



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116023613 A

(43) 申请公布日 2023. 04. 28

(21) 申请号 202310086437.0

A61L 27/18 (2006.01)

(22) 申请日 2023.01.13

A61L 27/50 (2006.01)

(71) 申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区中官西路1219号

申请人 宁波慈溪生物医学工程研究所

(72) 发明人 张若愚 闫晓文 汪东琦 王志宏 韩立静

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224

专利代理师 何秋霞

(51) Int. Cl.

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/61 (2006.01)

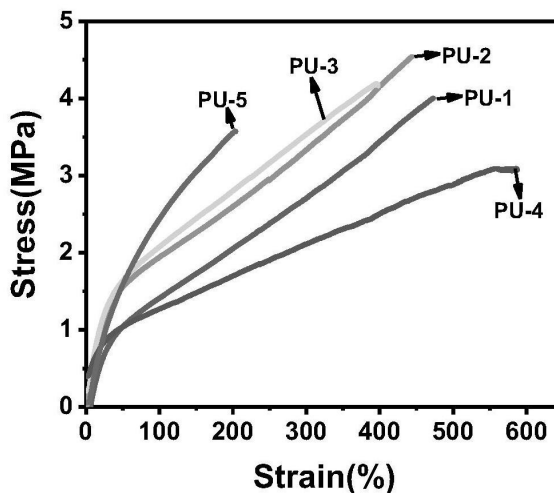
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种血液环境自修复的聚氨酯弹性体及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及医用高分子材料技术领域,公开一种血液环境自修复的聚氨酯弹性体及其制备方法和应用。包括步骤:将二异氰酸酯与扩链剂在有机溶剂混合,反应得到低分子预聚物溶液;所述扩链剂为含动态二硫键的扩链剂和含氟的扩链剂;再加入活泼氢封端低聚物和催化剂,反应制得聚氨酯预聚物,经洗涤、干燥得到所述血液环境自修复的聚氨酯弹性体。本发明采用界面聚合法,先将硬段与扩链剂反应合成超长硬段的预聚物,最终获得高分子量的聚氨酯弹性体,该弹性体具有优异的疏水性、力学强度,且在血液中具有很强愈合能力。



1. 一种血液环境自修复的聚氨酯弹性体的制备方法,其特征在于,包括步骤:

步骤1,将二异氰酸酯与扩链剂在有机溶剂混合,反应得到低分子预聚物溶液;所述扩链剂为含动态二硫键的扩链剂和含氟的扩链剂;

步骤2,向步骤1的低分子预聚物溶液中加入活泼氢封端低聚物和催化剂,反应制得聚氨酯预聚物,经洗涤、干燥得到所述血液环境自修复的聚氨酯弹性体。

2. 根据权利要求1所述的血液环境自修复的聚氨酯弹性体的制备方法,其特征在于,所述二异氰酸酯包括二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,3-二甲基异氰酸酯环己烷、苯二亚甲基二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯、二环己甲烷4,4'-二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、对苯二异硫氰酸酯中的一种或多种;

和/或,所述含动态二硫键的扩链剂包括双(2-氨基苯基)二硫、双(4-羟苯基)二硫醚、二(2-羟基-1-萘基)二硫醚、双(2-羟乙基)二硫醚中一种或多种;

和/或,所述含氟的扩链剂包括2,2'-双(三氟甲基)二氨基联苯、氟氢醌、2,2-双(4-羟苯基)六氟丙烷全氟双35/35酚A、八氟-1,6-己二醇中一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的血液环境自修复的聚氨酯弹性体的制备方法,其特征在于,所述活泼氢封端低聚物包括羟基封端低聚物和/或氨基封端低聚物;和/或,所述的活泼氢封端低聚物的分子量为500~8000g/mol。

4. 根据权利要求3所述的血液环境自修复的聚氨酯弹性体的制备方法,其特征在于,所述羟基封端低聚物包括聚六亚甲基碳酸酯二醇、聚四氢呋喃二醇、聚己内酯二醇、聚丙二醇、聚碳酸亚丙酯二醇、聚乙二醇、聚乳酸二醇、聚碳酸酯二醇中一种或多种;

