

非异氰酸酯聚氨酯合成原理及应用研究进展

席雪冬^{1,2}, 张倩玉^{1,3}, 陈实^{1,3}, 曹龙^{1,3}, 杜官本^{1,3}, 雷洪^{4*}

- (1. 西南林业大学材料科学与工程学院, 云南省木材胶黏剂及胶制品重点实验室, 昆明 650224;
2. 福建农林大学植物纤维功能材料国家林业和草原局重点实验室, 福州 350108;
3. 国家生物国际联合研究中心, 昆明 650224; 4. 浙江农林大学化学与材料工程学院, 杭州 311300)

摘要:传统聚氨酯(PU)是由多异氰酸酯与多元醇化合物反应制得的高分子物质, 因结构可控、性能优良, 在诸多领域中有广泛应用。但由于异氰酸酯的毒性及湿敏性问题, 在很大程度上限制了PU的进一步发展, 寻求传统PU替代物成为大势所趋, 非异氰酸酯聚氨酯(NIPU)由此应运而生。NIPU是一种不使用异氰酸酯为原料而合成的具有氨基甲酸酯结构的新型聚氨酯化合物, 其具有与传统聚氨酯相似的优良性能, 且由于分子链中重复结构单元可形成分子内六元环氢键结构, 使得NIPU具有较优于传统聚氨酯的化学稳定性、耐水解性、耐化学性及抗渗透性等, 可作为传统聚氨酯的理想替代物之一。此外, NIPU合成过程中不使用高毒害物质为原料, 因而成为当前聚氨酯工业领域的重点研究内容。笔者综述了非异氰酸酯聚氨酯的合成方法、反应机理及其主要应用领域的研究现状, 重点阐述了其在胶黏剂, 尤其是木材胶黏剂领域中的应用研究进展。并结合木材工业产业发展状态, 及当前有关生物质原料在木材胶黏剂领域的应用研究热潮, 对非异氰酸酯聚氨酯胶黏剂的发展前景做出展望。

关键词: 非异氰酸酯聚氨酯; 合成方法; 反应机理; 胶黏剂; 新型聚氨酯化合物

中图分类号: TQ32

文献标志码: A

文章编号: 2096-1359(2023)04-0019-08

A review on the non-isocyanate polyurethane and its research progress in the field of adhesives

XI Xuedong^{1,2}, ZHANG Qianyu^{1,3}, CHEN Shi^{1,3}, CAO Long^{1,3}, DU Guanben^{1,3}, LEI Hong^{4*}

- (1. Yunnan Key Laboratory of Wood Adhesives and Glue Products, College of Material Science and Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 2. Key Laboratory of State Forestry and Grassland Administration of Plant Fiber Functional Materials, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350108, China;
3. International Joint Research Center for Biomass Materials, Kunming 650224, China;
4. College of Chemistry and Materials Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China)

Abstract: Traditional polyurethane (PU) is a polymeric material prepared by the reaction of isocyanates and polyol compounds. For the advantages of its controllable structures, easy preparation and excellent performance, PU has been widely used in preparing many types of materials and adhesives for bonding rubber, plastic, wood, leather, fabric, paper and many other materials in various fields nowadays. However, due to the toxicity and humid sensitivity of the necessary isocyanate raw material currently used during the PU preparation process, as well as the issues about environmental protection, the health and safety of human beings have been more concerned by people all over the world, the further development of PU is now severe limited. It has become an irresistible trend for seeking the replacement of the traditional PU with more green products. Therefore, non-isocyanate polyurethane (NIPU) has been successfully synthesized and developed. Non-isocyanate polyurethane is a compound that with also urethane structure and synthesized without using highly toxic isocyanate as a raw material. The main preparation method of the non-isocyanate polyurethane is by the reaction of cyclic carbonate with polyamine compounds, which is an easy process to be carried out and also environmentally friendly. Furthermore, because the repeated structural units in the molecular chain of the synthesized non-isocyanate polyurethane can form the intramolecular six-membered cyclic hydrogen bond structures, which caused the non-isocyanate polyurethane to be better chemical stability, hydrolysis resistance, chemical resist-

收稿日期: 2022-06-09

修回日期: 2023-03-24

基金项目: 云南省基础研究专项-面上项目(202201AT070045); 植物纤维功能材料国家林业和草原局重点实验室开放基金(2020KFJJ12); 云南省教育厅基金(2022J0490)。

