

國立臺灣大學工學院高分子科學與工程學研究所

博士論文

Institute of Polymer Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Doctoral Dissertation



血液相容性水性聚碳酸酯-聚醚聚氨酯

的合成及其表徵研究

Synthesis and characterization of hemocompatible  
waterborne polycarbonate – polyether polyurethanes

王鼎傑

Dean-Jay Wang

指導教授：徐善慧 博士

Advisor: Shan-hui Hsu, Ph.D.

中華民國 113 年 9 月

September, 2024

## 致謝



首先，感謝不辭辛苦的徐善慧教授，在就讀博士班之期間，在教授的啟發、指導與關懷，使我領悟良多。研究的過程中遇到瓶頸與陷入迷惘，老師都能給予很好的建議及指導方向，使本論文能更臻於完美。

另外也感謝在台大就讀博士班的學長姐、學弟妹，在每一堂課給予很多協助與幫助，讓我在研究路上更多啟發，受益良多，感謝鄭如忠教授、黃慶怡教授、童世煌教授、賴育英副教授、葉伊純副教授，台大的每一堂都讓我非常受用，拓展了更多知識。另一方面，感謝立大化工、台灣立邦塗料股份有限公司，在我求學中給我建議和支持的力量。

感謝碩士班研究所汪昆立老師分享就讀博士班過程與研究辛苦，碩士班實驗室庭安學長及益誠給我很大的鼓勵，勇往直前的人生正向態度，不論是在研究所或是出了社會，非常感謝在求學期間認識你們，給我很大的幫助。

感謝我的父母、丈母娘、外公外婆，以及我所愛的家人，感謝你們一路上的支持與鼓勵，讓我能忘卻研究上的瓶頸及迷惘，持續地向前堅持完成博士的修業，非常感謝愛我的家人。感謝教會的廖傳道，在我人生迷惘的時候，給我正向鼓勵及支持，讓我勇往直前。

也非常感謝台灣贏創董事長孫博、廠長謝博、生產部孫經理、物流部經理庭安長時常提醒我，博士班努力向前，完成學業。感謝台美檢驗，完成了論文最重要的兔子溶血率測試，成為了論文最關鍵的拼圖之一。

最後要感謝我的太太欣涵及兒子以樂，沒有你們，我無法努力勇往直前繼續往博士班修業，太太在我念研究所及博士班期間，一路的支持，讓我鼓起勇氣努力完成博士班研究，非常感謝我的老婆及兒子。

王鼎傑

中華民國 113 年 9 月

## 中文摘要

本研究描述一種由軟鏈段和硬鏈段合成具有高固含量和低黏度的新型水性聚氨酯(WBPU)，在生物醫學領域有廣泛的應用潛力，軟鏈段由聚碳酸酯二醇(PC diol)和聚四亞甲基醚二醇(PTMO diol)組成，硬鏈段由 1,6-二異氰酸己二異氰酸酯(H<sub>12</sub>MDI)，以 2,2-二羥甲基丙酸 (DMPA)和 2,2-二羥甲基丁酸(DMBA)分別作為鏈延長劑。為了在合成過程中提高乳液穩定性，我們使用非離子型表面活性劑，包括聚氧乙烯苯乙基苯酚醚和聚氧乙烯十三烷基醚。

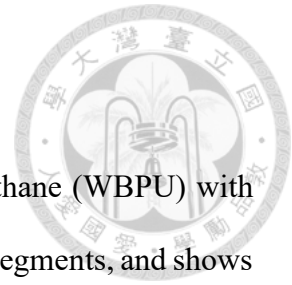
調整軟硬鏈段的比例，由此可以改變水性聚氨酯的化學組成，再使用各種分析技術，如動態光散射儀(DLS)，了解水性聚氨酯粒徑分分布&表面電位、差示掃描量熱儀(DSC)、X 光繞射儀(XRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、原子力顯微鏡(AFM)、衰減全反射紅外光譜儀(ATR-IR)、熱重分析儀(TGA)和接觸角測試儀(Contact angle)、動態機械分析儀(DMA)測量，來表現這些變化對水性聚氨酯玻璃轉移溫度、結晶程度、表面型態&表面粗糙度、官能基變化、熱變化及熱穩定性、親疏水性及應力-拉伸性能的影響。研究結果顯示，所製備的水性聚氨酯薄膜具有優良的機械性能，包括拉伸率 100% (10.8~22.6 MPa)、斷裂強度(11.7~30.9 MPa)和斷裂伸長率(173%~579%)。

軟鏈段聚碳酸酯二醇的比例提升，微相分離程度隨著增加，薄膜的水接觸角降低，從而增強了水性聚氨酯的親水性。我們挑選了兩種不同代表性的水性聚氨酯，分別為第二代及第三代生醫級 PU，WBPU-B 及 WBPU-B3，這種新型水性聚氨酯配方在提升生物材料及血液接觸裝置的性能和耐久性方面具有顯著的潛力，該新型水性聚氨酯通過了血液相容性測試，溶血率均小於 2%，符合材料溶血特性的評估標準(ASTM F756-17)。

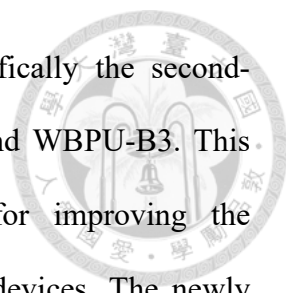
整體而言，本研究開發的新型水性聚氨酯在生物醫學領域具有廣泛的應用前景。本研究調整化學組成後，成功地提升水性聚氨酯的機械性能和親水性，為未來的醫療器械和生物材料開發提供重要的參考。

關鍵詞：軟硬鏈段質量比、水性聚氨酯、微相分離、聚碳酸酯二醇、聚醚二醇、血液相容性

## 英文摘要



This study describes the synthesis of a novel waterborne polyurethane (WBPU) with high solid content and low viscosity, composed of both soft and hard segments, and shows significant potential for biomedical applications. The soft segments consist of polycarbonate diol (PC diol) and polytetramethylene ether glycol (PTMO diol), while the hard segments are formed from 1,6-hexamethylene diisocyanate ( $H_{12}MDI$ ), with 2,2-Dimethylolpropionic acid (DMPA) and 2,2-Dimethylolbutanoic acid (DMBA) serving as chain extenders. To enhance emulsion stability during the synthesis, non-ionic surfactants, including polyoxyethylene styrenated phenyl and polyoxyethylene tridecyl ether. By adjusting the ratio of soft to hard segments, the chemical composition of the waterborne polyurethane (WBPU) can be modified. Various analytical techniques, such as dynamic light scattering (DLS) to analyze particle size distribution and surface zeta potential, differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy (ATR-IR), thermogravimetric analysis (TGA), contact angle measurement, and dynamic mechanical analysis (DMA), were employed to evaluate how these changes affect the glass transition temperature, crystallinity, surface morphology and roughness, functional group variations, thermal behavior and stability, hydrophilicity/hydrophobicity, and stress-strain properties of the WBPU. The results show that the prepared WBPU films exhibit excellent mechanical properties, including tensile strength at 100% elongation (10.8–22.6 MPa), breaking strength (11.7–30.9 MPa), and elongation at break (173%–579%). As the proportion of polycarbonate diol in the soft segment increases, the degree of microphase separation also increases, resulting in a reduced water contact angle of the films and enhance hydrophilicity of the waterborne polyurethane (WBPU). We have selected two



different representative types of waterborne polyurethanes, specifically the second-generation and third-generation biomedical-grade PU, WBPU-B and WBPU-B3. This novel WBPU formulation demonstrates significant potential for improving the performance and durability of biomaterials and blood-contacting devices. The newly developed WBPU passed hemocompatibility tests, with hemolysis rates below 2%, in compliance with the evaluation standards for hemolytic properties of materials (ASTM F756-17). Overall, the novel WBPU developed in this study shows promising applications in the biomedical field. By adjusting its chemical composition, we successfully improved both the mechanical properties and hydrophilicity of the WBPU, providing a valuable reference for future development of medical devices and biomaterials.

Keywords: mass ratio of soft and hard segments, Waterborne polyurethane, microphase separation, polycarbonate diol, polyether diol, hemocompatibility

# 目次



|                                                          |      |
|----------------------------------------------------------|------|
| 致謝 .....                                                 | I    |
| 中文摘要 .....                                               | II   |
| 英文摘要 .....                                               | III  |
| 目次 .....                                                 | V    |
| 圖目次 .....                                                | VIII |
| 表目次 .....                                                | IX   |
| 第一章 緒論 .....                                             | 1    |
| 1.1 研究背景 .....                                           | 1    |
| 1.2 研究動機 .....                                           | 2    |
| 第二章 文獻回顧 .....                                           | 5    |
| 2.1 聚氨酯簡介 .....                                          | 5    |
| 2.2 聚醚多元醇簡介 .....                                        | 7    |
| 2.3 聚酯多元醇簡介 .....                                        | 8    |
| 2.4 2,2-二羥甲基丙酸(2,2-Dimethylolpropionic acid, DMPA) ..... | 10   |
| 2.5 2,2-二羥甲基丁酸 (2,2-Dimethylolbutanoic acid, DMBA) ..... | 12   |

|                                              |    |
|----------------------------------------------|----|
| 2.6 1,6-二異氰酸己二異氰酸酯(H <sub>12</sub> MDI)..... | 14 |
| 2.7 水性聚氨酯簡介.....                             | 16 |
| 2.8 水性聚氨酯乳化方式.....                           | 18 |
| 2.10 水性聚氨酯的乳化劑分類.....                        | 26 |
| 2.11 水性聚氨酯合成方式.....                          | 27 |
| 2.12 製備高分子量水性聚氨酯方法.....                      | 30 |
| 2.13 聚氨酯生醫材料簡介.....                          | 31 |
| 2.14 聚氨酯生物相容性.....                           | 32 |
| 第三章 材料和方法.....                               | 37 |
| 3.1 材料.....                                  | 37 |
| 3.2 水性聚氨酯合成.....                             | 40 |
| 3.3 水性聚氨酯薄膜製備.....                           | 42 |
| 3.4 物理化學和機械特性評估.....                         | 43 |
| 3.5 溶血試驗程序.....                              | 46 |
| 第四章 結果.....                                  | 48 |
| 4.1 水性聚氨酯合成與表徵.....                          | 48 |
| 4.2 理化和機械特性分析.....                           | 51 |



第五章 討論.....60

第六章 結論.....65

第七章 參考文獻.....66

第八章 附件:得獎與著作 .....77





## 圖目次



|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| 圖 1 胺基甲酸酯特徵單元.....                                              | 5  |
| 圖 2 聚四亞甲基醚二醇 (polytetramethylene ether glycol, PTMO diol) ..... | 7  |
| 圖 3 聚碳酸酯二元醇(polycarbonate diol, PC diol) .....                  | 8  |
| 圖 4 2,2-二羥甲基丙酸(2,2-Dimethylolpropionic acid, DMPA) .....        | 10 |
| 圖 5 2,2-二羥甲基丁酸 (2,2-Dimethylolbutanoic acid, DMBA) .....        | 12 |
| 圖 6 1,6-二異氰酸己二異氰酸酯(H <sub>12</sub> MDI).....                    | 14 |
| 圖 7 WBPU 合成結構示意圖.....                                           | 41 |
| 圖 8 各種 WBPU 的透射電子顯微鏡 (TEM) 圖像 .....                             | 49 |
| 圖 9 水性聚氨酯薄膜的 ATR-IR 光譜.....                                     | 50 |
| 圖 10 WBPU 的 X 射線繞射儀 (XRD) 特性分析 .....                            | 51 |
| 圖 11 WBPU 薄膜的拉伸應力-應變曲線.....                                     | 52 |
| 圖 12 各種 WBPU 的熱分析結果.....                                        | 53 |
| 圖 13 各種 WBPU 的表面性質特性分析.....                                     | 55 |
| 圖 14 WBPU-P 薄膜的原子力顯微鏡 (AFM) 圖像.....                             | 56 |
| 圖 15 WBPU-B 薄膜的原子力顯微鏡 (AFM) 圖像 .....                            | 56 |
| 圖 16 WBPU-B1 薄膜的原子力顯微鏡 (AFM) 圖像 .....                           | 57 |
| 圖 17 WBPU-B2 薄膜的原子力顯微鏡 (AFM) 圖像 .....                           | 57 |
| 圖 18 WBPU-B3 薄膜的原子力顯微鏡 (AFM) 圖像 .....                           | 58 |
| 圖 19 各種 WBPU 薄膜的血液相容性 (p < 0.05) .....                          | 59 |
| 圖 20 WBPU 圖形摘要.....                                             | 65 |

## 表目次



|                                        |    |
|----------------------------------------|----|
| 表 1 不同水性聚氨酯 (WBPU) 的組成和物理化學性質 .....    | 49 |
| 表 2 各種 WBPU 的機械和熱性能 .....              | 53 |
| 表 3 WBPU 薄膜的原子力顯微鏡 (AFM) 影像 (nm) ..... | 55 |

# 第一章 緒論



## 1.1 研究背景

聚胺基甲酸酯又稱聚氨酯(Polyurethane, PU)是一種應用相當廣泛的高分子，是主鏈上帶有重複的氨基甲酸酯結構單元(-NHCOO-)的聚合物總稱[1]，到目前已有六十多年的發展歷史。PU 彈性體因其優異的機械性能、生物相容性和多功能性，在生物醫學應用領域引起了廣泛關注。調整軟硬鏈段的化學組成，可以使這些材料顯示多種物理和化學特性[2,3]。軟鏈段通常提供柔韌性和彈性，而硬鏈段則增強聚合物的機械強度和熱穩定性。卓越的柔性使得精確的分子設計成為可能，尤其在生物醫學領域中，其高度的微相分離結構對 PU 生物相容性具有明顯效果而受到青睞[4,5]。然而，在薄膜形成過程中，表面能的變化會影響材料的物理和化學特性。由於軟鏈段在過程中向表面遷移，表面能會降低，同時，由於變形引起的表面微相分離結構被破壞，表面能會增加[6]。這種可調性使 PU 成為各種醫療應用的理想對象，包括血液接觸裝置、組織工程支架和藥物遞送系統。

PU 是一種多功能高分子材料，其特性明顯受到分段結構的影響。PU 由軟鏈段和硬鏈段組成，兩者的組合比例決定材料的性能和用途。軟鏈段通常由低玻璃轉化溫度 ( $T_g$ ) 的多元聚二醇構成，如聚醚二醇、聚酯或聚碳酸酯二醇，能使 PU 在室溫下具有出色的柔韌性；硬鏈段則由二異氰酸酯和鏈延長劑組成，二種成分因氫鍵的相互作用形成物理交聯網絡，提供材料所需的結構強度和穩定性。

PU 一般來說可分為三種類型，第一代生醫級 PU 為聚酯類 PU(polyester urethane)，第二代生醫級 PU 為聚醚類 PU(polyether urethane ; PEU)，第三代生醫級 PU 為生物穩定性 PU(biodurable PU)。

第一代生醫級聚酯類 PU，基於聚酯的 PU 雖然在某些應用中具有優勢，但也面臨挑戰。這些材料含有酯鍵，容易受到水解的影響。在水解過程中，酯鍵會分解並釋放酯酸，這些酯酸會進一步催化材料降解，導致聚酯基 PU 在需要長期耐水解的環境中表現不佳。因此，聚酯基 PU 在醫療應用中的耐用性也受到質疑。

第二代生醫級 PU 聚醚類 PU，聚醚基 PU 在醫療領域應用廣泛，特別是在製造人工心臟和心室腔內的心室輔助循環系統[7]。然而，這些材料在生理環境中有一個重大問題，不耐氧化，易被吞噬細胞的殺菌物質(自由基，如·OH)攻擊，降解聚醚鍵，導致材料的應力破裂。這種降解現象會明顯降低 PU 的耐久性和可靠性，限制其長期應用的可能性[8]。

相較之下，第三代生醫級 PU 為生物穩定性 PU，基於聚碳酸酯的 PU 具有顯著的優勢。這種材料展現更高程度的微相分離結構特性，增強其機械性能。此外，聚碳酸酯 PU 具有卓越的耐水解、耐熱、耐氧化和耐磨損性能[9,10]，即不生物降解的 PU。這些特性使得基於聚碳酸酯的 PU 在體內不易降解，特別適合用於醫療設備和植入物[11]。其優越的性能使其在嚴苛的生理環境中保持穩定和持久，在長期應用中更加可靠。聚碳酸酯二醇以其卓越的抗衝擊性、透明性和耐熱性著稱[12]。

此外，基於聚碳酸酯的 PU 還具有高度的抗體內氧化和抗微生物降解能力。這種特性進一步強化其在醫療領域的應用潛力，特別是需要高耐久性和高可靠性的醫療器材和植入物。

總的來說，基於聚碳酸酯的 PU 適合醫療應用，包括心室輔助裝置，是由於它在嚴苛的生理環境中性能優異。與聚醚和聚酯材料相比，基於聚碳酸酯的 PU 提供了更可靠和持久的解決方案，滿足醫療應用中對材料穩定性和耐久性的嚴格要求，因此不僅提升醫療器材的性能和壽命，還有助於提高患者的治療效果和生活質量。

## 1.2 研究動機

由於傳統油性聚氨酯的合成需使用多種有機溶劑，為了因應日益增加的環境隱憂和國際間對揮發性有機化合物的限制，傳統方法正逐漸被水性聚氨酯(WBPU)合成方法取代。水性聚氨酯(WBPU)是由多元聚二醇、脂肪族二異氰酸酯和親水性成分合成，因此具有環保特性[12,13]。合成 WBPU 時經常使用鏈延長劑 2,2-二羥甲基丙酸(2,2-Dimethylolpropionic acid, DMPA)，然而 DMPA 的熔點較高，必須在初始反應中溶解於額外的有機溶劑中，如丙酮(ACT)[14]。使用 DMPA 在多元聚二醇和丙酮中的溶解度低，導致在分散過程中產生大顆粒或需要較長的反應時間[14]。

相比之下，2,2-二羥甲基丁酸（2,2-Dimethylolbutanoic acid, DMBA）在多元醇中的溶解度較高。研究表明，使用 DMBA 作為 PU 的鏈延長劑比 DMPA 更有助於化學反應的完全進行。使用 DMPA 合成的 PU 外觀混濁，使用 DMBA 的 PU 則外觀透明。由此可見，PU 反應的均勻性對於達到適當分子量和提升最終產品的物理性能至關重要。

在材料與生物相容性的研究中，材料與細胞的相互作用非常重要。細胞通常不會直接接觸材料表面，因為材料表面通常吸附著一層蛋白質膜。細胞首先與這層蛋白質相互作用，然後附著、黏附並鋪展到材料表面。因此，材料的表面特性決定蛋白質的吸附行為和細胞的黏附行為，而這些吸附行為很大程度上決定了材料的生物相容性。

早期選擇硬鏈段時，多使用芳香族二異氰酸酯，如對稱型的二苯基甲烷二異氰酸酯(4,4'-diphenylmethane diisocyanate, MDI)和不對稱型的甲苯-2,4-二異氰酸酯(2,4-diisocyanato-1-methyl-benzene, TDI)，但這類化合物對人體具有嚴重的細胞毒性。隨著研究進展，後期逐漸改用脂肪族二異氰酸酯，如不對稱的異佛爾酮二異氰酸酯(Isophorone diisocyanate, IPDI)和對稱 1,6-二異氰酸己二異氰酸酯(1,6-hexamethylene diisocyanate, H<sub>12</sub>MDI)，相較於不對稱結構，H<sub>12</sub>MDI 具有較高的模數和拉伸強度，這是因為其規整有序的相區結構能促進聚合物鏈段的結晶。

儘管基於第三代生醫級 PU 為生物穩定性 PU，聚碳酸酯的 PU 以其卓越的生物相容性和穩定性而廣受關注，主要以油性聚氨酯為主，過程中使用大量溶劑，但採用水性方法進行製備依然相對少見，主要因為在 PU 系統中形成的多個尿素鍵會增加黏度，且微相分離非常大，因此開發高固含量的分散體較為困難且穩定性非常差，粒徑不容易控制。在此背景下，我們提出了一種新型的水性聚氨酯合成方法，該方法旨在實現高固含量、低黏度，其軟鏈段由聚碳酸酯二醇(polycarbonate diol, PC diol)和聚四亞甲基醚二醇(polytetramethylene ether glycol, PTMO diol)組成。

在 WBPU 的生產過程中，導入聚碳酸酯二醇及聚四亞甲基醚二醇，因其軟鏈段具備良好的柔韌性特性[15]，產生協同效應，極大提升了材料的性能，並改善了

複合材料的整體表現和穩定性[16]。具體而言，聚碳酸酯二醇的特性能夠補足 PU 的不足，使最終材料兼具兩者的優點，從而在多種應用中表現優異。

為了進一步提高水性聚氨酯的穩定性，我們在合成過程中使用非離子基團，如聚氧乙烯苯乙烯化苯酚和聚氧乙烯十三烷基醚。這些非離子基團有助於穩定乳液，防止分散體在儲存和使用過程中發生相分離。此外，我們還探討了軟硬鏈段比例對微相分離程度和相容性的影響，並改變軟硬鏈段的比例來優化 PU 的性能。

本研究的主要目的是開發一種功能性血液相容塗層材料，該材料適用於人工血管、創口敷料和人工導管等醫療應用。這些應用對材料的要求極高，特別是生物相容性、耐久性和物理性能方面。我們使用聚碳酸酯和聚醚的組合，期望能夠創造出具有優異性能的 WBPU，滿足這些嚴苛的要求。

在合成的過程中我們特別注意反應的均勻性，這對於達到適當的分子量和提升最終產品的物理性能至關重要。與傳統的 DMPA 相比，使用 DMBA 作為鏈延長劑能夠更有效地促進化學反應的完全進行，從而產生透明而均勻的 PU 材料。這種均勻性不僅提高了材料的物理性能，還有助於改善實際應用中的穩定性和耐久性。

