

胶原蛋白改性水性聚氨酯的合成及表征

张斐斐¹ 刘 洁¹ 刘颖儒¹ 尹相燕¹ 徐旭东²

(1.皮革化学与工程学院,齐鲁工业大学(山东省科学院),济南 250353;

2.山东天庆科技发展有限公司,德州 253700)

摘 要 以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与聚四氢呋喃醚二醇(PTMG-2000)为原料,二羟甲基丙酸(DMPA)为扩链剂,三乙胺为中和剂制备聚氨酯预聚体。采用碱水解法水解明胶,制备胶原蛋白水解液,作为后扩链剂,在乳化分散的同时进行链增长,得到胶原蛋白改性水性聚氨酯。研究胶原蛋白改性水性聚氨酯合成过程中 R 值、DMPA 用量对其性能的影响,采用红外(FT-IR),差热分析(DSC)等分析对制备的胶原蛋白改性水性聚氨酯胶膜进行分析。在 R 值为 1.30, DMPA 用量为 0.065mol 条件下,制得的胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的各项性能较好,结晶趋势增加,耐水性得到改善,平均粒径 68.33nm,延伸率为 554.5%,抗张强度为 5.51N/mm。

关键词 胶原蛋白,水性聚氨酯,粒径,表征

Synthesis and characterization of collagen protein modified waterborne polyurethane

Zhang Feifei¹ Liu Jie¹ Liu Yingru¹ Yin Xiangyan¹ Xu Xudong¹

(1.School of Leather Chemistry and Engineering,Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences),Jinan 250353;2.Shandong Tianqing technology development Co.,Ltd., Dezhou 253700)

Abstract The isophorone diisocyanate (IPDI) and polytetrahydrofuran glycol (PTMG-2000) were used as the raw materials;the dimethylol propionic acid was used as the chain extender.Then the triethylamine was used as the neutralizer to prepare the polyurethane prepolymer.The collagen protein which was prepared by alkaline hydrolysis method was used as the after-chain extender.On this basis,the polyurethane prepolymer was added into the collagen protein to emulsify and extend chains.The collagen protein modified waterborne polyurethane was prepared.The influences of R value and the DMPA dosage to the properties of polyurethane were studied.The FT-IR and DSC were employed to analyze the structure of polyurethane.The experimental result indicated that when the R value was 1.30, the dosage of DMPA was 0.065mol, the performances of polyurethane were good.The crystallization trend of polyurethane film increased with the addition of collagen protein.Meanwhile,the water resisting property improved,too.The average particle size of emulsion was 68.33nm,the elongation at break was 554.5%,and the tensile strength was 5.51N/mm.

Key words collagen protein,waterborn polyurethane,particle size,characterization

水性聚氨酯(PU)是具有微相分离的软硬交替嵌段式的聚合物,在制备过程中仅采用少量溶剂,具有良好的环保性,广泛应用于建筑、皮革涂饰和合成革涂层^[1]等领域。废弃革屑中含有大量胶原蛋白,胶原蛋白含有活性氨基、羟基及羧基^[2]。通过提取废弃革屑中的胶原蛋白,作为后扩链剂制备水性聚氨酯,一方面实现对生物质资源的再利用,另一方

面,改善水性聚氨酯膜的卫生性能。靳园敏等^[3]以二羟甲基丙酸(DMPA)作为亲水单体,采用甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚酯二元醇(PCDL)为原料,于水性介质中在偶联剂水杨醛的作用下,制备了聚氨酯/明胶共聚物。庞晓燕等^[4]选取具有不同侧链基团的 6 种氨基酸作为起始原料,在一定条件下使其与甲苯二异氰酸酯发生反应,探讨氨基酸种各活性剂同

基金项目:十三五国家重点研发计划(2017YFB0308600);国家级大学生创新创业训练计划项目(201710431046);齐鲁工业大学校级大学生创新创业(04120482)

