http://pmse.scu.edu.cn

CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇的制备及在聚氨酯热熔胶中的应用

王珊珊[1], 杨晨晨[2], 王燕周[2], 吕博学[2]
(1. 长安大学 理学院, 陕西 西安 710064; 2. 陕西煤业化工技术研究院有限责任公司, 陕西 西安 710100)

摘要: 为开发兼具低碳环保价值与高性能特征的生物基多元醇,以蓖麻油(CO)、二氧化碳(CO_2)和环氧丙烷(PO)为单体原料,经本体开环聚合制备了 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇(CO_2/CO-Polyol),通过羟值、凝胶渗透色谱、红外光谱、核磁共振氢谱和热失重分析等测试手段表征了该多元醇的结构与热稳定性。将其与二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)反应制备了聚氨酯热熔胶(PUR),系统研究了不同多元醇配方对 PUR 熔融黏度、开放时间及粘接性能的影响。结果表明,制备的 CO_2/CO-Polyol 相对分子质量为 3428,碳酸酯键摩尔分数为 10.21%,分子链中同时引入碳酸酯基团与蓖麻油长链结构后,多元醇的热分解温度较聚醚多元醇(PPG)和蓖麻油基聚醚多元醇(CO-Polyol)显著提高,50% 失重温度分别提高了 98.27 ℃和 51.15 ℃。与 PPG-PUR 和 CO-Polyol-PUR 相比,CO_2/CO-Polyol 基 PUR 表现出更高的熔融黏度(7800 mPa·s,100 ℃)和更短的开放时间(210 s)。粘接性能测试显示,纯 CO_2/CO-Polyol 体系 PUR 对铝/PC 基材的初黏强度(1 h)达 3.15 MPa,较 PPG-PUR 和 CO-Polyol-PUR 分别提升 125% 和 49.29%,固化 24 h 后剪切强度达 5.82 MPa,高温高湿老化(85 ℃/85% RH,168 h)后仍保持 3.91 MPa,展现出较好的耐湿热老化性能。这种性能优势源于 CO_2 与蓖麻油的协同作用,共聚 CO_2 引入的碳酸酯链段增强了极性和分子链刚性,蓖麻油提供的多官能度结构提升了交联密度,二者协同构建了高内聚强度的交联网络。

关键词: 蓖麻油;二氧化碳;聚醚多元醇;聚氨酯热熔胶
中图分类号: TQ436$^+$.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)07-0101-09

聚氨酯因可调控的物理化学性能成为现代工业中应用最广泛的高分子材料之一,涵盖热固性材料[1]、热塑性材料[2]、黏合剂[3]、泡沫[4]及弹性体[5]等多个领域。其中,聚氨酯热熔胶(PUR)作为聚氨酯合成领域的研究热点,因优异的性能和广泛的适用性而备受关注[6]。PUR 合成工艺采用过量的二异氰酸酯与多元醇混合物反应,传统用于 PUR 合成的多元醇产品多为石油基多元醇,然而,随着全球石油资源日益枯竭和环境问题持续加剧,传统石油基多元醇的应用面临严峻挑战,开发可持续的替代原料成为解决资源危机和环境风险的必然选择。生物基多元醇因原料可再生性和环境友好性逐渐成为石油基多元醇的理想替代原料[7]。生物油基多元醇根据原料不同可分为天然酚类多元醇、木质纤维基多元醇和植物油基多元醇。植物油基多元醇主要采用棕榈油、大豆油和蓖麻油等作为原料。植物油具有由甘油和脂肪酸通过酯键结合成的甘油三酸酯结构,分子中通常包含可改性的双键和酯键。其中,蓖麻油因独特的分子结构成为制备多元醇的理想原料。蓖麻油分子中不仅含有可改性的双键和酯键,还具有可直接与异氰酸酯交联反应的活性羟基,由其制备的多元醇可显著提升聚氨酯制品的性能,如耐水解性[8]、阻燃性[9]和韧性[10]等。更重要的是,作为非食用植物油,蓖麻油的开发利用不会与粮食资源形成

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0111
收稿日期: 2025-07-29
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22404008); 陕西省自然科学基金项目(2024JC-YBMS-128); 西安市科学技术协会青年人才托举计划项目(0959202513109); 教育部产学合作协同育人项目(230717351707303); 西安市科技计划项目(24GXFW0098)
通讯联系人: 杨晨晨, 主要从事聚氨酯材料研发, E-mail: yangcc0905@outlook.com

竞争。常规蓖麻油基多元醇主要采用蓖麻油(Castor oil,CO)和环氧丙烷(PO)等原料开环聚合制备[11],但该体系面临羟值低、组分相容性差和阻燃性不足等技术瓶颈[12]。针对这些问题,研究者开发了多种改性技术以提高其羟值及硬段比例,增强交联度。Wang 等[13]通过马来酸酐化学修饰羟基制备了聚酯多元醇,用于制备生物降解半硬质泡沫。Zhang 等[14]采用蓖麻油作为原料,通过双键环氧化、甘油酯交换等反应制备了含磷蓖麻油基聚醚多元醇。Feng 等[15]采用蓖麻油和硫作为原材料合成了聚硫蓖麻油基多元醇。这些研究均表明了蓖麻油作为生物基多元醇原料的优势和可变性。

