

## 基于天然聚多糖的环境友好材料( ) ——麻纤维和芦苇纤维多元醇的生物降解聚氨酯

戈进杰\* 徐江涛 张志楠

(复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程教育部重点实验室 上海 200433)

**摘要** 以麻纤维和芦苇纤维制备的植物多元醇为原料,合成具有良好性能的生物降解性硬质聚氨酯泡沫体,其密度  $40 \text{ kg/m}^3$  左右,压缩强度  $150 \text{ kPa}$ ,弹性模量  $4 \text{ MPa}$ 。而且多元醇中植物原料含量越大,其性能越好,这使植物原料的充分利用和材料生产成本的降低成为可能。土壤掩埋实验表明,泡沫体有很好的土壤微生物降解性。

**关键词** 麻纤维, 芦苇纤维, 多元醇, 聚氨酯, 生物降解性

## Environmental-Friendly Materials Based on Natural Polysaccharides ( ) ——Biodegradable Polyurethane Foams from Biomass Polyols of Banknote Paper and Pulp Paper

GE, Jin-Jie\* XU, Jiang-Tao ZHANG, Zhi-Nan

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

**Abstract** Some properties of the biomass polyols from liquefactions of banknote paper (BP) and pulp paper (PP), and the application of these polyols to the preparation of polyurethane foam have been studied. Rigid polyurethane foams have been prepared successfully from the biomass polyols. The foams have densities of about  $40 \text{ kg/m}^3$ , compressive strengths of  $150 \text{ kPa}$ , and elastic modulus of  $4 \text{ MPa}$ , being comparable to those of conventional rigid polyurethane foams. The biomass composition in biomass polyol has significant influence on the properties of the resulting foams. Furthermore, the foams were found, to some extent, biodegradable.

**Key words** banknote paper (BP), pulp paper (PP), polyol, polyurethane foam, biodegradability

聚氨酯是一种品质稳定、性能优异的合成高分子材料,它广泛应用于建筑、绝缘、电器、包装、运输和医学等领域<sup>[1]</sup>。与之相反,在消耗大量石油资源的同时,大量废弃物也成了“白色污染”源,为此,人们已开始寻找可再生的植物资源代替石油资源来合成聚氨酯材料。以木材 (wood)<sup>[2]</sup>、玉米淀粉 (cornstarch)<sup>[2]</sup>和玉米麸 (cornbran)<sup>[3]</sup>等制备多元醇已有相关报道,近年来我们以废弃的树皮和单宁为原料合成了生物降解的聚氨酯泡沫材料<sup>[4]</sup>。由于植

物成分和结构的复杂性,目前还很少有规模生产的报道。

植物原料来源最广的是纤维素,也是液化难度较大的成分<sup>[5]</sup>,在以前的研究中我们选择了纸币回收纸和芦苇浆板边料作为两种植物纤维原料的代表,其主要成分是麻纤维(BP,聚合度  $2000 \sim 6000$ <sup>[6]</sup>)和芦苇纤维(PP,聚合度  $1000$  左右<sup>[6]</sup>),对其进行了液化研究。本文以此液化多元醇为原料,通过对合成聚氨酯条件、性能匹配的讨论,以获得生物可降解的

\* E-mail: jjge@fudan.edu.cn

Received September 6, 2001; revised November 13, 2001; accepted January 11, 2002.

国家自然科学基金 (Nos. 59933073, 39970598) 重点资助项目。

聚氨酯材料.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

纸币回收纸(BP)和芦苇浆板边料(PP)分别来源于中国人民银行上海市分行和上海市绿亩包装材料公司.将其粉碎后置于105 烘箱干燥12 h.单宁来源于福建靖江林化厂,其它化学试剂均为化学纯.

1.2 液化多元醇的制备

BP和PP的液化,在 Yao 等<sup>[2]</sup>报道的方法基础上改进后进行,采用由 PEG400,DEG和浓硫酸按100 20 5的质量配比组成的复合液化试剂.将准备好的液化试剂和植物原料转移到装有搅拌器和冷凝器、预先在油浴中恒温至150 的三颈瓶中,在搅拌和回流的条件下,开始反应计时,反应结束后立即转移到冷水中,冷却至室温.液化物酸值和羟值测定均按照 Yao 等<sup>[1]</sup>报道的滴定法进行.酸值以中和每克样品中的酸所需 KOH 的毫摩尔数来表示,羟值定义为与酸化1 g 样品所消耗的邻苯二甲酸酐相对应的 KOH 的毫摩尔数.

