

摘要

本文利用天然可再生的木质生物资源为原料,将其溶液化后与异氰酸酯反应制备了聚氨酯涂料。此项目研究无论从节约能源、资源的有效利用还是从环保的角度都具有十分重要的现实意义。

木质生物资源是由纤维素、半纤维素和木质素组成,结构中含有大量潜在的羟基,可以与异氰酸酯发生亲核加成反应制备聚氨酯。但是,前人的研究只要集中在使用多元醇、苯酚为液化试剂,本文采用不含羟基的试剂(DBE)作为木材的液化试剂,而且以DBE与乙酸丁酯的混合溶剂作为液化试剂制得了聚氨酯涂料,不仅解决了涂料工业中溶剂的污染问题,而且制得的聚氨酯涂料及聚氨酯树脂的各方面性能良好。具体内容包括以下几个方面:

1. 从溶液化的角度考虑,利用DBE与其它试剂混合溶剂为液化试剂,通过测定不同溶液化条件下制得溶液的羟基值及稳定性,确定了苯甲基化木材最佳的溶液化条件:增重率为80%左右的改性木粉:DBE:乙酸丁酯:HCl 比例为1g:2.5g:0.5g:0.1ml,于75~80℃反应2.5~3小时。所制得溶液的羟基值为217mgKOH/g木粉,粘度为210mPa*s,20天内不分层。
2. 从聚氨酯涂料的性能角度考虑,通过测定A组分中催化剂用量、增塑剂用量及B组分固化剂种类及用量对聚氨酯涂膜性能的影响,确定了制备双组分聚氨酯涂料的最佳工艺条件:32g的木材溶液,分子量为400的增塑剂4g,0.84ml催化剂,50℃反应30min制得A组分;A组分75%,铁红防锈颜料(底漆专用)25.0%,二甲苯:乙酸丁酯(1:1)为5.0%,缩二脲(Bayer.N75)20%,二甲苯:乙酸丁酯(7:3)稀释至喷涂粘度(涂-4杯,23±1℃,16~20秒)即可。所制得的聚氨酯底漆的性能:固体含量(色浆),65±2%;表干时间不大于2h;实干时间不大于24h;冲击强度不小于50kg.cm;附着力不大于1级;耐10% H_2SO_4 性(24h)、10%NaOH性(24h)10% NH_4OH 性(24h)均无明显变化;耐盐雾试验综合等级评定二级;紫外/凝露老化试验综合等级评定为二级,各项性能指标均达到铁红聚氨酯防锈底漆的国家标准。
3. 利用FT-IR、DSC、XRD、SEM及DTA等测试手段研究了固化剂用量、固化温度及热处理方式对苯甲基化木材制得的聚氨酯微观结构得影响。随固化剂用量的增加,聚氨酯微相分离程度增大,耐热性能得到改善;提高固化温度,聚氨酯微相分离程度降低,硬段初始分解温度降低,软段初始分解温度提高;聚氨酯进行淬火处理、退火处理及常温固化的微相分离程度依次增大,硬段初始分解温度依次升高,软段初始分解温度降低。

关键词: 苯甲基化木材 羟基值 聚氨酯 微观结构 微相分离

ABSTRACT

The polyurethane coating is prepared from renewable resource-liquefied wood and isocyanate in this paper. The potential of this project seems to be great in the view of either the efficient use of energy and raw material or the environmental protect.

The wood resource is composed of cellulose, hemicellulose and lignin. It is evident that many potential hydroxyls exist in its structure; they can easily react with isocyanate to produce polyurethane. But recent studies mainly concentrate on the polyols and phenol as liquefied reagents. This paper use DBE as solvents for the liquefaction of modified wood and the preparation of polyurethane. It is obvious that these solvents have no hydroxyl in its structure. Undoubtedly the use of DBE as solvent can eliminate the pollution, which exists prevalently in current coating industry. Furthermore, the polyurethane coating and films have good properties. The all results as following:

1. Considering the liquefaction, we select DBE and other solvent as liquefied reagent. By measuring the hydroxyl number and stability of the solution, the optimal liquefaction condition is obtained, that is, wood with weight gain of 80%:DBE:n-butyl:hydrochloric acid being 1g:2.5g:0.5g:0.1ml; reaction temperature 75~80°C; reaction time is 2.5~3h. Under this condition, the hydroxyl number reaches to 217mg KOH/g wood power, viscosity is 210 mPa*s, stability is 20 days.
2. Considering the properties of polyurethane coating, the optimal technological condition of preparation of polyurethane coating is obtained by measuring the properties of film, that is, the amount of wood solution is 32g; the amount of plastizer with molecule weight-400 is 4g; the amount of catalyst is 0.84ml; the amount of red pigment is 14g, the amount of solvents (ditoluene:n-butyl hydrochloric is 1:1) is 2.8g, the amount of Bayer.N75 is 11.2g. Under this condition, solid content is 65±2%; exterior dry is less than 2h; ultimate dry is less than 24h; impact intensity is more than 50kg. cm; adhension force is less than 1; causticity is very good and other properties are reached national stander of polyurethane coating.
3. We study the effects of the solidify reagent content、solidifying temperature and heat dealing on the properties of polyurethane resin by FT-IR、DSC、XRD、SEM

and DTA. With increasing of solidifying reagent content and weakening of solidifying temperature, the degree of microphase separation is increased and thermal property of polyurethane is improved. With different heat dealing, the degree of microphase separation is increased in turn of quenching, annealing and no dealing, the initialization decompose temperature of hard segment is increased, the initialization decompose temperature of soft segment is weakened.

Keyword: benzylated wood; hydroxyl number; polyurethane; microphase structure; microphase separation

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：李厚萍 签字日期：2003 年 12 月 23 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

（保密的学位论文在解密后适用本授权说明）

学位论文作者签名：李厚萍

导师签名：程波

签字日期：2003 年 12 月 23 日

签字日期：2003 年 12 月 23 日

第一章 绪论

1.1 引言

能源、环境、材料已成为当今世界各国发展的焦点问题，这三个问题严重影响着世界经济的发展，对未来世界的发展起着决定性作用。而产量巨大、可再生、可生物降解的环境友好型生物原料，尤其是木质生物原料是保护环境和可持续发展战略的一个重要方面。据统计^[1]，其中作为农作物废弃物（剩余物）的麦稻草，仅在小麦产区北美和欧洲就要产生 3 亿吨/年麦草，而在我国，估计稻草、麦草的产量约为 2 亿吨/年，但这种可再生的天然资源却至今没有得到充分利用。虽然在我国稻草、麦草被广泛用作造纸原料，但由于稻草、麦草化学组成的特点，其制浆废液的处理，迄今没有行之有效的方法，大量的废液仍然直接或者间接排放，造成了严重的环境污染，这也是困扰我国造纸工业发展的一大难题。另一方面，森林和木材加工业产生的大量伐根、板枿等采伐剩余物及边角料、碎木、锯木、刨花等加工剩余物也未加以充分利用，这也造成了资源的极大浪费。随着工业化进程的发展，人民生活水平的不断提高，对木材及木制品的需求量越来越大，但是为了人类的可持续发展，减轻环境压力，又需要对林木进行有效保护，如何有效利用木材等生物物质这种储量巨大的可再生资源已成为许多研究者共同关心的问题。

聚氨酯材料作为一类高分子材料，以其优异的力学强度、高弹性、耐磨性、润滑性、耐疲劳性、生物相容性等性能自发明以来，广泛应用于国民经济的各个领域，并在交通运输、冶金、建筑、轻工（造纸、制鞋、皮革）、印刷和印染等领域有着广阔的应用前景^[2]。近年来，聚氨酯的消费量一直以 5~10% 的速度递增，1995 年已超过 6000kt，预计到 2000 年将达到 8700kt^[3]。美国的化工杂志预测^[4]，聚氨酯材料将成为人类生活中最重要的合成材料之一。中国的聚氨酯工业发展更加迅速，年消费量增长率高达 18%，市场潜力很大。尽管聚氨酯生产的材料性能好，质量稳定，在国际市场上有相当强的竞争力，由于它不能自然降解，以及材料中所含的有毒溶剂的排放、游离异氰酸酯的释放等，在其迅速发展的同时也给环境造成了巨大的污染，因而研究开发可降解聚氨酯材料势在必行，研究和开发可生物降解聚氨酯材料被认为是解决这一问题的理想途径之一。而聚氨酯的合成和使用与能源密切相关。自上世纪 50 年代以来，石油工业和化学工业得到了迅速发展，丰富了聚氨酯工业的原料来源，提高了许多产品的性能，带动聚氨酯工业以前所未有的速度向前发展。然而，近年来，作为世界经济发展重要支柱的石油，因其价格的波动和供给的不可靠性直接影响着社会的发展，西方国家

上世纪六七十年代出现的“石油危机”仍使人们心有余悸。根据不同的预测，石油资源短则数十年、长则 100 年左右将会枯竭，石油替代品的开发研究迫在眉睫。随着社会的进步和飞速发展，石油资源日趋枯竭，各种来自石油的高分子单体受到严重的限制，严重影响了聚氨酯工业的原料来源，并时刻影响着聚氨酯工业的发展。面对这种能源和原料的紧张局面，人们自然把目光转向对生物物质资源的更有效利用的问题上来。因此，寻求和发展新的生物物质资源的利用方法对于开创未来生物物质的利用途径、缓解能源和原料危机有着重要的意义。此外，以石油为基础的化学工业给环境造成了严重污染，随着人们物质生活水平的提高，环保意识的增强，从环保的角度也需要大力研究和开发可以从源头上减少和消除污染的绿色化学品，绿色燃料和绿色材料。

1.2 利用天然高分子制备可降解聚氨酯材料的研究进展

随着高分子材料的迅速发展，在其重要性日益突出的同时，大部分人工合成的高分子材料在自然界难以降解，造成的“白色污染”，也越来越受到人们的关注，为解决这个问题，人们开展了各种研究工作，制成了各种可降解材料。

目前，可降解材料主要分为三大类：可生物降解材料、光降解材料和光/生物双降解材料^[5]。为使材料获得广泛的应用，并具有一定的使用年限，一般可采用下面四种方法来增强材料的可降解性：(1) 在高聚物中添加可生物降解或光降解组分；(2) 对合成高聚物的主链进行化学改性，引入可氧化或可水解基团；(3) 使用可生物降解高聚物及其衍生物；(4) 设计新的可水解结构^[6]。

可生物降解高分子材料是指在一定时间和适当的自然条件下能够被微生物（如细菌、真菌、藻类等）或其分泌物在酶或化学分解作用下发生降解的材料^[7]。影响可生物降解性的化学因素有高分子的亲水性、构型、形态结构、链段的活动性、分子量、高聚物的组成以及上述因素之间的相互关系。高分子的亲水性越强，越易水解，水解酶对酯键、酰胺键和氨基甲酸酯键都有较强的作用；无定形态的高聚物比结晶状态的容易水解；分子链段越柔顺，玻璃化温度越低，越有利于降解；链段活动性越大，自由体积越大，越容易受到酶的进攻，也就越容易降解；可降解性随分子量增大而降低；高聚物的组成，如共混、共聚等也影响着高聚物的可降解性^[8]。在酶催化和化学降解作用下，高分子可以降解为可被生物吸收的低分子量产物，或是生成较低分子量的高聚物，以有利于生物降解。

生物降解材料的研究和开发很大程度上取决于天然原料的利用，人们已经很清楚的认识天然原料基本上能在自然界降解，而且以其为原料的合成材料通常也会生物降解，特别在自然界存在着大量的多糖类高分子，如淀粉、纤维素、木

质素等都是很好的生物降解化合物。在一些发达国家已达到相当高的利用水平，特别是通过化学修饰和共聚等方法对这些天然高分子进行改性，合成了许多有用的环境可降解高分子材料^[9-14]。下面就对其分别进行简单的介绍：

1.2.1 糖类部分和全部取代聚醚多元醇制备聚氨酯材料

(1) 聚糖中含有多个羟基，可以和异氰酸酯基反应生成氨基甲酸酯键。Per Zetterlund 等^[15]将葡萄糖、果糖、蔗糖添加到由 PEG-MDI 合成的聚氨酯预聚物中，以溶于二甘醇的 1,4 重氮二环(2,2,2)辛烷为催化剂， $-NCO/-OH$ 比例为 1.0，在 10MPa，120℃ 下热压一定时间，再在 120℃ 的干燥箱固化，总的固化时间为 25 小时。DSC 分析表明：随着 PU 中糖含量的增加，交联密度增大，硬段含量增加，材料的玻璃化转变温度升高，热分解温度降低；DMA 研究表明，随着 PU 中糖含量的增加，储能模量、耗散因子、断裂应力、断裂伸长及杨氏模量增大，而断裂应变降低，弹性增加，黏性降低。

(2) Garcon 和 Clerk 等^[16]以 2, 6-二特戊酰-2-D-吡喃型葡萄糖苷和甲基-4, 6-O-苯亚甲基-2-D-吡喃型葡萄糖为多元醇组份，THF 为溶剂，DABCO 为催化剂，分别与 HDI 反应制备了产率分别为 94% 和 92% 的聚氨酯，并利用 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 研究了这两种聚氨酯的结构。此外，还利用 GPC、DSC 分别研究了两种不同结构聚氨酯的分子量分布及热转变。

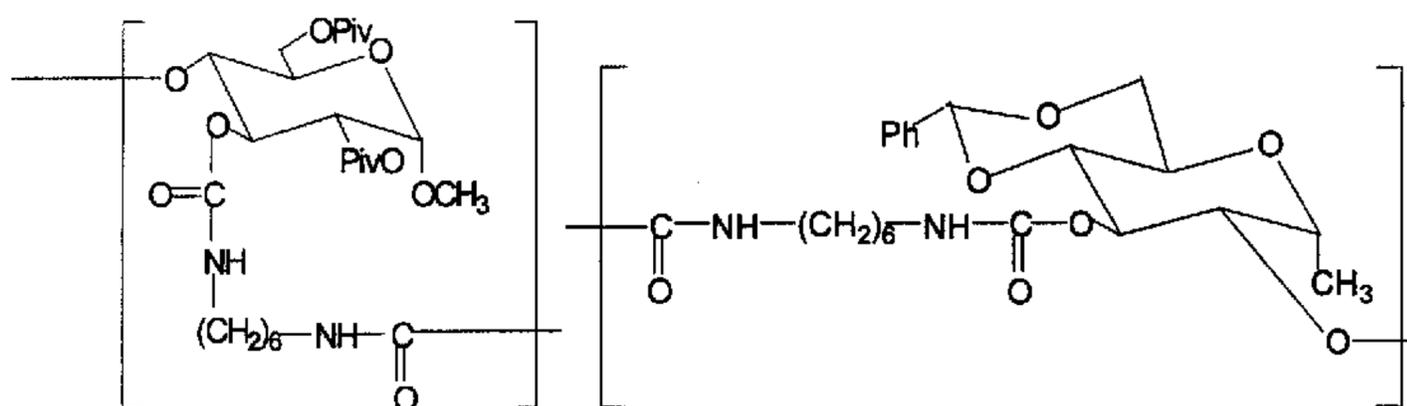


图 1.1 糖与己二异氰酸酯合成的聚氨酯的结构式

Fig1.1 Structure of polymer synthesized from sugar and HDI

(3) 方志杰等^[17]以二甲基甲酰胺为溶剂，将麦芽糖与二甲基甲酰胺混合均匀后与 4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 直接加聚反应合成主链含有麦芽糖基的线性聚氨酯，元素分析及红外谱图都证明了氨基甲酸酯键的生成。

此外，Keisuke 等^[18]研究了纤维二糖与二异氰酸酯得到的聚氨酯衍生物及其

最终性能; Shilov 等^[19]研究了主链中含有糖单元的嵌段聚氨酯的超分子结构; Cimerol 等^[20]研究了以甲基配糖物制备的聚氨酯泡沫材料及其各项性能, Michael J. Donnelly 等^[21]研究了由葡萄糖和木糖合成的聚氨酯材料的各种性能, 另外还有其它报道^[22]。

1.2.2 淀粉部分取代聚醚多元醇制备聚氨酯材料

自上世纪 70 年代人们致力于生物降解性塑料的研究开发起, 淀粉一直是不可缺少的重要原料之一。人们把淀粉及其衍生物掺混到聚合物中, 创造微生物生长繁殖的条件, 从而加速聚合物的分解, 赋予这种共混物生物降解性能。近年来, 各国普遍将研究重心放在尽可能提高淀粉塑料的淀粉含量上, 最终得到不含其它聚合物的纯淀粉产品, 即热塑性淀粉。同时, 采用廉价易得的可再生资源淀粉代替部分聚醚多元醇等化工原料, 不但可以减少对石油产品的依赖性, 降低成本, 而且对发展聚氨酯工业和淀粉的综合利用寻找了新的途径, 都具有非常重要的现实意义。

R. L. Cunningham 等^[23]曾直接将玉米面粉或淀粉与聚醚多元醇及其它试剂混合, 再与聚异氰酸酯反应制备硬质聚氨酯泡沫塑料。研究表明, 只有当玉米面粉或淀粉含量约为 10wt% (玉米面粉或淀粉的含量均以占多元醇含量的多少来表示) 时, 才能既起到填充作用又保证聚氨酯泡沫塑料特殊的性能要求, 如压缩强度($192\text{kN}/\text{m}^3$)、导热性($0.0232\text{W}/\text{mK}$)以及湿、热老化条件下的尺寸稳定性等。后来, 他们又采用了玉米淀粉和变性玉米淀粉(20wt%) (包括蜡质玉米淀粉、酸变性玉米淀粉、麦芽糖糊精和黄糊精等) 与聚醚多元醇等助剂混合, 并与聚异氰酸酯反应制备泡沫塑料^[24]。研究发现, 添加糊精的聚氨酯泡沫塑料的压缩强度($142\sim 158\text{kN}/\text{m}^3$)明显大于添加玉米淀粉的聚氨酯泡沫塑料($86\sim 137\text{kN}/\text{m}^3$), 但均小于空白试样($196\text{kN}/\text{m}^3$)。此外, 前者与空白试样相同, 在变形达 10% 以前, 在压缩应力作用下出现屈服点, 并且在热老化和湿老化实验中有更好的尺寸稳定性, 但由于淀粉中湿含量较大, 水与异氰酸酯反应放出 CO_2 , 使体系泡孔含量增大、密度降低、导热性增加。之后他们还将一种称为 Fantesk 的淀粉—油复合物与聚醚多元醇混合来制备聚氨酯泡沫塑料^[25]。Fantesk 是利用蒸煮器中的高温和湍流使油呈液滴均匀分散在淀粉—水基体中, 然后通过喷射蒸煮而制得复合物^[26]。通过 FT-IR 分析发现, 随着体系中 Fantesk 含量的不断增加, 氨酯键含量也逐渐增大, 这说明异氰酸酯已经与淀粉形成氨酯交联键。但通过光学显微镜和扫描电镜观察发现, 加入 Tantesk 后体系粘度增加, 泡孔规整性下降, 泡沫塑料表面粗糙, 所以他们又采用乙二醇、聚乙二醇和聚丙二醇与干的 Fantesk 固态复合物混合, 再与聚异氰酸酯反应制备聚氨酯泡沫塑料^[27]。研究表明, 按这种方

法合成的聚氨酯泡沫塑料的泡孔结构和混合均匀性比前者有所改善。NMR 光谱分析表明, FML 中的油滴与异氰酸酯发生了交联反应; 微观组织检查表明在该泡沫塑料中存在完整的 Fantesk 片料, 从而使其更易于生物降解。

此外, G. J.L.Griffin 等^[28]把 PU 树脂和 50% 的已预干燥的玉米淀粉混合起来, 造粒、熔融、挤压制成一种具有高断裂应力的可生物降解 PU 薄膜。刘军等^[29]向聚醚型 PU 预聚体中添加改性的木薯醚化淀粉(取代度为 0.05~0.07), 再进一步交联可得到 PU 弹性体。结果表明, 填充量为 6~30% 的木薯醚化淀粉对 PU 弹性体的力学性能除扯断伸长率外, 其他均有明显提高, 热老化稳定性也好。陈大俊和李瑶君等^[30]淀粉为多元醇合成生物可降解 PU 弹性体的研究。厦门大学的郭金全、林剑清等^[31]用玉米淀粉对 PU 进行化学改性, 制得了高吸水性的泡沫。德国 Kade, Jocken 等热塑性淀粉改性 PU 共聚物的研究, 也得到了可降解的 PU 泡沫。另外, Dosman 和 Stell 等发现, 淀粉加入到 PU 体系中、可以制得具有吸收震动作用的泡沫体。Bennett 等报道了一种制备含 10%~40% 淀粉的 PU 硬质泡沫的方法。他们的研究表明, 该种 PU 泡沫体具有较好的阻燃性和生物降解性能^[32]。Salvatore 等^[33]研究了淀粉基聚氨酯泡沫材料的热、机械特性及生物降解性; Romero 等^[34]人曾用直链和支链淀粉部分(50%)取代聚醚多元醇制备聚氨酯泡沫; 另外, 四川大学的李天政等人^[35]利用淀粉与环氧丙烷开环聚合, 成功合成了含有五个羟基的聚醚多元醇, 为发展聚氨酯工业以及淀粉的有效利用寻找了新的途径。

1.2.3 纤维素制备可降解聚氨酯材料

纤维素是地球上一种可再生的绿色材料资源, 本身无毒, 且分子中含有许多的羟基, 它可与异氰酸酯反应制备聚氨酯材料, 作为可再生的天然材料也是生物降解材料的良好资源^[36], 它不仅可以提高农林生产的经济效益, 还对缓解以石油为原料的聚氨酯工业持续发展过程中的资源枯竭问题具有积极的作用。目前以纤维素高分子材料为基质制造聚氨酯可降解材料已经成为各国竞相开发的热点。

1.2.3.1 利用三醋酸纤维制备可降解聚氨酯材料

早在 1972 年 Steinman 在美国专利中报道了利用醋酸纤维素嵌段共聚物纺丝, 制成弹性纤维。除去三醋酸纤维素嵌段上的乙酰基可以生成另外一类嵌段共聚物——纤维素嵌段共聚物。利用这种方法通过改变嵌段共聚物的组成, 可以制备不同性能的可生物降解聚氨酯^[37]。例如将充分乙酰化的三醋酸纤维素在酸性条件下水解, 生成具有端羟基的三醋酸纤维素低聚物, 此种低聚物和二异氰酸酯

反应,制成二元共聚物,再与聚丙二醇或聚丁二醇反应,生成三元共聚物。这两种共聚物在甲醇中很容易脱掉乙酰基而生成纤维素二元共聚物和三元共聚物。共聚物的生物降解性能实验结果表明,这些共聚物很容易被 α -淀粉酶降解掉,而且降解速度与纤维素嵌段的取代度有关。因为 α -酶存在于人体中,所以这类共聚物可应用于生物医学领域。

1.2.3.2 天然纤维制备聚氨酯板

周应才等^[38]将木质纤维先制成板坯在 105°C 下烘干2h,然后均匀地加入一定浓度的PAPI/ CH_2Cl_2 和催化剂有机锡溶液,于一定温度下热压10min,得聚氨酯板。通过对异氰酸酯用量、催化剂用量及温度三因素水平正交试验分析,得出最佳的工艺条件PAPI为37%、催化剂3%、温度 90°C 时所制得的聚氨酯成品率较高、质地良好。

1.2.3.3 利用麻纤维和芦苇纤维多元醇制备生物降解聚氨酯发泡材料

戈进杰等^[39]以PEG400:DEG:浓硫酸:木质纤维=100:20:5:40的质量配比组成将木质纤维液化,将液化产物测其羟基值和酸值。然后将液化产物、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)混合,控制混合物中 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 为0.9~1.2,然后搅拌、注模、发泡并固化得到生物可降解聚氨酯发泡材料。性能测定结果表明,制得的材料,其密度可达 $40\text{kg}/\text{m}^3$ 、压缩强度150kPa、弹性模量4MPa,而且多元醇中植物原料含量越大,其性能越好;热重分析及土壤微生物降解实验结果表明:植物原料的引入提高了聚氨酯泡沫体的热解温度,单宁的引入有效地降低了材料的密度、提高了压缩强度;在土壤微生物的作用下,表现出良好的生物降解性。

1.2.4 木质素、单宁及树皮制备可降解聚氨酯材料

木质素是植物界仅次于纤维素的一种最丰富且重要的大分子有机物质,它是由苯丙烷结构单元相互以一定方式聚合起来的复杂的芳香族聚合物,它具有酚羟基、醇羟基等多种官能团,这些基团可以与异氰酸酯进行反应,因此有可能利用木质素代替部分或全部的聚醚或聚酯多元醇用于制备聚氨酯。以木质素作为合成聚氨酯的原料早有报道,但由于木质素的相对分子量分布较宽,不同木质素产品各种官能团的含量不同,因而限制了木质素在聚合物合成中的应用,关于木质素制备聚氨酯材料的研究主要集中在以下几方面:

Shida H等人将木质素分级后,采用中等分子量大小、分布较为均一的木质

素 ($M_w=1700, M_w/M_n=2.0$) 与 MDI 和聚醚三元醇为原料, 以四氢呋喃为溶剂, 在室温下聚合 8h, 得到的聚氨酯可制成透明且两相均匀的薄膜^[40]。结果表明, 木质素在此体系中充当交联剂及硬链段的双重作用, 这种作用在 $-NCO/-OH < 1$ 时, 尤为明显。在本实验条件下的所有 $-NCO/-OH$ 比例范围内, 当木质素含量为 15~20% 时, 其制得的材料物理机械性能比单独使用聚醚三元醇有了很大的提高。最佳的条件为: $-NCO/-OH$ 比例为 1: 2 (mol)、木质素含量为 10~15%。此外, 他们还研究了不同木质素分子量对制得聚氨酯泡沫材料性能的影响及不同 PEG 分子量对 Lignin-PEG-MDI 体系形成的聚氨酯材料性能的影响。

另外, Saraf, V.P. 和 Glasser, W.G. 采用羟丙基木质素制备聚氨酯材料并对如何提高材料的最终强度及性能做了大量的研究^[41-44]; Shigeo 等人^[45] 还利用 TG-FTIR 研究了含有木质素的聚氨酯材料的热降解机理, Zhang Lina 等^[46] 研究了硝基木质素制备的聚氨酯的机械性能, T.T.M. Tan^[47] 还研究了豆寇木质素制备的聚氨酯涂膜, 并研究了涂膜的交联密度、玻璃化转变温度及机械特性。

