

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.01.002

可生物降解热塑性聚氨酯弹性体的合成与性能研究^{*}

王亦云¹, 庞素娟¹, 徐鼎¹, 潘丽莎¹, 刘晓娟¹, 张武元¹, 李明彪², 胡连琴²

(1. 海南大学材料化工学院, 海口 570228; 2. 海南赛诺实业有限公司, 海口 570125)

摘要: 以中等分子量聚碳酸亚丙酯多元醇作为软段, 并与过量的甲苯二异氰酸酯生成预聚物, 用 1,4-丁二醇进行扩链制备热塑性聚氨酯弹性体, 整个反应体系保持 $\text{—NCO/—OH}=1.2$ 。研究了硬段含量变化对材料结构与性能的影响。结果表明, 所得弹性体的拉伸性能随着硬段含量的增加而增大, 这是微相分离变化的结果; 弹性体具有较好的生物降解性, 可用于潮湿恶劣环境。

关键词: 聚碳酸亚丙酯多元醇; 预聚物; 热塑性聚氨酯弹性体; 生物降解性

中图分类号: TQ050.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)01-0008-04

Synthesis and Properties of Biodegradable Thermoplastic Polyurethane Elastomers

Wang Yiyun¹, Pang Sujuan¹, Xu Ding¹, Pan Lisha¹, Liu Xiaojuan¹, Zhang Wuyuan¹, Li Mingbiao², Hu Lianqin²

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China;

2. Hainan Shiner Industrial Co., Ltd., Haikou 570125, China)

Abstract: Medium molecular weight poly(propylene carbonate) was used as soft segment and to synthesize polyurethane prepolymers with excess of toluene diisocyanate. Then 1,4-butanediol (BDO) was used as chain extenders to synthesize thermoplastic polyurethane elastomers. The whole reaction system maintained $\text{—NCO/—OH}=1.2$. The influence of hard segment content on the structure and properties of materials was studied. The consequence of the experiment showed that the tensile property of thermoplastic polyurethane elastomers was increased with the increase of hard segment content, which was caused by the changes in the micro-phase separation; the thermoplastic polyurethane elastomers had good biodegradability and could be used as the material in damp and severe environment.

Keywords: poly(propylene carbonate); prepolymer; thermoplastic polyurethane elastomer, biodegradability

热塑性聚氨酯弹性体由于其优良的韧性、回弹性、耐磨性、耐候性, 尤其比浇注型聚氨酯弹性体优越的加工成型性而得到越来越广泛的应用。但是聚氨酯有不能自然降解的缺点, 所以聚氨酯的蓬勃发展也带来了其废弃物污染环境的问题, 开发可生物降解聚氨酯材料被认为是解决这一难题的理想途径之一^[1]。

聚碳酸亚丙酯多元醇(PPC)由二氧化碳和环氧丙烷共聚而成, 具有十分优良的生物降解性能, 对保护环境具有重要的意义。从国内外的研究进展来看, 直接用 PPC 合成聚氨酯弹性体的报道很少, 中国科学院广州化学研究所报道了基于这类材料的交联型聚氨酯^[2-3]。其缺点是其弹性体是热固性交联型的, 不便于生产加工。笔者主要探讨利用中等分子量 PPC 制备热塑性聚氨酯弹性体的方法, 研究硬段含量变化对材料结构与性能的影响, 并研究了该材料的生物降解性与耐水解性。

1 实验部分

1.1 原材料

PPC: 数均分子量 2560, 羟值 42.24 mg KOH/g, 江苏中科金龙化工有限公司;

甲苯二异氰酸酯(DTI): 德国 Merck 公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTDL): 上海试剂一厂;

1,4-丁二醇(BDO)、乙酸乙酯: 分析纯, 中国医药上海化学试剂公司。

1.2 仪器及设备

真空干燥箱: VD23 #3-43862 型, 德国 Binder 公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: T27 型, 德国

^{*} 海南省自然科学基金项目(511107)、海南省重点科技项目(090502)、科技人员服务企业行动项目(2009GJE20014)

联系人: 庞素娟, 副教授, 主要研究方向为热带生物资源开发与加工、功能材料的开发与应用

收稿日期: 2011-11-02

Bruker 公司;

智能电子拉力试验机: XLW 型, 济南兰光机电技术有限公司;

硬度计: LY-A 型, 上海六菱仪器厂;

差示扫描量热(DSC)仪: Q100 型, 美国 TA 仪器公司;