近年来,为践行“碳达峰、碳中和”的生产目标,以二氧化碳为原料合成二氧化碳(CO_2)基多元醇展现出其独特的环保优势,这类多元醇在合成中可以消耗温室气体 CO_2,并能减少化石燃料的使用,且具有成本低的优点,符合绿色环保的发展目标。CO_2 与环氧丙烷共聚可以生成聚碳酸亚丙酯二醇(PPC),PPC 中含有独特的聚醚和聚碳酸酯链段,使其具有良好的耐水性、优异的力学性能和柔韧性[16]。

尽管对蓖麻油基和 CO_2 基多元醇的研究已较为充分,但是将两者结合制备复合多元醇的报道较为有限。本文创新性地将 CO_2 和蓖麻油同时作为原料合成了 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇,结果表明,CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇具有低碳环保、热分解温度高、成本低等优势,以此多元醇制备的聚氨酯热熔胶具备较高的粘接强度和耐湿热老化等性能。这种创新性的原料组合既能发挥蓖麻油的结构特性,又可体现 CO_2 固定的环保价值,为开发高性能环保多元醇提供了新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

环氧丙烷:99%,上海阿拉丁试剂有限公司;蓖麻油(CP):羟值 160~168 mg KOH/g,f=2.7,安耐吉化学;CO_2:99.99%,泰达公司;聚醚多元醇(PPG):PPG-3000,海安石油化工,34~42 mg KOH/g;二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):97%,安耐吉化学;硅烷偶联剂:KBE-9103P,昊毅新材;DMDEE 催化剂:85.0%,TCI;双金属氰化物络合催化剂(DMC):采用共沉淀法制备,过程如下,称取一定质量的六氰基钴酸钾和氯化锌,摩尔比为 1∶30,将氯化锌溶解于去离子水与叔丁醇的混合溶剂中,水和叔丁醇摩尔比为 1∶0.05,在持续搅拌下,缓慢滴加含六氰基钴酸钾的水溶液,金属盐总质量(即钴盐和锌盐)与混合溶剂质量比为 1∶5。在 50 ℃搅拌 2 h,随后将所得悬浮液离心分离,依次用去离子水和叔丁醇反复洗涤数次,除去体系中游离的无机离子与未反应原料,最后将滤饼置于真空干燥箱中 50 ℃干燥至恒量,研磨后得到 DMC。

2 L 高压反应釜:LB2000 型;上海莱北科学仪器有限公司;点胶机:CT-500 型,宸达科技;恒温恒湿试验箱:DS-1000 型,东试试验仪器;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):SHIMADZU-100 型,日本岛津;凝胶渗透色谱仪(GPC):1515+2414 型,美国 Waters;同步热分析仪(TGA):STA449F3 型,德国耐驰;^{1}H-NMR:Bruker AV III 600 MHz,德国布鲁克;旋转高温黏度计:DVNXLVTJIG 型,美国 Brookfield;拉力试验机:Instron 1121 型,英国 Instron;旋转蒸发仪:RV 10 digital V 型,德国 IKA。

1.2 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇的合成

常温利用分子筛对环氧丙烷进行吸附脱水,使水含量低于 50 mg/kg,再进行抽真空进行氮气置换,在 2 L 干燥高压反应釜中加入 0.075 mol 蓖麻油与 30 mg DMC 催化剂,在 110~120 ℃真空脱水 1~3 h,保持真空冷却后,加入 4.36 mol 环氧丙烷,通入二氧化碳至压力 2 MPa,维持温度 100 ℃,反应 5 h 后脱气并降温至常温,打开反应釜得到 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇(CO_2/CO-Polyol)。反应合成式见 Fig.1。为了对比,在高压反应釜中加入等量的蓖麻油、DMC 催化剂、环氧丙烷,在同样操作步骤与反应条件下,不通入二氧化碳进行聚合反应,得到蓖麻油基聚醚多元醇(CO-Polyol)。

1.3 PUR 热熔胶的制备

将多元醇投入带搅拌器、温度计的三口烧瓶中,升温至 130 ℃,开启搅拌并抽真空,持续 2 h,除去原料中的水分。将 0.016 mol 处理好的多元醇原料维持至 80 ℃,加入 0.066 mol MDI 进行本体聚合反应约 2.0 h,反应达到与设计理论值接近的异氰酸酯(—NCO)值,得到 —NCO 封端的聚氨酯预聚体。