木质生物资源中除了木质素、纤维素及半纤维素外, 还含有一定数量的单宁, 如黑荆树是一种富含单宁的树种, 树皮中的单宁含量达 50%。单宁是具有大量的酚羟基和少量醇羟基的天然高分子, 通过以单宁的重复结构单元儿茶素与苯异氰酸酯的反应, 证明了儿茶素的 3、4 的酚羟基很容易与异氰酸酯反应, 生成氨基化儿茶素^[48]。

基于儿茶素和异氰酸酯的反应研究, 戈进杰和坂井克几等^[48] 进行了单宁聚氨酯弹性体的合成, 并对反应条件、生成聚氨酯弹性体的强度性质及生物降解性进行了初步的研究。研究表明, 聚氨酯弹性体中, 随单宁含量的增加, 弹性体的密度线性地缓慢上升, 而其强度和弹性模量却指数上升。这一现象说明单宁在聚氨酯中起了交联的作用。按用途的需要, 选择合适的二异氰酸酯和单宁改性后, 具有了微生物降解性。Ge, J.J 等^[49] 利用黑荆树皮合成的聚氨酯弹性体, 与单宁聚氨酯的弹性体性质相似, 比纯粹的单宁聚氨酯弹性体显示出更好的生物降解性。通过红外光谱分析得知, 树皮成分不但在聚氨酯中作为交联点提高了聚氨酯的强度, 而且在微生物的存在下作为微生物的分解对象, 使得聚氨酯材料降解。戈进杰等^[50] 以树皮为原料, 合成了生物降解型聚氨酯泡沫材料, 并考察了其作为化肥缓释的包膜材料时 (常用氮肥硫酸铵的控制) 的释放性能。研究表明, 以水作为发泡剂的多孔性聚氨酯包裹硫酸铵后, 在模拟自然界雨淋的作用下, 释放曲线大致呈抛物线形。释放的速度与所包裹的硫酸铵量关系不大; 发泡时水的比例越高, 释放速度越快; 颗粒越大、释放越慢; 树皮的比例越高, 释放越慢。对包膜材料生物降解性方面的初步实验结果表明: 该材料在土壤中能够自然降解。

此外, 毕红等^[51] 以茶叶中浸提的茶单宁为原料, 合成了生物降解型聚氨酯

泡沫材料,并考察了它对 NH_4Cl 包覆的控制缓释性能。在模拟自然界雨淋的作用下,释放曲线大致呈抛物线形。对该材料的机械强度做了拉伸实验,表明茶单宁在聚氨酯网络中起交联作用,增加了其强度,该聚合物可用作包装材料。通过三方面的实验(碱煮、微生物侵蚀及酶水解)定性地说明了茶单宁聚氨酯比普通聚氨酯易于生物降解,并通过 DSC 谱图对其原因做了初步探讨。

1.2.5 木质生物原料制备可降解聚氨酯材料

1.2.5.1 概述

木质生物原料是由 50~55% 的纤维素、15~25% 的半纤维素和 20~30% 的木质素为主要成分构成的天然复合材料,另外还有果胶质、单宁、蜡等少量成分。木质原料是由结晶度高达 60~70% 的纤维素以纤维素微纤的形式作为木材的骨骼,周围是半纤维素和传统观念认为的三维网状结构的巨分子木素的化学结合体填充包围而形成的天然增强结合体,故木质原料不具备热塑性,不显示流动性并且不溶于有机溶剂;而且木质生物原料结构中不论是纤维素、半纤维素还是木质素,它们之间大多以醚键相连,可以说木材中含有丰富的羟基,这为我们提供了一种可能,即:如果木材可以代替聚醚多元醇制备聚氨酯材料,那么不仅可以降低原料的生产成本,而且可以解决资源的浪费问题,从而提高木质原料的利用率,为聚氨酯工业提供廉价的原料来源。

与聚醚多元醇相比,木材是一个多元体系,并且支化点多,最重要的是木材中的结晶结构及木质素、半纤维素形成的网状结构,使得木材上的羟基被包埋在里而难于参与反应。为解决这一难题,人们研究了多种途径,其中主要的途径是将木材溶液化。

近来研究表明,经液化制备新材料和燃油是利用木质生物原料的新途径。木材等生物物质的液化产物一般类似于酚醛树脂^[52],可用于制造胶粘剂、三维固化膜材料、泡沫材料、聚氨酯薄膜等。此外,有些液化方法,还可以将木材转化为类似石油的便于运输的能源物质。总之,液化后的木材生物物质不仅可制得各种高分子材料,也可用作燃料和化学原料。

自 1977 年人们开始研究木材溶液化以来,各国研究者们对木材的溶液化已经做了大量的研究,并取得了一定的进展。其中白石信夫、Lin Lianzhen 的研究主要集中在以含有羟基的试剂为液化试剂如苯酚、多元醇等^[53-58],山田等以环碳酸酯为液化试剂实现了木质生物资源的快速液化。后来研究发现,将传统的纤维素酯化或醚化改性反应用于木材化学改性可使木材转化为可溶可熔的新一类高分子材料。而且,白石信夫等发现未化学改性的木材液化条件要比化学改性的木

材苛刻的多,他们首先报道了经酯化改性或醚化改性的木材可溶于中性有机溶剂或其混合溶剂^[59]。在化学改性木材的场合,酯化或醚化多糖衍生物,多是溶于溶剂分解用溶剂的,因此,无需多糖低分子化的情况下,整体化学改性木材就溶解了。

木材的溶液化中,酸和碱都可以作为催化剂,碱的作用主要是促使纤维素溶胀,破坏其结晶结构,提高反应的可达度,在高温下纤维素大分子断裂、降解,最终达到液化的目的。然而在酸催化下,木材在酚类或多元醇中溶解的机理尚缺少专门的研究。据木素和纤维素的研究结果推论认为,首先是木素在催化剂作用下发生溶剂分解(solvolysis),即在适当条件下木素中富反应性的苯甲醇和苯甲醚类的醚键断裂,同时溶剂片断与木素侧链 α 位的碳原子结合,使木素发生酚解(phenolysis)或醇解(alcoholysis)作用使之溶于所用的有机溶剂^[60]。

综上所述,利用木材这种产量巨大、可再生、易生物降解的环境友好型木质生物原料,通过物理化学方法将其溶液化,获取燃料、化学品及新型材料是利用木质生物原料地新途径,并且也是缓解能源危机,保护环境的有效方法,日益受到人们的广泛关注。

1.2.5.2 木质生物原料制备可降解聚氨酯材料

(1) 木材溶液制备聚氨酯膜

以甘油-聚乙二醇(平均分子量400)作为液化试剂,硫酸为催化剂,于150℃反应75min制得的液化木材,除去不溶物及溶剂,取10g溶于10ml二氯甲烷中与4.90~10.75g的PMDI混合,制得的聚合物,经溶液-浇注法可得到聚氨酯膜,干燥后,最终得到膜的杨氏模量最高达0.58GPa,弹性强度达36.7MPa,最大拉伸长度达47.3mm,据文献报道,Kurimoto在这方面作了大量的研究^[61-64]。

(2) 木材溶液制备聚氨酯泡沫材料

王东华^[65]用溶液化后的苯甲基化木材为基体,按照一定的配比与异氰酸酯、乙二醇、催化剂、硅油、氟利昂混合均匀后倒入带有活动盖板的模腔内,经过一段时间的固化后,打开盖板取出泡沫块,置于室内干燥处熟化24小时制得聚氨酯泡沫材料。

甲基化木材的己二醇醇解溶液与等体积75%聚合MDI甲苯溶液混合后,于100℃发泡10min再固化10min,可获得浅黄棕色密度 0.04g/cm^3 具有良好抗张强度的泡沫材料。烯丙基化木材用1,6-己二醇醇解的溶液与聚合MDI甲苯溶液充分混合后于100℃发泡固化可获得密度为 0.04g/cm^3 具有一定强度的泡沫材料。若用双酚A代替己二醇,则更易溶解且可在更温和的条件下发泡固化制备了密度 0.1g/cm^3 的泡沫材料^[61]。

(3) 木材溶液制备聚氨酯胶粘剂

王东华^[65]以甲苯为溶剂, 增重率为 140~150% 的苯甲基化木材按 1: 2 (重量比), 浓盐酸为催化剂 (用量 1ml/15g 改性木粉), 在 100℃ 下溶解 3h 制得木材溶液。取 7g 苯甲基化木材溶液, 2g 聚乙二醇, 3g 增塑剂, 0.04ml 催化剂作为 A 组分, 5gPAPI 作为 B 组分, 于 100℃ 下固化 12h 制得聚氨酯粘合剂。此时, 所制得的聚氨酯粘合剂的剪切强度最高可达 13.00MPa, T 剥离强度可达 10.2N/cm。

1.2.6 其它天然高分子制备可降解聚氨酯材料

Yoshikuni Teramoto 等^[66]以 PEG400 和丙醇 (重量比为 4: 1) 为液化试剂, 硫酸为催化剂, 将废纸于 150℃ 下, 以 200rpm 速度均匀搅拌 30~180min 使其液化, 然后将其与异氰酸酯反应制备了聚氨酯泡沫, 这种泡沫材料同用多元醇液化的木材和淀粉制备的聚氨酯泡沫材料相同, 具有良好的密度和机械性能。热稳定 (TGA) 实验研究结果表明, 这种泡沫材料在 200℃ 时没有发生明显的分解行为, 而且与初期热失重 (0~50%) 具有基本上同样的热稳定性。同时还进行了生物降解实验, 6 个月, 土壤掩埋实验的失重为 20%, 说明它具有生物降解性能; 而且 UMU 实验表明, 这种泡沫材料的水提取物中不含诱导有机体突变的物质或致癌物质。

1.3 本文研究的目的和意义

鉴于文献报道, 液化木质原料多采用含有多羟基的溶剂, 如醇类、酚类, 这样就使得液化木材代替聚醚多元醇使用时, 羟基来源不明确, 液化过程模糊。而且, 对未改性木材来说, 其溶解条件苛刻, 降解产物均一性差, 有相当比例的碳化物存在, 因而制得的材料性能较差, 木材在其中只起到维持结构的填充作用。因此, 我们课题组一直致力于木材的改性和以不含羟基的溶剂如甲苯、四氢呋喃、二甲基亚砷、二价酸酯 (DBE) 等溶剂液化苯甲基化木材。据文献报道, 苯甲基化木材具有生物降解性和光降解性, 用异氰酸酯部分取代羟基的改性木材也具有生物降解性^[64]。因此本文中采用苯甲基化木材为原料, 以不含羟基的环境友好试剂 DBE (二价酸酯) 和乙酸丁酯的混合溶剂做液化试剂, 通过考察影响木材溶液稳定性和羟基值的因素确定了苯甲基化木材溶液化的最佳工艺条件; 并将制得的木材溶液与不同种类的固化剂反应, 制备聚氨酯树脂, 通过考察影响涂膜性能的各种因素, 确定了木材溶液制备双组分聚氨酯涂料的最佳工艺条件, 同时还对所制得的聚氨酯树脂的微观结构和热性能进行了研究。利用这种廉价易得的可

再生资源木质生物原料——木材代替聚醚多元醇使用, 不仅为聚氨酯工业提供了廉价的原材料, 降低了成本, 而且也可以缓解当前严重的能源危机, 为木材的综合利用开辟一条新途径, 对促进聚氨酯工业的发展, 具有广阔的开发和应用前景。

第二章 苯甲基化木材溶液化工艺条件的研究

2.1 引言

木材的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素，其中纤维素是由 D-吡喃葡萄糖酐 (1-5) 彼此以 β (1-4) 苷键连接形成的线形高分子，半纤维素是由聚木糖组成，木质素是由苯丙烷单元通过醚键和碳-碳键连接而成复杂的无定性聚合物，无论是纤维素、半纤维素还是木质素结构中均含有大量潜在的羟基，这就为我们提供了一种可能，即：如果木材可以代替聚醚多元醇制备热固性材料，那么不仅可以降低材料的生产成本，减轻环境污染，而且可以解决资源的浪费问题。同聚醚多元醇相比，木材是一个多元体系，并且支化点多，最重要的是木材中存在纤维素的结晶结构及木质素、半纤维素形成的网状结构，木材上的羟基包埋在里面难以参与反应。解决这一难题的主要途径，就是将木材溶液化，使木材结构中的羟基裸露出来并具有反应活性。鉴于前人的研究主要集中在多元醇、苯酚等为液化试剂，使得木材在代替聚醚使用过程中羟基来源不明确，另一方面，虽然我们利用甲苯、四氢呋喃等非反应性溶剂在研究苯甲基化木材的溶液化过程已取得了一定进展，包括羟基值的测定、分子量及分子量分布与溶液化条件关系的研究等，而且以甲苯为溶剂已经成功地实现了木材溶液代替聚醚多元醇制备聚氨酯粘合剂，其性能接近于国家标准。然而，在解决能源及原材料的有效利用过程中，却引入了对环境产生污染的有机溶剂。

近来，研究中发现目前涂料工业中广泛使用的环保助剂二价酸酯 (DBE) 与苯甲基化木材有较好的相容性，因此在本实验中将其作为苯甲基化木材的液化试剂。其中，DBE 是由己二酸、戊二酸、丁二酸提炼出来的混合酯，作为一种涂料用高沸点溶剂，易溶于醇、酮、醚和大多数烃类溶剂，微溶于水和碳原子数较高的脂肪烃。自上世纪 70 年代中期，已成功地用于涂料产品，至今有 20 多年的历史。目前，由于其毒性低，有利于环保等优势在涂料工业中得到了广泛应用^[67]。

具体而言，DBE 作为溶剂有以下特点：一、无色、淡香、低毒、低成本、环保溶剂；二、常温挥发慢，高温下挥发快，流平性极佳，特别适用于涂料工业。利用这一特性，可有效地控制涂膜干燥过程，在干燥初期，温度较高时，则要求剩余溶剂挥发快，这样便可消除涂料发雾、针孔、鱼眼等漆膜弊病。据文献报道，室温下 DBE 的挥发指数是乙二醇单乙醚乙酸酯的 15 倍，但在 150℃ 时，DBE 的挥发指数只比乙二醇单乙醚大 40%，这说明了 DBE 的挥发速率随着温度升高而加快，其增加幅度比其它溶剂快；三、溶解力强，可溶解多种树脂如环氧树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、酚醛树脂、醇酸树脂、聚氨酯树脂等；四、流平性极佳，

可改善涂料的流平性、光泽、柔韧性和附着力，增加颜料遮盖力等；五、经欧洲经济协作与开发组织（OECD）生物降解实验结果表明，DBE 可生物降解，干净地焚烧，燃烧值高。

因此，为了提高苯甲基化木材溶液的稳定性，本文采用 DBE 与其它试剂的混合溶剂作为苯甲基化木材的液化试剂，考察了混合溶剂中除 DBE 外的其它试剂、溶液化工艺条件以及混合溶剂中试剂的配比对木材溶液稳定性及羟基值的影响，确定了苯甲基化木材溶液化的最佳工艺条件。

2.2 实验部分

2.2.1 实验药品及原料：

苯甲基化木粉		实验室自制
DBE		天津灯塔涂料有限公司
氢氧化钾溶液 (0.1276mol/L)		实验室自配
盐酸	分析纯	河北省沧州市化学试剂厂
乙酸丁酯	分析纯	天津天河化学试剂厂
二氧六环	分析纯	天津市化学试剂一厂
邻苯二甲酸酐	分析纯	天津市化学试剂一厂
氢氧化钾	分析纯	天津市大茂化学仪器供应站
邻苯二甲酸氢钾	分析纯	南开宇达精细化工研究所
咪唑	分析纯	天津市化学试剂一厂
甲苯	分析纯	天津南开大学分校特种试剂实验厂
二甲苯	分析纯	天津易发化学试剂厂
丁酮	分析纯	天津市化学试剂厂

2.2.2 仪器及设备

电子分析天平	Sartorius A120S
PHS—2C 型精密酸度计	上海雷磁仪器厂
E—201—C—9 型电极	上海精密科学仪器有限公司
NDJ-79 型旋转式粘度剂	同济大学机电厂
气相色谱—质谱连用	

2.2.3 苯甲基化木材的预处理

将自制的苯甲基化木材，在 60℃烘箱中干燥 12h 后备用。由于木材化学组成的非均一性，很难甚至不可能用一般计算纤维素衍生物取代度的方法来计算木材的取代度，因此只能用苯甲基化木材的增重率（WPG）来表征木材的醚化反应程度。将制得的苯甲基化木粉碎至 40~60 目后备用，其余试剂均为分析纯，未经进一步处理。

2.2.4 苯甲基化木材的溶液化^[69]

在配有机械搅拌和球形冷凝管的 100ml 三口瓶中，加入 8g(增重率为 80%左右)苯甲基化木粉、一定量的 DBE 混合溶剂或者纯 DBE 为液化试剂，于 75~80℃下反应 2.5~3 小时，自然降温至室温，用 140 目的分样筛过滤，静置，测其羟基值并考察其储存稳定性和粘度稳定性。

2.3 分析测试

2.3.1 苯甲基化木材羟基值的测定

2.3.1.1 酸数的测定

将 20mL 二氧六环、5mL 蒸馏水混合均匀后，用 0.1276mol/L 的 KOH 标准溶液滴定到 pH 值为 7.00，消耗碱体积为 A 。

将 2g 溶液化木材、20mL 二氧六环及 5mL 蒸馏水混合均匀后，用 0.1276mol/L 的 KOH 标准溶液滴定到 pH 值为 7.00，消耗碱体积为 B ，则酸数计算公式如下：

$$\text{酸数} = (B - A) \times \frac{N}{W}$$

式中： N 为 KOH 标准溶液的物质的量浓度；

W 为加入苯甲基化木材溶液的质量。

2.3.1.2 酰化试剂空白实验消耗碱体积的测定

称取 7.5g 邻苯二甲酸酐溶于 50g 二氧六环中，制得酰化试剂 E；称取 1.21g 咪唑溶于 50g 二氧六环中，制得酰化试剂 F 静置 3 天以上待用。

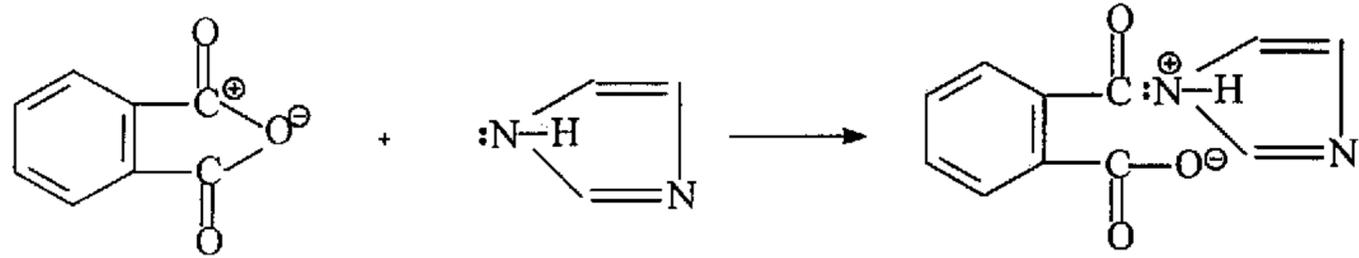
分别量取酰化试剂 E 和酰化试剂 F 各 6.25mL 混匀于带球形冷凝管的 100mL 圆底烧瓶中，在 110℃下加热 20min，然后置于室温下冷却。30min 后，加入 25mL 二氧六环和 12.5mL 蒸馏水，水解 30min，再用 0.1276mol/L 的 KOH 标准溶液滴定到 pH 值为 7.00，所消耗的碱体积为 C 。

2.3.1.3 木材溶液羟基值的测定

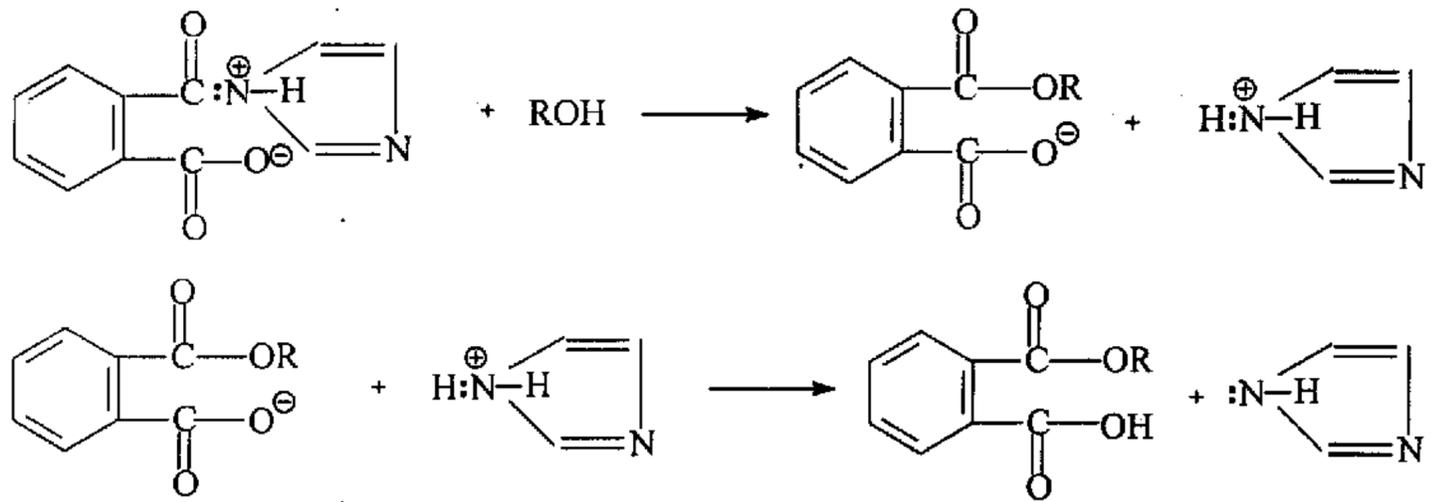
羟基值测定方法原理：借鉴 Kurimoto^[52]等人的方法，以咪唑为催化剂，苯

酐为酰化剂，二氧六环为溶剂来测定苯甲基化改性木材溶液的活性羟基值。其中酰化试剂咪唑和苯酐能形成络合物，这种络合物可与活泼羟基发生酰化，并产生咪唑阳离子，咪唑阳离子失去氢离子后，可以重复催化反应，这样木材溶液中的羟基在催化剂咪唑作用下，就能与苯酐进行定量反应，过量的苯酐反应完成后水解成酸，用氢氧化钾滴定之。主要反应有：

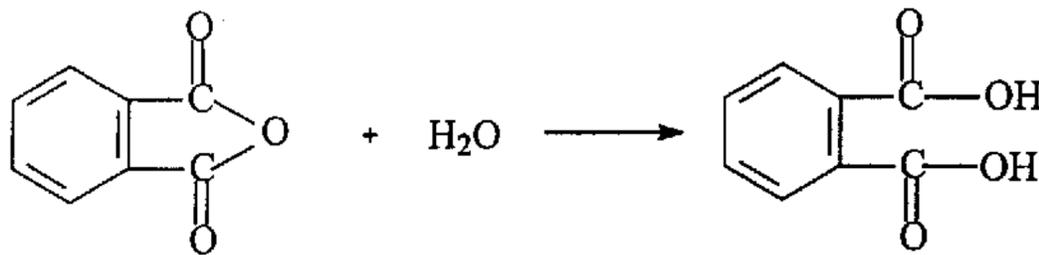
(1) 苯酐与咪唑反应生成络合物



(2) 络合物与活泼羟基的反应



(3) 苯酐的水解

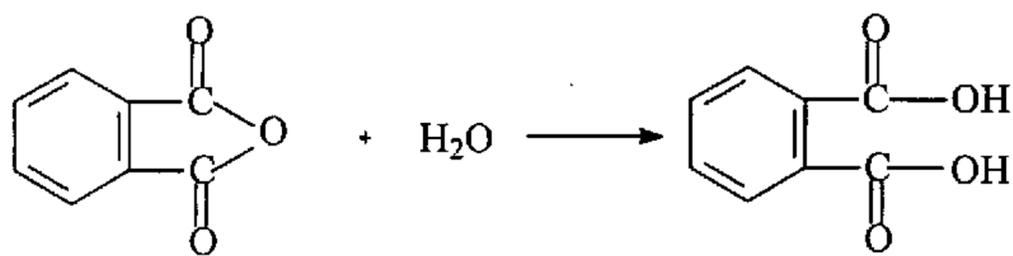


(4) 总反应

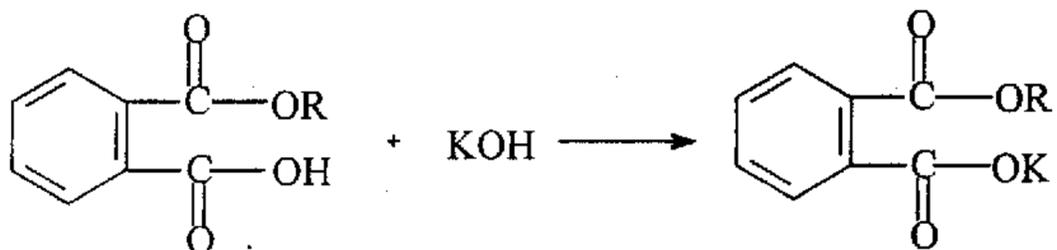
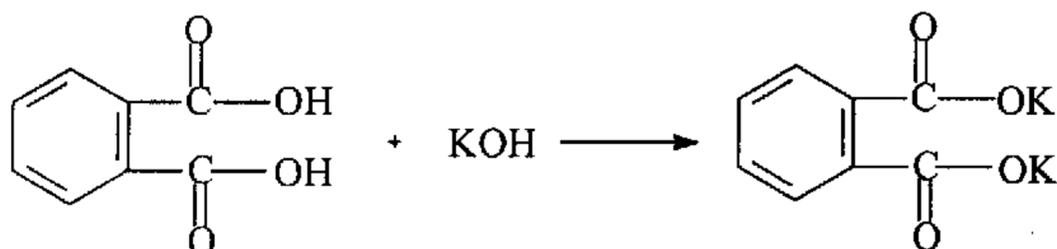
a. 酰化反应



b. 水解



c. 碱中和



将 0.5g 苯甲基化木材溶液和 6.25mL 酰化试剂 E、6.25mL 酰化试剂 F 混合均匀于带有球形冷凝管的 100mL 圆底烧瓶中，在 110℃ 下加热 20min 后于室温下冷却 30min，然后加入 25mL 二氧六环和 12.5mL 蒸馏水，水解 30min 后再用 0.1276mol/L 的 KOH 标准溶液滴定到 pH 值为 7.00，所消耗的碱体积记为 D 。则羟基值计算公式如下：

