

基于天然高分子的聚氨酯材料

魏玉萍, 程 发^{*}, 李厚萍, 于九皋
(天津大学理学院化学系, 天津 300072)

摘要:综述了近年来天然高分子低聚糖、纤维素、淀粉、木素及液化木材部分或全部代替聚醚多元醇制备聚氨酯材料的研究进展。

关键词:天然高分子; 聚氨酯; 聚醚多元醇; 液化木材

前言

自 80 年代以来, 能源、材料与环境已成为具有时代特征的三大问题。聚氨酯材料由于其优异的性能, 在国民经济许多领域获得了广泛应用。50 年代以来, 由于石油工业和化学工业的发展, 丰富了聚氨酯工业的原料来源, 提高了许多产品的性能, 曾一度大大促进了聚氨酯工业的发展。然而, 随着社会的进步和发展, 作为世界经济发展重要支柱的石油资源将日渐枯竭, 各种来自石油的高分子单体也将受到严重的困扰, 限制着聚氨酯工业原材料的来源, 并时刻影响着聚氨酯工业的发展。此外, 以石油为基础的化学工业等是环境的严重污染源, 随着人们物质生活水平的提高, 环保意识的日益增强, 寻求石油替代品, 开发新能源、新材料, 从源头上减少和消除污染却显得更为重要。

天然高分子如纤维素、淀粉、木质素等作为可再生资源, 产量丰富, 价格便宜, 又具有可降解性和对环境不污染的优点。其中, 纤维素和淀粉都为多羟基葡萄糖聚合物, 结构都含有丰富的羟基, 木质素也为含有大量醇羟基和酚羟基的聚合物。理论上, 这些化合物可以代替聚醚多元醇与异氰酸酯发生亲核加成反应制备聚氨酯材料, 这样不但可以提高资源的利用率, 而且可为聚氨酯工业提供廉价的原料来源, 减少对石油产品的依赖性, 降低成本, 对发展聚氨酯工业; 缓减当前人类所面临的能源和环境危机, 都具有十分重要的现实意义和战略意义。同时, 研究发现天然高分子作为一种活性填料添加到聚氨酯体系中, 同时起到交联剂和填充剂的作用, 并于聚氨酯具有良好的相容性, 容易制成均相的材料。在生物降解时, 聚氨酯大分子链会因天然高分子被微生物降解而断裂, 这不仅会导致聚氨酯分子量下降, 而且生成了容易受到微生物攻击的链段和弱键, 有利于大分子链被氧化或发生水解而进一步降解, 直至达到完全降解^[1]。其中利用聚氨酯的异氰酸酯组分的异氰酸酯基团($-NCO$)的高活性和天然高分子化合物的可生物降解性能, 把含有多个羟基($-OH$)的天然高分子化合物作为聚氨酯多元醇组分之一, 制成各种聚氨酯材料, 是减少多元醇的用量, 降低成本, 赋予制品生物降解性能的理想途径之一。

1 天然高分子制备聚氨酯的研究进展

1.1 糖类部分或全部取代聚醚多元醇制备聚氨酯材料

作者简介:魏玉萍(1978—), 女, 山西人, 博士生, 主要从事天然高分子的改性及环境友好材料的研究;

^{*} 通讯联系人

1.1.1 低聚糖中含有多个羟基,可以和异氰酸酯基团反应生成氨基甲酸酯。Zeterlund 等^[2]将葡萄糖/果糖/蔗糖分别添加到聚乙二醇(PEG)-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)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,在室温下预聚 10min,再在 120℃ 下固化 25h,制成可降解的聚氨酯。葡萄糖和蔗糖的含量为 8%,果糖的含量为 14%时,所得的聚氨酯可制成延展性均匀的涂膜。差示扫描量热法(DSC)测试发现,由于多糖羟基官能度较大,所得聚氨酯(Polyurethane-PU)的, T_g 随糖组分质量分数的增加而上升,熔点则下降。动态力学性能测试(DMA)测试还表明随着糖组分含量的增加,储能模量和损耗因子增加,断裂应力增加,断裂应变降低,说明随糖组分质量分数的增加,所得试样的弹性增加,粘性下降。

