

聚碳酸酯聚氨酯弹性体的合成与性能研究*

谢兴益, 李洁华, 钟银屏, 何成生, 樊翠蓉

(四川大学高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 采用了聚碳酸酯 1,4-丁二醇酯 (PBC)、聚碳酸酯 1,6-己二醇酯 (PHC) 和聚碳酸酯 1,5-戊二醇-1,6-己二醇酯 (PHPC, 其中己二醇链节与戊二醇链节之比为 3:2) 软段, 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯/1,4-丁二醇 (MDI/BDO) 为硬段 (其质量含量为 40%) 合成出了一系列的聚碳酸酯聚氨酯 (PCU) 弹性体。其拉伸强度约为 40 MPa~60 MPa, 断裂伸长率为 300%~400%。研究了软段结构、软段分子量对 PCU 力学性能、微相分离结构的影响。结果表明, 软段分子量越大, 微相分离程度越大。软段为 PHPC 的聚氨酯回弹性明显优于软段为 PBC 和 PHC 的聚氨酯。

关键词: 聚碳酸酯聚氨酯; 微相分离; 脂肪族聚碳酸酯二醇; 合成

中图分类号: TQ 334.9

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2002)06-0037-04

聚氨酯材料以其优异的力学性能、耐疲劳性、生物相容性和可加工性在人工器官、介入导管、创伤敷料、医用粘合剂等方面得到了广泛的应用。但在长期植入体内的过程中, 聚酯型聚氨酯材料不耐水解; 聚醚型聚氨酯耐体内氧化性能较差。聚碳酸酯聚氨酯 (PCU) 材料最早开发于 20 世纪 70 年代^[1], 由于具有优良的力学性能、耐水解性能在工业上得到广泛应用。有报道表明 PCU 有优良的耐体内氧化性^[2]。但目前关于 PCU 结构与性能的详细研究报道并不多。直到 20 世纪 90 年代才有 Harris^[3] 和 Gunatilake^[4] 等一系列聚碳酸酯二醇以及聚碳酸酯聚氨酯的结构和性能的研究报道。近年国内主要研究了以聚 (1,6-己二醇碳酸酯)^[5,6] 和聚碳酸亚丙酯^[7] 为软段的 PCU 的合成及性能。本文采用脂肪族聚碳酸酯二醇为原料合成一系列的 PCU 材料, 并着重对材料的结构与性能的关系进行详细的研究, 为生物稳定型聚氨酯材料的研究打下基础。

1 实验部分

1.1 原料

脂肪族聚碳酸酯二醇 (合成方法见文献 [8]): PBC-114Q、PBC-200Q、PHC-96Q、PHC-194Q、PHPC-88Q、PHPC-106Q、PHPC-150Q、PHPC-1890, 其中 PBC 表示聚 (碳酸 1,4-丁二醇酯) 二醇, PHC 表示聚 (碳酸 1,6-己二醇酯) 二醇, PHPC 表示聚 (碳酸 1,6-己二醇-1,5-戊二醇酯) 二醇 (己二醇: 戊二醇 = 3:2 摩尔比), 大写字母后的数值代表分子量; 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI): 烟台合成革厂产品, 减压蒸馏后使用; 1,4-丁二醇 (BDO): 上海行知化工厂产品, 化学纯。

1.2 PCU 的合成

在装有搅拌器、温度计和氮气保护装置的三颈瓶中, 加入计量的脂肪族聚碳酸酯二醇和 MDI, 控制温度在 60~80℃ 之间, 反应一定时间后, 再加入扩链剂 BDO, 迅速加热使其达到较高温度, 反应数分钟后, 将反应物倒入聚四氟乙烯盘中, 放入 90~120℃ 烘箱保温 3h~6h。所有的聚碳酸酯聚氨酯材料硬段 (MDI/BDO) 质量含量固定为 40%。本文采用在软段代号前加上“PU”来表示聚氨酯材料, 如 PU-PHPC-1060 表示以 PHPC-1060 为软段的聚碳酸酯聚氨酯材料。其余的如 PU-PHC-960,

* 收稿日期: 2001-12-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59973013)

作者简介: 谢兴益 (1974-), 男, 博士, 讲师 联系人: 钟银屏

PU-PBC-1140 等以此类推。

1.3 PCU 的分析与表征

1.3.1 红外光谱(FT-IR): 将材料溶解在 THF 中(3%, w/v), 涂少许于 KBr 盐片上成膜, 于 100 °C 烘 4 h; 采用 Nicolet-560 型红外光谱仪进行记录。

