

蓖麻油改性聚氨酯网络结构的分子模拟与表征

周新星, 田 丰

(山西大学 资源与环境工程研究所, 山西 太原 030006)

摘 要: 为探明蓖麻油改性聚氨酯 (BMP) 的网络结构, 采用分子动力学模拟, 利用光学显微镜、扫描电子显微镜及原子力显微镜, 从微观角度和分子尺度研究不同质量分数蓖麻油对聚氨酯 (PU) 网络结构的影响。研究表明: 聚氨酯的回转半径随着蓖麻油质量分数的增大呈增大趋势, 当蓖麻油质量分数为 15% 时, 聚氨酯的回转半径最大, 泡沫均匀性和网络结构最优。蓖麻油改性聚氨酯的交联密度随着蓖麻油质量分数增大而提升; 分子模拟和实验结果吻合良好。蓖麻油改性聚氨酯可形成明显的网络结构, 蓖麻油的加入改变了聚氨酯网络结构中分子链的回转半径及体系分子的空间结构, 且蓖麻油质量分数对聚氨酯网络结构的均匀性影响显著。研究结论可为蓖麻油改性聚氨酯矿用防水注浆材料的研发提供依据。

关键词: 蓖麻油; 聚氨酯; 网络结构; 分子动力学模拟; 微观形貌; 回转半径

中图分类号: TQ323.8

文献标志码: A

文章编号: 1008-0562(2026)01-0123-06

Molecular simulation and characterization of castor oil-modified polyurethane network structure

ZHOU Xinxing, TIAN Feng

(Institute of Resources and Environmental Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: To investigate the network structure of castor oil-modified polyurethane (BMP), molecular dynamics simulations, optical microscopy, scanning electron microscopy, and atomic force microscopy were used to study the effects of different castor oil mass fractions on the micro-network structure of polyurethane (PU) from a microscopic and molecular scale perspective. The results show that the radius of gyration of polyurethane increases with the increase of castor oil mass fraction, reaching its maximum at a castor oil mass fraction of 15%, at which point the foam uniformity and network structure are the best. The crosslinking density of castor oil-modified polyurethane also increases with the castor oil mass fraction; the molecular simulation and experimental results are in good agreement. Castor oil-modified polyurethane can form a distinct network structure, and the addition of castor oil changes the radius of gyration of molecular chains and the spatial structure of molecules in the polyurethane network. Moreover, the castor oil mass fraction exerts a significant influence on the uniformity of the polyurethane network structure. The study provides a basis for the development of castor oil-modified polyurethane waterproof grouting materials for mining applications.

Keywords: castor oil; polyurethane; network structure; molecular dynamic simulation; microscopic morphology; radius of gyration

0 引言

聚氨酯 (PU) 被广泛应用于制备弹性体、泡

沫材料、涂层、黏结剂、纤维、热固性塑料和热塑性塑料^[1-3]。聚氨酯主要由聚醚多元醇和异氰酸酯反应生成, 然而聚醚多由石油产物提炼而来^[4-5]。

收稿日期: 2025-10-21 修回日期: 2025-11-10 接受日期: 2025-11-28 责任编辑: 张雯

基金项目: 山西省科技厅成果转化引导专项 (202204021301075); 山西省三晋英才青年拔尖人才项目 (SJYC2024-308)

作者简介: 周新星 (1990-), 男, 湖南 祁阳人, 博士, 副教授, 主要从事固废基道路建筑材料及注浆材料方面的研究。

E-mail: zxx09432338@sxu.edu.cn

为开发廉价、可再生、环境友好的聚醚，学者利用植物油（豆油、菜籽油、蓖麻油）及藻类提取物等替代聚醚多元醇^[6-8]。蓖麻油分子量大，活泼羟基较多，能直接与异氰酸酯发生反应生成聚氨酯，且能够形成网络结构，是一种廉价、可再生的聚醚替代材料^[9]。

