

新一代环保型聚氨酯——非异氰酸酯聚氨酯的研究进展

陈彩凤¹, 刘贵锋¹, 孔振武^{1,2*}, 吴国民

(1. 中国林业科学研究院 林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局 林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏 南京 210042;
2. 中国林业科学研究院 林业新技术研究所, 北京 100091)

摘要:非异氰酸酯聚氨酯(NIPU)是由环碳酸酯寡聚物与胺类寡聚物反应制得的新一代环保型聚氨酯(PU)材料。本文介绍了NIPU的制备原理,综述了近年来环碳酸酯及其寡聚物、线性NIPU、杂化NIPU及改性NIPU的合成研究与应用进展。

关键词:环碳酸酯;非异氰酸酯聚氨酯;进展

中图分类号:TQ351

文献标识码:A

文章编号:1673-5854(2012)06-0047-08

Research Progress of Nonisocyanate Polyurethane-Novel Environmental-friendly Polyurethane

CHEN Cai-feng¹, LIU Gui-feng¹, KONG Zhen-wu^{1,2}, WU Guo-min¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. of Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Materials in Jiangsu Province, Nanjing 210042, China; 2. Research Institute of New Technology of Forestry, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: Nonisocyanate polyurethane (NIPU) is a novel environmental friendly polyurethane which was prepared from cyclic carbonates oligomer reaction with amino-oligomer. The synthesis principle of nonisocyanate polyurethane was introduced. The technology progress on preparation methods and applications of cyclic carbonates and their oligomer, linear NIPU, hybrid NIPU and modified NIPU was also reviewed.

Key words: cyclic carbonates; nonisocyanate polyurethane; progress

聚氨酯是一类在塑料、橡胶、泡沫、纤维、涂料、胶黏剂及功能高分子等领域均有重大应用价值的合成高分子材料,已成为人类生活中不可或缺的化工材料。传统聚氨酯材料通常由多元醇和异氰酸酯聚合而成,而异氰酸酯是一种对人体危害很大的剧毒性物质,这不符合安全、环保的发展方向。而且异氰酸酯对环境中的湿气敏感,可与水反应生成二氧化碳,气泡停留在膜内或表面形成缺陷,导致涂层气泡和封闭性降低,影响材料的耐化学介质性和装饰性。另外,聚氨酯分子链中含有多个重复的“氨基甲酸酯”基团,不稳定的化学键使材料的耐水解性差、抗渗透性不足,影响了其在复合基质材料和重防腐材料方面的应用。近年来,随着环境问题的日益凸显及石油资源的日趋匮乏,绿色环保、低碳高效已成为聚氨酯行业主要发展方向。各种可再生型生物基聚氨酯^[1-2]、水性聚氨酯等^[3-4]不断涌现。但这些都没有解决剧毒性物质异氰酸酯的使用这一关键性问题^[5]。

非异氰酸酯聚氨酯(nonisocyanate polyurethane,简称 NIPU)是由环碳酸酯寡聚体与伯胺寡聚体反应

收稿日期:2012-08-27

基金项目:中国林科院林业新技术所基本科研业务费专项基金(CAFINT2012C04)

作者简介:陈彩凤(1987-),女,河南周口人,硕士生,主要从事天然资源化学利用研究

* 通讯作者:孔振武,男,研究员,博士,博士生导师,主要从事天然资源化学利用及环氧树脂高分子材料的基础与应用技术研究;

E-mail:kongzhenwu@yahoo.com.cn.

而成的新一代环保型聚氨酯,它不以异氰酸酯为原料,生产工艺和产品本身安全环保,可彻底改变聚氨酯行业高危、高毒、高污染的现状。与传统 PU 材料相比,NIPU 氨基甲酸酯链段中 β 位碳原子上的羟基能与其羰基形成分子内氢键(图 1),具有较强的分子作用力,同时摒弃湿敏性原料异氰酸酯的使用,储存更为方便,材料的耐水解性、耐化学性及抗渗透性能更为优异^[6-9]。

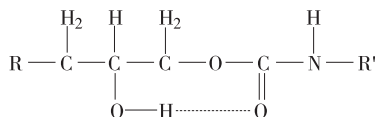


图 1 NIPU 分子内氢键的形成

Fig. 1 The formation of intramolecular hydrogen bond in NIPU

国外在 NIPU 的研究开发方面已取得了一定进展。美国 Eurotech 公司早在 2001 年就建立了非异氰酸酯聚氨酯及杂化非异氰酸酯聚氨酯(HNIPU)生产线。2002 年,该公司在非异氰酸酯聚氨酯系列产品中,又增加了一种新的丙烯酸型产品(A-HNIPU)。A-HNIPU 用于制造高级功能性涂料与粘合剂,具有高光泽性、优异的粘合性、良好的硬度以及耐化学腐蚀性。我国在该领域的研究也取得了很好的进展。其中,上海任氏化学推出的非异氰酸酯聚氨酯树脂,以其高固含量、高附着力、高硬度、高粘合力、高耐磨性、高耐腐蚀等各项高性能指标受到了涂料、胶黏剂等行业领先企业的高度评价。深圳天旭东科技有限公司研发出 3 大类 9 个品种新型非异氰酸酯聚氨酯,并在 2010 年底全面推向市场,特别是水性 NIPU 产品的开发已走在了国际非异氰酸酯聚氨酯行业的前列^[10]。

