

# 聚(氯乙烯-醋酸乙烯酯)与热塑性聚氨酯的相容性及其共混膜的氧化稳定性

刘 操, 胡春圃

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

**摘要:** 采用溶液法制备了聚(氯乙烯-醋酸乙烯酯)(PVCAc)与热塑性聚醚型聚氨酯(TPU)的共混膜(PUV)。通过 FT-IR 和 DSC 对膜的形态和相容性进行了研究。与聚氯乙烯(PVC)相比, PVCAc 与 TPU 的相容性明显增强。将 PUV 膜浸没于  $H_2O_2$ - $CoCl_2$  溶液中 25 d 进行加速氧化实验, 结果表明: PUV 膜的氧化稳定性优于 TPU 和 TPU/PVC 的共混膜(PUC)。此外, PUV 膜的力学性能明显高于 PUC 膜。

**关键词:** 热塑性聚氨酯; 氧化稳定性; 氢键; 相容性

中图分类号: TQ031 文献标志码: A 文章编号: 1008-9357(2009)02-0130-07

## Miscibility and Oxidative Stability of Polyether Based Thermoplastic Polyurethane and Poly(Vinyl Chloride-*co*-Vinyl Acetate) Blend Films

LIU Cao, HU Chun-pu

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology,  
Shanghai 20037, China)

**Abstract:** Poly(vinyl chloride-*co*-vinyl acetate) (PVCAc) / thermoplastic polyether polyurethane (TPU) blend films (PUV) were prepared *via* solution casting. The morphology and miscibility of PUV films were studied by FT-IR and DSC. Results show that PVCAc is more miscible with TPU than poly(vinyl chloride). Accelerated oxidation test was carried out by immersing the blend films in  $H_2O_2$ - $CoCl_2$  solution for 25 d. The oxidative stability of PUV films is significantly enhanced in comparison to that of TPU and TPU/PVC blend films (PUC). Furthermore, the mechanical properties of PUV films are higher than those of PUC films.

**Key words:** thermoplastic polyurethane; oxidative stability; hydrogen bond; miscibility

聚氨酯(PU)弹性体具有较好的生物相容性和力学性能, 是综合性能较好的一类生物医学材料<sup>[1]</sup>, 但在人体环境中长期应用时容易发生降解。聚醚型 PU 的降解主要是由材料表面黏附巨噬细胞释放的自由基引发的氧化反应所造成的<sup>[2]</sup>。采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)取代部分聚醚软段是提高聚醚型 PU 氧化稳定性的主要方法<sup>[3]</sup>, 然而, 由于 PDMS 与聚醚软段以及氨酯硬段的相容性较差, 常导致材料力学性能下降<sup>[4]</sup>。添加抗氧化剂也可提高聚醚型 PU 的氧化稳定性<sup>[5]</sup>, 但小分子抗氧化剂存在迁移的问题, 其降解产物可能进入人体并造成潜在的毒害。采用聚合物共混的方法可以避免迁移现象的发生; 同时, 对 PU 进行共混改性也有助于降低氧化性自由基在材料中的扩散速率。

聚氯乙烯(PVC)具有良好的化学稳定性和阻隔性<sup>[6]</sup>, 被广泛用于医疗器材的制造, 但与 PU 的相容性较差<sup>[7]</sup>。一些聚氯乙烯共聚物与 PU 的相容性较好, Jaisankar 等<sup>[8]</sup>研究了聚(氯乙烯-醋酸乙烯酯)(PVCAc)

收稿日期: 2008-12-24

作者简介: 刘 操(1976-), 男, 湖南湘潭人, 博士生, 研究方向为改性聚氨酯弹性体。E-mail: liucao2005@163.com

通讯联系人: 胡春圃, E-mail: cphu@guomai.sh.cn

与聚酯型 PU 的共混物,结果表明两者具有部分相容性。然而迄今为止,有关 PVCAc/聚醚型 PU 共混物用于生物医用材料,尤其在提高 PU 氧化稳定性方面的研究工作,尚鲜见文献报道。