学者对蓖麻油改性聚氨酯（BMP）进行了研究。XU等^[10]以蓖麻油合成聚氨酯，并添加液态金属和氢氧化铝作为混合热导填充剂，制备的蓖麻油基聚氨酯复合材料具有优异的导热率和机械强度。LI等^[11]研发的蓖麻油基水性聚氨酯薄膜，生物基量高达90.9%，并具有良好的机械性能、防水性能和耐腐蚀性能。TANG等^[12]利用蓖麻油的高羟基值和黏度制备了改性聚氨酯缓释涂层，对尿素的包覆缓释效果良好，缓释期可达70 d，并抑制60%以上的氨挥发。ALVES等^[13]分析了异氰酸酯和蓖麻油在不同温度及质量比下对聚氨酯泡沫可溶性的影响，通过傅里叶变换红外光谱证实了蓖麻油可替代石化源聚醚，并且温度对泡沫可溶性影响较小；蓖麻油/异氰酸酯比例越大，泡沫可溶性越差。ALVES等^[14]进一步利用蓖麻油改性聚氨酯制备油漆，并对其各项性能进行表征，结果显示，其热稳定性、黏附性、防水性、耐腐蚀性和抗紫外降解能力均优于商业油漆。

当前对蓖麻油改性聚氨酯的研究集中在性能评价、微观机理及化学反应过程等方向，鲜有对蓖麻油改性聚氨酯网络结构特性进行分子尺度的研究。本文以蓖麻油改性聚氨酯为研究对象，通

过分子动力学模拟、光学显微镜和扫描电子显微镜技术，从分子尺度表征蓖麻油改性聚氨酯网络结构的特性，包括网络结构形貌、分形维数、回转半径、径向分布函数，进而阐明蓖麻油分子结构和微观运动对聚氨酯微观结构的影响规律。

1 实验

1.1 原材料

蓖麻油选用生物医用蓖麻油，室温下黏度为0.68 Pa·s，相对密度为0.956~0.969 g/cm³，羟值约为163 mgKOH/g。异氰酸酯选用二苯基甲烷二异氰酸酯（简称聚合MDI），牌号为PM-200，其-NCO质量分数为30.5%~32.0%。聚醚多元醇选用质量比为1:1的聚醚N204和N303。助剂方面，选用三乙醇胺（分析纯）、1,4-丁二醇（分析纯）、AK8805甲基硅油（分析纯）分别作为催化剂、扩链剂和泡沫稳定剂。

1.2 蓖麻油改性聚氨酯的制备

将聚合MDI预热至50℃，恒温30 min，制得A料。将质量分数分别为0、5%、10%、15%、20%的蓖麻油加入到质量比为1:1的聚醚多元醇N204和N303中，放入烧杯，50℃恒温30 min，设置搅拌速率为300 r/min，进行磁力搅拌，制得B料。在35℃下将质量比为1:1的A、B料混合并恒温搅拌，速率为300 r/min，30 min后即得到蓖麻油改性聚氨酯材料。蓖麻油改性聚氨酯（BMP）基本组成见表1。

表1 蓖麻油改性聚氨酯基本组成
Tab.1 fundamental components of BMP

编号	质量分数/%						
	蓖麻油	聚醚N204	聚醚N303	MDI	三乙醇胺	1,4-丁二醇	AK8805
PU	0	24.42	24.42	48.82	0.19	1.95	0.19
BMP-5	5	21.92	21.92	48.82	0.19	1.95	0.19
BMP-10	10	19.42	19.42	48.82	0.19	1.95	0.19
BMP-15	15	16.92	16.92	48.82	0.19	1.95	0.19
BMP-20	20	14.42	14.42	48.82	0.19	1.95	0.19

1.3 蓖麻油改性聚氨酯的网络结构表征

借助XSP-63XV型光学显微镜（OM）、EVO 10型扫描电镜（SEM）及原子力Nanosurf DriveAFM显微镜（AFM），观测蓖麻油改性聚氨酯网络结构微观特性，并结合分形几何学评价网络结构的分形维数。在分形几何学中，用样条线长度 L_r 和半径 r 的关系衡量粗糙度。分形维数可由对数坐标 $\ln L_r$ 和 $\ln r$ 求解得到，计算式为

$$L_r = Ar^{-(D-1)}, \quad (1)$$

式中： D 为分形维数，取[1,2)； $-(D-1)$ 为 $\ln L_r$ 和 $\ln r$ 拟合直线的斜率； A 为常数。

$\ln A$ 为 $\ln L_r$ 和 $\ln r$ 拟合直线在 $\ln L_r$ 轴上的截距。

1.4 蓖麻油改性聚氨酯的分子模型及模拟

蓖麻油是一种多羟基化合物，蓖麻油与聚合MDI反应生成聚氨酯，合成过程示意图1。从有机高分子数据库CCDC中获取蓖麻油改性聚氨酯及聚氨酯的结构信息，借助Materials Studio分子动力学软件，依据实验组分构建蓖麻油改性聚氨酯

