

http://pmse.scu.edu.cn

高强抗蠕变水性抗菌聚氨酯及其生物降解性能

王兆飞¹, 樊康鑫¹, 姚皖生¹, 周意杨¹, 董晓宇¹, 牛宇洁¹,
董勇¹, 张佰尧¹, 张国兵², 丁运生^{1,2}

(1. 合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009; 2. 先进功能材料与器件安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230009)

摘要:以聚乳酸多元醇、聚四氢呋喃二醇、异佛尔酮二异氰酸酯、二甲氨基丙胺二异丙醇等原料合成了水性聚氨酯预聚体(PLA-WPU-C-pre);再通入二氧化碳(CO₂)与PLA-WPU-C-pre在水中反应,经搅拌乳化后得到聚乳酸基水性聚氨酯乳液(PLA-WPU);在乳液成膜过程中,以1,6-二碘己烷为交联剂实现了PLA-WPU的固化交联,得到高强抗蠕变水性抗菌聚氨酯(PLA-WPU-C)。研究探讨了聚乳酸多元醇用量、交联和退火时间对PLA-WPU-C力学性能、抗菌性能和生物降解性能的影响。结果表明,PLA-WPU-C具有较好的生物降解与抗菌性能,当聚四氢呋喃二醇与聚乳酸多元醇的摩尔比为3:1、退火时间为1 h时,交联PLA-WPU力学性能较好(27.8 MPa和384%)。

关键词:聚乳酸多元醇;水性聚氨酯;高强度;生物降解;抗菌;抗蠕变

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2023)01-000

聚氨酯(PU)分子可设计性强,结构丰富,性能优良,在涂料、医疗和食品包装等领域应用广泛^[1,2]。基于环境和公共卫生安全的需求,水性聚氨酯(WPU)和无溶剂聚氨酯是极具潜力的发展方向之一。近年来,为了保证食品在流通贮运中包装材料的卫生标准,提升了对食品包装材料抗菌性能的要求;阳离子水性聚氨酯能在生理pH环境中破坏细菌体的细菌膜,因此被广泛用作抗菌材料^[3,4]。而WPU的力学与抗蠕变性能无法满足其作为抗菌包装与医用等材料的使用要求,但可通过交联来改善WPU的力学强度,提高其抗蠕变性能^[5]。

聚乳酸(PLA)是可生物降解的聚合物,可以被微生物分解成水和二氧化碳。相较于其他生物基原料,聚乳酸来源广,可以从小麦、秸秆、玉米和高粱等可再生资源中获得^[3,6]。近年来,科研工作者们对使用聚乳酸衍生物设计合成生物基WPU抗菌材料进行了研究。Wu等利用聚乳酸二元醇、异佛尔酮二异氰酸酯和N-甲基二乙醇胺设计合成了水性可降解阳离子聚氨酯(WCPU),在酸性条件下,通过机

械搅拌获得WCPU纳米颗粒(NPs)的水溶液分散体,其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出良好的抗菌活性^[7];Lin等开发了一种生物环境友好的新型Janus聚乳酸(PLA)/低熔点聚乳酸(LMPLA)非织造医疗覆盖物,它具有不对称润湿性和出色的耐磨性,同时保持优异的抗菌性能^[8]。

本文以聚乳酸多元醇为主要原料合成了聚乳酸基水性聚氨酯乳液,并通过原位交联的方式,制备出高强抗蠕变水性抗菌聚氨酯(PLA-WPU-C)。通过调控聚乳酸多元醇的比例,引入季铵化交联结构,研究了它们对PLA-WPU-C的力学、抗蠕变、抗菌和生物降解性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料及其处理

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, 赢创德固赛)、二甲氨基丙胺二异丙醇(DPA, 分析纯, 麦卡希化工有限公司)和1,4-丁二醇(BDO, 分析纯, 麦卡希化工有限公司):直接使用;聚四氢呋喃二元醇(PTMG, M_n =

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0278

收稿日期: 2022-04-26

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1909900); 国家自然科学基金联合基金资助项目(U200120059); 安徽省科技重大专项揭榜挂帅类项目(2021e03020008); 校地合作产业创新引导资金(JZ2020YDZJ0333)

通讯联系人: 丁运生, 主要从事高分子材料的结构控制与高性能化、功能与精细高分子的合成与应用研究, E-mail: dingys@hfut.edu.cn

1000, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)和聚乳酸多元醇(PLA-OH, $M_n=2000$, 丰原集团有限公司):在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 1 h ; 二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、1,6-二碘己烷:分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水甲醇和丙酮(分析纯, 国药集团):在 0.4 nm 级分子筛上进行干燥; 二氧化碳(99.5%):购自合肥中一化工有限公司; 去离子水:实验室自制。

