

一种 X-射线不透性聚氨酯显影材料的制备及性能研究*

夏维娟 庾新林** 连彦青 王晓工

(清华大学材料科学与工程研究院 化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 利用对碘苯胺对含有过量异氰酸根的聚氨酯分子进行封端,合成了一种新型的 X-射线不透性聚氨酯显影材料.利用 X-射线映射对不同封端量聚氨酯的显影效果进行评定.利用 DSC 和 TGA 对其热性能进行表征,并评估封端反应对聚氨酯热稳定性的影响.利用噻唑蓝(MTT)比色法测试了材料的细胞毒性.并对具有不同碘含量聚氨酯材料的显影效果、相对分子量及其分布、力学性能进行了对比研究.研究结果表明,当碘含量达到 3.5 wt% 左右时聚氨酯材料即可达到同等厚度铝板相同的显影效果,而且在此条件下,聚氨酯材料依然保持较好的力学性能和热稳定性. MTT 法测试表明对碘苯胺封端的聚氨酯材料不具有细胞毒性.

关键词 对碘苯胺, 聚氨酯, 封端反应, X-射线不透性

如今,随着高分子材料在人体植入领域的应用越来越广泛,人们愈发希望能够以一种非侵入的方式评估这些植入材料在人体内的应用情况.而 X-射线成像技术是一种简单低成本的检测及评估植入材料形态及位置的方法.但是大部分高分子材料只含有 C、H、O、N 等低电子密度和低比重的元素而不能被 X-射线检测.因此,研究如何提高高分子材料的辐射不透性具有很重要的意义^[1].

到目前为止,已经有多种方法被用来提高高分子材料的辐射不透性.其中,将聚合物和适当的辐射不透性乳浊剂如重金属粉料、重元素无机盐或重原子有机物共混是最为简单通用的方法.比如 Thanoo 等^[2]通过溶剂挥发制备出了包裹 40%~50% 硫酸钡的聚甲基丙烯酸 2-羟乙酯微球,从而赋予材料显影性.但这种物理共混法很容易导致材料的恶化变质.其次,通过螯合作用形成辐射不透性重金属盐/聚合物配合物也是一种可行的方法.如 Cabasso 等^[3,4]详细研究了聚甲基丙烯酸甲酯和多种重金属盐聚合所形成的辐射不透性聚合物-盐体系以及基于多元醇形成的丙烯酸酯膦酸盐体系.舒婕等^[5]将高分子与 Gd(III)螯合形成一系列非离子型高分子磁共振造影剂.此外,将乙烯基金属盐单体如锌、钡丙烯酸酯和甲基丙烯酸盐共聚也是一种使高分子材料具有显影性的方法.但是这些离子性树脂因具有严重的吸水性从而易水解导致乳浊原子的损失.为了得到稳定的

显影性高分子材料,将碘元素通过化学键的形式引入到高分子中,正得到越来越多的关注和研究.比如,采用含碘丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与其他丙烯酸单体共聚不仅使产物具有较好的显影性而且比较稳定^[6].而利用接枝的方法将含碘化合物如三碘苯甲酸、碘他拉酸等接枝到高分子侧链上的研究也已有报道^[7,8].

聚氨酯材料因其优异的力学性能、耐磨损性、易成型加工、性能可控及良好的生物相容性等优点被广泛地应用在人体植入领域中^[9~12].如果能使它具有 X-射线显影性将会在许多应用中更具有优势,尤其是应用在心脏瓣膜、导管以及血管支架方面.有关聚氨酯显影性的研究,早期 Thanoo 等通过甲苯二异氰酸酯和聚四亚甲基二醇缩合反应并在聚合过程中加入钨粉形成了具有良好显影性的聚氨酯微球^[13].而商业上大量的射线不透性聚氨酯材料,是通过在聚合阶段加入硫酸钡、钨等添加剂而制备得到.有报道将聚氨酯与碘分子或四碘苯甲酸酯等共混制备光不透性聚氨酯-硅酮网状树脂^[14],也有通过溴化乙二醇或二异氰酸酯制备含有部分卤素的聚氨酯光不透性导管,或采用含有如四溴二(聚)季戊四醇、二溴新戊二醇等扩链剂制备显影性聚氨酯材料^[15].最近 James 等^[16,17]通过在聚氨酯主链氨基酯键上接枝 2,3,5-三碘苯甲酰氯(TIB)或 *N*-(2,6-二碘羧苯基)-3,4,5-苯甲酰胺(DCPTB)使其显影.

