

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.09.031

生物质基聚氨酯的合成与应用研究进展

王一凡^{1,2}, 王欣悦^{1,2}, 王泽坤^{1,2}, 丁伟^{1,2}, 金玉顺^{1,2}, 刘若凡^{1,2}, 伍一波^{1,2}

(1.北京石油化工学院新材料与化工学院,北京 102627; 2.特种弹性体复合材料北京市重点实验室,北京 102627)

摘要:传统聚氨酯(PUR)的合成主要依赖不可再生的石化资源,加剧了对有限石油资源的依赖,且存在使用后难以生物降解的问题,对环境造成了严重的负面影响。利用可再生的生物质原料(部分)替代传统石油基原料制备生物质基PUR不仅可以减少对石化资源的依赖,还能降低PUR材料对环境的负面影响,从而有效地解决上述问题,因而有望实现PUR的绿色合成与相关产业的可持续发展。鉴于此,重点介绍了以植物油基PUR、单宁基PUR、木质素基PUR以及糖基PUR为代表的生物质基PUR,总结分析了生物质原料的来源与改性、生物质基PUR合成以及性能优化策略。在此基础上,进一步探讨了当前生物质基PUR研发面临的关键难题,并就其未来的研究方向与应用进行了展望。

关键词:生物质;植物油;单宁;木质素;糖类化合物;聚氨酯

中图分类号:TQ317 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2025)09-0246-06

Progress on synthesis and application of biomass-based polyurethanes

WANG Yifan^{1,2}, WANG Xinyue^{1,2}, WANG Zekun^{1,2}, DING Wei^{1,2}, JIN Yushun^{1,2}, LIU Ruofan^{1,2}, WU Yibo^{1,2}

(1. College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102627, China;

2. Beijing Key Laboratory of Special Elastomers and Composites, Beijing 102627, China)

Abstract: Traditional synthesis of polyurethane(PUR) mainly relies on non-renewable petrochemical resources, which intensifies the dependence on limited petroleum resources and also has the problem of being difficult to biodegrade after use, causing serious negative impacts on the environment. By (partially) substituting traditional petroleum-based raw materials with renewable biomass resources to synthesize bio-based PUR, not only is the reliance on fossil feedstocks reduced, but the environmental impact associated with PUR materials is also mitigated. This strategy effectively addresses the aforementioned challenges and holds significant potential for enabling green synthesis routes and promoting sustainable development within the related industries. In view of this, this review focuses on biomass-based PUR represented by plant oil-based PUR, tannin-based PUR, lignin-based PUR, and saccharide-based PUR. It provides a comprehensive summary and analysis of the sources and modifications of biomass feedstocks, the synthesis of biomass-based PUR, and the strategies for optimizing their properties. On this basis, the key challenges currently faced in the research and development of biomass-based PUR were further discussed, and the future research directions and applications were prospected.

Keywords: biomass ; plant oil ; tannin ; lignin ; saccharide ; polyurethane

聚氨酯(PUR)是由多元醇与异氰酸酯通过逐步聚合反应生成的高分子材料^[1],具备优异的力学性能,耐化学性能以及结构可设计性,广泛地应用于建筑、医疗、航空航天、涂料等诸多领域^[2]。

传统PUR的生产高度依赖石油基原料,存在不可忽视

的资源环境问题:一方面,石化资源属于不可再生资源,对其的高度依赖限制了PUR产业的可持续发展;另一方面,传统PUR生产过程碳排放量大且难生物降解,对生态环境的污染风险高。为了应对这些挑战,亟需开发可替代PUR合成用石油基原料的可再生和环境友好型原料,制备生态可持续的

基金项目:北京石油化工学院致远科研项目(2025001),北京市科技新星计划项目(Z211100002121085)

通信作者:丁伟,副教授,研究方向为生物功能材料

收稿日期:2025-08-04

引用格式:王一凡,王欣悦,王泽坤,等.生物质基聚氨酯的合成与应用研究进展[J].工程塑料应用,2025,53(9):246-251.

WANG Yifan, WANG Xinyue, WANG Zekun, et al. Progress on synthesis and application of biomass-based polyurethanes[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(9): 246-251.