1.2 样品制备

按照 Fig.1 所示的合成路线制备 PLA-WPU-C-pre 和 PLA-WPU 乳液。首先, 在配备机械搅拌装置和冷凝器的 250 mL 三口圆底烧瓶中加入计量的 IPDI, PLA-OH, PTMG 和 0.5% 的 DBTDL, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h ; 然后加入一定量的功能性扩链剂 DPA, 继续反应 3 h ; 随后加入 BDO 进行扩链反应 1 h ; 最后, 将反应体系冷却到 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 加入甲醇封端, 直到体系中的 -NCO 完全反应完毕, 得到聚氨酯预聚体 PLA-WPU-C-pre, 其中, IPDI 中 -NCO 基团, DPA, BDO, PTMG 和 PLA-OH 的 -OH 基团的摩尔比为 $2.2:1.0:0.2:0.6:0.2$ 。在反应过程中, 加入丙酮(约占反应物的质量分数 40%)以降低反应体系的黏度, 整个反应在 N_2 气

氛下进行。其它反应物的投料量不变, 通过改变 PLA-OH 与 PTMG 的投料比, 合成了一系列 PLA-WPU-C-pre, 样品编号中的 C 是 PLA-OH 摩尔比, 详细的配方见 Tab. 1。

Tab. 1 PLA-OH content in PLA-WPU-C-pre

Samples	PLA-OH/g	PTMG/g	R
PLA-WPU-0-pre	0	10	1.1
PLA-WPU-0.25-pre	5	7.5	1.1
PLA-WPU-0.5-pre	10	5	1.1
PLA-WPU-0.75-pre	15	2.5	1.1
PLA-WPU-1-pre	20	0	1.1

向装有 PLA-WPU-C-pre 的烧瓶中加入一定量的去离子水, 在高速搅拌下(1800 r/min)通入 CO_2 气体, 30 min 后得到淡黄色的乳液, 真空脱除丙酮 1 h 后得到水性聚氨酯乳液(固体含量为 20.4%)。

取一定量水性聚氨酯乳液, 加入 6% 的 1,6-二碘己烷, 高速搅拌得到一系列混合均匀的混合液。将这些混合液倒入 $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ 的聚四氟乙烯模具中, 在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的鼓风烘箱中放置 5 d 进行季铵化反

