

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.09.005

基于含亚胺键香草醛二醇的生物基可降解热塑性聚氨酯的制备及性能

杨尚科¹,董诚¹,江兴玉¹,唐钦越¹,张爱萍¹,卞军¹,蔺海兰¹,李铜¹,陈代强²,蔡旭光³

(1. 西华大学材料科学与工程学院,成都 610039; 2. 四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065;

3. 常州源自然新材料科技有限公司,江苏常州 213000)

摘要: 由于资源稀缺和环境保护要求,依赖于石化来源的传统热塑性聚氨酯(TPU)在工业生产可持续性和使用后的废物的回收方面都面临着重大挑战。开发由可再生生物质资源合成的生物基 TPU 正变得日益迫切。以可再生的生物质资源香草醛(VAN)与间苯二甲胺反应合成了分子结构中带亚胺键的生物基扩链剂 VAN 衍生二醇(VAN-OH),并与 1,4-丁二醇(BDO)组成不同比例的扩链剂组分,通过两步法与聚己内酯二醇(PCL),4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)加成聚合制备了一种高性能、可降解的生物基热塑性聚氨酯(BTPUs)。对 BTPUs 的结构、热性能、力学性能及化学降解性能进行了测试与表征。结果表明,适量生物基扩链剂 VAN-OH 的加入增强了 BTPUs 分子链结构中氢键作用、结晶性能和微相分离程度,从而提高了 BTPUs 的热稳定性、力学性能及降解性能。当 VAN-OH 在扩链剂中的物质的量分数为 25% 时,BTPUs 的力学性能表现最佳,拉伸强度为 33.32 MPa,断裂伸长率为 823.62%,降解时间相较于未加 VAN-OH 的缩短了 37.5%。当 VAN-OH 在扩链剂中的物质的量分数超过 50% 时,BTPUs 的力学性能下降明显,但降解时间进一步缩短。上述研究结果验证了含动态亚胺键生物基扩链剂的存在能改善 TPU 的热学、力学与降解性能,可为开发新型 BTPUs 提供借鉴。

关键词: 热塑性聚氨酯;生物基高分子材料;可降解性;微相分离;氢键作用

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)09-0027-08

Preparation and properties of bio-based degradable thermoplastic polyurethanes based on imine-bonded vanillin aldehyde diol

YANG Shangke¹,DONG Cheng¹,JIANG Xingyu¹,TANG Qinyue¹,ZHANG Aiping¹,BIAN Jun¹,LIN Hailan¹,LI Tong¹,
CHEN Daiqiang²,CAI Xuguang³

(1. School of Materials Science and Engineering,Xihua University,Chengdu 610039,China; 2. College of Polymer Science and Engineering,
Sichuan University,Chengdu 610065,China; 3. Changzhou Yuanran New Material Technology Co.,Ltd.,Changzhou 213000,China)

Abstract : Traditional thermoplastic polyurethane (TPU) relying on petrochemical sources is facing significant challenges in both industrial production sustainability and the recycling of waste after use due to resource scarcity and environmental protection requirements. Developing bio-based TPU synthesized from renewable biomass resources is becoming more urgent. A renewable biomass resource, vanillin aldehyde (VAN), was reacted with m-xylylenediamine to synthesize a bio-based chain extender VAN derived diol (VAN-OH) with an imine bond in its molecular structure, which was then blended with 1,4-butanediol (BDO) to form chain extender components with different proportions of VAN-OH and BDO. A degradable bio-based TPU (BTPUs) with high performances were prepared by a two-step addition polymerization with the chain extender components, polycaprolactone diol

基金项目: 国家教育部春晖计划合作项目(Z2023-XXX,Z2018088),西华大学 Interface 创新工作室重点建设项目,四川省大学生创新创业训练项目(S20241065-XXXX),西华大学研究生科技创新竞赛项目(RC2400002155,RC2400002162)

通信作者: 卞军,教授,硕士生导师,主要研究方向为聚合物基结构与功能复合材料;李铜,高级实验师,硕士生导师,主要研究方向为先进材料链接技术

收稿日期: 2024-07-16

引用格式: 杨尚科,董诚,江兴玉,等. 基于含亚胺键香草醛二醇的生物基可降解热塑性聚氨酯的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2024,52(9):27-34.
YANG Shangke,DONG Cheng,JIANG Xingyu,et al. Preparation and properties of bio-based degradable thermoplastic polyurethanes based on imine-bonded vanillin aldehyde diol[J]. Engineering Plastics Application,2024,52(9):27-34.

(PCL)和4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)。The structure, thermal properties, mechanical properties and chemical degradation performance of BTPUs were tested and characterized. The results show that the moderate addition of the bio-based chain extender VAN-OH enhances the hydrogen bonding in the molecular chain structure of BTPUs, the crystallization properties, and the degree of microphase separation, which increases the thermal stability, mechanical and degradable properties of BTPUs. When the mass fraction of VAN-OH in the chain extender components is 25%, the mechanical properties of BTPUs are the best, with tensile strength of 33.32 MPa and elongation at break of 823.62%, and the degradation time is 37.5% shorter compared to that of the BTPUs without VAN-OH. When the mass fraction of VAN-OH in the chain extender components is more than 50%, the mechanical properties of BTPUs decrease significantly, but the degradation time is further shortened. The above results verify that the presence of a dynamic imine-bonded biobased chain extender can improve the thermal, mechanical and degradation properties of TPU, and providing valuable reference for developing and research of BTPUs.