本研究提出以水性方法進行新型水性聚氨酯合成的技術，導入高性能的聚碳酸酯和聚醚成份，並優化合成過程中的各種參數，實現高固含量、低黏度和優異性能的 WBPU 材料。這種新型材料在人工血管、創口敷料和人工導管等醫療應用中極具潛力，為未來的生物醫學材料開發提供了重要的技術支持和理論基礎。

## 第二章 文獻回顧



聚氨酯的柔韌性和其廣泛的物理性能可以通過兩相形態結構進行理解。硬鏈段在材料中具有增強作用，並且藉由氫鍵的作用形成物理交聯，從而提供了良好的強度。相較之下，軟鏈段則具有較高的可移動性，展現出較為柔軟且易於彎曲的特性。不過，硬鏈段在聚氨酯結構中發揮了類似交聯點和填充劑的功能，從而限制了軟鏈段的自由活動性。正是硬鏈段與軟鏈段之間的這種相互作用，使得聚氨酯彈性體表現出其特有的力學性能。同時，聚氨酯結構和性能的多樣性賦予了它廣泛的應用潛力。

傳統上，聚氨酯材料以油性系統為主，並在製備過程中大量使用有機溶劑。然而，採用水性方法進行製備仍相對少見，主要原因是 PU 系統中的多個尿素鍵會導致黏度增加，並引發顯著的微相分離現象。因此，開發高固含量且穩定的分散體變得困難，粒徑也難以控制。

在此背景下，我們提出了一種新型的水性聚氨酯合成方法。通過精選聚氨酯的軟硬鏈段、調整親水基帶電性以及乳化劑種類，成功提升了水性聚氨酯乳液的穩定性。

### 2.1 聚氨酯簡介

聚胺基甲酸酯又稱聚氨酯 (Polyurethane, PU)，主鏈中含有胺基甲酸酯特徵單元的一類高分子，如圖一所示，軟鏈段主要由多元聚二醇組成，例如聚醚、聚酯或聚碳酸酯二醇，這些材料具有低的玻璃轉化溫度 ( $T_g$ )，在室溫下表現出良好的柔韌性、彈性。硬段則由二異氰酸酯和鏈延伸劑組成，通過氫鍵交互作用形成物理交聯網絡，提供了韌性及機械性質。

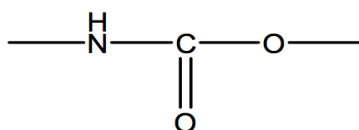


圖 1 胺基甲酸酯特徵單元

從聚醚衍生的 PU 已成為製造各種人造心臟腔室和輔助心臟循環系統的首選材料。然而，這些材料在生理環境中有一個重大問題，不耐氧化，易被吞噬細胞的殺菌物質(自由基，如 $\cdot\text{OH}$ )攻擊，降解聚醚鏈，導致材料的應力破裂。此外，基於聚酯的 PU 易受水解影響，因水解而釋放出酯酸，促進催化降解。

與其他 PU 相比，聚碳酸酯 PU 具有更大程度的微相分離，這提供了優越的機械性能，並增強了其對水解、熱、氧化和磨損的抵抗力。因此，由於其對體內氧化和微生物降解的抵抗力，聚碳酸酯 PU 材料在醫療器材和植入物方面是一個優秀的選擇。

此外，聚碳酸酯 PU 還具有出色的生物相容性，這使得它們適合用於生物醫學應用，如人造心臟瓣膜、植入式醫療器材和組織工程。它們的優異機械性能和生物相容性使得聚碳酸酯 PU 在醫療領域中廣受歡迎，成為許多醫療設備和植入物的首選材料之一[17]。



## 2.2 聚醚多元醇簡介

PTMO diol 是指聚四亞甲基醚二醇 (polytetramethylene ether glycol) 的簡稱，如圖 2 所示。它是一種重要的聚醚類多元二醇，通過環氧乙烷與四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF) 在催化劑作用下進行聚合反應生成。PTMO diol 具備多項優異特性，如低黏度、良好的柔韌性、出色的耐磨性以及穩定的化學性質。因此，它在聚氨酯、聚酯彈性體、塗料、黏合劑及彈性體等領域中有著廣泛的應用[18-20]。

此外，PTMO diol 還具備良好的生物相容性，使其在生醫材料中的應用具有潛力。生物相容性指材料與生物體接觸後，不會引起明顯的毒性、免疫反應或炎症反應。PTMO diol 因其化學穩定性與柔韌性，對於人體組織無刺激性，常被用於製造生物醫用的彈性材料，如醫用植入物、創口敷料、藥物釋放系統等。

PTMO diol 二醇的主要應用包括：

### 2.2.1 聚氨酯彈性體的製備

製備高性能聚氨酯彈性體的重要原料之一，廣泛應用於彈簧、密封件、橡膠製品等。

### 2.2.2 聚酯彈性體的製備

PTMO diol 可與二酸酐反應，生成聚酯彈性體，用於製作如彈性纖維、彈性薄膜等彈性體材料。

### 2.2.3 塗料和黏合劑

由於其出色的柔韌性與耐磨性，PTMO diol 常作為塗料及黏合劑中的增塑劑與增韌劑。

### 2.2.4 生物醫用材料

PTMO diol 的生物相容性使其成為醫療應用中的理想材料，如醫療器械中的軟質部件或人體植入材料。

### 2.2.5 其他彈性體

PTMO diol 還可用於製備其他種類的彈性體材料。

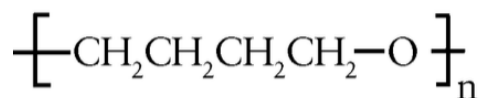


圖 2 聚四亞甲基醚二醇 (polytetramethylene ether glycol, PTMO diol)

## 2.3 聚酯多元醇簡介

聚碳酸酯二元醇 (polycarbonate Diol, PC Diol) 是一種重要的聚合物前驅體，具備獨特的結構和性能。其分子結構中包含碳酸酯基團 ( $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ ) 和末端的兩個羥基 ( $-\text{OH}$ )，這些端羥基賦予了它高度的反應活性，如圖 3 所示。PC Diol 的分子鏈由重複的碳酸酯單元組成，使其在保持分子靈活性的同時，擁有出色的機械性能、耐化學性和熱穩定性。這種結構使 PC Diol 成為製造高性能聚氨酯 (PU) 材料的理想組分。

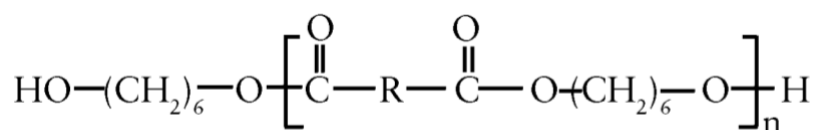


圖 3 聚碳酸酯二元醇(polycarbonate diol, PC diol)

PC Diol 的羥基位置為其與異氰酸酯 (如 IPDI、H<sub>12</sub>MDI 等) 進行縮聚反應提供了可能性，從而能夠合成多種聚氨酯材料，特別是在製備具有優異耐磨性、耐候性以及良好柔韌性的彈性體、塗料、膠黏劑和密封劑等方面發揮著重要作用。此外，PC Diol 還因其良好的水解穩定性和抗紫外線老化能力，被廣泛應用於對耐久性有嚴苛要求的領域，例如汽車、航空航天以及工業材料。

聚碳酸酯二元醇的性質也受到其分子量的顯著影響。較低分子量的 PC Diol 具備更高的反應性，適合於製備硬度更高的聚氨酯材料，而較高分子量的 PC Diol 則可提供更好的彈性和耐衝擊性能。此外，PC Diol 的玻璃化轉變溫度 (T<sub>g</sub>) 較低，使其在低溫環境下仍能保持材料的柔韌性和穩定性。

綜上所述，聚碳酸酯二元醇憑藉其碳酸酯結構單元和末端羥基的化學特性，成為多功能聚合物材料的關鍵組分，尤其在性能要求高的聚氨酯製品中具有廣泛的應用潛力[21-23]。這種結構賦予了聚碳酸酯二元醇以下特性：

### 2.3.1 生物相容性

聚碳酸酯二元醇具有優良的生物相容性，使其在醫療器材和生物醫學材料中得到廣泛應用。

### 2.3.2 可降解性

由於聚碳酸酯二元醇 (PC Diol) 分子中含有碳酸酯基團 ( $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ )，這賦予其一定的可降解性。碳酸酯基團在特定條件下 (如水解或酶促反應中) 易於斷裂，使得 PC Diol 可以被分解為較小的分子，從而促進其在環境中的生物降解過程。這一特性使其在開發環境友好型材料中具有潛在優勢，尤其是在追求可持續發展和減少塑料廢棄物的背景下。

此外，與傳統的聚氨酯原料相比，PC Diol 的可降解性使其適合用於製備生物降解性聚合物，這些材料在完成其使用壽命後能夠較快地分解，減少對環境的長期影響。因此，PC Diol 不僅有助於提高材料的性能，還能促進綠色化學和循環經濟的實現，有望在製備環保型塗料、彈性體及其他可降解聚氨酯材料中發揮關鍵作用。

### 2.3.3 彈性和耐磨性

被廣泛用於製備高性能的聚合物材料，如彈性體、塗料等。其獨特的分子結構賦予材料出色的機械性能和耐久性，使其在提高材料彈性、耐磨損和抗疲勞性能方面發揮關鍵作用。此外，PC Diol 的應用還能提升聚合物的柔韌性和耐候性，滿足各種高端材料的性能需求。

### 2.3.4 可調性

聚碳酸酯二元醇 (PC Diol) 的分子結構可以通過靈活調整單體的選擇和比例進行精細調控，以適應不同應用的需求。通過改變碳酸酯單元和羥基末端的組成與比例，可以實現對材料性能的精確調節。例如，通過改變分子量大小或引入不同的二醇組分，可以調節 PC Diol 的硬度、柔韌性、黏度等關鍵特性。這種分子結構的可設計性使其能夠針對特定用途進行優化，滿足從高強度、耐磨性要求高的工業用途到需要柔軟、彈性的消費品材料的不同需求。

## 2.4 2,2-二羥甲基丙酸(2,2-Dimethylolpropionic acid, DMPA)

2,2-二羥甲基丙酸(2,2-Dimethylolpropionic acid, DMPA)屬於二元醇類，它通常通過二羥甲基丙烯酸酯與其他二元醇（例如乙二醇）進行酯化反應來製備。DMPA 常被用作聚氨酯的鏈延長劑之一，具有重要的應用價值，如圖 4 所示。DMPA 具有羥基和羧基兩類官能團，使其在合成反應中表現出良好的反應活性，這賦予其在多個領域中的廣泛應用，如聚氨酯、塗料、膠黏劑以及生物醫用材料等[24-26]。

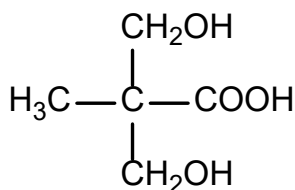


圖 4 2,2-二羥甲基丙酸(2,2-Dimethylolpropionic acid, DMPA)

DMPA 的羥基有助於與異氰酸酯等化合物進行交聯反應，從而生成具備卓越力學性能的聚合物材料；同時，羧基則可用於進行進一步的化學修飾，以提升材料的水溶性或增強其親水性。這一雙官能團特性使 DMPA 在製備高性能聚氨酯產品中發揮關鍵作用，這些產品通常具備優異的耐候性、耐水解性及柔韌性。此外，DMPA 也廣泛應用於水性塗料及其他環保材料的開發，因其能提高材料的穩定性和可持續性，滿足環保需求。

在生物醫用材料領域，DMPA 展現出許多潛在應用。作為一種聚酯二元醇，DMPA 含有羥基和羧基官能團，這賦予了它在開發生物醫用材料時的特殊功能和應用潛力。以下是一些可能的應用方向：

### 2.4.1 組織工程支架材料

DMPA 的雙官能團結構使其適合用於合成生物可降解的聚合物支架，這些支架在組織再生中可以提供良好的細胞附著力和生物相容性，同時能在體內逐漸降解，避免二次手術。



#### 2.4.2 生物醫用膠黏劑

羧基和羥基的反應活性使 DMPA 可作為生物膠黏劑的原料，用於製備對人體組織友好的膠黏劑，能在潮濕環境下展現優異的粘附性能，適合應用於手術和創傷修復中。

#### 2.4.3 藥物控釋系統

DMPA 可被設計為生物可降解的聚合物載體，用於控制藥物的釋放速率。其官能團可以調控材料的降解速率，從而達到藥物的長效緩釋，提升治療效果。

#### 2.4.4 生物相容性塗層

DMPA 可以用於製備具有良好親水性和生物相容性的塗層材料，這些塗層可以應用於醫療器械、植入物或其他與生物體直接接觸的設備上，提升其在生物環境中的穩定性和安全性。

綜合來看，DMPA 具有獨特的化學結構和可調控的特性，使其在生物醫用材料領域中具有廣泛的應用前景。

## 2.5 2,2-二羥甲基丁酸 (2,2-Dimethylolbutanoic acid, DMBA)

2,2-二羥甲基丁酸 (2,2-Dimethylolbutanoic acid, DMBA) 屬於二元醇類，如圖 5 所示。它是 N,N-二甲基-4-氨基苯甲醯胺 (DMBA) 的雙羥基衍生物，具有兩個羥基官能團，這使其在化學性質上具有獨特的優勢。由於其特殊的化學結構，DMBA diol 在化學和材料科學領域中展現出廣泛的應用潛力，尤其是在聚合物和高性能材料的合成方面。

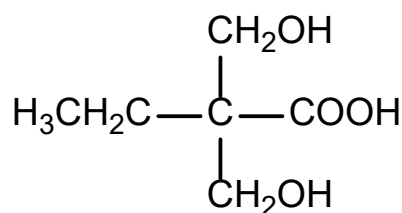


圖 5 2,2-二羥甲基丁酸 (2,2-Dimethylolbutanoic acid, DMBA)

在工業應用方面，DMBA 常被用作聚氨酯彈性體的關鍵中間體，能有效改善材料的性能與耐用性。此外，它在塗料和膠黏劑的製造過程中也扮演重要角色，能增強產品的黏合性和附著力。這使得 DMBA diol 成為化學工業中不可或缺的添加劑之一，受到廣泛關注和使用[27-29]。

### DMBA 的主要特點和應用

#### 2.5.1 作為聚氨酯彈性體的原料

DMBA 可與異氰酸酯等反應，廣泛用於製備聚氨酯彈性體，如彈簧、密封件及橡膠製品等。這些材料通常具有優良的彈性和耐磨性，適用於多種工業和消費品的應用。

#### 2.5.2 作為塗料和膠黏劑的增韌劑

由於其雙羥基結構，DMBA 能有效增韌塗料和膠黏劑，提高產品的柔韌性和耐久性，進而增強其在不同環境條件下的性能。

#### 2.5.3 作為聚合物的交聯劑

DMBA 能與其他聚合物中的羧基或羥基發生反應，形成交聯結構。這種交聯

不僅提高了聚合物的強度，還增強了其穩定性，適合應用於要求高性能的材料領域。



#### **2.5.4 DMBA 與生物相容性**

DMBA 除了在化學和材料科學領域中具有廣泛的應用外，還因其良好的生物相容性而受到重視。其雙羥基結構和特定的化學特性使其在生物醫學應用中展現出良好的潛力，具體體現在以下幾個方面：

#### **2.5.5 生物材料的開發**

DMBA 的生物相容性使其成為生物材料開發中的關鍵組成部分。它可用於製造醫療器械、組織工程支架和藥物傳遞系統，能夠與生物體良好相容，減少排斥反應，促進細胞附著和增殖。

#### **2.5.6 生物降解性材料**

DMBA 也可用於合成生物降解性聚合物，這些材料在環境中可自然分解，從而降低對生態系統的負面影響。這一特性使其在環保和可持續發展的應用中日益受到關注。

#### **2.5.7 醫療應用**

在藥物釋放和組織修復的領域，DMBA 的生物相容性使其成為新型醫療產品開發的理想選擇，尤其是在需要與生物組織良好結合的情況下。

## 2.6 1,6-二異氰酸己二異氰酸酯(H<sub>12</sub>MDI)

1,6-二異氰酸己二異氰酸酯(1,6-hexamethylene diisocyanate, H<sub>12</sub>MDI)是一種重要的聚氨酯原料，通常用於製備聚氨酯彈性體、塗料、密封膠等。它是一種二異氰酸酯，具有兩個異氰酸基團。H<sub>12</sub>MDI 的分子結構中含有己二元醇(1,6-己二醇)，如圖 6 所示，因此與其他聚醚、聚酯二元醇反應形成聚氨酯，其製備的聚氨酯具有優良的彈性、耐磨性和耐候性[30-32]。

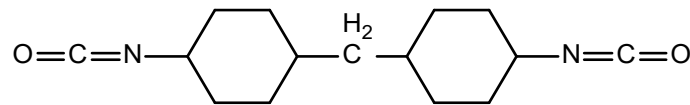


圖 6 1,6-二異氰酸己二異氰酸酯(H<sub>12</sub>MDI)

H<sub>12</sub>MDI (1,6-二異氰酸己二異氰酸酯) 在生物醫學材料領域中也有著重要的應用。由於其在聚氨酯製備中的特性，使得它成為製造各種生物醫學材料的理想原料之一。以下是一些 H<sub>12</sub>MDI 在生物醫學材料中的應用。

### 2.6.1 人工關節

H<sub>12</sub>MDI 可用於製備人工關節的材料，例如人工髖關節、人工膝關節等。由於聚氨酯材料具有良好的耐磨性和生物相容性，因此適合用於這些關節的製造。

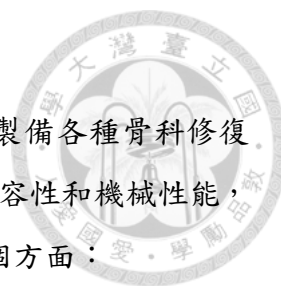
### 2.6.2 植入式醫療器材

H<sub>12</sub>MDI 可用於製備各種植入式醫療器材，如人工心臟瓣膜、血管支架等。聚氨酯材料具有良好的柔軟性和可塑性，可以根據患者的需要進行形狀設計，並且具有較好的生物相容性，減少了植入後的排斥反應。

### 2.6.3 組織工程

H<sub>12</sub>MDI 可用於製備用於組織工程的支架材料。這些支架可以用於組織工程研究中，作為細胞生長的基質，幫助修復和重建受損組織。





#### **2.6.4 骨科修復材料**

聚氨酯材料在骨科修復中的應用日益受到重視，特別是在製備各種骨科修復材料方面。這些材料如骨水泥和骨融合劑等，具有優異的生物相容性和機械性能，能夠有效地支持骨折治療和骨損傷修復。具體應用包括以下幾個方面：

##### **2.6.4.1 骨水泥**

聚氨酯基骨水泥通常用於骨折固定和骨缺損的填充。

##### **2.6.4.2 良好的生物相容性**

聚氨酯材料能夠與人體組織良好融合，減少排斥反應，促進骨愈合。

##### **2.6.4.3 優良的機械性能**

聚氨酯材料具有良好的強度和韌性，能夠承受骨骼負荷並提供必要的支持。

##### **2.6.4.4 可調的物理性質**

聚氨酯的硬度和彈性可根據具體需求進行調整，以適應不同部位和用途的需求。

##### **2.6.4.5 骨融合劑**

聚氨酯材料可用作骨融合劑，促進骨組織的再生和融合。其主要特點包括

##### **2.6.4.6 促進骨生長**

聚氨酯具有良好的生物活性，能夠促進骨細胞的增殖和分化，從而加速骨組織的修復。

##### **2.6.4.7 可降解性**

一些聚氨酯材料設計為可降解型，隨著時間的推移，材料會逐漸被人體吸收，減少對組織的長期影響。

##### **2.6.4.8 多功能性**

聚氨酯骨融合劑可以與其他生物材料（如生長因子、骨粉等）結合，進一步提高其促進骨愈合的能力。



## 2.7 水性聚氨酯簡介

水性聚氨酯 (Waterborne Polyurethane, WBPU) 是一種特殊的聚氨酯類型，其溶劑基礎被水取代。這種材料在製備過程中使用水作為溶劑，而非傳統的有機溶劑，使其在製程中更具環保性並符合現行環保法規的要求。

水性聚氨酯具有諸多優點，包括低揮發性有機化合物 (VOC) 排放、可調節的乳液黏度、優良的流動性和塗覆性能、快速乾燥、易於清洗以及成膜後的高彈性和耐久性。基於這些特性，WBPU 被廣泛應用於各種塗料、塗層、黏合劑和封裝材料等領域。

在塗料和塗層應用中，水性聚氨酯常用於木材、金屬、塑料和紙張的表面保護和裝飾。由於其高彈性和耐久性，WBPU 也被廣泛應用於彈性塗料、彈性地板塗料以及汽車塗裝領域。在黏合劑方面，水性聚氨酯可用於紡織品、皮革、紙張和塑料等材料的黏合。此外，WBPU 還被應用於製備柔軟的封裝材料，如密封膠和塗覆劑，以提供防水和保護性能。

水性聚氨酯的研發與應用不僅僅在於環保特性，其優越的性能表現也使其成為當今塗料、黏合劑和封裝材料等各個領域的重要材料之一。隨著技術的不斷進步和環保需求的增強，水性聚氨酯的應用前景將更加廣闊。

水性聚氨酯 (WBPU) 也可以應用於生物醫學領域，特別是在生物相容性材料的開發中。由於其環保特性、優異的機械性能和良好的生物相容性，WBPU 在醫療器材、組織工程和藥物傳遞系統中展現出廣泛的應用潛力。



### 2.7.1 醫療器材和植入物

水性聚氨酯的彈性、耐磨性和抗撕裂性，使其成為製造醫療器材和植入物的理想材料。例如，心臟瓣膜、人造血管和導管等產品可以利用 WPU 的優異性能來提高使用壽命和可靠性[33-34]。

