

基于天然多糖的共混型可降解聚氨酯泡沫塑料研究*

梁书恩¹ 王建华¹ 赵婷婷^{1,2} 田春蓉¹ 贺传兰¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900; 2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

摘要 以微晶纤维素(MCC)和淀粉(ST)两种天然多糖为填料,制备了共混型硬质和半硬质可降解聚氨酯泡沫塑料(PUF),利用材料试验机研究了其力学性能,通过土壤掩埋和需氧堆肥化两种手段研究了其降解性能。结果表明,MCC和ST可以较大比例与聚氨酯进行共混,在硬质PUF(RPUF)中的质量分数可达23.3%,在半硬质PUF(SRPUF)中的质量分数可达20.0%;随着填料用量的增加,RPUF的压缩弹性模量和强度有一定提高,但冲击强度下降较大,SRPUF在保持其断裂伸长率基本不变的同时其拉伸强度有一定提高;随着填料用量的增加或降解时间的延长,PUF的生物降解程度提高;ST填充试样的力学和生物降解性能优于MCC填充试样。

关键词 可降解聚氨酯泡沫塑料 共混 土壤掩埋试验 需氧堆肥试验

现有的绝大多数合成高分子材料在自然条件下不可降解,回收利用率较低,对环境造成了很大污染和破坏。因此,目前世界上许多国家已立法限制使用一次性非降解塑料^[1],在一次性超市购物袋、垃圾袋等应用领域提倡使用可降解塑料。聚酯和多糖系两大类可降解塑料已开始走向商品化,出现了Nature Works公司的聚乳酸(PLA)产品、ICI公司的生物聚酯PHA、Warner-Lambert公司的淀粉塑料Novon等著名品牌^[2]。

近年来可降解聚氨酯(PUR)也已成为国内外的研究热点之一,但与前述较为成熟的可降解塑料制品相比,目前对可降解PUR材料的研究和开发还不充分,工程化和商品化程度均较低。究其原因,可以归结为性能和价格两方面的因素:一方面对可降解PUR的性能还不十分了解;另一方面其成本较高。可降解PUR的制备分为天然高分子共混法^[3-5]、植物多元醇共聚法^[6]和聚酯多元醇共聚法^[7]3种主要方法,其应用主要面向包装和医疗领域。与纤维素^[3]、淀粉(ST)^[4]、甲壳素^[5]等天然多糖共混是制备可降解PUR泡沫塑料(PUF)的一条重要途径。天然多糖为储量丰富的可再生资源,在自然界可以快速和彻底地生物降解,作为填料引入后可赋予PUR良好的可生物降解性。基于天然多糖的共混型可降解PUF成型简便、成本较低,因此其将更易于规模化和商品化生产,但目前对于这种材料,还存在多糖的填充量不高(一般质量分数低于20%)、对力学性能和降解性能的了解不充分等问题,阻碍了其发展并走向商品化。

笔者以微晶纤维素(MCC)和淀粉(ST)两种天然多糖为填料,制备了共混型可降解硬质PUF

(RPUF)和半硬质PUF(SRPUF),系统考察了天然多糖在其中的填充比例、试样的力学性能和降解性能。

1 实验部分

1.1 原材料

聚醚多元醇: N303、330N,工业级,天津石化三厂;

多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI):工业级,烟台万华聚氨酯股份有限公司;

改性4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI):工业级,烟台万华聚氨酯股份有限公司;

硅油: AK8807,工业级,南京德美世创化工有限公司;

三乙醇胺:分析纯,成都联合化工试剂研究所;

三乙烯二胺:分析纯,成都化学试剂厂;

乙二醇:分析纯,成都化学试剂厂;

1,1-二氯-1-氟乙烷(HCFC-141b):常熟三爱富氟化工有限责任公司;

ST:药用级,海盐六和淀粉化工有限公司;

MCC:工业级,西安北方惠安精细化工有限公司。

1.2 仪器及设备

金属模具1:型腔尺寸为130 mm × 130 mm × 200 mm,自制;

金属模具2:型腔尺寸为150 mm × 150 mm × 10 mm,自制;