本文尝试采用简单的方法,利用对碘苯胺作

* 2008-07-29 收稿,2008-10-10 修稿. 国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2006AA02Z4D4);** 通讯联系人,E-mail:

tuoxl@mail.tsinghua.edu.cn

为封端剂与含有过量异氰酸根的聚碳酸酯型聚氨酯(PCU)反应来合成一种新型聚氨酯显影材料, 目前这种方法鲜有文献报道. 利用 X-射线检测材料的显影效果, 利用 DSC、TGA 对其热性能进行表征, 评估封端反应对材料性能的影响, 利用噻唑蓝(MTT)比色法测试材料细胞毒性, 并对具有不同碘含量聚氨酯材料的显影效果、分子量及其分布、力学性能进行了对比研究.

1 实验部分

1.1 实验原料

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI), 纯度 > 97%, 烟台万华有限公司; 聚碳酸 1,6-己二醇酯二醇(PHC, 相对分子质量为 2000, 羟值为 57.05 mg KOH/g), 北京盛唐优威涂料有限公司; 1,4-丁二醇(BDO), 纯度 99%, 进口分装, 阿法埃莎(天津)化学有限公司; 4-碘苯胺, 纯度 98%, 进口分装, 阿法埃莎(天津)化学有限公司; N,N-二甲基乙酰胺(DMAc), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司, 使用前先减压蒸馏, 后将馏分保留在 0.4 nm 分子筛中干燥备用.

1.2 碘封端聚碳酸酯型聚氨酯的合成

在装有搅拌器, 温度计和氮气保护装置的 100 mL 三口瓶中, 按照配比准确加入称量的 PHC 和 MDI. 其中, MDI 使用前熔融, PHC 使用前于 80℃真空干燥 24 h, 控制温度 70 ~ 85℃, 搅拌反应 2 ~ 3 h 后, 加入扩链剂 BDO, 迅速加热至 90 ~ 100℃, 快速搅拌反应数分钟后, 分批加入约 20 mL 溶剂 DMAc, 继续搅拌反应 1.5 h, 按照计量加入溶解于 10 mL 溶剂的封端剂 4-碘苯胺, 反应过程中再加入约 10 mL 溶剂, 2 h 后停止反应, 甲醇沉淀洗涤, 去离子水清洗, 而后将产物放入聚四氟乙烯盘中, 在 70 ~ 75℃真空烘箱中避光放置 18 ~ 20 h. 本文合成了 4 种不同碘含量的 4-碘苯胺封端的 PCU 试样(I-PCU), 不含碘 PCU 采用本体预聚法合成. 系列 I-PCU 的化学组成列于表 1. 样品的硬段含量(H.S.)基于 MDI 和 BDO 在体系中所占的质量百分比, 样品的碘含量(I.)是指碘元素在产物中所占的质量分数.

1.3 样品测试及表征

红外光谱分析采用 Nicolet-560 型红外光谱仪, 将样品溶解在 THF 中(40 g/L), 涂少许于 KBr 盐片上成膜, 烘干后测定.

¹H-NMR 采用 JEOL 公司 ECA-300 核磁共振

仪, 以 TMS 为内标 25℃下测定.