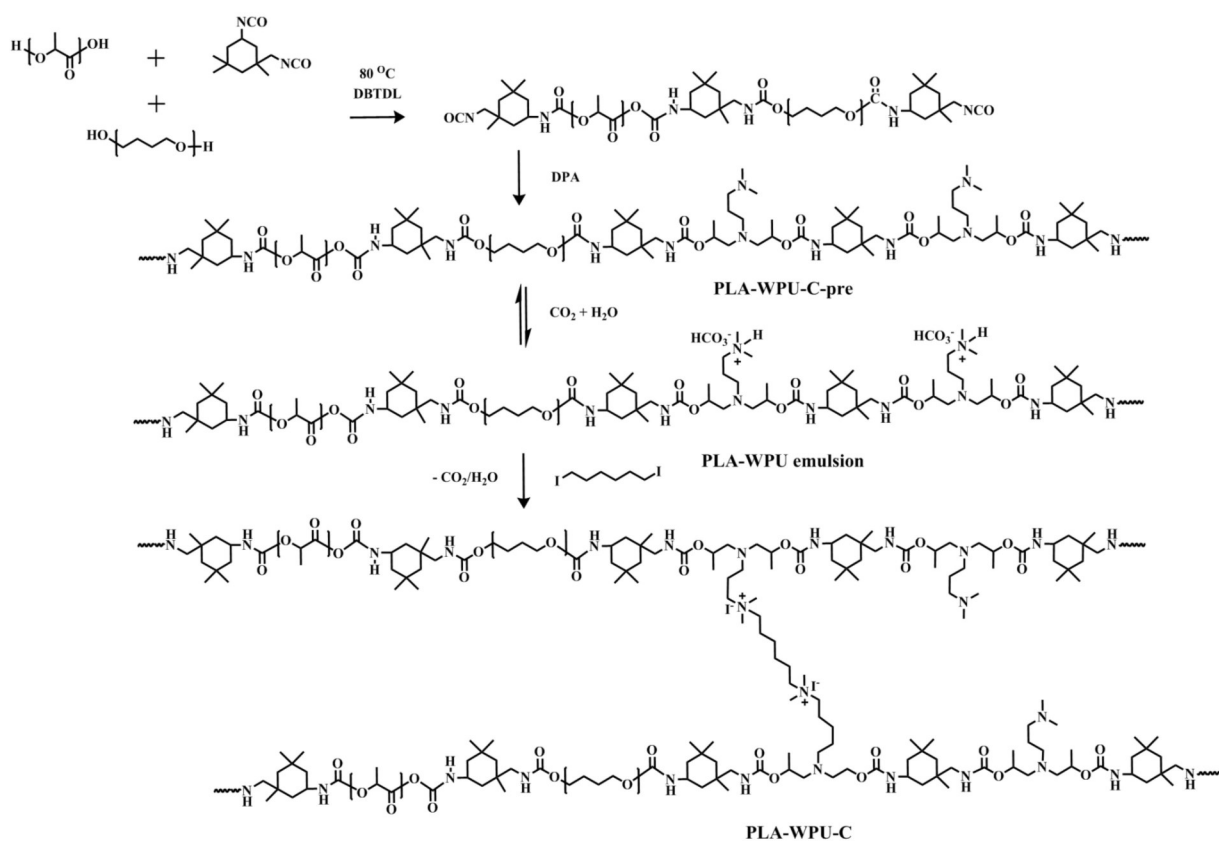


Fig.1 Synthesis of PLA-WPU-C

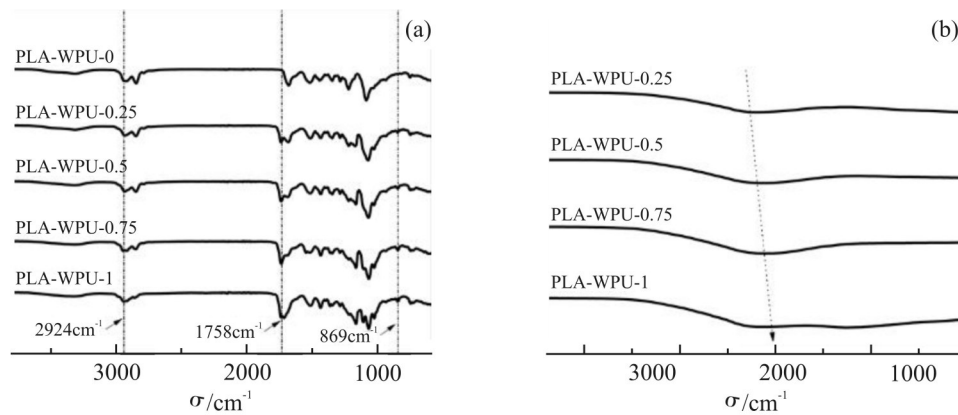


Fig.2 (a) Infrared spectra and of PLA-WPU-C; (b) infrared spectra (partial)

应,随后加热到 80 °C 恒温 1 d 以促进季铵化反应。最后,得到厚度约 0.5 mm 的 PLA-WPU-C 薄膜用于后续测试与表征。

1.3 测试与表征

1.3.1 衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FT-IR):使用 Nicolet Nexus 67 傅里叶变换红外光谱(美国 Thermo Scientific)在 400~4000 cm^{-1} 范围内对 PLA-WPU-C 薄膜的化学结构进行表征。

1.3.2 力学性能测试:使用 CMT4202 型拉力试验机(美国美特斯工业有限公司)对样品的力学性能进行表征。样条在 25 °C 恒温下保温 24 h 以消除内应力。按照国标 GB/T528—2009 中的 3 型裁刀制得哑铃型样条进行力学性能测试,每组样条重复 3 次,拉伸速度为 50 mm/min。

1.3.3 退火实验:在 120 °C 的烘箱中,将 PLA-WPU-0.25 样品在气氛中进行不同时间(30 min, 60 min 和 120 min)的退火处理,待样品完全冷却后再进行力学性能测试。

1.3.4 蠕变实验:蠕变试验在平行板流变仪 DHR-1(美国 TA 公司)上以剪切模式进行,应力水平为 1500 Pa,所有样品都处于线性黏弹性区域,蠕变的测量时间为 5 min。