Keywords : thermoplastic polyurethane ; bio-based polymer ; degradability ; microphase separation ; hydrogen bonding

热塑性聚氨酯(TPU)广泛应用于薄膜、涂料、黏合剂、密封剂、软泡沫、硬泡沫、弹性体和硬塑料等工程领域^[1-3]。因此它的生产、使用与回收过程都与人类的生活息息相关。但是,传统的TPU生产需要消耗大量化石能源或其衍生物,且所制备的石油基产品难以降解^[4]。因此,石油基TPU已经不能满足社会的可持续发展要求,急需寻找可再生的替代品^[5-7]。开发一种利用可再生的生物质资源来合成具备降解潜能的生物基TPU材料具有重要的实际意义^[8]。

TPU是一种嵌段型高分子,具有灵活的结构-功能可设计性。Feng等^[9]将天然的赖氨酸二异氰酸酯(LDI)部分代替石油基异氰酸酯组分制备了高生物基含量的TPU。与石油基TPU相比,LDI含量最高的TPU在9个月的土壤降解试验中质量损失率提升了257%。为了得到一种高强的生物基TPU硬质泡沫(PUFs),霍淑平等^[10]采取氢化降解法和丙氧基化改性法得到高羟基含量和高反应活性的木质素多元醇(LOP),制备了不同多元醇结构的PUFs。研究表明,丙氧基改性后的LOP在PUFs中形成了完善的交联结构,其储能模量、压缩强度和残炭量都得到提升。曹升等^[11]选择具有树枝状拓扑结构的聚己内酯二醇(PCL)作为软段,通过改变软段与硬段的物质的量比制备了不同软、硬段结构的智能聚氨酯材料SMPU-Hx。结果表明,SMPU-Hx展现了优异的形状记忆性能,形状回复率都达到了100%,而形状回复速度与形状固定率大小与SMPU-Hx的分子链结构表现出强烈依赖性,以上结果说明具有特殊微相分离结构的TPU能保留单体分子的部分性能。

为了获得兼具优异的力学性能、耐热性能与生物降解性能的生物基TPU,笔者首先选择可以在大自然中完全降解的PCL作为TPU的软段,赋予TPU

在自然环境下的降解可能性^[12-13],然后与高对称性与高活性的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)聚合,最后选择由天然的植物酚中提取的化合物香草醛(VAN)^[14-16]为反应底物,通过苯酚、醛基之间的反应合成含有动态亚胺键的生物基扩链剂并将其嵌入到TPU分子链中,最终得到一种生物基热塑性聚氨酯(BTPUs)。通过调控不同的扩链剂比例,深入探究生物基扩链剂的含量对BTPUs性能的影响。由于亚胺键在酸性条件下与水反应会发生断裂,也能与含氨基基团的化合物发生复分解反应,这就使得含亚胺键的BTPUs分子链在一定条件下发生断裂,赋予其降解回收性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

VAN(分析纯,99%),间苯二甲胺(MXDA)(分析纯,99%),MDI,二月桂酸二丁基锡(DBTDL,95%);上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

PCL:数均分子量(M_n)=2 000,中国大赛璐股份有限公司;

1,4-丁二醇(BDO),二氯甲烷(CH_2Cl_2),*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),盐酸,无水乙醇:成都科隆化学有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 380,美国Nicolet公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:AVANCE-III,德国Bruker公司;

X射线衍射(XRD)仪:DX2700,中国丹东通达科技有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA-Q800,美国TA仪器公司;

热重(TG)分析仪:TGA 550,美国TA仪器公司;

万能试验机:CMT6104,深圳市三思纵横科技有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 含亚胺键的生物基扩链剂 VAN 衍生二醇的合成

按物质的量比为 1:2 称取 MXDA 和 VAN,先将

VAN 溶于 CH_2Cl_2 中,然后在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 下,将 MXDA 溶液缓慢滴加到 VAN 溶液中。随后将反应温度提高到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 并冷凝回流反应 6 h。反应结束后,用大量 CH_2Cl_2 多次洗涤、过滤和干燥,最终得到的淡黄色粉体即为带有亚胺键的 VAN 衍生二醇,命名为 VAN-OH。其合成原理如图 1a 所示。

