

丝素蛋白-聚氨酯复合水凝胶的制备及性能研究*

张宝萍 许戈文 黄毅萍**

(安徽大学化学化工学院 绿色高分子材料安徽省重点实验室 合肥 230039)

摘要 以聚乙二醇(PEG)、聚氧化丙烯二醇(PPG)、异弗尔酮二异氰酸酯(IPDI)为主要原料制备聚氨酯预聚体(PU),与丝素蛋白水溶液(SF)交联制得丝素蛋白-聚氨酯(SF-PU)复合水凝胶.分别利用ATR、SEM对水凝胶组成、结构及微观形貌进行表征;DSC、吸水溶胀测试探讨了丝素蛋白与聚氨酯的质量比(SF/PU)以及聚氨酯中不同软段质量比(PEG/PPG)对SF-PU水凝胶热性能、溶胀性能的影响.结果表明,SF-PU水凝胶具有多孔结构;样品中不同的SF/PU、PEG/PPG均对材料的玻璃化转变温度、结晶度及溶胀性能产生影响,且当水凝胶组分为SF/PU=1/25、PEG/PPG=2/1时,平衡溶胀比(ESR)可达到440%;水凝胶在溶胀初始阶段符合菲克扩散模型,整个溶胀过程遵循溶胀动力学2级方程.

关键词 丝素蛋白, 聚氨酯, 水凝胶, 溶胀动力学

高分子水凝胶具备一定的亲水特性和适当的交联结构,可以通过分子结构设计来满足不同的溶胀和机械性能要求,是一类发展迅速的新型功能材料,其应用研究正广泛涉及到生物医药、组织工程等领域,其中,在人工髓核置换材料研究方面具有广阔的应用前景.人工髓核置换(PNDR)指采用髓核假体,治疗椎间盘退变性疾病的非融合技术之一,对实现椎间盘髓核病变的永久修复具有重大意义^[1,2].目前,对人工髓核置换的研究主要集中在植入方式、植入后临床效果方面,对髓核假体材料的研究较少.根据文献报道,假体材料多为主链或侧基上带有亲水基团、能够迅速吸收保持大量水分形成水凝胶、而又不溶于水的高分子材料,如聚乙烯醇(PVA)^[3]、聚丙烯腈(PAN)^[4]、聚N-甲基吡咯烷酮(PVP)^[5]、聚丙烯酰胺(PAM)与聚氨酯(PU)共混物^[6]等.研究表明,高分子水凝胶材料能够根据荷重情况溶胀或释放水分,从而模拟髓核组织以及椎间盘的物质转运和生物力学功能.因此,制备与天然髓核结构类似、溶胀性能好、生物力学性能优良、生物相容性好的人工髓核材料成为髓核假体研究的关键技术.

丝素蛋白(SF)是一种主要由18种氨基酸组成的天然蛋白质,其中甘氨酸、丙氨酸和丝氨酸约占总组成的85%,并按照一定的序列结构排列为

规整的链段,带有较大侧基的苯丙氨酸、酪氨酸、色氨酸等主要存在于非晶区域.丝素蛋白以其独特的二级大分子链段结构、优异的机械性能、良好的热稳定性和生物相容性等优点在生物医学领域备受关注,尤其在组织工程、创伤治愈和细胞增殖方面应用前景广阔^[7-10].

聚氨酯(PU)是由多元醇作为软段、异氰酸酯作为硬段交替连接组成的高分子材料,其软、硬链段间的微相分离形态结构和氨基键间较强的氢键作用,赋予PU优异的力学强度、耐磨性、耐湿气性、热稳定性及可加工性等.研究证实,医用聚氨酯具备良好的生物相容性、无致畸变作用,可以保持长期人体植入的稳定性,已被用作药物控释系统和创伤敷料的载体基材、角膜接触镜、心脏辅助装置、人工血管和软骨等生物医学材料^[11-15].此外,PU的设计自由度很大,可以通过选择不同嵌段或调节分子链中软硬段比例制备具有不同化学结构、性能各异的聚氨酯材料以满足不同的应用要求.目前,分别以丝素蛋白或聚氨酯为基体的水凝胶的应用研究正不断深入,但是,以丝素蛋白作为交联组分,利用其分子中丰富的NH₂—、OH—等基团与NCO—封端的聚氨酯预聚体反应而制备SF-PU复合水凝胶的研究鲜见报道.

* 2012-01-17 收稿,2012-03-07 修稿.