热重(TG)分析仪: Q600, 美国 TA 仪器公司。

1.3 试样制备

先将 TDI 和乙酸乙酯溶剂投入到三口烧瓶中, 将 PPC 通过恒压漏斗慢慢滴加到烧瓶中, 约 1 滴/s, 反应温度维持在油浴 60℃。当反应物中—NCO 含量达到理论值(通过二正丁胺溶液测定)时停止反应得到预聚物^[4]。取少量预聚物进行红外测试跟踪。然后补加扩链剂 BDO, 整个反应中—NCO / —OH 保持 1.2/1。升温至 75℃ 反应 2 h, 再加入占 TDI 含量 0.86% 的催化剂 DBTDL 到烧瓶中, 继续反应 1 h 后产品倒入聚四氟乙烯板上铺膜得到不同配方的以 PPC 为软段的热塑性聚氨酯弹性体(TPUPPC), 材料组成见表 1。TPUPPC 的合成路径见图 1。

表 1 TPUPPC 的组成及代号

材料	PPC 用量/g	TDI 用量/g	TDI/PPC/BDO 物质的量比	硬段含量/%
TPUPPC1	36	5.76	2.44/1/1.04	16%
TPUPPC2	30	5.95	3.03/1/1.52	20%
TPUPPC3	25	6.11	3.73/1/2.11	24%
TPUPPC4	20	5.72	4.36/1/2.62	30%

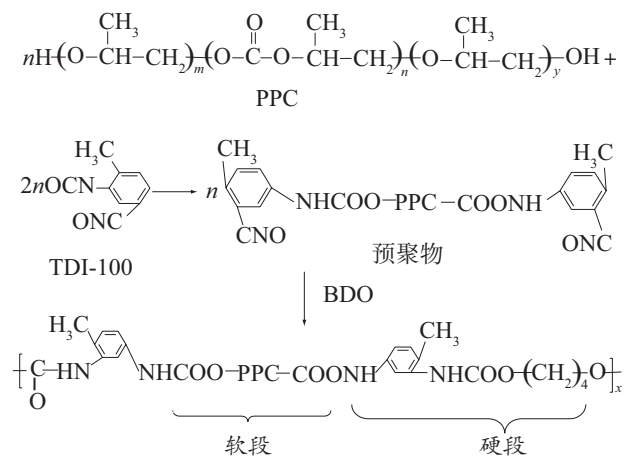


图 1 TPUPPC 的合成路径

1.4 性能测试

红外谱图: 试样在 FTIR 仪上测试。

应力应变测试: 采用智能电子拉力试验机在室温 25℃、相对湿度 80%、拉伸速率 500 mm/min 下测试, 重复五个试样, 记录结果。

硬度测试: 用硬度计测量, 在每个试样上测 5 个点, 计算出平均值。

DSC 分析: 扫描速度 10℃/min, 在 -80~220℃ 加热或冷却, 转变区的中点作为玻璃化转变温度(T_g)。

TG 分析: 将约 11 mg 的样品装入热重天平样品池中, 通入高纯 N_2 吹扫, 从室温(20℃)开始, 以 10℃/min 的升温速率升温至 500℃, 得到 TG 曲线。

水解降解测试: 在 20℃、pH=7.6 的缓冲溶液中按程序^[5]测试。样品间断放入缓冲液中, 起始质量记录 W_0 。当样品取出时, 用绵纸除去表面水分, 记录质量 W_1 。样品继续真空 60℃ 干燥至少 48 h 记录质量 W_2 , 计算质量损失率 $W_{ss}=100\% \times (W_0-W_2)/W_0$, 吸水率 $W_{as}=100\% \times (W_1-W_2)/W_2$ 。

生物降解测试: 将材料薄膜埋于土中, 间隔一定时间取出干燥后, 测拉伸强度。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

为了确定所用的 PPC、BDO 参加了反应, 并且接在了合成的 TPUPPC 大分子链上, 可以通过 FTIR 谱图来确证, 结果见图 2。

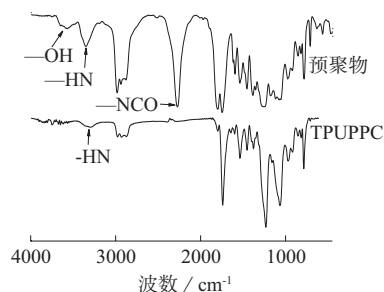


图 2 预聚物和 TPUPPC 试样的 FTIR 谱图

在预聚反应阶段, 采用二正丁胺-盐酸回滴法确定反应时间。在反应 60 min 后达到理论值, 从 FTIR 谱图进一步证实这点。预聚体的 FTIR 谱图在 3500 cm^{-1} 处的端羟基吸收峰基本消失, 而在 2274 cm^{-1} 处存在强的—NCO 吸收峰, 表明预聚反应接近完成。然后补加 BDO 进行扩链反应 2 h, 使过量的异氰酸酯进一步反应, 在 2274 cm^{-1} 处吸收峰消失。由反应结束后 TPUPPC 的 FTIR 谱图可以看出, 3300 cm^{-1} 处为 N—H 的伸缩共振吸收, 2977, 2931, 2873 cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩共振吸收, 1800 cm^{-1} 处为 PPC 中的羰基吸收峰, 1740 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯中的 C=O, 说明了合成产物为聚酯型聚氨酯。