PUR及其衍生产品。

生物质基PUR是一类以可再生生物质为原料合成得到的PUR^[3]。近年来,随着生物炼制技术和绿色化学的不断发展,生物质基PUR的合成与应用研究取得了显著进展。该类PUR的核心原料主要包括生物质基多元醇和生物基异氰酸酯。其中,多元醇是决定生物质基PUR合成可行性与最终性能优劣的关键组分^[4]。根据生物质原料来源的不同,生物基多元醇主要有植物油、植物多酚、木质素以及糖类等。上述生物基多元醇可直接或改性后替代或部分替代石油基多元醇用于PUR的合成,在保证PUR成功合成的同时,还可增强其本身性能并赋予其更多的功能性,为生态可持续PUR的开发与应用拓宽了方向。

鉴于此,笔者对近年来以可再生生物质及其衍生物作为多元醇原料合成PUR的研究进展进行了总结和分析,重点对基于不同生物质原料制备生物质基PUR的策略和性能进行了讨论(图1),比较了生物质基PUR与石油基PUR的性能,并展望了生物质基PUR未来的发展方向,以期生态可持续PUR的合成与应用提供参考。

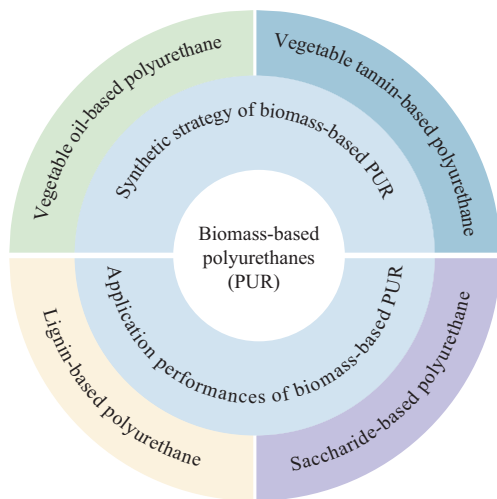


图1 生物质基PUR的分类、制备策略和应用特性

Fig. 1 Classifications, preparation strategies and application performances of biomass-based PUR

1 植物油多元醇PUR合成与应用

植物油作为生物基多元醇的重要来源,被广泛应用于生物质基PUR的合成当中。植物油的主要成分是甘油三酯,其为甘油与各种不饱和脂肪酸反应而成的化合物,广泛分布于自然界中。目前,蓖麻油、大豆油、棕榈油等植物油,是生物质基PUR的制备最为常用的植物油多元醇原料。其中,蓖麻油因其分子结构中含有三个仲羟基,具备独特优势,可直接作为多元醇原料参与PUR的合成。Pan等^[5]利用蓖麻油这一特性,直接以蓖麻油作为多元醇直接合成蓖麻油基PUR,并引入单宁酸作为交联剂。单宁酸与蓖麻油基PUR中残留的自由异氰酸酯发生进一步交联反应,合成了单宁酸/蓖麻油基PUR胶黏剂。这种合成策略显著提升了PUR胶黏剂的综合性能,使其在耐水性、耐化学性与抗菌性方面

表现优异,不仅大幅延长了使用寿命,还拓展了在多种复杂环境下的应用潜力。

然而,除蓖麻油外的绝大多数植物油自身不含羟基,且蓖麻油中的羟基为仲羟基,反应活性相对较低,在一定程度上限制了在PUR合成中的直接应用。因此,需要对植物油进行化学改性,在其分子结构中引入羟基,转化为结构适宜的植物油基多元醇^[6]。目前,植物油的化学改性以及改性产物在PUR合成中的应用已经日趋成熟^[7]。植物油化学改性制备植物油基多元醇的方法主要有环氧开环法^[8]、氨解法^[9]以及酯交换法^[10]。

环氧开环法是植物油合成多元醇的常见方法,其基本原理包括两个主要步骤。首先,植物油中的不饱和双键在均相或非均相催化体系中与过氧酸(如过氧乙酸等)发生环氧化反应,生成环氧基团。然后,在酸性或碱性条件下,环氧基团与醇(如甲醇、乙醇等)发生开环反应,生成羟基,从而改性得到多元醇^[11]。常用的开环试剂有水、乙醇、甘油、丙二醇、酸类等。氨解法则是通过植物油脂肪酸与醇胺类物质发生酰胺化反应,生成多元醇脂肪酸酰胺。氨解法反应条件相较于酯交换法更为温和,所需的反应温度更低^[12]。酯交换法是利用小分子多元醇与植物油中的脂肪酸酯发生交换反应,直接制备具有不同羟值的多元醇^[13]。在催化剂和高温(170~200 °C)条件下^[14],植物油中的脂肪酸甘油三酯与小分子多元醇发生反应,生成新的脂肪酸酯和甘油(完全反应时)^[8]。该法操作步骤简单,但所得多元醇通常是单甘油酯、双甘油酯和三甘油酯的混合物。这种混合物成分复杂,性质差异较大,且分子结构上的脂肪长链对PUR的力学性能有显著影响。