1 环碳酸酯的合成技术进展

环碳酸酯是合成 NIPU 的重要原料,相关研究近年来备受关注^[11-12]。环碳酸酯的合成方法较多,其中以 CO_2 与环氧化合物的环加成反应方法最为典型。该过程不仅实现了 CO_2 的资源化利用,而且合成过程中不需要使用有机溶剂,是符合绿色化学的原子经济反应。

迄今为止,人们发现了许多可应用于环碳酸酯合成的高效催化体系,常用的催化剂有碱金属卤化物、季铵盐、金属氧化物、金属有机络合物、离子交换树脂、负载型或功能性离子液体等^[13-18],其中碱金属卤化物、离子液体和金属络合物是最常见的 3 类催化剂。近几年,又有许多新型的双官能催化体系不断出现,使环碳酸酯的合成工艺日益完善。

研究发现,兼具路易斯酸性和碱性位的催化剂能够协同催化 CO_2 与环氧化合物的环加成反应。酸性中心通过与氧结合活化环氧基,碱性中心作为亲核试剂进攻环氧基上的碳原子使之开环,随着 CO_2 活化插入,闭环生成环状碳酸酯。常涛等^[19]研究了在 413 K、1.0 MPa 条件下,苯基三甲基三溴化铵(PTAT)催化 CO_2 与环氧氯丙烷的偶联反应,反应 1 h 后收率只有 37.8%,但以 ZnBr_2 /PTAT 为催化剂,同样反应条件下收率达到 94.6%。除离子液体和路易斯酸外^[20-21],亲电-亲核双官能复合催化剂(如金属卟啉/苯基三甲基三溴铵盐^[22]、金属交换蒙脱土负载的三氟甲基磺酸铵/十六烷基三甲基溴化铵^[23]、含羧基官能团的咪唑盐离子液体^[24]等)具有很好的协同催化效果。

含有羟基的化合物也能协同催化 CO_2 与环氧化合物的环加成反应,羟基与环氧基的 O 原子形成氢键,导致环上的 C—O 键极化,从而有利于亲核试剂进攻环氧分子中位阻较小的 C 原子发生开环反应。Song 等^[25]发现 β -环糊精与 KI 具有很好的共催化效果。Liang 等^[26]发现,纤维素与 KI 也能协同催化环氧丙烷(PO)的开环加成,并且还发现所有羟基化合物对催化速率都有促进作用,其中邻二醇效果最好,原因可能是相邻碳原子上的两个羟基通过氢键作用与环氧化物形成稳定的七元环(如图 2),增强了环氧化合物的反应活性。

CO_2 是一种路易斯弱酸,含有 N-基团的路易斯碱性化合物如胺类、吡啶类^[27-28]、环脒类^[29]、胍类离子液体^[30]等可以通过化学反应固定 CO_2 ,起到活化 CO_2 的作用。Srivastava 等^[31]合成了一种腺嘌呤改性的 Ti-SBA-15 新型固体催化剂,可高效活化 CO_2 。Prasetyanto 等^[32]合成了一种三聚氰胺三倍半硅氧

烷桥链的介孔有机硅催化剂(TBTS-PMO),在环氧丙烷与CO₂的偶联反应中,对CO₂的活化影响很大。Barkakaty等^[27]以N-甲基四氢吡啶(MTHP)及LiBr为催化剂,首次实现了在极其温和条件下环氧化物与CO₂的反应(如图3)。Ramidi等^[28]具体阐述了碱金属卤化物和路易斯碱之间的协同催化作用,当二者物质的量之比为1:1时反应效率可提高近40倍。

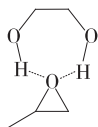


图2 乙二醇与环氧丙烷作用形成七元环

Fig.2 The seven-membered ring species formed by hydrogen bonding between the diols with PO

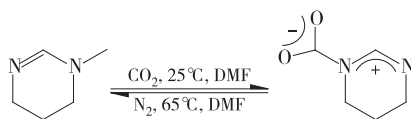


图3 氮甲基四氢吡啶(MTHP)捕捉-释放CO₂的可逆性反应

Fig.3 Reversible fixation-release of CO₂ by amidine (MTHP)

通常,环碳酸酯单体需转化成环碳酸酯聚合物或者寡聚体才能形成高分子聚合物。一种方法是将含有环碳酸酯官能团的不饱和单体进行均聚或共聚合成环碳酸酯预聚物,Webster等^[33]将碳酸乙烯亚乙酯与乙烯基酯单体共聚得到环碳酸酯预聚物,然后与胺交联制备热固性涂料。另一种方法则是直接将CO₂插入环氧预聚体中,Sakai等^[34]将甲基丙烯酸缩水甘油酯单体分别与甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈及苯乙烯的共聚产物在常压下以溴化锂为催化剂与CO₂反应,产率均在70%左右。Ochiai等^[35]通过气固相催化反应的优化,将环氧基的转化率提高到80%左右,并提出一步反应法,使环氧单体与CO₂直接生成环碳酸酯预聚物^[36](图4)。该方法不仅缩短了反应时间,还避免了两步法中繁琐的纯化处理。

