

发泡剂对玉米秸秆基聚氨酯泡沫性能影响

王体朋¹, 毛志怀^{2*}, 梁凌云³, 董长青¹, 尹君², 张连慧²

(1. 华北电力大学能源安全与清洁利用北京市重点实验室, 北京 102206;
2. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 3. 国家粮食局, 北京 100038)

摘要: 以玉米秸秆的液化产物为原料制备聚氨酯泡沫材料, 通过改变发泡剂——水的用量, 利用万能材料试验机、差示量热扫描仪 (DSC) 和热重分析仪 (TGA), 研究了水用量对聚氨酯泡沫材料机械特性和热特性的影响。研究表明, 随着水用量的增加, 材料的拉伸强度和断裂伸长率都是先增加后降低, 最大值分别为 1.87 MPa 和 189.7%; 材料的起始热分解温度逐渐降低, 玻璃化转变温度逐渐增加, 转变温度范围变宽。改变水用量可以得到不同性质的聚氨酯泡沫材料。

关键词: 聚氨酯, 热分解, 发泡剂, 玉米秸秆, 泡沫

中图分类号: TK6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2009)-1-0185-04

王体朋, 毛志怀, 梁凌云, 等. 发泡剂对玉米秸秆基聚氨酯泡沫性能影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(1): 185-188.
Wang Tipeng, Mao Zhihui, Liang Lingyun, et al. Effects of blowing agent on the properties of polyurethane foams based on corn stover[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(1): 185-188.(in Chinese with English abstract)

0 引言

聚氨酯材料因其良好的物理和化学性能, 被广泛应用于汽车、家具、建筑和包装等领域。聚氨酯自 20 世纪 50 年代工业化以来发展非常迅速, 目前年产量已超过 1000 万 t^[1]。然而, 传统的聚氨酯材料很难降解, 大量的聚氨酯废弃后对环境造成巨大的压力, 而且制造聚氨酯的主要原料——聚醚或聚酯多元醇, 主要来自石化产品, 石油资源的短缺和石油价格的居高不下, 严重制约了聚氨酯材料的发展。因此寻找石化产品的替代品, 制备环境友好材料成为当前研究的热点之一。

中国是个农业大国, 每年产生大量的秸秆等农业废弃物, 据统计 2006 年秸秆产量超过 7 亿 t, 其中玉米秸秆产量超过 2.2 亿 t^[2]。目前, 秸秆等农业废弃物, 除部分作为生活用能和饲料外, 大部分被直接焚烧掉, 这既浪费了大量资源又污染环境。因此开发高效利用秸秆资源的新技术, 提高秸秆的附加值势在必行。凡是可以提供羟基的物质都可以用来改变聚氨酯的结构和特性^[3]。秸秆等生物质资源经液化处理后可以变成具有高反应活性的液体物质, 该物质含有大量的羟基, 在聚氨酯领域有很大的应用潜力。以液化木材^[4-8]、花生壳^[9]、玉米棒^[10]、麻纤维和芦苇纤维^[11]和淀粉^[12,13]为原料已经成功的制备出聚氨酯材料, 但是在利用这些液化产物时, 液化产物都要经过分离残渣、调节 pH 值等预处理, 这些操作势必增加材料的成本, 降低其市场竞争力, 不利于生物质

基材料的发展。不经预处理的液化产物能否应用于高分子材料及各种添加剂对材料性质的影响尚不了解。为了探索液化生物质利用的新方法, 扩大利用途径, 降低成本, 本研究以不完全液化产物为原料 (液化产物不经任何预处理) 制备聚氨酯泡沫材料, 并研究了反应过程中主要助剂——发泡剂对聚氨酯泡沫性能的影响。本研究提出的以不完全液化产物为原料制备聚氨酯泡沫材料, 除了本课题组的报道之外^[14,15], 在国内外的其它文献中尚未见相关报道。

