

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.08.010

铌改性医用温敏性聚乳酸基聚氨酯弹性体

曹亚奇¹, 胡素佩², 孙丽文³, 汪心彦³, 余海斌³

(1. 浙江万里学院生物与环境学院, 浙江宁波 315100; 2. 宁波市第二医院, 浙江宁波 315099;

3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315201)

摘要: 聚乳酸基聚氨酯弹性体(PLA-TPU)具有良好的力学性能、耐磨性、生物相容性和生物可降解性,近年来已成为体内植入材料的研究热点。温敏性 PLA-TPU 还可应用于特殊的体内植入材料,进一步促进 PLA-TPU 在体内植入材料领域的发展。然而,PLA-TPU 在不添加显影剂的情况下不具备显影性能,无法保证其在体内的安全性。为了促进 PLA-TPU 在生物材料领域的更好发展,对 PLA-TPU 进行了显影改性研究。铌(Nb)是一种生物相容性良好的组织工程材料,并且具有良好的显影性。基于此,使用 Nb 作为显影剂对温敏性 PLA-TPU 进行了改性,以传统显影剂硫酸钡(BaSO_4)和新一代显影剂氯氧化铋(BiOCl)作为对照组,通过熔融共混制备了一系列 PLA-TPU 显影复合材料,研究了不同显影剂对 PLA-TPU 的显影性和温敏性的影响。结果表明,Nb 综合了 BaSO_4 和 BiOCl 的优点,对 PLA-TPU 具有可忽略不计的温敏性影响和较好的显影改性效果,是一种医用温敏性材料良好的显影改性剂。同时,用质量分数 40% Nb 制备的 PLA-TPU/40Nb 显影复合材料在显影性、温敏性和体内柔软性方面表现俱佳。PLA-TPU/40Nb 的显影性是 PLA-TPU 的 1.65 倍,具有良好的显影性;玻璃化转变温度为 30.54 °C,具有体内温敏性;从室温到体温的模量下降率为 74%,符合良好温敏性的要求;在体温下的储能模量为 117 MPa,柔软性较好。因此,PLA-TPU/40Nb 具有作为人体植入类温敏性医用导管材料的巨大潜力。

关键词: 铌;聚氨酯;聚乳酸;X 射线成像;温敏性;复合材料;生物材料

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)08-0064-08

Niobium modified medical temperature-sensitive polylactic acid based polyurethane elastomer

CAO Yaqi¹, HU Supai², SUN Liwen³, WANG Xinyan³, YU Haibin³

(1. Zhejiang Wanli University, Ningbo 315100, China; 2. The Second Hospital of Ningbo, Ningbo 315099, China;

3. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract : Polylactic acid based polyurethane (PLA-TPU) has become a research hotspot for in vivo implant materials due to its good mechanical properties, abrasion resistance, biocompatibility and biodegradability. The temperature sensitive PLA-TPU can also be applied to special vivo implant materials, which will further promote the development of PLA-TPU in the field of in vivo implant materials. However, PLA-TPU does not have developability to ensure the safety in vivo without the addition of developer. In order to promote the better development performance of PLA-TPU in the field of biomaterials, the development modification of PLA-TPU was investigated. Niobium (Nb) is a biocompatible material for tissue engineering and has good development properties. Based on this, Nb as the developer was used to modify temperature sensitive PLA-TPU compared to the traditional developer barium sulfate (BaSO_4) and the new generation developer bismuth chloride oxide (BiOCl). The effects of different developers on the development performance and temperature sensitivity of PLA-TPU were studied. The results show that Nb combines the advantages of BaSO_4 and BiOCl , and has slight effect on the temperature sensitivity and better development modification effect on PLA-TPU, which is a good development modifier for medical thermosensitive materials. At the same time, PLA-TPU developed composites prepared with 40% Nb exhibit excellent development properties, temperature sensitivity and softness in vivo. PLA-TPU/40Nb has good development property, which is 1.65 times that of PLA-TPU. Its glass transition temperature was 30.54 °C, indicating its

基金项目: 宁波市科学技术局科技创新 2025 重大专项 (2020Z087)

通信作者: 余海斌, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为高分子材料聚氨酯与海洋防腐涂料石墨烯

收稿日期: 2024-05-09

引用格式: 曹亚奇, 胡素佩, 孙丽文, 等. 铌改性医用温敏性聚乳酸基聚氨酯弹性体[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(8): 64-71.

CAO Yaqi, HU Supai, SUN Liwen, et al. Niobium modified medical temperature-sensitive polylactic acid based polyurethane elastomer[J].

Engineering Plastics Application, 2024, 52(8): 64-71.

temperature sensitivity in vivo. The modulus of from room temperature to the temperature of the falling rate was 74%, in line with the requirements of good temperature sensitive. Its storage modulus at body temperature is 117 MPa, and its flexibility is good. Therefore, PLA-TPU/40Nb has great potential as a temperature-sensitive medical catheter material for human implantation.

