

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.02.029

生物基可降解聚氨酯材料的制备及改性研究进展

杨尚科¹, 母艳潇¹, 卞军¹, 赵威¹, 李铜¹, 倪可扬¹, 江兴玉¹, 蔺海兰¹, 陈代强², 常凯军³, 蔡旭光⁴

(1. 西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039; 2. 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065;
3. 海南古樽科技有限公司, 海口 570100; 4. 常州源自然新材料科技有限公司, 江苏常州 213000)

摘要: 利用生物质资源合成的聚氨酯材料, 凭借其生物相容性和可降解性受到国内外的广泛关注。围绕近几年的文献, 首先介绍了合成生物基聚氨酯常用的生物基多元醇和生物基异氰酸酯, 以及它们的制备方法与结构特点, 然后从不同结构的单体、不同扩链剂和复合改性等方面详细概述了生物基可降解聚氨酯的研究进展, 阐述了单体的设计与合成、聚合反应原理、生物基可降解聚氨酯的结构、性能以及应用等内容。最后对未来生物基可降解聚氨酯的研究趋势进行了展望。

关键词: 聚氨酯; 生物基高分子材料; 可降解性; 研究进展

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)02-0187-06

Research progress on preparation and modification of bio-based degradable polyurethanes

YANG Shangke¹, MU Yanxiao¹, BIAN Jun¹, ZHAO Wei¹, LI Tong¹, NI Keyang¹, JIANG Xingyu¹, LIN Hailan¹, CHEN Daiqiang²,
CHANG Kaijun³, CAI Xuguang⁴

(1. School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China; 2. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 3. Hainan Guzun Technology Co., Ltd., Haikou 570100, China; 4. Changzhou Yuanran New Material Technology Co., Ltd., Changzhou 213000, China)

Abstract: Polyurethane materials synthesized from biomass resources have received extensive attention at home and abroad for their biocompatibility and degradability. According to the literatures in the recent years, bio-based polyols and bio-based isocyanates, which were often used in the synthesis of bio-based polyurethanes, as well as their preparation methods and structural characteristics were firstly introduced, then the research progress of bio-based degradable polyurethane was outlined in detail from the aspects of monomers with different structures, different chain extenders and compound modification, which elaborated on the design and synthesis of monomers, the principle of polymerization reaction, and the structure, properties and applications of bio-based degradable polyurethane. Finally, the future research trends and applications of bio-based degradable polyurethane were envisioned.

Keywords: polyurethane; bio-based polymer; degradability; research progress

自 20 世纪以来, 对高分子材料合成及应用后废弃过程中带来的环境污染和能源短缺等问题的关注度一直在不断攀升, 迄今为止研究者们所提出的一种行之有效的方法是利用生物质为原料通过物理或者化学方法合成具有实际应用价值且清洁无污染的生物基产品^[1-3]。比如: 燃料乙醇、沼气、生物柴油和生物塑料等。其中, 制备和使用生物基塑料是解决因石油基塑料滥用导致的能源浪费和白色污染等问题的高效策略之一。

生物基高分子按照来源可以分为天然生物基高分子材料和合成的生物基高分子材料。其中天然生物基高分子材料广泛存在于大自然的动物和植物中, 并能通过一定提取方法直接得到。如: 壳聚糖、蛋白质、纤维素、木质素等。这些都是人类最早研究并使用的天然高分子材料, 但存在难加工、成本高等缺点。合成的生物基高分子材料有: 聚乳酸 (PLA)、聚呋喃二甲酸乙二醇酯 (PEF)、聚己内酯 (PCL)、聚乙烯醇 (PVAL)、聚羟基烷酸酯 (PHA) 及聚氨酯等^[4-5]。这些材料

基金项目: 国家教育部春晖计划合作项目 (Z2023-XXX, Z2017070), 西华大学 Interface 创新研究工作室重点建设项目, 西华大学西华杯大学生创新创业训练项目 (xhb2024XX), 西华大学研究生创新基金项目 (SA2000002910)

通信作者: 卞军, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为聚合物基结构与功能复合材料

收稿日期: 2023-11-29

引用格式: 杨尚科, 母艳潇, 卞军, 等. 生物基可降解聚氨酯材料的制备及改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(2): 187-192.

YANG Shangke, MU Yanxiao, BIAN Jun, et al. Research progress on preparation and modification of bio-based degradable polyurethanes[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(2): 187-192.