另外, 发泡剂是聚氨酯泡沫塑料的重要助剂之一。传统的聚氨酯泡沫发泡剂主要是氟烃类物质, 如氢氯氟烃 (HCFC)、三氯一氟甲烷 (CFC-11) 等。但是, 研究表明, 这些氟烃类物质对臭氧层有极大的破坏作用。因此寻找安全可靠的, 无污染的发泡剂成为聚氨酯研究的重要方向之一。水能与异氰酸根反应生成 CO₂ 气体, 水有便宜、易得等优点, 是一种理想的发泡剂。本文以未经处理的液化玉米秸秆为多元醇, 多亚甲基多苯基多异氰酸酯 (PAPI) 为多异氰酸酯, 水为发泡剂, 制备聚氨酯泡沫。通过改变水的添加量, 研究水对聚氨酯泡沫机械和物理特性的影响, 为扩大玉米秸秆等生物质资源在聚氨酯领域的应用提供理论依据。

1 试验部分

1.1 原料与试剂

玉米秸秆, 收集自北京郊区, 磨碎, 取 20 目到 80 目的部分, 在 105℃ 下烘干 24 h, 装袋存于干燥器中备用。碳酸乙烯酯 (EC) 浓度为 99.90%, 购自江苏泰兴凤鸣化工厂。PAPI (PM-200) 购自烟台万华聚氨酯有限公司。其他化学试剂均为化学纯。

1.2 液化多元醇的制备

把 100 g EC、3.7 g 97% 的浓硫酸加入装有冷凝器、搅拌器和温度计的三口烧瓶中, 在 170℃ 的油浴锅中预热至恒温, 再加入 20 g 玉米秸秆, 开始反应计时, 95 min 后

收稿日期: 2007-08-27 修订日期: 2008-08-25

基金项目: 国家自然科学基金(3047137); 教育部博士点基金(20060019041); 国家 863 项目 (2008AA05Z302)

作者简介: 王体朋 (1982-), 主要从事生物质资源开发利用。北京 华北电力大学可再生能源学院, 102206

*通讯作者: 毛志怀 (1954-), 教授, 博士生导师, 主要从事农产品干燥、生物质资源开发利用。北京 中国农业大学工学院, 100083,

Email: maozhzh@cau.edu.cn

取出烧瓶并立即放入冷水中, 反应中止。液化产物的酸值和羟值均按照 Kurimoto^[5]报道的方法, 含水率采用卡尔费休法测定。

液化多元醇的最终特性为: 酸值, 19.18 mgKOH/g; 羟值, 137.34 mgKOH/g; 含水率, 1.481%。

1.3 聚氨酯泡沫的制备

把液化玉米秸秆、硅油(表面活性剂)和联合催化剂(三乙胺:二月硅酸二丁基锡=1:1, w/w, g/g)依次加入一次性聚乙烯口杯中, 在 1000-1200 r/min 的搅拌下混合均匀; 再加入计量好的 PAPI (NCO/OH 为 0.6) 和水, 然后在 1400~1600 r/min 下搅拌至乳白现象出现后(大约 6~12 s), 迅速倒在铺有聚乙烯薄膜的玻璃板上, 刮涂成膜, 在室温下自由发泡成型。发泡体在室温下放置 7 d, 然后在 23℃、50% 相对湿度下平衡 16 h。样品名及配方见表 1。PAPI 用量的计算方法如下:

$$[NCO]/[OH] \text{ ratio} = \frac{M_{PAPI} \times W_{PAPI}}{M_{Poly} \times W_{Poly} + W_{Water} \times 1000/9} \quad (1)$$

式中 M_{PAPI} ——每克 PAPI 含有的异氰酸根的物质质量, mmol/g; W_{PAPI} ——PAPI 的质量, g; M_{Poly} ——每克液化玉米秸秆中含有的羟基的物质质量, mmol/g; W_{Poly} ——液化玉米秸秆的质量, g; W_{Water} ——发泡剂水的质量, g。