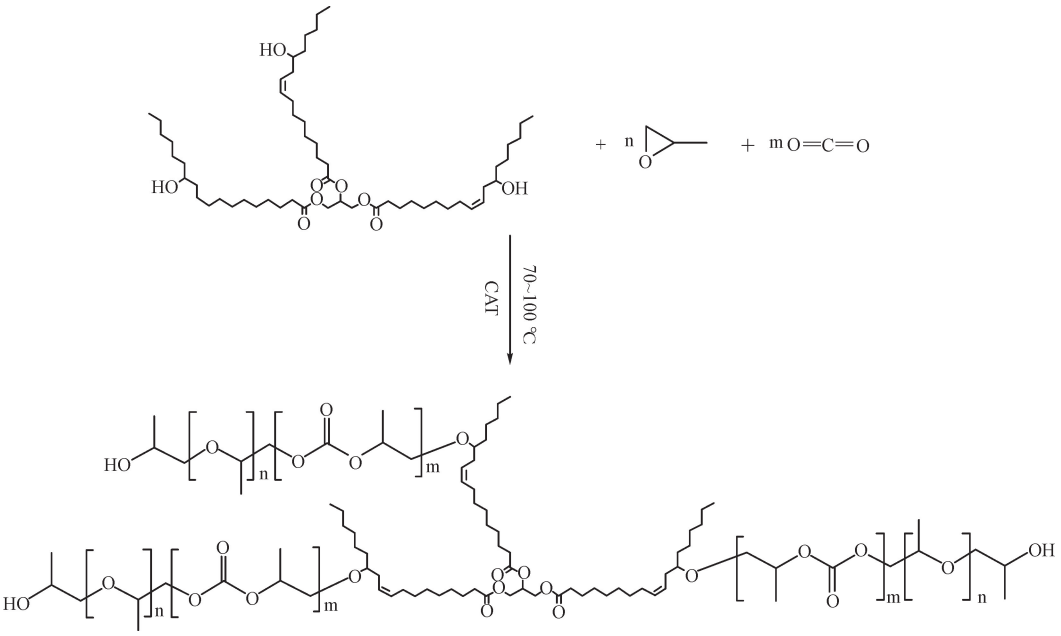


Fig. 1　Synthetic process of CO_2/CO-Polyol

将得到的预聚体加入 0.002 mol 硅烷偶联剂进行改性,并在 80 ℃继续反应 10 min,然后加入 0.002 mol DMDEE 催化剂,同样温度条件下再反应 20 min,得到反应型聚氨酯热熔胶(PUR),反应合成式见 Fig.2。最后将得到的 PUR 产品脱泡后灌入专用胶管中密封待用。

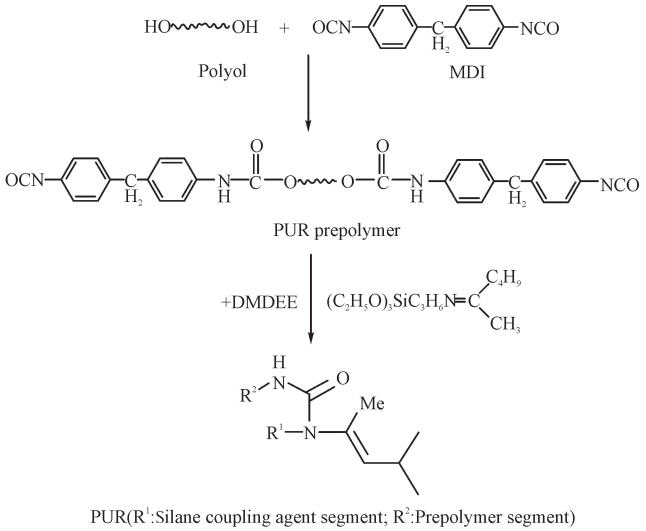


Fig. 2　Synthetic process of PUR

1.4　测试与表征

1.4.1　PUR 热熔胶的粘接性能测试:将制备得到的 PUR 加热后使用点胶机在铝板和聚碳酸酯板(PC)上进行点胶、贴合、保压。分别将样条放入恒温恒湿试验箱(25 ℃,56% RH)固化 1 h 后测试粘接强度,24 h 后再次测试粘接强度,以及在 85 ℃/85% RH 放置 168 h 后进行粘接强度测试。

1.4.2　羟值与酸值测试:羟值按国标 GB/T 12008.3—2009 进行测定;酸值按国标 GB/T 12008.5—2010 进行测定。

1.4.3　FT-IR 分析:采用 FT-IR 对样品结构进行表征。光谱范围为 400~4000 cm^{-1},样品测试前在绝压 2~5 kPa,120 ℃置于旋转蒸发仪中恒温(转速 150 r/min)保温 2~4 h,直至无明显馏出物产生。

1.4.4　凝胶渗透色谱分析:测试温度 30 ℃,色谱纯四氢呋喃(THF)作为溶剂,流量 1 mL/min,聚苯乙烯作为标样。

1.4.5　TGA 分析:温度 30~600 ℃,N_2 流量 50 mL/min,升温速率 10 K/min。

1.4.6　^{1}H-NMR 分析:分别将蓖麻油和多元醇 2 个样品用氘代氯仿溶解,选用四甲基硅烷(TMS)为内标,^{1}H-NMR 谱图在 500 MHz 共振频率下采集,弛豫延迟 1.0 s,扫描次数 16~32 次,脉冲角 30°。根据谱图对产物进行结构鉴定。

