

开发与应用

可降解功能化聚氨酯材料的研究进展

严加安^{1,2} 胡兆平^{1,2} 陈剑秋^{1,2*} 庞世花^{1,2}

(1.金正大生态工程集团股份有限公司,临沭 276700;

2.国家缓控释肥工程技术研究中心,临沭 276700)

摘要 综述了近年来国内外可降解聚氨酯材料研究进展,从聚氨酯分子结构出发详细介绍可降解聚氨酯的种类(天然高分子型可降解聚氨酯、植物油型可降解聚氨酯以及结构型生物可降解聚氨酯)、如何提高聚氨酯的降解性以及可降解聚氨酯的降解机理。重点叙述了可降解聚氨酯在医学、肥料等领域的应用前景,并对可生物降解聚氨酯的发展方向进行了展望。

关键词 聚氨酯,可降解,降解机理

Research advance on biodegradable functional polyurethane material

Yan Jia'an^{1,2} Hu Zhaoping^{1,2} Chen Jianqiu^{1,2} Pang Shihua^{1,2}

(1.Kingenta Ecological Engineering Group Co.,Ltd.,Linshu 276700;

2.National Engineering Technology Research Center for SCRF,Linshu 276700)

Abstract Recent research and development of biodegradable polyurethane were introduced. According to the structure of raw material, the type, the method to improve degradability as well as degradation mechanism of biodegradable polyurethane were expounded. Finally, the application field in medicine and fertilizer were illustrated in details, and the development of biodegradable polyurethane was expected.

Key words polyurethane, biodegradability, degradation mechanism

聚氨酯是一种性能优异通用的高分子材料,具有良好的可发泡性、耐磨性、弹性、耐溶剂性、粘接性、耐老化性以及耐低温性等特性,通常用作泡沫、粘合剂、橡胶、合成革、纤维、涂料和装饰材料等,广泛应用于建筑、机械、家具、交通运输、纺织、合成皮革、石油化工、食品加工、服装、医疗和印刷等领域^[1-3]。

聚氨酯是由异氰酸酯、聚酯或者聚醚多元醇通过热固化反应得到的交联体型结构聚合物材料,原材料完全依赖于石油基资源。随着社会的进步和发展,石油资源日渐枯竭,严重限制了聚氨酯工业的发展。同时聚氨酯材料废弃后不可回收利用,在自然环境下难以降解,造成“白色污染”。处理聚氨酯废弃物的方法以填埋和焚烧为主,“填埋处理”占用土地资源,造成土壤劣化,而“焚烧处理”产生大量有毒气体,造成严重空气污染^[4-6]。因此,开发环境友好

的可生物降解聚氨酯材料成为材料领域的焦点。

笔者介绍了可降解聚氨酯的种类,降解机理以及应用领域等。可降解聚氨酯不但可以提高可再生资源的利用率,而且可为聚氨酯工业提供廉价的原料来源,减少对石油产品的依赖性,降低成本,对发展聚氨酯工业、缓解当前人类所面临的能源和环境危机,具有十分重要的现实意义和战略意义^[7]。

1 降解型聚氨酯的种类

1.1 天然高分子型可降解聚氨酯

1.1.1 天然高分子直接填充可降解聚氨酯

天然高分子如淀粉、纤维素和壳聚糖等,是自然界中丰富的可再生有机资源,可完全被微生物降解。天然高分子通常分子侧链上含有大量的羟基基团,与高活性异氰酸酯反应,可直接填充到聚氨酯材料基体中。这种聚氨酯材料中的天然高分子链段在微

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2015QL009)

作者简介:严加安(1988-),男,硕士,主要从事新型肥料的研发。

联系人:陈剑秋(1979-),男,博士,主要从事新型肥料的研发。

生物作用下发生水解和氧化反应,致使材料断裂成低分子量的碎片,再经微生物代谢吸收这些低分子量的碎片,逐渐转化为二氧化碳、水和能量,实现材料的降解^[8-10]。Desai 等^[11]采用淀粉填充聚氨酯弹性体,改性的聚氨酯弹性体有更好的降解性能,90d 后弹性体的失重率达到 9% 左右。

