

淬冷速率对聚氨酯多孔膜形态结构的影响*

高长有 胡小红 管建均 沈家骢

(浙江大学)

摘 要 采用热致相分离 (TIPS) 技术制备了聚氨酯 (PU) 多孔膜, 研究了成膜平台温度对多孔膜表面形态、孔度大小、孔隙率和透湿率的影响。在不同成膜温度下制备的 PU 多孔膜的共同特征是底面 (与成膜平台的接触面) 光滑平整, 孔洞的尺度均小于相应的表面 (与空气的接触面)。断面结构显示, PU 多孔膜的内部疏松而多孔, 孔之间相互连通, 且存在较为规则的梯形条纹状 (Ladder-like) 结构。以导热性较差的玻璃代替不锈钢成膜平台, 在相同的条件下所得多孔膜的孔度、孔隙率和透湿率都明显增大。通过控制成膜温度、成膜平台材质等制备条件, 可对 PU 多孔膜的形态结构、孔度大小、孔隙率和透湿率等性能进行剪裁。

关键词 聚氨酯 热致相分离 多孔膜

分类号 O631

文章编号 1005-3093(2002)01-0077-06

INFLUENCE OF QUENCHING RATE ON THE MORPHOLOGY OF POLYURETHANE POROUS MEMBRANES

GAO Changyou** HU Xiaohong GUAN Jianjun SHEN Jiacong
(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

* Supported by national natural science foundation of China No.59803006, the special funds for the major state basic research projects G 1999054305 and national natural science foundation of Zhejiang province. Manuscript received Dec 20, 2000; in revised form Jun 28, 2001.

** To whom correspondence should be addressed, Tel: (0571)87951108,
E-mail: cygao@mail.hz.zj.cn

ABSTRACT Thermally induced phase separation (TIPS) technique was employed to prepare porous polyurethane (PU) membranes. The influences of cold-plate temperature on the surface morphology, pore size, porosity and water vapor transmitting ratio of the porous PU membranes were studied. The bottom surfaces (the surfaces contacting with the membrane-forming platform) of the porous PU membranes are planar and smooth for all the selected temperature. The pore sizes are smaller than the opposite sides. The top surfaces, the free surfaces toward air, have larger pores than the corresponding bottom surfaces due to the longer coarsening time. Both the pore sizes on the surfaces and in the inner parts decrease along with the decreasing of the cold-plate temperature (increasing of the quenching rate). The structure of cross-sections show that the inner structure of the PU membranes obtained at all the temperature is highly porous and the pores are interconnected. When the glass of small heat-conducting was employed to replace the stainless steel as membrane-forming platform, a porous

* 国家自然科学基金 59803006、国家重大基础研究发展规划 G1999054305 和浙江省自然科学基金资助项目。
2000年12月20日收到初稿; 2001年6月28日收到修改稿。

本文联系人: 高长有, 杭州市 310027, 浙江大学高分子系

membrane with a larger pore size on both of the bottom and the top surfaces, higher porosity and water vapor transmitting ratio was produced. The porous PU membranes that have potential applications as scaffolds for tissue engineering can be fabricated by TIPS, and its morphology, pore size, porosity and transmitting property can be controlled and tailored through variation of the quenching rate or membrane-forming platforms with different heat-conducting property.

KEY WORDS polyurethane, thermally induced phase separation, porous membrane

材料学、化学、力学、细胞生物学、生物化学以及医学等学科的进步与发展都在一定程度上促进组织工程的研究与发展^[1,2]。作为细胞、组织或器官再生的支架与模板,组织工程材料在组织工程的研究中起着不可或缺的作用。其中,具有织态结构的聚合物材料在组织工程中的应用尤其广泛。皮肤、软骨、血管等器官或组织的再生主要以聚合物多孔材料为支架^[3~8];免疫隔离以及组织工程化胰脏、肝脏则必须有适当通透性的聚合物半透膜存在。聚合物织态结构材料主要以编织型、无纺型和多孔材料为主。热致相分离技术(Thermally induced phase separation, TIPS)是制备特定结构聚合物多孔材料的有效方法之一^[9~12]。其过程是将聚合物在较高的温度下溶解于适当的溶剂中,即在上临界共溶温度以上形成聚合物均相溶液,然后在可控制的条件下冷却导致相分离,形成富聚合物和富溶剂的双连续相,将溶剂以适当的方式脱除,如冷冻干燥或溶剂萃取,则可以得到表面开孔的聚合物多孔材料。通过控制相分离的条件,可以控制所得聚合物多孔材料的密度、孔度大小和分布以及孔的形态等,因此是制备组织工程支架材料的首选方法。微相分离结构的医用聚氨酯氨酯弹性体具有良好的生物相容性,可用于制作组织工程化血管、皮肤和心脏瓣膜等^[13,14]。本文作者制备了聚氨酯多孔膜,并系统研究了成膜条件对所得多孔膜性能的影响^[15]。本文考察 TIPS 过程中成膜温度和成膜平台的材质(不同导热率)对所得聚氨酯多孔膜的孔度大小、表面形态和内部结构的影响。