Keywords : niobium ; polyurethane ; polylactic acid; X-ray imaging ; temperature sensitivity ; composite ; biological material

聚乳酸基聚氨酯弹性体(PLA-TPU)是一种生物基聚氨酯,其具有良好的力学性能、耐磨性、生物可降解性和生物相容性,近年来已成为植入类生物材料的研究热点^[1-5]。PLA-TPU还能通过分子结构设计成为温敏性材料,用于特殊的智能型植入材料,进一步促进了其在植入类生物材料领域的发展^[5-9]。然而,PLA-TPU在不添加显影剂的情况下不具备显影性能,无法保证其在体内的安全性。许多研究已通过化学或物理改性的方法,用X射线显影剂对聚氨酯进行了显影改性,使聚氨酯具备良好的显影性能^[10-13]。但是,对于PLA-TPU的X射线显影改性研究相对较少。

X射线显影剂在临床应用上已有较长的历史。最早使用的X射线显影剂是铅类物质,但其对人体具有侵害作用,已不再用于人体^[14]。现在最常用的显影剂是BaSO₄,它是一种无毒钡盐,对人体无侵害,但其显影性较差^[15]。新一代显影剂BiOCl被证明具有良好的生物相容性和显影性,已被用于生物医学成像和癌症光热治疗,但其具有被人体细胞吸收的风险^[14]。并且,有研究发现纳米级的BiOCl可能会破坏细胞中的线粒体引起氧化应激反应,从而导致细胞毒性^[16]。Nb具有良好的化学稳定性、抗酸碱性和热电传导性等,常用于超导材料 and 高温合金材料^[17]。Nb还具有良好的生物相容性且不被人体组织吸收,是一种生物安全性良好的医用材料,已被用于组织工程支架和口腔正畸材料等^[18-20]。Nb也是一种显影性良好的材料,但很少看到Nb在聚合物中的显影性研究^[15, 21]。

基于此,用Nb对笔者制备的温敏性PLA-TPU弹性体进行显影改性研究,以BaSO₄和BiOCl作为对照组,制备了一系列PLA-TPU显影复合材料,研究了不同的显影剂对PLA-TPU的结构和性能的影响,以期制备具有植入型器械应用潜力的PLA-TPU显影性复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

超细BaSO₄(2 μm, 医用级, B875380-500 g), 二异氰酸酯(化学纯):上海麦克林生化科技有限公司;

BiOCl: M55151, 上海迈瑞尔生化科技有限公司;

Nb: 80515FB, 纯度 99.8%, 上海泰坦科技股份有限公司;

聚乳酸二元醇、聚己内酯二元醇:化学纯, 深圳光华伟业股份有限公司;

聚四氢呋喃二元醇、扩链剂:化学纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

真空干燥箱:DZF-6020, 上海一恒科学仪器有限公司;

转矩流变仪:RM-200A, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;

平板硫化机:XLB-D, 湖州顺力橡胶机械有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Cary 660+620, 美国安捷伦科技有限公司;

微机控制电子万能试验机:WDW-05, 济南龙鑫试验仪器有限公司;

X光机:Type 9890-010-06522, 荷兰皇家飞利浦公司;

热重(TG)分析仪:Q500, 美国TA仪器公司;

动态机械热分析(DMA)仪:Q800, 美国TA仪器公司;

冷场高分辨扫描电子显微镜(SEM):S4800, 日本Hitachi仪器公司;

X射线能谱(EDS)仪:ELECT SUPER(C5), 美国AMETEK仪器公司。

1.3 试样制备

1.3.1 PLA-TPU的制备

将聚乳酸二元醇、聚己内酯二元醇、聚四氢呋喃二元醇和扩链剂放在真空烘箱内 90 °C下脱水 1 h。将 3 种多元醇与扩链剂混合搅拌 1 min, 再加入二异氰酸酯搅拌 1 min, 最后加入催化剂搅拌 30 s, 随后倒入聚四氟乙烯板中。在氮气氛围下, 80 °C反应 6 h, 得到了PLA-TPU弹性体。

1.3.2 PLA-TPU显影复合材料的制备

将预先合成的PLA-TPU弹性体放在真空烘箱

内 100 °C 下脱水 2 h, 密封备用。按表 1 中的配方, 将干燥后的 PLA-TPU 与显影剂 (BaSO_4 , Nb 和 BiOCl) 在转矩流变仪中共混, 加工温度为 150 °C, 螺杆转速为 60 r/min, 获得了三组不同显影剂的复合材料。最后, 在 170 °C 的平板硫化仪中热压成型, 得到了 1 mm 厚度样品, 用于后续测试。制备流程如图 1 所示。

表 1 PLA-TPU 显影复合材料的配方

Tab. 1 Formulation of PLA-TPU developing composite materials

Samples	PLA-TPU	BiOCl	Nb	BaSO_4
PLA-TPU	100	—	—	—
PLA-TPU /10Bi	90	10	—	—
PLA-TPU /20Bi	80	20	—	—
PLA-TPU /30Bi	70	30	—	—
PLA-TPU /40Bi	60	40	—	—
PLA-TPU /10Nb	90	—	10	—
PLA-TPU /20Nb	80	—	20	—
PLA-TPU /30Nb	70	—	30	—
PLA-TPU /40Nb	60	—	40	—
PLA-TPU /10Ba	90	—	—	10
PLA-TPU /20Ba	80	—	—	20
PLA-TPU /30Ba	70	—	—	30
PLA-TPU /40Ba	60	—	—	40