都经过一定的化学手段进行合成和改性,普遍具有良好的耐热性和可加工性,并且表现出传统的石油基高分子不具有的生物相容性和生物可降解性,它们的出现是构建高分子产品的制备-应用-回收的完全闭环的关键。

聚氨酯作为目前市面上常见的高分子树脂,凭借良好的物理力学性能、易调控的化学结构及良好的生物相容性,广泛用在农业生产、民用生活、建筑、生物医疗^[6-9]等领域。但随着人们对高质量的生活的不断追求,传统的聚氨酯制品暴露出的缺点逐渐难以被人们所接受,其中明显的是在传统聚氨酯的制备过程中以不可再生的石油及其衍生物为单体原料,而且单体原料的合成需要用到有毒气体光气,会对自然环境造成污染。因此为了应对社会的挑战以及响应国家的可持续及“双碳”政策,通过研究生物质资源合成生物基聚氨酯制品,赋予产品可降解性,值得众多研究者的广泛关注^[10-18]。

但是目前所合成的生物基聚氨酯产品在强度、耐热性等方面不如传统方法得到的石油基聚氨酯材料,并且生产成本较高,阻碍了产品的工业化。笔者将从单体的选择、改性、分子结构设计和复合聚氨酯的制备等改性手段出发,对近年来生物基可降解聚氨酯的研究进展进行概述。最后对未来生物基可降解聚氨酯的发展提出展望。

1 聚氨酯的生物基单体概述

生物基的聚氨酯材料是指利用生物资源合成的多元醇或多异氰酸酯,部分或完全替代石油基单体原料,参与到聚氨酯的加成聚合反应过程中所制备的高分子化合物。以生物基二元醇与二异氰酸酯为例来合成聚氨酯,其反应机理如图1所示。笔者主要列举一些常见的生物基多元醇和生物基异氰酸酯,并简单介绍了不同可再生资源制备的生物基单体中带有特殊分子结构、官能团。

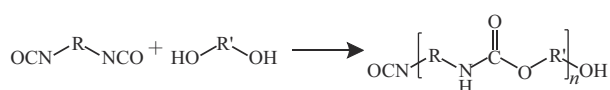


图1 二元醇与二异氰酸酯(生物基)合成聚氨酯

Fig. 1 Polyurethane synthesized by diol and diisocyanate (bio-based)

1.1 生物基多元醇

目前,常见的生物基多元醇有植物油基多元醇、植物酚类多元醇、木质纤维基多元醇、糖基多元醇等^[19-21]。它们广泛存在于大自然中,具有储量大和种类繁多的特点,不同生物质资源合成的生物基多元醇往往带有一些功能性基团(长脂肪链侧基、烯炔双键、酮基、芳环等)和分子结构(C—N, C—O, 环状结构等),通过这些功能单体的聚合得到的生物基聚氨酯会表现出许多特有的性能。植物油是一种价格低廉且容易获取的生物质资源^[22-23],因此受到了研究者的广泛关注。常见的植物油如蓖麻油、大豆油、棕榈油、菜籽油等,是合成生物基多元醇的重要前驱体。虽然常见的植物油本身不含羟基,但其主要成分中甘油脂肪酸酯的分子链结构中含有大量的酯基和双键结构,能作为单体羟基化改性过程的

反应活性位点,从而能得到多羟基的植物油分子。常用的改性方法有酯交换法、氨解法和环氧开环反应法。

大量研究表明,利用带有长脂肪链的植物油多元醇合成的聚氨酯具有优秀的耐水性和较低的热加工温度。但其力学性能和耐热性能不足限制了此类生物基聚氨酯材料在高强度、耐高温的工程领域中作为结构材料的使用,因此需要寻找带有刚性结构的生物基多元醇。近年来植物酚类化合物凭借自身刚性的苯环结构和丰富的储量迅速进入研究者的视野中^[24-26]。常见的植物酚有丁香酚、香草醛、阿魏酸、腰果酚、儿茶酚等,这些植物酚分子的结构中含有不同的功能基团(双键、醛基、脂肪长链基团、羰基、苯单酚和苯双酚基团等),它们能作为加工和生产中物理、化学修饰的活性位点,从而制备高附加值的植物酚生物基产品,目前已在多功能弹性体、纤维、涂料等领域中获得应用。此外,植物酚类物质能直接从自然资源中提取和分离,或从废弃的木材、坚果壳、纤维、甘蔗渣中转化,因此高性能的植物酚基聚氨酯是石油基芳香族化合物有前途的替代品。