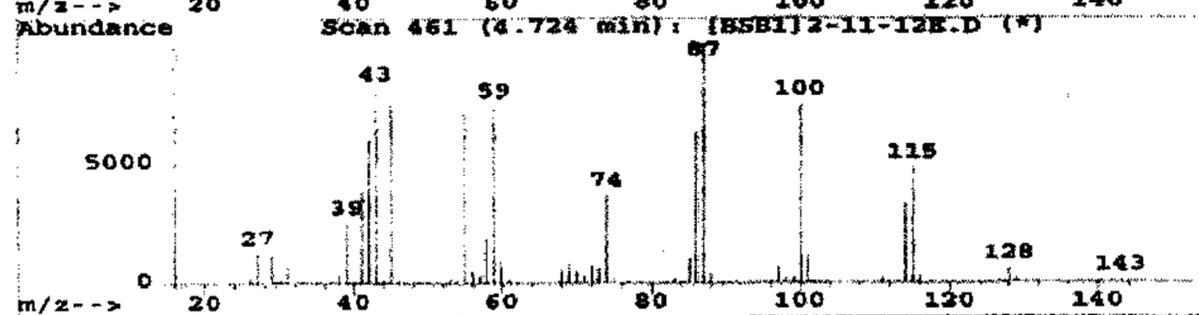
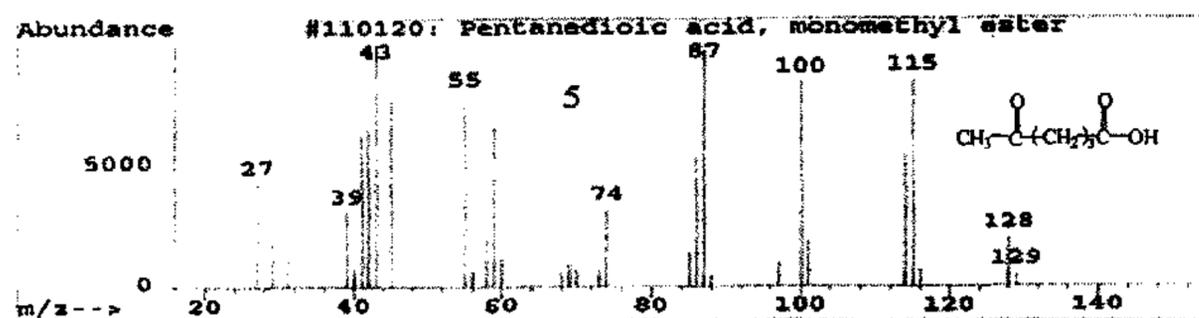
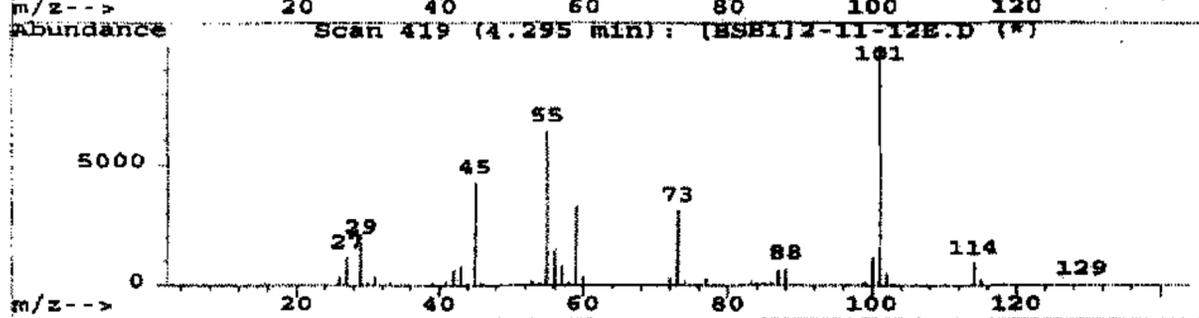
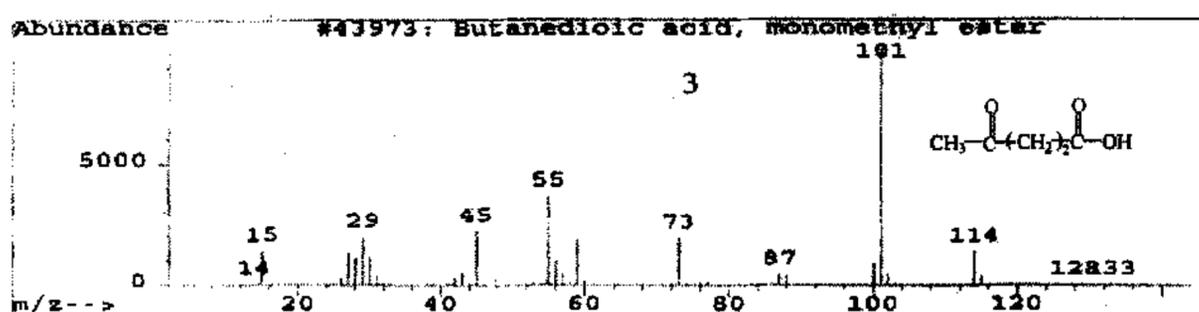
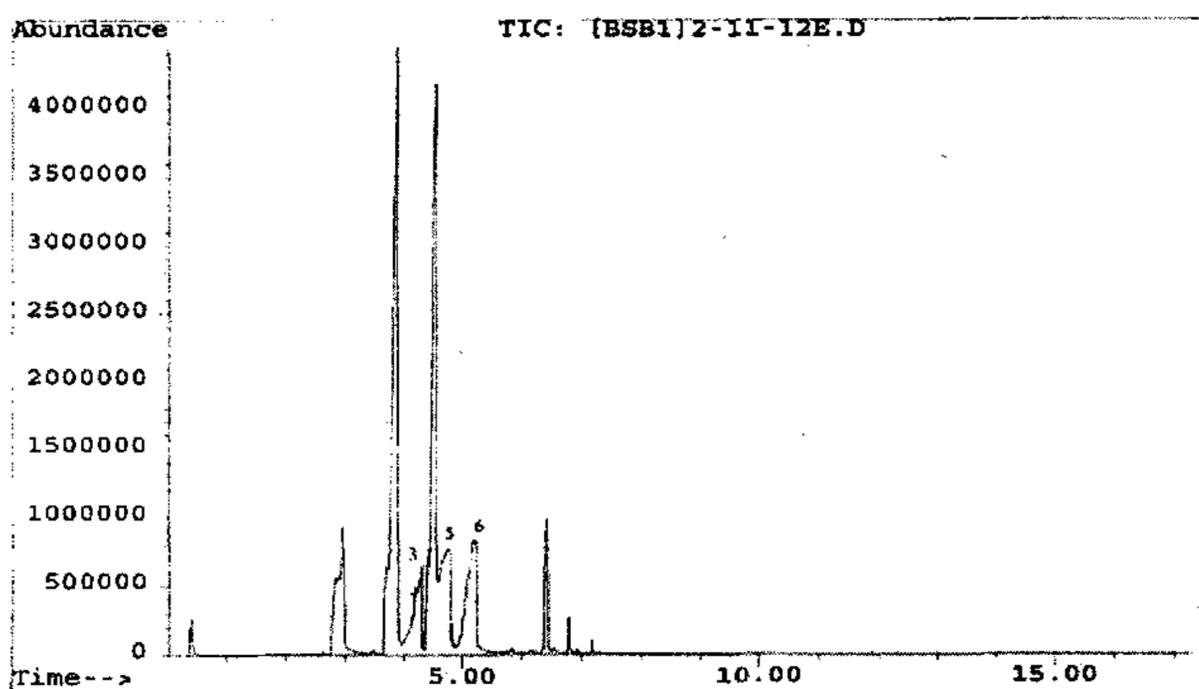
$$\text{羟基值} = (D - C) \times \frac{N}{W} + \text{酸数}$$

式中：N 为 KOH 标准溶液的物质的量浓度；

W 为加入苯甲基化木材溶液的质量。

2.3.1.4 木材溶液羟基值的校正

木材溶液化过程中使用混合试剂作为液化试剂，少量盐酸作为催化剂。在酸性条件下，液化试剂中的二价酸酯 (DBE)，会发生水解反应，生成羧酸，而我们在用 KOH 滴定法测定木材溶液羟基值时，水解产生的羧酸就会与 KOH 发生反应，从而使得所测得木材溶液的羟基值比实际木材溶液的羟基值偏高，因此我们利用气相色谱—质谱联用法对木材溶液进行分析。图 2-1、图 2-2 分别为木材溶液的气相色谱—质谱联用分析定性分析和气相色谱定量分析。由图 2-2 可知，产生的羧酸含量很少，其中 3、5 及 6 的含量分别为 0.2%、1.4% 和 1.4%，对用 KOH 滴定法测定木材溶液羟基值的影响很小，因此，在实验中我们将 DBE 对木材溶液羟基值的影响忽略。



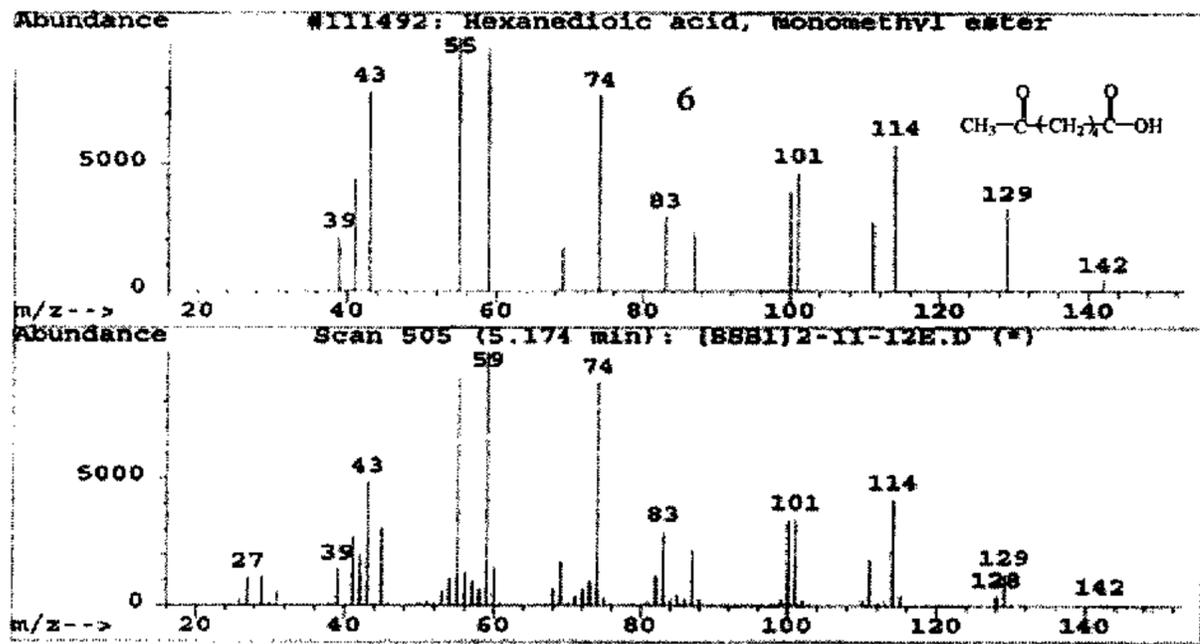


图 2-1 木材溶液的气相色谱-质谱联用

Fig.2-1 GC of wood solution

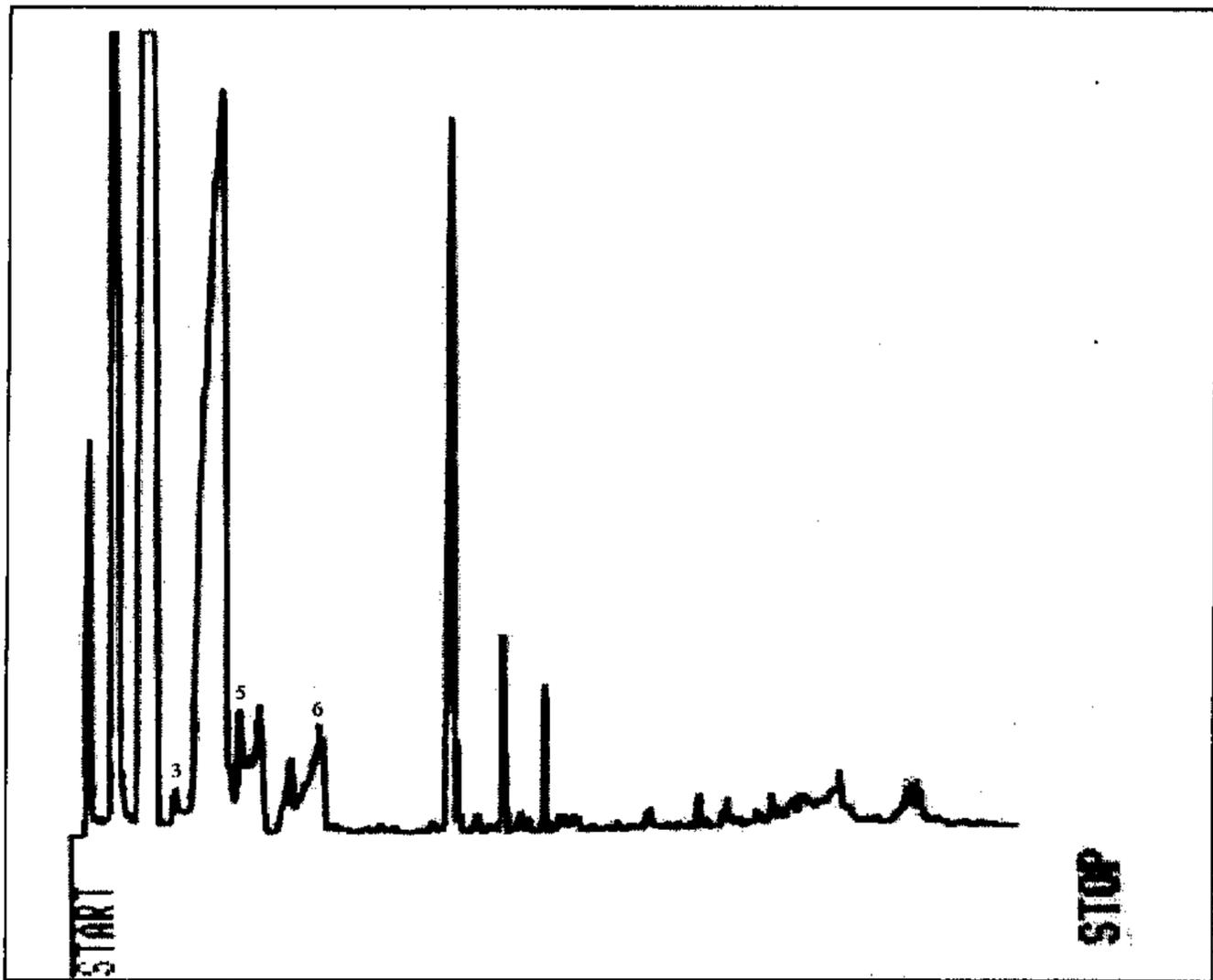


图 2-2 DBE 为溶剂时木材溶液的气相色谱分析图

Fig.2-2 GC Analysis of the Solution in DBE

2.3.2 木材溶液储存稳定性的测定

将过滤后的木材溶液置于小试管中,并用橡皮塞将试管口盖严,在室温静置,考察其分层时间。

2.3.3 木材溶液粘度稳定性的测定

将液化后的木材溶液立即用旋转粘度计测其粘度,然后将木材溶液在用橡皮塞将试管口盖严储存,待 20 天后测其粘度。

2.4 结果与讨论

2.4.1 DBE 混合溶剂对苯甲基化木材溶液稳定性的影响

在前人研究的基础上,并结合苯甲基化木材的特点,本文选定 DBE 与丁酮、甲苯、二甲苯、乙酸丁酯(其质量比均为 3:2)的混合试剂作为液化试剂,考察它们对苯甲基化木材溶液储存稳定性和粘度稳定性的影响,实验结果列于表 2-1 和表 2-2。

表 2-1 DBE 混合溶剂对木材溶液储存稳定性的影响

Tab. 2-1 Influence of mixing solvents on saving stabilization of solution

溶剂	丁酮	甲苯	二甲苯	乙酸丁酯
分层天数	1 天	2 天	2 天	20 天

表 2-2 DBE 混合溶剂对木材溶液粘度稳定性的影响

Tab. 2-2 Influence of mixing solvents on viscosity stabilization of solution

溶剂	丁酮	甲苯	二甲苯	乙酸丁酯
初始粘度	220 (mPa*s)	330 (mPa*s)	310 (mPa*s)	210 (mPa*s)
20 天粘度	350 (mPa*s)	640 (mPa*s)	530 (mPa*s)	220 (mPa*s)

由以上数据可以看出,选用乙酸丁酯和 DBE 的混合溶剂所制备的溶液储存稳定性和粘度稳定性最好,丁酮的效果最差,这可以通过各种试剂分子结构来解释。

二价酸酯(DBE)是由己二酸、戊二酸、丁二酸的混合酯,它最主要的官能团是酯键。从相似相溶原理来说,以上四种溶剂中乙酸丁酯的结构与 DBE 最为相似,因此它溶解效果最好,稳定性较好也在情理之中。

对于乙酸丁酯来说,溶解稳定性机理与木材中氢键的破坏与重组有关。由于

木材中存在大量的氢键,使得木材难溶于一般的有机溶剂,而乙酸丁酯分子较小,结构简单具有穿透到纤维素、半纤维素、木质素链片间间隙的能力,并引起片间氢键的破坏。同时,乙酸丁酯中的氧原子含有一对孤对电子,它能够破坏木材中某些基团的连接方式并与之重组,形成氢键,使木粉逐渐溶胀而逐渐溶解,这都加强了溶液的稳定性。

丁酮作为混合溶剂的组分之一时,尽管丁酮对木材的渗透作用较强,且其分子中的氧原子的孤对电子也能形成氢键,但降解产物在丁酮中会发生再缩聚^[68],这使溶液的稳定性下降。

以甲苯、二甲苯为溶剂时溶液化效果一般,溶解稳定性机理可能是相似相溶的结果,因为木材的很大一部分由纤维素、半纤维素组成,而他们都是略带极性的有机高分子物质,经过苯甲基化改性后,分子链上结合了非极性的苯甲基,使得纤维素和半纤维素的极性大大降低,同时,木质素中也含有许多芳环结构,根据相似相溶原理,苯甲基化木粉在弱极性的甲苯中能较好的溶解。但是由于没有形成氢键,所以稳定性较乙酸丁酯差。

因此,确定苯甲基化木材溶液化的液化试剂为乙酸丁酯和 DBE 的混合溶剂。

2.4.2 苯甲基化木材溶液化工艺条件对溶液稳定性的影响

在初步选择了乙酸丁酯和 DBE 为液化试剂,其质量比为 2:3,考察苯甲基化木材溶液化条件对溶液稳定性的影响,溶液化工艺条件分别为:

- ① 准确称取 8 克木粉、24 克 DBE 及 16 克乙酸丁酯,量取 0.8mlHCl 于带有机机械搅拌的三口瓶中,水浴加热,于 75℃~80℃条件下反应 3 个小时,自然冷却至室温,然后过滤储存。
- ② 准确称取 8 克木粉及 24 克 DBE,量取 0.8mlHCl 于带有机机械搅拌的三口瓶中,水浴加热,在 75℃~80℃条件下反应 3 个小时,然后加入 16 克乙酸丁酯,于 50℃下反应 30 分钟,自然冷却至室温,然后过滤储存。

表 2-3 苯甲基化木材溶液化工艺条件对溶液稳定性的影响

Tab.2-3 Influence of liquefaction technology on stabilization of solution

液化条件	储存稳定(天)	初始粘度(mPa*s)	粘度(20d, mPa*s)
条件 1	20	210	220
条件 2	1	240	260

从表 2-3 可以看出, 当乙酸丁酯和 DBE 同时加入时, 通过搅拌, 乙酸丁酯和 DBE 很快、很好的达到了分散, 形成了均相混合物。此时, 溶解主要与木材中氢键的破坏与重组有关。由于木材中存在大量的氢键, 使得木材难溶于一般的有机溶剂, 而乙酸丁酯和 DBE 具有穿透到纤维素、半纤维素、木质素链片间间隙的能力, 并引起片间氢键的破坏, 同时, 乙酸丁酯和 DBE 中的氧原子含有一对孤对电子, 氧原子的孤对电子可以与木材中的羟基形成了氢键, 促进了木材内部结晶结构的破坏, 使包埋在其中的羟基裸露出来, 使其具有反应活性, 并使木粉逐渐溶胀, 其中有些键断裂, 这样逐渐生成的产物可以形成比较均一相, 能够稳定存在, 不会分层。然而, 对于先用 DBE 溶解, 然后加入乙酸丁酯, 由于木粉和 DBE 先溶解生成粘度较大的溶液, 此时溶液再溶于乙酸丁酯, 由于氢键的关系导致所得溶液的稳定性较差。

因此, 确定苯甲基化木材的液化工艺条件为: DBE 和乙酸丁酯混合溶剂作为液化试剂同时加入体系进行苯甲基化木材的溶液化反应。

2.4.3 混合溶剂中 DBE 与乙酸丁酯的对比对木材溶液稳定性的影响

在上面实验的基础上, 确定了乙酸丁酯和 DBE 混合溶剂作为液化试剂。本组实验将改变混合溶剂中 DBE 和乙酸丁酯的配比, 通过考察苯甲基化木材溶液的稳定性来确定最佳配比。实验条件为固定加入 8 克木粉, 0.8mlHCL, 一定配比的 DBE 和乙酸丁酯 (其总质量为 24g) 的混合溶剂, 于带有温度计和机械搅拌的三口瓶中, 水浴加热, 在 75℃~80℃条件下反应 3 个小时, 自然冷却至室温, 过滤储存。实验结果列于表 2-4:

表 2-4 混合溶剂中 DBE 和乙酸丁酯的对比对苯甲基化木材溶液稳定性的影响

Tab. 2-4 Influence of DBE proportion in the mixing solvents on stabilization of solution

配比	DBE 质量	乙酸丁酯 质量	初始粘度	稳定性	羟基值
1 : 1	12 克	12 克	280mPa*s	1 天分层	324mgKOH/g 木粉
2 : 1	16 克	8 克	280mPa*s	2 天分层	224mgKOH/g 木粉
5 : 1	20 克	4 克	180mPa*s	20 天分层	217mgKOH/g 木粉
纯 DBE	24 克	0 克	240mPa*s	2 天分层	216mgKOH/g 木粉

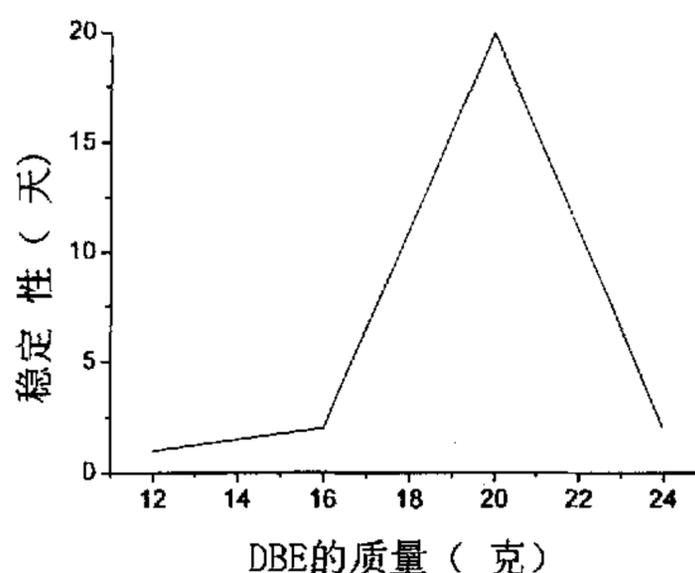


图 2-3 混合溶剂中 DBE 的质量对液化木材溶液稳定性的影响

Fig. 2-3 Influence of mass of DBE in the mixing solvent on the stabilization of solution

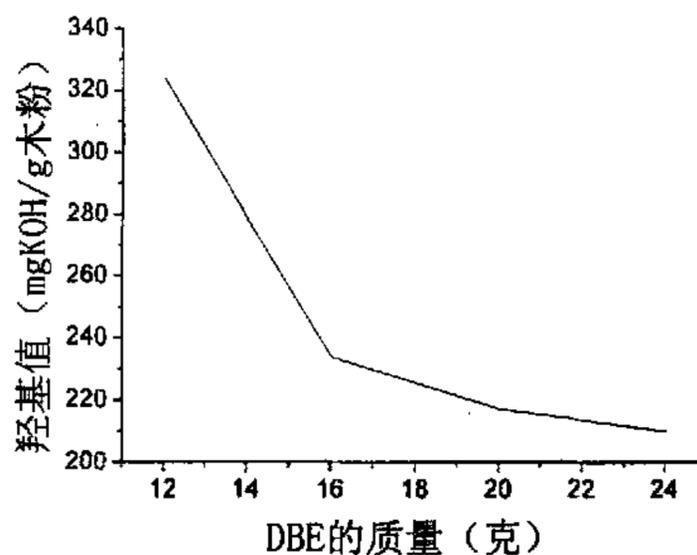
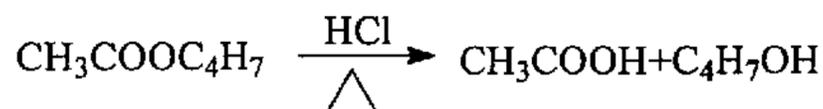


图 2-4 混合溶剂中 DBE 的质量对液化木材溶液羟基值的影响

Fig.2-4 Influence of mass of DBE in the mixing solvent on the hydroxyl number of solution

从以上数据可以看出，从稳定性角度说，DBE 和乙酸丁酯的配比为 5 : 1 时满足以后实验的要求。DBE 由 12g 增加到 20g 时，相应的使粘度从 280mPa*s 慢慢变为了 180mPa*s。这是因为木粉苯甲基化后，苯甲基分布于木材分子链段上，有效地隔离了木材中的大分子链段，使大分子链段彼此分开，大大削弱了大分子之间的作用力，从而增加了大分子结构中的自由体积，而且由于具有简单而均一的重复单元的纤维素被苯甲基化，大量苯甲基基团的引入，使得木材结构中薄弱环节增多，DBE 可以扩散进来，不断与木材分子相互作用，破坏木材分子链间的氢键，并与之重组形成氢键，导致木材的溶解。随着 DBE 用量的逐渐增加，越来越多的木粉完全溶解，直到 DBE 的用量增加到了 20g 时，从图上可以看出，粘度最小，稳定性最好。

