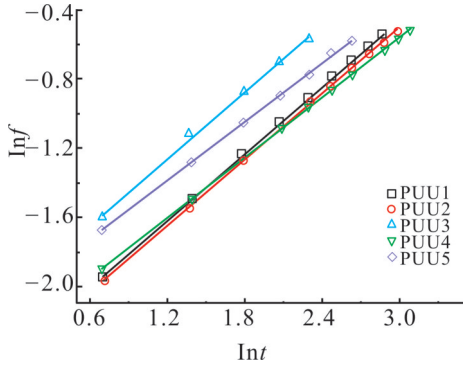


Fig. 4 Relationships of ln t with ln f for different PEG/PTMG hydrogels

由于Fickian扩散定律具有一定的局限性，只适用于溶胀初始阶段(满足$M_t/M_\infty\leqslant0.6$)。因此，用Schott二级动力学模型对实验数据进行分析处理，描述聚氨酯(脲)水凝胶整个溶胀过程。Schott溶胀动力学二级方程如式(3)所示，根据初始条件$t=0$，$S_t-S_0=S=0$积分可得式(4)

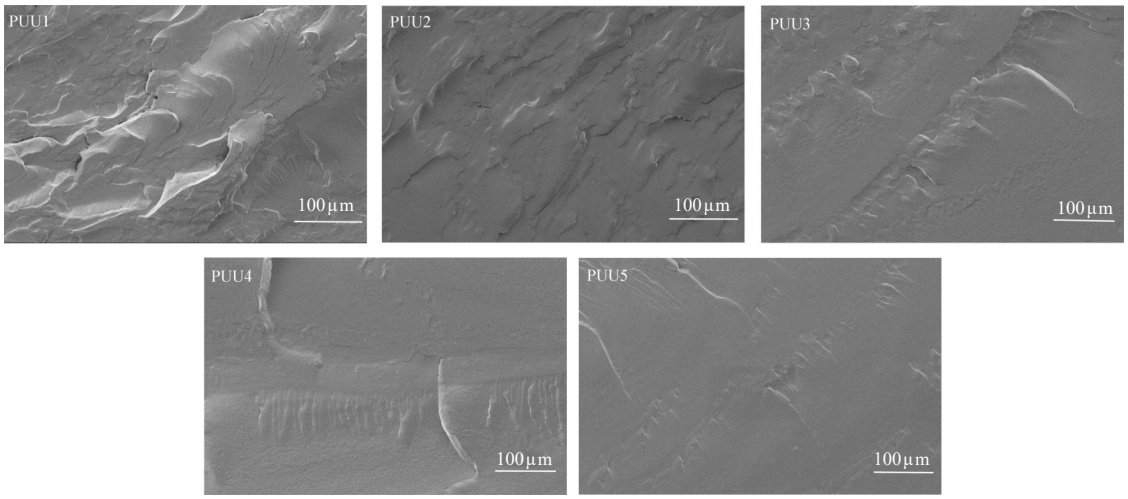


Fig. 5 SEM pictures of PUU1~PUU5

Tab. 3 Secondary kinetics parameters of PUU1~PUU5 hydrogels

Sample	$A\times10^{-3}$	$B\times10^{-3}$	S_∞/%	$k\times10^{-2}$/h^{-1}	R	ESR/%①
PUU1	1.96	5.87	170.36	1.76	1.0000	168.49
PUU2	2.63	6.68	149.70	1.70	0.9999	147.78
PUU3	2.20	8.33	120.05	3.15	1.0000	118.98
PUU4	3.50	10.13	98.72	2.93	1.0000	97.55
PUU5	5.55	13.42	74.52	3.27	0.9997	74.19

