

聚碳酸亚丙酯聚氨酯的合成与性能*

王东山 余爱芳 何树杰 杨淑英 陈立班

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

摘 要 用 CO_2 与环氧丙烷共聚产物聚碳酸亚丙酯制备出聚氨酯(PPCPU). 同时探讨了 PPCPU 最佳合成方法, 考察了异氰酸酯基与羟基的比值、扩链交联剂用量等因素对其力学性能的影响. 研究了 PPCPU 的形态结构及其性能对配比的依赖关系. 发现聚碳酸亚丙酯的耐热性因聚氨酯的形成而得到较大的改善, 并发现该类材料具有优异的耐水性能.

关键词 二氧化碳, 环氧丙烷, 2, 4-甲苯二异氰酸酯, 聚碳酸亚丙酯, 聚氨酯

脂肪族聚碳酸酯聚氨酯是一类出现较晚的材料. 其中采用的预聚物脂肪族聚碳酸酯, 大多是从光气、碳酸二甲酯、或环状碳酸酯等原料反应制得的. Cao^[1]等报道的聚氨酯是基于酯交换聚碳酸酯的交联型产物. Harris^[2]等合成的聚氨酯, 所采用的预聚物是从低分子量的聚碳酸亚乙酯与含多元活泼氢的化合物共热 200℃ 以上得到的缩合物. 迄今还少有用 CO_2 共聚物直接合成聚氨酯的报道. 本文采用阴离子配位络合的方法, 利用高分子双金属催化剂^[3], 以 CO_2 和环氧丙烷为单体进行调节聚合, 合成了端羟基聚碳酸亚丙酯二醇树脂, 用这类树脂直接合成出浇注型聚碳酸亚丙酯聚氨酯(PPCPU). 这是有效地利用 CO_2 的一种方法, 代价不高而又简单易行, 对开发新型高分子材料, 保护环境都具有重要意义. 同时探讨了这类脂肪族碳酸酯聚氨酯的合成方法、物理力学性能及影响因素. 利用各种手段研究了其相态结构, 发现该类聚氨酯具有优异的耐水性和较良好的耐热性, 可用作在某些恶劣环境使用的材料.

1 实验部分

1.1 原料

2 官能度端羟基聚碳酸亚丙酯(PPC)是本实验室用 CO_2 和环氧丙烷按公布的方法^[3]进行调节共聚制备的, 结构单元中碳酸酯分数 f_c 为 0.30, 羟基当量重为 725g/mol. 2, 4-甲苯二异氰酸酯(TDI)为实验试剂, 上海试剂一厂出品, 直接使用. 三羟甲基丙烷(TMP)为进口试剂.

1.2 试样的制备

按组成要求, 将扩链交联剂三羟甲基丙烷(TMP)加入到已脱尽低分子量物质的 PPC 树脂中, 搅拌均匀. 升温到 60℃, 加入计算量的 TDI, 反应 20~30min, 脱气后浇注到预热的模具中, 于烘箱中 80℃ 固化 24h, 110℃ 固化 6h, 脱模, 放置一周后进行测试.

* 1998-01-04 收稿, 1998-04-28 修稿; 国家重点基金资助项目(基金号 29734120)

1.3 测试

红外光谱(IR)在 ANAIECT RFX-65A 型 FTIR 上测试. 热失重(TG)在岛津 DT-30B 热分析仪上测定(N_2 保护, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$). 玻璃化转变温度 T_g 在 $-50^\circ\text{C} \sim +150^\circ\text{C}$ 范围内用 Perkin-Elmer DSC-2C 型仪测定, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$. 此外, 样品经瑞典 LKB-5 型超薄冷冻切片后, 在日本 JEM-100CX II 型透射电镜(TEM)上观察. 拉伸性能按国标 GB-528-82 标准, 在 XLL-50 型拉力试验机上测定. 邵尔硬度按国际 GB-531-82 标准测定. 浸水实验是将样品切成 $20 \times 20 \times 2\text{mm}$ 试样, 在 25°C 蒸馏水中浸泡一定时间, 擦干表面水分后, 测定其重量变化.

2 结果与讨论

2.1 反应条件的影响

由于 PPC 热稳定性较差, 本实验选择 60°C 进行聚碳酸酯聚氨酯的合成. 采用 FTIR 吸收光谱跟踪反应, 以考察在该温度下的反应程度和确定合适的反应时间. 图 1 表明反应过程中 IR 谱的变化. 可看出反应中 3500cm^{-1} 处的端羟基吸收峰逐渐消失, 在 3300cm^{-1} 出现 N—H 的吸收. 同时 NCO 在 2274cm^{-1} 的吸收峰随反应进行而减弱, 故可依据 NCO 基团的转化率来表征反应. NCO 基团的转化率表示为 $\alpha = 1 - A_t/A_0$, 其中 A_0 和 A_t 分别为单体反应官能团在反应前和反应 t 时的吸光度. 图 2 表示反应程度与时间的关系. 20min 内反应程度已达 75%, 所以在本实验条件下浇注应在 20min 之内完成. (根据实际需要, 通过加入调节剂, 可延长其适用期.)