1.3 聚氨酯泡沫体(PU)的合成

取植物原料液化多元醇、催化剂(三亚乙基二胺和二丁基二月桂酸锡)、表面活性剂(硅油)、交联剂(单宁)和发泡剂(水)在纸杯中充分搅拌预混合,在混合物中加入计算量的二苯甲烷二异氰酸酯[MDI,异氰酸酯指数  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  为0.9~1.2],然后以2400 r/min 的搅拌速度搅拌10~15 s 后,迅速注入模具中,在室温下自由发泡.常温固化一周后进行性能测试,其配方列于表1.

表1 聚氨酯泡沫体制备的基本配方  
Table 1 Formulation of PU foams preparation

成分		质量百分数/ %
A 液:	液化物多元醇(已中和)	100
	交联剂单宁(WT)	33
	表面活性剂(硅油 8404)	2~3
	胺类催化剂(TEDA-L33E)	1
	有机锡类催化剂(D-19)	1~3
	发泡剂(H <sub>2</sub> O)	0~5
B 液:	MDI	100~300
	(异氰酸酯指数 0.9~1.2)	

其中异氰酸酯指数  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  计算公式如下:

$$n(\text{NCO})/n(\text{OH}) = (M_{\text{MDI}} \times W_{\text{MDI}} / (M_{\text{LB}} \times W_{\text{LB}} + 2/18 \times W_{\text{W}} + M_{\text{C}} \times W_{\text{C}}))$$

式中  $M_{\text{MDI}}$  是每克 MDI 含有的异氰酸酯基团的摩尔数;  $W_{\text{MDI}}$  是 MDI 的质量(g);  $M_{\text{C}}$  是每克交联剂含有的羟基摩尔数;  $W_{\text{C}}$  是交联剂的质量(g);  $M_{\text{LB}}$  是植物原料多元醇的羟值;  $W_{\text{LB}}$  是植物原料多元醇的质量(g);  $W_{\text{W}}$  是发泡配方中水的质量(g).

泡沫体密度按 GB6343-86 标准测定.压缩强度按 GB6343-86 标准在 Instron 1211 电子拉力机中测定.测试条件:圆形压头直径:200 mm;压缩速度:100 mm/min;压缩形变:20%;走纸速度:200 mm/min.

1.4 土壤微生物降解实验

室内土壤微生物实验参照了 Gheen 等报道的方法<sup>[7]</sup>:将取来的普通园艺土,仔细去除其中的板结土块,植物残片等杂物,然后将土壤移入自制的容器(120 cm ×20 cm ×50 cm).容器顶部的盖子预留一些孔洞,以利于通风.样品按一定间隔,排列整齐埋于土壤下约10 cm 处.土壤用去离子水保持潮湿,放置于环境温度和湿度的条件下(20 ~35 ,37%~92%).对照实验用商品聚氨酯(commercial PU,记为CMPU)在相同的条件下进行.

1.5 土壤微生物处理前后性质变化的分析

经过一定时间处理后的 PU 用去离子水仔细清洗,然后在50 真空烘箱干燥24 h,并在室温条件下至少平衡24 h,称重,并计算其失重,其计算公式如下:

$$\text{失重}(\%) = (W_0 - W_{\text{SI}}) / W_0 \times 100$$

式中  $W_0$  为 PU 泡沫体原始质量;  $W_{\text{SI}}$  为土壤微生物处理后 PU 泡沫体质量.

聚氨酯泡沫体红外谱图在 Nicolet Mangma IR-550 型富里叶变换红外光谱仪(FT-IR)上测试获得.

PU 热失重分析在 NETZSCH TG 209 型热重分析仪上进行,温度:20 ~600 ,升温速率:10 /min, N<sub>2</sub> 为保护载气.

泡沫体降解前后扫描电子显微镜(SEM)照片采用喷金后,在 HITACHI S-520 型扫描电子显微镜上拍摄获得.