### 2.7.2 組織工程

在組織工程領域，WBPU 被用於製備細胞支架，這些支架需要具備良好的機械強度和生物相容性，能夠促進細胞的黏附、增殖和分化。水性聚氨酯支架由於其優異的性能，可用於骨骼、軟骨和皮膚等組織的再生修復[35-36]。

### 2.7.3 藥物傳遞系統

WBPU 在藥物傳遞系統中的應用也受到廣泛關注。其良好的生物相容性和可調控的釋放特性，使其成為製備控釋藥物載體的理想材料。這些載體可以通過調整聚氨酯的組成和結構來控制藥物的釋放速度，實現精確的藥物治療效果[37-38]。

### 2.7.3 生物相容性塗層

WBPU 還可用作生物醫學裝置的塗層材料，以改善其生物相容性和抗菌性能。例如，植入物表面塗覆 WBPU 塗層可以減少生物膜的形成，降低感染風險，提升裝置的整體性能[39-40]。



## 2.8 水性聚氨酯乳化方式

水性聚氨酯 (WBPU) 的乳化方式主要分為以下三種：機械乳化法、化學乳化和自乳化法。這些方法各有優缺點，根據具體應用需求選擇合適的乳化方式可以提高 WBPU 的性能和應用效果。

### 2.8.1 機械乳化法

#### 2.8.1.1 機械乳化法的基本原理

機械乳化法是透過機械攪拌、剪切等物理手段，將聚氨酯預聚體（一般為疏水性聚合物）在水中強力攪拌，利用機械力將大顆粒打碎成小顆粒，進而在水相中分散形成穩定的乳液。整個過程不依賴化學反應，主要透過外界機械力和表面活性劑的作用來穩定體系[41]。

#### 2.8.1.2 機械乳化法的步驟

機械乳化法製備水性聚氨酯通常包括以下幾個步驟

預聚體製備：首先通過二異氰酸酯（如 IPDI 或  $H_{12}$ MDI）與多元醇反應生成聚氨酯預聚體。預聚體的分子結構通常設計為含有一定的親水基團（如羧基或羥基），以提高其與水的相容性。

分散過程：將預聚體在一定溫度下加熱至液態，然後在高剪切條件下加入水中。攪拌速度越快，剪切力越強，聚氨酯預聚體越容易分散成微小顆粒。

在分散過程中通常需要加入表面活性劑（如非離子或陰離子表面活性劑），以降低界面張力，防止粒子聚合。

乳化：透過機械攪拌、高速剪切設備（如高速攪拌器、膠體磨、超聲波處理器）將預聚體細化成納米或微米級顆粒，均勻分散在水相中，形成乳液。

控制乳化時間和攪拌速度非常關鍵，過度攪拌可能會導致乳液穩定性下降，顆粒重新聚合。

乳液穩定化：添加穩定劑或進一步調整 pH 值，確保乳液體系的穩定性及長效儲存性能。



### 2.8.1.3 影響乳化效果的因素

機械乳化法的乳化效果受多種因素影響：

剪切力：高剪切力有助於將大顆粒打碎成小顆粒，從而提高乳液的均勻性。

攪拌速度：攪拌速度越快，顆粒越小，但過快的攪拌也可能導致乳液不穩定。

水與預聚體的比例：水的比例應適當，過多或過少都會影響乳化效果。

表面活性劑的選擇和用量：表面活性劑的種類和用量直接影響乳液的穩定性和粒徑分佈。溫度：乳化過程的溫度會影響預聚體的黏度和分散性。

### 2.8.1.4 機械乳化法的優點

環保性：不使用有機溶劑，符合環保要求，減少了揮發性有機化合物（VOC）排放。

簡單易行：設備簡單，操作方便，適合大規模生產。

成本低：不需要複雜的化學反應，節省了材料和能源成本。

### 2.8.1.5 機械乳化法的應用

製備水性塗料和膠黏劑，廣泛應用於家具塗裝、汽車塗料、紡織品塗層等領域，另一方面製備水性皮革塗層劑，為皮革行業提供環保型塗層材料，其優點為操作簡單，無需添加表面活性劑，適用於大規模生產，而缺點為乳液穩定性依賴於機械設備，容易產生大顆粒，顆粒分布較寬。



## 2.8.2 化學乳化法

製備水性聚氨酯的重要方法之一，通過在聚氨酯預聚體合成過程中引入親水基團來實現乳化。這些親水基團，如羧基、羥基和磺酸基，能夠顯著提高預聚體在水中的分散性，從而使聚氨酯能夠穩定地存在於水相中形成乳液。[42]。

### 2.8.2.1 化學乳化法的基本原理

在化學乳化法中，關鍵是通過引入親水性基團使聚氨酯預聚體具有親水性。這些基團通常在聚氨酯合成的過程中通過與二異氰酸酯和多元醇的化學反應生成。引入的親水基團包括羧基（-COOH）、羥基（-OH）、磺酸基（-SO<sub>3</sub>H）等。

引入這些基團後，預聚體中的親水部分可以與水發生作用，通過靜電排斥力或氫鍵作用使聚氨酯穩定地分散在水中。此外，這些基團可以在酸鹼條件下進行中和處理，進一步增強它們的水溶性。

### 2.8.2.2 化學乳化法的詳細步驟

聚氨酯預聚體合成：

通常使用二異氰酸酯（如 IPDI、H<sub>12</sub>MDI）和含羥基的多元醇（如聚酯多元醇或聚醚多元醇）進行聚合反應，生成聚氨酯預聚體。

在預聚體合成過程中，引入含有親水基團的化合物，這些化合物如 2,2-雙羥甲基丙酸（DMPA，含有羧基），或磺酸鹽類化合物。這些親水基團通過共價鍵結合在聚氨酯主鏈上，賦予聚氨酯預聚體親水性。親水基團的中和，在引入羧基或磺酸基等親水基團後，需要對這些基團進行中和處理，使它們轉變為離子化形式，提高其在水中的溶解性。中和劑通常選用弱鹼，如三乙胺（TEA），這樣可以將羧基（-COOH）中和成羧酸鹽（-COO<sup>-</sup>）。中和的過程需要精確控制 pH 值，通常 pH 值需要保持在 7-9 之間，以保證乳液的穩定性和顆粒分佈均勻。

預聚體分散在水中：

當親水基團經過中和後，預聚體可以逐漸與水混合。由於預聚體具有一定的親水性，這樣的預聚體能夠在水中自發地分散形成穩定的乳液。

如果引入的親水基團含量不足，則可能需要外加表面活性劑來進一步提高分散效果，防止粒子聚集。交聯反應，在某些情況下，化學乳化法還會加入交聯劑，如三功能或四功能的多元醇，以進一步增強聚氨酯的結構強度和穩定性。交聯反應可以在乳化過程後進行，以固化乳液，形成更加穩定的聚氨酯結構。

### 2.8.2.3 化學乳化法中的親水基團

不同的親水基團對乳化效果和水性聚氨酯的性能影響不同。以下是一些常見的親水基團及其特點，羧基（-COOH）：常見於 2,2-雙羥甲基丙酸（DMPA）中，這是化學乳化法中最常使用的親水基團。經中和後，羧基轉變為羧酸鹽，這樣的結構在水中能形成穩定的乳液。通常需要控制 DMPA 的用量，過多會影響聚氨酯的柔韌性，過少則可能導致乳化效果不佳。磺酸基（-SO<sub>3</sub>H）：此類基團具有更高的離子化能力，與水的相容性更好，能提供更強的親水性。磺酸基的使用較少，但在一些特殊應用中可以提升水性聚氨酯的耐化學性和抗水解性。羥基（-OH）：羥基雖然具有一定的親水性，但通常需要與其他親水基團聯合作用，才可以有效地穩定水性聚氨酯體系。

### 2.8.2.4 中和劑的作用

在化學乳化法中，親水基團需要通過中和劑使其離子化，這是確保聚氨酯乳液穩定的關鍵。以下是一些常用的中和劑，三乙胺（TEA）：最常見的中和劑之一，用於中和羧基，使其轉變為羧酸鹽。它具有良好的揮發性，在乾燥過程中能夠揮發掉，從而不影響最終塗膜的性能。氨水：另一種常用的中和劑，具有強鹼性，用於快速中和羧基。不過，氨水的氣味較強，在某些應用中可能不太合適。其他胺類化合物：如二甲胺、二乙胺等，也可用作中和劑，根據應用需要選擇不同的胺類中和劑。

### 2.8.2.5 化學乳化法的優點

化學乳化法穩定性高，主要原因為親水基團通過化學反應直接引入到聚氨酯主鏈中，這樣的乳液穩定性較好，不易出現分層或顆粒聚集現象。可以通過調整親水基團的種類和用量來精確控制乳液的性能，適應不同應用需求。不依賴表面活性

劑與機械乳化法不同，化學乳化法依賴內在的化學結構來實現乳化，通常不需要額外加入表面活性劑，這使得最終產品更加純粹。

#### 2.8.2.6 化學乳化法的應用

高性能塗料：由於化學乳化法製備的水性聚氨酯具有良好的機械性能和穩定性，廣泛應用於高性能工業塗料，如汽車漆、木器漆等。

紡織塗層：在紡織工業中，這些聚氨酯乳液可以用於紡織品的防水、防污等功能性塗層。

皮革塗料：用於製備水性皮革塗料，能夠提供優異的耐磨性和柔軟性。

### 2.8.3 自乳化法

Self-emulsification 是一種不依賴外加表面活性劑或中和劑的水性聚氨酯製備方法。其核心原理是通過在聚氨酯分子鏈中引入特定的親水鏈段，如聚乙二醇(PEG)等親水基團，賦予聚氨酯自我乳化的能力，從而在水中形成穩定的乳液[43]。這種方法不僅簡化了製備過程，而且因為不使用有機溶劑或化學添加劑，具有更高的環保性，非常適合應用於環保要求嚴格的行業。

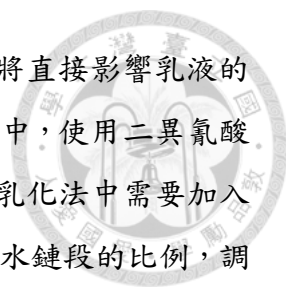
#### 2.8.3.1 自乳化法的基本原理

在自乳化法中，聚氨酯預聚體的分子結構設計至關重要。具體來說，在聚氨酯的分子鏈中引入足夠的親水性鏈段，使得聚氨酯具有親水和疏水的兩性結構。這些親水鏈段，通常是聚乙二醇(PEG)或其他能夠與水發生相互作用的官能團，如聚丙二醇(PPG)或其他可親水的多元醇。這種親水鏈段能夠與水發生強烈的相互作用，形成氫鍵或其他物理化學作用，從而使聚氨酯預聚體能夠自發地分散在水中形成穩定的乳液。而這一過程無需外加中和劑或表面活性劑，完全依賴於分子鏈本身的親水特性。

#### 2.8.3.2 自乳化法的詳細步驟

親水鏈段的選擇，最常用的親水鏈段是聚乙二醇(PEG)，其結構中的乙氧基單元( $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ )具有高度親水性，能夠與水形成強烈的氫鍵，幫助聚氨酯分子分散。也可以使用其他含有羥基、羧基或胺基的親水性多元醇，如聚丙二醇(PPG)、





聚己二醇 (PEG6) 等。選擇合適的親水鏈段非常關鍵，因為這將直接影響乳液的穩定性和性能。聚氨酯預聚體的合成：在常規的聚氨酯合成過程中，使用二異氰酸酯 (如 MDI、TDI) 和多元醇進行反應。不同於傳統工藝，在自乳化法中需要加入含有親水性基團的多元醇，如 PEG 或 PPG。通過控制 PEG 等親水鏈段的比例，調整聚氨酯的親水性和疏水性，使其具備自乳化能力。這個比例需精確調整，以保證最終產品的乳化效果和穩定性。水相分散，在預聚體合成完成後，將其加入水中。由於預聚體中已經引入了足夠的親水性鏈段，它能夠自發分散到水中，形成穩定的乳液。在此過程中不需要外加表面活性劑或中和劑，這大大簡化了製備工藝。乳液的穩定性，自乳化法生成的乳液往往具有很高的穩定性，因為親水鏈段已經內嵌於聚氨酯分子鏈中，能夠持續與水相互作用，防止顆粒聚集。此外，由於不含外部添加劑，這些乳液的長期儲存穩定性較好，特別是在環保要求較高的應用中具有優勢。

#### 2.8.3.3 影響自乳化法效果的因素

親水鏈段的種類和比例，親水鏈段的選擇至關重要。常用的 PEG 和 PPG 具有不同的分子量，分子量越高，親水性越強，但會影響聚氨酯的機械性能。過多的親水鏈段會降低塗膜的強度和耐水性，過少則可能無法形成穩定乳液。異氰酸酯與多元醇的比例，在合成過程中，異氰酸酯與多元醇的比例決定了聚氨酯的交聯程度和分子量。這一比例需要精確控制，以避免過度交聯導致乳化困難或形成過大顆粒。

溫度和反應條件，自乳化過程中，溫度和攪拌條件會影響乳液顆粒的大小和穩定性。通常需要在合適的溫度範圍內進行，以確保分子鏈段充分分散。

#### 2.8.3.4 自乳化法的優點

環保無污染：不需要外加有機溶劑、表面活性劑或中和劑，降低了對環境的影響，同時減少了揮發性有機化合物 (VOC) 的排放，非常符合當前環保趨勢。

製備過程簡單：與傳統的水性聚氨酯製備方法相比，自乳化法省去了多個乳化和穩定步驟，簡化了工藝流程，提高了生產效率。

乳液穩定性高：由於親水鏈段是直接內嵌在聚氨酯分子鏈中，乳液穩定性更高，不易分層或顆粒聚集，且長期儲存穩定性更好。

無需添加劑：不需要外加穩定劑或表面活性劑，使得乳液純度高，特別適合對純度要求高的應用，如醫療、電子行業。



#### 2.8.3.5 自乳化法的缺點

原料和工藝要求高：自乳化法對聚氨酯預聚體的合成要求較高，尤其是在親水鏈段的選擇和引入上，需要非常精確的設計。如果控制不當，可能無法達到預期的乳化效果，甚至導致乳液不穩定，過多的親水鏈段可能影響最終產品的機械性能，如塗膜的耐磨性、耐水性和抗化學性。此外，親水鏈段的選擇對於最終產品的功能性也有較大的限制。

#### 2.8.3.6 自乳化法的應用

環保塗料：自乳化法製備的水性聚氨酯適合用於環保塗料，特別是要求低 VOC 排放的產品，如建築塗料、家具塗料等。

紡織品塗層：在紡織工業中，自乳化水性聚氨酯可用於製備高性能的防水、防污塗層，並且不會影響紡織品的手感和透氣性。

皮革塗層：自乳化法還適用於製備皮革塗層，能夠提供柔軟、耐磨且環保的表面處理。



## 2.9 水性聚氨酯的親水基帶電性分類

水性聚氨酯(WBPU)中的親水基團根據其帶電性可分為三種類型：陽離子型、陰離子型和非離子型。這些類型在化學性質和應用領域上有所不同。

### 2.9.1 陽離子型

陽離子型水性聚氨酯通常是在聚氨酯主鏈中引入陽離子基團，如叔胺基團 ( $-NR_3^+$ ) 或季銨鹽基團 ( $-NR_4^+$ ) [44]。

特性：陽離子型 WBPU 在酸性條件下穩定，具有良好的附著力和耐水性，適用於酸性介質中的應用。

應用：廣泛應用於紡織品整理劑、紙張處理劑和皮革處理劑等。

### 2.9.2 陰離子型

陰離子型水性聚氨酯通常是在聚氨酯主鏈中引入陰離子基團，如羧基 ( $-COOH$ )、磺酸基 ( $-SO_3H$ ) 或磷酸基 ( $-PO_3H_2$ ) [45]。

特性：陰離子型 WBPU 在鹼性條件下穩定，具有良好的耐溶劑性和機械性能，適用於鹼性介質中的應用。

應用：廣泛應用於塗料、黏合劑、纖維整理劑和醫療材料等。

### 2.9.3 非離子型

非離子型水性聚氨酯通常是在聚氨酯主鏈中引入非離子親水基團，如聚乙二醇 (PEG) 或其他親水性醚基[46]。

特性：非離子型 WBPU 在不同 pH 值下均穩定，具有優良的相容性和生物相容性。

應用：廣泛應用於醫療器材、化妝品和環保塗料等。



## 2.10 水性聚氨酯的乳化劑分類

### 水性聚氨酯的乳化劑分類

水性聚氨酯 (WBPU) 的乳化劑根據其化學結構和功能性可以分為三大類：陰離子型乳化劑、陽離子型乳化劑、非離子型乳化劑以及混合型乳化劑。這些乳化劑在乳化原理和應用領域上有所不同。

#### 2.10.1 陰離子型乳化劑

陰離子型乳化劑在水中能解離出帶負電荷的陰離子。常用的陰離子型乳化劑包括脂肪酸鹽、磺酸鹽和磷酸鹽等[47]。

特性：陰離子型乳化劑具有優良的乳化性能和穩定性，適用於酸性或中性環境中。

應用：廣泛應用於塗料、黏合劑和纖維整理劑等。

#### 2.10.2 陽離子型乳化劑

陽離子型乳化劑在水中能解離出帶正電荷的陽離子。常用的陽離子型乳化劑包括季銨鹽、胺鹽等[48]。

特性：陽離子型乳化劑在鹼性環境中表現出良好的穩定性和乳化能力，適用於酸性介質中的應用。

應用：廣泛應用於紡織品整理劑、紙張處理劑和皮革處理劑等。

#### 2.10.3 非離子型乳化劑

非離子型乳化劑在水中不解離，不帶電荷。常用的非離子型乳化劑包括聚乙二醇 (PEG) 及其衍生物[49]。

特性：非離子型乳化劑在不同 pH 值下均穩定，具有優良的相容性和生物相容性。

應用：廣泛應用於醫療器材、化妝品和環保塗料等。



#### 2.10.4 混合型乳化劑

混合型乳化劑結合了不同類型的乳化劑，以實現更廣泛的應用範圍和改善乳化效果[50]。

特性：混合型乳化劑能夠在不同條件下提供多功能性能，具有更好的穩定性和性能調控性。

應用：廣泛應用於複雜的工業應用中，如特殊塗料、高性能黏著劑和功能性複合材料等。

### 2.11 水性聚氨酯合成方式

水性聚氨酯（WBPU）是一種具有廣泛應用前景的重要高分子材料，其合成方式通常包括以下幾種方法

#### 2.11.1 溶液共混法

在有機溶劑中將聚醚、聚酯等軟鏈段和二異氰酸鹽進行共混反應，然後將得到的混合物加入到水相中，形成水性聚氨酯乳液[51]。材料準備在開始反應之前，首先準備聚醚或聚酯等軟鏈段作為聚氨酯的主體材料，並選擇適當的二異氰酸鹽作為交聯劑。這些材料通常需要在有機溶劑（如甲苯、乙酸乙酯或其他溶劑）中溶解，以確保它們能夠充分混合。

#### 2.11.2 共混反應

將聚醚或聚酯溶液與二異氰酸鹽加入到反應容器中，並在適當的條件下（如攪拌、加熱）進行共混反應。在此過程中，二異氰酸鹽與軟鏈段的羥基官能團發生反應，形成聚氨酯的初步結構。此反應是一步法，形成的聚氨酯通常是預聚體形式。形成水性乳液，當共混反應完成後，將得到的混合物慢慢加入到水相中。在這一過程中，由於聚氨酯的親水性增加，混合物會與水相互作用，形成穩定的水性聚氨酯乳液。乳液的形成需要適當的攪拌和穩定劑的添加，以確保乳液的穩定性和均勻性。

為了提高水性聚氨酯乳液的性能，通常會進行後處理，如去除未反應的單體、調整 pH 值、添加防腐劑等。此外，可以通過調整反應條件、添加增稠劑或改變組分比例來優化乳液的性能。



### 2.11.3 無溶劑法

在無機催化劑的存在下，將聚醚或聚酯與二異氰酸鹽在無溶劑的條件下進行反應，生成聚氨酯前驅體，然後將其與乳化劑和水混合，形成水性聚氨酯乳液[52]。首先，準備聚醚或聚酯作為軟鏈段，這些聚合物通常具有優良的柔韌性和彈性。選擇合適的二異氰酸鹽作為硬鏈段，以便後續反應中形成聚氨酯的交聯結構。無機催化劑（如三氧化二鉻、氫氧化鈉等）被用來促進反應進行。在無溶劑的條件下，將聚醚或聚酯與二異氰酸鹽置於反應器中。此過程通常在一定的溫度和壓力下進行，以促進反應的進行。無溶劑的環境有助於降低環境污染及提高反應的效率。

聚氨酯前驅體生成，在無機催化劑的促進下，聚醚或聚酯的羥基與二異氰酸鹽的異氰酸基發生反應，形成聚氨酯的前驅體。此過程中，聚氨酯分子鏈逐漸增長，形成的聚氨酯聚合物在反應器中持續交聯，最終生成固體的聚氨酯預聚體。形成水性聚氨酯乳液，當聚氨酯前驅體合成完成後，將其與乳化劑（如聚乙醇醇、聚乙醚等）和水混合。在這一過程中，乳化劑的作用是降低相界面張力，促進聚氨酯分散於水中。通過適當的攪拌和高剪切力的作用，聚氨酯分子被均勻地分散在水中，形成穩定的水性聚氨酯乳液。為了提高水性聚氨酯乳液的穩定性和性能，通常需要進行後處理，如去除未反應的單體、調整 pH 值以及添加防腐劑等。此外，可以通過調整乳化劑的種類、比例及添加其他助劑來優化乳液的特性。

