

侧链为光敏感基团的可生物降解聚氨酯的合成及表征^{*}

杨立新^{1,2} 王亮燕^{1,2} 谢志刚¹ 胡秀丽¹ 黄宇彬¹ 景遐斌^{**}

(¹中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

(²中国科学院研究生院 北京 100049)

摘 要 设计合成 2-甲基-2-肉桂酰氧甲基-1,3-丙二醇 (MCO) 作为扩链剂,并以聚乳酸二醇 (PLA diol) 为软段,异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 和 MCO 为硬段制备了一系列侧链含有肉桂基团的可生物降解聚氨酯. 结果表明 MCO 具有较高的反应活性,可满足制备高分子量聚氨酯的要求. 聚氨酯结构中的肉桂双键可在紫外光和光引发剂的共同作用下,发生快速的交联反应,短时间内形成交联结构. 软段结构相同时,凝胶含量随 MCO 含量的增加而增加. 硬段结构相同时,凝胶含量随软段分子量的增加而减少. 适度的交联可提高拉伸强度和形变回复率.

关键词 可生物降解聚氨酯, 交联, 紫外光

目前很多研究工作集中在将光敏感分子引入可生物降解材料之中,通过光敏分子的光解、异构化和交联反应^[1~7],赋予材料光敏感性,可应用在药物释放、胶黏剂、形状记忆材料和组织工程等医学领域^[8~11].

肉桂基团由于结构中具有不饱和双键,可在紫外光的照射下实现双键的交联和解交联反应,即在高波长的紫外光照射下实现双键的交联,在低波长紫外光的照射下,实现双键的解交联. 同时肉桂基团对人体没有生理毒害作用,适合在医学领域的应用^[12]. Langer 等^[13]合成出含有肉桂双键的聚乙二醇四臂光致型形状记忆材料,该材料在大于 260 nm 波长紫外光照射下,固定暂时形变,在小于 260 nm 波长紫外光照射下,交联结构中的四元环结构断裂,发生解交联,恢复原始的形状,因而可应用在组织工程方面. 本课题组 Hu 等^[14]设计合成出含有肉桂酰基的功能化碳酸酯,在紫外光的照射下形成的交联结构将有助于提高材料的力学性能. Nagata 等^[15]合成出主链结构中含有肉桂双键的可生物降解聚氨酯,通过调节光照时间获得不同降解速率的聚氨酯,交联后的材料具有很好的形状记忆性能. Liu 等^[16]通过在材料的结构中引入肉桂基团,制备出壳核结构的纳米胶束. 胶束经过紫外光照射,形成具有交联结构的胶束,在不同 pH 值环境下,呈现出很好的稳定

性.

可生物降解聚氨酯的功能化和智能化的策略之一是在聚氨酯的合成过程中,通过使用功能化双羟基化合物作为扩链剂,便捷地将活性基团,如羟基、氨基、羧基、氨基和三键等引入可生物降解聚氨酯结构中去,在满足材料具有良好的机械性能的前提下,提高材料的智能性,进一步利用这些基团的反应活性,将生物活性分子,如抗体、叶酸、生长因子等接枝到聚氨酯的结构中去,提高材料的生物相容性^[9,17~20].

本课题组在可生物降解聚氨酯性状记忆材料方面进行了详细的研究,所得材料的形状回复率在 95% 左右,需要进一步提高材料的形变回复率,更好地满足精确回复的要求. 为此,本文从异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 和聚乳酸二醇 (PLA diol) 出发,采用 2-甲基-2-肉桂酰氧甲基-1,3-丙二醇 (MCO) 作为扩链剂,设计合成出一系列侧链含有肉桂基团的可生物降解聚氨酯. 采用核磁、红外、力学性能、GPC 和紫外可见光谱仪详细的研究了聚氨酯的结构和性能.

1 实验部分

1.1 仪器和设备

实验所需化学试剂,1,4-丁二醇为阿拉丁公司产品;丙交酯为本实验室自制;异佛尔酮二异

* 2012-04-26 收稿,2012-05-31 修稿.

** 通讯联系人, E-mail: xbjing@ciac.jl.cn

氰酸酯、辛酸亚锡、1,1,1-三羟甲基乙烷为 Aldrich 公司产品. 实验中所需的测试仪器为 Waters 410 凝胶渗透色谱仪、Bruker AM300 核磁共振仪、UV-2450 岛津紫外可见光谱仪、Q100 差示扫描量热仪、Instron 1121 型力学性能测试仪和 BIO-Rad Win-IR 型付里叶红外光谱仪.

