

• 研究报告 •

星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物的合成与表征*

金玉顺 罗鸿奇 郭文莉 李树新 商育伟

(北京石油化工学院材料科学与工程系 102617)

摘要: 采用自制的星形聚乳酸 (PLA) 和端羟基聚丁二烯 (HTPB) 为主要原料, 甲苯-2,4-二异氰酸酯为扩链剂合成了星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物, 通过 FT-IR、DSC、TG 等测试手段对此共聚物的结构与性能进行表征。结果表明, 星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物两相具有各自的玻璃化转变温度, 两相之间存在相分离现象; 其热分解过程为 2 步, 乳酸链段的起始热分解温度为 229°C, 表观活化能为 83.11 kJ/mol 反应为一级反应; 丁二烯链段的起始热分解温度为 414°C, 表观活化能为 192.83 kJ/mol 反应为非一级反应。

关键词: 聚乳酸; 端羟基聚丁二烯; 星形聚合物; 聚氨酯; 表征

中图分类号: TQ 323.8

文献标识码: A

文章编号: 1005-1902(2010)02-0009-04

聚乳酸 (PLA) 具有良好的生物相容性和生物降解性, 已成为生物医用材料领域中最受重视的材料之一, 在药物缓释等领域被广泛应用^[1]。但由于线形 PLA 具有较高的熔点和粘度, 流动性和热稳定性较差, 在高温熔融加工过程中发生严重的热降解, 已不能满足各种新型药物制剂对高分子材料的不同要求^[2]。星形聚合物具有较低结晶度、扩散系数、熔融粘度、分子表面有较高官能度、较小的流体动力学体积等独特的性质^[3]。如将线形 PLA 改性成星形 PLA, 可在获得较高相对分子质量的同时, 降低其粘度, 提高其流动性。但是纯星形 PLA 依然是一种脆性材料, 这种性质严重影响了它的可加工性和应用范围。为了改善聚乳酸的力学性能, 进一步扩大其应用范围, 梁宝峡, 等^[4]采用了聚乳酸改性端羟基聚丁二烯 (HTPB) 液化 MDI 型聚氨酯, 取得一定成效。

聚氨酯材料由于其良好的力学性能和较好的生物相容性, 被广泛应用于人工器官和医疗器械领域。本课题先合成星形 PLA, 然后以星形 PLA、HTPB 为

原料, 甲苯二异氰酸酯为扩链剂, 采用扩链反应法合成星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物, 它兼具星形聚乳酸和聚氨酯的优良性能, 可用作生物医用材料。

1 实验部分

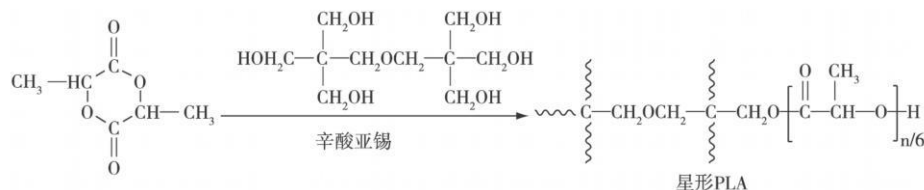
1.1 主要原料

L-丙交酯, 聚合级, 济南健宝开元生物材料有限公司; 二季戊四醇, 分析纯, 东京化成工业株式会社; 辛酸亚锡, 分析纯, A Johnson Matthey Company; 三氯甲烷、甲醇, 分析纯, 天津市化学试剂三厂; 甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI), 实验纯, 天津市福晨化学试剂厂; 端羟基聚丁二烯 (HTPB), 羟值 42.11 mgKOH/g 淄博齐龙化工有限公司。

1.2 共聚物的合成

1.2.1 星形 PLA 的制备

以 L-丙交酯为单体, 二季戊四醇为引发剂, 辛酸亚锡为催化剂, 采用开环聚合法制备星形 PLA。反应式如下:

