

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.03.027

可生物降解型聚氨酯的降解机理及研究进展^{*}

方增滨,崔航,张翔,涂伟萍
(华南理工大学化学与化工学院,广州 510640)

摘要:介绍了可生物降解型聚氨酯的概念、合成方式和降解性能表征方法以及降解机理,按可降解型聚氨酯发展4个阶段的顺序,综述了近年来国内外可生物降解型聚氨酯材料的研究进展,并指出了目前可降解型聚氨酯发展存在的问题和发展趋势。

关键词:生物降解;聚氨酯;降解机理;研究进展

中图分类号: TQ328.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)03-0141-04

Degradable Mechanism and Research Progress of Biodegradable Polyurethane

Fang Zengbin, Cui Hang, Zhang Xiang, Tu Weiping
(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract : The conception and preparation methods, including degradable mechanism and characterization, of biodegradable polyurethane were introduced. The research progress of biodegradable polyurethane at home and abroad were reviewed in order of its four seedtimes. The current problems and development of biodegradable polyurethane were noted.

Keywords : biodegradation ; polyurethane ; degradable mechanism ; research progress

聚氨酯材料是一类性能优异、用途广泛的高分子合成材料,其主链上含有重复的氨基甲酸酯键结构单元,由于其独特的结构和优异的性能,被广泛应用于塑料、橡胶、纤维、粘合剂、防水材料以及铺饰材料等^[1-2]。

近年来,聚氨酯产品种类和数量与日俱增,但是其在自然界中不易降解,回收利用困难,给人类生产生活带来便利的同时,也加重了对环境的污染。当前聚氨酯废弃物的处理方式以焚烧法和填埋法为主,焚烧法严重污染空气,填埋法浪费土地资源。虽然聚氨酯的水性化在一定程度上缓解了油性聚氨酯中溶剂对自然环境的危害,但是目前水性聚氨酯的原料主要来源还是石油化工产品,原材料的来源受到日益严重的石油危机的限制,直接影响到聚氨酯的发展。生物降解型聚氨酯,既保留了其共聚物脂肪族聚酯的生物降解性,又能改善其力学性能,使其成为可实际应用的材料。因此,研究开发可生物降解型聚氨酯,具有重要的意义。

1 可生物降解型聚氨酯的合成方法及发展历程

聚氨酯是由柔性软链段和刚性硬链段交替连接而成的嵌段共聚物,硬段极性大,内聚能大,相互缔合在一起,其玻璃化转变温度(T_g)远大于室温,呈玻璃态;分子链中的软段也聚集在一起,它们的 T_g 低于室温,称为橡胶相,硬段和软段在热力学上具有不相容性,两者各自聚集,形成微相分离^[3]。聚氨酯微球表面结构与生物膜相似,这种链结构使得聚氨酯具有一定的生物降解性。

目前,合成可生物降解型聚氨酯的主要方法有两大类:一类是基于天然高分子的可降解性,利用天然高分子如纤维素、淀粉等中的羟基等基团进行反应制得可降解型聚氨酯;另一类是以人工合成可降解的聚合物多元醇部分或全部作为软段与异氰酸酯反应,从而合成可降解型聚氨酯。

根据聚氨酯材料的设计方法和制备手段的复杂程度或出现时间,可降解型聚氨酯的制备方法可分为4类:(1)与天然物质共混;(2)与改性后天然高分子共混;(3)与天然物质共聚;(4)分子链设计型可降解聚氨酯。

2 可生物降解型聚氨酯的测试方法

高分子材料的生物降解指在一定时间和一定条件下,在生物(如真菌、细菌等)或其分泌物的作用下,聚合物发生降解、同化的过程。一般认为,聚合物的降解机理并非单一的生物降解机理,而是复杂的物理、化学作用,降解过程中的生物作用和物理作用相互促进,具有协同作用^[4]。

对于商品化的降解塑料产品,国内外都制订了标准测试方法,如美国 ASTM D5951、德国的 DIN V-54900、日本 JISK 6950、我国的 GB/T 20197 等。目前聚氨酯的生物降解性表征方法有:①机械强度法;②外观法;③分子量法;④残量测定法;⑤霉菌法;⑥酶处理法。单一的测试分析方法

^{*} 广东省科技计划项目(2013B090600004)