Table 1 Chemical compositions of I-PCUs with different iodine contents

Sample	MDI:PHC: BDO:	NCO/OH (molar ratio)	H.S. (%)	I. (%)
	4-Iodoaniline (molar ratio)			
PCU	2.33:1:0.94:0.00	1.20	25.01	0.00
I-PCU-1	2.31:1:1.14:0.34	1.08	25.33	1.60
I-PCU-2	2.34:1:1.09:0.51	1.12	25.48	2.34
I-PCU-3	2.28:1:0.90:0.76	1.20	24.52	3.50
I-PCU-4	2.46:1:0.76:1.41	1.40	25.48	6.26

分子量及其分布的测定是将少许样品溶解在四氢呋喃 THF (5 mg/mL) 中, 采用 PLgel 5 μm MIXED-D column 色谱柱, 折光计 Wyatt Optilabr EX 示差检测器, 以 THF 为溶剂, 流速 1.000 mL · min⁻¹, 温度 35℃条件下进行测定.

X-射线不透性, 将样品溶解在 THF 中, 于玻璃培养皿中挥发溶剂成膜, 膜厚 2 mm. 采用标准临床 X-射线仪(GE, XR/A)通过 2.5 mm 铝过滤于 60 kV × 10 mA × 0.2 s 条件下测试, 通过将样品膜与在聚合物树脂显影性测试中所要求具有最小射线不透性即等同于厚度为 2 mm 的铝板(ISO 4049-1978)对照确定.

热分析, DSC 测试采用 TA Instruments 2190, 温度范围为 - 100 ~ 200℃. TGA 采用 TA Instruments Q5000, 温度范围为室温至 500℃, 升温速率均为 10 K · min⁻¹, 氮气保护.

力学性能测试是将一定量样品溶解在 THF 中, 于涂有脱模剂的标准哑铃 I 型模具中制样, 待大部分溶剂挥发后, 于 70℃真空干燥箱中干燥 24 h 除去剩余溶剂, 然后室温放置 2 周. 采用 TD-6000B 伺服拉力实验机按照 GB/T528-1998 进行测试.

细胞毒性测试是将样品裁剪成 3 cm × 4 cm 矩形, 在 DMEM(含有 10% 胎牛血清)细胞培养基中进行小鼠成纤维细胞(L929)培养. 样品经清洗、灭菌处理后参考 GB/T16175-1996 加入 DMEM, 制备浸提液. 取细胞悬液接种于培养板上, 每板接种 30 孔, 每孔细胞 10³ 个, 恒温烘箱中培养, 于 2、4 和 6 天各取出 1 个培养板, 显微镜下观察细胞形态, 噻唑蓝(MTT)比色法使用酶联免疫检测仪于 490 nm 处测定各孔吸光度(OD)值. 根据公式 RGR = (材料组 OD 均值/阴性对照组 OD 均值) × 100%, 按照规定把 RGR 值转化成六级反应以评定材料毒性程度.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的结构表征

图 1 为合成产物 PCU 和 I-PCU-3 的红外光谱图. 可以看到 3346 cm^{-1} 为氢键缔合 NH 的伸缩振动峰, 3000 cm^{-1} 左右的几个很弱的峰为苯环的特征峰, 1741 cm^{-1} 处较强峰为脂肪族碳酸酯键的自由 C=O 伸缩振动峰, 1700 cm^{-1} 较弱峰为氨基甲酸酯氢键缔合 C=O 伸缩振动峰, 1257 cm^{-1} 处有 N—C—O 基团的强吸收伸缩振动特征峰, 793 cm^{-1} 处有 O=C—O 变形振动特征峰, 以上特征峰均说明合成材料具有聚碳酸酯型聚氨酯结构. 并观察到两者吸收特征峰出现的位置基本一致, 因未改性聚氨酯材料中含有和对碘苯胺相同的苯环结构, 而且根据文献, C—I 键振动吸收峰很弱, 而本文合成改性聚氨酯材料中所用的对碘苯胺量很少, 所以在红外谱图中没有观察到 C—I 键振动峰.