①Measured equilibrium swelling rate

$$\frac{d(S_t-S_0)}{dt}=k(S_t-S_0-S_\infty)^2 \quad (3)$$

$$\frac{t}{S}=A+Bt \quad (4)$$

式中：截距 $A=\frac{1}{kS_\infty^2}$；斜率 $B=\frac{1}{S_\infty}$；k——溶胀速率常数；S 和 S_∞——分别为 t 时样品的吸水溶胀率和理论平衡溶胀率。根据 Fig.3 中的数据，将不同组分水凝胶样品的 t/S 对 t 作图，拟合得到一系列曲线，如 Fig.6。根据 Fig.6 中直线的斜率和截距计算出水凝胶的特征常数（k）和理论平衡溶胀率（S_∞），将结果列于 Tab.3 中。

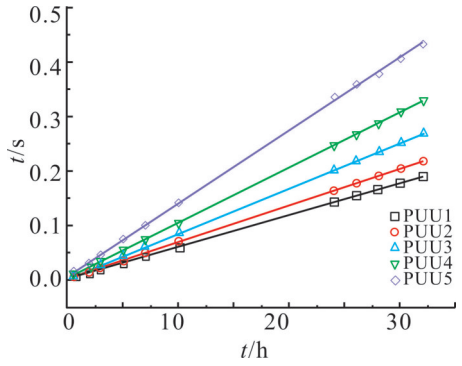


Fig. 6 Relationships of t/s with t for different PEG/PTMG hydrogels

从 Tab.3 中 R 值可以看出，根据 Schott 溶胀二级动力学方程拟合后的聚氨酯（脲）水凝胶直线具有很好的线性相关性，其理论平衡溶胀率与实际测得的 ESR 变化趋势相同且数值相近，均随着 PEG/PTMG 比值的减小而降低。同时 Tab.3 可以看出，S_∞ 越小，对应的溶胀速率常数 k 值越大，说明水凝胶溶胀速率越快，达到溶胀平衡只需较短的时间即可。

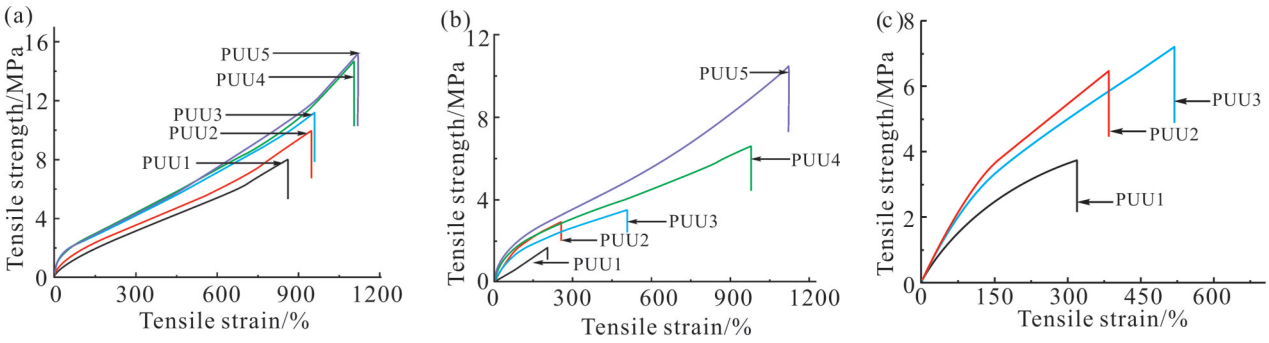


Fig. 7 (a) Tensile stress-strain curves of PUU dry gel samples; (b) tensile stress-strain curves of balanced swelling hydrogel samples; (c) tensile stress-strain curves of 100% swelling hydrogel samples

2.3 拉伸强度分析

Fig.7 分别为 PUU 干凝胶、平衡溶胀以及溶胀率为 100% 的水凝胶样品的拉伸应力-应变曲线。PUU1~PUU5 干凝胶，溶胀平衡的水凝胶以及溶胀率为 100% 的水凝胶的拉伸强度与断裂伸长率均随着 PTMG 加入量的增多而呈现一直增加的趋势。Fig.7 (a)干凝胶的拉伸强度从 8.02 MPa 增加到 15.33 MPa，最大断裂伸长率达到 1122.4%，Fig.7(b)平衡溶胀的水凝胶的拉伸强度从 1.74 MPa 增加到 10.53 MPa，最大断裂伸长率达到 1121.6%，Fig.7(c) 100%溶胀水凝胶的拉伸强度分别为 3.73 MPa，6.47 MPa 和 7.16 MPa。