所述氨基封端低聚物包括氨丙基双封端聚二甲基硅氧烷、聚醚胺、聚氧乙烯二胺中一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的血液环境自修复的聚氨酯弹性体的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、二甲基亚砷中一种或多种;

所述催化剂包括五甲基二乙烯三胺、二甲基环己胺、双二甲氨基乙基醚、二月桂酸二丁基锡、有机铋、三嗪类三聚催化剂、N,N-二甲基环己胺、N,N'-二乙基哌嗪中一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的血液环境自修复的聚氨酯弹性体的制备方法,其特征在于,所述含动态二硫键的扩链剂的活性基团与二异氰酸酯中异氰酸酯基团的摩尔比为0.2-0.4:1;

所述含氟的扩链剂的活性基团与二异氰酸酯中异氰酸酯基团的摩尔比为0.2-0.4:1;

和/或,所述活泼氢封端低聚物中活性基团与二异氰酸酯中异氰酸酯基团的摩尔比为0.2-0.6:1。

7. 根据权利要求1所述的血液环境自修复的聚氨酯弹性体的制备方法,其特征在于,步骤1的反应温度为室温,反应时间为0.5-2h;步骤2反应温度为60-100℃,反应时间7-9h;步骤2中反应物的质量浓度为30-60%。

8. 根据权利要求1所述的血液环境自修复的聚氨酯弹性体的制备方法,其特征在于,整个反应在惰性气体保护、无水条件下进行;所述催化剂占所有反应物质量的0.1-1%。

9. 根据权利要求1-8任一项所述的制备方法制得的血液环境自修复的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述聚氨酯弹性体的数均分子量为 2.5×10^4 - 9×10^4 ;拉伸强度为2.5MPa-

4.5MPa;弹性模量为1.6MPa-5.0MPa。

10.根据权利要求9所述的血液环境自修复的聚氨酯弹性体在制备人工血管、心脏支架、人工心脏瓣膜中的应用。

一种血液环境自修复的聚氨酯弹性体及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及医用高分子材料技术领域,具体涉及一种血液环境自修复的聚氨酯弹性体及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 聚氨酯弹性体被广泛应用于家具、建筑、日用品交通等领域;在医学领域,聚氨酯材料也成为众多科研人员研究的热点,其具有优异的性能,例如生物相容性、柔韧性、强度、记忆性、可加工性等,可被制造为手术器械、医疗植入物等常与人体接触的医疗设备或载药体。目前聚氨酯弹性体的合成工艺常采用的是“一步法”和“预聚体法”,均需要反应原料形成均一的溶液保证分子间的充分接触与反应。但对于特殊且互不相容的原料此方法所合成的材料的性能不佳,如自愈合效率低、拉伸强度弱等。针对于互不相容的原料常采用界面聚合法,但在聚氨酯领域中界面聚合法作为一种较新型的微胶囊化方法,所形成的微胶囊常用于膜涂料中的填充物。因此实现原料互不相容的聚氨酯弹性体的合成变得具有挑战性。

[0003] CN115073687A公开了一种自愈合聚氨酯,该聚氨酯首先通过聚四氢呋喃、异佛尔酮二异氰酸酯反应生成聚氨酯预聚物,再加入扩链剂双(4-羟苯基)-二硫醚,异氰酸酯键与双(4-羟苯基)-二硫醚的羟基反应,得到具备自愈合性能的聚氨酯。

[0004] 聚氨酯弹性体材料在空气中具有优异的自愈合性能,由于动态键通常会在水环境中受到氢键饱和、金属阳离子配位或离子溶剂化的影响,在血液环境中自愈合的聚氨酯材料的开发变得具有挑战性。有研究报道利用疏水性较强的聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为软段,硬段的多强度氢键提供水下自愈合的驱动力,从而实现材料在各种极端条件下的自愈合。但是,活泼氢封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS)与硬段互不相容,因此以PDMS作为原料制备性能优异的聚氨酯弹性体具有挑战性。

