

doi:10.3969/j.issn.1673-5854.2024.05.008

综述评论——生物质材料

植物油基非异氰酸酯聚氨酯研究进展

沈佳晖, 汤思雨, 张维浩, 王洋, 张超群*

(华南农业大学, 材料与能源学院, 广东 广州 510642)

摘要:环碳酸酯与胺基可通过聚加成反应制备得到非异氰酸酯聚氨酯(NIPU),该反应是NIPU合成的最优途径,无需用到光气,反应条件温和,不易产生副产物。本文以植物油为基础化学原料出发,分析了植物油基NIPU制备路线的原料——植物油基环碳酸酯的现状和转化技术难点,如在植物油基环碳酸酯的合成中,虽然以四丁基溴化铵为代表的分子均相催化剂的催化效率一般,但是该类小分子均相催化剂是目前制备植物油基环碳酸酯的过程中实际应用和研究最常用的催化剂。本文阐述了5种常见的植物油,如大豆油、亚麻籽油、葵花籽油、蓖麻油和麻风树油,制备植物油基NIPU的制备条件及其特点,得出不同种类植物油因其官能度的不同,所制备得到的NIPU材料性能也不同,其中大豆油是迄今为止报道最多,也是更易实现工业化的植物油。本文还总结了目前植物油基NIPU应用于涂料、胶黏剂、泡沫和伤口敷料等领域的现状,并对植物油基NIPU的未来发展方向进行了展望。

关键词:植物油;非异氰酸酯聚氨酯;环碳酸酯

中图分类号:TQ35

文献标志码:A

文章编号:1673-5854(2024)05-0061-14

引文格式:沈佳晖,汤思雨,张维浩,等.植物油基非异氰酸酯聚氨酯研究进展[J].生物质化学工程,2024,58(5):61-74.

Research Progress in Plant Oil-based Non-isocyanate Polyurethane

SHEN Jiahui, TANG Siyu, ZHANG Weihao, WANG Yang, ZHANG Chaoqun

(College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Non-isocyanate polyurethane (NIPU) can be prepared by polyaddition of cyclic carbonates and amine groups. This reaction is the best way to synthesize NIPU, which not only does not require phosgene, but also has mild reaction conditions as well as not easy to produce by-products. Starting from vegetable oil as the basic chemical raw material, the article analyzes the status and technical difficulties of conversion of plant oil-based cyclic carbonate, i. e., the raw material of plant oil-based NIPU preparation route. For example, in the synthesis of plant oil-based cyclic carbonates, although the catalytic efficiency of small-molecule homogeneous catalysts represented by tetrabutylammonium bromide is average, this type of small-molecule homogeneous catalysts is the most commonly used catalysts for practical application and research in the preparation of plant oil-based cyclic carbonates. The article describes the preparation conditions and their characteristics of five common plant oils, such as soybean oil, linseed oil, sunflower oil, castor oil and jatropha oil, for the preparation of plant oil-based NIPU, and concludes that the properties of NIPU materials obtained from different kinds of plant oils are different because of their different functionalities. Of those, soybean oil is the most reported and easier to industrialize plant oil by far. The article also summarizes the current status of vegetable oil-based NIPU applications in coatings, adhesives, foams and wound dressings.

Key word: plant oil; non-isocyanate polyurethane; cyclic carbonate

聚氨酯(PU)一般是由异氰酸酯与多元醇聚合制备得到的含有氨基甲酸酯基团嵌段的聚合物,具有良好的抗冲击性、耐腐蚀性和耐化学性等^[1-3],被广泛应用于涂料、弹性体、胶黏剂和泡沫等领域^[4-6]。但是异氰酸酯具有一定微毒性、湿敏性和不稳定性,其会对长期接触的研究人员的身体健康

收稿日期:2024-04-18

基金项目:国家自然科学基金优秀青年基金资助项目(32222057);粤港澳大湾区国际科技创新中心建设-国际科技合作领域(2023A0505050114)

作者简介:沈佳晖(1998—),女,甘肃平凉人,硕士生,研究方向为生物基高分子材料的可控构建

*通讯作者:张超群,博士生导师,研究领域:生物基高分子材料的可控构建;E-mail:zhangcq@scau.edu.cn.

造成潜在风险^[7];易与空气中的水分发生反应和诱导副反应发生,使得产品出现微孔,机械性能变差,以及生产、储存、运输的难度和成本增加。此外,绝大多数工业应用的 PU 材料来源于不可持续的石油基原料。随着人们对日益严重的环境问题的关注以及对材料安全要求的提高,安全、绿色的异氰酸酯替代品非异氰酸酯聚氨酯(NIPU)已成为人们关注的重点^[8]。目前以植物油为原料合成 NIPU 材料的研究主要集中在对前驱体——植物油基环碳酸酯的制备上。研究人员注意到,通过对植物油主链上的碳碳双键进行化学改性使其环氧化,并进一步与 CO₂发生偶合反应可制备得到植物油基环碳酸酯化合物。该反应不仅可用于后续制备植物油基 NIPU 材料,同时也通过化学方法将 CO₂固定在环碳酸酯内,积极响应了国家“碳中和,碳达峰”的目标。因此,以植物油为原料通过环氧化及环碳酸酯化改性制得植物油基环碳酸酯,进而与多胺发生聚加成反应制备得到植物油基 NIPU 是一条可持续发展的绿色环保合成路线。本文将从植物油转化为环碳酸酯的合成现状和技术难点、不同植物油制备 NIPU 的研究现状及植物油基 NIPU 的应用 3 个方面进行分析和阐述,对植物油基 NIPU 的未来发展方向进行展望。

1 植物油基环碳酸酯的合成现状和技术难点

1.1 多环碳酸酯的合成

多环碳酸酯被认为是制备 NIPU 的最有前途的原料,NIPU 的 4 种合成方法具体如下:1) 缩聚反应:利用多氯甲烷(聚碳酸酯)与多胺、聚氨基甲酸酯、聚碳酸酐和聚碳酸酯多元醇的反应均可合成得到 NIPU 材料^[9];2) 开环聚合:利用五元或七元环状氨基甲酸乙酯或氮丙啶阳离子开环聚合反应获得 NIPU^[10];3) 重排反应:利用原位合成的异氰酸酯中间体(酰基叠氮化物和叠氮氢氧化胺)与多元醇单体反应获得 NIPU^[11];4) 环碳酸酯路线(聚加成反应):利用环碳酸酯与多元胺的聚加成反应得到 NIPU 材料^[12]。

NIPU 的 4 种方法中前 3 种方法中相关前体的合成均需要使用到光气,反应条件较为苛刻,且在反应过程中易产生副产物,从而干扰反应进行。因此这些方法并不是合成 NIPU 的优选途径。第 4 种方法即多环碳酸酯与多元胺的聚加成反应被认为是最有前途的绿色制备 NIPU 的方法^[13-14],该方法没有光气参与反应,而且不需要避免水分等干扰因素。此外,由于该方法在生成氨基甲酸酯基团的同时又产生了大量羟基基团,新生成的羟基基团可与聚合体系内的氨基甲酸酯基团形成分子内或分子间氢键,从而进一步提高所制备的聚羟基聚氨酯(PHU)^[15-17]的力学性能、耐化学性、黏合性和水解稳定性^[18-19]。此外多环碳酸酯还具有高沸点、高闪点、低挥发性、低毒性和生物可降解性等优点^[20]。多环碳酸酯可通过环氧化合物与 CO₂偶合反应制备,该方法制备环碳酸酯具有 100% 的原子利用率,符合绿色化学的理念。植物油是可再生资源的典型代表之一,其分子结构中的碳碳双键作为反应位点制备得到环氧植物油,为合成植物油基环碳酸酯提供了良好基础。此外,植物油及其衍生物具有低挥发性的特点,具备与 CO₂在高温高压下进行化学反应的能力^[21]。

不同种类的植物油制备环碳酸酯时因环氧基团数目及位置不同,所以其制备的环碳酸酯含有不同的官能度,造成最终制备的高分子材料的性能各有千秋,以及由于植物油中具有氧化活性的不饱和双键位于不饱和脂肪酸的链中位置,化学改性后的环氧基团同样处于链中位置,导致因位阻效应而造成环氧植物油反应活性低、选择性差和环碳酸酯化反应需要在高温、高压条件下长时间反应。Cai 等^[22]通过模型建立得到环氧植物油与 CO₂偶合反应的活化能为 50 ~ 60 kJ/mol,而端位环氧的环氧化合物(如环氧丙烷和环氧氯丙烷等)活化能仅为 30 ~ 40 kJ/mol。因此,克服植物油环碳酸酯化反应活性低的缺陷,实现植物油在温和条件下由环氧化合物转换为环碳酸酯是一个极具挑战性的科学难题,也是以植物油基 NIPU 为代表的生物基高分子材料工业化生产的关键性问题。