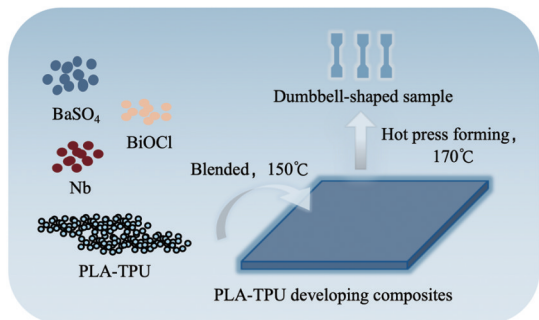


图 1 PLA-TPU 显影复合材料的制备流程

Fig. 1 Preparation process of PLA-TPU developing composites

1.4 测试与表征

力学性能测试: 参照 GB/T 528-2009, 将试样切成 II 型哑铃状样条, 采用万能试验机进行拉伸性能测试, 标点距离为 25 mm, 拉伸速率为 50 mm/min, 每组测试 3 个样品, 以获得平均值和标准差;

X 射线吸收试验: 采用 X 光机进行拍摄, 为了保证结果的可靠性, 每组显影复合材料测试时使用同个对照样品 (PLA-TPU), 电压 40 kV, 电流 2 mAs, 曝光时间 10 ms, X 片的灰度值读取软件是 DICOM Viewer, 标记点的范围为 W: 10 mm, H: 9.9 mm, Area: 0.78 cm²;

FTIR 测试: 在室温下, 空气氛围中, 以吸收模式

进行衰减全反射扫描, 为了提高样品信号收集的准确性, 在 4 000~400 cm⁻¹ 的波数范围内对样品进行 32 次扫描, 扫描分辨率为 4 cm⁻¹;

热稳定性测试: 用 TG 分析仪在流速为 50 mL/min 的氮气气氛下, 对 PLA-TPU 的显影复合材料的结构及其热性能进行评估, 每个样品称取 4~5 mg 放置在陶瓷坩埚中, 升温速率为 10 °C/min, 温度程序为 25~810 °C, 获得 TG 曲线;

DMA 测试: 采用 DMA 仪在拉伸模式下对试样进行动态力学性能测试, 样品尺寸为 20 mm×4 mm×1 mm, 频率为 1 Hz, 升温速率为 5 °C/min, 温度扫描范围为 -70~180 °C;

SEM 测试: 用冷场高分辨 SEM 对力学性能测试后样品进行断截面扫描, 镀铂时间为 200 s, 并且用 EDS 仪对复合材料中的特征元素 (Ba, Bi, Nb) 进行 EDS 分析。

2 结果与讨论

2.1 显影复合材料的力学性能

图 2 为 3 组 PLA-TPU 显影复合材料的力学性能。由图 2a 显示, 在 PLA-TPU 显影复合材料中, BaSO_4 改性的 PLA-TPU 显影复合材料的拉伸强度最好, 这可能是因为小粒径的 BaSO_4 在基体中更易分散、相容性更好的缘故。其中, 当 BaSO_4 的质量分数为 10% 时, PLA-TPU 显影复合材料的拉伸强度最强, 这是因为适量的微米级 BaSO_4 可促进材料的力学性能。随着基体中的 BaSO_4 粒子增多, 分子链间的相互作用减弱, 从而出现力学性能下降的趋势。 BiOCl 和 Nb 的拉伸强度持续下降, 可能是较大的粒径导致了分散效果不好的缘故。图 2b 显示, 三组显影复合材料的断裂伸长率随着显影剂质量分数的增加而呈现先升后降的趋势。这是因为较低质量分数的显影粒子可减慢分子链的滑移, 而较高质量分数的显影粒子可加速分子链的滑移。当显影剂质量分数超过 10%, 低弹性模量和延展性好的 Nb 在断裂伸长率中显现出较好的优势, 其断裂伸长率下降速度最慢。所以, 在 40% 时, 含 Nb 的显影复合材料的断裂伸长率变为最高。图 2c 显示, 随着 BaSO_4 和 BiOCl 质量分数的增加, 复合材料的拉伸弹性模量呈现先升后降的趋势。然而, Nb 的显影复合材料的拉伸弹性模量是持续下降的, 这与 Pereira 等^[19]的研究一致, 因为 Nb 是一种低弹性模量材料^[18-19]。

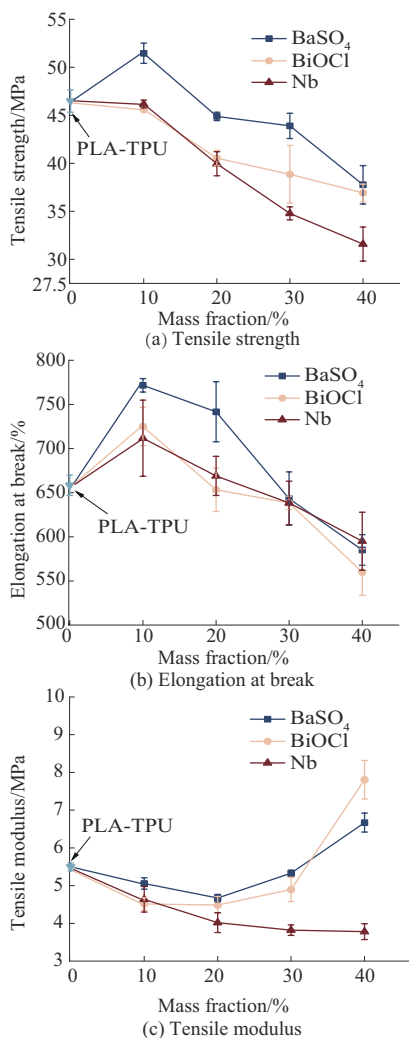
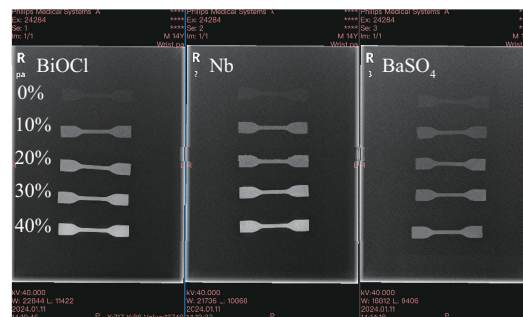