[0005] 目前研究在血液环境中能够自愈合的聚氨酯弹性体相对较少,申请人早期的CN114957592A公开了一种血液环境自愈合的聚氨酯弹性体的制备方法,该发明采用一步合成法,用羟基封端氟硅油、二异氰酸酯、含有动态二硫键的扩链剂、交联剂和活泼氢封端低聚物共聚合成聚氨酯弹性体,该弹性体硬段上的动态二硫键和软段中氟硅油具有协同作用,使该聚氨酯材料在血液环境中具备自愈合性能。但是,该材料分子量不高,材质柔软,硬度低,力学性能不佳,难以用于需要力学支撑的体内用材料。且需要交联剂的加入,这将导致聚氨酯的后期难以采用热塑性加工方法。

发明内容

[0006] 本发明针对现有技术中聚氨酯弹性体的分子量低,力学性能不佳的问题,提供一种分子量高,力学性能优异的聚氨酯弹性体的制备方法,制得的弹性体能够在血液环境中自修复,且自愈合能力强。

[0007] 本方法采用界面聚合法制备一种了集疏水性、快速自愈合和优异力学性能于一体的聚氨酯弹性体。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0009] 一种血液环境自修复的聚氨酯弹性体的制备方法,包括步骤:

[0010] 步骤1,将二异氰酸酯与扩链剂在有机溶剂混合,反应得到低分子预聚物溶液;所述扩链剂为含动态二硫键的扩链剂和含氟的扩链剂;

[0011] 步骤2,向步骤1的低分子预聚物溶液中加入活泼氢封端低聚物和催化剂,反应制得聚氨酯预聚物,经洗涤、干燥得到所述血液环境自修复的聚氨酯弹性体。

[0012] 在聚氨酯弹性体的制备中,由于软段和硬段之间难以相容,很难充分反应合成高分子量聚氨酯。本申请首次提出先将硬段二异氰酸酯与扩链剂反应,获得超长硬段链,这有利于硬段之间形成致密的氢键网络进而增强材料的拉伸性能,再另一方面步骤2中将活泼氢封端低聚物软段滴入步骤1的硬段溶液中,步骤1的硬段溶液为高极性的含碳有机物,加入的活泼氢封端低聚物为低极性聚合物,通过机械搅拌将封端低聚物以小液滴均匀分散于含碳有机物种进行界面聚合。利用界面反应使硬段和软段充分接触反应,从而获得高分子量、力学强度优异的聚氨酯弹性体。而由于该聚氨酯弹性体中硬段链长长,硬相区氢键密度大,硬段堆叠稳定性高,微相区不易受外界因素破坏,从而使其在血液中愈合能力强,且在血液、酸性或碱性溶液中长时间浸泡后,仍然表现出优异的力学强度。

[0013] 而其中扩链剂选用含动态二硫键的扩链剂和含氟的扩链剂,前者赋予弹性体自修复能力,后者赋予弹性体优异的疏水性,最终获得疏水自修复弹性体。含动态二硫键扩链剂提供体温环境下的链交换能力,而含氟扩链剂提供疏水作用,特别是保障硬相区的微观疏水隔离。

[0014] 所述二异氰酸酯包括二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,3-二甲基异氰酸酯环己烷、苯二亚甲基二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯、二环己甲烷4,4'-二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、对苯二异硫氰酸酯中的一种或多种;

[0015] 优选地,所述二异氰酸酯包括二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,1,5-萘二异氰酸酯,3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯等含有芳香苯环和大 π 键的二异氰酸酯,从而提高硬段堆叠的规整度和结合力。

[0016] 所述含动态二硫键的扩链剂包括双(2-氨基苯基)二硫、双(4-羟苯基)二硫醚、二(2-羟基-1-萘基)二硫醚、双(2-羟乙基)二硫醚中一种或多种;

[0017] 所述含氟的扩链剂包括2,2'-双(三氟甲基)二氨基联苯、氟氢醌、2,2-双(4-羟基苯基)六氟丙烷全氟双酚A、八氟-1,6-己二醇中一种或多种。

[0018] 所述活泼氢封端低聚物包括羟基封端低聚物和/或氨基封端低聚物;和/或,所述的活泼氢封端低聚物的分子量为500~8000g/mol。优选3000-8000g/mol。若分子量太低,则聚合物难以成型,若分子量太高,则聚合物的延展性和自愈合性能会变差。

