

生物可降解植物基聚氨酯材料研究进展

王仕财,朱春凤,毛建卫

(浙江科技学院 生物与化学工程学院 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室,杭州 310023)

摘 要:阐述了国内外生物可降解植物基聚氨酯材料的发展概况,重点介绍了采用农林废弃物及农林副产物等植物原料制备生物可降解植物基聚氨酯材料的方法,讨论了它们的应用及其发展趋势。

关键词:聚氨酯;生物可降解;植物基

中图分类号:TQ323 .8 文献标识码:A 文章编号:1671-8798(2008)03-0184-05

Progress of biodegradable vegetable polyurethane materials

WANG Shi-cai, ZHU Chun-fen, MAO Jian-wei

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang Provincial Key Lab for Chem & Bio Processing
Technology of farm produce, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: The development of biodegradable polyurethane materials at home and abroad has been described . The methods of preparing biodegradable polyurethane materials from vegetable are introduced emphasizedly . Their application and development are discussed .

Key words: polyurethane; biodegradable; vegetable

聚氨酯材料是发展最快的高分子材料之一,具有耐磨、抗撕裂、抗挠曲性好等特点,因而被广泛地应用于交通运输、冶金、建筑、轻工、印刷、汽车、建筑、家具等领域^[1-4]。

近年来随着人们环境保护意识的增强,为了减少对日渐枯竭的石油产品的依赖性,绿色环保型聚氨酯材料成为各国研究开发的热点^[5-8],其中生物可降解植物基聚氨酯材料的研究是其最主要的研究方向之一^[9-17]。

为此,笔者特综述国内外生物可降解聚植物基聚氨酯材料的发展概况,并介绍木屑、甘蔗渣、玉米棒、稻壳、植物秸秆等农林废弃物及农林副产物的液

化改性,及其与异氰酸酯制备生物可降解聚氨酯材料方面的应用及其发展趋势。

1 生物可降解植物基聚氨酯材料的制备原理

生物可降解聚氨酯材料的合成,是利用异氰酸酯组分的异氰酸酯基团(—NCO)的高活性和天然高分子化合物的可生物降解性能,把含有多个羟基(—OH)的天然高分子化合物作为多元醇组分之一,通过多元醇组分与异氰酸酯组分之间的反应,将可被微生物分解的分子链引入到聚氨酯材料当中。当用土埋法进行处理时,材料在微生物酶的作用下,发生水解和氧化等反应,这些分子链断裂成低相对

收稿日期:2008-05-19
作者简介:王仕财(1966—),男,浙江杭州人,教授,硕士,主要从事化学化工及高分子材料的教学与科研工作。

分子质量的碎片,微生物吸收或消耗这些低相对分子质量的碎片后,经过代谢形成二氧化碳、水及生物能,最终达到降解的目的^[1]。以此制成各种生物可降解植物基聚氨酯材料,既可以减少石油基多元醇的用量,降低成本,又能赋予制品生物降解性能。

2 生物可降解植物基聚氨酯材料

聚氨酯材料是发展最快的高分子材料之一,具有耐磨、抗撕裂、抗挠曲性好等特点,因而被广泛应用于汽车、建筑、船舶、仪器零件等行业。但是聚氨酯材料难以降解、其废弃物回收困难而造成很大的环境污染;同时,随着石油资源的日渐枯竭,各种来自石油的高分子单体也将受到严重的困扰,同样限制了聚氨酯工业原材料的来源。有鉴于此,绿色环保型聚氨酯材料成为各国研究开发的热点,其中生物可降解植物基聚氨酯材料的研究是其最主要的研究方向之一,如日本开发的将木粉蔗糖及废弃的咖啡等天然原料混于聚合物多元醇中制备聚氨酯的技术^[18]。目前所开发的各种生物可降解植物基聚氨酯材料,主要有以下几类。

2.1 淀粉衍生聚氨酯

从20世纪70年代开始人们致力于生物降解聚合物的研究开发,淀粉就一直是不可缺少的重要原料之一。将淀粉及其衍生物掺混到聚合物中,创造微生物生长繁殖的条件,从而加速聚合物的分解,赋予这种共混物生物降解性能。

