

应用单宁与淀粉为交联剂改性聚氨酯*

戈进杰 吴睿 施兴海 刘颖俊 王珉

(聚合物分子工程教育部重点实验室复旦大学高分子科学系 上海 200433)

摘 要 通过植物原料单宁与淀粉对聚氨酯的改性可提高聚氨酯的机械性能和热性能,单宁成分的导入还能有效提高聚氨酯交联点密度、组分相容性和体系的形态结构均匀性.当单宁的含量占投入的植物原料的 60 wt%时,单宁和淀粉聚氨酯网络互相贯穿表现出良好的相容性,其拉伸强度、杨氏模量分别提高到 51.9 MPa 和 308.4 MPa,积分程序分解温度达到 375℃.同时单宁成分有望在一定范围内调节聚氨酯的降解速度.

关键词 聚氨酯,淀粉,单宁,交联

聚氨酯(PU)材料是一类性能优异的高分子材料,广泛应用于轻工、纺织、医用等各个领域,并成为世界六大合成高分子材料之一.然而聚氨酯的大量使用在改善着人们生活的同时,对日益枯竭的石油资源消耗和其废弃物对环境所造成的负面影响也正在引起人们的高度关注^[1].因此,以可再生的天然资源为原料,研究开发环境可降解的聚氨酯材料是近年来颇受重视的课题之一.异氰酸酯和多元醇的加成反应是合成聚氨酯的基本反应,由于大部分植物原料均是富含羟基的天然化合物,其以具备合成聚氨酯的条件而倍受重视.在日本已报道了以木粉、蔗糖及废弃的咖啡等天然植物为原料制备聚氨酯的技术^[1].在美国和中国更多的研究还集中在淀粉的利用上,这是因为淀粉资源丰富,价格低廉,并具有良好的生物降解性.目前,淀粉产量的 60%~65%已能满足粮食饲料的需求,其余 35%~40%的淀粉为研究开发淀粉类工业产品提供了原料上的保证.因此淀粉现已成为环境友好材料研究开发的优选原料. Desai 等^[2]报道了淀粉在聚丙二醇(PPG)中液化后,与甲苯-2,4-二异氰酸酯反应生成淀粉改性的聚氨酯,但其拉伸强度只有 4 MPa,显然离实际应用还有较大的距离.除了力学性能外材料的耐水性和抗霉菌性也是当前影响淀粉类材料规模化生产的瓶颈.

近年来我们利用聚酯或聚醚多元醇为液化试剂,系统地研究了单宁和树皮的液化,并将所得液化产物成功地合成了具有生物降解性的高回弹聚氨酯泡沫材料^[3].将这种液化方法用于淀粉,也可

合成淀粉改性的聚氨酯,但在性能上还存在诸多不足,有待改进.

本文利用单宁与淀粉对聚氨酯进行改性,目的是在探讨单宁成分对聚氨酯的凝胶含量、热性能、机械性能,以及结构变化等影响的基础上,为提高淀粉改性聚氨酯的性能提供一些理论依据.

1 实验步骤

1.1 液化

首先将 PEG400、丙三醇、植物原料(单宁(TA)+淀粉(ST))按 2:1:1 的质量投料比加入到备有搅拌和冷凝装置之三颈烧瓶内,加入催化剂,充分混合后,在氮气保护下 150℃反应 45 min,用冷水冷却终止反应.将植物原料中含单宁质量百分比为 0, 20%, 40%, 60%, 80%, 100% 的植物液化物分别表示为 WL0, WL2, WL4, WL6, WL8, WL10. 液化物的酸值、羟值按方禹声等^[4]报道的方法测定.

1.2 可降解性聚氨酯交联膜的制备

在带有搅拌子的 50 mL 烧杯中,加入液化物 5 g,丙酮 7.5 g,电磁搅拌至完全溶解,加入催化剂三亚乙基二胺(0.06 g)和甲苯-2,4-二异氰酸酯(异氰酸酯指数 1.0),搅拌 2 min 左右至混合均匀后倾倒在已校水平的聚四氟乙烯板上,在红外灯下烘烤 12 h(温度约 60℃),冷却后将膜轻轻揭下.将植物原料中含单宁质量百分比为 0, 20%, 40%, 60%, 80%, 100% 的液化物聚氨酯样品分别表示为 WP0, WP2, WP4, WP6, WP8, WP10.