本文制备了 PVCAc 与热塑性聚四氢呋喃醚(PTMG)型 PU(TPU)的共混膜(PUV),研究了其形态结构与性能的关系。结果表明:PVCAc 与 TPU 相容性较好,有助于增强共混膜的氧化稳定性和力学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

TPU:牌号为 Pellethane 80 A,DOW 公司,其软段为 PTMG( $M_n=1\times 10^3$ ),硬段由 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 1,4-丁二醇组成;PVCAc:醋酸乙烯酯质量分数为 0.05, $M_n=3.9\times 10^4$ ,DOW 公司;PVC: $M_n=4.5\times 10^4$ ,Wacker 公司;其他试剂均从上海医药集团化学试剂公司购买,直接使用。

### 1.2 共混膜 PUV 的制备

按照表 1 中的配方,将 TPU 与 PVCAc(或 PVC)一起溶于体积比为 4/1 的二甲基甲酰胺-四氢呋喃的混合溶剂中,在室温下搅拌 2 h,得到  $w=0.1$  的共混物溶液。将该溶液浇铸于离型纸上,用涂布棒刮布平整,然后在 80 ℃烘箱中干燥 48 h,得到厚度为 20  $\mu\text{m}$  的膜,用于透水率测试。将该溶液浇铸于玻璃模具中,然后在 80 ℃烘箱中干燥 48 h,得到厚度约 200  $\mu\text{m}$  的膜,用于氧化稳定性、溶胀率和力学性能测试。

为简便起见,TPU-PVCAc 共混膜简称为 PUV $x$ ,对比试样 TPU-PVC 共混膜简称为 PUC $x$ ,其中  $x$  代表 PVCAc 或 PVC 的质量分数。

图 1 共混膜的组成

Table 1 Recipe of blend films

Sample	$w(\text{TPU})$	$w(\text{PVCAc})$	$w(\text{PVC})$	$w(\text{VAc})$	$w(\text{HS})^{1)}$
TPU	1.00				0.48
PUV05	0.95	0.05		0.25	0.46
PUV10	0.90	0.10		0.50	0.43
PUV20	0.80	0.20		1.00	0.38
PUV30	0.70	0.30		1.50	0.34
PUC10	0.90		0.10		0.43
PUC20	0.80		0.20		0.38
PUC30	0.70		0.30		0.34

1) HS means hard segment

### 1.3 测试

红外光谱(FT-IR):美国热电公司 Nicolet 5700 型红外光谱仪,样品在 KBr 盐片上以涂膜方式制备;全反射红外光谱(ATR-FTIR):美国热电公司 Nicolet 5700 型红外光谱仪测定样品成膜时的空气接触面,反射晶体为 ZnSe;扫描电子显微镜(SEM):日本 JEOL 公司 JSM-6360 型扫描电子显微镜,样品表面预先进行喷金处理;差示扫描量热分析(DSC):美国 TA 公司 TA 2910 型热分析仪,氮气保护,升温速率 10 ℃/min;力学性能:美国 Instron 公司 4465 型材料试验机,按 GB1040-79 制备测试样品,每个试样测试 3 次取平均值,得到应力应变数据。

将试样浸没在  $\text{CoCl}_2-\text{H}_2\text{O}_2$ ( $c(\text{CoCl}_2)=0.1 \text{ mol/L}$ ,  $w(\text{H}_2\text{O}_2)=0.2$ )的氧化溶液中<sup>[9]</sup>,覆盖玻璃棉以防止试样浮起。37 ℃恒温测试 25 d,每 3 d 更换 1 次溶液,以测定共混膜的氧化稳定性。

将试样分别浸没于 37 ℃的去离子水和  $w=0.2$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液中,覆盖玻璃棉以防止试样浮起,按下式计算溶胀率( $S_r$ ):

$$S_r = (m_s - m_d)/m_d \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_d$  和  $m_s$  分别是溶胀前、后试样的质量。