1.1.2 改性天然高分子型可降解聚氨酯

未改性的天然高分子在聚氨酯基体中存在反应活性低、相容性差等。通常通过小分子接枝改性天然高分子,可提高体系的相容性,进而有效改善材料的降解性能和力学性能。Cunningham 等^[12]研究接枝改性的玉米淀粉、玉米淀粉填充的硬质聚氨酯泡沫,发现改性的玉米淀粉与聚氨酯基体分散性更好,不仅赋予泡沫更好的力学性能,而且降解性能大大提高。David 等^[13]分别以乙酰化淀粉、羟乙基纤维素和羧甲基纤维素钠等改性天然高分子原料替代部分聚醚多元醇,制备了绿色聚氨酯泡沫,研究发现添加羧甲基纤维素钠聚氨酯泡沫的降解性能最优越。

1.1.3 液化天然高分子型可降解聚氨酯

天然高分子通常以填料的形式加入聚氨酯基体中,仅表面的活性基团能够成为反应点,仅局部改善材料的降解性。通过小分子醇类液化处理的天然高分子可制得低分子量、高活性的多元醇,引进到聚氨酯的链段中,不但能提高材料的降解性,还能提高材料的稳定性。Wang 等^[14]通过高温快速液化处理秸秆,将秸秆中的纤维素、半纤维素以及木质素等断链成低分子量高羟值的多元醇制备了一系列硬泡聚氨酯泡沫。液化秸秆改性的聚氨酯泡沫 12 个月后,失重率为 17%,而传统聚醚得到的聚氨酯泡沫,质量基本没有损失。Zhang 等^[15]以聚乙二醇(PEG)与丙三醇为液化溶剂,经液化处理得到低分子量木粉多元醇,然后与异氰酸酯反应得到聚氨酯泡沫,12 个月后液化木粉改性的聚氨酯泡沫失重率达到 16%。液化木粉改性的聚氨酯泡沫的降解主要分为两个阶段,5 个月前降解非常缓慢,失重率仅 4% 左右,5 个月后降解明显加快。

天然高分子是一种可再生资源,来源广泛,价格低廉,绿色环保,可通过改性、液化或填充方式替代部分传统聚醚或聚酯多元醇,减少对石油产品的依赖性,有效缓解能源和环境危机。

1.2 植物油基型可降解聚氨酯

植物油如蓖麻油、大豆油、亚麻油、菜子油和棕榈油等,由不饱和脂肪酸甘油酯组成,分子中通常含有烯烃双键、酯基和羟基等活性基团,通过一系列化

学反应可开发出各种适用的生物基多元醇。美国、日本和欧盟等开发了数千种植物油衍生物,广泛应用于化工、医药和能源等领域。植物油来源广泛,价格便宜,降解性好,通过化学改性制备的生物基多元醇,可完全或部分替代石油基资源,有望制备可降解的聚氨酯材料。Yeganeh 等^[16]以蓖麻油为原料制备了聚氨酯材料,100d 后材料的失重率仅为 3% 左右,蓖麻油本身虽然具有降解性,但固化为聚氨酯材料后,其降解性能很差,可能是由于蓖麻油疏水性好,不易受到微生物的侵蚀。当添加一定量的 PEG 后,聚氨酯材料降解性大大提高,当 PEG 含量为 50% 时,100d 后失重率为 45%,因此 PEG 与蓖麻油配合使用,方能大幅度提高植物油基聚氨酯材料的降解性。

尽管植物基多元醇来自于植物油,具有绿色环保,但是通过固化反应得到的聚氨酯材料的降解性仍不佳,为了进一步提高材料的降解性,可通过接枝改性,赋予其植物油基聚氨酯材料新的特性,如降解性、生物活性等,提高材料使用价值。Lu 等^[17]研究了蓖麻油基聚氨酯互穿网络接枝改性葡甘聚糖生物材料膜的特性,葡甘聚糖含量为 20%~40% 时,材料的机械特性、结构形态、热稳定性、光的透过性和拉伸强度都和聚氨酯相似,但是改性的聚氨酯生物降解性明显提高。