图2 不同显影剂的PLA-TPU显影复合材料的力学性能

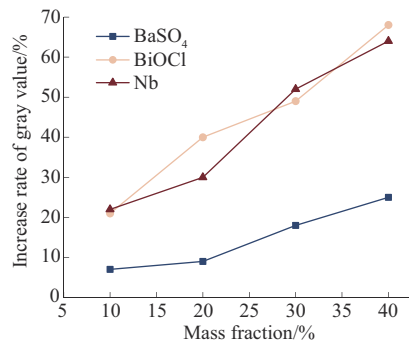
Fig. 2 Mechanical properties of PLA-TPU developing composites with different developer

2.2 显影复合材料的X射线吸收能力

图3为3组PLA-TPU显影复合材料的X光片和灰度值。图3a中,每组样品展示在同一列,组中第一个均为对照样品PLA-TPU。PLA-TPU在X光片中灰度极低,几乎与背景融为一体。PLA-TPU显影复合材料的灰度随显影剂质量分数升高而增大,这说明BaSO₄,BiOCl和Nb能提高PLA-TPU显影复合材料的X射线吸收能力。每种显影剂质量分数为40%时,PLA-TPU显影复合材料的X射线吸收能力最强。图3b显示,BiOCl和Nb的灰度值提升率较高,而BaSO₄的灰度值提升率较低。并且,采用20%的BiOCl或Nb明显高于40%的BaSO₄的灰度值提升率,说明BiOCl,Nb远高于BaSO₄的显影改性效果。



(a) X-ray absorption film of the samples



(b) Increase rate of gray value of PLA-TPU composite with different developer

图3 添加不同显影剂的PLA-TPU显影复合材料的X射线吸收测试

Fig. 3 X-ray absorption tests of PLA-TPU developing composites with different developer

2.3 显影复合材料的红外光谱

对每组显影效果最好的样品进行了FTIR谱图分析,对比了它们的结构变化,结果见图4。从图4可以看出,显影复合材料具有TPU的部分或全部的红外特征峰。PLA-TPU/40Nb, PLA-TPU/40Bi和PLA-TPU/40Ba在3 326 cm⁻¹附近出现了一NH伸缩振动峰;在2 941, 2 862 cm⁻¹附近出现了不对称和对称的—CH伸缩振动峰;在1 728, 1 702 cm⁻¹附近出现了C=O的伸缩振动峰;在1 527 cm⁻¹附近出现了一NH弯曲振动峰,以上特征峰均为PLA-TPU的特征峰。此外,PLA-TPU/40Bi和PLA-TPU/40Nb还在

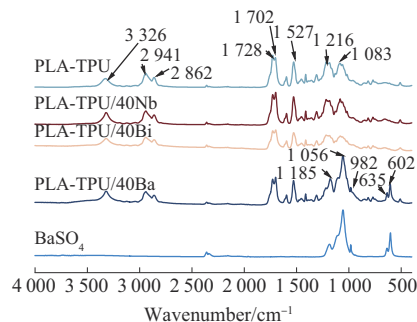


图4 PLA-TPU, PLA-TPU/40Ba, PLA-TPU/40Bi, PLA-TPU/40Nb的FTIR谱图

Fig. 4 FTIR spectrogram of PLA-TPU, PLA-TPU/40Ba, PLA-TPU/40Bi, PLA-TPU/40Nb

1 216, 1 083 cm^{-1} 附近有明显的C—O的吸收峰。然而, PLA-TPU/40Ba在此处范围内显示了 BaSO_4 的特征峰(1 185, 1 056, 982, 635, 602 cm^{-1})。PLA-TPU/40Bi和PLA-TPU/40Nb的FTIR图谱没有显示共混粒子的红外特征峰, 它们的共混粒子的特征峰可能与其他吸收峰重叠。