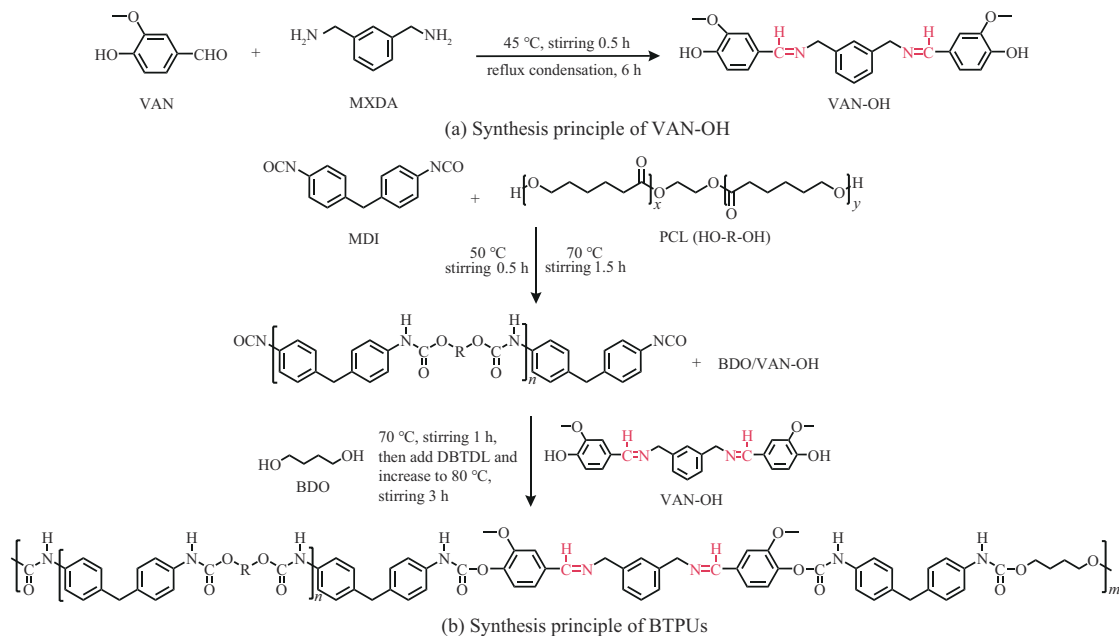


图1 VAN-OH和BTPUs的合成原理图

Fig. 1 Synthesis principle diagram of VAN-OH and BTPUs

1.3.2 BTPUs的合成

将 PCL 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥除水 3 h, BDO, VAN-OH 均在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥处理 2 h。通过两步法来制备生物基 BTPUs。首先确定异氰酸根(NCO)与羟基官能团(OH)的物质的量比为 1.02:1, 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下,称取一定量干燥后的 PCL 与 MDI 粉末,在氮气的氛围下机械搅拌 0.5 h 后,升高到 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 1.5 h 得到预聚物。随后将干燥后的 VAN-OH 与 BDO 充分溶解在除水后的 DMF 中,并加入到恒压滴液漏斗中,使扩链剂溶液缓慢地滴入三颈烧瓶中。保持温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$,反应 1 h,然后加入 1~2 滴的催化剂 DBTDL,并升高到 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 继续反应 3 h。最后将得到的聚氨酯溶液倒入模具中,放入真空干燥箱 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 缓慢蒸发溶剂得到 BTPUs 薄膜,其厚度为 0.3~0.5 mm,合成原理如图 1b 所示。设置不同物质的量比的生物基扩链剂,得到不同硬段网络结构的含 VAN-OH 的 BTPUs (BVTPUs),其中 BDO 与 VAN-OH 的物质的量比为 7.5:2.5,5:5,2.5:7.5,0:10,将产物试样依次命名为 BVTPU1, BVTPU2,

BVTPU3, BVTPU4, 不含 VAN-OH 的产物试样命名为 BTPU0,具体配方见表 1。

表1 合成BTPUs的配方

Tab. 1 Formulas for synthetic BTPUs

Sample	$n_{\text{NCO}}:n_{\text{OH}}$	Mass of each components/g			
		PCL	MDI	BDO	VAN-OH
BTPU0	1.02:1	2.8	1.43	0.38	0
BVTPU1		2.8	1.43	0.28	0.42
BVTPU2		2.8	1.43	0.19	0.85
BVTPU3		2.8	1.43	0.09	1.27
BVTPU4		2.8	1.43	0	1.70

Notes: n_{NCO} is amount of substance of NCO, n_{OH} is amount of substance of OH.

1.4 测试与表征

采用衰减全反射法对 BTPUs 薄膜进行 FTIR 分析,对于 VAN-OH 粉末则采用溴化钾压片法来获得透射红外光谱,扫描范围均为 $4\ 000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

使用 XRD 仪,在 Cu K α ($\lambda=0.154\text{ nm}$) 辐照下,得到不同分子结构 BTPUs 薄膜的 XRD 谱图,测试条件为 40 kV, 200 mA, 室温扫描范围为 $5\sim 70^\circ$ ($5^\circ/\text{min}$)。

在室温下于NMR仪上记录VAN-OH的核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$),溶剂采用氘代氯仿(CDCl_3)。

使用DMA仪在拉伸模式下测量薄膜样品动态力学性能。在 $-100\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内扫描,加热速率为 $3\text{ }^\circ\text{C/min}$,振幅为 $5\text{ }\mu\text{m}$,频率为 1 Hz 。

使用TG分析仪对具有不同结构的BTPUs进行热分析。测试条件为氮气环境,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$,测试范围为 $40\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

在室温下,参考GB/T 528-2009,使用4型标准,采用万能试验机以 50 mm/min 的拉伸速率测试BTPUs的力学性能。每个测试结果至少是4个样本的平均值。

将薄膜样品裁剪成矩形样条后置于透明玻璃瓶内,加入 7.5 mL 1 mol/L 的盐酸溶液,溶剂 H_2O 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的体积比为 $1:1$,考察不同时间下BTPUs的降解情况。