2 结果与讨论

2.1 植物原料含量和外加水量对材料性能的影响  
通常聚氨酯压缩强度(compressive strength)很大

程度上取决于密度 (density), 为了更为合理地衡量 PU 泡沫体的性能, 采用以压缩强度/密度 ( $C/D$ ) 的比值表示相对压缩强度. 随着植物原料的含量的增大, 其性能越好 (图 1), 在外加水量较小时, 性能优越性体现尤为明显. 这是由于 BP 植物原料成分的特殊性引起的, BP 中麻纤维纤维素聚合度高, 分子链较长, 在聚氨酯泡沫体中起到了很好的增强效应; 而且, 麻纤维是优质的造纸原料, 在造纸制浆过程中, 为了提高制浆得率, 使纸浆打浆性能和成纸性能有好的影响, 要尽量多保留半纤维素成分<sup>[6]</sup>, 而半纤维素是不均一聚糖, 大多带有侧链<sup>[6]</sup>, 发泡时侧链羟基与 MDI 反应, 形成较好的交联网状结构, 使泡沫体的机械性能增强. 所以, 植物原料含量越高, 这种增强效应越明显. 而 PP 中芦苇纤维的纤维素聚合度低, 分子链较短, 而且芦苇纤维中半纤维素含量也少, 导致交联度相对较低, 所以其性能指标要低于 BPPU (表 2).

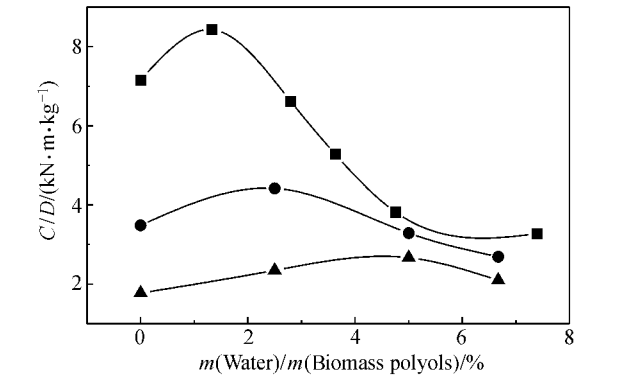


图 1 水含量对聚氨酯泡沫体压缩强度/密度值 ( $C/D$ ) 的影响

Figure 1 Effect of water content on compressive strength/density of PUFs

$m(\text{WT})/m(\text{Biomass polyols}) = 1/3$ ;  $n(\text{NCO})/n(\text{OH}) = 0.9$ ;  
 $m(\text{BP})/m(\text{Biomass polyols})$ : —35%; —25%; —15%

表 2 BP 和 PP 聚氨酯泡沫体性能比较  
Table 2 Comparison of properties of BPPU and PPPU

	BPPU	PPPU
密度 (kg/m <sup>3</sup> )	42	37
压缩强度 (kPa, 10%形变)	108.1	51.7
/ (kN·m/kg, 10%形变)	2.57	1.40
压缩强度 (kPa, 20%形变)	125.9	72.1
/ (kN·m/kg, 20%形变)	2.99	1.94
弹性模量 $E$ (MPa)	2.952	1.299

液化条件:  $m(\text{PEG400})/m(\text{DEG})/m(\text{Biomass}) = 100/20/40$

本研究以水作为发泡剂得到密度在  $40\text{ kg/m}^3$  左右良好的 PU 泡沫体, 避免了常规发泡剂氟里昂的使用, 可望以其绿色环保和低成本优势取代目前传统的 PU 材料.

2.2 交联剂单宁 (WT) 对发泡体性能的影响

在以前的研究中我们发现造纸业废弃的树皮中约含 50% 的单宁, 它不仅能参与聚氨酯的合成反应, 而且可作为聚氨酯交联剂, 提高 PU 的性能<sup>[4]</sup>, 为此考察了 WT 对麻纤维聚氨酯 (BPPU) 和芦苇纤维聚氨酯 (PPPU) 的密度和压缩强度的影响. 结果表明, 随着 WT 含量增加, 两种聚氨酯密度均下降 (图 2), 但对 PPPU 的影响高于 BPPU, 这可能是因为 PPPU 中起到交联作用的半纤维素含量较低, 导致 WT 作用增强. 另外压缩强度和  $C/D$  值均上升 (图 3, 4), 表明在降低原料用量的同时, 可以提高 PU 性能.