** 通讯联系人,E-mail:yphang2001@sina.com.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12009

在课题组前期实验研究的基础上^[16],本工作将聚氨酯、丝素蛋白以及水凝胶材料优异的理化性能、可调控性结合起来,利用亲水性多元醇 PEG 和 PPG 作为主要软段、IPDI 作为硬段合成聚氨酯预聚体,再直接与丝素蛋白水溶液发生交联作用制备出新型的丝素蛋白-聚氨酯复合水凝胶。对其微观形貌、热性能、吸水溶胀行为进行了研究,旨在制备出满足人工髓核假体材料要求、性能优异的高分子水凝胶,并为其进一步替代人体髓核组织提供一定的理论基础。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

聚乙二醇(PEG, $M_n = 2000$),上海国药集团化学试剂有限公司;辛酸亚锡(T-9),上海试剂一厂;三乙胺(TEA),上海宁新化工试剂厂;一缩二乙二醇(DEG),上海化工三厂;碳酸钠,上海国药集团化学试剂有限公司;溴化锂,天津市博迪化工有限公司。以上试剂均为分析纯。聚氧化丙烯二醇(N-220, PPG),南京钟山化工;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),Bayer;二羟甲基丙酸(DMPA),北京林氏精化新材料有限公司;丙酮(Ac),上海申博化工有限公司。以上原料均为工业级。蚕茧(安徽农业大学提供);透析袋,进口分装,截留分子量为 8000 ~ 14000。

KDC-16H 型高速离心机(科大创新股份有限公司);Nexus-870 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,美国 Nicolet 仪器公司);S-4800 型扫描电镜(SEM, Japan);TA-50 型差示扫描量热仪(DSC,

日本岛津公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 丝素蛋白水溶液(SF)的配制

将计量蚕茧置于 0.5 wt% 的 Na_2CO_3 溶液中煮沸 30 min,并处理两次,脱除丝胶。用蒸馏水清洗数遍后在 30℃ 下干燥,得到丝素纤维。然后溶解于 9.5 mol/L 的溴化锂溶液中,经过滤,透析,离心,得到质量浓度约为 5.0 wt% 的 SF 水溶液。

1.2.2 聚氨酯预聚体(PU)的合成

在干燥的 N_2 保护下,将 IPDI、脱水后的 PEG、PPG 按一定比例(PEG/PPG)加入装有搅拌杆、温度计、回流冷凝管的四口烧瓶中,待体系混合均匀后升温至 85℃ 预聚 2 h。然后降温至 60℃,加入计量的 DMPA, DEG, Ac 以及催化剂 T-9,保持在 65℃ 反应至完全,采用二正丁胺滴定法确定残留的-NCO 含量达到理论值即为反应终点。最后降温至 40℃ 加入计量 TEA 中和成盐,得到聚氨酯预聚体。

1.2.3 丝素蛋白-聚氨酯复合水凝胶(SF-PU)的制备

将一定浓度的 SF 水溶液和 PU 预聚体按照一定质量比(用 SF/PU 表示)在特制模具中共混,快速搅拌使体系初步交联,得到 SF-PU 复合水凝胶。待样品完全固化后,切成小块,在去离子水中浸泡 3 天,除去未反应的小分子,然后 40℃ 真空干燥至恒重,备用。分别调节聚氨酯软段组分 PEG/PPG 以及 SF/PU 的大小制备一系列水凝胶样品,具体方案如表 1 所示。

Table 1 Various proportions of PEG/PPG and SF/PU for the preparation of SF-PU hydrogels

Samples	SF-PU1	SF-PU2	SF-PU3	SF-PU4	SF-PU5	SF-PU6	SF-PU7	SF-PU8
PEG/PPG (W/W)	1/1	1/1	1/1	1/1	3/1	2/1	1/2	1/3
SF/PU (W/W)	1/15	1/25	1/30	1/35	1/25	1/25	1/25	1/25

1.3 性能表征

1.3.1 傅立叶变换衰减全反射红外光谱测试(ATR)

将干凝胶样品利用铜丝成膜,经乙醇处理后真空烘干,采用 Nexus-870 型傅里叶变换红外光谱仪测定其衰减全反射红外光谱,扫描范围为 4000 ~ 400 cm^{-1} ,分辨率 2 cm^{-1} 。

1.3.2 水凝胶形态观察(SEM)

将达到溶胀平衡的水凝胶在 0℃ 下无水乙醇处理后真空干燥,对其断面喷金,利用 S4800 型扫

描电镜观察其微观形貌,加速电压为 5.0 kV。

1.3.3 水凝胶热性能测试(DSC)