图 2 是合成聚氨酯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 图 2(A) 表示未改性的 PCU 谱图, 图 2(B) 表示 I-PCU-4 的

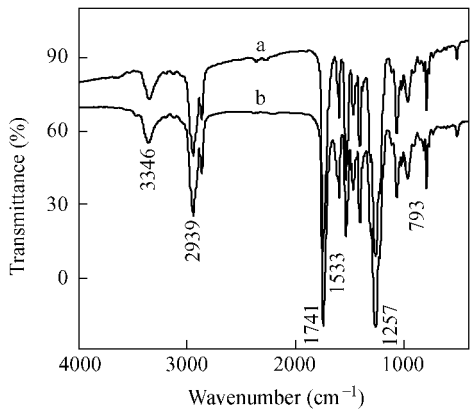


Fig. 1 ATR-FTIR spectra of PCU (a) and I-PCU-3 (b)

谱图. 所有峰的归属标在该合成物的分子式上. 因本合成是以对碘苯胺封端改性 PCU, 因此, 对 PCU 本体 H 原子的化学位移影响并不大, 从图中可以明显地观察到因对碘苯胺的加入, I-PCU-4 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图在低场区有稍许改变, 出现了 h、m 和 n 质子峰, 其对应的 H 原子在分子式中已标注. 因此, 从 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中可以看出, 合成的对碘苯胺封端改性聚氨酯 (I-PCU) 和所设计的结构一致.

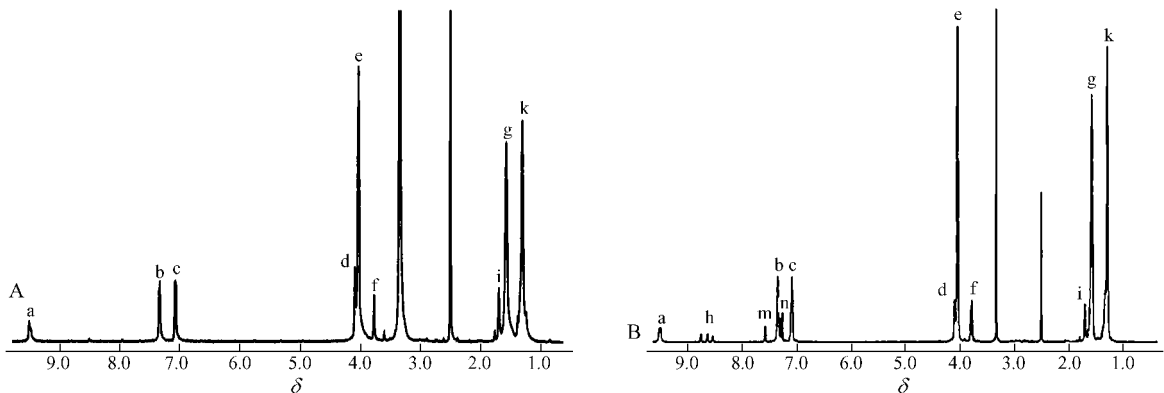
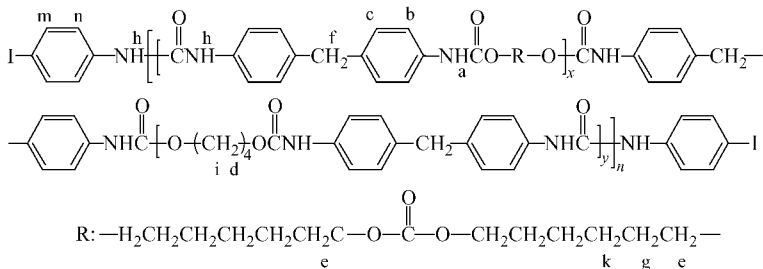


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PCU (A) and I-PCU-4 (B) (in DMSO)

在考察聚合物的结构和性能时, 聚合物的分子量与分布对其性能有着直接的影响. 本文采用对碘苯胺与聚氨酯中过量异氰酸根进行封端反应赋予材料显影性, 因在合成过程中原料异氰酸根

相对于羟基过量, 势必会对产物分子量产生影响. 此外, 封端剂的加入还导致部分聚氨酯分子不能扩链, 这也会在一定程度上降低产物的分子量. 表 2 给出了不同碘含量的聚氨酯的分子量及分布.