2.4 显影复合材料的TG分析

对每组显影效果最好的样品进行了TG和DTG分析, 对比了它们的热稳定性, 见图5所示。图5a显示, PLA-TPU, PLA-TPU/40Ba, PLA-TPU/40Bi和PLA-TPU/40Nb的初始分解温度高于250 $^{\circ}\text{C}$, 这表明它们具有良好的耐热性。相比于PLA-TPU, PLA-TPU/40Ba, PLA-TPU/40Bi和PLA-TPU/40Nb的分解进程更慢, 这说明BiOCl, Nb和 BaSO_4 能提升PLA-TPU的热稳定性。其中, BaSO_4 的促热稳定性最好。PLA-TPU在810 $^{\circ}\text{C}$ 时几乎分解完全, 但PLA-TPU/40Ba、PLA-TPU/40Bi和PLA-TPU/40Nb在810 $^{\circ}\text{C}$ 仍有较多残余质量, 这是因为显影剂的熔融温度高的缘故。另外, PLA-TPU/40Ba在800 $^{\circ}\text{C}$ 左右有一个失重峰, 这种现象产生的主要原因是 BaSO_4 在800 $^{\circ}\text{C}$ 以上会发生碳热还原反应生成硫化钡。图5b显示, PLA-TPU/40Bi和PLA-TPU/40Nb

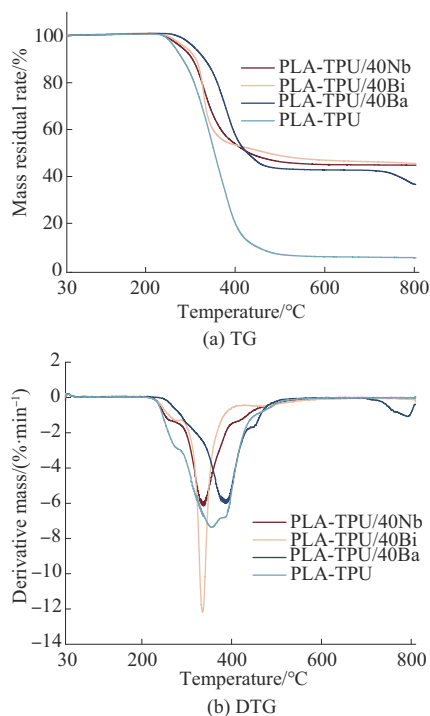


图5 PLA-TPU, PLA-TPU/40Ba, PLA-TPU/40Bi和PLA-TPU/40Nb的TG和DTG曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of PLA-TPU, PLA-TPU/40Ba, PLA-TPU/40Bi and PLA-TPU/40Nb

的分解集中在较低的温度, 而PLA-TPU/40Ba的分解集中在较高的温度, 这也是因为 BaSO_4 的促热稳定性较高。PLA-TPU具有4个失重峰, 是由于不同多元醇组分和硬段导致的。PLA-TPU/40Ba, PLA-TPU/40Bi和PLA-TPU/40Nb出现了不同的3个失重峰, 这可能是显影剂的添加促进或抑制了某种多元醇的降解。

2.5 显影复合材料的DMA分析

PLA-TPU材料属于玻璃化转变型温敏性材料, 其开关温度是玻璃化转变温度(T_g)。 T_g 是聚合物从玻璃态转变到橡胶态时的温度。当温度低于 T_g 时, 材料为玻璃态, 分子链被冻结, 表现出较硬的材质。当温度高于 T_g 时, 材料为橡胶态, 分子链可以流动, 表现出较软的材质。因此, 对每组显影效果最好的样品进行了DMA分析, 对比了 T_g 和储能模量(G'), 讨论了材料的热性能、温敏性和柔软性, 结果见图6。图6表明, PLA-TPU, PLA-TPU/40Ba, PLA-TPU/40Bi和PLA-TPU/40Nb的 T_g 在人体体温附近, 这说明它们能在植入人体后发生玻璃态到橡胶态的转变。PLA-TPU的 T_g 为34.16 $^{\circ}\text{C}$, PLA-TPU/40Ba, PLA-TPU/40Bi和PLA-TPU/40Nb的 T_g 分别为33.13, 30.87, 30.54 $^{\circ}\text{C}$, 这说明 BaSO_4 , BiOCl和Nb对PLA-TPU的 T_g 影响不大。

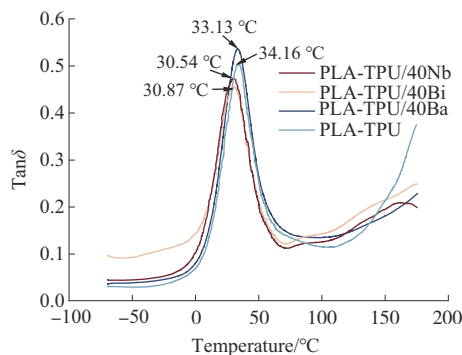


图6 PLA-TPU、PLA-TPU/40Ba、PLA-TPU/40Bi和PLA-TPU/40Nb在不同温度下的tanδ值

Fig. 6 $\text{Tan}\delta$ of PLA-TPU, PLA-TPU/40Ba, PLA-TPU/40Bi, PLA-TPU/40Nb in different temperature

良好的体内温敏性材料应在植入体内后, G' 下降40%。表2为PLA-TPU, PLA-TPU/40Ba, PLA-TPU/40Bi和PLA-TPU/40Nb在不同温度下的 G' 。表2显示, 从25 $^{\circ}\text{C}$ 升高到37 $^{\circ}\text{C}$, PLA-TPU, PLA-TPU/40Ba, PLA-TPU/40Bi和PLA-TPU/40Nb的 G' 分别下降了77%, 75%, 71%和74%, 说明它们在人体内具有良好温敏性。相对于PLA-TPU, PLA-TPU/40Ba, PLA-TPU/40Nb的 G' 下降率变化较小,

