

# 室温快速固化医用聚氨酯避孕栓的制备与性能研究

方志薇<sup>1,2</sup> 李效东<sup>2</sup>

(1. 长沙大学应用化学与环境科学系, 长沙 410003; 2. 国防科学技术大学航天与材料工程学院 CFC 重点实验室, 长沙 410073)

**摘要** 以三乙醇胺、乙二胺为扩链剂, 采用预聚体法制得室温快速固化医用聚氨酯避孕栓, 研究了含有扩链剂混合物的反应性能及前期流动性, 测试了力学性能及环境适应性。结果表明, 用该扩链剂制备的聚氨酯在室温条件下的固化时间为 25 min; 可在反应开始后 15 min 内将混合物用注射器推动并可在人体内固化成型; 生成的聚氨酯弹性体避孕栓的柔软性、环境适应性均较好。

**关键词** 聚氨酯 扩链剂 避孕栓 流动性

聚氨酯(PUR)弹性体具有较好的稳定性、生物相容性及抗凝血性, 对人体组织不会引起炎症, 耐生物老化<sup>[1]</sup>, 加之还具有优良的强度与弹性, 所以 PUR 弹性体已被广泛应用于医学中。在医学上, PUR 弹性体常被用作人造假肢、人造牙齿、人造血管、人造肾、抗血栓材料等<sup>[2]</sup>。笔者研究的 PUR 是一种避孕材料, 通过注射器将预聚体与扩链剂的混合物注入人体内, 两者在人体内发生固化反应生成 PUR, 形成避孕栓, 可达到避孕的目的<sup>[3]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

预聚体(PUR-A): 由甲苯二异氰酸酯与聚四亚甲基醚二醇形成的端基为异氰酸根的嵌段聚醚共聚物, 为微黄色的粘稠性液体, 已制成体积为 1.0 mL 的安瓿针剂, 由山西省计划生育调节中心提供, 用于临床多年;

扩链组分(PUR-B): 主要成分为三乙醇胺、乙二胺、丙酮, 三者体积比为 1:1:6, 自行研制。

### 1.2 PUR 弹性体的制备

将 0.3 mL PUR-B 加入盛有 1.0 mL PUR-A 的安瓿瓶内, 充分搅拌后注入塑料细管内, 或将混合物直接浇注在玻璃片上, 经过一段时间的固化后可得到细条状或块状的 PUR 弹性体。

### 1.3 反应性能测试

#### (1) 丙酮用量与固化时间的关系

分别用 0.25、0.5、0.6、0.7、0.8、1.0、2.0 mL 丙酮稀释 0.3 mL 原配方 PUR-B, 再将其分别加入盛有 1.0 mL PUR-A 的安瓿瓶内, 搅拌 1.5 min, 将混合物浇注在玻璃片上, 记录固化时间。

#### (2) 温度与固化时间的关系

分别在温度为 8、10、14、16、18、22、26、30、34℃ 时, 取 0.3 mL PUR-B 与 1.0 mL PUR-A 反应, 记录

固化时间。

### 1.4 混合物前期流动性测试

#### (1) 丙酮稀释 PUR-B 后混合物的前期流动性

取 0.3 mL 原配方 PUR-B, 用 0.5 mL 丙酮稀释, 与 1.0 mL PUR-A 反应, 将混合物吸入注射器中, 记录用专用器械可推动注射器的时间, 将其与未用丙酮稀释 PUR-B 的混合物相比较。

#### (2) 搅拌时间与前期流动性的关系

将 0.3 mL PUR-B 加入盛有 1.0 mL PUR-A 的安瓿瓶中, 分别均匀搅拌 1.5、3、4 min, 将混合物吸入注射器中, 记录专用器械可推动注射器的时间。