1.3 红外分析

液化物红外分析采用 KBr 盐片法,即将液化

* 2002-11-19 收稿, 2003-05-09 修稿

物溶于丙酮后(浓度约 0.5 wt%)涂于盐片上,并在 Nicolet Magna IR-550 型傅立叶变换红外光谱仪上完成红外分析。

1.4 聚氨酯膜交联程度的测试^[5]

1.4.1 聚氨酯交联网络凝胶含量的测定 将试样制成 1 mm 厚,10 mm 宽,20 mm 长的长方形试样条,在 50℃ 真空烘箱中干燥 24 h,称出试样的干重 W_0 ,将试样条放入试管,倒入 20 mL 丙酮浸没试样条,每隔 12 h 更换溶剂,48 h 后,取出试样条,在 60℃ 红外灯下烘 3 h,待溶剂挥发后,在 50℃ 真空烘箱中干燥 24 h,称出试样条的剩余重量 W_1 ,根据下式计算交联样品的凝胶含量 D :

$$D = \frac{W_1}{W_0} \times 100\%$$

1.4.2 聚合物交联网络二维溶胀度的测定 将 1 mm 厚的试样裁成约 20 mm × 20 mm 的正方形,用螺旋测微仪精确量出其长 l_0 和宽 d_0 后,将试样浸入装有丙酮的烧杯中,在溶剂中浸泡 24 h 取出,用吸水纸吸干试样表面的溶剂后,立即量出其长 l_1 和宽 d_1 ,以下式计算试样的二维溶胀度 S :

$$S = \frac{l_1 \times d_1 - l_0 \times d_0}{l_0 \times d_0} \times 100\%$$

1.5 热重分析

样品的热失重(TGA)曲线在 Pyris 1 TGA 热重分析仪上获得,样品量约 10 mg,测试温度从室温至 900℃,升温速率为 10 K/min,以氮气为保护气体。

1.6 机械性能测定

力学性能分析根据 ASTM D-638 标准进行,在 DL-1000B 电子拉力机中完成,试样有效部分长 50 mm,中间部分宽 3 mm,厚约 150 ~ 300 μm,在拉伸速率 10 mm/min,温度 25℃,湿度 50% 的条件下测定拉伸强度(σ_b)、模量(E)和断裂伸长率(ϵ_b)。

将试样裁成与上述试样同样规格的试样条,在水里浸泡 30 min 后,测定其拉伸强度($\sigma_{b(wet)}$),用来测量试样的抗水性能。试样的抗水性能(R)用下式计算^[6]:

$$R = \sigma_{b(wet)} / \sigma_{b(dry)}$$

1.7 扫描电子显微镜(SEM)

将样品在液氮中冷冻、断裂,采用喷金法处理后,在 HITACHI S-520 型扫描电子显微镜(SEM)下对其断面进行扫描获取样品的 SEM 照片。

1.8 在磷酸缓冲溶液中的降解试验

用热压法将试样制成厚度 1 mm 的薄膜,用打孔器裁切成直径 10 mm 的小圆片状试样并使每个样品具有相同的表面积,在 50℃ 的真空烘箱中干燥 24 h,称出试样的重量 W_0 。然后将试样浸入装有磷酸盐缓冲溶液(pH = 7.4)的 20 mL 试管中,置于 37℃ 的恒温水浴中,每隔 24 h 更换一次溶液,每隔一周,取出一片试样,用吸水纸擦干表面的水分,称出试样的湿重 W_{wet} ,然后将试样在 50℃ 的真空烘箱中干燥 24 h,称出试样的干重 W_{dry} ,根据下式计算试样的吸水率(Water intake)和剩余重量百分比(Remaining weight):