作者简介:张斐斐(1988-),女,博士,讲师,研究方向为水性聚氨酯的合成及应用。

异氰酸酯基发生作用的反应顺序,为深入研究聚氨酯改性胶原蛋白打好基础。

本研究以胶原蛋白作为后扩链剂,制备胶原蛋白改性水性聚氨酯分散体,通过改变 R 值、DMPA 用量制备一系列水性聚氨酯乳液,并探究了乳液的粒径、胶膜的耐水性及物理机械性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚四氢呋喃二醇(PTMG-2000),均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;三乙胺、有机铋催化剂(工业级)、二羟甲基丙酸(DMPA,分析纯),上海晶纯生化科技股份有限公司;丙酮、 N -甲基吡咯烷酮(NMP)、甲苯,天津科密欧化学试剂厂。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;电子天平(AR1530/C 型),豪斯国际贸易有限公司;电子万能试验机(WDT II-10 型),深圳凯强利有限公司;纳米粒径和 Zeta 电位仪(Nano-ZS90 型),英国马尔文公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,IRPrestige-21 型),日本岛津公司;差示扫描量热仪(DSC,DSC Q20 型),美国 TA 公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 胶原蛋白改性水性聚氨酯的合成

首先称取 30g 明胶、180g 水和 1.2g 氢氧化钠水溶液,加入带有温度计、搅拌棒和回流冷凝管的三口烧瓶中,混合均匀后升温至 65℃ 反应 4h,即得胶原蛋白水溶液。称取 PTMG,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)65℃,烘干 1h 备用。称取 IPDI、一定质量的 PTMG,加入到带有温度计、搅拌棒和回流冷凝管的三口烧瓶中,混合均匀后滴加 1、2 滴的有机铋催化剂,升温至 80℃ 反应 1.5h;往反应体系中加入 0.06mol 的 DMPA 和 TEA,反应 2h 后开始降温,待温度降至 65~70℃ 条件下,加入 0.05mol 的 TEA 和丙酮中和 20min,在乳化反应之前少量多次加入丙酮,降低反应体系的黏度。最后,在高速剪切作用力下向产物中加入已称量好的蒸馏水和 2g 胶原蛋白水解液进行乳化 0.5h,静置消泡,过滤后即制得胶原蛋白改性水性聚氨酯乳液。

1.2.2 R 值不同胶原蛋白改性水性聚氨酯乳液的制备

在固定 DMPA 用量为 0.06mol,TEA 用量为 0.05mol,胶原蛋白水解液为 2g 条件下,制备不同

R 值胶原蛋白改性水性聚氨酯乳液的配方,见表 1。

表 1 不同 R 值胶原蛋白改性水性聚氨酯乳液的配方^①

材料用量/ mol	R 值					
	1.20(无胶原)	1.20	1.25	1.30	1.35	1.40
PT-2000	0.065	0.065	0.060	0.055	0.051	0.047
IPDI	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150

注:①为摩尔分数。

1.2.3 DMPA 用量不同的胶原蛋白改性水性聚氨酯乳液的制备

在固定 R 值为 1.30,胶原蛋白水解液用量为 2g,改变 DMPA 用量的条件下,制备 DMPA 不同用量胶原蛋白改性水性聚氨酯乳液的配方,见表 2。

表 2 DMPA 不同用量胶原蛋白改性水性聚氨酯乳液的配方^①

材料用量/ mol	DMPA 用量/mol				
	0.051	0.060	0.065	0.070	0.075
PT-2000	0.064	0.055	0.050	0.045	0.040
IPDI	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150
TEA	0.051	0.060	0.065	0.070	0.075

注:①为摩尔分数。

1.2.4 胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的制备

将制备好的乳液倒于聚四氟乙烯板上,室温下自然干燥 4d,得到厚度约 1mm 的水性聚氨酯胶膜,将该胶膜采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃ 真空干燥至质量不再发生明显变化,即制得胶原蛋白改性水性聚氨酯膜,待用。