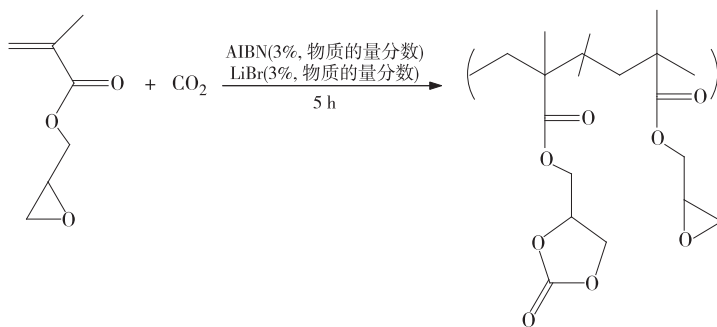


图4 一步法生成环碳酸酯寡聚体

Fig.4 The cyclic carbonate oligomer obtained by one-step process

2 生物质基环碳酸酯的研究进展

生物质资源具有可再生、可生物降解、生物相容等突出优点。以可再生的天然生物质资源替代化石资源制备环境低负荷型绿色化合物,是减少人类发展对石油、煤炭等化石资源的依赖,实现工业经济可持续发展的重要途径,已成为全球发展战略以及国内外研究、关注的热点^[37]。目前,以天然生物质资源为原料合成环碳酸酯已有文献报道,其中以植物油居多。植物油来源广泛,以植物油为原料合成聚氨酯由来已久,多样化的结构还可赋予材料一些新的功能与特性^[38-39]。目前替代常规聚醚多元醇的植物油多元醇已相继出现,但剧毒的异氰酸酯仍然在普遍使用。以植物油基环碳酸酯代替异氰酸酯生产聚氨酯作为一种更为环保、安全方法引起人们的关注。

植物油(如大豆油、蓖麻油、菜籽油、棕榈油和葵花籽油等)大都含有不饱和双键,将其环氧化后可用于环碳酸酯单体的制备。目前,以大豆油为原料合成环碳酸酯的研究较多。Wilkes等^[40-41]以四丁基溴化铵为催化剂,将环氧大豆油与CO₂在110℃下常压反应70h,环碳酸酯的产率达到94%。Li等^[42]研究了SnCl₄·5H₂O/TBABr催化合成大豆油环碳酸酯的反应,在催化剂物质的量之比1:3、CO₂压

力 1.5 MPa、温度 140 ℃ 的反应条件下,环氧大豆油的转化率达到 95.5 %。Parzuchowski 等^[43]报道了环氧大豆油在 KI/18-冠醚-6 催化作用下的环碳化反应。Bähr 等^[44]以 SiO₂ 负载的吡咯烷基吡啶碘化物(SiO₂-(I))催化环氧化大豆油和亚麻籽油的环碳化反应,避免了传统均相催化剂后处理难的问题,且催化剂表现出良好的重复使用性。众所周知,高压有利于环氧化合物与 CO₂ 形成均相体系,从而提高二者反应效率。Doll 等^[45]研究了超临界状态下环氧大豆油与 CO₂ 的环加成反应,反应时间比文献报道的缩短了三分之二,并提出利用霍夫曼消除反应来提纯产物,避免使用大量有机溶剂。此外,他们还利用超临界方法将油酸甲酯和亚油酸甲酯转化为环碳酸酯^[46]。Foltran 等^[47]利用原位红外分析技术系统考察了各种脂肪酸酯、甘油二酯和甘油三酯在不同温度及压力下与 CO₂ 的互溶性关系,为环氧化植物油高效转化为环碳酸酯提供理论指导。Boyer 等^[48]研究油酸甲酯的两种环氧衍生物在超临界 CO₂ 中的溶解和溶胀行为,发现端基环氧的溶解性更好一些,与 CO₂ 的反应活性也更强一些。

值得注意的是在植物油的化学利用中,高黏度的特性很大程度上限制了它的应用。环氧化后植物油的黏度会进一步增大,这对后续改性利用带来不利影响。Mann 等^[49]研究了斑鸠菊籽油为原料合成环碳酸酯的反应,斑鸠菊籽油是从斑鸠菊的种子中提取的本身含有环氧基团的低黏度油,与 CO₂ 反应生成环碳酸酯后的黏度远远小于其它植物油。

萜类化合物是一类广泛存在于植物体内的天然来源的分子式为异戊二烯结构单元倍数的烃类及其含氧衍生物,因其含有不饱和双键,一定条件下可经环氧化、环碳化反应转化为环碳酸酯。Bähr 等^[50]以柠檬烯(单萜类化合物)为原料合成了一种新型的萜烯基环碳酸酯,因分子结构中不含内酯键,避免了传统酯型生物质基环碳酸酯与胺基化合物反应制备非异氰酸酯聚氨酯过程中内酯键断裂现象的发生。