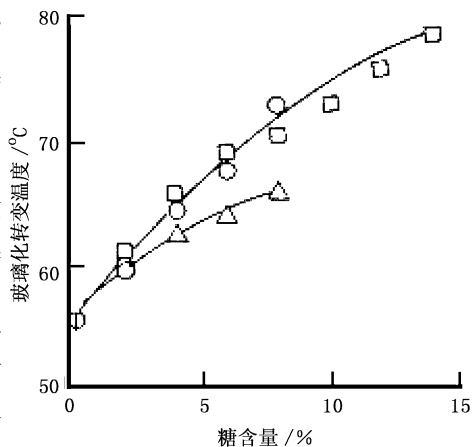
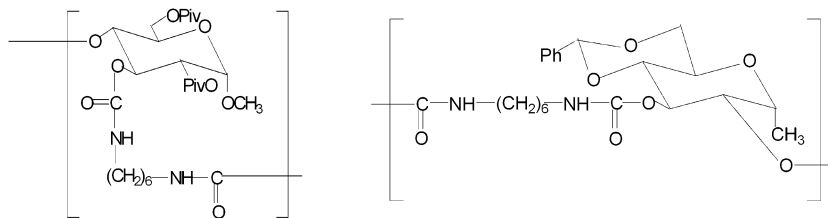


图1 聚乙二醇中糖含量与材料的玻璃化转变温度的关系

1.1.2 Garcon 和 Clerk 等^[3]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分,四氢呋喃(THF)为溶剂,二甘醇的 1,4-重氮二环-[2,2,2]辛烷(DABCO)为催化剂,分别与己二异氰酸酯(HDI)反应制备出产率分别为 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,还利用凝胶渗透色谱(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。



结构式 1 糖与六次甲基二异氰酸酯反应得到的聚氨酯链段的化学结构式

Scheme 1 The chemical structure of polyurethane from sugar and 1,6-hexamethylene diisocyanate

1.1.3 方志杰等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基团的生成^[4]。

此外,Keisuke 等^[5]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^[6]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^[7]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,另外还有其它报道^[8]。

1.2 淀粉部分取代聚醚多元醇制备聚氨酯材料

从 70 年代人们开始致力于生物降解聚合物的研究开发起,淀粉就一直是不可缺少的原料之一。将淀粉及其衍生物掺混到聚合物中,一方面可以创造微生物成长繁殖的条件,从而加速聚合物的分解,赋予这种聚合物生物降解性能^[9]。

Romero 等^[10]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,并研究了不同

分子量(300、1000、2000、6000)的聚醚多元醇对材料的密度、压缩强度以及玻璃化转变温度的影响。实验结果表明,直链、支链淀粉与聚醚多元醇共同对材料的形态、物理和机械性能具有一种协同效应。淀粉的加入大大增加了聚氨酯泡沫材料的密度。不加淀粉的聚醚多元醇泡沫材料其密度随着聚醚多元醇分子量的增大变化不明显,而直链和支链淀粉部分取代分子量为 300 和 6000 的聚醚多元醇制得的泡沫材料其密度都出现极大值,如图 2 所示,其中分子量为 300 的聚醚多元醇制得的材料较脆,极易开裂。对压缩强度来讲,不加淀粉使用分子量为 300 和 1000 的聚醚多元醇制得的泡沫材料,压缩强度达到极大值分别为 56.2 和 53.7 kN/m³ (如图 3 所示),分子量为 300 的聚醚多元醇被淀粉部分取代后,制得的泡沫材料易脆,很小的外力就可使其开裂,而分子量为 1000~3000 的聚醚多元醇被取代后,压缩强度较高(40 kN/m³),而且在此分子量范围内基本没多大变化。就玻璃化转变温度而言,不加淀粉、直链淀粉和支链淀粉部分取代的聚醚多元醇制得的泡沫材料,随着聚醚多元醇分子量的增加相应地降低。而对于同一种分子量的聚醚多元醇来讲,由于支链淀粉的加入,使得材料的交联密度增大,因而表现在玻璃化转变温度高于其它两种。