Yao等^[19]采用甘油-聚乙二醇混合物为液化试剂,将淀粉溶液化后与二苯基甲烷二异氰酸酯作用制得聚氨酯吸水发泡材料;Desai等^[20]分别将淀粉和三羟基丙烷作为交联剂与聚丙二醇混合,然后在月桂酸二丁基锡的催化作用下与二异氰酸甲苯酯反应制得聚氨酯弹性体,具有很好的生物降解性;陈大俊和李瑶君^[21]也进行了以淀粉为多元醇合成生物可降解聚氨酯弹性体的研究,得到具有优良的弹性和良好的生物降解性的聚氨酯弹性体;李勇等^[22]以淀粉为多元醇合成了生物可降解聚氨酯弹性体,并在此基础上通过改进工艺促进了聚氨酯的快速降解。

2.2 低聚糖衍生聚氨酯

低聚糖中含有多个羟基,可以和异氰酸酯基团反应生成氨酯键。Zeterlund等^[23]把葡萄糖/果糖/蔗糖的混合物添加到PEG-MDI预聚物中,以溶于二甘醇的1,4重氮二环(2,2,2)辛烷为催化剂,在室

温下预聚10 min。再在120℃下固化25 h,制成可生物降解的聚氨酯。葡萄糖和果糖的含量为8%或果糖的含量为14%时所得聚氨酯可制成延展性均匀的薄膜。差示扫描量热法(DSC)测试发现,聚氨酯的玻璃化转变温度随低聚组分含量的增加而上升,熔点却下降。动态测试还表明,随低聚糖组分含量的增加,储能模量和损耗因子上升,断裂应力增加,断裂应变下降,这说明低聚糖含量的上升,所得聚氨酯的弹性增加,黏性下降。

2.3 木质素、单宁衍生聚氨酯

以四氢呋喃作溶剂,木质素、MDI和聚醚三元醇为原料,在室温下聚合8 h,将得到的聚氨酯制成透明且相均匀的薄膜^[24]。当—NCO/—OH比例为1.2、木质素含量为10%~15%时,其物理机械性能比单独用聚醚三元醇作为多元醇组分合成的材料性能还要好。戈进杰和坂井克几^[25]等进行了单宁聚氨酯弹性体的合成,并对反应条件、生成聚氨酯弹性体的强度性质及生物降解性进行了初步的研究。研究表明,在聚氨酯弹性体中,随单宁含量的增加,弹性体的密度线性地缓慢上升,而其强度和弹性模量却指数上升。这一现象说明单宁在聚氨酯中起了交联的作用。按用途的需要,选择合适的二异氰酸酯和单宁改性后,具有了微生物降解性。

2.4 农林废弃物和农林副产物植物纤维衍生聚氨酯

植物纤维是地球上储藏量最大的天然资源,其最主要的化学成分是纤维素和半纤维素两种碳水化合物。天然纤维素分子链上存在大量高反应性的羟基,具有多种化学反应性能,这些化合物经适当液化改性可以代替石油基聚醚或聚酯多元醇与异氰酸酯发生亲核加成反应制备聚氨酯材料。目前国内外对各种不同的农林副产物和农林废弃物植物纤维衍生聚氨酯材料的研究已成为热点。主要有以下几种。

2.4.1 木屑液化制备聚氨酯材料 木屑中含有50%~55%的纤维素、15%~25%的半纤维素及20%~30%的木质素,无论是纤维素、半纤维素还是木质素均含有大量潜在的羟基,经适当液化改性后可与异氰酸酯反应。因此,木屑可以全部或部分代替合成聚多元醇,制备环保的生物可降解聚氨酯材料。

20世纪70年代初,研究者在高温、高压条件下加入H₂和CO将木屑液化;后来研制出多种类型的催化剂(Na₂CO₃、锌-铬-铁氧化物、Lewis酸、磷

酸、草酸等)用于木屑的液化反应,在不加入 H_2 和 CO 的情况下直接将木屑液化。

20 世纪 90 年代, Pu S, Shiraishi N 等^[26] 报道了没有利用任何催化剂的条件下可将木屑直接液化。

近年来, Lee 等^[27] 利用超临界苯酚可将木屑迅速液化。Hurimoto 等^[28] 以硫酸作催化剂,将木屑经多元醇液化后用碱中和,加入一定比例的表面活性剂(硅油)、催化剂(三亚乙基二胺)、发泡剂(水)混合均匀,然后加入异氰酸酯高速搅拌,室温下制得聚氨酯硬泡材料,其物理机械性能良好,并具有良好的生物可降解性。