* 中国工程物理研究院科学技术发展基金项目(2008A0302012)、中国工程物理研究院双百人才基金项目(ZX030703)、四川省学术和技术带头人培养资金项目

收稿日期:2009-08-28

机械搅拌器:EURO-STAR p. c. v. 型,德国 IKA 公司;

电热鼓风干燥箱:CS101-2AB 型,重庆银河试验仪器有限公司;

电子万能试验机:5582 型,英国 Instron 公司;

记忆式冲击试验机:JJ20 型,长春市智能仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

共混型 RPUF 试样通过一步法模塑成型^[8]:在塑料烧杯中依次加入聚醚多元醇 N303 100 g、三乙醇胺 3 g、硅油 2 g、水 2 g 和天然多糖(MCC 或 ST)0~80 g,用机械搅拌器搅拌均匀,记作 A 组分。在另一烧杯中称取计量的 PAPI,异氰酸酯指数取 1.05,记作 B 组分。将 A、B 两组分的温度调节至 22℃ 左右,然后将 B 组分倒入 A 组分中,用机械搅拌器搅拌均匀后浇注到预热至 45℃ 左右的金属模具 1 中发泡,随后在 100℃ 烘箱中熟化 2 h,自然冷却后脱模得到共混型 RPUF,密度为 100 kg/m³ 左右。

共混型 SRPUF 试样也通过一步法模塑成型^[8]:在塑料烧杯中,依次加入聚醚多元醇 330N 100g、乙二醇 7 g、三乙二胺 0.8~2.4 g、HCFC-141b 25 g 和天然多糖 0~40 g,用机械搅拌器搅拌均匀,记作 A 组分。在另一塑料烧杯中称取计量的改性 MDI,异氰酸酯指数取 1.05,记作 B 组分。将 A、B 两组分的温度调节至 25℃ 左右,然后将 B 组分倒入 A 组分中,用机械搅拌器搅拌均匀后浇注到预热至 40℃ 左右的金属模具 2 中发泡,随后在室温下固化 2 h,脱模得到共混型 SRPUF,密度为 300 kg/m³ 左右。

1.4 性能测试与表征

压缩性能按 GB/T 8813-1988 测试,压缩速度为 5 mm/min,温度 25℃,相对湿度 65%。

冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试,摆锤能量 1 J,温度 25℃,相对湿度 65%。

拉伸性能按 GB/T 10654-2001 测试,拉伸速度为 500 mm/min,温度 25℃,相对湿度 65%。

土壤掩埋试验(简称土埋试验):根据戈进杰等^[9]的方法在园艺土壤中将试样按一定间隔、排列整齐埋于土壤下约 10 cm 深处,经过不同的时间间隔(0~120 d)后,取出试样,清洗并干燥,称重。干燥条件:温度 60℃,时间 24 h。