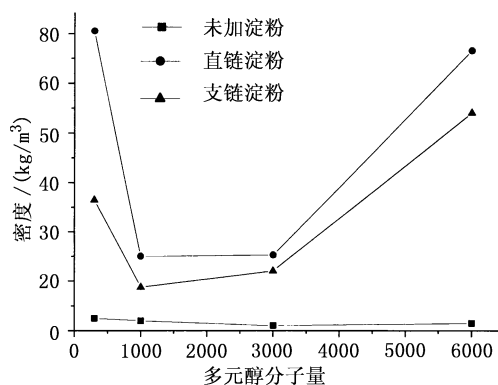


图 2 直接淀粉和支链淀粉的加入对聚氨酯密度的影响

Figure 2 Effect of amylose and amylopectin in polyurethane foams on density

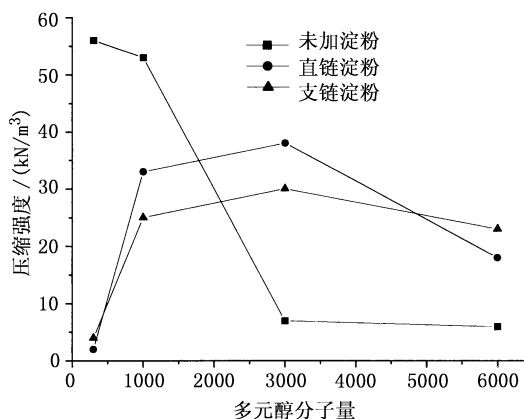


图 3 直接淀粉和支链淀粉的加入对聚氨酯材料压缩强度的影响

Figure 3 Effect of amylose and amylopectin in polyurethane foams on compressive strength

此外,我国厦门大学的郭金全等^[11]用玉米淀粉部分取代聚醚,制备了高吸水性的聚氨酯泡沫材料;华南理工大学的刘军等^[12]向聚醚型 PU 预聚体中添加木薯醚化淀粉,经过进一步交联制得了 PU 弹性体;纺织大学的李勇等^[13]报道了以淀粉为多元醇合成了生物可降解聚氨酯(PU)弹性体的研究,并在此基础上通过改进工艺促进了 PU 的快速降解;Salvatore 等^[14]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;Cunningham^[15~18]及 Alfani 等^[19,20]研究者也对淀粉部分取代聚醚制备聚氨酯泡沫材料做过大量研究;Yao 等^[21]采用甘油-聚乙二醇混合物为液化试剂将淀粉溶液液化后与 MDI 作用制备聚氨酯吸水发泡材料,结果表明得到的发泡材料在几分钟内就可吸水 2000% (Wt),而且该材料具有较好的含水和机械性能。另外,Desai 等^[22]以淀粉为交联剂制备了聚氨酯弹性体并研究了其结构与性能的关系;四川大学的李天政等^[23]利用淀粉与环氧丙烷开环聚合,成功地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出路。

1.3 纤维素制备可降解聚氨酯材料

纤维素是地球上储量最大的天然高分子,作为一种多羟基化合物,它可与异氰酸酯反应形成

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原料^[24]。自1920年以来,美、日、英、法国曾先后进行了若干天然纤维与异氰酸酯等成分相互作用的研究。目前对于这方面的研究主要表现在以下几方面:

1.3.1 天然纤维制备聚氨酯板 周应才等^[25]将木质纤维先制成板坯在105℃下烘干2h,后均匀地施加一定浓度的(多苯基多异氰酸酯)PAPI/二氯甲烷(CH_2Cl_2)和催化剂有机锡溶液,在一定温度下热压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℃时所制得的聚氨酯成品率较高、质地良好。

1.3.2 利用麻纤维和芦苇纤维多元醇制备生物降解聚氨酯 戈进杰等^[26]以PEG400:二甘醇(DEG):浓硫酸:biomass=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。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 40kg/m^3 、压缩强度150kPa、弹性模量4MP,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,单宁引入有效地降低了材料的密度提高了压缩强度,而且表现出良好的生物降解性,如图5所示,未处理前的聚氨酯试样微孔结构完整、均匀(a),为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(b,3个月),孔壁破损逐渐增大(c,7个月)。