Maldas 等^[29-30] 以氢氧化钠为催化剂,用多元醇高温(250 左右)液化木屑的产物与异氰酸酯反应制得了聚氨酯泡沫材料。

魏玉萍等^[31] 以二元酸酯(DBE)为液化试剂、盐酸为催化剂,将苯甲基化木材液化后与不同结构的异氰酸酯反应,证明了木材中羟基可以用作聚醚多元醇与异氰酸酯反应制备聚氨酯材料。该材料不仅具有良好的物理机械性能,而且具有可生物降解性。

2.4.2 甘蔗渣液化制备聚氨酯材料

甘蔗渣中含有大量的木质素、纤维素等多羟基成分,具备制备植物多元醇的条件,与异氰酸酯反应可制备生物可降解聚氨酯材料。

Hernandez 等^[32] 利用乙酰化作用保护蔗糖部分羟基得到的二元、三元醇与二异氰酸酯反应制得可生物降解聚氨酯。

戈进杰等^[33] 以硫酸为催化剂研究了液化试剂、液固比及反应温度等因素对甘蔗渣液化反应的影响。研究表明,甘蔗渣在 PEG400 中的液化率可达 96%,而且其中的木质素全部被液化,液化产物的红外光谱说明该产物为聚醚酯多元醇。以该产物为原料制备的聚氨酯不但具有聚酯型聚氨酯和聚醚型聚氨酯的双重优点,还有绿色环保和低成本的优势。土壤微生物降解试验表明,该聚氨酯表现出良好的生物降解性。

庞浩等^[34] 通过对甘蔗渣进行热化学液化也制得了甘蔗渣多元醇,以其为原料组分合成的硬质聚氨酯泡沫体密度为 $32 \sim 50 \text{ kg/m}^3$, 压缩强度为 $80 \sim 150 \text{ kPa}$, 导热系数为 $0.0207 \sim 0.0297 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, 能够符合仿木聚氨酯、包装材料及保温隔热材料的要求。

2.4.3 玉米棒液化制备聚氨酯材料

玉米棒的主

要成分为纤维素、半纤维素和少量木质素等多羟基天然聚合物,使其液化成为植物多元醇,用以制备可生物降解的聚氨酯及其改性材料,不仅可以化废为宝,而且能赋予材料的生物降解性,既具有良好的经济效益,又具有良好的生态效益。

戈进杰等^[35] 以聚乙二醇 400 和一缩二乙二醇作为液化试剂,在硫酸催化作用下将玉米棒主要成分——多糖和木质素液化,液化率可达 90%,合成的生物可降解半硬质聚氨酯发泡体,具有良好的性能,在土壤微生物作用下,其氢键化程度与内聚力指数逐渐下降,质量损失,结构破损,表现出良好的生物可降解性。

Steinmann H W^[36] 采用醋酐在催化剂的作用下,于不同的稀释剂中生成不同酯化度的醋酸纤维素,然后对其进行乙酰化处理,得到具有端羟基的醋酸纤维素(HATA)。HATA 和甲苯二异氰酸酯(TDI)或二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)反应可制成二元共聚物(预聚体),该预聚体再与聚丙二醇或聚丁二醇反应,生成三元共聚物即低聚多元醇。将此预聚体与相关发泡助剂充分混合,利用全水发泡工艺制备硬质聚氨酯泡沫塑料,不仅具有低成本、高性能的优点,而且具有良好的土壤微生物降解性。

2.4.4 植物秸秆、稻壳液化制备聚氨酯材料

玉米秸秆、芦苇秆、稻草和稻壳等含有大量的纤维,液化后可用于制备可生物降解的聚氨酯材料。

刘壮等^[37] 将聚乙二醇 400(PEG400)和聚二甘醇(DEG)按一定的质量比混合,加入一定量的催化剂、交联剂,与处理过的玉米秸秆反应,再与多异氰酸酯在室温下发泡制得可生物降解的聚氨酯泡沫塑料。

Borda 等^[38] 研究了以小麦秸秆为原料制备可降解聚氨酯。王华等^[39] 对植物秸秆纤维在浓硫酸/苯酚为催化剂、乙二醇为反应介质的液化反应进行了研究,对各反应物的用量比例、反应条件进行优化,并对最优条件下的液化产物进行了初步的组分测定。表明液化产物的游离羟基明显增多,其他游离端基也明显增加,具备制备可降解聚氨酯材料的条件。

戈进杰等^[1] 对稻草液化改性 160 min 后,液化产物的羟值为 $350 \sim 390 \text{ mgKOH/g}$, 符合硬泡保温材料的发泡要求,所得发泡体的密度为 $30 \sim 40 \text{ kg/m}^3$, 压缩强度为 $180 \sim 360 \text{ kPa}$, 导热系数为 $0.021 \sim 0.029 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 。这一改性材料已在太阳能热水