由于水对聚合物的力学性能影响较大，使用水为扩链剂的 PUU 链段中包含了大量脲键，聚氨酯（脲）网络刚性比聚氨酯网络刚性强，同时氨基甲酸酯中的氨基与相邻硬段分子链中的羰基间氢键相互作用增强，使得 PUU 具有较高溶胀率的同时能够保持良好的力学性能。以上结果表明，使用水为扩链剂制备水凝胶，可以得到含有大量脲键的聚氨酯（脲）网络水凝胶，且具有优异的力学性能[18]。

2.4 压缩强度分析

Fig.8 分别给出 PUU 干凝胶、平衡溶胀以及溶胀率为 100% 的水凝胶样品的压缩应力-应变曲线，压缩应变均为 90%。Fig.8(a)，干凝胶的压缩应力从 66.79 MPa 增加到 131.71 MPa，压缩模量从 2.10 MPa 增加到 9.86 MPa；Fig.8(b)，平衡溶胀的水凝胶的压缩应力从 1.02 MPa 增加到 87.72 MPa，压缩模量 0.31 MPa 增加到 5.30 MPa；Fig.8(c)，100%溶胀水凝胶的压缩应力分别为 2.65 MPa，35.18 MPa 和 91.71MPa，

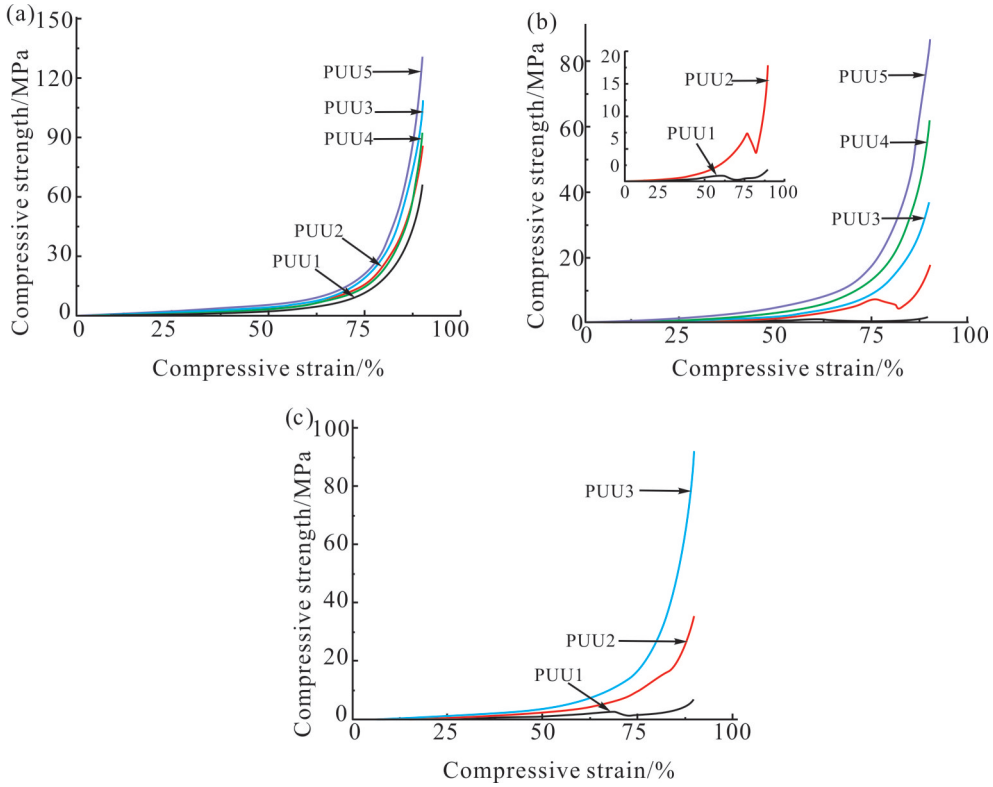


Fig. 8 (a) Compressive stress-strain curves of PUU dry gel samples; (b) compressive stress-strain curves of balanced swollen hydrogel samples; (c) compressive stress-strain curves of 100% swollen hydrogel samples