### 2.11.4 乳化聚合法

將二異氰酸鹽、聚醚或聚酯等原料與乳化劑在水相中進行聚合反應，形成水性聚氨酯乳液[53]。首先，準備所需的原料，包括聚醚或聚酯作為軟鏈段，二異氰酸鹽作為硬鏈段，以及選擇適當的乳化劑（如聚乙醇醇、聚乙醚或其他表面活性劑）。這些材料在反應前需要經過充分的準備，以確保最佳的反應條件。將水作為反應介質，通常需要事先對水進行處理以去除雜質。水相中需要加入乳化劑，這些乳化劑能夠降低水和油相之間的界面張力，促進二異氰酸鹽和聚醚或聚酯的有效混合。將二異氰酸鹽、聚醚或聚酯原料加入到含有乳化劑的水相中。在適當的溫度和攪拌條件下，這些組分開始進行聚合反應。二異氰酸鹽的異氰酸基與聚醚或聚酯的羥基官能團發生反應，形成聚氨酯鏈。由於乳化劑的存在，聚氨酯鏈可以穩定地

分散在水相中。形成水性聚氨酯乳液，隨著聚合反應的進行，聚氨酯鏈逐漸增長並交聯，最終形成穩定的水性聚氨酯乳液。此過程中，乳化劑的作用至關重要，因其能夠保持乳液的穩定性，防止聚氨酯顆粒的聚集或沉澱。為了提高水性聚氨酯乳液的性能，通常需要進行後處理，例如去除未反應的單體、調整乳液的 pH 值、添加防腐劑或穩定劑等。此外，根據應用需求，可以對乳液進行濃縮或稀釋，調整其粘度和性能。

#### 2.11.5 原位乳化法

在反應過程中，將聚氨酯形成所需的各種原料與乳化劑在水相中直接進行反應，生成水性聚氨酯乳液[54]。首先，準備所需的原材料，包括聚醚或聚酯作為軟鏈段，二異氰酸鹽作為硬鏈段，還需選擇適當的乳化劑(如聚乙烯醇、聚乙烯醚等)來促進乳化過程。這些材料應在反應前進行充分的檢查和準備，以確保反應的高效性。將水作為反應介質，通常需要添加乳化劑。乳化劑的添加旨在降低水相與聚合物相之間的界面張力，從而促進後續的反應和聚合物的均勻分散。在反應器中，將聚醚或聚酯、二異氰酸鹽和乳化劑同時加入到水相中。在適當的溫度和攪拌條件下，這些組分開始進行聚合反應。二異氰酸鹽的異氰酸基與聚醚或聚酯的羥基官能團反應，形成聚氨酯鏈。在此過程中，乳化劑的存在使得生成的聚氨酯顆粒能夠有效地分散在水中，形成乳液。形成水性聚氨酯乳液，隨著反應的進行，聚氨酯鏈逐漸增長，並在水相中形成穩定的水性聚氨酯乳液。這種方法的優勢在於，聚氨酯的生成和乳化過程是同步進行的，能夠有效降低反應所需的時間並提高產物的均勻性。反應完成後，通常需要對水性聚氨酯乳液進行後處理，例如去除未反應的單體、調整 pH 值、添加防腐劑等。此外，可以根據應用需求調整乳液的濃度和粘度，以滿足特定的工業應用。

## 2.12 製備高分子量水性聚氨酯方法

製備高分子量的水性聚氨酯最常見的方法是將二異氰酸鹽、長鏈二元醇和短鏈親水二元醇反應，形成分子量適中且具有親水性的預聚物（Prepolymer）。接著，通過鏈延長反應來完成水性聚氨酯的合成。在鏈延長反應中，通常使用短鏈二醇或二胺作為鏈延長劑。然而，由於異氰酸鹽與二胺反應速度快且會導致黏度急劇增加，因此控制預聚物與鏈延長過程中的黏度至關重要。

目前已發展出四種水性聚氨酯的製備工藝，分別為丙酮法、預聚物法、熱熔法以及酮亞胺法。這些方法各具特點，適用於不同的應用需求，為水性聚氨酯的製備提供了多樣化的選擇。

### 2.12.1 丙酮法(Acetone process)

在丙酮法中，丙酮被用作有機溶劑，有助於在反應過程中形成水性聚氨酯。該方法通常涉及將二異氰酸鹽與聚醚或聚酯等多元醇反應，形成預聚物，然後添加丙酮進行乳化，最終形成水性聚氨酯。這種方法具有操作簡單、反應速度快等優點[55]。

### 2.12.2 預聚物法(Prepolymer mixing process)

預聚物法是一種常見的製備水性聚氨酯的方法。在此方法中，二異氰酸鹽與長鏈二元醇和短鏈親水二元醇等原料進行反應，形成分子量適中且具有親水性的預聚物。然後，將預聚物與鏈延長劑（如短鏈二醇或二胺）進行鏈延長反應，最終得到水性聚氨酯[56]。

### 2.12.3 熱熔法(Hot-melt process)

熱熔法利用高溫將聚氨酯原料融化，然後與水相混合，形成水性聚氨酯。這種方法的優點是反應速度快，但需要控制適當的溫度和壓力，並且可能存在安全風險[57]。

### 2.12.4 酮亞胺法(Ketimine/Katazine process)

在酮亞胺法中，酮亞胺被用作催化劑，可以促進水性聚氨酯的形成反應。這種方法通常用於加速反應速率和改善產物的性能[58]。





## 2.13 聚氨酯生醫材料簡介

聚氨酯生物醫學材料經歷了多個發展階段，包括第一代聚酯型、第二代聚醚型以及新一代碳酸酯型聚氨酯。這些不同類型的聚氨酯材料在生物醫學領域都有特定的應用和優勢。

### 2.13.1 第一代生醫級 PU 為聚酯類 PU(polyester urethane)

聚酯類聚氨酯的合成過程中，主要使用聚酯多元醇作為原料，這些聚酯多元醇通常由二元酸和二元醇縮聚而成。例如，對苯二甲酸（PTA）和乙二醇（EG）反應生成的聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）可以作為聚酯類聚氨酯的主要組成部分。

儘管聚酯類聚氨酯作為第一代生醫級聚氨酯在許多應用中表現出色，但其水解穩定性差、氧化降解、生物降解性限制、高溫性能衰減和加工性問題等缺點仍需重視。在材料的選擇和應用設計中，這些因素都應該納入考量，以提升聚氨酯材料的性能和穩定性[59]。

### 2.13.2 第二代生醫級 PU 為聚醚類 PU(polyether urethane ; PEU)

聚醚類聚氨酯（PEU）作為第二代生醫級聚氨酯材料，具備更優越的性能和應用潛力。與第一代聚酯類聚氨酯相比，聚醚類聚氨酯具有更好的水解穩定性和彈性，因此在生醫應用中受到廣泛關注。第二代聚醚型聚氨酯主要以聚氧化丙烯主要由聚醚多元醇作為軟鏈段（soft segment）組成。這些聚醚多元醇通常是由環氧化物（如乙烯氧化物或丙烯氧化物）進行聚合反應生成的，具有優異的彈性和柔韌性

同時保持了良好的生物相容性和可降解性[60]，常用於製備軟組織工程支架、人工心臟瓣膜等需要具有良好彈性的醫學器材。

### 2.13.3 第三代生醫級 PU 為生物穩定性 PU(biodurable PU)

新一代碳酸酯型聚氨酯以聚碳酸酯（polycarbonate）為主要酯段，其結構更接近於天然組織，具有更好的生物相容性和生物降解性[61]，與第一代聚酯類聚氨酯和第二代聚醚類聚氨酯相比，改變了軟鏈節使其既耐水解，又抗氧化，及不生物降解的 PU，常用於製備血管支架、組織工程支架等需要高度生物相容性和生物活性的醫學器材。



## 2.14 聚氨酯生物相容性

聚氨酯在生物相容性方面具有一定的優勢，但其生物相容性受到材料結構、製備工藝以及表面處理等因素的影響[62-63]。

### 生物相容性特點

聚氨酯作為一種高分子材料，因其具有優異的機械性能和生物相容性，已被廣泛應用於生物醫學領域。特別是在組織工程、醫療器材和植入物方面，聚氨酯因其可設計性和功能多樣性，能滿足不同生物醫學應用的需求。

### 聚氨酯的生物相容性影響因素

#### 2.14.1 化學結構

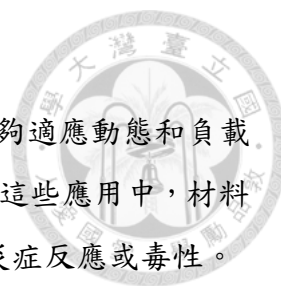
聚氨酯的結構是由多元醇與異氰酸酯反應生成的，這種結構的靈活性使得其可以通過調整單體的種類來改變其性質。例如，選擇不同的多元醇（如聚醚多元醇或聚酯多元醇）和異氰酸酯，能夠控制聚氨酯的硬度、彈性、耐磨性和降解性，進而影響其在生物體內的相容性。

#### 2.14.2 表面特性

聚氨酯材料的表面性質，如粗糙度、親水性和帶電性，對細胞的黏附和組織的整合有重要影響。表面修飾技術可以進一步提升材料的生物相容性，例如通過在聚氨酯表面接枝生物活性分子來促進細胞增殖和組織修復。

#### 2.14.3 生物降解性

聚氨酯的生物降解性是另一個關鍵因素。可降解性聚氨酯可以在人體內隨著時間分解為無毒的代謝物，避免了需要二次手術移除材料的問題。通過調整分子結構，可以控制聚氨酯的降解速度，使其適應不同應用場景的需求。例如，在組織工程支架中，材料的降解速率需要與新組織的生長速度相匹配。



#### 2.14.4 機械性能

聚氨酯材料具有優異的彈性、柔韌性和耐磨損性，這使其能夠適應動態和負載較大的應用環境，如心血管支架、人工皮膚、關節植入物等。在這些應用中，材料必須在長期使用中保持穩定的物理和化學性能，並且不會引起炎症反應或毒性。

#### 2.14.5 免疫反應

聚氨酯材料與人體組織接觸後，能否引起免疫反應也是評估其生物相容性的重要因素。低免疫原性聚氨酯材料可以減少炎症反應，從而提高其長期使用的安全性和可靠性。通過對聚氨酯結構的修飾，可以降低材料與免疫系統的互動，從而提高其相容性。

#### 聚氨酯在生物醫學應用中的前景

隨著技術的進步，聚氨酯材料的功能性和可設計性不斷提升。在組織工程中，聚氨酯可以作為細胞支架，提供適當的微環境以促進細胞生長和組織再生。在醫療器材中，聚氨酯作為導管、人工瓣膜等材料，憑藉其優異的機械性能和生物相容性，已經成功應用於臨床。隨著對材料科學和生物學的深入研究，聚氨酯在生物醫學領域的應用將更加廣泛，並有望在再生醫學、藥物釋放系統等方面實現突破。

## 2.15 聚氨酯溶血率

聚氨酯 (PU) 的溶血率是評估其生物相容性的重要指標，尤其在醫療應用中至關重要。溶血率是指材料與血液接觸後，因引發紅血球破裂而釋放血紅蛋白的比例。較低的溶血率表明該材料對紅血球的損傷較少，具有較好的生物相容性。因此，在人工血管、創口敷料及人工導管等醫療裝置中，PU 材料的溶血率測試和控制極為關鍵。

溶血率的測試方法一般分為兩類：直接接觸法和間接接觸法。直接接觸法是將材料直接置於血液環境中，觀察其對紅血球的影響；而間接接觸法則是將材料的浸出液與血液相互作用，評估其溶血性。這兩種方法都旨在確保 PU 材料在實際應用中不會對血液產生顯著不良影響，從而保證其生物相容性。

### 2.15.1 直接接觸法

將 PU 材料直接浸入含有抗凝劑的血液中，經過一段時間後測量溶血率。

### 2.15.2 間接接觸法

將材料浸泡在緩衝液或生理鹽水中，然後將這些浸出液與紅血球懸液混合，觀察紅血球的溶解情況。

參考標準：一般採用 ASTM F756 標準來測定材料的溶血率。

溶血率的計算：

$$\text{Corrected hemolysis (\%)} = [(S - B) / (W - B)] \times 100\%,$$

$$\text{Hemolytic index} = (\text{free plasma hemoglobin} / \text{total hemoglobin}) \times 100,$$

其中，S 是陰性對照、陽性對照或測試樣品的上清液中的血紅蛋白含量 (mg/mL)；B 是試劑對照的上清液中的血紅蛋白含量 (mg/mL)；W 是試劑對照的上清液中的總血紅蛋白含量 (mg/mL)。陰性對照、陽性對照和測試組的溶血指數與磷酸鹽緩衝液進行比較。如果差異小於 0 或在 0 到 2 之間，則認為該樣品無溶血性。如果差異大於 5，則認為該樣品具有溶血性。

聚氨酯（PU）的溶血率受多種因素影響，這些因素決定了材料與血液接觸時紅血球的穩定性及其生物相容性。以下是幾個主要影響因素：



### 1.化學結構

聚氨酯組分，聚氨酯由多元醇、異氰酸酯和鏈延長劑組成。不同的化學組分會影響材料的表面能和親疏水性。例如，親水性高的聚氨酯會減少紅血球與材料表面之間的相互作用，從而降低溶血率。相反，疏水性高的材料可能會增加細胞破裂的風險。

### 2.添加劑

某些聚氨酯中可能含有增塑劑或其他添加劑，這些成分可能會滲出到材料表面或血液中，對血紅細胞造成破壞，增加溶血率。因此，選擇合適的添加劑或減少其使用可以降低溶血風險。

### 3.表面性質

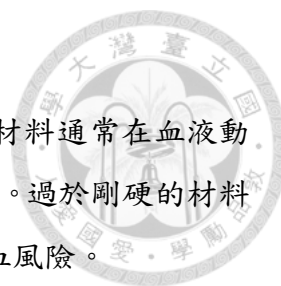
表面粗糙度：表面越粗糙，血液流動時對紅血球的機械損傷可能越大，從而導致溶血率上升。平滑的材料表面有助於減少血球損傷，因此表面平整度對生物相容性至關重要。表面化學修飾：通過表面修飾技術，如接枝親水性聚合物或塗覆抗凝血劑，可以改善聚氨酯的血液相容性，降低材料表面與紅血球之間的相互作用，減少溶血。

### 4.親水性/疏水性

材料的親水性和疏水性影響著其與血液的相互作用。親水性較強的材料傾向於形成一層水膜，減少直接與紅血球的接觸，有助於降低溶血風險。而過於疏水的材料可能會引發紅血球的吸附和變形，導致其破裂。

### 5.材料的降解性

一些聚氨酯是可降解的，其降解產物可能會對血液產生不利影響，導致紅血球破裂和溶血。材料的降解速率、降解產物的毒性和穩定性都是決定溶血率的關鍵因素。因此，在設計可降解性聚氨酯時，必須考慮其降解產物的生物相容性。



## 6.機械性能

聚氨酯材料的彈性和柔韌性也會影響溶血率。柔韌性好的材料通常在血液動態環境中能更好地與血管壁相容，避免紅血球因高剪切力而受損。過於剛硬的材料在動態負載下，可能會對紅血球施加過大的機械應力，增加溶血風險。

## 7.血液流動狀態

材料與血液的接觸方式也會影響溶血率。在高速流動或高剪切力的情況下，材料表面的微小特徵可能會對紅血球產生破壞性影響。測試中通常會考慮模擬不同的血流條件，來評估材料在動態環境下的溶血性能。

## 8.溫度和 pH 值

材料在不同溫度和 pH 值條件下的表現也會影響其與血液的相容性。人體內的正常溫度和 pH 值範圍會影響聚氨酯的物理化學性質，從而影響溶血率。如果材料對環境條件的變化敏感，溶血率可能在不同的生理條件下發生變化。

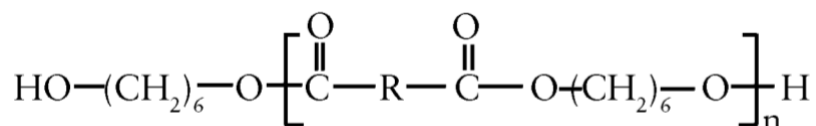
## 9.接觸時間

材料與血液的接觸時間長短也會影響溶血率。長時間接觸可能會增加紅血球的損傷風險，特別是在材料的表面性質或化學穩定性較差的情況下。因此，在評估生物相容性時，需考慮不同接觸時間對溶血率的影響。

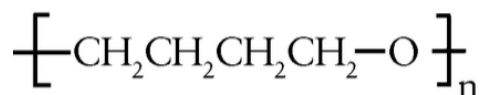
## 第三章 材料和方法

### 3.1 材料

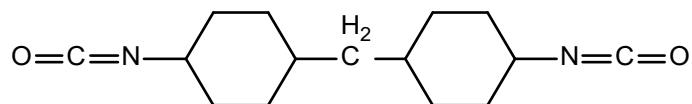
- (1) 聚碳酸酯二醇(polycarbonate diol) (PC diol; 分子量 =  $1,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 日本旭化成)



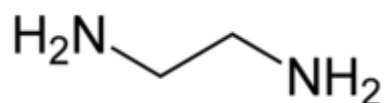
- (2) 聚四亞甲基醚二醇(polytetramethylene ether glycol) (PTMO diol; 分子量 =  $1,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 日本三菱化學) 在使用前於  $80^\circ\text{C}$  下在最適壓力 1–2 mmHg 下脫氣 3 小時。



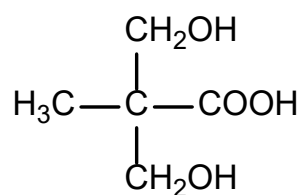
- (3) 1,6-二異氰酸己二異氰酸酯(1,6-hexamethylene diisocyanate) ( $\text{H}_{12}\text{MDI}$ ; 分子量 =  $262.353 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  德國科思創)



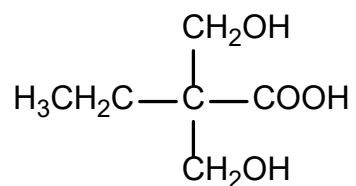
- (4) 1,2-二氨基乙烷 or 乙二胺(Ethylenediamine) (EDA; 分子量 =  $60.1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  美國 Tedia)



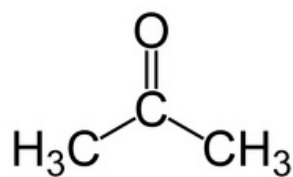
(5) 2,2-二羥甲基丙酸(2,2-Dimethylolpropionic acid) (DMPA; 分子量 =134.13 g·mol<sup>-1</sup> 美國 Sigma)



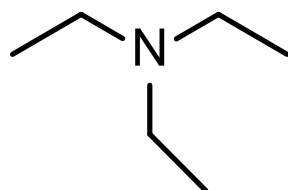
(6) 2,2-二羥甲基丁酸 (2,2-Dimethylolbutanoic acid) (DMBA; 分子量 =148.16 g·mol<sup>-1</sup> 美國 Sigma)



(7) 丙酮 (Acetone) (ACT; 分子量 =58.08 g·mol<sup>-1</sup> 美國 Merck)

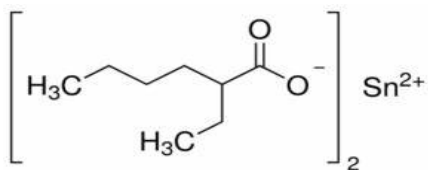


(8) 三乙胺(N,N-Diethylethanamine) (TEA; 分子量 =101.193 g·mol<sup>-1</sup> 美國 R. D. H.)