表2 PLA-TPU, PLA-TPU/40Ba, PLA-TPU/40Bi和PLA-TPU/40Nb在不同温度下的 G'

Tab. 2 G' of PLA-TPU, PLA-TPU/40Ba, PLA-TPU/40Bi and PLA-TPU/40Nb at different temperatures

Sample	G' (25 °C)/ MPa	G' (37 °C)/ MPa	Decreasing rate of G' /%
PLA-TPU	525	121	77
PLA-TPU/40Ba	652	160	75
PLA-TPU/40Bi	630	184	71
PLA-TPU/40Nb	453	117	74

这说明 BaSO_4 , Nb 对 PLA-TPU 具有较小的温敏性影响。然而, PLA-TPU/40Bi 的 G' 下降率变化较大, 这说明 BiOCl 对温敏性能影响较大。37 °C 时的 G' 可预测材料在人体内的柔软度。PLA-TPU/40Nb 在

37 °C 时 G' 最小, 为 117 MPa。因此, PLA-TPU/40Nb 在体内最柔软, 其可减轻体内植入后的异物感和与组织的机械性摩擦。PLA-TPU/40Ba 和 PLA-TPU/40Bi 在 37 °C 时的 G' 较大, 并且远高于 PLA-TPU。由此可见, Nb 能促进材料在体内的柔软性, 而 BaSO_4 和 BiOCl 会降低材料在体内的柔软性。

2.6 显影复合材料的 SEM 分析

对每组显影效果最好的样品进行 SEM 测试和 EDS 分析。SEM 图用来对比不同显影剂与基材的结合情况, EDS 图用来查看显影剂的分散情况, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, PLA-TPU 的断面平整、较为光滑。PLA-TPU/40Ba 中的 BaSO_4 与 TPU 基体