2 结果与讨论

2.1 生物基扩链剂VAN-OH及不同扩链剂比例的生物基BTPUs薄膜的结构分析

2.1.1 $^1\text{H-NMR}$ 分析

采用 $^1\text{H-NMR}$ 对VAN-OH的分子结构进行了分析,结果如图2所示。从图2观察到VAN中与醚键相连的甲基H(a, $\text{CH}_3\text{—O—}$)在化学位移 $\delta=3.87$ 处表现出典型的核磁信号,同时其苯环结构中的Ar—H(b, c, d, e, f)的核磁信号在 $\delta=6.93\sim 7.45$ 处都有所体现,而在 $\delta=7.10\sim 7.45$ (e, f, Ar—H), $\delta=6.91$ (i, Ar—H), $\delta=4.73$ (h, $\text{—CH}_2\text{—Ar—}$)处的化学位移,分别对应于MXDA中苯环上的H与其相连的亚甲基H,并且在 $\delta=8.27$ (g, —HC=N—)和 $\delta=9.82$ (j, Ar—OH)处观察到亚胺键质子和芳羟基氢上的化学位移。图2中的核磁信号足以证实VAN-OH中生物物质VAN与

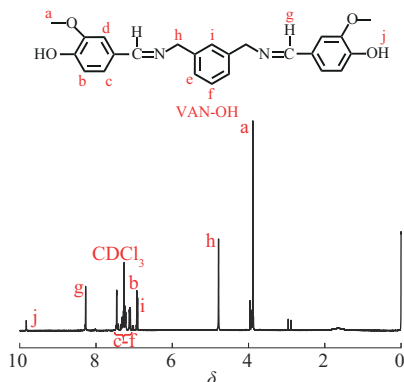


图2 VAN-OH的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of VAN-OH

二胺化合物MXDA的存在,以及两者反应生成的亚胺键的化学位移,从而表明含动态亚胺键的生物基扩链剂二醇的成功合成。

2.1.2 FTIR 分析

VAN和VAN-OH的FTIR分析结果如图3所示。由图3看出,原始的VAN结构中的特征基团芳香醛基(CH=O)在 $1\,664\text{ cm}^{-1}$ 处具有强烈的振动峰,改性处理后的VAN-OH并未出现醛基的吸收峰,反而在 $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的亚胺键(CH=N)吸收峰^[17-18]。以上结果说明成功合成了分子结构中具有动态亚胺键的生物基二醇。

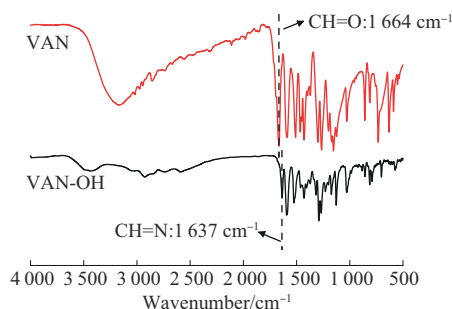


图3 VAN和VAN-OH的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of VAN and VAN-OH

图4为不同BTPUs的FTIR谱图。聚氨酯中含有重复单元氨基甲酸酯(RNHCOOR'),从图4a的不同BTPUs的FTIR曲线中都观察到 $3\,330\text{ cm}^{-1}$ 与

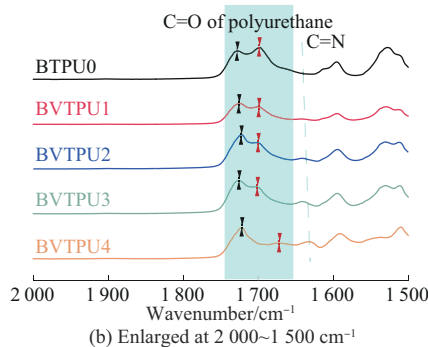
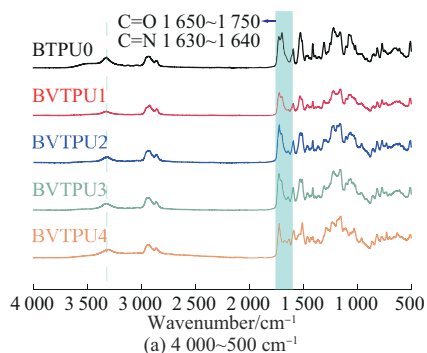


图4 BTPUs的FTIR谱图

Fig. 4 FTIR spectra of BTPUs

1 650~1 750 cm^{-1} 处分别归属于氨基(N—H)和羰基(C=O)的伸缩振动峰^[19-20],由此可知成功合成了聚氨酯。由于分子间成氢键后其对应的基团会向低波数移动,因此,从图4b的1 650~1 750 cm^{-1} 范围内放大波段可以看出,低波数的C=O峰属于氢键化基团,高波数的C=O峰属于自由基团,而不同BTPUs均在1 630~1 640 cm^{-1} 处表现出C=N键的特征峰,表明动态共价键成功被引入聚氨酯中。

2.1.3 XRD 分析

不同BTPUs样品的XRD曲线如图5所示。由图5看出,完全由BDO扩链剂组成的BTPU0的XRD曲线只在21.17°出现一个典型的非晶聚合物宽峰,而BVTPU3和BVTPU4的XRD曲线在21.17°处为尖锐的结晶峰,并在24.04°处出现一个新的尖锐的结晶峰^[21],表明具有良好的结晶性。这是由于VAN-OH中极性的基团亚胺键和醚键增大了分子链的内聚能,从而改善BVTPUs的结晶动力,并结合FTIR分析可知,VAN-OH之间很容易形成氢键,而晶体结构中存在氢键有利于晶体结构的稳定。因此,将VAN-OH扩链到聚氨酯中提高了结晶性能,而结晶性能的提升有利于改善力学性能。