1 实验方法

实验原料为聚酯型聚氨酯(PU), Estane 58271(B.F. Goodrich Chemical co., USA), 美国药物与食品管理局认证可用于医疗领域。将分析纯的 DO 和 CaH₂ 干燥过夜,在常压下蒸馏得到标准馏分。其它试剂均为分析纯。以 TIPS 技术制备聚合物多孔膜的专用装置,包括贮存聚合物溶液的容器(Solution Container, SC),成膜平台,用于降温的冷台,降温系统和温度监控系统,其结构参见文献^[16]。1,4-二氧六环(DO)与 PU 形成的是上临界共溶温度(UCST)体系^[17]。与塑料性质的高分子材料不同,在 φ_2 较小的情况下成膜,在 DO 脱除的过程或其后的干燥过程中,柔软的 PU 分子链不能支撑其自身的重量而发生塌陷,导致孔洞之间的压缩,因此所得多孔膜较薄,孔隙率难以保证^[15]。此外,低 φ_2 条件下所得多孔膜的机械强度也较差。因此,固定 PU 的体积分数 φ_2 为 0.078,以不锈钢为成膜平台,乙醇抽提脱除溶剂,在冷台表面温度分别为 0 °C、-10 °C、-30 °C、-50 °C(温差分别为 50 °C、60 °C、80 °C、100 °C),将精制 PU 放入 DO 中,加热至 50 °C 形成均相溶液,量取该溶液 5ml 放入自制的 SC 中,盖上成膜平台,反转 SC 使成膜平台向下,并使 PU 溶液在成膜平台上形成均匀的液层后,将其平稳地置于已冷却至所需温度的冷台上,待液层充分凝固后,去掉 SC,将载有 PU/DO 膜的成膜平台置于温度为 -20 °C 的无水乙醇溶液中,当 DO 被乙醇全部溶解后,将载有 PU 的成膜平台置入真空烘箱,在常温下干燥至恒重,脱模即得实验用 PU 多孔膜。用导电银浆将适当大小的 PU 多孔膜粘附于样品台上,在空气中晾干后喷金,在 JEOL JEM 扫描电镜上观察其孔度大小和表面形貌;液氮中脆断后观察断面。将一定质量的多孔膜在无水乙醇中浸泡 24 h,取出后用滤纸轻轻吸去表面附着的乙醇,迅速称重,其孔隙率为 $\frac{(W_2 - W_1)\rho_1}{\rho_1 W_2 + \rho_1(W_2 - W_1)} \times 100\%$ 其中 W_1 和 W_2 分别为浸泡前后 PU 多孔膜的重量, ρ_1 为 PU 的密度, ρ_2 为无水乙醇的密度。PU 多孔膜的透气性能按 GB/T15331-94 标准,在相对湿度为 80 ± 2%, 37 ± 1 °C 的恒温恒湿箱中测定。

2 结果与讨论

由于在成膜过程中多孔膜的表面(与空气接触的自由面)与底面(与成膜平台接触面)的冷却速率不同,相分离后的粗化时间也不一样,因此其表面与底面的形态结构都存在差异^[16]。底面由于冷却速率比较快,相分离后的聚合物形态结构由于溶剂的快速凝固而被立即固定下来,相分离后的粗化时间非常短,因此其形态较为光滑平整,孔洞的尺度明显小于相应条件下的表面(图 1a~d)。由于下层聚合物/溶剂凝固物的传热性能远远弱于不锈钢平台,故而在发生相分离后表面层的粗化时间远远长于底面,因此表面孔洞的尺寸远大于相应的底面(图 1e~h)。