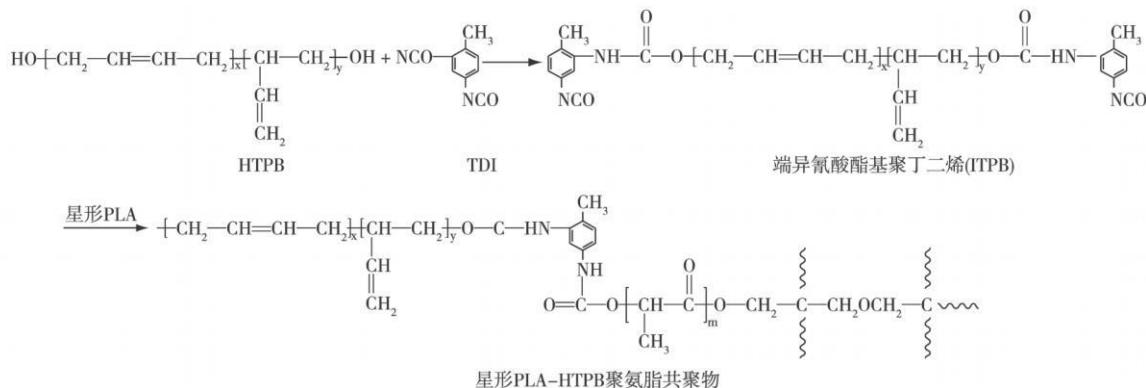


* 基金项目: 北京市属市管高等学校人才强教计划资助项目, 北京市教委科技发展计划资助项目 (KM200810017007)。
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2.2 星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物的制备

将 HTPB 溶于三氯甲烷中, 然后加入一定量的 TDI 在 75°C 恒温反应 5 h 得到端异氰酸酯基聚丁二烯橡胶 (ITPB)。然后再加入星形聚乳酸 (端羟基

聚丁二烯与星形聚乳酸的质量比为 1:1), NCO 与 OH 的摩尔比为 1.12:1, 继续反应 5 h 反应结束后加入大量的甲醇析出聚合物即得到星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物, 其反应式如下:



1.3 分析测试

FT-R 分析: 采用美国 Nicolet-380 型傅立叶变换红外光谱仪测定, 分别采用 KBr 压片法和 ATR 法测定星形 PLA 及星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物的结构。

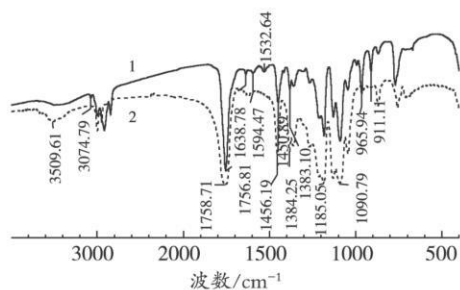
DSC 测试: 采用美国 TA 公司的 Q2000 型 DSC 进行测定, 氮气流速 50 mL/min, 以 10°C/min 的升温速率由 -90°C 升至 220°C, 恒温 5 min, 快速降至 -90°C, 再以 10°C/min 的升温速率升至 220°C。

TG 测试: 采用美国 TA 公司的 Q-500 型 TG 进行测定, 升温速率 10°C/min, 氮气流速 50 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物的 FT-IR 分析

图 1 是星形 PLA 与星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物的红外光谱图。



1—星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物; 2—星形 PLA

图 1 星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物与星形 PLA 的红外光谱图

从图 1 可以看出, 在星形 PLA 的红外光谱图中, 3509.61 cm^{-1} 处为 -OH 的伸缩振动吸收峰, 1758.71 cm^{-1} 为聚乳酸酯 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1456.19 cm^{-1} 、1384.25 cm^{-1} 为一 CH₃ 的不对称和对称弯曲振动吸收峰, 1185.05 cm^{-1} 、1090.79 cm^{-1} 为 -CO- 的伸缩振动吸收峰; 在星形 PLA-HTPB 的红外光谱图中, 1532.64 cm^{-1} 处有 -NH 变形振动峰; 3074.79 cm^{-1} 处为丁二烯单元中 C=C-H 上的 C-H 伸缩振动峰, 1638.78 cm^{-1} 处为丁二烯单元中 C=C 的伸缩振动峰, 911.11 cm^{-1} 、965.94 cm^{-1} 处的吸收峰是丁二烯单元中 1,2 结构和反式 1,4 结构的特征峰, 可以判断共聚物中有丁二烯单元; 1594.47 cm^{-1} 处的峰是苯环骨架振动峰, 可以判断芳香族异氰酸酯的存在; 1756.81 cm^{-1} 处为酯羰基 C=O 的特征吸收峰, 表明有乳酸单元; 而 2265.16 cm^{-1} 处 -NCO 的伸缩振动峰没出现, 证明异氰酸酯基团已经反应完全。

2.2 星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物 DSC 分析

星形聚乳酸-聚丁二烯聚氨酯共聚物的 DSC 曲线见图 2。

由图 2 可知, 共聚物中聚丁二烯链段和聚乳酸链段的玻璃化转变温度分别为 -77.57°C 和 51.00°C^[5], 聚乳酸链段的冷结晶温度为 99.08°C, 共聚物两相具有各自的玻璃化转变温度, 表明两相之间存在相分离现象。另外出现了熔融双峰, 高温侧熔融峰的温度为 155.98°C, 低温侧熔融峰的温度为 149.48°C。根据文献^[6]介绍, DSC 曲线中出现的低熔融峰是由于部分初始晶体的熔融引