联系人:涂伟萍,教授,博士生导师,主要研究方向为树脂合成

收稿日期:2015-12-11

还存在一些不足,因此在研究聚氨酯的降解过程中往往会根据具体情况,将多种方法联合起来使用,以得到更为严谨、真实的测试结果^[5]。

3 可生物降解型聚氨酯的降解机理

影响聚氨酯降解性能的主要因素有两个方面:一是聚氨酯本身的结构,包括化学构成、分子空间结构、结晶度、基团的种类及分布等;二是聚氨酯的降解条件,包含温度、湿度、酸碱度等降解环境的理化性质和微生物的种类、数量及相互作用^[6-7]。

3.1 聚氨酯结构对其降解性能的影响

聚氨酯的降解过程主要有以下3种作用机理:(1)生物细胞的生长、增殖作用,使聚氨酯水解、电离或质子化,产生机械性破坏;(2)微生物对材料的分解作用,产生水、CO₂等低分子物质;(3)微生物分泌的酶导致材料的分解或氧化,产生崩解。聚氨酯的化学结构直接影响着聚氨酯的降解性能,一般情况下降解能力:脂肪族酯键>氨基甲酸酯>脂肪族醚键>亚甲基。K. Mohammad等^[8]以L-赖氨酸和1,4-丁二醇为硬段,聚(ε-己内酯)(PCL)二醇为软段合成了一种可生物降解的脂肪族热塑性聚氨酯。Tian Cun等^[9]以不同相对分子质量的聚乙二醇(PEG)为引发剂制备了不同含量的PEG基生物可降解聚氨酯。研究发现增加PEG含量会降低聚氨酯的力学性能,却提高其亲水性能和降解速度。Wang Jianhua等^[10]用不同浓度的羧甲基纤维素改性聚氨酯泡沫,并通过培养细菌考察其生物降解性。发现经过改性所得的泡沫具有生物降解性,且降解程度随羧甲基纤维素浓度的升高而增大。刘彩兵^[11]用芳香族的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和脂肪族的六亚甲基异氰酸酯(HDI)合成聚酯型聚氨酯,发现后者上的细菌生长不如前者,聚氨酯的降解性似乎与异氰酸酯中是否有芳香环关系不大。何显运等^[12]以赖氨酸二异氰酸酯和聚己内酯二醇为原料,采用本体聚合法合成医用可降解聚氨酯,研究结果表明聚氨酯中硬段比例增加使聚氨酯材料的结晶度和亲水性降低,从而降解更快。

3.2 聚氨酯降解条件对其降解性能的影响

聚氨酯所处的环境是决定其降解性能高低的外因,它包括环境中的酸碱度、温度、湿度以及环境中能降解聚氨酯的生物活性物质的种类、数量(主要是各种生物酶)。在聚氨酯的生物降解中,学者们将聚氨酯的降解分为真菌生物降解和细菌生物降解两大类。

聚氨酯的真菌生物降解主要由真菌类中酶进行作用,叶青萱等^[13]提出聚氨酯的生物降解是微生物(细菌、霉菌或藻类)与之作用消化吸收的过程。分子量较大的尿素酶只能停留在聚氨酯表面进行作用,而分子量较小的木瓜酶却能自由穿越交联型聚氨酯的内部,水解其中的氨基甲酸酯键

和脲键。另外,真菌的种类不同,对聚氨酯的代谢机制也不同。单独以聚氨酯为能源物质来源,自然界中大多数真菌无法生存和繁殖,因为聚氨酯材料不能提供该类真菌生长所需的全部必需生命物质^[14]。但在聚氨酯降解的自然条件下,土壤环境中已经含有此类真菌赖以生存的能源物质,故它们仍然对聚氨酯材料具有一定的降解活性^[15]。

聚氨酯的细菌生物降解机制不同于真菌生物降解,细菌自身先产生一种水溶性胞外酶,胞外酶会在细菌的细胞膜和亲水性较差的聚氨酯材料之间起到连接作用^[16]。当细菌体通过上述胞外酶吸附在聚氨酯材料上时,另一种胞外酶则会破坏聚氨酯底物,降解聚氨酯材料,而降解生成的一部分小分子则可被细菌体生物代谢^[14]。