将试样固定在透湿杯上,然后放在恒温恒湿箱中(23 ℃,相对湿度 50 %),按照 ASTM E96-BW 进行测试,按下式计算透水率( $W$ ):

$$W = m/tA \quad (2)$$

式中: $m$  代表试样的质量变化,g; $t$  是质量变化所经历的时间,h; $A$  表示试样膜的有效面积, $\text{mm}^2$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共混膜的微观结构与形态

图 1 列出了 TPU 和共混试样的 FT-IR 图谱。N—H 吸收峰均出现在  $3326 \text{ cm}^{-1}$  处, 说明共混组分没有对 TPU 中氨基的氢键行为产生明显影响, 而羰基吸收区域存在较大区别, 采用最小二乘法和高斯-洛伦兹分峰技术对羰基吸收区域( $1690\sim1745 \text{ cm}^{-1}$ )进行分峰拟合处理<sup>[10]</sup>, 结果列于表 2。 $1704$ 、 $1711\sim1724 \text{ cm}^{-1}$  和  $1730 \text{ cm}^{-1}$  这 3 个谱带分别归属于有序氢键化氨酯羰基、无序氢键化氨酯羰基和游离氨酯羰基<sup>[11]</sup>。表 2 中氨酯羰基的氢键化程度( $X_b$ )和有序氢键化程度( $X_o$ )按下式计算:

$$X_b = \frac{\sum \text{Area(Bonded)}}{\sum \text{Area(Free)} + \sum \text{Area(Bonded)}} \quad (3)$$

$$X_o = \frac{\sum \text{Area(Ordered)}}{\sum \text{Area(Free)} + \sum \text{Area(Bonded)}} \quad (4)$$

图 1 表明,PVCAC 中醋酸乙烯酯链节的酯羰基吸收峰出现在  $1736 \text{ cm}^{-1}$  处, 刚好在氨酯羰基的吸收区域内, 将影响 PUV 试样的分峰结果, 使测定的氢键化程度下降, 因此必须对分峰结果进行校正。本文定义校正因子( $\delta$ )为氨酯羰基占总羰基的摩尔分数, 因此校正后的氨酯羰基有序氢键化程度为  $X'_o = X_o/\delta^{[12]}$ , 也列于表 2。由表 2 可见, 与 TPU 相比, TPU/PVC 共混物 PUC 中氨酯羰基氢键化程度有较大幅度的下降, 这是因为 TPU 与 PVC 的相容性较差, 影响了氨酯硬段间氢键的形成。PUV 的  $X'_o$  和  $X_b$  均高于 PUC 的, 说明 PVCAC 与 TPU 的相容性较好, 对体系的氢键化程度影响不大。

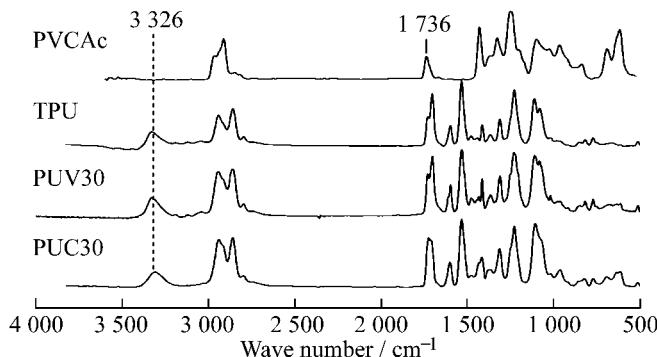


图 1 PVCAC、TPU、PUV30 和 PUC30 的 FT-IR 图谱

Fig. 1 FT-IR spectra of PVCAC, TPU, PUV30 and PUC30

表 2 共混膜羰基吸收区域的分峰结果

Table 2 Curve fitting results in carbonyl absorption region of blend films

Sample	Peak area/(\%)			$\delta$	$X_b$	$X_o$	$X'_o$
	$1704 \text{ cm}^{-1}$	$1711\sim1724 \text{ cm}^{-1}$	$1730 \text{ cm}^{-1}$				
TPU	70.9		29.1		70.9	70.9	70.9
PUV30	58.7	5.9	35.4	0.95	64.6	58.7	61.7
PUC30	55.1	2.4	42.5		57.5	55.1	

