http://pmse.scu.edu.cn

调控聚氨酯相结构改善生理环境下的软化性能

易 超[1,2], 龙 超[1,2], 张明杰[1,2], 李洁华[1,2], 谭 鸿[1,2], 李 震[1,2]
(1. 四川大学 高分子科学与工程学院,四川 成都 610065; 2. 先进高分子材料全国重点实验室(四川大学),四川 成都 610065)

摘要:为了实现聚氨酯基医用导管在体内留置使用时的软化,文中将羟基封端的尼龙 6 齐聚物引入聚氨酯,合成了具有酰胺嵌段的聚氨酯。采用红外光谱、原子力显微镜和拉伸性能测试等表征手段研究了酰胺嵌段的引入对聚氨酯相结构和软化性能的影响。结果证明,酰胺嵌段的引入会破坏聚氨酯的硬段相区结构,形成更松散的硬段相区。松散的硬段结构使得水分子更容易渗入材料内部,提高了聚氨酯材料的吸水率。相较于常规聚氨酯,酰胺嵌段聚氨酯的水分子增塑效应更加明显,吸水 12 min 后软化程度达到 50.6%。

关键词:聚氨酯;酰胺嵌段;相结构;软化
中图分类号:TQ323.8 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)09-0048-07

热塑性聚氨酯(TPU)由于优异的力学性能、大范围的结构可设计性及生物稳定性,在生物医用领域的应用十分广泛[1],例如人工心脏瓣膜[2]、手术缝合线[3]、隐形牙套[4]、伤口敷料[5]、医用导管[6,7]等。TPU 基医用导管植入人体后需要其有一定的软化能力,即植入体内后模量需降低,这种现象称为“软化”[8]。因为这能减少导管对血管壁的刺激,降低血栓形成和静脉炎发生的风险,并且能够提高病人的舒适度[8,9]。TPU 在体内环境软化,与分子内和分子间的氢键、极性力、链的流动性等因素有关,通过原料选择和配方设计可以实现聚氨酯相结构的调控[10]。Luan 等[11]将 2 种具有不同硬度的聚氨酯共混,研究了其在干态和湿态状态下的软化性能,通过调整 2 种聚氨酯的比例来调控相结构,软化程度能够达到 93.1%,但是这种方法存在弊端,2 种聚氨酯的硬度差距过大难以加工。在体内使用环境中 TPU 软化主要是利用水分子的增塑作用,水分子进入材料能够削弱分子链间作用力,增强分子链的滑动能力,此外,水分子还能够破坏 TPU 硬段相区的氢键,进一步增强软化能力[11,12]。TPU 的硬段长度是不均匀的,并且硬段的分布是多分散性的,既存在规整有序排列的硬段相区,也存在溶解在软段相区中零散的硬段结构。水分子要破坏紧密堆砌的硬段相区结构是十分困难的。

如果通过结构设计能使得 TPU 中紧密堆砌的结构变得松散,那么就会使得水分子的增塑作用变强,获得更好的软化性能。TPU 基医疗器械在植入领域的应用是必需的,植入器械的需求量日益增多,实现医疗管材等器械在植入人体之后的软化是十分有意义的。本文拟将酰胺嵌段引入聚氨酯,破坏聚氨酯紧密的硬段相区结构,形成更为松散的硬段相区,利用松散的硬段相区结构提高水分子的增塑作用以提高聚氨酯材料在生理环境中的软化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚四亚甲基醚二醇(PTMG):相对分子质量为 2000,巴斯夫公司;4,4’-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):万华化学集团股份有限公司;羟基封端的尼龙齐聚物(HPA6):相对分子质量为 1000,实验室自

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0163
收稿日期: 2025-04-08
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52273137)
通讯联系人: 李震, 主要从事医用聚氨酯材料研究, E-mail: hongtan@scu.edu.cn;
谭鸿, 主要从事生物医用高分子材料研究, E-mail: zhenli@scu.edu.cn

制;1,4-丁二醇(BDO)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):成都科龙化学试剂公司;有机铋催化剂:四平化学试剂有限公司。