[0019] 所述羟基封端低聚物包括聚六亚甲基碳酸酯二醇、聚四氢呋喃二醇、聚己内酯二醇、聚丙二醇、聚碳酸亚丙酯二醇、聚乙二醇、聚乳酸二醇、聚碳酸酯二醇中一种或多种;

[0020] 所述氨基封端低聚物包括氨丙基双封端聚二甲基硅氧烷、聚醚胺、聚氧乙烯二胺中一种或多种。

[0021] 所述有机溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、二甲基亚砷中一种或多种;

[0022] 所述催化剂包括五甲基二乙烯三胺、二甲基环己胺、双二甲氨基乙基醚、二月桂酸

二丁基锡、有机铋、三嗪类三聚催化剂、N,N'-二甲基环己胺、N,N'-二乙基哌嗪中一种或多种。

[0023] 所述含动态二硫键的扩链剂的活性基团与二异氰酸酯中异氰酸酯基团的摩尔比为0.2-0.4:1,添加动态二硫键可以赋予材料自修复的能力,若动态二硫键的含量占比过高则含氟扩链剂使用相应减少,将降低材料的疏水能力;

[0024] 所述含氟的扩链剂的活性基团与二异氰酸酯中异氰酸酯基团的摩尔比为0.2-0.4:1;添加含氟扩链剂可以降低材料的表面能,减少表面水等小分子的吸附作用,增加材料在血液中的使用寿命,弱含氟扩链剂的含量占比过高则动态二硫键的使用相应降低,这将使材料的自修复速率降低;

[0025] 所述活泼氢封端低聚物中活性基团与二异氰酸酯中异氰酸酯基团的摩尔比为0.2-0.6:1。如果二异氰酸酯含量过高,聚合物的硬段比例过高,不利于聚合物的拉伸性能,如果二异氰酸酯含量过低,聚合物则机械强度较差,无法成型。因此其含量在该范围下,得到的聚氨酯弹性体的综合力学性能较好。

[0026] 步骤1的反应温度为室温,反应时间为0.5-2h;使用的氨基封端的扩链剂与二异氰酸酯在室温下有较高的反应活性,为防止小分子在较高温度下发生交联因此选择在室温下反应。

[0027] 步骤2反应温度为60-100℃,反应时间7-9h;步骤2中反应物的质量浓度为30-60%;这里指的反应物包括步骤1的低分子预聚物和步骤2中加入的活泼氢封端低聚物,浓度过大反应后期体系粘度较大搅拌难以进行进而影响反应进一步发生;浓度小的话会减小反应物之间的碰撞几率,降低反应的聚合度。

[0028] 优选地,整个反应在惰性气体保护下进行;所述惰性气体包括氩气、氮气等;异氰酸酯基团极易与空气中的水反应,由于水分子的相对分子质量较小,因此反应体系中有少量的水就会消耗大量的异氰酸酯基团,干扰聚合反应的发生,影响所得聚氨酯弹性体的性能。

[0029] 所述催化剂占有所有反应物质量的0.1-1%;这里的所有反应物质量包括二异氰酸酯、扩链剂和活泼氢封端低聚物聚的总质量。

[0030] 优选地,步骤三中洗涤是指预聚物在甲醇、水、乙醚等溶剂中进行;干燥为真空环境下50~80℃干燥24~48h。

[0031] 本发明还提供根据所述的制备方法制得的血液环境自修复的聚氨酯弹性体,所述聚氨酯弹性体的数均分子量为 2.5×10^4 - 9×10^4 ;其聚合度最高可以达到21;拉伸强度为2.5MPa-4.5MPa;弹性模量为1.6MPa-5.0MPa;

[0032] 常规的方法所制备的PDMS基聚氨酯弹性体的聚合度多为10左右,本申请中由于制备方法的不同使得聚氨酯弹性体分子量高,且其中硬段长,氢键密度高,自愈合能力强,力学强度高。

