

具有氢键和二硫键的单宁酸基聚氨酯薄膜制备与性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.04.008

叶 鹏 徐泽红

王洋洋 李紫云

浙江理工大学

化学与化工学院

浙江 杭州 310018

摘 要: 以单宁酸作为交联剂、蓖麻油作为聚氨酯的多元醇、异佛尔酮二异氰酸酯作为聚氨酯的多元异氰酸酯、双(2-羟乙基)二硫化物和1,4-丁二醇作为聚氨酯的扩链剂,采用预聚体法制备单宁酸基聚氨酯,并研究单宁酸和双(2-羟乙基)二硫化物的用量对聚氨酯玻璃化转变温度、热稳定性及自修复性能的影响,同时采用基于脂肪酶的酶降解法评估单宁酸基聚氨酯薄膜的生物降解性能。研究表明,单宁酸用量增加会导致单宁酸基聚氨酯薄膜的玻璃化转变温度上升,并提升热稳定性,而双(2-羟乙基)二硫化物的增加对薄膜的玻璃化转变温度无影响,但薄膜的热稳定性降低;在特定条件下(80℃、3 h),STPU4膜自修复率高达95%,此外,经脂肪酶酶解140 h后,STPU4膜的质量损失达68.3%。

关键词: 自修复;生物基;单宁酸;聚氨酯;可降解

中图分类号: TB383.2; TB485.6

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)04-0055-09

引文格式: 叶 鹏,徐泽红,王洋洋,等.具有氢键和二硫键的单宁酸基聚氨酯薄膜制备与性能[J].包装学报,2024,16(4):55-63.

1 研究背景

聚氨酯薄膜凭借柔韧性、热稳定性、弹性和透气性好的优势,成为食品、药品包装的优选材料,还因良好的印刷性和可塑性,能满足不同包装设计需求^[1]。Zhong Y. Y.等^[2]制备了一种用于包装草莓的抗菌蓖麻油基水性聚氨酯/明胶薄膜。研究表明,随着水性聚氨酯浓度的增加,复合薄膜的力学性能、热稳定性、阻隔性能、透水性和透氧性显著增强。此外,此复合

薄膜展现了出色的抗菌特性,能有效抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长。

自修复膜的设计灵感来源于生命体的损伤愈合机理^[3]。此膜具有自我修复能力,在受到损伤时,能够自动修复破损处,从而延长使用寿命^[4]。自修复包装膜的研究与开发对于包装行业的可持续发展具有重要意义。V. K. Karabagias等^[5]通过掺入柠檬酸四乙酯来降低聚乳酸脆性,制备了聚乳酸/柠檬酸四乙酯自修复活性包装膜。研究表明,自修复薄膜上的随机切

收稿日期:2024-01-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51473148,21673208);浙江省自然科学基金资助项目(LGG19E030009,NGF18B070005)

作者简介:叶 鹏(1977-),男,山东济南人,浙江理工大学副教授,博士,主要从事表面薄膜的改性及性能研究,

E-mail: yepeng@zstu.edu.cn

口在 120 s 后可完全愈合。Gao F. 等^[6]利用不同分子量的聚碳酸酯二醇与 2- 脲基 -4[1H]- 嘧啶酮制备了一种基于多重氢键的自修复型聚氨酯涂层。研究表明,聚碳酸酯二醇分子量越高,涂层的交联密度越大,自修复温度越高。单宁酸 (tannic acid, TA) 是一种具有儿茶酚类官能团的低成本多酚类化合物,由类似于超支化聚酯多元醇的支链结构组成,广泛存在于植物中,尤其存在于果实、豆科种子、谷类等中^[4, 7]。Liu Y. 等^[3]在聚氨酯链中引入了 TA, 分析了基于可逆苯酚-氨基甲酸酯键的热驱动内在自愈系统。研究表明,苯酚-氨基甲酸酯键在低温下是稳定的,但在高温下会发生解离和交换反应。双硫键是一种常见的弱共价键,通常展现出强烈的动态可逆性,可以在低温环境中发生一系列的可逆交换反应,是影响聚合物材料自修复性能的关键。在高分子材料中加入双硫键,材料能在不同环境中自动修复损伤,且自修复效率比较高^[8-10]。

综上,本研究拟以 TA 作为交联剂、蓖麻油 (castor oil, CO) 作为聚氨酯的多元醇、异佛尔酮二异氰酸酯 (isophorone diisocyanate, IPDI) 作为聚氨酯的多元异氰酸酯、双 (2- 羟乙基) 二硫化物 (bis(2-hydroxyethyl) disulfide, HEDS) 和 1, 4- 丁二醇 (1, 4-butanediol, BDO) 作为聚氨酯的扩链剂,基于预聚体法制备单宁酸基聚氨酯薄膜,并探讨 TA 和 HEDS 的用量对聚氨酯的热稳定性能、力学性能及自修复性能的影响,同时还利用脂肪酶评估单宁酸基聚氨酯薄膜的生物降解性能,以期制备符合环保和可持续发展要求的材料提供参考。

