

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.12.011

生物相容性聚乳酸基热塑性聚氨酯的合成及性能

吕瑞雪, 张佳琳, 张慧琳, 曲炳良, 景占鑫, 肖晓

(广东海洋大学化学与环境学院, 广东湛江 524088)

摘要: 为了缓解石化基材料大量使用产生的资源紧缺和环境问题, 开发可再生的环境友好型生物基高分子材料是目前的研究热点。聚乳酸(PLA)被认为是最具发展潜力的生物基聚酯之一。基于此, 合成了生物基聚乳酸(PLA)-聚(ϵ -己内酯-共聚- γ -丁内酯)(PCBL)-聚乳酸(PLA)三嵌段, 并通过与六亚甲基二异氰酸酯的链扩展反应合成生物相容性 PLA 基热塑性聚氨酯(L-TPUs 或 D-TPUs), 并对其化学结构、结晶性能、热稳定性进行了分析和表征。结果表明, 由于氨基甲酸酯键的生成, 成功合成了基于 PLA-PCBL-PLA 三嵌段共聚物的多嵌段 PLA 基热塑性聚氨酯。相对于 PLA-PCBL-PLA 三嵌段共聚物, PLA 基热塑性聚氨酯的分子量增加, 但结晶能力较差。通过控制右旋 PLA (PDLA) 嵌段的分子量、L-TPUs/D-TPUs 的混合比例可以调控 PLA 基热塑性聚氨酯的结晶性能。进一步探究了 PLA 基热塑性聚氨酯的形状记忆性能和水合能力, 并分析了其与 PDLA 嵌段分子量和立构复合化的关系。结果表明, 通过调整 PLA 基热塑性聚氨酯的组成和立构复合化程度可以有效调节 PLA 基热塑性聚氨酯的形状记忆性能和水合能力。此外, 细胞毒性实验证实其具有良好的生物相容性。因此, 合成的 PLA 基热塑性聚氨酯具有宏观性能可控可调、生物相容性好等优点, 其在生物医用材料领域具有潜在的应用价值。

关键词: 聚乳酸; 聚氨酯; 结晶; 立构复合; 生物相容性

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)12-0079-10

Synthesis and properties of biocompatible poly(lactide)-based thermoplastic polyurethanes

LYU Ruixue, ZHANG Jialin, ZHANG Huilin, QU Bingliang, JING Zhanxin, XIAO Xiao

(College of Chemistry & Environment, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract : In order to alleviate the resource shortage and environmental problems caused by the large use of petrochemical-based materials, the development of renewable and environmentally friendly bio-based polymer materials is a current research hotspot. Poly (lactide) (PLA) is regarded as one of the most promising bio-based polyesters. Bio-based PLA-poly (ϵ -caprolactone-co- γ -butyrolactone) (PCBL)-PLA triblock copolymers were synthesized, and biocompatible PLA-based thermoplastic polyurethane (L-TPUs or D-TPUs) was synthesized through its chain extension reaction with hexamethylene diisocyanate. Their chemical structure, crystallization properties, and thermal stability were analyzed and characterized. The results indicate that multi-block PLA-based polyurethane based on PLA-PCBL-PLA triblock copolymer is synthesized driven by urethane bonds. Compared with the PLA-PCBL-PLA triblock copolymer, the molecular weight of PLA-based polyurethane increases, but its crystallization ability is relatively poor. The crystallization performance of PLA-based polyurethanes can be controlled by regulating the molecular weight of poly (D-lactide) (PDLA) blocks and the mixing ratio of L-TPUs/D-TPUs. Furthermore, the shape memory performance and hydration capacity of PLA-based polyurethanes were evaluated, and the relationship between its crystallization performance and the molecular weight of PDLA blocks as well as the stereocomplexation of PLA-based polyurethanes was analyzed. The results show that the shape memory performance and hydration capacity of PLA-based thermoplastic polyurethane can be effectively regulated by adjusting the composition and stereocomplex degree. In addition, cytotoxicity experiments confirm that the synthesized PLA-based thermoplastic polyurethanes have good biocompatibility. Therefore, the synthesized PLA-based thermoplastic polyurethanes have the advantages of

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2023A1515110446, 2024A1515011145), 广东海洋大学学生创新团队项目(CXTD2023018), 湛江市科技计划项目(No.2022A01007)

通信作者: 肖晓, 博士, 研究方向为环境友好材料

收稿日期: 2025-09-15

引用格式: 吕瑞雪, 张佳琳, 张慧琳, 等. 生物相容性聚乳酸基热塑性聚氨酯的合成及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(12): 79-88.

LYU Ruixue, ZHANG Jialin, ZHANG Huilin, et al. Synthesis and properties of biocompatible poly(lactide)-based thermoplastic polyurethanes[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(12): 79-88.

controllable and adjustable macroscopic properties and good biocompatibility, and it will have potential application value in the field of biomedical materials.

Keywords : poly(lactide) ; polyurethanes ; crystallization ; stereocomplexation ; biocompatibility

近年来,石化基高分子材料已经在许多领域得到广泛应用。这些材料的广泛使用不仅消耗了石化资源,其废弃物不断累积也造成了严重的环境问题。因此,开发环境友好型高分子材料已经成为了新的发展趋势。由秸秆、甘蔗渣和淀粉衍生的可生物降解高分子材料已经成为了研究的热点^[1-2],其中聚乳酸(PLA)被认为是最具发展潜力的可生物降解且可再生的生物基聚酯之一^[3]。PLA拥有高的力学强度和模量,具有可加工性,是一种最热门的石化基高分子材料的替代品^[4]。然而,由于PLA较脆、耐热性差等缺点限制了其在更多领域的应用^[5]。

目前,已经有很多方法(如共混、增塑、纳米复合材料、化学改性和立构复合)被用于PLA材料的改性。虽然这些技术可以改变PLA的某些性能,但各自存在一定的缺点,因此,研究者开始将目光投向通过结合多种方法来提高PLA性能,其中立构复合与其他技术的结合^[6-7]得到很多关注,立构复合是通过对接体左旋PLA (PLLA)和右旋PLA (PDLA)混合得到的一种不同于PLLA或PDLA同质结晶(HC)晶体的特殊晶体,已被证明其能够提高PLA的热稳定性、力学性能和抗水解性^[8-9],被称为立构复合结晶(SC)晶体。此外通过共聚反应将柔性高分子链段引入PLA链中,不仅可以改善PLA的脆性、提高其韧性,还可以改善聚合物链的运动能力。已经有报道合成了含有不同光学活性PLA嵌段的PLA基三嵌段共聚物,发现该三嵌段共聚物不仅具有弹性体的特征,还具有形状记忆功能^[10]。Mulchandani等^[11]合成了以PLA为硬段,聚 ϵ -己内酯为软段的线性嵌段共聚物,并发现通过共混其对接体可以实现PLLA嵌段和PDLA链段之间的立构复合化,该共混物的热稳定性有明显提高。基于以上分析,笔者合成了不同PLA嵌段长度和光学活性的PLA-聚(ϵ -己内酯-共聚- γ -丁内酯)(PCBL)-PLA三嵌段共聚物,并以六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为扩链剂合成了PLA基热塑性聚氨酯,讨论了PLA嵌段长度和立构复合化程度对PLA基热塑性聚氨酯性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ϵ -己内酯:纯度99%,北京百灵威科技有限