傅里叶红外变化光谱仪(FT-IR):is50,美国赛默飞公司;动态力学热分析仪(DMA):Q850,美国TA 公司;微机控制电子万能试验机:E43-104,美特斯工业系统有限公司;原子力显微镜(AFM):Icon,德国布鲁克公司。

1.2　实验过程

1.2.1　PEU 的合成:将 PTMG 装入三颈瓶,在 100 ℃真空环境中脱水 2 h(机械搅拌速度为 200 r/min)。脱水完成后,待 PTMG 液体降温至 60 ℃(室温自然冷却),加入 MDI 和微量有机铋催化剂,70 ℃预聚反应 1 h(利用电热套升温,机械搅拌速度为 400 r/min)。然后将 BDO 与 DMAc 混合加入预聚体溶液中进行扩链反应,在 70 ℃反应 5 h(机械搅拌速度为 600 r/min),反应在氮气氛围中进行。反应结束后,聚氨酯沉淀在去离子水中并转移至烘箱中干燥。合成 PEU 的硬段质量分数分别为 55% 和 65%,对应的样品命名为 PEU55 和 PEU65。

1.2.2　PAU 的合成:将 PTMG 装入三颈瓶,在 100 ℃真空环境中脱水 2 h(机械搅拌速度为 200 r/min)。脱水完成后,待 PTMG 液体降温至 60 ℃(室温自然冷却),加入 MDI 和微量有机铋催化剂,70 ℃预聚反应 1 h(利用电热套升温,机械搅拌速度为 400 r/min)。将 HPA6 和 BDO 溶解在 85 ℃的 DMAc 中备用。预聚结束后将 HPA6,BDO 与 DMAc 的混合溶液加入预聚体溶液中进行扩链反应,在 70 ℃反应 5 h(机械搅拌速度为 600 r/min),反应在氮气氛围中进行。反应结束后,聚氨酯沉淀在去离子水中并转移至烘箱中干燥。合成 PAU 的硬段质量分数分别为 55% 和 65%,对应的样品命名为 PAU55 和 PAU65。

Tab. 1　Raw material feeding ratio of PUs

Samples	Mole ratio			
	PTMG	MDI	BDO	HPA6
PEU55	0.27	2.04	1.73	1.73
PEU65	0.18	2.04	1.82	
PAU55	0.32	2.04	1.53	0.15
PAU65	0.21	2.04	1.67	0.12

1.2.3　聚氨酯膜样的制备:将聚氨酯溶解在 DMAc 中,配置成质量分数为 10% 的溶液。将溶液倒入培养皿模具中,培养皿转移至 50 ℃鼓风烘箱中 5 d 以除去溶剂。然后将培养皿转移至真空烘箱中继续干燥 1 d 以除去残留溶剂。将薄膜样品在 23 ℃恒温保存 48 h 后制样。所有测试样品形状为哑铃型,总长度为 35 mm,厚度为 0.3 mm,最宽处为 5 mm,狭窄处长和宽分别为 20 mm 和 2 mm。样条在 23 ℃恒温保存。

1.3　测试与表征

1.3.1　红外光谱分析:采用傅里叶变换红外光谱仪对 PU 薄膜样品进行测试。采集次数和分辨率分别是 32 次和 4 cm^{-1},波数采集范围 650~3500 cm^{-1}。

1.3.2　动态力学热分析:采用动态力学热分析仪测试样品。温度范围为 -100~130 ℃,升温速率为 3 ℃/min,频率为 1 Hz,振幅为 20 μm。

1.3.3　原子力显微表征:采用原子力显微镜测试样品相结构。使用弹簧系数为 3 N/m 的硅制针尖在敲击模式下测试。

1.3.4　力学性能测试:采用万能试验机测试样品力学性能。将聚氨酯样品分别存放在 23 ℃和 37 ℃恒温环境中保存 24 h,然后测试热软化力学性能;将聚氨酯样品在 37 ℃去离子水中浸泡 24 h,然后测试水热软化力学性能,以 37 ℃干态样品作为参照;将样品浸泡在 37 ℃的去离子水中,测试不同吸水时间的水热软化力学性能。测试样条为哑铃型样条,试验标距均为 17 mm,拉伸速率均为 500 mm/min。