2 实验部分

2.1 材料与仪器

材料: IPDI (99%)、CO (AR)、BDO (99%)、HEDS (98%)、二月桂酸二丁基锡 (dibutyltin dilaurate, DBTDL)、TA (95%)、N, N- 二甲基甲酰胺 (N, N-dimethylformamide, DMF), 上海阿拉丁生化科技有限公司; 丁酮, 湖州双林化工科技有限公司。采用活化 4a 型分子筛对 DMF 和丁酮进行脱水, 脱水时间为一周。实验前, CO 在 120 °C 下真空干燥 2 h, BDO 和 TA 在 60 °C 真空干燥 3 h 后使用。

仪器: 集热式磁力加热搅拌器, SN-DF-101T, 上海尚仪仪器设备有限公司; 循环水真空泵, SHB-

IIIA, 长春吉豫科教仪器设备有限公司; 恒温真空干燥箱, DZ-2AII, 天津泰斯特仪器有限公司; 恒温鼓风干燥箱, DHG-914385-III, 上海新苗医疗器械有限公司; 电子天平, XA205DU, 梅特勒托利多集团; 差示扫描量热仪 (differential scanning calorimeter, DSC), DSC 200F3, 德国耐驰仪器制造有限公司; 傅里叶红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR), Nicolet iS 50, 美国尼高力仪器公司; 拉曼光谱仪, InVia, 英国雷尼绍公司; 热重分析仪 (thermal gravimetric analyzer, TGA), HNB-TGA101, 梅特勒托利多集团; 万能试验机, Z100, 美国安捷伦科技有限公司。

2.2 单宁酸基聚氨酯的合成

采用预聚体法合成了一系列 TA 含量不同的单宁酸基聚氨酯, 其组分如表 1 所示。将称重准确的 CO 和 HEDS 添加到氮气气氛下的圆底烧瓶中, 在不断地搅拌下将混合物加热到 70 °C, 缓慢加入 IPDI, 然后再加入 10 μL 催化剂 DBTDL、10 mL 丁酮, 反应持续 2 h, 制得预聚物。之后, 保持加热温度不变, 加入溶解在 DMF 中一定量的 TA 与 BDO 进一步反应约 4 h, 得到单宁酸基聚氨酯。单宁酸基聚氨酯的合成反应如图 1 所示。

表 1 单宁酸基聚氨酯的合成配方

Table 1 Synthetic formulations for tannic acid based polyurethanes

样品名称	mmol				
	IPDI	CO	HEDS	BDO	TA
PU	22	6	0	11.00	0
TPU1	22	6	0	10.66	0.06
TPU2	22	6	0	10.33	0.12
TPU3	22	6	0	10.00	0.18
STPU1	22	6	8.0	2.00	0.18
STPU2	22	6	8.5	1.50	0.18
STPU3	22	6	9.0	1.00	0.18
STPU4	22	6	9.5	0.50	0.18
STPU5	22	6	10.0	0	0.18

2.3 膜的制备

准备适量的单宁酸基聚氨酯, 将其转移到干燥洁净的聚四氟乙烯模具 (规格为 80 mm × 80 mm) 中, 室温环境中进行固化处理, 放置 48 h。随后转移到 60 °C 的鼓风烘箱中, 干燥处理 48 h, 制得单宁酸基聚氨酯薄膜。