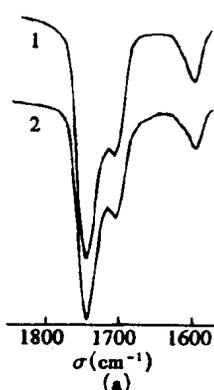
1.3.2 分子量测定(GPC): 采用 Waters 150C 凝胶渗透色谱仪测定, PSt 标样标定仪器, 溶剂 THF, 流速为 1 mL/min, 温度为 25 °C, 检测器为示差折射仪。

1.3.3 DSC 测试: 材料合成出来后, 室温放置一个月后进行 DSC 测试。测试仪器 PE DSC-2C, 升温速率 20 °C/min, N₂ 气氛, 温度区间低温段 210 K~370 K, 高温段 320 K~500 K。

1.3.4 力学性能测试: XLL-100 型拉力试验机, 广州材料试验机厂。将材料溶解在 THF 中, 40 °C~60 °C 干燥 12 h, 去掉大部分溶剂, 80 °C 真空烘箱干燥 6 h, 100 °C 真空烘箱中干燥 2 h, 制得约 0.1 mm 的膜, 用标准样刀制样, 进行拉伸性能测试, 测试样品数为 4。

Tab 1 Molecular weights of PCUs

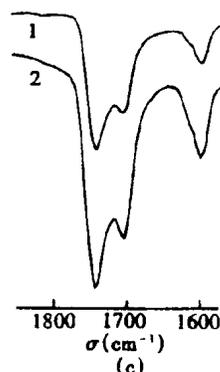
Sample	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
PU-PHC-960	5.22	9.63	1.84
PU-PBC-1140	4.45	13.47	3.02
PU-PHPC-1060	4.99	12.10	2.42



(a) 1: PU-PBC-1140;
2: PU-PBC-2000



(b) 1: PU-PHPC-880; 2: PU-PHPC-1060; 3: PU-PHPC-1500



(c) 1: PU-PHC-960;
2: PU-PHC-1940

Fig 2 IR spectra of $\nu(\text{C}=\text{O})$ of polycarbonate urethanes

PCU 分子结构中存在至少四种羰基: 硬段氨基甲酸酯自由羰基, 软段碳酸酯自由羰基, 硬段-硬段氢键结合羰基和硬段-软段氢键结合羰基, 还可能不存在不完全氢键结合羰基。由于这些羰基振动峰有重叠, 因此研究起来有一定困

2 结果与讨论

2.1 分子量和分子量分布

从 Tab. 1 可看出, 本文合成的 PCU 数均分子量为 $4 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$, 在常用聚氨酯弹性体分子量范围内。

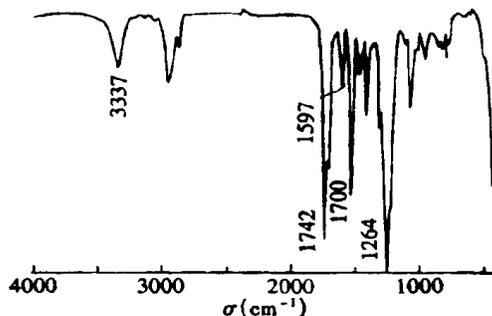


Fig 1 IR spectrum of PU-PHPC-1500

2.2 聚碳酸酯聚氨酯的红外光谱

Fig 1 为 PU-PHPC-1500 红外光谱图。谱图主要峰的归属见 Tab. 2。从谱图上看不到自由 NH 的伸缩振动 (3460 cm^{-1}), 只有氢键缔合的 NH 振动峰 (3337 cm^{-1}), 说明几乎所有的硬段 NH 都参与了氢键的形成。 3195 cm^{-1} , 3120 cm^{-1} , 3040 cm^{-1} 三个弱峰为带苯环聚氨酯的特征峰。 1742 cm^{-1} 为脂肪族聚碳酸酯自由羰基特征峰。 1700 cm^{-1} 为聚氨酯硬段缔合羰基特征峰。由此说明合成的材料确实具有聚碳酸酯聚氨酯的结构。

难。从红外谱图羰基振动区间可以区分 1740 cm^{-1} 和 1700 cm^{-1} 振动峰, 分别对应碳酸酯自由羰基和硬段-硬段氢键结合羰基。 Fig 2 列出了以 PBC, PHC, PHPC 为软段的聚氨酯羰基振动区间的红外光谱图。由图可知, 软段分子量