2.2 力学性能

不同硬段含量 TPUPPC 的力学性能数据见表 2。由表 2 可以看出,随着硬段含量的增加,其拉伸强度随之增大,而断裂伸长率下降。这是由于随着硬段含量的增加,弹性体的刚性链段增加,分子间作用力增强,在一定范围内拉伸强度增加。当硬段含量到达一定值时,继续增加硬段含量,会使链段的定向作用减弱,极性基团难于接近,氢键难于形成,使弹性体的拉伸强度降低。

表 2 不同硬段含量 TPUPPC 的力学性能数据

材料	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	硬度(shore A)
TPUPPC 1	6.1 ± 0.5	> 1000	20
TPUPPC 2	9.1 ± 1.1	750 ± 10.2	31
TPUPPC 3	14.2 ± 1.2	390 ± 17.3	40
TPUPPC 4	11.2 ± 1.5	220 ± 12.3	55

2.3 热性能

(1) DSC 分析

图 3 是不同硬段含量 TPUPPC 的 DSC 曲线,其中观察不到明显的熔融吸收峰,可断定此类材料中不存在结晶而呈现无定形结构。热力学性能数据总结见表 3。从表 3 可知,随着硬段含量的增加,软段玻璃化转变温度 $T_{g,s}$ 变化不大。 $T_{g,s}$ 已经作为衡量微相分离程度的一个指标^[6], TPUPPC 的 $T_{g,s}$ 改变表明随硬段含量的增加而增加了微相分离,并在硬段含量 24% 时(TPUPPC3)达到最大值。然而再增加硬段含量时,微相分离程度减少。微相分离的程度也可以解释拉伸强度的改变^[7]。

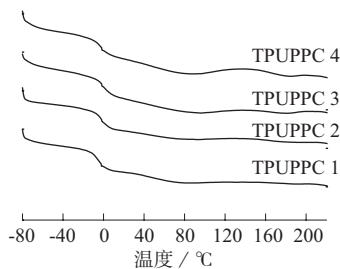


图 3 不同硬段含量聚氨酯的 DSC 曲线

表 3 不同硬段含量聚氨酯材料的热力学性能数据¹⁾

材料	$T_{g,s}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m,h}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$
PPC	-25.55		160	220
TPUPPC1	-1.24		250	310
TPUPPC2	-1.16		260	315
TPUPPC3	-1.10		290	330
TPUPPC4	-1.11	160.45	280	320

注: 1) $T_{g,s}$ 为软段玻璃化转变温度; $T_{m,h}$ 为硬段熔化温度; $T_{10\%}$ 为质量损失 10% 时的温度; T_{max} 为最大分解温度。

(2) TG 分析

纯 PPC 和 TPUPPC 的 TG 曲线见图 4。PPC

的热稳定性差,分解起始温度在 140°C ,失重 10% 时为 160°C 。而合成的 TPUPPC 起始分解温度在约 230°C ,这与氨基甲酸酯基团解聚有关。

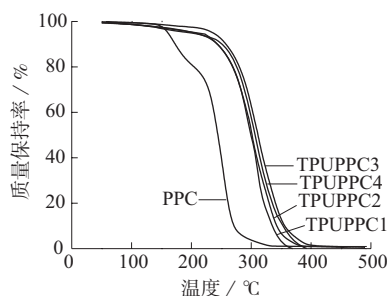


图 4 纯 PPC 与 TPUPPC 的 TG 曲线

从表 3 可以看出, TPUPPC 在失重 10% 时温度达到 $250\sim 290^{\circ}\text{C}$,最大分解温度在 $310\sim 330^{\circ}\text{C}$,明显提高了 PPC 的耐热性能。随着硬段含量的增加耐热性增加,但变化幅度不大,这是由分子链刚性增强造成的。耐热性在硬段含量 24% 时达到最大,继续增加硬段含量耐热性减小。对热稳定性能起影响作用的有材料结构、化学组分、链段长度、软段和硬段的比例、不同分子间相互作用参数^[8]。热分解开始在硬段上,而质量明显下降与软段相关^[9-12]。