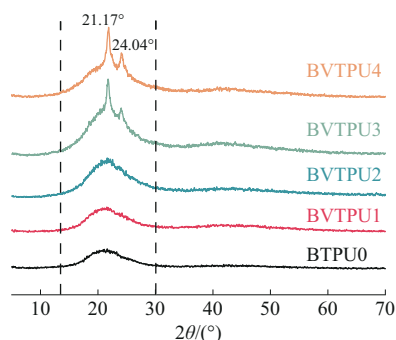


图5 BTPUs的XRD谱图

Fig. 5 XRD spectra of BTPUs

2.2 BTPUs的DMA分析

不同BTPUs的DMA测试结果如图6所示,由于BVTPU3在后续的拉伸性能测试中表现太差,于是不对其进行DMA及TG测试。图6a展示了BTPUs的储能模量(E')在温度函数中的依赖关系,在玻璃化转变温度(T_g)以下时,所有BTPUs呈现玻璃态,此时的 E' 最高,BTPU0,BVTPU1,BVTPU2的 E' 均保持在3 000 MPa左右,但完全由VAN-OH扩链而成的BVTPU4的 E' 骤降到1 000 MPa,这说明过于刚性的硬段组分不利于BTPUs弹性形变能量的存储。随着温度的升高, E' 逐渐减小,当温度升高

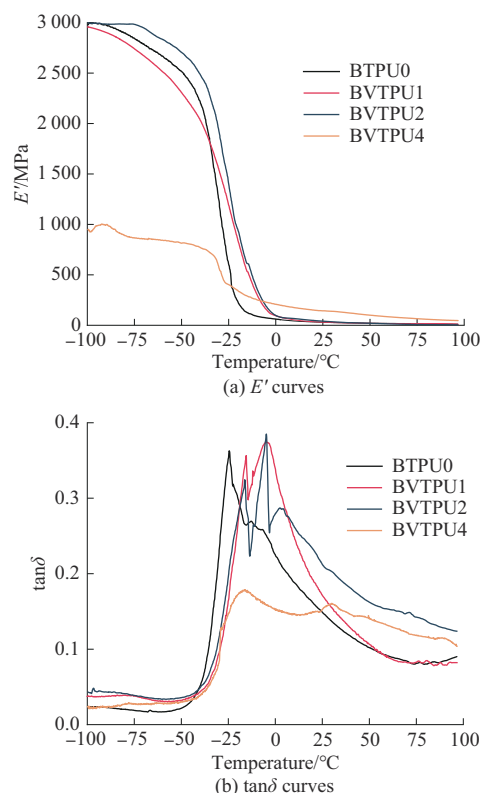


图6 BTPUs的DMA曲线

Fig. 6 DMA curves of BTPUs

到 T_g 附近时,链段开始运动, E' 急剧下降。在这之后,BTPUs随即进入高弹态,此时的 E' 基本保持不变。

损耗因子($\tan\delta$)曲线的峰值对应的温度为 T_g ,即是聚合物中链段开始运动的温度,通过观察图6b的 $\tan\delta$ 曲线可知,BTPU0的 $\tan\delta$ 曲线中只出现了一个明显宽峰,这说明BTPU0没有形成明显的微相分离结构。而在聚氨酯中引入VAN-OH组分后,BVTPU1的 $\tan\delta$ 曲线出现两个峰,BVTPU2的 $\tan\delta$ 曲线在此基础上出现一个新峰。这是因为VAN-OH的结构中基团(苯环、醚键和亚胺键)的体积、极性与其他组分差距过大,导致硬段和软段的热力学不相容形成微相分离结构,在DMA曲线中表现为多个 T_g 峰。分析两者的分子结构可知,BVTPU1的硬段结构中BDO比例较高,说明低温峰对应软段链(PCL)发生运动的温度,高温峰为硬段链(BDO-MDI)开始运动的温度,而当扩链剂中VAN-OH的物质的量分数达到50%时,BVTPU2中则出现了不同于BVTPU1的第3个峰,对应的温度更高,这说明是更难运动的VAN-OH链段运动引起的。因此,当聚氨酯的扩链剂组分中嵌入VAN-OH时,有助于硬段与软段各自组成不同的相,形成微相分离结构^[22-23]。

2.3 BTPUs的TG分析

图7为不同BTPUs的TG曲线和DTG曲线,对应的热稳定性参数见表2,可以发现初始分解温度($T_{d,5\%}$)和质量损失50%的分解温度($T_{d,50\%}$)随着VAN-OH含量的增加而增大,这说明VAN-OH提升了BTPUs的热稳定性。此外,图7b中BTPU0的DTG曲线只出现一个明显的最大分解速率峰,而添加了VAN-OH制备的BVTPUs的DTG曲线中出现了多个最大分解速率峰[对应的最大分解速率温度(T_{max})见表2],这与DMA测试中代表相分离情况的 $\tan\delta$ 曲线非常相似。由于在BTPU0中没有形成明显的软段与硬段相分离的分子结构,因此只有一个热降解过程。而在BVTPUs中由于VAN-OH的存在,促进微相分离结构的形成,因此在DTG曲线中表现出硬