4 可生物降解型聚氨酯的研究进展

4.1 天然高分子共混法

天然高分子由于其储量丰富和良好的可生物降解性,最早被应用于制备可降解型聚氨酯。纤维素、甲壳素、淀粉已广泛应用于共混法制备生物可降解聚氨酯基体。李修莲^[17]利用MDI和溶有糖浆、木粉填料的PEG制备聚氨酯片材,土埋法测定表明其具有一定的降解性能。胡静^[18]将纤维素加入醚化淀粉和四氢呋喃的混合物,用甲苯二异氰酸酯(TDI)合成可降解聚氨酯。实验表明,纤维素的加入使聚氨酯薄膜的T_g降低,微相分离程度增大,促进了聚氨酯的降解。Wu Qiangxian等^[19]将热塑性淀粉和聚氨酯共混制得可降解聚氨酯,共混物力学性能优于单纯的热塑性淀粉。P. Zetterlund等^[20]以三亚乙基二胺(DABCO)为催化剂,用MDI,PEG以及葡萄糖等天然糖类混合物,制成可降解型聚氨酯。杜峰等^[21]以聚醚多元醇和多亚甲基苯基多异氰酸酯为主要原料合成聚氨酯,向其添加稻壳粉末,发现随着稻壳粉末添加量的增加,聚氨酯硬泡的绝缘能力提高,降解性能也逐渐提高。

4.2 改性天然高分子共混法

天然高分子直接共混制得的聚氨酯存在相容性差、反应效率低等问题。与改性天然高分子共混成为进一步改善聚氨酯降解性能和力学性能的一种方法。张慧颖等^[22]采用聚己二酸乙二醇酯二元醇(PEA)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二羟甲基丙酸(DMPA)、乙二胺(EDA)和淀粉等为原料,通过预聚体法合成了淀粉基可生物降解水性聚氨酯。结果表明,淀粉分子以某种形式参与了反应,土埋法实验表明,添加淀粉的水性聚氨酯的生物降解性明显增加。姜启龙^[23]将玉米淀粉改性后,与聚醚多元醇混合制备聚氨酯泡沫塑料,结果表明,改性后的玉米淀粉所合成的聚氨酯塑料更易降解。Wang Yixiang等^[24]将淀粉纳米晶(SN)和纤维素晶须(CW)嵌入到水性聚氨酯中,发现加入适量的SN和

CW 后,复合材料的力学性能显著改善。不同的多糖纳米晶和晶须结合在一起,会形成强烈的氢键网络,为制备高性能的聚合物纳米复合材料提供新的思路。

4.3 天然高分子共聚法

为了更好地改善聚氨酯的降解性能,学者们开始研究用天然物质部分或全部代替多元醇与异氰酸酯反应,制备可降解型聚氨酯材料。I. Marova 等^[25]以羟甲基纤维素部分替代聚醚多元醇合成聚氨酯泡沫,实验结果表明该泡沫具有一定的生物降解性,其降解程度与改性物类型和浓度有关。王高升等^[26]利用植物原料的液化技术,以玉米秸秆为原料,研究了秸秆的多羟基醇液化产物和异氰酸酯的比率对聚氨酯泡沫性能的影响,所制得的聚氨酯材料具有良好的缓冲能力,在包装领域具有一定的应用前景。戈进杰等^[27]研究了以植物单宁与淀粉改性的聚氨酯材料的力学性能和热性能,单宁的导入提高了聚氨酯的交联点密度,同时单宁成分可在一定范围内调节聚氨酯的降解速度。