$$\text{Water intake} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\%$$

$$\text{Remaining weight} = \frac{W_{dry}}{W_0} \times 100\%$$

2 结果与讨论

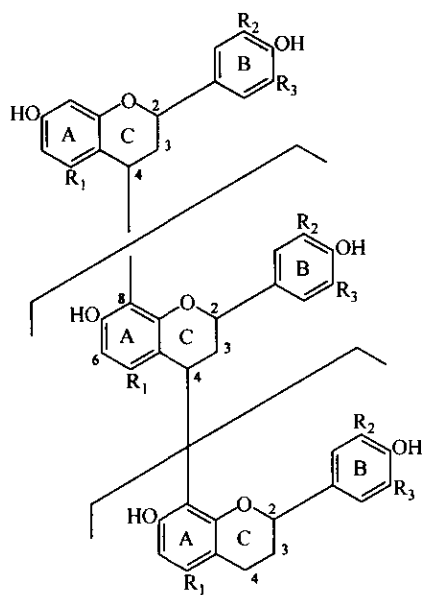
2.1 液化多元醇的性质

通常能满足聚氨酯发泡要求的多元醇羟值为 4.8 ~ 10.4 mmol/L^[7]。随着单宁逐渐代替淀粉,液化多元醇的羟基虽有减少的趋势(表 1),但单宁/淀粉液化多元醇还能保持足够的可用于聚氨酯合成的羟基量,这是因为单宁也是富含大量羟基天然化合物(反应式 1),而且还具有良好的与异氰酸酯反应的性能^[8]。

Table 1 Acid value and hydroxyl value of liquefaction mixture

Code	WL0	WL2	WL4	WL6	WL8	WL10
Acid value (mmol/g)	0.0415	0.055	0.035	0.009	0.016	0.023
Hydroxyl value (mmol/g)	8.15	7.94	7.62	7.15	7.01	6.86

为了得到性能良好的植物原料聚氨酯材料,植物原料的液化技术的开发是关键^[9],其基本原理是通过对植物原料的醇解、水解等化学处理将其低分子化,从而实现固体植物原料向液体的转变。但在液化反应的同时往往会伴随酯化等缩合反应并使液化多元醇的羟值降低,黏度增加,严重时还会降低液化效率^[10],而在本实验的液化条件下,单宁/淀粉液化多元醇的红外谱图中均没有观察到 1730 cm⁻¹ 处的酯羰基峰(图 1),说明在本体系中有效避免了损失羟基的酯化反应,这可能是单宁结构的引入所致。以此合成的聚氨酯应该为聚醚型聚氨酯。



Scheme 1 The structure of tannin

- Proigibourtinidin
 $R_1 = H, R_2 = H, R_3 = H$
- Profisetinidin
 $R_1 = H, R_2 = OH, R_3 = H$
- Prorobinetinidin
 $R_1 = H, R_2 = OH, R_3 = OH$
- Propelargonidin
 $R_1 = OH, R_2 = H, R_3 = H$
- Procyanidin
 $R_1 = OH, R_2 = OH, R_3 = H$
- Prodelfphinidin
 $R_1 = OH, R_2 = OH, R_3 = OH$

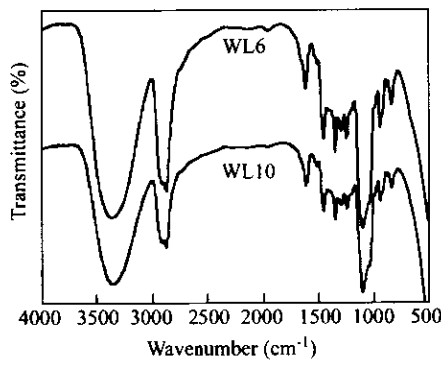


Fig. 1 IR spectra of liquefaction of WL6 and WL10

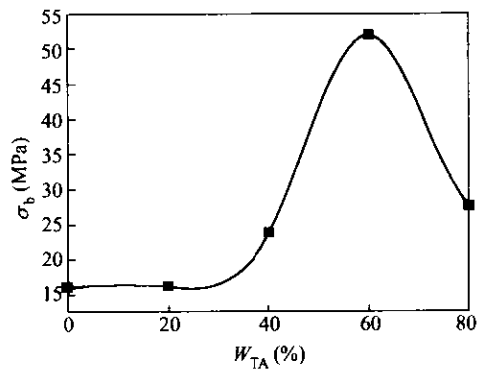


Fig. 2 Effect of tannin content on tensile strength (σ_b) of films

2.2 机械性能测定

随着植物原料中单宁质量百分比 ($W_{TA}\%$) 的增加,淀粉聚氨酯的拉伸强度 (σ_b) (图 2) 和杨氏模量 (E) (图 3) 都逐步上升,并在单宁含量为 60% 处显示出极大值.而断裂伸长率 (ϵ_b) (图 4) 整体呈下降趋势.