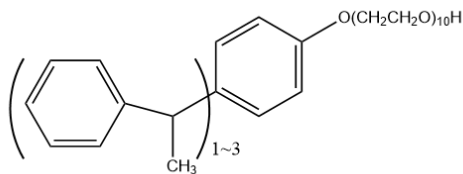




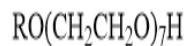
(9) 二乙基己酸錫(Tin (II) bis (2-ethylhexanoate)) (T-9; 分子量 =405.12 g·mol<sup>-1</sup> 美國 Alfa Aesar)



(10) 聚氧乙烯苯乙烯基苯酚醚 (polyoxyethylene styrenated phenyl ) (分子量 =300 g·mol<sup>-1</sup>; 非離子型表面活性劑; 日本大一工業有限公司)



(11) 聚氧乙烯十三烷基醚 (polyoxyethylene tridecyl ether ) (分子量 =300 g·mol<sup>-1</sup>; 非離子型表面活性劑; 日本大一工業有限公司)



### 3.2 水性聚氨酯合成

本研究提出的新型水基工藝用於合成水性聚氨酯 (WBPU) 的流程及配方設計如圖 7 和第四章表 1 所示[66]。在這個流程中，使用了聚碳酸酯二醇 (PC diol) 以及聚四亞甲基醚二醇 (PTMO diol) 二種多元聚二醇的組合來準備聚氨酯 (PU)。首先，將多元聚二醇、1,6-二異氰酸己二異氰酸酯 ( $\text{—OH/NCO}$  比為 1:2.0) 和 0.03% 的二乙基己酸錫(T-9) 在氮氣氛下攪拌，以 180 rpm 的速度進行了 3 小時的預聚合，並在 75°C 至 105°C 之間優化了預聚合溫度 ( $T_{\text{pre}}$ )。聚合後，將溫度最終調整至 55°C。隨後，在反應器中加入了 2,2-二羥甲基丙酸或 2,2-二羥甲基丁酸以及 20 mL 的丙酮 (ACT)，在 180 rpm 的攪拌下進行了 2 小時的回流反應。然後，讓溶液冷卻至 30°C，在 30 分鐘內通過加入三乙胺來中和羧基[67]。接著，通過加入稀釋在 6 mL 去離子水中的聚氧乙烯苯乙基苯酚醚和聚氧乙烯十三烷基醚 (表面活性劑系統比例為 1:1) 並在攪拌 30 分鐘後，乳化表面活性劑系統。所有樣品通過將去離子水 (120 mL) 加入中和的預聚物中，並以 1100 rpm 的速度進行強力攪拌來分散。隨後，在持續攪拌的情況下，向反應器中加入了稀釋在 120 mL 去離子水中的乙二胺 (1.08:1 的  $\text{NCO}/(\text{OH} + \text{NH}_2)$ )。

$\text{H}_{12}\text{MDI}$ /多元聚二醇/DMPA 或 DMBA/EDA/TEA 的化學當量比為 5.88/1.946/1/2.47/0.45。丙酮(ACT)和聚氧乙烯苯乙基苯酚醚與聚氧乙烯十三烷基醚分別占混合物的 10%和 1.2%。剩餘的丙酮(ACT)和三乙胺(TEA)通過真空蒸餾 (40°C, 2 小時) 去除[68]。成功製備了固含量為 45%的 WBPU 水性聚氨酯分散液 (pH 值為 7–8)，其中軟鏈段佔最終聚合物的 50–51 wt%。

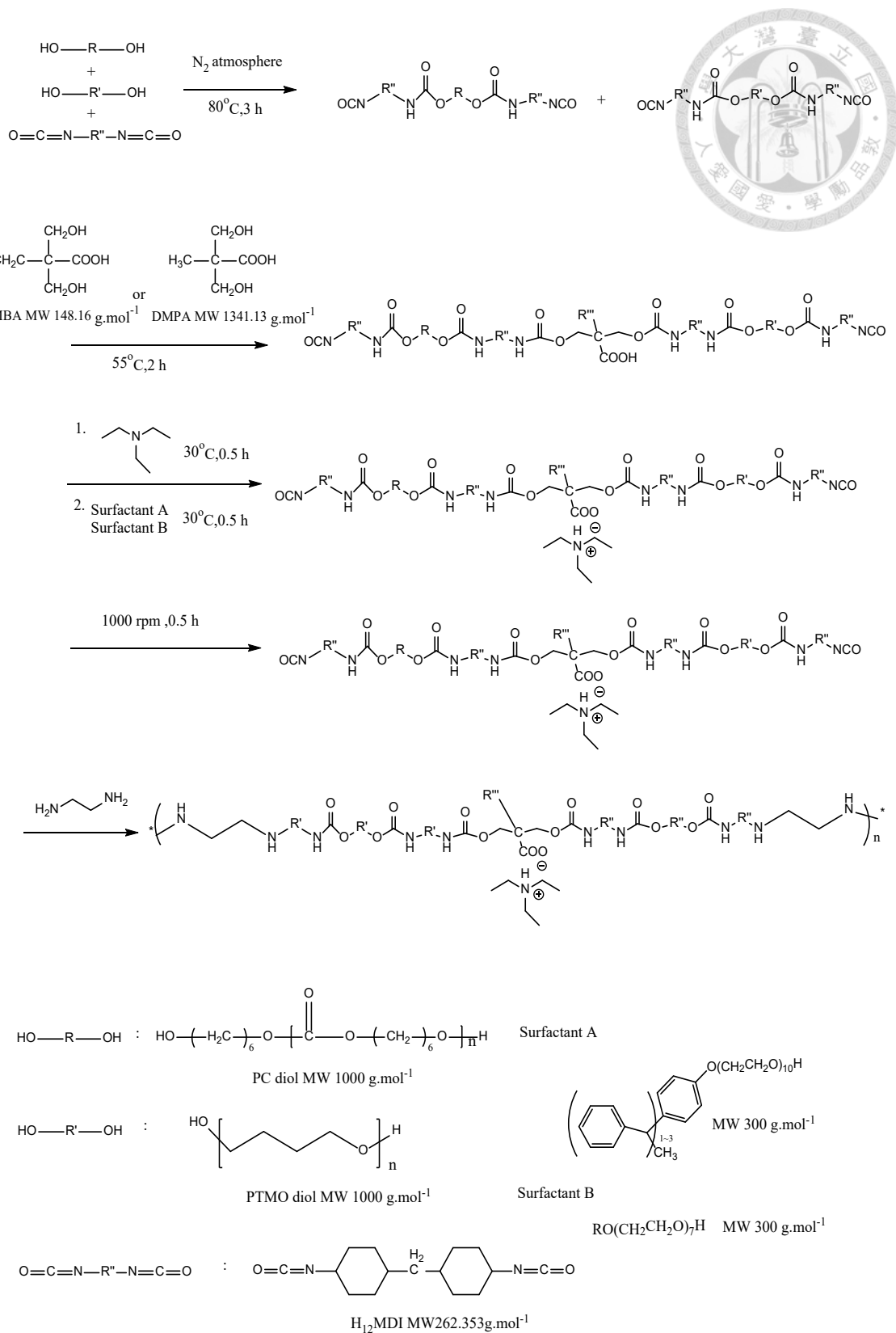


圖 7 WBPUs 合成結構示意圖

### 3.3 水性聚氨酯薄膜製備

以下是製備水性聚氨酯 (PU) 薄膜的步驟，採用聚四氟乙烯 (PTFE) 板作為基材，進行物理化學、機械特性及溶血測試評估於 3.4 及 3.5。



#### 3.3.1 基材準備

將聚四氟乙烯 (PTFE) 板清潔乾淨，確保表面無塵無污。必要時可使用酒精或去離子水進行擦拭，並晾乾。

#### 3.3.2 塗佈水性聚氨酯

將秤取好的 2 克水性聚氨酯分散液倒在已清潔的聚四氟乙烯板上。將水性聚氨酯均勻塗佈在 PTFE 板表面。可根據需求選擇不同的塗佈方式，如刷塗、浸塗或旋轉塗佈，確保塗層均勻分佈。

#### 3.3.3 乾燥與固化

將塗佈好水性聚氨酯分散液的聚四氟乙烯 (PTFE) 板置於通風良好的環境中，使分散液中的水分自然揮發。薄膜在室溫下乾燥 3 天後，移入 60°C 的烤箱中進行 1 天的進一步烘乾。最終製備的水性聚氨酯薄膜 (WBPU) 厚度預計約為 0.2 毫米。

#### 3.3.4 剝離薄膜

待 PU 薄膜完全固化後，小心地將薄膜從 PTFE 基材上剝離。由於 PTFE 具有不黏性，這個過程應相對順利。

#### 3.3.5 檢查與儲存

檢查製備完成的 PU 薄膜是否具有均勻厚度及光滑表面。合格的薄膜應儲存在乾燥潔淨的環境中，防止受潮或損壞。



### 3.4 物理化學和機械特性評估

#### 3.4.1 動態光散射儀(Dynamic Light Scattering, DLS)

取 100 ul 的水性聚氨酯分散液以二次去離子水稀釋至 10 ml，並取適量體積注入至比色管 (cuvette) 中，使用奈米粒徑分析儀 (Nanosizer, DelsaTM Nano, BECKMAN COUNTER) 以原理動態光散射 (dynamic light scattering, DLS) 計算其水合直徑；界面電位亦是利用奈米粒徑分析儀以原理電泳光散射 (electrophoretic light scattering, ELS) 測量表面電位 Zeta (mV,  $\zeta$ )及薄膜表面電位 Zeta (mV,  $\zeta$ )。以此作為水性聚胺酯之品管並可知其分散穩定性。

#### 3.4.2 X 光繞射儀(X-ray diffractometer, XRD)

樣品的製備方法如 3.3 所示，將製備好的水性聚氨酯薄膜，(德國 Bruker, D2 繞射儀上)，使用 Cu-K $\alpha$  輻射 ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )，工作電壓為 40 kV，電流為 20 mA 進行記錄的。

#### 3.4.3 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy, TEM)

將 PU 分散液稀釋至 3000 ppm 後取 10 ul 的分散液於微量離心管中，並加入 10 ul 鉬酸溶液 (osmium tetroxide, OsO<sub>4</sub>, Alpha Aesar, Great Britian) 對 PU 分散液進行染色 40 分鐘。染色完成後取 8  $\square$  的混和液滴在銅網上靜置 30 分鐘，隨後吸乾多餘溶液。置於室溫下風乾後，利用穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscopy, TEM, JEM-2100F, JEOL, 20kV 德國) 觀察水性聚氨酯的粒子尺寸與形狀。

#### 3.4.4 動態機械分析儀(Dynamic mechanical analysis , DMA)

樣品的製備方法如 3.3 所示，將製備好的水性聚氨酯薄膜，剪裁適量大小的測試樣品，置入夾具，使用 Q800 動態力學分析儀 (TA Instruments，美國) 表徵了材料結構與分子運動之間的性能關係。分析在等溫條件下進行了 1 分鐘 (在 30°C 的平衡條件下)，將力在 1 和 -18 N 之間施加。

##### 3.4.4.1 拉伸率 100% (MPa)

指材料被拉伸至原始長度的 100% (即伸長一倍) 時所需的應力，單位為兆帕 (MPa)。這反映了材料在特定伸長率下的抗拉能力，即當材料被拉伸至其原始長度的兩倍時，單位面積上所承受的力。

##### 3.4.4.2 斷裂強度 (MPa)

指材料在拉伸試驗中被拉伸至斷裂時所能承受的最大應力，單位通常為兆帕 (MPa)。它代表了材料的抗拉極限，表明材料在破裂前所能承受的最大拉力。

##### 3.4.4.3 斷裂伸長率 (%)

指材料在拉伸至斷裂時，拉伸部分相對於初始長度的百分比變化。斷裂伸長率衡量了材料的延展性或韌性。例如，若一材料的斷裂伸長率為 200%，則意味著該材料在斷裂前可以拉長至其原始長度的三倍。

#### 3.4.5 衰減全反射傅立葉紅外光譜儀 (Attenuated total reflection infrared spectroscopy, ATR-IR)

秤取約 2 g 的水性聚氨酯分散液到鐵氟龍盤上，室溫乾燥 3 天。得到 WBPU 薄膜厚度約為 0.2 mm。將完全乾燥聚胺酯膜材裁剪成適當大小，在設置 ATR 的模式下使用分光光度計 (Spectrum 100 model, Perkin Elmer) 測量 PU 膜的衰減全反射傅立葉紅外光譜。分析 PU 片材官能基特徵峰變化。掃描次數 16 次，解析度 (resolution) 為  $0.5\text{ cm}^{-1}$ ，掃描範圍為  $800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 。



#### 3.4.6 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope , SEM)

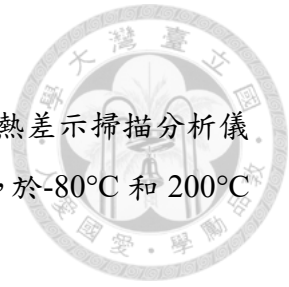
將水性聚氨酯分散液稀釋 100 倍後，取 10 $\mu$ l 懸浮液滴於蓋玻片上，以冷凍乾燥機抽真空 24 小時，將玻片以膠帶貼於載物台後以鍍金機 (Ion Sputter MC1000, Hitachi) 在玻片表面鍍金 40 秒後，使用掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM, 日本 Hitachi S-520) 在 15 kV 的加速電壓下觀察水性聚氨酯表面形態。。

#### 3.4.7 熱重分析儀 (Thermogravimetric analysis , TGA)

樣品的製備方法如 3.3 所示，將製備好的水性聚氨酯薄膜，剪裁適量大小的測試樣品，置入夾具上並通以 N<sub>2</sub> 環境下以 10°C/min 的速率進行，以定義熱解溫度（在 50%質量損失時的起始溫度和分解溫度），熱重分析（TGA）（PerkinElmer 公司的 TGA7，美國）。

### 3.4.8 差示掃描量熱儀 (Differential scanning calorimetry , DSC)

樣品的製備方法如 3.3 所示，將製備好的水性聚氨酯薄膜，熱差示掃描分析儀 (DSC; PerkinElmer 公司的 Pyris 6, 美國) 在 10°C/min 的速率下，於 -80°C 和 200°C 下測定了玻璃轉變溫度 (T<sub>g</sub>) 和熔融溫度 (T<sub>m</sub>)。



### 3.4.9 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope , AFM)

樣品的製備方法如 3.3 所示，將製備好的水性聚氨酯薄膜，WBPU 薄膜的表面形態使用原子力顯微鏡 (MM8, Bruker, 美國) 進行分析。

### 3.4.10 接觸角測試儀(Contact angle)

樣品的製備方法如 3.3 所示，將製備好的水性聚氨酯薄膜，為了在室溫下測定 WBPU 薄膜的水接觸角，使用了滴液角度測量儀 (Phoenix 300 Touch, GAT Scientific, 馬來西亞) 進行固滴法測量。

## 3.5 溶血試驗程序

本研究按照 ISO 10933-12:2021 指導方針和台美檢驗 Super Lab 標準操作程序 (SOPP-301) 進行。磷酸鹽緩衝液 (PBS) 用作萃取溶劑。測試樣品、陰性對照和陽性對照物在 37°C ± 1°C 下以 100 rpm 的恒定攪拌進行 72 小時的萃取。作為試劑對照，沒有測試樣品的磷酸鹽緩衝液在相同條件下放置。陰性對照和陽性對照分別由聚乙烯塑料薄膜和丁腈檢查手套組成，並以 1.25 cm<sup>2</sup>/mL 的比例進行萃取。

根據 ISO 10933-12:2021 規範，測試使用了三隻紐西蘭白兔(白化的兔子)，從耳動脈的採取血樣。每個樣品都收集在含有枸橼酸鈉抗凝劑的 2.7 毫升管中。在測試前，從每三個管中收集 1 毫升血液，並將它們混合均勻。根據以下步驟，測定了血樣中的血漿游離血紅蛋白 (PFH) 濃度為 2 毫克/毫升，收集 3 毫升血樣，並在 800 × g 的條件下離心 15 分鐘，使用血紅蛋白檢測試劑盒，從所得樣品中取 100 微升血漿。通過測量其在 400 nm 的吸光度來確定血漿中的 PFH 濃度，並根據校準曲線得到數值。



### 3.5.1 總血紅蛋白的測定

如前段所述，將血樣用磷酸鹽緩衝液（PBS）稀釋 25 倍。為了使用標準曲線確定血紅蛋白含量，測量了其在 400 nm 的吸光度。該樣品的血紅蛋白濃度為 10.193 mg/mL。隨後，將 1 毫升血樣稀釋在每個含有 7 毫升磷酸鹽緩衝液的三個試管以及陰性對照和測試樣品中。所有組均以三次重複進行評估。試管在  $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  的水浴中孵育 3 小時，每 30 分鐘輕輕混合一次，通過倒置試管進行混合。隨後，試管在  $800 \times g$  的條件下離心 15 分鐘，每個上清液轉移到一個新的試管中。根據上清液和全血中的血紅蛋白含量，使用以下公式計算溶血率和溶血指數百分比：

$$\text{Corrected hemolysis (\%)} = [(S - B) / (W - B)] \times 100\%,$$

$$\text{Hemolytic index} = (\text{free plasma hemoglobin} / \text{total hemoglobin}) \times 100,$$

其中，S 是陰性對照、陽性對照或測試樣品的上清液中的血紅蛋白含量（mg/mL）；B 是試劑對照的上清液中的血紅蛋白含量（mg/mL）；W 是試劑對照的上清液中的總血紅蛋白含量（mg/mL）。陰性對照、陽性對照和測試組的溶血指數與磷酸鹽緩衝液進行比較。如果差異小於 0 或在 0 到 2 之間，則認為該樣品無溶血性。如果差異大於 5，則認為該樣品具有溶血性。

### 3.5.2 統計分析

每個實驗收集多個樣本（ $n=3-6$ ），數據以平均值  $\pm$  標準差表示。每個實驗獨立重複三次以確保重現性。組間的統計差異使用單因素方差分析來確定， $p < 0.05$  被認為具有統計學顯著性。

## 第四章 結果

### 4.1 水性聚氨酯合成與表徵

早期主要以油性聚氨酯為主，過程中使用大量溶劑，但採用水性方法進行製備依然相對少見，主要因為在 PU 系統中形成的多個尿素鍵會增加黏度，且微相分離非常大，因此開發高固含量的分散體較為困難且穩定性非常差，粒徑不容易控制。在此背景下，我們提出了一種新型的水性聚氨酯合成方法，該方法旨在實現高固含量、低黏度，其軟鏈段由聚碳酸酯二醇(polycarbonate diol, PC diol)和聚四亞甲基醚二醇(polytetramethylene ether glycol, PTMO diol)組成，再選定軟鏈段分子量主要以 1000 為主，主要原因為當分子量為 2000，主要因為在水性聚氨酯系統中形成的多個尿素鍵會增加黏度，造成分子量及上升，且微相分離非常大，再硬鏈段選擇上，選擇了對稱 1,6-二異氰酸己二異氰酸酯(1,6-hexamethylene diisocyanate,  $H_{12}$ MDI)，相較於不對稱結構， $H_{12}$ MDI 具有較高的模數和拉伸強度，這是因為其規整有序的相區結構能促進聚合物鏈段的結晶。

本研究成功合成了優化的水性聚氨酯(WBPU)，合成流程、組成及 $\zeta$ 電，如第三章 3.2 的圖 7 及表 1 所示，分別為 WBPU-P、WBPU-B、WBPU-B1、WBPU-B2 及 WBPU-B3。使用不同的二醇組成和結構，能夠靈活調節水性聚氨酯的彈性和伸長性，本研究製備的一系列水性聚氨酯具有不同的軟硬鏈段組成。與先前的文獻相比，所獲得的水性聚氨酯性能表現更優越。值得注意的是，所有水性聚氨酯樣品在 4°C 下儲存數月後仍保持穩定，表面電位 Zeta (mV,  $\zeta$ )均小於 -30 mV，表示水性聚氨酯具有良好的穩定性和分散性。

本研究靈活調控 WBPU 的組成和結構，成功開發出性能優異的水性 PU 材料，這些研究結果為 WBPU 在未來各種應用領域的發展提供了重要的參考依據。



表 1 不同水性聚氨酯（WBPU）的組成和物理化學性質

| Abbrev of WBPU | Oligodiol compositin (mol %) |       |           |           |                     | WBPU dispersion (25°C) |            | WBPU TEM                |                          |
|----------------|------------------------------|-------|-----------|-----------|---------------------|------------------------|------------|-------------------------|--------------------------|
|                | DMPA                         | DMBA  | PCDL-1000 | PTMG-1000 | H <sub>12</sub> MDI | Dh (nm) DLS            | Zeta (mV)  | Long axis diameter (nm) | Short axis diameter (nm) |
| WBPU-P         | 11.32                        | -     | 5.33      | 16.69     | 66.66               | 146.77±35.6            | -46.04±1.2 | 140±1                   | 120±1                    |
| WBPU-B         | -                            | 11.32 | 5.33      | 16.69     | 66.66               | 111.07±26.3            | -58.87±2.4 | 110±1                   | 98±1                     |
| WBPU-B1        | -                            | 11.32 | 10.66     | 11.36     | 66.66               | 96.57±21.6             | -56.83±1.7 | 90±1                    | 76±1                     |
| WBPU-B2        | -                            | 11.32 | 15.99     | 6.03      | 66.66               | 76.00±17.3             | -66.61±1.3 | 73±1                    | 62±1                     |
| WBPU-B3        | -                            | 11.32 | 22.02     | -         | 66.66               | 83.13±17.2             | -63.23±1.9 | 80±1                    | 69±1                     |

本研究主要是利用 TEM 分析水性聚氨酯在乾燥環境下的粒徑，其結果呈現於圖 8 中。由結果可觀察到水性聚氨酯呈現橢圓的形狀，經計算其長軸之直徑為  $36.4 \pm 1.2$  nm，而短軸之直徑為  $24.5 \pm 5.6$  nm，和前述 DLS 測得的結果略有差異，如表 1 所示為測得的直徑。需要注意的是，TEM 測量是對乾燥的水性聚氨酯進行測量，與 DLS 的直徑測量結果（以分散液體形式評估）可能存在差異。儘管如此，這些 TEM 圖像仍能提供更詳細的分散體形態和結構信息，有助於深入理解材料的微觀結構。

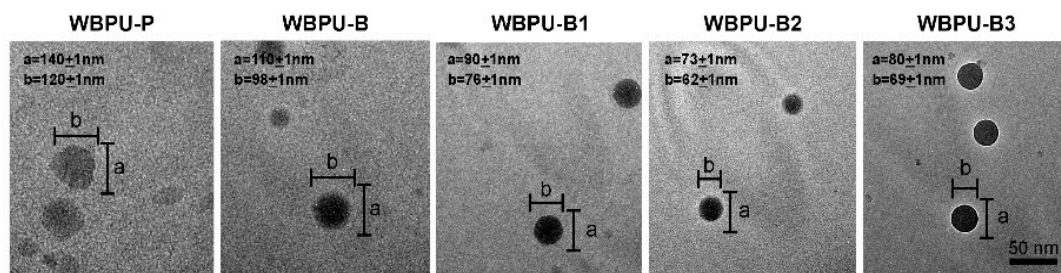


圖 8 各種 WBPU 的透射電子顯微鏡（TEM）圖像

本實驗之水性聚氨酯薄膜表面紅外光圖譜如圖 9 所示。由 ATR-IR 圖譜可觀察到吸收峰於  $3359\text{ cm}^{-1}$  (N-H stretching)、 $2936\text{ cm}^{-1}$  (C-H ( $\text{sp}^2$ ) stretching)、 $2856\text{ cm}^{-1}$  (C-H ( $\text{sp}^3$ ) stretching)、 $1717\text{ cm}^{-1}$  [C=O (urea group)]、 $1643\text{ cm}^{-1}$  [C=O (urethane group)]、 $1557\text{ cm}^{-1}$  (N-H bending)、 $1252\text{ cm}^{-1}$  [C-O stretching(urethane group)]，且無觀察到  $2274\text{ cm}^{-1}$  (NCO)，證明聚胺酯的合成已完全反應。此外，在  $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  及  $2500\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  處 [O-H stretching (carboxylic acid group)]，並無觀察到吸收峰，表示 DMPA 或 DMBA 之羧酸基已與 TEA 反應且酸鹼中和；同時也無觀察到  $3300\text{ cm}^{-1}$  [OH stretching (alcohol groups)] 代表氫氧基已與異氰酸基反應完全形成胺酯基[69]。