值得注意的是,除了改性产物羟基官能团含量会影响PUR的合成与性质,不同来源植物油分子结构存在的异质性(如脂肪酸链长、不饱和度及取代基位置等)也会显著影响改性产物的官能团分布。这种本征差异会影响植物油基多元醇的反应活性,从而使最终PUR制品在力学性能、热稳定性等关键指标上呈现显著差异。

大豆油作为一种常见的植物油,因其价格低廉且来源广泛,常被应用于塑料工业中。通过环氧开环法改性,可在大豆油的分子链上成功引入羟基,使其能够作为生物基多元醇和异氰酸酯反应合成生物质基PUR。与传统的石油基PUR相比,大豆油基PUR对环境更为友好,同时还展现出了更优的氧化稳定性、水解稳定性和热稳定性。Xu等^[15]将环氧开环改性大豆油作为生物基多元醇与异佛尔酮二异氰酸酯反应合成得到了一种生物质基PUR薄膜。研究表明,这种PUR薄膜的性能随着 r 值(异氰酸酯基和羟基的物质的量比,1.6~2.0)和成膜温度(40~80 °C)的逐渐增加,薄膜的力学性能、疏水性、热稳定性和阻隔性能均得到有效提升,但透明度逐渐降低。对上述性能进行综合分析,当 r 值为1.8,成膜温度为60 °C时,大豆油基PUR薄膜作为包装材料的应用效果达到最佳。该薄膜不仅综合性能优异,还兼具良好的生物

可降解性,因此在食品包装领域展现出了巨大的应用潜力。

棕榈油富含饱和脂肪酸,化学改性棕榈油多元醇的羟基含量较低,通常低于其他植物油基多元醇。使用棕榈油多元醇合成PUR能够显著提升PUR的热稳定性和抗氧化性能。因此,棕榈油多元醇成为了软质PUR发泡材料的理想选择。Zhang等^[16]使用棕榈油多元醇和聚醚多元醇(GP-3630, HK-330N)混合后作为多元醇使用,与二苯基甲烷二异氰酸酯反应制备了棕榈油基PUR软质泡沫材料。在低频范围(100~500 Hz)内,该生物基PUR软质泡沫的吸音系数显著提升,其中以棕榈油多元醇质量分数为43%和49%的棕榈油基PUR泡沫表现最为突出,其吸音系数最高可达0.9。此外,该材料的传输损失在全频段范围内均呈现增加趋势,表明其声学性能得到了显著优化。随着棕榈油多元醇含量的增加,该生物基PUR软质泡沫的拉伸强度、断裂伸长率和拉伸弹性模量呈现下降趋势,而其压缩强度则显著提高。该现象表明,调整棕榈油基多元醇含量可以有效地调控PUR的力学性能。由此可见,精确调控棕榈油多元醇的含量,是优化生物基PUR软质泡沫力学性能的关键。此外,该新型环保棕榈油基PUR软质泡沫还展现出良好的声学特性。例如,将其作为吸声材料,置于汽车舱内三个位置,通过对泡沫材料拓扑优化后,在特定频率范围内,可有效降低优化频率处的目标点声压级,展示了良好的降噪潜力^[17]。

蓖麻油经上述方法改性后,其羟基含量可显著提升,反应活性大幅增强,使其更适用于PUR合成。得益于蓖麻油及其衍多元醇的独特性质,所制得的PUR材料在力学性能、耐水性以及疏水性等方面均获得显著提升。例如,Zhang等^[18]利用改性后的蓖麻油作为多元醇与异氰酸酯合成了新型的生物基PUR泡沫。这种生物基PUR泡沫与传统的石油基PUR泡沫相比,在力学性能、热性能和阻燃性能等方面都有较为显著的提升。基于这些优异性能,蓖麻油基PUR在泡沫材料领域展现出广阔的应用前景。此外,橄榄油、桐油、菜籽油等植物油也可以作为植物油基多元醇的来源。但从生产规模、利用价值以及工业化成本等角度综合考虑,蓖麻油、大豆油以及棕榈油仍然是目前最具前景的三种植物油基多元醇的来源。

总体而言,生物基多元醇(尤其是植物油基多元醇)在绿色环保方面较石油基多元醇具有显著优势。利用植物油多元醇制备的生物基PUR满足了可持续发展与环保需求,展现出巨大的发展潜力。综合现有研究结果可以发现,植物油基多元醇的合成方法越来越丰富。由植物油多元醇制备的生物基PUR具有一些良好的性能特点,这些性能使得其在食品包装、汽车部件、医用材料以及涂料等多个领域,展现出了广阔的应用前景与市场潜力。从各类植物油多元醇的利用价值、性能以及收益等多方面综合考虑,大豆油凭借高产量、供应稳定和低成本等优势,在生物基PUR领域具有更广阔的应用前景。此外,蓖麻油和棕榈油则因其各自独特的性能特点,在特定应用场景中具有不可替代的市场需求。