1.3 结构型可降解聚氨酯

1.3.1 聚酯型可降解聚氨酯

脂肪族聚酯多元醇是人工合成生物降解聚氨酯中研究最多的一类材料,广泛应用于医疗领域,常用的聚酯多元醇包括聚己内酯(PCL)多元醇、聚乳酸(PLA)多元醇及其共混物,通常其分子量小于 5000。Tsou 等^[18]研究不同含量 PCL 对聚氨酯材料的结构与性能影响,随着组分中 PCL 含量的提高,其降解性能明显提高,12d 后,其失重率为 20%,平衡含水率为 17.2%。Singhal 等^[19]以 PCL 为多元醇,多元醇胺为交联剂,制备了可记忆聚氨酯泡沫,发现 PCL 的含量越高,材料的降解性越好。Baez 等^[20]以 PCL 作为软段、不同扩链剂以及六亚甲基二异氰酸酯作为硬段,制备了一系列可生物降解的聚氨酯材料,并用磷酸盐缓冲溶液测定材料的降解性,PCL 基聚氨酯材料可以降解,并且具有较长的降解时间,因此可用于制备需较长降解时间的生物医用材料。

PLA 是最有潜力的可生物降解聚合物之一,在自然条件下可生物降解产生二氧化碳和水,并且具

有较好的生物相容性,可用于制备可降解生物医用材料,通常 PLA 的降解性能要好于 PCL。Changshun 等^[21]以 PLA 二元醇、六亚甲基二异氰酸酯为原料制备了可降解记忆恢复聚氨酯材料。该聚氨酯具有很好的力学性能、记忆恢复性以及生物降解性,可作为生物材料有望应用于医学移植领域。Wang 等^[22]用 PLA 二元醇为软段、六亚甲基二异氰酸酯以及不同的扩链剂(哌嗪、1,4-丁二醇和 1,4-丁二胺)为硬段制备可降解的嵌段聚氨酯,探讨不同扩链剂对聚氨酯降解性能的影响。以哌嗪和 1,4-丁二胺作为扩链剂制备的聚氨酯具有较好的降解稳定性。因此,通过选择合适的扩链剂,可制备具有不同降解性能的聚氨酯,应用于不同的医疗领域。

1.3.2 聚醚型可降解聚氨酯

聚醚型可降解聚氨酯常被用于制造软组织、伤口敷料等医用材料。常用的聚醚主要有 PEG、聚环氧丙烷(PPO)和聚环氧乙烷(PEO)等。PEG 具有良好的亲水性,可提高材料的亲水性、吸水性和降解速率。Yeganeh 等^[23]制得基于 PEG 的聚氨酯材料,研究发现基于 PEG 的聚氨酯的接触角为 44° ,平衡吸水率为 190%左右;150d 左右,失重率为 40%左右,具有很好的生物降解性。

1.3.3 可控降解嵌段型聚氨酯

聚酯比聚醚更易发生降解,而聚醚又比聚酯有更好的力学性能,通过调节聚酯与聚醚的配合比,可制备不同性能的聚氨酯材料,而且具有可控性。通过聚酯和聚醚嵌段共聚制备可生物降解聚氨酯是一种常用的方法。Sheth 等^[24]以 PEG、PCL、异佛尔酮二异氰酸酯、1,4-丁二醇以及 L-赖氨酸为原料制备了 PEG-PCL 二嵌段水性聚氨酯材料,研究发现该聚氨酯材料具有很好的拉伸强度,可作为生物材料。通过水解和酶解降解发现,该水性聚氨酯材料发生的是酶解反应不是水解反应,并且该材料极易发生降解,扫描电子显微镜发现,6h 后材料开始降解。Barrioni 等^[25]以不同配合比的 PCL 三元醇、PEG 为交替软段,以甘油和六亚甲基二异氰酸酯为硬段,制备可降解聚氨酯材料,结果发现,PEG 为主的软段的聚氨酯材料水分吸收率随时间延长而增长很快,10h 后达到平衡,含水率为 100%左右。降解测试表明,90d 后失重率达到 13%左右。Wang 等^[26]以 PEG、PLA、己酸甲酯-2,6-二异氰酸酯、1,4-丁二醇以及 4-羟丁基磷酰胆碱为原料,制备了一种功能性 PLA-PEG-PLA 三嵌段可降解聚氨酯材料。研究发现该聚氨酯材料具有较好的生物降解性和生