1.4.7　熔融黏度测试:按国标 GB/T 10247—2008 测试熔融黏度,按标准 ASTM D4497—2004 测试开放时间。

1.4.8 剪切强度测试：按照国标 GB/T 7124 采用拉力试验机，以 10 mm/min 的拉伸速度进行测试。测试部件粘接处破坏时的最大粘接力和粘接面积得到粘接强度。高温高湿样品在 85 ℃/85% RH 的条件下放置 168 h 后进行测试。

2 结果与讨论

2.1 产物基本物性与红外分析

Tab.1 为蓖麻油原料和多元醇产物的基本物性，聚合后多元醇颜色较蓖麻油更深，黏度有所提高，羟值和酸值降低。

Fig.3a 为蓖麻油 FT-IR 谱图，其中 3481 cm^{-1} 处是 —OH 的特征吸收峰，2926 cm^{-1} 处是 —CH_2 的特征吸收峰，1735 cm^{-1} 是蓖麻油链中的酯基特征吸收峰。Fig.3b 为 PPG 多元醇 FT-IR 谱图，其中 3446 cm^{-1} 处的宽峰是 —OH 的特征吸收峰，2976 cm^{-1} 处的宽峰是 —CH_3 的特征吸收峰，1100 cm^{-1} 处的强吸收峰是醚键（C—O—C）的特征吸收峰。Fig.3c 为 CO-聚醚多元醇 FT-IR 谱图，其中 3477 cm^{-1} 处是 —OH 的特征吸收峰，2922 cm^{-1} 处是 —CH_2 的特征吸收峰，1730 cm^{-1} 为酯基特征峰，1110 cm^{-1} 处是醚键（C—O—C）的特征吸收峰。Fig.3d 为 CO_2/CO-Polyol FT-IR 谱图，其中 3433 cm^{-1} 处是 —OH 的特征吸收峰，2933 cm^{-1} 处是 —CH_2 的特征吸收峰，1749 cm^{-1} 是碳酸酯键中 C═O 特征峰，表明二氧化碳参与了反应，1734 cm^{-1} 是蓖麻油链中的酯基特征吸收峰，1270 cm^{-1} 处为碳酸酯中的 C—O—C 不对称伸缩振动特征峰，1105 cm^{-1} 是醚键（C—O—C）的特征吸收峰，进一步证实环氧单体成功开环聚合。

Tab. 1 Basic physical properties of CO and CO_2/CO-Polyol

Samples	CO	CO-Polyol	CO_2/CO-Polyol
Appearance	Pale yellow	Light yellow	Light yellow
Hydroxyl value/(mg KOH·g^{-1})	160~168	40~50	40~50
Viscosity/(25 ℃, mPa·s)	680	900	1500
Acid value/(mg KOH·g^{-1})	2.0	1.3	1.2

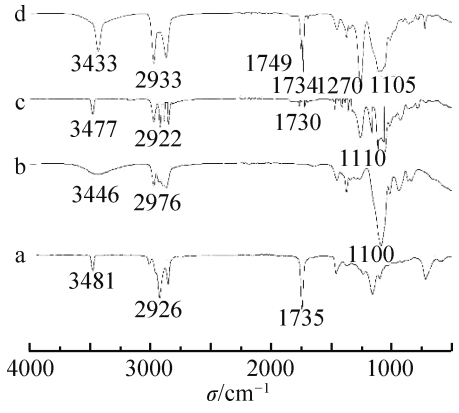


Fig. 3 FT-IR spectra of different samples (a: CO; b: PPG; c: CO-Polyol; d: CO_2/CO-Polyol)

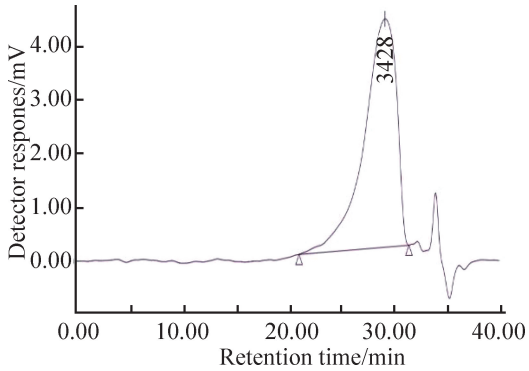


Fig. 4 GPC spectrum of CO_2/CO-Polyol

2.2 GPC 分析

Fig.4 为 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇的 GPC 谱图。从图中可以看出，合成的 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇数均分子量（$\overline{M}_n$）= 3428，多分散性指数约为 2.25。

2.3 核磁分析

Fig.5 为蓖麻油和 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇的 ^{1}H-NMR 谱图。从核磁谱图中看以看出，CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇相比蓖麻油，其核磁谱图中化学位