作者简介: 席雪冬, 男, 博士, 讲师, 研究方向为木材胶黏剂及生物质复合材料。通信作者: 雷洪, 女, 教授。E-mail: lfxgirl@163.com

ance, and permeability resistance than the traditional polyurethane, it can be used as an ideal alternative to the traditional PU. In addition, because the synthesis process on non-isocyanate polyurethane does not use highly toxic substances as raw materials, it has become the focus of research in the field of polyurethane industry, a large number of studies have reported the synthesis, reaction mechanism, modification methods and application on non-isocyanate polyurethane resins. To now, non-isocyanate polyurethane resins have been already successfully applied in the fields of foams, coating, plastic, etc. Hence in this paper, the research status of synthesis reaction mechanism of non-isocyanate polyurethane and its main application fields are reviewed. The research progress of its application in the field of adhesives, especially wood bonding adhesives, is generally introduced. The main problems and solutions of NIPU used as wood adhesives are discussed additionally. Combined with the development status of the wood industry, and the trend of biomass materials applied in preparing wood adhesives, the development of non-isocyanate polyurethane resin adhesives is also prospected in this study.

Keywords: non-isocyanate polyurethane; synthetic method; reaction mechanism; adhesive; new polyurethane compound

聚氨酯(PU)是分子链中含有重复氨基甲酸酯($-\text{NH}-\text{COO}-$)结构单元的一类化合物统称,通常由异氰酸酯单体与多元醇反应而成,由于性能优异且结构可调控,PU被广泛用于涂料、弹性体、泡沫材料以及胶黏剂等行业^[1-2]。PU作为胶黏剂时,由于结构中氨基甲酸酯基、异氰酸酯基等极性或高反应性基团的存在,使得其能够与绝大多数含有活泼氢结构的材料以化学共价键或氢键形式结合,因此可用于橡胶、塑料、木材、皮革、织物、纸张等诸多材料的粘接,且胶合性能良好^[3-4]。在木材工业领域中,由于生产加工过程中不存在甲醛释放问题,且具有施胶量少、胶接强度高、固化温度低等诸多优点而备受关注,PU胶黏剂的使用量逐年增加。但由于聚氨酯制备过程中使用具有高毒性、湿敏性且价格高昂的异氰酸酯为原料,加之异氰酸酯在合成过程中需使用毒性较大的光气等会给人身体健康、自然环境造成较大危害,导致聚氨酯胶黏剂的应用推广受到一定制约^[5]。因此,寻求更加绿色环保的聚氨酯替代物势在必行,非异氰酸酯聚氨酯(NIPU)也应运而生。

1 NIPU 合成反应机理

NIPU 是不以异氰酸酯为原料制备的含有氨基甲酸酯重复单元结构的聚氨酯。目前,NIPU 主要的制备方法是环碳酸酯与多元胺类化合物反应得到,由于五元环碳酸酯的合成较六元环和七元环相对容易,所以在非异氰酸酯聚氨酯的合成研究中多采用五元环碳酸酯与脂肪胺制备,其反应机理如图1所示^[6]。通过伯氨基对环碳酸酯中羰基的亲核进攻,得到一种四面体中间体;所形成的四面体物质继续被伯氨基进攻而除去一个 H^+ ,并使得氮原子上形成高密度电子云从而导致五元环上碳氧键断裂而开环;同时,碳上氧负离子快速与 H^+ 结合成羟基,最终形成重复单元中含氨基甲酸酯结构及 β 位碳原子上含有羟基的聚氨酯化合物。由于重复单元结构的氨基甲酸酯键中羰基氧原子可与 β 位碳原子上羟基通过氢键作用力形成分子内六元环结构的相对稳定状态,从而可弥补传统聚氨酯中的弱键结构特点,使得NIPU在某些性能方面优于传统聚氨酯,如耐化学性、耐水解性及抗渗透性等。