分子模型, 见图 2。

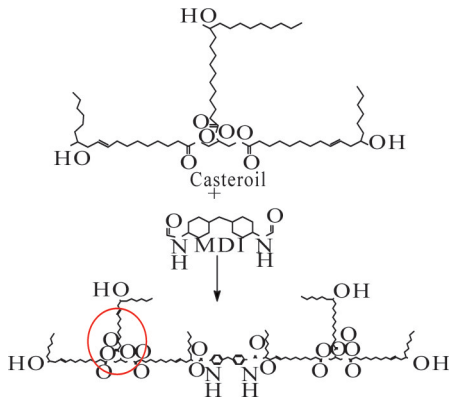


图 1 蓖麻油改性聚氨酯合成过程示意
Fig.1 schematic of BMP synthesis process

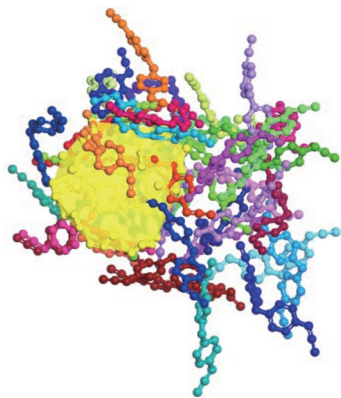


图 2 蓖麻油改性聚氨酯分子模型
Fig.2 molecular model of BMP

在模拟过程中, 选用 COMPASS 力场, 对分子模型进行几何优化, 以获得能量最低的稳定构型; 在 NVT 系综下进行 100 ps 的分子动力学模拟, 步长为 1 fs, 模拟精度设为 Fine, 温度设定为 298 K, 以平衡体系能量并获取初步数据; 在 NPT 系综下继续模拟 100 ps, 步长为 1 fs, 温度与压力分别设为 298 K 和 1 个标准大气压, 获得平衡结构。

2 结果及分析

2.1 聚氨酯网络结构的微观形貌

聚氨酯光学形貌见图 3。图中白色反光明显区域对应聚氨酯泡沫开孔, 黄色区域为聚氨酯。随着蓖麻油质量分数的增加, 蓖麻油改性聚氨酯材料的聚氨酯泡沫形貌规整程度、泡沫均匀性逐渐改善, 开孔泡沫数量减少。当蓖麻油质量分数为 15% 时, 蓖麻油改性聚氨酯 (BMP-15) 泡沫均匀性和网络结构表现最优。当蓖麻油质量分数为 20% 时, 蓖麻油改性聚氨酯 (BMP-20) 泡沫光泽度下降, 灰度值仅为 131 (灰度值范围为 0~255), 视野不明亮, 且存在部分黑色丝状聚氨酯。整体来看, 随着蓖麻油质量分数的增加, 蓖麻油改性聚氨酯的网络结构均匀性逐步改善, 结构更加规则。结合分形几何学及相关测量技术可知, PU、BMP-5、BMP-10、BMP-15 及 BMP-20 的分形维数分别为 1.2、1.4、1.5、1.8 和 1.6。结果显示, BMP-15 具有更佳的分形维数, 对应的网络结构不规则程度也相对更高。