1.2 合成多环碳酸酯的催化剂

1.2.1 四丁基溴化铵 单相小分子催化剂(均相催化剂)是化学反应中最常用的一类催化剂,其与反应物为一相,可发生没有相界存在的均相催化反应。Narang 等^[23]以环氧氯丙烷环碳酸酯化反应为模型,以一系列有机卤化物盐(包括溴铵、磷铵、咪唑、磺铵、吡啶、脒和胍)为催化剂,对反应体系进行系统性研究,发现溴铵类催化剂在该反应中具有最高的催化效率。此后,四丁基溴化铵(TBAB)作为溴铵的

一种,成为了植物油环碳酸酯化反应中最常用的催化剂。Javni 等^[24]以 TBAB 为催化剂转化环氧大豆油制备环碳酸酯,在压强为 5.65 MPa,温度为 140 °C 的条件下持续反应 22 h,转化率可达到 90%。但是,以 TBAB 为代表的小分子均相催化剂仍然无法达到让科研人员满意的催化效率。

为进一步提升催化效率,研究人员发现金属离子型 Lewis 酸或氢键供体有机物可作为助催化剂活化环碳酸酯化反应。Lewis 酸中的金属离子或氢键供体对环氧大豆油中的环氧基团进行配位活化或氢键结合活化,进而通过主催化剂中的卤素阴离子作为亲核试剂进攻配位物的碳开环从而形成环碳酸酯。Li 等^[25]以 TBAB 为主催化剂, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为助催化剂(主助催化剂物质的量比为 3:1),在压强 1.5 MPa、温度 140 °C 的条件下反应 40 h,所得大豆油基环碳酸酯的转化率达 89.2%,虽然双组分催化剂进一步提升了转化率,但还是远没有达到预期效果,并且在温和条件(特别是常温常压)下 CO_2 高效转化也并未实现。

1.2.2 离子液体 离子液体作为一种新型绿色非均相催化剂受到研究人员的关注,其包括离子液体与载体,前者为常温下熔融的阳离子、阴离子或二者的结合物,后者多为 SiO_2 和氧化石墨烯。离子液体的优势在于可以将多个有利于促进反应的催化活性位点(Lewis 酸碱位点、亲核试剂、氢键供体)结合在一个框架内,集主催化和助催化于一体,而且部分构型的离子液体能够实现对 CO_2 吸附和固定,从而进一步减少反应的限制条件、提升转化率。此外,非均相催化剂的使用可以克服均相催化剂与产物难以分离、无法重复利用且容易污染环境等缺陷。Yang 等^[26]以 1,4-二氮杂双环戊烯[2.2.2]辛烷、1,8-二氢杂双环戊烯[5.4.0]十一碳-7-烯等设计了一系列路易斯碱性离子液体,通过离子液体亲核叔氮诱导的氢键辅助环氧化物开环和二氧化碳活化,可在 CO_2 压强 1 MPa、温度 140 °C、反应时间 2 h 的条件下实现对环氧氯丙烷 90% 以上的转化率,但遗憾的是该工作未对具有更加复杂催化环境的内烯烃的催化进行研究。Cai 等^[27]利用制备得到的 MOF ($\text{UiO}-66\text{-NH}_2$) 材料,通过提供金属有机框架对 CO_2 实现吸附和固定,通过 Lewis 酸活性位点协同催化的机理实现对亚油酸甲酯的催化环碳酸酯化反应,反应条件为 120 °C、3 MPa,在 12 h 内获得的环碳酸酯产率为 94.4%,且催化剂循环回收 5 次后仍然有较好的催化活性。

1.3 植物油基环碳酸酯的合成路径

目前植物油基环碳酸酯的合成转化主要有 3 条路径:单组分均相催化、协同均相催化和非均相催化(图 1)。但无论是哪种路径,其反应机理都是一致的。主要概括为首先由催化剂提供的卤化物阴离子以亲核方式攻击环氧化物,使其开环形成烷氧基中间体,随后将 CO_2 插入在开环的环氧化物中间体中;最后,由于卤化物阴离子的离去基能力,通过分子内消除,形成了相应环状碳酸酯的五元环。

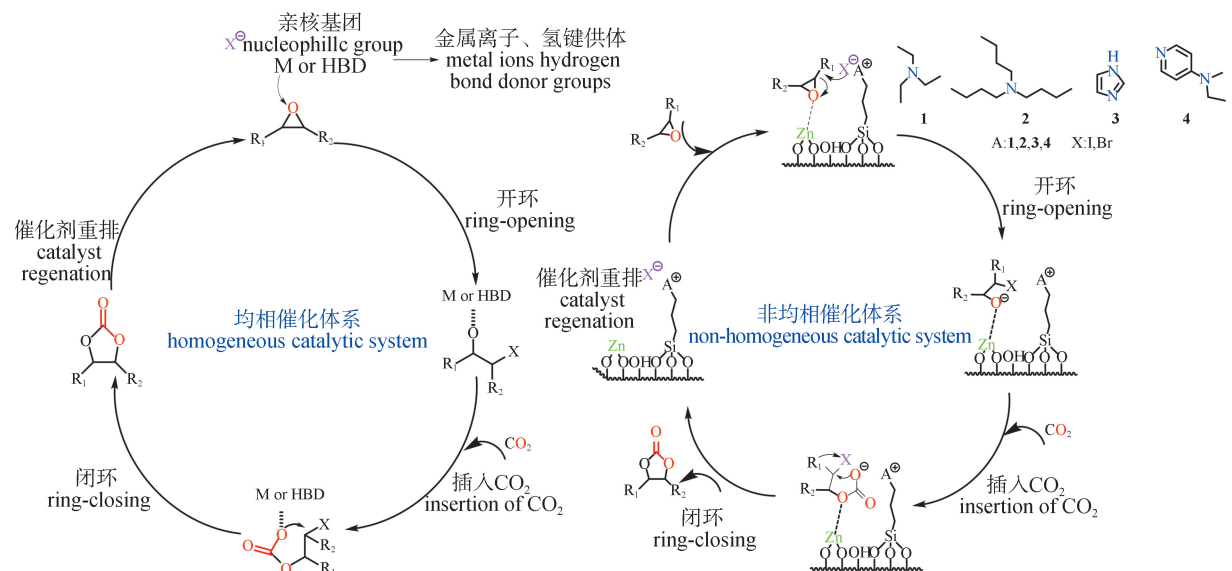


图 1 环氧植物油催化机理示意

Fig. 1 Schematic diagram of the catalytic mechanism of epoxidized plant oils

协同催化体系和非均相催化剂的应用极大地增强了环碳酸酯的催化效率,但由于协同催化体系具有催化剂与产物难以分离、无法重复利用、废弃金属离子污染环境等问题,非均相催化剂(离子液体)具有难以规模化制备和价格昂贵等缺点,导致两者在实际制备植物油基环碳酸酯过程中很少使用。目前在植物油基环碳酸酯转化过程中实际应用和研究最为常用的催化剂仍为 TBAB。

2 植物油基非异氰酸酯聚氨酯的制备

植物油是由具有不同脂肪酸链的甘油三酯组成的混合物,其中脂肪酸链的多样性包括双键的立体化学结构不同、不饱和程度不同以及脂肪酸链长度不同等^[28],最常见的3种不饱和脂肪酸是油酸($C_{18:1}$)、亚油酸($C_{18:2}$)、亚麻酸($C_{18:3}$)。这些特征使得不同种类的植物油具有不同的化学结构,从而具有各自独特的性能和用途^[29-30]。因此,研究人员致力于通过化学改性、可控聚合和配方优化等方法,面向不同植物油原料,合成新型生物基环碳酸酯(图2),然后进一步与二胺聚加成制备具有优异性能的生物基 NIPU 材料。