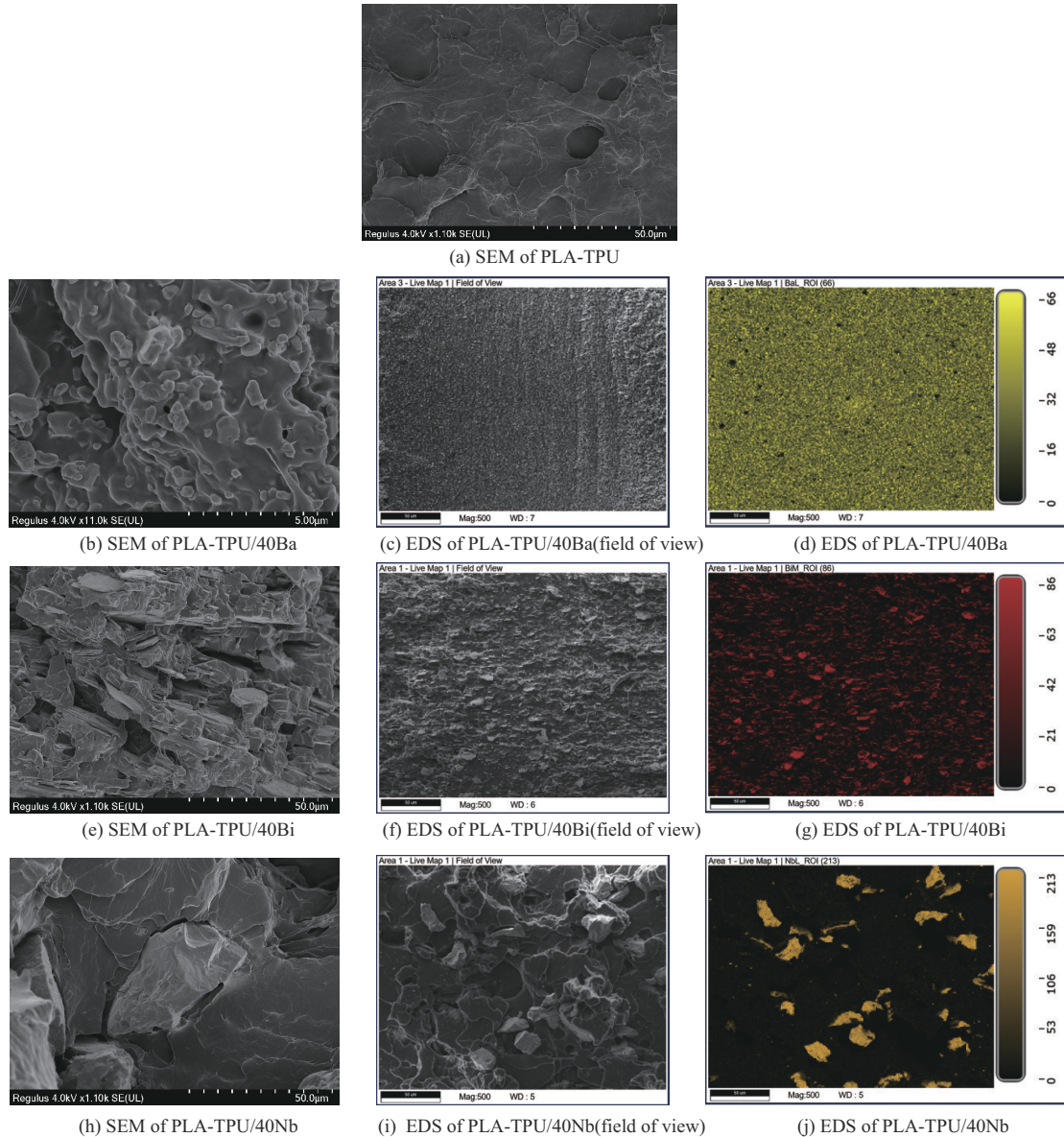


图7 PLA-TPU 显影复合材料的 SEM, EDS 图

Fig. 7 SEM, EDS images of PLA-TPU composites

界面比较模糊,表明了 BaSO_4 与基体的相容性好、界面结合力强,需要较大的外力才能使PLA-TPU/40Ba被破坏。图中也显示有 BaSO_4 粒子被拉断成纳米级颗粒的现象,进一步表明了 BaSO_4 的界面结合能力强。PLA-TPU/40Bi和PLA-TPU/40Nb中的BiOCl、Nb与基体界面比较清晰,表明了BiOCl、Nb与基体间的相容性差、界面相互作用较弱。此外,PLA-TPU/40Ba、PLA-TPU/40Bi和PLA-TPU/40Nb的断面存在颗粒被抽拔的孔洞,这说明 BaSO_4 、BiOCl和Nb在拉伸过程中承担了一部分负荷。从EDS图可以看出,添加高质量分数的显影剂使得显影复合材料的断面粗糙,其中的PLA-TPU/40Ba断面相对平整,说明PLA-TPU/40Ba受力较均匀。特征元素分布情况表明, BaSO_4 在基体中的分散较均匀,而BiOCl和Nb在基体中分散较差。

3 结论

(1)用 BaSO_4 、BiOCl、Nb与PLA-TPU材料共混,获得了3组不同显影剂的PLA-TPU显影复合材料。这些材料的拉伸强度在31.59~51.46 MPa之间、断裂伸长率在560%~771.67%之间,并在X射线下具有一定的显影功能,有望用于各种不同的力学、显影性能要求的医用材料。

(2)将每组显影性最好的PLA-TPU显影复合材料(PLA-TPU/40Ba、PLA-TPU/40Bi、PLA-TPU/40Nb)进行了对比。研究发现,PLA-TPU/40Nb在显影性、温敏性和体内柔软性方面表现俱佳。PLA-TPU/40Nb的显影性是PLA-TPU的1.65倍;其 T_g 为30.54℃,具有体内温敏性;其从室温到体温的 G' 下降率为74%,符合良好温敏性的要求;其在体温下的储能模量为117 MPa,柔软性较好。因此,PLA-TPU/40Nb具有作为人体植入类温敏性医用导管材料的巨大潜力。

(3)在PLA-TPU体系中, BaSO_4 的显影性能较差,BiOCl对温敏性影响较大, BaSO_4 和BiOCl还会增加PLA-TPU在体内的硬度。Nb在不影响PLA-TPU的体内柔软度的同时,还兼具低温敏性影响和高显影性的优点,是一种良好的医用温敏性材料的显影改性剂。

参考文献

- [1] JING Zhanxin, HUANG Xiaolan, LIANG Jialing, et al. Enhancement of crystallization and adjustment properties for biocompatible poly(lactide)-based thermoplastic polyurethane via stereocomplexation[J]. *Journal of Polymer Research*, 2024, 31(3). DOI: 10.1007/S10965-024-03914-8.
- [2] MOHAMED K, NOHA A H, YASER D. Green Biodegradable Polylactide-Based Polyurethane Triblock Copolymers Reinforced with Cellulose Nanowhiskers[J]. *Journal of Functional Biomaterials*, 2023, 14(3): 118–118.
- [3] SHAOYUN H, SHIKAI H, YAO WEN W, et al. Polyurethanes based on polylactic acid for 3D printing and shape-memory applications[J]. *Biomacromolecules*, 2022, 23(10). DOI: 10.1021/ACS.BIOMAC.2C00662.
- [4] 周行贵,湛露,杨义洪,等.聚乳酸基聚氨酯弹性体的合成与性能研究[J]. *胶体与聚合物*, 2021, 39(4): 171–173, 180. ZHOU Xinggui, ZHAN Lu, YANG Yihu, et al. Preparation and performance research on gelatin/ferric oxide nanoparticles[J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2021, 39(4): 171–173, 180.
- [5] WANG W, PING P, CHEN X, et al. Polylactide-based polyurethane and its shape-memory behavior[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(6): 1 240–1 249.
- [6] PLUGARIU I A, GRADINARU L M, AVADANEI M, et al. Thermosensitive polyurethane-based hydrogels as potential vehicles for meloxicam delivery[J]. *Pharmaceuticals*, 2023, 16(11). DOI: 10.3390/PH16111510.
- [7] KAIWEN Z, ZENGPING L, QIANYU L, et al. Injectable PTHF-based thermogelling polyurethane implants for long-term intraocular application[J]. *Biomaterials Research*, 2022, 26(1). DOI: 10.1186/s40824-022-00316-z.
- [8] FRYDRYCH M, ROMAN S, GREEN N H, et al. Thermoresponsive, stretchable, biodegradable and biocompatible poly(glycerol sebacate)-based polyurethane hydrogels[J]. *Polymer chemistry*, 2015, 6(46): 7 974–7 987.
- [9] 齐钦兵,李容恺,侯桂革,等.温敏性材料应用于电纺伤口敷料的研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 37(S1):506–512. QI Qinbing, LI Rongkai, HOU Guige, et al. Research progress of thermosensitive materials used in electrospun wound dressings[J]. *Materials reports*, 2023, 37(S1):506–512.
- [10] 李涌,吴家堡,吴正新,等. Er_2O_3 - WO_3 -水性聚氨酯X射线屏蔽材料的制备及性能[J]. *深圳大学学报(理工版)*, 2020, 37(3): 293–297. LI Yong, WU Jiabao, WU Zhengxin, et al. Preparation and properties of Er_2O_3 - WO_3 -waterborne polyurethane based X-ray shielding material[J]. *Journal of Shenzhen University Science and Technology Engineering*, 2020, 37(3): 293–297.
- [11] 张智华,曲伟强,虞新林.X射线不透性体温固化聚氨酯髓核假体材料的研究[J]. *高分子学报*, 2012(5): 546–551. ZHANG Zhihua, QU Weiqiang, TUO Xinlin. Study of body temperature curable and radiopaque polyurethane for prosthetic disc nucleus[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2012(5): 546–551.
- [12] KIRAN S, SUNNY M C, JOSEPH R. Inherently X-ray opaque polyurethane microspheres for biomedical applications[J]. *Interna-*