通常随着材料中的交联点数量的增加,样品的性能受链段断裂的影响大于受链段移动的影响^[11].因此单宁成分在淀粉聚氨酯中有可能起着交联剂的作用.当单宁含量增加,聚氨酯交联点密度增大,导致 σ_b 和 E 上升,这是因为单宁是富含苯环结构的天然高分子,对提高材料的刚度较为有利,但加入的量过多会破坏材料中软硬段的比例导致性能下降.

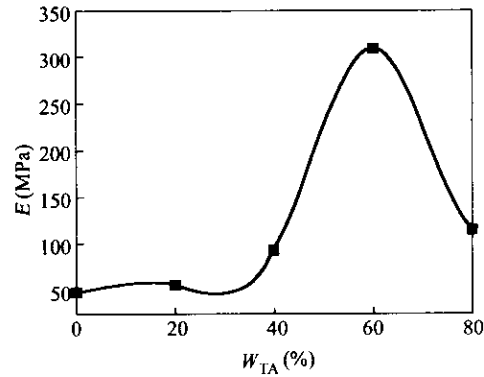


Fig. 3 Effect of tannin content on Young's modulus (E) of films

普通淀粉聚氨酯膜的拉伸强度较低,约为

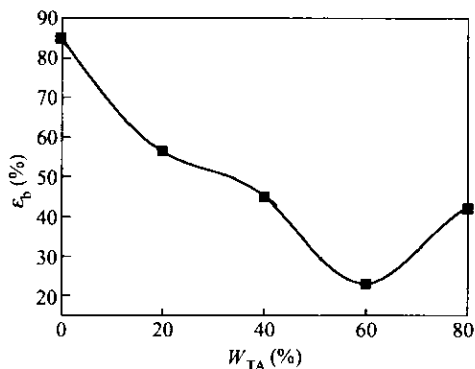


Fig. 4 Effect of tannin content on breaking elongation(ϵ_b) of films

4 MPa^[2],在本研究的预备实验中我们以丙三醇作为辅助液化试剂和交联剂,以提高其交联密度,使材料的 σ_b 和 E 分别提高到 16.0 MPa 和 48.3 MPa.通过单宁的配合, σ_b 和 E 可进一步提高到 51.9 MPa 和 308.4 MPa.

材料机械性能的提高在很大程度上受交联点数量,软硬段比例,不同组分之间的分子相互作用及相分离因素等综合因素的影响.当单宁含量达到 60% 时,以上的各种作用可能得到较大程度的发挥.

2.3 PU 抗水性能

淀粉类生物降解材料一般都有耐水性差的缺点,淀粉膜几乎完全可溶于水,因此无法单独作为材料使用^[6],但制成淀粉改性聚氨酯后,它的抗水性能从 0.002 提高到了 0.12. 再通过单宁对其改性,其抗水性能可进一步提高到 0.54(图 5).可见单宁成分对淀粉聚氨酯抗水性的提高有利.

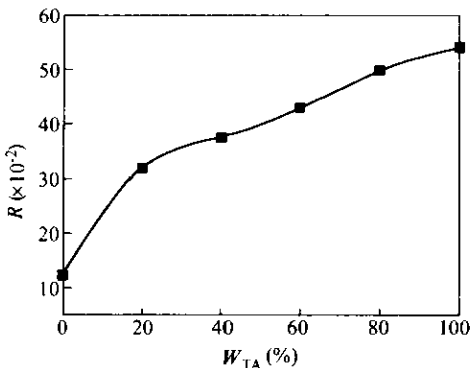


Fig. 5 Effect of tannin content on water resistivity (R) of films

2.4 聚氨酯交联网络交联度(凝胶含量)和交联网络二维溶胀度的分析

单宁成分对聚氨酯的性能有很大影响,而交联网络结构中的交联程度是影响材料性能的主要因素^[2].在此选择对液化物溶解性能良好的丙酮作为溶剂测定交联度和二维溶胀度,在丙酮溶剂挥发的过程中,异氰酸酯与液化物多元醇发生交联反应生成交联的聚氨酯,正是聚氨酯交联结构的存在使膜在丙酮中只能溶胀而不能溶解.

图 6 表示了单宁的加入量和交联网络的凝胶含量的关系,结果表明,随着单宁含量的增加,凝胶含量明显上升.在以前单宁模型化合物儿茶素与苯异氰酸酯反应机理的研究结果证明儿茶素在与异氰酸酯的反应中可有效的作为一种交联剂,参与聚氨酯的交联反应^[3],由此表明单宁在反应体系中也可作为一种交联剂,因此随着单宁含量的增加,交联点数目的增加是导致凝胶含量上升的直接原因.