1.3.5　吸水率测试:将 PU 膜浸泡在 37 ℃去离子水中,测试不同时间的增加质量,称量之前使用滤纸擦干表面水分。

2　结果与讨论

2.1　PU 的 FT-IR 分析

Fig.1 为 PEU55,PEU65,PAU55 和 PAU65 的红外谱图。异氰酸根(—NCO)的红外特征峰在 2250 cm^{-1},在红外谱图中没有观察到该峰,说明—NCO 完全反应。3200~3400 cm^{-1} 为 N—H 的伸缩振动峰;2940 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 分别归属于苯环和亚甲基中 C—H 的伸缩振动峰;1690~1740 cm^{-1} 对应于氨基甲酸酯键中羰基(C═O)的伸缩振动;相较于 PEU55 和 PEU65,PAU55 和 PAU65 在 1640 cm^{-1} 处出现了不同的吸收

峰,该峰归属于酰胺键中 C═O 的吸收峰;1590 cm^{-1} 为苯环中 C═C 的伸缩振动峰;1540 cm^{-1} 对应于氨基甲酸酯键中 C—N 的伸缩振动及 N—H 的弯曲振动;1414 cm^{-1} 为苯环的骨架振动峰;1221 cm^{-1} 为氨基甲酸酯键中 C—O 的伸缩振动峰;1114 cm^{-1} 和 1080 cm^{-1} 对应于 PTMG 中醚键的伸缩振动峰。清晰的特征峰归属证明聚氨酯材料的成功合成。

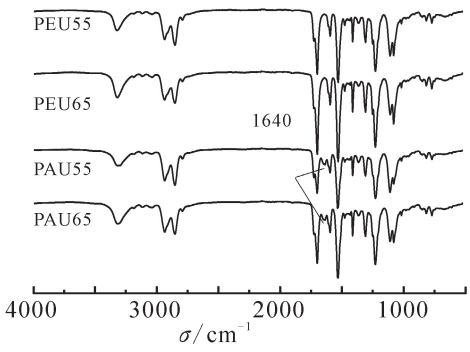


Fig. 1 FT-IR spectra of PUs

聚氨酯中存在大量氢键供体和氢键受体,通过分析聚氨酯中的氢键键合情况可得出微相结构信息[13]。Fig.2 和 Tab.2 分别为 4 组样品的红外光谱羰基的分峰拟合曲线和分峰统计结果。将聚氨酯样品的羰基峰(1660~1780 cm^{-1})分成 3 个峰[14],1701 cm^{-1} 为强氢键键合羰基,1715 cm^{-1} 为弱氢键键合羰基,1730 cm^{-1} 为自由羰基。根据 Tab.2 分峰统计结果,相较于 PEU55,PAU55 强氢键占比从 77.33% 下降到 59.53%,弱氢键占比从 2.28% 增加到 13.44%,说明酰胺嵌段的引入显著破坏了聚氨酯中原有的硬段相结构,削弱了硬段链之间的相互作用,形成了更多的弱氢键键合,但氢键键合程度变化不大,PEU55 氢键键合程度为 79.61%,PAU55 氢键键合程度为 72.97%。这说明引入酰胺嵌段之后聚氨酯硬段相区更为松散。同样地,PAU65 强氢键键合减少,但是氢键键合程度没有明显变化。比较 PAU55 和 PAU65 2 组聚氨酯,强氢键占比从 59.53% 增加到 67.14%,说明硬段含量增加,硬段相结构排列更加规整,其原因在于更高的硬段含量意味着更长的 MDI-BDO 嵌段链,硬段链之间的相互作用增强。