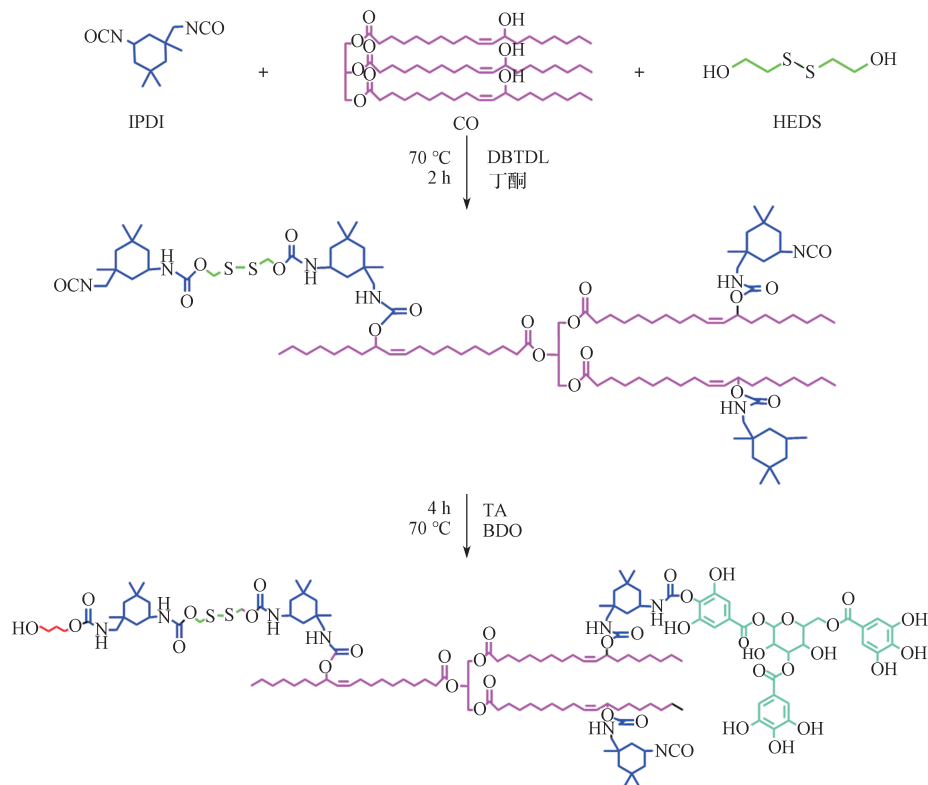


图 1 单宁酸基聚氨酯的合成反应图

Fig. 1 Reaction diagram for the synthesis of tannic acid-based polyurethanes

2.4 测试与表征

用 FTIR、拉曼光谱仪对薄膜进行表征；用 DSC 测定薄膜的玻璃化转变温度；用 TGA 测定薄膜的耐热性能；用万能试验机测定薄膜的力学性能。

2.5 自修复性能测试

先用手术刀在薄膜样品表面划一道宽约 0.5 mm 的裂纹，再将薄膜样品置于 80 °C 下进行不同时间的自修复，最后采用万能试验机对薄膜样品的力学性能进行测定。自修复效率 (η) 通过式 (1) 进行计算，

$$\eta = \sigma_{\text{healed}} / \sigma_{\text{origin}}, \quad (1)$$

式中： σ_{healed} 为修复后试样的平均抗拉强度； σ_{origin} 为初始试样的平均抗拉强度^[11]。

2.6 降解性能测试

配制 10 mL 磷酸盐缓冲溶液 (pH=7.4)，往其中加入 2 mL 质量浓度为 10 mg/mL 的脂肪酶和 2 mL 质量分数为 0.1% 的 MgCl_2 溶液。裁剪出尺寸为 4 cm × 4 cm × 1 cm 的薄膜样品，然后将样品放入溶液中，在 52.5 °C 下循环振荡孵育^[12]。

失重率计算公式如下：

$$w = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\%, \quad (2)$$

式中： m_0 和 m_1 分别为降解前后膜的质量^[13]。

3 结果与讨论

3.1 FTIR 和拉曼光谱分析

不同薄膜样品的 FTIR 光谱和拉曼光谱见图 2。

由图 2a~2c 可知，聚氨酯键的 C=O 伸展带出现在 1710 cm^{-1} 左右，而 N—H 伸展带和弯曲带则分别出现在 3330, 1525 cm^{-1} 左右，且在 2260 cm^{-1} 处—NCO 伸展带消失，这表明异氰酸酯基团已完全消耗，聚氨酯被成功制备^[13]；且随着交联剂 TA 用量的增加，3330 cm^{-1} 处 N—H 伸展带和 1710 cm^{-1} 处 C=O 伸展带逐渐增强，并逐渐红移，这说明 TA 已成功引入到聚氨酯链中^[3]。从图 2d 可知，513, 640 cm^{-1} 处的峰对应于特征峰 $\nu(\text{S—S})$ 和 $\nu(\text{C—S})$ ，这说明双 (2-羟乙基) 二硫化物已经成功引入到聚氨酯主链中^[14]。

3.2 DSC 分析

单宁酸基聚氨酯薄膜的 DSC 曲线如图 3 所示。不难看出，随着 TA 用量的增加，单宁酸基聚氨酯的玻璃化转变温度逐渐提高，由样品 PU 的 57.6 °C 升高至样品 TPU3 的 58.5 °C，且随着双 (2-羟乙基) 二硫化物用量的增加，单宁酸基聚氨酯的玻璃化转变