2 植物单宁基PUR合成与应用

植物单宁是一类天然存在的多酚类化合物,广泛分布于植物界。单宁在果实、树皮、叶子和木材等植物组织含量较高,其中树皮是单宁含量最为丰富的部位之一^[19]。根据其化学结构和性质,植物单宁主要分为水解单宁、缩合单宁、复合单宁和伪单宁^[20]。单宁分子结构中富含大量的酚羟基等活性官能团,相较于苯酚,其羟基数量更多,活性也更高。这些丰富的活性官能团使得单宁在与异氰酸酯等交联剂反应时表现出更高的反应活性,能够有效促进PUR网络的形成,因此常被用作制备PUR材料的原料,以赋予材料优异的性能。植物单宁因其良好的抗紫外线、杀菌、抗氧化和可生物降解等性质在工业生产中占据越来越重要的地位^[21]。由于单宁含有大量的苯酚结构,具备显著的紫外线吸收能力,因此将其用于PUR合成,可显著增强PUR材料的紫外线防护性能^[22]。此外,单宁的抗菌机制不仅源于其丰富的酚羟基能与细菌细胞壁和细胞膜中的成分相互作用,干扰细菌的正常生理功能,还因为植物单宁中的邻二酚基团可有效螯合铁离子,剥夺细菌生长所必需的铁元素,进而抑制其生长^[23]。基于这些特性,可合成制备具有生物活性的植物单宁基PUR。

值得注意的是,植物单宁由于具备的羟基数量较多且反应活性较高,与异氰酸酯易发生交联反应,形成高度交联的网络结构。这种高度交联的网络结构会显著影响材料的性能,如导致材料的硬度增加,但也会导致脆性增大,韧性降低,更容易在应力作用下发生断裂,限制其在非泡沫形态(如弹性体、薄膜等)PUR材料中的应用。相较之下,PUR泡沫的多孔结构能够有效分散交联网络的应力,保持材料的韧性和弹性。因此,单宁用于PUR合成时主要应用于制备PUR泡沫。Díaz-Gómez等^[24]使用乙醇/水混合溶剂从辐射松树皮中提取单宁,分离出高分子量的单宁,将其作为多元醇与聚亚甲基二异氰酸酯反应制备PUR泡沫。研究表明,单宁基PUR泡沫具有良好的力学性能和防火性能,展示了单宁作为生物质原料在PUR泡沫中的应用潜力。Zhao等^[25]使用单宁作为生物质原料与非异氰酸酯反应,制得了PUR硬质泡沫。该泡沫材料的压缩强度可达0.8 MPa,表现出优异的抗压性能和良好的韧性。同时,制备得到的PUR泡沫极限氧指数(LOI)为24.45%,高于传统石油基PUR泡沫(17%~19%),表现出更好的防火性能。通过添加阻燃剂,泡沫的防火性能可进一步提高,其LOI值达到27.55%。该研究不仅展示了单宁作为生物质原料在PUR泡沫中的应用潜力,还利用非异氰酸酯原料合成得到PUR,进一步提升了环保性能。

除了将植物单宁用于PUR泡沫的制备,也可通过精确控制交联剂的用量,调节反应条件(如降低反应温度,缩短反应时间等)以及在反应体系中加入适量其他多元醇等方法,将其用于PUR胶黏剂和涂料的制备,可在一定程度上减少单宁作为多元醇和异氰酸酯的过度交联反应。除上述方法,也可对单宁进行特定的化学改性或预处理,然后用作功能性基质,用于非异氰酸酯PUR的合成。这种合成PUR的方法,

从合成路径上避免了单宁的多羟基导致的过度交联,实现PUR胶黏剂和涂料的制备,拓展了单宁基PUR的应用领域。三种单宁基非异氰酸酯PUR合成策略^[26-28]分别为水解单宁、缩合单宁以及水解单宁水解产物没食子酸作为生物基多元醇合成单宁基非异氰酸酯PUR。与传统依赖异氰酸酯的PUR合成工艺相比,这种合成PUR的方法与传统合成PUR的方法相比更为绿色环保。