1.3 样品的测试

将胶原蛋白改性水性聚氨酯膜剪成 3cm×1cm×1mm 的形状,采用电子天平(AR1530/C 型,豪斯国际贸易有限公司)对样品的干重进行称重。然后将其放入蒸馏水中浸泡 24h,得到吸水后的胶膜质量,通过公式(1)计算其吸水率^[5]。

$$w = \frac{m_t - m_d}{m_d} \times 100\% \quad (1)$$

式中, w 为吸水率,%; m_t 为胶膜干重质量,g; m_d 为吸水后胶膜质量,g。

采用电子万能试验机(WDT II-10 型,深圳凯强利有限公司)对样品的拉伸强度进行测试。采用纳米粒径和 Zeta 电位仪(Nano-ZS90 型英国马尔文公司)对乳液的粒径进行测定,乳液经过稀释,扫描 3 次。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,IRPrestige-21 型,日本岛津公司)对样品进行测试,采用衰减全反射法(ATR),分辨率为 2cm⁻¹,波数范围为

4000~600 cm^{-1} ,扫描次数 32 次。采用差示扫描量热仪(DSC,DSC Q20 型,美国 TA 公司)对样品进行测试,升温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围为-85 $^{\circ}\text{C}$ ~250 $^{\circ}\text{C}$, N_2 气氛。

2 结果与讨论

2.1 胶原蛋白改性水性聚氨酯膜耐水性能分析

2.1.1 R 值对耐水性能的影响

R 值对胶原蛋白改性水性聚氨酯膜吸水率的影响见图 1。从图可以看出,随着 R 值增加,胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的吸水率呈增长、下降、再增长态势,在 R 值为 1.25 条件下,胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的吸水率最高达到 32.14%,在 R 为 1.35 条件下,胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的吸水率最低为 18.42%,耐水性最好。这是由于胶原蛋白水解液的后扩链作用,使得胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的交联程度增加,导致吸水率降低。

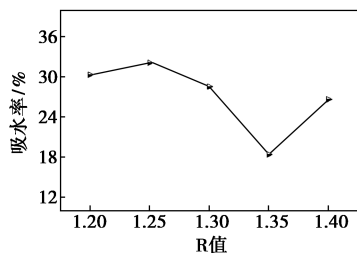


图 1 R 值对胶原蛋白改性水性聚氨酯膜吸水率的影响

2.1.2 DMPA 用量对耐水性的影响

DMPA 用量对胶原蛋白改性水性聚氨酯膜耐水性的影响见图 2。从图可以看出,随着 DMPA 用量的增加,胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的吸水率先呈逐渐增长、再快速增长态势,在 DMPA 用量为 0.065mol 条件下,胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的吸水率为 39.22%,在 DMPA 用量>0.065mol 条件下,胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的吸水率快速增长,说明胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的耐水性变差,这是由于随着 DMPA 用量的增加,DMPA 分子中亲水基团羧基含量逐渐增大,聚氨酯更易于对水分子

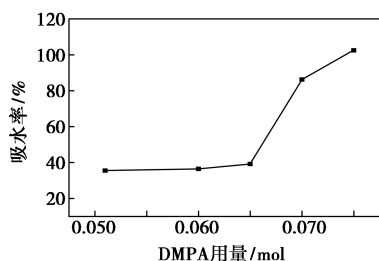


图 2 DMPA 用量对胶原蛋白改性水性聚氨酯膜耐水性的影响

的吸附、传递,水分子容易渗入胶膜的软、硬链段的微离子聚集区,从而导致胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的吸水率增加。

2.2 胶原蛋白改性水性聚氨酯膜力学性能分析

2.2.1 R 值对力学性能的影响

不同 R 值胶原蛋白改性水性聚氨酯胶膜的延伸率和抗张强度见表 3。从表 3 可知,随着 R 值的增大,胶原蛋白改性水性聚氨酯胶膜的延伸率呈减小态势,抗张强度呈先增大,后减小态势,这是因为随着 R 值的增大,聚合物中硬段含量增多,柔性疏水性链段含量减少^[6],同时聚合物中硬段晶区比例增大,分子内聚能增大,氢键作用增强,拉伸强度增大,但分子链柔顺性变差,断裂伸长率减小,在 R 值为 1.30 条件下,胶原蛋白改性水性聚氨酯胶膜的延伸率为 554.5%,抗张强度达到 5.51N/mm。

表 3 不同 R 值胶原蛋白改性水性聚氨酯成膜的延伸率和

R 值	抗张强度	
	延伸率/%	抗张强度/(N·mm ⁻¹)
1.20 ^①	—	—
1.25	625.5	5.38
1.30	554.5	5.51
1.35	397.0	5.56
1.40	306.5	3.19