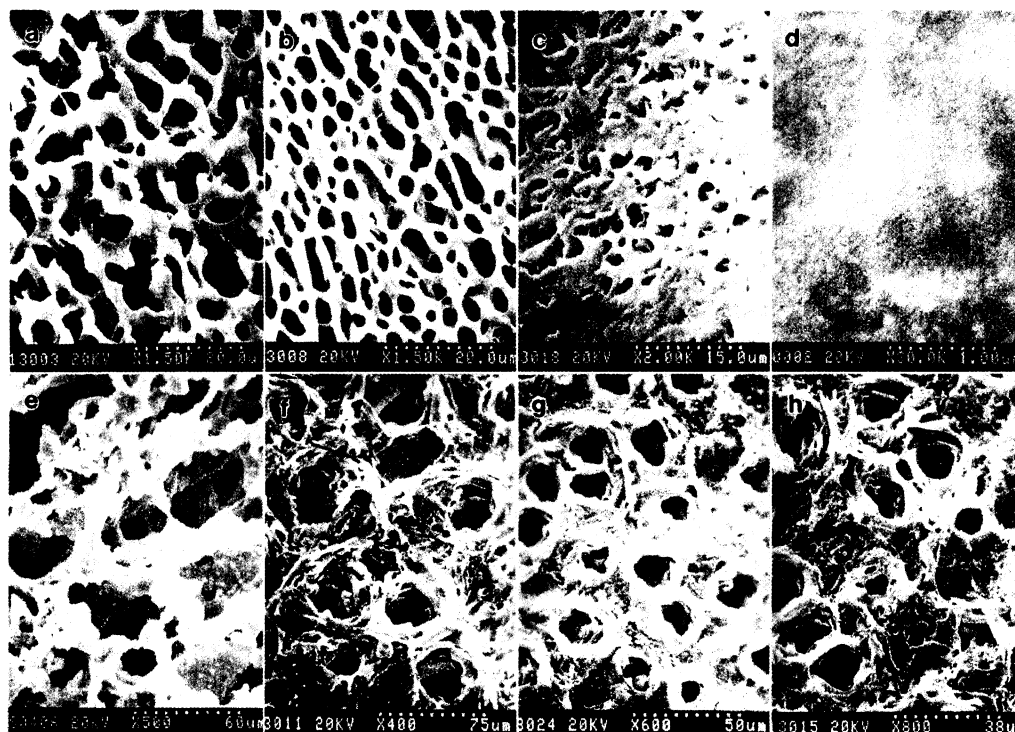


图 1 用热致相分离技术制备的聚氨酯(PU)多孔膜的底面(上排)和表面(下排)的 SEM 照片

Fig.1 SEM images to show the morphology of bottom (upper row) and top surfaces (lower row) of porous polyurethane (PU) membranes obtained via thermally induced phase separation technique as a function of cold-plate temperature, which is indicated under the corresponding images. The solvent is 1,4-dioxane (DO) and the membrane-forming platform is stainless steel. The PU volume fraction (φ_2) is fixed at 0.078. DO is removed by ethanol extraction cold-plate temperature: (a) and (e) 0 °C, (b) and (f) -10 °C, (c) and (g) -30 °C, (d) and (h) -50 °C

在其它条件相同的情况下,成膜温度对聚合物多孔膜的孔度大小和形态结构的影响主要由相分离后的粗化时间来决定:粗化时间越长,多孔膜的孔度越大。成膜温度降低将减少相分离后相区的粗化时间。图 1 表明,在成膜温度较高时得到的 PU 多孔膜的底面和表面都存在比较规则的孔洞结构。随着冷台温度的降低,所得 PU 多孔膜的表面与底面的孔尺度同时变小,至 -50 °C 时,在观察的条件下底面已基本看不到有明显的孔洞结构存在(表 1)。降温的速率增大,相分离后的粗化时间必然缩短,导致 PU 多孔膜的孔径降低。

表 1 冷台温度对聚氨酯多孔膜的表面与底面孔度大小、孔隙率和透湿率的影响

Table 1 The pore size on the top and bottom surfaces, the porosity and the water vapor transmitting ratio of porous polyurethane membranes as a function of cold-plate temperature

Cold-plate temperature / °C	Pore size on top surface / μm	Pore size on bottom surface / μm	Porosity %	Water Vapor transmitting ratio /kg·m ⁻² 24h)
0	/	5.6±0.6	82.3	1.30
-10	28.7±3.3	3.4±0.3	74.2	1.29
-30	14.8±1.6	1.0±0.2	68.5	0.829
-50	12.5±0.3	/	70.3	0.369