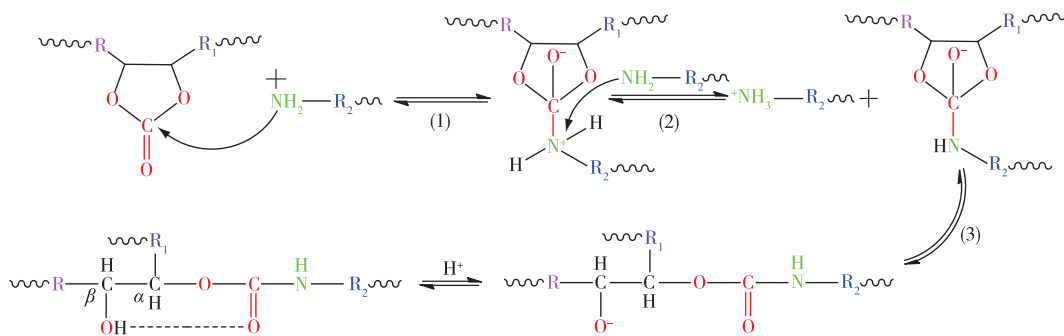


图1 环碳酸酯与脂肪族伯胺制备NIPU反应机理^[6]

Fig. 1 Reaction mechanism of NIPU from cyclic carbonates with aliphatic primary amines

Zabalov 等^[7]采用量子化学计算方法研究了五元环碳酸酯与胺化合物之间的反应,揭示了反应过

程中存在2种可能的过渡态。对比2种过渡态反应能垒的高低,从理论上证明五元环碳酸酯与胺之

间的反应容易进行,且该反应总体为放热过程,反应条件简单。鉴于此,有关 NIPU 的合成研究工作大多集中在五元环碳酸酯的制备之上。

环碳酸酯制备方法有多种,如环氧化合物— CO_2 插入法、邻二醇法和邻氯醇法等(图2)。其中最为常用的合成方法有2种:一是以环氧化合物与 CO_2 为原料,通过加压催化反应得到环碳酸酯;另一合成路线是采用临羟基化合物与绿色化工原料碳酸二甲酯催化反应得到。大量的研究工作探索了合成路径、反应原料、溶剂体系、催化剂、反应条件等因素对环碳酸酯化合物的合成影响^[8-14]。针对环氧化合物— CO_2 插入法,目前可用的催化剂有多种,大体可分为均相催化体系和多相催化体系两类。均相催化体系主要为碱金属盐、铵盐等盐类化合物,金属离子配合物以及离子液体等,多相催化体系主要包括金属氧化物、硅酸盐类以及高分子负载型催化剂等^[14]。同时,为有效提高环碳酸酯得率,该合成反应多在高压环境下进行,这使得该工艺方法对设备要求较高,一定程度上制约了其应用发展。因此,寻求新的高效催化剂并降低反应体系压力仍是该合成方法的研究重点。而采用邻二醇与碳酸二甲酯在金属氧化物、碱催化剂、三乙胺等催化剂作用下反应制备环碳酸酯的合成路径则相对更具优势,该反应体系对压力要求不高,加之碳酸二甲酯作为一种绿色化工原料,使得该合成工艺更为绿色环保。

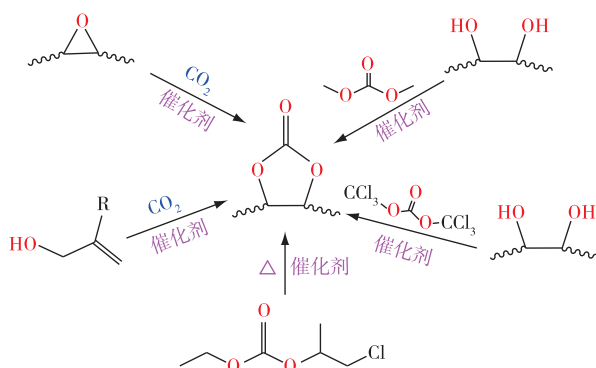


图2 环碳酸酯主要合成路径

Fig. 2 Main synthetic routes of cyclic carbonates

2 NIPU 应用研究进展

由于 NIPU 具有相较于传统 PU 的环保优势和相似性能特点,因而关于 NIPU 的应用研发备受人们关注。目前,大量研究工作围绕 NIPU 替代传统聚氨酯材料在泡沫材料、塑料、胶黏剂、涂料等领域而开展,并取得较大进展^[14-16]。