注:①在 R 值为 1.20 条件下,水性聚氨酯膜未被拉断,故未检测到相关数值。

2.2.2 DMPA 用量对力学性能的影响

不同 DMPA 用量胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的延伸率和抗张强度见表 4。从表 4 可知,胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的延伸率随着 DMPA 用量增大而呈减小态势,在 DMPA 用量为 0.065mol 条件下,制得的胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的延伸率为 554.5%,抗张强度为 5.51N/mm,在 DMPA 用量为 0.070mol 条件下,制得的胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的抗张强度最大,达到 9.94N/mm,延伸率为 454.0%。

表 4 不同 DMPA 用量胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的

DMPA 用量/mol	延伸率和抗张强度	
	延伸率/%	抗张强度/(N·mm ⁻¹)
0.051 ^①	—	—
0.060	521.0	5.31
0.065	554.5	5.51
0.070	454.0	9.94
0.075	354.5	6.40

注:①在 DMPA 用量为 0.051 条件下,水性聚氨酯膜未被拉断,故未检测到相关数值。

2.3 水性聚氨酯乳液粒径分析

2.3.1 R 值对粒径的影响

不同 R 值对水性聚氨酯乳液粒径的影响见图 3。从图可以看出,不同 R 值所制备的水性聚氨酯乳液的粒径分布较均匀,在 R 值为 1.20 条件下,不加胶原蛋白水解液所制备的水性聚氨酯乳液的平均粒径为 64.59nm,粒径分布(PDI)为 0.116,加入 2g 胶原蛋白水解液所制备的胶原蛋白改性水性聚氨酯乳液的平均粒径为 109.7nm,PDI 为 0.245,水性聚氨酯预聚体与胶原蛋白之间发生反应后,乳液粒径增大,乳液多分散系数增大,在 R 值为 1.30 条件下,聚氨酯乳液的平均粒径为 68.33nm。随着 R 值的增大,乳液的粒径先减小后增大,PDI 先减小,后逐渐增大。这是由于初始 R 值增大,即异氰酸酯含量增加,聚氨酯中硬段含量增加,反应生成的氨基甲酸酯与脲键增加,交联程度增大。与此同时,亲水基含量降低,使得聚氨酯分散液自乳化能力降低,粒径增大^[7]。

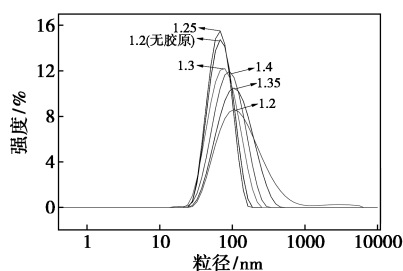


图 3 不同 R 值对水性聚氨酯乳液粒径的影响

2.3.2 DMPA 用量对水性聚氨酯乳液粒径的影响

DMPA 不同用量对水性聚氨酯乳液粒径的影响见图 4。从图可以看出,所制备的一系列水性聚氨酯乳液粒径分布较均匀,随着 DMPA 用量的增大,水性聚氨酯乳液的粒径呈逐渐减小态势,在 DMPA 用量为 0.065mol 条件下,水性聚氨酯乳液粒径最小^[8],平均粒径 68.33nm,随着 DMPA 用量继续增加,水性聚氨酯乳液粒径增大。