多孔膜的 φ_2 越小, 溶剂所占的比例越大, 所得多孔膜的结构越疏松. 在相同的 φ_2 条件下, 所得多孔膜的孔隙率理论上和成膜温度没有关系. 然而 PU 多孔膜的实测孔隙率远低于理论值, 且不同成膜温度下孔隙率也不同. 0 °C 时最大, 为 82.3%; 其它温度下在 70% 左右. 其主要原因是, 柔软的 PU 分子链不能支撑其自身的重量而发生塌陷, 导致孔隙率低于理论值. 不同的成膜温度对这种塌陷的影响程度不同, 因而间接影响了 PU 多孔膜的孔隙率. 孔隙率的高低将直接影响物质的跨膜运输, 并影响物质在多孔膜膜内的扩散速率. 透湿性对于组织工程材料的应用非常重要. 如用于创伤或烧伤敷料多孔膜的透湿率必须控制在适当的范围内. 对于 PU 多孔膜, 在较高的成膜温度下, 如 0 °C, 多孔膜表面和底面的孔度都较大, 孔隙率也较高, 因此透湿性也较大; 相反, 在低成膜温度下, 如 -50 °C, 因为底面存在明显的皮层结构 (图 1d), 使透湿性能大大降低 (表 1). 除孔隙率外, 影响多孔膜气体透过性能的因素还包括孔度大小及其分布、表面上的孔面积、孔的形态、多孔膜的厚度、皮层及其厚度等.

由图 2 可见, PU 多孔膜内部的孔度随成膜温度的降低而减小, 与表面上孔度大小变化规律相一致. 在整个多孔膜内, 孔都是相互贯通的, 且在近似垂直于表面的方向上存在着规则的梯形条纹状 (Ladder-like) 结构, 尤以成膜平台温度为 -10 °C 和 0 °C 时明显 (图 2a 和 b). 以 TIPS 技术制备的聚乳酸多孔膜也出现过类似的形态结构, 其原因是在相分离过程中 DO 结晶而引起多孔膜的各向异性 [14,18]. 冷台的

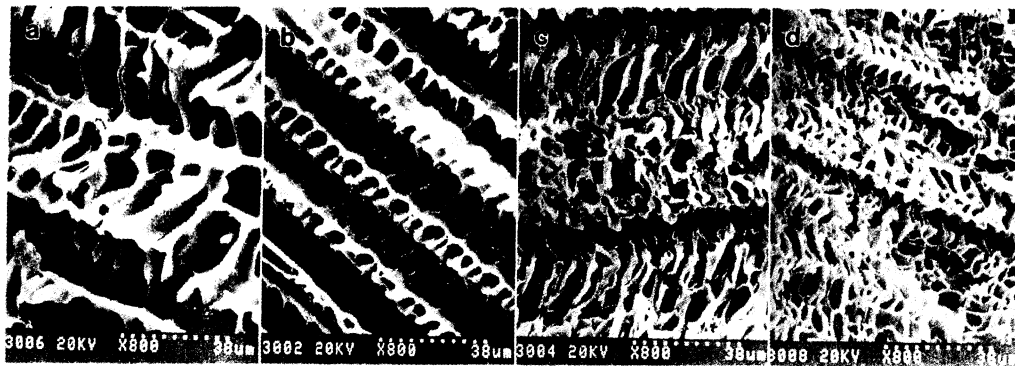


图 2 在不同冷台温度下得到的 PU 多孔膜的断面照片

Fig.2 Cross-section images of porous polyurethane membranes obtained at different cold-plate temperature. (a) 0 °C, (b) -10 °C, (c) -30 °C and (d) -50 °C. Other conditions are same as in Fig.1

传热速率也是影响多孔膜性能的重要因素之一. 冷台的导热系数低, 所成的膜相分离后相区的粗化时间长, 因而多孔膜的孔度变大. 图 3 表明, 多孔膜表面的表面孔度增大为 $15.0 \pm 1.4 \mu\text{m}$, 底面则由近似无孔变为 $9.3 \pm 1.1 \mu\text{m}$, 可见表面和底面的孔度同时变大, 且形态结构也相对规则. 同时, 孔隙率也由 70.3% 增加为 77%; 透湿率则由 $0.369 \text{ kg/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 变为 $0.723 \text{ kg/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$. 采用不同传热速率的成膜平台, 本质上与改变成膜平台的温度相同, 都是通过控制相分离后的粗化时间来控制多孔膜的结构. 通过改变成膜平台的材质, 可为聚合物多孔膜的制备提供更加丰富的手段^[19].