试样的 DSC 扫描结果(表 3)表明:PVCAC 的玻璃化转变温度( $T_g$ )低于 PVC 的, 这是由于 PVCAC 中共聚醋酸乙烯酯链节的内增塑作用引起的。TPU 出现 1 个  $T_g$ , 应归属于 PTMG 的二级转变; 对比试样 PUC 出现 2 个  $T_g$ , 与纯 TPU 和 PVC 的  $T_g$  相比, 这 2 个  $T_g$  分别向高温和低温方向位移, 但随共混物中 PVC 含

量的增加,更接近于纯TPU和PVC的 $T_g$ 。这一现象表明,PVC与TPU中的软段具有部分相容性,形成部分宏观相分离的形态。PUV5仅出现一个 $T_g$ ,略高于TPU的,说明共混物体系中的PVCAc含量较低时,对TPU中软段的 $T_g$ 影响不大;随着体系中PVCAc含量提高,PUV10与PUV20出现2个 $T_g$ ,与纯TPU与PVCAc相比,它们有较大程度的位移,同样显示出部分宏观分相的形态,但其分相的程度低于相应的PUC体系;随着共混体系中PVCAc含量的进一步提高,PUV30仅出现一个 $T_g$ ,更接近纯PVCAc的 $T_g$ ,显示出更好的相容性,这与体系中醋酸乙烯酯链节的含量增加有关。TPU在145.8℃和170.2℃处分别出现2个吸热峰,前者对应于游离氨酯硬段之间氢键的解离吸热,后者为氨酯硬段的结晶熔融峰<sup>[13]</sup>。与TPU相比,PUC或PUV共混膜中结晶硬段的熔点( $T_m$ )虽然没有发生明显变化,但硬段熔融焓( $\Delta H_m^1$ )有所降低,且PUC降低的幅度较大,说明PUC中宏观相分离程度较大,导致硬段有序排列或结晶性有较大幅度下降,与表2中试样的氢键化程度一致。

表3 试样的DSC扫描结果  
Table 3 DSC scan results of specimens

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m^1/(J \cdot g^{-1})$
PVCAc	61.8		
PVC	85.7		
TPU	-53.3	145.8,170.2	15.63
PUV5	-48.6	145.2,168.3	14.87
PUV10	-36.3,11.3	168.2	11.32
PUV20	-26.1,14.4	170.6	10.65
PUV30	18.7	165.7	10.34
PUC10	-38.3,52.3	168.7	8.08
PUC20	-36.7,62.4	169.9	7.34
PUC30	-35.5,65.1	169.6	7.65

1)  $\Delta H_m^1$  was normalized to the mass fraction of TPU

## 2.2 氧化稳定性

图2列出了TPU、PUV20和PUC20在加速氧化实验前后的SEM照片。所有试样表面在加速氧化实验前都没有缺陷,但经过25 d加速氧化实验后,TPU膜表面出现了网状开裂,PUC20表面密布鳞片状的裂纹,而PUV20表面的裂纹较少。