[0033] 本发明所述的血液环境自修复的聚氨酯弹性体可用于制备人工血管、心脏支架、人工心脏瓣膜。

[0034] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0035] (1) 本发明采用界面聚合法,现将硬段与扩链剂反应合成超长硬段的预聚物,最终获得高分子量的聚氨酯弹性体,该弹性体具有优异的疏水性、力学性能,且在血液中具有很

强愈合能力。

[0036] (2) 本发明公开的血液环境自修复聚氨酯弹性体采用界面聚合法合成,原料易得,步骤简单,利于工业化生产推广,且能够血液的各种极端环境下实现自愈合的效果,使用价值高。

[0037] (3) 本发明公开的血液环境自修复聚氨酯弹性体,通过界面聚合法制备可改进聚氨酯材料的机械性能,增加抗拉性能,从而实现优异的材料性能。

附图说明

[0038] 图1为实施例1制备的血液环境自愈合聚氨酯弹性体的核磁共振谱图。

[0039] 图2为实施例2-5制备的血液环境自愈合聚氨酯弹性体的核磁共振谱图。

[0040] 图3为实施例1-5制备的血液环境自愈合聚氨酯弹性体的傅里叶红外光谱图。

[0041] 图4为实施例1-5制备的血液环境自愈合聚氨酯弹性体的水接触角图。

[0042] 图5为实施例4制备的水和血液环境自愈合聚氨酯弹性进行血液环境中自愈合测试的显微结果图。

[0043] 图6为实施例1-5制备的血液环境自愈合聚氨酯弹性机械性能结果图。

具体实施方式

[0044] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。本领域技术人员在理解本发明的技术方案基础上进行修改或等同替换,而未脱离本发明技术方案的精神和范围,均应涵盖在本发明的保护范围内。

[0045] 以下具体实施方式中所采用的原料均购于市场。

[0046] 实施例1

[0047] 步骤1,在充有99.999% N_2 的手套箱中,将二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯与2,2'-双(三氟甲基)二氨基联苯、双(2-氨基苯基)二硫加入到在N,N-二甲基甲酰胺中,搅拌反应制备低分子预聚物溶液;

[0048] 步骤2,向步骤1的低分子预聚物溶液中加入氨丙基双封端聚二甲基硅氧烷,二月桂酸二丁基锡混合反应制得聚氨酯预聚物,经洗涤、干燥得到所述血液环境自修复的聚氨酯弹性体;

[0049] 2,2'-双(三氟甲基)二氨基联苯的活性基团与二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯中异氰酸酯基团的摩尔比为0.27:1;双(2-氨基苯基)二硫的活性基团与二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯中异氰酸酯基团的摩尔比为0.27:1;步骤1反应温度为室温,反应时间0.5h;

[0050] 氨丙基双封端聚二甲基硅氧烷的分子量为3000g/mol,其活性基团与二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯中异氰酸酯基团的摩尔比为0.42:1;步骤2中反应物的质量浓度为36wt%;步骤2反应温度为70℃,反应时间为8h。将预聚物用蒸馏水洗涤数次,在80℃下真空干燥24h至恒重,获得血液环境自愈合聚氨酯弹性体PU-1。

[0051] PU-1的 M_n 为 8.56×10^4 ,核磁共振氢谱图见图1,傅里叶红外光谱图见图3,水接触角见图4,机械性能见图6。

[0052] 实施例2

[0053] 血液环境自修复聚氨酯弹性体PU-2的制备方法与实施例1相同,区别仅在于,将二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯替换成二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯与对苯二异硫氰酸酯的混合物,其中二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和对苯二异硫氰酸酯的摩尔比为2.93:1。

[0054] PU-2的Mn为 5.52×10^4 ,核磁共振氢谱图见图2,傅里叶红外光谱图见图3,水接触角见图4,机械性能见图6。

[0055] 实施例3

[0056] 血液环境自修复聚氨酯弹性体PU-3的制备方法与实施例2相同,区别仅在于,其中二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和对苯二异硫氰酸酯的摩尔比为0.79:1。