采用 TA-50 型差示扫描量热仪对样品进行热性能测试。在 N_2 气氛保护下,将干凝胶样品以 10 K/min 升温至 100℃,恒温 5 min,再以 10 K/min 降温到 -80℃,恒温 5 min,以消除样品热历史,最后以 10 K/min 将样品升温至 100℃,记录样品二次 DSC 曲线。

1.3.4 水凝胶吸水溶胀行为探究

选取系列形状质量相近的干凝胶(W_0),室

温下浸入去离子水中,间隔一段时间取出用滤纸拭干表面多余的水分,称重(W_1),如此反复至达到溶胀平衡(W_e).同一水凝胶样品随机选取三组进行平行测试,计算各组的吸水溶胀比 SR、平衡溶胀比 ESR,并求出平均值,绘制溶胀比随时间变化曲线 SR- t ,其中, $SR = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\%$.

2 结果与讨论

2.1 干凝胶 ATR 结构表征

图 1 中曲线 a, b 分别是经乙醇处理前、后水凝胶的全反射红外光谱(以 SF-PU 2 号样品为例).可以观察到,在 3310 cm^{-1} 处有一强吸收带,归属于丝素蛋白和聚氨酯中氢键化 N—H 伸缩振动吸收峰; $1658, 1548$ 和 1242 cm^{-1} 处吸收峰依次为酰胺 I (C=O 伸缩振动)、酰胺 II (N—H 变形)和酰胺 III (C—N 伸缩振动)的吸收带,归属于丝素蛋白 α -螺旋结构特征峰; $1629, 1531\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰归属于 β -折叠结构特征的酰胺 I、酰胺 II 的特征峰,表明水凝胶中存在两种构型的丝素蛋白^[17];对比曲线 a, b 发现,经过乙醇处理后在 1629 cm^{-1} 处的吸收峰明显增强,反映出水凝胶中丝素蛋白有向 β -折叠结构转变的趋势. $2972, 2921$ 和 2872 cm^{-1} 处的吸收峰分别为—CH₂、—CH₂ 和 —CH₃ 的伸缩振动吸收峰; 1730 和 1701 cm^{-1} 处峰分别归属于自由羰基和氢键结合羰基的伸缩振动,在 1643 cm^{-1} 左右为脲键羰基特征吸收峰; 1110 cm^{-1} 处则是 C—O—C 的伸缩振动吸收峰,显示出聚氨酯的结构特征.此外,在 2238 cm^{-1} 处未出现吸收峰,说明 PU 预聚体中残留的—NCO 基团已经反应完全. ATR 谱图表明,聚氨酯预聚体与水作用生成的聚脲基团含量很低,可以推测主要是与丝素蛋白发生交联反应,得到了符合预

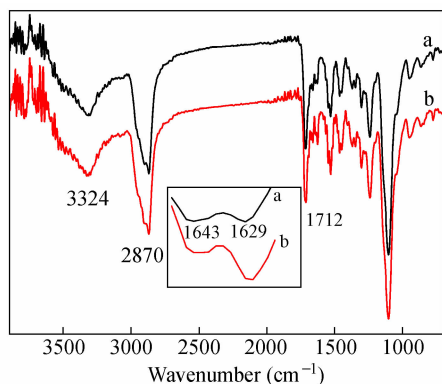


Fig. 1 ATR spectra of hydrogels of SF-PU 2 for (a) untreated and (b) treated with ethanol

期结构的 SF-PU 复合水凝胶.

2.2 水凝胶的微观形态分析

SF-PU 水凝胶样品吸水溶胀后,经过无水乙醇低温脱水处理并真空干燥后的断面微观形貌如图 2 中(a), (b)所示.图中可以看见,经过处理后的凝胶具有明显的多孔结构.不同 SF/PU 比例的水凝胶(a), (b)显示,随着水凝胶中丝素蛋白组分含量的改变,孔分布有所改变,但无论是孔分布还是孔径的变化都不是很明显,孔径大小在 $50 \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 之间,可作为小分子进出水凝胶的通道,为其优异的渗透、溶胀、保水性能提供了一定的结构基础.丝素蛋白与聚氨酯两组份大分子链之间通过交联和缠结后形成紧凑的水凝胶骨架,在吸水溶胀后,水分子分别以自由水和结合水的形式存在于水凝胶中,经过无水乙醇脱水处理后避免了在自然干燥过程中造成的孔洞塌陷,较好的呈现出此时水凝胶的多孔形貌.

