



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110591047 A

(43)申请公布日 2019.12.20

(21)申请号 201910852980.0

C08G 65/26(2006.01)

(22)申请日 2019.09.10

(71)申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72)发明人 赵俊鹏 陈焯 张广照

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 罗啸秋

(51) Int. Cl.

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

C08G 18/38(2006.01)

C08G 65/28(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

一种可降解聚醚型聚氨酯及其制备方法

(57)摘要

本发明属于聚氨酯材料领域,公开了一种可降解聚醚型聚氨酯及其制备方法。利用羧酸型催化/引发体系实施环氧单体的可控开环聚合,合成酯化聚醚多元醇,然后与异氰酸酯混合反应,制备可降解聚醚型聚氨酯;所得可降解聚醚型聚氨酯可在酸性、碱性及生物条件下进行速率可控的降解。本发明方法利用酯化聚醚多元醇制备可降解聚氨酯,相比于在异氰酸酯或小分子扩链剂中引入酯键或缩醛的方法,无需额外的小分子预合成步骤。

1. 一种可降解聚醚型聚氨酯的制备方法,其特征在于包括如下制备步骤:

(1) 惰性气氛下,将环氧单体加入到羧酸型催化/引发体系中反应,得到酯化聚醚多元醇;所述羧酸型催化/引发体系包括羧酸化合物、有机碱和烷基硼;所述羧酸化合物是指至少含有一个羧基的羟基羧酸或至少含有两个羧基的多元羧酸;

(2) 将步骤(1)所得酯化聚醚多元醇与异氰酸酯混合反应,得到可降解聚醚型聚氨酯。

2. 根据权利要求1所述的一种可降解聚醚型聚氨酯的制备方法,其特征在于:所述环氧单体是指环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、烷基碳原子数为3~20的烷基环氧乙烷、环氧氯丙烷、氧化苯乙烯、丁基缩水甘油醚、叔丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、炔丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油醚、环氧环己烷中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的一种可降解聚醚型聚氨酯的制备方法,其特征在于所述羧酸化合物选自如下化合物中的至少一种:(1) 乳酸或其同系物、(2) 1-羟基直链脂肪酸、(3) 水杨酸、(4) 苹果酸、(5) 2-羟基环己烷甲酸、(6) 3-羟基环己烷甲酸、(7) 4-羟基环己烷甲酸、(8) 柠檬酸、(9) 顺丁烯二酸、(10) 反丁烯二酸、(11) 草酸或其同系物、(12) 二甘醇酸或同系物、(13) 戊烯二酸或其同系物、(14) 双不饱和二羧酸、(15) 2-甲基直链脂肪二酸、(16) 3-甲基直链脂肪二酸、(17) 3,3-二甲基戊二酸、(18) 3-乙基-3-甲基戊二酸、(19) 2,2-二甲基琥珀酸、(20) 2,2-二甲基戊二酸、(21) 2-氧代戊二酸、(22) 2,4-二乙基戊二酸、(23) 1,1-环丁烷二甲酸、(24) 1,1-环戊烷二乙酸、(25) 环戊基丙二酸、(26) 1,1-环己烷二乙酸、(27) 1,2-环己烷二甲酸、(28) 1,3-环己烷二甲酸、(29) 1,4-环己烷二甲酸、(30) 双环[2.2.2]辛烷-1,4-二羧酸、(31) 降冰片烯二酸、(32) 十氢-1,4-萘二甲酸、(33) 邻苯二甲酸、(34) 间苯二甲酸、(35) 对苯二甲酸、(36) 丙三酸或其同系物、(37) 1,2,3-丙烷三甲酸或其同系物、(38) 1,2,4-苯三甲酸、(39) 1,3,5-苯三甲酸、(40) 丁烷四羧酸。

4. 根据权利要求1所述的一种可降解聚醚型聚氨酯的制备方法,其特征在于:所述有机碱选自三级胺、脒、胍、三氨基磷或磷腈碱;所述烷基硼选自B-异松蒎基-9-硼二环[3.3.1]壬烷、三仲丁基硼烷、三异丙基硼烷、三甲基硼烷或烷基碳原子数为2~8的三直链烷基硼烷。

5. 根据权利要求1所述的一种可降解聚醚型聚氨酯的制备方法,其特征在于:所述异氰酸酯选自间苯二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯环己烷、六氢甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1-甲氧基苯基-2,4-二异氰酸酯、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、4,4'-联苯撑基二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-联苯撑基二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、4,4',4''-三苯甲烷三异氰酸酯、2,4,6-三异氰酸酯甲苯、4,4'-二甲基二苯甲烷-2,2'-5,5'-四异氰酸酯、多甲基多苯撑多异氰酸酯中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的一种可降解聚醚型聚氨酯的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述混合反应过程中进一步加入小分子扩链剂和固化剂中的至少一种进行反应。

7. 根据权利要求6所述的一种可降解聚醚型聚氨酯的制备方法,其特征在于:所述扩链剂是指乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-四甲基乙二醇、1,4-二羟基-1,2,3,4-四氢化萘、氢醌二醚、甘油、三羟甲基丙烷、二甘醇、三甘