1.3.5 吸水率测试:将固体膜(直径 4 mm 的圆形薄膜)浸入 25 °C 的去离子水中。一段时间后,将膜取出并擦拭,用滤纸称量。用式(1)计算膜的吸水量(WU)

$$WU = (m - m_0) / m_0 \quad (1)$$

式中: m_0 和 m ——分别代表吸水前后的薄膜质量。

1.3.6 抗菌性测试:将细菌悬液滴到 PLA-WPU-C 膜上(1.5 cm×1.5 cm),在 37 °C 孵育 4 h;然后将 10 μL

细菌悬液滴到 LB 琼脂平板上并均匀覆盖,在 37 °C 继续培养 24 h 后统计存活的细菌菌落数,每个膜上进行 3 次平行的菌落试验。根据式(2)计算材料的抗菌活性(AR)

$$AR = (X - Y) / X \quad (2)$$

式中: X 和 Y ——分别为对照组和实验组中细菌菌落数量。

1.3.7 降解性能测试:将膜厚约 0.5 mm 的样品(2 cm × 1 cm, 约 0.04 g)埋入装有营养土的容器中,深度 5 cm、间距 3 cm,埋好后将容器放入恒温箱中,设定温度为 50 °C,调节土壤相对湿度为 60%进行降解。间隔一定时间取样,真空干燥后称量,计算失重率(WL)

$$WL = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (3)$$

式中: m_2 和 m_1 ——分别代表降解前后的薄膜质量。

1.3.8 粒径测试:将待测系列聚氨酯乳液稀释到 2% 的固含量,使用 Zeta sizer Nano ZS90 型动态光散射仪测试乳液的粒径分布,每组样品平行记录 3 次,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PLA-WPU-C 膜的结构分析

采用傅里叶变换红外光谱对 PLA-WPU-C 的结构进行表征。如图 2(a)所示,PLA-WPU-C 红外光谱图中位于 1100 cm^{-1} 处的峰为 PTMG 中 C—O—C 伸缩振动峰,3332 cm^{-1} , 1529 cm^{-1} 和 1701 cm^{-1} 处分别为—NH 伸缩振动峰、—NH 弯曲振动峰和羰基的伸缩振动峰,均为 PLA-WPU-C 的特征吸收峰。此外,所有曲线在 2924 cm^{-1} 处均出现明显的季铵盐甲基和亚甲基的拉伸振动峰^[9],表明季铵化反应成功。

1758 cm^{-1} 和 869 cm^{-1} 分别对应于 PLA-OH 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰及 PLA-OH 的非结晶性特征吸收峰, 相较于 PLA-WPU-0, 加入了 PLA-OH 制备的聚氨酯在这 2 处均出现了明显的特征吸收峰^[10], 并且随着 PLA-OH 含量的增加, 1758 cm^{-1} 和 869 cm^{-1} 处的峰强也呈现出增大的趋势。同时, 如 Fig.2(b) 所示, 随着 PLA-OH 含量增加, 聚氨酯中形成的氢键也随之增加, 因此 $\text{C}=\text{O}$ 键伸缩振动峰的频率降低。

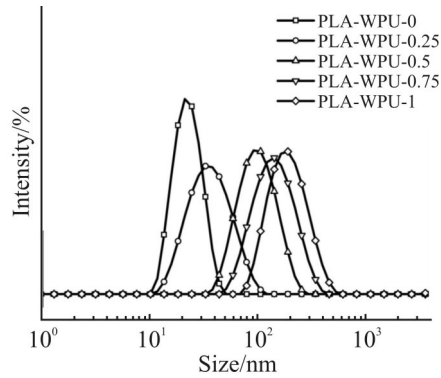


Fig.3 Particle size and its distribution of PLA-WPU emulsions

2.2 乳液粒径和稳定性

从 Fig.3 和 Tab.2 可知, PLA-WPU 乳液的平均粒径分别为 22.4 nm, 58.8 nm, 91.2 nm, 127.6 nm 和 184.9 nm。这归因于刚性的 PLA-OH 含量的增加, 使得 PLA-WPU 分子链间更容易发生相互缠绕, 同时, 亲水性较强的 PTMG 降低也降低了聚氨酯的水化作用, 这些均不利于聚氨酯相的分散, 使得粒径相应增大。PLA-WPU 乳液粒径变化导致乳液外观有差异, 但乳液储存稳定性基本一致, 通过在离心机中以 3000 r/min 转速下离心沉降 15 min 后均无沉淀产生, 可以认为乳液的储存稳定期超过 180 d。