2.1 NIPU 泡沫塑料

NIPU 泡沫具有与常规聚氨酯泡沫相同甚至更优的性能,因而具有巨大的市场潜力。Cornille 等^[17]通过将聚(环氧丙烷)二碳酸酯或三羟甲基丙烷三碳酸酯和脂肪胺化合物在 1,5,7-三叠氮双环(4,4,0)癸-5-烯(TDB)催化条件下反应得到基体聚合物后,再利用聚-甲基氢硅氧烷为发泡剂,制备得到 NIPU 软质湿泡沫。该湿泡沫在 80 ℃下烘干 12 h、120 ℃下后固化 4 h,得到表观密度在 0.19~0.29 g/cm³的非异氰酸酯高密度泡沫,其具有良好的抗压强度和减震性能,可用于家具或汽车行业,以及用作包装运输行业中的填充物等。Figovsky 等^[18]采用芳香族环氧树脂、脂肪族环碳酸酯和多胺化合物为原料,合成了具有密度低、抗压和抗拉伸强度大等优点的新型 NIPU 硬质泡沫材料。美国 Eurotech 公司在 NIPU 的应用研发方面处于世界领先地位,其所研制的非异氰酸酯聚氨酯泡沫已实现工业化生产^[19]。随着“绿色化学”理念的兴起以及人们环境保护的意识不断加强,使得以生物质材料为原料进行相关应用研发在科研领域受到广泛重视,有关生物质基非异氰酸酯聚氨酯泡沫材料制备研究也随即备受关注。以生物质原料,如植物油^[20]、单宁^[21]、葡萄糖^[22]、山梨醇^[23]等合成非异氰酸酯聚氨酯并用于硬质泡沫的应用研究已有报道,但此类工作还处于实验室研究阶段,距离工业化生产还存在诸多有待攻克的难题,例如生物质基 NIPU 反应产物得率低、发泡均匀性差、固化温度高等。

2.2 NIPU 塑料

塑料材料是聚氨酯物质作为泡沫之外的另一种重要应用形式,为开发 PU 替代物非异氰酸酯聚氨酯在塑料材料领域的应用,研究者们开展了系列研究工作。Ke 等^[24]以丙二醇二缩水甘油醚和双酚 A 二缩水甘油醚为原料,与 CO_2 经加压催化反应合成环碳酸酯后,再与胺类化合物聚合,制备了一系列结构可控且机械强度及热稳定优良的杂化 NIPU 塑料材料。Kébir 等^[25]使用 1,5,7-三叠氮双环(4,4,0)癸-5-烯(TDB)催化聚乙二醇和碳酸二甲酯反应得到环碳酸酯后,与二胺聚合制备得到具有良好热稳定性的 NIPU 弹性塑料体。王芳等^[26]在高温高压环境下,使用四丁基溴化铵催化环氧树脂 E-44 与 CO_2 反应合成环碳酸酯聚合物,该物质在室温条件下经三乙胺催化与己二胺反应,得到具有线性结构的 NIPU 热塑性材料。

随着人们对环境保护问题的日趋重视,在科研

界也兴起了一场“生物质”热潮,探究以可再生生物质原料制备 NIPU 塑料成为非异氰酸酯聚氨酯研究领域的重点话题。Poussard 等^[27]以环氧大豆油(ESBO)与 CO₂为原料,经高温加压催化制备环碳酸酯(CSBO)化合物,再将其与二胺化合物通过熔融共混反应制备得到生物基 NIPU 塑料材料,结果表明 CSBO 与二胺化合物的比例直接决定所得 NIPU 材料的热力学性能,并且二胺分子链长与 NIPU 的拉伸强度和热性能有关,短的二胺分子链所形成的 NIPU 具有较差拉伸强度和热性能。冯月兰等^[28]以 ESBO 和 CO₂为原料合成 CSBO,详细探究了 CSBO 化合物的制备条件,并进一步将 CSBO 与二胺反应制备 NIPU,探究 CSBO 与二胺物料配比对 NIPU 材料性能的影响,结果表明当两者质量比为 1:1 时,所制生物质大豆油基 NIPU 材料具有最佳热学和力学性能。Doley 等^[29]以葵花籽油为原料,经氧化处理后得到环氧葵花籽油,再与 CO₂加压高温催化反应制备了含五元环碳酸酯结构的碳酸葵花籽油(CSFO),并将此碳酸葵花籽油与异佛尔酮二胺和环氧树脂(环氧值 170~180 g/eq)混合制备改性非异氰酸酯聚氨酯(HNIPU)塑料,研究显示当 CSFO 使用量为 30%(质量分数)时所制 HNIPU 具有最佳力学性能;进一步使用氧化石墨烯为添加剂,制备了 HNIPU 纳米复合材料,该材料具有优良的力学性能、热稳定性以及化学稳定性,是一种优良的高性能材料。此外,基于 NIPU 塑料材料的制备合成,也有研究将 NIPU 或其改性材料用于静电纺丝及 3D 打印^[30-31],这有效拓展了 NIPU 的应用领域,为 NIPU 材料的多元化应用发展奠定了基础。