可以看到,产物 I-PCUs 随着 NCO/OH 摩尔比的增加(从 1.08 至 1.40),其数均分子量逐渐减小,样品 I-PCU-4 的数均分子量只有 1.437×10^4 . 从理论上讲,当原料配比 NCO/OH 越接近 1 时合成产物的分子量越大,而随着原料配比增加,越多过量的异氰酸根参与对碘苯胺封端反应,分子量继而明显下降. 同时可以看到,因对碘苯胺加入量较小,不含碘的 PCU 和 I-PCU-3(二者 NCO/OH 比值相同,均为 1.20)的分子量相差并不大,而且均在常用的热塑性聚氨酯弹性体最低分子量 3×10^4 以

Table 2 Relative molecular weight of samples			
Sample	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n
PCU	3.707	7.814	2.108
I-PCU-1	4.259	8.249	1.937
I-PCU-2	3.624	7.118	1.964
I-PCU-3	3.417	7.653	2.240
I-PCU-4	1.437	3.017	2.100

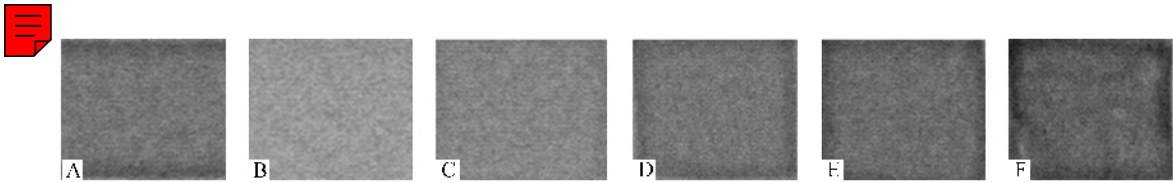


Fig. 3 X-ray images of aluminium wedge of 2 mm thickness (A), PCU (B), I-PCU-1 (C), I-PCU-2 (D), I-PCU-3 (E), I-PCU-4 (F)

2.3 热性能表征

材料的热性能通过 DSC 和 TGA 进行测试. 不含碘 PCU 和 I-PCU-3 的 DSC 曲线如图 4(a) 所示. 其中 T_{gs} 表示聚合物软段的玻璃化转变温度, T_m 为聚合物软段的结晶熔融温度, T_1 所对应的峰一般认为是含有 MDI/BDO 的硬段凝集结构的熔融峰,也可能包括更长硬段有序结构的熔融. 本文所用的软段 PHC-2000 的 T_g 为 -52.54°C (DSC 测试结果),文献报道纯硬段高聚物的 T_g 为 109°C . 从图中可以看出,PCU 的 T_{gs} 在 -25°C 左右, I-PCU 的 T_{gs} 在 -32°C 左右,两个产物软段的 T_{gs} 均高于纯软段 T_g ,说明对碘苯胺封端后产物 I-PCU 和原 PCU 都具有和其他聚氨酯一样的微相分离结构,即有一部分硬段分散在软段微区中,软硬段微区具有相容性. 同时还可以看到, I-PCU 比 PCU 的软段玻璃化转变温度 T_{gs} 略微降低了几度,材料软硬段相容性减小,微相分离程度增加,这可能是因为 PCU 材料中异氰酸根大大过量,在反应过程中易与氨基、脲基等含有活泼氢的基团发生交联反应,从而增加了材料软硬段的相容性. 而 I-PCU

上. 而且从表 2 可以看出,设计配比时封端剂用量越少,对分子量的影响越小.