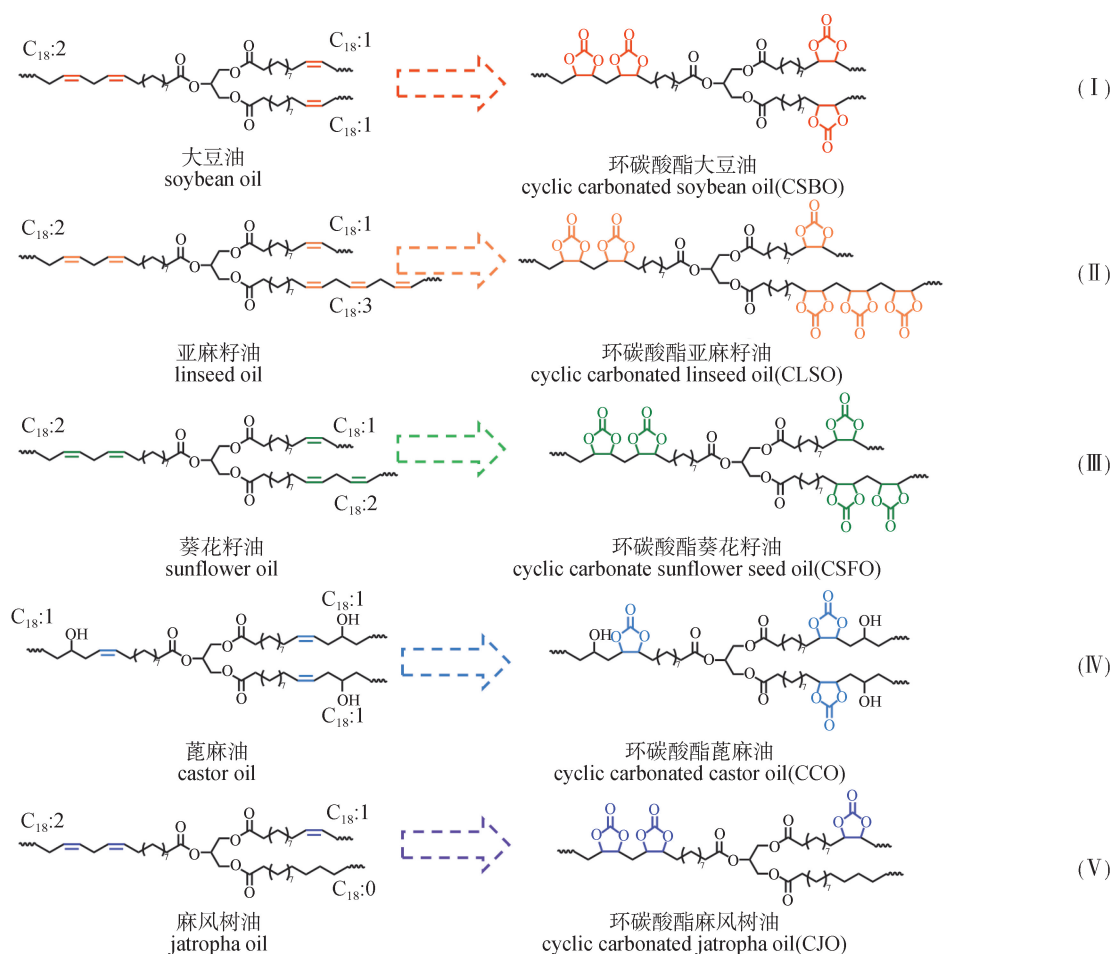


图2 不同种类植物油合成环碳酸酯

Fig. 2 Schematic diagram of synthesized cyclic carbonates from different kinds of plant oils

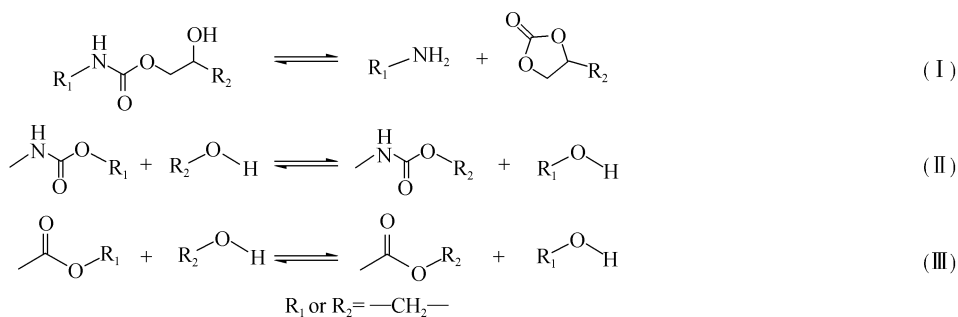
2.1 大豆油基非异氰酸酯聚氨酯

大豆油是从大豆中压榨提取出来的一种油,含有大量亚油酸,占总脂肪酸质量的52%~65%,是世界上最容易获得且成本最低的植物油之一。大豆油由于储量丰富且具有成熟的工业化生产体系,是最有希望替代石化资源用于高分子材料合成的生物质资源之一^[31]。大豆油经过双键环氧化后可用于制备大豆油基环碳酸酯,进而由二胺或多胺化合物进一步开环聚加成制得植物油基 NIPU 材料^[32]。

早在2004年,Tamami等^[33]在110℃下,以TBAB为催化剂,通过与 CO_2 反应,将环氧化大豆油高效

转化为含有五元环结构的大豆油基环碳酸酯,转化率高达94%,并以正丁胺为模型胺进行反应研究,结果表明:甘油三酯分子中的环碳酸酯基团被胺有效地开环形成羟基-氨基甲酸酯键系统。同时将大豆油基环碳酸酯与乙二胺、1,6-己二胺和三(2-氨基乙基)胺通过聚加成反应制备得到相应的NIPU网络,系统揭示了所得NIPU凝胶率、玻璃化转变温度和机械性能的水平与胺的类型的关系,以及乙二胺的化学计量效应。为了更进一步研究环氧化大豆油经环碳酸酯化和多胺开环聚加成制备NIPU的过程,Javni等^[24]以TBAB为催化剂,在140℃、5.65 MPa的条件下经22 h反应制得转化率超过98%的环碳酸酯大豆油,并通过与芳香族二胺(对苯二甲胺和间苯二甲胺)和环脂肪族二胺(异佛尔酮二胺)反应制备得到一系列大豆油基NIPU薄膜,同时系统研究了二胺结构和环碳酸酯基团与胺基的化学计量比值对NIPU结构、力学性能、物理性能和溶胀性能的调控关系。

此外,Hu等^[34]通过大豆油基环碳酸酯与生物基二胺成功制备出具有动态可逆作用的NIPU聚合网络,研究结果表明:大豆油基NIPU聚合网络在相对温和的条件(110℃,30~40 min)下具有出色的再加工性能,其交联密度和力学性能可经过多个处理循环后仍能完全恢复,该材料的加工性能依赖于NIPU聚合网络中的环碳酸酯氨解、转氨基甲酰化交换及酯交换3种动态可逆化学反应(图3)。



I. 环碳酸酯氨解 reversible cyclic carbonate aminolysis; II. 转氨基甲酰化交换 transcarbamoylation; III. transesterification

图3 大豆油基NIPU聚合网络内部的3种动态可逆化学反应^[34]

Fig.3 Three dynamic reversible chemical reactions within soybean oil-based NIPU polymeric networks^[34]

2.2 亚麻籽油基非异氰酸酯聚氨酯

亚麻籽油又称胡麻油,可从亚麻植物的种子中提取得到,拥有丰富的 α -亚麻酸与亚麻酸,在食品健康和医药领域得到广泛的应用。亚麻籽油具有高不饱和度,因此所得环碳酸酯亚麻籽油可提供更多环碳酸酯基团,有利于提升NIPU材料的力学性能。Wang等^[35]通过环氧化亚麻籽油和CO₂的偶合反应合成了一系列环碳酸酯官能团数量不同的亚麻籽油基环碳酸酯,然后利用不同分子结构的二胺(乙二胺、1,4-丁二胺、1,6-乙二胺和对苯二甲胺)与其反应得到新型可再生亚麻籽油基NIPU材料,并且系统研究了反应时间对环氧化亚麻籽油和CO₂偶合反应的转化率、产率等的影响,以及环碳酸酯官能团数量、二胺分子结构和环碳酸酯胺基摩尔分数对NIPU薄膜的影响规律,通过密度泛函理论计算揭示了环氧化亚麻籽油上不同位点的环氧基的反应性。结果表明,在温度为140℃、反应时间为12 h、CO₂压强为6 MPa的优选条件下可得到转化率高达98.3%的亚麻籽油基环碳酸酯;所得到的NIPU薄膜均具有优异的抗拉强度,尤其以间苯二甲胺作为聚加成固化剂制备的NIPU薄膜的抗拉强度可达到69.2 MPa,远高于同类材料。

Zhang等^[36]以环氧亚麻籽油为原料制备得到亚麻籽油基环碳酸酯,然后与不同的二胺及亲水基团聚合,得到绿色安全的阳离子、阴离子和非离子植物油基水性NIPU,同时,利用芳香族二胺、脂肪族二胺和聚醚二胺作为扩链剂,以调整所得到的植物油基NIPU的性能,并进一步评价了该制备路线的稳定性,结果表明:所有的水性NIPU分散体均具有良好的存储稳定性;阳离子NIPU薄膜具有良好的力学性能(最高拉伸性能大于9 MPa,最高断裂伸长率超过200%)和抗菌性能(对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌效率均在98%以上);阴离子NIPU薄膜的力学性能(最高拉伸性能大于8 MPa,最高断裂伸长率超过300%)、涂层性能(铅笔硬度最高为7H,交叉线黏附度最高为5B)良好,非离子NIPU表现出可定