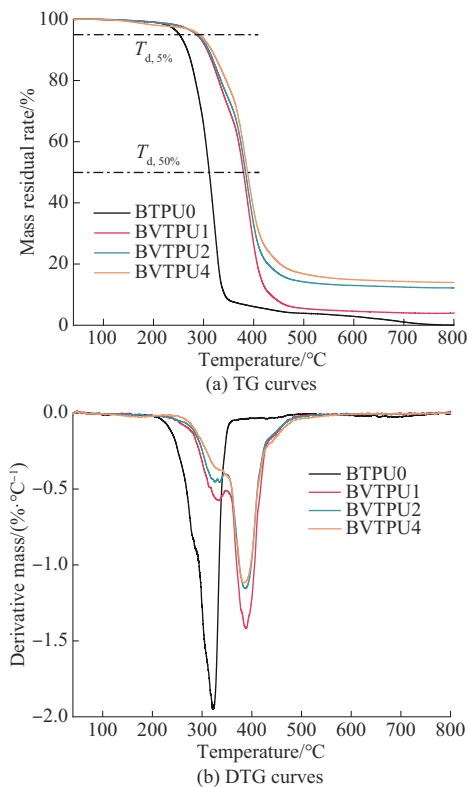


图7 BTPUs的TG曲线与DTG曲线

Fig. 7 TG curves and DTG curves of BTPUs

表2 BTPUs的热降解温度

Tab. 2 Thermal degradation temperature of BTPUs

Sample	$T_{d,5\%}$	$T_{d,50\%}$	T_{max}	
			HS pyrolysis	SS pyrolysis
BTPU0	251.78	311.31	322.51	
BVTPU1	286.61	379.64	332.85	388.61
BVTPU2	288.09	384.80	326.14	336.75
BVTPU4	291.58	387.76	335.22	382.68

Notes: HS is hard segment, SS is soft segment.

段相与软段相在不同温度下的最大热分解速率峰,低温区间为220~350 °C,是氨酯键的断裂,而在350~500 °C的温度区间则是较稳定的软段多元醇的多步热降解^[18,24]。

2.4 BTPUs的力学性能分析

图8为不同BTPUs的拉伸性能。在图8a的应力-应变曲线中,BTPU0,BVTPU1,BVTPU2呈现了强而韧的弹性体材料特征。通过对比图8b可以发现,BVTPU1的拉伸强度与断裂伸长率达到了最高,分别为33.32 MPa和823.62%。BVTPU2的拉伸强度略有降低,但是断裂伸长率高于BTPU0。这是由于VAN-OH的存在促使生物基聚氨酯内部的硬段结构之间形成氢键作用与结晶相的堆积,从而诱导硬段相与软段相之间发生微相分离,即硬段相分散在软段相中,这种玻璃态硬段产生的增强作用使得BVTPUs的拉伸强度与断裂伸长得到提升。但是,VAN-OH中存在众多的刚性芳香环,随着VAN-OH的含量逐渐增多,会使得聚氨酯分子链过于刚硬,同时发生刚硬的硬段分散相转变为连续相的现象。因此当VAN-OH在扩链剂中的物质的量分数超过50% (增大到75%及以上)时导致BTPUs的力学性

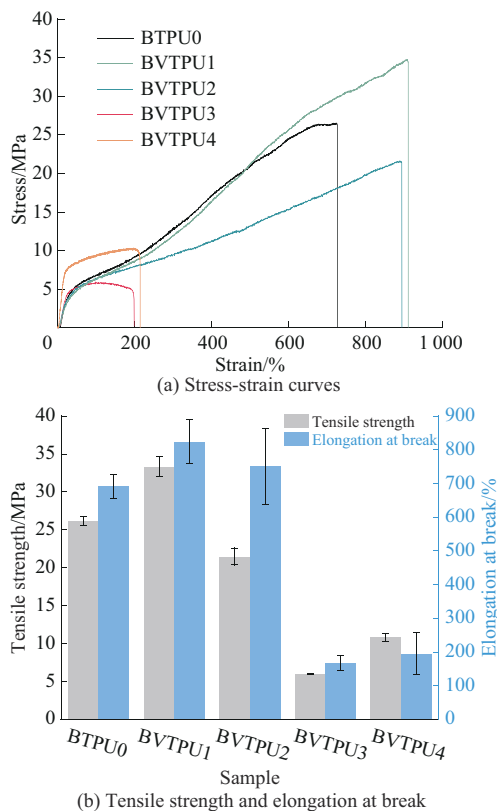


图8 BTPUs的拉伸性能

Fig. 8 Tensile properties of BTPUs

能明显降低^[21,25]。

2.5 BTPUs的化学降解性能分析

将不同 VAN-OH 含量的 BTPUs 矩形薄膜放入盛有 7.5 mL, 1 mol/L 盐酸溶液的玻璃瓶中, 研究薄膜的降解情况, 如图 9a 所示。BTPUs 的降解过程包括亚胺键、PCL 酯键和氨酯键的水解^[26-27], 水解原理如图 9b 所示。在降解前期, BTPUs 在酸性溶液中基本不发生明显的变化, 随着时间的延长, BTPUs 样品的边缘开始变白, 整体的颜色渐渐淡化, 而降解液的颜色逐渐加深, 由无色透明转变为淡黄色, 尤其是 BVTPU4 的降解液颜色变化最为明显。在降解后期轻轻摇晃降解溶液, 观察到溶液中漂浮着一些小的样品颗粒, 这说明 BTPUs 发生了大幅度的降解。由于亚胺键只存在于硬段中, 高分子链存在低聚物的软段, 因此, 降解末期 BTPUs 仍然保持它的原形。为了确定聚氨酯分子链断裂的时间点, 在降解后期每隔 0.5 h 使用玻璃棒轻轻搅动降解溶液, 以薄膜碎裂的时间记为降解终点。最终经计算得到每个样品的降解速率, 如图 10 所示。随着 VAN-OH 含量的增加, 降解时间逐渐减少, 降解速率大幅度