另外,膜在溶剂中的溶胀度也是表征膜的交联程度的一种有效手段,图 6 中,随着液化物中单宁质量比的增加,膜在丙酮中的二维溶胀度逐渐减小.这与聚氨酯膜的凝胶含量增加的结果相一致.

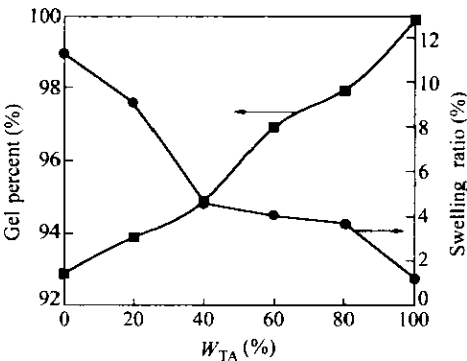


Fig. 6 Effect of tannin content on gel percent and swelling ratio

2.5 聚氨酯的热稳定性

聚氨酯作为材料使用,除了机械性能外热稳定性也是重要的条件之一,而热重分析是热稳定性表征的常用方法.通常,淀粉材料一般不超过 500℃ 就完全分解了^[6, 12],将淀粉制成聚氨酯可有效提高材料的分解温度,而进一步将单宁成分引入可大大提高材料的耐热性能.本研究结果表明单宁的导入可使淀粉聚氨酯的完全分解温度超过 550℃.另外材料的热稳定性也可以以不同重量损

失时的分解温度(percent DT)、最大失重速率温度(T_{max})和积分程序分解温度(IPDT)来评价^[13],由表2可以看出,随着单宁含量的增加,不同重量损失时的分解温度和IPDT显著升高,当单宁含量为60%时,WP6的IPDT值达到最大值。

Table 2 Data obtained from TGA scans for films					
Code	$T_0(^{\circ}\text{C})$	$T_{10\%}(^{\circ}\text{C})$	$T_{50\%}(^{\circ}\text{C})$	$T_{max}(^{\circ}\text{C})$	IPDT($^{\circ}\text{C}$)
WP0	40	156	305	295	317
WP2	43	201	317	305	355
WP4	58	216	317	310	357
WP6	80	262	329	322	375
WP8	68	244	325	318	362
WP10	76	251	330	321	366

WP6的分解过程大致可分为4个部分(图7),第一步分解发生在80~223℃,这部分质量损失主要是聚合物中溶剂的解吸所致,第二步和第三步主要是聚合物的热解和交联网络的解聚造成的,第四步的重量损失发生在400℃以后,表明聚合物网络的分解。

2.6 扫描电镜分析(SEM)

通常材料的热稳定性与样品各组分间的相容性有密切的关系,因此通过扫描电镜来观察各样品组分的相容性可间接反映其热稳定性。

各样品断裂面的扫描电镜照片归纳于图8。

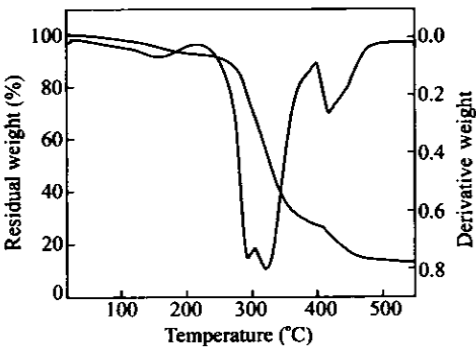


Fig. 7 TGA thermogram for film of WP6

一般相容性好的体系呈细微或比较模糊的两相结构,而相容性差的体系则呈现较清晰的两相结构。聚氨酯WP0呈现了清晰的两相结构,网络结构也不规整。随着单宁成分的导入界面变得模糊,当单宁含量达60%时(WP6)界面完全消失,结构致密,说明此时单宁聚氨酯相和淀粉聚氨酯相完全互溶。但过多的单宁加入将逐步又呈现两相结构。这一结果说明当单宁和淀粉混合液化后合成聚氨酯时,单宁聚氨酯网络和淀粉聚氨酯网络可互相贯穿,填补空穴,这对提高材料的机械性能和热性能极为有利。