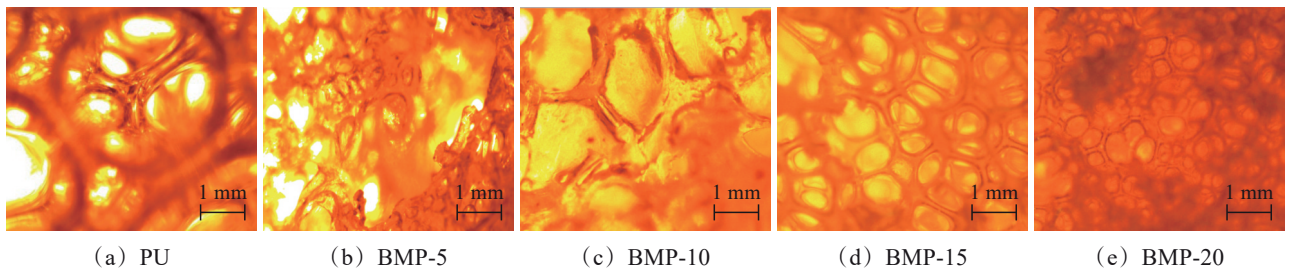


图 3 蓖麻油改性聚氨酯的光学形貌
Fig.3 optical morphology of BMP

为明确蓖麻油改性聚氨酯网络结构微观形貌, 的扫描电子显微镜对其网络结构进行分析, 结果选取蓖麻油质量分数为 15% 的样品, 借助高倍率 见图 4。

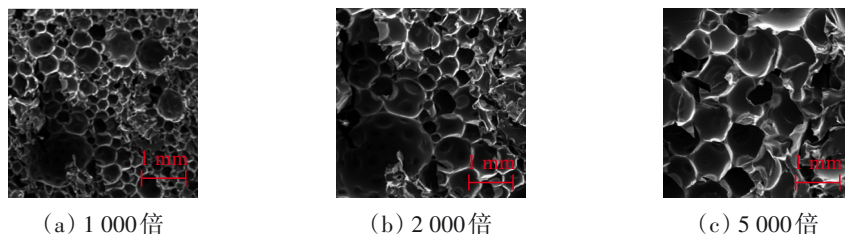


图 4 BMP-15 的扫描电镜形貌
Fig.4 scanning electron microscope morphology of BMP-15

聚氨酯泡沫含有少量开孔气孔且泡沫大小不均匀,部分区域有折叠泡沫层,这些泡沫相互环绕,形成了聚氨酯网络结构。

选取蓖麻油质量分数分别为5%、10%、15%和20%的改性聚氨酯进行原子力显微测试,结果见图5。

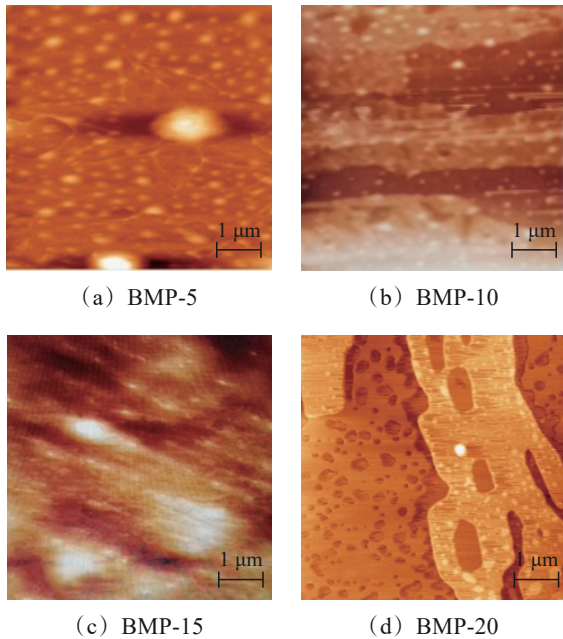


图5 BMP的原子力显微镜图谱

Fig.5 atom force microscope topography of BMP

当蓖麻油质量分数为5%时,蓖麻油改性聚氨酯仅部分区域形成网络结构,且网络结构中还存在开孔气孔,不利于聚氨酯使用,特别是开孔气孔的存在会降低聚氨酯的力学性能和渗水系数^[15]。随着蓖麻油质量分数的增加,聚氨酯的网络结构不断深化,网络形状更加清晰。但当蓖麻油质量分数达到20%时,蓖麻油改性聚氨酯原子力显微图谱显示其网络结构变差,可能是由于蓖麻油质量分数过大,异氰酸指数降低(蓖麻油质量分数为20%时,异氰酸指数较15%时降低了25%)。蓖麻油的大量加入导致高反应活性的伯羟基质量分数下降,低反应活性的仲羟基质量分数上升,使异氰酸基团与高活性羟基的有效碰撞几率降低,羟基和异氰酸基团之间反应无法及时完成。

2.2 聚氨酯网络结构的空构型

蓖麻油改性聚氨酯与聚氨酯的回转半径具有显著差异,而这种差异由蓖麻油改性剂的调控作用决定^[16]。BMP回转半径见图6。当蓖麻油质量分数为10%~20%时,随着质量分数的增加,聚氨酯回转半径特征峰不断向右偏移,其中第一特征峰的偏移最为明显。蓖麻油改性聚氨酯的回转半径