1.2 扩链剂 2-甲基-2-肉桂酰氧甲基-1,3-丙二醇 (MCO) 的合成

首先将 50 g 1,1,1-三羟甲基乙烷, 300 mL 丙酮, 50 mg 对甲苯磺酸放入 500 mL 的反应瓶中, 室温搅拌反应 2 天, 加入 1.25 g K_2CO_3 中和反应溶液中的酸, 过滤, 旋转蒸发除去溶剂, 得到反应产物 2,2-二甲基-5-甲基-5-羟甲基-1,3-二氧六环, 产物用减压蒸馏的方法进行纯化.

8.8 g 2,2-二甲基-5-甲基-5-羟甲基-1,3-二氧六环与 9.4 g 肉桂酰氯溶解于 100 mL THF 中, 在 0℃ 条件下搅拌 5 min, 缓慢加入 7.9 mL 三乙胺, 室温反应 12 h, 过滤掉生成的三乙胺盐酸盐, 滤液减压浓缩, 得到 2,2-二甲基-5-甲基-5-肉桂酰氧甲基-1,3-二氧六环.

15.1 g 2,2-二甲基-5-甲基-5-肉桂酰氧甲基-1,3-二氧六环溶解在 200 mL 甲醇中, 缓慢加入 8 mL 浓 HCl, 室温搅拌 6 h, 在 0℃ 条件下加入 13.5 mL 三乙胺中和反应溶液, 旋转蒸发除去甲醇, 产物用二氯甲烷萃取, 收集到的有机层用无水硫酸镁干燥, 得到 2-甲基-2-肉桂酰氧甲基-1,3-丙二醇, 产物用四氢呋喃/乙醚重结晶, 得到纯净的 2-甲基-2-肉桂酰氧甲基-1,3-丙二醇.

1.3 聚氨酯 (PUs) 的合成

由 MCO、聚乳酸二醇和 IPDI 设计合成一系列聚氨酯. 使用 3 种数均分子量分别为 4×10^3 , 6×10^3 和 8×10^3 的聚乳酸二醇, 每种聚乳酸二醇采用 3 种 PLA diol/IPDI/MCO 摩尔比 (1:2:1, 1:3:2, 1:4:3), 共获得 9 种聚氨酯, 简称为 PU4K121, PU4K132, PU4K143, PU6K121, PU6K132, PU6K143, PU8K121, PU8K132 和 PU8K143. 3 种聚乳酸二醇参照文献 [21] 合成. PU4K143 样品的具体合成步骤为: 在干燥的反应瓶将干燥的聚乳酸二醇 ($M_n = 4 \times 10^3$, 4.24 g, 1.1 mmol) 溶解于 THF (20 mL) 中, 搅拌 1 h, 充分溶解聚乳酸二醇. IPDI (0.95 g, 4.3 mmol) 的 THF 溶液和辛酸亚锡 (1 mL, 2.0×10^{-4} mol/mL) 的甲苯溶液分别加入反应瓶中, 在密闭环境下, 90℃, 反应 2 h, 加入 MCO (0.76 g, 3.0 mmol), 反应 6 h,

产物倒入乙醇, 得到白色絮状物. 在真空下, 干燥白色絮状物至恒重.

1.4 紫外光交联

在浓度为 10% 的 PU 氯仿溶液中, 添加 PU 重量 5% 的光引发剂 2-羟基-2-苯基苯乙酮 ($C_{14}H_{12}O_2$, 又名“安息香”), 充分混匀后, 倒在平底表面皿中, 置于波长为 365 nm 的紫外光下, 交联反应 5 min 后, 样品固化. 在 50℃, 真空条件下, 去除固化样品中残留的溶剂.