公司;

γ -丁内酯:纯度 $\geq 99\%$,上海麦克林生化试剂有限公司;

乙二醇(DEG):纯度98%,上海麦克林生化试剂有限公司;

异辛酸锡[Sn(Oct)₂]:纯度95%,上海麦克林生化试剂有限公司;

四氢呋喃:纯度99.8%,上海麦克林生化试剂有限公司;

HDI:纯度99%,上海麦克林生化试剂有限公司;

二月桂酸二正丁基锡:纯度95%,上海麦克林生化试剂有限公司;

右旋丙交酯(D-LA)、左旋丙交酯(L-LA):纯度99.5%,济南岱罡生物工程有限公司;

甲苯:纯度 $\geq 99.5\%$,用钠蒸馏脱水8 h以上后使用,国药化学试剂有限公司;

二氯甲烷、甲醇:分析纯,佛山西陇化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

恒温磁力搅拌水浴锅:DF-101S,上海美强仪器设备有限公司;

旋转蒸发器:RE-52AA,上海亚荣生化仪器厂;

真空干燥箱:DZF-6050,上海一恒科学仪器有限公司;

凝胶渗透色谱仪(GPC):LC15RI,苏州华美辰仪器设备有限公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:AVANCE-400,德国Brucker公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS50,美国Thermo Fisher Scientific公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC1,瑞士METTLER公司;

X射线衍射(XRD)仪:XRD-7000,日本Shimadzu公司;

热重(TG)分析仪:TGA2,瑞士METTLER公司;

动态水接触角测量仪:XG-CAMB3,上海轩轶创析工业设备有限公司;

酶标仪:Epoch,美国Bio-Tek公司。

1.3 试样制备

1.3.1 羟基封端的 PCBL 大分子引发剂的合成

首先,将乙二醇(0.20 g)、 γ -丁内酯(3.18 g)和 ϵ -己内酯(16.83 g)加入到 100 mL 的三口圆底烧瓶中,通氮气后升温到 120 $^{\circ}\text{C}$;然后,加入催化剂异辛酸锡,其用量为 γ -丁内酯和 ϵ -己内酯总物质的量的 0.1%;反应 24 h 后,反应物降温至室温后用二氯甲烷溶解,并用大量甲醇沉淀,收集沉淀物为羟基封端的 PCBL 大分子引发剂,真空干燥箱中干燥后标记为 HO—PCBL—OH。

1.3.2 PLA-PCBL-PLA 三嵌段共聚物的合成

首先,称取一定量的 HO—PCBL—OH 和 D-LA(或 L-LA)置于 100 mL 三口圆底烧瓶中,抽真空

30 min 后,通入氮气,并升温至 130 $^{\circ}\text{C}$;然后,加入催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$,其用量为 D-LA(或 L-LA)物质的量的 0.1%。24 h 后,反应物降温至室温,用二氯甲烷溶解并用大量甲醇沉淀;最后,收集的沉淀物在真空烘箱中干燥,即得到 PLA-PCBL-PLA 三嵌段共聚物,其被标记为 PLA-PCBL-PLA X ,其中 X 为通过核磁共振氢谱(^1H NMR)图计算的 PLA 嵌段的分子量。实验中,通过控制 HO—PCBL—OH 与 D-LA(或 L-LA)的投料比和 D-LA(或 L-LA)的光学活性制备一系列不同 PLA 链段长度和光学活性的 PLA-PCBL-PLA 三嵌段共聚物,HO—PCBL—OH, PLA-PCBL-PLA 三嵌段共聚物及相应 PLA 基热塑性聚氨酯的组成和分子量见表 1。

表 1 HO—PCBL—OH, PLA-PCBL-PLA 三嵌段共聚物及相应 PLA 基热塑性聚氨酯的组成和分子量

Tab. 1 Composition and molecular weight of HO—PCBL—OH, PLA-PCBL-PLA triblock copolymers, and PLA-based thermoplastic polyurethanes

Samples	$n_{[\text{LA}]}\colon n_{([\text{CL}]+[\text{BL}])}$	M_n of block/kDa	$M_{n,\text{NMR}}/\text{kDa}$	$M_{n,\text{GPC}}/\text{kDa}$	PDI	$M_{\text{PLA}}/\%$	Yield/%
HO—PCBL—OH	—	—	9.1	14.4	1.36	—	82.8
PDLA-PCBL-PDLA0.5	1:4	0.5-9.1-0.5	10.1	16.0	1.32	9.9	86.6
PDLA-PCBL-PDLA1.4	2:4	1.4-9.1-1.4	11.9	18.4	1.20	23.5	89.9
PDLA-PCBL-PDLA2.3	3:4	2.3-9.1-2.3	13.7	24.5	1.33	33.6	88.7
PLLA-PCBL-PLLA2.1	3:4	2.1-9.1-2.1	13.3	24.6	1.16	31.6	86.2
PDLA-PCBL-PDLA3.1	4:4	3.1-9.1-3.1	15.3	29.8	1.38	40.5	88.3
D-TPUs0.5	—	—	—	30.1	1.82	—	87.0
D-TPUs1.4	—	—	—	47.5	1.80	—	85.6
D-TPUs2.3	—	—	—	64.4	1.69	—	83.1
L-TPUs2.1	—	—	—	45.1	1.65	—	81.9
D-TPUs3.1	—	—	—	57.0	1.50	—	81.3

Notes: $n_{[\text{LA}]}\colon n_{([\text{CL}]+[\text{BL}])}$ is theoretical molar ratio of lactide to lactone structural units of PCBL during synthesis of PLA-PCBL-PLA block copolymer; PDI is polydispersity index; M_{PLA} is mass fraction of PLA block.