醇、新戊二醇、山梨醇、二乙氨基乙醇中的至少一种；所述固化剂是指3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷、乙二胺、N,N-二羟基(二异丙基)苯胺、二氨基苯、二氨基联苯、二甲基二氨基联苯、二甲氧基二氨基联苯、二氯二氨基联苯中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的一种可降解聚醚型聚氨酯的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述混合反应过程中进一步加入增强复合材料、促进剂、稀释剂、增塑剂、增韧剂、增稠剂、偶联剂、发泡剂、消泡剂、流平剂、紫外吸收剂、抗氧化剂、光亮剂、荧光试剂、颜料、填料中的至少一种。

9. 一种可降解聚醚型聚氨酯,其特征在于:通过权利要求1~8任一项所述的方法制备得到。

10. 根据权利要求9所述的一种可降解聚醚型聚氨酯,其特征在于:所述可降解聚醚型聚氨酯可在酸性条件、碱性条件或生物条件下降解;所述酸性条件是指高氯酸、氢碘酸、氢溴酸、盐酸、硫酸、亚硫酸、碘酸、硝酸、亚硝酸、醋酸、草酸、磷酸中的至少一种酸性条件;所述碱性条件是指氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化钡、氢氧化钙中的至少一种无机碱条件或磷腈碱、脘、胍中的至少一种有机碱条件;所述生物条件是指脂肪酶或微生物降解中的一种生物条件。

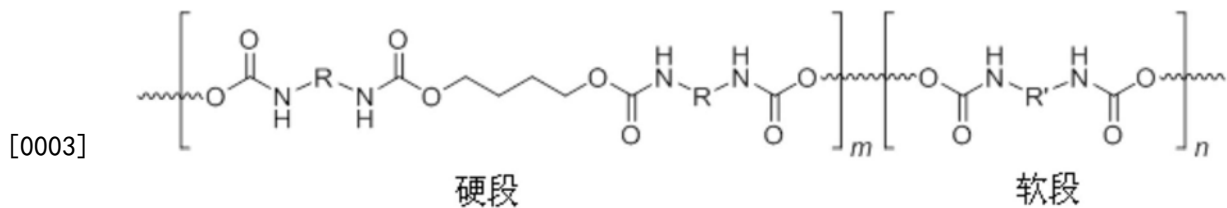
一种可降解聚醚型聚氨酯及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚氨酯材料领域,具体涉及一种可降解聚醚型聚氨酯及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚氨酯全称为聚氨基甲酸酯(Polyurethanes, PUs),是主链上含有重复氨基甲酸酯(-NHC(=O)-)基团的高分子化合物的统称。它是一种由有机二异氰酸酯或多异氰酸酯与二羟基或多羟基化合物经逐步聚合而成的多嵌段共聚物,具有分子结构易设计和性能可调控的特点。



聚氨酯分子结构式

[0004] 聚氨酯分子链一般可以分为软段和硬段,软段是指玻璃化温度低于室温的软链段组成,硬段是由玻璃化温度高于室温的刚性链段组成。软段一般为大分子的聚醚、聚酯和聚碳酸酯等。聚氨酯材料的高弹性、耐磨性和耐候性等性能是由软段分子链的柔顺性决定的。聚氨酯硬段是由异氰酸酯和小分子量的二元醇/二元胺组成的,通常具有强极性,分子链间能形成大量氢键,常以聚集态形式存在,控制着聚氨酯材料的硬度、强度和耐热性等。多样化的结构、优良的性能与易加工成型等特点使得聚氨酯在众多领域应用广泛,通常用作塑料、橡胶、纤维、粘合剂、合成皮革和防水材料等。聚氨酯的产量在全球高分子材料中位居第六,但是目前所使用的绝大多数聚氨酯在自然条件下都是不可降解的,回收利用困难,环境污染问题严重。世界上许多国家已经立法限制使用一次性非降解塑料,极大地促进了可降解聚氨酯的研究与发展。可降解聚氨酯的发展按时间顺序和技术发展程度,可分为与天然物质共混、改性后共混、与天然物质共聚、分子链设计等几个阶段。分子链设计是通过将聚氨酯分子链中的软段(聚醚(酯)多元醇)、硬段(异氰酸酯和扩链剂)分别进行可降解化设计,从而制备可降解聚氨酯的方法。众所周知的,在分子的主链中可控地引入酯键(特别是脂肪族酯键)能够赋予材料在特定(酸性、碱性或生物)条件下的可降解性能。然而对于聚醚型聚氨酯,受限于目前聚醚合成工艺中所使用的强碱性环境,在聚醚主链中引入酯键会诱发剧烈的酯交换反应,使得聚醚链增长缓慢,结构可控性下降。因此,聚醚型聚氨酯实现可降解主要依靠的是使用聚醚-聚酯(聚己内酯、聚戊内酯、聚丙交酯)的嵌段共聚物,或者带有酯键/缩醛基团的异氰酸酯、扩链剂。但是,聚醚-聚酯嵌段共聚物的合成需要通过常规聚醚二元醇引发内酯单体开环聚合,或者聚醚与聚酯的大分子偶联反应实现。受限于大分子引发剂/单体较低的端基反应活性,聚醚-聚酯嵌段共聚物的合成所需溶剂多,耗能大,产率低。更严重的是,在聚醚链末端引入聚酯嵌段会降低分子链柔顺性,从而对聚氨酯的高弹性等性能造成影响。另一方面,带有酯键/缩醛的特殊异氰酸酯、扩链剂需要经过多步小分