1.5 凝胶含量测定

将一定质量 (M_0) 的样品放于孔径为 500 目的聚丙烯 (PP) 网中, 称取 PP 网与样品的重量 (M_1), 将样品置于 500 mL 的烧瓶中, 加入 300 mL 的氯仿, 搅拌. 萃取时间为 24 h, 这期间更换 2 次溶剂. 萃取后的样品置于真空干燥箱中, 50℃, 干燥 12 h, 称取 PP 网与样品的质量 (M_2), 样品的凝胶含量按照下面公式计算:

$$\text{Gel\%} = [1 - (M_1 - M_2)/M_0] \times 100\%$$

1.6 形变回复率测量

测试样品条的规格为长 60 mm, 宽 5 mm, 厚 0.5 mm, 将样品条置于带有温控箱的力学性能测试仪中, 测试温度高于样品的玻璃化温度 5℃, 夹具间的距离为 L_0 , 在此温度下, 拉伸样品至夹具距离为 $1.5 L_0$, 打开舱门, 快速冷却至室温, 取出样品条, 测量样品的长度 L_1 , 然后将样品条置于恒温水浴中, 待样品完全恢复后, 记录恢复长度 L_2 , 样品的形变回复率为 $(L_1 - L_2)/(L_1 - L_0) \times 100\%$.

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯合成

首先, 以辛酸亚锡为催化剂, 1,4-丁二醇 (BDO) 作为引发剂, 引发丙交酯开环聚合 (反应式 1(a)), 合成出数均分子量分别为 4.0×10^3 , 6.0×10^3 和 8.0×10^3 聚乳酸二醇, 用核磁共振方法测得 3 种聚乳酸二醇的分子量为 3.92×10^3 , 6.08×10^3 和 7.90×10^3 , 与理论值大体一致. 选用聚乳酸作为软段, 目的是获得可以生物降解的聚氨酯, 因为聚乳酸是已经被 FDA 批准在人的体内使用的高分子材料, 在人体内降解为乳酸, 最终变为 CO_2 和水.

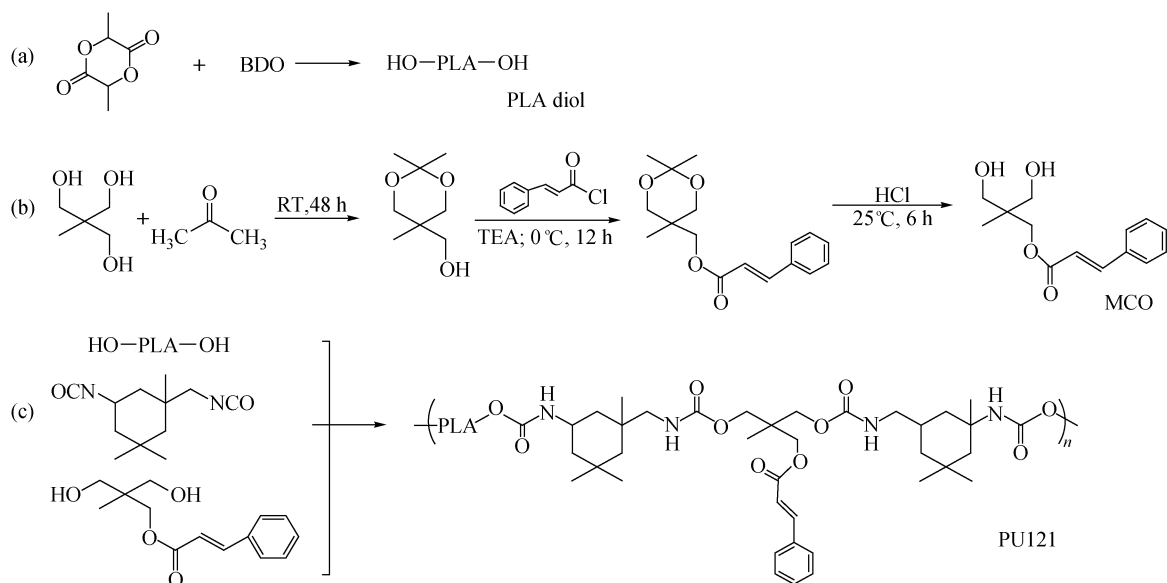
其次是合成扩链剂 2-甲基-2-肉桂酰氧甲基-1,3-丙二醇 (MCO), 合成路线见反应式 1(b), 具体操作见 1.2 节, 并参见文献 [14]. 聚合过程中, MCO 中的残留水份将消耗异氰酸根, 引起投料比

的变化,最终导致聚合物分子量下降.为此在聚合前需要对 MCO 进行干燥处理.本文采用 MCO 作扩链剂,目的是引入可反应的肉桂酰氧基,使聚氨酯具有光交联的功能.