1.3.3 PLA 基热塑性聚氨酯的合成

首先,称取一定重量的 PLA-PCBL-PLA 三嵌段共聚物加入 100 mL 三口圆底烧瓶中,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 抽真空 60 min;然后,通入氮气,加入干燥的甲苯搅拌至完全溶解,待混合溶液降温至 45 $^{\circ}\text{C}$ 后,将 HDI、二月桂酸二丁基锡加入,其中 PLA-PCBL-PLA 与 HDI 的物质的量比为 1:3,二月桂酸二丁基锡的用量为 PLA-PCBL-PLA 和 HDI 总质量的 1.3%。反应 5 h 后,混合溶液被加热至 90 $^{\circ}\text{C}$,继续反应 7 h。最后,通过旋转蒸发器除去溶剂,得到的固体物质在真空烘箱中干燥至恒重。根据使用的 PLLA-PCBL-PLLA 或 PDLA-PCBL-PDLA,将产物标记为 L-TPUs X 或 D-TPUs X ,其中 X 为通过 PLA-PCBL-PLA 三嵌段共聚物的 ^1H NMR 谱图计算的 PLLA 或 PDLA 嵌段的分子量。称取 1 g L-TPUs X 或 D-TPUs X 置于烧杯中,加入 30 mL 二氯甲烷,常温搅拌

2 h 后倒入直径为 75 mm 的圆形模具中,将其置于室温下,24 h 后将得到的薄膜在真空烘箱中干燥 12 h,得到相应的 PLA 基热塑性聚氨酯薄膜。

立构复合化 PLA 基聚氨酯通过以下方法制备:总质量为 1.0 g 的 L-TPUs2.1 和 D-TPUs2.3 被分别溶于二氯甲烷中,然后将溶液混合均匀后倒入直径为 75 mm 的圆形模具中,将其置于室温使溶剂自由挥发;24 h 后,得到的薄膜的被在真空烘箱中干燥,并被标记为 SC-TPU- Y ,其中 Y 表示 L-TPUs2.1 和 D-TPUs2.3 的质量比,被标记为 L/D,并且其 Y 被设定为 1/9, 2/8, 3/7, 4/6 和 5/5。

1.4 测试与表征

(1) FTIR 测试。在 ATR 模式下,利用 FTIR 仪在 400~4 000 cm^{-1} 的波数范围内扫描次数 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

(2) ^1H NMR 测试。以 CDCl_3 为溶剂,以四甲基

硅烷为内标,将样品溶解后进行测试。

(3)凝胶渗透色谱测试。将样品溶解在四氢呋喃中,以四氢呋喃为流动相,流速为1.0 mL/min,在凝胶渗透色谱仪上进行测试,最后用聚苯乙烯标准品制作标准曲线计算样品的分子量和分子量分布。

(4) XRD测试。以Cu K α 射线为射线源,以5°/min的速度在5°~50°的扫描范围对样品进行测试。

(5) DSC测试。样品被置于铝坩埚中,在氮气氛围下,以10 °C/min的速率从20 °C升温至预设温度,并保温3 min;然后,以5 °C/min的速率降温至-80 °C;最后,再以10 °C/min的速率升温至预设温度。

(6) TG分析测试。在氮气氛围下,样品以10 °C/min的速率被加热至600 °C。

(7)形状记忆性能测试。首先,将样品尺寸裁成40 mm×5 mm的样条,并设置其有效长度为20 mm;然后,将样条在70 °C加热5 min,再将其有效长度拉伸至伸长率约为200%,并将其立即放入冰水中保持1 min后撤去外力;最后,将样条再次置于70 °C下使其恢复。通过式(1)和式(2)计算样条的形状固定率(R_f)和形状回复率(R_r)。

$$R_f = \frac{L_2 - L_0}{L_1 - L_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_r = \frac{L_1 - L_3}{L_1 - L_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: L_0 为有效长度; L_1 为拉伸后长度; L_2 为撤去外力后的长度; L_3 为回复后的长度。

(8)水合能力评价。

水接触角测试。采用动态水接触角分析仪对样品表面水接触角进行测试,以0.25 mm/min的速度将水滴滴在样品膜的表面,稳定5 s后进行拍照。

吸水率测试。将边长为10 mm的正方形样品浸泡在10 mL磷酸盐缓冲液(氢离子浓度指数pH=7.4,离子强度为0.1 mol/L)中,置于37 °C;24 h后取出样品,用滤纸擦去表面水分,并称重。最后,通过式(3)计算吸水率(W)。

$$W = (W_c - W_0) / W_0 \times 100\% \quad (3)$$

式中: W_0 为样品干重; W_c 为吸水后样品质量。

(9)细胞毒性评价。以小鼠成纤维细胞(L929细胞)为模型,通过3-(4,5-二甲基噻唑-2-基)-2,5-二苯基四氮唑溴盐比色(MTT)法评价PLA基聚氨酯的细胞毒性。首先,制备不同浓度的样品浸提液,备用;然后将L929细胞接种在96孔板上,且浓度为

6 000个/孔,将其置于37 °C培养24 h;用100 μ L已知浓度的浸提液替代培养基,并在37 °C继续培养;一定时间(24 h,72 h或120 h)后,每孔加入20 μ L MTT溶液(5 mg/mL),孵育1 h;最后,去除上层的培养基,加入150 μ L 二甲基亚砜(DMSO)并振荡15 min,通过酶标仪在492 nm处记录其吸光度(A)值。细胞活力(C)通过公式(4)计算。

$$C = A_s / A_c \times 100\% \quad (4)$$

式中: A_s 和 A_c 分别为样品组和对照组的 A 值。

2 结果与讨论

2.1 合成路线与结构表征

图1为基于PLA-PCBL-PLA三嵌段共聚物的PLA基热塑性聚氨酯的合成路线图(以D-TPUs为例)。如图1所示,首先,以二乙二醇作为起始引发 γ -丁内酯和 ϵ -己内酯发生开环共聚反应合成双羟基封端的大分子引发剂HO—PCBL—OH;随后,通过大分子引发剂HO—PCBL—OH引发丙交酯开环聚合合成PLA-PCBL-PLA三嵌段共聚物;最后,通过HDI与PLA-PCBL-PLA三嵌段共聚物之间的链扩展反应合成PLA基聚氨酯。

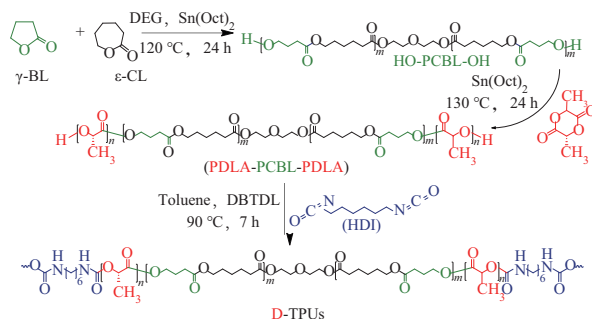


图1 基于PLA-PCBL-PLA三嵌段共聚物的PLA基热塑性聚氨酯的合成路线图(以D-TPUs为例)

Fig. 1 Synthesis route of PLA-based thermoplastic polyurethane based on PLA-PCBL-PLA triblock copolymers(taking D-TPUs as an example)

图2a为大分子引发剂HO—PCBL—OH,PDLA-PCBL-PDLA三嵌段共聚物及其相应PLA基热塑性聚氨酯的FTIR谱图。对于HO—PCBL—OH,在2 944,2 865,1 720,1 166 cm^{-1} 处具有明显的吸收峰,分别归于对称和不对称的 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动、 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动和 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动^[12]。PDLA-PCBL-PDLA三嵌段共聚物在1 756 cm^{-1} 处的吸收峰,归于PLA嵌段的羰基($\text{C}=\text{O}$)伸缩振动^[13]。合成的D-TPUs的FTIR光谱在1 623 cm^{-1} 和1 532 cm^{-1} 处有两个弱峰,分别归于氨基甲酸酯键中酰胺基的酰胺I和酰胺II^[14-15]。表明了PDLA-PCBL-