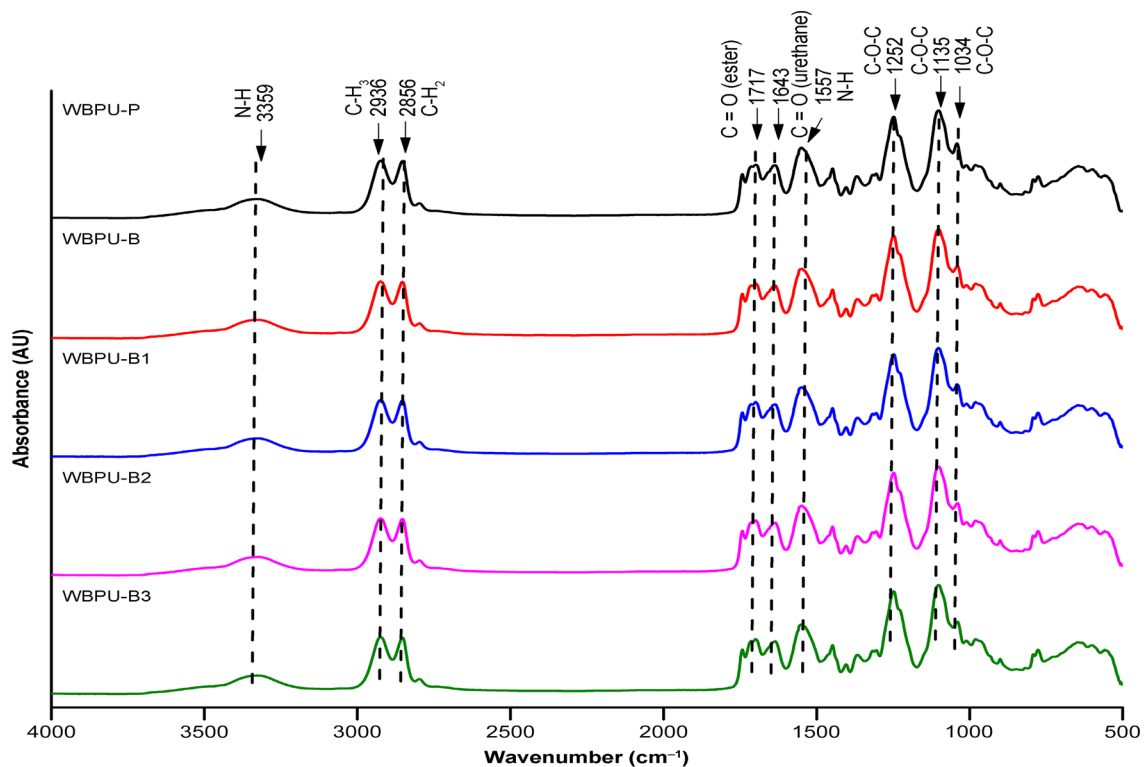


圖 9 水性聚氨酯薄膜的 ATR-IR 光譜

## 4.2 理化和機械特性分析

X 射線繞射 (XRD) 結果顯示在  $2\theta = 20^\circ$  和  $2\theta = 43^\circ$  處出現寬且弱的峰，分別對應於軟鏈段和硬鏈段的結晶特性，如圖 10 所示。這些結果表明，與相同摩爾比下的 DMPA 相比，DMBA 的結晶度較低，突顯了 DMBA 的不規則結構對結晶性的影響。DMPA 的對稱性略微提升，導致峰寬隨之增加。此外，WBPU 薄膜的結晶度主要受多元醇含量影響，WBPU 薄膜的 XRD 圖中寬峰顯示其主要呈現無定形結構，或僅含少量結晶結構[70,71]。

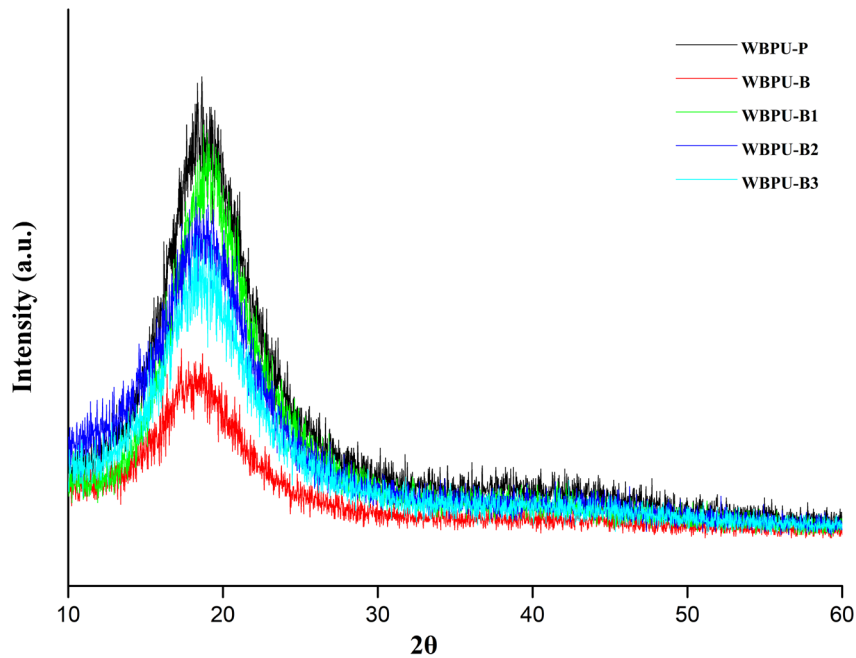


圖 10 WBPU 的 X 射線繞射儀 (XRD) 特性分析

為了探究 DMPA、DMBA、PC diol 和 PTMO diol 對 WBPU 薄膜機械性能的影響，我們測量了拉伸應力-應變曲線（溫度 25°C，速率 100 mm/min），如圖 11 所示。從曲線獲得的拉伸性能列於表 2。測量結果顯示，材料在拉伸率 100% 下的應力值(Mpa)、斷裂強度(Mpa)和斷裂伸長率(%)分別在 10.8 至 22.6 MPa、11.7 至 30.9 MPa 和 173%至 579%的範圍內。此結果表示，隨著 DMPA 二元醇比例的增加，材料的模量增加，拉伸強度和斷裂伸長率則降低，原因可能是 DMPA 二元醇的結晶性。另一方面，用 DMBA 二元醇替換 DMPA 二元醇提升了斷裂伸長率，可能歸因於 DMBA 二元醇的無定形結構。然而，增加 PC diol 含量則拉伸強度和斷裂伸長率降低，可能是由於軟鏈段之間的相分離所致[71,72]。WBPU 薄膜表現出多種拉伸率 100%(Mpa)，高拉伸強度和顯著的斷裂伸長率。此外，這些薄膜具有高度親水性，可以從水接觸角較小得到證實（見圖 13c）。

實驗結果顯示，本研究所提出的配方得到的機械強度、柔軟性和親水性等結果優於現有的其他多種水性聚氨酯。新配方具有提升 WBPU 在各種領域中應用的潛力，包括生物材料和接觸血液的設備，從而提升其功能性、耐用性和應用範圍。

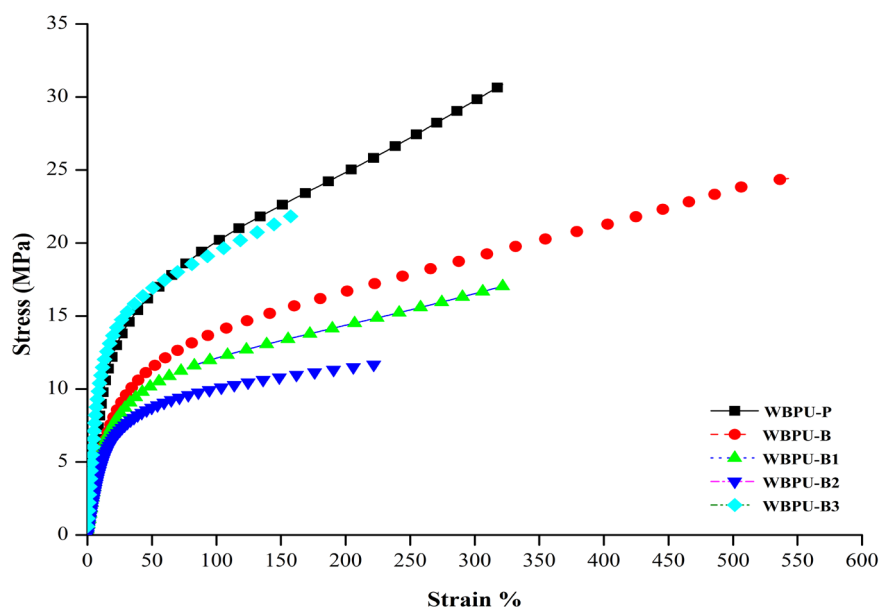


圖 11 WBPU 薄膜的拉伸應力-應變曲線

表 2 各種 WBPU 的機械和熱性能

| Abbrev<br>of<br>WBPU | Mechanical properties (25°C) |               |                  | DSC                 | TGA                     |                     |
|----------------------|------------------------------|---------------|------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
|                      | 拉伸率<br>100%<br>(Mpa)         | 斷裂強度<br>(Mpa) | 斷裂<br>伸長率<br>(%) | T <sub>g</sub> (°C) | T <sub>onset</sub> (°C) | T <sub>d</sub> (°C) |
| WBPU-P               | 22.6±0.7                     | 30.85±1.2     | 342.87±1.5       | -47±1.2             | 268±3.4                 | 373±1.8             |
| WBPU-B               | 15.8±1.3                     | 24.10±0.9     | 579.19±1.6       | -50±0.7             | 253±2.5                 | 373±1.5             |
| WBPU-B1              | 13.3±1.1                     | 17.04±1.4     | 343.13±2.2       | -49±1.3             | 240±1.7                 | 350±2.0             |
| WBPU-B2              | 10.8±1.0                     | 11.68±1.6     | 238.69±1.4       | -48±1.1             | 245±1.3                 | 345±2.1             |
| WBPU-B3              | 21.6±1.2                     | 22.03±1.2     | 173.20±2.1       | -52±0.9             | 242±1.8                 | 342±2.1             |

WBPU 熱分析結果如圖 12a 和圖 12b 所示。從合成 WBPU 的所有熱重分析曲線（圖 12a）發現， $T_d$  均在 342°C~373°C 以上。熱重分析儀結果如表 2 所示，當 PC diol 量越多時，熱解溫度  $T_{onset}$  和  $T_d$  降低，可能原因為在分子鏈上，多了很多  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  官能基團，造成熱穩定性較差 [73]。WBPU-P 和 WBPU-B 熱穩定性最好，在 WBPU-B1、WBPU-B2 和 WBPU-B3 中最低，可能與 PC diol 分子鏈上  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  官能基團，造成微相分離，使熱穩定性較差有關。如圖 12b 所示玻璃轉變溫度  $T_g$  值在 -52°C 和 -47°C 之間。

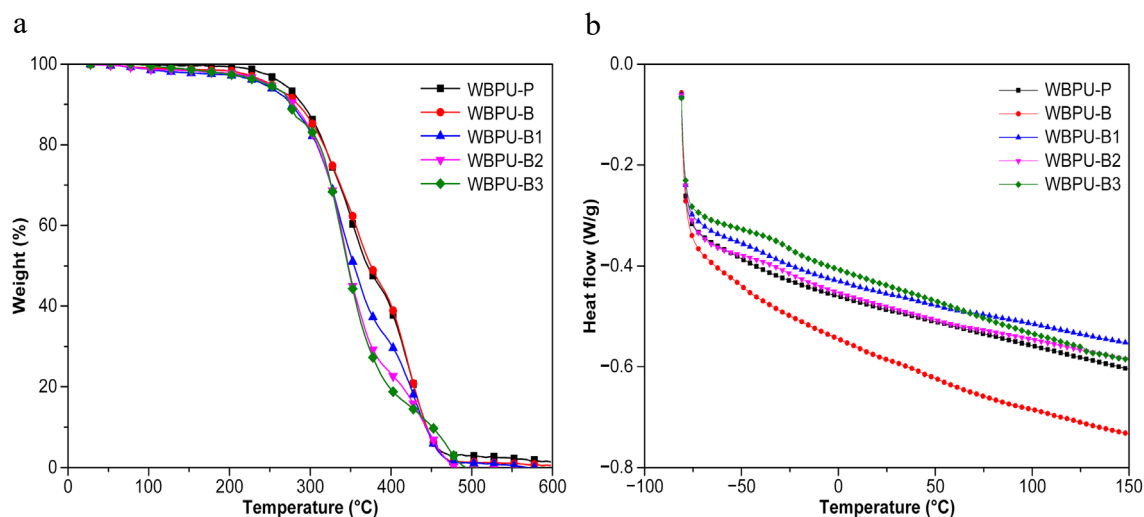


圖 12 各種 WBPU 的熱分析結果

a. 各種 WBPU 薄膜的熱重分析儀 (TGA) 圖像 b WBPU 薄膜的熱差示掃描分析儀(DSC)圖像

掃描電子顯微鏡(SEM)的分析結果顯示，WBPU-P 薄膜與其他樣品有明顯不同的表面聚集形態，如圖 13a 所示，可能與 DMPA 二元醇結構較為對稱的結晶性有關。相比之下，含有 DMBA 二元醇結構相對多了一個-CH<sub>3</sub>，破壞了結晶性，較不容易聚集，則呈現較為光滑且均勻的表面形貌。

這些觀察結果顯示，不同二元醇的加入可能會對材料的表面形態產生顯著影響。瞭解材料微觀結構與宏觀性能之間的關係，對於優化 WBPU 薄膜的性能至關重要。未來的研究可進一步探討二元醇種類對 WBPU 薄膜表面形態和物理機械性能的影響，以期設計出更加優異的 WBPU 材料。

從圖 13b 可以清楚地看到，使用原子力顯微鏡(AFM)測量 WBPU 薄膜的表面拓撲圖，明亮區和暗區域分別代表 WBPU 硬鏈段和軟鏈段的特徵，證實 WBPU 中存在相分離現象。WBPU-P 表面的聚集主要由 DMPA 對稱結構造成，當 PC diol 增加，硬鏈段與軟鏈段相分離更為明顯，而 WBPU-B3 表面則呈現明顯的顆粒堆積結構。如圖 14~圖 18 及表 3 所示，分別為 WBPU 表面粗糙度及相圖分析結果。

水接觸角實驗可以用來評估 WBPU 的表面親水性，如圖 13c 所示，WBPU 的小接觸角表示其具有很強的親水性。這是重要的血液相容性指標，因為血液是一種含水系統。增加或減少軟鏈段中 PC diol 和 PTMO diol 的含量，會分別導致水接觸角增加或減小，即濕潤性逐漸降低，親水性也相應降低。

這種行為主要歸因於 PC diol 的微相分離較大，其疏水的-CH<sub>2</sub>基團含量較高，CH<sub>2</sub>/O 比值也更高。因此，基於 PC diol 的 WBPU 的水接觸角明顯大於基於 PTMO diol 的 WBPU。



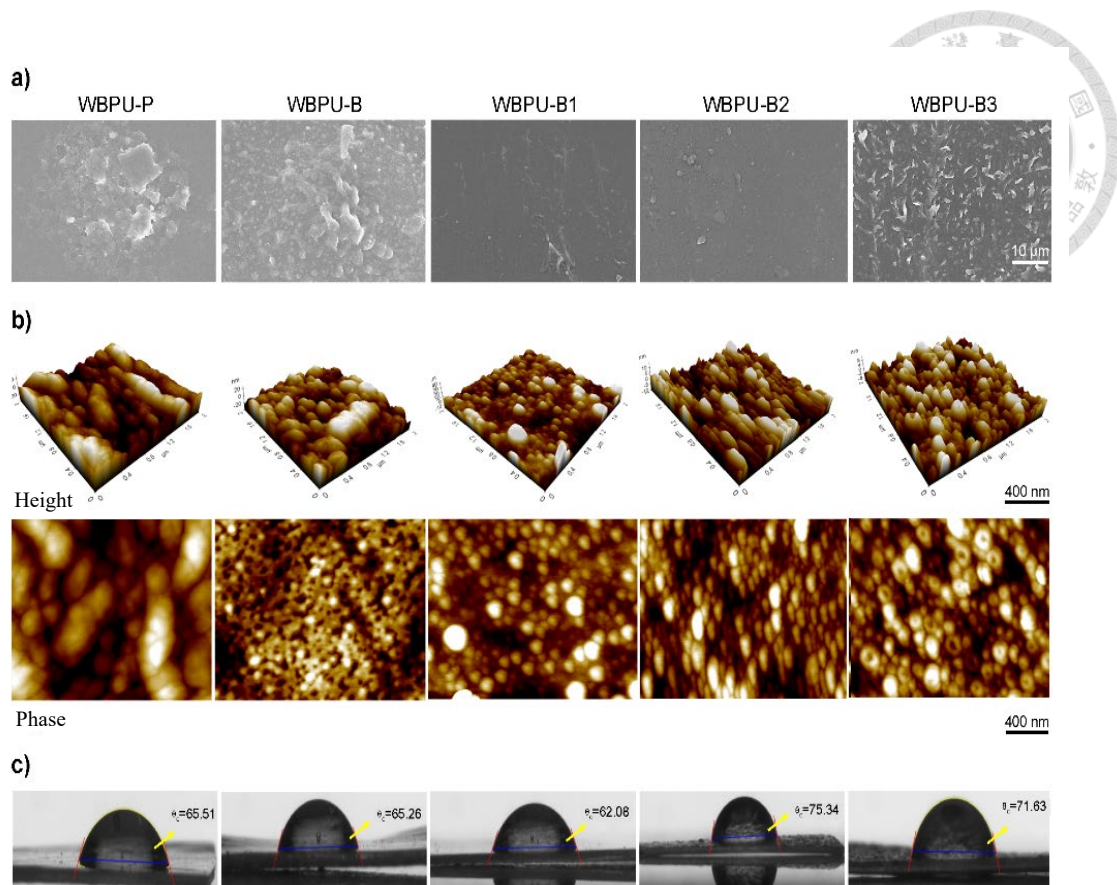


圖 13 各種 WBPU 的表面性質特性分析

a. 各種 WBPU 薄膜的外觀於掃描電子顯微鏡 (SEM) 圖像 b. WBPU 薄膜的原子力顯微鏡 (AFM) 圖像 c. WBPU 薄膜的水接觸角

表 3 WBPU 薄膜的原子力顯微鏡 (AFM) 影像 (nm)

| Abbrev<br>of<br>WBPU | Rpv<br>表面最大粗糙度<br>(Peak-to-Valley) | Rq<br>均方根粗糙度 | Ra<br>平均粗糙度 | Rz<br>最大高度<br>粗糙度 |
|----------------------|------------------------------------|--------------|-------------|-------------------|
| WBPU-P               | 65.527                             | 9.08         | 7.06        | 61.574            |
| WBPU-B               | 17.863                             | 2.27         | 1.77        | 17.017            |
| WBPU-B1              | 58.333                             | 5.53         | 4.00        | 57.102            |
| WBPU-B2              | 25.173                             | 3.53         | 2.80        | 24.61             |
| WBPU-B3              | 21.989                             | 3.43         | 2.76        | 21.503            |