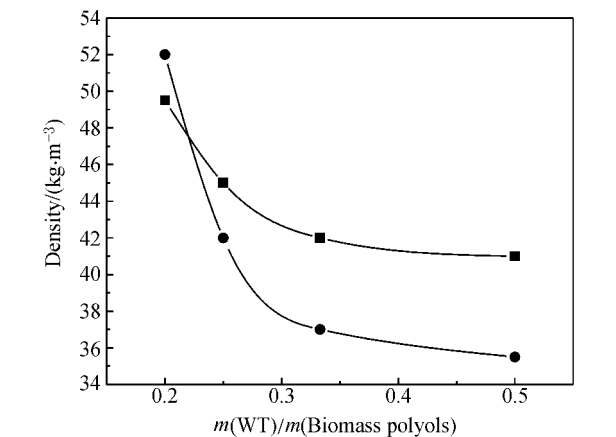


图 2 交联剂 WT 含量对聚氨酯泡沫体密度的影响

Figure 2 Effect of WT content on density of PUFs  
—BPPU; —PPPU

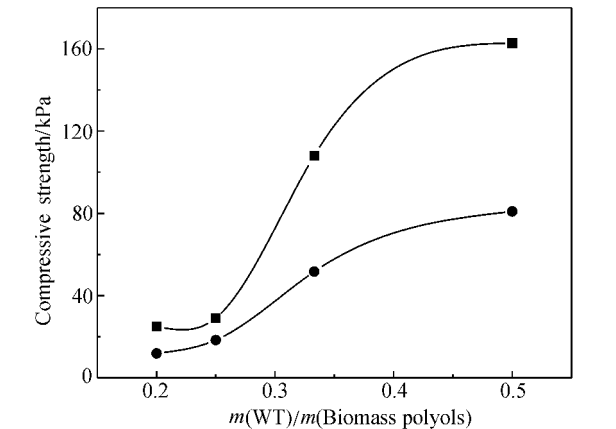


图 3 交联剂 WT 含量对聚氨酯泡沫体压缩强度的影响

Figure 3 Effect of WT content on compressive strength of PUFs  
—BPPU; —PPPU

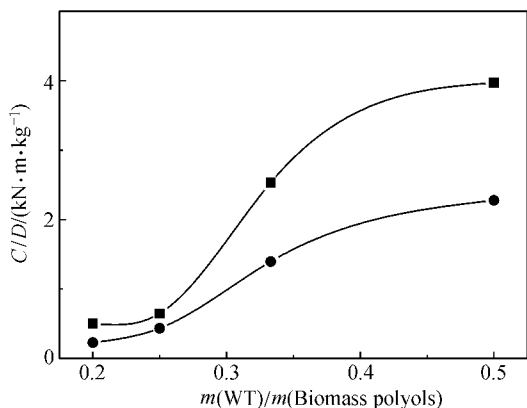


图4 交联剂 WT 含量对聚氨酯泡沫体压缩强度/密度 ( $C/D$ ) 的影响  
**Figure 4** Effect of WT content on compressive strength/ density of PUFs

—BPPU; —PPPU

### 2.3 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 对 BPPU 和 PPPU 性能的影响

$n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  与  $C/D$  值的关系归纳于图 5.

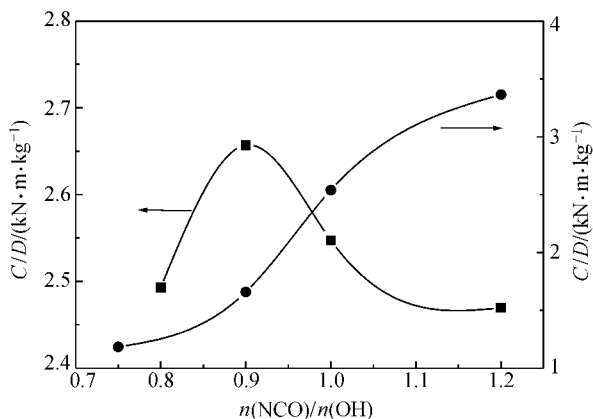


图5  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  的比值对聚氨酯泡沫体  $C/D$  值的影响  
**Figure 5** Effect of ratio of  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  on compressive strength/ density of PUFs