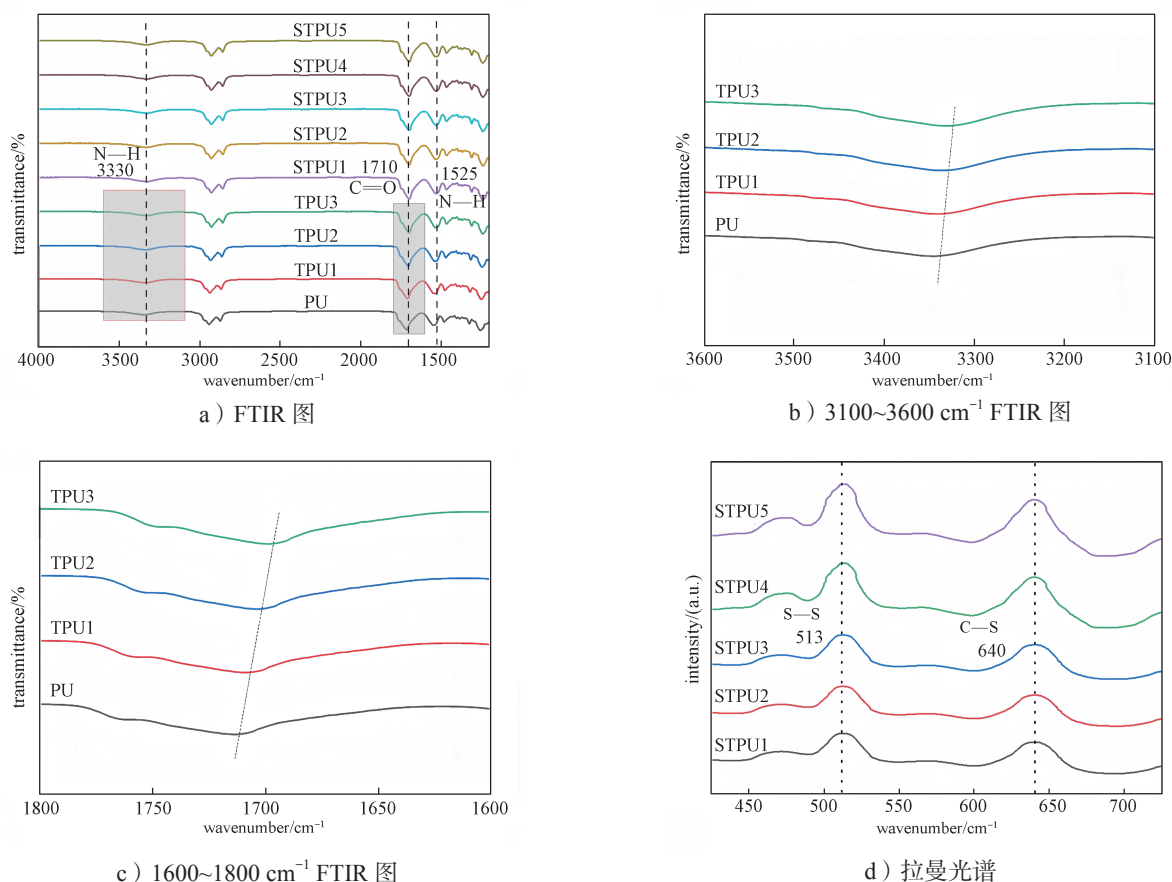


图2 9种样品的光谱图

Fig. 2 Spectrogram of 9 samples

温度保持不变。玻璃化转变温度升高的原因有两个方面：一方面是，刚性分子TA的引入使聚氨酯链的硬度提高^[15]；另一方面是，在体系中形成的三维交联网络使得聚氨酯分子链段的运动能力受到限制^[16]。

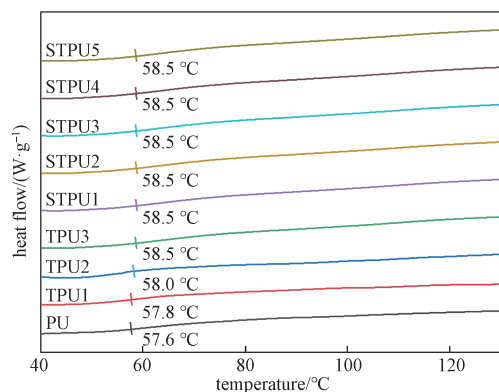


图3 9种样品的DSC曲线图

Fig. 3 DSC curves of 9 samples

3.3 热重分析

一般而言，聚氨酯的耐热稳定性与分子链的刚性、化学交联度及软硬段比例等有关。单宁酸基聚氨

酯的热重曲线如图4所示。

由图4a~4a可以看出：

1) 自修复聚氨酯的热重分解有3个阶段：第一段为双硫键分解；第二段为硬段分解，即氨基甲酸酯键和扩链剂1,4-丁二醇的分解；第三段为软段分解^[17]，即多元醇蓖麻油的分解。

2) 随着TA用量的增加，单宁酸基聚氨酯的热稳定性逐渐提高。这主要是由于单宁酸基聚氨酯中的TA具有多苯环结构，热稳定性较高，从而使聚氨酯体系的耐热性增强^[18]。此外，化学交联的引入可能对胶膜热稳定性的提高也具有一定的促进作用^[19]。从图4c~4d可以看出，随着双(2-羟乙基)二硫化物用量的增加，单宁酸基聚氨酯的热稳定性逐渐降低。造成这种现象的原因是双硫键的键能比碳碳键和碳氢键的键能低^[9]。