同时由表 2-4 和图 2-4 可以看出,随着混合溶剂中 DBE 质量的增加,木材溶液的羟基值减小,当 DBE 用量为 20g 时,羟基值为 217mgKOH/g 木粉,与纯 DBE 为液化试剂溶解木粉的羟基值相差仅 1 mgKOH/g 木粉。这是因为在木材溶液化的过程中,混合溶剂中的乙酸丁酯在盐酸的作用下发生了酯的水解反应。其反应式如下所示:



水解反应生成的羧酸在木材溶液羟基值的测定中就会与碱溶液发生反应,消耗一定量的碱,随着混合溶剂中 DBE 质量的增加,乙酸丁酯的量逐渐减少,其水解出的羧酸逐渐减少,进行木材羟基值的测定时水解出的羧酸消耗的碱用量减少,从而使得体系的羟基值逐渐降低,测得的羟基值逐渐接近木材本身的羟基值。当 DBE 用量为 20g 时,木材溶液的稳定性及粘度稳定性较好,羟基值也与纯 DBE 为溶剂的木材溶液基本无变化。

因此,确定苯甲基化木材的溶液化实验中,液化试剂 DBE 和乙酸丁酯的最佳配比(质量比)为 5 : 1。

2.5 结论:

(1) 通过考察苯甲基化木材的液化试剂及液化工艺条件对溶液的储存稳定性、粘度稳定性及羟基值的影响,我们确定了木材溶液化的液化试剂为 5:1 (质量比)的 DBE 与乙酸丁酯的混合溶剂。

(2) 苯甲基化木材液化的最佳实验条件为:将增重率为 80%左右的改性木粉:DBE:乙酸丁酯:HCl 按照 1g:2.5g:0.5g:0.1ml 的比例投入带有机机械搅拌和温度计的三口烧瓶中,于 75~80℃ 反应 2.5~3 小时。所制得溶液的羟基值为 217mgKOH/g 木粉,粘度为 210mPa*s,20 天内不分层。

第三章 木材溶液制备双组分聚氨酯涂料工艺条件的研究

3.1 引言

近年来, 聚氨酯由于各方面的性能优异, 已经广泛应用于各个领域, 使得聚氨酯工业得到了飞速发展。然而, 在聚氨酯工业发展的同时, 由于聚氨酯制品的不可降解性及涂料中大量有机溶剂的挥发给环境造成了严重的污染; 而且由于石油资源的日趋枯竭, 来自石油资源的各种高分子单体受到了严重的限制, 影响着聚氨酯工业的原料来源, 并时刻影响着聚氨酯工业的发展。因此寻求石油资源的替代品, 并使聚氨酯工业向着可降解方向发展显得尤为必要。聚氨酯是由多羟基化合物中活性羟基与多异氰酸酯中—NCO 相互作用发生亲核加成反应生成的。木材结构中存在大量潜在的羟基, 将木材进行化学改性并进行溶液化后, 可以使羟基裸露出来, 并具有反应活性, 从而使得木材能够代替聚醚多元醇使用, 作为制备聚氨酯材料的原料。本文利用天然可降解、可再生的木质生物资源——木材为原料, 在对木材进行苯甲基化改性并溶液化的基础上, 用木材溶液与不同种类的异氰酸酯反应制备双组分聚氨酯涂料, 这样不仅可以节约能源、降低成本, 而且还是赋予制品生物降解性能的理想途径之一。因此, 本章主要研究了由苯甲基化木材制备性能优异的双组分聚氨酯涂料的工艺条件。实验中着重考虑了双组分聚氨酯涂料的 A 组分中增塑剂用量、催化剂用量、B 组分中固化剂的种类及用量等条件对聚氨酯涂膜性能的影响。通过考察涂膜的干燥时间、铅笔硬度、粘度、附着力、耐腐蚀性及涂膜状态等参数, 确定了制备双组分聚氨酯涂料的最佳工艺条件, 并为工业化实施提供工艺参数, 从而为木材的充分利用开辟了一条新途径。

3.2 双组分聚氨酯涂料中 A 组分配方对涂膜性能的影响

3.2.1 实验部分

3.2.1.1 实验药品及原料

苯甲基化改性木粉		实验室自制
盐酸	分析纯	河北省沧州市化学试剂厂
乙酸丁酯	分析纯	天津天河化学试剂厂
聚乙二醇 400	进口分装	天津天泰精细化学品有限公司
二月桂酸二丁基锡	分析纯	天津市化学试剂二厂

三羟甲基丙烷预聚物

天津灯塔涂料有限公司

3.2.1.2 实验仪器及设备

NDJ-79 型旋转式粘度计

同济大学机电厂

3.2.1.3 聚氨酯树脂的制备

取按照第二章确定的苯甲基化木材溶液化最佳工艺条件制备的木材溶液 40 克, 将其置于 100ml 的带有机械搅拌和温度计的三口瓶中, 升温至 50℃, 加入一定量的增塑剂 (聚乙二醇 400) 与一定量的催化剂 (二月桂酸二丁基锡), 加或不加适量的乙酸丁酯, 并于 50℃ 搅拌 30 分钟, 使其混合均匀, 制得 A 组分。然后于室温下加入相应量的三羟甲基丙烷预聚物搅拌 30 分钟使其混合均匀, 即可制得聚氨酯树脂。用旋转粘度计测量所得树脂的粘度, 并涂膜。

3.2.1.4 涂膜

剪出一块 5*10cm 的铁片, 用 100~200 目砂纸打磨除去表面的附着物, 并清洗除去表面附着的油脂, 置于烘箱内烘干, 取出并冷却至室温后, 用刷子均匀地涂膜, 观察初始涂膜状态, 记录表干时间和实干时间。实干之后, 测量涂膜的铅笔硬度及附着力等性能。

3.2.2 性能测试

根据国家标准的有关规定对涂膜的铅笔硬度、表干时间、实干时间、附着力等进行测定。

3.2.2.1 表干时间

采用指触法, 以手指轻触涂膜表面, 如感有些发粘, 但无树脂粘在手指上, 即认为表面干燥。

3.2.2.2 实干时间

采用刀片法, 用保险刀片在样板上刮涂膜, 若观察到其底层及膜内均无粘着现象, 即认为涂膜实际干燥。

3.2.2.3 铅笔硬度

实验用具：一组中华高级绘图铅笔 6H, 5H, 4H, 3H, 2H, H, HB, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B
削笔刀, 400 号砂纸

测试步骤：先将铅笔削到露出柱形笔芯 5 至 6mm, 并用 400 号砂纸磨出平整的端面, 边缘锐利的笔端为止(边缘不得有破碎和缺口)。铅笔每使用一次后要旋转 180° 再用, 或重磨后再用。将样板固定于水平面上, 握住已削好的铅笔, 使其与涂膜成 45° 角, 用力(此力大小或使铅笔边缘破碎, 或犁伤涂膜)以每秒约 1mm 的速度向前推进。从最硬的铅笔开始每级铅笔犁 5 道 3mm 的痕, 直至找出 5 道痕都不犁伤涂膜的铅笔为止, 此铅笔的硬度即代表所测涂膜的铅笔硬度。

3.2.2.4 附着力

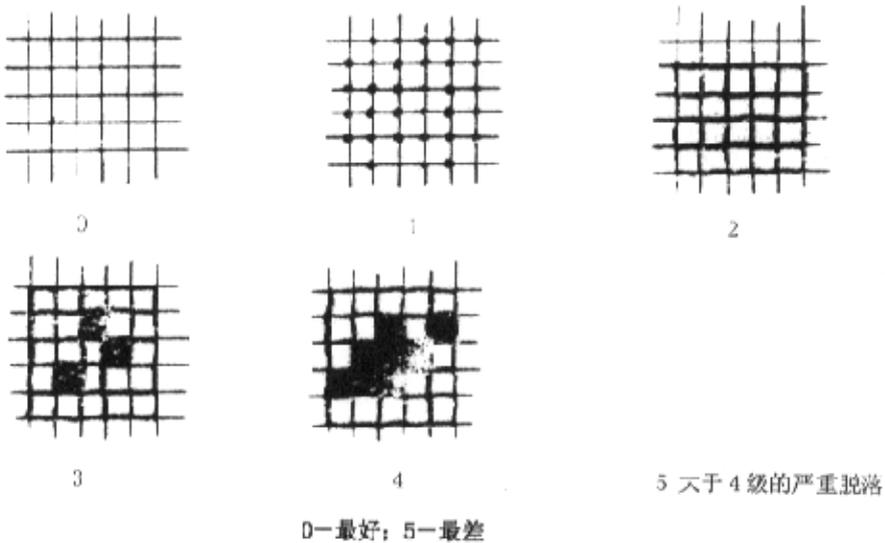


图 3-1 划格法测定附着力

Fig.3-1 Adhesion force determined by sculling

附着力是指漆膜与被涂漆物件表面通过物理和化学力的作用结合在一起的牢固程度。根据附着学说, 这种附着强度的产生是由于涂膜中聚合物的极性基团(如羟基或羧基)与被涂物表面的极性基团相互结合所致, 因此凡是减少这种极性结合的各种因素均将导致漆膜附着力的降低。如: 被涂物表面有污染、水分; 涂膜本身有较大的收缩力; 聚合物在固化过程中相互交联而消耗了极性基团的数量等。要真正测得漆膜与被涂漆物件的附着力是比较困难的, 目前只能以间接的手段来测定, 而且往往测得的附着力数值还包括了一些其它的综合性能。划痕硬度、冲击强度、柔韧性等实验方法也可以间接地表现出漆膜的附着力。目前专门

测定漆膜附着力的一般方法为综合测定法和剥落实验法，鉴于实验室研究，我们采用综合测定法中的十字划格法测定漆膜的附着力，此法比较简单，不需特殊的仪器设备，适合在施工现场中应用，但保险刀片较软，对于漆膜较厚或硬度较高的情况并不适用。

测定步骤：用保险刀片在漆膜上切 6 道平行的切痕（长约 10~20mm，切痕间距离为 1mm），应该切穿漆膜的整个深度；然后再切同样的切痕 6 道，与前者垂直，形成许多小方格，通过用手指轻轻触摸，漆膜不应从方格中脱落，而仍与底板牢固结合者为合格。

3.2.3 结果与讨论

3.2.3.1 A 组分中增塑剂用量对聚氨酯涂膜性能的影响

本实验通过改变增塑剂——聚乙二醇（PEG400）用量来考察其对涂膜性能的影响。实验条件如下：取 32 克木材溶液，0.84ml 催化剂，改变增塑剂用量与 93 克三羟甲基丙烷预聚物混合，于室温下搅拌 30min，涂膜。实验结果列于表 3-1。

表 3-1 增塑剂的用量对聚氨酯涂膜性能的影响

Tab.3-1 Influence of plasticizer content on properties of polyurethane film

加入量 (克)	干燥方式	表干时间 (小时)	实干时间 (小时)	硬度	附着力	粘度 (mPa*s)	色泽
1	室温自然干燥	<24	<4	4H	≥2 级	100	深黄色
	80℃烘干	<3	<12	2H	≥2 级		无光泽
2	室温自然干燥	<24	3 到 4 天	6H	≥1 级	150	深黄色
	80℃烘干	<2	<12	6H	≥2 级		无光泽
3	室温自然干燥	<12	3 到 4 天	6H	≥1 级	230	深黄色
	80℃烘干	<2	<12	6H	≥1 级		有光泽
4	室温自然干燥	<12	3 天	6H	≥1 级	290	浅黄色
	80℃烘干	<2	<12	6H	≥1 级		透明
5	室温自然干燥	<12	2 到 3 天	6H	≥1 级	370	亮黄色
	80℃烘干	<2	<12	6H	≥1 级		透明

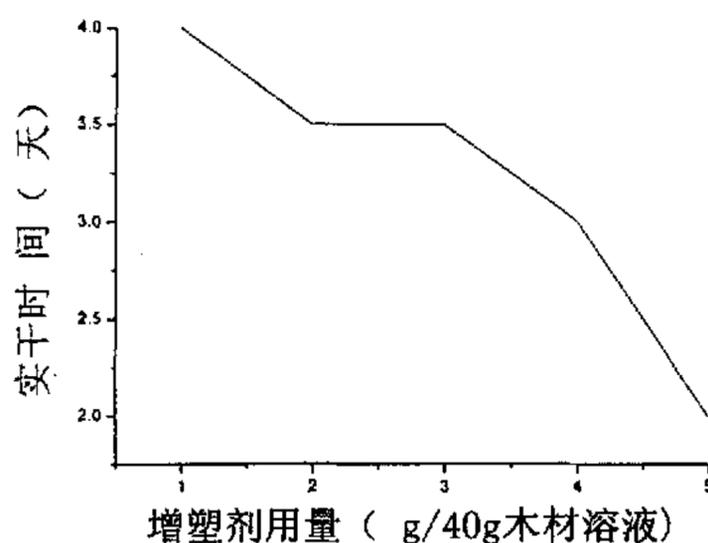


图 3-2 增塑剂用量对涂膜实干时间的影响

Fig.3-2 Influence of plasticizer content on ultimate dry time of film

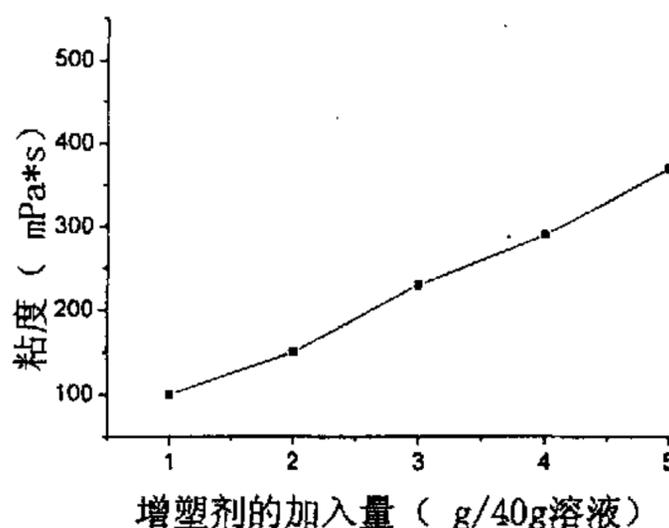


图 3-3 增塑剂用量对聚氨酯粘度的影响

Fig.3-3 Influence of plasticizer content on viscosity of polyurethane

从表 3-1 中可以清楚的看出,涂膜硬度基本上没有变化,基本上不受增塑剂用量的影响。这是因为增塑剂用量和木材溶液的用量相比要小的多,即使增塑剂用量会影响到软硬段微区的分布,但因其所占比例很小,并不会对涂膜的铅笔硬度产生大的影响。由于硬度变化不大,所以着重从涂膜的其它性质加以考虑。由表 3-1 中附着力数据来看,随着增塑剂用量的增加,涂膜的附着力逐渐变好。从图 3-2,图 3-3,可以看出,自然干燥状态下,涂膜的表干时间和实干时间都随着增塑剂用量的增加而逐渐降低:分别由 24 小时和 4 天缩短为 2 小时和 1 天;而粘度随着增塑剂用量的增加而逐渐增大:由 100mPa*s 增加到 150mPa*s。对于这几个变化情况,我们可从分子的微观结构得到解释。木材溶液化时,木材大分子降解为复杂的三维网状结构的多官能度分子;而 PEG 为线性的长链分子,且为二官能度分子,羟基位于两端,而三羟甲基丙烷预聚物为多官能度分子。当-NCO

与羟基反应时,可以将两个分子连接起来。这就出现了多种可能,木材降解分子之间通过三羟甲基丙烷预聚物相连,木材降解分子和 PEG 分子相连,PEG 分子之间相连等等。由于木材结构的复杂性及其降解后形成的分子为多官能度分子,可以生成多个氨基甲酸酯键的交联点。由于交联点的增多,交联程度的提高,表干时间和实干时间必然会缩短,粘度也相应的提高。对于附着力,由于氨基甲酸酯键呈现出刚性,加上三羟甲基丙烷预聚物支化结构中的苯环的柔顺性较差,因而木材溶液降解分子之间形成的氨基甲酸酯基表现出较强的刚性。另外线性的 PEG 分子和三羟甲基丙烷预聚物之间形成的氨基甲酸酯基也表现出刚性,但由于醚键本身极性较弱,且分子为线性分子,可以形成较多构象,所以 PEG 分子的引入可以显著的改善分子之间的柔顺性,促进了三维网状分子之间的相互移动,而不至于破坏涂膜,从而使得涂膜的附着力随着增塑剂用量的增大而逐渐变好。随着增塑剂用量的增加,色泽也就由深变浅直到透明。而在 80℃ 下烘干的涂膜各项指标也有类似的变化,但是没有在室温干燥下明显,这是由于高温下涂膜交联固化的速度过快。

综合考虑表干时间、实干时间、粘度、附着力的影响,最佳工艺条件是每 32g 木材溶液,加入 4g 增塑剂 PEG400。

3.2.3.2 A 组分中催化剂用量对聚氨酯涂膜性能的影响

本组实验通过改变催化剂用量,来考察其对涂膜性能的影响。实验条件如下:取 32g 木材溶液,4g PEG400,改变催化剂用量与 93g 三羟甲基丙烷预聚物混合,于室温下搅拌 30min,涂膜。实验数据见表 3-2:

聚氨酯涂料不论在预聚物的制备或施工固化过程中,都需要对异氰酸酯与多羟基组分的反应程度进行控制,对于聚氨酯漆,微量的催化剂,可以降低反应活化能,促进聚氨酯合成反应的进行。就本文研究的体系而言,液化木材组分作为聚醚组分,由于其链段的特殊性,是由具有空间网状结构的纤维素、半纤维素和木质素组成,在一般情况下,这种结构中的羟基反应活性较差,因此,使用催化剂促进羟基与异氰酸基反应的进行,尤为必要。原则上,只要有一定的亲核或亲电特性,可以使异氰酸酯基从共振稳态转变为过渡态的物质,均可作为催化剂。但实践证明,有机锡类催化剂对于聚氨酯反应来讲,是一种催化活性很高的催化剂,促进了异氰酸酯基与羟基之间的反应,而对异氰酸酯与水等其它物质的反应催化作用甚微,其催化机理可能是由于锡类化合物与羟基生成络合物而促进反应的进行,但至今没有公认。因此,本实验选用二月桂酸二丁基锡作为木材溶液与异氰酸酯反应的催化剂。

表 3-2 催化剂用量对聚氨酯涂膜性能的影响

Tab.3-2 Influence of catalyzer content on properties of polyurethane film

加入量 (ml)	干燥方式	表干时间 (小时)	实干时间 (小时)	硬度	附着力
0.36	室温自然干燥	4	<24	≥6H	≥1级
	80℃烘干	1	<12	≥6H	≥2级
0.60	室温自然干燥	3	<24	≥6H	1级
	80℃烘干	1	<12	≥6H	3级
0.72	室温自然干燥	2.2	<24	≥6H	>1级
	80℃烘干	1	<12	≥6H	2级
0.84	室温自然干燥	2	<24	≥6H	>1级
	80℃烘干	1	6	≥6H	2级

从表 3-2 可以看出, 随催化剂用量的增加, 表干时间逐渐缩短。由表中可以看出, 当催化剂用量为 0.36ml 时, 该体系的反应活性较低, 体系交联度比较低, 表干时间长, 说明体系中仍有大量羟基未参与反应。当催化剂用量加大到 0.60 时, 体系的反应活性明显升高, 这就说明, 此范围内增大催化剂的用量可以提高催化剂的活性。若继续增大催化剂的用量, 达到 0.72ml 和 0.84ml 时, 表干时间缩短, 由以上数据可以看出, 催化剂用量为 0.84ml 时, 催化活性较高, 并且此时表干时间能够满足聚氨酯涂膜各方面性能良好的要求。

因此, 以下实验中催化剂的用量为 32g 木材溶液, 催化剂用量为 0.84ml。

3.2.3.3 固化温度对聚氨酯涂膜性能的影响

本组实验通过固定反应物木材溶液、催化剂及固化剂的用量, 考察固化温度对涂膜性能的影响。实验条件为: 取 40g 木材溶液, 加入 0.36ml 催化剂, 93 克三羟甲基丙烷预聚物, 常温搅拌 30min, 涂膜, 分别在室温和 80℃烘箱中进行干燥, 涂膜达到实干后测其涂膜性能。实验结果见表 3-3。

从表 3-3 可以看出, 固化温度对涂膜性能的影响主要表现在涂膜的干燥时间和附着力上。这主要是因为较高温度下固化, 木材的羟基与 -NCO 更容易发生亲核加成反应生成氨基甲酸酯键, 体系的交联密度增大, 膜刚性增强, 因此, 80℃固化温度下, 干燥时间缩短, 附着力有所降低。

因此,我们可以根据不同的使用要求选择不同的固化温度。在需要快速固化的条件下,我们可以选择高温固化;在通常的使用条件下,我们采用室温自然固化就可以。

表 3-3 涂膜固化温度对涂膜性能的影响

Tab.3-3 Influence of solidifying temperature on properties of film

干燥方式	表干时间 (小时)	实干时间 (小时)	硬度	附着力
室温自然干燥	6	<24	≥6H	≥1级
80℃烘干	1	<12	≥6H	≥2级

3.3 固化剂(B组分)的种类和用量对聚氨酯涂膜性能的影响

聚氨酯是由多异氰酸酯和多羟基化合物进行亲核加成反应而生成的一类聚合物。不同的异氰酸酯具有不同的反应活性,适用于合成不同的聚氨酯材料,即使同类异氰酸酯也由于结构、取代基的影响及位阻效应不同而反应活性不同,所制得产品性能也不同,因此选择合适的多异氰酸酯对双组分聚氨酯涂料的合成显得尤为重要。

对于双组份聚氨酯漆来说,多异氰酸酯组分应该具备以下条件:1.良好的溶解性以及与其他树脂的混容性;2.与羟基组份拼和后,施工期限较长;3.具有足够的官能度和反应活性,-NCO含量高;4.储存稳定性长;5.低毒。直接采用挥发性高的TDI配制涂料,则异氰酸酯挥发到空气中,危害人们健康,而且官能度仅有二个,分子量小,不能迅速固化,所以必须把它加工成为低挥发性的预聚物,使TDI或者与其他多元醇聚合。因此,本文采用不同的多元醇与甲苯二异氰酸酯的预聚物作为制备双组分聚氨酯涂料的固化剂,研究了不同种类的预聚物及其用量对双组分聚氨酯涂料涂膜性能的影响,从而确定了制备双组分聚氨酯涂料的最佳工艺条件。

3.3.1 实验部分

3.3.1.1 实验药品及原料

苯甲基化木粉

实验室自制

盐酸

分析纯

河北省沧州市化学试剂厂

乙酸丁酯	分析纯	天津天河化学试剂厂
聚乙二醇 400	进口分装	天津天泰精细化学品有限公司
聚乙二醇 600	进口分装	天津天泰精细化学品有限公司
聚乙二醇 1000		天津天泰精细化学品有限公司
聚乙二醇 2000		中国医药集团上海化学试剂公司
甲苯二异氰酸酯 (TDI)	分析纯	上海化学试剂站中心化工厂
季戊四醇	试剂纯	北京红星化工厂
DBE		天津灯塔涂料有限公司
三羟甲基丙烷预聚物		天津灯塔涂料有限公司
缩二脲型预聚物		天津灯塔涂料有限公司

3.3.1.2 实验中所采用的固化剂

表 3-4 实验中所采用的固化剂

Tab.3-4 Solidify reagent in experiment

固化剂	代码
不同分子量的聚乙二醇与 TDI 的预聚物	C
三羟甲基丙烷与 TDI 预聚物	D
TDI 与三羟甲基丙烷预聚物的混合物	E
季戊四醇与 TDI 的预聚物	F
缩二脲型预聚物	G

3.3.1.3 仪器及设备

电子分析天平	Sartorius A120S
NDJ-79 型旋转式粘度计	同济大学机电厂

3.3.1.4 聚氨酯树脂的制备

取 A 组分溶液 40g 置于 100ml 的三口瓶中, 加入一定量的不同种类的固化剂, 分别为 C、D、E、F、G, 于室温搅拌 30 分钟, 制得聚氨酯树脂, 用旋转粘度计测所制得的聚氨酯树脂的粘度, 并涂膜.

3.3.1.5 涂膜

剪出一块 5*10cm 的铁片,用 100~200 目砂纸打磨除去表面的附着物,并清洗除去表面附着的油脂.置于烘箱内烘干.取出,冷却至室温后,用刷子均匀地涂膜,观察初始涂膜状态,记录表干和实干时间.实干之后,测量涂膜的铅笔硬度,附着

3.3.2 性能测试

3.3.2.1 表干时间

根据 GB1728-79 采用指触法,以手指轻触涂膜表面,如感有些发粘,但无树脂粘在手指上,即认为表面干燥.

3.3.2.2 实干时间

根据 GB1728-79 采用刀片法,用保险刀片在样板上刮涂膜,若观察到其底层及膜内均无粘着现象.即认为涂膜实际干燥.

3.3.2.3 铅笔硬度

实验用具:一组中华高级绘图铅笔 6H, 5H, 4H, 3H, 2H, H, HB, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B
削笔刀, 400 号砂纸

测试步骤:根据 GB/T6729-1996,先将铅笔削到露出柱形笔芯 5 至 6mm,并用 400 号砂纸磨出平整的端面,边缘锐利的笔端为止(边缘不得有破碎和缺口).铅笔每使用一次后要旋转 180°再用,或重磨后再用.将样板固定于水平面上,握住已削好的铅笔,使其与涂膜成 45°角,用力(此力大小或使铅笔边缘破碎,或犁伤涂膜)以每秒约 1mm 的速度向前推进.从最硬的铅笔开始每级铅笔犁 5 道 3mm 的痕,直至找出 5 道痕都不犁伤涂膜的铅笔为止,此铅笔的硬度即代表所测涂膜的铅笔硬度.

3.3.2.4 耐冲击性

耐冲击性(或称冲击强度),是指涂于底材上底漆膜在经受高速率的重力作用下发生快速变形而不出现开裂或从金属底材上脱落的能力,它表现了被试验漆膜的柔韧性和对底材的附着力,它是指涂膜经受伸长变形而不引起破坏的最大高度.