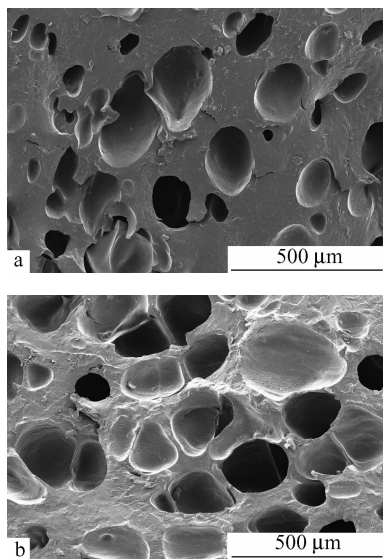


Fig. 2 SEM photographs of hydrogels: (a) SF-PU 1 and (b) SF-PU 2

2.3 SF 组分含量及 PU 软段比例对干凝胶热性能的影响

不同组分比例干凝胶样品的 DSC 曲线如图 3 所示,可以观察到,凝胶样品在 $T = -50\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现一个明显的玻璃化转变温度 T_g ,并且随着样品中 SF 含量的增加而呈现增大的趋势.由于 SF 的 T_g 在 $173\text{ }^\circ\text{C}$ 左右^[7],水凝胶中 SF 组分含量低,变化范围小,约在 $2.78\% \sim 3.85\%$ 之间.通过 Fox 方程计算可知,这样的质量变化范围内,混合体系的玻璃化转变温度的改变很小.图中水凝胶的 T_g 与 PU 组分相接近,并且随着 SF 含量变化产生小幅

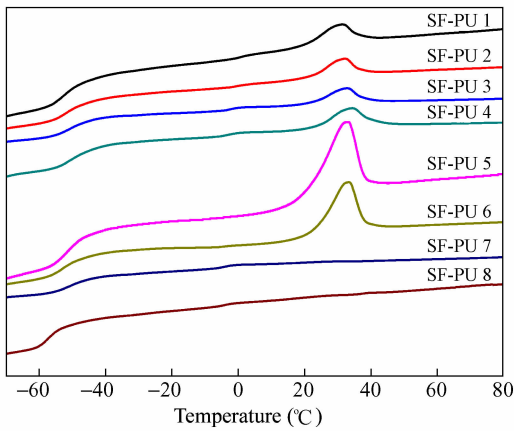


Fig. 3 DSC heating curves of hydrogels with different SF/PU and PEG/PPG proportions

Table 2 The crystallinity of PEG in various compositions of hydrogels

Samples	SF-PU 1	SF-PU 2	SF-PU 3	SF-PU 4	SF-PU 5	SF-PU 6
$T_{m,PEG}$ (°C)	30.2	31.6	32.8	33.5	33.4	32.7
ΔH_m (J·g ⁻¹)	1.8	2.0	2.1	2.5	9.1	6.1
w_{PEG} (%)	29.4	30.1	30.3	30.5	45.2	40.2
X_m (%)	3.9	4.3	4.4	5.3	13.0	9.9

在丝素蛋白与聚氨酯预聚体交联形成的三维凝胶网络结构中, SF 分子肽链中的—CONH—与 PU 分子链中的—OCONH—等极性基团之间可形成大量的氢键, 而且随着 SF 含量增加网络交联密度不断增大, 分子链自由运动受到阻碍, 水凝胶 T_g 向高温区移动, PEG 链段的结晶受限制; 另一方面, 由于 PU 软段中引入带有甲基支链的 PPG 链段, 其不对称结构破坏了 PEG 分子链的规整性, 进一步降低了 PEG 的结晶度, 当此 PPG 链段为主要成分时结晶峰消失。

2.4 水凝胶吸水溶胀行为探究

2.4.1 不同组分水凝胶的吸水溶胀性能

图 4 显示出不同组分水凝胶的溶胀比 (SR) 随溶胀时间 (t) 的变化关系图。从曲线整体变化中看到, 在溶胀初期水凝胶的吸水溶胀速度较快, 溶胀 24 h 之后, SR 增长变缓直至达到溶胀平衡。曲线 SF-PU 1~4 显示, 当 SF/PU 从 1/15 降至 1/35 时, 其平衡溶胀比 ESR 从 382% 上升到 436%, 说明水凝胶的溶胀比随着 SF 含量增加而逐渐降低。SF-PU 2, 6~8 曲线变化表明, 随着水凝胶中强亲水性链段 PEG 含量的增加, 溶胀吸水能力不断增强, 具体表现为当 PEG/PPG = 1/3 时亲水性相对较弱的 PPG 链段为主要成分, 其 ESR 为 253%,