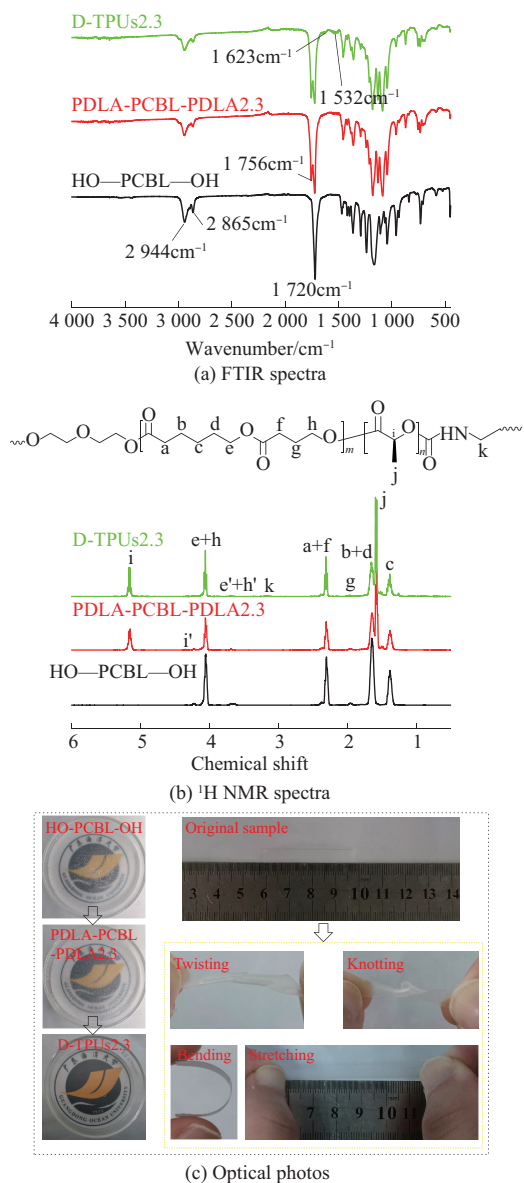


图2 HO—PCBL—OH, PDLA-PCBL-PDLA 和对应的 D-TPUs 的 FTIR, ^1H NMR 谱图和光学照片

Fig. 2 FTIR spectra, ^1H NMR spectra and optical photos of HO—PCBL—OH, PDLA-PCBL-PDLA and corresponding D-TPUs

PDLA 三嵌段共聚物的末端羟基与 HDI 的—NCO 基团反应生成了氨基甲酸酯键。图 2b 为 HO—PCBL—OH, PDLA-PCBL-PDLA 和对应的 D-TPUs 的 ^1H NMR 谱图,由图 2b 可见,PCBL 的 ^1H NMR 谱图在化学位移 2.32 (峰 a、峰 f)和 4.13 (峰 e、峰 h)处有明显的质子峰,分别归于 ϵ -己内酯和 γ -丁内酯重复单元的—COCH₂—和—OCH₂—基团。在化学位移 1.29 (峰 c),1.60 (峰 b、峰 d)和 1.96 (峰 g)处观察到的质子峰,归于 ϵ -己内酯和 γ -丁内酯重复单元的中间亚甲基。通过对 ϵ -己内酯重复单元化学位移 1.29

(峰 c)处的峰和 γ -丁内酯重复单元 1.96 (峰 g)处的峰面积进行计算得到 PCBL 中 ϵ -己内酯重复单元/ γ -丁内酯重复单元的物质量为 94.8:5.2,低于初始投料比(接近 80:20)。可能是由于 γ -丁内酯的环应变能较小,导致其开环反应活性较差。对于 PDLA-PCBL-PDLA 三嵌段共聚物,其在化学位移 1.56 (峰 j)和 5.17 (峰 i)处的峰分别对应 PDLA 嵌段的甲基和次甲基的质子。4.36 (峰 i')处的弱峰归于 PDLA 嵌段末端的亚甲基质子^[16]。D-TPUs 的 ^1H NMR 谱图与其前驱体三嵌段共聚物的谱图类似,但是在 3.18 处有一个弱的峰。这归于与—CONH—基团连接的甲基,证实了氨基甲酸酯键的生成^[14-15]。 ^1H NMR 结果再次证实了三嵌段共聚物的末端羟基与 HDI 的—NCO 基团反应生成了氨基甲酸酯键。基于氨基甲酸酯键的链扩展,使 PLA-PCBL-PLA 三嵌段共聚物形成了 PCBL 嵌段与 PLA 嵌段交替的多嵌段共聚物。GPC 结果发现(见表 1),合成的 PLA 基热塑性聚氨酯的分子量明显大于相应的 PLA-PCBL-PLA 三嵌段共聚物。这些结果再次证实,以 HDI 作为扩链剂,成功合成了基于 PLA-PCBL-PLA 三嵌段共聚物的 PLA 基热塑性聚氨酯。图 2c 为 HO—PCBL—OH 大分子引发剂、PLA-PCBL-PLA 三嵌段共聚物及其相应 PLA 基热塑性聚氨酯的光学照片。很明显,HO—PCBL—OH 和 PLA-PCBL-PLA 成膜能力差且透明度低,然而 PLA 基热塑性聚氨酯可以形成透明度高的薄膜。可能是因为链扩展反应增加了分子链的分子量,从而提高了其成膜性。合成的 PLA 基热塑性聚氨酯可以发生显著的缠绕、缠结、弯曲和拉伸变形。这些现象表明,PLA 基热塑性聚氨酯展现了弹性体的特征,具有良好的韧性。

2.2 同质结晶和熔融行为

图 3a 为 HO—PCBL—OH, PDLA-PCBL-PDLA 三嵌段共聚物及其对应的 PLA 基热塑性聚氨酯的 XRD 曲线。由图 3a 可见,大分子引发剂 HO—PCBL—OH 的 XRD 曲线在 21.4°,22.0°和 23.7°处的衍射峰与文献报道的聚己内酯(PCL)的衍射峰类似,分别对应于其晶体的(110),(111)和(200)面^[17],这可能是由于 HO—PCBL—OH 中丁内酯单元的含量较低,导致其与 PCL 的晶型一致。对于 PDLA-PCBL-PDLA 三嵌段共聚物,随着 PDLA 嵌段分子量的增加,归于 PCBL 的衍射峰减弱,在 16.8°和 19.2°处出现了新的衍射峰,其归于 PDLA 的同质结晶形