除了前述提及的几种植物单宁外,还有多种其他来源的植物单宁已被应用在合成生物质基PUR当中,见表1。由表1可知,这些植物单宁基PUR材料因其独特的性能,被广泛应用于黏合剂、泡沫、弹性体和涂料等多个领域,并在汽车、建筑、生物医药等行业中发挥重要作用。植物单宁基PUR泡沫主要分为软质泡沫和硬质泡沫两大类。植物单宁基软质泡沫因其具有良好的耐用性、轻质特性、优异的弹性和柔韧性,被广泛用作填充材料,应用于汽车内饰、家具制造、床垫生产以及包装材料等领域。植物单宁基硬质泡沫则因其卓越的隔热性能和优异的力学强度,被广泛应用于建筑外墙保温和屋顶隔热等建筑领域,作为一种高效的保温隔热材料。此外,植物单宁在PUR胶黏剂和涂层领域也展现出显著的优势。植物单宁的引入能够显著提升PUR材料的抗氧化性能和耐紫外线性能,从而拓展了其在涂料领域的应用范围。同时,植物单宁的生物相容性和抗菌特性赋予了PUR胶黏剂更佳的性能,使其在医用敷料和组织修复材料等生物医药领域具有潜在的应用价值。

3 木质素基PUR合成与应用

木质素是地球上第二丰富的天然有机碳聚合物,也被认为是世界上最丰富的可再生芳香类生物质资源。木质素是一种由三种单体(芥子醇、松柏醇和对香豆醇)通过氧自由基聚合反应形成的交联网络结构聚合物。木质素的来源和分离方法的不同,导致这三种单体的含量也有所差异^[31]。利用木质素合成生物基PUR,不仅能减少对石油资源的依赖,还能提升PUR材料综合性能。目前,商业木质素按照分离的工艺分类主要分为五类:酶解木质素、有机溶剂木质素、碱木质素、磺酸盐木质素以及Kraft木质素^[32]。其中,后两种木质素含有硫元素。这几类木质素的获取分别是通过酶解法从木质纤维素生物质中提取、通过有机溶剂法从生物质中提取、通过碱法从生物质中提取、通过磺化反应从生物质中提取以及通过Kraft法制浆过程产生。上述每类木质素的获取方法各有特点,适用于不同的应用场景和工业需求。

木质素可直接作为活性填料用于PUR体系,以改善PUR材料的性能^[33]。Zhang等^[34]将未经化学改性的天然木质素(包括硫酸盐木质素LS、碱木质素AL和酶解木质素EHL)作为填料加入到PUR合成当中,显著增强了PUR泡沫的阻燃性能和热稳定性。实验结果表明,无涂层的PUR泡沫LOI值为17.0%,而涂层泡沫的LOI值显著提高。使用AL涂层的泡沫LOI值最高可达28.4%,展现出优异的阻燃性能。实验证明,未经化学改性的木质素(特别是碱木质素AL)作为填料可以显著提高PUR泡沫的阻燃性能和热稳定性。

然而,木质素的直接应用面临两大挑战:一方面,未经改性的木质素在体系中分散性较差,易在体系中聚集;另一方面,木质素分子中所含的羟基基团由于受空间位阻影响,反应活性相对较低。因此,木质素在PUR合成过程中的直接应用在一定程度上受到了制约。为克服上述问题,通常需对木质素进行改性处理。木质素改性主要针对其羟基进行,常见的改性方法包括卤代烷基改性、酯化改性、异氰酸酯改性和羟丙基化改性等^[35]。Wang等^[36]使用羟丙基化方法,用环氧丙烷对木质素进行改性,将木质素中的酚羟基转化为更具反应性的脂肪族羟基,提高木质素的反应活性,并使用改性后的木质素与六亚甲基二异氰酸酯反应制备了木质素基PUR涂层。实验结果表明,采用改性木质素制备的PUR涂层表面光滑且无缺陷,而未改性木质素制备的涂层表面粗糙且有微孔。同时,该PUR涂层的耐水性与耐腐蚀性得到了显著提升,从而使其成为一种高性能的生物基PUR涂层,展现出了在涂层领域的广阔应用前景。

除上述改性策略,将木质素解聚成分子量较低、官能度更高的低聚物,也是一种提高木质素反应活性的有效方法^[37]。通过解聚,能将木质素与其他生物质成分分离,使木质素解聚成酚类单体。目前,木质素解聚产物的分离方法主要包括有机溶剂萃取法^[38]、膜过滤法^[39]以及离子液体萃取^[40]等。这三种方法的优势各不相同,其中有机溶剂萃取法适合从木质素解聚产物中分离有价值的酚类单体;离子液体(ILs)萃取法则在一定程度上减少了传统有机溶剂的使用,通过将ILs与水按一定比例混合可使萃取效率显著提升^[41],具有安全、绿色、快速的优势;膜过滤法则具备分离效率高、操作条件简单温和等优点,在工业上备受青睐,得到广泛的应用。Quinsaet等^[42]的研究展示了木质素解聚物的应用价值,他们对辐射松中提取的木质素进行解聚,得到低聚物木质素油,部分替代山梨醇聚醚多元醇,与聚亚甲基二苯基二异氰酸酯