器的保温层中得到了应用。

秦蓓等^[40]采用农业废弃物稻壳、功能性聚醚多元醇 PPG5613、TDI、催化剂和硅油表面活性剂等为原料,通过添加稻壳到聚氨酯中制造泡沫塑料进行了研究,通过在 110~120 °C 熟化 1 h 成型脱模,试验表明添加稻壳后其降解性能提高。

3 展 望

随着聚氨酯用途的不断拓宽,其消费量也越来越大。用于机械、交通运输、轻工、电器包装及保温材料等领域的聚氨酯都要求能够生物降解。以可再生天然植物资源为原料制备可生物降解聚氨酯材料,不仅可解决废弃聚氨酯材料对环境污染的问题,而且也减少了对日渐枯竭的石油产品的依赖性,特别是农林副产物和农林废弃物的充分利用,不仅降低了聚氨酯的原料成本,而且还提升了农林副产物和农林废弃物的使用价值。因此,此类生物可降解聚氨酯材料将具有十分广阔的发展前景。今后,生物可降解植物基聚氨酯的合成机理、结构性能关系、降解机理及其降解速度的可控性等还有待于进一步研究,以扩大其应用范围。

参考文献:

- [1] 戈进杰.生物降解高分子材料及其应用[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [2] CHEN Ruei Shin, CHANG Chin Jen, Chang Yih Her. Study on siloxane-Modified polyurethane Dispersions from Various Polydimethylsiloxanes[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43: 3482-3490.
- [3] LEE Sung. Synthesis of polyether-based polyurethane-silica nanocomposites with high elongation property[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2005, 16(4): 328-331.
- [4] 詹红彬,陈红.聚氨酯表面性能对其生物相容性的影响[J].材料科学与工程学报,2007, 25(4):640-643.
- [5] JIANG Xia, LI Jiehua, DING Mingming Ding, et al. Synthesis and degradation of nontoxic biodegradable waterborne polyurethanes elastomer with poly(ϵ -caprolactone) and poly(ethylene glycol) as soft segment[J]. European Polymer Journal, 2007(43): 1838 - 1846.
- [6] 项尚林,方显力,陈贤益.等.脂肪族聚酯基可生物降解水性聚氨酯的合成[J].化工进展,2007,26(8):1136-1139.
- [7] HERNANDEZ A, BERMELLO A, REYNA M, et al. Polyol production based on partially substituted sucrose[J]. ICIDCA sobre los Derivados de la Canade Azucar, 2004, 38(3):29-33.
- [8] HATAKEYAMA H, HATAKEYAMA T. Environmentally compatible hybrid-type polyurethane foams containing saccharide and lignin components[J]. Macromolecular Symposia, 2005(224):219-226.
- [9] 章俊,胡兴斌,李雄.生物医用高分子材料在医疗中的应用[J].医学技术,2008(1):30-35.
- [10] 刘庆丰,冯胜山,许顺红.医用可生物降解聚氨酯材料研究进展[J].弹性体,2007,17(4):63-68.
- [11] 王文锦.木素生物降解型聚氨酯建材初探[J].广东科技,2006(8):128-129.
- [12] YANG L, WILLIAM D T. Laboratory investigation of biodegradability of a polyurethane foam under anaerobic conditions[J]. Polymer Degradation and Stability 2007, 92(8):1599-1610.
- [13] NASREDDINE Kebira, IRENE Campistrona, ALBERT Laguerre, et al. Use of telechelic cis-1,4-polyisoprene cationomers in the synthesis of antibacterial ionic polyurethanes and copolyurethane bearing ammonium groups[J]. Biomaterials, 2007(28):4200-4208.
- [14] ERAMSHARMIN S M, ASHRAF Sharif Ahmad. Synthesis, characterization, antibacterial and corrosion protective properties of epoxies, epoxy-polyols and epoxy-polyurethane coatings from linseed and Pongamia glabra seed oils[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2007(40):407-422.
- [15] MIN Changchun, CUI Wenjin, BEI Jianzhong. Biodegradable shape memory polymer polylactide-co-poly(glycolide-co-caprolactone) multiblock polymer[J]. Polym Adv Tech, 2005, 16(8):608-615.
- [16] GRIEVE R L. The history of the development of polyurethane industry[C]. 2006 中国聚氨酯行业整体淘汰 ODS 国际论坛论文集,北京:聚氨酯工业协会,2006:116-118.
- [17] 韦丽玲,刘亚康,汤志刚,等.木质素网状聚氨酯泡沫的制备及初步应用[J].聚氨酯工业,2007,22(2):17-20.
- [18] 郁为民,宫涛.聚氨酯工业,聚氨酯弹性体发展概况与应用前景[J].1998,13(1):1-2.
- [19] YAO Yaoguang, YOSHIOKA M, NOBUO S. Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch[J]. J Appl Polym Sci, 1996, 60(11):1939-1949.
- [20] DESAI S, THAKORE I M, SARAWADE B D, et al. Structure property relationship in polyurethane