移为 b(δ5.00),c(δ4.58),d(δ4.20)和 e (δ3.50)出现了新的特征峰,同时保留了蓖麻油相关特征峰 a (δ5.40)。

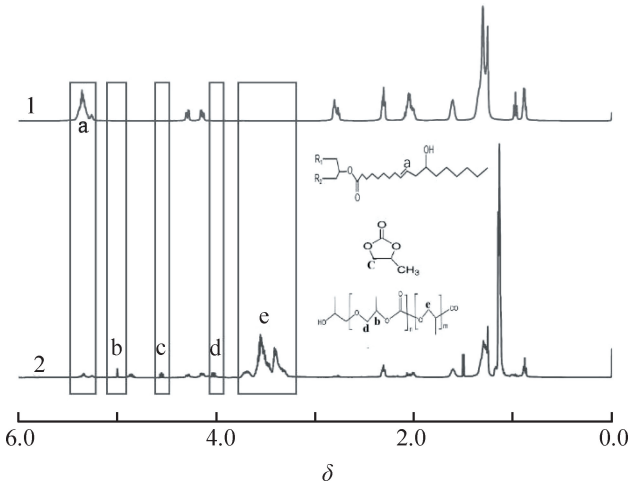


Fig. 5　^{1}H-NMR of CO and CO_2/CO-Polyol (1:CO; 2:CO_2/CO-Polyol)

对聚合反应产物进行核磁氢谱分析计算聚合物主链上 CO_2 的掺入百分比(碳酸酯链节比例)。计算时使用式(1)[17]

$$CU=\frac{A_{5.0}+A_{4.2}-2A_{4.58}}{(A_{5.0}+A_{4.2}-2A_{4.58})+A_{3.5}} \quad (1)$$

式中:$A_{5.0}$,$A_{4.2}$,$A_{4.58}$,$A_{3.5}$——分别为 δ5.0,δ4.2,δ4.58 和 δ3.5 峰的积分面积,其中,b(δ5.00)和 d(δ4.20)属于碳酸酯基团上次甲基及亚甲基上的质子峰,c(δ4. 58)属于环碳酸酯中亚甲基的质子峰,e (δ3.50)则属于醚基团链节的质子峰。计算结果表明,CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇中 CO_2 摩尔分数为 10.21%。

环状碳酸酯的质量分数(W_{PC})可通过式(2)确定

$$W_{PC}=\frac{102A_{1.5}}{58A_{1.14}+102(A_{1.33}+A_{1.5})} \quad (2)$$

式中:$A_{1.5}$,$A_{1.14}$,$A_{1.33}$——分别是环状碳酸酯(δ1.50)、聚醚(δ1.14)和聚碳酸酯(δ1.33)中 —CH_3 质子的积分面积。计算结果表明,CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇中环状碳酸酯的质量分数为 2.14%。

2.4　TGA 分析

Fig.6 和 Tab.2 为蓖麻油、PPG 多元醇、CO-聚醚多元醇和 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇的热失重分析数据。

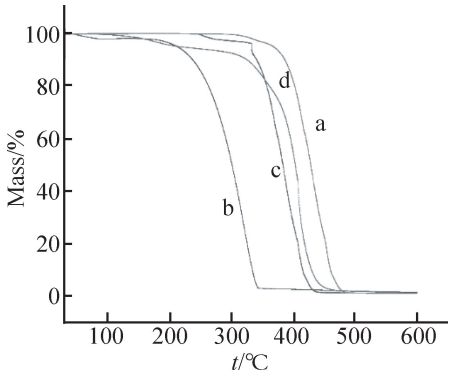


Fig. 6　Thermal decomposition temperature curves (a:CO; b:PPG; c:CO-Polyol; d:CO_2/CO-Polyol)

由 Fig.6 和 Tab.2 可以看出,蓖麻油的热分解温度最高,在失重 5% 时,CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇与 PPG 的热分解温度相近,低于蓖麻油基聚醚多元醇,在热失重 10%,50% 和 90% 时,CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇相比 PPG、蓖麻油基聚醚多元醇的热分解温度逐渐升高,这是由于 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇引入了蓖麻油,其结构中存在较长的碳链及特殊的官能团(酯基和不饱和双键),在与 CO_2、环氧丙烷反应生成 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇后,仍保留了部分蓖麻

Tab. 2　Thermal decomposition temperatures of CO, PPG, CO-Polyol and CO_2/CO-Polyol

Samples	CO	PPG	CO-Polyol	CO_2/CO-Polyol
$T_{d5\%}$/℃	370.1	213.0	220.5	209.3
$T_{d10\%}$/℃	388.1	237.4	270.0	320.2
$T_{d50\%}$/℃	429.4	300.9	348.2	399.1
$T_{d90\%}$/℃	460.9	333.6	367.9	404.3