子反应才能获得,过程繁琐,价格昂贵,不适用于规模化生产。中国发明专利《一种以羧酸为引发剂可控制备聚醚的方法》(CN 201910004162.5),提出了利用羧酸型催化/引发体系实施环氧单体的可控开环聚合,制备酯化聚醚多元醇的方法。该羧酸型催化/引发体系以羧酸化合物为引发剂,有机碱与烷基硼构建的Lewis酸碱对为催化体系,能够有效地抑制酯交换反应,在聚醚链端/链中可控地引入脂肪族酯键。但并未将其用于进一步制备可降解聚醚型聚氨酯。

发明内容

[0005] 针对以上现有技术存在的缺点和不足之处,本发明的首要目的在于提供一种可降解聚醚型聚氨酯的制备方法。本发明方法利用羧酸类引发剂合成的酯化聚醚多元醇与异氰酸酯聚合,在高分子主链可控地引入酯键,从而赋予材料可降解性能。

[0006] 本发明的另一目的在于提供一种通过上述方法制备得到的可降解聚醚型聚氨酯。

[0007] 本发明目的通过以下技术方案实现:

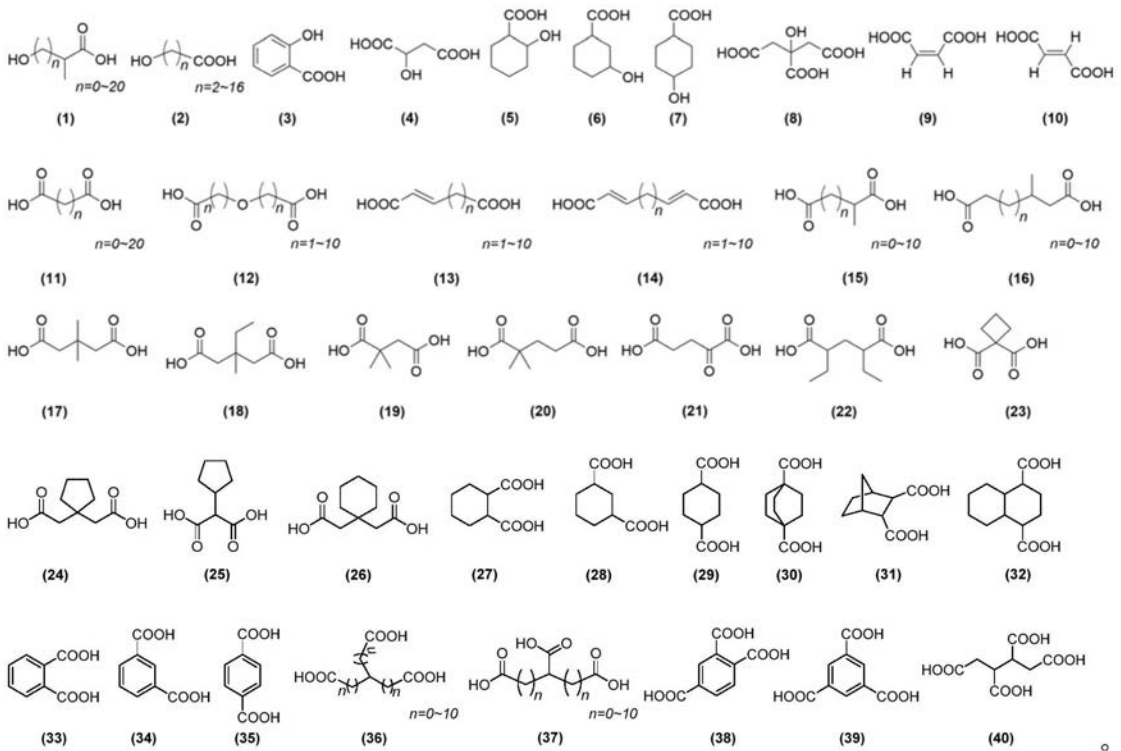
[0008] 一种可降解聚醚型聚氨酯的制备方法,包括如下制备步骤:

[0009] (1) 惰性气氛下,将环氧单体加入到羧酸型催化/引发体系中反应,得到酯化聚醚多元醇;所述羧酸型催化/引发体系包括羧酸化合物、有机碱和烷基硼;所述羧酸化合物是指至少含有一个羧基的羟基羧酸或至少含有两个羧基的多元羧酸;