本文采用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)来合成聚氨酯,目的是减少产物的毒性.虽然使用芳香族二异氰酸酯合成的聚氨酯具有优异的力学性能,特别是韧性和耐磨性,并且已经应用在人工心脏、心脏瓣膜和人造血管等方面,但是长期的研究发现,这类材料经体内酶催化水解生成的降解产物芳香族二胺对人体有毒害作用.相比之下,用脂

肪族二异氰酸酯合成的聚氨酯,生理毒性小得多.文献报道,用赖氨酸二异氰酸酯合成的聚氨酯,降解产物为无毒的赖氨酸或其衍生物,对机体没有毒害^[22].

聚氨酯的合成步骤见反应式 1(c),首先是聚乳酸二醇与 IPDI 反应,得到的端基带有异氰酸根的聚乳酸,进一步用 MCO 扩链,生成侧链带有肉桂酰基的可生物降解聚氨酯.为了获得高分子量的产物,需要控制异氰酸酯与羟基的摩尔比.考虑到可能存在的水份和单羟基杂质,IPDI 少许过量 0.5%.



Scheme 1 Syntheses of PLA diol (a), MCO (b) and PU121 (c)

2.2 结构表征

首先,采用红外光谱法研究了聚乳酸二醇向聚氨酯的转变.图 1 给出了聚乳酸二醇和 PU6K121 的红外谱图,图 1a 为聚乳酸二醇的红外谱图,在 3500 cm^{-1} 处出现羟基的伸缩振动峰,在 1523 cm^{-1} 处出现了酰胺 II 谱带,归属于聚乳酸二醇的端羟基,在 1750 cm^{-1} 处出现羰基的伸缩振动峰,归属于聚乳酸二醇的酯键中的羰基.图 1b 为聚氨酯的红外谱图,与图 1a 相比,在 3500 cm^{-1} 处的羟基伸缩特征峰消失,在 3400 cm^{-1} 处出现了氨基的伸缩振动峰,在 1523 cm^{-1} 处出现了酰胺 II 谱带,归属于聚氨酯结构中的酰胺基团. 1640 cm^{-1} 出现了双键的伸缩振动峰,归属于聚氨酯结构中的肉桂酰基的双键,结果与文献一致^[14].并且在 2200 cm^{-1} 附近没有出现异氰酸根伸缩振动峰,表明 IPDI 完全参与反应,合成出聚氨酯.

采用核磁对聚氨酯的结构进行了进一步研

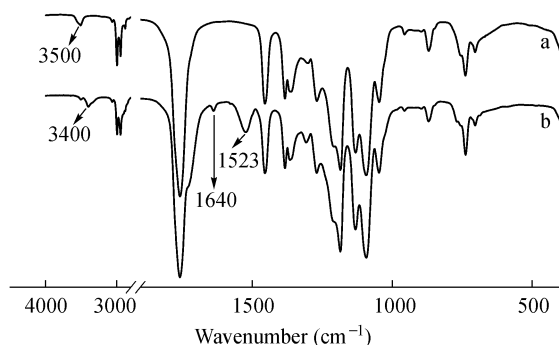


Fig. 1 FTIR spectra of PLA6K diol (a) and PU6K121 (b)

究,如图 2 所示,峰 a($\delta = 5.1$)和峰 b($\delta = 1.56$)归属于聚乳酸重复单元上的一 CH 和 $-\text{CH}_3$ 的质子,峰 i($\delta = 7.36 \sim 7.50$),峰 k($\delta = 7.46 \sim 7.69$)和峰 j($\delta = 6.39 \sim 6.44$)分别属于肉桂酰基上的苯环和双键特征峰,其它结构单元均可在核磁谱图上找到,进一步表明成功的合成出侧链含有肉

桂酰基的可生物降解聚氨酯.

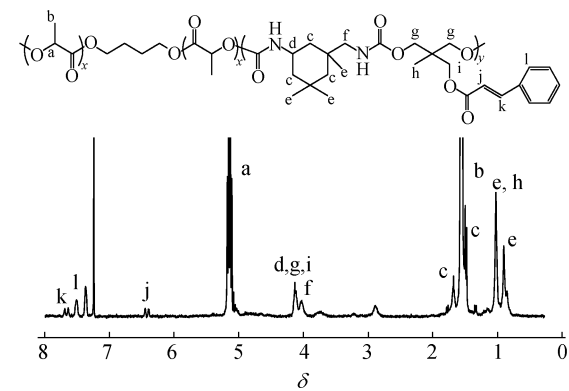


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of PU6K121

由聚氨酯的分子量可以间接反映出扩链剂的反应活性,为此采用 GPC 测定了所有样品的分子量.如表 1 所示,9 种聚氨酯的数均分子量均在 $41.9 \times 10^3 \sim 73.4 \times 10^3$ 之间,分子量分布指数小于 2, GPC 曲线为单峰,说明了反应过程中没有发生凝胶化反应,同时也证明了 MCO 作为扩链剂具有足够的活性,可满足合成高分子量聚氨酯的要求.