2.2 X-射线不透性

为了评估对碘苯胺封端聚氨酯材料的显影效果,采用 X-射线技术检测所有产品,并与相同测试条件下 2 mm 厚铝板的 X-射线显影映射图像进行对照,如图 3 所示. 可以明显地看到,与铝板及其它 I-PCUs 产品相比未进行对碘苯胺封端改性的 PCU 的映像很模糊,显影效果最差. 而碘封端改性后的产物 C、D、E、F 图的映像越来越清晰,材料的辐射不透性强度逐渐增强,显影效果越来越好,并且与在聚合物树脂检测中具有最小射线不透性即 2 mm 厚度铝板 A 具有了一定的可比性,其中 E、F 已达到与 A 相同的 X-射线显影效果. 这说明随着对碘苯胺封端剂量的增加,即产物中含碘量增加,材料的显影效果逐渐加强,而且当产物含碘量达到 3.5 wt% 时已经具有较好的显影效果.

因对碘苯胺的封端改性生成更多的脲基,从而一定程度增加了材料硬段间的氢键相互作用,从而在一定程度上降低了软硬段的相容性. 因产物硬段含量比较少,图中两个产物的硬段玻璃化转变温度均不明显. 因用于改性的对碘苯胺加入量很少,因此对产物的 DSC 的影响并不是很大. 图 4 (b) 是产物 PCU 和 I-PCU-3 的热失重 TGA 曲线,可以看出,产物的热失重曲线趋势完全相同,均有 3 个平台,在其分解过程中有两个失重阶段,与一般的聚氨酯热失重情况基本相同,但是仍有一定程度的下降,可能是对碘苯胺封端改性对聚氨酯的耐热性能有一定影响,导致其热稳定性略有降低. 同时考虑到本文是采用溶液法合成,并在后续的过程中采用溶剂沉淀、清洗,另一个可能是在处理过程中溶剂没有挥发完全,在热失重开始的加热过程中,有一个溶剂挥发的阶段,正如曲线所示,随着温度的升高,曲线逐渐降低. 有文献报道,第一个阶段为硬段氨基甲酸酯的解离,第二个阶段为软段的分解^[18]. 两个产物均能在温度达到 250°C 时较稳定的存在,而后才开始分解,当失重

达到 50% 时的分解温度在 350℃ 左右,从这些我们可以看到对碘苯胺封端改性后对聚氨酯材料的热稳定性并没有太大的影响,这对于含碘聚氨酯的后续加工是有利的.