度的改变, 与计算结果的变化相符, 显示出 SF 与 PU 两组份较好的相容性。此外, SF-PU 1~6 组曲线显示, 水凝胶在 $T = 32^\circ\text{C}$ 左右出现较小的结晶峰, 其熔融吸热峰面积随着样品中 SF 含量的降低呈增加趋势, 并且随着 PEG/PPG 减小逐渐变小直至消失。

通过 DSC 曲线中熔融吸热峰面积可得到干凝胶的近似熔融热 ΔH_m , 由下式计算水凝胶中 PEG 的结晶度 X_m : $X_m = \Delta H_m / (\Delta H_s \cdot w) \times 100\%$, 式中, ΔH_s 为标准试样 (结晶度 100%) 的熔融热, 154 J/g^[18], w 为 PEG 的质量分数, 将计算结果列于表 2 中。数据显示, SF-PU 干凝胶中 PEG 的结晶性能较差, 增加 SF 含量或减少 PEG/PPG 均可降低其结晶度, 当 PEG/PPG = 1/2 时, 结晶度降为 0。

而当 PEG/PPG = 2/1 时, ESR 上升到 440%。此外, SF-PU 5 号水凝胶的 ESR 可达到 1116%, 但是在溶胀平衡后强度欠佳, 故未在图中列出。以上结果表明, 聚氨酯软段中高分子链段的亲水性强弱及其含量是影响 SF-PU 水凝胶吸水溶胀性能的主要因素。

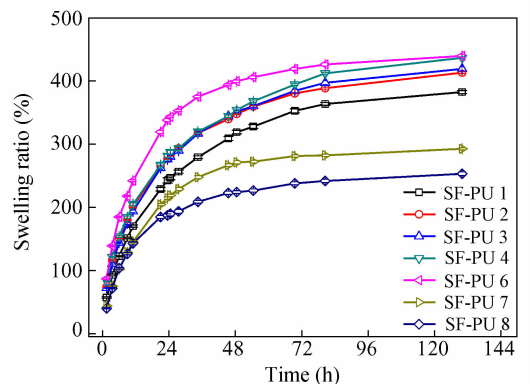


Fig. 4 Effect of different SF/PU and PEG/PPG proportions on the swelling ratio of hydrogels at room temperature

SF-PU 水凝胶中分子链间的氢键作用和物理缠绕构成交联的三维网络结构, 在吸水溶胀过程中, 一方面, 水分子渗透到水凝胶网络内部使其体积膨胀引起高聚物三维网络的舒展; 另一方面, 三

维网络受到弹性收缩力的作用使网络有收缩的趋势;当此两种作用相互抵消时,水凝胶达到溶胀平衡^[19].当水凝胶中 SF 含量降低时,体系中交联点数量下降,三维网络结构变得较为疏松,使水凝胶在流体力学上有更大的自由体积,可以容纳更多的水分子,表现为吸水溶胀比的提高.相反,当 SF 组分增多时,体系交联度增大,交联点间的有效链段长度变短,分子链柔性变差,限制了高聚物分子链的运动和松弛,表现为吸水溶胀比下降.

2.4.2 水凝胶的吸水溶胀动力学模型研究

为进一步解释不同 SF/PU、PEG/PPG 组分比例对水凝胶溶胀动力学的影响,分别根据 Fickian 扩散定律^[20]、Schott 凝胶溶胀理论^[21]对实验数据进行分析处理,探讨不同组分 SF-PU 复合水凝胶的溶胀机理.

Fickian 扩散模型将溶胀过程分为 3 个步骤:水分子向交联的三维高分子网络扩散;高分子链上的亲水性基团与水分子形成氢键结合而发生水化作用,导致高分子链之间失去稳定作用而松弛;高分子链向溶剂中扩散^[22,23].