1.2 生物基异氰酸酯

生物基异氰酸酯的制备同样是以天然可再生的自然资源为原料,设计原子、分子之间的键合反应,最后得到官能团为异氰酸酯的小分子化合物。目前合成生物基异氰酸酯的原料有脂肪酸、木质素、氨基酸、藻类、糖类、腰果壳液等,这些原料广泛分布在大自然中并且容易获取。异氰酸酯基团主要由 Curtius、Hoffman 或 Lossen 重排反应等方法得到。但是这些方法都存在缺点,比如 Hojabri 等^[27]采用 Curtius 重排方法从油酸中获得脂肪族 1,7-七亚甲基二异氰酸酯 (HPMDI)。该反应实际上是利用叠氮化合物与油酸中的羧基反应生成酰基叠氮化合物,随后在一定温度下热分解得到异氰酸酯基团。作者将所得的二异氰酸酯成功地与菜籽油反应,合成了一种聚氨酯材料,所获得的材料表现出与基于石化原料合成的聚氨酯相当的物理性质。但是,所用的叠氮钠具有爆炸性,需要特殊条件才能在较低温度下工作。而采用 Hoffman 和 Lossen 重排法^[28]只能得到脂肪族异氰酸酯,导致最终合成的聚氨酯与石油基异氰酸酯合成的聚氨酯之间存在性能差距。

2 生物基可降解聚氨酯的研究进展

2.1 不同结构的单体对生物基可降解聚氨酯性能的影响

选用不同结构单体(如脂肪族或芳香族单体)合成的聚氨酯,显然会在力学、热学性能方面表现出重大的变化,并且不同单体结构中极性基团数、侧基位阻的大小,以及分子量大小的不同都会导致聚氨酯的亲水性、可降解性能的差异,因此以下将具体讨论不同结构的单体对生物基聚氨酯性能的影响。

为了得到一种能用于医学应用的生物可降解海绵敷料,王彩^[29]成功地用天然生物基蓖麻油制备了新型生物基多孔聚氨酯海绵,探究了不同蓖麻油多元醇含量对蓖麻油基聚氨酯性能的影响。实验结果表明随着蓖麻油含量的增加,聚

聚氨酯海绵的拉伸强度和拉伸弹性模量得到了提升,而压缩强度最大被提升到2.15 MPa,压缩回弹率达到97%以上,说明海绵可承受一定的压力有效保护伤口,在愈合过程中可避免二次机械损伤。通过分析降解前后的微观形貌变化、力学性能的变化,以及比较红外分析及亲水性分析的差异,发现蓖麻油基聚氨酯的降解效果比石油基聚氨酯更好,说明具有优异的降解性能。

传统的聚氨酯合成工业上最常用的异氰酸酯单体原料为芳香族异氰酸酯[如4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)],但它们的合成原料是石油或其衍生物,并且其潜在降解产物(芳香二胺)具有毒性和致癌性。为了获得一种可降解的全生物基聚氨酯,Dong等^[30]将天然的赖氨酸二异氰酸酯(LDI)部分代替石油基异氰酸酯制备了高生物基含量的聚氨酯包膜涂层。实验结果表明,随着LDI含量的增加,涂层的热力学稳定性、交联密度和控释性能降低,亲水性和降解性能提高。当LDI与石油基异氰酸酯的替代比例为1:1时制得的聚氨酯具有良好的尿素包覆性与可控释性。并且随着赖氨酸组分的增加,涂层材料的降解性能得到提高,直至石油基异氰酸酯的替代比大于1:1。由此可知,通过这种生物基聚氨酯涂料包膜后的肥料,同时具有环境友好与可降解的性能优点。

Parcheta等^[31]利用生物可再生的琥珀酸和1,3-丙二醇合成了全生物基的聚琥珀酸丙烯多元醇,再与MDI以及扩链剂1,4-丁二醇(BDO)或1,3-丙二醇(PDO)为原料合成了新型生物基聚氨酯,探究了不同特性(羟基值、分子量、黏度、分散系数)的多元醇与不同种类的扩链剂对聚氨酯性能的影响。实验结果表明,扩链剂的种类对生物基聚氨酯性能的影响大于使用不同生物基多元醇合成聚氨酯产生的影响。并且每个样品的玻璃化转变温度(T_g)约为0~5 °C,热稳定性约为320 °C。所制备的生物基聚氨酯的拉伸强度达到30 MPa,断裂伸长率达550%。这说明在无需催化剂条件下同样制备了具有优异性能的聚氨酯弹性体。