制的优点。该工作报告的技术具有低成本、性能简单、环保、经济等优点,为制备植物油基水性 NIPU 材料提供了新策略。

2.3 葵花籽油基非异氰酸酯聚氨酯

葵花籽油由向日葵的种子提取得到,具有颜色金黄、澄清透明、气味芳香、价格低廉和容易获得等优点。葵花籽油作为一种重要的食用油,含有丰富的亚油酸,其质量占不饱和脂肪酸的 60% ~ 70%。此外,葵花籽油还具有保护心血管系统、维持皮肤健康与弹性、滋养头发等功效。葵花籽油相比于大豆油,碳碳双键数量更高,有利于提升所得 NIPU 材料交联程度,从而进一步提高材料性能。Doley 等^[37]以环氧葵花籽油为原料,在 120 °C、5 MPa CO₂ 的条件下,经 TBAB 催化反应 12 h 后制得葵花籽油基环碳酸酯,然后与乙二胺、二乙烯三胺和异佛尔酮二胺通过聚加成反应制备了一系列葵花籽油基 NIPU 材料,该材料在热、机械(拉伸强度 0.9 ~ 5.2 MPa,伸长率 100% ~ 240%)、化学和防腐性能等方面均具有优异的性能,其中,通过与二乙烯三胺聚加成得到的 NIPU 薄膜具有较高的断裂伸长率(240% ± 7%),通过与异佛尔酮二胺聚加成得到的 NIPU 薄膜则具有良好的阻隔性能,可为金属表面提供出色的防腐保护。

Maya 等^[38]以环氧葵花籽油为原料,合成 NIPU 所需的两种单体:其一为环氧葵花籽油与 CO₂ 偶合反应制备得到葵花籽油基环碳酸酯;其二为环氧葵花籽油与过量脂肪族二胺通过环氧开环反应制备得到葵花籽油基多胺多元醇。将这两种单体在 90 °C 下反应 24 h 即可得到高交联的具有优异机械性能的葵花籽油基 NIPU 薄膜(图 4)。

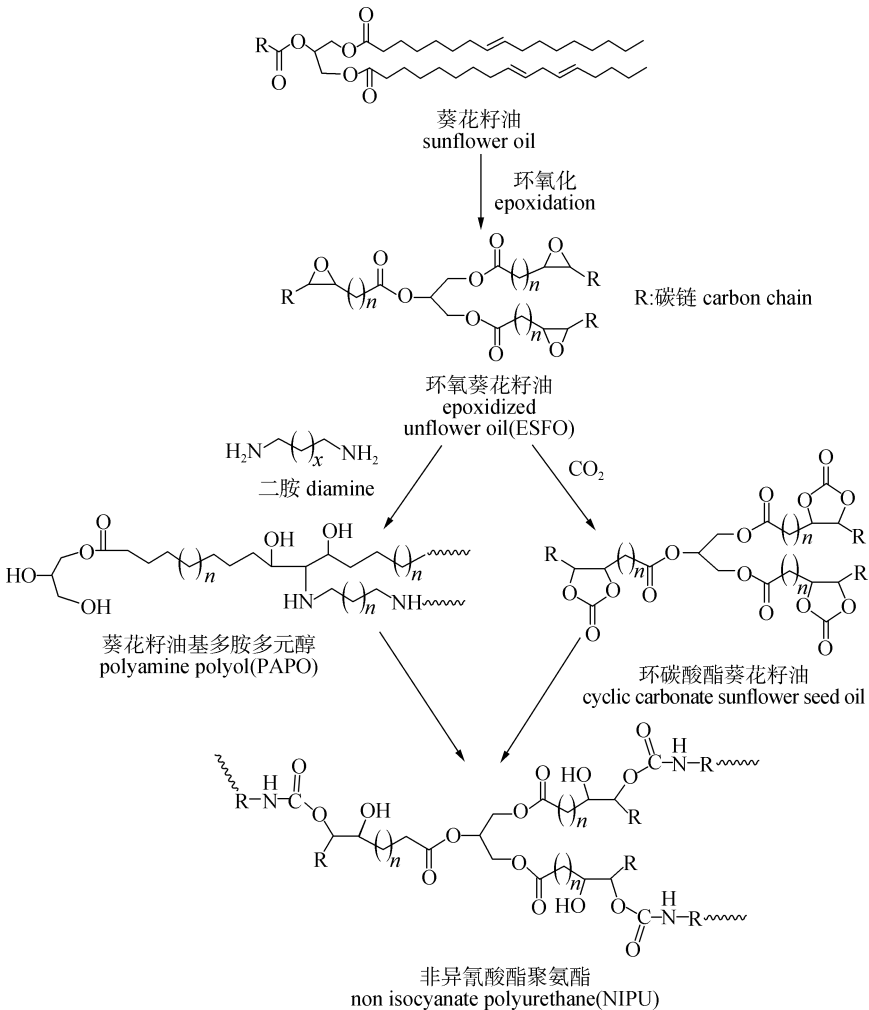


图 4 葵花籽油基 NIPU 的制备路线^[38]

Fig. 4 Preparation route of sunflower oil-based NIPU^[38]

2.4 蓖麻油酸基非异氰酸酯聚氨酯

蓖麻油是从蓖麻种子中提取的一种不可食用植物油,蓖麻油酸约占蓖麻油中脂肪酸总质量的80%~85%。蓖麻油略微溶于脂肪烃,几乎不溶于水,有轻微挥发性。羟基、不饱和碳-碳双键和酯基的存在赋予了蓖麻油酸独特的性质和多种化学修饰位点。Ren等^[39]以蓖麻油酸为原料,通过控制偶合反应的时间以获得不同平均聚合度的蓖麻油酸基环碳酸酯,然后与1,6-己二胺、异佛尔酮二胺通过聚加成反应制备得到一系列NIPU材料,并系统研究了二胺的类型和NIPU平均聚合度对所得材料的影响,研究结果表明:平均聚合度较高的NIPU具有更高的凝胶率和玻璃化转变温度,以及较低的拉伸强度和断裂伸长率。Li等^[40]以蓖麻油酸为原料制备得到端位蓖麻油酸基环碳酸酯,并与1,4-丁二胺、1,10-癸二胺和低聚硅氧烷多胺通过聚加成反应合成蓖麻油基NIPU,研究结果表明:低聚硅氧烷多胺的引入可大幅提高NIPU的热稳定性(发生50%质量损失时的温度>420℃)、耐水性和表面硬度,该研究为植物油基NIPU材料的合成与调控开辟了新的途径。

2.5 麻风树油基非异氰酸酯聚氨酯

麻风树油由麻风树种子提取所得,富含亚油酸和油酸,具有热值高、含硫低、不含芳香烃和可生物降解等优点,但其黏度较高。目前,麻风树油主要用于生产生物柴油和润滑油,应用范围较为局限。进一步提高麻风树油的应用价值和应用范围具有一定意义。Haniffa等^[41]以麻风树油及其烷基树脂为原料与CO₂偶合制备环碳酸酯,并选用分子结构不同的二胺(1,3-丙二胺和异佛尔酮二胺)与其聚加成制备NIPU薄膜,当麻风树油基环碳酸酯和烷基树脂环碳酸酯物质的量比为1:3时与异佛尔酮二胺制备的NIPU薄膜具有较高的玻璃化转变温度(44℃),杨氏模量可达680MPa。