Tab. 2 Distribution results for PUs carbonyls

Samples	1703 cm^{-1}/%	1715 cm^{-1}/%	1730 cm^{-1}/%
PEU55	77.33	2.28	20.39
PEU65	79.91	1.72	18.37
PAU55	59.53	13.44	27.03
PAU65	67.14	11.49	21.37

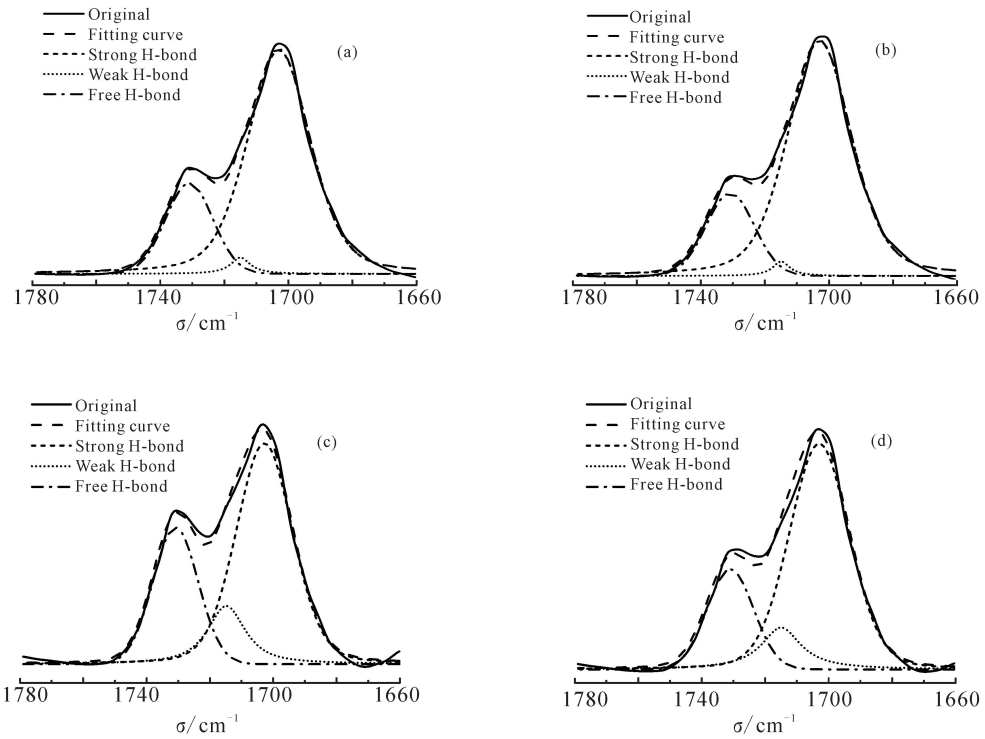


Fig. 2 FT-IR spectra of PUs in the C═O stretching vibration region

(a): LPEU55; (b): PEU65; (c) PAU55; (d): PAU65

2.2　PU 的 DMA 分析

Fig.3 为 4 组聚氨酯样品的 DMA 曲线。PEU55 在 26 ℃出现了宽的损耗峰,归属于软段相的玻璃化转变,并没有明显的硬段相的玻璃化转变。PAU55 表现出明显的 2 个峰,在−55 ℃为软段相的玻璃化转变,73 ℃为硬段相的玻璃化转变。这说明酰胺嵌段的引入会促使溶解在软段相区的硬段结构重新排列形成更大的硬段相区,从而具有明显的玻璃化转变。硬段含量增加,PAU65 软段相的玻璃化转变向低温移动,硬段相的玻璃化转变向高温移动,说明增加硬段含量会增加聚氨酯的微相分离程度,使聚氨酯软段相区和硬段相区更加纯净。