### 1.5 硬度测试

将 0.3 mL PUR-B 加入盛有 1.0 mL PUR-A 的安瓿瓶内, 搅拌 1.5 min, 将混合物浇注在玻璃片上, 固化后可得块状产品, 取厚度不小于 6 mm 的块状样品, 直接在橡胶硬度仪(LX-A 橡胶硬度仪, 上海六菱仪器厂产)上测量。

### 1.6 环境适应性测试

#### (1) 产品在不同介质中浸泡后的性能变化

将 0.3 mL PUR-B 加入盛有 1.0 mL PUR-A 的安瓿瓶内, 搅拌 1.5 min, 用一次性注射器吸出, 立即用专用器械将混合物从一次性注射器中推入细长塑料管中, 固化 24 h 取出, 截取长约 6 cm 无气泡的细长条样品, 将其分别在 5% 氯化钠、无水乙醇、蒸馏水、仿人类输卵管体液中浸泡 65 d, 测量浸泡前后直径、长度、拉伸断裂强度的变化情况。

#### (2) 产品在不同介质中浸泡前后的拉伸曲线

将约 6 cm 长、无气泡的细长条样品分别在 10% 乙酸、10% 氨水、仿人类输卵管体液中浸泡 40d, 用自制的装置测量浸泡前后的负载和伸长(按

15 次/min 的速度加载,每次加载量为 10 g 或 20 g,加载后立即记录产品的伸长),绘制拉伸曲线。

2 结果与讨论

临床若使用该 PUR 避孕栓时,先将 PUR-A 和 PUR-B 混合,用注射器注入人体,所以要求混合物能在人体内(温度为 36 ~38℃)、在规定时间内(20 ~30 min)内固化成型,并且具有一定的前期流动性,以有利于临床操作。

2.1 反应性能

(1) 温度与固化时间的关系

图 1 是 PUR-A 和 PUR-B 混合物温度与固化时间的关系曲线。从图 1 可以看出,当温度低于 15℃,固化时间大于 60 ~70 min;当温度变化范围为 15 ~37℃时,固化时间基本不变,为 25 min。临床手术一般都在室温下,而固化反应发生在人体内,人体温度始终保持在 36 ~37℃,所以固化时间可以保持在 25 min 不变。

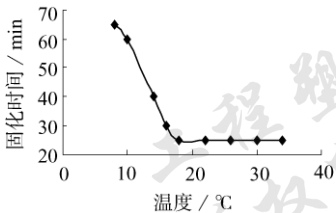


图 1 混合物温度与固化时间关系曲线

(2) 丙酮用量与固化时间的关系

将原配方 PUR-B 用一定量的丙酮稀释,记录 PUR-B 与 PUR-A 的固化时间,得到图 2 曲线。

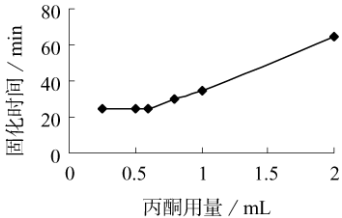


图 2 混合物丙酮用量与固化时间关系曲线

从图 2 可以看出,随着丙酮用量的增加,固化时间增加,这是因为在 PUR-B 中加入丙酮后,作扩链剂的三乙醇胺、乙二胺成分稀释了,所以固化时间延长。从图 2 还可以看出,当丙酮用量少于 0.5 mL 时,固化时间保持在 25 min,所以用适量的丙酮稀释扩链成分,固化时间不会改变。

2.2 混合物的前期流动性

表 1 为用丙酮稀释 PUR-B 对混合物前期流动性及固化情况的影响。从表 1 可以看出:①用 0.5 mL 丙酮稀释 PUR-B 时混合物的前期流动性比未用

表 1 用丙酮稀释 PUR-B 前后混合物的反应情况

| 项 目          | 未用丙酮稀释 PUR-B | 用 0.5 mL 丙酮稀释 PUR-B |
|--------------|--------------|---------------------|
| 开始拔丝时间/min   | 2            | 3                   |
| 注射器可推动时间/min | ≤ 5          | ≤ 15                |
| 固化时间/min     | 25           | 25                  |
| 产品硬度(邵氏)     | 71           | 69                  |