Tab. 2 Appearance and stability of PLA-WPU emulsions

Samples	Z-average size /nm	Appearance	Stability
PLA-WPU-0	22.4	transparent	>180 d
PLA-WPU-0.25	58.8	transparent	>180 d
PLA-WPU-0.5	91.2	translucent	>180 d
PLA-WPU-0.75	127.6	translucent	>180 d
PLA-WPU-1	184.9	translucent	>180 d

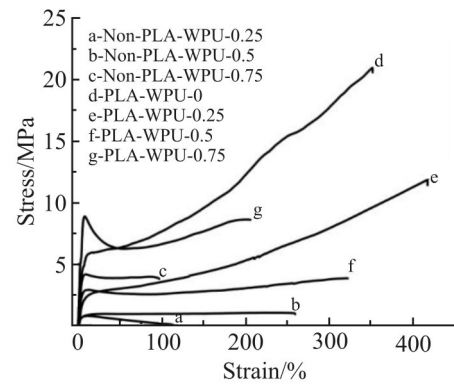


Fig.4 Stress-strain curves of PLA-WPU-C before and after quaternary crosslinking

2.3 力学性能分析

Fig.4 与 Tab.3 所示为季铵化交联前后 PLA-WPU-C 的各力学性能参数, 其中, 未交联的样品 Non-PLA-WPU-1 和交联的 PLA-WPU-1 由于力学性能较差无法得到测试数据。分析数据可知, 未经季铵化交联的 PLA-WPU-0 拉伸强度低于 0.5 MPa, 断裂伸长率低于 20%, 力学性能较差; 而经季铵化交联后, PLA-WPU-0 的拉伸强度高达 20.9 MPa, 断裂伸长率高达 350.5%, 力学性能较未交联前得到显著

Tab. 3 Mechanical parameters of PLA-WPU-C before and after quaternary crosslinking

Sample	Modulus/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
Non-PLA-WPU-0	1.6±0.5	0.3±0.1	18±1.1
Non-PLA-WPU-0.25	5.2±0.8	0.8±0.1	112.5±5.9
Non-PLA-WPU-0.5	20.0±1.1	1.1±0.3	258.4±13.5
Non-PLA-WPU-0.75	45.3±1.9	4.1±1.0	96.5±4.7
PLA-WPU-0	51.2±2.3	20.9±1.8	350.5±18.5
PLA-WPU-0.25	22.8±1.2	11.9±1.1	416.1±21.8
PLA-WPU-0.5	25.3±1.5	3.8±0.7	321.1±16.4
PLA-WPU-0.75	104.1±5.6	8.6±1.3	205.1±11.8

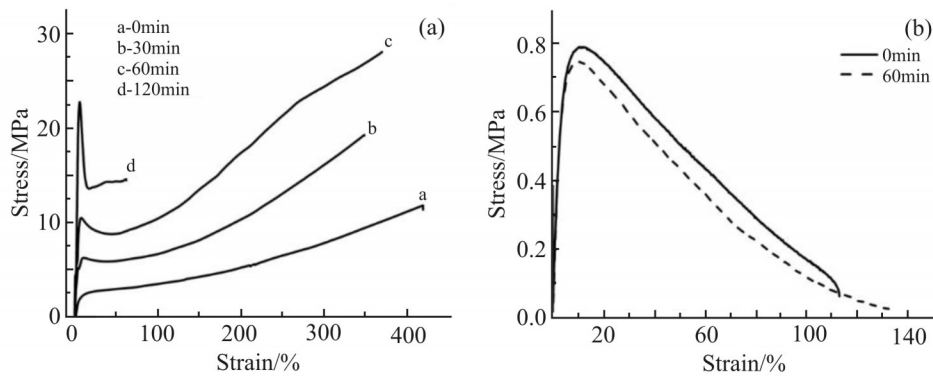


Fig.5 (a) Stress-strain curves of PLA-WPU-0.25 at different annealing time; (b) stress-strain curves of uncross-linked PLA-WPU-0.25 at different annealing time

提高。随着 PLA 链段含量的增加,未交联样品的性能提高,但总体上仍难以满足使用要求。当样品中 PLA 链段与 PTMG 的摩尔比为 0.25:0.75,且未经季铵化交联时,其拉伸强度仅为 0.8 MPa,而断裂伸长率为 112.5%,但经季铵化交联后,样品的拉伸强度提高至 11.9 MPa,断裂伸长率提高至 416.1%,力学性能得到显著改善。与 PLA-WPU-0 及 PLA-WPU-0.25 类似,PLA-WPU-0.5 及 PLA-WPU-0.75 经季铵化交联后,样品的力学性能均得到提高。

