

# 聚氨酯弹性体在医疗制品上的应用

刘益军 (江苏省化工研究所 南京 210024)

王保志 (江苏理工大学材料系 镇江 212000)

**摘要** 对医用聚氨酯弹性体的种类及聚氨酯弹性体在医疗方面的应用进行了评述。

**关键词** 聚氨酯 热塑性弹性体 医疗制品

## APPLICATIONS OF POLYURETHANE ELASTOMERS IN MEDICAL PRODUCTS

Liu Yijun (Jiangsu Institute of Chemical Industry Nanjing 210024)

Wang Baozhi (Jiangsu Science and Engineering University Zhenjiang 212000)

**Abstract** The classes of medical polyurethane elastomers, and their application in medical areas are reviewed.

**Key words** polyurethane thermoplastic elastomer medical material

50年代以来,聚氨酯弹性体开始应用于医用材料。聚氨酯弹性体具有优异的韧性、耐磨性能、软触感以及优异的耐湿气及耐多种化学品性能,其生物相容性和血液相容性也很好,非常耐微生物,易于加工,能采用通常的方法灭菌,甚至暴露在射线下而性能无变化,适合于所需的医疗环境。因而在医学上,特别是在制造植入人体的各种医疗用品方面有着广泛的用途,应用领域包括人工心脏瓣膜、人工肺、骨粘合剂、人工皮肤与烧伤敷料、起搏器导线、缝线、各种夹板、导液管、人工血管、气管、插管、齿科材料、计划生育用品等。

### 1 医疗级聚氨酯弹性体的种类

#### 1.1 热塑性聚氨酯弹性体(TPU)

在医疗中使用的聚氨酯弹性体主要是热塑性聚氨酯(TPU)弹性体。其加工方式可为注射成型、挤出成型或溶液浇注成型<sup>[1]</sup>。

热塑性聚氨酯是由软段(长链的低聚物二醇)及硬段(二异氰酸酯及扩链剂)所组成的线性嵌段聚合物,由于硬段具有很强的极性,硬段之间通过氢键形

成硬段微相区,分布于软段基体中,形成一种物理性交联点,使弹性体具有硫化橡胶的弹性回复性能。由于聚氨酯分子结构中的软硬段存在极性差异,这种结构使它与生物体具有良好的相容性。由于TPU加工方便,性能优异,已广泛应用于多种医疗及保健制品,如可用于长期及短期植入人体的医用材料等。

TPU的性能根据原料二异氰酸酯、低聚物二醇及短链二醇扩链剂的品种及配比而定。在医疗用聚氨酯弹性体制备中,两种常用二异氰酸酯是芳香族的4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)及脂肪族的亚甲基二环己基二异氰酸酯(HMDI)。常用的低聚物多元醇有聚四亚甲基醚二醇(PMEG)、聚酯二醇及聚碳酸酯二醇等。由于以PMEG与MDI或HMDI制成的聚氨酯弹性体具有优异的机械强度、耐水性及生物相容性,PMEG是用于医疗用聚氨酯材料的一种重要的低聚物二醇,聚酯二醇也可用于医疗级聚氨酯材料,目前注意力已集中于聚碳酸酯二醇。最常用的扩链剂是1,4-丁二醇(BD)。几种医疗级TPU的原料、性能及商品牌号举例如下<sup>[1,2]</sup>:

(1)脂肪族聚醚氨酯

以 HMDI 或六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、PIMEG 及 BD 为原料的 TPU 具有良好的生物相容性、强度及可加工性。如美国 Thermedics 公司(原 Thermo Electron 公司)的医用聚氨酯 Tecoflex 的组成是 PT-MEG-HMDI-BD,80 年代美国 DuPont 公司的医用聚氨酯 Adiprenelw 500 的原料是 PIMEG-HDI-BD。