4.4 分子链设计型可降解聚氨酯

聚氨酯具有良好的分子可设计性,在聚氨酯分子链中设计可断裂点是制备可降解聚氨酯的新方法。可在聚氨酯链的软段、扩链剂等方面引入易于降解的结构点,目前报道使用的软段有聚乳酸(PLA),聚对苯二甲酸丁二酯(PBS),聚碳酸亚乙酯多元醇(PEC),PCL,PEG等;可降解的扩链剂包括 LA-LC 二醇、L-酪氨酸基扩链剂 DTH 和 N-甲基二乙醇胺等。李洁华等^[28]合成了不同比例的 PLA-PEG 嵌段共聚物,并以此嵌段共聚物为软段制备一系列聚氨酯,研究结果表明该种新型可降解聚氨酯材料可通过各组分比例来调整降解速率,可用于组织工程支架和药物缓释载体领域的研究。张志斌等^[29]以可降解的 PLA 取代部分 PEG 合成了可降解的自乳化聚氨酯微球,结果表明 IPDI 较之 TDI, HDI 更适合制备聚氨酯释药微球。张晓彦等^[30]以二元环状仲胺哌嗪替代伯胺为扩链剂,以 HDI 和端羟基(丙交酯-co-对二氧环己酮)为软段,采用溶液法制备一种新型可生物降解形状记忆聚氨酯脲,产物的溶解性和热熔性良好,反应体系黏度更低。Shen Tengfei 等^[31]以甲乙酮肟封端的二异氰酸酯为原料,PCL 为软段,分别以 TDI 和 IPDI 为硬段合成可降解聚氨酯,发现 IPDI 型可降解聚氨酯的热分解温度更高,解封速率更慢。Kuo Yi-Chia 等^[32]以 PCL 为软段制备可降解型聚氨酯,并将其溶解在 N,N'-二甲基乙酰胺和 2,2,2-三氟乙醇混合液中,制得不同直径的电纺聚氨酯纳米纤维,研究结果表明直径为 200~400 nm 的纳米纤维对间充质干细胞的分化成骨能力有显著的促进作用,将在软骨及骨组织领域有广阔应用前景。Hsieh Fu-Yu 等^[33]制备了两种在 37℃ 左右凝胶的聚氨酯,将神经干细胞嵌入到凝胶之前的聚氨酯分散

体中,将此复合体应用于 3D 生物打印,结果表明,嵌入到以 PCL 和外消旋型 PLA 为软段的聚氨酯中的神经干细胞具有更强的增殖和分化能力。

5 结语

聚氨酯材料作为一种应用广泛的高分子材料,其生产及废弃物对环境的污染问题已经受到国内外的高度关注。研究可生物降解型聚氨酯为解决聚氨酯废弃物的污染问题提供了有效途径。可降解型聚氨酯材料的研究和开发方兴未艾,但是目前可降解型聚氨酯还存在以下几个方面的问题:(1)可降解型聚氨酯产品的市场规模和应用范围还很小,商品化程度低;(2)价格比传统聚氨酯材料高,生产技术还不够成熟,推广难度大;(3)生物降解型聚氨酯的降解速率在不同领域有着不同要求,控制降解速率是一大难题;(4)当前使用的异氰酸酯作为生物吸收材料时其降解产物芳香族胺类具有生物毒性。今后可降解型聚氨酯的研究工作会集中在以下几个方向:(1)对可降解型聚氨酯的降解机理作进一步的研究,为控制聚氨酯的降解速率提供理论依据;(2)开发新型无生物毒性的异氰酸酯,为医用可降解型聚氨酯的研究发展提供更广阔的前景;(3)研究更为环保的生产工艺和新型经济配方,进一步改善可降解型聚氨酯的综合性能;(4)降低成本,加大市场推广力度。

参考文献

- [1] Wang Jinhe, et al. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2011, 9(4):16-19.
- [2] 刘文济,等. 聚氨酯工业, 2015, 30(3):26-30.
Liu Wenji, et al. Polyurethane Industry, 2015, 30(3):26-30.
- [3] 许戈文. 水性聚氨酯材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2007: 132-133.
Xu Gewen. Waterborne polyurethane material[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2007:132-133.
- [4] 任杰. 可降解与吸酯材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2013: 156-158.
Ren Jie. Degradable and absorbing polyurethane materials[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2013:156-158.
- [5] 赵婷婷,等. 化工新型材料, 2008, 36(12):7-13.
Zhao Tingting, et al. New Chemical Materials, 2008, 36(12):7-13.
- [6] 曾宪仕,等. 化工新型材料, 2011, 39(6):15-17.
Zeng Xianshi, et al. New Chemical Materials, 2011, 39(6):15-17.
- [7] Liu Shuo. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2008, 12(14):35-38.
- [8] Mohammad K. Journal of Polymer Science, 2006, 44(9):2990-3000.
- [9] Tian Cun. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2013, 11(3):85-88.
- [10] Wang Jianhua, et al. World Journal of Engineering, 2011, 8(1):15-22.
- [11] 刘彩兵. 可降解聚氨酯共聚物的合成、结构与性能研究[D]. 成