表 1 样品名和泡沫制备工艺
Table 1 Sample names and formulations of the foams

样品名	PAPI	硅油	催化剂	水
LCS-PU01	5.152	0.15	0.3	0.0
LCS-PU02	7.017	0.15	0.3	0.2
LCS-PU03	8.882	0.15	0.3	0.4
LCS-PU04	10.747	0.15	0.3	0.6
LCS-PU05	12.611	0.15	0.3	0.8
LCS-PU06	14.476	0.15	0.3	1.0

1.4 机械特性测试

材料的拉伸强度和断裂伸长率参照 ISO 1184-1983 标准在 Instron4411 万能材料试验机上进行, 拉伸速率为 300 mm/min。

1.5 热重分析

样品在 TA DSC-TGAQ600 型热重分析仪进行热特性分析。样品量为 5~10mg, 温度范围为 40-700℃, 升温速率为 20℃/min, 空气流为 100 mL/min。

1.6 差失量热扫描分析(DSC)

称取 4-8 mg 样品放在密封的铝坩埚中, 用 TA Q10 差失量热扫描仪测试材料的玻璃化转变温度。材料首先由 30℃ 升高到 50℃, 以消除热历史的影响, 然后降温到 -80℃ 并保持 1 min, 而后再升高到 50℃, 玻璃化转变温度在第二次升温中得到。在整个测试过程中升/降温速率均为 10℃/min, 氮气流为 50 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 机械特性

水用量对材料拉伸强度和断裂伸长率的影响见图 1。

分析图 1 可以看出, 随着水用量的增加, 拉伸强度先呈线性关系增加, 从 0 MPa 增加到 1.87 MPa; 当水用量增加到 1.0 g 时, 拉伸强度又迅速降低到 0.68 MPa, 最大值出现在 0.8 位置。断裂伸长率由 0.0% 迅速增加到 189.7%, 然后又缓慢降低到 5.2%, 在水用量为 0.2 时达到最大值。这可能主要是由于: 一方面, 水在聚氨酯发泡体系中, 不但具有发泡剂的作用, 而且还有交联剂的作用, 随着水用量的增加, 聚氨酯泡沫的交联度必将随之增加, 从而拉伸强度和断裂伸长率增加; 另一方面, 水量增加, 分子中的取代脲和缩二脲等亦随之增加, 脲基的增加可以大大提高其拉伸强度, 但增加了材料的脆性, 降低其断裂伸长率, 这可能是材料断裂伸长率迅速降低的主要原因; 第三, 随着水量的增加, 产生的 CO₂ 气体增加, 导致泡孔变大, 泡孔壁变薄, 这可能是拉伸强度又降低的主要原因。另外, 在试验中发现, 当外加水用量为 0 g 时, 在 7 d 的反应时间之内, 搅拌后的混合物无法形成稳定的固态结构。这可能是由于太少的发泡剂, 无法使混合物形成交联网状结构。

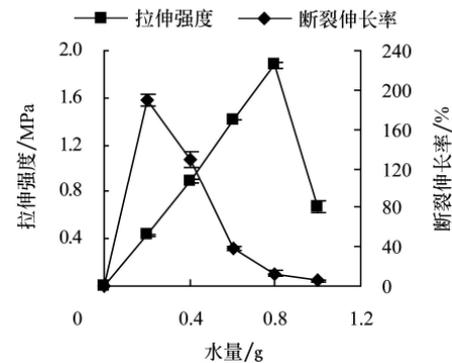


图 1 水用量对材料拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig.1 Effects of water amount on tensile strength and elongation at break ratio