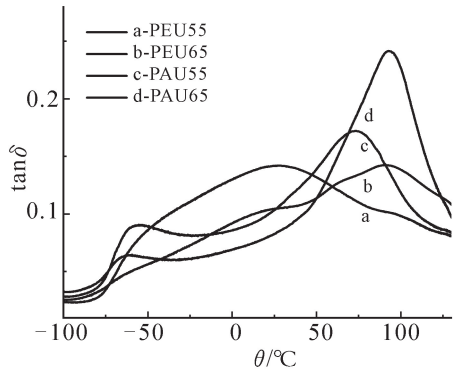


Fig. 3　Loss factor versus temperature curves of PUs

2.3　原子力显微镜分析

聚氨酯的微相分离结构能通过 AFM 得到直观的体现。Fig.4 展示了 4 组聚氨酯的 AFM 测试图。从图中可以明显地观察到微相分离结构的存在,深色区域和浅色区域分别对应于聚氨酯的软段和硬段相区。其中,白色点状亮区是由硬段链之间紧密结合形成的硬段相区。比较 PEU55 (Fig.4 (a)) 和 PAU55(Fig.4(c))可以发现,白色点状亮区减少,说明酰胺嵌段的引入破坏了原有的紧密结合的硬段相区,形成了更加松散的硬段相区。比较 PEU65(Fig.4 (b))和 PAU65 (Fig.4 (d))也能观察到同样的情况。比较 PEU55(Fig.4(a))和 PEU65(Fig.4(b)),白色点状亮区的增加说明硬段含量的增加促使硬段链之间紧密结合。比较 PEU65(Fig.4(c))和 PAU65(Fig.4 (d))也能观察到同样的情况。

2.4　热软化力学性能分析

测试了 4 组聚氨酯样品在 23 ℃和 37 ℃的力学性能,并比较了软化程度差异,测试之前 4 组聚氨酯均在相应温度恒温保持 24 h。Fig.5 和 Tab.3 分别为 4 组聚氨酯样品在 23 ℃和 37 ℃的应力-应变曲线和弹性模量统计结果及软化程度。硬段含量的增加,增强了硬段链之间的氢键相互作用,硬段堆砌更加密集,因此模量显著上升。由于酰胺嵌段取代了部分硬段结构,PAU 在相同硬段含量下表现出更高的弹性模量。以弹性模量的变化定量软化程度。根据 Tab.3,2 种类型的聚氨酯均显示出增加硬段含量,软化效果更加明显,归因于氢键含量的增加对温度更加敏感,破坏的氢键更多。相较于 PEU55 和 PEU65,PAU55 和 PAU65 的软化程度较小,原因在于氢键含量更少,受到热的影响更弱。