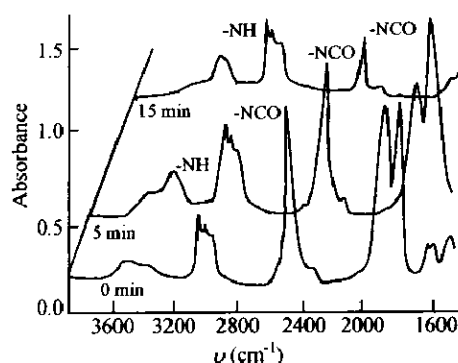


Fig. 1 FTIR spectra of a PPCPU sample based on PPC, TMP, TDI at different reaction time

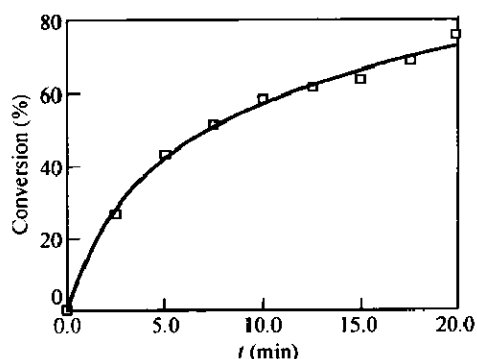


Fig. 2 Conversion during the reaction

2.2 NCO/OH 比值对 PPCPU 力学性能的影响

在 ρ 值($[\text{OH}_T]/[\text{OH}]$)固定的条件下(其中 $[\text{OH}_T]$ 为扩链交联剂 TMP 羟基的摩尔数, $[\text{OH}]$ 为总的羟基摩尔数), 改变异氰酸酯基与羟基的摩尔比值 R 值($[\text{NCO}]/[\text{OH}]$), 对 PPCPU 力学性能有显著影响. 从表 1 可看出, PPCPU 的拉伸强度和硬度随 NCO/OH 比值增大而增加, 断裂伸长率则随之下降. 这主要是 NCO/OH 比值增大, PPCPU 的刚性链段增加所致.

Table 1 Effect of NCO/OH molar ratio on tensile properties of PPCPU

(NCO/OH)*	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
Tensile strength (MPa)	6.1	8.3	8.9	12.5	19.9
Elongation (%)	384	220	165	90	63
Hardness (Shore A)	34	49	58	72	77

a) Crosslinking agent is TMP, $\rho = 0.5$

2.3 扩链交联剂用量对 PPCPU 力学性能的影响

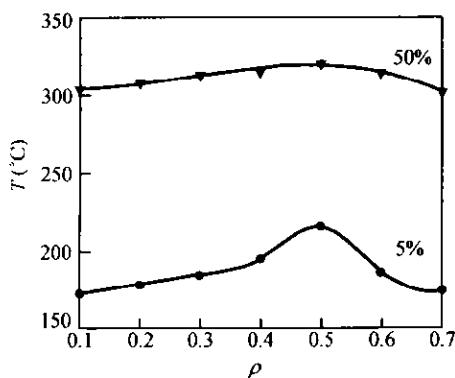
表 2 显示了扩链交联剂用量对 PPCPU 力学性能的影响,随着扩链交联剂 ρ 值的升高,其拉伸强度随之增大,硬度也增大,而断裂伸长率则随之下降.表明扩链交联剂增加,弹性体交联密度增加,在一定范围内硬度、拉伸强度都增加.但当交联密度达到定值时,继续增加扩链交联剂的量,会使链段的定向作用减弱,极性基团难于接近,氢键难于形成,使 PPCPU 的拉伸强度降低.

Table 2 Effect of ρ on tensile properties of PPCPU

ρ^a	0.35	0.4	0.5	0.6	0.7
Tensile strength (MPa)	2.2	4.6	8.3	15.7	12.7
Elongation (%)	511	305	220	160	86
Hardness (Shore A)	30	47	62	78	87

a) Crosslinking agent is TMP, $R([\text{NCO}]/[\text{OH}]) = 1.2$

2.4 PPCPU 的耐热性

**Fig. 3** Effect of ρ on 5% and 50% weight loss temperature

对 PPCPU 作热重(TG)分析,显示了交联剂用量对耐热性的影响,从图 3 中看出,随 ρ 值(代表交联剂 TMP 用量)增大,PPCPU 的失重温度 $t_{5\%}$ 、 $t_{50\%}$ 逐渐增高,至 ρ 值为 0.5 左右达到极大值后开始降低.这表明交联剂用量过大时不一定形成对热更稳定的交联结构.