—BPPU; —PPPU

PPPU 的  $C/D$  值随着异氰酸酯 (NCO) 用量的增加而增加,但 BPPU 在  $n(\text{NCO})/n(\text{OH}) = 0.9$  处存在最大值,这是因为过量的 NCO 会发生脲基甲酸酯反应和缩二脲反应,它们均为交链型反应<sup>[8]</sup>,而 BPPU 中存在半纤维素的交联作用,随着 NCO 用量的增加,交联度增加,过度的交联反而会导致聚氨酯泡沫体发脆而性能下降.因此,得到理想的聚氨酯,软硬段成分的良好匹配至关重要.

### 2.4 土壤微生物处理下 PU 失重和 FT-IR 分析

BPPU 失重随着降解时间的延长逐渐增大,而作为比较用的 CMPU 几乎没有失重(图 6).在降解初期,PU 质量减少速度较快,后期速度有些变慢,这可能是由于降解后期,微生物的深层进入与分解产物深层排出逐渐困难所致.

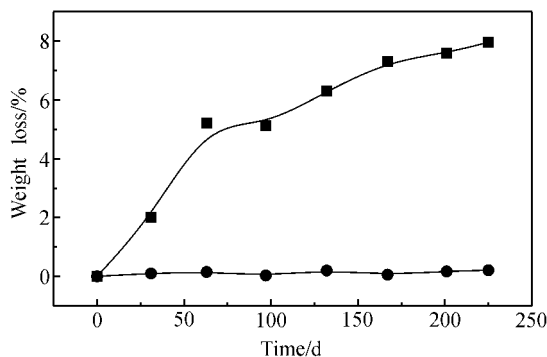


图6 土壤微生物处理时间对失重的影响  
**Figure 6** Effect of periods of the soil microorganisms treatment on weight losses

—BPPU; —CMPU

另外,降解过程 BPPU 红外谱图中,1730  $\text{cm}^{-1}$  处 氨酯键中羰基的吸收峰随着降解时间延长逐渐变弱 (图 7),说明 BPPU 中的氨酯键在土壤微生物作用下可发生降解,而 CMPU 在同样条件下未观察到此变化(图略),因此纤维素聚氨酯具有良好的生物降解性.

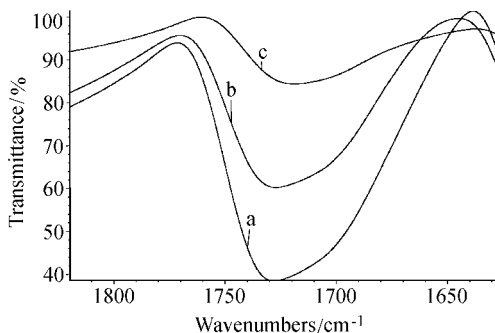


图7 土壤微生物降解过程中 PU FT-IR 谱图  
**Figure 7** FT-IR spectra of PUFs after different periods of soil treatment  
a—0 month; b—4 months; c—7 months

### 2.5 PU 泡沫体的热重分析

分别对土壤微生物降解前样品 (BPU) 和降解后样品 (APU) 以及对照实验样品 (CMPU) 进行 TG 分析,其初始分解温度、最大分解温度和第一阶段分解

百分率归纳于表 3. 结果表明,植物原料的引入,提高了聚氨酯泡沫体的热分解温度. BPU, APU 与 CMPU 相比初始分解温度和最大分解温度都增大,因此说明纤维素的加入能提高 PU 的耐热性,这一结果期望在汽车、建筑等行业得到很好的应用.

表 3 土壤微生物处理前后的 PU 泡沫体 TGA 特征数据

Table 3 Data of TGA of the PUFs			
样品	外推起始 分解温度( )	最大分解 温度( )	第一阶段分解 百分率( %)
BPU	283.1	570.2	63.30
APU(7 个月)	280.9	542.2	53.98
CMPU(降解前)	275.4	535.6	56.24
CMPU (降解 7 个月后)	274.9	535.5	55.58

植物原料聚氨酯在土壤微生物作用下,起始分解温度和最大分解温度的降低再次说明,泡沫体的立体网状结构受到破坏,发生了一定的降解.