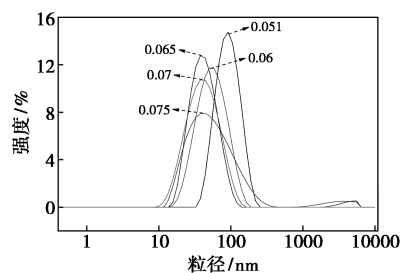


图 4 DMPA 不同用量对水性聚氨酯乳液粒径的影响

2.4 FT-IR 分析

胶原蛋白改性前后水性聚氨酯膜的 FT-IR 谱

见图 5。从图可以看出,胶原蛋白改性水性聚氨酯膜和胶原蛋白改性前的水性聚氨酯膜在 3316cm^{-1} (N—H 的伸缩振动峰)、 1717cm^{-1} (C=O 的伸缩振动峰)、 1537cm^{-1} (酰胺键中 N—H 的变形伸缩振动峰) 出现了一 CO—NH—的特征吸收峰,表明两者均为聚氨酯结构, 1102cm^{-1} 为醚键 C—O—C 的伸缩振动峰, 1237cm^{-1} 处为 —COO 中 C—O—C 的反对称伸缩振动峰,这可以表明研究按照预期的方向进行,而 1717cm^{-1} 为羰基, 2852cm^{-1} 为饱和的碳氢键, 1365cm^{-1} 为孤立甲基,加入胶原蛋白水解液后,胶原蛋白改性水性聚氨酯膜在 1046.8cm^{-1} 处出现了胶原蛋白的特征吸收峰^[9],在 3316cm^{-1} 及 1537cm^{-1} 处吸收峰变宽,这是由于胶原蛋白中含有一 NH_2 及酰胺基,随着胶原蛋白的引入,水性聚氨酯分子中其分子结构中 —N—H 含量增加,吸收峰增强, 2270cm^{-1} 处未见 —NCO 的特征吸收峰,说明异氰酸酯已基本反应完全,在 1100cm^{-1} 处的峰对应于 C—O—C 的对称伸缩振动^[10],随着 R 值增加,该处吸收峰逐渐减弱,这是由于作为软段的聚四氢呋喃二醇含量减少导致。

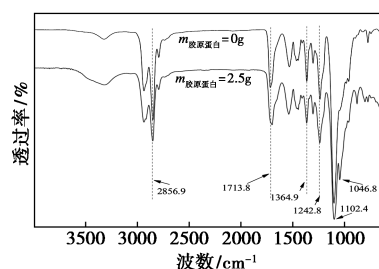


图 5 胶原蛋白改性前后水性聚氨酯膜的 FT-IR 谱图

2.5 DSC 分析

胶原蛋白改性前后水性聚氨酯膜的 DSC 曲线见图 6。从图可以看出,有 2 个玻璃化转变温度(软段与硬段)^[11],聚氨酯软段在相对分子质量较低时通常不结晶,只有在一特定的临界相对分子质量范围内,软段出现明显的结晶^[12],经胶原蛋白改性的胶原蛋白改性水性聚氨酯膜在 15.9°C 出现了熔

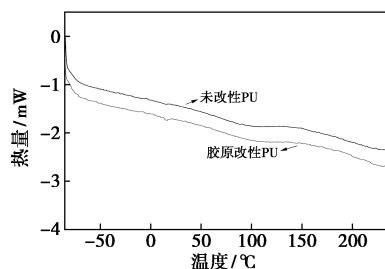


图 6 胶原蛋白改性前后水性聚氨酯膜的 DSC 曲线图

融峰,结晶吸收热发生熔融,图中峰面积大小为结晶熔融热,峰面积越大,结晶性越好,对应的峰值温度为熔融温度,一般晶形结构越完整,熔融温度越高,随着胶原蛋白的引入,水性聚氨酯胶膜的结晶性随之增强,所以胶原蛋白分子链的引入,软段活动性增强,分子链更规整,容易聚集排列结晶。

3 结论

采用明胶经过碱水解制备的胶原蛋白水解液作为后扩链剂在乳化分散时与聚氨酯预聚体反应制备胶原蛋白改性水性聚氨酯膜,通过改变反应过程 R 值及 DMPA 用量,优化胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的反应条件。研究表明,在 R 值为 1.30, DMPA 用量为 0.065 mol 条件下,制得的胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的各项性能较好,平均粒径 68.33 nm,延伸率为 554.5%,抗张强度为 5.51 N/mm。加入胶原蛋白后,胶原蛋白改性水性聚氨酯膜的耐水性提高,结晶性增强,软段和硬段之间具有较好的相容性。

参考文献

- [1] 杨建军,张建安,吴庆云,等.合成革用水性聚氨酯树脂的改性研究进展[J].精细化工,2013,30(3):241-247.
- [2] 商跃美.基于废弃皮胶原造纸施胶剂的制备及生物降解性研

究[D].西安:陕西科技大学,2016.