表1 单宁基PUR的应用

Tab. 1 Application of tannin-based PUR

Types	Bio-based additives	Application area	References
Bio-PUR	Tannic acid	Tissue engineering scaffolds	[26]
Bio-PUR	Mimosa tannin	Wood adhesives	[27]
Bio-PUR	Condensed tannin	Surface coatings	[29]
Bio-PUR rigid foams	Mimosa tannin	Coatings	[30]
Bio-PUR foams	Vegetable tannin	Automotive industry	[22]
Bio-PUR foams	Pinus radiata tannin	Building material	[24]

反应得到硬质 PUR 泡沫。该策略不仅提高了 PUR 泡沫生物基含量,还增强了其力学性能。研究表明,配方优化可进一步提升泡沫性能,显示出巨大的应用潜力。

综上所述,未改性木质素、富羟基化改性木质素以及木质素解聚产物,均在 PUR 合成领域中具有独特地位,可在提升 PUR 性能(如前文所述的阻燃性、力学性能等)方面扮演重要角色。更重要的是,木质素基 PUR 还表现出优异的生物相容性和生物活性,这为其在生物医用材料领域开辟了重要应用前景,例如用于开发组织工程支架和药物递送载体等先进医疗产品。

4 糖基 PUR 合成与应用

糖类化合(单糖、二糖和多糖)因其分子结构中普遍含有羰基/醛基以及多个羟基,成为重要的生物基多元醇前体。糖类资源(如淀粉、蔗糖等)来源广泛且成本低廉,可从玉米、甘蔗等植物及农业废弃物中提取得到,并进一步转化为生物基多元醇用于 PUR 合成。

淀粉作为代表性的天然多糖,以其丰富、可再生、可生物降解、低成本、生物相容性和无毒性等优势,被广泛应用于多个领域^[43]。Javaid 等^[44]直接利用酸水解的糯玉米淀粉作为扩链剂,与 1,4-丁二醇共混和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)成功制备了兼具生物相容性与可降解性的 PUR 弹性体。淀粉的引入显著改善了 PUR 弹性体的热稳定性和力学性能。然而,天然糖类(包括淀粉)中的羰基/醛基反应活性较低,使得天然糖类难以直接用于合成 PUR 等高分子材料。因此,通常需将天然糖类化学改性转化为多元醇后再用于合成生物质基 PUR^[45]。Lubczak 等^[46]将淀粉与烷基碳酸酯进行反应,得到一种由淀粉衍生而成的聚醚多元醇,并将其作为多元醇与二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯反应制备了硬质 PUR 泡沫。采用此改性方法得到的淀粉衍生物不仅能直接作为多元醇

应用于 PUR 合成,还兼具环境友好性。此外,该种 PUR 泡沫材料表现出优异的热阻特性,可作为高效隔热材料使用。

除淀粉外,蔗糖作为一种二糖(食糖的主要成分,广泛存在于植物组织)也是重要的糖类资源。以蔗糖为核心单元,可通过与脂肪酸进行酯交换反应合成蔗糖硬脂酸酯^[47]。蔗糖脂肪酸酯是一种具有生物可降解性和生物相容性的材料。同时,这类酯化物还具备良好的抗菌性和抗氧化性等特殊性能^[48]。Tang 等^[49]通过控制蔗糖酯化反应,保留一些蔗糖上的羟基,使蔗糖部分酯化,完成酯交换反应制得蔗糖脂肪酸酯。该种蔗糖脂肪酸酯残留的羟基,可以作为反应点参与 PUR 的合成。研究发现,随着蔗糖硬脂酸酯的羟基值增加,PUR 的拉伸强度可以从 6 MPa 提高至 32 MPa,拉伸弹性模量从 108.4 MPa 增加到 288.4 MPa,断裂伸长率从 6% 增加到 20%,力学强度得到了显著提升。同时,蔗糖脂肪酸酯的柔性侧链赋予了 PUR 疏水性与柔韧性,由此制得的薄膜展现出高透明度(>90%)和低雾度(<15%),且薄膜呈无色状态。上述蔗糖基 PUR 的高透明度与疏水特性,使其成为水下光学应用的潜在材料。