3 NIPU 的合成技术进展

NIPU 由环碳酸酯与伯胺加成聚合而成(图 5)。根据亲核进攻位置不同,产物有伯醇和仲醇之分。Garipov 等^[51]研究了环碳酸酯与胺反应的动力学特征,提出了氨基甲酸酯的形成机理。一般情况下,产物以仲醇为主,且取代基 R 为吸电子基时仲醇的比例会更高,极性溶液会提高伯醇含量。Diakoumakos 等^[52]考察了胺的化学结构对反应活性及 NIPU 性能的影响。通常,脂肪族胺的活性大于芳香胺;相对分子质量越低,胺的活性越高。另外,在邻位含有强吸电子基或者含有亚氨基的多胺基链的活性较高。胺的官能度则对产物性能起关键作用,胺的官能度越大,NIPU 的拉伸强度越高,但固化芳香族环碳酸酯时,多胺官能度达到 5 以上时,产物的拉伸强度反而急剧下降。Endo 等发现环碳酸酯与伯胺的加成聚合反应具有很高的化学选择性,可以在醇^[53]、盐^[54]、离子液体^[55]等多种介质下反应。Ochiai 等^[56]将二元环碳酸酯与二乙烯三胺在一定条件下反应,环碳酸酯选择性地与伯胺加成生成带有仲胺基的多羟基氨基甲酸酯链(PHUs),仲胺基不参与反应。

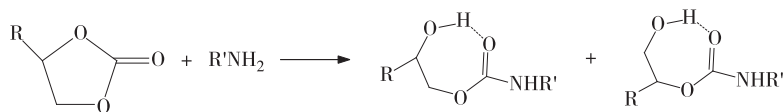


图 5 NIPU 的合成反应

Fig. 5 The preparation reaction of NIPU

3.1 线性 NIPU

线性 NIPU(又称为多羟基氨基甲酸酯链,PHUs)是由二元环碳酸酯与二元伯胺反应生成的线性热塑性聚合物。Boyer 等^[48]以油酸甲酯的环氧衍生物与 CO₂ 反应合成了植物油基环碳酸酯,然后与二元胺反应制备的 NIPU 相对分子质量达到 13 500,玻璃化温度在 -15 ℃ 左右,远远低于交联型大豆油基 NIPU。Benyahya 等^[57]以羟甲基二氧杂戊环酮为原料合成二元环碳酸酯,将其与 1,10-癸二胺固化制备的材料,既不易水解也不含对紫外光敏感的苯环结构,且玻璃化温度低,很适合应用于室外涂料。Kim 等^[58]研究发现,线性 NIPU 因含有强极性的羟基,不溶于大多数有机溶剂,其热稳定性与单体及胺的结

构有很大关系。通常芳香族二胺固化的聚合物热稳定性高于脂肪族二胺固化的聚合物,但分子质量相对较低。Benyahya 等^[59]利用热效应和流变学性质研究了 NIPU 固化过程的流变动力学,首次提出用流变学方法来确定合成线性 NIPU 的最佳工艺条件。

线性 NIPU 因缺乏交联结构,应用受到限制。Figovsky 等^[60]将环碳酸酯寡聚物与含有多个伯胺基的端胺基寡聚物进行交联反应合成 NIPU 网状聚合物,其抗水解性、耐化学品性及抗渗透性与传统聚氨酯材料相比均有很大改进,可应用在复合物基底和耐酸碱材料方面。Tamami 等^[41]以环氧大豆油(ESBO)为原料合成大豆油环碳酸酯(CSBO),然后用不同的胺与其固化制备交联网络结构的 NIPU,当胺基与环碳酸酯基以计量比反应时,形成的网络结构最规整,产品性能最好。

3.2 杂化 NIPU 及改性 NIPU 研究

由环碳酸酯基、环氧基与氨基反应合成的互穿交联网络非异氰酸酯聚氨酯称为杂化非异氰酸酯聚氨酯(HNIPU)。Figovsky 等^[60]率先用以分子结构中同时含有环碳酸酯基、环氧基的齐聚物与多元伯胺基的齐聚物反应,成功得到凝胶质量分数不低于 96% 的 HNIPU 材料。继而 Figovsky 等^[61]报道了星形 NIPU 和星形 HNIPU 的制备方法,通过对预聚体官能度的调节可制备不同性能要求的 HNIPU 产品。Figovsky 等^[6]还研究了预聚体的耐紫外光(UV)功能,制备出具有耐 UV 的 HNIPU 涂料,经过 200 h 的 UV 照射,涂料只出现轻微变黄。Esterman 化学公司的 Webster 等^[33]研究了胺类交联剂、化学计量比、溶剂和共聚物组成对 HNIPU 涂膜性能的影响,制备出了耐溶剂性好、光泽亮、高铅笔硬度的 HNIPU 涂料。