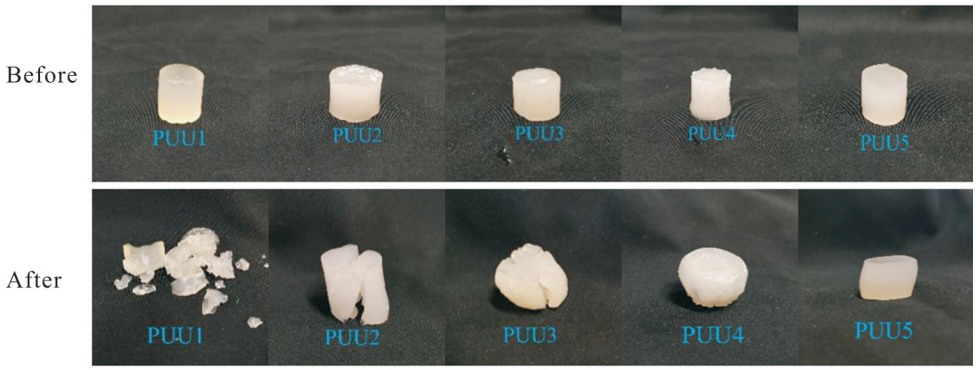


Fig. 9 Comparison chart before and after hydrogel compression

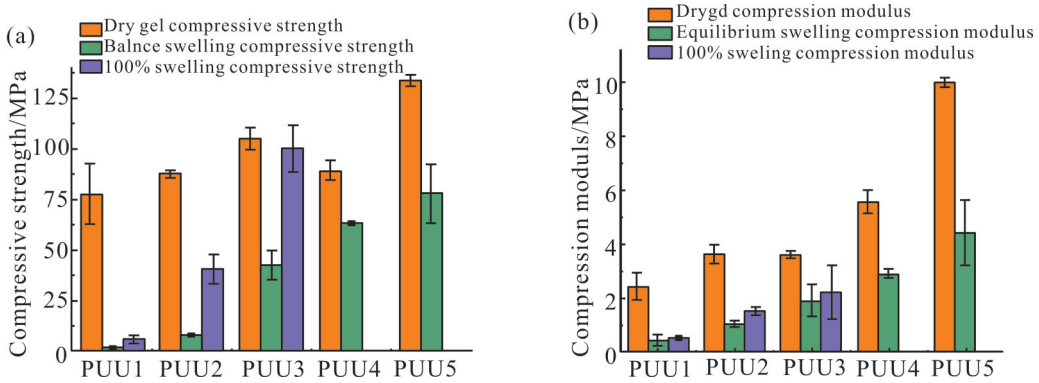


Fig. 10 (a) Compressive stress-strain error bars of PUU dry gel samples; (b) equilibrium expansion compressive modulus error bars

压缩模量分别为0.52 MPa，1.42 MPa和1.53 MPa。

PUU1~PUU5压缩应力呈现增加趋势，这与水凝胶拉伸测试的趋势相符，在水凝胶压缩过程中，可分为2个阶段，即相对平缓起始段、陡峭上升段。水凝胶受到压力后产生变形主要是通过调整聚氨酯（脲）分子结构来实现的，随着水凝胶网络相对分子质量随着PTMG含量的增加而增大，分子间的缠绕变得复杂多变，线型分子链不易破坏，在受外力时可以承受更大的能量耗散，使得压缩应力增加。

研究报道，关节软骨可承受的压缩应力在0.4~2.0 MPa之间，拉伸强度为5~25 MPa之间[19]，此外，关节软骨压缩模量也呈现为一种梯度结构，分别约为0.079 MPa的浅表层、2.1 MPa的中深层和320 MPa的钙化层[20]。*n*(PEG)/*n*(PTMG)=4/1时，拉伸强度及压缩应力均在关节软骨可承受范围之内。