需氧堆肥化试验根据 GB/T 19277-2003^[10] 并进行了简化:试验材料、参比样和空白样各在 1 个容器中进行堆肥,不作更多平行样(标准中要求 3

个);不计算最大生物分解率。在受控需氧堆肥化条件下,通过检测样品中碳转变成 CO₂ 的情况来评价试样需氧生物降解情况。

2 结果与讨论

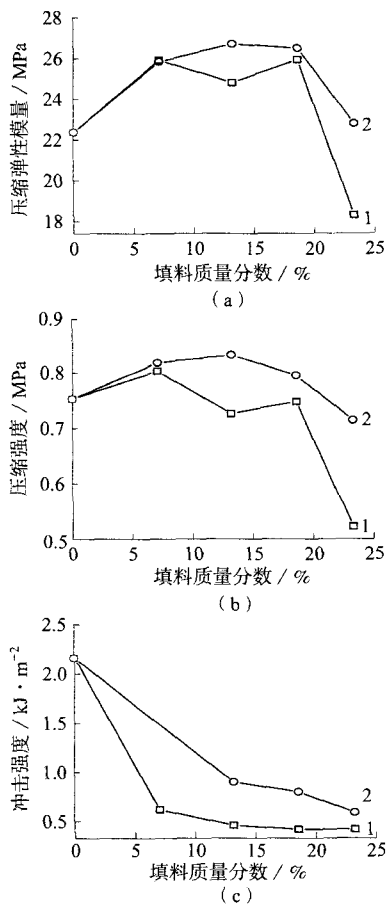
2.1 共混型 PUF 的力学性能

将不同用量的天然多糖 MCC 和 ST 与聚醚多元醇和异氰酸酯进行共混,通过一步法模塑成型制备了一系列共混 RPUF 和 SRPUF 试样。试验发现,对于 RPUF,当 MCC 或 ST 质量分数小于 23.3% 时,试样表面均匀平整,泡孔均匀,进一步提高用量,则发生较为显著的收缩或变形。对于 SRPUF,当 MCC 或 ST 的质量分数小于 20.0% 时,试样具有较好的弹性,进一步提高用量,则明显变硬、弹性很差。因此,天然多糖 MCC 或 ST 的填充量受到一定限制,对于通常的 RPUF 体系,MCC 或 ST 的质量分数不宜超过 23.3%;对于通常的 SRPUF 体系,MCC 或 ST 的质量分数不宜超过 20.0%。

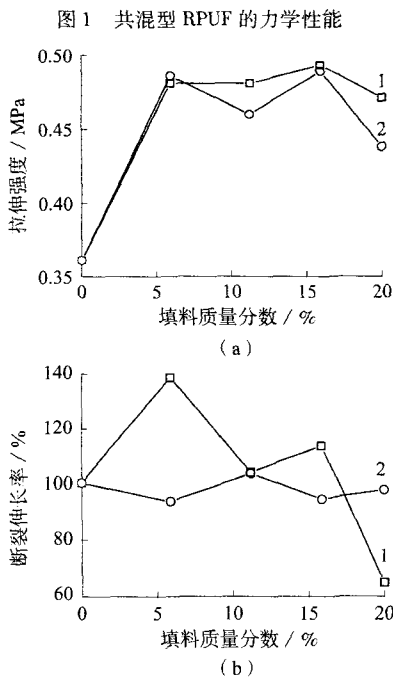
从使用时的受力情况及试样加工的便捷性考虑,对 RPUF 考察了其压缩和冲击性能,对 SRPUF 考察了其拉伸性能,结果分别见图 1、图 2。

从图 1 可看出,随着 MCC 或 ST 用量的增大,RPUF 的压缩性能呈现先提高后下降的趋势,当填料质量分数为 7.1%~18.6% 时,RPUF 具有较好的压缩性能,当填料用量进一步增大时,压缩性能反而下降;冲击性能则随填料用量增大出现了较大幅度的下降,下降速度呈现先快后慢的趋势。这是因为天然多糖 MCC 和 ST 为固体颗粒,其表面存在大量的活性羟基,通过与 PAPI 反应,这些颗粒能够在 PUR 基体中形成大量的交联点,因而使 RPUF 的压缩性能得到提高,但交联密度的增大也导致了材料脆性增加,冲击强度明显下降。MCC 与 ST 两种填料对 RPUF 力学性能的影响基本一致,但 ST 填充试样具有相对较好的力学性能。这是因为 MCC 与 ST 虽然同为葡萄糖单元缩合而成,但连接方式与构象不同,因而具有不同的化学性质,从而对 RPUF 的力学性能影响有所差异。在降解性能提高的同时,力学性能等下降,从而对材料的实用性造成较大损害,是可降解塑料领域常常面临的问题。大量填充粉状天然多糖填料后,RPUF 的力学性能也发生了大幅度的下降,对此通过天然纤维对其进行增强是一种十分可行的解决方法,这方面的研究工作正在开展之中。