由于脂肪长链的高度柔顺性导致最终合成的生物基聚氨酯抗载荷能力不足,因此为了得到高强、高模的生物基聚氨酯材料,Tachibana等^[32]利用天然的植物酚(香兰素)衍生的刚性二醇(VA)和BDO按不同比例与赖氨酸衍生的二异氰酸酯共聚制备了全生物基聚氨酯,并且在此基础上采用全新的香兰素衍生的甲氧基对苯二酚(MHQ)和二苯乙烯基二酚(VS)作为单体二醇,探究了这两种分子结构对生物基聚氨酯耐热性能的影响。3种香兰素衍生二醇的结构式如图2所示。实验结果表明,随着VA/BDO比例的逐渐增大,聚氨酯的 T_g 由22 °C提升到71 °C。同时与脂肪族聚氨酯相比,VA合成的聚氨酯具有更高的力学性能。当聚氨酯中VA物质的量分数达到100%时,拉伸模量和拉伸强度分别升高到1.8 GPa和42 MPa。并且研究发现将二醇单体替换为具有双酚和二苯乙烯型双酚结构的香兰素衍生的二醇MHQ和VS时,热降解温度最高可达220 °C,而 T_g 可提升至120 °C。这些结果表

明,由可再生刚性二醇合成的聚氨酯相较于其他生物基脂肪族聚氨酯具有显著的热稳定性和力学性能优势。

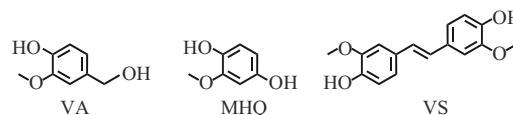


图2 香兰素衍生二醇的结构式

Fig. 2 Structural formula of vanillin-derived diols

Borowicz等^[33]利用新型生物多元醇白芥菜籽油(PG1)和2,2'-硫代乙二醇(3-硫代戊烷-1,5-二醇)合成了一种可生物降解和阻燃的生物基硬质聚氨酯/聚异氰脲酸酯(RPU/PIR)泡沫。研究表明,将带有硫和磷元素的生物多元醇和阻燃剂引入RPU/PIR泡沫结构后,通过它们之间的协同作用能产生优秀的阻燃效果,基于PG1的聚氨酯泡沫材料的LOI值在21%~26%范围内,均高于商用多元醇合成的聚氨酯泡沫材料的LOI值(19.2%),具有较好的阻燃性。与石油基聚氨酯泡沫相比,生物基多元醇合成的RPU/PIR泡沫材料具有更好的耐老化性能。更重要的是生物多元醇含量最高的RPU/PIR泡沫在土壤中28 d的生物降解度高达74.1%,具有良好的可生物降解性。

Tran等^[34]利用甘油共溶剂水热液化法(HTL)从甘蔗渣中提取了生物油多元醇,将该多元醇与聚二苯基亚甲基二异氰酸酯(pMDI)反应制备了生物基聚氨酯泡沫材料(PUF)。通过对PUF的耐热性能和力学性能测试结果发现,尽管生物油多元醇的掺入降低了PUF在降解第一阶段的热稳定性(150~230 °C),但在第二阶段350~450 °C范围内显著提高了PUF的热稳定性。并且使用万能试验机对不同含量的生物油多元醇的PUF进行压缩试验,在280~450 kPa的载荷压力范围内,由质量分数为50%生物油多元醇制备的PUF的压缩强度达到最大(283 kPa)。以上结果说明,甘蔗渣中提取的生物油多元醇是制备聚氨酯泡沫材料的潜在生物质资源。