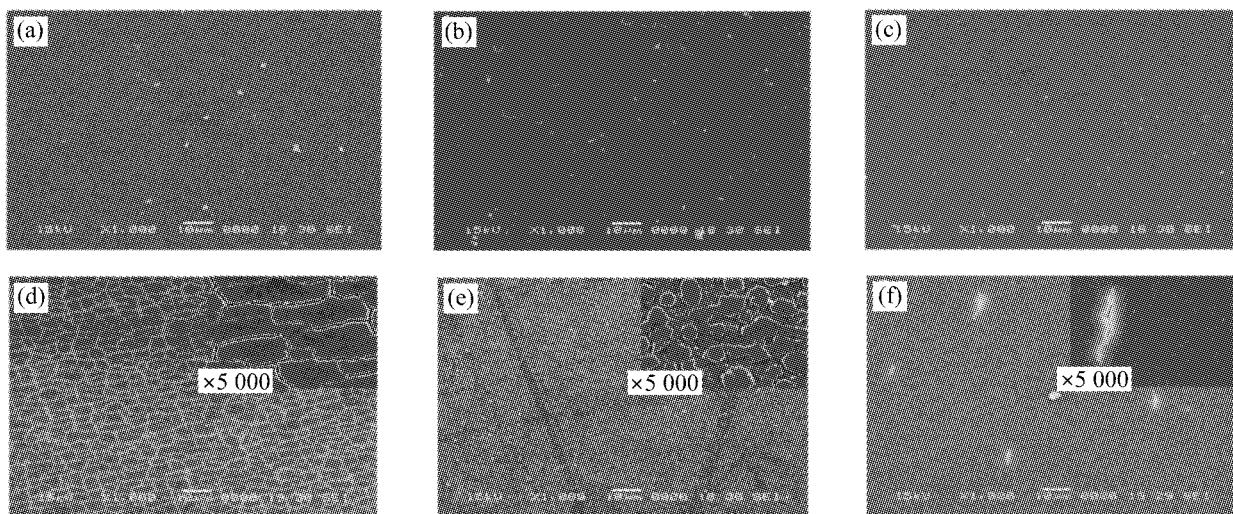


图2 试样氧化处理前(a,b,c)、后(d,e,f)的SEM照片

Fig. 2 SEM photographs of specimens before (a,b,c) and after (d,e,f) oxidative treatment

a,d—TPU; b,e—PUC20; c,f—PUV20

由于 TPU 中 PTMG 软段容易因氧化而发生降解<sup>[14]</sup>,为了考察加速氧化处理对材料的破坏情况,测定了膜在氧化处理前、后的 ATR-FTIR 图谱(图 3、图 4)。图 4 显示出经过氧化处理后试样表面结构的变化:1 170 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是由于醚氧键中的  $\alpha$  亚甲基的断裂和枝化所引起的<sup>[15]</sup>;与此同时,1 100 cm<sup>-1</sup>处醚氧键吸收峰强度和 1 367 cm<sup>-1</sup>处的亚甲基吸收峰强度均有所降低,也说明 PTMG 软段在氧化过程中受到破坏。TPU、PUV5 和 PUC20 在 1 650 cm<sup>-1</sup>处出现新的吸收峰,是由芳香胺所引起的<sup>[16]</sup>,说明这些试样中的氨酯硬段在加速氧化过程中发生了水解反应。然而,随着 PUV 体系中 PVCAc 含量的提高,PUV20 和 PUV30 没有出现明显的因氧化反应引起的特征吸收峰,同时在 1 650 cm<sup>-1</sup>处也没有出现氨基吸收峰,显示出较好的氧化稳定性和水解稳定性。由此可见,由于 PUV 中 PVCAc 与 PU 中的软段有较好的相容性,对 PTMG 软段的氧化降解反应起到了较好的保护作用。