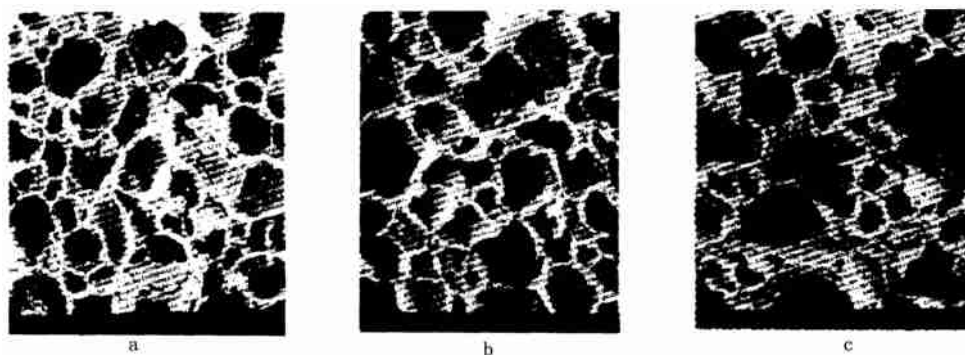


图4 BPPU降解过程中SEM照片

(a)初始($\times 50$);(b)三个月($\times 50$);(c)七个月($\times 50$)

Figure 4 SEM photographs of BPPU after different periods of soil microorganisms treatment

(a)—0 month($\times 50$);(b)—3 months($\times 50$);(c)—7 months($\times 50$)

1.3.3 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^[27]。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。

1.4 木质素、单宁及树皮制备可降解聚氨酯材料

木质素是一种具有复杂结构的芳香族高分子化合物,其结构和组成较复杂,它含有羧基、酚羟基和醇羟基等多种基团,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 等将木质素分级后,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相均匀的薄膜^[28]。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/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 和 Glasser 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^[29~32];Shigeo 等^[33]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 等^[34]研究了硝基木质素制备的聚氨酯的机械性能,Tan^[35]还研究了豆寇木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。

木材中不仅含有木质素,还含有一定数量的单宁,如黑荆树树皮中单宁约占 50%。单宁是具有大量酚羟基和醇羟基的天然高分子化合物。通过单宁的重复单元儿茶素与苯二异氰酸酯的反应,证明了儿茶素的 3'、4' 酚羟基很容易和异氰酸酯反应,生成氨基化儿茶素^[36]。

基于儿茶素和异氰酸酯的反应研究,戈进杰和坂井克儿等^[36]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。研究结果表明,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。

此外,毕红等^[37]以茶叶中浸取的茶单宁为原料,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。通过碱煮,微生物侵蚀及酶水解实验定性地说明了茶单宁聚氨酯比普通聚氨酯易于生物降解,可用作包装材料。

总的来讲,利用纤维素、木质素、淀粉等天然高分子合成的生物可降解型高分子材料^[38~47],由于其原料为可再生资源,又具有完全生物降解性,因此对其应用开发方兴未艾,尤以日本、德国研究开发工作较为活跃。他们各自开发出不同品牌的产品,但因其价格昂贵而未有商品问世。

1.5 木材溶液制备聚氨酯材料

木质生物资源是由 50%~55% 的纤维素、15%~25% 的半纤维素及 20%~30% 的木质素作为主要成分构成的,但由于结构中大量存在的纤维素的结晶结构,一般认为木材是不熔不溶的天然复合材料,研究表明,利用木材代替聚醚多元醇使用最有效的方法就是将其液化后与异氰酸酯反应制备聚氨酯材料。

1.5.1 木材溶液制备聚氨酯黏合剂 甲基化木与等重量乙二醇在 HCl 存在下于 80℃ 加热 5h 溶解后除去溶剂和水分,用三乙胺调 pH 直到 6 得到的 A 组分,加入 15% 重量比的 75% 聚合的 MDI 甲苯