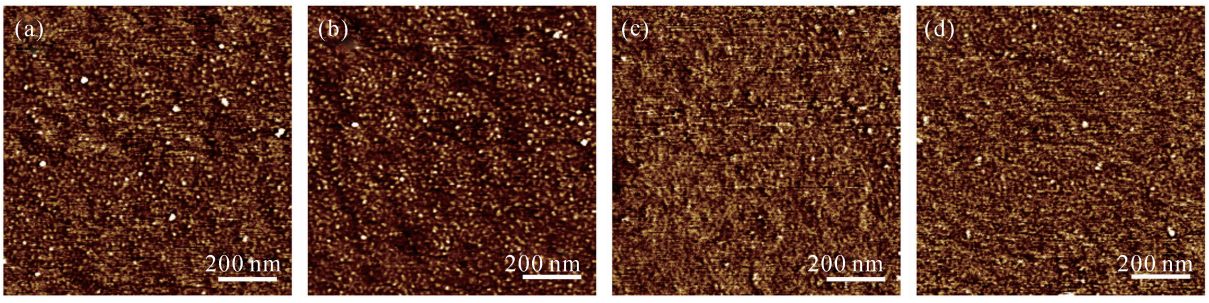


Fig. 4　AFM phase images of PUs: (a)PEU55; (b)PEU65; (c)PAU55; (d)PAU65

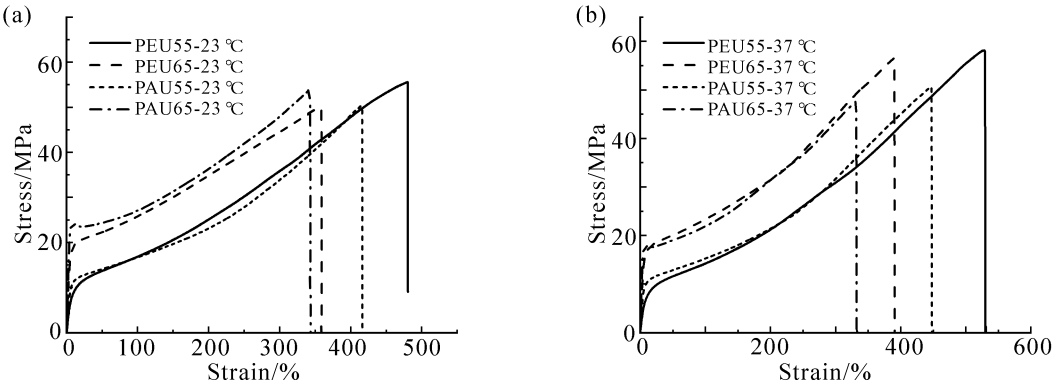


Fig. 5 Stress-strain curves of dry PUs at (a) 23 ℃ and (b) 37 ℃

Tab. 3 Elastic modulus of dry PUs at 23 ℃ and 37 ℃

Sample	23 ℃ Elastic modulus/MPa	37 ℃ Elastic modulus/MPa	Softening percentage/%
PEU55	175.0±0.5	138.5±2.4	20.8
PEU65	480.7±6.7	369.0±9.9	23.2
PAU55	239.6±5.2	221.2±3.4	7.7
PAU65	620.9±11.9	498.1±4.5	19.8

2.5 吸水率分析

Fig.6 展示了 4 组聚氨酯在 37 ℃的吸水率曲线。所有样品均在 30 min 之内达到吸水饱和。相较于 PEU,PAU55 和 PAU65 具有更高的饱和吸水率。原因在于酰胺嵌段的引入破坏了原有的紧密结合的硬段相结构,降低了硬链段之间的强氢键作用,使得水分子更容易渗入材料内部。

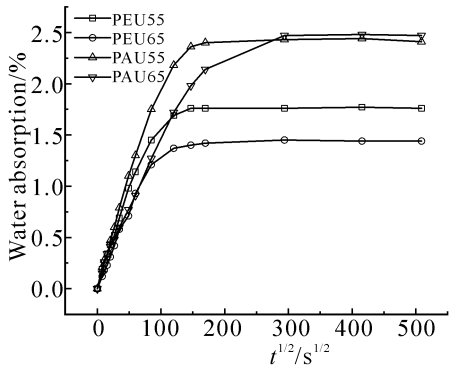


Fig. 6 Water absorption curves of PUs

2.6 水热软化力学性能分析

Fig.7 和 Tab.4 分别是 4 组聚氨酯样品在 37 ℃水环境中的应力-应变曲线和弹性模量及软化程度统计。虽然 37 ℃水环境与实际体内生理环境存在差距,但材料在 37 ℃水环境中的水热软性能仍具有研究价值,这会为体内的软化研究奠定基础。测试之前样品在 37 ℃水环境中保持 24 h,与 37 ℃干态环境中的模量进行比较统计软化程度。所有聚氨酯样品的弹性模量均呈现下降的趋势,但表现出不同程度的软化行为。PEU55 和 PEU65 的软化程度分别为 27.1% 和 23.3%,与其在 37 ℃干态环境中的软化程度相差不大,这归因于 PEU55 和 PEU65 硬段相结构氢键作用强,水分子的增塑作用很弱,样品软化主要受热的影响。此外,PEU55 比 PEU65 具有更高的软化程度说明水分子对更为松散的硬段相区的增塑作用更强。PAU55 和 PAU65 相较于在 37 ℃环境中的热软化,软化程度显著提升,软化程度达到 60% 以上。这是由于酰胺嵌段的引入破坏了硬段相结构的氢键作用,并形成了松散的硬段相结构,提高了聚氨酯的吸水率,这使得水分子破坏氢键更加容易,水分子的增塑作用更强。相同硬度条件下,PAU 比 PEU 具有更高的初始模量,但在泡水之后模量反而更低。这体现了酰胺嵌段聚氨酯在水软方面巨大的优势。