3.4 力学性能分析

由万能试验机测定9种样品的力学性能，结果如图5所示。

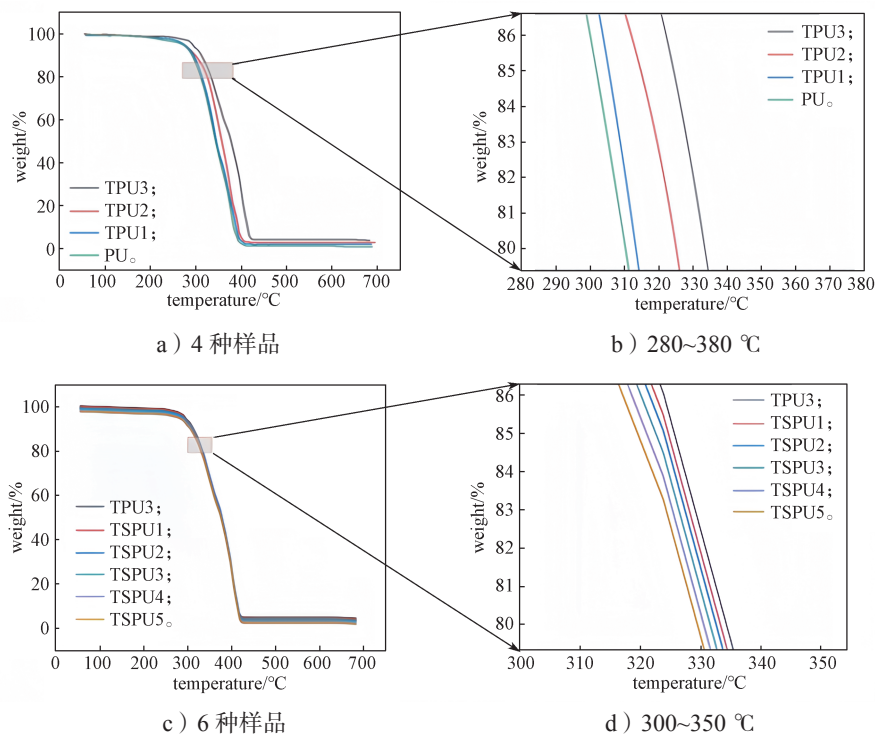


图 4 9 种样品的热重图

Fig. 4 Thermogravimetry of 9 samples

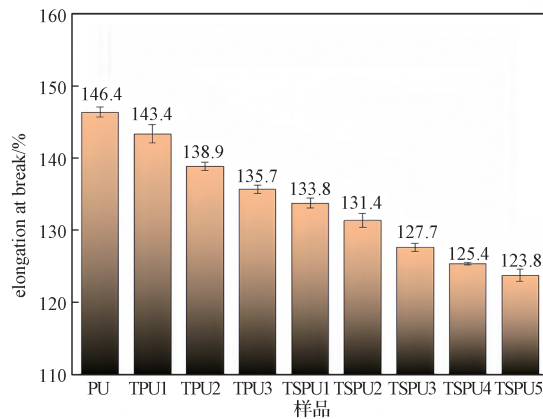
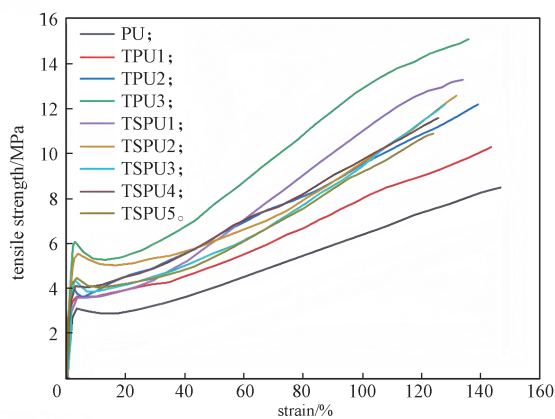
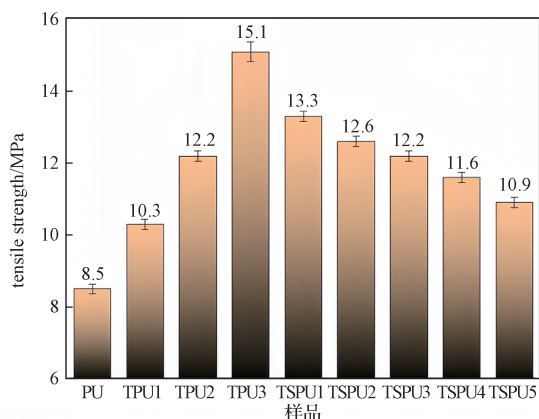


图 5 9 种样品的力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of 9 samples



由图 5 可知, 聚氨酯膜的抗拉强度随着 TA 用量的增加而升高, 这主要是因为 TA 作为多官能度交联剂可以在体系中构建三维交联网络, 同时也可能进一步与聚氨酯分子链段产生氢键作用, 提高分子间作用力。而聚氨酯膜的断后伸长率随着 TA 用量的增加而降低, 这主要是因为聚氨酯分子链间的纠缠程度提高以及具有多苯环结构 TA 的引入增强了链段的刚性, 使聚氨酯分子链的运动能力受到限制^[20]。双硫键的键能比碳碳双键和碳氢键的键能低, 大约为碳碳双键和碳氢键键能的 60%^[21], 所以聚氨酯的抗拉强度和

断后伸长率随着双(2-羟乙基)二硫化物用量的增加而降低。

3.5 自修复分析

自修复薄膜在包装领域是一种创新技术。通过引入 TA 和双(2-羟乙基)二硫化物,聚氨酯薄膜在遭受轻微损伤后能够自行恢复其完整性和功能,从而延长材料使用寿命,减少包装废弃物的产生^[22]。图 6 是单宁酸基聚氨酯自修复时的应力-应变曲线。单宁酸基聚氨酯自修复情况如表 2 所示。由图 6 和表 2 可知,随着修复时间的增加,材料的自修复效率(η)逐步提高;单宁酸基聚氨酯的自修复效率随着 TA 用量的增加而增加,随着双(2-羟乙基)二硫化物用量的增加而增加;在自修复温度 80 °C 下修复 3 h, PU 的自愈效率最低,仅为 51%,而 STPU4、STPU5 的自愈效率最高,为 95%。