表1总结了大豆油、亚麻籽油、葵花籽油、蓖麻油和麻风树油这5种常见的植物油制备NIPU的相关研究。

表1 不同种类植物油制备NIPU¹⁾

Table 1 Preparation of NIPU from different types of plant oils

原料 raw material	制备条件 preparation condition 温度/时间 temperature/time	胺基 amine group	NIPU特点 characteristics of NIPU	文献 reference
CSBO	110℃/70 h	乙二胺、1,6-己二胺、三(2-氨基乙基)胺 ethylenediamine, 1, 6-hexanediamine, tris (2-aminoethyl) amine	网络结构紧密, T_g 和应力水平好 tighter network structure, good T_g and stress levels	[33]
CSBO	110℃/22 h	对苯二甲胺、间苯二甲胺、异佛尔酮二胺 <i>p</i> -phenylenediamine, <i>m</i> -phenylenediamine, iso-phorone diamine	对、间苯二甲胺制得NIPU拉伸强度分别 最高、最低 the highest and lowest tensile strengths of NIPU were obtained from <i>p</i> - and <i>m</i> -phenylenediamine, respectively	[42]
CSBO	120℃/9 h	1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、寡聚酰胺 1,4-butanediamine, 1,5-pentanediamine, oligomeric amides	刚性、断裂伸长率(高达400%)、热稳定性 好,固化时间较长 good stiffness, elongation at break (up to 400%) and good thermal stability, but a long curing time	[43]
CSBO	120℃/70 h	二乙二醇二(3-氨基丙基)醚、油酸衍生物 二胺(1074) diethylene glycol bis (3- aminopropyl) ether, oleic acid derivative diamine(1074)	再加工性能强 excellent reprocessing properties	[34]
CSBO	—	4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯 基二硫醚 4,4'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenyl disulfide	自愈合能力强 excellent self-healing ability	[44]
CSBO	120℃/12 h	亚油酸二聚二胺(PA650)、异佛尔酮二 胺、半胱氨酸衍生的含二硫醚的半胱胺 (CA) inoleic acid dimer diamine(PA650), isophorone diamine, cysteine-derived disulfide- containing cysteamine(CA)	热稳定性和弹性好(PA650),抗拉强度高 (异佛尔酮二胺) good thermal stability and elasticity (PA650), high tensile strength (isophorone diamine)	[45]

续表 1

原料 raw material	制备条件 preparation condition 温度/时间 temperature/time	胺基 amine group	NIPU 特点 characteristics of NIPU	文献 reference
CSBO	80 °C/48 h	1,8-甲烷二胺(MDA) 1,8-methanediamine(MDA)	热性能和力学性能好 good thermal and mechanical properties	[46]
CSBO	120 °C/24 h	硅氧烷多胺 silicone polyamines	超高拉伸应变(>400%) ultra-high tensile strain(>400%)	[47]
CSBO	140 °C/70 h	含胺多糖 aminoglycan	热、化学性能和吸水特性较好 good thermal, chemical and water absorption properties	[48]
CSBO	80 °C/48 h	四乙烯五胺 tetraethylenepentamine、 1,6-己二胺 1,6-hexanediamine	抗菌性能较高 good antimicrobial properties	[49]
CLSO	110 °C/70 h	烷基化酚醛多胺 alkylated phenolic polyamine	一旦形成聚氨酯键会降低聚合网络分子的 迁移率 reduces the mobility of molecules in the polymerization network once urethane bonds are formed	[50]
CLSO	120 °C/5 h	乙二胺、1,4-丁二胺、1,6-己二胺、间苯二 甲胺, ethylenediamine, 1,4-butanediamine, 1,6-hexanediamine, <i>m</i> -phenylenediamine	抗拉强度 69.2 MPa, 远高于同类材料 tensile strength up to 69.2 MPa, much higher than similar materials	[35]
CLSO	120 °C/12 h	3,3'-二氨基-N-甲基二丙胺、间苯二甲胺、 1,6-己二胺 3,3'-diamino-N-methyl dipropylamine, <i>m</i> -phenylenediamine, 1,6- hexanediamine	绿色安全的水性 NIPU green and safe water-based NIPU	[36]
CLSO	—	3,3'-二氨基-N-甲基二丙胺、生物基脂肪 酸二胺 3,3'-diamino-N-methyldipropylamine, biobased fatty acid diamines	性能与溶剂型 NIPU 涂层和商用水性异氰 酸酯基聚氨酯涂层相媲美 performance is comparable to solvent-based NIPU coatings and commercial waterborne isocyanate-based polyurethane coatings	[51]
CLSO	140 °C/12 h	乙二胺、1,4-丁二胺、异佛尔酮二胺 ethylenediamine, 1,4-butanediamine, isophorone diamine	力学性能强,但易凝胶 strong mechanical properties but gels easily	[52]
CLSO	140 °C/24、36、48 h	二乙烯三胺 diethylenetriamine	附着力和硬度性能提高,柔韧性降低 improved adhesion and hardness properties, reduced flexibility	[53]
FOMO	70 ~ 110 °C/24、36、48 h	乙二胺、异佛尔酮二胺 ethylenediamine, isophorone diamine	端位环碳酸酯在 CO ₂ 相中比链中环碳酸酯 更易反应 terminal cyclic carbonates are more reactive in the CO ₂ phase than cyclic carbonates in the chain	[54]
CSFO	100 °C/30 h	蓖麻油基胺, 油酸基胺 castor oil-based amine, oleic acid-based amine	分子质量,热稳定性好 good molecular mass and thermal stability	[55]
CSFO	120 °C/12 h	葵花籽油基胺 sunflower seed oil-based amine	机械性能优异 excellent mechanical properties	[38]
CSFO	120 °C/12 h	乙二胺、二乙烯三胺、异佛尔酮二胺 ethylenediamine, diethylenetriamine, isopho- rone diamine	热、机械、化学和防腐性能良好 good thermal, mechanical, chemical and anti-corrosion properties	[37]
COOA	—	低聚硅氧烷多胺(POSS)、1,4-丁二胺、 1,10-二氨基十烷 oligosiloxane polyamines (POSS), 1,4-butanediamine, 1,10-diamino- decane	热稳定性、肖氏硬度和防水性优异 excellent thermal stability, shore hardness and water resistance	[40]
COOA	140 °C/24 h	蓖麻油基胺 castor oil-based amine,	机械性能和热性能可调节 adjustable mechanical and thermal properties	[56]

续表 1

原料 raw material	制备条件 preparation condition 温度/时间 temperature/time	胺基 amine group	NIPU 特点 characteristics of NIPU	文献 reference
COOA	120 °C/12 h	1,6-己二胺、异佛尔酮二胺、4,4'-二氨基二苯基二硫醚 1,6-hexanediamine, isophorone diamine, 4,4'-diaminodiphenyl disulfide	芳香族和环脂肪族胺固化涂层比脂肪族胺固化具有更好的防腐性能 aromatic and cycloaliphatic amine cured coatings provide better corrosion protection than aliphatic amine curing	[39]
CJO	120 °C/12 h	1,3-丙二胺、异佛尔酮二胺 1,3-propanediamine, isophorone diamine	T_g (44 °C) 较高,杨氏模量可达 680 MPa higher T_g (44 °C), Young's modulus up to 680 MPa	[41]

1) CSBO:环碳酸酯大豆油 cyclic carbonate soybean oil; CLSO:环碳酸酯亚麻籽油 cyclic carbonate linseed oil; FOMO:葵花籽油油酸甲酯 sunflower seed oil methyl oleate; CSFO:环碳酸酯葵花籽油 cyclic carbonate sunflower seed oil; COOA:蓖麻油油酸 castor oil oleic acid; CJO:环碳酸酯麻风树油 cyclic carbonate jatropha oil; 下表同 same as in following table

根据表 1 结果,同时结合表 2 内容可知,在合成 NIPU 时,选择不同类型的植物油和胺类固化剂会对反应时间、反应温度及最终所得 NIPU 材料的分子结构和基础性能产生影响。其中,环碳酸酯亚麻籽油 (CLSO) 制备所得 NIPU 材料具有高交联度;环碳酸酯大豆油 (CSBO) 制备所得 NIPU 具有本征自愈合性能;长脂肪链胺类可为材料提供较好柔韧性;含苯环或者提供氢键质子供受体的胺类可为材料提供强度支撑。因此,NIPU 材料的性能可以通过选择适当植物油原料和固化剂胺类来调节,以满足所需的目标性能。此外,结合植物油的价格、来源、后续操作及应用方向分析,大豆油是迄今为止报道最多的植物油,使用大豆油合成 NIPU 材料更易实现工业化。

表 2 不同种类植物油基 NIPU 的优缺点

Table 2 Advantages and disadvantages of different types of plant oil-based NIPU

原料 raw material	优点 advantages	缺点 disadvantages
CSBO	来源广、价格低、工业生产完善; CSBO 黏度适宜,固化过程较容易 wide range of source, low price, perfect industrial production; CSBO has suitable viscosity, making the curing process relatively easy	与 CLSO 制备所得 NIPU 相比较,交联密度较低 lower crosslink density compared to NIPU prepared by CLSO
CLSO	可制备得到高交联 NIPU highly cross-linked NIPU can be prepared	固化条件苛刻;NIPU 黏度较高 harsh curing conditions; high NIPU viscosity
CSFO	黏度适宜,固化过程较容易 suitable viscosity, easy curing process	工业化生产能力一般 average industrial production capacity
COOA	不饱和度低、黏度低,便于后续反应操作 low unsaturation and low viscosity, which facilitates subsequent reaction operations	主链中的羟基会阻碍环氧化和环碳酸酯化反应进行;与 CLSO 制备所得 NIPU 相比较,交联密度较低 hydroxyl groups in the main chain hinder epoxidation and cyclic carbonate esterification reactions from proceeding; lower crosslink density compared to NIPU prepared by CLSO
CJO	不饱和度低、黏度低,便于后续反应操作 low unsaturation and low viscosity, which facilitates subsequent reaction operations	与 CLSO 制备所得 NIPU 相比较,交联密度较低 lower crosslink density compared to NIPU prepared by CLSO