### (2) 芳香族聚醚氨酯

这类 TPU 以 MDI、PIMEG 及 BD 为原料。与脂肪族聚醚氨酯相比,它们具有类似的生物相容性,而物理强度、耐溶剂性及高温可加工性比脂肪族 TPU 好,是一类应用较早、牌号较多的 TPU。其缺点是暴露在光或 射线下时间长了会变黄。如果操作温度不当可产生亚甲基-4,4'-二苯基二胺(MDA)。商品牌号有:美国 BF Goodrich 公司的 Estane,美国 DOW 化学公司(早先的 Upjohn 公司)的 Pellethane, Thermedics 公司的 Tecothane, Bayer 美国公司的 Texin,美国 JPS 弹性体公司的 Stevens 系列热塑性聚氨酯 MP-1880,MP-1882 及 MP1890<sup>[3]</sup>,德国 Elastogran 公司的 Elastollan SP806,等等。

### (3) 脂肪族聚碳酸酯氨酯

这类 TPU 以 HMDI、聚碳酸酯二醇为原料。它具有与聚醚氨酯类似的生物相容性,耐氧化降解性及生物稳定性更好,有良好的强度和操作性。商品有 Thermedics 公司的 Carbothane、PblyMedica 工业公司的 Chronoflex 等。这种 TPU 能抵抗酶诱发的降解,用于人造心脏及血管。

### (4) 芳香族聚碳酸酯氨酯

其原料是 MDI、聚碳酸酯二醇和 BD。它具有与脂肪族聚碳酸酯氨酯类似的生物稳定性及生物相容性,芳香族聚氨酯的强度和耐溶剂性,缺点是可能产生 MDA 及黄变。商品有美国聚合物技术集团公司的 Bionate 等。

### (5) 芳香族聚醚氨酯

以聚己内酯或聚己二酸酯 MDI 和 BD 为原料,这类 TPU 的强度比 PIMEG 型聚氨酯的高,但易于水解和受微生物的侵袭。商品有 BF Goodrich 公司的 Estane、Dow 化学公司的 Pellethane 等。

### (6) 聚氨酯-脲弹性体

例如 Bayer(美国)公司的 Texin 5590 是一种脂肪族聚醚脲型 TPU,设计用于与血液接触的场所,以及管形材料及导液管等短期植入装置<sup>[4]</sup>。美国 Ethicon 公司的医用聚氨酯弹性体 Biomer 是由 PT-

MEG 和 MDI 反应生成端异氰酸酯基预聚物。在二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中以乙二胺为扩链剂,浇注而成的线性聚氨酯-脲嵌段聚合物。

Corvita 公司 90 年代研制的植入人体器官用 TPU 弹性体材料 Corethane,未透露组成成分,据称它具有与广泛使用的芳香族聚醚聚氨酯相似的性能,但在人体内不会受酶的影响而降解。该公司还在开发研制聚氨酯共聚物以及与其它聚合物的复合材料,用于体内植入物。

## 1.2 其它聚氨酯弹性体

除 TPU 之外,一些聚氨酯弹性体预聚物及共聚物也应用于医疗场合。例如,美国 Konton 公司的 Cardiothane 是一种聚氨酯-有机硅弹性体。它是在由 MDI 和聚四氢呋喃醚二醇生成的预聚物中加入分子量较大的硅氧烷交联剂(端乙酰氧基硅氧烷),由微量水交联而生成的交联聚合物,采用溶液浇注法成型。Avcothane 是美国 Avco-Ereto 公司开发的聚氨酯-聚二甲硅氧烷嵌段共聚物,此材料在外循环血泵中用,可以采用浸渍成型,有很好的机械性能,能满足人工心脏苛刻的要求。聚氨酯弹性体可以多种形式用于医疗,例如可以 PIMEG-MDI 预聚体销售,根据所需的形状进行现场浇注成型。还可制成微孔弹性体。下面介绍聚氨酯弹性体在医疗中的用途。

## 2 聚氨酯弹性体的应用

1958 年聚氨酯首次应用于骨折修复材料,尔后又成功用于血管外科手术缝合用补充涂层<sup>[5]</sup>。70 年代开始聚氨酯作为一种医用材料已受到重视。到了 80 年代初,用聚氨酯弹性体制作人工心脏移植手术获得成功,使聚氨酯材料在生物医学上的应用得到进一步的发展。下面对聚氨酯弹性体在医疗方面的应用的作简单地介绍。