在水凝胶溶胀初始阶段(满足 $M_i/M_\infty \leq 0.6$)时,其溶胀动力学可用下式描述: $f = kt^n$

两边取对数后得到以 n 为斜率、 $\ln k$ 为截距的直线: $\ln f = \ln k + n \ln t$,式中 $f = M_i/M_\infty$, M_i 和 M_∞ 分别为时间 t 和溶胀平衡时水凝胶溶胀吸水量; k 为

溶胀速率常数,代表网络与溶剂体系特征; n 为扩散机理的特性指数:当 $n \leq 0.5$ 时,水分子的运动符合 Fickian 扩散模型,此时小分子扩散速率远小于大分子链段松弛运动速率,小分子扩散起决定作用;若 n 介于 $0.5 \sim 1.0$ 之间,水分子扩散速率与大分子链松弛速率相当,属于 non-Fickian 扩散;当 $n \geq 1.0$ 时,属于大分子链松弛控制过程.

对图 4 中不同组分水凝胶的 SR- t 数据线性拟合后得到相关性较好的系列曲线如图 5 所示,表 3 中列出其吸水溶胀动力学参数.分析发现,当水凝胶的 SF 含量相对较少时, n 值均小于 0.5,如 SF-PU 2,3,4 组所示,说明由于体系交联密度较小,大分子链松弛很快,初始溶胀过程主要由水分子的扩散速率控制,即遵循 Fickian 扩散;当 SF/PU 增加至 1/15 时,随着交联密度增大,大分子链段松弛空间减小,同时水分子扩散运动也受到一定程度阻碍,水凝胶初始溶胀行为偏向于 Non-Fickian 型扩散.当亲水性链段 PEG/PPG 的比例改变时,强亲水性大分子链段含量对吸水溶胀过程影响起主导作用,若忽略 SF 因素的部分影响,PEG/PPG 分别为 2/1, 1/1 时溶胀过程属于 Fickian 扩散,如 2,6 号样品所示;而在 SF-PU 7,8 两组中 PPG 组份含量较多,水凝胶溶胀向 Non-Fickian 型扩散转变.

Table 3 The kinetic parameters for hydrogels with various compositions

Samples	SF-PU 1	SF-PU 2	SF-PU 3	SF-PU 4	SF-PU 6	SF-PU 7	SF-PU 8
n	0.5286	0.4936	0.4872	0.4461	0.4768	0.5890	0.6340
$\ln k$	-2.094	-1.901	-1.944	-1.840	-1.722	-2.108	-2.069
R	0.9992	0.9993	0.9999	0.9999	0.9980	0.9995	0.9983
Mechanism	Non-Fick	Fickian	Fickian	Fickian	Fickian	Non-Fick	Non-Fick

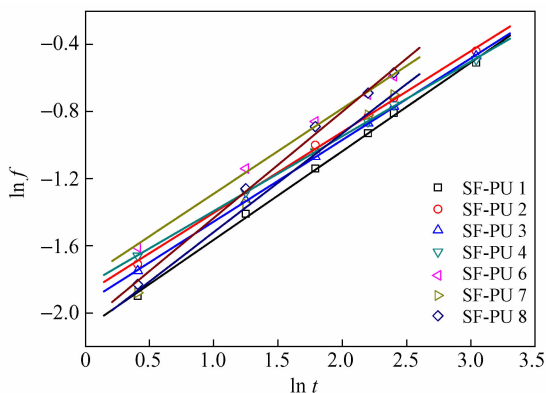


Fig. 5 The $\ln t$ dependence of $\ln f$ for hydrogels with different SF/PU and PEG/PPG proportions

考虑到 Fickian 扩散模型具有一定的局限性,继而试图用二次速率方程描述水凝胶整个吸水溶胀过程^[24],则水凝胶的溶胀动力学二级方程为: $dS/dt = k(S_\infty - S)^2$.

等式两边积分后得到 t/S 与 t 的关系式: $t/S = A + Bt$,式中斜率 $B = 1/S_\infty$,截距 $A = 1/k \cdot S_\infty^2$; S_∞ 为理论平衡溶胀比, k 是速率常数; S 指 t 时刻的吸水溶胀比.

将不同组分水凝胶样品的 t/S 对 t 作图,线性拟合后得到相关性较好的直线如图 6 所示.根据直线的斜率和截距计算得到特征常数 k 和 S_∞ 值,并与实验测得 ESR 结果同列于表 4 中.