- 都:四川大学,2007.
- Liu Caibing. Study on synthesis, structure and property of degradable polyurethane copolymers[D]. Chengdu:Sichuan University, 2007.
- [12] 何显运,等. 材料导报 B,2014,28(2):54-57.
- He Xianyun, et al. Materials Review B,2014,28(2):54-57.
- [13] 叶青萱,等. 粘接,2016,37(1):67-76.
- Ye Qingxuan, et al. Adhesion,2016,37(1):67-76.
- [14] 董飞逸,等. 合成纤维,2015,44(7):9-13.
- Dong Feiyi, et al. Synthetic Fiber in China,2015,44(7):9-13.
- [15] 林松. 可降解聚氨酯微球的合成、结构及药物释放性能研究[D]. 成都:西南交通大学,2009.
- Lin Song. Studies on the synthesis, structure and properties of biodegradable polyurethane microspheres[D]. Chengdu:Southwest Jiaotong University,2009.
- [16] 高军. 生物可降解聚 ϵ -己内酯型聚氨酯的合成与表征[D]. 大连:大连海事大学,2008.
- Gao Jun. Synthesis and characterization of biodegradable poly(ϵ -caprolactone)-polyurethane[D]. Dalian:Dalian Maritime University,2008.
- [17] 李修莲. 生物可降解脂肪族聚酯的改性及性能研究[D]. 合肥:安徽大学,2013.
- Li Xiulian. Study on modification and properties of biodegradable aliphatic polyesters[D]. Hefei:Anhui University,2013.
- [18] 胡静. 精细与专用化学品,2012,20(8):1-5.
- Hu Jing. Fine and Specialty Chemicals,2012,20(8):1-5.
- [19] Wu Qiangxian, et al. J Appl Polym Sci,2008,109:56-63.
- [20] Zeterlund P, et al. Polymer International,2007,42:1-8.
- [21] 杜峰,等. 化工新型材料,2015,43(7):63-65.
- Du Feng, et al. New Chemical Materials,2015,43(7):63-65.
- [22] 张慧颖,等. 大连民族学院学报,2009,11(1):8-12.
- Zhang Huiying, et al. Journal of Dalian Nationalities University,2009,11(1):8-12.
- [23] 姜启龙. 可降解聚氨酯载药体系研究[D]. 秦皇岛:燕山大学,2014.
- Jiang Qilong. Study on degradable polyurethane as a drug delivethane systems[D]. Qinhuangdao:Yanshan University,2014.
- [24] Wang Yixiang, et al. Carbohydr Polym,2010,80:665-671.
- [25] Marova I, et al. Journal of Biotechnology,2007,131(S2):S170-S171.
- [26] 王高升,等. 包装工程,2007,28(3):34-36.
- Wang Gaosheng, et al. Packaging Engineering,2007,28(3):34-36.
- [27] 戈进杰,等. 高分子学报,2013(6):809-815.
- Ge Jinjie, et al. Acta Polymerica Sinica,2013(6):809-815.
- [28] 李洁华,等. 四川大学学报:工程科学版,2007,39(3):118-123.
- Li Jiehua, et al. Journal of Sichuan University:Engineering Science Edition,2007,39(3):118-123.
- [29] 张志斌,等. 功能材料,2015,36(8):1232-1234.
- Zhang Zhibin, et al. Journal of Functional Materials,2015,36(8):1232-1234.
- [30] 张晓彦,等. 功能材料,2012(8):1008-1012.
- Zhang Xiaoyan, et al. Journal of Functional Materials,2012,(8):1008-1012.
- [31] Shen Tengfei, et al. Macromolecular Research,2012,20(8):827-834.
- [32] Kuo Yi-Chia, et al. Colloids and Surfaces B:Biointerfaces,2014,12(2):414-422.
- [33] Hsieh Fu-Yu, et al. Biomaterials,2015,20:48-57.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合2000~2015年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了16本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2015年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价350元/套。

2. 2000~2015年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价300元/盘。本光盘除收录2000~2015年16本《论文集》的全部内容外,还包括约3100人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址:山东济南市天桥区田庄东路3号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮 编:250031

电 话:(0531)85878223 85878057 85878278

传 真:(0531)85947355

银行汇款

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订购:<http://www.epa1973.com>