2.6 BPPU 降解前后的表面形貌

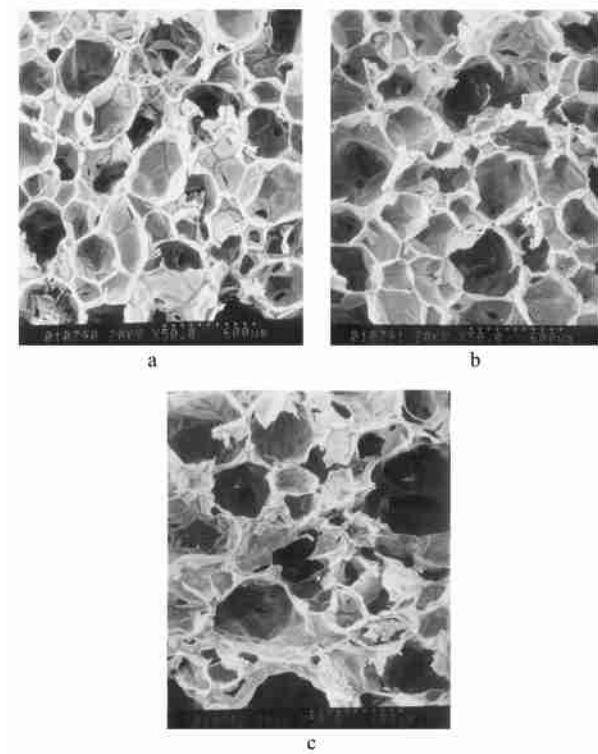


图 8 BPPU 降解过程中 SEM 照片

Figure 8 SEM photographs of BPPU after different periods of soil microorganisms treatment

a —0 month ( ×50) ; b —3 months ( ×50) ; c —7 months ( ×50)

SEM 照片进一步说明土壤微生物处理前的聚氨酯试样微孔结构完整、均匀(图 8a,未降解),这是聚氨酯泡沫体多孔性材料所具有的典型结构.随着土壤微生物处理后,聚氨酯的微孔结构变得疏松(图 8b,土壤微生物处理 3 个月的样品),孔壁破损逐渐增大(图 8c,土壤微生物处理 7 个月的样品).因此,以水作为发泡剂的纤维素聚氨酯是一种环境友好的生物可降解高分子材料,可望在一次性包装材料领域得到广泛应用.

3 结论

基于麻纤维和芦苇纤维的植物多元醇不仅可满足聚氨酯泡沫体合成要求,而且能大大提高聚氨酯的性能.单宁的引入可有效地降低密度,提高压缩强度.在土壤微生物的作用下,表现出良好的生物降解性.

References

1 Yao, Y.; Yoshioka, M.; Shiraishi, N. *Mokuzai Gakkaishi* **1995**, 41, 659.

2 Yao, Y.; Yoshioka, M.; Shiraishi, N. *Mokuzai Gakkaishi* **1993**, 39, 930.

3 Lee, S. H.; Yoshioka, M.; Shiraishi, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 78, 319.

4 Ge, J. J.; Zhong, W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77, 2575.

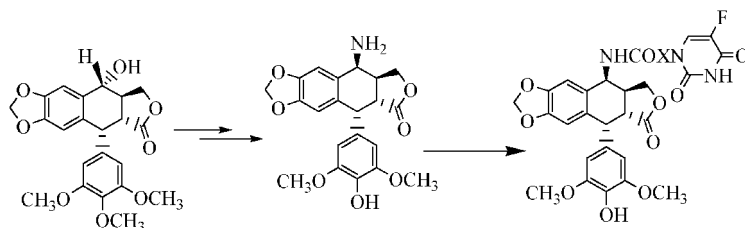
5 Shen, F.-G.; Ou, Y.-F. *Journal of Cellulose Science and Technology* **2000**, 8, 45 (in Chinese).  
(谌凡更, 欧义芳, 纤维素科学与技术, **2000**, 8, 45.)

6 Wu, Y.-M. *Cellulose Chemistry*, Light Industry Press of China, Beijing, **2000**, p. 4 (in Chinese).  
(郭义明, 植物纤维化学, 中国轻工业出版社, **2000**, p. 4.)