2.2 不同扩链剂对生物基可降解聚氨酯性能的影响

不同种类扩链剂会对生物基可降解聚氨酯的分子链结构和空间构型产生不同的影响,进而影响聚氨酯的性能。张佳良^[35]为了提高聚氨酯的降解性,首先合成了一种含有动态亚胺键的新型扩链剂(EVV),然后再与聚氨酯预聚体进行聚合反应得到了一种可降解聚氨酯。实验结果表明,随着扩链剂EVV含量的增加,聚氨酯分子链中硬段含量也相应增多,力学性能先升高后下降,最大的拉伸强度和断裂伸长率分别为34.59 MPa和600.06%,并且动态亚胺键可以在酸性条件下断开生成醛和胺。在20 °C条件下将其放到5%的乙二醇乙醇溶液中4 h内可完全分解,具有较快的置换降解速度,EVV含量越多降解速度越快,这大大提高了聚氨酯的降解能力。

Liu等^[36]为了探究聚氨酯分子链之间的相互作用力和微相结构与聚氨酯性能之间的关系,将两种不同结构的扩链剂BDO和支化三甲基丙烷单烯丙基醚(TMPAE),按不同比例与聚己内酯(PCL),1,6-二异氰酸酯己烷(HDI)加成聚合制备

了解降解聚氨酯。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)和差示扫描量热(DSC)的高斯分布曲线拟合结果,证实扩链剂TMPAE大位阻侧基的存在促进了软段和硬段的微相分离,增大了软硬段中N—H与C=O的氢键结合率,提升了聚氨酯的结晶度。随着TMPAE含量的增多这种增强效果越明显。因此,完全由TMPAE作为扩链剂共聚制备的聚氨酯表现出最大的氢键量、结晶度和弹性模量。

异山梨醇(ISO)是一种从淀粉中获得的生物可再生、无毒的环境友好型化合物,并且特殊的手性、非平面的分子构型激起了众多研究者的研究兴趣。Blache等^[37]利用不同扩链剂ISO和BDO分别与MDI、菜籽油衍生二醇(FADM)共聚制备了一种新型的生物基聚氨酯弹性体,并通过改变FADM,MDI,ISO(BDO)的物质的量比探究了不同软硬段比例对聚氨酯弹性体性能的影响。经DSC测试发现ISO-聚氨酯与BDO-聚氨酯系列样品的 T_g 随着硬段含量的增大基本不变,结晶峰温度逐渐升高。总的来说所有样品有很好的相分离,两者的DSC转变行为非常相似,但是基于ISO的聚氨酯系列样品FMI在二次加热循环中,显示出更稳定的 T_g ,表明在动力学上具有稳定的相分离。并且通过对比ISO/BDO基聚氨酯的动态热机械分析(DMA)曲线,可以发现它们都表现出相似的热塑性弹性体行为,但是基于ISO的聚氨酯的模量值略高。

Sun等^[38]为了获得一种具有可再加工和可降解性能的生物基聚氨酯,通过改变两种扩链剂(含有亚胺键香草二醇和ISO)的比例与4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、蓖麻油共聚合了一种具有共价网络结构(CAN)的天然蓖麻油基聚氨酯。并且制备了生物基聚氨酯/碳纤维(CF)复合材料,探究了CF的无损回收过程。实验结果表明ISO的引入改变了聚氨酯分子链与链之间的氢键分布,同时ISO独特的非平面结构有利于整个聚氨酯分子链网络动态松弛的发生,适当降低了网络的交联密度,提高了网络的极限拉伸强度、断裂伸长率和韧性。通过聚氨酯/CF复合材料的降解回收实验可知,与原生的CF相比,回收后的CF仍能保证较高的力学性能。这项研究为以后构建可回收生物基聚氨酯的分子链网络提供了思路,并展示了CAN在为生物基聚氨酯等材料提升价值方面的潜力。

2.3 不同复合改性对生物基可降解聚氨酯性能的影响

除了通过分子结构设计制备生物基可降解聚氨酯,选择利用其他物质对生物基可降解聚氨酯进行复合改性也是一种提高其综合性能的有效手段,比如与天然的高分子材料共混或者添加各种助剂、增强填料^[39-40]等。

Wang等^[41]为了解决传统涂层在环境中容易损坏出现微裂纹引发进一步腐蚀的问题,开发了一种基于木质素的生物基聚氨酯智能防腐亚层涂料。该涂料的关键是与缓蚀剂的结合,并作为防腐亚层使用,以延长使用寿命。实验结果表明,缓蚀剂烟酰胺与纤维素之间成功地通过一种可水解的酯基结合,并引入到聚氨酯的结构中。在最佳条件下,厚度为