[0010] (2) 将步骤(1)所得酯化聚醚多元醇与异氰酸酯混合反应,得到可降解聚醚型聚氨酯。

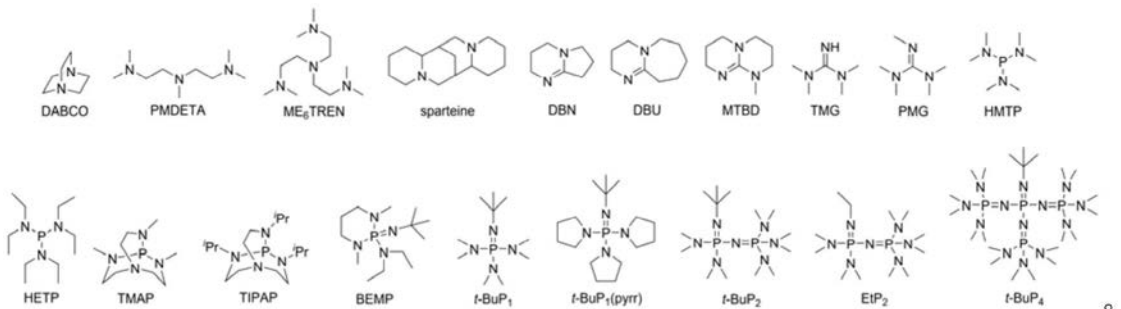
[0011] 进一步地,所述环氧单体包括但不限于环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、烷基碳原子数为3~20的烷基环氧乙烷、环氧氯丙烷、氧化苯乙烯、丁基缩水甘油醚、叔丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、炔丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油醚、环氧环己烷。

[0012] 进一步地,所述羧酸化合物选自如下化合物中的至少一种:(1) 乳酸或其同系物、(2) 1-羟基直链脂肪酸、(3) 水杨酸、(4) 苹果酸、(5) 2-羟基环己烷甲酸、(6) 3-羟基环己烷甲酸、(7) 4-羟基环己烷甲酸、(8) 柠檬酸、(9) 顺丁烯二酸、(10) 反丁烯二酸、(11) 草酸或其同系物、(12) 二甘醇酸或同系物、(13) 戊烯二酸或其同系物、(14) 双不饱和二羧酸、(15) 2-甲基直链脂肪二酸、(16) 3-甲基直链脂肪二酸、(17) 3,3-二甲基戊二酸、(18) 3-乙基-3-甲基戊二酸、(19) 2,2-二甲基琥珀酸、(20) 2,2-二甲基戊二酸、(21) 2-氧代戊二酸、(22) 2,4-二乙基戊二酸、(23) 1,1-环丁烷二甲酸、(24) 1,1-环戊烷二乙酸、(25) 环戊基丙二酸、(26) 1,1-环己烷二乙酸、(27) 1,2-环己烷二甲酸、(28) 1,3-环己烷二甲酸、(29) 1,4-环己烷二甲酸、(30) 双环[2.2.2]辛烷-1,4-二羧酸、(31) 降冰片烯二酸、(32) 十氢-1,4-萘二甲酸、(33) 邻苯二甲酸、(34) 间苯二甲酸、(35) 对苯二甲酸、(36) 丙三酸或其同系物、(37) 1,2,3-丙烷三甲酸或其同系物、(38) 1,2,4-苯三甲酸、(39) 1,3,5-苯三甲酸、(40) 丁烷四羧酸。具体代表结构式如下:



[0013]

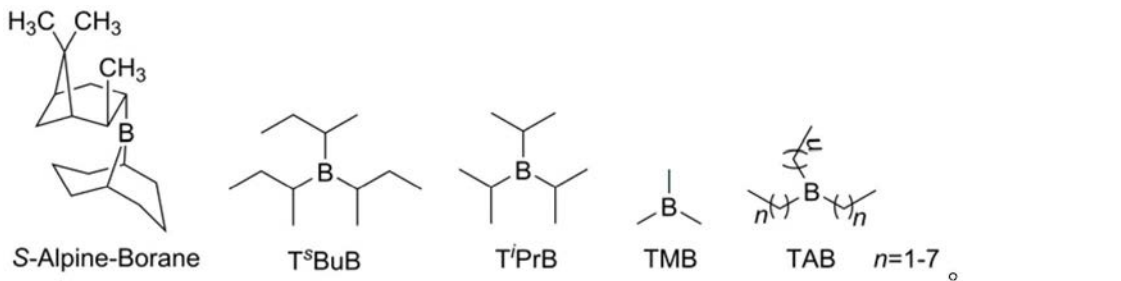
[0014] 进一步地,所述有机碱选自三级胺类(DABCO,PMDETA,ME₆TREN,sparteine)、脒类(DBN,DBU)、胍类(MTBD,TMG,PMG)、三氨基膦(HMTP,HETP,TMAP,TIPAP)或磷腈碱(BEMP,t-BuP₁,t-BuP₂,EtP₂,t-BuP₄)等。具体结构式如下:



[0015]

[0016] 进一步地,所述烷基硼选自B-异松蒎基-9-硼二环[3.3.1]壬烷(S-Alphine-Borane)、三仲丁基硼烷(T^sBuB)、三异丙基硼烷(TⁱPrB)、三甲基硼烷(TMB)或烷基碳原子数为2~8的三直链烷基硼烷(TAB)。具体结构式如下:

[0017]



[0018] 进一步地,所述异氰酸酯包括但不限于间苯二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯环己烷、六氢甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1-甲氧基苯基-2,4-二异氰酸酯、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯、2,

4'-二苯甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、4,4'-联苯撑基二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-联苯撑基二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、4,4',4''-三苯甲烷三异氰酸酯、2,4,6-三异氰酸酯甲苯、4,4'-二甲基二苯甲烷-2,2'-5,5'-四异氰酸酯、多甲基多苯撑多异氰酸酯。