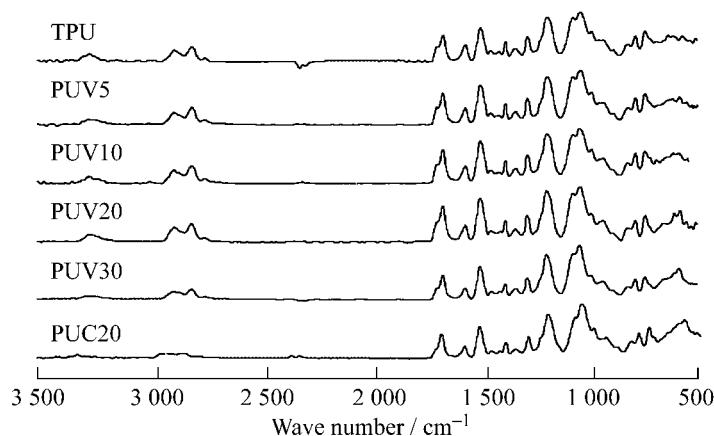


图 3 共混膜经过氧化处理前的 ATR-FTIR 图谱

Fig. 3 ATR-FTIR spectra of blend films before oxidative treatment

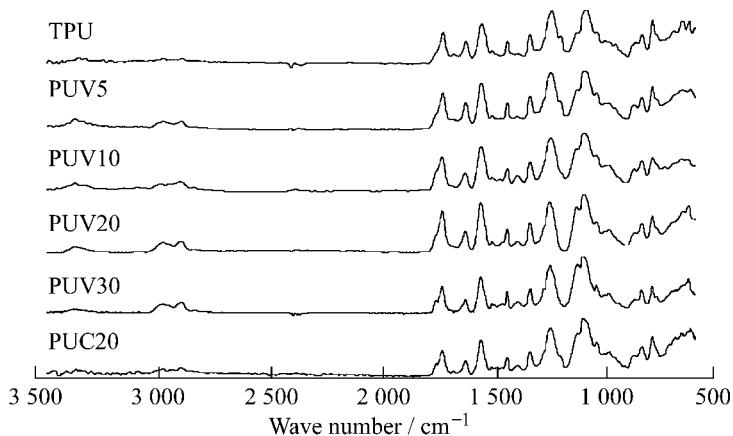


图 4 共混膜经过氧化处理后的 ATR-FTIR 图谱

Fig. 4 ATR-FTIR spectra of blend films after oxidative treatment

据文献[17]报道,氧化性自由基在材料中的扩散速率对降解速率有较大影响,而材料中吸收的 H<sub>2</sub>O 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 促进了氧化性自由基的扩散,为此测定了 TPU 和共混膜的溶胀率和透水率(表 4)。与 TPU 相比,PUV 共混膜的溶胀率降低,其降低程度与 PVCAc 的含量直接相关。此外,PUV20 的溶胀率也低于对比试样 PUC20 的。PUV 膜的透水率亦低于 TPU 以及相应的 PUC 膜的,因此显示出较好的氧化稳定性。与 TPU 相比,PUC 中憎水的 PVC 虽然在一定程度上降低了溶胀率和透水率,但由于其与 TPU 软段的相容性较差,因此不能有效地对 PTMG 软段起到保护作用。

### 2.3 力学性能

共混膜的力学性能(表 5)显示出,PUC 共混膜的拉伸强度和断裂伸长率随着 PVC 含量的增加而显著下降;而不同 PUV 共混膜均显示出较高的拉伸强度和断裂伸长率。随着 PVCAc 含量的提高,虽然 PUV 共混

表4 共混膜的溶胀率和透水率  
Table 4 Swelling ratio and water transmission rate of blend films

Sample	$S_r/(\%)$		$W/(10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$
	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2(w=0.2)$	
TPU	1.70	4.90	35.5
PUV5	1.50	3.60	32.7
PUV10	1.30	3.20	28.4
PUV20	1.20	2.50	19.3
PUV30	1.20	1.20	10.2
PUC20	1.40	2.80	23.7

膜的断裂伸长率有所降低,但并不明显。前已述及,PVCAC与PTMG软段的相容性较好,并且对氨酯硬段间的氢键作用以及有序化程度的影响较小,因此PUV共混膜显示出较高的拉伸强度。表5还表明,PUC膜的硬度随着刚性的PVC含量的增加明显提高,而PUV膜的硬度在PVCAC含量较低时,变化不大,仍可满足医用弹性体低硬度和高强度的要求<sup>[1]</sup>。

表5 共混膜的力学性能  
Table 5 Mechanical properties of blend films

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/(\%)	Hardness/(Shore A)
TPU	40.3	1148	82
PUV5	36.6	1121	80
PUV10	35.2	815	80
PUV20	38.4	890	85
PUV30	36.6	558	92
PUC10	28.4	697	86
PUC20	17.3	402	91
PUC30	14.7	318	95

