

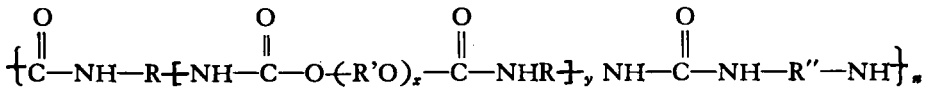
研究简报

硬链段结晶性嵌段聚醚聚氨酯的合成研究*

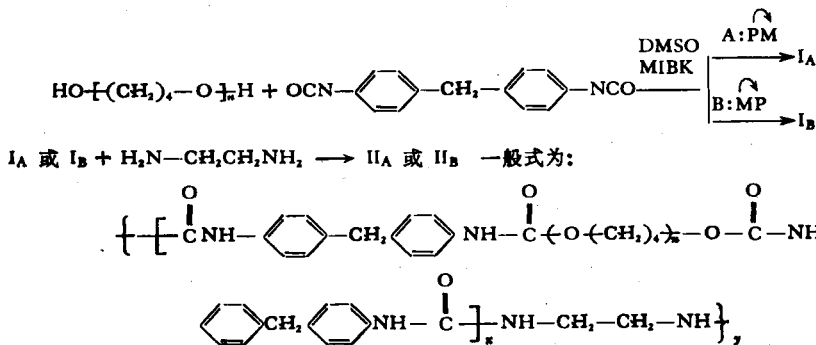
杨福良 冯新德

(北京大学化学系)

嵌段聚醚聚氨酯类由于其优良的机械性能和生物相容性,在植入体内的医用材料方面受到了广泛重视^[1,2]。美国 Ethicon 公司推荐的产品 Biomer 也属于这一类^[3,4]。它们一般结构如下:



我们参照 Bruck 关于聚环氧丙烷型聚醚聚氨酯的工作^[4,6]用分子量分别为 1,100 和 1,800 的聚四次甲基醚二醇 (PTMG)^[5]与 4,4'-二苯甲烷二异腈酸酯 (MDI) 以 A 法和 B 法两种加料方式 (A 法: 将 PTMG 溶液加入 MDI 溶液中简写为 $\widehat{\text{PM}}$, B 法: 将 MDI 溶液加入 PTMG 溶液中简写为 $\widehat{\text{MP}}$)。得到预聚物 I_A 和 I_B , 所得预聚物不经分离即与扩链剂乙二胺 (ED) 反应形成相应的嵌段聚醚聚氨酯弹性体 II_A 和 II_B 。



将产物 II_A 或 II_B 中的残余单体等除尽后制成薄膜, 机械性能测定表明分子量为 1100 和 1800 的 PTMG 通过调节 MDI 和 ED 的配料比均可制得抗张强度与断裂伸长率与 Biomer 样品相当的聚醚聚氨酯弹性体 II_A 或 II_B ; 在其它条件相同情况下通过 A 法 ($\widehat{\text{PM}}$) 制得的产物 II_A 较 B 法制得的产物 II_B 有较高的抗张强度。电镜观察 (见图 1a, 2a) 及电子衍射 (见图 1b, 2b) 显示 A 法产物 II_A 呈现硬链段微区结晶像, 而 B 法产物 II_B 为无定形。

* 曾在中国生物医学工程学会学术报告会上宣读, 1981 年 5 月 8 日收到。

实 验 部 分

1. 原料和溶剂处理

聚四次甲基醚二醇 (PTMG), 由四氢呋喃开环聚合制得^[3], 分子量为 1100 和 1800, 经苯共沸脱水后在 80℃ 下真空干燥。其它溶剂、试剂均经纯化。

2. 嵌段聚醚聚氨酯的合成

A 法: 经过充分干燥的反应瓶中, 加入定量的 MDI 在 DMSO/MIBK (1:1, v/v) 中的溶液, 在干燥的纯氮保护下激烈搅拌, 内温为 40℃ 下缓缓滴加一定比例的 PTMG 的 DMSO/MIBK 溶液。

B 法: 与 A 法条件相同, 仅将加料方式改为 MDI 溶液滴入到 PTMG 溶液中。

将上述 A 或 B 法所得的反应混合物在指定温度下继续搅拌 2 小时, 使反应物冷至室温, 即为预聚物 I_A 或 I_B。I 不经分离即在指定条件下定量地加入乙二胺进行扩链反应 1 小时, 得透明粘性溶液, 加入甲醇终止剂, 继续搅拌 30 分钟, 然后倾入大量水中即有弹性聚合物沉出, 用温水洗涤, 再以乙醇在 40℃ 下浸 48 小时以除去未反应的单体及溶剂等。收集产物并在五氧化二磷上, 不高于 50℃ 下真空干燥, 即得白色嵌段聚醚聚氨酯弹性体 II_A 或 II_B, 产率 90% 以上。用涂膜法进行红外光谱鉴定: 3100—3300 cm⁻¹ (N—H); 1640—1700 cm⁻¹ (—NH—CO—); 1600 cm⁻¹ (); 1100 cm⁻¹ (C—O—C)。无残余异腈酸酯存在。

结 果 与 讨 论

1. 预聚物 I 制备中的 A 法与 B 法加料方式对产物 II 的形态影响

表 1

牌 号	克分子比 P:M:E*	加料方式	预聚温度 (℃)	硬链段形态
4-1800-1-E	1:3:2	A 法	50	结 晶
4-1800-1-E	1:3:2	B 法	50	不 结 晶
4-1100-1-E	1:2:1	A 法	90	结 晶
4-1100-1-E	1:2:1	B 法	90	不 结 晶