测试步骤:根据 GB1732-93,将涂漆试板漆膜朝上平放在铁砧上,试板受冲击部分距边缘不少于 15mm,每个冲击点的边缘相距不得少于 15mm,重锤凭借

控制装置固定在滑筒得某一高度，按动控制扭，重锤即自由地落于冲头上，提起重锤，取出试板。记录重锤落于试板的高度，同一试板进行 3 次冲击试验。

3.3.2.5 附着力

测定步骤：根据 GB9286-88，用保险刀片在漆膜上切 6 道平行的切痕（长约 10~20mm，切痕间距离为 1mm），应该切穿漆膜的整个深度；然后再切同样的切痕 6 道，与前者垂直，形成许多小方格，通过用手指轻轻触摸，漆膜不应从方格中脱落，而仍与底板牢固结合者为合格。此法比较简单，不需特殊的仪器设备，适合在施工现场中应用，但保险刀片较软，对于漆膜较厚或硬度较高的并不适用。

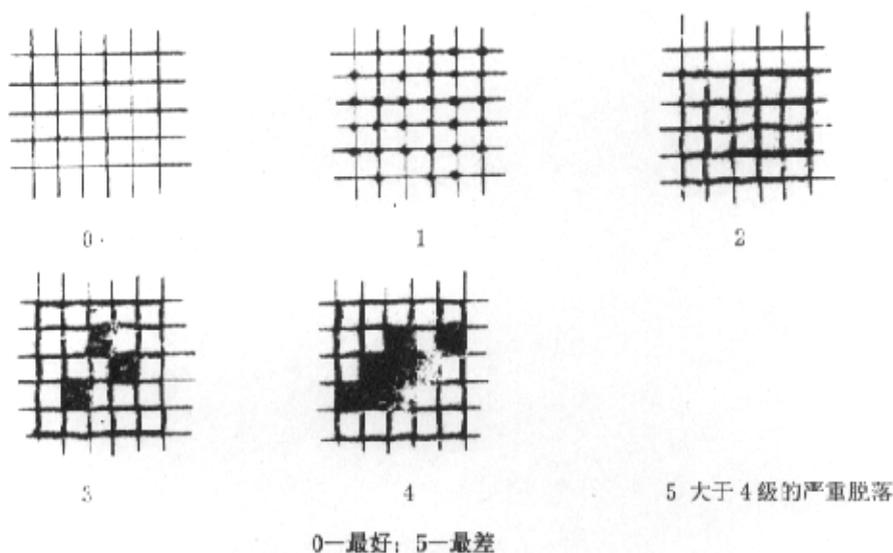


图 3-4 划格法测定附着力

Fig.3-4 Adhesiveness determination by sculling

3.3.2.6 耐液体介质性

测试步骤：根据 GB9274-88，用马口铁浸涂或刷涂被试涂料，干燥 7 天后，测量厚度，将铁板的 2/3 面积浸入介质中，在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 温度下浸泡，定时观察检查涂膜状态。

3.3.2.7 耐中性盐雾试验

盐雾试验是目前普遍用来检验涂膜耐腐蚀性的方法。

测试步骤：根据 GB/T1771-91,将被测试样板封边，放入相对湿度为 100% 盐

雾箱内进行循环测试，观察涂膜状况有无变色、起泡、生锈和脱落现象。

3.3.2.8 紫外/凝露老化

测试方法：采用 GB53-93 标准方法。

3.3.3 结果与讨论

3.3.3.1 C 中 PEG 分子量对聚氨酯涂膜性能的影响

表 3-5 为 C 中 PEG 分子量对聚氨酯树脂涂膜性能的影响。由表 3-5 可以看出，随 PEG 分子量的增大，涂膜各项性能均变差。这是因为聚氨酯是由软段和硬段构成的嵌段聚合物，当固化剂 C 用量一定时，随固化剂中 PEG 分子量的增大，固化剂中-NCO 含量降低，所制得的聚氨酯树脂的交联点减少，主链结构中的软段含量增加，也就是说主链结构中柔性链段含量增加，而主链结构中硬段（即氨基甲酸酯基）的含量降低，表现在涂膜的宏观性能上，硬度、强度均降低。因此，随固化剂 C 中 PEG 分子量的增加涂膜性能变差。

表 3-5 C 中 PEG 分子量对聚氨酯树脂涂膜性能的影响

Tab.3-5 Effect of the molecular weight of PEG on the properties of films

PEG 分子量	TDI 用量(ml)	表干时间(h)	实干时间(天)	铅笔硬度	附着力
400	3	<12	2-3	4H	1 级
600	3	<24	3	2H	2 级
1000	3	<24	4	HB	3 级
2000	3	<24	5	2B	3 级

3.2.3.2 D 用量对聚氨酯涂膜性能的影响

本次实验通过改变 D 用量来考察其对聚氨酯涂膜性能的影响。实验条件为：取 40g 木材溶液，一定量的 D，于室温下搅拌 30min，涂膜。实验数据见表 3-6：

由表 3-6 中的数据可以看出：D 用量的变化对涂膜的铅笔硬度影响较大。随着 D 用量的增加，涂膜硬度增加。这可以由所制得聚氨酯中软段和硬段之间的相对比例关系来说明。一般说来，聚氨酯材料可以看作是软链段（或称为柔性链段）和硬链段（或称刚性链段）构成的嵌段共聚物。通常的聚氨酯材料，聚醚、聚酯组成的部分为软链段，其末端为羟基。在本实验中，增塑剂及 DBE 溶剂构成了所谓的软链段，而氨基甲酸酯键和形成的氢键则构成了所谓的硬链段。D 为三官能

度的异氰酸酯，其中的-NCO 与羟基反应生成氨基甲酸酯键，即为聚氨酯材料中的硬链段。因而 D 的用量直接影响到聚氨酯材料中的硬链段所占的比例。我们知道，软链段使得大分子易于旋转，可使聚合物的软化点和二级转变点下降，导致硬度及机械强度降低，弹性增大；而刚性链段则会束缚大分子的旋转，使得聚合物的软化点和二级转变点上升，促进硬度和机械强度的提高，弹性降低。聚氨酯材料所表现出的性能正是软段和硬段共同作用的结果。当 D 用量较少时，由于形成的氨基甲酸酯键较少，致使涂膜的强度和硬度均较低，体现出了占绝大多数的软链段分子的特性，所以涂膜体现出较好的柔顺性，涂膜的硬度极差。随着 D 用量的增加，-NCO 与羟基反应生成的氨基甲酸酯键逐渐增多，也就是说，硬链段在涂膜材料中所占的比例逐步提高，这样，就使得涂膜的铅笔硬度呈现出升高的趋势。

此外，还可以用交联程度的高低来解释涂膜铅笔硬度随 D 用量的增大而增大的这一现象。我们知道，木材降解后生成了多官能度的复杂的三维网状分子，而多官能度的木材溶液分子则可与-NCO 反应生成多个氨基甲酸酯键，而 D 为多官能度的异氰酸酯，可以将几个不同的大分子联结起来，形成网状结构，因而生成氨基甲酸酯键的多少，直接影响到交联度的高低。当 D 用量较少时，分子间形成交联点较少，交联度低，不能很好的改进分子间的相互作用力，所以涂膜的机械性能表现为硬度低，但柔顺性好。当 D 用量逐渐增大时，由于形成了多个交联点，交联度随之提高，分子间相互作用力也增大。因而，宏观上就表现为涂膜的铅笔硬度增大和表干时间、实干时间的降低。

同时，还考察了 D 用量对涂膜的附着力的影响。当 D 用量的增大附着力明显改善，这也可以用交联程度的高低来解释。当 D 用量较少时，在大分子间形成的交联点较少，无法形成三维网状结构的分子。所以表现出木材溶液本身的粘性和不易干燥的性质。当 D 用量增加时，由于木材降解分子大多为三维网状的多官能度的大分子结构，该分子可与 D 反应时形成大分子之间的氨基甲酸酯键的交联点，交联点的逐渐增多，使得大分子之间的相互作用力增强，宏观上就表现为作用力的增强，因而也会改善附着力的状况。

由以上对涂膜铅笔硬度，附着力的考察，并结合涂膜其它状态的考察得出，当 A 组分为 40g 时，D 用量为 93g，所得的涂膜性能最佳，铅笔硬度达到 4H，附着力达到 1 级，表干时间和实干时间也达到聚氨酯涂料 GB 标准要求，但是固化剂用量过大。

表 3-6 D 的用量对涂膜性能的影响

Tab. 3-6 Influence of D content on properties of polyurethane film

用量 (克)	干燥方式	表干时间 (小时)	实干时间 (小时)	硬度	附着力	10%NaOH (24h)	10%H ₂ SO ₄ (24h)
93	室温干燥	<2	<24	4H	≥1 级	无明显变化	无明显变化
	80℃烘干	<1	<6	2H	≥1 级	无明显变化	无明显变化
46	室温干燥	<2	<24	3H	≥1 级	发污	发污
	80℃烘干	<1	<12	2H	≥2 级	发污	发污
23	室温干燥	<24	<60	2H	≥2 级	起泡	起泡
	80℃烘干	<6	<24	H	≥3 级	起泡	起泡
16	室温干燥	<36	<72	H	≥3 级	起泡	起泡
	80℃烘干	<12	<36	B	≥4 级	起泡	起泡

3.3.3.3 E 中 TDI 的用量对聚氨酯涂膜性能的影响

从上次实验数据可以看出, D 的用量与一般的双组分聚醚聚氨酯涂料的 D 用量大的多。为了降低 D 的用量, 本次实验通过改变 E 中 TDI 的用量, 考察其对聚氨酯涂膜性能影响。实验条件如下: 取 40gA 组分, 一定量的 TDI, 16gD, 10g 乙酸丁酯, 于室温搅拌 30min, 涂膜。实验数据见表 3-7:

表 3-7 E 中 TDI 的用量对聚氨酯涂膜性能的影响

Tab.3-7 Influence of toluene diisocyanate content on properties of polyurethane film

加入量 (ml)	干燥方式	表干时间 (小时)	实干时间 (小时)	硬度	附着力	耐 10%NaOH (24h)	耐 10%H ₂ SO ₄ (24h)
3	室温自然干燥	<12	<24	6H	1 级	起泡	起泡
5	室温自然干燥	2	<24	6H	1 级	发污	起泡
7	室温自然干燥	<12	<24	6H	1 级	发污	发污

可以看出, 当加入 TDI 时, 各项性能(除表干时间外)差别不大, 并且都能满足涂膜性能的要求。当 TDI 为 5ml 时, 涂膜的性能最佳。可以这样理解: 当 TDI 用量为 3ml 时, 它不足以与木材组分中的羟基反应, 生成氨基甲酸酯键, 分子间形成交联点较少, 交联度低, 表现为木材溶液的表干时间长, 无法满足使用要求。当 TDI 用量达到 5ml 时, 氨基甲酸酯键的交联点逐渐增多, 加上氢键作用, 使得软、硬段之间以及硬段之间的相互作用力增强, 宏观上就表现为各项机械性能趋向良好, 表干时间也在 2 小时内。而当 TDI 用量继续增加为 7ml 时, 多余的异氰酸根基团-NCO 就会与体系中活性较差的水转化为脲, 此时具有高反应活性的芳香族异氰酸酯 TDI 已与木材结构中的羟基产生了适度的交联, 生成了氨基甲酸酯键构成了聚氨酯主链结构。这种交联网状结构的形成, 使得多余的 NCO 很难

进入到木材结构内部继续与木材的羟基作用,与网络中邻近的脲基或氨基甲酸酯反应生成缩二脲或脲基甲酸酯键,这也使表干时间变长,且耐腐蚀性较差。

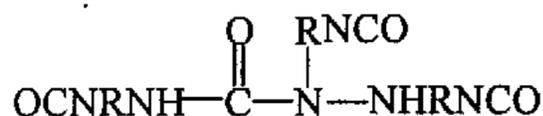
3.3.3.4 F 用量对聚氨酯涂膜性能的影响

本次实验主要是考察季戊四醇预聚物能否反应生成涂膜,以及生成后的涂膜性能如何。实验先将季戊四醇与 TDI 制成预聚物,然后再与 A 组分反应。实验条件如下:先精确称取 1.18g 季戊四醇,放在 15g 二甲亚砜中溶解;同时取 5mlTDI, 30g 乙酸丁酯在带有机机械搅拌的三口瓶中,用恒压滴液漏斗缓慢将季戊四醇溶液加入三口瓶中,滴加完毕后再加入 10g 乙酸丁酯,于 40~50℃水浴加热 30min,然后升温到 80℃反应 2 小时,冷却,保存。取 32 克木材溶液,加入 40g 制得的季戊四醇预聚物,于室温搅拌 30min,涂膜。

实验结果:能制得涂膜,但是性能不好。附着力小于 5 级,硬度小于 6B,不能满足涂料需要。由于季戊四醇有四个羟基,产品的交联度太大,不适合于做涂料,可以用在硬质聚氨酯泡沫塑料上。

3.3.3.5 G 对聚氨酯树脂涂膜性能的影响

本次实验主要是考察缩二脲预聚物对聚氨酯涂膜性能的影响,实验结果表明所制得的涂膜性能良好,附着力不小于 1 级,耐 10% H_2SO_4 性(24h),耐 10%NaOH(24h)性,均无明显变化。这主要与 G 的结构有关,缩二脲分子式为:



当它与木材的羟基反应时,其三个-NCO 可以同时参与反应,形成三维网状结构,加上木材降解产物的支化点很多,交联点增多,交联密度增大,生成的氨基甲酸酯键增多,硬段距离缩短,硬段之间以及硬段与软段之间的作用力增强,氢键化程度进一步提高,结晶程度增大,聚氨酯主链的刚性增强,所以漆膜的耐腐蚀性、附着力等性能均有所改善。

3.3.4 铁红苯甲基化木材聚醚—酯型聚氨酯涂料

3.3.4.1 铁红苯甲基化木材聚醚—酯型聚氨酯底漆的工艺条件:

(1) 配制色浆:	重量百分数
苯甲基化木材聚醚—酯型树脂溶液	70.0
铁红防锈颜料(底漆专用)	25.0

二甲苯：醋酸丁酯（1：1） 5.0

(2) 研磨

用砂磨机研磨色浆，细度大 $30\mu\text{m}$ ，合格。

(3) 制漆工艺：

(a) 配漆

取色浆 100 份加缩二脲异氰酸酯预聚物（Bayer. N75）20 份，搅拌均匀后，用二甲苯：醋酸丁酯（7：3）稀释至喷涂粘度（涂—4 杯， $23\pm 1^\circ\text{C}$ ，16~20 秒）备用。

(b) 制板

马口铁经除油、打磨、清洗后喷漆膜厚度达 $25\pm 5\mu\text{m}$ 。

(c) 干燥条件

自干 72 小时后测物性。

3.3.4.2 涂膜制备及测试采用的标准

漆膜一般制备方法：GB1727-92

漆膜、腻子膜干燥时间测定法：GB1728-79（89）

漆膜耐冲击测定法：GB/T1732-93

色漆和清漆、漆膜划格试验：GB9286-88

色漆和清漆耐液体介质的测定：GB9274-88

漆膜耐盐雾实验：GB/T1771-91

3.3.4.3 技术指标

表 3-8 技术指标

Tab. 3-8 Technology Standard

检测项目	铁红苯甲基化木材聚醚—酯型聚氨酯底漆	
固体含量（色浆），%		65±2
干燥时间，h		不大于
表干		2
实干		24
冲击强度，kg. cm	不小于	50
附着力，级	不大于	1
耐 10% H_2SO_4 性，	(24h)	无明显变化
耐 10% NaOH 性，	(24h)	无明显变化
耐 10% NH_4OH 性，	(24h)	无明显变化

3.3.4.4 测试报告

表 3-9 漆膜耐盐雾试验报告

Tab.3-9 Report of Salty Mist of polyurethanes film

仪器型号: CCT1100	测试时间 (小时): 562
生产厂家: Q-panel lab products	型号: Q-FOG
电解液: 5±1%氯化钠水溶液	PH 值: 6.5-7.2/25℃
工作温度: 35±2℃	湿度: 100%
循环程序: FOG G/1 连续喷雾	
其它要求条件: 封边, 做坏为止	
测试开始日期: 2003.06.10	结束日期: 2003.07.04
起始累积时间: 39935	终止累积时间: 40497
样板尺寸: 120×70×0.5mm×3 块	位置循环: √Yes / No
板材: 钢板	试板 NO1-1;1-2;1-3 膜厚: 25μm

铁红苯甲基化木材聚醚-酯型聚氨酯底漆中性盐雾试验结果

测试时间	
检测项目	562h
变色 (级)	0
起泡 (级)	2
生锈 (级)	0
脱落 (级)	0
综合等级评定	二级

表 3-10 紫外/凝露老化试验报告

Tab.3-10 Report of UV/Precipitation Dew of polyurethanes film

仪器型号 UV CON-1	测试时间 (hrs) 404			
灯	生产厂家	型号	波长 (nm)	Low cut off (1% of peak)
	ATLAS	FS-40	313	313/280nm
循环周期	4 hrs	UV at 60℃/	4hrs COND	at 50℃
其它要求条件: 紫外/凝露老化筛选试验, 做坏为止				

开始日期	结束日期	开始小时数	结束小时数	灯工作时间
2003.06.10	2003.07.04	44066	44470	
样板尺寸 120×70×0.5mm×3 块			位置循环	√Yes / No
材料: 试板 N01-1; 1-2; 1-3				
铁红苯甲基化木材聚醚-酯型聚氨酯底漆紫外/凝露老化试验结果				
测试时间				
测试项目	404h			
膜厚 μm	25			
失光率 (%)	32			
变色 (级)	1			
粉化 (级)	0			
裂纹 (级)	0			
起泡 (级)	2 (S ₂)			
长霉 (级)	0			
斑点 (级)	0			
沾污 (级)	0			
生锈 (级)	0			
脱落 (级)	0			
综合等级评定	2			

从表 3-8、表 3-9 及表 3-10 的测试结果可知, 由苯甲基化木材所制得的铁红聚醚-酯型聚氨酯底漆的性能均达到了聚氨酯底漆的国家标准。

3.4 结论

(1) 苯甲基化木材制备双组分聚氨酯涂料的 A 组分最佳工艺条件为: 取 32g 上一步制备得到的木材溶液置于 100ml 带有机机械搅拌和温度计的三口瓶中, 升温至 50℃, 加入 4 克增塑剂 (聚乙二醇 400), 迅速加入 0.84ml 的催化剂 (二月桂酸二丁基锡) 并于 50℃ 搅拌反应 30 分钟, 待下一步反应使用。

(2) 苯甲基化木材制备双组分聚氨酯涂料的固化剂为缩二脲型异氰酸酯预聚物。

(3) 以缩二脲型异氰酸酯预聚物为固化剂制备的苯甲基化木材制备铁红聚氨酯底漆工艺为: A 组分 70.0wt%, 铁红防锈颜料(底漆专用) 25.0%, 二甲苯: 乙酸丁酯(1: 1) 为 5.0%, 用砂磨机研磨至细度为 $30\mu\text{m}$, 制得色浆; 取色浆 100 份加缩二脲(Bayer. N75) 20 份, 搅拌均匀后, 用二甲苯: 乙酸丁酯(7: 3) 稀释至喷涂粘度(涂-4 杯, $23\pm 1^\circ\text{C}$, 16~20 秒) 即可。此时所制得的铁红苯甲基化木材聚醚-酯型聚氨酯底漆的性能: 固体含量(色浆), $65\pm 2\%$; 表干时间不大于 2h; 实干时间不大于 24h; 冲击强度不小于 50kg. cm; 附着力不大于 1 级; 耐 10% H_2SO_4 性(24h) 无明显变化; 耐 10% NaOH 性(24h) 无明显变化; 耐 10% NH_4OH 性(24h) 无明显变化; 耐盐雾试验综合等级评定二级; 紫外/凝露老化试验综合等级评定为二级, 各项性能指标均达到了铁红聚氨酯防锈底漆的国家标准。

第四章 苯甲基化木材制备聚氨酯的结构性能表征

4.1 引言

传统的聚氨酯是由软段和硬段交替组成的嵌段共聚物，软段通常由聚醚组成，构成连续相；硬段由包含脲基、氨基甲酸酯键以及强的氢键，使硬段聚集成微区，形成分散相，聚氨酯的性能正是由上述软段与硬段共同作用的结果。硬段的化学结构、氢键强弱以及聚集态结构对聚氨酯的机械、力学性能都有很大的影响，而软段对其柔韧性起作用。就本文研究的体系而言，是以木材组分中的多羟基混合物代替聚醚多元醇使用，由于木材结构复杂，与传统的聚醚不同，是由纤维素中的葡萄糖的六元环和半纤维素的五元环以及木质素的芳环组成的混合物，（从反应的官能度来看）它可以作为聚合物的骨架而对材料的强度起增强作用，因而我们将其归为硬段，而软段是由溶剂二价酸酯（DBE）与增塑剂构成。因而，制得的聚氨酯树脂在主链结构、微观结构及性能上与传统聚氨酯有很大差异。由于聚氨酯软段和硬段之间的热力学不相容性，软段和硬段均可以通过分散聚集形成独立的微区，表现出各自的玻璃化转变温度。影响聚氨酯微相分离的因素很多，包括嵌段的长度、嵌段的结晶性、嵌段的极性以及嵌段间的相互作用等。而固化剂用量、固化温度以及热处理方式均会对聚氨酯中的嵌段长度、嵌段结晶性、嵌段的极性及嵌段间相互作用产生一定的影响。因此，本章中利用 FT-IR、TG、DTA、SEM、DSC、广角 X-射线衍射等测试手段研究了本实验条件下制备聚氨酯树脂的微观结构、微观形态及其热稳定性等性能。

4.2 实验部分

4.2.1 聚氨酯树脂的制备

按第三章的方法制备聚氨酯树脂，取适量样品涂膜，室温或 80℃干燥，以备进行 FT-IR、TG、DSC、SEM、DTA、广角 X-射线衍射测试分析。

4.3 分析测试

4.3.1 红外光谱

仪器：傅立叶红外光谱仪 BIO-BAD EXALIBUR FTS3000 型，KBr 压片制

样, 美国生产。

4.3.2 差示扫描量热法 (DSC)

仪器: NETZSCH DSC 204 型, 试样量 10mg 左右, 升温速率为 10°C/min, 扫描范围为 -100°C 至 300°C。

4.3.3 热分析 (TG 及 DTA)

仪器: ZRY-ZP 型综合热分析仪, 试样量 5~10mg, 升温速率 10°C/min, 扫描范围室温至 600°C。

4.3.4 环境扫描电镜 (SEM)

仪器: Philips XL-3 型环境扫描电子显微镜 (ESEM), 黄金喷涂制样。

4.3.5 X-射线衍射仪

仪器: DMAX-RC 型, Cu 靶, 石墨单色滤波器, $\lambda = 1.54 \times 10^{-10} \text{m}$, 扫描范围 $2\theta = 10 \sim 40^\circ$ 。

4.4 结果与讨论

4.4.1 固化剂 (三羟甲基丙烷与 TDI 的预聚物) 用量对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂微观结构的影响

(1) 固化剂用量对苯甲基化木材制备聚氨酯树脂嵌段结构分布的影响

图 4-1、图 4-2 分别为合成聚醚型聚氨酯及苯甲基化木材与固化剂不同用量聚氨酯树脂的红外光谱图。参照有关文献^[70~71]对其特征峰进行归属。对比图 4-1、图 4-2 可以发现, 由苯甲基化木材制得聚氨酯的氨基甲酸酯键的特征吸收峰与传统聚醚型聚氨酯相比向低频方向频移。同时, 由图 4-2 可知, PU-a、PU-b、PU-c 谱图中 $3352 \sim 3298 \text{cm}^{-1}$ 及 $1540 \sim 1530 \text{cm}^{-1}$ 都出现了氨基甲酸酯键的 -NH 弯曲振动特征吸收峰, 而苯甲基化木材羟基在 3436cm^{-1} (游离-OH), 3031cm^{-1} (缔合-OH) 特征吸收峰消失, 这证明了苯甲基化木材中的羟基与异氰酸酯发生了亲核加成反应, 生成了氨基甲酸酯键。并且随着固化剂用量的增加, 氨基甲酸酯键的特征吸收峰均向低频方向频移。

这可以从由苯甲基化木材制备的聚氨酯与合成聚醚型聚氨酯嵌段结构分布

的不同进行解释。我们知道，聚氨酯材料可认为是由软段和硬段构成的嵌段共聚物。对传统聚氨酯来说，软段由聚醚或聚酯构成，硬段由聚醚的羟基和异氰酸酯反应生成的氨基甲酸酯键构成，而聚醚和聚酯都是线性高分子，其羟基位于长链分子的末端，官能度为 2，当它与异氰酸酯反应时，生成的氨基甲酸酯键之间由长的柔性链段将其隔开，即此时硬段间的距离较远，同时由于软段分子链较长，柔性较大，硬段间相互作用较小，硬段间氢键不易形成，体系的交联点较少，网状结构的形成相对困难；但木材与传统的聚醚或聚酯不同，其主要成分是纤维素、半纤维素和木质素，其中纤维素是由 D-吡喃葡萄糖酐 (1-5) 彼此以 β (1-4) 苷键连接形成的线形高分子，半纤维素是由聚木糖组成，木质素是由苯丙烷单元通过醚键和碳-碳键连接而成复杂的无定性聚合物。纤维素的结构单元——葡萄糖环上的 3 个羟基分别处于 2、3、6 位的碳原子上，当木材中的羟基与异氰酸酯发生亲核加成反应时，3 个羟基均有可能参与反应，生成氨基甲酸酯键，制得聚氨酯，但此时的软段由二价酸酯和增塑剂构成，软段分子链很短，柔性较小，硬段间距离较近，彼此之间的作用力较大，很容易通过分子间作用力发生交联，形成网状结构，从而使得由苯甲基化木材制得的聚氨酯与传统聚氨酯的嵌段结构分布有所不同。另外，聚氨酯硬段中的 $-NH$ 不仅可以与其自身的 $-C=O$ 形成氢键，也可以与软段中的 $-O-$ 形成氢键。正是由于嵌段结构分布的不同，导致了软段与硬段之间以及硬段之间的作用力不同，形成氢键的能力不同，聚氨酯的特征吸收峰有所不同，由苯甲基化木材制得的聚氨酯与合成聚氨酯相比，硬段间距离较近，相互作用较大，形成的氢键化程度较高，因此，其氨基甲酸酯键的特征吸收峰向低频方向发生频移。而且，随着固化剂用量的增加，聚氨酯中硬段含量随之增加，极性基团增多，硬段分子间作用力增大，硬段与硬段之间氢键化程度提高，软段与硬段之间的氢键化程度降低，因此随着固化剂用量的增加，氨基甲酸酯键的特征吸收峰及 $-C=O$ 伸缩振动吸收峰均向低波数方向频移。