油的结构特点,其中的长碳链结构使分子间的相互作用增强,分子链在受热时更难发生断裂,同时酯基和不饱和双键相比醚键具有更高的键能及更强的抗热氧降解能力,有利于提高热分解温度。另外,CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇中引入碳酸酯基团后具有更强的极性和稳定性,可以形成密集分子内氢键,提升了分子链的刚性,从而抵抗热分解。

2.5 PUR 性能分析

使用 PPG、蓖麻油基聚醚多元醇和 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇单独或按比例混合制备 PUR 热熔胶,熔融黏度与开放时间结果见 Fig.7。测试表明,相同配方下,随着 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇在混合体系中占比增加,PUR 熔融黏度呈逐渐上升趋势,纯 PPG 体系 PUR 熔融黏度为 5500 mPa·s(100 ℃),纯蓖麻油基聚醚多元醇体系 PUR 熔融黏度为 6200 mPa·s(100 ℃),CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇体系 PUR 熔融黏度达 7800 mPa·s(100 ℃)。PPG-PUR 体系开放时间为 330 s,蓖麻油基聚醚多元醇体系开放时间为 300 s,CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇体系减至 210 s。这是由于 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇分子链中含有碳酸酯基和蓖麻油,其合成的聚氨酯热熔胶分子间作用力较强,结晶性能相对较好,因此,制备的 PUR 熔融黏度较高,开放时间较短,而 PPG 多元醇中不含碳酸酯基和蓖麻油,其分子链柔性好,链中醚键极性相对较弱,制成的 PUR 熔融黏度较低,固化速度相对较慢,开放时间较长。

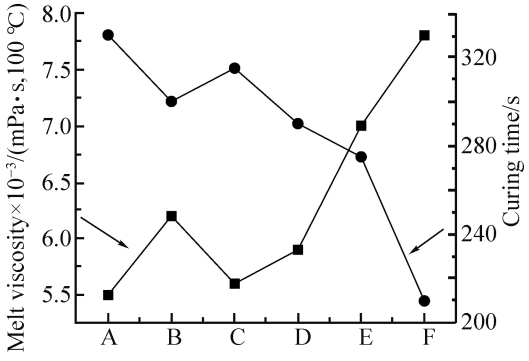


Fig. 7 Melt viscosity and curing time of PUR with different formulations (A: 100% PPG; B: 100% CO-Polyol; C: PPG : CO_2/CO-Polyol = 80 : 20; D: PPG : CO_2/CO-Polyol = 50 : 50; E: PPG : CO_2/CO-Polyol = 20 : 80; F: 100% CO_2/CO-Polyol)

将不同多元醇配方制备的 PUR 对铝板和 PC 板进行粘接,测试不同条件下的粘接强度,结果见 Fig.8。测试结果显示,初黏 1 h 后,纯 PPG 体系剪切强度为 1.40 MPa,纯蓖麻油基聚醚多元醇体系剪切强度为 2.11 MPa,在 PPG 多元醇中混合 20%,50% 和 80% CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇体系剪切强度分别增加到 1.95 MPa,2.18 MPa 和 2.42 MPa,纯 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇体系达到 3.15 MPa,相比纯 PPG 多元醇分别提升了 39.29%,55.71%,72.86% 和 125%,CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇相比不加入二氧化碳聚合的蓖麻油基聚醚多元醇体系初黏强度提高了 49.29%。粘接 24 h 后,剪切强度从纯 PPG 体系的 3.90 MPa 以及纯蓖麻油基聚醚多元醇体系的 4.08 MPa 提升至 4.10 MPa,5.06 MPa,5.15 MPa 和 5.82 MPa,分别提升了 5.13%,0.49%,29.74%,32.05% 和 49.23%。混合多元醇 PUR 体系放置在高温高湿环境后,剪切强度从纯 PPG 体系 2.27 MPa 增至 2.40 MPa,2.74 MPa,3.54 MPa 和 3.91 MPa,分别提升了 5.73%,20.70%,55.95% 和 72.25%,而纯蓖麻油基聚醚多元醇体系 PUR 放置在高温高湿环境后剪切强度为 3.13 MPa。以上不同条件下性能测试数据结果表明,CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇的引入可显著提升 PPG-PUR 在不同粘接阶段(初黏 1 h、完全固化 24 h)及苛刻环境(高温高湿)中的剪切强度,且提升效果随其掺量增加呈递增趋势,纯 PPG 多元醇为线性低官能度结构(官能度≈2),羟基密度低,与异氰酸酯反应形成的初期交联网络稀疏,内聚强度较弱,故剪