Parzuchowski 等^[62]用 CSBO 改性双酚 A 型环氧树脂,固化物的冲击强度和拉伸强度都有所增强。刘波等^[63]通过甲氧基聚丙二醇环碳酸酯与二乙烯三胺反应制备线型 NIPU 预聚体,再与环氧树脂反应形成互穿聚合物网络的杂化非异氰酸酯聚氨酯-环氧树脂涂膜,在相对刚性的环氧树脂中引入相对柔性的氨基甲酸酯链段,既赋予材料 NIPU 的韧性,也赋予材料环氧树脂的机械性能和耐热性能。

陈键荣等^[64]以聚乙二醇二缩水甘油醚与 CO₂ 在高压加温下合成了聚乙二醇二环碳酸酯,将其与甲基丙烯酸环碳酸酯、异佛尔酮二胺及氨基硅氧烷反应合成 Si-NIPU。由于引入氨基硅氧烷基团对环碳酸酯基进行封端,使涂料具有热和潮气双重固化功能,同时提高了 Si-NIPU 漆膜的附着力、硬度和耐水解性。Türünc 等^[65]合成了一种新型的环碳酸酯基硅氧烷偶联剂(CPS),并对纳米二氧化硅进行表面改性,以改性后的二氧化硅与环碳酸酯寡聚物(大豆油环碳酸酯和聚丙二醇环碳酸酯)共固化制备 SiO₂-NIPU 纳米复合涂料,该纳米复合涂料的耐磨性和热稳定性均有很大提高。Hosgöra 等^[66]采用同样的方法对纳米硅进行环碳酸酯化改性,并将氧化膦引入环碳酸酯寡聚物中,已二胺固化后得到阻燃型纳米复合涂料,该涂料具有很好的抗冲击强度和热稳定性。谭必恩等^[67]将含有环碳酸酯基团的不饱和单体与亲水性不饱和单体通过自由基溶液聚合,然后中和乳化得到环碳酸酯官能化的预聚物水分散体,与多元胺基化合物反应得到水性 NIPU 的分散体,可作为水性涂料的成膜树脂使用。

4 应用

非异氰酸酯聚氨酯具有比传统聚氨酯更加稳定的化学结构,且降低了材料的渗透性,具有更好的机械性能和抗化学性能,可应用于涂料、胶黏剂、密封胶及泡沫塑料等多个领域。

4.1 涂料

Figovsky 等^[6]以丙烯酸环氧树脂 Setalux17-1433 为原料开发的 NIPU 涂料具有优异的光稳定性能,经 UV 照射 200 h 后才有少许变黄,且其粘合性、耐化学腐蚀性、硬度和光泽性都很优异,可用于制造高功能性油漆、涂料、密封胶、黏合剂等。Ramesh 等^[68]研究了含有环碳酸酯基团的水性丙烯酸树脂,环碳酸酯基团可与多官能度胺在 110 °C 条件下交联固化生成抗水解涂料。美国 Lyondell 公司推出一种新型 NIPU 树脂,通过合成含均匀官能团的低分子量预聚体来降低树脂的黏度,进而得到高固体分涂料。Polymate Co., Ltd. 研发的 Green Polyurethane 涂层涂料比传统聚氨酯涂料涂层用料节省约 20%,耐用性提高 2~3 倍,能应用于几乎所有领域的物体表面上,尤其在重机械交通和易腐蚀表面效果更为明显。该产品获得美国化工理事会 2010 年全球聚氨酯创新革命荣誉奖银奖。深圳市天旭东科技有限公司^[10]

推出的新型水性非异氰酸酯聚氨酯涂料不仅具有传统聚氨酯耐磨、抗拉、弹性好等优点,耐化学品性能及抗渗透性也更加优异。同时,其附着力可与环氧树脂相媲美,在玻璃、铝材、不锈钢等难附着材质上也有优异的附着力,综合性能优于传统聚氨酯和环氧树脂。

4.2 胶黏剂

NIPU 因分子结构中存在较强的氢键作用,对水解的敏感性大大降低,因而 NIPU 胶黏剂可应用于微电子器件和光电子器件上。Figovsky 等^[69]发现,HNIPU 胶黏剂融合了聚氨酯材料优异的物理机械性能和环氧黏合剂良好的耐化学腐蚀性,将 HNIPU 引入环氧黏合剂或密封剂中,黏结性能可提高 50% ~ 200%,同时耐酸碱腐蚀性增强,物理性能得到提高。将 HNIPU 胶黏剂应用于楼面地板层之间,没有任何健康威胁,且粘接性能大大提高。

4.3 泡沫材料

泡沫材料是聚氨酯树脂的主要用途之一。Wilkes 等^[40]将环氧化植物油与 CO₂ 反应合成环碳酸酯化合物,然后与官能度 2 以上的伯胺寡聚物交联制备 NIPU 网络聚合物。该产物进一步加工得到的聚氨酯硬质泡沫及软泡,可以应用在汽车工业、建筑业、造船工业和日常用品等方面。在欧洲市场,聚氨酯制品的年销售额约 60 亿美元,其中有一半是聚氨酯泡沫。随着欧洲市场保温材料和包装工业逐渐向禁用异氰酸酯过渡,非异氰酸酯材料将具有很好的应用前景,这也促进了 NIPU 泡沫材料的发展。