3 植物油基非异氰酸酯的应用

3.1 作为涂层材料

涂层是将涂料施涂在金属、织物、塑料等基体上所得到的固态连续膜,其目的在于防护、绝缘或装饰等。目前常见的涂层材料多为聚丙烯酯、聚氨酯等。为避免有毒异氰酸酯的使用,NIPU 在涂料行业

的发展得到了广泛关注。Ling 等^[57]以亚麻籽油为原料,通过硫醇-烯点击反应及与生物基二胺和内乳化剂 3,3'-二氨基-N-甲基二丙胺反应生成亚麻籽油基 NIPU 水性涂层,实验中通过改变内乳化剂含量,设计了一系列不同配方的亚麻籽油基 NIPU 水性涂层,结果表明:不同配方的 NIPU 涂层均具有优异的热稳定性、黏弹性和力学性能;当环碳酸酯基团、胺基、内乳化剂物质的量比为 78:7:15 时制备的 NIPU 涂层样品对钢板表现出很强的黏附性(交叉粉碎黏附性达 4B、拉出黏附性最高可达 1.5 MPa、反方向冲击性能达 200 + kg·cm),以上性能可与商用水性异氰酸酯基聚氨酯涂层相媲美。Pathak 等^[51]利用二甲基二苯砜、异佛尔酮二胺和 1,6-己二胺 3 种固化剂分别与蓖麻油衍生物环碳酸酯制备 NIPU 涂层,并对固化涂层的化学、机械、热物理性能进行了研究,实验结果表明:NIPU 涂层的性能在很大程度上取决于所使用的胺的类型;由二甲基二苯砜固化制备的 NIPU 涂层具有最好的机械性能(铅笔硬度为 2H)和热物理性能(T_g 为 32 °C)。整体而言,与用脂肪族胺固化的涂层相比,使用苯环、脂肪环胺固化的涂层具有更好的机械、热物理和防腐性能。

3.2 作为胶黏剂

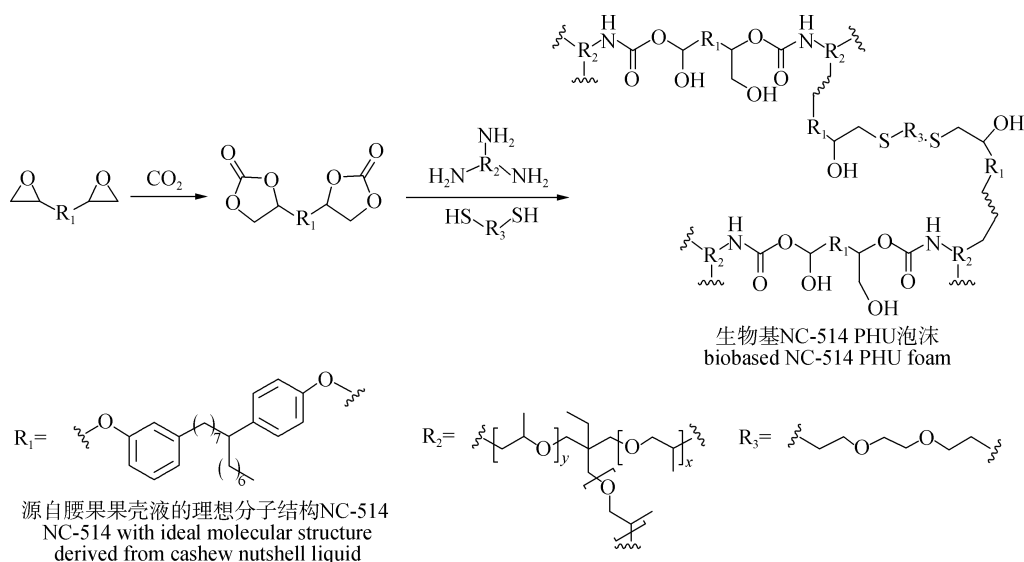
胶黏剂因具有黏合强度可调性、分子合成灵活性、产品耐久性等优点,被广泛应用于日常生活及高技术领域。目前市售黏合剂大多属于环氧树脂和聚氨酯。因此,从可再生资源出发,通过更环保的路线合成高性能黏合剂成为胶黏剂领域内的前沿课题。Panchireddy 等^[58]以生物质原料甘油衍生物为原料,与 CO₂ 发生偶合反应制得甘油基环碳酸酯,然后与 1,6-己二胺和儿茶酚胺在无溶剂的条件下通过聚加成反应制备热固性黏合剂 NIPU,同时系统地研究了儿茶酚胺的添加对 NIPU 交联速率、胶黏剂热力学和黏附性能的影响,结果表明:仅加入摩尔分数 3.9% 的儿茶酚胺制得的 NIPU 表现出非常优异的黏附性能;杨氏模量提高到 233%,最终抗拉强度提高到 196%,该 NIPU 胶黏剂对木材的黏附强度为 28.2 MPa,对铝金属基底的黏附强度高达 24.1 MPa,对不锈钢基底黏附强度为 22.1 MPa,对有机玻璃的黏附强度为 17.9 MPa,可媲美商业 PU 的性能。该研究明确展示了性能优异的生物基 NIPU 黏合剂具有替代商业 PU 黏合剂的前景。Li 等^[25]以环碳酸酯大豆油为原料分别与 1,2-乙二胺、1,4-丁二胺和 1,6-丁二胺这 3 种胺类化合物固化剂反应合成得到生物基非异氰酸酯聚氨酯胶黏剂,并探讨了不同种类二胺对黏合剂溶胀百分比、黏合强度和热性能等黏合特性的影响。研究结果表明:使用 1,2-乙二胺、1,4-丁二胺和 1,6-丁二胺制备所得的黏合剂,其搭接剪切强度分别为 6.23、8.26 和 7.22 MPa,且随着二胺链长的增加,该材料在不同溶剂中的溶胀百分比呈现出下降的趋势。

3.3 制备泡沫

聚氨酯泡沫因具有减震、隔热、缓冲等作用,可应用于沙发家具、建筑板材、运输冷藏等。由于异氰酸酯类化合物具有微毒性,开发生产绿色无毒的 NIPU 泡沫成为必然的需求。然而,植物油基 NIPU 泡沫的制备研究较少有报道。

Coste 等^[59-60]利用多功能硫醇化合物和环碳酸酯亚麻籽油的 S-烷基化反应以及二胺和 CLSO 之间的开环反应,制备得到自发泡植物油基 NIPU 泡沫,系统地研究了聚加成固化条件、硫醇官能团和二胺类型对 NIPU 泡沫材料的化学结构、形貌和性能的影响,结果表明:在环碳酸酯基团、氨基、巯基物质的量比为 1:0.25:0.75 的优选条件下可得到压缩强度为 7.7 kPa 的泡沫材料。此外,通过选择不同硫醇官能度和结构的二胺(1,6-己二胺、间苯基苯二胺、1,2-双(2-氨基乙氧基)乙烷),可实现对 NIPU 泡沫孔径范围(1.34 ~ 0.17 mm)和压缩强度(6.7 ~ 21.0 kPa)的调控。该工作为构建自发泡植物油基 NIPU 泡沫提供了新策略,同时拓宽了植物油基 NIPU 材料的应用范围。Purwanto 等^[61]利用腰果壳油基环碳酸酯(NC-514)与胺基化合物开环聚合反应(凝胶固化作用)和其与硫醇的 S-烷基化反应释放 CO₂(发泡作用),开发了一系列自发泡软质 PHU 泡沫(图 5)。

通过系统改变胺基与巯基的物质的量比,可实现对 PHU 泡沫形态、机械性能及物理性能的可控化。利用 PHU 本征动态可逆化学反应对 PHU 泡沫进行再加工处理,可实现 PHU 网络的完全恢复,为热固性泡沫的应用增加了高附加值。

图5 生物基 NC-514 PHU 泡沫制备路线^[61]Fig. 5 Bio-based NC-514 PHU foam preparation route^[61]