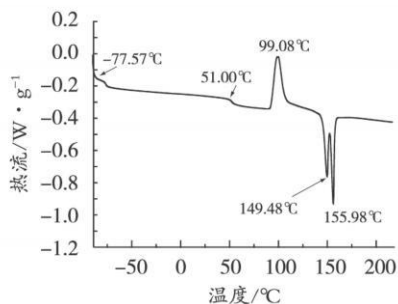
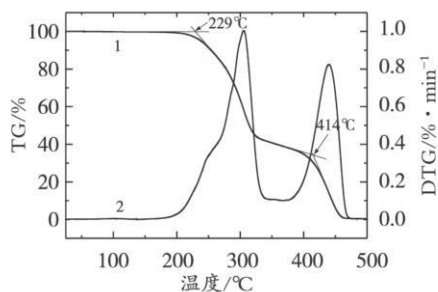


图 2 星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物的 DSC 曲线



1—TG; 2—DTG

图 3 星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物的 TG 曲线

起的, 而高熔融峰是在升温-降温-升温过程中, 晶体熔融-重结晶时重新生成的晶体熔融而引起的, 即熔融伴随着初始晶体的熔融、重结晶以及重结晶的熔融。

2.3 星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物 TG 研究

对合成的星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物进行了热分解动力学研究, 结果见图 3。

由图 3 可见, 星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物的热失重是分两步进行的。由于热重曲线下段切线与基线延长线的交点, 即外延起始温度重复性最好, 所以多采用此点温度表示材料的热分解温度。图 3 中, 乳酸单元的外延起始热分解温度为 229°C, 丁二

烯单元的外延起始热分解温度为 414°C。

O_{zaw}a 方法是一种研究材料热分解动力学参数的重要方法。通过 O_{zaw}a 法可以求热分解反应的表观活化能。

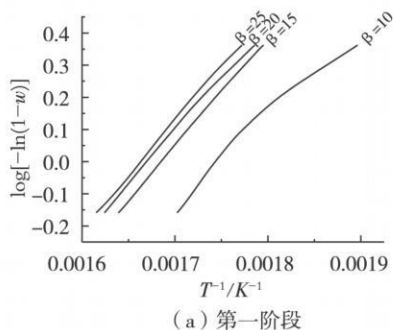
$$O_{zaw}a \text{ 方程}^{[7]}: \ln\beta = -\frac{E}{RT} + C \quad (1)$$

式中: β —升温速率; E —表观活化能; R —气体常数; T —热降解温度; C —常数。

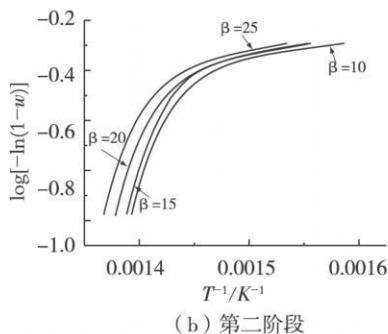
根据公式 (1), 当失重率一定时, 以 $\ln\beta$ 对 $1/T$ 作图, 由直线的斜率计算活化能 E 。当失重率一定时, $\ln\beta \sim 1/T$ 呈直线关系, 由直线的斜率求得的活化能 E 及相关系数见表 1。

表 1 O_{zaw}a 法计算的活化能

失重率 %	10	20	30	40	50	60	70	80	90
活化能 /kJ · mol ⁻¹	77.20	87.66	86.71	83.29	80.68	181.87	198.31	196.47	194.67
相关系数	0.8221	0.9558	0.9744	0.9721	0.9748	0.9409	0.9484	0.9487	0.9469



(a) 第一阶段



(b) 第二阶段

图 4 星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物的两个分解阶段在不同升温速率下 $\log[-\ln(1-w)]$ 与 $1/T$ 的关系

以失重率为 10%、20%、30%、40%、50% 求得的 E 的平均值 83.11 kJ/mol 作为第一阶段的 E , 以失重率为 60%、70%、80%、90% 得到的 E 的平均值 192.83 kJ/mol 作为第二阶段的 E 。

星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物的反应级数可以用热分解动力学的基本方程即公式 (2) 计算^[8]。

$$\frac{dw}{dT} = \frac{A}{B} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-w)^n \quad (2)$$