从图 2 可看出,在 SRPUF 中填充天然多糖 MCC



a—压缩弹性模量; b—压缩强度; c—冲击强度
1—MCC; 2—ST



a—拉伸强度; b—断裂伸长率
1—MCC; 2—ST

图2 共混型SRPUF的力学性能

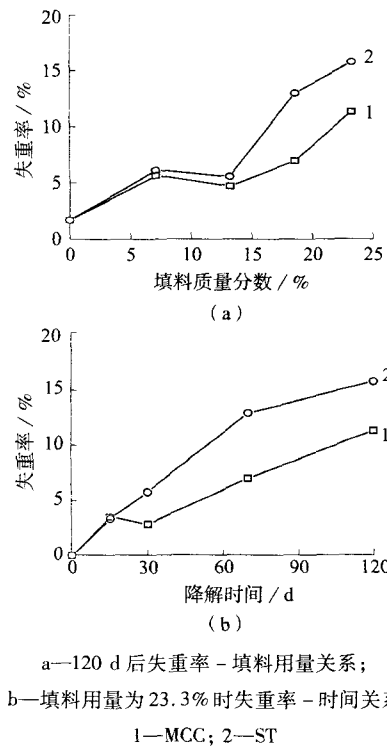
或ST后,其在断裂伸长率保持基本不变的同时拉伸强度有一定提高。这是因为MCC或ST在PUR发泡过程中能够起到异相成核剂的作用,增加泡孔的数量并使泡孔细化,从而使泡沫塑料的拉伸性能得到改善^[11]。

2.2 共混型PUF的降解性能

土壤有微生物的天然培养基之称,其中存在种类繁多、数量巨大的微生物,因而土壤试验是常用的生物降解性能表征手段。在土壤中,试样被各种微生物侵蚀,逐渐降解并产生的CO₂、H₂O等小分子产物脱离试样从而造成试样失重,失重率可以通过下式计算:

$$\text{失重率} = \left(1 - \frac{\text{降解后质量}}{\text{降解前质量}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

经过不同的时间间隔后,试样的失重情况如图3、图4所示。



a—120 d后失重率-填料用量关系;
b—填料用量为23.3%时失重率-时间关系
1—MCC; 2—ST

图3 共混型RPUF经土壤埋藏后的失重率

从图3、图4可看出,当降解时间相同时,共混型RPUF和SRPUF的失重率均随MCC或ST用量的增加而增大;当填料用量相同时,失重率均随降解时间的延长而增大。对于RPUF,当MCC或ST的用量为23.3%时,试样经过120 d土壤埋藏后失重率均可达到10%以上。在相同条件下,ST填充试样的失重率较大。对于SRPUF,当ST质量分数为20.0%时,试样经过120 d土壤埋藏后失重率可以

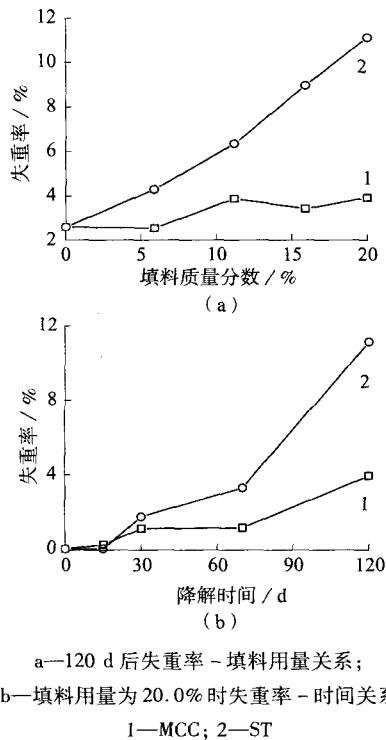
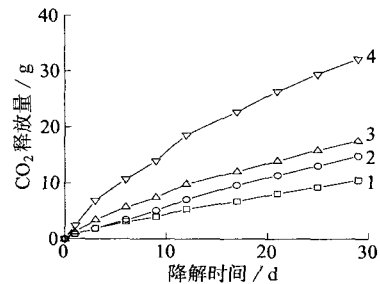


图4 共混型SRPUF经土壤埋试验后的失重率

达到10%以上,但以MCC为填料时失重率仅在5%以下。不论是RPUF还是SRPUF,以ST为填料时其生物降解性能均好于以MCC为填料时。

试样经土壤埋试验后的失重率均低于其中的天然多糖含量,表明发生降解的主要是其中易于降解的天然多糖成分。ST填充试样的降解性好于MCC填充试样,很可能是由于土壤及自然环境中存在数量更多的以ST为养料的微生物。