3.4 作为伤口敷料

伤口敷料是用于包扎伤口的医用材料,可为创面提供有限的保护作用,抵御外界环境中病原体侵入,预防创面交叉感染等。Gholami 等^[49]将环氧化大豆油与 CO₂ 反应生成大豆油基环碳酸酯后与四乙烯五胺发生聚加成反应,并基于四乙烯五胺主链中的游离态仲胺分子结构,进一步引入环氧氯三烷,生成含有阳离子氮噻结构的交联 NIPU 网络,结果表明:该材料有优异的拉伸性能(拉伸强度约 6 MPa,断裂伸长率约 200%);作为敷料使用时,其材料本体及浸出液对成纤维细胞均无细胞毒性,材料具有优异的吸收能力(平衡吸水率可达约 30%)和透气率(干敷料和湿敷料的水蒸气传输率为 390 ~ 710 (g·m⁻²)/d)。此外,该材料适用于低度及中度渗出的有脓性分泌物的伤口,用于保持湿润的环境并加速愈合。

4 展望

植物油基非异氰酸酯聚氨酯(NIPU)以其绿色环保、廉价易得和具有多反应位点等优势在学术界受到广泛关注,但目前植物油基 NIPU 材料在生产工艺、功能应用等方面仍有很大的提升空间。现阶段植物油基 NIPU 合成及应用的发展方向主要有:1) 由于植物油长脂肪酸链存在柔性大、空间位阻效应显著等问题,导致现有植物油基环碳酸酯化反应所需条件苛刻,难以实现工业化。未来需针对性开发简单高效的植物油基环碳酸酯化催化体系。2) 由于植物油基环碳酸酯存在反应活性低的问题,导致 NIPU 的聚加成固化工艺需在高温下进行,且制备得到的 NIPU 材料综合性能欠佳。未来需进一步优化 NIPU 的生产工艺,发展无溶剂、低温、短时的固化生产工艺;通过对植物油分子结构进行改性,发展端位植物油基环碳酸酯,进一步降低固化工艺的难度。3) 目前植物油基 NIPU 应用较为单一。未来需通过调整植物油基 NIPU 的分子结构,引入功能性链段或填料,合成功能性植物油基 NIPU,扩宽 NIPU 应用范围。

参考文献:

- [1] MCBANE J E, MATHESON L A, SHARIFPOOR S, et al. Effect of polyurethane chemistry and protein coating on monocyte differentiation towards a wound healing phenotype macrophage[J]. *Biomaterials*, 2009, 30(29): 5497-5504.
- [2] 董阜豪, 钱约翰, 王钰棋, 等. 光固化甲基丙烯酸异冰片酯-水性聚氨酯的制备及性能研究[J]. *林产化学与工业*, 2021, 41(3): 71-76.
- [3] 周永红, 潘政, 张猛. 生物基聚氨酯材料的研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2023, 57(1): 1-12.
- [4] TINNERBERG H, SENNBRO C J, JONSSON B A G. Aniline in hydrolyzed urine and plasma: Possible biomarkers for phenylisocyanate

- exposure[J]. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*,2008,5(10):629-632.
- [5] JIANG R J, ZHENG X Y, ZHU S S, et al. Recent advances in functional polyurethane chemistry: From structural design to applications [J/OL]. *Chemistryselect*,2023,8(11):e202204132[2024-03-20]. <https://doi.org/10.1002/slct.202204132>.
- [6] 黄真,王诗博,任春雨,等. 松香改性聚硅氧烷阻燃剂的制备及应用研究[J]. *林产化学与工业*,2022,42(2):71-79.
- [7] BELLO D, HERRICK C A, SMITH T J, et al. Skin exposure to isocyanates: Reasons for concern[J]. *Environmental Health Perspectives*,2007,115(3):328-335.
- [8] GOMEZ-LOPEZ A, PANCHIREDDY S, GRIGNARD B, et al. Poly(hydroxyurethane) adhesives and coatings: State-of-the-art and future directions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*,2021,9(29):9541-9562.
- [9] VALETTE V, KEBIR N, TIAVARISON F B, et al. Preparation of flexible biobased non-isocyanate polyurethane (NIPU) foams using the transurethanization approach[J/OL]. *Reactive & Functional Polymers*,2022,181:105416[2024-03-20]. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105416>.
- [10] HILF J, FREY H. Propargyl-functional aliphatic polycarbonate obtained from carbon dioxide and glycidyl propargyl ether[J]. *Macromol Rapid Commun*,2013,34(17):1395-1400.
- [11] FILIPPI L, MEIER M A R. Fully renewable non-isocyanate polyurethanes via the lossen rearrangement[J/OL]. *Macromolecular Rapid Communications*,2021,42(3):2000440[2024-03-20]. <https://doi.org/10.1002/marc.202000440>.
- [12] POLAND S J, DARENSBOURG D J. A quest for polycarbonates provided via sustainable epoxide/CO₂ copolymerization processes[J]. *Green Chemistry*,2017,19(21):4990-5011.
- [13] GOMEZ-LOPEZ A, ELIZALDE F, CALVO I, et al. Trends in non-isocyanate polyurethane (NIPU) development [J]. *Chemical Communications*,2021,57(92):12254-12265.
- [14] 杨玉姿,徐丹,雍奇文,等. 非异氰酸酯聚氨酯研究综述[J]. *聚氨酯工业*,2020,35(5):5-8.
- [15] 马雪全,李丽霞,胡海青,等. 非异氰酸酯聚氨酯的可持续性发展综述[J]. *聚氨酯工业*,2023,38(2):1-4.
- [16] 席雪冬,张倩玉,陈实,等. 非异氰酸酯聚氨酯合成原理及应用研究进展[J]. *林业工程学报*,2023,8(4):19-26.
- [17] 杨宇苗. 生物质基非异氰酸酯聚氨酯的研究[D]. 北京:北京化工大学,2023.
- [18] HELBLING P, HERMANT F, PETIT M, et al. Design of plurifunctional cyclocarbonates and their use as precursors of poly(hydroxyurethane) thermosets: A review[J/OL]. *Macromolecular Chemistry and Physics*,2023,224(23):202300300[2024-03-20]. <https://doi.org/10.1002/macp.202300300>.
- [19] STACHAK P, ŁUKASZEWSKA I, HEBDA E, et al. Recent advances in fabrication of non-isocyanate polyurethane-based composite materials [J/OL]. *Materials*,2021,14(13):3497[2024-03-20]. <https://doi.org/10.3390/ma14133497>.
- [20] GHORAI S, NANDA D, GHOSH A, et al. Review on the recent advances in catalytic conversion of carbon dioxide for synthesis of cyclic propylene carbonate[J/OL]. *Molecular Catalysis*,2024,553:113720[2024-03-20]. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113720>.
- [21] CUI S, BORGEMENK J, LIU Z, et al. Recent advances of "soft" bio-polycarbonate plastics from carbon dioxide and renewable bio-feedstocks via straightforward and innovative routes[J]. *Journal of CO₂ Utilization*,2019,34:40-52.
- [22] CAI X S, ZHENG J L, WÄRNÄ J, et al. Influence of gas-liquid mass transfer on kinetic modeling: Carbonation of epoxidized vegetable oils [J]. *Chemical Engineering Journal*,2017,313:1168-1183.
- [23] NARANG S, MEHTA R, UPADHYAY S N. Solvent-free cycloaddition of CO₂ and propylene oxide to cyclic carbonates using different ligand metal complexes[J]. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*,2017,47(6):909-916.
- [24] JAVNI I, HONG D P, PETROVIC Z S. Polyurethanes from soybean oil, aromatic, and cycloaliphatic diamines by nonisocyanate route[J]. *Journal of Applied Polymer Science*,2013,128(1):566-571.
- [25] LI J, MA S X, CUI R J, et al. Study on the mechanism of catalytic oxidation of NO with H₂O₂ based on fly-ash-derived Fe/ZSM-5 catalysts [J]. *Energy & Fuels*,2022,36(12):6397-6408.
- [26] YANG Z Z, HE L N, MIAO C X, et al. Lewis basic ionic liquids-catalyzed conversion of carbon dioxide to cyclic carbonates[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*,2010,352(13):2233-2240.
- [27] CAI T T, LIU J X, CAO H, et al. Synthesis of bio-based cyclic carbonate from vegetable oil methyl ester by CO₂ fixation with acid-base pair MOFs[J/OL]. *Industrial Crops and Products*,2020,145:112155[2024-03-20]. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112155>.
- [28] ZHANG C, GARRISON T F, MADBOULY S A, et al. Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites[J]. *Progress in Polymer Science*,2017,71:91-143.
- [29] ALAM S, CHISHOLM B J. Coatings derived from novel, soybean oil-based polymers produced using carbocationic polymerization[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*,2011,8(6):671-683.
- [30] 刘伟,王钟,汪钟凯. 植物油脂基压敏胶的研究进展及动态[J]. *生物质化学工程*,2022,56(1):47-56.
- [31] DONG T, DHERESSA E, WIATROWSKI M, et al. Assessment of plant and microalgal oil-derived nonisocyanate polyurethane products for potential commercialization[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*,2021,9(38):12858-12869.