### 3 结 论

采用溶液法制备了PVCAC和医用级PTMG型TPU的共混膜。PVCAC与TPU中PTMG软段的相容性较好,对硬段有序结构的影响较小;同时,PUV膜的氧化稳定性优于TPU和PUC,溶胀率和透水率较TPU和PUC膜低,拉伸强度和断裂伸长率较PUC膜明显提高,且PVCAC含量对拉伸强度的影响不大,但断裂伸长率有所下降。

#### 参考文献:

- [1] Lelah M D, Cooper S L. Polyurethanes in Medicine[M]. Florida: CRC Press, 1986:56-59.
- [2] Zhao Qinghong, Fitzpatrick M, Anderson J, et al. Cellular interactions with biomaterials: *in vivo* cracking of pre-stressed Pellethane 2363-80A[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1990, 24(5):621-637.
- [3] Mathur A, Collier T O, Wiggins M, et al. *in vivo* biocompatibility and biostability of modified polyurethanes[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1997, 36(2): 246-257.
- [4] Sheth J P, Yilgor E, Wilkes G L, et al. Structure-property behavior of poly(dimethylsiloxane) based segmented polyurea copolymers modified with poly(propylene oxide)[J]. Polymer, 2005, 46(19):8185-8193.
- [5] Wu Yongkang, Zhao Qinghong, Anderson J M, et al. Effect of some additives on the biostability of a poly(ether-urethane) elastomer.[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1991, 25(6):325-392.
- [6] Lakshmi S, Jayakrishnan A. Migration resistant, blood compatible plasticized poly(vinyl chloride) for medical and related

- applications [J]. Artificial Organs, 1998, 22(3):222-229.
- [7] 刘瑾, 罗俊烈. 多嵌段聚氨酯与 PVC 及 CPVC 共混体系相容性的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(6):52-56.
- [8] Jaisankar S N, Lakshminarayana S, Radhakrishnan G. Compatibility of poly(vinyl chloride-*co*-vinyl acetate)/polyester-based polyurethane blends [J]. Polymer Internatioal, 1997, 43(4): 368-372.
- [9] Zhao Qinghong, Casas Bejar J, Stokes K. Glass wool-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CoCl<sub>2</sub> test system for *in vitro* evaluation of biodegradative stress cracking in polyurethane elastomers [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1995, 29(4):467-475.
- [10] Luo Ning, Wang Dening, Ying Shengkang. Crystallinity and hydrogen bonding of hard segments in segmented poly(urethane urea) copolymer [J]. Polymer, 1996, 37(16):3577-3583.
- [11] Miller J A, Cooper S L. Properties of polyether-polyurethane block copolymers: Effects of hard segment length distribution [J]. Macromolecules, 1985, 18(1):32-44.
- [12] Zhang Jie, Hu Chunpu. Synthesis, characterization and mechanical properties of polyester-based aliphatic polyurethane elastomers containing hyperbranched polyester segments [J]. European Polymer Journal, 2008, 44(11):3708-3714.
- [13] Robert W S, Cooper S L. Thermal analysis of polyurethane block polymers [J]. Macromolecules, 1973, 6(1):48-52.
- [14] Zhao Qinghong, Topham N, Hiltner A, *et al.* Foreign-body giant cells and polyurethane biostability: *in vivo* correlation of cell adhesion and surface cracking [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1991, 25(2):177-183.
- [15] Wiggins M J, Anderson J M, Hiltner A. The effect of soft segment chemistry on polyurethane biostability during *in vitro* fatigue [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2004, 68(4):668-683.
- [16] Christenson E, Anderson J, Hiltner A. Oxidative mechanisms of poly(carbonate urethane) and poly(ether urethane): *in vivo* and *in vitro* correlations [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2004, 70(2):245-255.
- [17] Schubert M, Wiggins M, Hiltner A, *et al.* Role of oxygen in biodegradation of poly(ether urethane urea) elastomers [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1997, 34(4):519-530.