### 2.1 人工心脏辅助装置

用于人工心脏隔膜及包囊的弹性体,要求具有良好的生物和血液相容性,以及优异的机械强度特别是耐曲挠性能。心脏的搏动若按每分钟 70 次计算,则植入人体的心脏每年要耐曲挠 4 千万次,按植入 10 年计算,则需耐 4 亿次曲挠。60 年代研制人工心脏,开始用硅橡胶和天然橡胶制作人工心脏气囊,虽然有较好的生物相容性,但在耐曲挠性能方面却不能满足要求。80 年代初研制成功的聚氨酯弹性囊,经试验,其耐曲挠超过 5 亿次,应用于人工心脏

获得成功。故世界各国研制人工心脏及其辅助装置的材料,都倾向于使用聚氨酯材料。

人工心脏上用的聚氨酯弹性体隔膜材料,为聚醚型热塑性聚氨酯,其组成成分一般是聚四氢呋喃醚二醇(PIMEG)—MDI(或HDI)—BD或乙二胺,溶液浇注或注射成型。为利用硅橡胶的优异生物相容性,也有采用聚氨酯-硅烷嵌段共聚物。

## 2.2 医用胶管

热塑性聚氨酯弹性体具有优异的机械强度、柔韧性、耐磨性以及生物相容性,可用于各种医用胶管管材,如输液管、导液管、导尿管。

无毒的软质聚氯乙烯大量应用于医用胶管,采用医用级聚氯乙烯管时,因此必须使用无毒的稳定剂和增塑剂。而采用热塑性聚氨酯弹性体和软质聚氯乙烯共混树脂,可制成各种医用特殊输液和输血装置,用聚氨酯弹性体制作的双压胶管的内胶层,能防止聚氯乙烯中增塑剂向溶液中迁移。

聚氨酯材料还能制造胃镜软管。胃镜软管是光学纤维胃镜的重要配件之一。要求其具有足够的柔软性、弹性、无毒;另外在制作工艺上要求管径均匀无弯曲变形,对管子表面的光洁度也有很高的要求,现在采用热塑性的聚氨酯弹性体,挤出成型制作胃镜软管,工艺简单,加工方便,柔软性和弹性都较好,符合医用要求,国外已普遍采用。80年代初北京市塑料研究所曾采用TPU挤塑成型制造胃镜软管。山西省化工研究所1992年研制成功了用于气管切开患者的聚氨酯气管套管,由圆弧形内外套管等组成,较金属套管舒适,柔韧性好,可用常规方法灭菌。

## 2.3 聚氨酯薄膜制品

TPU能够通过溶液浇注成型或挤塑、吹塑成型制成薄而韧的薄膜。这种薄膜具有较高的强度和弹性,例如美国JPS弹性体公司Stevens聚氨酯薄膜拉伸强度高达41.2~54.9MPa,能伸长8倍,并回到原来的尺寸而无明显的形变。它们不含增塑剂,能长期、并在较宽温度范围保持其柔韧性,还具有良好的透气性、耐药品性、耐微生物、耐辐射性能,可用于多种医疗卫生用途,如灼伤覆盖层、伤口包扎材料和取代缝线的外科手术用拉伸薄膜、用于病人退烧的冷敷冰袋、一次性给药软袋、填充液体的义乳、避孕套、医院床垫及床套等。

TPU薄膜能有效地作为阻隔细菌的屏障,用于医院病床罩垫能使病人的汗容易挥发,手感舒适,能

进行消毒处理。Bayer(美国)公司开发的吹塑聚氨酯薄膜Dureflex PS2010S及PS2020S,24h湿气透过率为600g/m<sup>2</sup>,撕裂强度为525N/cm。

在1994年,伦敦国际集团(LIG)公司开发了世界上第一种聚氨酯避孕套并开始生产,商品牌号为Durex-Avanti,已得到美国食品药品监督管理局(FDA)的认可。它采用牌号为Duron的TPU制造,强度为乳胶的1倍,可做得更薄(厚度仅50μm),提高敏感性。此新型避孕套透明、无气味、耐油质润滑剂,可防止性传播疾病,特别适于对乳胶过敏的人。