[0019] 进一步地,步骤(2)中所述混合反应过程中进一步加入小分子扩链剂或固化剂进行反应。

[0020] 进一步地,所述扩链剂包括但不限于乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-四甲基乙二醇、1,4-二羟基-1,2,3,4-四氢化萘、氢醌二醚(HQEE)、甘油、三羟甲基丙烷、二甘醇、三甘醇、新戊二醇、山梨醇、二乙氨基乙醇等小分子醇类化合物;所述固化剂包括但不限于3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷(MOCA)、乙二胺(DA)、N,N-二羟基(二异丙基)苯胺(HPA)、二氨基苯、二氨基联苯、二甲基二氨基联苯、二甲氧基二氨基联苯、二氯二氨基联苯等小分子胺类化合物。

[0021] 进一步地,步骤(2)中所述混合反应过程中进一步加入增强复合材料、促进剂、稀释剂、增塑剂、增韧剂、增稠剂、偶联剂、发泡剂、消泡剂、流平剂、紫外吸收剂、抗氧化剂、光亮剂、荧光试剂、颜料、填料等辅助材料中的至少一种。

[0022] 一种可降解聚醚型聚氨酯,通过上述方法制备得到。

[0023] 进一步地,所述可降解聚醚型聚氨酯可在酸性条件、碱性条件或生物条件下降解;所述酸性条件是指高氯酸、氢碘酸、氢溴酸、盐酸、硫酸、亚硫酸、碘酸、硝酸、亚硝酸、醋酸、草酸、磷酸等无机酸中的至少一种;所述碱性条件是指氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钡(Ba(OH)₂)、氢氧化钙(Ca(OH)₂)等无机碱或磷腈碱、脒类(DBN、DBU)、胍类(MTBD、TMG、PMG)等有机碱中的至少一种;所述生物条件是指Lipase PS等脂肪酶或微生物降解。

[0024] 本发明的制备方法及所得到的产物具有如下优点及有益效果:

[0025] (1) 本发明方法利用羧酸类引发剂合成酯化聚醚多元醇,原料简单易得,价格低廉,在自然界中存量丰富,符合绿色化学及可持续发展理念。

[0026] (2) 本发明方法利用羧酸类引发剂合成酯化聚醚多元醇,反应高效可控,溶剂用量少,产物结构明确。

[0027] (3) 本发明方法利用羧酸类引发剂合成酯化聚醚多元醇,所用有机碱与烷基硼构建的Lewis酸碱对催化体系可高效催化聚醚二元醇与异氰酸酯的聚合反应,无需纯化去除,可选择性地加入或不加逐步聚合催化剂或小分子扩链剂、固化剂等。

[0028] (4) 本发明方法首次提出利用酯化聚醚多元醇与异氰酸酯和扩链剂等小分子进行聚合,在聚氨酯主链中引入酯键,从而赋予其可降解性能。

[0029] (5) 本发明方法利用酯化聚醚多元醇制备可降解聚氨酯,相比于聚醚-聚酯嵌段共聚物方法,可降解软段合成简便,可设计性强,分子链柔顺性高;在不影响聚氨酯性能的前提下,引入少量酯键即可赋予材料明显的可降解性。

[0030] (6) 本发明方法利用酯化聚醚多元醇制备可降解聚氨酯,相比于在异氰酸酯或小分子扩链剂中引入酯键或缩醛的方法,无需额外的小分子预合成步骤。

[0031] (7) 本发明方法利用共混多元羧酸引发剂合成的酯化聚醚多元醇制备可降解聚氨酯,可直接引入交联网络结构,提高材料力学性能;交联点降解后,交联结构消失,聚氨酯降解产物可回收重复利用。

[0032] (8) 本发明方法利用酯化聚醚多元醇与常规聚醚多元醇的混合物(共混聚醚方法或共混醇类与羧酸类引发剂方法)制备可降解聚氨酯,可以对高分子主链中酯键密度进行调节,进而实现可控的降解速率。

具体实施方式

[0033] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0034] 实施例1

[0035] 本实施例以羟基酸为引发剂实施环氧乙烷的开环聚合,合成高分子链中部带有单一酯键的聚环氧乙烷二醇(esterified PEG 1,酯键数为1,以下称ePEG 1)。

[0036] 具体操作如下:

[0037] 在惰性气氛中,将1份(摩尔份)乳酸加入到干燥的玻璃反应器中,加入干燥的四氢呋喃进行溶解。继续加入含有0.005份的磷腈碱t-BuP₁与0.025份的三乙基硼烷的四氢呋喃溶液,搅拌混合均匀。将玻璃反应器连接到真空线上,排除瓶内部分气体,并用冰水浴进行降温。在0~4℃下加入干燥的环氧乙烷45份,密封玻璃反应器并于室温(20~30℃)下反应4h。环氧乙烷反应结束后,可以看到玻璃反应器内析出固体产物。在惰性气氛下(手套箱中,或通入惰性气体过程中)打开反应器,取出少量反应产物,加入到氘代氯仿中用于核磁共振氢谱测试(¹H NMR),并进一步用四氢呋喃进行稀释用于体积排除色谱测试(SEC)。聚环氧乙烷的理论数均分子量 $M_{n,th}$ 为2.0kg/mol。SEC测得分子量为2.1kg/mol,分散度为1.10。