16 μm 的涂层将腐蚀电位(Ecorr)从-481 mV提高到187 mV,而腐蚀电流密度(Icorr)和腐蚀速率降低670 000%以上,说明具有优良的耐腐蚀性能。此外,对有划痕的涂层进行电化学阻抗谱(EIS)测试,一开始阻抗值迅速下降,但经过一定的时间后慢慢增大,证明了涂层中缓蚀剂的释放产生了薄的屏障层,阻碍了腐蚀介质的进一步作用,这说明结合了缓蚀剂的木质素基聚氨酯涂料具有自愈性。

李婷等^[42]分别以不同的聚酯多元醇(PLA二醇和PCL二醇)合成了两种水性聚氨酯(WPU),即PLA-WPU和PCL-WPU,然后将两者按不同质量比进行物理共混制备了共混水性聚氨酯(PLA-WPU-PCL),实验结果表明,当PCL-WPU的质量分数为30%时,PLA-WPU-PCL的综合性能最好,对应胶膜的力学性能、耐热性能、应用性能都得到不同程度的提升,并且堆肥降解14 d后质量损失率为2.1%,说明具有一定的降解性。

Zhao等^[43]以PLA多元醇、MDI和不饱和扩链剂3-烯丙氧基-1,2-丙二醇(APD)为原料合成了生物基聚氨酯(bio-MPU)后,在bio-MPU中加入极性分子受阻苯酚AO-80制备了高阻尼生物基复合材料。研究表明,bio-MPU/AO-80复合材料的 T_g 和 $\tan\delta_{\text{max}}$ 随着AO-80用量的增加而增加(从1.3增加到1.8),这是因为AO-80与bio-MPU基体的极性基团形成氢键,促使填料与聚合物基体、聚合物分子链之间产生更强烈的物理交联作用,提高了bio-MPU/AO-80复合材料的链段之间的摩擦和阻尼性能,此时的阻尼性能接近常见的橡胶基阻尼材料。

Selvaraj等^[44]以生物质资源蓖麻油多元醇与聚甲苯二异氰酸酯(pTDI)为原料合成了聚氨酯泡沫,并与不同比例的石墨纳米板(GNP)、氧化锆(ZrO_2)和竹炭(BC)的乙醇溶液共混制备了生物基聚氨酯复合材料。形貌分析表明填料均匀分散在聚氨酯基体内。对聚氨酯纳米复合材料进行电磁屏蔽性能测试,并与COMSOL Multiphysics软件模拟结果进行比较,发现利用这3种纳米填料成功制备了高电磁屏蔽的聚氨酯泡沫纳米复合材料。

Madhi等^[45]合成了能紫外光固化的蓖麻油基聚氨酯丙烯酸酯(UA),并通过掺入不同质量分数的石墨烯纳米片,分析研究了纳米复合材料的表面形貌、热阻及力学性能。发现加入石墨烯纳米片提升了基体的热稳定性和力学性能,说明石墨烯纳米片是制备一种高强、耐热生物基聚氨酯的良好填料。

Benhamou等^[46]以从天然枣椰树叶中提取的纤维素纳米晶体(CNC)和纤维素纳米纤维(CNF)为纳米填料,分别掺入到PCL二醇基聚氨酯中制备高强度的生物基聚氨酯纳米复合材料。通过拉伸性能测试发现聚氨酯/CNC和聚氨酯/CNF纳米复合材料的拉伸弹性模量和拉伸强度值变化符合预期,随着纤维素纳米填料含量的增加而增加,但断裂应变降低。另外,聚氨酯与CNF的热力学相容性高于CNC,从而导致CNF和聚氨酯之间的相互作用更强,这导致聚氨酯/

CNF 薄膜比聚氨酯/CNC 薄膜具有更高的结晶度和拉伸强度。以上结果说明与 CNC 相比,CNF 是生物基聚氨酯最佳的增强材料。

Bortoletto-Santos 等^[47]提出了一种基于离子交换机制的新型控释肥料,即是将蒙脱土、水滑石与蓖麻油基聚氨酯共混、合成一种复合有机涂料,然后包覆在肥料上制备包膜型缓释肥,从而达到改变肥料控释效果的目的。土壤培养试验的结果表明,蒙脱土改性聚氨酯包覆的尿素颗粒,浸泡 18 d 内,养分释放量不到 50%,说明用阳离子交换材料蒙脱土改性聚氨酯涂层,成功地延缓了尿素颗粒的氮释放。而阴离子交换材料水滑石改性聚氨酯包覆的磷酸二氢铵(MAP)颗粒(包覆比例小于 5%)的磷酸盐释放也出现了同样的情况。以上结果说明,该纳米复合材料能有效地作为有机肥料中的扩散屏障,通过动力学手段控制颗粒中氮挥发和磷固定。并且使用聚氨酯纳米复合材料可以显著降低氮磷肥的包膜厚度,提高氮磷肥的控释效果,实现了成本效益与控释效用的最大化。