较大,当蓖麻油质量分数为5%~20%时,随着质量分数的增加,蓖麻油改性聚氨酯回转半径特征峰数量不断减少,峰值(概然密度)不断增大。由此可知蓖麻油改性聚氨酯网络结构中主链之间相隔较远,支链之间相互缠绕程度大。

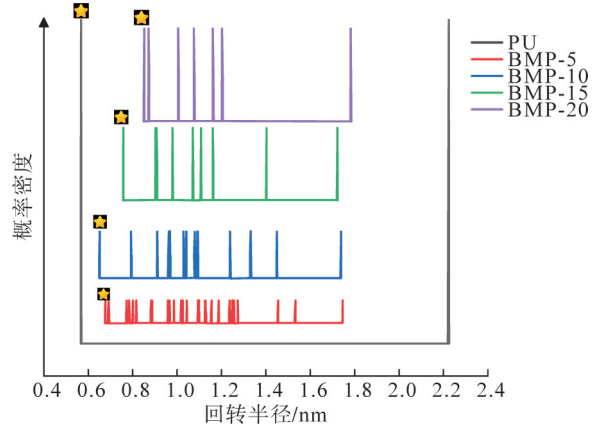


图6 BMP回转半径

Fig.6 radius of gyration of BMP

径向分布函数是描述粒子周围其他粒子分布状态的物理量,表征参考原子周围原子的概率密度,其积分结果对应平均配位数^[17-20]。径向分布函数为

$$g(a) = \frac{\rho(a)}{\rho_0}, \quad (2)$$

式中: $\rho(a)$ 为距离参考粒子 a 处的局部粒子数密度; $\rho_0 = N/V$ 为系统的平均粒子数密度, N 为总粒子数, V 为系统体积。

BMP径向分布函数见图7。

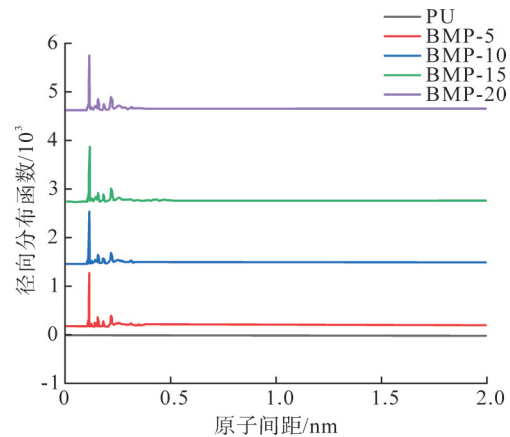


图7 BMP径向分布函数

Fig.7 radial distribution function of BMP

蓖麻油改性聚氨酯径向分布函数多分布在0.15~0.30 nm。随着蓖麻油质量分数的增加,聚氨酯网络结构中,处于原子/分子半径范围内的径向分布函数特征峰高度逐渐升高,峰面积持续增大。PU、BMP-5、BMP-10、BMP-15、BMP-20在0.15~

0.30 nm范围内的峰面积分别为0、82、94、108、109。表明网络结构中第一层原子概率密度不断增加,配位数增大。随着蓖麻油质量分数的增加,蓖麻油改性聚氨酯网络结构中第一层配位原子之间的结合力增强,原子的空间排列变得更密集。

PU、BMP-5、BMP-10、BMP-15、BMP-20的第一配位数分别为2.0、2.5、3.0、3.6、3.8。第一配位数随着蓖麻油质量分数增加而逐步上升的趋势。这一结果表明,蓖麻油可改善聚氨酯网络结构的排列方式,提高聚氨酯原子之间的紧密性。

聚氨酯网络空间结构排列见图8。经过动力学计算可知,在未改性聚氨酯体系中,分子排列以T排列(交叉排列)占比最高,其次是 θ 排列(正交排列), π 排列(平行排列)占比最少。其中,T排列和 θ 排列的占比合计超过90%,为体系的主排列。蓖麻油改性聚氨酯的分子排列与未改性聚氨酯相似,而且随着蓖麻油质量分数的增加,T排列和 θ 排列所占比例不断增加,最高可达98.5%。表明蓖麻油改性聚氨酯可提高聚氨酯中T排列和 θ 排列的占比,进而提升体系的交联密度。