- [32] SCHMIDT S, GATTI F J, LUITZ M, et al. Erythritol dicarbonate as intermediate for solvent- and isocyanate-free tailoring of bio-based polyhydroxyurethane thermoplastics and thermoplastic elastomers[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(6): 2296–2303.
- [33] TAMAMI B, SOHN S, WILKES G L. Incorporation of carbon dioxide into soybean oil and subsequent preparation and studies of nonisocyanate polyurethane networks[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92(2): 883–891.
- [34] HU S, CHEN X, TORKELSON J M. Biobased reprocessable polyhydroxyurethane networks: Full recovery of crosslink density with three concurrent dynamic chemistries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(11): 10025–10034.
- [35] WANG T Y, DENG H H, LI N, et al. Mechanically strong non-isocyanate polyurethane thermosets from cyclic carbonate linseed oil[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(21): 8355–8366.
- [36] ZHANG W H, WANG T Y, ZHENG Z H, et al. Plant oil-based non-isocyanate waterborne poly(hydroxyl urethane)s[J/OL]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 138965 [2024-03-20]. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138965>.
- [37] DOLEY S, DOLUI S K. Solvent and catalyst-free synthesis of sunflower oil based polyurethane through non-isocyanate route and its coatings properties[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 102: 161–168.
- [38] MAYA M D P, TORRES S, GARTNER C. Synthesis and surface modification of sunflower oil-based non-isocyanate polyurethane: Physicochemical and antibacterial properties[J/OL]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(14): e55181 [2024-03-20]. <https://doi.org/10.1002/app.55181>.
- [39] REN F Y, YOU F, GAO S, et al. Oligomeric ricinoleic acid synthesis with a recyclable catalyst and application to preparing non-isocyanate polyhydroxyurethane[J/OL]. *European Polymer Journal*, 2021, 153: [2024-03-20]. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110501>.
- [40] LI H, REN F Y, LI H R, et al. Modification of ricinoleic acid based nonisocyanate polyurethane using polyamine containing polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2023, 63(5): 1507–1515.
- [41] HANIFFA M, CHING Y C, CHUAH C H, et al. Synthesis, Characterization and the solvent effects on interfacial phenomena of jatropha curcas oil based non-isocyanate polyurethane [J/OL]. *Polymers (Basel)*, 2017, 9(5): 162 [2024-03-20]. <https://doi.org/10.3390/polym9050162>.
- [42] JAVNI I, HONG D P, PETROVIC Z S. Polyurethanes from soybean oil, aromatic, and cycloaliphatic diamines by nonisocyanate route[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128(1): 566–571.
- [43] POUSSARD L, MARIAGE J, GRIGNARD B, et al. Non-isocyanate polyurethanes from carbonated soybean oil using monomeric or oligomeric diamines to achieve thermosets or thermoplastics[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(6): 2162–2171.
- [44] YANG X X, WANG S B, LIU X X, et al. Preparation of non-isocyanate polyurethanes from epoxy soybean oil: Dual dynamic networks to realize self-healing and reprocessing under mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(17): 6349–6355.
- [45] DONG J C, LIU B Y, DING H N, et al. Bio-based healable non-isocyanate polyurethanes driven by the cooperation of disulfide and hydrogen bonds[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(47): 7524–7532.
- [46] LIU X X, YANG X X, WANG S H, et al. Fully bio-based polyhydroxyurethanes with a dynamic network from a terpene derivative and cyclic carbonate functional soybean oil[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(11): 4175–4184.
- [47] LI J J, LIN X Y, YANG X X, et al. Polysiloxane-containing non-isocyanate polyurethane: From soybean oil and CO₂-based compound to flexible sensors designed for availability in a wide temperature range[J/OL]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 200: 116842 [2024-03-20]. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116842>.
- [48] DAS M, MANDAL B, KATIYAR V. Environment-friendly synthesis of sustainable chitosan-based nonisocyanate polyurethane: A biobased polymeric film[J/OL]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(36): 49050 [2024-03-20]. <https://doi.org/10.1002/app.49050>.
- [49] GHOLAMI H, YEGANEH H. Soybean oil-derived non-isocyanate polyurethanes containing azetidinium groups as antibacterial wound dressing membranes[J/OL]. *European Polymer Journal*, 2021, 142: 110142 [2024-03-20]. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110142>.
- [50] MAHENDRAN A R, AUST N, WUZELLA G, et al. Bio-based non-isocyanate urethane derived from plant oil[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, 20(4): 926–931.
- [51] PATHAK R, KATHALEWAR M, WAZARKAR K, et al. Non-isocyanate polyurethane(NIPU) from *tris*-2-hydroxy ethyl isocyanurate modified fatty acid for coating applications[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 89: 160–169.
- [52] BAEHR M, MUELHAUPT R. Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(2): 483–489.
- [53] POULADI J, MIRABEDINI S M, MOHAMMADLOO H E, et al. Synthesis of novel plant oil-based isocyanate-free urethane coatings and study of their anti-corrosion properties [J/OL]. *European Polymer Journal*, 2021, 153: 110502 [2024-03-20]. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110502>.
- [54] BOYER A, CLOUTET E, TASSAING T, et al. Solubility in CO₂ and carbonation studies of epoxidized fatty acid diesters: Towards novel precursors for polyurethane synthesis[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(12): 2205–2213.
- [55] FARHADIAN A, AHMADI A, OMRANI I, et al. Synthesis of fully bio-based and solvent free non-isocyanate poly(ester amide/urethane)

- networks with improved thermal stability on the basis of vegetable oils[J]. *Polymer Degradation and Stability*,2018,155:111-121.
- [56] PATHAK R, KATHALEWAR M, WAZARKAR K, et al. Non-isocyanate polyurethane(NIPU) from *tris*-2-hydroxy ethyl isocyanurate modified fatty acid for coating applications[J]. *Progress in Organic Coatings*,2015,89:160-169.
- [57] LING Z C, ZHOU Q X. Synthesis and properties of linseed oil-based waterborne non-isocyanate polyurethane coating[J]. *Green Chemistry*,2023,25(23):10082-10090.
- [58] PANCHIREDDY S, THOMASSIN J M, GRIGNARD B, et al. Reinforced poly(hydroxyurethane) thermosets as high performance adhesives for aluminum substrates[J]. *Polymer Chemistry*,2017,8(38):5897-5909.
- [59] COSTE G, BERNE D, LADMIRAL V, et al. Non-isocyanate polyurethane foams based on six-membered cyclic carbonates[J/OL]. *European Polymer Journal*,2022,176:111392[2024-03-20]. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111392>.
- [60] STEWART J A, DREXEL R, ARSTAD B, et al. Homogeneous and heterogenised masked N-heterocyclic carbenes for bio-based cyclic carbonate synthesis[J]. *Green Chemistry*,2016,18(6):1605-1618.
- [61] PURWANTO N S, CHEN Y, TORKEKELSON J M. Reprocessable, bio-based, self-blowing non-isocyanate polyurethane network foams from cashew nutshell liquid[J]. *ACS Applied Polymer Materials*,2023,5(8):6651-6661.

计量标准器具 竭诚欢迎使用检定

松香色度标准块

本产品具有国内行业中质量检验的权威性
长期、周到的售后服务让客户无后顾之忧

松香色度标准装置(又名《松香颜色分级标准》玻璃比色块),是符合我国松香光学特性具有完整体系的松香颜色分级标准。1982年荣获林业部科技成果二等奖。1987年至今,被《脂松香》、《松香试验方法》国家标准所采用,并多次经国家质量监督检验检疫总局复查考核合格。

用有色光学玻璃制成的最高标准一套称为“中国松香色度标准装置”,计六个级别,每级一块,编号为S20,保存在中国林业科学研究院林产化学工业研究所。本标准块为最高标准的复制品,分为壹等品和贰等品两种。壹等品适用于商检、质检、内外贸、工厂中心化验室和教学、科研等单位;贰等品适用于工厂车间化验室。根据检定规程,壹等品与最高标准的色差 $\Delta E_{ab}^* \leq 1.5$,贰等品与最高标准的色差 $\Delta E_{ab}^* \leq 2.0$ 。林产化学工业研究所为本标准块全国唯一的制造单位和归口检定单位。产品出厂两年内免检,以后按检定规程要求每两年采用双光束分光光度计复检一次。林产化学工业研究所将竭诚为您服务,欢迎来电来函订购,欢迎将标准块寄我所检定。

联系地址:210042 南京市锁金五村16号
中国林科院林产化学工业研究所
电 话:(025)85482449,85482448

联系人:谭卫红
传 真:(025)85482450