表 4 中数据显示,当水凝胶的 SF/PU 从 1/15 降低到 1/35 时,其 S_{∞} 从 425% 上升到 473%,当 PEG/PPG 从 2/1 降低至 1/3 时,其 S_{∞} 从 471% 下降到 272%,表明了各组分水凝胶的理论平衡溶胀比 S_{∞} 与实际测得的平衡溶胀比 ESR 数值相近、变化趋势一致,均随着 SF 含量的降低而增大,并且随着强亲水链段 PEG 含量增加而大幅增大.此外,在不同 PEG/PPG 组分水凝胶中, S_{∞} 越小对

应的 k 值越大,说明水凝胶溶胀速率越快,在较短的时间内即可达到溶胀平衡,亦与实际测试结果相符合.以上结果表明 SF-PU 水凝胶溶胀行为很好的遵循 Schott 溶胀动力学模型,可以根据实际中对溶胀效果的需要,调整 SF 的含量或亲水性链段 PEG/PPG 的比例,从而制备溶胀性能优异的 SF-PU 复合水凝胶.

Table 4 Second-order kinetic parameters for hydrogels of different compositions

Sample	SF-PU 1	SF-PU 2	SF-PU 3	SF-PU 4	SF-PU 6	SF-PU 7	SF-PU 8
$A \times 10^{-2}$	3.70	2.86	3.04	2.98	1.92	3.54	3.70
$B \times 10^{-3}$	2.35	2.24	2.18	2.11	2.12	3.10	3.68
R	0.9976	0.9984	0.9980	0.9965	0.9997	0.9991	0.9999
$k \times 10^{-4} / (\text{h}^{-1})$	1.49	1.75	1.56	1.50	2.35	2.71	3.67
$S_{\infty} (\%)$	425.3	447.0	458.5	473.0	471.0	322.9	271.5
ESR (%)	382.2	412.8	418.9	436.3	439.3	292.5	253.2

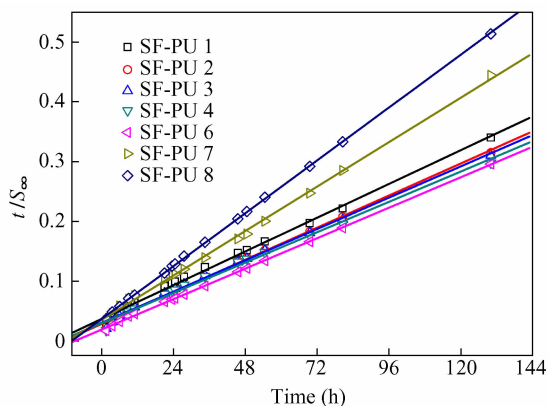


Fig. 6 Relationships of t/S_{∞} with t for hydrogels of different SF/PU and PEG/PPG proportions

3 结论

(1) 采用亲水性多元醇 PEG2000、PPG2000

作为主要软段、IPDI 作为硬段合成聚氨酯预聚体,与丝素蛋白水溶液交联反应成功制备出 SF-PU 复合水凝胶. SF 与 PU 两组分大分子链之间通过交联和缠结形成紧凑的水凝胶骨架,并且具有多孔性结构,为其优异的渗透、溶胀、保水性能提供保证.

(2) 水凝胶的玻璃化转变温度在 -50°C 左右, SF 与 PU 两组分相容性较好,且在 $T = 32^{\circ}\text{C}$ 左右出现较弱结晶峰;不同 SF/PU 及 PEG/PPG 大小均影响水凝胶的热力学性能.

(3) SF-PU 水凝胶的 ESR 大小与 SF 组分含量成反比,与 PEG 组分含量成正比,而且后者是影响其溶胀性能的主要因素;制备了一系列 ESR 在 253% 到 440% 范围内的水凝胶,并进一步探讨其吸水溶胀动力学模型.

REFERENCES

- Erik J H B, van Hooy-Corstjens S J, Gijbels M J J, Bulstra S K, van Ooij A, van Rhijn L W, Koole H. J Mater Chem, 2006, 16(9): 824 ~ 828
- Bergknut N, Smolders L A, Koole L H, Voorhout G, Hagman R E, Lagerstedt A S, Saralidze K, Hazewinkel H A W, van der Veen A J, Meij B P. Biomaterials, 2010, 31(26): 6782 ~ 6788
- Allen M J, Schoonmaker J E, Bauer T W, Williams P F, Higham P A, Yuan H A. Spine, 2004, 29(5): 515 ~ 523
- Di Martino A, Vaccaro A R, Lee J Y, Denaro V, Lim M R. Spine, 2005, 30(16S): S16 ~ S22
- Hill D J, Whittaker A K. Zainuddin Radiate Phys Chem, 2011, 80(2): 213 ~ 218
- Ray C D. Eur Spine J, 2002, 11(S2): S137 ~ S142
- Liu Yongcheng (刘永成), Shang Zhengzhong (邵正中), Sun Yuyu (孙玉宇), Yu Tongyin (于同隐). Polymer Bulletin (高分子通报), 1998, (3): 17 ~ 24
- Kristin S, Thomas S. Biomacromolecules, 2011, 12(7): 2488 ~ 2495
- Murph A R, Kaplan D L. J Mater Chem, 2009, 19(36): 6443 ~ 6450
- Wen Jianchuan (文建川), Yao Jinrong (姚晋荣), Shao Zhengzhong (邵正中). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2011, (1): 12 ~ 19