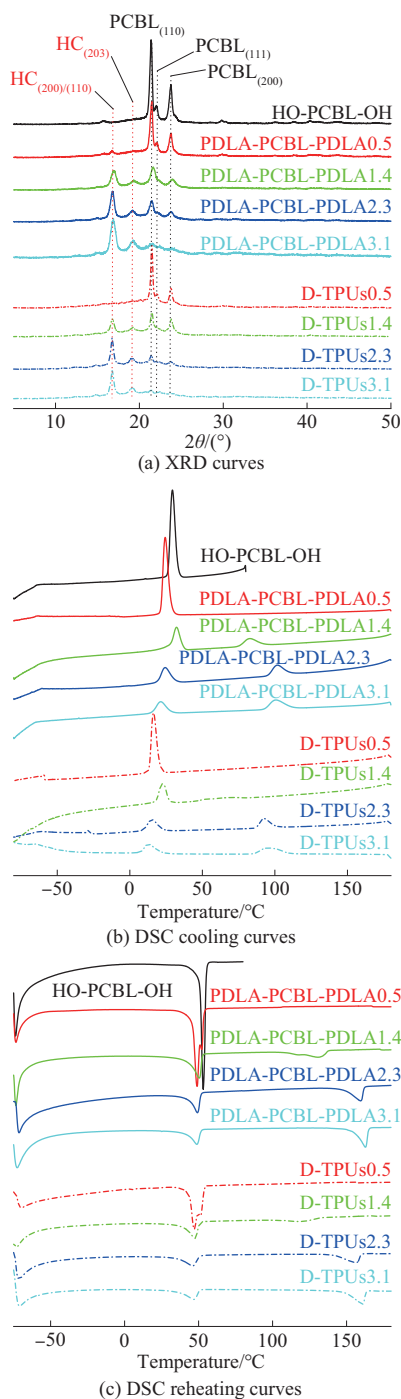


图3 HO—PCBL—OH, PDLA-PCBL-PDLA 三嵌段共聚物及其相应 D-TPUs 的 XRD 曲线、DSC 降温 and 再次升温曲线

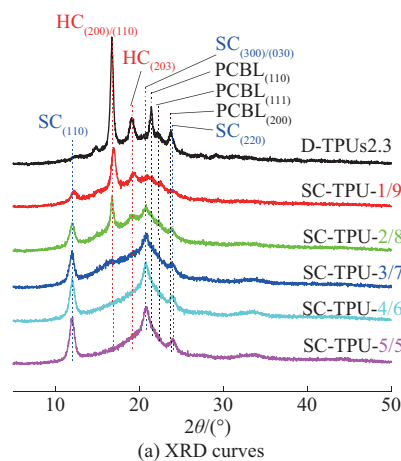
Fig. 3 XRD curves, DSC cooling and reheating curves of HO—PCBL—OH, PDLA-PCBL-PDLA and corresponding D-TPUs

成的晶体(200)/(110), (203)面^[18]。相对 PDLA-PCBL-PDLA, 其对应的 D-TPUs 衍射峰减弱, 这是由于链扩展反应增加了聚合物链的长度, 且形成的多嵌段结构不利于结晶过程中聚合物链的规整排列, 从而导致结晶能力变差。图 3b 和 3c 分别为 HO—PCBL—OH, PDLA-PCBL-PDLA 三嵌段共聚物及其对应的

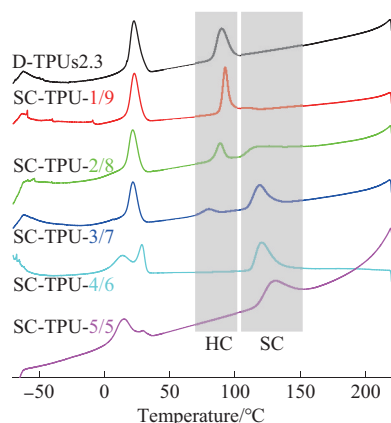
D-TPUs 的 DSC 降温曲线和二次升温曲线。由图 3b 和图 3c 可知, PCBL 的结晶峰和熔融峰分别对应的温度为 29.5 °C 和 53.0 °C。相对 HO—PCBL—OH, 三嵌段共聚物 PDLA-PCBL-PDLA0.5 的 DSC 曲线上归于 PCBL 的结晶峰和熔融峰均移向较低的温度区域, 并且没有观察到 PDLA 嵌段的结晶峰和熔融峰。随着 PDLA 嵌段分子量的增加, 在 DSC 降温曲线的较高区域出现了 PDLA 嵌段的结晶峰, 对应的在其 DSC 二次升温曲线上观察到了 PDLA 嵌段的熔融峰。相对 PDLA-PCBL-PDLA 三嵌段共聚物, 其对应的 D-TPUs 的 DSC 曲线上对应的 PCBL, PDLA 嵌段的结晶峰向较低的温度区域移动, 并且相应的峰面积减小, 表明 PLA 基热塑性聚氨酯的结晶能力较差, 这与 XRD 分析结果是一致的。

2.3 立构复合结晶和熔融行为

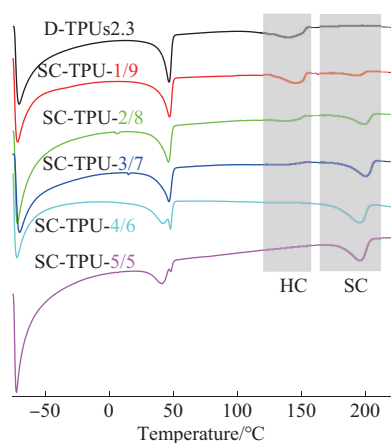
图 4a 为不同 L-TPUs/D-TPUs 混合比例而立构复合化 PLA 基热塑性聚氨酯的 XRD 曲线。除了 PCBL 晶体和 PDLA 的同质结晶衍射峰外, 发现其在 12.0°, 20.8° 和 24.0° 处也有明显的衍射峰, 其分别归于 PLLA 嵌段和 PDLA 嵌段立构复合化形成的 β 晶体的 (110), (300)/(030) 和 (220) 面^[19]。随着 L-TPUs 含量的增加, PDLA 嵌段同质结晶晶体对应的衍射峰减弱, 而立构复合结晶对应的衍射峰明显增强。当 L-TPUs 质量分数较高时 ($\geq 30\%$), SC-TPUs 的 XRD 曲线上只出现了立构复合化晶体的衍射峰。这表明在 L-TPUs 质量分数为 30%~50% 时, SC-TPUs 可以实现完全立构复合化。图 4b 和图 4c 为不同混合比例而立构复合化 PLA 基热塑性聚氨酯的 DSC 降温曲线和二次升温曲线。对不含 L-TPUs 的样品, 其 DSC 降温曲线上在 22.3 °C 和 90.2 °C 处出现两个放热峰, 分别为 PCBL 的结晶峰和 PDLA 的同质结晶峰。随着 L-TPUs 含量的增加, PDLA 嵌段的同质结晶峰移向较低的温度区域且其峰面积明显减小, 同时在较高的温度区域观察到一个明显的放热峰, 这归于 PDLA 嵌段与其对映体 PLLA 嵌段间的立构复合结晶。当 L-TPUs 质量分数较高 (40%~50%) 时, 没有检测到同质结晶峰, 只出现了立构复合结晶峰。DSC 二次升温曲线上在 100~150 °C 和 150~200 °C 出现了两个熔融区域, 分别归于 PLA 的同质结晶晶体和立构复合结晶晶体的熔融。随着 L-TPUs 含量的增加, 同质结晶晶体的熔融峰减小, 立构复合结晶晶体的熔融峰增大。具有