3 结语

由天然生物质资源合成的生物基可降解聚氨酯材料,具有合成原料来源丰富可再生、单体种类多样结构多变、制备工艺简单和结构与性能易设计等优点,有望在更多应用领域替代石油基聚氨酯。尽管已经做了许多的实验研究,但是目前只有极少一部分的生物基聚氨酯产品成功地在市面上得到应用,这主要因为生物基聚氨酯产品的高耐用性和良好降解回收性之间往往存在耦合机制,并且开发一种能工业化生产的高纯度生物质单体原料需要一个极高的成本。因此在未来研究者们应该着重开发一种经济、实用的生物质原料,降低其实验成本,采取更多的改性措施,这包括引入多尺度的填料粒子,不同聚氨酯高分子链结构的设计(如次级包裹、超支化、液晶态、网络互穿结构等)和生物基聚氨酯材料的仿生学研究等,随即扩展研究范围,激励更多领域的研究者参与进来,制备多功能的生物基聚氨酯材料(如形状记忆材料、光电材料、防火材料等),扩大其应用领域,进而快速推动生物基聚氨酯产品的大规模研发与生产。

参考文献

- [1] DALE B E. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2003, 78(10):1 093–1 103.
- [2] 徐玉珍. 化工设计通讯, 2020, 46(8):36, 43.
XU Yuzhen. Chemical Engineering Design Communications, 2020, 46(8):36, 43.
- [3] 余佳明, 等. 工程塑料应用, 2023, 51(8):172–177.
YU Jiaming, et al. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 172–177.
- [4] BALLA E, et al. Polymers, 2021, 13(11):1 822–1 871.
- [5] 车雪梅, 等. 生物工程学报, 2018, 34(10):1 531–1 542.
CHE Xuemei, et al. Chinese Journal of Biotechnology, 2018, 34 (10):1 531–1 542.
- [6] 王岩森, 等. 化工新型材料, 2023, 51(8):261–267.
WANG Yansen, et al. New Chemical Materials, 2023, 51(8): 261–267.
- [7] OH C, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8 (11):4 400–4 406.
- [8] NOREEN A, et al. Progress in Organic Coatings, 2016, 91:25–32.
- [9] ENGELS H W, et al. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(36):9 422–9 441.
- [10] 何盛宝, 等. 化工进展, 2022, 41(3):1 634–1 644.
HE Shengbao, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(3):1 634–1 644.
- [11] 陈洪章, 等. 过程工程学报, 2008(4):676–681.
CHEN Hongzhang, et al. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008(4):676–681.
- [12] 魏珣, 等. 化学工业, 2022, 40(2):6–11, 23.
WEI Xun, et al. Chemical Industry, 2022, 40(2):6–11, 23.
- [13] 叶青萱. 粘接, 2016, 37(1):67–76.
YE Qingxuan. Adhesion, 2016, 37(1):67–76.
- [14] 蒋晓菡, 等. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(11):22–28.
JIANG Xiaohan, et al. Polymer Materials Science And Engineering, 2017, 33(11):22–28.
- [15] 牛永锋. 上海涂料, 2021, 59(2):36–41.
NIU Yongfeng. Shanghai Coatings, 2021, 59(2):36–41.
- [16] LIU J W, et al. Biotechnology advances, 2021, 48: 107 730 – 107 741.
- [17] LU H, et al. Journal of Controlled Release, 2022, 350:748–760.
- [18] JIN X R, et al. Polymer International, 2022, 71(12):1 384–1 392.
- [19] 周永红, 等. 生物质化学工程, 2023, 57(1):1–12.
ZHOU Yonghong, et al. Biomass Chemical Engineering, 2023, 57 (1):1–12.
- [20] XU C C, et al. Bioactive Materials, 2022, 15:250–271.
- [21] ZIA F, et al. Carbohydrate polymers, 2015, 134:784–798.
- [22] CYWAR R M, et al. Nature Reviews Materials, 2022, 7(2): 83–103.
- [23] 张震宇, 等. 工程塑料应用, 2022, 50(8):146–151.
ZHANG Zhenyu, et al. Engineering Plastics Application, 2022, 50 (8):146–151.
- [24] ZHANG C Q, et al. Progress in Polymer Science, 2022, 125: 101 473–101 520.
- [25] OKADA M. Progress in polymer science, 2002, 27(1):87–133.
- [26] SU Y, et al. Reactive and Functional Polymers, 2023, 183: 105 496–105 503.
- [27] HOJABRI L, et al. Biomacromolecules, 2009, 10(4):884–891.
- [28] NIESIOBĘDZKA J, et al. Green Chemistry, 2023. DOI: 10.1039/ D2GC04644J.
- [29] 王彩. 生物基可降解聚氨酯的制备及结构与性能调控[D]. 北京: 北京科技大学, 2017.