以聚氨酯薄膜为囊壁材料,采用液体填充而成的义乳,手感柔软,与皮肤接触无异物感,放入高档胸罩中,适合于乳房手术者及女性乳房偏小者佩戴,效果逼真,国内已有生产。

某公司采用TPU薄膜生产一次性静脉给药体系的软囊。这种给药体系由装药的塑料容器、聚氨酯软囊、流速控制系统组成。其中聚氨酯软囊是关键部件,采用3层聚氨酯薄膜用射频焊封在一起,最里层有液体药物,第二和第三层之间是一安瓿,挤压后被活化产生CO<sub>2</sub>气体,把药物挤出容器<sup>[6]</sup>。

## 2.4 假肢

采用共聚醚型聚氨酯-脲弹性体或聚醚型聚氨酯制作的人体假肢,和人体组织有很好的相容性。聚酯-MDI发泡所制得的聚氨酯泡沫弹性体可制作假脚。水发泡聚氨酯弹性体可制作假肢护套,其表面模仿人的真正皮肤,很容易洗涤,这种护套有很好的物理和机械性能。特别是在耐磨性能方面超过乳胶护套。80年代初我国北京假肢厂进行了聚氨酯假肢的研究。江苏省化工研究所在80年代中后期也开展了微孔聚氨酯弹性体假肢包覆材料的研究,上肢肢体采用聚醚多元醇和TDI一步法制成微孔弹性体,而要求耐磨及耐屈挠的手掌和手指部分以聚酯多元醇和MDI为主要原料采用半预聚法制备。用聚氨酯材料替代原来包覆PVC的乳胶手套材料,消除了电动假手的大部分噪音,并省电<sup>[7]</sup>。

## 2.5 弹性绷带

骨折病人一般用石膏绷带固定,但石膏质重、强度低、透气性差,特别在夏天,病人感到不舒服,而且石膏的透X射线能力差,固定后也不便检查复位情况。国内外研究人员致力于更理想的合成材料矫形材料的研究,其中用聚氨酯材料制作的绷带,操作简便、使用卫生、固化速度快、质轻层薄、坚而韧,不易

使皮肤发炎,是一种较为理想的新型矫形材料。天津大学应用化学系在1980年前后曾研制聚氨酯绷带,由聚氨酯预聚体与溶剂、适量催化剂配成绷带涂布原液,并涂布于干燥的织物上,即制得聚氨酯绷带。使用时将绷带浸入水中30s后取出缠绕在需要固定的部位,由于预聚体与水反应进行扩链和交联,固化成型。调节催化剂用量可使固化定型在10~15min内完成。这种矫形绷带的重量只有石膏绷带的约1/3;抗压强度可达6~8MPa,而石膏绷带仅为2~3MPa;在20kg压力下只发生弹性形变,而石膏绷带在12kg压力下会发生永久形变。该单位还研制了光固化的聚氨酯-丙烯酸酯绷带材料<sup>[8]</sup>。还有一种制弹性绷带的方法是采用双组分聚氨酯体系及纱布等,包裹在骨折部位,在室温下短时间内反应固化成型,形成透气的泡沫材料。山西省化工研究所也研制成功了聚氨酯弹性绷带,通过技术鉴定。

国内已有聚氨酯矫形弹性绷带生产,其中广州三九医用高分子材料厂是新近投产的聚氨酯绷带专业生产厂。该厂的“三九医用高分子矫形绷带”已获准列入1999年国家火炬计划。

### 2.6 医用人造皮

采用弹性较好的聚氨酯软泡沫可制作人造皮。聚氨酯人造皮的优点是透气性好,能促使表皮加速生长,可防止伤口水份和无机盐的流失,以及阻止外界细菌进入,可防止感染。一种聚氨酯人造皮是用两种泡孔不同的厚度为0.5~0.6mm软质聚氨酯薄片,通过特殊技术层压而成。孔径小的一片与外界空气接触,孔径大的一片与伤口创面接触。聚氨酯人造皮可适用于三度烧伤病人,在治疗过程中,先将烧坏的表皮剪去,然后盖上聚氨酯人造皮。这种聚氨酯人造皮在制造后用钴-60照射杀菌或蒸汽消毒,密封在纸塑复合袋中可长期保存。