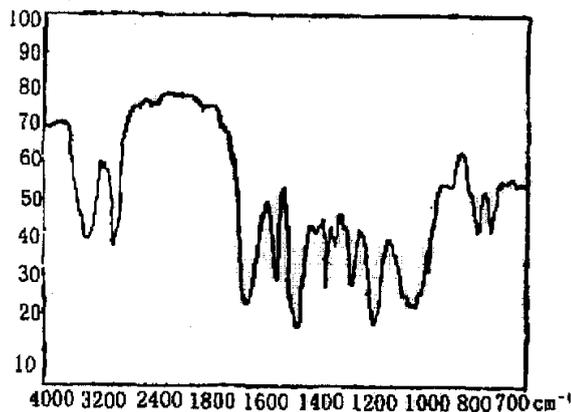
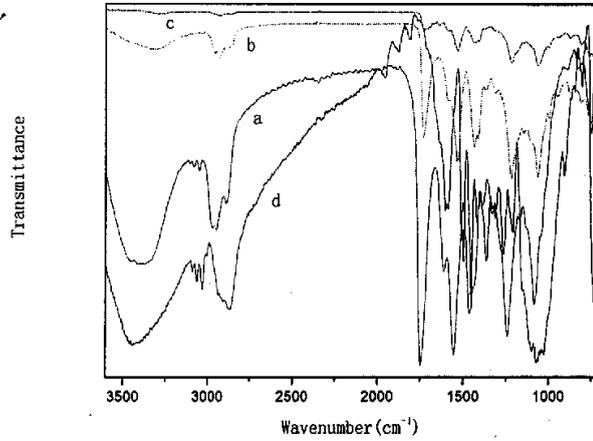


图 4-1 合成聚酯型聚氨酯红外光谱图

Fig.4-1 IR spectra of polyurethane



a:固化剂用量 23.8% b:固化剂用量 53.5% c:固化剂用量 69.9% d:木粉

图 4-2 苯甲基化木材及固化剂不同用量的聚氨酯树脂的红外光谱图

Fig.4-2 IR spectra of benzylwood and polyurethane

表 4-1 传统聚氨酯及苯甲基化木材、所制备聚氨酯树脂红外光谱特征峰归属

Tab.4-1 Analysis data of IR spectra of polyurethane resins and benzylwood

Sample	Absorbing peak/cm ⁻¹
Benzylwood	3436.493(γ OH); 3031.152(γ OH, 缩合); 2872.842(γ _{as} CH ₃); 1603.852(γ C=O); 1454.546(δ CH ₃); 1065.965(γ _{as} C-O-C,纤维素醚键) 908.957(δ C ₁ -H, β-异构体); 807.375(δ C ₁ -H, α-异构体); 736.132(δ =CH);
PU-a	3352.392(γ NH); 2950.631(γ _{as} CH ₂); 1732.805(γ C=O, 游离); 1597.100 (γ C=C,苯环)1539.425(δ NH, 氨基甲酸酯); 1447.888(δ _{as} CH ₃); 1314.408 (δ _s CH ₃); 1225.576(γ C-O) 739.637(δ =CH);
PU-b	3316.363(γ NH); 2927.424(γ _{as} CH ₂); 1731.515(γ C=O, 游离); 1598.256 (γ C=C,苯环); 1538.369(δ NH, 氨基甲酸酯); 1435.734(δ _{as} CH ₃); 1320.486(δ _s CH ₃); 1220.231(γ C-O); 725.689(δ =CH);
PU-c	3298.579(γ NH); 2920.978(γ _{as} CH ₂); 1728.145(γ C=O, 游离); 1702.034 (γ C=O, 氢键); 1533.875(δ NH, 氨基甲酸酯); 1436.496(δ _{as} CH ₃); 1219.544(γ C-O); 765.075(δ =CH);
合成-PU	3448~3390(γ NH); 2941(γ _{as} CH ₂); 1724(γ C=O, 游离); 1540(δ NH, 氨基甲酸酯); 1460(δ _{as} CH ₃); 1379(C-CH ₃ 对称振动, C-O伸展, -OH变形振动); 1227(γ C-O)

(2) 固化剂用量对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂分散相转变的影响

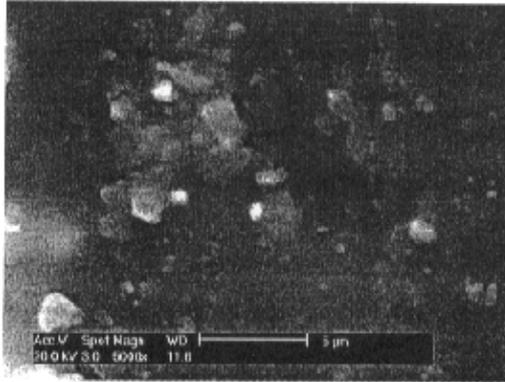


图 4-3 固化剂用量为 23.8%的聚氨酯树脂的 SEM 照片

Fig. 4-3 SEM photo of polyurethane with solidify reagent content of 23.8%

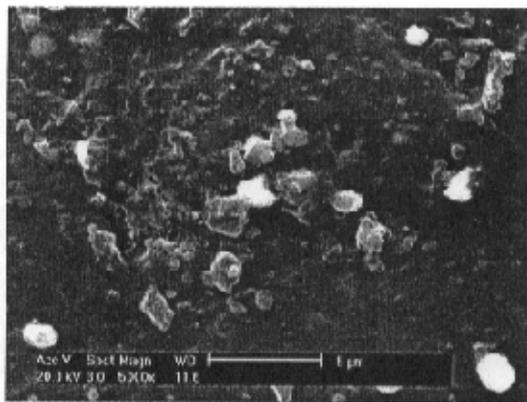


图 4-4 固化剂用量为 53.5%的聚氨酯树脂的 SEM 照片

Fig.4-4 SEM photo of polyurethane with solidify reagent content of 53.5%

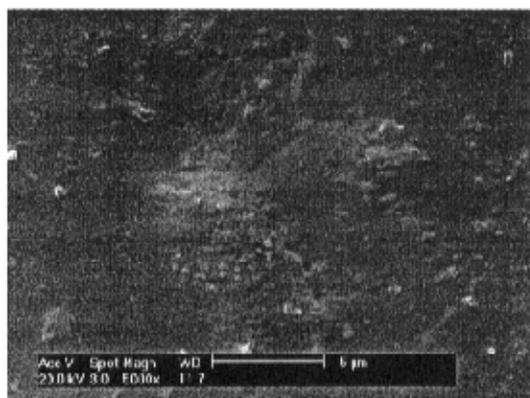


图 4-5 固化剂用量为 69.9% 的聚氨酯树脂的 SEM 照片

Fig.4-5 SEM photo of polyurethanes with solidify reagent content of 69.9%

表 4-2 固化剂用量对聚氨酯涂膜性能的影响

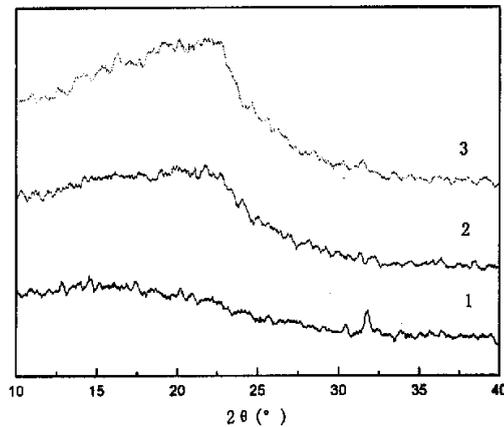
Tab.4-2 Influence of solidify reagent content on the properties of polyurethanes film

用量 (%)	表干时间 (h)	实干时间 (d)	铅笔硬度	附着力	10%NaOH (24h)	10%H ₂ SO ₄ (24h)
23.8	<24	<3	2H	≥2 级	起泡	起泡
53.5	<12	<2	3H	1 级	发污	发污
69.6	<2	<1	4H	≥1 级	无明显变化	无明显变化

图 4-3、图 4-4、图 4-5 分别为固化剂不同用量聚氨酯树脂的 SEM 照片。由图 4-3、图 4-4、图 4-5 中可以看出，随着固化剂用量从 23.8% 增加到 53.5% 时，微相分离程度也随之增大。这是因为：一方面，随着固化剂用量的增加，聚氨酯树脂中硬段含量增大，极性基团增多，硬段分子间作用力增大，微相分离程度增大。另一方面，随着固化剂用量的增加，聚氨酯树脂中硬段含量增大，硬段序列长度增加，硬段中—NH 与其自身的—C=O 形成的氢键程度逐渐提高，硬段中—NH 与软段中的—O—形成的氢键化程度逐渐减小，硬段相和软段相的相容性变差，使得软段及硬段微区更容易形成，从而导致更大的微相分离。但是从 SEM 照片来看，当固化剂用量为 69.9% 时，相容性变好，这实际上是因为当聚氨酯树脂中的硬段含量超过 50% 时，聚氨酯树脂的软段与硬段之间就会发生相转变^[72]，即由硬段含量较低时连续相为软段的状态逐渐转变为连续相为硬段的状态。而且，在有些文献曾提出^[71]，在红外光谱中， 3260cm^{-1} 处的吸收谱带—NH 和醚氧

键形成氢键的振动产生的,但在本文所研究的谱图中都没有观察到此谱带,并且只有在固化剂用量为 69.9% 的谱图中, 1635cm^{-1} 处有一个强度很弱的脲键的 $\text{C}=\text{O}$ 形成的氢键吸收谱带,说明在硬段微区的 -NH 键和软段骨架的醚氧键之间形成的氢键所造成的硬段相和软段相之间的混合很少,只有很少量的软段吸留在硬段微区中,即微相分离程度较大。另外,从表 4-2 可以看出,聚氨酯树脂在发生相转变前后涂膜的宏观性能明显不同:表干时间由 12h 变为 2h,实干时间由 2 天变为 1 天,铅笔硬度由 3H 变为 4H,耐腐蚀性由发污变为无明显变化,但其附着力有所降低。这也说明,随固化剂用量的增加,体系中形成的极性较大的氨基甲酸酯键增多,硬段含量增大,交联点增多,交联度增大,硬段间作用力增加,硬段微区逐渐形成,从而使得涂膜各项性能指标发生明显的变化。

(3) 固化剂用量对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂结晶度的影响



1: 固化剂用量 23.8% 2: 固化剂用量 53.5% 3: 固化剂用量 69.9%

图 4-6 固化剂不同用量的聚氨酯树脂 X-射线衍射图

Fig.4-6 WXR of polyurethane with different content of solidify reagent

高聚物的结晶度是表征高聚物性能指标的重要参数,它直接与聚合物材料的力学、电学及其它物理性能有着密切联系。X 射线衍射法测定高聚物结晶度是公认的、且具有明确的物理意义,也是应用最广泛的一种测定方法。X 射线衍射法测定结晶度是由高聚物结晶区和非结晶区中各原子对 X 射线的散射总强度与晶区原子散射强度进行比较而建立的。因此,我们应用此方法研究了由苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂的结晶情况。

图 4-6 是固化剂不同用量的聚氨酯树脂 X-射线衍射图。从图中可以看出, 所测样品都没有表现出明显的结晶性能, 仅在 2θ 为 $21^\circ \sim 22^\circ$ 之间出现了较弱的软段结晶峰。但随固化剂用量的增加, 所测聚氨酯树脂在 2θ 为 $21^\circ \sim 22^\circ$ 之间的结晶峰逐渐明显, 即固化剂用量为 23.8% 增加至 69.9%, 结晶度由 0.1245 增加至 0.1858。这主要是因为随固化剂用量的增加, 所制备树脂中硬段含量逐渐增加, 极性基团增多, 分子间距离减小, 硬段间相互作用力增强, 彼此形成氢键的能力增强, 氢键化程度加大; 而且随硬段含量的增加, 硬段的序列长度增加, 硬段微区逐渐形成, 硬段分子间形成有序结构的趋势逐渐增强, 即分子结晶的趋势也随之增强。这一结论与 SEM 图像结果一致。

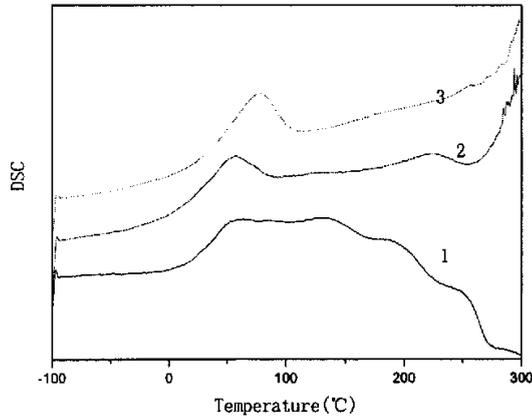
(4) 固化剂用量对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂相转变温度的影响

聚氨酯材料是一类具有各种优异性能的高分子材料, 一般认为, 聚氨酯材料的分子链由软段和硬段两部分构成, 而其优良的物理性能取决于其分子链结构, 因而聚氨酯分子链中软段的运动、软段与硬段的混合程度及微相分离结果是密切相关的。由于软段与硬段之间的热力学不相容性, 软段与硬段能够通过分散聚集而形成独立的微区, 并表现出各自的玻璃化转变温度。聚氨酯材料发生微相分离以后, 硬段微区分布于软段相中起着物理交联点的作用, 因而可以显著提高聚氨酯材料的力学性能。而 DSC 是表征嵌段共聚物微相分离行为的一个重要手段, 它不仅可以精确地反映聚合物中软段与硬段的玻璃化转变温度, 而且可以利用热容变化来定量表征聚氨酯材料的微相分离程度。

表 4-3 固化剂不同含量聚氨酯树脂的 DSC 数据

Tab.4-3 Analysis data DSC of polyurethane resins

Polyurethane	固化剂用量为 23.8%	固化剂用量为 53.5%	固化剂用量为 69.9%
T _g /°C	8.3	5.5	3.6
T(I)/°C	53.3	57.6	77.0
T(II)/°C	129.1		
T(III)/°C	191.6	225.6	259.5



1: 固化剂用量 23.8% 2: 固化剂用量 53.5% 3: 固化剂用量 69.9%

图 4-7 固化剂不同用量聚氨酯树脂的 DSC 图

Fig.4-7 DSC of polyurethane with different solidify reagent content

图 4-7 为固化剂不同用量聚氨酯的 DSC 曲线图。从图 4-7 可以看出玻璃化转变大约发生在 $0\sim 10^{\circ}\text{C}$ 之间, 且随着固化剂用量的增加, 玻璃化转变温度 T_g 有所降低, 具体数据见表 4-3。这是由于聚氨酯树脂中软段与硬段的热力学不相容性而产生了微相分离, 但由于微相分离一般是不完全的, 即有少量的硬段溶于软段相中, 导致比传统聚氨酯的玻璃化转变温度^[73] (一般为 $-70^{\circ}\text{C}\sim -60^{\circ}\text{C}$) 高。但随着固化剂用量的增加, 聚氨酯树脂中硬段含量的增加, 微相分离程度提高, 软段中的硬段含量降低, 硬段的增强效应降低, 因此, T_g 逐渐降低。另外, 在 DSC 图中, $T(I)$ 大约在 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 之间, 出现一个吸收峰, 并且随着硬段含量的增加, 此转变峰向高温方向移动, 这是硬段相逐渐从有序状态向无序状态转变的结果。因为随着硬段含量的增加, 硬段的平均长度逐渐增大, 硬段间的聚集作用逐渐增强, 有序程度也进一步增加, 即聚氨酯树脂的两相混溶程度逐渐减小, 微相分离程度增加。当温度升高到足以破坏硬段间的聚集作用力时, 有序状态就要解离无序状态。在 DSC 曲线上, 则表现为转变峰趋于明显, 解离温度向高温漂移。在 DSC 图中, 第二个转变区域 (II) 发生在 $120^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$, 硬段氢键的解离峰, 随着硬段含量的提高, 此峰变得不明显。第三个转变区域 (III) 发生在 $190^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$, 硬段结晶熔融吸热峰。随着硬段含量的增加, 逐渐向高温偏移, 这是由于随着聚氨酯树脂中硬段含量的增加, 极性基团增多, 硬段分子间作用力增大, 硬段间氢键化程度提高, 硬段逐渐趋于结晶, 硬段微区逐渐形成, 微相分离

程度逐渐增大所致。不同固化剂用量的聚氨酯的 DSC 各转变区域的温度如表 4-3 所示。

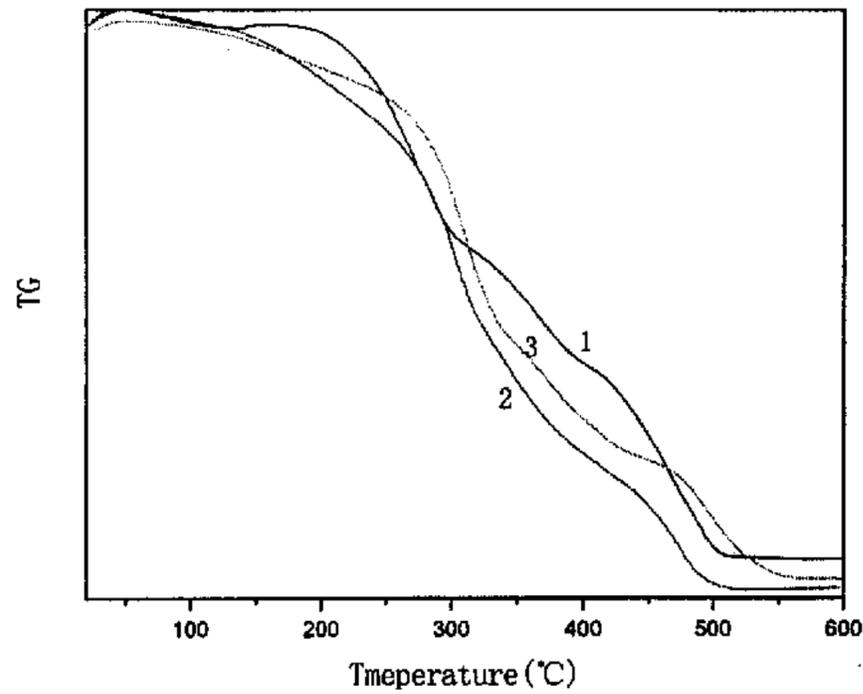
(5) 固化剂用量对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂热稳定性的影响

聚氨酯材料的热稳定性直接决定其使用性能。因此,采用差热和热失重分析对合成聚氨酯样品的热稳定性进行了研究。图 4-8、4-9 分别是由苯甲基化木材制得的聚氨酯涂膜的 TG 和 DTA 曲线图。表 4-4 是反映在 DTA 曲线中峰的参数。对照图 4-8 和图 4-9,可以看出,所测试样的热失重曲线与传统的聚氨酯树脂有所不同,可粗略分为两个阶段。随着固化剂用量的增加,所制得的聚氨酯树脂的硬段和软段的初始分解温度均有所提高。第一阶段,开始分解温度由 286℃升高到 310℃,热失重曲线上来看,失重百分率接近于软段的含量,应归属于聚氨酯中硬段(包括起骨架和交联作用的木材组分)的分解;第二阶段,开始分解温度由 462℃提高到 482℃,这应归属于软段的热分解。值得注意的是,由苯甲基化木材制得聚氨酯树脂硬段和软段的初始分解温度比传统聚氨酯的初始分解温度分别提高了 4℃和 99℃^[73]。这可能是因为,由苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂嵌段结构分布与传统聚氨酯的嵌段结构分布不同所造成的。与传统聚醚相比,木材是由纤维素、半纤维素和木质素构成的三维网状结构的天然增强体,支化点多,经苯甲基化改性和溶液化处理后,其结晶结构虽然受到一定的破坏,但其本身仍然保持三维网状结构,当羟基与固化剂发生亲核加成反应时,由于二者都是多官能团物质,生成产物的网状结构更为复杂,彼此间交联程度更大,因而较传统聚氨酯树脂的热分解温度高。同时,随着固化剂用量的增加,所制得聚氨酯树脂中硬段含量也随着增加,体系中极性基团增多,硬段之间及硬段与软段之间的作用力增强,氢键化程度提高,硬段微区逐渐形成,结晶化程度提高,硬段序列长度增加,软段和硬段之间的微相分离程度增强,从而提高了软段和硬段的热分解温度,有效的改善了树脂的耐高温性能。

表 4-4 固化剂不同含量的聚氨酯树脂 DTA 参数

Tab.4-4 Analysis data of DTA of polyurethane resins

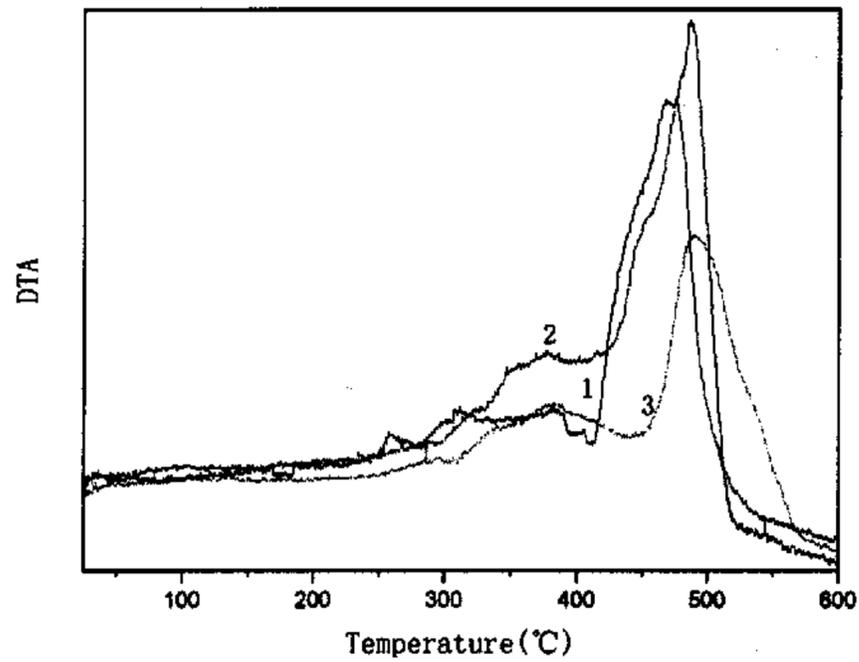
Sample	T _{1 on} (°C)	T _{1 max} (°C)	T _{2 on} (°C)	T _{2 max} (°C)
PU-1	286	312	462	486
PU-2	300	340	464	476
PU-3	310	381	482	489



1: 固化剂用量 23.8% 2: 固化剂用量 53.5% 3: 固化剂用量 69.9%

图 4-8 固化剂不同用量的聚氨酯树脂 TG 图

Fig.4-7 TG of polyurethane with different solidify reagent content



1: 含量为 23.8% 2: 含量为 53.5% 3: 含量为 69.9%

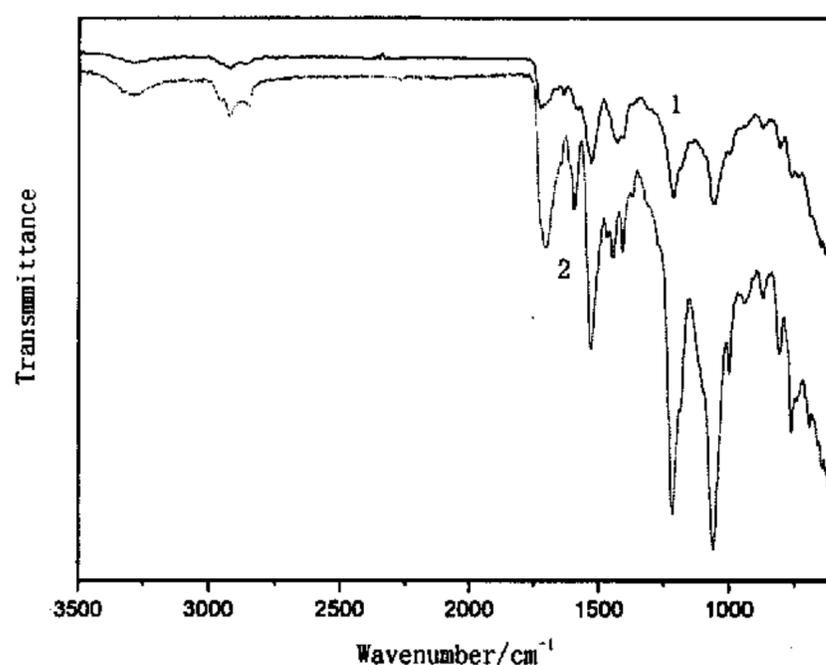
图 4-9 固化剂不同含量的聚氨酯树脂 DTA 图

Fig.4-8 DTA of polyurethane with different solidify reagent content

4.3.2 固化温度对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂微观结构的影响

(1) 固化温度对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂嵌段结构的影响

图 4-10 为不同固化温度的聚氨酯树脂的红外光谱图。参照有关文献^[70-71]对其特征峰进行归属。由图 4-10 可以看出, 固化温度由常温升高至 80℃, 树脂的各特征吸收峰均向高频方向频移, 如: 氨基甲酸酯键的特征吸收峰由 3298 cm^{-1} 移至 3310 cm^{-1} 、1533 cm^{-1} 移至 1534 cm^{-1} , 形成氢键的羰基特征吸收峰由 1702 cm^{-1} 移至 1705 cm^{-1} 。这可以由苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂的微观结构随固化温度不同而不同得到解释。我们知道, 木材中羟基的反应活性远远低于普通聚醚或聚酯多元醇中羟基的反应活性, 反应温度的提高可以降低反应所需的活化能而使得反应容易进行。因此, 80℃固化时, 提高了木材中羟基的反应活性, 促进了羟基与异氰酸酯基反应的进行, 生成较多的氨基甲酸酯键, 体系交联点增多, 交联密度增大; 但从分子链段运动的角度来说, 在较高的温度下, 分子链段的能量较高, 分子链段运动容易, 与分子链段的运动能力相比, 分子链段间的作用力很小, 几乎对分子链段运动没有束缚作用, 分子链段运动要容易的多, 因而, 分子链段间作用力较常温固化的聚氨酯树脂小的多, 软段与硬段之间以及硬段之间形成氢键化程度远小于常温固化的聚氨酯树脂, 从而使得 80℃下固化的聚氨酯树脂的特征吸收峰较常温固化聚氨酯的特征吸收峰向高频方向频移。



1: 常温固化 2: 80℃固化

图 4-10 不同固化温度的聚氨酯树脂的红外光谱图

Fig.4-10 IR spectra of benzylwood and polyurethane

表 4-5 不同固化温度聚氨酯树脂特征峰归属

Tab.4-5 Analysis data of IR spectra of polyurethane resins

Sample	Absorbing peak/cm ⁻¹
PU-1	3298.579 (γ NH); 2920.978 (γ_{as} CH ₂); 1728.145 (γ C=O, 游离); 1702.034 (γ C=O, 氢键); 1533.875 (δ NH, 氨基甲酸酯); 1436.496 (δ_{as} CH ₃); 1219.544 (γ C-O); 765.075 (δ =CH)
PU-2	3310.581 (γ NH); 2922.057 (γ_{as} CH ₂); 1730.535 (γ C=O, 游离); 1705.451 (γ C=O, 氢键); 1599.548 (γ C=C, 苯环); 1534.129 (δ NH, 氨基甲酸酯); 1449.545 (δ_{as} CH ₃); 1218.488 (γ C-O); 765.694 (δ =CH)