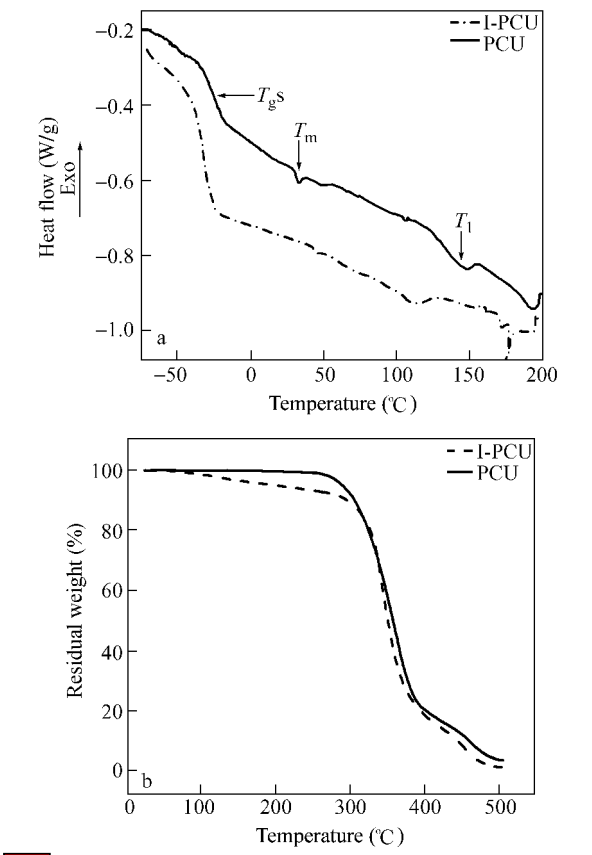


Fig. 4 DSC (a) and TGA (b) curves of PCU and I-PCU

2.4 力学性能

表 3 是具有不同碘含量产品 I-PCUs 的拉伸性能数据.从表中数据看到,随着原料 NCO/OH 摩尔配比的增大,样品的断裂强度明显减小,而断裂伸长率的变化并不太明显.一般而言,聚合物的力学性能如拉伸强度等随分子量的增大而提高,最后达到一极限值,表中产物的拉伸性能与其分子量有密切的关系,正如表 2 中所示的产物分子量随着 NCO/OH 配比增加而急剧减小,则相应产物的断裂强度也急剧减小,拉伸强度在一定范围内与分子量的变化相一致.材料 PCU 中含有较多的过量异氰酸根并没有参与对碘苯胺封端反应,而更多的是与氨酯和脲基等反应分别产生脲基甲酸酯和缩二脲,这样增加了材料物理、化学交联和氢键,而且从 DSC 曲线上可以看出其软段易结晶,这些均有利于提高材料的机械强度.随着参与封端反应的对碘苯胺质量增加,产物中含碘量增大,

产物的显影效果增大,但是相应的拉伸性能却明显减小,当材料中含 6.26 wt% 的碘时,断裂强度明显下降,仅为 4.37 MPa.同时可以看到,如果对碘苯胺引入的很少时,对材料的力学性能影响并不是很大.因此,通过选择合适的配比及封端剂对碘苯胺的加入量可以合成具有较好力学性能和显影效果的辐射不透性聚氨酯材料.

Table 3 The tensile mechanical properties of the samples

Samples	Breaking strength(MPa)	Breaking elongation(%)
PCU	30.82 ± 2.56	1100 ± 20
I-PCU-1	26.68 ± 1.42	1400 ± 10
I-PCU-2	22.47 ± 0.87	1400 ± 40
I-PCU-3	14.86 ± 0.84	1200 ± 60
I-PCU-4	4.37 ± 0.01	750 ± 15

2.5 细胞毒性测试

通过 MTT 比色法测试材料细胞毒性,在 2、4 和 6 天分别对样品各组细胞形态进行观察,可见细胞均贴壁生长,细胞形态多呈菱形或梭形,符合成纤维细胞形态特点,细胞散在生长,密度随时间推移逐渐增大.根据规定把 RGR 值转化成六级反应以评定材料毒性程度,若 RGR (%) 为 75% ~ 99%,级数为 1 级,RGR (%) ≥ 100%,级别在 0 级,若材料级数为 0 和 1 级,表明材料没有细胞毒性,相反,若 RGR (%) 不在上述范围即 < 75%,表明材料具有细胞毒性.测试结果显示,样品 2、4 和 6 天时的细胞相对增值率 RGR (%) 均在 75% 以上,细胞毒性均为 0 ~ 1 级,说明材料浸提液对细胞基本没有毒性,对碘苯胺封端聚氨酯显影材料是一种无细胞毒性的生物材料,其在一些医用领域将会显示出良好的应用价值.

3 结论

采用对碘苯胺封端含有过量异氰酸根聚氨酯的改性方法,合成了一系列具有不同碘含量的 PCU 显影材料,通过 X-射线测试了产物的显影效果,改性后的 PCU 显影效果明显增强,当碘含量为 3.5 wt% 时已经具有比较好的显影效果(等同于 2 mm 厚铝板).通过 DSC 和 TGA 热分析表征,含碘聚氨酯与未含碘聚氨酯一样具有良好的微相分离结构和良好的热稳定性.对比研究表明,当碘含量较少时,对产物的分子量及力学性能影响不大.并且细胞毒性测试结果表明改性产物 I-PCU 没有细胞毒性.因此通过此种方法,可以制备具有较好力学性能和显影效果的聚氨酯生物材料.