- WANG Cai. Preparation of bio-based biodegradable polyurethanes and the regulation of their structures and properties[D]. Beijing:University of Science and Technology Beijing, 2017.
- [30] DONG S Q, et al. *Industrial Crops and Products*, 2023, 203: 117 164–117 173.
- [31] PARCHETA P, et al. *European Polymer Journal*, 2020, 123: 109 422–109 431.
- [32] TACHIBANA K, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 167:283–291.
- [33] BOROWICZ M, et al. *Polymers*, 2019, 11(11):1 816–1 839.
- [34] TRAN H T T, et al. *Industrial Crops and Products*, 2022, 188: 115 578–115 592.
- [35] 张佳良. 基于香草醛的生物基可降解聚氨酯的制备及其性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2023.
- ZHANG Jialiang. Study on preparation of biodegradable polyurethane based on vanillin and performance[D]. Changchun: Changchun University of technology, 2023.
- [36] LIU W K, et al. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36: 514–520.
- ~~~~~
- (上接第 186 页)
- [48] HOU Boyou, et al. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14 (43):49 326–49 337.
- [49] SONI V, et al. *High Performance Polymers*, 2023, 35(7):740–749.
- [50] LIU Dongyue, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 190. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109629.
- [51] OU Mingyu, et al. *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, 44. DOI:10.1002/marc.202370044.
- [52] LUO Yang, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 184. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107862.
- [53] XU Weihua, et al. *Rsc Advances*, 2022, 12(14):8 559–8 568.
- [54] 徐伟华, 等. *中国塑料*, 2022, 36(4):115–120.
- XU Weihua, et al. *China Plastics*, 2022, 36(4):115–120.
- [37] BLACHE H, et al. *Industrial Crops and Products*, 2018, 121: 303–312.
- [38] SUN Y L, et al. *Polymer*, 2022, 258:125 313–125 321.
- [39] MEKONNEN T, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1 (43):13 379–13 398.
- [40] DEKA H, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(9): 1 509–1 517.
- [41] WANG J, et al. *Industrial Crops and Products*, 2022, 188:115 719–115 730.
- [42] 李婷, 等. *中国造纸*, 2023, 42(4):57–63.
- LI Ting, et al. *China Pulp & Paper*, 2023, 42(4):57–63.
- [43] ZHAO X Y, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 243: 110 118–110 125.
- [44] SELVARAJ V K, et al. *Polymers*, 2022, 14(16):3 344–3 364.
- [45] MADHI A, et al. *SN Applied Sciences*, 2020, 2(4):724–732.
- [46] BENHAMOU K, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 122: 202–211.
- [47] BORTOLETTO-SANTOS R, et al. *Applied Clay Science*, 2020, 199:105 874–105 881.
- ~~~~~
- [55] WANG Wei, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1 246. DOI:10.1016/j.molstruc.2021.131255.
- [56] ZENG B R, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32 (6):2 339–2 351.
- [57] ZENG B R, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(6). DOI:10.1002/mame.202100012.
- [58] LU J Y, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(9). DOI:10.1002/app.53556.
- [59] ZHOU P C, et al. *Acs Applied Polymer Materials*, 2023, 5(6): 4 256–4 265.
- [60] ZHOU C Y, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 199. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.109931.
- [61] WANG J J, et al. *Cellulose*, 2022, 29(2):907–925.