聚氨酯自修复过程的机理可以归结为以下 4 个方面: 1) 聚氨酯软段在较高温度下的高迁移率是实现自修复的前提,这为聚氨酯基质中分子链的重排、修复裂缝表面提供了机会^[23]; 2) 高温下动态苯酚-氨基甲酸酯键和二硫键的断裂^[1]; 3) 苯酚-氨基甲酸酯键的重联和氢键在中等温度下的交换平衡^[24]; 4) 聚氨酯链中二硫键的动态交换。

3.6 降解性能测试

目前使用的食品包装材料多数为石油基聚合物,在自然环境中难以分解,容易造成环境污染。本研究使用来自于大自然的蓖麻油作为聚氨酯薄膜的多元醇,蓖麻油分子中的甘油三酯结构可以被脂肪酶逐步水解^[25]。故采用酶降解法验证单宁酸基聚氨酯样品 STPU4 的生物降解性,降解中失重率与时间的关系如图 7 所示。酶解 140 h 后,膜 STPU4 失重率为 68.3%。

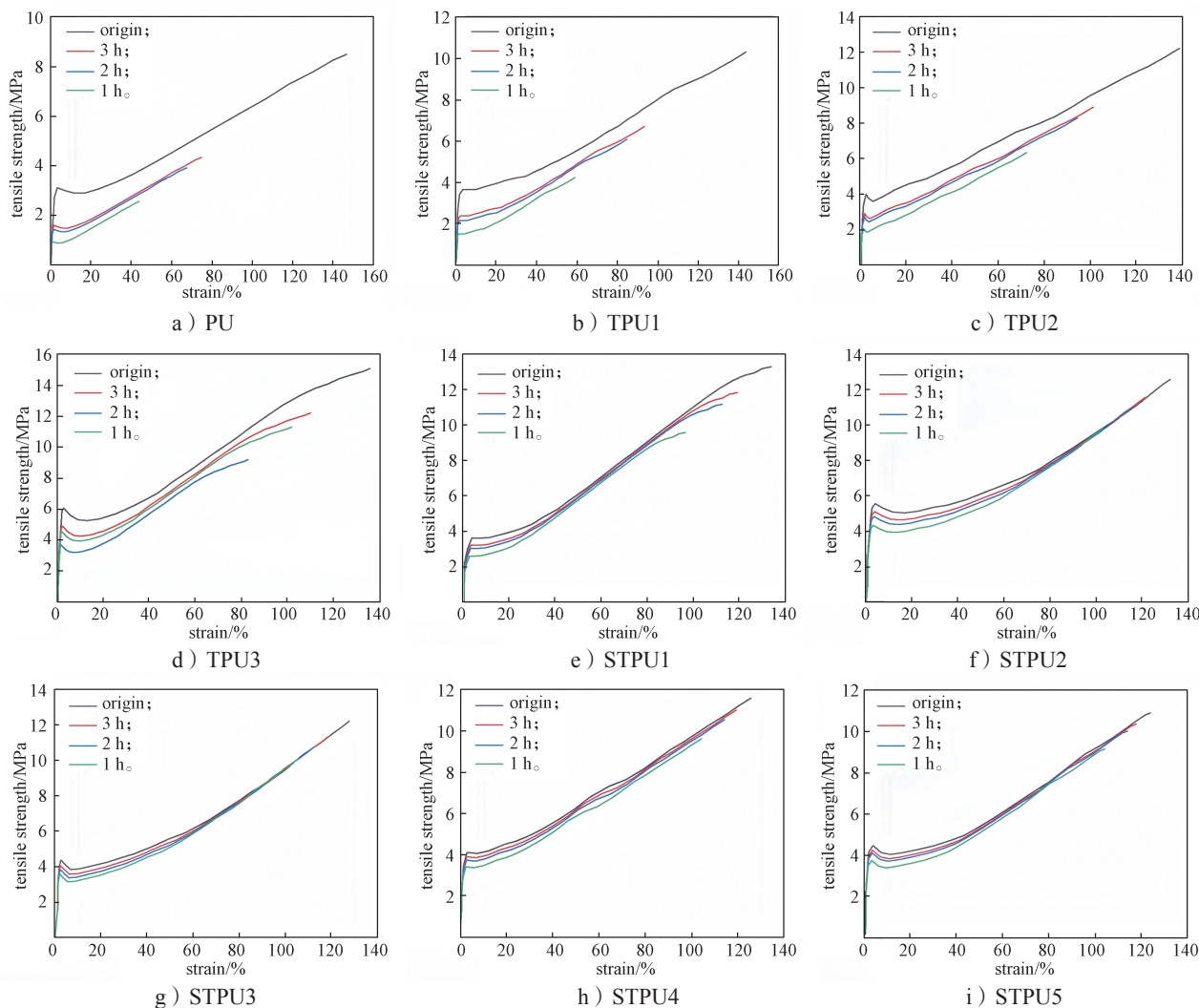


图 6 单宁酸基聚氨酯自修复时的应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of tannic acid-based polyurethanes during self-healing

表 2 单宁酸基聚氨酯自修复效率随时间的变化
Table 2 Tannic acid-based polyurethane self-healing efficiency over time