- 11 Theron J P, Knoetze J H, Sanderson R D, Hunter R, Mequanint K, Franz T, Zilla P, Bezuidenhout D. *Acta Biomaterial*, 2010, 6(7): 2434 ~ 2447
- 12 Nima R, Jaroslaw M W, Deepen P, Pankaj V, Lhtesham U R. *J Mater Sci; Mater Med*, 2009, 20(9): 1803 ~ 1814
- 13 Li Baoling (李保强), Hu Qiaoling (胡巧玲), Fang Zhengping (方征平), Xu Chengwei (许承威). *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2003, (2): 2 ~ 7
- 14 Peng Z, Chen F. *J Biobased Mater Bio*, 2010, (4): 346 ~ 352
- 15 Tang Liming (唐黎明), Dai Yu (戴域). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2003, (3): 426 ~ 429
- 16 Hu J, Chen B, Guo F, Du J, Gu P, Lin X, Yang W, Zhang H, Lu M, Huang Y, Xu G. *J Mater Sic; Mater Med*, 2012, 23(3): 711 ~ 722
- 17 Shao J Z, Zheng J H, Liu J Q, Carr C M. *J Apply Polym Sci*, 2005, 6(96): 1999 ~ 2004
- 18 Li Jincang (栗劲苍), Liu Pengsheng (刘朋生). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2007, (2): 97 ~ 102
- 19 Rokhade A P, Patil S A, Aminanbhavi T M. *Carbohy Polym*, 2007, 67(4): 605 ~ 613
- 20 Masaro L, Zhu X X. *Prog Polym Sci*, 1999, 24(5): 731 ~ 775
- 21 Schott H J. *J Macromol Sci B*, 1992, B31: 1 ~ 9
- 22 Ensore D J, Hopfenberg H B, Stannett V T. *Polymer*, 1977, 18(8): 793 ~ 800
- 23 Peppas N A, Franson N M. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1983, 21(6): 983 ~ 997
- 24 Ying Z H, Tianwei T, Takatoshi K. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2010, 48: 666 ~ 671

PREPRATION AND CHARACTERIZATION OF SILK FIBROIN- POLYURETHANE COMPOSITE HYDROGELS

Bao-ping Zhang, Ge-wen Xu, Yi-ping Huang

*(School of Chemistry and Chemical Engineering of Anhui University; Anhui Province Key Laboratory of
Enveironment-friendly Polymer Materials, Hefei 230039)*

Abstract SF-PU composite hydrogel was prepared successfully by incorporating silk fibroin aqueous solution into polyurethane prepolymer (PU) which was synthesized using poly(ethylene glycol) (PEG), poly-(polyethylene glycol) (PPG) and isophorone diisocyanate (IPDI) as the main materials. The structure and component of hydrogels as well as their interior morphology were characterized with the methods of ATR and SEM. Influences of hydrogels of different SF/PU and PEG/PPG proportions on their thermal properties and swelling behaviors were further investigated by means of DSC measurements and swelling tests, respectively. Results showed that the prepared composite SF-PU hydrogels have a kind of three-dimensional porous network structure. DSC curves of the hydrogels exhibited unique thermal properties, that the glass transition temperatures (T_g) and the crystallization changed lightly corresponding to the changed hydrogel compositions. What's more, different composition hydrogels indicated similar excellent swelling dynamics and varied swelling ratios; the equilibrium swelling ratio (ESR) increased with the decrease of the SF content which could be seen as the cross-link agent; when the composition of hydrogel was SF/PU = 1/25, PEG/PPG = 2/1, the ESR could reach 440%. In the initial swelling stage, the hydrogels much fit the Fickian diffusion, while the Schott second-order kinetic equation was appropriate to describe the whole swelling process. All the above unique features of SF-PU composite hydrogels made them a promising material for the prosthetic disc nucleus in the future.

Keywords Silk fibroin, Polyurethane, Hydrogel, Swelling kinetics