- tional Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2017, 66(5): 213–220.
- [13] KIRAN S, JOSEPH R. X-ray shielding polyurethanes: Synthesis and characterization[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2017, 22(2): 125–138.
- [14] JAGDALE P, ROVERE M, RONCA R, et al. Determination of the X-ray attenuation coefficient of bismuth oxychloride nanoplates in polydimethylsiloxane[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(16): 7 095–7 105.
- [15] WONG Y S, SALVEKAR A V, ZHUANG K D, et al. Bioabsorbable radiopaque water-responsive shape memory embolization plug for temporary vascular occlusion[J]. Biomaterials, 2016, 102: 98–106.
- [16] GAO X, ZHANG X, WANG Y, et al. An in vitro study on the cytotoxicity of bismuth oxychloride nanosheets in human HaCaT keratinocytes[J]. Food and Chemical Toxicology, 2015, 80: 52–61.
- [17] 左更. 中国钽铌市场发展现状及未来展望[J]. 冶金经济与管理, 2023(5): 4–7.
- ZUO Geng. Development status and prospect of tantalum niobium market in China[J]. Metallurgical Economics and Management, 2023(5): 4–7.
- [18] MATSUNO H, YOKOYAMA A, WATARI F, et al. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium[J]. Biomaterials, 2001, 22(11): 1 253–1 262.
- [19] PEREIRA B L, LEPIENSKI C M, SEBA V, et al. Titanium-niobium (Ti-xNb) alloys with high nb amounts for applications in biomaterials[J]. Materials Research, 2020, 23(6). DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2020-0405.
- [20] ZHANG T, OU P, RUAN J, et al. Nb-Ti-Zr alloys for orthopedic implants[J]. J Biomater Appl, 2021, 35(10): 1 284–1 293.
- [21] 李萌, 刘洪臣. 铌在口腔医学中的应用[J]. 中华老年口腔医学杂志, 2016, 14(1): 49–53, 57.
- LI Meng, LIU Hongchen. Application of niobium in stomatology [J]. Chinese Journal of geriatric Dentistry January, 2016, 14(1): 49–53, 57.

(上接第12页)

- [18] TANG G, JIANG H, YANG Y, et al. Preparation of melamine – formaldehyde resin-microencapsulated ammonium polyphosphate and its application in flame retardant rigid polyurethane foam composites[J]. Journal of Polymer Research, 2020, 27: 1–14.
- [19] LOU G, MA Z, DAI J, et al. Fully biobased surface-functionalized microcrystalline cellulose via green self-assembly toward fire-retardant, strong, and tough epoxy biocomposites[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(40): 13 595–13 605.
- [20] ROVIRA J, ROIG N, NADAL M, et al. Human health risks of formaldehyde indoor levels: An issue of concern[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2016, 51(4): 357–363.
- [21] REN W, WANG Q, ZHU J. Total synthesis of (±)-strictamine[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(10): 3 500 – 3 503.
- [22] MATYKIEWICZ D, PRZYBYSZEWSKI B, STANIK R, et al. Modification of glass reinforced epoxy composites by ammonium polyphosphate (APP) and melamine polyphosphate (PNA) during the resin powder molding process[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 108: 224–231.
- [23] SHI X, LUO S, DU X, et al. Improvement the flame retardancy and thermal conductivity of epoxy composites via melamine polyphosphate-modified carbon nanotubes[J]. Polymers, 2022, 14(15). DOI: 10.3390/polym14153091.
- [24] SUNG K S, KIM N. Synergistic improvement of flame retardancy and mechanical properties of epoxy/benzoxazine/aluminum trihydrate adhesive composites[J]. Polymers, 2023, 15(11). DOI: 10.3390/polym15112452.
- [25] MCKINNON M B, DING Y, STOLIAROV S I, et al. Pyrolysis model for a carbon fiber/epoxy structural aerospace composite[J]. Journal of Fire Sciences, 2017, 35(1): 36–61.
- [26] DILEONE R R, JENO G S. Melamine-monophthalimides: US4226989[P]. 1980-10-07.