[0038] 实施例2

[0039] 本实施例以戊二酸为引发剂实施环氧乙烷的开环聚合,合成高分子链中部带有双酯键的聚环氧乙烷二醇(esterified PEG 2,酯键数为2,以下称ePEG 2)。本实施例将羧酸类引发剂更换为1份(摩尔份)戊二酸,其它与实施例1相同。密封反应器并于室温下反应4h,即得。聚环氧乙烷的理论数均分子量 $M_{n,th}$ 为2.0kg/mol。SEC测得分子量为2.1kg/mol,分散度为1.12。

[0040] 实施例3

[0041] 本实施例以羟基酸为引发剂实施环氧丙烷的开环聚合,合成高分子链中部带有单一酯键的聚环氧丙烷二醇(esterified PPG 1,酯键数为1,以下称ePPG 1)。

[0042] 具体操作如下:

[0043] 在惰性气氛中,将1份(摩尔份)乳酸加入到干燥的玻璃反应器中,加入干燥的四氢呋喃进行溶解。继续加入含有0.05份的磷腈碱t-BuP₂与0.15份的三乙基硼烷的四氢呋喃溶液,搅拌混合均匀。继续加入30份干燥的环氧丙烷,密封玻璃反应器并于室温下反应6h。在惰性气氛下(手套箱中,或通入惰性气体过程中)打开反应器,取出少量反应溶液,加入到氘代氯仿中用于核磁共振氢谱测试(¹H NMR),并进一步用四氢呋喃进行稀释用于体积排除色谱测试(SEC)。¹H NMR测得环氧丙烷单体转化率为100%,聚环氧丙烷的理论数均分子量 $M_{n,th}$ 为1.9kg/mol。SEC测得分子量为2.5kg/mol,分散度为1.07。

[0044] 实施例4

[0045] 本实施例以二元羧酸为引发剂实施环氧丙烷的开环聚合,合成高分子链中部带有双酯键的聚环氧丙烷二醇(esterified PPG 2,酯键数为2,以下称ePPG 2)。本实施例将羧酸引发剂更换为1份(摩尔份)己二酸,其它与实施例3相同。密封反应器并于室温下反应7h,

即得。¹H NMR测得环氧丙烷单体转化率为100%，聚环氧丙烷的理论数均分子量 $M_{n,th}$ 为1.9kg/mol。SEC测得分子量为2.6kg/mol，分散度为1.06。

[0046] 实施例5

[0047] 本实施例以三元羧酸为引发剂实施环氧丙烷的开环聚合，合成高分子链中部带有三酯键的支链型聚环氧丙烷三醇(esterified PPG 3,酯键数为3,以下称ePPG 3)。本实施例将羧酸引发剂更换为1份(摩尔份)丙三酸，环氧单体更换为50份干燥的环氧丙烷，其它与实施例3相同。密封玻璃反应器并于室温下反应8h,即得。¹H NMR测得环氧丙烷单体转化率为100%，聚环氧丙烷的理论数均分子量 $M_{n,th}$ 为3.0kg/mol。SEC测得分子量为3.5kg/mol，分散度为1.05。

[0048] 实施例6

[0049] 本实施例以羧酸混合物为引发剂实施环氧丙烷的开环聚合，合成酯化聚环氧丙烷多元醇。本实施例将己二酸和丙三酸按照一定摩尔比例混合(0.5/0.5)用作引发剂，将环氧单体更换为40份干燥的环氧丙烷，其它与实施例3相同。密封反应器并于室温下反应6h,即得。所得产物是酯化聚环氧丙烷二元醇(理论数均分子量 $M_{n,th}$ 为2.0kg/mol)和酯化聚环氧丙烷三元醇(理论数均分子量 $M_{n,th}$ 为3.0kg/mol)的混合物，其摩尔比为0.5/0.5(以下称ePPG 2+3)。

[0050] 实施例7

[0051] 本实施例以二元羧酸和小分子二元醇的混合物为引发剂实施环氧丙烷的开环聚合，合成部分酯化聚环氧丙烷多元醇。本实施例将己二酸和1,4-丁二醇按照一定摩尔比例混合(0.5/0.5)用作引发剂，其它与实施例3相同。密封反应器并于室温下反应5h,即得。所得产物是酯化聚环氧丙烷二元醇(理论数均分子量 $M_{n,th}$ 为2.0kg/mol)和常规聚环氧丙烷二元醇的混合物，其摩尔比为0.5/0.5(以下称ePPG m)。

[0052] 实施例8

[0053] 本实施例以戊烯二酸为引发剂实施环氧丁烷的开环聚合，合成高分子链中部带有双酯键的聚环氧丁烷二醇(esterified PBG 2,酯键数为2,以下称ePBG 2)。本实施例将羧酸引发剂更换为1份(摩尔份)戊烯二酸，环氧单体更换为25份干燥的环氧丁烷，其它与实施例3相同。密封玻璃反应器并于室温下反应12h,即得。¹H NMR测得环氧丁烷单体转化率为100%，聚环氧丁烷的理论数均分子量 $M_{n,th}$ 为2.0kg/mol。SEC测得分子量为2.3kg/mol，分散度为1.06。