[0057] PU-3的Mn为 5.36×10^4 ,核磁共振氢谱图见图2,傅里叶红外光谱图见图3,水接触角见图4,机械性能见图6。

[0058] 实施例4

[0059] 血液环境自修复聚氨酯弹性体PU-4的制备方法与实施例2相同,区别仅在于,其中二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和对苯二异硫氰酸酯的摩尔比为0.57:1。

[0060] PU-4的Mn为 5.07×10^4 ,核磁共振氢谱图见图2,傅里叶红外光谱图见图3,水接触角见图4,血液环境中自愈合性能见图5,水中自愈合性能见图5,机械性能见图6。

[0061] 实施例5

[0062] 血液环境自修复聚氨酯弹性体PU-5的制备方法与实施例2相同,区别仅在于,其中二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和对苯二异硫氰酸酯的摩尔比为0.33:1。

[0063] PU-5的Mn为 2.75×10^4 ,核磁共振氢谱图见图2,傅里叶红外光谱图见图3,水接触角见图4,机械性能见图6。

[0064] 结果分析

[0065] 1、核磁共振(1H NMR)

[0066] 在常温常压下,用三氯甲烷作为内标,在AVANCE III (600MHz)上进行1HNMR光谱检测,对实施例1的样品进行测试,样品浓度为1-5wt%。结果如图1所示,实施例1成功合成了所述的血液环境自愈合聚氨酯弹性体,氢谱上出现了二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、2,2'-双(三氟甲基)二氨基联苯以及双(2-氨基苯基)二硫的氢峰,和羟基封端聚二甲基硅氧烷的氢峰。对实施例2的样品进行测试,样品浓度为1-5wt%。结果如图2所示,实施例2成功合成了所述的血液环境自愈合聚氨酯弹性体,氢谱上出现了二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、对苯二异硫氰酸酯、2,2'-双(三氟甲基)二氨基联苯以及双(2-氨基苯基)二硫的氢峰,和羟基封端聚二甲基硅氧烷的氢峰。

[0067] 2、傅里叶红外光谱

[0068] 在常温常压下,使用Thermo Scientific美国公司衰减全反射傅立叶变换红外(Nicolet IS 50)测试实施例1-5制备得到的血液环境自愈合聚氨酯弹性体,获得傅里叶红外光谱数据。

[0069] 如图3所示,羟基封端的聚二甲基硅氧烷中-Si-O-的伸缩振动峰、聚脲键上的-C=O特征峰以及双(2-氨基苯基)二硫残基中-NH2-的伸缩振动峰的出现同样表明了所述血液环境自修复聚氨酯的成功合成。

[0070] 3、分子量测试

[0071] 采用Agilent PL-GPC50c,美国Agilent公司,使用示差折光检测器在40°C条件下

分析聚氨酯分子量和分子量分布 (PDI), 以三氯甲烷 (CHCl₃) 为流动相, 控制溶剂流速为 1mL/min。测试结果如表1中所示。

[0072] 表1实施例1-5制备的弹性体分子量

样品名称	PU-1	PU-2	PU-3	PU-4	PU-5
[0073] 数均分子量 (Mn)×10 ⁴	8.56	5.51	5.36	5.07	2.75

[0074] 4、水接触角测试

[0075] 在常温常压下, 使用德国KRUSS公司的接触角测量仪 (DSA25E) 测试实施例1-5制备得到的血液环境自愈合聚氨酯弹性体, 获得表面水接触角数据。

[0076] 如图4所示, 实施例1-5制得的血液环境自愈合聚氨酯弹性体的水接触角均大于 100°, 表现出较好的疏水性, 其中实施例3制得的血液环境自愈合聚氨酯弹性体的水接触角最大为 116°。

[0077] 5、血液环境中自愈合性能测试

[0078] 将300μm厚的实施例1-5制得的血液环境自修复聚氨酯薄膜裁成小块, 在中间划一刀, 划穿, 放置在人工血液中, 通过光学显微镜 (Olympus/BX 51, Japan) 观察划痕不同时间的自愈合情况。