Table 1 GPC results of PUs and PLA diol

Sample	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
PLA4K	3.92		
PU4K121	50.8	88.4	1.74
PU4K132	45.3	67.0	1.48
PU4K143	41.9	59.8	1.43
PLA6K	6.08		
PU6K121	64.5	105.7	1.64
PU6K132	53.2	77.1	1.45
PU6K143	54.6	93.4	1.71
PLA8k	7.90		
PU8K121	73.4	122.6	1.67
PU8K132	63.6	97.3	1.53
PU8K143	57.8	100.6	1.74

2.3 紫外光光照交联

肉桂酰基作为光敏感基团被广泛的研究,其作用机理是在波长为 365 nm 的紫外光照射下发生双键的[2+2]环加成反应形成交联结构.本研究中,首先采用紫外可见光谱仪研究稀溶液中的聚氨酯在没有光引发剂存在条件下的交联反应.配制样品的溶液,浓度为 0.2 g/L,使用波长为 365 nm 紫外光照射样品溶液,观察样品紫外吸收随辐照时间的变化.如图 3 所示,肉桂酰基的紫外吸收波长在 275 nm 处,吸收峰强度随辐照时间的延长迅速降低,经过 25 min,紫外吸收峰几乎消失,说明绝大部分的

肉桂酰基双键发生了交联反应.

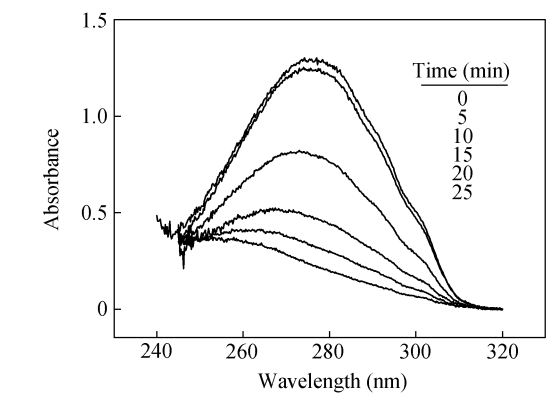


Fig. 3 UV spectra of PU4K143 as a function of irradiation time under a 365 nm UV light

其次,使用了安息香来加快以上光交联反应.安息香作为一种光引发剂已经广泛的应用在紫外光固化等领域.安息香无毒,被美国 FDA 批准用作食品添加剂.在本实验中,在质量浓度为 10% 的聚氨酯氯仿溶液中加入样品重量 5% 的安息香,经过 2 min 紫外光照射后,样品即可固化.用核磁和红外跟踪了交联反应的过程.图 4 给出了 PU6K121 交联前(图 4 谱线 a)和交联后(图 4 谱线 b)的红外谱图.二图比较可见,光照交联前肉桂酰基双键的伸缩振动峰 1638 cm^{-1} 在光照交联后消失.图 5 给出了 PU6K121 光照前后的核磁谱图,可见光照前(图 5(A))肉桂酰基的双键特征峰 a ($\delta = 7.68 \sim 7.73$) 和峰 b ($\delta = 6.43 \sim 6.49$) 在光照后消失(图 5(B)),苯环特征峰强度没有发生变化,说明双键发生环加成反应.

一般而言,光照交联形成的立体网状结构将降低材料的溶解性能.为此,采取溶液提取法测定了所有样品的凝胶含量.如表 2 所示,硬段组成相同时,凝胶含量随着软段分子量的增加而降低,