(a) XRD curves



(b) DSC cooling curves



(c) DSC reheating curves

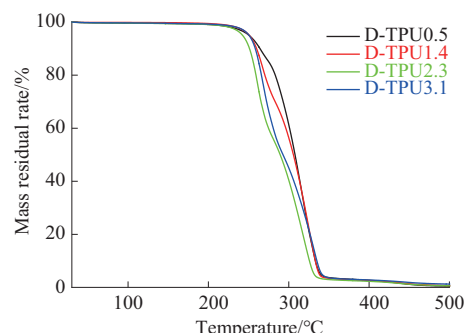
图4 不同混合比例的SC-TPUs的XRD曲线、DSC降温和二次升温曲线

Fig. 4 XRD curves, DSC cooling and reheating curves of SC-TPUs with various mixing ratios

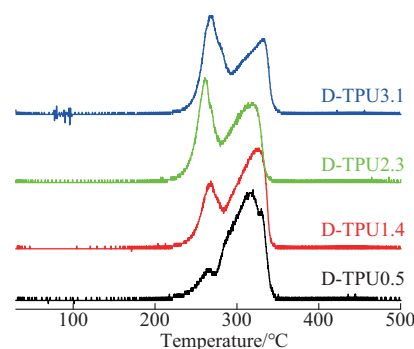
较高L-TPUs质量分数(40%~50%)的SC-TPUs,只观察到立构复合结晶晶体的熔融。这表明控制共混比例能够调控立构复合化PLA基热塑性聚氨酯的结晶性能,在一定的混合比例范围(40%~50%)可以制备完全立构复合化PLA基热塑性聚氨酯,这为制备完全立构复合化的PLA基材料提供了思路。

2.4 热稳定性

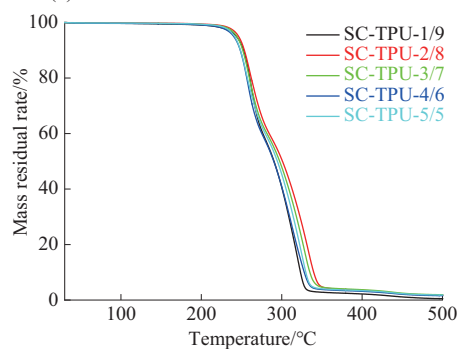
图5a和图5b分别为不同PDLA嵌段的D-TPUs的TG和DTG曲线。很明显,其在200~280 °C和280~350 °C处有两个明显的分解峰,分别为PDLA



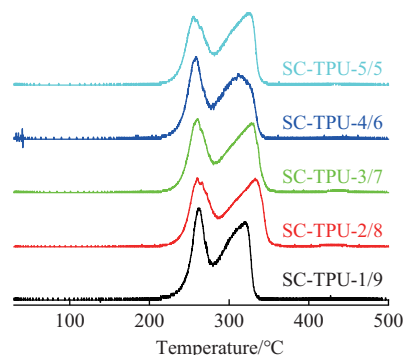
(a) TG curves of D-TPUs with different PDLA blocks



(b) DTG curves of D-TPUs with different PDLA blocks



(c) TG curves of SC-TPUs with different mixing ratios



(d) DTG curves of SC-TPUs with different mixing ratios

图5 PLA基热塑性聚氨酯的TG和DTG曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of PLA-based thermoplastic polyurethane

和PCBL的降解。相对于PCBL,PLA的分解温度更低^[20-21]。随着PDLA嵌段分子量的增加,合成的D-TPUs的热稳定性呈现减弱的趋势。此外,还分析了立构复合化对PLA基热塑性聚氨酯的热稳定性的影响,如图5c和图5d所示。结果发现,L-TPUs/D-TPUs共混比例对SC-TPUs产生一定影响,但是其热稳定与共混比例没有呈现某种规律性。这可能是一个复杂的问题,涉及立构复合化程度、结晶度等问题,未来值得将进一步研究。

2.4 形状记忆性能

图6为PLA基热塑性聚氨酯的形状记忆性能。如图6a所示,PLA基热塑性聚氨酯薄膜样品在70℃加热后发生弯曲或折叠变形,然后置于冷水中

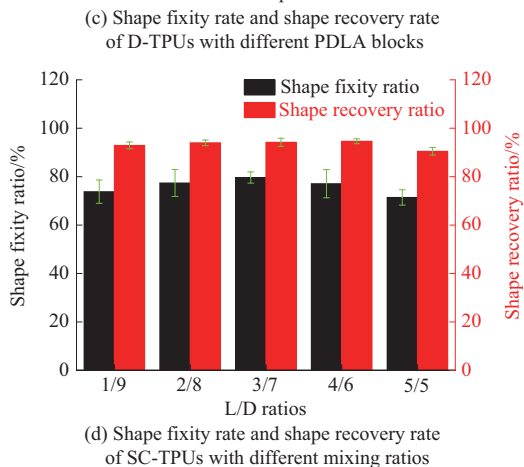
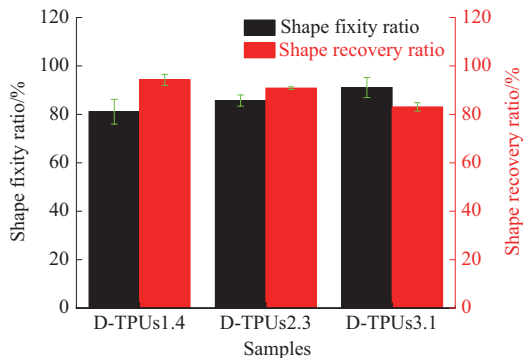
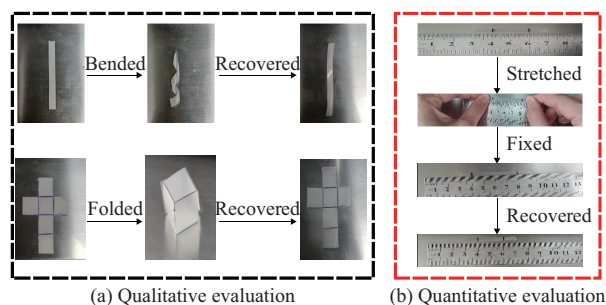