溶液充分混合制得聚氨酯黏合剂,按施胶量 $200\sim 300\text{g}/\text{m}^2$ 于 120°C 、 0.6MPa 下压制的三层胶合板,其干湿拉伸剪切黏合剪切强度分别为 1.7MPa 和 1.11MPa 。用 1,4-丁二醇按同样的方法制得的甲基化木材-聚氨酯黏合剂压制的三层胶合板,其干湿黏合强度分别为 2.05MPa 和 1.15MPa 。用聚乙二醇醇解的甲基化木材溶液与聚合 MDI 制得的聚氨酯黏合剂压制的三层胶合板,在 $160\text{g}/\text{m}^2$ 的低施胶量下仍有 1.9MPa 的黏合强度^[48]。

以甲苯为液化试剂,盐酸为催化剂,于一定温度下反应数小时后,减压脱水后,得木材溶液。取一定量的木材溶液,加入少量聚乙二醇、增塑剂、催化剂作为 A 组分,一定量的多苯基异氰酸酯(PAPI)作为 B 组分。将两种组分均匀混合后即制成双组分聚氨酯黏合剂。实验证明:苯甲基化木材确实能够真正代替聚醚多元醇参加反应来制备聚氨酯黏合剂。而且制得的黏合剂性能良好,剪切强度可达到 13MPa ,T 剥离强度可达到 $10.2\text{N}/\text{cm}$,并且这种方法工艺简单,成本较低,为木材充分利用开辟了一条新途径^[49]。

1.5.2 木材溶液制备聚氨酯泡沫材料 甲基化木材的已二醇醇解溶液与等体积 75% 聚合 MDI 甲苯溶液混合后,于 100°C 发泡 10min 再固化 10min ,可获得浅黄棕色密度 $0.04\text{g}/\text{cm}^3$ 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°C 发泡固化可获得密度为 $0.04\text{g}/\text{cm}^3$ 具有一定强度的泡沫材料。若用双酚 A 代替已二醇,则得到更易溶解且可在更温和的条件下发泡固化,密度为 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 的泡沫材料^[50]。

1.5.3 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°C 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 $4.90\sim 10.75\text{g}$ 的 PMDI 混合,制得的聚合物,经溶液-流铸法可得到聚氨酯膜,干燥后,最终得到的膜的杨氏模量最高可达 0.58GPa ,弹性强度可达 36.7MPa ,最大拉伸长度可达 47.3mm ,据文献报道,Kurimoto 在这方面作过大量的研究^[51~53]。

1.6 其它类型的天然聚合物制备可降解聚氨酯材料

Lee 等^[54]以 PEG400 与丙醇(4/1wt%)为溶剂,硫酸为催化剂将废纸溶液化而制备可生物降解的聚氨酯泡沫材料,并以木材为参照物研究了不同类型废纸的液化行为,如废报纸、硬纸盒以及商业用纸。热稳定(TGA)实验研究结果表明,这种泡沫材料在 200°C 时没有发生明显的分解行为,而且与初期热失重($0\sim 50\%$)具有基本上相同的热稳定性。将这种泡沫材料与单纯用聚多元醇制得的泡沫材料,同时进行生物降解实验,6 个月后,这种泡沫材料失重较快,降解达到了 20% 如图 5 所示。毒性实验表明,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。

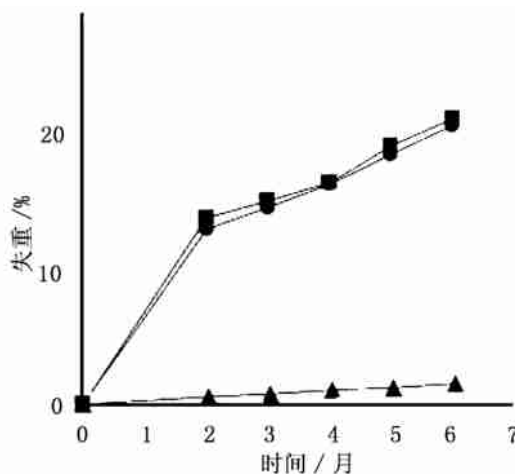


图 5 土埋时间对液化废纸制得的聚氨酯泡沫材料失重的影响

Figure 5 Effects of buried period on weight loss of the foams from LWP-based polyols
(●) box paper, (■) newspaper,
(▲) only polyol (PEG 400 and glycerol)