2.5 PPCPU 的耐水性

测定不同配比的 PPCPU 浸入水后的重量变化,结果见于表 3.由表可见控制适当配比能获得最好的耐水性,当 NCO/OH 为 1.2 时,浸水增重达最小值.表中还给出聚醚聚氨酯的浸水增重值.比较可知:在浸水相同时间后,PPCPU 的增重远小于聚醚聚氨酯.这些结果

与 Harris^[2]等的报道一致,都说明脂肪族聚碳酸酯聚氨酯具有优异的耐水性,可望成为适用于潮湿恶劣环境的材料.

2.6 结构与形态分析

图 4 是 PPCPU 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无定形结构.由图 5 看到 PPCPU 的玻璃转化温度(T_g)随 R 值的增大而升

Table 3 Water resistance of PPCPU

Samples	NCO/OH ^a	Weight gain (mg/cm ²)		
		4 days	7 days	14 days
PCU-1	1.1	1.92	2.43	2.87
PCU-2	1.2	0.84	1.43	1.48
PCU-3	1.3	0.68	2.17	2.39
PEU ^b	1.14	8.14	9.10	9.25

a. Crosslink agent is TMP, $\rho = 0.4$; b. Polyether-based polyurethane, crosslink agent is TMP, $\rho = 0.4$

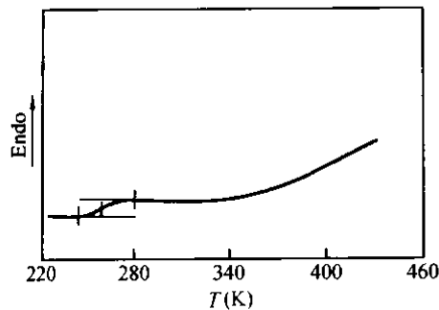


Fig. 4 DSC thermograms of PPCPU

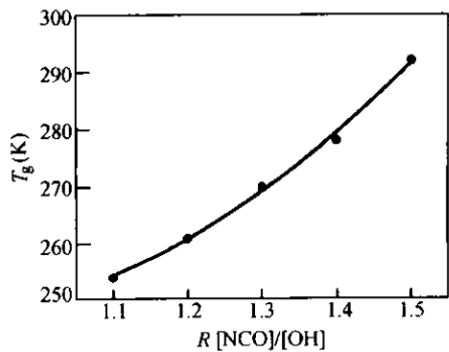


Fig. 5 Effect of R on T_g

高.这是因为 R 值增大即硬段含量增多,使得链段运动受阻.从图 6 的透射电镜照片(TEM)可以看出,PPCPU 中存在微相分离,类似于海岛结构.软段区呈黑色为连续相;硬段区呈亮白色为分散相硬段区较均匀地分散于软段区,含有硬链段微相区为 100~200nm.微相分离的聚碳酸酯聚氨酯具有疏水-亲水性共存的表面状态,因此具有较好的抗凝血性能^[4].由于 PPCPU 具有优良的物理-机械性能和良好的抗凝血特性,使得这类微相分离材料在人工脏器医用高分子材料方面有开发潜力.

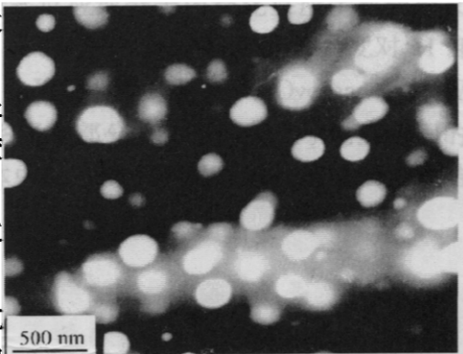


Fig. 6 TEM photoraph of PPCPU

REFERENCES

1 Cao N, Pegoraro M. Polymer, 1992, 33(7): 1384~1390
2 Harris R F, Joseph M D, Davidson C, Deporter C D, Dais V A. J Appl Polym Sci, 1990, 41: 487~495
3 Chen Liban (陈立班), Huang Bin(黄斌). China Pat, ZL, 91109459. 1991-09-19
4 Wu Renjie(吴人洁). Modern Analytical Technology(现代分析技术). Shanghai(上海): Shanghai Science and Technology Press(上海科学技术出版社), 1987. 463~464

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY (PROPYLENE CARBONATE) POLYURETHANE

WANG Dongshan, YU Aifang, HE Shujie, YANG Shuying, CHEN Liban

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Abstract A novel aliphatic polycarbonate-based polyurethane (PPCPU) was synthesized with various amounts of crosslinking agent and isocyanate. The prepolymer used was poly(propylene carbonate), which was prepared by copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide. PPCPU was characterized by FTIR, DSC, TG, TEM, water-absorption and mechanical property measurements. It is found that PPCPU had tensile strength as high as 20 MPa, water-resistance better than conventional polyether polyurethane, and thermostability higher than the starting aliphatic polycarbonate.

Key words Carbon dioxide, Propylene oxide, Aliphatic Polycarbonate, Polyurethane