5 展望

非异氰酸酯聚氨酯比常规聚氨酯具有更好的加工性能、水解稳定性、低的渗透性及良好的耐化学腐蚀性,同时消除了聚氨酯材料制造和使用过程中异氰酸酯给健康和环境带来的损害,是新一代环保型聚氨酯材料。非异氰酸酯聚氨酯材料的诞生是聚氨酯研究领域的一次巨大变革,但由于受环碳酸酯单体及其低聚物制造技术、性价比等限制,非异氰酸酯聚氨酯的应用与传统聚氨酯相比尚有较大距离,但随着非异氰酸酯聚氨酯研究的深入、制备技术及产品性能的改进和提高,NIPU 将有非常美好的发展前景。

参考文献:

- [1] CHEN F, LU Z. Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 111 (1): 508-516.
- [2] PETROVIC Z. Polyurethanes from vegetable oils[J]. *Polymer Reviews*, 2008, 48: 109-155.
- [3] LIU X, XU K, LIU H, et al. Preparation and properties of waterborne polyurethanes with natural dimer fatty acids based polyester polyol as soft segment[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2011, 72 (4): 612-620.
- [4] WANG Y X, LUE A, ZHANG L N. Rheological behavior of waterborne polyurethane/starch aqueous dispersions during cure[J]. *Polymer*, 2009, 50(23): 5474-5481.
- [5] KROL P. Ecological issues in the production and use of polyurethane materials[J]. *Przemysl Chemiczny*, 2010, 89(7): 923-926.
- [6] FIGOVSKY O L, SHAPOVALOV L D. Features of reaction amino-cyclocarbonate for production of new type nonisocyanate polyurethane coatings[J]. *Macromolecular Symposia*, 2002, 187: 325-332.
- [7] FIGOVSKY O L, SHAPOVALOV L D. Nonisocyanate polyurethanes for adhesives and coatings[C]//First International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics; Incorporating Poly, Pep & Adhesives in Electronics. Potsdam Germany, 2001: 257-264.
- [8] FIGOVSKY O L, SHAPOVALOV L, BLANK N, et al. The method of synthesis polycyclocarbonate oligomers and polymers formed therefrom: European, 1020457[P]. 2000-07-19.
- [9] FIGOVSKY O L. Improving the protective properties of nonmetallic corrosion-resistant materials and coatings[J]. *Journal of Mendeleev Chemical Society*, 1988, 33(3): 31-36.
- [10] 任旭. 新型水性非异氰酸酯聚氨酯涂料的开发应用[J]. *中国涂料*, 2011, 26(6): 40-43.
- [11] QU J, CAO C Y, DOU Z F, et al. Synthesis of cyclic carbonates; Catalysis by an iron-based composite and the role of hydrogen bonding at the solid/liquid interface[J]. *Chemistry & Sustainability, Energy & Materials*, 2012, 5: 652-655.
- [12] MIYATA T, MATSUMOTO K, ENDO T, et al. Synthesis and radical polymerization of styrene-based monomer having a five-membered cyclic carbonate structure[J]. *Journal of Polymer Science(A): Polymer Chemistry*, 2012, 50: 3046-3051.
- [13] CASTRO-OSMA J, LARA-SÁNCHEZ A, NORTH M, et al. Synthesis of cyclic carbonates using monometallic, and helical bimetallic, aluminium complexes[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2: 1021-1026.