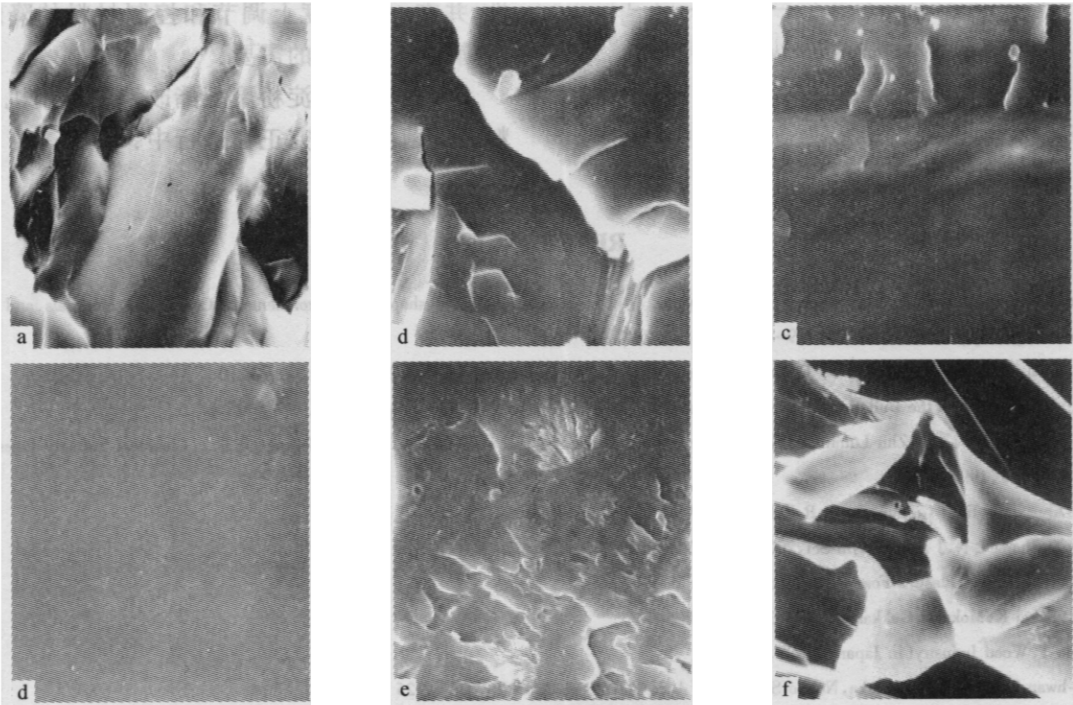


Fig. 8 SEM photographs of the sections of the films (×1.00K)
a) WP0; b) WP2; c) WP4; d) WP6; e) WP8; f) WP10

2.7 降解性

淀粉改性的聚氨酯是一种典型的生物降解材料,若将其作为材料使用,降解速度和抗水性的控制显得尤为重要.在其中加入非降解的化合物来控制降解速度是一种解决的方法,但非降解化合物可能会再造成二次污染.本研究结果表明,可降解的天然单宁可调节聚氨酯的降解速度(图 9),随着单宁含量的上升,降解速度下降.这是因为单宁较少的样品容易被溶胀,水较易渗入材料内部,而单宁含量较多的样品由于分子较刚性,材料不易溶胀,因而降解较慢.这与溶胀实验得到的结果相一致.

另外在材料的降解过程中材料的吸水率变化也随单宁的增加而趋于缓慢(图 10),在水解初期,产物的吸水率较低,随着水解过程的深入,越来越多的氨酯键被水解成为亲水的羟基,使材料

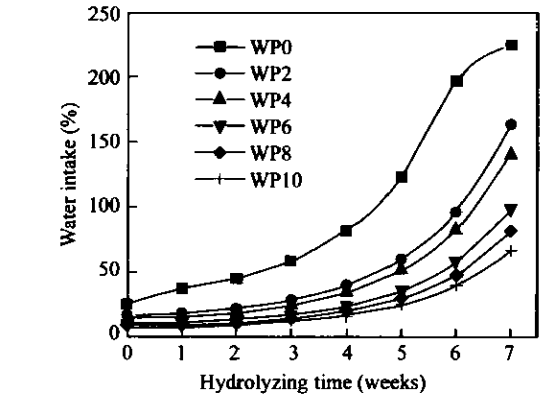


Fig. 10 Water intake curves of films in buffered media

的吸水性明显上升.由于单宁的存在提高了交联点密度,使水的深层进入变得困难从而提高了其抗水性能.