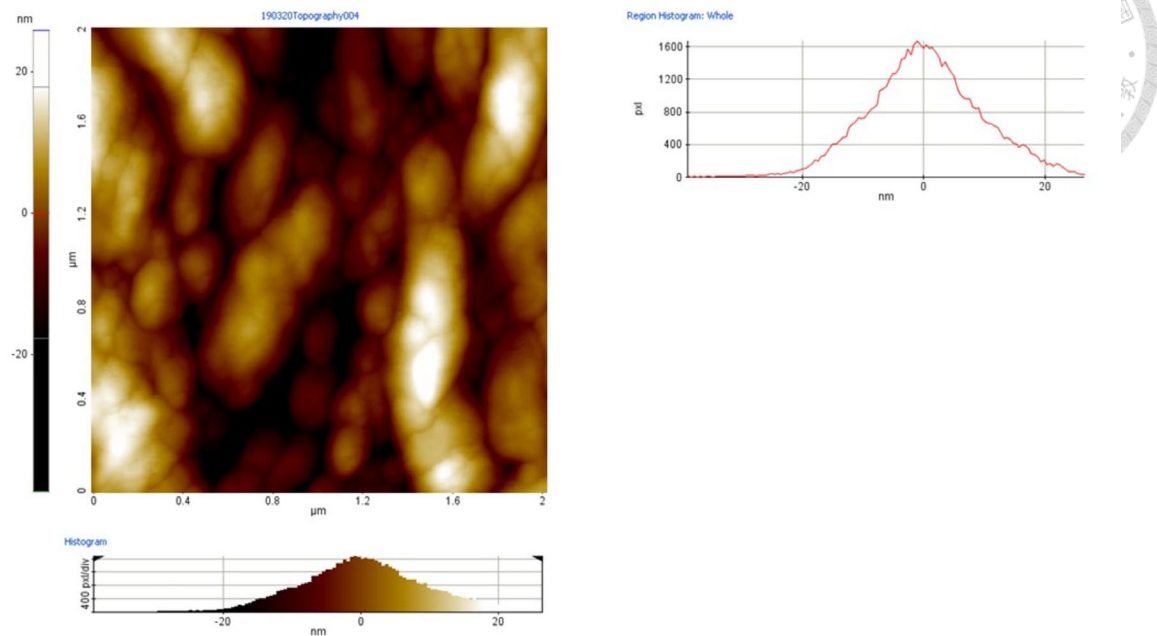


圖 14 WBPU-P 薄膜的原子力顯微鏡 (AFM) 圖像

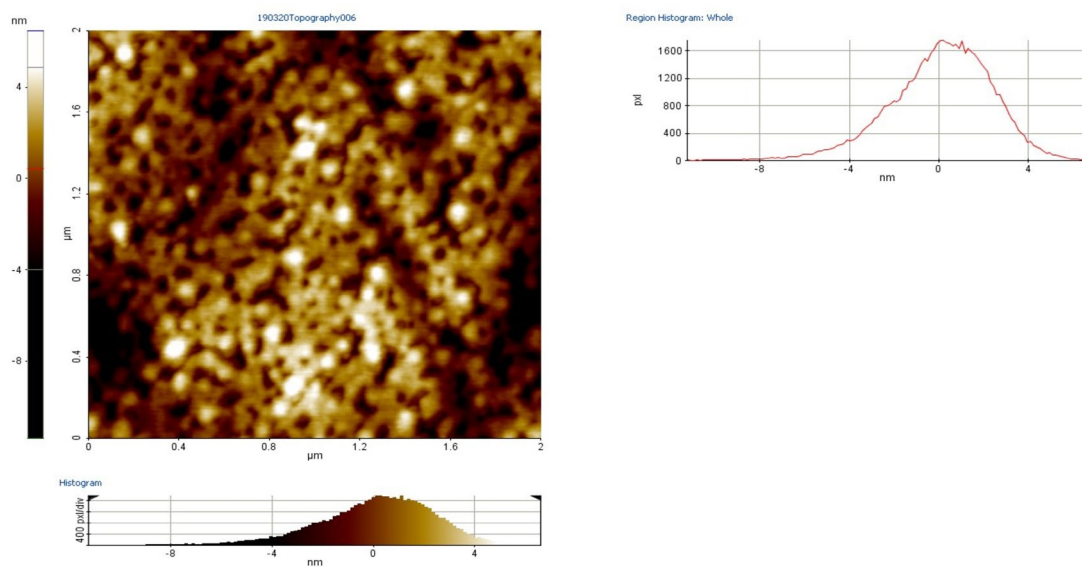


圖 15 WBPU-B 薄膜的原子力顯微鏡 (AFM) 圖像

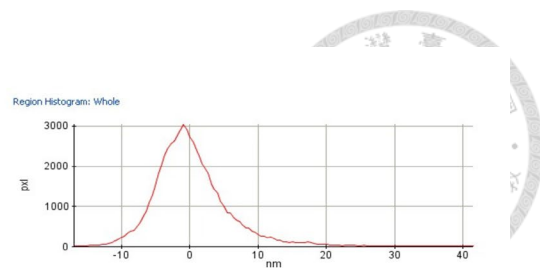
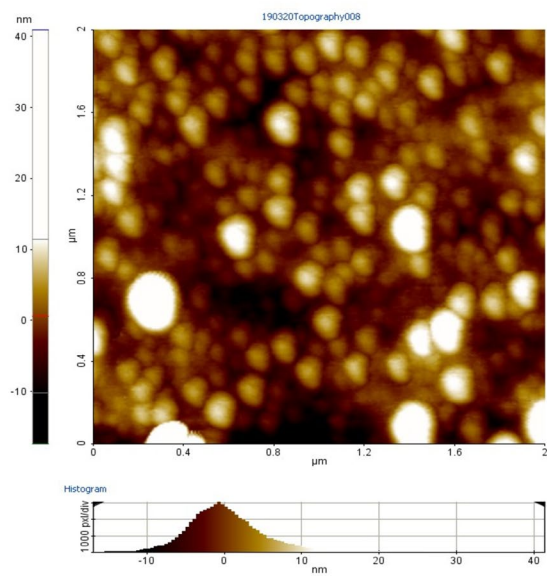


圖 16 WBPU-B1 薄膜的原子力顯微鏡 (AFM) 圖像

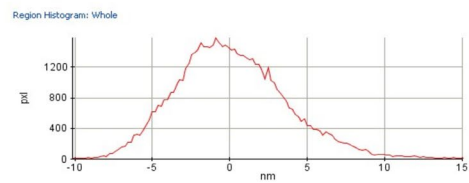
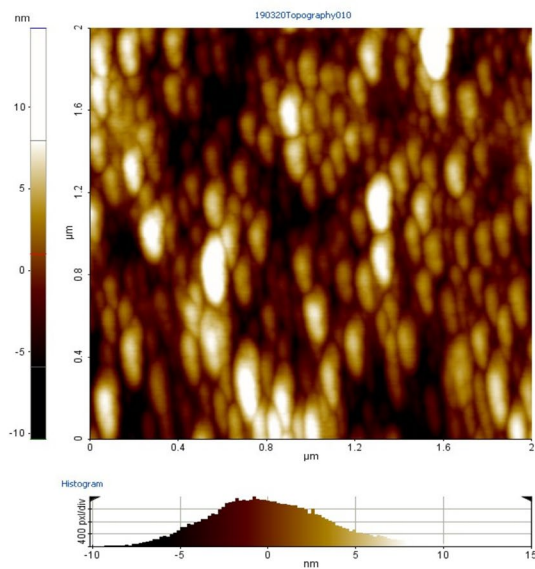


圖 17 WBPU-B2 薄膜的原子力顯微鏡 (AFM) 圖像

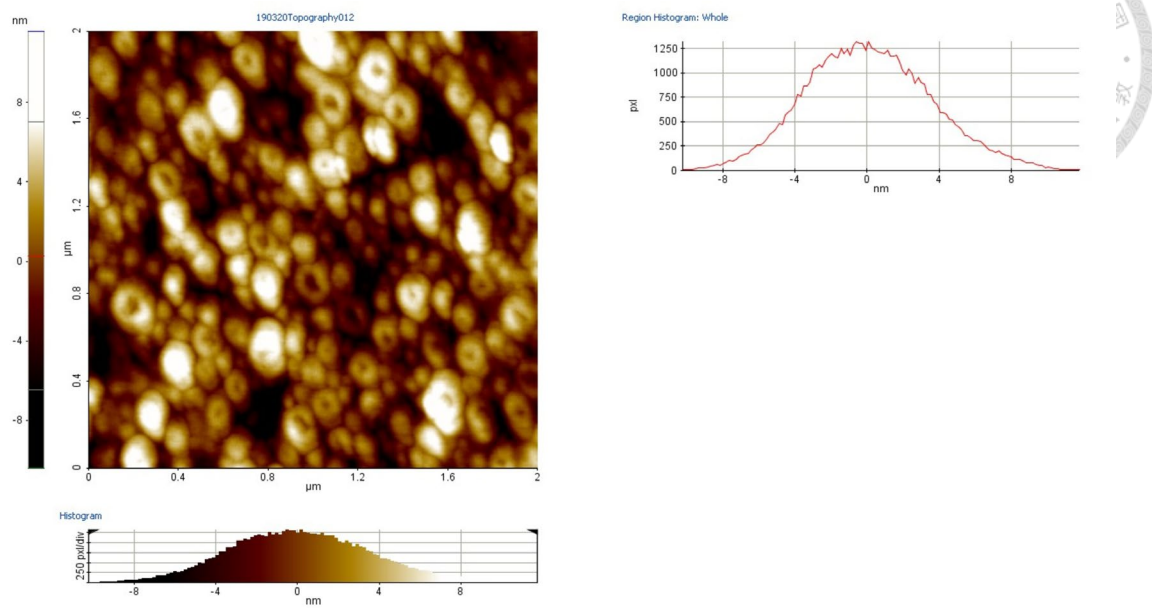


圖 18 WBPU-B3 薄膜的原子力顯微鏡 (AFM) 圖像

溶血試驗是評估生物醫學材料對紅血球影響的重要方法，能夠敏感地反映各種材料對紅血球的損害，因此被視為一種特別有意義的篩選測試[74-76]。

根據圖 19 的結果，我們選擇了分別兩種不從類型，WBPU-B 為第二代生醫級 PU 聚醚類 PU 和 WBPU-B3 為第三代生醫級 PU 為生物穩定性 PU，溶血率均低於 2%，表示這些合成 PU 材料對紅血球的損害極小，符合生物材料的溶血要求。由數據可知，這些材料具有良好的生物相容性，可作為生物醫學應用的潛在選擇。

整體而言，溶血試驗是有效的生物醫學材料生物相容性評估方法，有助於篩選出符合生物醫學應用要求的材料。

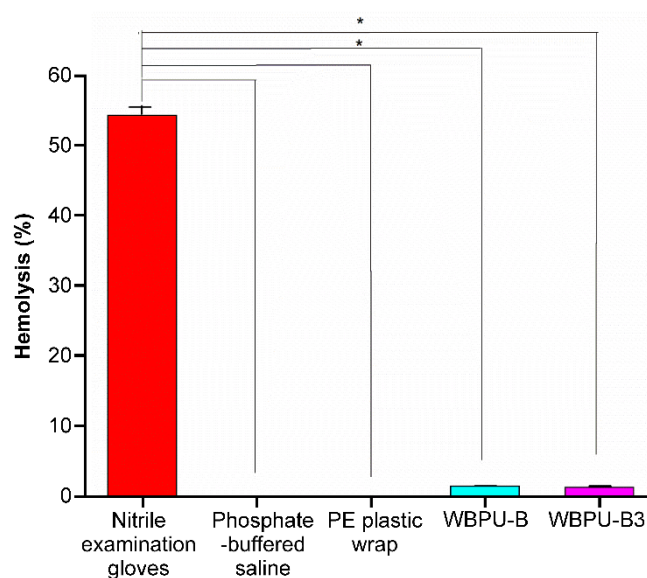


圖 19 各種 WBPU 薄膜的血液相容性 ( $p < 0.05$ )  
與丁腈檢查手套相比，WBPU-B 和 WBPU-B3 薄膜表現出更優異的血液相容性

## 第五章 討論



相對於其他 WBPU-B 系列，WBPU-P 的粒徑尺寸較大，如表 1 所示，因為 DMPA 的分子結構比 DMBA 更加規則[77-78]。隨著 PC diol 含量增加，硬鏈段和軟鏈段之間的相分離受到 PC diol 的強烈影響，因此產生較小的粒徑尺寸。文獻的研究結果顯示，當 PC diol 的比例較大時，大量易極化的 PC diol 官能基導致 IPDI 和 PC diol、及 DMPA 結構組合產生較小的粒徑尺寸。

本實驗的結果顯示，跟 IPDI 與 PC diol 和 DMPA 有關的相似結構設計中也有類似的趨勢。然而，將 PTMO diol 導入結構中會促進其疏水性並降低其極性。這些因素導致較大的粒徑尺寸，該現象與文獻的結果一致[78]。

在 WBPU 分散液的 TEM 圖（見圖 8）中，最小的 PU 粒徑尺寸呈現為許多孤立的微粒，TEM 圖中的黑色聚集物即微粒聚集的證據。WBPU-P 中微粒存在程度增加歸因於該結構的規則排列，然而，在 WBPU-B 系列分散液中，由於 DMBA 中亞甲基的均勻分散，微粒聚集現象較少。實驗結果顯示，將 PC diol 導入結構中會導致微粒尺寸縮小，這在 TEM 和 DLS 中可測得。與文獻相比，本研究的實驗設計是在硬鏈段中導入具有分支結構且易於聚集的 IPDI。另一方面，在硬鏈段中導入的 H<sub>12</sub>MDI 結構具有平面結構，較少分支，且不易形成聚集。

儘管在 ATR-IR 結果中，對應於 C—O—C 帶狀結構波數從 1,030 增加到 1,260 cm<sup>-1</sup>，表示 PU 軟鏈段中碳酸鹽基團的化學環境存在差異（見圖 9），但 WBPU 的 ATR-IR 光譜仍可進行比較。然而，由硬鏈段（脲酯和尿素基團）引起的帶狀結構其相對強度範圍從 1,557 到 1,777 cm<sup>-1</sup>，以及軟鏈段（多元醇）的 1,252 cm<sup>-1</sup> 峰其強度表示硬鏈段與軟鏈段之間的相分離程度增加了[79]。因此，這裡合成的水性聚氨酯其結構與文獻中得到的水性聚氨酯結構類似，無論是水性聚氨酯或是傳統的溶劑型聚氨酯皆是。

此外，X 光繞射儀分析可解析由短程相互作用所產生的長程有序性，因此對於確定 WBPU 中硬鏈段和軟鏈段的組織程度（結晶度）非常有用[80-81]。WBPU 的



X 光繞射儀顯示兩個主要的繞射峰，即主要和弱繞射峰，分別位於  $2\theta = 20^\circ$  和  $2\theta = 43^\circ$  處（見圖 10）。這些峰對應於 WBPU 鏈的散射具有規則的晶面間距，即軟鏈段和硬鏈段的結晶特性[82-83]。

WBPU 的應力-應變圖（見圖 11）有彈性體的特徵，有相對較高的斷裂伸長率，但 WBPU-B1、WBPU-B2 和 WBPU-B3 沒有。與 WBPU-P 和 WBPU-B 相比，WBPU-B1、WBPU-B2 和 WBPU-B3 的共聚物主鏈的碳酸鹽單元中有大量甲基團。因此，這些材料具有較大的斷裂伸長率，但拉伸強度降低[79]。

儘管本研究的應力-應變結果與文獻的合成 WBPU 拉伸量相似，但觀察其彈性性能卻較弱。WBPU 的機械性能依其摩爾質量、硬鏈段含量、軟和硬鏈段結構以及氫鍵強度而定。本研究合成的 WBPU 表現出較佳的耐久性，表現較高的性能，並在某些情況下表現出比基於聚醚二醇或聚酯二醇的 PU 更優越的性能。從文獻結果可以發現，例如，添加聚己內酯二醇（PCDL）做為聚碳酸酯型 WPU(WPCU)的軟鏈段，然後與三甲基羥基丙烷進行交聯，以產生具有交聯網絡結構的 WPU(WPCU)。改善後的 WPU(WPCU)表現出 2.2% 的吸水率， $72.7^\circ$  的水接觸角，以及優良的抗拉強度，達 44.02 MPa[84]。為了提高 PU 材料的血液相容性，本研究以簡單物理混合製備的 PU-PC 共聚物複合材料具有均勻尺寸硬鏈段的可生物降解聚（醚-酯-脲）PU，並作為模型 PU。PMPU 薄膜的拉伸性能令人滿意，最終應力為 22.9-15.8 MPa，斷裂伸長率為 925%至 820%[85]。

此外，觀察到基於己六亞甲基二異氰酸酯(HDI)和多元聚碳酸酯二醇的聚(碳酸酯-脲)的拉伸強度在 12 至 16 MPa 之間，而基於己六亞甲基和二苯甲烷二異氰酸酯的聚(碳酸酯-脲)的拉伸強度在 15 至 50 MPa 之間[86-87]。相比之下，本研究中合成系統的拉伸應力在某些情況下更大或相當。這對確保 WBPU 能夠承受血流施加的應力和壓力，防止破裂並保持結構完整性至關重要。然而，斷裂伸長率，代表了柔韌性、拉伸性和抗拉力下的抗損傷性，略低於先前研究中報導的值。這可能歸因於 PC diol 的剛性特性，它可以主導材料的機械行為，限制整體的斷裂伸長率。儘管 PTMO diol 有助於提高柔韌性，但可能不足以克服 PC diol 的固有剛性，導致斷裂伸長率較低。此外，改進 HDI 碳鏈的條件和組成，以及使用 1,4-丁二醇，可以影響材料的機械性能，如斷裂伸長率。先前的研究表明，僅將 PTMG 引入 PU 結構會產生質地較軟、具有較好延展性能但拉伸模量較弱的材料，與水性合成 PU 相比[76]。相反，本研究引入的 PC diol 在結構中產生分子間氫鍵，這導致高度的微相分離，產生較大的拉伸模量但延展性能較弱。因此，PC diol 和 PTMO diol 的比例變化，以及交聯或其他添加劑，都可能影響 WBPU 的機械性能，並提高其斷裂伸長率值。

在合成的水性聚氨酯中，硬鏈段和軟鏈段分解的溫度隨著共聚物中碳酸酯二醇比例的增加而提高（即，碳酸酯基團之間的比例減少）。此外，隨著軟鏈段減少（即，甲基烷基數量減少或碳酸酯基團之間的比例減少），與硬鏈段相對應的質量損失增加。這表明 WBPU-B3 表現出更大程度的相分離，其受碳酸酯段的結晶促進。先前關於 TGA 的研究表明，將 PTMO diol 僅納入軟鏈段會導致熱斷裂溫度降低[78]。

將 PC diol 納入 TGA 的軟鏈段中使熱斷裂溫度得到提升。這種熱穩定性的改善可能是由於分子間氫鍵的形成和 PC diol 的部分結晶所致。PC diol 的結晶性可由 XRD、DSC 和 ATR-IR 光譜結果所證實。DSC 熱圖中共聚物的  $T_g$  值（表 2 和圖 S2b）表明隨著共聚物中碳酸酯基團的比例增加，低溫下的  $T_g$  下降。WBPU-P 的  $T_g$  值增加可以歸因於 DMPA 的較規則的填充。與 IPDI 相比，當與 PC diol 結合時，H<sub>12</sub>MDI 在 NCO 功能基團中顯示出較高的  $T_g$ 。這是因為 H<sub>12</sub>MDI 的結構相對平坦



和剛性，而 IPDI 在第二個 NCO 功能基團處容易轉動，產生相對較低的  $T_g$ 。然而，與水性聚氨酯和傳統的溶劑型聚氨酯相比，所得到的  $T_g$  值變化很小。在油性和水性結構的軟鏈段中引入 PC diol 導致的  $T_g$  值介於  $-42^{\circ}\text{C}$  和  $-52^{\circ}\text{C}$  之間。

從原子力顯微鏡 AFM（見圖 13b）觀察到的 WBPU-B3 表面粗糙度較大，表明樣品中存在較大程度的微相分離[88]。WBPU 薄膜表面在不同軟鏈段由 PC diol 和 PTMO diol 組成的情況下的濕潤性能（見圖 13c）表明，增加 PC diol 含量會增加表面的水接觸角。與其他樣品的接觸角值範圍（ $62.08^{\circ}$  至  $65.01^{\circ}$ ）相比，WBPU-B2 和 WBPU-B3 薄膜表現出相對較低的疏水性，其接觸角值分別為  $75.34^{\circ}$  和  $71.63^{\circ}$ 。然而，由於 PC diol 中的強分子間鍵結，軟硬段之間的相分離表現出疏水性質。水性聚氨酯的接觸角低於溶劑型聚氨酯。由於 DMPA 和 DMBA 功能基團的導入，結構變得更加親水，從而產生這種特性。因此，溶劑型聚氨酯表現出相對較大的接觸角；接觸角的順序是 WBPU-B1 < WBPU-B < WBPU-P < WBPU-B3 < WBPU-B2。

最後值得一提的是，本研究提出的合成方法具有環保特性，符合正在大幅增加的揮發性有機化合物使用限制和規定。早期文獻中報告的 PU 製備方法通常使用大量有機溶劑，如甲苯、二甲基甲醯胺和二甲苯。使用這些溶劑嚴重影響健康，欲去除之又極其困難。相較之下，本研究的新型水性 PU 合成方法未添加溶劑，便無需克服這項難題。

總結而言，本研究利用一種簡單而且成本效益高的溶劑合成技術，成功地合成和展示具有可調性的 WBPU 薄膜。在 PU 主鏈的軟鏈段中導入 PC diol，顯著提高了薄膜的機械性能、熱穩定性和生物相容性。WBPU 薄膜展現優異的水接觸角、拉伸強度和斷裂伸長率，適用於多種生物醫學和工程應用。由於其獨特的生物相容性和機械性能，這些 WBPU 薄膜具有廣泛的應用前景，包括用於組織工程支架、藥物遞送系統和傷口敷料等領域。

## 第六章 結論



本研究成功製備的新型 WBPU 具有適當的固含量和黏度，因此在生物醫學領域有著廣泛的應用前景。本研究將 PC diol 和 PTMO diol 作為軟鏈段及 H<sub>12</sub>MDI 為硬鏈段，DMPA 及 DMBA 作為鏈延伸劑，非離子表面活性劑提供乳化及穩定作用，WBPU 的性質、化學成分和結晶行為便具有可調整性，如圖 20 所示。WBPU 的拉伸率 100% 數值範圍為 10.8 至 22.6 MPa，斷裂強度範圍為 11.7 至 30.9 MPa，斷裂伸長率範圍為 173% 至 579%，表現良好的親水性和血液相容性，乃因 PC diol 的微相分離效應和基於 PC diol 的 WBPU 的優良水接觸角。該新型 WBPU 配方的綜合效能和耐用性顯著提高了血液接觸設備和生物材料的性能，進一步證實其在醫學應用中的適用性，並且符合材料溶血特性的評估標準 (ASTM F756-17)。