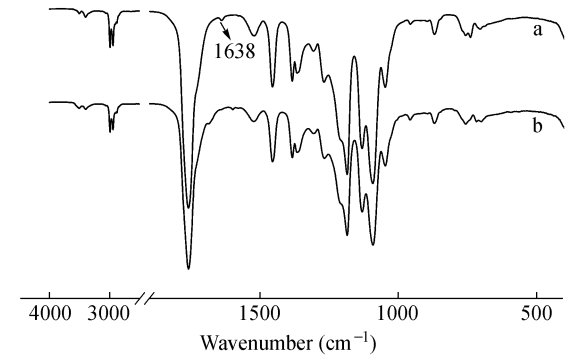


Fig. 4 FTIR spectra of PU6K121 before (a) and after (b) UV irradiation

PU4K121, PU6K121 和 PU8K121 的凝胶含量从 74% 降低到 1%, 这是由于随着软段分子量的增加, 导致了双键的含量降低, 导致交联程度的降低, 所形成的轻度交联结构能够溶解于强极性溶剂氯仿中. 软段分子量固定的情况下, 随着硬段含

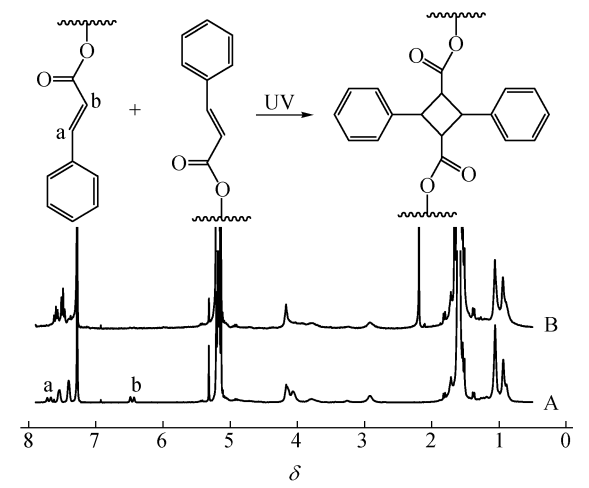


Fig. 5 ¹H-NMR spectra of PU6K121 before (A) and after (B) UV irradiation

量的增加,凝胶含量增加,这是由于随着硬段含量的增加,双键的含量增加,有利于形成交联程度更大的立体网状结构,样品的溶解性降低.

2.4 热学性能

聚氨酯由硬段和软段构成,结构组成影响材料的热学性能. 为此,通过 DSC 研究了聚氨酯交联前后的热学性能,表 2 列出了二次升温过程中样品的热学性能,结果表明 PLA4K, PLA6K 和 PLA8K 玻璃化转变温度分别为 42. 3℃, 45. 8℃ 和 48. 4℃, 相应的聚氨酯的玻璃化温度均升高,这是由于硬段的存在,限制了 PLA 软段的运动. 软段分子量固定的情况下,玻璃化温度随硬段含量的增加而增加,这可能是随着硬段含量的增加,分子间的氢键作用加强的结果. 9 种不同结构组成的聚氨酯,只有 PU8K121 有熔点,为 147℃,而其它样品没有熔点,原因在于硬段结构的存在,阻止了聚乳酸链段的结晶. 紫外光交联后,9 种不同结构组成的聚氨酯的玻璃化温度均低于交联前样品的玻璃化温度,原因是添加的光交联剂作为增塑剂使聚氨酯的玻璃化转变温度下降.

Table 2 DSC results and gel content of PUs before and after UV irradiation

Sample	Before UV irradiation			After UV irradiation			Gel content (%)
	<i>T_g</i> (°C)	<i>T_m</i> (°C)	Δ <i>H_m</i> (J/g)	<i>T_g</i> (°C)	<i>T_m</i> (°C)	Δ <i>H_m</i> (J/g)	
PLA4K	42. 3	143	31. 7				
PU4K121	55. 1	—	—	48	—	—	74
PU4K132	57. 4	—	—	50	—	—	77
PU4K143	57. 3	—	—	46	—	—	79
PLA6K	45. 8	154	32. 6				
PU6K121	53. 0	—	—	46	—	—	4
PU6K132	54. 5	—	—	43	—	—	70
PU6K143	57. 4	—	—	45	—	—	71
PLA8K	48. 4	156	34. 9				
PU8K121	53. 5	147	0. 8	42	144	5. 1	1
PU8K132	53. 6	—	—	44	143	3. 1	3
PU8K143	53. 6	—	—	46	—	—	59

2.5 力学性能

由于聚氨酯的玻璃化温度在 50℃ 以上,高于室温,因此模压成膜再降到室温后,聚氨酯结构中的链段被冻结,肉桂双键不能自由运动,在紫外光的照射下不能够形成交联网状结构. 为了获得交联的薄膜样品,本实验采用溶液交联法制备样品薄膜,具体步骤为:将聚合物配制成溶液,安息香加入量为聚氨酯重量的 5%,倒入平底表面皿,经过 5 min 紫外光的照射,样品固化,置于真空干燥箱中,50℃ 干燥 12 h,去除样品中残留的溶剂. 采