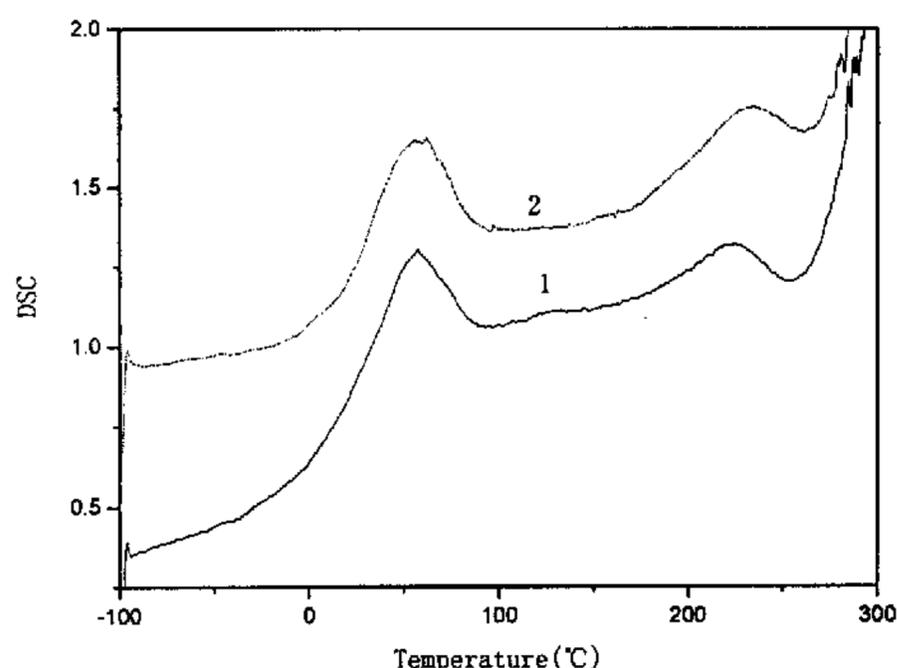
(2) 固化温度对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂相转变温度的影响

图 4-11 为不同固化温度的聚氨酯树脂的 DSC 曲线图。表 4-6 不同固化温度的聚氨酯树脂的 DSC 各转变区域的温度数据。由图 4-11、表 4-6 可以看出固化温度对聚氨酯树脂的微相分离影响较大。以固化剂用量为 53.5% 的聚氨酯树脂为例, 软段的玻璃化转变温度 (T_g) 由 5.5°C 提高到 9.2°C, 软段氢键解离吸收峰 T(I) 由 57.6°C 提高到 62.0°C, 硬段结晶熔融峰 T(III) 由 225.6°C 提高到 234.3°C。这是因为在较高的固化温度下, 树脂的分子链段具有足够的能量进行链段热运动, 分子间的作用力相对减弱, 硬段间的氢键作用开始减弱, 软段与硬段间的相互作用力增强, 导致软段进入硬段微区并夹杂在硬段微区中, 从而使得微相分离程度有所降低, 即玻璃化温度有所升高。而软段氢键的解离峰温度 T(I) 及硬段结晶熔融峰 T(III) 有所提高, 这可能是因为软段对硬段的增塑作用所致, 在较高的温度下, 软、硬段的微相分离程度降低, 软段在硬段中的比例增加, 从而使得软段的氢键解离吸收峰温度 T(I) 及硬段结晶熔融峰 T(III) 向高温漂移。

表 4-6 不同固化温度的聚氨酯树脂的 DSC 数据

Tab.4-6 Analysis data DSC of polyurethane resins

Polyurethane	1	2
T_g /°C	5.5	9.2
T(I) /°C	57.6	62.0
T(III) /°C	225.6	234.3



1: 常温固化 2: 80°C固化

图 4-11 不同固化温度的聚氨酯树脂的 DSC 图

Fig.4-11 DSC of polyurethane with different solidify temperature

(3) 固化温度对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂结晶度的影响

高聚物的结晶度是表征高聚物性能指标的重要参数,它直接与聚合物材料的力学、电性能及其它物理性能有着密切联系。X 射线衍射法测定高聚物结晶度是公认的、具有明确的物理意义,也是应用最广泛的一种测定方法。X 射线衍射法测定结晶度是由高聚物结晶区和非结晶区中各原子对 X 射线的散射总强度与晶区原子散射强度进行比较而建立的,我们应用此方法研究了不同固化温度下苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂的结晶情况。

图 4-12 为不同固化温度的聚氨酯树脂的 X-射线衍射图。从此图可知,固化温度对树脂的结晶性能的影响并不明显。以固化剂用量为 53.5% 为例,室温固化的样品在 2θ 为 $21^\circ \sim 22^\circ$ 之间的结晶峰强略有所降低,由室温固化时结晶度为 0.1681,而 80°C 固化时,结晶度降低为 0.0938。这可能是因为,在较高的固化温度下,硬段间的氢键作用减弱,软硬链段间的相互作用增强,使得更多的软段溶入硬段微区中,破坏了软链段的有序性,树脂的微相分离程度降低,从而使得软段的结晶峰强略有所降低。

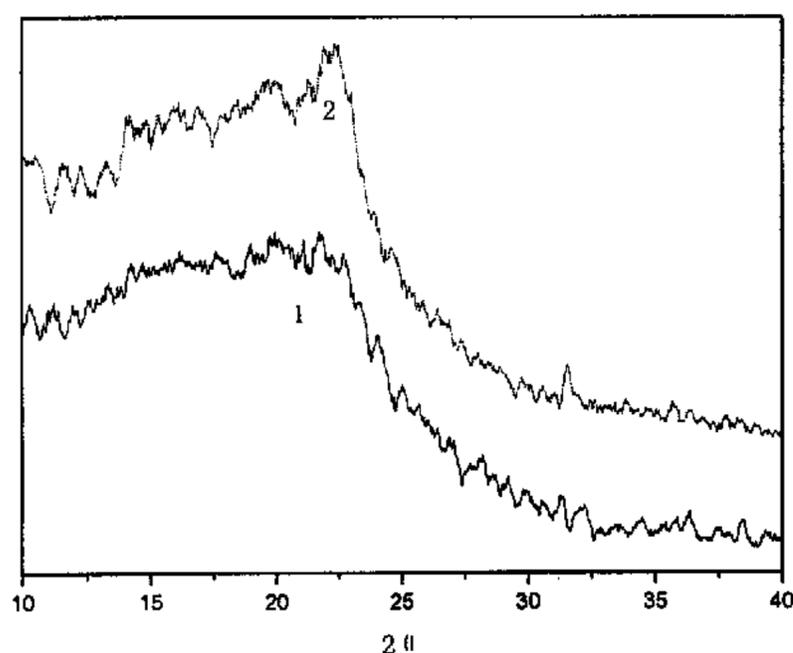


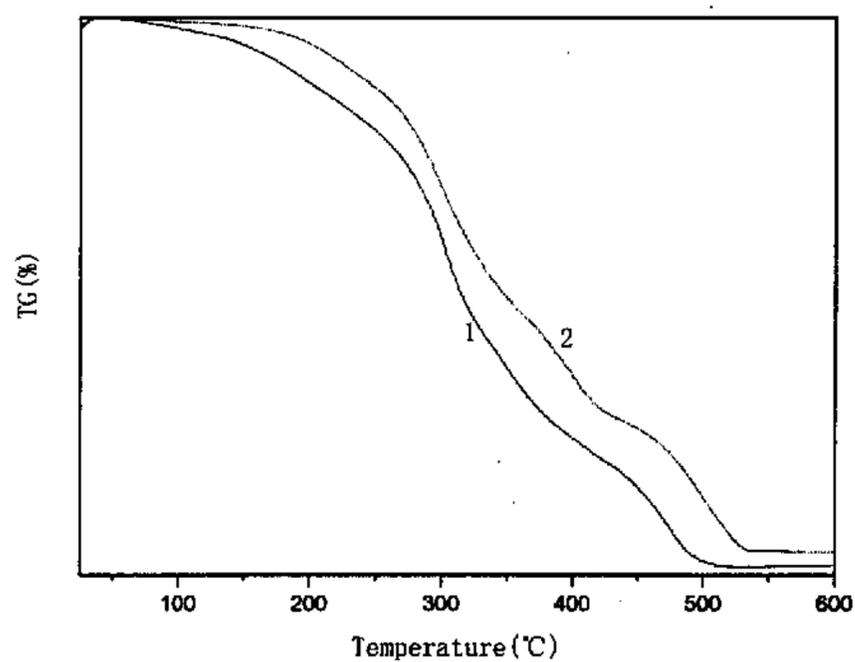
图 4-12 不同固化温度的聚氨酯树脂的 X-射线衍射图

Fig.4-12 WXR of polyurethane with different solidify temperature

(4) 固化温度对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂热稳定性能的影响

聚氨酯材料的热稳定性直接决定了其使用性能，为此，采用差热和热失重分析对合成聚氨酯树脂的热稳定性进行了研究。图 4-13 和图 4-14 分别是不同固化温度的聚氨酯树脂的 TG 曲线图和 DTA 曲线图。从 4-13、4-14 可以看出，固化温度对聚氨酯树脂耐温性能的影响较大。我们知道聚氨酯材料的热分解从硬段开始，但表观上的热失重与软段含量有关。以固化剂用量为 53.5% 的聚氨酯树脂为例，由图 4-13 和图 4-14 可以看出，热分解分为两个阶段进行，第一阶段开始分解温度由 300℃ 降低到 296℃，这段应归属于硬段的分解；第二阶段开始分解温度由 464℃ 升高到 470℃，这因归属于软段的分解。这是因为，物质结构决定性能，由苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂在不同温度下的嵌段结构不同所致。我们知道，固化温度的提高可以降低反应所需要的活化能，促进反应的进行。在较高的固化温度下，一方面木材上的羟基与异氰酸酯基的亲核加成反应容易进行，生成的氨基甲酸酯键较多，交联点增加；另一方面，在较高温度下，分子链段运动能量较大，分子链段容易运动，从而降低体系的能量，这样就使得硬段之间的作用力减弱，硬段与软段之间作用力增强，因而，此时聚氨酯树脂嵌段结构与常温固化的聚氨酯树脂嵌段结构有所不同。另外，正是由于高温固化聚氨酯中软段与硬段的链段热运动容易，软段与硬段之间形成氢键的能力增强，硬段间的氢键作用减弱，导致软段进入硬段微区并夹杂在硬段微区中，从而使得微相分离程度有

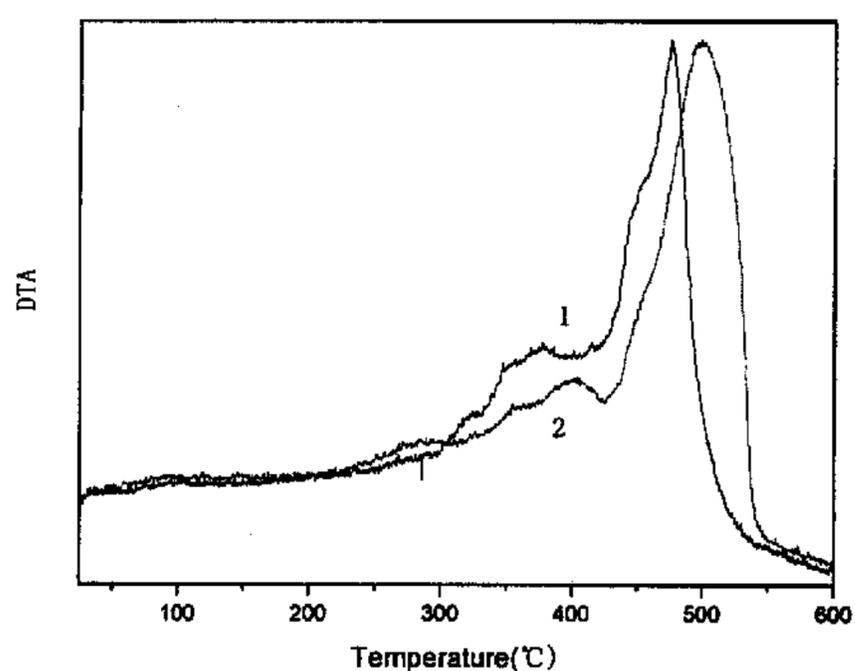
所降低，而微相分离程度的降低又会导致硬段分解温度的降低，同时由于有更多的硬段溶于软段，硬段对软段的增强效应加强，从而使得软段分解温度升高。



1: 常温固化 2: 80℃固化

图 4-13 不同固化温度的聚氨酯树脂的 TG 图

Fig.4-13 TG of polyurethane with different solidifying temperature



1: 常温固化 2: 80℃固化

图 4-14 不同固化温度的聚氨酯树脂的 DTA 图

Fig.4-14 DTA of polyurethane with different solidifying temperature

表 4-7 不同固化温度的聚氨酯树脂的 DTA 数据

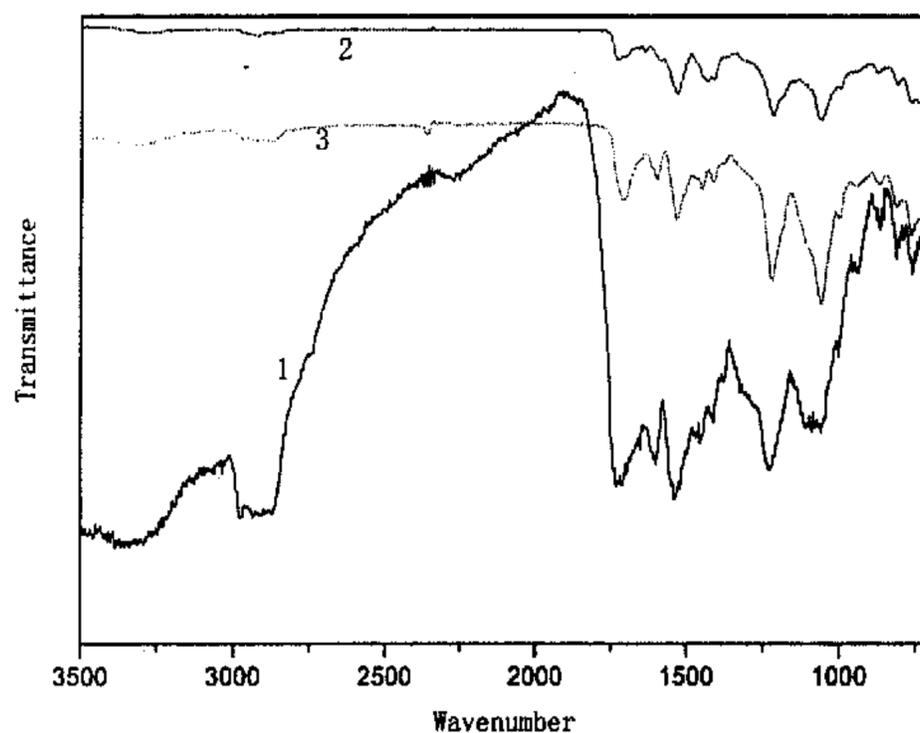
Tab.4-7 Analysis data of DTA of polyurethane

Sample	$T_{1\text{ on}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{1\text{ max}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{2\text{ on}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{2\text{ max}}(^{\circ}\text{C})$
1	300	340	464	476
2	296	390	470	498

4.3.3 热处理方式对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂微观结构影响

(1) 热处理方式对由苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂嵌段结构的影响

我们知道,聚氨酯材料存在着典型的微相分离结构,即由软段相和硬段相组成。聚氨酯材料的热处理方式对微相分离有较大的影响,而微相分离受到聚氨酯材料中氢键的影响,而氢键的形成与破坏又会对分子中各官能团的特征吸收峰产生影响,因而我们研究了热处理对聚氨酯树脂红外光谱图的影响。



1: 退火 (180 $^{\circ}$ C) 2: 常温 3: 淬火 (180 $^{\circ}$ C)

图 4-16 不同热处理的聚氨酯树脂的红外光谱图

Fig.4-16 IR spectra of polyurethane resins with different heat treatment

表 4-8 不同热处理的聚氨酯树脂的红外光谱图特征峰归属

Tab.4-8 IR spectra of polyurethane resins with different heat treatment

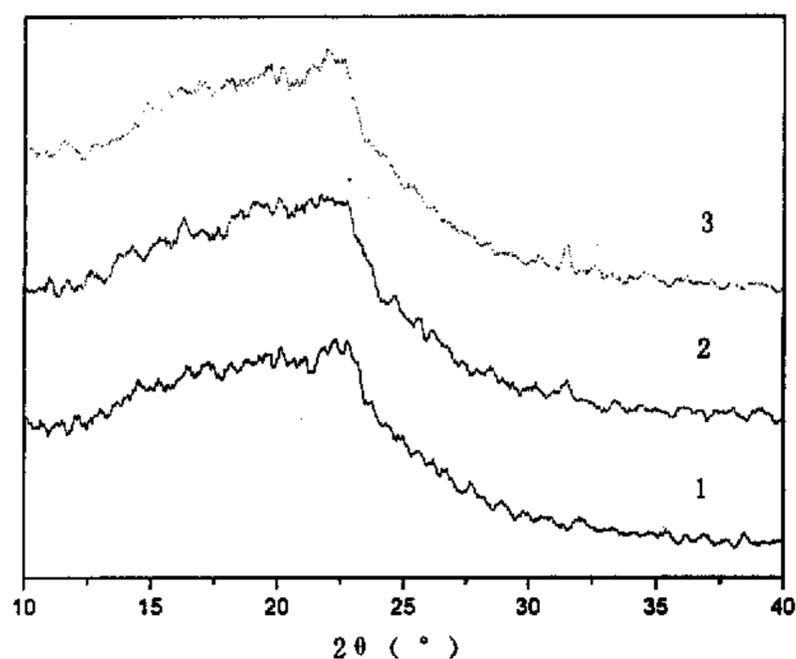
样品	吸收峰/cm ⁻¹
PU-1	3385.064 (γ NH); 2972.115 (γ _{as} CH ₂); 1725.505 (γ C=O, 游离); 1714.286 (γ C=O, 形成氢键); 1540.296 (δ NH, 氨基甲酸酯); 1232.125 (γ C-O); 814.594 (δ C ₁ -H, α-异构体)
PU-2	3298.579 (γ NH); 2920.978 (γ _{as} CH ₂); 1728.145 (γ C=O, 游离); 1702.034 (γ C=O, 形成氢键); 1533.875 (δ NH, 氨基甲酸酯); 1436.496 (δ _{as} CH ₃); 1219.544 (γ C-O); 765.075 (δ =CH);
PU-3	3314.732 (γ NH); 2878.349 (γ _{as} CH ₂); 1705.029 (γ C=O, 形成氢键); 1534.878 (δ NH, 氨基甲酸酯); 1451.614 (δ _{as} CH ₃); 1222.515 (γ C-O); 765.075 (δ =CH);

图 4-15 为不同热处理的聚氨酯树脂的红外光谱图。从图 4-15 可以看出, 3340~3300cm⁻¹ 附近的一NH 伸缩振动吸收峰、1715~1700cm⁻¹ 附近形成氢键的一C=O 伸缩振动吸收峰、1540~1533cm⁻¹ 附近氨基甲酸酯的一NH 的弯曲振动吸收峰在不同的热处理下发生了明显的改变, 各特征吸收峰的位置依次为退火处理 > 淬火处理 > 常温固化。这是因为退火处理和淬火处理对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂的嵌段结构产生影响。在高温下, 由苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂的分子链段运动剧烈, 分子热运动的能量可以克服分子间相互作用力的束缚而运动, 此时处于两相混杂的无定性状态, 体系的网状结构受到一定破坏, 当进行淬火处理时, 由于高聚物的分子运动对时间依赖性, 分子来不及重新排列而保持无定性状态; 而当进行退火处理时, 由于高聚物的无定性链具有足够的时间进行重新取向和有序排列, 使得分子链段尽量处于能量最低的位置, 体系的网状结构可以得到改善, 两相进行分离, 从而使得聚氨酯的微相结构有所改善。正是由于热处理方式的不同改变了聚氨酯的嵌段结构而使得其各特征吸收峰的位置发生改变。另外, 由于不同热处理下聚氨酯的嵌段结构不同, 使得聚氨酯树脂中软段与硬段之间以及硬段之间的作用力不同。我们知道, 聚氨酯硬段的氨基甲酸酯键具有很强的极性, 其一NH 不但可以与自身的一C=O 形成氢键, 而且还可以与软段中一O—形成氢键, 前一种氢键代表着相分离, 后一种则代表着相混容。在较高温度下, 聚氨酯分子吸收的热量足以破坏其硬段之间、硬段与软段之间的氢键的作用力, 使氢键解离, 即一方面使得聚氨酯的硬段之间、硬段与软段之间的相互作用力减弱, 分子中运动单元热运动能量提高, 大分子得以伸展, 网状结构作用力得以缓解, 另一方面在较高温度下, 聚合物体积膨胀, 分子间距离增加, 运动

单元活动空间增大,分子间的范德华作用力减弱,都使得聚合物的特征吸收峰向高频方向频移。而且,淬火使高聚物保持无定形状态,但由于聚氨酯的硬段极性很强,且很容易形成软段与硬段之间的氢键,而软段和硬段之间的氢键代表着相混容情况,即此时树脂的相混溶程度较大,因而其各特征峰的频率较退火低,而高于常温的特征峰频率;退火状态下,聚氨酯分子的硬段之间、硬段与软段之间的作用力减弱,氢键不容易形成,因而在退火样品(PU-1)的各特征吸收峰的频率较其它样品的高。因此,不同热处理方式下,聚氨酯树脂的氢键化程度为退火处理<淬火处理<常温固化。

(2) 热处理方式对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂结晶度的影响

高聚物的结晶度是表征高聚物性能指标的重要参数,它直接与聚合物材料的力学、电性及其它物理性能有着密切联系。X射线衍射法测定高聚物结晶度是公认的、具有明确的物理意义,也是应用最广泛的一种测定方法。聚合物本体结构中电子密度的涨落主要是由聚合物成分、大分子链段间的作用力以及物理和化学交联等结构状态决定的。因此,我们应用此方法对不同热处理的样品进行了研究。



1:退火处理 2: 常温固化 3: 淬火处理

图 4-17 不同热处理的聚氨酯树脂 X-射线衍射图

Fig.4-17 WXR of polyurethane with different heat treatment

图 4-17 为固化剂用量为 69.9%的不同热处理条件下聚氨酯树脂的 X-射线衍射图。由图 4-17 可以看出热处理方式对样品结晶性能的影响不是很明显,结晶度变化较小,但结晶峰的位置发生了位移。如:常温固化样品软段结晶峰的 2θ

为 22.06° ，结晶度为 0.1858，退火处理后样品软段结晶峰的 2θ 为 22.28° 结晶度为 0.1904，淬火处理后样品软段结晶峰的 2θ 为 21.94° ，结晶度为 0.1766。我们知道高聚物的长链分子本来是无规卷曲的，但是由于聚氨酯分子内和分子间作用力，使得链段趋向于排列规整或折叠靠紧，链段不能自由地旋转和运动，因而形成了链段结晶。当进行退火处理，由于退火温度较高（ 180°C ），链段运动能够打破氢键的阻碍，软段与硬段之间的相互作用增强，软段相易于溶入硬段中，样品的微相分离程度降低，但随着温度的逐渐降低，分子链段具有足够的时间进行松弛，软段和硬段各自的链段排列趋于紧密堆积，因而软段受硬段的影响相对较小，因此软段的结晶峰的 2θ 相对较大。而在淬火状态下，淬火温度在样品的玻璃化温度之下，链段运动被立即冻结，链段分子只能保持原来的状态，即保持高温时的无定形状态，而在较高的温度下，软、硬链段的分子热运动剧烈，氢键作用减小，软和硬段之间的混溶程度较大，也就是说，此时树脂的微相分离程度较小，因此，淬火处理后样品软段结晶峰的 2θ 相对较小。即不同热处理苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂结晶度依次为退火处理样品 $>$ 常温固化样品 $>$ 淬火处理样品。

(3) 热处理方式对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂玻璃化转变温度的影响

聚氨酯材料的热历史（包括热处理的方式、温度和时间）对微相分离有很大的影响，而利用 DSC 可检测出聚氨酯材料在经过不同热处理后的差别。为此我们应用此方法研究了热处理方式对聚氨酯树脂微相结构的影响。

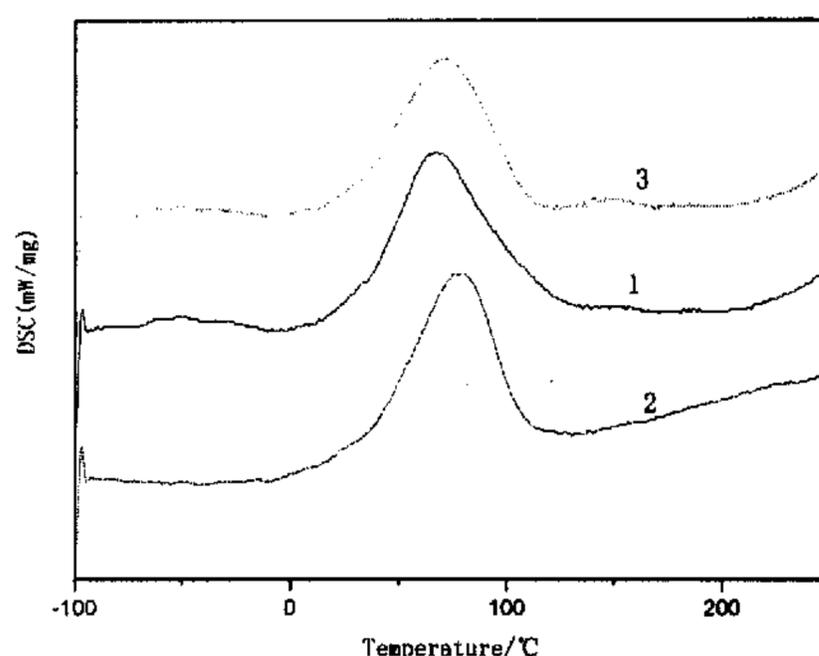
图 4-19 为固化剂用量为 69.9% 聚氨酯不同热处理下的 DSC 曲线图。表 4-9 为不同热处理下聚氨酯树脂的 DSC 数据。由图 4-19、表 4-10 可以看出，热处理方式对聚氨酯树脂的影响较大，玻璃化转变温度（ T_g ）发生了明显的变化，不同热处理下聚氨酯树脂的玻璃化转变温度（ T_g ）次序为：淬火 $>$ 退火 $>$ 常温固化。我们知道，聚氨酯树脂的玻璃化转变温度值的大小可用来表明软段的相对纯度，即它反映了相分离的程度。玻璃化转变温度（ T_g ）值越高说明软段中硬段组分的含量越大，软段与硬段相混合程度增加，表 4-10 中的 T_g 值说明不同热处理方式下聚氨酯树脂的相混容程度不同。淬火处理使 T_g 值升高，说明淬火处理使得聚氨酯树脂的相容性变好。这是因为，在 180°C 下，聚氨酯发生熔融^[74]，原来存在的两相：即纯的硬段和包含软段有硬段的软段相发生了一定程度的相混合，硬段部分由于分子间作用力溶入软段相中，这时快速冷却样品，由于动力学的因素，应产生相应的微相分离，但由于熔体的粘度及快速冷却，阻止了相分离的产生，体系保持无定形状态，最终相混合程度增加， T_g 值升高，高温峰消失。而在退火处理状态下，链段分子具有足够的时间进行松弛，有利于无定性链重新