- elastomers containing starch as a crosslinker [J]. Polym Eng Sci, 2000, 40(5): 1200-1210.
- [21] 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): 244-248.
- [22] 李勇, 陈大俊. 一种制备生物可降解聚氨酯新方法[J]. 合成橡胶工业, 1988, 21(6): 359.
- [23] ZETERLUND P. Study on Sucrose-Containing Polyether Polyol for PU [J]. Polymer International, 1997, 42: 1-8.
- [24] SHIDA H. Studies on liquefaction of wood meals [J]. J Appl Polym Sci, 1996, 60(7): 1187-1198.
- [25] 戈进杰, 坂井克己. 生物降解性聚氨酯保温隔热材料的合成及性质研究[J]. 复旦学报: 自然科学版, 1999, 38(4): 418-421, 427.
- [26] PU S, SHIRAISHI N. Liquefaction of wood without a catalyst [J]. Mokukzai Gakkaishi, 1993, 39(4): 446-458.
- [27] LEE S H, OHKITA T. Rapid wood liquefaction by supercritical phenol [J]. Wood Science and Technology, 2003, 37(1): 29-38.
- [28] HURIMOTO Y, SHIRAKAWA K, YOSHIOKA M, et al. Liquefaction of untreated wood with polyhydric alcohols and its application to polyurethane foams [C]. Chemical Modification of Lignocellulosics, Rotorua: New Zealand Chemical publishers, 1992: 163-172.
- [29] MALDAS D, SHIRASHI N. Liquefaction of wood in the presence of polyol using NaOH as a catalyst and its application to polyurethane foams [J]. Intern J Polymeric Mater, 1996, 33(1): 61-71.
- [30] ALMA M H, YOSHIKA M, YAO Y G, et al. Preparation of sulfuric acid-catalyzed phenolated wood resin [J]. Wood Science and Technology, 1998, 32(4): 297-308.
- [31] 魏玉萍, 程发, 李厚萍, 等. 木材溶液中羟基与异氰酸酯反应的研究 [J]. 高分子学报, 2004, 4(2): 263-267.
- [32] HERNANDEZ A, BERMELLO A, REYNA M, et al. Polyol production based on partially substituted sucrose [J]. ICIDCA sobre los Derivados de la Cana de Azucar, 2004, 38(3): 29-33.
- [33] 戈进杰, 吴睿, 邓葆力, 等. 基于甘蔗渣的生物降解材料研究: 甘蔗渣的液化反应和聚醚酯多元醇的制备 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 194-198.
- [34] 庞浩, 柳雨生, 廖兵, 等. 甘蔗渣多元醇制备聚氨酯硬泡的研究 [J]. 林产化学与工业, 2006, 26(2): 57-60.
- [35] 戈进杰, 张志楠, 徐江涛. 基于玉米棒的环境友好材料研究: 玉米棒的液化反应及植物多元醇的制备 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3): 177-180.
- [36] STEINMANN H W. Novel Cellulosics, Segmented Copolymers, and Methods of Preparing Same: US, 3386932 [P]. 2001.
- [37] 刘壮, 王勇, 孙智慧, 等. 玉米秸秆纤维复合缓冲包装材料的研究 [J]. 哈尔滨商业大学学报, 2006, 22(4): 91-93.
- [38] BORDA J, TESLERY B, MIKLOS Z. Biodegradable polyurethane based composites from wheat stalks [J]. Muanyages Gumi, 1999, 36(1): 28-30.
- [39] 王华, 常如波, 王梦亮. 秸秆纤维的催化液化及其产物的初步研究 [J]. 山西大学学报, 2004, 27(1): 48-53.
- [40] 秦蓓, 张小清, 范涛. 稻壳添加聚氨酯泡沫塑料 [J]. 化工进展, 2003, 22(10): 1093-1094.