丙酮稀释 PUR-B 时要好;②两者的固化时间基本一致;③用丙酮稀释 PUR-B 时产品的硬度比未用丙酮稀释 PUR-B 时要稍低些。这是因为丙酮在此主要起溶剂的作用,丙酮用量增加,混合物的前期流动性也就增加了。而加入的丙酮量不多,对 PUR-B 的浓度影响不大,所以两者的固化时间基本一致。因此在原配方的基础上再加入 0.5 mL 丙酮可以增加混合物前期流动性,但对固化速度没有影响。

表 2 为搅拌时间对混合物前期流动性的影响。

表 2 搅拌时间与混合物前期流动性的关系

| 搅拌时间/min     | 1.5 | 3  | 4  |
|--------------|-----|----|----|
| 注射器可推动时间/min | 15  | 11 | 10 |

从表 2 可知,搅拌时间长,注射器可推动时间缩短。因为搅拌时间长,混合物接触机会多,反应速度快,溶液变粘稠的时间缩短,但搅拌时间增加对后期交联反应速度影响不大,搅拌时间取 1.5 ~2 min 便可。

2.3 产品的性能

(1) 硬度

用橡胶硬度测定仪测得该产品的邵氏硬度只有 69,这是因为产品的分子中柔性链段酯基较多<sup>[4]</sup>,使得硬度不高,用这种硬度不高的弹性体置入人体内将不会产生异物感。

(2) 环境适应性

避孕栓这种产品是用于人体内的,它将放置在人体的输精管或输卵管内,需承受体液的浸泡达数十年之久,所以有必要研究产品在各种溶液中的稳定性。

表 3 是产品分别在 5% 氯化钠、无水乙醇、蒸馏水、仿人类输卵管体液中浸泡 65 d 后,各项性能(直径、长度、拉伸断裂强度)的变化情况。从表 3 可以看出,在各种介质中产品浸泡后长度、直径不变,但拉伸断裂强度略有下降。这主要是由于水的作用,水对 PUR 的作用有两种<sup>[5]</sup>:一种是增塑作用, PUR 在水中浸泡,其极性基团与水形成氢键,使聚合物本身分子间的氢键削弱,导致性能降低;另一种是水解作用, PUR 水解时,分子中的醚键或酯键发生断裂,

| 表 3 产品在不同介质中浸泡后的性能变化 |       |     |       |     |            |     |
|----------------------|-------|-----|-------|-----|------------|-----|
| 浸渍介质                 | 直径/mm |     | 长度/cm |     | 拉伸断裂强度/MPa |     |
|                      | 浸前    | 浸后  | 浸前    | 浸后  | 浸前         | 浸后  |
| 5% NaCl              | 1.0   | 1.0 | 6.4   | 6.4 | 2.5        | 2.3 |
| 无水乙醇                 | 1.0   | 1.0 | 7.8   | 7.8 | 2.4        | 2.3 |
| 蒸馏水                  | 1.0   | 1.0 | 6.8   | 6.8 | 2.4        | 2.1 |
| 仿人类输卵管体液             | 1.0   | 1.0 | 7.8   | 7.8 | 2.5        | 2.3 |

使得 PUR 的物理性能降低。

图 3 ~图 5 为产品分别在 10% 乙酸、10% 氨水、仿人类输卵管体液中浸泡前和 40 d 后的拉伸曲线。从图 3 ~图 5 可以看出, 浸泡前后曲线变化不大, 这说明在短期内产品的环境适应性较好。