样品	自愈时间 /h	$\sigma_{\text{origin}}/\text{MPa}$	$\sigma_{\text{healed}}/\text{MPa}$	$\eta/\%$
PU	1	8.5	2.6	31
	2	8.5	3.9	46
	3	8.5	4.3	51
TPU1	1	10.3	4.2	41
	2	10.3	6.1	59
	3	10.3	6.7	65
TPU2	1	12.2	6.3	52
	2	12.2	8.3	68
	3	12.2	8.9	73
TPU3	1	15.1	9.2	61
	2	15.1	11.3	75
	3	15.1	12.2	81
STPU1	1	13.3	9.6	72
	2	13.3	11.2	84
	3	13.3	11.8	89
STPU2	1	12.6	9.8	78
	2	12.6	10.9	87
	3	12.6	11.6	92
STPU3	1	12.2	10.0	82
	2	12.2	10.7	88
	3	12.2	11.3	93
STPU4	1	11.6	9.6	83
	2	11.6	10.6	91
	3	11.6	11.0	95
STPU5	1	10.9	9.1	83
	2	10.9	10.0	92
	3	10.9	10.4	95

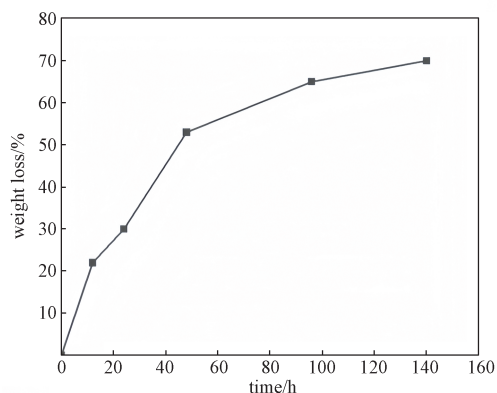


图 7 单宁酸基聚氨酯酶降解失重率与时间的关系
Fig. 7 Tannic acid-based polyurethane enzyme degradation weight loss as a function of time

4 结论

自修复材料在包装行业的应用有望提升包装材料的耐用性与可靠性,通过自动修复磨损或划伤,减少材料浪费和降低材料对环境的影响。本研究基于预聚体法制备了一种单宁酸基聚氨酯薄膜。所得主要结论如下:随着 TA 用量的增加,单宁酸基聚氨酯薄膜的热稳定性逐渐提高;随着双(2-羟乙基)二硫化物用量的增加,单宁酸基聚氨酯薄膜的热稳定性逐渐降低。在自愈温度为 80 ℃、时间为 3 h 时,样品 STPU4、STPU5 的自修复效率最高,为 95%。用脂肪酶酶解样品 STPU4 的 140 h 后,STPU4 失重率为 68.3%。该材料表现出良好的自修复和降解性能,在包装材料领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] SARAL S K, INDUMATHI M P, RAJARAJESWARI G R. Mahua Oil-Based Polyurethane/Chitosan/Nano ZnO Composite Films for Biodegradable Food Packaging Applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 124: 163-174.
- [2] ZHONG Y Y, ZHANG T, ZHANG W S, et al. Antibacterial Castor Oil-Based Waterborne Polyurethane/Gelatin Films for Packaging of Strawberries[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2023. DOI: 10.1016/j.fpsl.2023.101055.
- [3] LIU Y, LI Z J, ZHANG Z T, et al. Thermal-Driven Self-Healing Waterborne Polyurethane with Robust Mechanical Properties Based on Reversible Phenol-Carbamate Network and Fe^{3+} -Catechol Coordination Bond[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 153(1): 106153.
- [4] LOU W J, CHEN Y S, MA H J, et al. Antioxidant and α -Amylase Inhibitory Activities of Tannic Acid[J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 55(9): 3640-3646.
- [5] KARABAGIAS V K, GIANNAKAS A E, ANDRITSOS N D, et al. Novel Polylactic Acid/Tetraethyl Citrate Self-Healable Active Packaging Films Applied to Pork Fillets' Shelf-Life Extension[J]. Polymers, 2024, 16(8): 1130.
- [6] GAO F, CAO J C, WANG Q B, et al. Properties of