### 2.7 其它应用

聚氨酯弹性材料可制作的人造软骨,具有很好的减震性能,优异的生物相容性及弹性和低的摩擦系数,类似于人类的软骨,所以可用来制作肘部和腿部的人工骨或软骨。

在人工肾、人工肺、人工肝脏等方面,高分子分离膜已逐渐代替纤维素膜。采用双组分聚氨酯胶料,采用离心浇注的方法浇注在分子中空纤维肾的末端周围,而形成聚氨酯弹性体密封的肾分离膜,可把血液和渗析物分离开来。

聚氨酯弹性体还可用于制假牙和修补假牙上,这种假牙的生物相容性很好。具有良好吸水性及透氧性的透明聚氨酯水凝胶可作为隐形眼镜材料。山西省化工研究所还开发了计划生育用输精管可复性栓堵剂及颅骨缺损修补用聚氨酯<sup>[9]</sup>。据报道,热塑性聚氨酯还被用于无针给药体系<sup>[10]</sup>,还用于妨碍睡眠呼吸暂停症(OSA)的持续通气导管压力(CPAP)装置柔性面罩及导管,以取代硬塑料面罩<sup>[11]</sup>,等等。

## 3 医用聚氨酯的研究

热塑性聚氨酯本身具有良好的生物相容性,但为了提高其血液相容性,减少出现血栓的机会,还可通过对弹性体及弹性体表面进行改性,例如在聚氨酯分子中引入亲水性的离子基团和亲水性链段、进行接枝聚合、与有机硅等进行嵌段聚合,以提高弹性体制品表面的生物相容性和血液相容性,这方面有不少研究<sup>[12]</sup>。例如90年代国外开始研究的聚氨酯及聚氨酯-丙烯酸酯水凝胶,采用脂肪族二异氰酸酯与聚醚多元醇、扩链剂或羟基丙烯酸酯单体等原料制成,含亲水性成分,具有良好的生物相容性,可用于隐形眼镜、假肢部件、植入管材等<sup>[13]</sup>。

由于价格等原因,在医用合成材料中,聚氨酯只占一小部分份额。美国等国家的医用聚氨酯材料早已商业化,新材料、新用途仍在开发之中,医疗用品对合成材料的性能有严格的要求,研究中需相关医疗单位的支持配合。国内不少单位从事过或正在从事医用聚氨酯的研究,如山西省化工研究所、中山大学、上海橡胶工业制品研究所、江苏省化工研究所等,但推广应用不够,影响不大,与发达国家水平相比差距较大,有些材料如聚氨酯薄膜目前主要依赖进口。笔者认为,由于聚氨酯弹性体的特殊而可靠的性能,具有高附加值,国内应加强研究和推广应用,希望有关部门给予支持。

### 参考文献

- 1 Walder A J. *Plastics Engineering*, 1998, 54(4) :39
- 2 经菊琴. *聚氨酯工业*, 1988, (1) :39
- 3 *Plastics Engineering*, 1998, 54(2) :43
- 4 *Macplas International*, 1998, E2(5) :71
- 5 David L.,Schultz, *Rubber World*, 1978, 178(1) :23
- 6 *European Plastics News*, 1997, 24(1) :44
- 7 陈芳友. *聚氨酯工业*, 1990, (3) :32
- 8 孙多先. *聚氨酯(聚氨酯工业试刊号)*, 1985, (3) :10
- 9 郁为民,宫涛. *聚氨酯工业*, 1998, 13(1) :4
- 10 *European Plastics News*, 1997, 24(3) :38
- 11 *Plastics Engineering*, 1998, 54(4) :25
- 12 计剑等. *功能高分子学报*, 1995, (2) :225
- 13 经菊琴. *聚氨酯工业*, 1995, (3) :32