[0079] 如图5所示, 实施例4制得的血液环境自愈合聚氨酯弹性体在35℃的人工血液中24h内可以实现自愈合, 在水中12h即可实现完全自愈合。

[0080] 6、机械性能测试

[0081] 使用德国制造商Zwick Roell GmbH&Co的1KN万能材料试验机进行机械性能测试。将300μm厚的实施例1-5制得的血液环境自修复聚氨酯薄膜根据BG/T528-2009规定裁成标准哑铃状样条。

[0082] 如图6所示, 实施例1制得得血液自修复弹性体PU-1断裂伸长率为472%, 实施例2制得得血液自修复弹性体PU-2断裂伸长率为442%, 实施例3制得得血液自修复弹性体PU-3断裂伸长率为398%, 实施例4制得得血液自修复弹性体PU-4断裂伸长率为588%, 实施例5制得得血液自修复弹性体PU-5断裂伸长率为207%。

[0083] 实施例2制得得血液自修复弹性体PU-2断裂强度为4.5MPa, 弹性模量为5.0MPa, 实施例1制得得血液自修复弹性体PU-1断裂强度为4.2MPa, 弹性模量为3.4MPa, 实施例3制得得血液自修复弹性体PU-3断裂强度为3.9MPa, 弹性模量为4.2MPa, 实施例4制得得血液自修复弹性体PU-4断裂强度为2.9MPa, 弹性模量为1.6MPa, 实施例5制得得血液自修复弹性体PU-5断裂强度为3.5MPa, 弹性模量为2.5MPa。

[0084] 相对于课题组之前的研究成果CN114957592A, 其中实施例1弹性体的应力为0.06Mpa, 应变为1280%; 实施例2的应力为0.9MPa, 应变为506%; 实施例3的应力为3.7MPa, 应变为227%; 实施例4的应力为0.1MPa, 应变为735MPa; 实施例5的应力为0.35MPa, 应变为720MPa。由此, 本研究使用的聚合方法可以有效增加材料的力学性能。