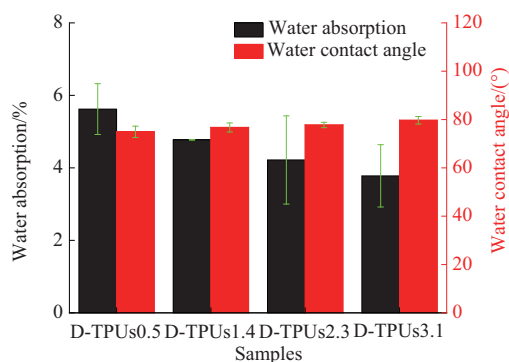
图6 PLA基热塑性聚氨酯的形状记忆性能

Fig. 6 Shape memory performance of PLA-based thermoplastic polyurethane

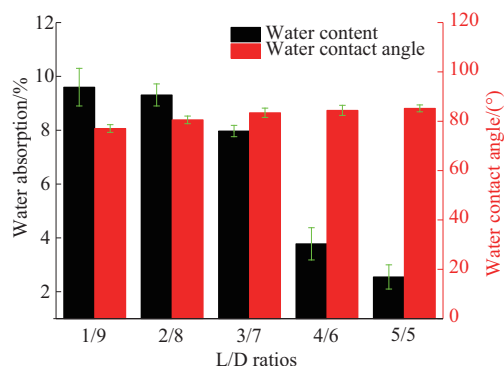
可固定成暂时的形状,并且其在室温下可以保留暂时形状。进一步,将具有暂时形状样品加热至70℃,其可以迅速恢复至初始的形状。这表明,合成的PLA基热塑性聚氨酯具有优异的热致形状记忆性能。为了对合成的PLA基热塑性聚氨酯形状记忆性能进行定量评价,通过图6b展示的过程计算了其形状固定率和形状回复率,结果如图6c和图6d所示。在实验过程中,发现样品D-TPUs0.5的断裂伸长率较小,其形状固定率和形状回复率无法测量。从图6c可以发现,样品L-TPUs1.4的形状固定率和形状回复率分别为81.1%和94.3%。随着PDLA嵌段分子量的增加,样品的形状固定率增大,但其形状回复率减小。样品L-TPUs3.1的形状固定率增加至91.1%,而且其形状回复率降低至83.1%。在较低温度下,随着PDLA嵌段含量的增加,更多的聚合物链被冻结,限制了材料的回弹,从而具有良好的形状固定率。PDLA含量的增加会导致PDLA的非晶态区增加。在较高温度下由于PDLA的高弹性导致其非晶态部分容易移动,从而发生不可逆变形^[22]。从图6d可以看出,L-TPUs/D-TPUs混合比例也影响立构复合化PLA基热塑性聚氨酯的形状记忆性能,L-TPUs质量分数为30%的SC-TPUs的形状固定率最大,为79.6%,然而L-TPUs质量分数为40%的SC-TPUs的形状回复率为94.6%。这是由于PLLA和PDLA嵌段间的立构复合化促进PLA基热塑性聚氨酯的结晶,但是过高的结晶度导致材料内部无定型区域的减小,这不利于样品的定型和恢复。

2.5 水合性能

通过表面水接触角实验和吸水率测试评价了PLA基热塑性聚氨酯的水合能力,如图7所示。水接触角能反映材料表面的瞬时亲水能力,而吸水率则显示了材料表面和内部在一段时间内的亲水性^[23-24]。由图7a可见,样品D-TPUs0.5的水接触角为74.9°,其吸水率为5.6%。随着PDLA嵌段分子量的增加,样品D-TPUs的水接触角逐渐增加,吸水率逐渐减少。D-TPUs3.1的水接触角增加到79.7°,吸水率下降到3.8%。可能的原因是样品D-TPUs中疏水性基团(如甲基和酯基)的含量增加,导致其亲水性减弱。图7b为立构复合化对PLA基热塑性聚氨酯的水合能力的影响。由图7b可见,当L-TPUs质量分数从10%增加到50%时,样品SC-TPUs的吸水率从9.6%下降到2.6%,水接触角从77.0°增加到



(a) D-TPUs with different PDLA blocks



(b) SC-TPUs with different mixing ratios

图7 PLA基热塑性聚氨酯的水合性能

Fig. 7 Hydration properties of PLA-based thermoplastic polyurethane

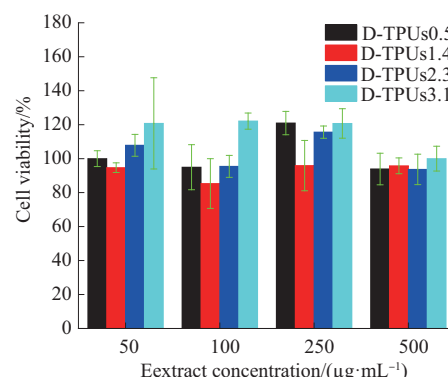
85.2°。这表明立构复合晶体含量的增加导致材料亲水性减弱,可能是由于立构复合晶体中致密的聚合物链排列造成的^[25]。

2.6 细胞毒性评价

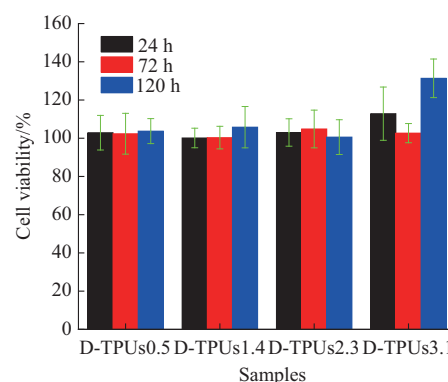
通过MTT法对PLA基热塑性聚氨酯的细胞毒性进行了评价,如图8所示。在图8a中,L929细胞在不同浓度的PLA基热塑性聚氨酯的浸出液中培养后,其细胞活力均在80%以上。当浸出液浓度为500 $\mu\text{g/mL}$ 时,样品D-TPUs0.5, D-TPUs1.4, D-TPUs2.3和D-TPUs3.1的细胞活力分别为93.9%, 95.8%, 93.7%和100%。同时,也评价培养时间对细胞活力的影响,如图8b所示。很明显,随着培养时间的延长,细胞活力在较长培养时间也保持了正常水平,与对照组接近。根据EN ISO 10993-5^[26],与对照组相比,细胞活力大于70%的样品被认为对细胞无毒性。所以,PLA基热塑性聚氨酯对L929细胞是无毒的,表示其具有良好的生物相容性。

3 结论

通过六亚甲基二异氰酸酯与PLA-PCBL-PLA三嵌段共聚物的链扩展反应成功合成了一种生物相容性PLA基热塑性聚氨酯。结果表明,相对其前驱体,由于多嵌段结构形成的PLA基热塑性聚氨酯



(a) Effect of extract concentration



(b) Effect of incubation time

图8 L929细胞与PLA基热塑性聚氨酯浸提液共培养后的细胞活力

Fig. 8 Cell viability of L929 cells co-cultured with PLA-based thermoplastic polyurethane extract

的分子量增加,结晶能力减弱。PLA基热塑性聚氨酯展示了良好的热致形状记忆性能,其形状固定率和回复率分别可以达到91.1%和94.6%。水合性能分析表明,可以通过改变PDLA嵌段分子量和立构复合结晶调控其水接触角和吸水率。此外,细胞毒性实验结果表明合成的PLA基聚氨酯对L929细胞是无毒的,证实其具有良好的生物相容性。本研究中合成了一种具有热致形状记忆性能的生物相容性PLA基热塑性聚氨酯材料,其将在生物医用材料具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] JEM K J, TAN B W. The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid)[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2020, 3(2):60–70.
- [2] RAHMAN M H, BHOI P R. An overview of non-biodegradable bioplastics[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 294. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126218.
- [3] 李桂丽,许京生,冯巧,等.可降解塑料聚乳酸共混增韧改性进展[J].塑料,2023,52(5):134–139.
- LI Guili, XU Jingsheng, FENG Qiao, et al. Progress in blending modification of degradable plastic poly (lactic acid) [J]. Plastics, 2023, 52(5):134–139.