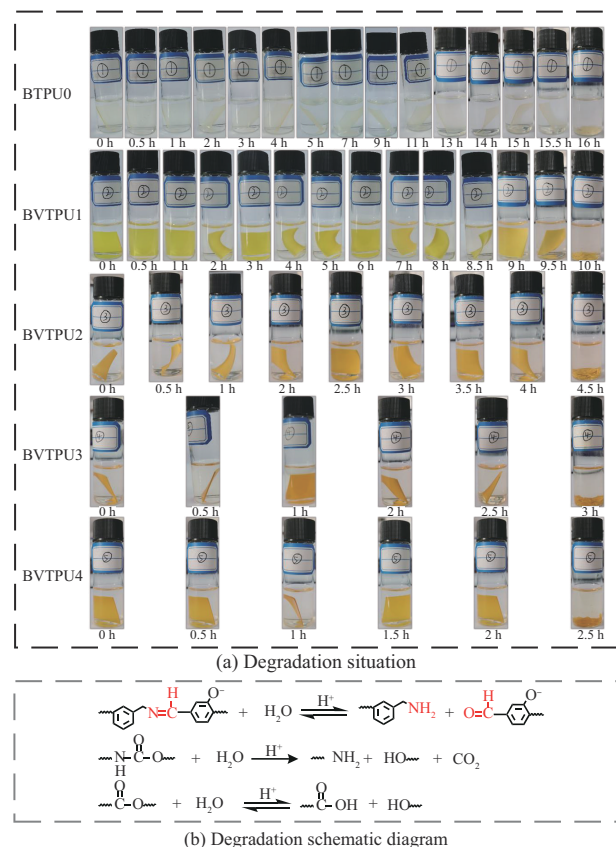


图9 BTPUs在酸性溶液中的降解情况及降解原理

Fig. 9 Degradation situation and degradation schematic diagram of BTPUs in acidic solution

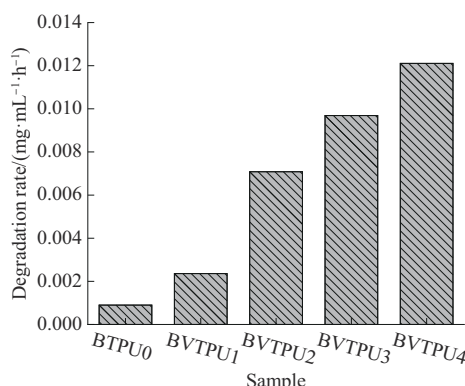


图10 BTPUs的降解速率

Fig. 10 Degradation rates of BTPUs

上升, 其中与 BTPU0 相比, BVTPU1 的降解时间缩短了 37.5%。未加生物基扩链剂的 BTPU0 在降解液中浸泡 16 h 后发生破裂, 降解速率为 0.000 9 mg/(mL·h); 完全由 VAN-OH 扩链合成的 BVTPU4 的降解时间为 2.5 h, 降解速率达到 0.012 11 mg/(mL·h), 增大了 12.45%, 这说明亚胺键的存在大大提高了降解速度。

3 结论

(1) 成功使用生物质资源 VAN 与 MXDA 合成了含亚胺键的生物基扩链剂二醇 VAN-OH, 并通过两步法将 VAN-OH 和 BDO 与 PCL, MDI 反应制备了高性能、可降解的 BTPUs。

(2) FTIR 与 ¹H-NMR 测试结果表明成功制得了分子链中含亚胺键的 BTPUs, 同时验证了聚氨酯分子链之间存在氢键作用。

(3) XRD 分析发现, VAN-OH 嵌入到分子链中有助于 TPU 的结晶和氢键行为的发生。

(4) DMA 和 TG 的测试结果表明, VAN-OH 促进 TPU 中形成了不同热力学性能的软段相和硬段相, 并且提高了 TPU 的热稳定性。

(5) BTPUs 的力学性能和在盐酸溶液中的降解性能分析结果表明, 随着 VAN-OH 含量的增加降解性能逐渐提高, BVTPU1 的降解时间相较于未加 VAN-OH 的缩短了 37.5%。BVTPU1 的力学性能最高, 这是由于添加适当含量的 VAN-OH, 能促进 BTPUs 硬段之间形成氢键与结晶相, 以及产生微相分离现象, 这将有助于提高 BTPUs 的力学性能。但刚性扩链剂 VAN-OH 含量进一步增加时, 会使得分子链过于刚硬, 因此 VAN-OH 在扩链剂中的物质的量分数大于 50% 时 BTPUs 的力学性能下降。