物相容性,并且磷酰胆碱基团可结合药物,应用于药物的载体。

采用 PEG 与 PCL、PLA 制得的嵌段聚酯-聚醚型的聚氨酯,可赋予材料可控的降解性以及优异的力学性能,制备适宜降解周期的聚氨酯材料,广泛应用于医用吸收药物缓释微球、手术缝合线、药物载体、伤口敷料和组织工程材料等,在生物医药领域有很好的应用前景。

2 降解型聚氨酯的降解机理

在聚氨酯材料中填充或主链中引入天然高分子,是制备生物降解聚氨酯的主要途径之一^[27]。天然高分子化合物极易被微生物分解发生聚氨酯大分子断链,使材料发生崩裂形成低分子量的碎片,同时产生更容易被微生物侵蚀的弱键、链端和羧酸等,然后在微生物的进一步作用下将低分子量的碎片逐渐转化成容易被微生物吸收的能量并产生水、二氧化碳等,直至完全降解。

聚酯型聚氨酯分子结构中含有大量的极性基团,聚合物的疏水性降低,在湿热和阴暗自然环境下,主链中的酯基很容易受到微生物的侵蚀发生酶解和水解,发生主链断裂生成羧酸和醇,生成的羧酸具有催化剂又促进酯基的水解^[28-29]。在高湿环境下,在水和微生物的侵蚀作用下,将会加速材料分解,产生不可逆的化学分解作用。

大量的研究表明,聚醚聚氨酯在水解酶和细胞衍生酶等的作用下容易降解,且在生物体内也不稳定,容易在血液中巨噬细胞所产生的氧自由基作用下氧化降解,导致生理条件下的应力开裂^[30]。

可降解聚氨酯的降解性能主要取决于其分子结构,如共聚结构单元、交联程度。聚酯型聚氨酯对微生物的敏感性大,通过调节聚氨酯中聚酯与聚醚多元醇的配合比,可赋予材料不同的降解速率;提高体系中硬度的比例,提高体系的交联密度,能降低材料的降解性能。可降解聚氨酯的降解性还与外部环境因素有关,降解往往是多种环境因素的综合作用引起的,热、氧、声和光等都会促进降解。

3 降解型聚氨酯的应用

3.1 医药领域

在国外,生物降解型聚氨酯已生产并应用于医疗行业,如 Lende 有限公司生产的具有抗菌作用的聚氨酯泡沫伤口敷料,美国 Abiomed 公司经 FDA 批准后已经进入临床试验的人工心脏产品等。由于

聚氨酯具有生物相容性好、机械强度好和易于加工等优点,科研人员对生物降解聚氨酯在组织工程材料、人体修复材料和药物缓释材料等领域进行了积极研究,虽然与实际应用还有较大的差距,但是随着现代医学的发展和对医用可生物降解高分子材料研究的深入,可生物降解型聚氨酯材料在医用领域势必会有更为广阔的应用前景。

3.2 肥料领域

聚氨酯可以作为包衣材料,在肥料表面上进行原位反应形成一层疏水的膜,能够控制肥料养分的释放速度,有效提高肥料的利用率,可有效减少肥料的使用量,在农业领域具有很好的应用前景。加拿大 Agrium 公司以植物油为原料,采用无溶剂超薄原位反应成型技术得到聚氨酯包衣控释肥,远销国内外市场,其成本低于 100 美元。虽然聚氨酯膜材用于包衣控释肥的降解性仍不佳,但是通过改性有望实现其降解性,对土壤和环境无毒害、无污染,且天然环保。

4 结语与展望

聚氨酯是一种应用广泛的高分子材料,其废弃物对环境的污染已成为社会关注的焦点,采用可生物降解的聚氨酯材料是减少聚氨酯材料污染的有效途径。制备可降解聚氨酯的原料通过可再生资源改性得到,减少了对石油产品聚醚或聚酯多元醇的依赖性,降低成本,缓解当前人类所面临的能源和环境危机。因此,可生物降解聚氨酯材料具有很好的应用前景。