2 存在问题及今后的发展趋势

(C)综上所述,利用天然高分子代替聚醚制备聚氨酯材料,不仅原料成本较低,而且可以完全生物

降解;同时由于天然高分子的官能度较大(一般含有 2~3 个羟基)、主链刚性较强(一般为五元或六元环),这样可以大大增加材料的交联密度,提高其机械性能及热稳定性,因而显示出卓越的优越性。

然而,由于天然高分子多糖如纤维素、淀粉等本身存在的结晶结构、高极性及其端基的还原性,极大地限制了其应用,一方面只能以固体的形式作为反应性填充物,来制备聚氨酯发泡材料、胶粘剂及板材等。另一方面主要是使用聚醚多元醇如聚乙二醇等为液化试剂,将其液化后直接用来制备聚氨酯涂膜、泡沫材料等。这种方法技术简便可行,同时可将足够量的天然高分子引入到聚氨酯结构中,但很难证实天然高分子中的羟基是否真正参与聚氨酯的合成反应。此外,一些低聚糖虽然可以直接与异氰酸酯在溶剂中发生反应产生刚性的交联聚氨酯材料,但从经济成本考虑,完全除去溶剂不太可行,因而只能用来研究其结构与性能之间的关系。

鉴于上述,为了使天然高分子聚合物在聚氨酯工业中得到广泛的应用,对其改性显得尤为必要。改性的主要目的是要针对降低分子极性,以降低其熔点和粘度,提高其与异氰酸酯的相容性及反应活性。对于以纤维素和淀粉为主的天然高分子而言,今后的趋势为:(1)降低天然高分子聚合物的聚合度成为低聚糖后,将其端基改性成为反应性基团,如将醛基还原为羟基、羧基等,在此基础上尽可能保留羟基的反应活性;(2)寻求新的液化试剂,将多糖降解并控制条件使其转化为适合制备不同结构聚氨酯的聚醚结构;(3)在此基础上,对如何将得到的聚氨酯材料进行降解进行深入的理论研究和探索。

总之,利用天然高分子制备聚氨酯材料,不仅可以提高资源的利用率,而且在降低成本,减少对石油资源的依赖及环境污染都具有伟大的现实意义。

参考文献:

- [1] 吴超,朱观华,魏新玉等.上海市科学技术委员会,1995,35.
- [2] Zeterlund P, Hirose S, Hatakeyama T. *Polymer International*, 1997, 42, 1.
- [3] Garcon R, Clerk C, Gesson J P, et al. *Carbohydr Polym*, 2001, 45, 123.
- [4] 方志杰,史进. *精细化工*, 1997, 14, 57.
- [5] Keisuke K, Nobuhiko H, Yoshio I. *Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society*, 1979, 20, 496.
- [6] Shilov V V, Lipatova T E, Vorona V V, et al. *Polymer Science USSR (English Translation of Vysokomolekulyarnye Soyedineniya Series A)*, 1984, 26, 2797.
- [7] Cimerol J J, Fuzesi S. *Journal of Elastomers and Plastics*, 1981, 13, 224.
- [8] Donnelly M J, Standford J L, Still R H. *Carbohydr Polym*, 1991, 14, 221.
- [9] Griffin G J L. *Plas Des⁸ Pro*, 1973, 11, 23.
- [10] Romero J, De Alva, Hugo E. *Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society*, 1998, 39, 154.
- [11] 郭金全,林剑清. *厦门大学学报:自然版*, 1996, 35, 642.
- [12] 刘军,鞠天全. *合成橡胶工业*, 1993, 16, 352.
- [13] 李勇,陈大俊. *合成橡胶工业*, 1998, 21, 359.
- [14] Salvatore I, Roberta A, Luigi N, et al. *Cellar Polymer*, 1999, 18, 21.
- [15] Cunningham R L, Carr M E, Bagley E B, et al. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51, 1311.
- [16] Cunningham R L, Carr M E, Bagley E B. *J Appl Polym Sci*, 1992, 44, 1477.
- [17] Cunningham R L, Gordon S H, Felker F C, et al. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64, 1355.
- [18] Cunningham R L, Carr M E, Bagley E B. *Cereal Chemistry*, 1991, 68, 258.
- [19] Alfani R, Iannace S, Nicolais L. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68, 739.
- [20] Iannace S, Alfani R, Nicolais L, et al. *Cellular Polymers*, 1999, 18, 21.