Tab 2 DSC results of PCUs with various soft segments

Sample	T_{g1} (onset, midpoint and end ())			T_{g2} (onset, midpoint and end ())			Endo them peak observed	
	t_1 ()	t_2 ()		t_1 ()	t_2 ()			
PU-PBC-1140	-13	-1	10	46,	60,	71	121	147
PU-PBC-2000	-24	-10	2	56,	62,	70	131	163
PU-PHPC-880	1	10	20	47,	60,	67	121	135
PU-PHPC-1060	-6	4	10	47,	61,	69	134	150
PU-PHPC-1500	-15	-3	7	47,	61,	69	135	167
PU-PHC-960	-15	-6	4	43,	55,	64	121	137
PU-PHC-1940	-29	-18	-8	55,	60,	68	not observed	162

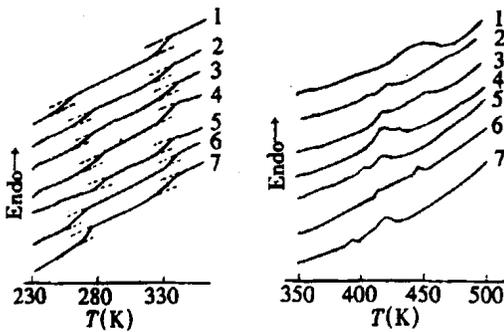


Fig 3 DSC curves of PCUs with various soft segments
 1: PHC-1940; 2: PHC-960; 3: PHPC-1500; 4: PHPC-1060; 5: PHPC-882; 6: PBC-2000; 7: PBC-1140

越大, 硬段-硬段氢键结合的羰基峰 (1700 cm^{-1}) 越明显, 由此说明软段分子量越大, 软硬段相分离越大。

2.3 DSC 分析

Fig 3 为 PCU 材料 DSC 曲线, 转变温度见 Tab 2。所有的材料均显示出两个 T_g : T_{g1} 和 T_{g2} , 分别代表了软段和硬段的玻璃化转变, 表明材料为两相结构。纯硬段高聚物 T_g 为 109 ^[9], 纯软段化合物 PHC-1940、PBC-1700、PHPC-1890 的 T_g 分别为 -66 、 -54 、 -55.8 (未发表的实验数据)。PCU 材料的两个 T_g 介于纯软段和纯硬段 T_g 之间, 说明 PCU 材料两相有一定的互溶性。从 Fig 3 和 Tab 2 可知, PCU 材料的硬段玻璃化温度 T_{g2} 基本一致。在软段结构相同的情况下, 软段玻璃化温度 T_{g1} 随着软段分子量的增加而降低。而 T_{g1} 越低, 说明软段相越纯, 两相微相分离程度越大。因此在软段结构相同的情况下, 软段分子量越大, 微相分离程度越大。这与红外分析结果一致。

由 Fig 3 和 Tab 2 可知, 除 PU-PHC-1940 外, 其余 PCUs 在高温段都显示出两个吸热峰

T_1 和 T_2 。未观察到高于 200 (为纯硬段化合物的熔点) 吸热峰, 由此说明聚氨酯中不存在完整的纯硬段相。有文献将 $120 \sim 130$ 范围内吸热峰归属为软段与硬段之间的氢键解离, 但在非氢键聚氨酯^[9, 10], 以及软段与硬段之间不存在氢键的聚氨酯(如聚丁二烯聚氨酯)中仍然观察到了类似的吸热峰。因此将 T_1 峰归结为软硬段间氢键解离是不合适的。 T_1 峰为硬段近程有序结构的解离, T_2 峰为硬段远程有序结构的解离。Leung^[11] 在研究聚醚聚氨酯微相分离结构时发现硬段平均长度越长, T_2 峰温度越高。本文所研究的 PCU 材料, 硬段含量均为 40% , 软段分子量越大, 硬段序列越长, 因此在软段结构相同的情况下, 软段分子量越大, 其高温段吸热峰温度 T_1 和 T_2 越高。同时, 软段分子量越大, 微相分离程度越高, 硬段相越纯, 这也导致 T_1 和 T_2 升高。

2.4 PCU 力学性能

从 Tab 3 可知, PCU 材料的力学强度优良 (约 $40 \text{ MPa} \sim 60 \text{ MPa}$), 具有较好的弹性 (断裂伸长率为 $300\% \sim 450\%$)。其中以均聚结构的聚碳酸酯 PBC、PHC 为软段的 PCU 具有较大的残余形变, 而以共聚结构的聚碳酸酯 PHPC 为软段的 PCU 残余形变较小。由此说明软段的共聚结构提高了材料的弹性形变, 减少了塑性形变, 即共聚提高了材料的回弹性。这可用软段结晶性能的差异来进行解释。聚氨酯弹性体为硬段相和软段相微相分离的弹性体材料, 硬段起着物理交联的作用。在拉伸过程中首先是柔性的软段分子链进行伸展, 沿应力方向进行取向, 随着应力增大, 硬段分子间产生滑移, 分子链重心移动, 最后当局部强度超过材料极限强度时, 材料局部分子链产生断裂, 导致材料扯断破坏。当软段(如 PBC 和 PHC) 结晶能力较