- [3] 靳园敏,王鸿儒.水性聚氨酯/明胶共聚物的制备及表征[J].精细化工,2011,28(12):1145-1149,1153.
- [4] 庞晓燕,丁志文,马兆国.聚氨酯改性胶原蛋白的机理及应用研究(1)-氨基酸与甲苯二异氰酸酯的反应[J].中国皮革,2008,37(21):32-27,42.
- [5] 徐恒志,王焕,张威,等.芳香族聚酯型水性聚氨酯乳液的合成及性能研究[J].合成技术,2011(1):12-16,34.
- [6] 宗亦珊.水性聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的制备及其改性研究[D].西安:陕西科技大学,2014.
- [7] 夏宇正,寇红叶,石淑先,等.磺酸/羧酸型水性聚氨酯分散体粒径的影响因素[J].北京化工大学学报(自然科学版),2015,42(3):62-66.
- [8] 罗宗武,马建中,周建华.胍胶改性水性聚氨酯的合成及性能研究[J].中国皮革,2017,46(12):20-29.
- [9] 王学川,张斐斐,强涛涛,等.胶原纤维对水中 Cr(VI) 的吸附性能研究[J].功能材料,2013,44(6):795-799,804.
- [10] 徐廷旺.甲酯化桐油改性水性聚氨酯乳液的制备及性能研究[D].张家界:吉首大学,2012.
- [11] 马园园.蓖麻油、双端羟基聚硅氧烷改性水性聚氨酯的制备及应用[D].杭州:浙江理工大学,2015.
- [12] 彭文奇.高固含水性聚氨酯的合成及其结晶性的研究[D].广州:华南理工大学,2010.

收稿日期:2018-01-25

修稿日期:2019-04-22

(上接第 130 页)

- [10] Shin H C, Park S B, Jang H, et al. Rate performance and structural change of Cr-doped LiFePO_4/C during cycling[J]. Electrochim Acta, 2008, 53(27):7946-7951.
- [11] Wang S P, Zhou C G, Zhou Q, et al. Preparation of LiFePO_4/C in a reductive atmosphere generated by windward aerobic decomposition of glucose[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(11):5143-5146.
- [12] 梁凤.孔状纳米级锂离子电池正极材料磷酸铁锂的制备与研究[D].昆明:昆明理工大学,2009.
- [13] Song M K, Park S, Alamgir F M, et al. Nanostructured electrodes for lithium ion and lithium-air batteries the latest developments, challenges, and perspectives[J]. Materials Science and Engineering R, 2011, 72(11):220-224.
- [14] 燕子鹏, 菜舒, 周幸, 等.正极材料纳米 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 的溶胶-凝胶法合成及电化学性能[J].硅酸盐学报, 2012, 40(5):734-738.
- [15] Deng C, Zhang S, Yang S Y. Effect of Mn substitution on the structural, morphological and electrochemical behaviors of $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ synthesized via citric acid assisted sol-gel method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 487(1-

2):L18-L23.

- [16] 胡国荣,曹艳兵,彭忠东,等.微波合成法制备锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [J].物理化学学报,2009,25(5):1004-1008.
- [17] 闫慧,其鲁,张鼎,等.水热法制备锂离子二次电池用球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料及其电化学性能[J].无机材料学报,2016,31(11):2-3.
- [18] 李云松,傅儒生,程璇,等.前驱体固相法制备硅酸铁锂正极材料[J].硅酸盐学报,2011,39(7):1097-1101.
- [19] Shenouda A Y, Liu H K. Electrochemical behaviour of tin borophosphate negative electrodes for energy storage system[J]. Journal of Power Sources, 2008, 185(2):1386-1391.
- [20] Shenouda A Y, Liu H K. Studies on electrochemical behaviour of zinc-doped LiFePO_4 for lithium battery positive electrode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 477(1-2):498-503.
- [21] Han D W, Ryu W H, Kim W K, et al. Effects of Li and Cl codoping on the electrochemical performance and structural stability of LiMn_2O_4 cathode materials for hybrid electric vehicle applications[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(10):4913.

收稿日期:2018-01-26