- [14] EMA T, MIYAZAKI Y, KOYAMA S, et al. A bifunctional catalyst for carbon dioxide fixation; Cooperative double activation of epoxides for the synthesis of cyclic carbonates[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48: 4489–4491.
- [15] WATILE R A, DESHMUKH K M, DHAKE K P, et al. Efficient synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using polymer anchored diol functionalized ionic liquids as a highly active heterogeneous catalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2: 1051–1055.
- [16] YANG Y, HAYASHI Y, FUJII Y, et al. Efficient cyclic carbonate synthesis catalyzed by zinc cluster systems under mild conditions[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2: 509–513.
- [17] TAHERIMEHR M, DECORTES A, AL-AMSYAR S M, et al. A highly active Zn(salphen) catalyst for production of organic carbonates in a green CO₂ medium[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2: 2231–2237.
- [18] THARUN J, HWANG Y, ROSHAN R, et al. A novel approach of utilizing quaternized chitosan as a catalyst for the eco-friendly cycloaddition of epoxides with CO₂[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2: 1674–1680.
- [19] 常涛, 吴梅, 靳丽丽, 等. 溴化锌/季鏽三溴盐催化二氧化碳和环氧化合物偶联反应[J]. *催化学报*, 2007, 28(5): 404–406.
- [20] ONO F, QIAO K, TOMIDA D, et al. Rapid synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides under microwave irradiation with controlled temperature and pressure[J]. *Journal of Molecular Catalysis(A): Chemical*, 2007, 263: 223–226.
- [21] SUN J M, FUJITA S I, ARAI M. Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, 690: 3490–3497.
- [22] JIN L L, JING H W, CHANG T, et al. Metal porphyrin/phenyltrimethylammonium tribromide: High efficient catalysts for coupling reaction of CO₂ and epoxides[J]. *Journal of Molecular Catalysis(A): Chemical*, 2007, 261: 262–266.
- [23] ION A, PARVULESCU V, JACOBS P, et al. Se and Zn-catalyzed synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides[J]. *Applied Catalysis (A): General*, 2009, 363: 40–44.
- [24] HAN L, CHOI H J, CHOI S J, et al. Ionic liquids containing carboxyl acid moieties grafted onto silica: Synthesis and application as heterogeneous catalysts for cycloaddition reactions of epoxide and carbon dioxide[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13: 1023–1028.
- [25] SONG J L, ZHANG Z F, HAN B X, et al. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ catalyzed by potassium halide in the presence of β -cyclodextrin[J]. *Green Chemistry*, 2008, 10: 1337–1341.
- [26] LIANG S G, LIU H Z, JIANG T, et al. Highly efficient synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides over cellulose/KI[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47: 2131–2133.
- [27] BARKAKATY B, MORINO K, SUDO A, et al. Amidine-mediated delivery of CO₂ from gas phase to reaction system for highly efficient synthesis of cyclic carbonates from epoxides[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12: 42–44.
- [28] RAMIDI P, MUNSHI P, GARTIA Y. Synergistic effect of alkali halide and Lewis base on the catalytic synthesis of cyclic carbonate from CO₂ and epoxide[J]. *Chemical Physics Letters*, 2011, 512(4/5/6): 273–277.
- [29] OCHIAI B, YOKOTA K, FUJII A, et al. Reversible trap release of CO₂ by polymers bearing DBU and DBN moieties[J]. *Macromolecules*, 2008, 41: 1229–1236.
- [30] ZHANG X C, LIU X M, YAO X Q, et al. Microscopic structure, interaction and properties of a guanidinium-based ionic liquid and its mixture with CO₂[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50: 8323–8332.
- [31] SRIVASTAVA R, SRINIVAS D, RATNASAMY P. CO₂ activation and synthesis of cyclic carbonates and alkyl/aryl carbamates over adenine-modified Ti-SBA-15 solid catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 233: 1–15.
- [32] PRASETYANTO E A, ANSARI M B, MIN B H, et al. Melamine tri-silsesquioxane bridged periodic mesoporous organosilica as an efficient metal-free catalyst for CO₂ activation[J]. *Catalysis Today*, 2010, 158: 252–257.
- [33] WEBSTER D C, CRAIN A L. Synthesis and applications of cyclic carbonate functional polymers in thermosetting coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2000, 40: 275–282.
- [34] SAKAI T, KIHARA N, ENDO T. Polymer reaction of epoxide and carbon dioxide: Incorporation of carbon dioxide into epoxide polymers[J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 4701–4706.
- [35] OCHIAI B, IWAMOTO T, MIYAZAKI K, et al. Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 9939–9943.
- [36] OCHIAI B, HATANO Y, ENDO T. Fixing carbon dioxide concurrently with radical polymerization for utilizing carbon dioxide by low-energy cost[J]. *Macromolecules*, 2008, 41: 9937–9939.
- [37] 储富祥. 生物质基高分子新材料—能源替代的重要方向[J]. *生物质化学工程*, 2006, 40(增刊): 21–23.
- [38] PETROVIC Z. Polyurethanes from vegetable oils[J]. *Polymer Reviews*, 2008, 48: 109–155.
- [39] LIU X, XU K, LIU H, et al. Preparation and properties of waterborne polyurethanes with natural dimer fatty acids based polyester polyol as soft segment[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2011, 72(4): 612–620.
- [40] WILKES G L, SEUNGMAN S, TAMAMI B. Nonisocyanate polyurethane materials, and their preparation from epoxidized soybean oils and related epoxidized vegetable oils, incorporation of carbon dioxide into soybean oil, and carbonation of vegetable oils; US, 20040230009[P]. 2004.
- [41] 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: 883–891.