Tab 3 Mechanical properties of PCUs

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Remained strain (%)
PU-PHC-960	39.2 ± 0.7	380 ± 12	35.0 ± 0.0
PU-PHC-1940	37.3 ± 7.1	308 ± 40	30.2 ± 1.8
PU-PBC-1140	56.2 ± 3.6	315 ± 24	43.3 ± 6.2
PU-PBC-2000	41.4 ± 3.2	445 ± 12	29.0 ± 2.2
PU-PHPC-880	39.8 ± 2.2	391 ± 18	20.0 ± 0.0
PU-PHPC-1060	47.1 ± 0.88	390 ± 13	18.1 ± 2.1
PU-PHPC-15	58.4 ± 6.1	380 ± 9.4	23.1 ± 4.1
PU-PHPC-1890	40.4 ± 2.9	350 ± 7.3	23.7 ± 2.9

强时,在拉伸取向过程中会产生应力结晶,当材料断裂后,软段相仍保留部分结晶,使分子链不可能回复原来的状态,因此残余形变较大。对于 PU-PHPC-1060 和 PU-PHPC-1500 等,其软段为共聚结构,本身不能结晶,在拉伸过程中不能产生应力作用下的取向结晶,拉断以后,由于软段分子运动性强,仍能回复到原来的无规缠绕结构,因此残余形变小。

参 考 文 献

- [1] Muller E, Leverkus K W. U. S. 3 509 233(1970).
- [2] Pinchuk L. J. Biomater. Sci: Polymer Edn., 1994, 6 (3): 225~ 267.
- [3] Harris R F, Joseph M D, Davidson C, *et al.* J. Appl Polymer Sci, 1990, 41: 487~ 507.
- [4] Gunatillake P A, Meijs G F, McCarthy S J, *et al.* J. Appl Polymer Sci, 1997, 69: 1621~ 1633.
- [5] 黄健 (HUANG Jian), 余学海 (YU Xue-hai). 聚氨酯工业 (Polyurethane Industry), 1993, (4): 13~ 17.
- [6] 陈同惠 (CHEN Tong-hui), 管云林 (GUAN Yun-lin), 许美萱 (XU Meixuan), 等. 合成橡胶工业 (China Synthetic Rubber Industry), 1993, 16(4): 199~ 201.
- [7] 彭汉 (PENG Han), 林欣欣 (LIN Xin-xin), 黄斌 (HUANG Bin), 等. 化学世界 (Chemical World), 1995, 36(8): 426~ 428.
- [8] 谢兴益 (XIE Xing-yi), 李洁华 (LI Jie-hua), 何成生 (HE Cheng-sheng), 等. 高分子材料科学与工程 (Polymer Materials Science & Engineering), 2002, 18 (4): 169~ 172.
- [9] 刘树 (LIU Shu). 合成橡胶工业 (Chinese Synthetic Rubber Industry), 1991, 14(3): 220~ 226.
- [10] Jr A Illegrezza A E, Seymour R W, Ng H N, *et al.* Polymer, 1974, 15: 433~ 440.
- [11] Leung L M, Koberstein J T. Macromolecules, 1986, 19: 706~ 713.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYCARBONATE URETHANE

XIE Xing-yi, LI Jie-hua, ZHONG Ying-ping, HE Cheng-sheng, FAN Cui-rong

(Department of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: In the present work, three kinds of polycarbonate urethanes (PCUs) having 40% (mass%) MDI/BDO hard segments were synthesized from poly(tetramethylene carbonate) diol (PBC), poly(hexamethylene carbonate) diol (PHC) and poly(hexamethylene-co-pentamethylene carbonate) diol (PHPC, the molar ratio of hexamethylene and pentamethylene units are 3/2), respectively, by bulk one-shot method. All PCUs have two T_gs indicated by DSC. IR and DSC revealed that the degree of microphase separation increased with the molecular weights of soft segments. The PCUs showed high tensile strength (about 40 MPa~ 60 MPa) and good elasticity (300%~ 450% elongation at break). Particularly, The PCUs based on PHPC exhibited improved flexibility and elastic recovery as compared to those from homopolycarbonatediols, PBC and PHC due to the random structure of PHPC and less effect of crystallization than PBC and PHC during elongation.

Keywords: polycarbonate urethanes; microphase separation; aliphatic polycarbonatediols; synthesis