- [21] Yao Y G, Mariko Y, Nobuo S. J Appl Polym Sci, 1996, 60, 1939.
- [22] Desai S, Thakore I M, Sarawade D B, et al. Polym Eng Sci, 2000, 40, 1200.
- [23] 李天政, 郑长义. 化学研究与应用, 1993, 5, 86.
- [24] 张捷, 于九皋. 中国塑料, 1995, 9, 17.
- [25] 周应才, 李华, 郭辉, 等. 高分子材料科学与工程, 1993, 9, 140.
- [26] 戈进杰, 徐江涛, 张志楠. 化学学报, 2002, 60, 732.
- [27] Kim S L. J Polym Sci, Polym Lett, 1973, 11, 731.
- [28] Yoshia H, Morck R, Kringstad K P, et al. J Appl Polym Sci, 1985, 34, 1187.
- [29] Glasser W G, Barnett C A, Rials T G, et al. J Appl Polym Sci, 1984, 29, 1815.
- [30] Saraf V P, Glasser W G. J Appl Polym Sci, 1984, 29, 1831.
- [31] Saraf V P, Glasser W G, Wilkes G L. J Appl Polym Sci, 1985, 30, 2207.
- [32] Saraf V P, Glasser W G, Wilkes G L. J Appl Polym Sci, 1985, 30, 3809.
- [33] Hirose S, Kobashigawa K, Izuta Y, et al. Polymer International, 1998, 47, 247.
- [34] Zhang L N, Huang J. J Appl Polym Sci, 2001, 80, 1213.
- [35] Tan T T M. Polymer International, 1996, 41, 13.
- [36] 戈进杰, 自然杂志, 1998, 20, 98.
- [37] 毕红, 阮德礼, 章于川等. 安徽大学学报(自然科学版), 2000, 24, 79.
- [38] Donnelly M J, Stanford J L, Still R H. Polymer International, 1993, 32, 197.
- [39] Gandini A, Belgacem N M. Polymer International, 1993, 47, 267~276.
- [40] Donnelly M J. Polymer International, 1995, 37, 1.
- [41] Stanford J L, Still R H. ACS Symposium Series, 1987, 385, 424.
- [42] Gandini A. Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society, 1998, 39, 69.
- [43] Ge J J, Zhong W, Guo Z R, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 77, 25.
- [44] Hatakeyama H. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002, 70, 755.
- [45] Ryabov S V, Kercha Y Y, Kotel V E, et al. Polymer Science Series A, 2001, 43, 1256.
- [46] Gandini A, Belgacem M N. Journal of Polymer and the Environment, 2002, 10, 105.
- [47] Lora J H, Glasser W G. Journal of Polymer and the Environment, 2002, 10, 39.
- [48] Shiraishi N, Sugawara M, Tamura Y, et al. JP 63679, 1988.
- [49] 魏玉萍, 王东华, 程发. 化学与粘合, 2002, 1, 8.
- [50] 余权英. 化学进展, 1996, 8, 33.
- [51] Kurimoto Y, Takeda Y, Koizumi A, et al. Bioresource Technology, 2000, 74, 151.
- [52] Kurimoto Y, Koizumi A, Doi S, et al. Biomass and Bionergy, 2001, 21, 381.
- [53] Kurimoto Y, Takeda M, Doi S, et al. Bioresource Technology, 2001, 77, 33.
- [54] Lee S H, Teramoto, Y, et al. J Appl Polym Sci, 2002, 83, 1482.

Natural Polymer for Polyurethane Materials

WEI Yu-ping, CHENG Fa, LI Hou-ping, YU Jiu-gao

(School of Science, Tianjin University 300072, China)

Abstract: This paper reviewed the development of natural polymer, such as starch, cellulose, lignin, liquefied wood and other components in natural polymer as partial polyols or polyester to synthesize polyurethane materials in recent years.

Key words: Natural polymer; Polyurethane; Polyol; Liquefied wood