表 2 展示了采用不同类型的生物基多元醇合成的生物质基 PUR 的性能优缺点以及潜在的应用领域。在环保政策驱动和跨领域应用需求的双重推动下,来源广泛的可再生生物质正被高效转化为生物基多元醇,进而用于合成生物质基 PUR。这些生物基多元醇的化学结构和组成具有显著的多样性,这种多样性源自其不同的生物质原料来源以及合成工艺路径。这种结构上的差异导致物理化学性质的差异化,表现出各自独特的性能优势与局限性。因此,通过有针对性地选择不同类型的生物基多元醇,可以制备出能够满足不同应用领域需求的生物质基 PUR 材料。

表 2 不同生物质基 PUR 的优缺点及潜在的应用领域

Tab. 2 Excellent and poor properties as well as potential application fields of different biomass-based PUR

Raw material	Superior properties	Poor properties	Potential applications
Castor oil	Flexibility and elasticity	Mechanical strength and toughness	Bio-PUR elastomer and bio-PUR coating
Soybean oil	Mechanical properties	Chemical resistance and water resistance	Bio-PUR film and bio-PUR rigid foams
Palm oil	Antioxidant performance	Heat resistance	Bio-PUR flexible foam
Lignin	Hydrophobicity	Thermostability	Bio-PUR foams and bio-PUR film
Sucrose	Bio-compatibility	High brittleness	Bio-PUR rigid foams
Tannic acid	Ultraviolet resistance	High hydrophilicity	Bio-PUR porous material

5 结语与展望

当前,能源匮乏与生态环境污染问题日益严峻,对绿色可持续聚合物材料的需求迫切。生物质基 PUR 与石油基 PUR 相比,多元醇原料主要来源于生物质及其衍生物,具有资源丰富且可再生、结构多样及可生物降解等优势,展现出了良好的环境友好性。更重要的是,功能化生物质基多元醇可进一步赋予生物质基 PUR 材料疏水性、抗氧化性、生物相容性以及耐化学性等功能特性,使得生物质基 PUR 可作为一种功能性绿色材料,推动科技创新和经济发展,对于促进 PUR 产业的绿色低碳发展具有重要意义。

然而,目前生物质基 PUR 的研究与规模化应用仍面临诸多挑战:一方面,生物质原料的结构差异较大,导致其在加工性能和最终产品性能方面的一致性欠佳,增加了标准化大规模生产的难度;另一方面,生物质原料的生长周期、加工成本以及前期研发投入高等因素都对其价格造成较大的影响。此外,尽管生物质基 PUR 在可持续性方面具有显著优势,但其生物质含量以及综合性能仍有待进一步提升。鉴于此,生物质基 PUR 材料未来的发展方向可从以下两个方面考虑。

(1) 进一步提高生物质基 PUR 的生物基结构单元含量,同时保证其性能不降低或有所提升,减少对石化产品的依

赖;可以探索采用两种合成策略:一是利用生物质基多元醇与非异氰酸酯类交联剂进行反应;二是采用生物质基多元醇与生物基异氰酸酯进行合成。

(2)进一步优化生物质基多元醇的制备工艺,提升生物质基PUR的生产效率。通过优化反应体系和工艺参数,使生物质基PUR的综合性能达到或超过传统石化基PUR的水平,从而降低其工业化成本,推动其产业化进程。