- [42] LI Z R, ZHAO Y H, YAN S R, et al. Catalytic synthesis of carbonated soybean oil[J]. *Catalysis Letters*, 2008, 123:246–251.
- [43] PARZUCHOWSKI P G, MAGDALENA J K, RYAZKOWSKA J, et al. Epoxy resin modified with soybean oil containing cyclic carbonate groups [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102:2904–2914.
- [44] BÄHR M, MÜLHAUPT R. Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14:483–489.
- [45] DOLL K M, ERHAN S Z. The improved synthesis of carbonate soybean oil using supercritical carbon dioxide at a reduced reaction time[J]. *Green Chemistry*, 2005, 7:849–854.
- [46] DOLL K M, ERHAN S Z. Synthesis of carbonated fatty methyl esters using supercritical carbon dioxide[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53:9608–9614.
- [47] FOLTRAN S, MAISONNEUVE L, CLOUTET E, et al. Solubility in CO₂ and swelling studies by in situ IR spectroscopy of vegetable-based epoxidized oils as polyurethane precursors[J]. *Journal of Polymer Science(A): Polymer Chemistry*, 2012, 3:525–532.
- [48] 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, 12:2205–2213.
- [49] MANN N, MENDON S K, RAWLINS J W, et al. Synthesis of carbonated vernonia oil[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2008, 85:791–796.
- [50] BÄHR M, BITTO A, MÜLHAUPT R. Cyclic limonene dicarbonate as a new monomer for non-isocyanate oligo- and polyurethanes (NIPU) based upon terpenes[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14:1447–1454.
- [51] GARIPOV R M, SYSOEV V A, MIKHEEV V V, et al. Reactivity of cyclocarbonate groups in modified epoxy-amine compositions[J]. *Doklady Physical Chemistry*, 2003, 393(1):289–292.
- [52] DIAKOU MAKOS C D, KOTZEV D L. Non-isocyanate based polyurethanes derived upon the reaction of amines with cyclocarbonate resins[J]. *Macromolecular Symposia*, 2004, 216:37–46.
- [53] KIHARA N, ENDO T. Synthesis and properties of poly(hydroxyurethane)s[J]. *Journal of Polymer Science(A): Polymer Chemistry*, 1993, 31:2765–2773.
- [54] OCHIAI B, INOUE S, ENDO T. Salt effect on polyaddition of bifunctional cyclic carbonate and diamine[J]. *Journal of Polymer Science(A): Polymer Chemistry*, 2005, 43:6282–6286.
- [55] OCHIAI B, SATOH Y, ENDO T. Polyaddition of bifunctional cyclic carbonate with diamine in ionic liquids; in situ ion composite formation and simple separation of ionic liquid[J]. *Journal of Polymer Science(A): Polymer Chemistry*, 2009, 47:4629–4635.
- [56] OCHIAI B, NAKAYAMA J I, MASHIKO M et al. Synthesis and crosslinking reaction of poly(hydroxyurethane) bearing a secondary amine structure in the main chain[J]. *Journal of Polymer Science(A): Polymer Chemistry*, 2005, 43:5899–5905.
- [57] BENYAHYA S, DESROCHES M, AUVERGNE R, et al. Synthesis of glycerin carbonate-based intermediates using thiol - ene chemistry and isocyanate free polyhydroxyurethanes therefrom[J]. *Journal of Polymer Science(A): Polymer Chemistry*, 2011, 2:2661–2667.
- [58] KIM M R, KIM H S, HA C S, et al. Syntheses and thermal properties of poly(hydroxy)urethanes by polyaddition reaction of bis(cyclic carbonate) and diamines[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81:2735–2743.
- [59] BENYAHYA S, BOUTEVIN B, CAILLOL S, et al. Optimization of the synthesis of polyhydroxyurethanes using dynamic rheometry[J]. *Polymer International*, 2012, 61(6):918–925.
- [60] FIGOVSKY O L. Hybrid nonisocyanate polyurethane network polymers and composites formed therefrom; US,6120905[P]. 2000–09–19.
- [61] FIGOVSKY O L, SHAPOVALOV L D. Preparation of oligomeric cyclocarbonates and their use in nonisocyanate or hybrid nonisocyanate polyurethanes; US,7232877[P]. 2007–06–19.
- [62] PARZUCHOWSKI P G, MAGDALENA J K, RYAZKOWSKA J, et al. Epoxy resin modified with soybean oil containing cyclic carbonate groups [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102:2904–2914.
- [63] 刘波, 周莉, 赵彦芝, 等. 非异氰酸酯聚氨酯-环氧树脂涂膜的制备研究[J]. *精细化工*, 2010, 27(7):639–641.
- [64] 陈健荣, 王小妹. NIPU 低聚物的合成及多重固化塑胶涂料研究[J]. *涂料工业*, 2011, 41(1):16–20.
- [65] TÜRÜNÇ O ğuz, NILHAN K A, KAHRAMAN M V, et al. Nonisocyanate based polyurethane/silica nanocomposites and their coating performance[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, 47:290–299.
- [66] HOSGÖRA Z, NILHAN K A, KARATAS S, et al. Preparation and characterization of phosphine oxide based polyurethane/silica nanocomposite via non-isocyanate route[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 69:366–375.
- [67] 谭必恩, 黄耀成, 梁丽芸, 等. 一种水性非异氰酸酯聚氨酯及其制备方法; 中国, 101775137A[P]. 2010–07–14.
- [68] RAMESH S, LESSEK P, BREMSER W. Water-based coating composition having carbonate amine cross-linking method of preparing the same and a cured film thereof; US,6403709[P]. 2002–06–11.
- [69] FIGOVSKY O, SHAPOVALOV L, BEILIN D. Monolithic flooring based on nonisocyanate polyurethane binder[J/OL]. 2007–04–29. http://www.vgtu.lt/leidiniai/leidykla/MBM_2007/1pdf/Figovski_shap.pdf.