3 结论

本文以PEG，PTMG，IPDI为主要原料，以水为扩链剂，通过调节软段PEG与PTMG间的比例，合成了一系列不同软段比例的聚氨酯（脲）水凝胶。达到溶胀平衡时，水凝胶的拉伸强度为1.74~10.53 MPa、压缩应力为1.02~87.72 MPa、压缩模量为0.310~5.30 MPa，断裂伸长率最大达到1121.6%，平衡溶胀率为74.19%~168.49%。综合各项性能比较，*n*(PEG)/*n*(PTMG)=4/1时符合人工关节软骨。PTMG的加入以及水为扩链剂，可以明显提高水凝胶的拉伸强度及韧性，水凝胶的拉伸强度、压缩应力和压缩模量均与关节软骨参数范围相当，为人工合成关节软骨研究提供了有益的参考。

参考文献：

[1] Pirsa S, Khodaei S M, Karimi Sani I, *et al*. Hydrogels and biohydrogels: investigation of origin of production, production methods, and application[J]. Polymer Bulletin, 2023, 80: 10593-10632.

[2] Deng C, Cui Y, Zhao T, *et al*. Mechanically strong and stretchable polyurethane – urea supramolecular hydrogel using water as an additional in situ chain extender[J]. RSC Advances, 2014, 4: 24095-24102.

[3] Schmidt B V K J. Multicompartment hydrogels[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2022, 43: 2100895.

[4] 张倩, 安可心, 尚宏周, 等. 高分子水凝胶在医学领域应用的研究新进展[J]. 化学通报, 2023, 86(7): 868-872.
Zhang J, An K X, Shang H Z, *et al*. Recent research development of polymer hydrogel in medical field[J]. Chemistry, 2023, 86(7): 868-872.

[5] Brumberg V, Astrelina T, Malivanova T, *et al*. Modern wound dressings: hydrogel dressings[J]. Biomedicines, 2021, 9: 1235.

[6] Xue S, Pei D, Jiang W, *et al*. A simple and fast formation of biodegradable poly(urethane- urea) hydrogel with high water content and good mechanical property[J]. Polymer, 2016, 99: 340-348.

[7] Wang J, Guo M. Thermo-responsive, mechanically robust and 3D printable supramolecular hydrogels[J]. Polymer Chemistry, 2022, 13: 1695-1704.

[8] 崔玉琳. 氢键与疏水聚集作用力协同诱导的高强度、形状记忆型超分子水凝胶[D]. 苏州: 苏州大学, 2015.
Cui Y L. Hydrogen bonding and hydrophobic interaction cooperatively induced strong and tough supramolecular hydrogel with shape- memory property[D]. Suzhou: Soochow University, 2015.

[9] 夏乾辉. 功能性高强度聚氨酯脲超分子水凝胶的制备与性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2017.
Xia Q H. Preparation and properties of strong and functional polyurethane- urea supramolecular hydrogels[D]. Suzhou: Soochow University, 2017.

[10] 杨南南. 基于多重脲基的高强度超分子水凝胶及弹性聚丙烯酰胺大孔化学水凝胶的制备、结构与性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2017.
Yang N N. Preparation, structures and properties of multi- urea based strong supramolecular hydrogel and elastic macroporous polyacrylamide chemical hydrogel[D]. Suzhou: Soochow University, 2017.

[11] Li J, Mooney D J. Designing hydrogels for controlled drug delivery[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1: 16071.

[12] Gunes O C, Ziylan Albayrak A. Antibacterial polypeptide nisin containing cotton modified hydrogel composite wound dressings [J]. Polymer Bulletin, 2021, 78: 6409-6428.

[13] Chen T, Xu G, Bao J, *et al*. One- pot preparation of hydrogel wound dressings from Bletilla Striata polysaccharide and polyurethane with dual network structure[J]. European Polymer Journal, 2022, 181: 111648.