在土壤埋试验之外,还利用需氧堆肥化试验对所制备试样的降解性能进行了表征。在需氧堆肥化过程中,微生物利用试样和堆肥为养料,将其中的碳转变为 CO_2 并释放。在相同的堆肥条件下,经过相同堆肥时间,未填充RPUF、共混型RPUF(ST质量分数为23.3%)、参比样(ST)和空白样(堆肥容器中仅放置堆肥,无试样)释放 CO_2 的量各不相同,其与堆肥时间的关系曲线如图5所示。由图5可看出,未填充RPUF释放 CO_2 的速度最低,甚至低于空白样,表明其对堆肥中的微生物活动起抑制作用,不具备生物降解性。天然多糖ST为完全可降解物质,在标准方法^[10]中被用作参比样,其释放 CO_2 的速度最大。共混型RPUF释放 CO_2 的速度高于未填充RPUF和空白样,表明其在试验过程中发生了明显的需氧降解,与未填充RPUF相比,生物降解性能和对环境的友好性确有提高。



1—未填充RPUF; 2—空白; 3—填充RPUF; 4—ST

图5 CO_2 累积释放量随时间的变化

国家标准GB/T 19277-2003^[10]等效采用了国际标准ISO 14855,对在需氧堆肥化条件下考察塑料的可降解能力建立了科学、严格的规范。由于该方法的实施工作量很大、时间周期长,目前在可降解PUR方面的文献报道中还很少采用。本研究中尝试利用该试验方法对共混型PUF进行了考察,取得了良好的效果,表明该方法在本领域具有很好的适用性。

土壤掩埋与需氧堆肥化两种试验的结果表明,随着填料用量的增加或降解时间的延长,MCC和ST共混型PUF的生物降解程度逐渐提高,降解性能与未填充PUF相比得到了明显改善,并且ST填充试样的降解性能优于MCC填充试样。

3 结论

通过研究探讨了MCC和ST两种天然多糖在RPUF和SRPUF中的最大填充比例,阐述了两种天然多糖共混型PUF的力学性能,在一定程度上掌握了其降解规律,对全面认识这种类型的材料,并使其走向工程化、商品化道路具有一定意义。

参考文献

- [1] 符秀科,王建清.可降解包装材料的现状及发展[J].塑料包装,2008,18(4):52.
- [2] 俞文灿.可降解塑料的应用、研究现状及其发展方向[J].中山大学研究生学刊:自然科学、医学版,2007,28(1):22-32.
- [3] Ivana M, Stanislav O, Vladimir O, et al. Biodegradation of polyurethane foams modified by carboxymethyl cellulose by several bacteria[J]. Journal of Biotechnology, 2007, 131(2): 170-171.
- [4] Desai S, Thakore M, Sarawade D, et al. Structure-property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker[J]. Polym Eng Sci, 2000, 40(5): 1200-1210.
- [5] 彭志平,粟劲仓,刘朋生.甲壳素/聚氨酯共混物膜结构与性能的研究[J].功能高分子学报,2004,17(4):639-644.
- [6] Kurimoto Y, Takeda M, Koizumi A, et al. Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI[J]. Bioresource Technology, 2000, 74: 151-157.
- [7] Loh X, Goh S, Li J. Hydrolytic degradation and protein release studies of thermogelling polyurethane copolymers consisting of poly

- [(R)-3-hydroxy butyrate], poly(ethylene glycol) and poly(propylene glycol) [J]. *Biomaterials*, 2007, 28: 4113 - 4123.
- [8] 方禹声, 朱吕民. 聚氨酯泡沫塑料[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [9] 戈进杰, 徐江涛, 张志楠. 基于天然多糖的环境友好材料(II) [J]. *化学学报*, 2002, 20(4): 732 - 736.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 19277 - 2003 “受控堆肥条件下材料最终需氧生物分解和崩解能力的测定, 采用测定释放的二氧化碳的方法”. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [11] Shutov F. Foamed polymers, cellular structure and properties [J]. *Polymer Science*, 1983, 51: 155 - 219.