参考文献

[1] ENGELS H W, et al. Polyurethanes: Versatile materials and sustain-

- able problem solvers for today's challenges[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(36):9 422–9 441.
- [2] PHUNG H T A, TESSMAN M, NEELAKANTAN N, et al. Renewable polyurethanes from sustainable biological precursors[J]. *Biomacromolecules*, 2021, 22(5):1 770–1 794.
- [3] TENG Q C, HUANG Y, WU H T, et al. Self-healing polyurethane elastomer with ultra-high mechanical strength and enhanced thermal mechanical properties[J]. *Polymer*, 2024, 290: 126 579–126 587.
- [4] LOPEZ G, KEINER D, FASIHI M, et al. From fossil to green chemicals:Sustainable pathways and new carbon feedstocks for the global chemical industry[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(7):2 879–2 909.
- [5] ALLEMANN M N, TESSMAN M, REINDEL J, et al. Rapid biodegradation of microplastics generated from bio-based thermoplastic polyurethane[J]. *Scientific Reports*, 2024, 14(1): 6 036–6 045.
- [6] MAHMOOD N, YUAN Z, SCHMIDT J, et al. Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 60:317–329.
- [7] ZHAO X Y, FU G Q, WANG Y M, et al. Bio-based polyurethane/hindered phenol AO-80 composites for room temperature high damping properties[J]. *Composites Part B:Engineering*, 2022, 243: 110 118–110 125.
- [8] 杨尚科,母艳潇,卞军,等.生物基可降解聚氨酯材料的制备及改性研究进展[J].*工程塑料应用*, 2024, 52(2):187–192.
YANG Shangke, MU Yanxiao, BIAN Jun, et al. Research progress on preparation and modification of bio-based degradable polyurethanes[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(2): 187–192.
- [9] FENG D G, MA Y, ZHANG M, et al. Polyurethane-coated urea using fully vegetable oil-based polyols:Design, nutrient release and degradation[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 133:267–275.
- [10] 霍淑平,刘贵锋,霍美玉,等.木质素低聚物衍生聚氨酯泡沫的制备及性能[J].*工程塑料应用*, 2024, 52(4):23–28.
HUO Shuping, LIU Guifeng, HUO Meiyu, et al. Preparation and properties of polyurethane foam derived from lignin oligomer[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(4):23–28.
- [11] 曹升,何明辉,余敏,等.光固化自修复聚氨酯弹性体制备及性能[J].*工程塑料应用*, 2024, 52(6):1–7.
CAO Sheng, HE Minghui, YU Min, et al. Preparation and performances of UV curable self-healing polyurethane elastomer[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(6):1–7.
- [12] AL HOSNI A S, PITTMAN J K, ROBSON G D. Microbial degradation of four biodegradable polymers in soil and compost demonstrating polycaprolactone as an ideal compostable plastic[J]. *Waste Management*, 2019, 97:105–114.
- [13] HOU X, SUN L W, WEI W, et al. Structure and performance control of high-damping bio-based thermoplastic polyurethane [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(18):52 059–52 069.
- [14] BELOWICH M E, STODDART J F. Dynamic imine chemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(6):2 003–2 024.
- [15] SUN Y L, SHENG D K, WU H H, et al. Bio-based vitrimer-like polyurethane based on dynamic imine bond with high-strength, reprocessability, rapid-degradability and antibacterial ability[J]. *Polymer*, 2021, 233:124 208–124 217.
- [16] LIU X H, ZHANG E D, FENG Z Q, et al. Degradable bio-based epoxy vitrimers based on imine chemistry and their application in recyclable carbon fiber composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56:15 733–15 751.
- [17] LIU X H, LIANG L Y, LU M P, et al. Water-resistant bio-based vitrimers based on dynamic imine bonds:Self-healability, remodelability and ecofriendly recyclability[J]. *Polymer*, 2020, 210: 123 030–123 039.
- [18] LIU W K, ZHAO Y, WANG R, et al. Effect of chain extender on hydrogen bond and microphase structure of biodegradable thermoplastic polyurethanes[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36:514–520.
- [19] YILGOR I, YILGOR E, WILKES G L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review[J]. *Polymer*, 2015, 58:A1–A36.
- [20] KROL P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers[J]. *Progress in materials science*, 2007, 52(6):915–1 015.
- [21] ZENG X X, MIAO J B, XIA R, et al. Design and fabrication of shape memory polyurethane network with rapid recoverable plastic deformation[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35:105 777–105 784.
- [22] CHENG B X, GAO W C, REN X M, et al. A review of microphase separation of polyurethane:Characterization and applications [J]. *Polymer Testing*, 2022, 107:107 489–107 498.
- [23] BLACHE H, MECHIN F, ROUSSEAU A, et al. New bio-based thermoplastic polyurethane elastomers from isosorbide and rapeseed oil derivatives[J]. *Industrial crops and products*, 2018, 121: 303–312.
- [24] XU C, DING S S, LIU X, et al. Superhigh strength polyurethane materials with oriented microdomains produced through mechanical deformation[J]. *Polymer*, 2022, 253:124 968–124 984.
- [25] ZHAO H, SHE W, SHI D A, et al. Polyurethane/POSS nanocomposites for superior hydrophobicity and high ductility[J]. *Composites Part B:Engineering*, 2019, 177:107 441–107 448.
- [26] YU Q Q, PENG X H, WANG Y L, et al. Vanillin-based degradable epoxy vitrimers: Reprocessability and mechanical properties study[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 117:55–63.
- [27] XU X W, MA S Q, WU J H, et al. High-performance, command-degradable, antibacterial Schiff base epoxy thermosets: Synthesis and properties[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2019, 7(25): 15 420–15 431.