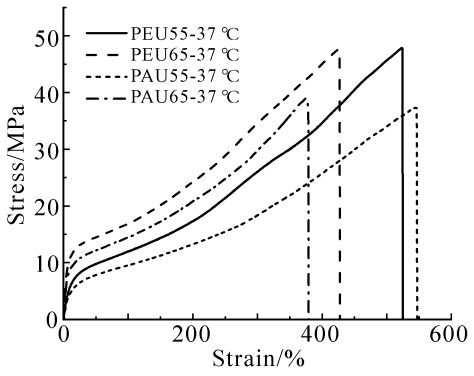


Fig. 7　Stress-strain curves of wet PUs at 37 ℃

Tab. 4　Elastic modulus of wet PUs at 37 ℃

Sample	Elastic modulus/MPa	Softening percentage/%
PEU55	100.9±3.2	27.1
PEU65	230.8±5.7	23.3
PAU55	86.9±2.8	60.7
PAU65	190.9±2.6	61.7

2.7　不同浸泡时间的软化效果分析

为了进一步评估 PAU 的软化速率,测试了聚氨酯在 37 ℃ 水环境中吸水不同时间的软化程度。Fig.8 是 4 组聚氨酯样品的弹性模量随吸水时间变化曲线,Tab.5 统计了软化程度随浸泡时间的变化。相较于 PEU,PAU 具有更快的软化速率和更大的软化程度。PAU65 仅吸水 1 h 就表现出 58.8% 的软化程度,而 PEU65 仅为 31.4%。这种在体温环境中迅速吸水软化的行为在留置针等医用器械领域表现出巨大优势。

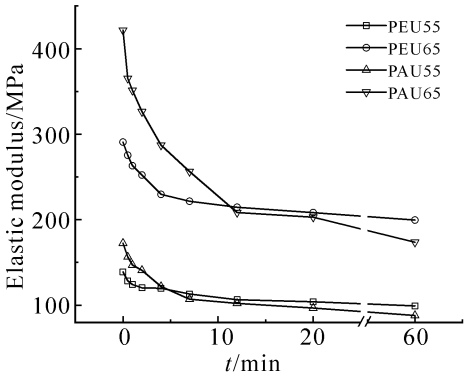


Fig. 8　Curve of elastic modulus for PUs with water absorption time

Tab. 5　Softening percentage of PUs at 37 ℃ with immersing time

Immersing time/min	PEU55/%	PEU65/%	PAU55/%	PAU65/%
0	0	0	0	0
0.5	7.4	5.3	9.4	13.4
1	10.5	9.5	14.8	16.7
2	13.3	13.3	18.5	22.6
4	13.7	21.0	29.4	31.9
8	18.5	23.8	38.0	39.2
12	23.3	26.2	40.8	50.6
20	25.1	28.4	44.4	51.9
60	28.5	31.4	49.0	58.8

3　结论

本文研究了酰胺嵌段的引入对聚氨酯相结构和软化性能的影响。结果证明,酰胺嵌段的引入会破坏聚氨酯的硬段相区结构,强氢键键合被破坏,但是弱氢键键合增加,氢键的键合程度没有太大变化;酰胺嵌段的引入使得软段相区玻璃化转变温度向低温移动,硬段相区玻璃化转变温度向高温移动,这说明相分离程度增大。因此,酰胺嵌段的引入会吸引溶解在软段相区的硬段结构重新排列,最终形成的硬段相区结构更松散且纯度更高。这种松散的硬段结构提高了聚氨酯材料的吸水率,使得聚氨酯材料的水分子增塑效应更加明显,水软化速率更快且软化程度更高,浸泡 12 min 软化程度就达到 50.6%。研究结果为实现病人体内留置医用导管的软化以减少病人的不适感和相关并发症提供了参考价值。

参考文献：

[1] Wang H, Li T, Li J, *et al.* Structural engineering of polyurethanes for biomedical application[J]. Progress in Polymer Science, 2024, 151: 101803.