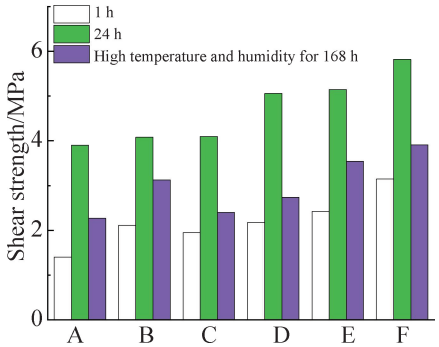


Fig. 8 Shear strength of PUR with different formulations (A: 100% PPG; B: 100% CO-Polyol; C: PPG : CO_2/CO-Polyol = 80 : 20; D: PPG : CO_2/CO-Polyol = 50 : 50; E: PPG : CO_2/CO-Polyol = 20 : 80; F: 100% CO_2/CO-Polyol)

切强度较低;纯蓖麻油基聚醚多元醇因蓖麻油分子自带 3 个活性羟基(官能度≈3),可提供更多交联位点,初期交联密度提升,同时长链脂肪酸结构能增强分子链缠结作用,使初黏强度提升至 2.11 MPa,而 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇在此基础上,通过 CO_2 与环氧烷烃共聚引入了极性碳酸酯链段,因此,纯 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇体系强度较纯蓖麻油基体系均有所提升。

3　结论

(1)成功制备了 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇,其分子结构中同时存在碳酸酯键(—O—CO—O— ,1749 cm^{-1})、蓖麻油酯基(1734 cm^{-1})和醚键(C—O—C ,1105 cm^{-1})3 种特征结构单元,CO_2 以 10.21 mol% 的碳酸酯链节比例嵌入主链,相较于 PPG 多元醇($T_{d50\%}$ = 300.88 ℃)和蓖麻油基聚醚多元醇($T_{d50\%}$ = 348.19 ℃),CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇的热分解温度显著提高($T_{d50\%}$ = 399.15 ℃),热稳定性排序为 CO_2/CO-Polyol>CO-Polyol>PPG。这是源于分子链中碳酸酯基的高键能特性及蓖麻油长碳链的物理缠结效应,碳酸酯基团形成分子内氢键网络增强链段刚性,蓖麻油的长链结构产生分子间范德华力与机械缠结,双重作用抑制了热运动导致的链断裂。

(2)以 CO_2-蓖麻油基聚醚多元醇为原料制备的聚氨酯热熔胶,呈现“高黏度-快固化-强粘接”的特征。其熔融黏度达 7800 mPa·s(100 ℃),较 PPG-PUR(5500 mPa·s)和 CO-Polyol-PUR(6200 mPa·s)显著提高,开放时间缩短至 210 s,这归因于碳酸酯基的高极性增强了分子间作用力,促进了物理交联点的形成。纯 CO_2/CO-Polyol 体系 PUR 的初黏强度(3.15 MPa)较 PPG-PUR 提升 125%,24 h 固化后剪切强度(5.82 MPa)提升 49.23%,高温高湿老化后强度保持率(67.18%)优于 PPG-PUR(58.21%)。性能提升的核心原因在于蓖麻油的多官能度(f≈2.7)提供了化学交联点,CO_2 衍生的碳酸酯链段通过极性作用增强了内聚强度,二者协同构建了高交联密度、高内聚能的固化网络,同时碳酸酯基的疏水性和蓖麻油酯键的耐水解性共同赋予材料优异的耐湿热老化性能。

(3)CO_2 与蓖麻油共聚存在显著的正协同效应。单独使用蓖麻油时,PUR 性能提升有限(较 PPG 提升约 5%~15%);单独引入 CO_2 基团虽可增强极性,但缺乏足够的交联位点;二者结合后,CO_2 提供的极性刚性链段与蓖麻油提供的柔性多官能度结构形成互补,使 PUR 的粘接强度提升幅度达到 125%,远超单一改性体系的叠加效应,为高性能生物基聚氨酯材料的设计提供了“刚性-柔性平衡”与“极性-交联协同”的新思路。

参考文献:

[1] Panda S S, Panda B P, Nayak S K, *et al*. A review on waterborne thermosetting polyurethane coatings based on castor oil: synthesis, characterization, and application[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2018, 57: 500-522.

[2] Charlon M, Heinrich B, Matter Y, *et al*. Synthesis, structure and properties of fully biobased thermoplastic polyurethanes, obtained from a diisocyanate based on modified dimer fatty acids, and different renewable diols[J]. European Polymer Journal, 2014, 61: 197-205.

[3] Desai S D, Emanuel A L, Sinha V K. Biomaterial based polyurethane adhesive for bonding rubber and wood joints[J]. Journal of Polymer Research, 2003, 10: 275-281.

[4] Wang C, Zheng Y, Xie Y, *et al*. Synthesis of bio-castor oil polyurethane flexible foams and the influence of biotic component on their performance[J]. Journal of Polymer Research, 2015, 22: 145.

[5] Fu B X, Hsiao B S, White H, *et al*. Nanoscale reinforcement of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) in polyurethane elastomer[J]. Polymer International, 2000, 49: 437-440.

[6] Jeong H M, Kim D H, Jung J S, *et al*. The effect of organoclay on the properties of a reactive hot melt polyurethane adhesive[J]. Composite Interfaces, 2007, 14: 467-476.