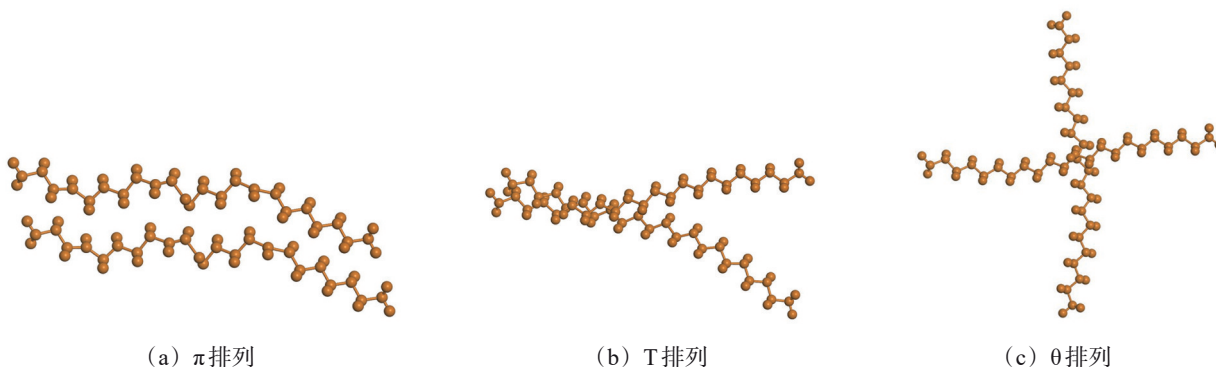


图8 聚氨酯网络空间结构排列

Fig.8 space structure arrangement of PU network

2.3 聚氨酯网络结构的微观运动

聚氨酯网络结构的微观运动过程见图9。在运动过程中,蓖麻油改性聚氨酯会贯穿整个网络。由于蓖麻油改性聚氨酯和聚氨酯极性相近,蓖麻油改性聚氨酯在运动过程中会倾向于向聚氨酯分子移动,形成交联状网络结构,这也是蓖麻油改

性聚氨酯网络结构中T排列和 θ 排列占比较高的原因。蓖麻油改性聚氨酯结构中,图1中红色圈内的羰基氧原子在运动过程中容易伸长断裂,从而使体系黏度变大。蓖麻油改性聚氨酯支链向聚氨酯分子靠近,形成稳定的聚氨酯包裹蓖麻油改性聚氨酯的网络结构。

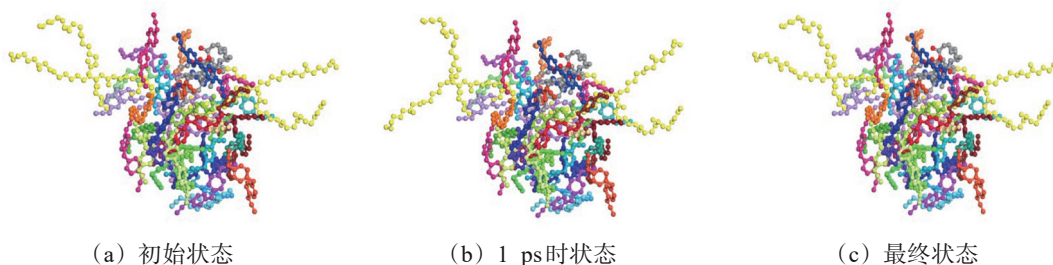


图9 聚氨酯网络结构的微观运动过程

Fig.9 microscopic movement process of PU network structure

3 结论

采用分子动力学模拟技术,借助光学显微镜、扫描电子显微镜及原子力显微镜,从微观角度和分子尺度对蓖麻油改性聚氨酯网络结构进行研究,得出如下结论。

(1) 蓖麻油质量分数从0增大到15%可改善聚氨酯的网络结构;而当蓖麻油质量分数超过15%

($\leq 20\%$)时,聚氨酯网络结构会出现劣化。同时,蓖麻油的引入可增大聚氨酯的回转半径和概率密度(几率密度)。

(2) 蓖麻油改性聚氨酯可提高聚氨酯中T排列和 θ 排列所占比例,增加体系的交联密度。

(3) 蓖麻油改性聚氨酯网络结构运动过程中,羰基氧原子易伸长断裂,造成蓖麻油改性聚氨酯体系交联密度增加,最终导致体系黏度变大。

参考文献(References):