2.3 NIPU 涂料

由于 PU 在涂料领域具有重要应用,因此作为 PU 替代物的 NIPU 在涂料领域的应用研发也受到人们的重视。早在 21 世纪初,Figovsky 等^[32]即使用含有环碳酸酯基和环氧基的化合物与多元胺反应,制备了具有良好硬度和耐化学腐蚀性能的 NIPU 涂料,但该涂料抗紫外线效果有限。为解决这一问题,Figovsky 等^[33]以丙烯酸、硅氧烷环碳酸酯以及多官能度支化氨基硅氧烷化合物为原料,制备了可室温固化,黏附性能良好,且具有优异抗紫外线性质的改性 NIPU 涂料。为提升 NIPU 树脂涂料硬度,有研究者采用双酚 A 型环氧树脂 E-51 对多官能度环碳酸酯与多元胺制备的非异氰酸酯聚氨酯进行改性,制备得到环氧树脂杂化改性 NIPU 涂料,研究表明随着环氧树脂用量的增加,该改性

NIPU 涂料固化后漆膜硬度及耐溶剂性都得到了显著提高^[34]。刘波等^[35]将过甲氧基聚丙二醇环碳酸酯和环氧树脂混合后再与二乙烯三胺反应制备得到杂化 NIPU-环氧树脂涂料,该涂料固化后形成涂膜耐冲击性能良好,且在水、汽油、盐雾浸泡数百小时后仍不起泡、不变色、不脱落,表现出优异的耐腐蚀性能和附着力。经过近几十年的研究,有关 NIPU 涂料应用研究工作取得巨大进展,已经开发了 NIPU 涂料作为无孔整体涂层、表面覆盖层等应用于混凝土、金属或木材等表面的抗腐蚀保护和抗磨损保护材料。美国 Esterman、Lyondell、Eurotech 等公司皆在 NIPU 涂料产业化应用推广方面开展了大量工作,制备了系列耐溶剂性、光泽性好,且硬度高的 NIPU 涂料产品^[36-37]。

近年来,石化资源短缺和环境保护问题的日益突出,使得可再生生物质资源材料的应用受到国内外各研究领域的重视。随着 NIPU 合成历程的不断深入发展,研究以可再生天然资源为原料制备 NIPU 也成为近年来非异氰酸酯聚氨酯研究领域的重点。在 NIPU 作为涂料应用领域也涌现了大量以生物质材料制备 NIPU 涂料的研究报道。其中,研究最多的是使用环氧植物油(如大豆油、葵花油、蓖麻油、麻风树籽油等)为原料,经 CO₂催化加压反应形成环碳酸酯,进而与多胺类化合物反应得到生物油基 NIPU 树脂,再通过添加纳米材料、环氧树脂、丙烯酸、硅氧烷等改性材料以提升该类 NIPU 涂料相关性能^[38-41]。此外,也有研究者使用木质素、单宁、糖类、植物萜烯类物质为原料以制备相应 NIPU 树脂,并用作金属、木材等材料的涂饰保护,但此类 NIPU 涂料存在颜色深、固化温度较高等问题^[42-44]。因此,尽管有关生物质基 NIPU 涂料应用研究已取得长足进展,相关材料性能也得到不断提升,但距离成熟的工业化产品还存在许多有待解决的技术问题。

2.4 NIPU 胶黏剂

由于 NIPU 分子结构中存在氨基甲酸酯基团、羟基、氨基等极性活泼官能团,这也使得 NIPU 对许多材料具有良好的粘接性能,可作为胶黏剂使用。有关 NIPU 树脂在胶黏剂领域的应用研究主要集中于微电子、光电子器件及木材等材料的粘接。Figovsky^[45]使用含端环碳酸酯化合物和端氨基化合物为原料,制备合成了具有良好耐水解性能的 NIPU 树脂微电子器件粘接用胶黏剂,通过对树脂结构分析表明,所合成 NIPU 分子中重复结构单元氨基甲酸酯键中羰基与相邻 β 位碳原子上羟基