[0054] 实施例9

[0055] 本实施例将单酯化聚环氧乙烷ePEG 1作为大分子二元醇，与等摩尔组分的异氰酸酯反应，制备可降解聚环氧乙烷型聚氨酯。具体操作如下：

[0056] 将ePEG 1粗产物、四氢呋喃溶剂、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)按质量比100/20/13混合，密封反应器并于室温下反应3h后，聚氨酯于四氢呋喃中沉淀析出。打开反应器，收集产物并真空干燥，即得。SEC测得聚氨酯分子量为53.2kg/mol，分散度为2.05。

[0057] 实施例10

[0058] 本实施例将双酯化聚环氧乙烷ePEG 2作为大分子二元醇，与等摩尔组分的异氰酸酯反应，制备可降解聚环氧乙烷型聚氨酯。将聚环氧乙烷更换为ePEG 2，其它与实施例9相同。密封反应器并于室温下反应3h,即得。SEC测得聚氨酯分子量为59.6kg/mol，分散度为

2.02。

[0059] 实施例11

[0060] 本实施例将单酯化聚环氧丙烷ePPG 1作为大分子二元醇,与等摩尔组分的异氰酸酯反应,制备可降解聚环氧丙烷型聚氨酯。将ePPG 1粗产物、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)按质量比100/9混合,密封反应器并于室温下反应1h,即得。SEC测得聚氨酯分子量为5.3kg/mol,分散度为2.05。

[0061] 实施例12

[0062] 本实施例将双酯化聚环氧丙烷ePPG 2作为大分子二元醇,与等摩尔组分的异氰酸酯反应,制备可降解聚环氧丙烷型聚氨酯。将ePPG 2粗产物、甲苯二异氰酸酯(TDI)按质量比100/9混合,密封反应器并于室温下反应0.5h,即得。SEC测得聚氨酯分子量为8.5kg/mol,分散度为1.93。

[0063] 实施例13

[0064] 本实施例将不同酯化程度的聚环氧丙烷二元醇与等摩尔组分的异氰酸酯反应,制备可降解聚环氧乙烷型聚氨酯。将ePPG 1粗产物、ePPG 2粗产物、甲苯二异氰酸酯(TDI)按质量比100/100/18混合,密封反应器并于室温下反应0.5h,即得。SEC测得聚氨酯分子量为7.4kg/mol,分散度为2.03。

[0065] 实施例14

[0066] 本实施例利用双酯化聚环氧丙烷ePPG 2与异氰酸酯反应作为软段,小分子二醇为扩链剂,制备可降解软质聚氨酯。将ePPG 2粗产物、MDI按质量比100/25混合,密封反应器并于室温下反应0.5h。继续加入5份(质量分数)1,4-丁二醇,密封反应器并于室温下反应0.5h,即得。

[0067] 实施例15

[0068] 本实施例利用双酯化聚环氧丙烷ePPG 2与异氰酸酯反应作为软段,小分子二胺为固化剂,制备可降解硬质聚氨酯。将ePPG 2粗产物、MDI按质量比100/25混合,密封反应器并于室温下反应0.5h。继续加入14份(质量分数)3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷(MOCA),然后真空下剧烈搅拌快速脱泡,混合物于室温下固化,即得。

[0069] 实施例16

[0070] 本实施例利用双酯化聚环氧丙烷ePPG 2与异氰酸酯反应作为软段,小分子三醇为扩链剂,小分子二胺为固化剂,制备交联型可降解聚氨酯。将ePPG 2粗产物、MDI按质量比100/25混合,密封反应器并于室温下反应0.5h。将丙三醇(甘油,VG)、MOCA按质量比2/5混合,加入到聚氨酯预聚体中,然后真空下剧烈搅拌快速脱泡,混合物于室温下交联固化,即得。

[0071] 实施例17

[0072] 本实施例利用双酯化聚环氧丙烷ePPG 2与异氰酸酯反应作为软段,小分子三醇为扩链剂,小分子二胺为固化剂,制备可降解聚氨酯软泡。将ePPG 2粗产物、甲苯二异氰酸酯(TDI)、VG、乙二胺(DA)按质量比100/18/2/1.2混合,加入总体积分数2%的发泡剂,在高速搅拌下混合,倾入模具中进行发泡,即得。

[0073] 实施例18

[0074] 本实施例利用双酯化聚环氧丙烷ePPG 2与异氰酸酯反应作为软段,小分子三醇为

扩链剂,小分子二胺为固化剂,制备可降解聚氨酯硬泡。将ePPG 2粗产物、MDI、VG、MOCA按质量比100/25/2/5混合,加入总体积分数2%的发泡剂,在高速搅拌下混合,倾入模具中进行发泡,即得。

[0075] 实施例19

[0076] 本实施例利用三酯化聚环氧丙烷ePPG 3作为大分子三元醇,与等摩尔组分的异氰酸酯反应,制备交联型可降解软质聚氨酯。将ePPG 3粗产物、HDI按质量比100/9混合,密封反应器并于室温下反应2h,即得。