- [1] WU F L, HAN S H, HU X P, et al. Barnacle-inspired robust adhesive strategy integrating with surface topological engineering for durable fire protection of polyurethane foam[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 525: 170428.
- [2] FAN X H, LIU L, HU X Y, et al. Lightweight and ultra-stretchable core-shell structured thermoplastic polyurethane-based phase-change-material-loaded aerogel for wearable thermal regulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 525: 170848.
- [3] LI Z Y, QIAN L J, XI W, et al. The behavior and mechanism of novel clustered phosphate ester derivative in simultaneously enhancing the flame retardancy and mechanical properties of thermoplastic polyurethanes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 525: 170492.
- [4] PURWANTO N S, CHEN Y X, WANG T, et al. Rapidly synthesized, self-blowing, non-isocyanate polyurethane network foams with reprocessing to bulk networks *via* hydroxyurethane dynamic chemistry[J]. *Polymer*, 2023, 272: 125858.
- [5] STRADOLINI P, GRYCZAK M, PETZHOLD C L. Polyols from castor oil (*Ricinus communis*) and epoxidized soybean oil (*Glycine max*) for application as a lubricant base[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2024, 101(3): 321-334.
- [6] YAO L, BAHARUM A, YU L J, et al. A vegetable-oil-based polyurethane coating for controlled nutrient release: a review[J]. *Coatings*, 2025, 15(6): 665.
- [7] CORTÉS-TRIVIÑO E, FERNÁNDEZ-PRIETO S, MARTÍNEZ I, et al. Vegetable oil-derived polyether-polyester thermosets: solvent-free synthesis and mechanical properties[J]. *Industrial Crops and Products*, 2024, 222: 119734.
- [8] RAJIV G, MOHAMMED K A N, ANANDAKUMAR S, et al. Development of a partially bio-based sustainable polyurethane coating from non-edible Mahua oil[J]. *Construction and Building Materials*, 2025, 494: 143460.
- [9] REN S H, LI Z H, ZHOU W J, et al. Simultaneous robustness, reprocessing and self-healing of castor oil-based polyurethane vitrimers enabled by supramolecular nitrogen-coordinated dynamic covalent boronic ester[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 206: 117738.
- [10] XU C, DU J, JIA X, et al. Castor oil-based polyurethane ternary composites with enhanced thermal conductivity and mechanical properties by using liquid metal as second filler[J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(7): 6184-6197.
- [11] LI J W, HONG C Y, ZHANG J Q, et al. Novel multifunctional highly crosslinked bio-based waterborne polyurethane networks modified via long fatty hydrophobic side chains[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 189: 108340.
- [12] TANG J W, ZHANG Z, GE T Z, et al. Development and application of vegetable oil-based polyurethane coated fertilizers [J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, 301: 120705.
- [13] ALVES L R, CARRIELLO G M, PEGORARO G M, et al. Green polyurethane foams: replacing petrochemical polyol with castor oil through factorial design[J]. *Journal of Polymer Research*, 2024, 31(8): 227.
- [14] ALVES L R, CARRIELLO G M, PEGORARO G M, et al. Development and characterization of a simple and fast castor oil-based polyurethane coating[J]. *Polymer Bulletin*, 2024, 81(18): 17049-17074.
- [15] GHOLAMI M S, DOUTRES O, ATALLA N. Effect of microstructure closed-pore content on the mechanical properties of flexible polyurethane foam[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2017, 112: 97-105.
- [16] CAO X D, TAO Y Z, LUCIA L A, et al. Preparation and properties of polyurethane/benzyl amylose semi-interpenetrating networks [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(3): 1299-1305.
- [17] MA Y B, ZHU X J, ZHANG Y H, et al. Castor oil-based adhesives: a comprehensive review[J]. *Industrial Crops and Products*, 2024, 209: 117924.
- [18] MISHRA V K, PATEL R H. Synthesis and characterization of flame retardant polyurethane: effect of castor oil polyurethane on its properties[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 175: 109132.
- [19] TSUCHIDA E. Revisiting the minimum image locus method for calculating the radial distribution functions[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2023, 1227: 114256.
- [20] JI X F. Diffusion model of Lennard-Jones fluids based on the radial distribution function[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2022, 126(44): 9008-9015.