式中: w 为 t 时刻的失重百分数。

大多数热分解反应可用一级反应 $n=1$ 来近似。

以 $\log[-\ln(1-w)]$ 对 $1/T$ 作图, 如果得到一条直线则说明为一级反应, 若不是一级反应, 则直线下部发生偏离。图 4(a)、(b) 为不同升温速率时以 $\log[-\ln(1-w)]$ 对 $1/T$ 作图得到的热分解反应第一阶段和第二阶段的曲线。

从图 4 可知, 在不同升温速率下, 第一阶段表现出良好的线性关系, 则第一阶段的热分解反应为一级反应, 而第二阶段的 $\log[-\ln(1-w)] \sim 1/T$ 曲线偏离线性, 表明第二阶段分解反应为非一级反应。

3 结论

(1) 星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物中, 聚丁二烯链段的玻璃化转变温度为 -77.57°C , 聚乳酸链段的玻璃化转变温度为 51.00°C , 冷结晶温度为 99.08°C , 高温侧熔融峰的温度为 155.98°C , 低温侧熔融峰的温度为 149.48°C 。共聚物两相具有各自的玻璃化转变温度, 两相之间存在相分离现象。

(2) 星形 PLA-HTPB 聚氨酯共聚物的热分解分两步进行, 其中乳酸链段的起始分解温度为 229°C , 分解反应级数为一级, 表观活化能为 83.11 kJ/mol 。丁二烯链段的起始热分解温度为 414°C , 分解反应为非一级反应, 表观活化能为 192.83 kJ/mol 。

参 考 文 献

- 1 Zhao Y M, Wang Z Y, Yang F. Characterization of poly(D, L-lactic acid) synthesized via direct melt polymerization and its application in chinese traditional medicine compound prescription microsphere [J]. J Appl Polym Sci 2005 97(1): 195~200
- 2 马建华, 鲍时根, 朱玉俊. L-乳酸-季戊四醇星形聚合物的合成与表征 [J]. 精细与专用化学品, 2006 14(9): 19~22
- 3 Zhu K J Song B H, Yang S L. Super Microcapsules (SMC). I. Preparation and characterization of star poly(ethylene oxide) (PEO)-Poly lactide (PLA) copolymers [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1989 27: 2152~2159
- 4 梁宝峡, 刘朋生, 彭志平, 等. 端羟基聚乳酸改性 HTPB 液化 MDI 型聚氨酯的研究 [J]. 弹性体, 2004, 14(3): 10~13
- 5 刘炼, 魏志勇, 高军, 等. 聚 L-乳酸/聚丁二烯基聚氨酯的合成与表征 [J]. 功能材料, 2007 38(3): 423~426
- 6 Fournies C, Damman P, Dosiere M, et al. Time-resolved SAXS WAXS, and DSC study of melting of poly(aryl ether ketone) (PEEK) annealed from the amorphous state [J]. Macromolecules 1997 30(5): 1392~1399
- 7 林景雪, 魏莉萍, 马月琴, 等. 酚醛树脂热降解动力学研究 [J]. 工程塑料应用, 1999 27(8): 30~32
- 8 闰明涛, 王迎进, 姚晨光, 等. PET/PEN 共混物的热分解行为及其动力学 [J]. 河北大学学报 (自然科学版), 2007 27(1): 59~63

收稿日期 2009-11-22 修回日期 2010-03-30

Synthesis and Characterization of Star-Shaped PLA-HTPB Polyurethane Polymer

Jin Yushun Luo Hongqi Guo Wenli Li Shuxin Shang Yuwei

(Department of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, 102617, China)

Abstract Star-shaped polylactide (PLA) and hydroxy terminated polybutadiene (HTPB) polyurethane polymer was synthesized using star-shaped PLA and HTPB as raw materials, toluene-2,4-diisocyanate as chain extender. Structure and property of these polyurethane were characterized by FT-IR, DSC and TG. The results showed that the two phase had glass transition temperature respectively and had phase separation each other. Thermal decomposition of star-shaped PLA-HTPB was two steps. The first decomposition temperature of PLA was 229°C , the apparent activation energy was 83.11 kJ/mol , reaction order was the first order. The second decomposition temperature of polybutadiene was 414°C , the apparent activation energy was 192.83 kJ/mol , reaction order was not first order.

Keywords polylactide; hydroxy terminated polybutadiene; star-shaped polymer; polyurethane; characterization

作者简介 金玉顺 女, 1968 年出生, 吉林人, 副教授, 博士, 主要从事高分子合成及生物高分子方面的研究工作。