可形成氢键作用力(见图1中NIPU结构),形成分子内六元环结构,从而有效降低NIPU胶黏剂出现传统PU树脂中存在的弱键结构特点,使得NIPU胶黏剂具有更好的耐水解性、耐化学性以及抗渗透性等。Cornille等^[46]分别以几种不同二元或三元环碳酸酯与二元胺反应,制备得到多种NIPU树脂胶黏剂,该胶黏剂用以粘接木材、铝和玻璃等材料时均表现出良好的粘接性能。

在木材胶黏剂领域,有关NIPU胶黏剂的应用研究起步较晚,相关研究报道也较少,而以生物质材料为原料制备NIPU木材胶黏剂的报道则更少。

为了制备更为绿色环保的NIPU木材胶黏剂,并充分利用天然生物质原材料,Xi等^[47]报道了以葡萄糖为原料与碳酸二甲酯和己二胺反应制备得到葡萄糖基NIPU树脂胶黏剂,并用作胶合板的黏合,所制备的板材表现出优异的胶合强度和耐水性能,其干状剪切强度、24 h冷水浸泡湿强度、63℃温水3 h浸泡湿强度以及2 h沸水湿强度分别达3.15, 3.62, 3.34和3.38 MPa,满足GB/T 9846—2015《普通胶合板》标准中相关性能要求(≥ 0.7 MPa)。通过相关结构分析,阐明该葡萄糖基NIPU树脂制备反应机理,如图3所示。

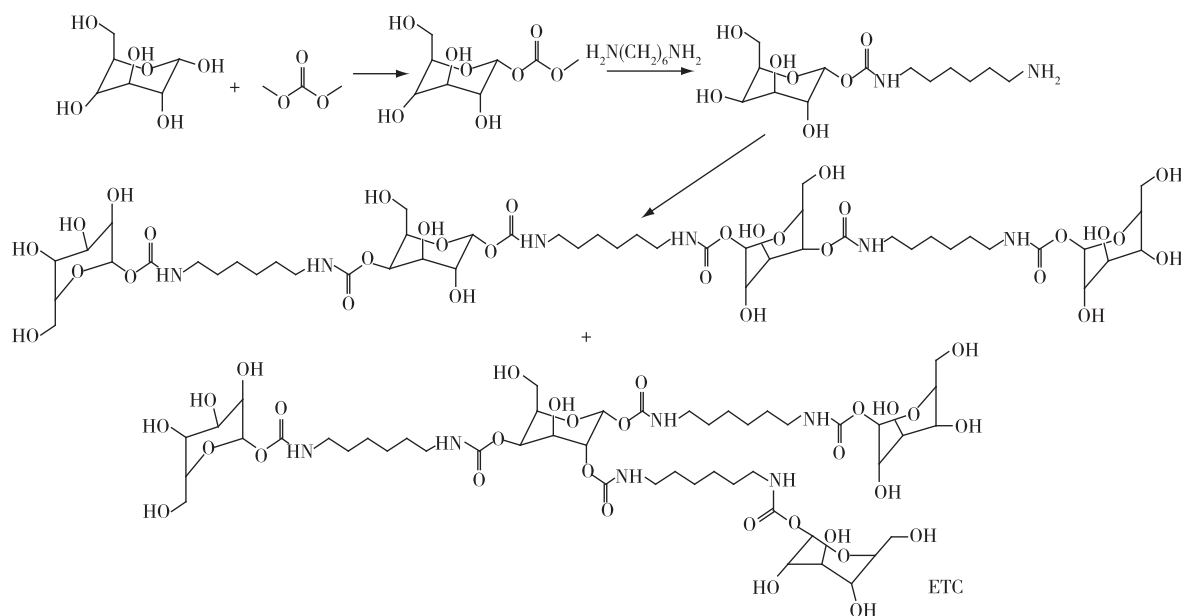


图3 葡萄糖基非异氰酸酯聚氨酯树脂反应原理^[47]

Fig. 3 Preparation mechanism of glucose-based non-isocyanate polyurethane resin

基于葡萄糖制备生物质NIPU树脂胶黏剂的研究结果,Xi等^[48]以来源更为广泛,价格低廉且易于获得的蔗糖为原料,与碳酸二甲酯和己二胺反应,合成了蔗糖基非异氰酸酯聚氨酯(S-NIPU)并用于刨花板制备,同时使用硅烷偶联剂KH560为交联剂以降低S-NIPU胶黏剂的固化温度。研究表明,S-NIPU具有优异的粘接性能和耐热性,但所需固化温度较高,当热压温度为200℃时,所制备刨花板($\rho = 0.7$ g/cm³)的内结合强度(IB)高达1.06 MPa;通过相关热性能分析表明,添加硅烷偶联剂KH560后可以显著降低S-NIPU树脂的固化温度,这可确保该S-NIPU树脂胶黏剂能够在较低的热压温度下实现完全固化,从而实现优良的胶合性能。