2.4 降解性能

(1) 水解降解测试

图 5、图 6 分别为不同硬段含量 TPUPPC 样品的吸水率和质量损失率曲线。

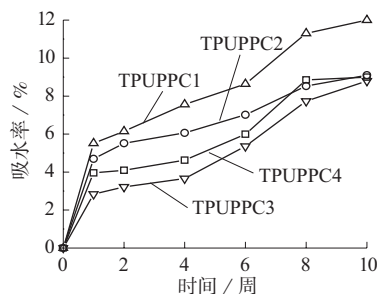


图 5 不同硬段含量 TPUPPC 的吸水率曲线

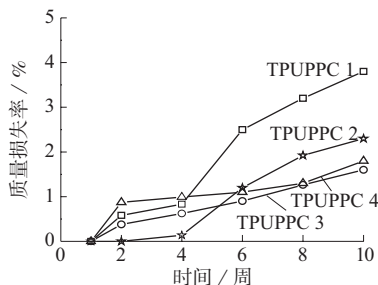


图 6 不同硬段含量 TPUPPC 的质量损失率曲线

由图 5 可看出,样品吸水率随着时间的增加而

增加, TPUPPC3 的吸水率最小。由图 6 可看出,样品的质量损失率不高,这是因为聚氨酯的水解降解是由于软段的解降。从图 5、图 6 还可以看出,样品在一定时间内吸水率和质量损失率都不高,吸水率最高在 $(12 \pm 0.5)\%$,质量损失低于 5%。

(2) 生物降解测试

图 7 是 TPUPPC3 试样在水解降解和生物降解过程中的拉伸强度变化。从图 7 可以看出, TPUPPC 生物降解变化明显,第 16 周时拉伸强度降了 25%,而水解降解时拉伸强度基本不变。这说明了 TPUPPC 降解主要是通过生物降解,而不是水解降解。故该材料可以用在潮湿恶劣环境中。

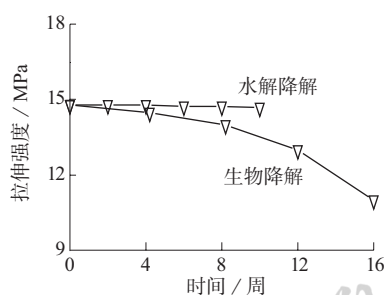


图 7 TPUPPC3 试样的拉伸强度变化

3 结论

TPUPPC 的力学性能、热性能和耐水解性均与硬段含量有关。随着硬段含量增加,力学性能明显增加。而硬段含量对 TPUPPC 热稳定性和耐水解性的影响不明显,这种材料具有较好的生物降解性,可用于潮湿恶劣环境中。

参考文献

- [1] 张子鹏,顾利霞.可生物降解聚氨酯[J].化工新型材料,2010,27:23-25.
- [2] 彭汉,林欣欣,黄斌,等.聚碳酸亚丙酯聚氨酯弹性体的合成与性

能[J].化学世界,1995(8):426-428.

- [3] 王东山,余爱芳,何树杰,等.聚碳酸亚丙酯聚氨酯的合成与性能.高分子学报,1999(2):162-166.
- [4] Annual Book of ASTM Standards : D5155. 2000-08-03.
- [5] Wang Wenshou, Guo Yanlin, Otaigbe J U. Synthesis and characterization of novel biodegradable and biocompatible poly(ester-urethane) thin films prepared by homogeneous solution polymerization [J]. Polymer, 2008, 49: 4393-4398.
- [6] Wang C B, Cooper S L. Morphology and properties of segmented polyether polyurethane [J]. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 1639-1647.
- [7] Tan H, Li J H, Guo M, et al. Phase behavior and hydrogen bonding in biomembrane mimicking polyurethanes with long side chain fluorinated alkyl phosphatidylcholine polar head groups attached to hard block [J]. Polymer, 2005, 46 (18): 7230-7239.
- [8] Yeganeh H, Ghaffari M, Jangi A. Diaminobisbenzothiazole chain extended polyurethanes as a novel class of thermoplastic polyurethane elastomers with improved thermal stability and electrical insulation properties [J]. Polym Adv Technol, 2009, 20: 466-472.
- [9] Gudipati C S, Greenlief M, Johnson J A, et al. Hyperbranched fluoropolymer and linear poly(ethyleneglycol) based amphiphilic crosslinked networks as efficient antifouling coatings: An insight into the surface compositions, topographies, and morphologies [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2004, 42: 6193-6208.
- [10] Shieh Y T, Chen H T, Liu K H, et al. Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane. 1. Thermodynamic investigation [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37: 4134-4126.
- [11] Ferguson J, Petrovic Z. Effect of polyol structure and molecular weight on the thermal stability of segmented poly(urethaneureas) [J]. Eur Polym J, 1976, 12: 177-181.
- [12] Ballistreri A, Foti S, Maravigna P, et al. Direct mass spectrometry of polymers [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1980, 18: 1923-1931.

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市天桥区田庄东路 3 号 邮编:250031