STUDY ON PERFORMANCES OF BLENDING TYPE BIODEGRADABLE POLYURETHANE FOAM BASED ON NATURAL POLYSACCHARIDE

Liang Shuen¹, Wang Jianhua¹, Zhao Tingting^{1,2}, Tian Chunrong¹, He Chuanlan¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

ABSTRACT Blending type rigid and semi-rigid biodegradable polyurethane foams were prepared using microcrystal cellulose (MCC) and starch (ST) as filler. Mechanical performances of samples were characterized on universal material tester, and degradation properties were investigated by soil burial tests and aerobic compost tests. The results showed that MCC and ST could be blended with polyurethane in a limited ratio. Maximum filling ratios were 23.3% and 20.0% for rigid polyurethane foam and semi-rigid polyurethane foam respectively. Compressive modulus and strength of filled rigid polyurethane foam could be improved at certain filling ratio, but impactive strength decreased obviously with increasing filling ratio. Tensile strength of filled semi-rigid polyurethane foam could be improved, and at the same time, elongation at break did not decrease. With increasing filling ratio of natural polysaccharide and degradation time, biodegradation extents of polyurethane foams were improved. Mechanical and degradation performances of polyurethane foams filled with ST were better than that filled with MCC.

KEYWORDS biodegradable polyurethane foam, blending, soil burial test, aerobic compost test

PPG 推出 TUFROV 4575 LFT 玻璃纤维粗纱

2009年10月19日,美国 PPG 工业公司向世界各地的客户推出其新产品 TUFROV 4575 LFT 玻璃纤维粗纱。TUFROV 玻璃纤维产品是针对汽车工业和各种要求高性能复合材料的领域所设计,专门用来制造高性能长纤维增强热塑性塑料(LFT)。

TUFROV 4575 玻璃纤维产品在拉伸强度方面比现有的产品提高了20%,在冲击性能方面提高了40%。该产品与聚丙烯树脂混合可以产生最大的附着力并且可以增强整个复合材料的水解稳定性。

PPG 公司的 LFT 全球市场经理认为,通过使用 PPG 的这个新产品,客户实现了产品产量和质量的双重提高。新 TUFROV 玻璃纤维产品因为有着极其优异的玻璃分散性,从而使得本产品展现出极佳的纤维表面性能。

新的 TUFROV 玻璃纤维的出现扩展了 PPG LFT 产品线在全球的业务。PPG 公司的 LFT 玻璃纤维产品可被应用于多种树脂体系,帮助客户降低成本和提高最终制件的性能。PPG 公司推出的新玻璃纤维,可以说是在使用“绿色产品”替代传统热固性复合材料的同时也保证了其最终制成产品的卓越性能。(李越)

新型酚醛泡沫全新入市

新型酚醛泡沫因其安全环保正受市场热捧。酚醛泡沫作为一种新型安全的保温节能材料,开始广泛用于各个领域,特别是在欧洲国家大量用于建筑节能,从墙体节能材料

到各类管道保温已经形成了完整的体系。

国内也已有厂家推出这款产品,包括上海家尔新材料科技有限公司,据该公司技术总监介绍,他们的酚醛泡沫性能及生产工艺均达到世界先进水平。酚醛泡沫除了能到达其它保温材料的保温效果以外,也是非常好的防火安全性材料。它的工作温度范围广,从-200℃到200℃都可以使用。其特色一是安全、无烟无毒;二是保温效果良好,导热系数为0.022~0.300;三是有很好的透气性,在建筑上透气性好不会产生气雾和霜的现象;四是环保,材料都可以回收再利用、不会造成二次污染。(中化)

中国化学工程集团将在新津打造聚酯、尼龙系列项目

近日,在四川一央企产业对接合作座谈会暨项目签约仪式上,中国化学工程集团公司与新津县正式签订了合作协议,投资、销售双超百亿的新材料产业基地花落新津。

中国化学工程集团公司新津新材料产业基地项目,一期投资30亿元,两年建成,总投资100亿元,占地1800亩,将建成聚酯系列项目和尼龙系列项目。项目建成后,预计年销售收入约190亿元,年纳税约14亿元。具体工程由中国化学工程集团公司下属企业中国成达工程有限公司实施。

该新材料产业基地的建成,将带动、支撑下游纺织、包装及工程塑料等行业的发展,同时将在西部发展中发挥榜样作用,带动产业结构调整,促进高技术高附加值的新材料产业兴起,该项目的落户不仅对成都,对整个西部都具有划时代的意义。(成报)