REFERENCES

- 1 Mark H F, Bikales N M, Overberger C G, Menges G. Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed., Vol 14. New York: Wiley, 1988
- 2 Thanoo B C, Jayakrishnan A. Biomaterials, 1990, 11: 477 ~ 481
- 3 Cabasso I, Smid J, Sahni S K. J Appl Polym Sci, 1989, 38: 1653 ~ 1666
- 4 Cabasso I, Smid J, Sahni S K. J Appl Polym Sci, 1990, 41: 3025 ~ 3042
- 5 Shu Jie(舒婕), Li Jianqi(李建齐), Xu Min(徐敏), Luo Shufang(罗淑芳), Liu Shunying(刘顺英), Yu Jiahui(余家会), Cong Rong(丛蓉), Du Bing(杜冰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (2): 116 ~ 122
- 6 Jayakrishnan A, Thanoo B C. J Appl Polym Sci, 1992, 44: 743 ~ 748
- 7 Horak D, Metalova M, Svec F, Drobnik J, Kalal J, Borovicka M, Adamyan A A, Voronkova O S, Gumargalieva K Z. Biomaterials, 1987, 8: 142 ~ 145
- 8 Jayakrishnan A, Thanoo B C, Rathinam K, Mohanty M. J Biomed Mater Res, 1990, 24: 993 ~ 1004
- 9 Chen Baolin(陈宝林), Ji Jian(计剑), Ji Rentian(季任天), Qiu Yongxing(邱永兴), Feng Linxian(封麟先). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (4): 449 ~ 453
- 10 Belanger M C, Marois Y, Roy R, Mehri Y, Wagner E, Zhang Z, King M W, Yang M J, Hahn C, Guidoin R. Artificial Organs, 2000, 24(11): 879 ~ 888
- 11 Kaibara M, Kawamoto Y, Yanagida S, Kawakami S. Biomaterials, 1995, 16(16): 1229 ~ 1234
- 12 Chandran K B, Kim S H, Han G. J Biomech, 1991, 24(6): 385 ~ 395
- 13 Thanoo B C, Sunny M C, Jayakrishnan A. Biomaterials, 1991, 12: 525 ~ 528
- 14 Flynn V J. US patent, 4581390-A. 1986-04-08
- 15 Sarpeshkar A M, Markus P H. US patent, 5346981-A. 1994-09-13
- 16 James N R, Philip J, Jayakrishnan A. Biomaterials, 2006, 27: 160 ~ 166
- 17 James N R, Jayakrishnan A. Biomaterials, 2007, 28: 3182 ~ 3187
- 18 Fu Xianshu(付贤树), Cheng Fa(程发), Li Houping(李厚萍), Wei Yuping(魏玉萍). Chemical Industry and Engineering(化学工业与工程), 2005, 22(4): 267 ~ 270

PREPARATION AND PROPERTIES OF A NEW RADIOPAQUE POLYURETHANES

XIA Weijuan, TUO Xinlin, LIAN Yanqing, WANG Xiaogong

(Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A new radiopaque polyurethane was prepared *via* the blocking reaction between 4-iodoaniline and polycarbonate polyurethane with excess isocyanate groups. The development effect of modified polyurethane was characterized by X-radiography. The thermal behavior of the polymer was characterized with differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The cytotoxicity was tested by the method of thiazolyl blue (MTT) colorimetric assay using mouse fibroblast. Meanwhile, the development effect, relative molecular weight and mechanical properties of radiopaque polyurethanes with different iodine content were also studied. The results showed that the development effect of modified polyurethanes increased with the iodine content increased. It had a good radiopacity almost equivalent to that of a 2 mm thick aluminium wedge when the iodine content was 3.5 wt%. When the iodine content was less than 3.5 wt%, the number average molecular weight of which was in the molecular weight range of the usual thermoplastic polyurethane elastomer ($M_n > 3 \times 10^4$), and they also had good mechanical properties and thermal stability. Degradation characteristics as observed from the TGA remained unchanged compared the unmodified polyurethane. The cell proliferation rate (RGR) of all modified polyurethanes was more than 75%, they were all biomaterials without cytotoxicity. This study provides a sample modification way for preparing radiopaque polyurethane which is expected to have significant advantage over their non-radiopaque counterparts in many medical and related applications.

Keywords 4-iodoaniline, Polyurethane, Blocking reaction, X-ray radiopacity