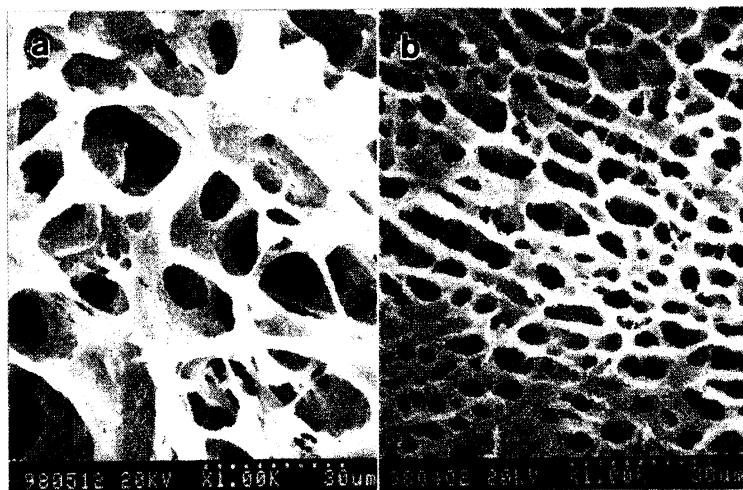


图 3 在玻璃成膜平台上得到的 PU 多孔膜的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of porous polyurethane membrane obtained on a glass membrane-forming platform. (a) the bottom surface and (b) the top surface. The temperature of the cold-plate is $-50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, and other conditions are same as in Fig.1

3 结 论

聚氨酯 /1,4- 二氧六环 (DO) 形成的是上临界共溶温度 (UCST) 体系. 在发生 Spinodal 相分离后, 决定相区尺度 (即多孔膜的孔度) 的主要因素是粗化时间. 粗化时间越长, 多孔膜的孔度越大. PU 多孔膜的特征是底面光滑平整, 孔洞的尺寸均小于相应条件下的表面. 表面和底面上的孔度大小随成膜温度的降低而减小. PU 多孔膜的内部结构疏松而多孔, 且存在梯形条纹状结构 (Ladder-like). 以传热性较差的玻璃代替不锈钢, 可制得孔度更大的 PU 多孔膜.

参 考 文 献

- 1 The *biomedical Engineering Handbook*, Section XI Tissue Engineering, Edited by J.D. Bronzino, (Florida, USA, CRC press, 1995) p.1580
- 2 M.S.Widmer, A.G.Mikos, *Fabrication of Biodegradable Polymer Scaffolds*, in *Frontiers in Tissue Engineering*, edited by C.W. Patrick Jr, A.G. Mikos, L.V. McIntire. (UK, Rdwood Books Ltd., 1998) p.107
- 3 R.Langer, J.P.Vacanti, *Science*, **260**, 920(1993)
- 4 Peter X. MA, Ji-Won Choi. *Tissue Engineering*, **7**(1), 23(2001)
- 5 Y.Ikada, *Polymer Journal*, **23**, 551(1991)
- 6 T.V.Chirila, *Trends in Polymer Science*, **5**, 346(1997)
- 7 H.R.Oxley, P.H.Corkhill, J.H.Fitton, B.J.Tighe, *Biomaterials*, **14**, 1064(1993)

- 8 Changyou GAO, An.LI, Xiaosu YI, Linxian FENG, *Chinese Journal of Biomedical Engineering* (生物医学工程学杂志), **16**, 511(1999)
- 9 J.H.Aubert, R.L.Clough, *Polymer*, **26**, 2047(1985)
- 10 A.Sylwester, J.Aubert, P.Rand, *Mat.Res.Symp.Proc.*, **110**, 51(1989)
- 11 W.J.Li, Y.X.Yuan, I.Cabasso, *Chinese Journal of Polymer Science*, **13**, 8(1995)
- 12 J.H.Aubert, *Macromolecules*, **21**, 3468(1988)
- 13 C.J.Spaans, J.H.DE Groot, *Journal of Materials Science: Materials in medicine*, **9**, 675(1998)
- 14 Y.S.Nam, T.G.Park, *Biomaterials*, **20**, 1783(1999)
- 15 Changyou GAO, Xiaohong HU, Jiangjun GUAN, An LI, Jiacong SHEN. *ACTA Polymerica Sinica*(高分子学报), **19**(3), 351(2001)
- 16 C.Y.Gao, A.Li, L.X.Feng, X.S.Yi, J.C.Shen, *Polymer International*, **49**, 1~5(2000)
- 17 F.Hess, R.Jerusalem, O.Renijnders, C.Jerusalem, *Biomaterials*, **13**, 657(1992)
- 18 C.H.Shugens, V.Maguet, Ch.Grandfils, R.Jerome, Ph. Teyssie. *Journal of Biomedical Material Research*, **30**, 449(1996)
- 19 Changyou GAO. *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报), **13**(1), 9(1999)