* P 为 PTMG; M 为 MDI; E 为 ED。

预聚物 I 制备中 A 法与 B 法对产物 II 的形态影响见表 1, 表 1 电镜观察表明, 采用 A 法所得产物 II_A 制成的膜呈微区分相, 硬链段聚集成微晶 (50—80 Å) 体分散在软链段所形成的连续相中, 表明链段是较规整的 (图 1a) 其电子衍射图呈现出微晶的衍射点 (图 1b)。而由 B 法所得 II_B 在相应条件下观察到硬链段聚集成球形 (1000—2000 Å), 不结晶 (图 2a), 链段不规整, 其电子衍射图亦表现为无定形图相 (图 2b)。其原因很可能是在 A 法保证了 MDI 过量, 能形成较规整的 MDI—PTMG—MDI 型, 从而乙二胺扩链后软硬链段分布较均匀。而在 B 法有可能形成 PTMG—MDI—PTMG 和 $\langle$ PTMG—MDI $\rangle_n$ PTMG 型预聚



图 1 (a) 4-1800-1-E, A 法, 结晶形, 放大 9,900 倍
(b) 4-1800-1-E, A 法电子衍射图

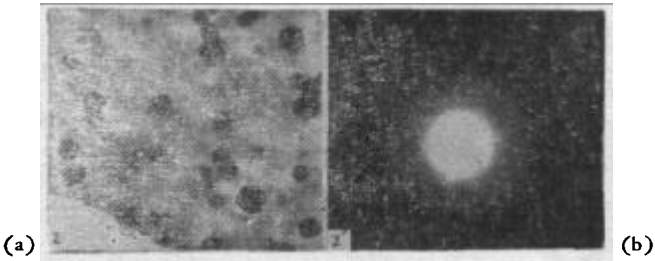


图 2 (a) 4-1100-1-E, B 法, 无定形, 放大 10,000 倍
(b) 4-1100-1-E, B 法, 电子衍射图

物的混合物,从而使软硬链段分布不均,规整性较差以致不易结晶,对此尚在继续研究中。电镜样品按文献 [7] 制备,用 JEM-6C 型透射式电子显微镜,加速电压为 100kV,摄电镜图象并与电子衍射图对照。

2. 预聚物 I 制备中配料比与反应温度的影响

表 2

牌 号	克分子比 P:M:E	加料方式	预聚温度 (°C)	预聚时间 (h)	交联情况
4-1800-1-E	1:2:1	A 法	90	2	不 交 联
4-1800-1-E	1:3:2	A 法	90	2	交 联
4-1800-1-E	1:3:2	A 法	50	5	不 交 联
4-1800-1-E	1:3:2	B 法	50	5	不 交 联

表 3

牌 号	克分子比 P:M:E	加料方式	抗张强度* (kg/cm ²)	断裂伸长* (%)
4-1800-1-E	1:3:2	A 法	452.5	717
4-1800-1-E	1:3:2	B 法	301	740
4-1800-1-E	1:2:1	A 法	280.4	621.3
4-1800-1-E	1:2:1	B 法	218.0	600
4-1100-1-E	1:2:1	A 法	496	707
4-1100-1-E	1:2:1	B 法	425	827
Biomer	不 详	不 详	442	600

* 将聚合物 II 制成透明薄膜,裁成标准试样,用 DL-1000 B 型电子拉力试验机,以 250 mm/min 的拉伸速度进行测试。

配料比与反应温的影响列于表 2, 减少 MDI 的配料比和降低反应温度可避免交联而获得线型产物。

3. 嵌段聚醚聚氨酯的机械性能

从表 3 可见, 在其它条件相同时, 凡采用 A 法加料方式所得的微区结晶形态的产物均较相应的 B 法所得之无定形产物的抗张强度为高。在产物中软链段的比例缩小(如聚醚分子量从 1800 降到 1100), 或将硬链段比例增加(如: 聚醚分子量相同, 而将 P:M:E 由 1:2:1 增加到 1:3:2)均可导致抗张强度增加, 而对其断裂伸长率的影响则很不显著, 一般均大于 600%。

致谢: 红外光谱承本校王显仑、吕桂珍同志测定; 许炳智、田楠等同志协助测定机械性能, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Boretos, J. W., and Pierce, W. S., *Science*, **158**, 1481 (1967).
- [2] Fritzinger, B. K., Brauman, S. K. and Heller, J., Ann. Rep., November 1974, Contract NIH-Nol-HB-3-2959 PB 238362.
- [3] Szycher, M., Poirier, V. and Keiser, J., *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs.*, **23**, 116 (1977).
- [4] Bruck, S. D., *Chemtech.*, **4**, 239—246 (1977).
- [5] 张鸿志、冯新德等, 高分子通讯, **1978**(2), 119.
- [6] Lyman, D. J., *J. Polym. Sci.*, **45**, 49 (1960).
- [7] 田楠、张广利、李历生、冯新德, 功能高分子学术论文报告预印集, 4—10 (1981).

STUDIES ON CRYSTAL HARD DOMAIN OF SEGMENTED POLYETHER URETHANES

Yang Fuliang and Feng Xinde

(Department of Chemistry, Beijing University)

ABSTRACT

We have investigated the synthetic methods of segmented polyether polyurethane (PEU) through polytetramethylene glycol-4, 4'-diphenylmethane diisocyanate (PTMG-MDI) prepolymer with ethylene diamine (ED) as extender and observed that different methods of adding reagents in the two-steps solution polymerization will result in the formation of two-phase components block copolymers with different morphology and somewhat different physical properties. Method A, adding PTMG solution to MDI then adding extender to the resulted prepolymer solution will always show better phase separation and give crystal herd domain in the size of 50—80 Å, while method B usually give amorphous hard domain with much larger size of 1000—2000 Å.