参考文献

- [1] 王向东,杨惠娣.国内外聚氨酯工业概况与进展[J].中国塑料,1999,13(8):21-27.
- [2] 朱长春,翁汉元,吕国会,等.国内外聚氨酯工业最新发展状况[J].化学推进剂与高分子材料,2012,10(5):1-20.
- [3] 任伟,徐海涛,杨勇,等.水性聚氨酯的制备和应用进展[J].聚氨酯工业,2005,20(3):28-31.
- [4] 葛志强,徐浩星,李忠友,等.聚氨酯废弃物的处理和回收利用[J].化学推进剂与高分子材料,2008,6(1):65-68.
- [5] 王静荣,陈大俊.聚氨酯废弃物回收利用的物理化学方法[J].弹性体,2003,13(6):61-65.
- [6] 曹民干,曹晓蓉.聚氨酯硬质泡沫塑料的处理和回收利用[J].塑料,2005,34(1):14-22.
- [7] 刘都宝,鲍俊杰,唐邓,等.功能聚氨酯材料研究进展及应用[J].中国胶粘剂,2007,16(5):51-54.
- [8] 李勇,陈大俊.生物可降解聚氨酯材料研究进展[J].上海化工,1999,24(13):28-30.
- [9] 侯红江,陈复生,郭东权,等.可生物降解材料的研究进展[J].食品与机械,2009,25(2):152-156.
- [10] 陈大俊,李瑶君.淀粉改性的生物可降解聚氨酯弹性体[J].合成橡胶工业,1997,20(4):244-246.
- [11] Desai S, Thakore I M, Sarawade B D, et al. Structure-property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker[J]. Polymer Engineering & Science, 2000, 40(5): 1200-1210.
- [12] Cunningham R L, Gordon S H, Felker F C, et al. Glycols in polyurethane foam formulations with a starch-oil composite [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(5): 957-964.
- [13] David J, Vojtová L, Bednářik K, et al. Development of novel environmental friendly polyurethane foams[J]. Environmental Chemistry Letters, 2010, 8(4): 381-385.
- [14] Wang H, Chen H Z. A novel method of utilizing the biomass resource: rapid liquefaction of wheat straw and preparation of biodegradable polyurethane foam[J]. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 2007, 38(2): 95-102.
- [15] Zhang H R, Pang H, Zhang L, et al. Biodegradability of polyurethane foam from liquefied wood based polyols[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2013, 21(2): 329-334.
- [16] Yeganeh H, Hojati-Talemi P. Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks based on castor oil and poly (ethylene glycol) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(3): 480-489.
- [17] Lu Y, Zhang L, Xiao P. Structure, properties and biodegradability of water resistant regenerated cellulose films coated with polyurethane/benzyl konjac glucomannan semi-IPN coating[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86(1): 51-57.
- [18] Tsou C H, Lee H T, Tsai H A, et al. Synthesis and properties of biodegradable polycaprolactone/polyurethanes by using 2,6-pyridinedimethanol as a chain extender[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(2): 643-650.
- [19] Singhal P, Small W, Cosgriff-Hernandez E, et al. Low density biodegradable shape memory polyurethane foams for embolic biomedical applications[J]. Acta Biomaterialia, 2014, 10(1): 67-76.
- [20] Baez J E, Ramirez D, Valentin J L, et al. Biodegradable poly (ester-urethane-amide)s based on poly (ϵ -caprolactone) and diamide-diol chain extenders with crystalline hard segments: synthesis and characterization[J]. Macromolecules, 2012, 45(17): 6966-6980.
- [21] Changshun R, Wang Y, Zhang M, et al. Design, synthesis and characterization of novel biodegradable shape memory polymers based on poly(D, L-lactic acid) diol, hexamethylene diisocyanate and piperazine[J]. Polymer International, 2012, 61(4): 524-530.
- [22] Wang Y, Ruan C, Sun J, et al. Degradation studies on segmented polyurethanes prepared with poly (D, L-lactic acid) diol, hexamethylene diisocyanate and different chain extenders[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(9): 1687-1694.
- [23] Yeganeh H, Lakouraj M M, Jamshidi S. Synthesis and properties of biodegradable elastomeric epoxy modified polyurethanes based on poly (ϵ -caprolactone) and poly (ethylene glycol) [J]. European Polymer Journal, 2005, 41(10): 2370-2379.