- [4] SUN C, WEI S Y, TAN H Y, et al. Progress in upcycling polylactic acid waste as an alternative carbon source: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446. DOI:10.1016/j.cej.2022.136881.
- [5] 陈中碧, 郭盛, 张秀刚, 等. 聚乳酸耐热改性的研究进展[J]. 塑料科技, 2024, 52(6):138–143.
CHEN Zhongbi, GUO Sheng, ZHANG Xiugang, et al. Research progress on heat resistant modification of polylactic acid[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(6):138–143.
- [6] YANG W J, XIAO L Q, DING H, et al. Fabrication of UV-and heat-resistant PDLA/PLLA-g-nanolignin composite films by constructing interfacial stereo complex crystallites[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(47):15 875–15 883.
- [7] 孙海龙, 王昊鹏, 程宏达, 等. 左旋聚乳酸/右旋聚乳酸/玻璃纤维复合材料结晶、流变和力学性能[J]. 应用化学, 2025, 42(8):1 096–1 107.
SUN Hailong, WANG Haopeng, CHENG Hongda, et al. Crystallization, rheological and mechanical properties of poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid)/glass fiber composites[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2025, 42(8):1 096–1 107.
- [8] SU X L, FENG L H, YU D M. Formation of stereo complex crystal and its effect on the morphology and property of PDLA/PLLA blends[J]. Polymers, 2020, 12(11). DOI:10.3390/polym12112515.
- [9] LIN H, CHEN Y, GAO X R, et al. Transparent, heat-resistant, ductile, and self-reinforced polylactide through simultaneous formation of nanocrystals and an oriented amorphous phase[J]. Macromolecules, 2023, 56(6):2 454–2 464.
- [10] HUANG Y F, PAN P J, SHAN G R, et al. Polylactide-b-poly(ethylene-co-butylene) -b-polylactide thermoplastic elastomers: Role of polylactide crystallization and stereo complexation on microphase separation, mechanical and shape memory properties [J]. RSC Adv, 2014, 4(89):47 965–47 976.
- [11] MULCHANDANI N, GUPTA A, MASUTANI K, et al. Effect of block length and stereo complexation on the thermally processable poly(ϵ -caprolactone) and poly(lactic acid) block copolymers for biomedical applications[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2019, 1(12):3 354–3 365.
- [12] BÁEZ J E, MARTÍNEZ-RICHA A. Synthesis and characterization of poly(ϵ -caprolactone) and copolyesters by catalysis with molybdenum compounds: Polymers with acid-functional asymmetric telechelic architecture[J]. Polymer, 2005, 46(26): 12 118 – 12 129.
- [13] LIU F, ZHAO Z X, YANG J, et al. Enzyme-catalyzed degradation of poly(lactide)/poly(ϵ -caprolactone) diblock, triblock and four-armed copolymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(2):227–233.
- [14] YIN G Z, ZHAO D L, WANG X, et al. Bio-compatible poly(ester-urethane)s based on PEG-PCL-PLLA copolymer with tunable crystallization and bio-degradation properties[J]. RSC Advances, 2015, 5(96):79 070–79 080.
- [15] NAVARRO-BAENA I, MARCOS-FERNÁNDEZ A, FERNÁNDEZ-TORRES A, et al. Synthesis of PLLA-b-PCL-b-PLLA linear tri-block copolymers and their corresponding poly(ester-urethane)s: Effect of the molecular weight on their crystallization and mechanical properties[J]. RSC Advances, 2014, 4(17): 8 510–8 524.
- [16] BAO J N, CHANG R X, SHAN G R, et al. Promoted stereo complex crystallization in supramolecular stereoblock copolymers of enantiomeric poly(lactic acid)s[J]. Crystal Growth & Design, 2016, 16(3):1 502–1 511.
- [17] WOO H J, MAJID S R, AROF A K. Effect of ethylene carbonate on proton conducting polymer electrolyte based on poly(ϵ -caprolactone)(PCL)[J]. Solid State Ionics, 2013, 252:102–108.
- [18] XIE Q, GUO G, LU W W, et al. Polymorphic homocrystallization and phase behavior of high-molecular-weight Poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid) racemic mixture with intentionally enhanced stereo complexation ability via miscible blending[J]. Polymer, 2020, 201. DOI:10.1016/j.polymer.2020.122597.
- [19] SONG Y, WANG D J, JIANG N, et al. Role of PEG segment in stereo complex crystallization for PLLA/PDLA-b-PEG-b-PDLA blends[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(7): 1 492–1 500.
- [20] NAVARRO-BAENA I, KENNY J M, PEPONI L. Crystallization and thermal characterization of biodegradable tri-block copolymers and poly(ester-urethane)s based on PCL and PLLA[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 108:140–150.
- [21] ARRIETA M P, PEPONI L. Polyurethane based on PLA and PCL incorporated with catechin: Structural, thermal and mechanical characterization[J]. European Polymer Journal, 2017, 89:174–184.
- [22] JI F, LI J B, WENG Y X, et al. Synthesis of PLA-based thermoplastic elastomer and study on preparation and properties of PLA-based shape memory polymers[J]. Materials Research Express, 2020, 7(1). DOI:10.1088/2053-1591/ab61a8.
- [23] NG E P, MINTOVA S. Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 114(1/2/3):1–26.
- [24] DRELICH J, CHIBOWSKI E, MENG D D, et al. Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials[J]. Soft Matter, 2011, 7 (21):9 804–9 828.
- [25] NAGAHAMA K, NISHIMURA Y, OHYA Y, et al. Impacts of stereoregularity and stereo complex formation on physicochemical, protein adsorption and cell adhesion behaviors of star-shaped 8-arms poly(ethylene glycol)-poly(lactide) block copolymer films [J]. Polymer, 2007, 48(9):2 649–2 658.
- [26] BUTRUK B, TRZASKOWSKI M, CIACH T. Fabrication of biocompatible hydrogel coatings for implantable medical devices using Fenton-type reaction[J]. Materials Science and Engineering: C, 2012, 32(6):1 601–1 609.