2.2 热重分析

图 2 为 LCS-PU02 和 LCS-PU04 典型的热分解曲线。所有样品详细的热分解分析结果列于表 2。分析表 2 可以看出, 该种材料的热稳定性是比较低的, 最大起始分解温度为 99.69℃, 而且随着水用量的增加起始分解温度逐渐降低。虽然水用量的增加有助于提高取代脲和缩二脲的浓度, 增加分子交联度, 但是水与异氰酸酯的反应相对于其它的反应来说要迅速的多, 大量的水分必将消耗更多的异氰酸酯生成取代脲, 从而使与氨基甲酸酯反应生成脲基甲酸酯的异氰酸酯的量减少, 平均相对分子量降低, 而且这种降低相对于水量增加引起的交联度升高要显著的多, 致使材料起始热分解温度降低。由图 2 可以看出材料的热分解过程主要发生在四个连续的过程, 并且每个样品在刚开始时都有一个少量的分解, 这主要是由易挥发性小分子物质的挥发造成的。第一阶段的分解是软质连段的分解造成的, 第二阶段的分解是由硬质连段的分解造成的。这主要是由于, 当聚氨酯在空气氛围下分解时, 硬质连段和软质连段有相互保护作用, 并且前者有抗氧化剂的作用^[16]。第三阶段可能是没有反应

的 PAPI 的分解引起的^[7], 而且质量损失逐渐减小, 说明有更多的 PAPI 与水反应生成了脲基如取代脲和缩二脲等; 另一方面也说明植物多元醇中有一定量的羟基是不活泼的, 不能与 PAPI 反应或者反应活性太低, 从而当水量越少时剩余的 PAPI 越多。第四阶段是由前三阶段分解产生的炭的燃烧造成的。而且随着水量的增加, 重量损失逐渐增加, 从 32.82% 增加到 48.73%, 这与 PAPI 用量的逐渐增加从而引入了更多的炭相一致。

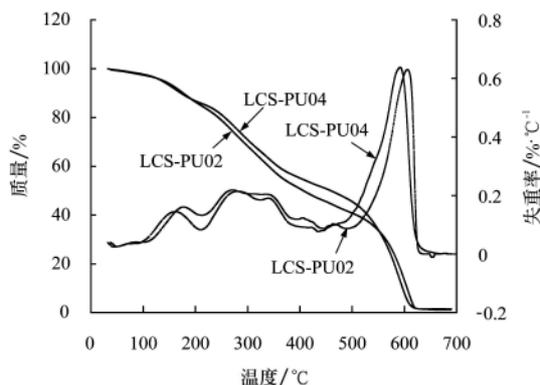


图 2 样品 LCS-PU02 和 LCS-PU04 的热重曲线

Fig.2 Typical thermogravimetric curves of LCS-PU02 and LCS-PU04 samples

表 2 样品起始分解温度和每一阶段的重量损失

Table 2 Starting decomposition temperature and weight loss of every stage of samples

样品名	阶段 1		阶段 2		阶段 3		阶段 4	
	T _s	WL						
LCS-PU01	—	—	—	—	—	—	—	—
LCS-PU02	99.69	12.68	202.11	19.60	298.35	15.98	509.37	32.82
LCS-PU03	92.63	13.12	214.47	17.79	306.30	14.48	487.64	40.41
LCS-PU04	81.15	11.64	208.29	20.09	320.42	12.29	471.40	46.06
LCS-PU05	74.09	12.85	210.94	19.27	321.31	12.04	465.22	48.18
LCS-PU06	67.02	13.69	207.41	16.52	315.12	11.98	464.34	48.73

注: T_s 代表起始分解温度, °C; WL 代表每一阶段的重量损失, %。

2.3 DSC 分析

样品的 DSC 扫描结果见图 3。在图 3 中没有观察到明显的吸收峰, 说明该材料中没有结晶区存在。由图 3 可以看出, 随着水用量的增加, 材料的玻璃化转变温度 (T_g) 逐渐增加, 转变的温度范围逐渐变宽, 甚至样品 LCS-PU04 和 LCS-PU05 在设定的试验温度范围之内都没有观察到明显的玻璃化转变。这个结果与已有的报道相一致^[17]。