取向和有序排列与软段分离,有效改善微相结构,微相分离程度较淬火状态下大,故其 T_g 次之,即玻璃化转变温度 (T_g) 次序为: 淬火 > 退火 > 常温固化。

表 4-10 不同热处理的聚氨酯树脂的 DSC 数据

Tab.4-10 Analysis data DSC of polyurethane resins

样品	1	2	3
$T_g, s/^{\circ}C$	5.8	3.5	8.3



1: 退火 2: 常温 3: 淬火

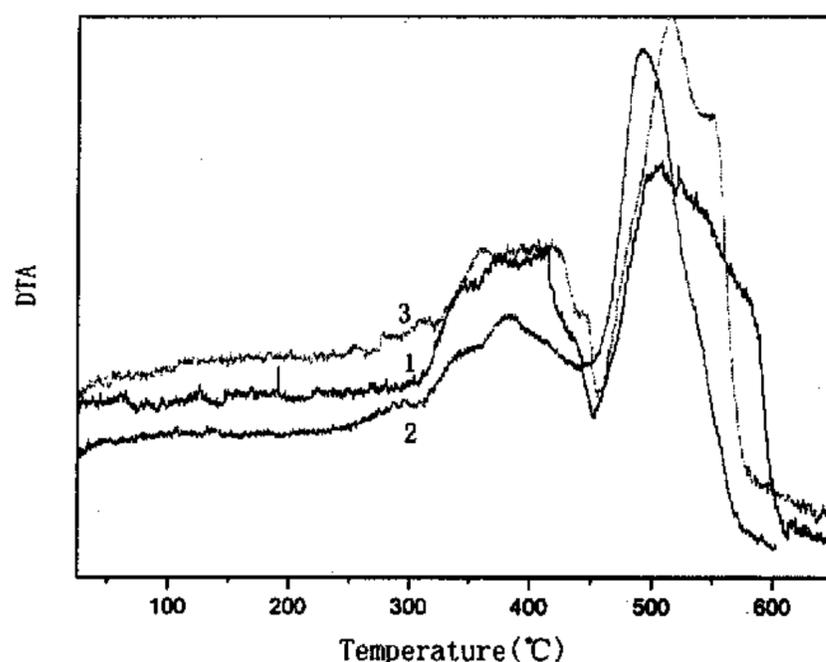
图 4-19 不同热处理的聚氨酯树脂的 DSC 图

Fig.4-19 DSC of polyurethane with different heat treatment

(4) 热处理方式对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂热性能的影响

聚氨酯材料的热稳定性直接决定了其使用性能,为此,我们采用差热和热失重分析对合成样品的热稳定性进行了研究。图 4-20、4-21 分别为固化剂用量为 69.9% 聚氨酯树脂不同热处理方式的 DTA 和 TG 曲线图。表 4-10 为不同热处理样品的 DTA 分析数据。对照图 4-20、4-21 及表 4-10 可以看出,热处理方式对聚氨酯树脂的热稳定性影响较大。我们知道聚氨酯材料的热分解从硬段开始,但表观上的热失重与软段含量有关。从图 4-20、图 4-21,聚氨酯树脂的热分解大致可以分为两个阶段,第一阶段,常温固化样品、退火处理样品及淬火处理样品的初始分解温度分别为 $310^{\circ}C$ 、 $306^{\circ}C$ 和 $303^{\circ}C$,这应归属于硬段的热分解,从 TG 曲

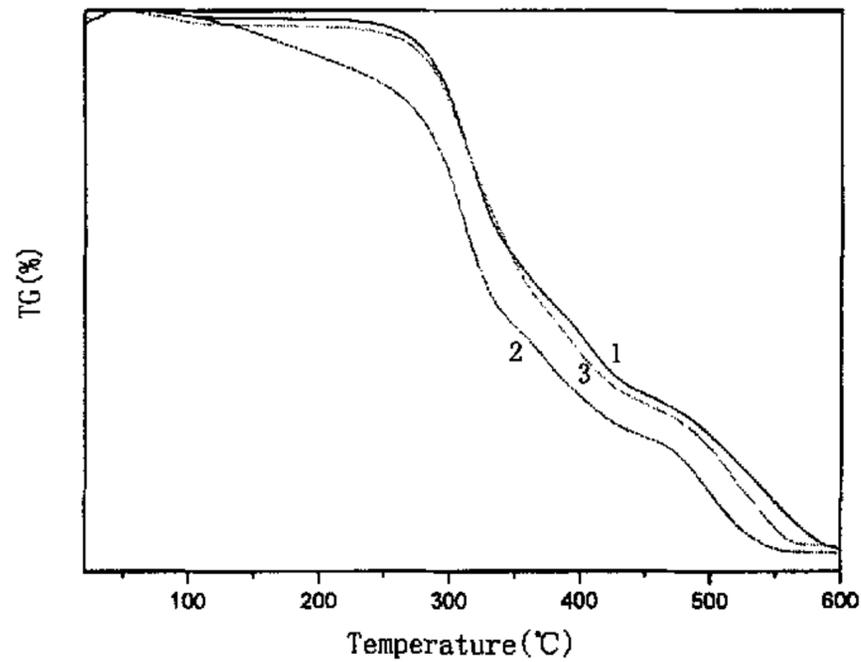
线上失重百分数基本与软段含量相等；第二阶段，常温固化样品、退火处理样品及淬火处理样品的初始分解温度分别为 482℃、487℃和 501℃，这应归属于软段的分解。这可以从聚氨酯树脂在不同热处理方式下的微相分离程度进行解释。聚氨酯树脂存在着微相分离结构，其玻璃化转变温度 T_g 值的大小可用来表明软段的相对纯度，即它反映了相分离的程度。玻璃化转变温度 (T_g) 值越高说明软段中硬段组分的含量越大，软段与硬段相混合程度增加。通过对不同热处理方式下聚氨酯树脂的 DSC 图分析，我们得出不同热处理方式下聚氨酯树脂的微相分离程度依次为：常温固化样品 > 退火样品 > 淬火样品。微相分离程度越小，即相混容程度越大，硬段微区中软段的含量较高，使得硬段的初始分解温度有所降低，又由于硬段在软段微区中的增强效应，使得软段的初始分解温度升高。因此不同热处理方式下，硬段初始分解温度依次是：常温固化样品 > 退火样品 > 淬火样品；而软段初始分解温度依次是：淬火样品 > 退火样品 > 常温固化样品。



1: 退火 2: 常温固化 3: 淬火处理

图 4-20 不同热处理的聚氨酯树脂的 DTA 曲线

Fig.4-20 DTA of polyurethane with different heat treatment



1: 退火 2: 常温固化 3: 淬火处理

图 4-21 不同热处理下聚氨酯树脂的 TG 曲线

Fig.4-21 TG of polyurethane with different heat treatment

表 4-10 不同热处理的聚氨酯树脂的 DTA 数据

Tab.4-10 Analysis data DTA of polyurethane resins

样品	$T_{1\text{on}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{1\text{max}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{2\text{on}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{2\text{max}}(^{\circ}\text{C})$
1	306	413	487	506
2	310	381	482	489
3	303	406	501	515

4. 4 结论:

4. 4. 1 固化剂（三羟甲基丙烷与 TDI 的预聚物）用量对由苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂微相分离的影响

(1) 由于木材中纤维素结构单元——葡萄糖环上的羟基位于 2、3、6 位的碳原子上，与传统聚醚或聚酯的羟基位置及个数有所不同，导致了由苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂与传统聚氨酯的嵌段结构分布有着明显的差别，进而使其微相分离程度较传统聚氨酯的要大。

(2) 固化剂用量对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂的微相分离影响较大。随固化剂用量的增加，微相分离程度增大；且在树脂中存在着由连续相为软段相向连

续相为硬段相的转变。聚氨酯树脂在发生相转变前后涂膜的宏观性能明显不同：表干时间由 12h 变为 2h，实干时间由 2 天变为 1 天，铅笔硬度由 3H 变为 4H，耐腐蚀性由发污变为无明显变化，但其附着力有所降低。

(3) 固化剂用量对由苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂的相转变温度影响较大。随固化剂用量的增加， T_g 有所降低，而 $T(I)$ 及 $T(III)$ 有所增加，即固化剂用量由 23.8% 增加至 69.9%， T_g 由 8.3℃ 降至 3.6℃， $T(I)$ 温度由 53.3℃ 升高至 77℃， $T(III)$ 温度由 191.6℃ 升高至 259.5℃。

(4) 由苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂较传统聚氨酯的耐高温热性能具有明显的改善，其硬段和软段初始分解温度比传统聚氨酯分别提高了 4℃ 和 99℃；且随固化剂用量增加，软段和硬段初始分解温度均有所提高，即固化剂用量由 23.8% 增加至 69.9%，软段和硬段初始分解温度分别由 286℃ 和 462℃ 提高至 310℃ 和 482℃。

4.4.2 固化温度对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂微相结构的影响

(1) 固化温度对由苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂的微观结构有着明显的影响，随固化温度的提高，聚氨酯各特征吸收峰向高频方向频移，以固化剂用量为 69.9% 的聚氨酯树脂为例，固化温度由常温提高至 80℃，氨基甲酸酯键的特征吸收峰由 3298 cm^{-1} 移至 3310 cm^{-1} 、1533 cm^{-1} 移至 1534 cm^{-1} ，形成氢键的羰基特征吸收峰由 1702 cm^{-1} 移至 1705 cm^{-1} 。

(2) 固化温度对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂的相转变温度影响较大， T_g 、 $T(I)$ 及 $T(III)$ 有所升高，以固化剂用量为 53.8% 的聚氨酯树脂为例，当固化温度由常温提高至 80℃， T_g 、 $T(I)$ 及 $T(III)$ 分别由 5.5℃、57.6℃ 和 225.6℃ 升高至 9.2℃、62.0℃ 和 234.3℃，也就是说随固化温度升高，微相分离程度降低。

(3) 固化温度对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂热性能有着明显的影响，随固化温度的升高，硬段初始热分解温度降低，软段初始分解温度升高，以固化剂用量为 53.8% 的聚氨酯树脂为例，当固化温度由常温提高至 80℃，硬段初始分解温度由 300℃ 降至 296℃，软段分解温度由 464℃ 升高至 470℃。

4.4.3 热处理方式对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂微相结构的影响

(1) 由于热处理方式对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂的氢键化程度有着明显的影响，导致了不同热处理样品特征吸收峰位置发生频移。退火样品、淬火样品及常温固化样品的特征吸收峰依次向低频方向频移，即不同热处理样品的氢键化程度次序为常温固化样品 > 淬火样品 > 退火样品。

(2) 热处理对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂的玻璃化转变温度 (T_g) 影响较大, 常温固化样品、退火样品及淬火样品的 T_g 分别为 3.5°C 、 5.8°C 和 8.3°C , 即不同热处理方式下样品的微相分离程度次序为: 常温固化样品 > 退火样品 > 淬火样品。

(3) 热处理方式对苯甲基化木材制得的聚氨酯树脂的热性能有着明显的影响, 硬段初始分解温度次序为: 常温固化样品 (310°C) > 退火样品 (306°C) > 淬火样品 (303°C), 软段初始分解温度次序为: 淬火样品 (501°C) > 退火样品 (487°C) > 常温固化样品 (482°C)。

参考文献

- [1] 童朝晖, 潘学军, 木质生物原料的液化, 林产工业, 2000, 27 (6): 3~5
- [2] 袁明, 丁洁, 聚氨酯弹性体及浇注技术进展, 化工进展, 1995, 3: 16~20
- [3] 汪多仁, 异氰酸酯的生产及国内外市场, 化工新型材料, 1997, 4: 40~41
- [4] PU market US. Chemical Industry Notes, 4786x, 1997, 5: 21~21
- [5] 王晓东, 于九皋, 生命周期评价在降解塑料研究中得到应用, 中国塑料, 1999, 13 (3): 58~65
- [6] Amass W, Amass A, Tighe B, Polymer International, 1998, 47(2): 89~144
- [7] 孙宇清, 柴雅凌, 可降解纤维的发展, 产业用纺织品, 1997, 15 (3): 4~7,3
- [8] Timmins M R, Lenz R W. Trends in Polymer Science, 1994, 2 (1):1501~1501
- [9] Donnelly, M.J.; Stanford, J. L.; Still, R. H. Polyurethane from renewable resources. I. Properties of polymers derived from glucose and xylose based polyols, Polymer International, 1990, 32(2):197~203
- [10] Gandini, A; Belgacem, N. M. Recent advances in the elaboration of polymeric materials derived from biomass components, Polymer International, 1993, 47(3):267~276
- [11] Donnelly, M. J. Polyurethanes from renewable resources. III: synthesis and characterization of low molar mass polytetrahydrofuran diols and their glucoisides, Polymer International, 1995, 37(1): 1~20
- [12] Stanford, J. L.; Still, R. H. Polyurethanes from renewable resources, ACS Symposium Series, 1987, 385: 424~442
- [13] Gandini, A. Comprehensive approach to synthetic polymers derived from the biomass, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society, 1998, 39(2): 69~70
- [14] Ge jinjie; Zhong wei; Guo zhenrong, et al. Biodegradable polyurethanes materials from bark and starch. I. Highly resilient foams, Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(12): 2575~2580
- [15] Zeterlund. P, Hirose. S, Hatakeyama. T. Thermal and mechanical properties of polyurethanes derived from mono- and disaccharides, Polymer International, 1997, 42: 1~8
- [16] Garçon, R.; Clerk, C.; Gesson, J.-P. et al. Synthesis of novel polyurethanes from sugars and 1,6-hexamethylene diisocyanate, Carbohydrate Polymer, 2001, 45: 123~127
- [17] 方志杰, 史进, 主链含麦芽糖基聚氨酯的合成, 精细化工, 1997, 14 (1): 57~58

- [18] Keisuke, K.; Nobuhiko, H.; Yoshio, I. Polyurethane derived from cellobiose and diisocyanate, *Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society*, 1979, 20(1): 496~498
- [19] Shilov, V. V.; Lipatova, T. E.; Vorona, V. V. et al. Supermolecular organization of some block copolyurethane with saccharide units in the main chain, *Polymer Science USSR (English Translation of Vysokomolekulyarnye Soyedineniya Series A)*, 1984, 26 (12): 2797~2803
- [20] Cimerol, J. J.; Fuzesi, S. Methyl glucoside based rigid urethane polyols and foam, *Journal of Elastomers and Plastics*, 1981, 13 (4):224~234
- [21] Michael J. Donnelly, John L. Stanford and Richard H. Still, Polyurethanes from Renewable Resource— I : Properties of Polymers Derived from Glucose and Xylose Based Polyols, *Polymer International*,1993,32:197~203
- [22] Donnelly, M. J.; Standford, J. L.; Still, R. H. Conversion of polysaccharides into polyurethanes. A review, *Carbohydrate Polymer*, 1991, 14 (3), 221~240
- [23] Cunningham R L, Carr M E, Bagley E B. Polyurethane Foams Extended with Corn Flour (J) *Cereal Chem*, 1991, 68(3):258~262
- [24] Cunningham R L, Carr M E, Bagley E B. Polyurethane Foams Containing Modified Cornstarch(J). *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 44:1477~1483
- [25] Cunningham R L, Gordon S H, Felker F C. Eskinisk. Jet-Cooked Starch-Oil Composite in Polyurethane Foams(J). *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 64(7):1355~1362
- [26] Knutson A, Eskins K, Fanta G F. Composition and Oil-retaining Capacity of Jet-Cooked Starch-Oil Composite (J). *Cereal Chemistry*, 1996, 73(2):185~188
- [27] Cunningham R L, Gordon S H, Felker F C. Eskinisk. Glycols in Polyurethane Foam Formulations with Starch-Oil Composite(J). *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 69:957~964
- [28] G.J.L. GRITTIN, Geral and Joseph, British Patent, 1978, 15424821
- [29] 刘军, 木薯醚化淀粉填充聚氨酯弹性体的力学性能及结构形态的研究, *合成橡胶工业*, 1993, 16(6): 352~355
- [30] Chen Dajun, Li Yaojun, Biodegradable Polyurethane's Modified by Starch. *Synthetic Rubber Industry*, 1997, 20(4): 244~244
- [31] 郭金全, 林剑清, 玉米淀粉对 PU 泡沫化学改性的研究. *厦门大学学报*, 1996, (4): 642~644
- [32] 李勇, 陈大俊, 李瑶君, 生物可降解聚氨酯材料研究进展, *上海化工*, 1999, 13: 28~30
- [33] Salvatore, I; Roberta, A; Luigi N, et al. Effect of composition on thermal, mechanical properties and biodegradability of starch based polyurethane foams, *Cellar Polymer*, 1999, 18(1): 21~33

- [34] Romero, Jorge; De Alva; Hugo E. Effect of amylose, amylopectin and molecular weight of polyether polyols on the properties of polyurethane foams, *Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society*, 1998, 39(2): 154~155
- [35] 李天政, 郑长义. 淀粉聚醚多元醇的合成研究, *化学研究与应用*, 1993, 5(4): 86~89
- [36] 张田林, 张所信等, 天然纤维素为基质的生物降解塑料研究进展, *淮海工学院学报*, 2001, 10 (3): 25~28
- [37] S. L. Kim. A new class of biodegradable polymers, *J. Poly. Sci, Poly, Lett.*, 1973, 11: 731~735
- [38] 周应才, 李华, 郭辉等. 天然纤维制备聚氨酯板的研究, *高分子材料科学与工程*, 1993, 9(4): 140-143
- [39] 戈进杰, 徐江涛, 张志楠. 基于天然聚多糖的环境友好材料 (II) —棉纤维和芦苇纤维多元醇的生物降解聚氨酯, *化学学报*, 2002, 60 (4): 732~736
- [40] Yoshia H, Morck R, Kringstad, K. P., et al. Kraft lignin in polyurethane I. Mechanical properties of polyurethanes from a kraft lignin-polyether triol-polymeric MDI system, *J. Appl. Poly. Sci*, 1985, 34 (3): 1187~1198
- [41] Glasser. W. G.; Barnett. C. A.; Rials. T. G. et al. Engineering plastics from ligin. II. Characterization of hydroxyalkyl ligin derivatives, *J. Appl. Poly. Sci*, 1984, 29: 1815~1830
- [42] Saraf. V. P.; Glasser. W. G., Engineering plastics from ligin. III. Structure property relationships in solution cast polyurethane films, *J. Appl. Poly. Sci*, 1984, 29: 1831~1841
- [43] Saraf. V. P.; Glasser. W. G.; Wilkes. G. L. et al. Engineering plastics from ligin. VI. Structure-property relationships of PEG-Containing polyurethane networks, *J. Appl. Poly. Sci*, 1985, 30: 2207~2224
- [44] Saraf. V. P.; Glasser. W. G. Wilkes. G. L. Engineering plastics from ligin. VII. Structure and property relationship of poly (butadiene glycol) -containing polyurethane networks. *J. Appl. Polym. Sci*, 1985, 30 (9): 3809~3823
- [45] Hirose, S.; Kobashigawa, K.; Izuta, Y. et al. Thermal degradation of polyurethanes containing lignin studied by TG-FTIR, *Polymer International*, 1998, 47: 247~256
- [46] Lina Zhang, Jin Huang. Effects of nitrolignin on mechanical properties of polyurethane-nitrolignin films, 2001, 80: 1213~1219
- [47] T.T.M.Tan. Cardanol-lignin-based polyurethanes, *Polymer International*, 1996, 41: 13~16
- [48] 戈进杰, 基于天然资源的可生物降解材料——由含单宁的树皮制备聚氨酯, *自然杂志*, 1998, 20 (3): 98~103

- [49] Ge.J.J. ,Sakai K. Mokuzai Gakkaishi,1996,42(1):87~94
- [50] 戈进杰, 俞昊等, 生物降解型聚氨酯材料的研究 I. 控制降放化肥包覆材料, 功能高分子学报, 1998, 11 (4): 476~482
- [51] 毕红, 阮德礼, 章于川等, 新型茶单宁聚氨酯材料的研究 (I), 安徽大学学报 (自然科学版), 24 (4): 79~84
- [52] Lin Lianzhen, Mariko Yoshioka, Yao Yaoguang. et al. Liquefaction of wood in the present of phenol using phosphoric acid as a catalyst and the flow properties of liquefied wood, Journal of Applied Polymer Science, 1994, 52: 1629~1636
- [53] Shiraishi N, Tamura Y, Thujimoto N. Dissolution of wood II. Mokuzai Kogyo, 1986, 42: 42~42
- [54] Shiraishi N, Shirakawa K, Kurimoto K. Liquefying lignocellulose substances with polyhydric alcohol. JP 106128, 1992
- [55] Lin L, Yao Y, Yoshika M, et al. Molecular weights and molecular weight distributions of liquefied wood obtained by acid-catalyzed phenolysis, J Appl Polym Sci, 1997, 64: 351~357
- [56] Shiraishi N, Tamura Y, Thujimoto N. Dissolution of wood and its application as adhesives, Mokuzai Kogyo, 1987,42(11): 492~492
- [57] Lin Lianzhen, Markiko Yoshika, Yao Yaoguang. et al. Physical properties of moldings from liquefied wood. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 55: 1563~1571
- [58] Kurimoto Y, Doi S, Tamura Y. Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols; Holzforschung, 1999,53: 617~622
- [59] T. Yamada, H. Ono. Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate, Bioreource Technology, 1999, 70: 61~67
- [60] 余权英, 化学改性转化为热塑性和热固性材料, 化学进展, 1996, 8 (4): 331~339
- [61] 白石信夫, 小野寺祥, 大谷要等. 木材学会誌, 1985, 31 (5): 418~418
- [62] Kurimoto Y, Takedam Y, Koizumi A, et al. Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI. Bioresource Technology, 2000, 74: 151~157
- [63] Y. Kurimoto, A. Koizumi, S. Doi, et al. Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from liquefied wood, Biomass and Bioenergy, 2001, 21: 381~390
- [64] 余权英, 以化学改性木材为骨架的胶粘剂, 粘结, 1997, 18 (5): 23-28
- [65] 魏玉萍, 王东华, 程发. 木材溶液制备聚氨酯胶粘剂的研究, 化学与粘合, 2002, 1: 8~10

- [66] Yoshikuni Teramoto, Seung-hawn LEE, Nobuo Shiraishi, Biodegradable Polyurethane Foam from Liquefied Waste Paper and Its Thermal Stability, Biodegradability, and Genotoxicity, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002(83): 1482~1489
- [67] 崔旭. 理想的环保溶剂-二价酸酯, *涂料工业*, 1999, 29 (8): 30~32
- [68] 王东华, 程发等, 相转移催化剂对苯甲基化木材制备的影响, *天津大学学报*, 2000, 33 (6): 806~810
- [69] 程发, 王东华等. 苯甲基化木材溶液代替聚醚多元醇使用的研究, *高分子学报*, 2002, 3: 349~353
- [70] 谢晶曦, *红外光谱在有机化学和药物化学中的应用*, 北京: 科学出版社, 1987
- [71] 陈竹生, 程建波等, 聚氨酯和聚脲重要谱带的傅里叶变换红外透射光谱研究, *烟台大学学报(自然科学与工程版)*, 1994, 2: 41~45
- [72] 赵孝彬, 杜磊, 张小平等, 聚氨酯弹性体及其微相分离, *高分子材料科学与工程*, 2002, 18 (2): 16~20
- [73] 陈福泰, 多英全, 周贵忠等, 异佛尔酮二异氰酸酯基聚醚聚氨酯弹性体的热行为, *高分子材料科学与工程*, 2002, 18 (4): 177~180
- [74] 尹清珍, 张春玲, 杜玲玲, 对热塑性弹性体的模压注射成型的研究, *塑料科技*, 1999, 25 (3): 1191~1196

攻读硕士期间发表论文及参加科研情况

硕士期间发表论文:

- [1] 程发, 李厚萍, 魏玉萍等, 交联羧甲基壳聚糖制备及对 Cu(II) 的螯合性能, 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2002, 35(3): 362~366
- [2] 程发, 李厚萍, 硬段含量对苯甲基化木材制备的聚氨酯树脂微相分离的影响, 应用化学新进展, 2003, 9: 144~145
- [3] 程发, 戚红卷, 李厚萍, 苯甲基化木材溶液制备聚氨酯树脂工艺条件的研究, 林产化学与工业, 待发

现在准备“固化剂用量对由苯甲基化木材制备的聚氨酯树脂微相分离的影响”、“热处理方式对由苯甲基化木材制备的聚氨酯树脂微相结构的影响”及“固化温度对由苯甲基化木材制备的聚氨酯树脂微相结构的影响”3篇论文。

参加科研情况:

硕士期间主要的研究方向是天然高分子如纤维素等的修饰改性及应用, 参与并完成了天津市自然科学基金重点项目“木材代替聚醚制备聚氨酯涂料”, 研究成果得到了有关专家和天津市科委的肯定。

致谢

本论文是在导师程发研究员的精心指导下完成的，程老师以其博深的科学素养、精实的科研方法、勤勉的治学精神和严谨的治学态度，言传身教，将使我终身受益。整个论文的完成，无论是在选题上，还是在实验技术、实验材料和实验测试上，都得到导师们的热心关怀和帮助，在此衷心感谢导师在我研究生学习期间所给予的精心培养和鼓励。

论文工作还得到了于九皋老师、高建平老师、林通老师、马亚鲁老师、严乐美老师、孙艺环老师的无私帮助；魏玉萍博士、朱森硕士、戚红卷硕士、郑宝江硕士、99级本科生钟恒等同学的鼓励和帮助，在此论文完成之际，对大家表示最衷心的感谢！

感谢帮助过我的所有同学和朋友！

感谢我的父母及亲人！

感谢大家的支持和鼓励！

李厚萍

2003.12 于天津大学