为进一步研究季铵化交联对材料结构与性能的影响,考察了退火对交联与未交联 PLA-WPU-0.25 力学性能的影响。Fig.5(a) 是 PLA-WPU-0.25 在 120 °C,空气中分别进行 0 min, 30 min, 60 min, 120 min 退火处理后的应力应变曲线。如图所示,对于含有交联结构的 PLA-WPU-0.25,随着退火时间延长,样品的拉伸强度先增大后减小,当退火时间为 1 h 时,其拉伸强度由未退火时的 11.8 MPa 增加到 27.8 MPa,且断裂伸长率未出现明显下降。而分析 Fig.5(b) 中数据可以看出,对于未交联的 PLA-WPU-0.25 样品,其力学性能经 1 h 退火处理后几乎未发生任何变化。可能是退火促进了 PLA-WPU-0.25 的季铵化交联反应,因此材料性能明显提升;而未经季铵化交联的样品,退火过程中材料结构未发生明显变化,性能没有明显改变^[11]。

2.4 蠕变性能分析

Fig.6 所示为 1500 Pa 剪切力作用下 PLA-WPU-C 样品的蠕变测试结果,测试时间为 5 min。分析 Fig.6 中数据可知,所有 PLA-WPU-C 样品的蠕变测试结果表现出相似的特征。当 PLA 链段含量增加时,PLA-WPU-C 的最大蠕变形变量总体升高。当样品分子链中不含 PLA 链段时,其最大蠕变形变量为

0.18%,PLA 链段与 PTMG 摩尔比为 0.5:0.5 时,样品的最大蠕变形变量增大至 0.26%。这是因为当材料大分子链中 PLA 链段含量较高时,其季铵化交联过程受到限制,材料内部交联程度较低,应力作用下大分子链较易发生运动,因此耐蠕变性能较差;但是 PLA-WPU-0.25 的最大蠕变形变量较低,为 0.17%,这主要是因为 PLA 链段与 PTMG 摩尔比为 0.25:0.75 时,样品内部交联程度虽低于分子链中未引入 PLA 链段的样品,但相对于其他 PLA 链段含量较高的样品,其季铵化交联反应受抑制的程度较低,体系内部仍存在一定程度的季铵化交联网络结构,同时刚性的 PLA 链段可与交联结构产生协同作用,使材料内部分子链在应力作用下难以运动,抗蠕变性能得到提高。

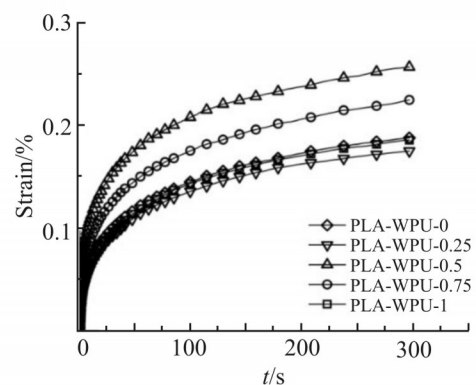


Fig.6 Creep strain versus time for PLA-WPU-C

2.5 吸水率和生物降解性能

PLA 大分子链的水解断裂是其生物降解过程中的重要环节,因此 PLA-WPU-C 的吸水性与其生物降解性能密切相关^[12]。PLA-WPU-C 的吸水率表征结果如 Fig.7(a) 所示。分析数据可知,所有样品的吸水率均随测试时间的延长而提高,当 PLA 链段含量

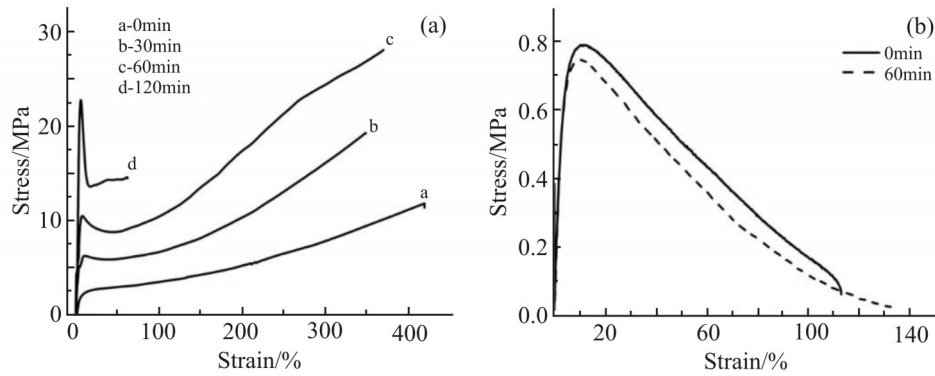


Fig.7 (a) Water absorption curved of PLA-WPU-C with time; (b) mass loss of PLA-WPU-C encapsulated in soil