在聚氨酯反应体系中, 水与异氰酸根反应的反应速率相对于多元醇与异氰酸根反应的速率要快得多, 另外, 液化产物中含有一定量的反应活性很低的羟基, 它们与异氰酸根反应速率很慢或者根本不能反应。因此, 随着水量的增加, 发泡反应占主导地位, 与水反应生成取代脲和与取代脲反应生成缩二脲的异氰酸酯的量增加, 脲基的增加使分子的柔顺性大大降低, 刚性增加, 另外, 异氰酸酯的增加必将引入更多的苯环, 苯环的增加, 也

降低了分子的柔顺性, 增加了分子的刚性, 因此聚氨酯泡沫的玻璃化转变温度逐渐增加。当分子的刚性增加到一定程度时, 再增加刚性, 材料的玻璃化转变温度也不会有明显的变化, 这可能是样品 PU04、PU05 和 PU06 的玻璃化转变趋势基本上趋于一致的主要原因。

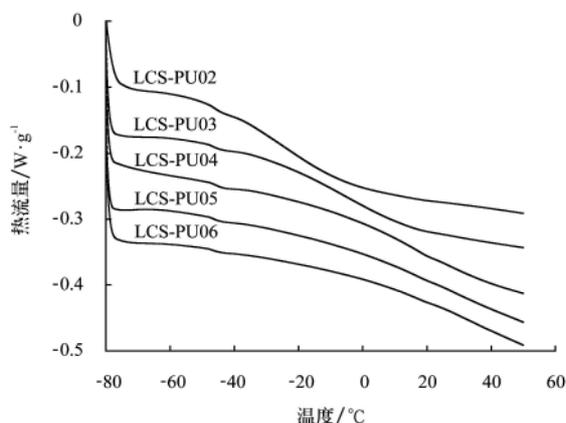


图 3 LCS-PU 泡沫的 DSC 曲线

Fig.3 Differential scanning calorimetric curves of LCS-PU foams

3 结论

1) 水用量对玉米秸秆基聚氨酯泡沫的机械特性和热特性有很大的影响。

2) 随着水用量的增加, 聚氨酯泡沫的拉伸强度和断裂伸长率均先增加后降低, 在水用量分别为 0.8 g 和 0.2 g 时达到各自的最大值 1.87 MPa 和 189.7%。

3) 随着水用量的增加, 聚氨酯泡沫的起始分解温度降低, 玻璃化转变温度增加, 玻璃化转变温度范围变宽。

致谢: 本课题受国家 863 项目 (2008AA05Z302)、国家自然科学基金 (3047137) 和教育部博士点基金 (20060019041) 的资助, 并在研究过程中得到北京化工大学的汪志国等老师的大力帮助, 在此表示衷心的感谢!

[参 考 文 献]

- [1] 朱吕民, 刘益军. 聚氨酯泡沫塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Zhu Lümin, Liu Yijun. Polyurethane foam plastic[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. (in Chinese)
- [2] 中华人民共和国农业部. 中国农业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2007.
Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. China Statistical Yearbook of Agriculture[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2007. (in Chinese)
- [3] Rivera-Armenta J L, Heinze Th, Mendoza-Martinez AM. New polyurethane foams modified with cellulose derivatives[J]. European Polymer Journal, 2004, 40(12): 2803-2812.
- [4] 魏玉萍, 程发, 于九皋, 等. 木材溶液中羟基与异氰酸酯反应的研究[J]. 高分子学报, 2004, (2): 263-267.
Wei Yuping, Cheng Fa, Yu Jiugao, et al. Study on the reaction between isocyanates and hydroxyls in wood solutions[J]. Acta Polymerica Sinica, 2004, 2(2): 263-267. (in Chinese)