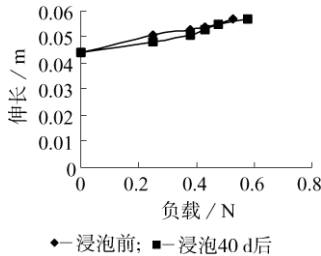


图 3 产品在乙酸中浸泡前后的拉伸曲线

3 结论

采用三乙醇胺、乙二胺作扩链剂制备 PUR 弹性体, 在室温下 30 min 内可以完成扩链、固化反应。PUR 预聚物与扩链组分的混合物具有较好的前期流动性, 可以用注射器将其注入人体内, 并在人体内固化形成避孕栓。生成的 PUR 避孕栓柔软性较好,

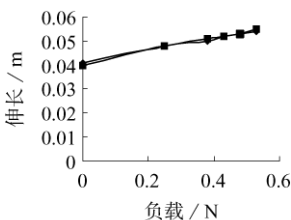


图 4 产品在氨水中浸泡前后的拉伸曲线

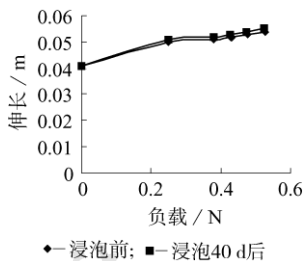


图 5 产品在仿人类输卵管体液中浸泡前后的拉伸曲线

环境适应性也较好。该产品已通过毒理试验和动物试验。

参考文献

1 山下岩南. 医用聚氨酯. 国外医学生物医学工程分册, 1987, 10 (6): 129  
2 叶敏. 医用聚氨酯. 化工新型材料, 1992(8): 4  
3 赵生才. 可复性输精管经皮穿刺注射栓堵法. 太原: 山西科学技术出版社, 1991.  
4 傅明源, 孙酣经. 聚氨酯弹性体及其应用. 北京: 化学工业出版社, 1994.  
5 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯胶粘剂. 北京: 化学工业出版社, 1998.

PREPARATION OF BIOMEDICAL POLYURETHANE CONTRACEPTIVE SUPPOSITORY OF QUICK-SOLIDIFICATION AT ROOM TEMPERATURE AND ITS PROPERTY STUDY

Fang Zhiwei<sup>1,2</sup>, Li Xiaodong<sup>2</sup>  
(1. Department of Applied Chemistry and Environment Science, Changsha University, Changsha 410003, China;  
2. CFC Key Laboratory, College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**ABSTRACT** With tri-ethanolamine and ethylenediamine as chain extender, the biomedical polyurethane contraceptive suppository of quick-solidification at room temperature was prepared by prepolymerization method. The reaction property and prefluidity of the blends were studied, and the mechanical property and environmental adaptability of the solidified products were tested. The results showed that the polyurethane prepared by using this chain extender could be solidified in 25 minutes at room temperature. After the reaction started, the mixture of polyurethane and chain extender could be injected into body in 15 minutes, and it could solidify at body temperature. The flexibility and environmental adaptability of generated polyurethane contraceptive suppository were both good.

**KEYWORDS** polyurethane, chain extender, contraceptive suppository, fluidity

欧洲经济复苏带动 HDPE 需求增长

据 Nexant ChemSystem( NCS) 咨询公司称, 由于西欧经济开始复苏, 2004 年西欧的高密度聚乙烯( HDPE) 市场将以 4.3% 的速度快速增长, 同时中欧和东欧的 HDPE 需求增长速度有望超过 5%。

2003 年西欧 HDPE 业务仅增长了 1.6%, 总量为

500 万 t。这主要受到欧洲经济体经济衰退的影响。在中欧和东欧, HDPE 消费量增长率为 3.6%, 市场消费总量达到 160 万 t。不过 NCS 预测, 未来 5 年西欧 HDPE 市场需求将以年均 5.2% 的速度快速增长, 其中管材需求将是 HDPE 需求增长的动力。2003 年 HDPE 管材需求增长超过 4%, 而未来 5 年 HDPE 管材需求更将以年均 8.5% 的速度高速增长。

( 庞晓华)