用同样的方法,制备空白组样品薄膜. 得到的样品进行力学性能测试. PU4K121, PU4K132 和 PU4K143 的拉伸强度为 65. 3, 89. 4 和 76. 2 MPa, 交联后的拉伸强度分别为 49. 0, 55. 5 和 49. 9 MPa. 交联后的拉伸强度降低估计是过度交联引起的. 为了证实这一估计,进一步研究了交联时间对拉伸强度的影响. 表 3 给出了 PU8K121, PU8K132 和 PU8K143 拉伸强度,断裂伸长率和形变回复率随紫外光照射时间的变化. 图 6 给出了典型的应力-应变曲线. 经过 1 min 的照射,拉伸

强度增加,经过 2 min 后,拉伸强度反而降低,可见适度交联可提高拉伸强度,过度交联引起拉伸强度的降低.图 6 给出了 PU8K121 随交联时间的应力应变曲线,交联前后,样品的断裂行为均为脆性断裂,断裂伸长率在 3% 左右.聚氨酯的形变回复率在交联前为 93% ~ 96%,紫外光辐照交联 1 min,形变回复率提高到 98% ~ 100%,可见化学交联的引入使聚氨酯的形状记忆功能有进一步提高.我们注意到,表 3 的 PU8K 系列和前述 PU4K 系列的力学性能的绝对值有差别,除了样品的不同之外,拉伸速度不同可能也是一个原因,PU8K 样品拉伸速度为 5 mm/min 而 PU4K 样品拉伸速度为 2 mm/min.

现有聚乳酸聚氨酯的形状记忆功能是基于其中硬段微区的物理交联.以上力学性能研究的结果说明,用 UV 辐照的方法引入化学交联对改善形状记忆功能是有好处的,但过度的交联对力学性能有害而无益,所以必须控制交联的程度.一种可行的方法是控制 UV 辐照的光强和时间,如前段所述.另一种可行的方法是加入常规的扩链剂

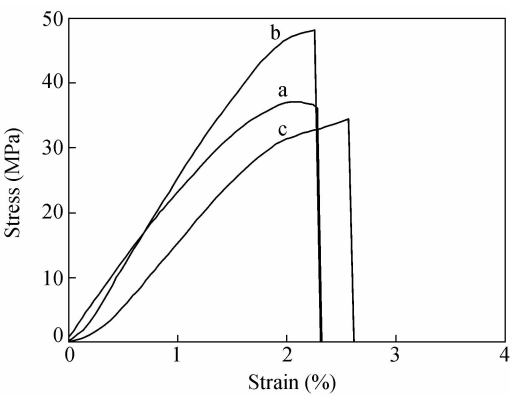


Fig. 6 Stress-strain curves of PU8K121 after UV irradiation for 0 (a) , 1 (b) and 2 (c) min

如丁二醇或乙二醇,适度降低 MCO 的用量,即使 MCO 全部反应,也不至于造成过度交联.由于丁二醇和乙二醇比 MCO 的反应活性高,价格低,采用混合的扩链剂将不但能控制交联密度,改善形状记忆功能,而且有利于提高产物的分子量和力学性能,降低产物的成本,还有利于简化对 UV 光辐照交联反应的控制.

Table 3 Mechanical properties and gel contents of PUs before and after UV irradiation

Sample	Irradiation time (min)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Recovery ratio (%)
PU8K121	0	26.2	2.3	96
	1	47.6	2.2	99
	2	34.9	2.6	100
PU8K132	0	41.3	2.6	94
	1	44.5	2.5	100
	2	32.7	2.3	99
PU8K143	0	37.0	3.6	93
	1	42.2	2.5	98
	2	30.1	2.7	100

3 结论

综上所述,从 IPDI,PLA 二醇和 MCO 出发,设计合成了一系列侧链含有肉桂基团的可生物降解聚氨酯,通过核磁、红外和 GPC 等表征手段研究了聚氨酯的结构和性能,结果表明聚氨酯具有

较高的分子量和较好的力学性能.在紫外光的照射下,聚氨酯形成交联结构.交联后,玻璃化温度降低,形状回复率在 98% 以上,适度交联可提高拉伸强度.因此,该材料可作为形状记忆材料应用在医疗领域和外包装领域.