[14] 赵欣苗, 易玉华. PTMG/PEEG复合软段聚氨酯弹性体的氢键和力学性能[J]. 塑料工业, 2023, 51(5): 75-80.
Zhao X M, Yi Y H. Effect of PTMG/PEEG composite soft segment on hydrogen bond and mechanical properties of polyurethane elastomer[J]. China Plastics Industry, 2023,51(5):

75-80.

[15] 王鹏, 罗建斌, 杜民慧, 等. 以PEG和PTMG为混合软段的聚氨酯的合成、表征及血液相容性研究[J]. 生物医学工程学杂志, 2005, 22(4): 734-738.
Wang P, Luo J B, Du M H, *et al*. Synthesis, characterization and blood compatibility studies of waterproof breathable polyurethanes[J]. Journal of Biomedical Engineering, 2005, 22 (4): 734-738.

[16] Fei J, Wen Z, Siyu G, *et al*. Preparation and properties of pH-responsive intelligent medical dressing based on bacterial cellulose/polyacrylic acid[J]. Materials Sciences and Applications, 2022, 13: 107-131.

[17] 郭晓艳, 程晓琪, 张良良, 等. N,N-双(2-羟乙基)-2-氨基乙磺酸钠为扩链剂的磺酸型聚氨酯水凝胶制备及性能[J]. 应用化学, 2019, 36(6): 631-640.
Guo X Y, Cheng X Q, Zhang L L, *et al*. Preparation and properties of sulfonic waterborne polyurethane hydrogels with sodium N，N-bis (2-hydroxyethyl) -2-aminoethane sulfonate as chain extender[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2019, 36(6): 631-640.

[18] Xia Q, Chen L, Zhu Y, *et al*. Stretchy and strong polyurethane–urea supramolecular (PUUS) hydrogels with various stimulus-responsive behaviours: the effect of chain-extenders[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2019, 7: 1734-1740.

[19] Akizuki S C, Mow V, Müller F, *et al*. Tensile properties of human knee joint cartilage: I. influence of ionic conditions, weight bearing, and fibrillation on the tensile modulus[J]. Journal of Orthopaedic Research, 1986, 4: 379-392.

[20] 邵艳龙. 仿生微阵列表面设计制备及其粘附/摩擦性能精确调控研究[D]. 长春: 吉林大学, 2023.
Shao Y L. Design, fabrication and precisely controllable adhesion/friction properties of bionic microarrayed surfaces[D]. Changchun: Jilin University, 2023.

Influence of PEG/PTMG Mole Ratio on Performance of High-Strength Polyurethane Urea Hydrogel

Yunan Zhao, Yiping Huang , Junjie Bao, Huijie Zheng, Mingming Zhao, Qingqing Quan, Ganggang Zhu

(Key Laboratory of Environmental-Friendly Polymer Materials of Anhui Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

ABSTRACT: Using 1,4-butanediol (BDO) and water as chain extender, the ratio of polyethylene glycol (PEG) and polytetrahydrofuran ether glycol (PTMG) in soft segment was changed to synthesize a series of polyurethanes (ureas) and the hydrogels were prepared. Polyurethane (urea) and different forms of hydrogel were tested by infrared spectrometer and electronic tensile machine, and the results show that with the decrease of PEG/PTMG mole ratio, the tensile strength, tensile strain and compressive modulus of the hydrogel are enhanced, and the swelling rate is reduced. In the initial swelling phase, the hydrogel diffusion index is greater than 0.5, indicating that the swelling behavior in the initial swelling stage is non-Fickian diffusion. When the *n*(PEG)/*n*(PTMG)=4/1, the tensile strength, compressive stress and compressive modulus of the swelling equilibrium hydrogel are 3.53 MPa, 37.02 MPa and 1.51 MPa, respectively, and the swelling rate is 118.98%. PEG/PTMG polyurethane hydrogels are expected to be applied to artificial cartilage tissues.

Keywords: polyurethane urea hydrogel; mechanical properties; swelling kinetics