[2] Hilbert S L, Ferrans V J, Tornita Y, *et al.* Evaluation of explanted polyurethane trileaflet cardiac valve prostheses[J]. The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery, 1987, 94: 419-429.

[3] Joo Y S, Cha J R, Gong M S.Biodegradable shape-memory polymers using polycaprolactone and isosorbide based polyurethane blends[J]. Materials Science and Engineering: C, 2018, 91: 426-435.

[4] Ho C T, Huang Y T, Chao C W, *et al.* Effects of different aligner materials and attachments on orthodontic behavior[J]. Journal of Dental Sciences, 2021, 16: 1001-1009.

[5] Qiu Z, Gao Y, Qi D, *et al.* Thermo-responsive trilayered fibrous dressing with liquid gate for dynamical exudate regulation and wound moisture balance[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34: 2311997.

[6] Gunatillake P A, Martin D J, Meijs G F, *et al.* Designing biostable polyurethane elastomers for biomedical implants[J]. Australian Journal of Chemistry, 2003, 56: 545-557.

[7] Boretos J W, Pierce W S.Segmented polyurethane: a new elastomer for biomedical applications[J]. Science, 1967, 158: 1481-1482.

[8] Xiao S, Wang H, Hu F, *et al.* Effect of moisture exposure on scratch behavior of model polyurethane elastomers[J]. Polymer, 2018, 137: 209-221.

[9] Szycher M. Biostability of polyurethane elastomers: a critical review[J]. Journal of Biomaterials Applications, 1988, 3: 297-402.

[10] Zdrahala R J, Spielvogel D E, Strand M A. Softening of thermoplastic polyurethanes: a structure/property study[J]. Journal of Biomaterials Applications, 1987, 2: 544-561.

[11] Xu D H, Liu F, Pan G, *et al.* Softening and hardening of thermal plastic polyurethane blends by water absorbed[J]. Polymer, 2021, 218: 123498.

[12] Yan X, Zhang R, Zhao C, *et al.* Water plasticization accelerates the underwater self-healing of hydrophobic polyurethanes[J]. Polymer, 2022, 250: 124863.

[13] Guo R, Zhang Q, Wu Y, *et al.* Extremely strong and tough biodegradable poly (urethane) elastomers with unprecedented crack tolerance via hierarchical hydrogen-bonding interactions[J]. Advanced Materials, 2023, 35: 2212130.

[14] Dai T, Yi C, Dong S, *et al.* The influence of microphase separation structure of silicon-containing polyurethane on its wear resistance[J]. Polymer, 2024, 299: 126944.

Modulation of Polyurethane Phase Structure Improves Softening Properties in Physiological Environments

Chao Yi[1,2], Chao Long[1,2], Mingjie Zhang[1,2], Jiehua Li[1,2], Hong Tan[1,2], Zhen Li[1,2]

(*1. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;*
2. National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials (*Sichuan University*), *Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: To achieve softening of polyurethane-based medical catheters during indwelling applications, in this study, hydroxyl-terminated nylon 6 oligomers were introduced into polyurethane to synthesize amide-blocked polyurethanes. The effects of amide block incorporation on the phase structure and softening behavior of polyurethane were systematically investigated through FT-IR spectroscopy, atomic force microscopy, and tensile testing. The results demonstrate that the introduction of amide blocks disrupts the hard segment domain of polyurethanes, resulting in the formation of a larger but looser hard phase structure. The loose hard-segment structure makes it easier for water molecules to penetrate deeper into the material and increase the water absorption rate of polyurethane materials. Compared to conventional polyurethanes, amide block polyurethanes have a more pronounced water molecule plasticizing effect, with a softening of 50.6% after 12 min of water absorption and no significant reduction in strength.

Keywords: polyurethane; amide block; phase structure; soften