- with English abstract)
- [5] Kurimoto Y, Takeda M, Koizumi A, et al. Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI[J]. *Bioresource Technology*, 2000, (74): 151–157.
- [6] Kurimoto Y, Koizumi A, Doi S, et al. Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2001, (21): 381–390.
- [7] Kurimoto Y, Takeda M, Doi S, et al. Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood[J]. *Bioresource Technology*, 2001, (77): 33–40.
- [8] Lee S H, Teramoto Y, Shiraishi N. Resol-type phenolic resin from liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, (84): 468–472.
- [9] Bhunia H P, Nando G B, Chaki T K, et al. Synthesis and characterization of polymers from cashewnut shell liquid (CNSL), a renewable resource II. Synthesis of polyurethanes [J]. *European Polymer Journal*, 1999, (35): 1381–1391.
- [10] 戈进杰, 张志楠, 徐江涛. 基于玉米棒的环境友好材料的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(4): 177–180. Ge Jinjie, Zhang Zhanan, Xu Jiangtao. Studies on the biodegradable materials based on corn-cob (II) preparation and biodegradation of PU foam from corn-cob[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2003, 19(4): 177–180. (in Chinese with English abstract)
- [11] 戈进杰, 徐江涛, 张志楠. 基于天然聚多糖的环境友好材料(II) --麻纤维和芦苇纤维多元醇的生物降解聚氨酯[J]. *化学学报*, 2002, 60(4): 732–736. Ge Jinjie, Xu Jiangtao, Zhang Zhanan. Environmental friendly materials based on natural polysaccharides(II) ——biodegradable polyurethane foams biomass polyols of banknote paper and pulp paper[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2002, 60(4): 732–736. (in Chinese with English abstract)
- [12] Lu Y, Tighzert L, Berzin F, et al. Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2005, (61): 174–182.
- [13] Kwon O J, Yang S R, Kim D H, et al. Characterization of polyurethane foam prepared by using starch as polyol[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, (103): 1544–1553.
- [14] Wang T P, Zhang L H, Mao Z H, et al. Mechanical properties of polyurethane foams prepared from liquefied corn stover with PAPI[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 2265–2268.
- [15] 曲敬序, 刘孝碧, 李 栋, 等. 聚碳酸乙烯酯代替乙二醇碳酸酯液化玉米秸秆的效果研究[J]. *农业工程学报*, 2006, 22(9): 172–175. Qu Jingxu, Liu Xiaobi, Li Dong, et al. Ring-opening polymerization of ethylene carbonate to improve the liquefaction of cornstalk[J]. *Transactions of the CSAE*, 2006, 22(9): 172–175. (in Chinese with English abstract)
- [16] Hepburn C. *Polyurethane elastomers*[M]. London: Applied Science Publishers, 1982: 281.
- [17] Huang J, Zhang L N. Effects of [NCO]/[OH] molar ratio on structure and properties of graft-interpenetrating polymer networks from polyurethane and nitrocellulose[J]. *Polymer*, 2002, (43): 2287–2294.

Effects of blowing agent on the properties of polyurethane foams based on corn stover

Wang Tipeng¹, Mao Zhihui^{2*}, Liang Lingyun³, Dong Changqing¹,
Yin Jun², Zhang Lianhui²

(1. Beijing Key Laboratory of Security and Clean Energy Technology, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

2. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

3. State Grain Administration, Beijing 100038, China)

Abstract: Polyurethane (PU) foams were successfully prepared from liquefied corn stover polyol by varying the amount of blowing agent--water. The effects of water amount on the mechanical and thermal properties of PU foams were investigated by means of universal tensile machine, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that with an increase of water amount, tensile strength and elongation rate at break of the PU foams first increased and then decreased, their maximum values reached 1.87 MPa and 189.7% respectively. Furthermore, with an increase of water amount, the initial decomposition temperature decreased, glass transition temperature increased and the range of glass transition temperature expanded. The properties of PU foams can be changed by varying the amount of water.

Key words: polyurethane, thermal decomposition, blowing agents, corn stover, foams