通过以上两个方面的协同研究,兼顾成本与性能优势,研发出性能更优、价格更低的生物质基PUR,实现其工业化生产与应用,从而减少碳排放,助力我国“双碳”目标的实现。

参考文献

- [1] 耿静. 化工管理, 2020 (12):16–17.
GENG Jing. Chemical Enterprise Management, 2020(12):16–17.
- [2] MALANI R S, et al. Journal of Coatings Technology and Research, 2022, 19(1):201–222.
- [3] ALINEJAD M, et al. Polymers, 2019, 11(7). DOI: 10.3390/polym11071202.
- [4] IWATA T. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(11): 3210–3 215.
- [5] PAN Z, et al. Industrial Crops and Products, 2023, 204. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.117325.
- [6] 霍淑平, 等. 聚氨酯工业, 2023, 38(2):5–8.
HUO Shuping, et al. Polyurethane Industry, 2023, 38(2):5–8.
- [7] 岳昌海, 等. 聚氨酯工业, 2024, 39(6):6–9, 39.
YUE Changhai, et al. Polyurethane Industry, 2024, 39(6):6–9, 39.
- [8] 汤建伟, 等. 植物营养与肥料学报, 2024, 30(4):768–785.
TANG Jianwei, et al. Journal of Plant Nutrition and Fertilizer, 2024, 30(4):768–785.
- [9] 付阳, 等. 河南科学, 2020, 38(4):555–559.
FU Yang, et al. Henan Science, 2020, 38(4):555–559.
- [10] CUADRI A A, et al. Chemical Engineering Science, 2014, 111: 126–134.
- [11] YEMUL O S, et al. Polymer International, 2014, 63(10): 1 771–1 776.
- [12] HASTUTY S, et al. Journal of Physics:Conference Series, 2021, 2080(1). DOI:10.1088/1742-6596/2080/1/012027.
- [13] UNRUEAN P, et al. Journal of Oleo Science, 2022, 71(7):1 051–1 062.
- [14] MA Y F, et al. Green Materials, 2022, 10(3):99–109.
- [15] XU Q, et al. Polymers, 2022, 14(11). DOI: 10.3390/polym14112201.
- [16] ZHANG D, et al. Polymer International, 2020, 69(3):257–264.
- [17] 张丹. 车用植物醇聚氨酯多孔复合材料制备及拓扑优化方法研究[D]. 吉林:吉林大学, 2021.
ZHANG Dan. Research on preparation and topology optimization method of plant oil polyol polyurethane porous composite materials in vehicles[D]. Jilin:Jilin University, 2021.
- [18] ZHANG M, et al. Industrial Crops and Products, 2014, 59: 135–143.
- [19] COSME F, et al. Molecules, 2025, 30(4). DOI:10.3390/molecules30040800.
- [20] ARISTRI M A, et al. Forests, 2021, 12(11). DOI: 10.3390/f12111516.
- [21] ISWANTO A H. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 11(9): 4 242–4 261.
- [22] OLIVIERO M, et al. Polymers, 2019, 11(3). DOI:10.3390/polym11030480.
- [23] GUAN X Y, et al. Journal of Materials Chemistry B, 2023, 11(21): 4 619–4 660.
- [24] DÍAZ-GÓMEZ A, et al. Fibers and Polymers, 2022, 23(7):1 797–1 806.
- [25] ZHAO Y S, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 258. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.128994.
- [26] ESMAEILI N, et al. Thermochemica Acta, 2018, 664:64–72.
- [27] CHEN X Y, et al. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2024, 128. DOI:10.1016/j.ijadhadh.2023.103549.
- [28] GHOLAMI M, et al. Industrial Crops and Products, 2021, 161. DOI:10.1016/j.indcrop.2020.113195.
- [29] NARDELI J V, et al. Polymers, 2019, 11(11). DOI:10.3390/polym11111890.
- [30] CHEN X Y, et al. Polymers, 2020, 12(4). DOI: 10.3390/polym12040750.
- [31] 陈斌刚, 等. 化工技术与开发, 2022, 51(7):56–61.
CHEN Bingang, et al. Technology Development of Chemical Industry, 2022, 51(7):56–61.
- [32] 马晓振, 等. 化学进展, 2020, 32(5):617–626.
MA Xiaozhen, et al. Progress In Chemistry, 2020, 32(5):617–626.
- [33] 戚小各, 等. 化工新型材料, 2018, 46(6):20–22, 26.
QI Xiaoge, et al. New Chemical Materials, 2018, 46(6):20–22, 26.
- [34] ZHANG D Q, et al. Green Chemistry, 2021, 23:5 972–5 980.
- [35] MA X Z, et al. Macromolecular Rapid Communications, 2021, 42. DOI:10.1002/marc.202000492.
- [36] WANG X, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 280. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.135719.
- [37] MAHMOOD N, et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 60:317–329.
- [38] YANG W, et al. Separation and Purification Technology, 2021, 267. DOI:10.1016/j.seppur.2021.118599.
- [39] PEI Z F, et al. Polymers, 2024, 16(17). DOI: 10.3390/polym16172388.
- [40] TONG Y, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, 181. DOI:10.1016/j.jaap.2024.106663.
- [41] TIAN J, et al. BioResources, 2015, 10(3):4 099–4 109.
- [42] QUINSAAT J E Q, et al. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3 (11):5 845–5 856.
- [43] WANG L, et al. Molecules, 2024, 29(3). DOI: 10.3390/molecules29030646.
- [44] JAVAID M A, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 148:415–423.
- [45] ZIA F, et al. Carbohydrate Polymers, 2015, 132:575–600.
- [46] LUBCZAK R, et al. Polymer Testing, 2021, 93. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106884.
- [47] TENG Y, et al. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2021, 61(19):3 297–3 317.
- [48] CHOLAKOVA D, et al. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2024, 52:102–116.
- [49] TANG S, et al. Progress in Organic Coatings, 2024, 194. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108571.