7 Goheen, S. M.; Wool, R. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42, 2691.

8 Fang, Y.-S.; Zhu, L.-M. *Polyurethane Foam Plastics*, 2nd Edn., Chemical Industry Press, Beijing, **1996**, pp. 31—32 (in Chinese).  
(方禹声, 朱吕民, 聚氨酯泡沫塑料, 第二版, 化学工业出版社, 北京, **1996**, pp. 31—32.)

### Synthesis and Anti-cancer Activity of Novel Derivatives of 4-Demethylepipodophyllotoxin

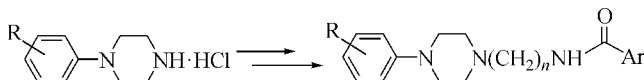


ZHANG, FuMin; TIAN, Xuan

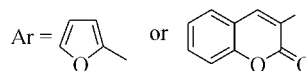
*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(4), 720

Seven novel 4-5-Fur substituted-4-demethylepipodophyllotoxin analogues were synthesized and evaluated as inhibitors of stromelysin 1 as well as collagenase-1.

### Design, Synthesis and Biological Activity Study on N-[4-(Substituted Phenyl)piperazine-1-yl]-alkyl Amide Series $\alpha$ -Adrenoceptor Antagonists



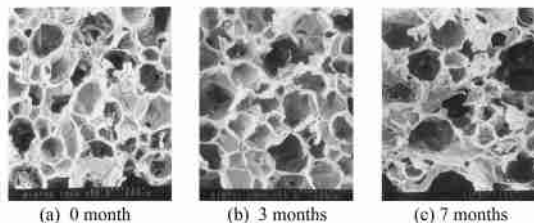
R = *o* (*m*, *p*)-methoxy, 5-chloro-2-methoxy; *n* = 2, 3



FANG, Hao; XIA, Lin; JIANG, ZhenZhou; ZHANG, Wei; ZHANG, Lu Yong

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(4), 725

### Environmental-Friendly Materials Based on Natural Polysaccharides ( ) — Biodegradable Polyurethane Foams from Biomass Polyols of Banknote Paper and Pulp Paper

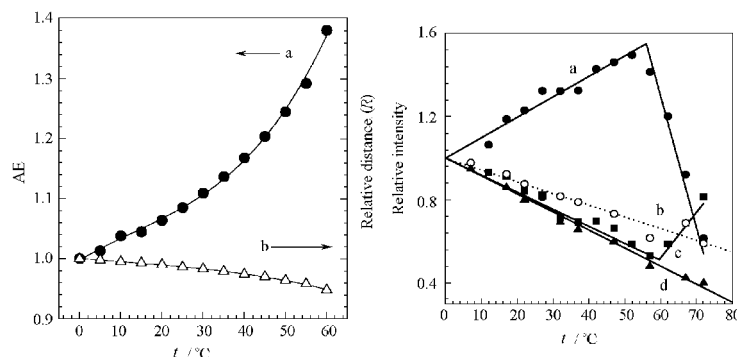


Polyurethane foams from biomass polyols of banknote paper (BP) and pulp paper (PP) were obtained, which have densities of about 40 kg/m<sup>3</sup>, compressive strengths of 150 kPa, and elastic modulus of 4 MPa, being comparable to those of conventional rigid polyurethane foams. The foams were found biodegradable. The changes of the foams during biodegradation were studied.

GE, JinJie; XU, Jiang Tao; ZHANG, Zhi-Nan

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(4), 732

### Effect of Temperature on the Conformation of Diterbium( ) Transferrin



It was investigated that both the fluorescence intensities of Tb<sup>3+</sup>-apoTf-Tb<sub>C</sub> and Tb<sup>3+</sup>-apoTf-Tb<sub>C</sub> change with temperature. The experimental phenomenon may be resulted from energy transfer between Tb( ), the acceptor, and Tip residue in helix 5, the donor. It means that there is different conformational behavior for Tb<sup>3+</sup>-apoTf-Tb<sub>C</sub> and Tb<sup>3+</sup>-apoTf-Tb<sub>C</sub>.

YANG, Bin-Sheng; BAI, Hai-Jing; LIU, Wen; FENG, Jiu-Ying

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(4), 737