REFERENCES

1 Jiang Y G,Wan P B,Xu H P,Wang Z Q,Zhang X,Smet M. Langmuir,2009,25:10134 ~ 10138
2 Lendlein A,Jian Koh W G,Pishko M. Langmuir,2003,19:10310 ~ 10316
3 Brunner J,Serin S H,Richards F M. J Biol Chem,1980,255(8) :3313 ~ 3318
4 Hashimoto M,Hatanaka Y. Anal Biochem,2006,348(1) :154 ~ 156
5 Blonder R,Levi S,Tao G L,Ben-Dov I,Willner I. J Am Chem Soc,1997,119:10467 ~ 10478
6 Kaganer E,Pogreb R,Davidov D,Willner I. Langmuir,1999,15:3920 ~ 3923

- 7 Yu H F, Kobayashi T. *Molecules*, 2010, 37: 9211 ~ 9218
- 8 Guo B L, Wistrand A F, Albertsson A C. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 2601 ~ 2609
- 9 Yang L X, Wei J Z, Yan L S, Huang Y B, Jing X B. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 2032 ~ 2038
- 10 Xie Z G, Hu X L, Chen X S, Sun J, Shi Q, Jing X B. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 376 ~ 380
- 11 Chen S, Zhao J, Chen G, Huang PC. *Acta Polymerica Sinica*, 2011, 12: 1369 ~ 1373
- 12 Gupta P, Trenor S R, Long, T E, Wilkes, G L. *Macromolecules*, 2004, 37: 9211 ~ 9218
- 13 Lendlein A, Jiang H Y, Junger O, Langer R. *Nature*, 2005, 434: 879 ~ 882
- 14 Hu X L, Chen X S, Cheng H B, Jing X B. *J Polym Sci; Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 161 ~ 169
- 15 Nagata M, Sato Y. *J Polym Sci; Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 2426 ~ 2439
- 16 Liu F T, Liu G J. *Macromolecules*, 2001, 34: 1302 ~ 1307
- 17 Xie Z G, Lu C H, Chen X S, Chen L, Hu X L, Shi Q, Jing X B. *Eur Polym J*, 2007, 43: 2080 ~ 2087
- 18 Wang Yifeng (王艺峰), Yao Xiangyu (姚祥雨), Lian Xinxin (连鑫鑫), Wu Zhongkui (吴仲崧), Xiong Yanfei (熊燕飞). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2012, (2): 199 ~ 206
- 19 Li B, Davidson J M, Guelcher S A. *Biomaterials*, 2009, 30: 3486 ~ 3494
- 20 Wang W S, Guo Y L, Otaigbe J U. *Polymer*, 2008, 49: 4393 ~ 4398
- 21 Ping P, Wang W S, Chen X S, Jing X B. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 587 ~ 592
- 22 Guelcher S A. *Tissue Eng; Part B*, 2008, 14: 3 ~ 17

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIODEGRADABLES POLYURETHANE CONTAINING LIGHT SENSITIVE SIDE GROUPS

Li-xin Yang^{1, 2}, Liang-yan Wang^{1, 2}, Zhi-gang Xie¹, Xiu-li Hu¹, Yu-bin Huang¹, Xia-bin Jing¹

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract 2-Methyl-2-cinnamoyloxymethyl-1, 3-propanediol (MCO) as a chain extender was prepared. Polylactide diol (PLA diol) as soft segment, isophorone diisocyanate (IPDI) and MCO as hard segment were used to synthesize biodegradable polyurethane (PU) containing light sensitive groups. The properties of the PUs obtained were characterized by nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum (¹H-NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC) and tensile testing. The results showed that MCO had high enough reactivity to obtain the PUs of high molecular weight, the number average molecular weight of PUs ranged from 41.9×10^3 to 79.0×10^3 . Crosslinking of the PUs was realized by irradiating the PU solution with UV 365 nm light. The time for complete crosslinking of PU in solutions in the absence of light initiator (2-hydroxy-2-phenylacetophenone) was 25 min, but it was only 5 min in the presence of light initiator. The gel content increased with increasing MCO content in PUs when the PUs had the same soft segment; the gel content decreased with increasing soft segment molecular weight when the PUs had the same hard segment. Rational crosslinking contributed to the increase of tensile strength and shape recovery ratio, the shape recovery ratio of PU reached nearly 100%.

Keywords Biodegradable polyurethane, Crosslinking, UV