[0077] 实施例20

[0078] 本实施例利用三酯化聚环氧丙烷ePPG 3与异氰酸酯反应作为软段,小分子二胺为固化剂,制备交联型可降解聚氨酯软泡。将ePPG 3粗产物、TDI、DA按质量比100/18/3混合,加入总体积分数2%的发泡剂,在高速搅拌下混合,倾入模具中进行发泡,即得。

[0079] 实施例21

[0080] 本实施例利用三酯化聚环氧丙烷ePPG 3与异氰酸酯反应作为软段,小分子三醇为扩链剂、小分子二胺为固化剂,制备交联型可降解聚氨酯硬泡。将ePPG3粗产物、MDI、VG、MOCA按质量比100/18/2/5混合,加入总体积分数2%的发泡剂,在高速搅拌下混合,倾入模具中进行发泡,即得。

[0081] 实施例22

[0082] 本实施例利用共混的不同酯化程度的聚环氧丙烷多元醇与等摩尔量异氰酸酯反应制备半交联型可降解聚氨酯。将ePPG 2粗产物、ePPG 3粗产物、MDI按质量比100/100/25混合,然后真空下剧烈搅拌快速脱泡,混合物于室温下交联,即得。

[0083] 实施例23

[0084] 本实施例利用共混的不同酯化程度的聚环氧丙烷多元醇与异氰酸酯、固化剂反应制备交联型可降解聚氨酯。将ePPG 2粗产物、ePPG 3粗产物、MDI、MACO按质量比100/100/35/10混合,然后真空下剧烈搅拌快速脱泡,混合物于室温下交联固化,即得。

[0085] 实施例24

[0086] 本实施例利用一步法制得的不同酯化程度的聚环氧丙烷多元醇混合物与等摩尔量异氰酸酯反应制备半交联型可降解聚氨酯。将实施例6中所得ePPG 2+3粗产物、MDI按质量比100/12.5混合,然后真空下剧烈搅拌快速脱泡,混合物于室温下交联固化,即得。

[0087] 实施例25

[0088] 本实施例利用共混的酯化聚环氧丙烷二元醇与常规聚环氧丙烷与异氰酸酯、固化剂反应制备可降解聚氨酯。将实施例4中所得ePPG 2粗产物、常规PPG2000、MDI和MACO按质量比100/100/35/10混合,然后真空下剧烈搅拌快速脱泡,混合物于室温下交联固化,即得。本实施例说明可降解聚氨酯的酯键密度可以通过酯化聚醚与常规聚醚的共混比例进行调节,从而实现可控的降解速率。

[0089] 实施例26

[0090] 本实施例利用一步法制得的酯化聚环氧丙烷二元醇和常规聚环氧丙烷混合物与异氰酸酯、固化剂反应制得可降解聚氨酯。将实施例7中所得ePPG m粗产物、MDI和MACO按质量比100/25/14混合,然后真空下剧烈搅拌快速脱泡,混合物于室温下交联固化,即得。本实施例说明可降解聚氨酯的酯键密度可以通过用于实施环氧单体开环聚合的酸/醇的共混比

例进行调节,从而实现可控的降解速率。

[0091] 实施例27

[0092] 本实施例利用双酯化聚环氧丁烷ePBG 2与异氰酸酯反应作为软段,小分子二醇为扩链剂,制备可降解软质聚氨酯。将ePBG 2粗产物、MDI按质量比100/25混合,密封反应器并于室温下反应0.5h。继续加入5份(质量分数)1,4-丁二醇,密封反应器并于室温下反应0.5h,即得。

[0093] 实施例28

[0094] 本实施例为可降解聚氨酯在碱性条件下的降解。具体操作如下:将95克的四氢呋喃、5克氢氧化钠加入到250mL的烧瓶中,开始搅拌,再将实施例15中所得聚氨酯1克(厚度2mm,宽度2-3mm)投入到溶液中,油浴加热升温,控制内温60~80℃,开始计时,直至降解完全(固体完全溶解在溶液中,得浅黄色溶液),记录时间1小时。

[0095] 实施例29

[0096] 本实施例为交联型可降解聚氨酯在酸性条件下的降解。具体操作如下:将95克的四氢呋喃溶液、5克的浓盐酸加入到250mL的烧瓶中,开始搅拌,再将实施例21中所得聚氨酯硬泡0.3克(厚度2mm,宽度2-3mm)投入到溶液中,油浴加热升温,控制温度在45~80℃,开始计时,直至降解完全(固体完全溶解在溶液中,得无色溶液),记录时间3小时。继续加热8小时,聚醚链端在酸性条件下完全降解为小分子。

[0097] 实施例30

[0098] 本实施例为可降解聚氨酯在生物酶催化下的降解。具体操作如下:将Lipase PS脂肪酶溶解在PBS缓冲液中(0.14M, pH=7.4),配置成浓度为1g/L的溶液。将实施例26中所得聚氨酯1克(厚度2mm,宽度2-3mm)投入到溶液中,并于室温下搅拌,开始计时,直至降解完全(固体完全溶解在溶液中,得无色溶液),记录时间15分钟。

[0099] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其它的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。