单宁能显著改善淀粉改性聚氨酯的结构和提高其性能.随着单宁含量的增加,聚氨酯的交联度、拉伸强度、杨氏模量、抗水性和热分解温度均有明显的提高,特别是当单宁的含量占投入的植物原料的 60% 时,样品(WP6)的结构相当致密,其断面光滑,相容性良好,拉伸强度、杨氏模量和积分程序分解温度分别达到最大值.同时单宁改性淀粉聚氨酯还能保持淀粉聚氨酯易于降解的特性,并在一定程度上调节和控制材料的降解速度以满足不同领域的需要.

有关单宁对淀粉聚氨酯改性的作用机理及材料的抗菌机理研究正在进行中.

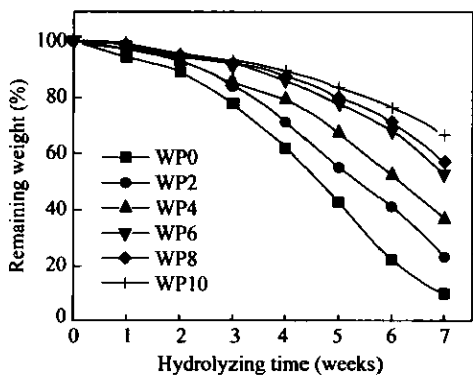


Fig. 9 Degradation curves of films in buffered media

REFERENCES

- 1 Nakamura K, Nishimura Y, Hatakeyama T, Hatakeyama H. The International Workshop on Environmentally Compatible Materials and Recycling Technology. Japan: Tsukuba, 1993. 239 ~ 245
- 2 Desai Sonal, Thalori I M, Sarawade B D, Devi Surekha. Polymer Engineering and Science, 2000, 40: 1200 ~ 1210
- 3 Ge J J. Reprinted from the Bulletin of the Kyushu University Forests. Kyushu University, Japan. 1998. 79 ~ 87
- 4 Fang, Yusheng(方禹声), Zhu Litmin(朱吕民). Polyurethane Foam Plastics(聚氨酯泡沫塑料). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1996. 790
- 5 Abdel Abusafieh, Riad Gobran, Surya R Kalidindi. J Appl Polym Sci, 1997, 63: 75 ~ 87
- 6 Wu Q X, Zhang L N. J Appl Polym Sci, 2001, 79: 2006 ~ 2013
- 7 Ferrigno T H. Rigid Plastics Foams. New York: Reinhold. 1967. 11
- 8 Ge J J, Sakai K. Mokuzai Gakkaishi, 1993, 39: 801 ~ 806
- 9 Yamada T. Wood Industry(in Japan), 1999, 54(1): 2 ~ 8
- 10 Seung-hwan Lee, Mariko Yoshioka, Nobuo Shiraishi. J Appl Polym Sci, 2001, 78: 319 ~ 325
- 11 Saraf V P, Glasser W G. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 1831 ~ 1841
- 12 Athawale V D, Vidyagauri Lele. Carbohydrate Polymers, 1998, 35: 21 ~ 27
- 13 Doyle C D. Anal Chem, 1961, 33: 77 ~ 82

APPLICATION OF TANNIN AND STARCH AS CROSSLINKER IN MODIFICATION OF POLYURETHANE

GE Jinjie, WU Rui, SHI Xinghai, LIU Yingjun, WANG Min

(*The Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433*)

Abstract A series of casting films of starch and tannin-based polyurethane were prepared and the effect of tannin and starch amounts on the properties of polyurethane was investigated. It was found that when tannin was added, the thermal behavior and mechanical properties of films were improved, especially when the content of tannin reached 60% (weight percent in biomass), tannin and the network of starch-based polyurethane interpenetrated and showed good miscibility. Its integral procedural decomposition temperature (IPDT) was 375 °C, its tensile strength and Young's modulus were 51.9 MPa and 308.4 MPa, respectively. The results indicated that tannin had great effect on the density of crosslinking, miscibility of components and the morphology of starch polyurethane. The degradation test in phosphate buffer solutions showed that tannin could adjust the speed of starch polyurethane degradation, to some extent.

Key words Polyurethane, Tannin, Starch, Crosslinker