[7] Meier M A R, Metzger J O, Schubert U S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science[J]. Chemical Society Reviews, 2007, 36: 1788-1802.

[8] 孟林龙, 王朝旭, 林 兴, 等. 蓖麻油基水性聚氨酯的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(11): 136-144.
Meng L L, Wang C X, Lin X, *et al*. Preparation and characterization of castor oil based-waterborne polyurethanes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(11): 136-144.

[9] Xu C, Jia X, Du J, *et al*. Ultra-strong and solvent-free castor oil-based polyurethane thermally conductive structural adhesives for heat management[J]. Industrial Crops and Products, 2023,

194: 116181.

[10] Konovalov D S, Saprykina N N, Zuev V V. High-performance castor oil-based polyurethane composites reinforced by birch wood fibers[J]. Applied Sciences, 2023, 13: 15.

[11] Zong H L, Zhao X Y, Wu C B, *et al*. Synthesis and characterization of castor oil-based polyols with fluorine-containing pendant groups[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2024, 38: 795-814.

[12] Zhang M, Pan H, Zhang L Q, *et al*. Study of the mechanical, thermal properties and flame retardancy of rigid polyurethane foams prepared from modified castor-oil-based polyols[J]. Industrial Crops and Products, 2014, 59: 135-143.

[13] Wang H J, Rong M Z, Zhang M Q, *et al*. Biodegradable foam plastics based on castor oil[J]. Biomacromolecules, 2008, 9: 615.

[14] Zhang L Q, Zhang M, Hu L H, *et al*. Synthesis of rigid polyurethane foams with castor oil-based flame retardant polyols[J]. Industrial Crops and Products, 2014, 52: 380-388.

[15] Feng G D, Ma Y, Liu H H, *et al*. Developing polysulfide castor oil-based polymer coating for controlled-release urea fertilizers[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 190: 10.

[16] Li H, Niu Y. High yield synthesis of biodegradable poly (propylene carbonate) from carbon dioxide and propylene oxide[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27: 1191-1194.

[17] Sebastian J, Srinivas D. Factors influencing catalytic activity of Co-Zn double-metal cyanide complexes for alternating polymerization of epoxides and CO_2[J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 506: 163-172.

Preparation of CO_2-Castor Oil-Based Polyether Polyol and Its Application in Polyurethane Hot Melt Adhesive

Shanshan Wang[1], Chenchen Yang[2], Yanzhou Wang[2], Boxue Lü[2]

(*1. College of Science, Chang'an University, Xi'an 710064, China;*
2. Shaanxi Coal Chemical Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710100, China)

ABSTRACT: To develop a bio-based polyol that combines low-carbon environmental benefits with high performance, a CO_2-castor oil-based polyether polyol (CO_2/CO-Polyol) was synthesized via bulk ring-opening polymerization using castor oil (CO), carbon dioxide (CO_2), and propylene oxide (PO) as monomers. The chemical structure and thermal stability of the resulting polyol were characterized by hydroxyl value determination, gel permeation chromatography (GPC), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), proton nuclear magnetic resonance (^{1}H-NMR), and thermogravimetric analysis (TGA). Subsequently, a series of polyurethane hot melt adhesives (PUR) were prepared by reacting the polyol with diphenylmethane diisocyanate (MDI). The influence of different polyol formulations on the melt viscosity, open time, and adhesion performance of the resulting PUR adhesives were systematically investigated. The results show that the synthesized CO_2/CO-Polyol has a molecular weight of 3428 and a carbonate bond molar fraction of 10.21%. Due to the simultaneous introduction of carbonate groups and the long aliphatic chains of castor oil, the polyol exhibits significantly improved thermal decomposition temperatures compared to conventional PPG polyol and castor oil-based polyether polyol, with the temperature at 50% mass loss increased by 98.27 ℃ and 51.15 ℃, respectively. Furthermore, the CO_2/CO-Polyol-based PUR demonstrates a higher melt viscosity (7800 mPa·s at 100 ℃) and a shorter open time (210 s) than its PPG-PUR and CO-Polyol-PUR counterparts. In terms of adhesion performance, the pure CO_2/CO-Polyol-based PUR achieves an initial adhesion strength (1 h) of 3.15 MPa on aluminum/PC substrates, representing an increase of 125% and 49.29% compared to PPG-PUR and CO-Polyol-PUR, respectively. After 24 h of curing, the shear strength reaches 5.82 MPa, and remains at 3.91 MPa after exposure to high-temperature and high-humidity aging conditions (85 ℃/85% RH for 168 h), indicating excellent resistance to hygrothermal aging. This performance enhancement is attributed to the synergistic effect of CO_2 and castor oil, the carbonate segments introduced by CO_2 copolymerization enhance polarity and chain rigidity, while the multifunctional structure of castor oil increases crosslinking density, collectively forming a crosslinked network with high cohesive strength.

Keywords: castor oil; carbon dioxide; polyether polyol; polyurethane hot-melt adhesive