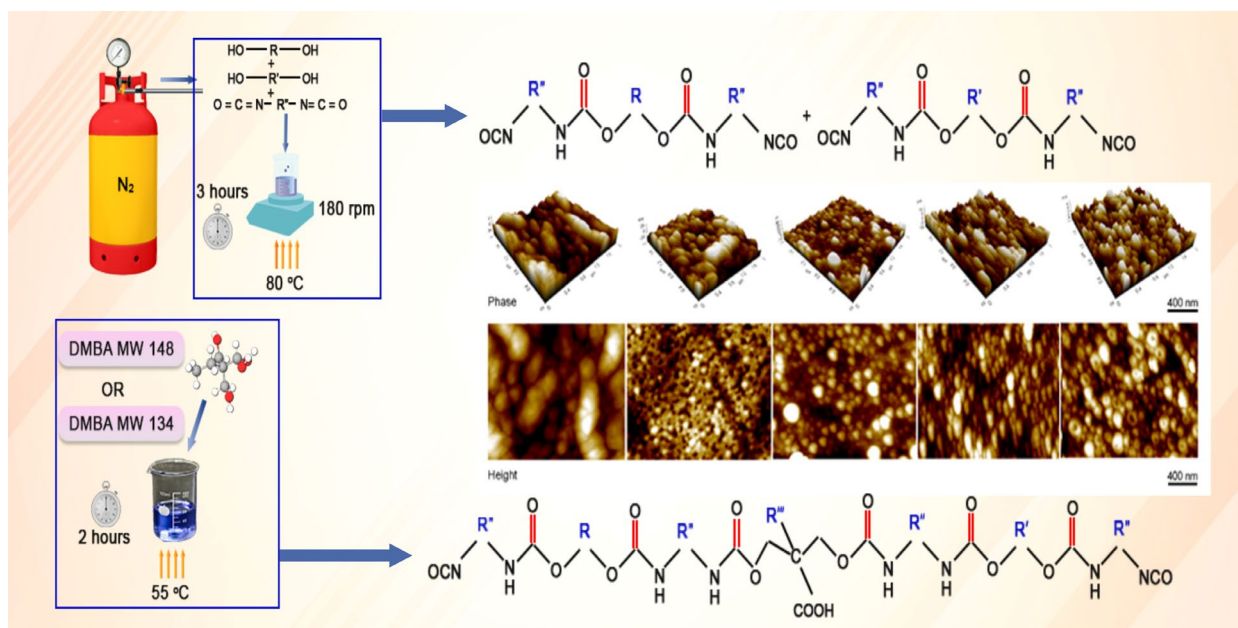
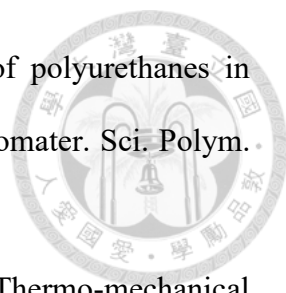


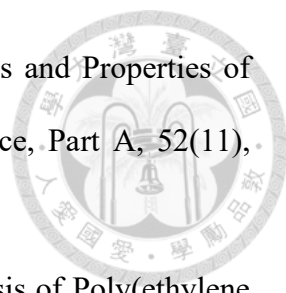
圖 20 WBPU 圖形摘要

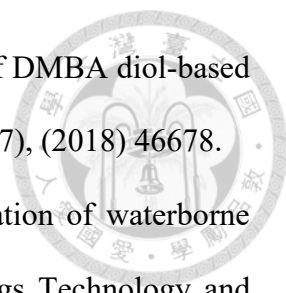
## 第七章 參考文獻

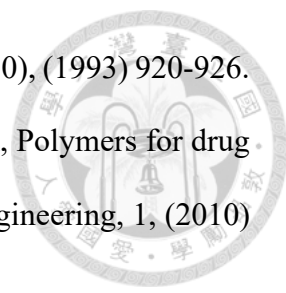


1. A. Jo, M. Beg, S. Ghazali, M.R. Islam, N. Jeyaratnam, Polyurethane types, synthesis and applications – A review, RSC Adv. 6 (2016) 114453–114482.
2. A. Zlatani, C. Lava, W. Zhang, Z.S. Petrovi, Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 42 (2004) 809–819.
3. M.M. Perez-Madrigal, M.I. Giannotti, L.J. del Valle, L. Franco, E. Armelin, J. Puiggali, F. Sanz, C. Aleman, Thermoplastic polyurethane: polythiophene nanomembranes for biomedical and biotechnological applications. ACS Appl. Mater. Interfaces 6 (2014) 9719–9732.
4. M. Szycher, A.M. Reed, A.A. Siciliano, Implantation of novel small-diameter polyurethane vascular prostheses interposed in canine femoral and carotid arteries, J. Biomater. Appl. 10 (1991) 110.
5. H. Chen, X. Jiang, L. He, T. Zhang, M. Xu, X. Yu, Novel biocompatible waterborne polyurethane using l-lysine as an extender, J. Appl. Polym. Sci. 84 (2002) 2474–2480.
6. S.-H. Hsu, Y.-C. Kao, Z.-C. Lin, Enhanced biocompatibility in biostable poly(carbonate)urethane, Macromol. Biosci. 4 (2004) 464–470.
7. A. Takahara, R.W. Hergenrother, A.J. Coury, S.L. Cooper, Effect of soft segment chemistry on the biostability of segmented polyurethanes. II. In vitro hydrolytic degradation and lipid sorption, J. Biomed. Mater. Res. 26 (1992) 801–818.
8. Y.W. Tang, R.S. Labow, J.P. Santerre, Enzyme induced biodegradation of polycarbonate-polyurethanes: Dose dependence effect of cholesterol esterase, Biomaterials. 24 (2003) 2003–2011.

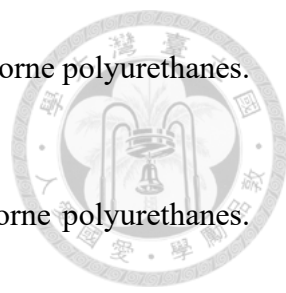
- 
9. L. Pinchuk, A review of the biostability and carcinogenicity of polyurethanes in medicine and the new generation of 'biostable' polyurethanes, *J. Biomater. Sci. Polym.* Ed. 6 (1994) 225–267.
10. H.J. Salacinskia, M. Odlyhab, G. Hamiltona, A.M. Seifaliana, Thermo-mechanical analysis of a compliant poly(carbonate-urea)urethane after exposure to hydrolytic, oxidative, peroxidative and biological solutions. *Biomaterials*. 23 (2002) 2231–2240.
11. K. Stokes, R. Mcvenes, J.M. Anderson, Polyurethane elastomer biostability, *J. Biomater. Appl.* 9 (1995) 321–354.
12. R. Zhu, Y. Wang, Z. Zhang, D. Ma, X. Wang, Synthesis of polycarbonate urethane elastomers and effects of the chemical structures on their thermal, mechanical and biocompatibility properties, *Heliyon*. 2 (2016) e00125.
13. K.-L. Noble, Waterborne polyurethanes, *Prog. Org. Coat.* 32 (1997) 131–136.
14. D.-K. Lee, H.-B. Tsai, Z.-D. Yang, R.-S. Tsai, Polyurethane dispersions derived from polycarbonatediols by a solvent-free process, *J. Appl. Polym. Sci.* 126 (2012) E275–E282.
15. E. Govorčin Bajsića, E. Zdravevab, Photooxidative stability of polyurethane/polycarbonate blends, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 32 (2018) 191–203.
16. A. Kausar, Polyurethane/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposite: Trends and perspectives, *J. Macromol. Sci.* 58 (2021) 361–375.
17. Juan V. Cauich-Rodríguez, Lerma H. Chan-Chan, Fernando Hernandez-Sánchez and José M. Cervantes-Uc, Degradation of Polyurethanes for Cardiovascular Applications, *Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications* (2013) 51-82.

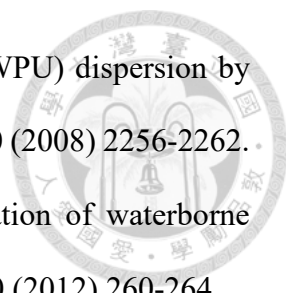
- 
18. Hua, G., Liu, J., Yang, S., & Zhang, L, Study on the Synthesis and Properties of Polytetramethylene Glycol Diol. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 52(11), (2015) 920-927.
19. Li, X., Ma, C., Wang, X., Sun, J., Zhang, Q., & Xie, X, Synthesis of Poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate) Copolyester Using Poly(tetramethylene ether glycol) as the Soft Segment, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 54(6), (2017) 378-385.
20. Yang, H., & Xu, G, Preparation and Characterization of Polyurethane Elastomer from Polytetramethylene Ether Glycol, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 56(11), (2019) 827-833.
21. Wang, H., Yu, X., Yang, F., & Song, L, Preparation and properties of PCDL-based polyurethane elastomers, *Journal of Materials Science*, 53(9), (2018) 6575-6584.
22. Chen, Y., Wang, L., Chen, J., Liu, Y., & Xu, H, Synthesis and Characterization of PCDL/MDI Prepolymers for RIM PU Elastomers. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 58(1), (2019) 88-94.
23. Huang, J., Zhang, W., Zhang, S., & Zhang, Y, Synthesis of waterborne polyurethane dispersions based on PCDL and PEO. *Journal of Coatings Technology and Research*, 17(4), (2020) 987-996.
24. 趙毅, 賀華龍, 謝偉, & 周永輝, 基於羥基終止的不飽和聚酯二醇和 DMPA 的聚氨基酯膜的製備與性能. 《塗料工藝》, 16(3), (2019) 761-768。
25. 耿志勇, 張燕梅, 余彥華, & 王雷, 從 DMPA 改性的植物油基聚醇合成並表徵的聚氨基酯塗料. 《有機塗料進展》, 111, (2017) 124-131。
26. 吳洋, 謝偉, 趙毅, & 賀華龍, 基於 DMPA 和異佛酮二異氰酸酯的紫外線固化水性聚氨基酯分散液的製備與性能. 《有機塗料進展》, 123, (2018) 1-9。

- 
27. Wang, X., He, L., Li, Y., & Liu, Y, Preparation and properties of DMBA diol-based polyurethane elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(37), (2018) 46678.
28. Li, J., Yu, Y., Li, L., & Wang, H., Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersions based on DMBA diol. *Journal of Coatings Technology and Research*, 16(6), (2019) 1689-1698.
29. Wu, Y., Xie, W., Zhao, Y., & He, H, UV-curable waterborne polyurethane dispersions based on DMBA diol and acrylic monomer. *Progress in Organic Coatings*, 147, (2020) 105744.
30. Wang, P., Liu, Y., Li, S., & Li, J, Synthesis and characterization of H12MDI-based polyurethane elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(37), (2018) 46678.
31. Guo, L., Jia, J., & Chen, H, Preparation and characterization of H12MDI-based polyurethane coatings for biomedical applications. *Journal of Coatings Technology and Research*, 16(6), (2019) 1689-1698.
32. Zhang, H., Dong, J., Liu, M., & Zhu, L, Application of H12MDI-based polyurethane in tissue engineering scaffolds. *Progress in Organic Coatings*, 147, (2020) 105744.
33. Hepburn, C, *Polyurethane Elastomers*. Springer Netherlands(1992).
34. Randall, D., & Lee, S, *The Polyurethanes Book*. John Wiley & Sons (2002).
35. Zhang, C., Zhang, Y., & Luo, S, Waterborne Polyurethane Nanocomposites: 36. A Review of Preparation, Properties, and Applications. *Polymers*, 10(3), (2018) 266.
- Tanzi, M. C., Farè, S., & Candiani, G, *Foundations of Biomaterials Engineering*. Academic Press(2012)..

- 
37. Langer, R., & Vacanti, J. P, Tissue Engineering. Science, 260(5110), (1993) 920-926.
38. Liechty, W. B., Kryscio, D. R., Slaughter, B. V., & Peppas, N. A, Polymers for drug delivery systems. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 1, (2010) 149-173.
39. Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., & Lemons, J. E, Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. Academic Press (2004).
40. Rani, M., Rani, M., & Gupta, R. K, Waterborne Polyurethanes: Synthesis and Applications. Journal of Coatings Technology and Research, 11(3), (2014) 309-323.
41. Xue, B., & Yang, H, Preparation of waterborne polyurethane by mechanical dispersion method. Journal of Applied Polymer Science, 115(6), (2010) 3558-3564.
42. Chang, H., & Yang, K, Synthesis and properties of waterborne polyurethane based on different hydrophilic chain extenders. Polymer Bulletin, 63(4), (2009) 561-571.
43. Wang, Z., & Zhang, C, Preparation of waterborne polyurethane with self-emulsifying properties. Polymer, 54(10), (2013) 2682-2689.
44. Chen, H., Li, Q., & Wu, X, Preparation and properties of cationic waterborne polyurethanes. Journal of Applied Polymer Science, 131(10), (2014) 40258.
45. Wang, W., & Chen, H, Synthesis and properties of anionic waterborne polyurethanes. Progress in Organic Coatings, 74(1), (2012) 35-42.
46. Li, X., & Chen, Z, Synthesis and characterization of nonionic waterborne polyurethanes. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 49(4), (2011) 978-987.



- 
47. Luo, Y., & Chen, H, Preparation and properties of anionic waterborne polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(10), (2014) 40258.
48. Kim, J., & Lee, S, Synthesis and properties of cationic waterborne polyurethanes. *Progress in Organic Coatings*, 74(1), (2012) 35-42.
49. Wang, X., & Zhang, Y, Synthesis and characterization of nonionic waterborne polyurethanes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49(4), (2011) 978-987.
50. Li, X., & Chen, Z, Synthesis and application of hybrid waterborne polyurethanes with improved performance. *Polymer Engineering & Science*, 53(3), (2013) 503-512.
51. Naebe, M., Wang, J., Amini, A., Khayyam, H., Hameed, N., Li, L. H., ... & Chen, Y, Polyurethane/poly (acrylic acid) nanocomposite hydrogels: synthesis, characterization and swelling behavior. *Journal of Materials Chemistry*, 22(6), (2012) 2448-2459.
52. Cai, G. H., & Chen, Q, Preparation of waterborne polyurethane (WPU) dispersion by prepolymer mixing method. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(4), (2008) 2256-2262.
53. Ma, Q., & Yuan, C, Research Progress in Waterborne Polyurethane Prepared by Emulsion Polymerization. *Journal of Polymer Science and Applications*, 3(3), 71-76.
54. Li, J., Li, J., Liu, S., & Jia, Z. (2019). Preparation and properties of UV-curable waterborne polyurethane acrylate emulsion. *Journal of Polymer Engineering*, 39(6), (2019) 545-551.
55. P. A. Serizawa, T. Fujioka, K. Akashi, Water-borne polyurethane prepared by acetone process, *Journal of Applied Polymer Science*, 87 (2003) 1-6.

- 
56. G. H. Cai, Q. Chen, Preparation of waterborne polyurethane (WPU) dispersion by prepolymer mixing method, *Journal of Applied Polymer Science*, 110 (2008) 2256-2262.
57. W. Zhang, Y. Chen, Y. Wang, L. Gao, Study on the preparation of waterborne polyurethane by melt method, *Applied Mechanics and Materials*, 130 (2012) 260-264.
58. Y. Y. Tsai, T. Y. Wei, Y. C. Huang, Synthesis of waterborne polyurethane using ketimine catalysts, *Journal of Applied Polymer Science*, 125 (2012) 4607-4615.
59. M. R. D. R. R. P. J., Biodegradation of polyurethane elastomers: A review, *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no. 1, pp. 60–85, 2014.
60. K. H. A. L. S. D. D. S. G. G. A. K., Biocompatibility of polyether urethanes: An overview. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 34, pp. 42156–42166, 2015.
61. Li, Q., Wang, J., Shahani, S., Sun, D. D., & Sharma, B, Biodegradable, elastomeric coatings with controlled anti-proliferative agent release for magnesium-based cardiovascular stents. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 169, (2018) 170-179.
62. 吳振澤，黃家瑞，莊育澤，鄭宏偉，張威俊。提高聚氨酯血液相容性和內皮化的表面改性：一個綜述。材料科學與工程：C，91，（2018）912-926。
63. Anderson, J. M., & Ratner, B. D, Biocompatibility of implants: Issues and potential improvement. In *Biomaterials science* (pp. 447-453). Academic Press.
64. Maitz, M. F. (2015). Applications of synthetic polymers in clinical medicine. *Biosurface and Biotribology*, 1(3), (2013) 161-176.
65. Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., & Lemons, J. E. (2004).
66. S.H. Hsu, K.C. Hung, Y.Y. Lin, C.H. Su, H.Y. Yeh, U.S. Jeng, C.Y. Lu, S.A. Dai, W.E. Fu, J.C. Lin, Water-based synthesis and processing of novel biodegradable elastomers for medical applications, *J. Mater. Chem. B* 2 (2014) 5083–5092.
67. J. Bullermann, S. Friebe, T. Salthammer, R. Spohnholz, Novel polyurethane

dispersions based on renewable raw materials—Stability studies by variations of DMPA content and degree of neutralisation, *Prog. Org. Coat.* 76 (2013) 609–615.

68. Q. Zhu, Y. Wang, M. Zhou, C. Mao, X. Huang, J. Bao, J. Shen, Preparation of anionic polyurethane nanoparticles and blood compatible behaviors, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 4051–4056.

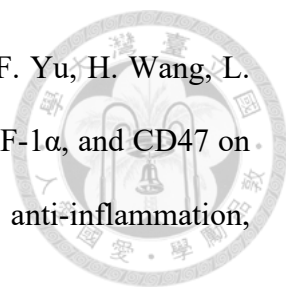
69. R.M. Versteegen, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, [n]-Polyurethanes: synthesis and characterization, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 38 (1999) 2917–2919.

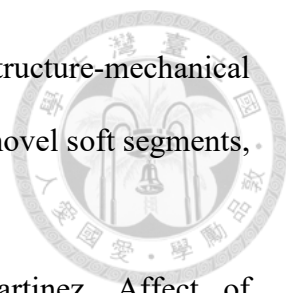
70. S. Subramani, J.M. Lee, I.W. Cheong, J.H. Kim, Synthesis and characterization of water-borne crosslinked silylated polyurethane dispersions, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005) 620–631.

71. X. Zhang, Y. Liu, Y.J. Kim, J. Mac, R. Zhuang, P. Wang, Co-delivery of carboplatin and paclitaxel via cross-linked multilamellar liposomes for ovarian cancer treatment, *RSC Adv.* 7 (2017) 19685–19693.

72. R. Sattar, A. Kausar, M. Siddiq, Thermal, mechanical and electrical studies of novel shape memory polyurethane/polyaniline blends, *Chin. J. Polym. Sci.* 33 (2015) 1313–1324.

73. N. Liu, Y. Zhao, M. Kang, J. Wang, Y. Feng, N. Yin, Q. Li, The effects of the molecular weight and structure of polycarbonatediols on the properties of waterborne polyurethanes, *Prog. Org. Coat.* 88 (2015) 46–56.

- 
74. A. Gao, R. Hang, W. Li, W. Zhang, P. Li, G. Wang, L. Bai, X.F. Yu, H. Wang, L. Tong, P.K. Chu, Linker-free covalent immobilization of heparin, SDF-1 $\alpha$ , and CD47 on PTFE surface for antithrombogenicity, endothelialization and anti-inflammation, *Biomaterials*. 140 (2017) 201–211.
75. X. Li, J. Tang, L. Bao, L. Chen, F. Hong, Performance improvements of the BNC tubes from unique double-silicone-tube bioreactors by introducing chitosan and heparin for application as small-diameter artificial blood vessels, *Carbohydr. Polym.* 178 (2017) 394–405.
76. X. Li, C. Wang, Y. Yang, X. Wang, M. Zhu, B.S. Hsiao, Dual-biomimetic superhydrophobic electrospun polystyrene nanofibrous membranes for membrane distillation, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 2423–2430.
77. Y.S. Kwak, E.Y. Kim, B.H. Ha Yoo, H.D. Kim, Preparation and properties of waterborne poly (urethane urea) s for adhesives: The effects of the 2, 2-bis (hydroxymethyl) propionic acid content on the properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 1743–1751.
78. M.M. Rahman, H.D. Kim, Effect of polyisocyanate hardener on waterborne polyurethane adhesive containing different amounts of ionic groups, *Macromol. Res.* 14 (2006) 634–639.
79. J.A. Jofre-Reche, V. García-Pacios, V. Costa, M. Colera, J.M. Martín-Martínez, Role of the interactions between carbonate groups on the phase separation and properties of waterborne polyurethane dispersions prepared with copolymers of polycarbonate diol, *Prog. Org. Coat.* 88 (2015) 199–211.

- 
80. K. Kojio, M. Furukawa, S. Motokucho, M. Shimada, M. Sakai, Structure-mechanical property relationships for poly(carbonate urethane) elastomers with novel soft segments, *Macromolecules*. 42 (2009) 8322–8327.
81. V. Garcia-Pacios, V. Costa, M. Colera, J.M. Martin-Martinez, Affect of polydispersity on the properties of waterborne polyurethane dispersions based on polycarbonate polyol, *Int. J. Adhes. Adhes.* 30 (2010) 456–465.
82. S. Zhang, H. Jiang, Y. Xu, D. Zhang, Thermal and crystalline properties of waterborne polyurethanes based on IPDI, DMPA, and PEBA/HNA, *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (2007) 1936–1941.
83. R. Li, J.A.T.T. Ton Loontjens, Z. Shan, The varying mass ratios of soft and hard segments in waterborne polyurethane films: Performances of thermal conductivity and adhesive properties, *Eur. Polym. J.* 112 (2019) 423–432.
84. Y. Zhou, Y. Liu, B. Xin, Y. Qin, G. Kuang, Preparation and properties of a novel cross-linked network waterborne polyurethane for wood lacquer, *Polymers*. 15 (2023) 2193.
85. J. Zhang, B. Yang, Q. Jia, M. Xiao, Z. Hou, Preparation, physicochemical properties, and hemocompatibility of the composites based on biodegradable poly(ether-ester-urethane) and phosphorylcholine-containing copolymer, *Polymers*. 11 (2019) 860.
86. J. Guo, M. Zhao, Y. Ti, B. Wang, Study on structure and performance of polycarbonate urethane synthesized via different copolymerization methods, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 5508–5515.

87.K. Kojio, M. Furukawa, S. Motokucho, M. Shimada, M. Sakai, Structure-mechanical property relationships for poly(carbonate urethane) elastomers with novel soft segments, *Macromolecules*. 42 (2009) 8322–8327.

88. G. Trovati, E.A. Sanches, S.C. Neto, Y.P. Mascarenhas, G.O. Chierice, Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD, *J. Appl. Polym. Sci.* 115 (2010) 263–268.

## 第八章 附件:得獎與著作

### 1.期刊

#### 1.1 主要發表

[1] Dean-Jay Wang, Shan-hui Hsu\*, Green waterborne synthesis of hemocompatible polycarbonate polyether polyurethanes. *Materials Today Communications*, 39, 109351(2024).