- UV-Cured Self-Healing Coatings Prepared with Pcdl-Based Polyurethane Containing Multiple H-Bonds[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 113: 160–167.
- [7] UTATSU K, MOTOYAMA K, NAKAMURA T, et al. Tannic Acid-Based Sustained-Release System for Protein Drugs[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2023, 643: 123229.
- [8] XU Y R, CHEN D J. A Novel Self-Healing Polyurethane Based on Disulfide Bonds[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2016, 217: 1191–1196.
- [9] QU Q, WANG H, HE J, et al. Synthesis and Properties of Responsive Self-Healing Polyurethane Containing Dynamic Disulfide Bonds[J]. High Performance Polymers, 2021, 33: 1132–1140.
- [10] CHANG K, JIA H, GU S Y. A Transparent, Highly Stretchable, Self-Healing Polyurethane Based on Disulfide Bonds[J]. European Polymer Journal, 2019, 112: 822–831.
- [11] SONG Z, GAO F, ZHANG W, et al. Biobased Polyurethane Coatings with Fast Self-Healing and Tunable Mechanical Properties Derived from Curcumin and Castor Oil[J]. Progress in Organic Coatings: An International Review Journal, 2023, 183: 107816.
- [12] ZHOU L J, YU L Q, DING M M, et al. Synthesis and Characterization of pH-Sensitive Biodegradable Polyurethane for Potential Drug Delivery Applications[J]. Macromolecules, 2011, 44(4): 857–864.
- [13] KOPCZYŃSKA P, CALVO-CORREAS T, ECEIZA A, et al. Synthesis and Characterisation of Polyurethane Elastomers with Semi-Products Obtained from Polyurethane Recycling[J]. European Polymer Journal, 2016, 85: 26–37.
- [14] LI C Y, WANG P, ZHANG D, et al. Near-Infrared Responsive Smart Superhydrophobic Coating with Self-Healing and Robustness Enhanced by Disulfide-Bonded Polyurethane[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(40): 45988–46000.
- [15] LUO S, YANG K, ZHONG Z, et al. Facile Preparation of Degradable Multi-Arm-Star-Branched Waterborne Polyurethane with Bio-Based Tannic Acid[J]. RSC Advances, 2018, 8(66): 37765–37773.
- [16] WANG J, ZHOU S, ZHANG Q, et al. Tannic Acid as Cross-Linker and Flame Retardant for Preparation of Flame-Retardant Polyurethane Elastomers[J]. Reactive and Functional Polymers, 2022, 181: 105454.
- [17] SONG Y H, SONG G J, LI J L, et al. High-Efficiency Self-Repairing Polyurethane Based on Synergy of Disulfide Bonds and Graded Hydrogen Bonds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 141(5): e54284.
- [18] PAN Z, FENG G D, XUE Y J, et al. A Novel Green Polyurethane Adhesive Based on Castor Oil and Tannic Acid with Excellent Water, Salt, Acid, Alkali and Antibacterial Properties[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 204(7): 117325.
- [19] YONG Y, LIU Y, ZHANG Z T, et al. Shape Memory Polyurethane Composite with Fast Response to Near-Infrared Light Based on Tannic Acid-Iron and Dynamic Phenol-Carbamate Network[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2024: e2400105.
- [20] LUO S, FAN L, YANG K, et al. In Situ and Controllable Synthesis of Ag NPs in Tannic Acid-Based Hyperbranched Waterborne Polyurethanes to Prepare Antibacterial Polyurethanes/Ag NPs Composites[J]. RSC Advances, 2018, 8(64): 36571–36578.
- [21] JIANG X L, QIN R, WANG M H, et al. Controllable Wide Temperature Range and High Damping Polyurethane Elastomer Based on Disulfide Bond and Dangling Chain[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32(5): 2185–2196.
- [22] 王 哲. 功能自修复热塑性聚氨酯弹性体的制备与性能研究 [D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2023.
WANG Zhe. Preparation and Properties Study of Functional Self-Repairing Thermoplastic Polyurethane Elastomer[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2023.
- [23] CAO S, LI S H, LI M, et al. A Thermal Self-Healing Polyurethane Thermoset Based on Phenolic Urethane[J]. Polymer Journal, 2017, 49(11): 775–781.
- [24] PENG H Y, DU X S, CHENG X, et al. Room-Temperature Self-Healable and Stretchable Waterborne Polyurethane Film Fabricated via Multiple Hydrogen Bonds[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 151: 106081.
- [25] 欧艺威. 可降解型聚氨酯树脂的制备及其降解行为研

究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2022.

OU Yiwei. Study on Synthesis and Degradation Behavior of Degradable Polyurethane Resin[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2022.

(责任编辑: 邓 彬)

Preparation and Properties of Tannic Acid-Based Polyurethane Films with Hydrogen and Disulfide Bonds

YE Peng, XU Zehong, WANG Yangyang, LI Ziyun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Tannic acid was used as the cross-linking agent, castor oil as the polyol of polyurethane, isophorone diisocyanate as the polyisocyanate of polyurethane, and bis(2-hydroxyethyl) disulfide and 1, 4-butanediol as the chain extender of polyurethane. Tannic acid-based polyurethanes were prepared by the pre-polymerization method, and the effects of the dosages of tannic acid and bis(2-hydroxyethyl) disulfide on the glass transition temperatures, thermal stability and self-repairing properties of polyurethanes were studied. self-repairing properties, while the biodegradation properties of tannic acid-based polyurethane films were evaluated using a lipase-based enzymatic degradation method. It was shown that an increase in the dosage of tannic acid led to an increase in the glass transition temperature of tannic acid-based polyurethane films and enhanced the thermal stability, while an increase in bis(2-hydroxyethyl)disulfide had no effect on the glass transition temperature of the films, but the thermal stability of the films was reduced; the self-healing efficiency of the STPU4 films was as high as 95% under the specific conditions (80 °C , 3 h). In addition, the mass loss of the STPU4 membrane reached 68.3% after 140 h of lipolytic digestion.

Keywords: self-healing; bio-based; tannic acid; polyurethane; degradable