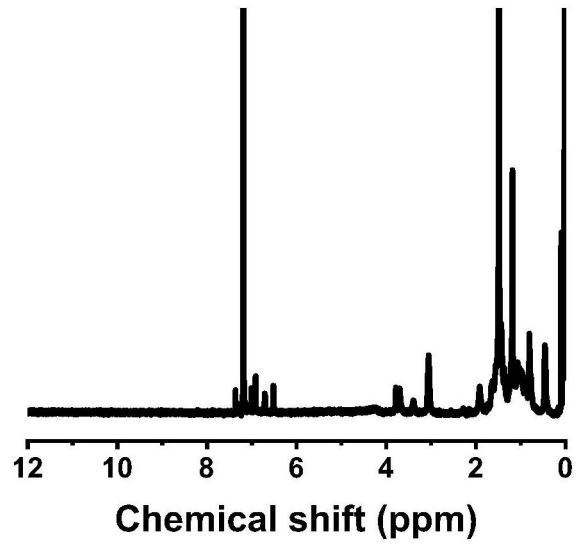


图1

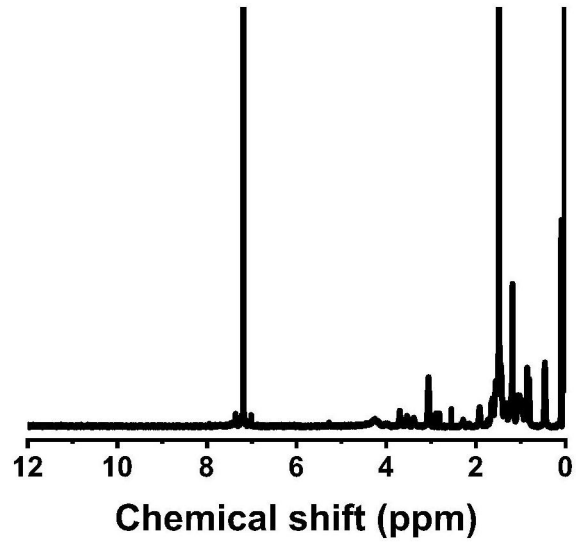


图2

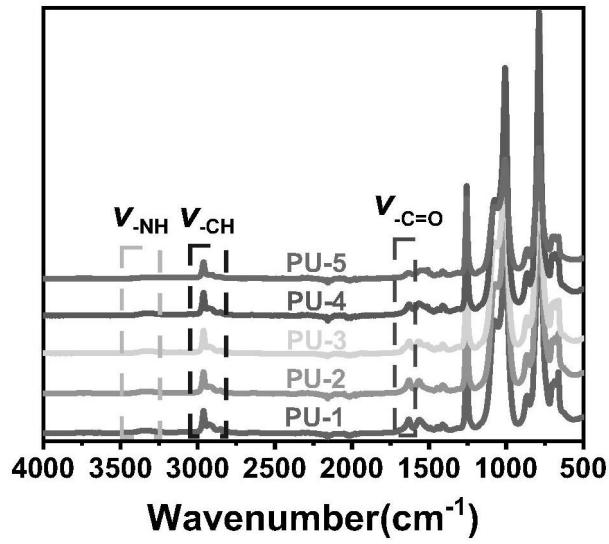


图3

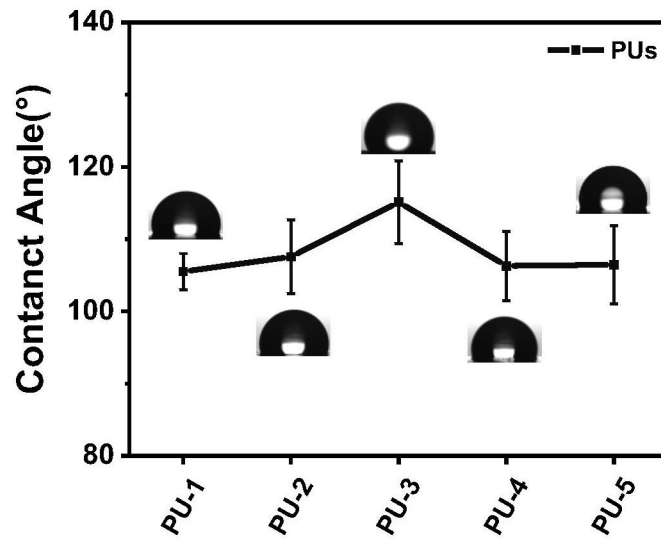
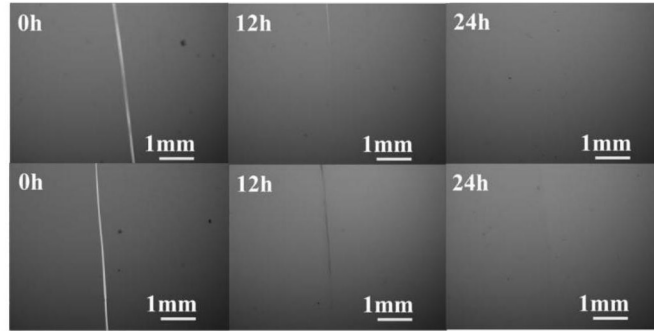


图4

PU-4 water



PU-4 blood

图5

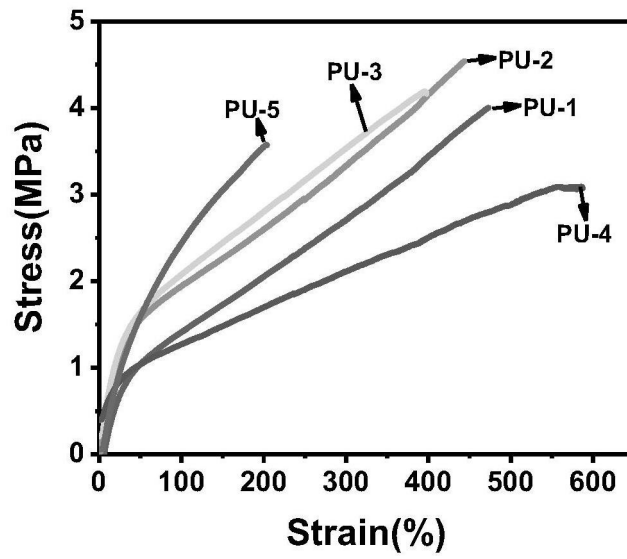


图6