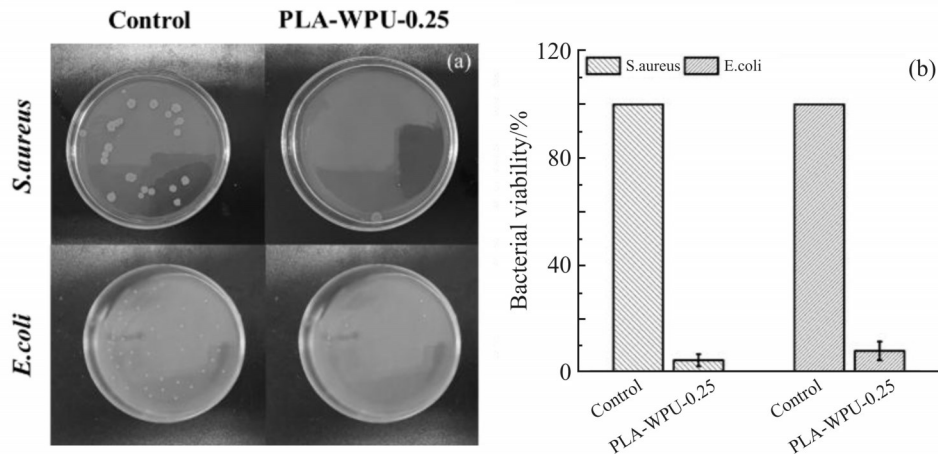


Fig.8 (a) Growth of *S. aureus* and *E. coli* after 4 h of contact with PLA-WPU-0.25 membrane at 37 °C; (b) antibacterial performance of PLA-WPU-0.25

较低时,样品吸水率较低,随着PLA链段增加后,样品的吸水率显著提高,尤其当PLA与PTMG摩尔比为0.5:0.5时,PLA-WPU-0.5的吸水率高达58.6%,而未引入PLA链段的PLA-WPU-0仅有10.6%。其主要原因为,PLA链段的引入抑制了材料的季铵化交联过程,材料聚集态结构较为疏松,水分子易扩散至体系内部,因此含有PLA链段的样品吸水率总体上明显大于PLA-WPU-0^[3]。Fig.7(b)所示为PLA-WPU-C的生物降解性能,随着降解时间的推移,样品质量损失逐渐增加,其中,PLA-WPU-0.25和PLA-WPU-0的降解速度慢于其他样品,在降解21 d后其质量损失仅为19.2%和3.9%,这主要是因为上述样品的分子链中PLA链段含量较少,且吸水率较低。

2.6 抗菌性能

对力学性能和抗蠕变性能较好的PLA-WPU-0.25进行抗菌性能测试,结果如图8所示。Fig.8(a)为PLA-WPU-0.25膜的抗菌活性与菌落形成单位的关系图片。观察可知,金黄色葡萄球菌和大肠杆菌与

膜接触4 h后,菌落数量显著降低。同时,计算其抗菌活性,结果如图8(b)所示,数据表明PLA-WPU-0.25具有良好的抗菌活性,其对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑制率分别为95.7%和92.2%。

3 结论

本文以聚乳酸多元醇为主要原料成功合成PLA-WPU乳液,其膜材料大分子链结构中刚性的PLA链段可与交联结构产生协同作用,赋予材料优异的力学性能和抗蠕变性能。其中PLA-WPU-0.25在退火1 h后,其拉伸强度高达27.8 MPa,断裂伸长率达398.6%,并且具有最佳的抗蠕变性能(在1500 Pa剪切力作用下,其在5 min内最大应变为0.17%);此外,PLA-WPU-0.25具有良好的抗菌性能,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率分别高达95.7%和92.2%;PLA-WPU-C的降解行为表明,当PLA链段含量较低时,样品吸水速率较低,但引入PLA链段后,样品的吸水率显著提高,降解速率加快。综上所述

述,通过在结构中引入季胺化交联及PLA链段,可制备出兼具高强度、耐蠕变、抗菌、可生物降解的水性聚氨酯材料,拓宽了聚氨酯材料在商业化食品包装等行业中的应用。

参考文献:

- [1] Zhang X J, Cai Y Q, Zhang X W, *et al.* Synthesis and characterization of eugenol-based silicone modified waterborne polyurethane with excellent properties [J]. *Journal of Polymer Science*, 2021, 138: 50515-50525.
- [2] Chen N, Lu C, Li Y, *et al.* Tunable multi-cations-crosslinked poly (arylene piperidinium)- based alkaline membranes with high ion conductivity and durability [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 588: 117120-117129.
- [3] Sukhawipat N, Suwan A, Kalkornsuraanee E, *et al.* Cationic waterborne polyurethane - chitosan based on natural rubber as new green antimicrobial coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 161: 106497.
- [4] Zhang Y, Zhang W, Deng H, *et al.* Enhanced mechanical properties and functional performances of cationic waterborne polyurethanes enabled by different natural phenolic acids [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8: 17447-17457.
- [5] Zhao H, Li K C, Wu W, *et al.* Microstructure and viscoelastic behavior of waterborne polyurethane/cellulose nanofiber nanocomposite [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 110: 150-157.
- [6] Tsuji H. Poly (lactic acid) stereocomplexes: a decade of progress [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107: 97-135.
- [7] Wu G H, Hsu S H. Synthesis of water-based cationic polyurethane for antibacterial and gene delivery applications [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, 146: 825-832.
- [8] Zhang Y, Li T T, Shui B C, *et al.* Processing and characterizations of short fluoroalkyl chain/polyurethane-poly(lactic acid)/low melt poly(lactic acid) Janus nonwoven medical covers using spray coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 147: 105736.
- [9] Wang J, Jiang H, Xu Y, *et al.* Quaternized poly(aromatic ether sulfone) with siloxane crosslinking networks as high temperature proton exchange membranes [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 452: 473-480.
- [10] 关艳锋, 郑今欢, 许建华. 热处理对PLA纤维结晶结构和力学性能的影响[J]. *浙江理工大学学报*, 2008, 25(3): 256-260.
- [11] Gu Y F, Zheng J H, Xu J H. Effect of heat treatment on crystalline structure and mechanical properties of PLA fibers [J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech. University*, 2008, 25(3): 256-260.
- [11] 曹乐, 贾仕奎, 张奇锋, 等. 退火时间及温度对聚乳酸结晶性能的影响[J]. *塑料工业*, 2019, 47(10): 110-115.
- [12] Cao L, Jia S K, Zhang Q F, *et al.* Effect of annealing time and temperature on crystallization properties of polylactic acid [J]. *China Plastics Industry*, 2019, 47(10): 110-115.
- [12] Qi X, Ren Y, Wang X. New advances in the biodegradation of poly (lactic) acid [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 117: 215-223.
- [13] Yu F, Cao L, Meng Z, *et al.* Crosslinked waterborne polyurethane with high waterproof performance [J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7: 3913-3922.

Preparation of High Strength, High Creep Resistant and Biodegradable Waterborne Polyurethane with Antibacterial Properties

Zhaofei Wang¹, Kangxin Fan¹, Wansheng Yao¹, Yiyang Zhou¹, Xiaoyu Dong¹, Yujie Niu¹, Yong Dong¹,
Baiyao Zhang¹, Guobing Zhang², Yunsheng Ding^{1,2}

(1. Department of Polymer Materials and Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices, Hefei 230009, China)

ABSTRACT: The prepolymers of waterborne polyurethane (PLA-WPU-C-pre) were synthesized by using IPDI, PLA-OH and PTMG as monomer, DPA and BDO as chain extender. Then the prepolymers of PLA-WPU were emulsified by bubbling with carbon dioxide (CO₂) into water. In further, the 1,6-diiodohexane was added into the PLA-WPU emulsions for crosslinking, and then the mixtures are pouring into a PTFE mold, the films with crosslinking structure (PLA-WPU-C) were obtained after curing. The effects of PLA-based polyol content, cross-linked structure and annealing time on the mechanical properties, antibacterial properties and biodegradability of PLA-WPU-C were investigated. The results show that PLA-WPU-C has good biodegradation and antibacterial properties, and the cross-linked PLA-WPU has better mechanical properties (27.8 MPa and 384%) when the mole ratio of PTMG to PLA-OH is 3:1 and the annealing time is 1 h.

Keywords: polylactic acid polyols; waterborne polyurethane; high strength; biodegradable; antibacterial; creep resistance