也有研究者以缩合单宁、碳酸二甲酯、己二胺为原料,通过图4中的反应流程制备了单宁基NIPU胶合板用胶黏剂。受限于单宁大分子结构导

致的反应活性低、空间位阻大的原因,该单宁基NIPU胶黏剂胶合性能并不理想。为了提升该胶黏剂的胶合性、耐水性能并降低其固化温度,研究中使用二缩水甘油醚作为交联改性剂,从而制备得到具有较低固化温度,且胶合性能满足GB/T 9846—2015《普通胶合板》要求的改性单宁基NIPU木材胶黏剂^[49]。

最近亦有研究报道使用木质素、碳酸二甲酯、己二胺为原料,制备了一种同时具有支链和直链结构的木质素基非异氰酸酯聚氨酯树脂预聚物。该树脂被用作刨花板制备用胶黏剂,在热压温度为230℃时显示出良好的胶接效果,但在较低固化温度时所制备的木质素基NIPU树脂固化效果不佳,板材内结合强度较差,而通过添加硅烷偶联剂可有效提高该NIPU树脂的反应性,进而在低于200℃的热压温度条件下制备刨花板性能可达到相关标准要求^[50]。

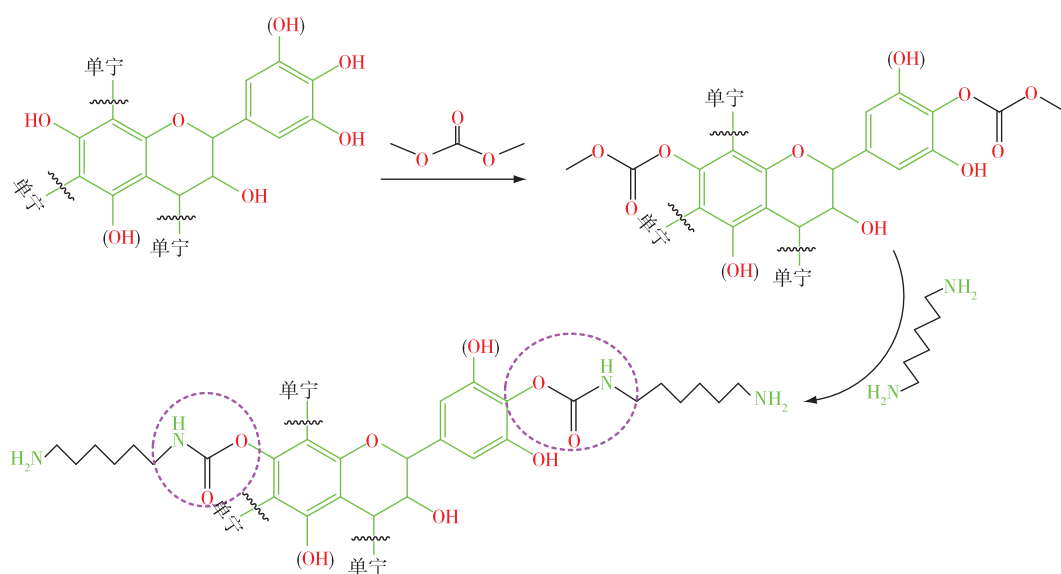


图4 单宁基非异氰酸酯聚氨酯合成机理

Fig. 4 Synthesis mechanism of tannin-based non-isocyanate polyurethanes

3 结 语

随着对环保问题的日益重视,传统聚氨酯原料毒性大的问题将成为限制 PU 材料进一步发展的重大因素。非异氰酸酯聚氨酯由于合成过程中不使用高毒害物质,加之与传统 PU 相比具有更好的加工性能、水解稳定性、抗渗透性及耐化学品腐蚀性能等,将会作为传统 PU 的有效替代物而得到巨大广泛适用。此外,由于当今石油资源供应日趋紧张,充分开发利用可再生生物质材料将成为大势所趋。因此,研究以相关生物质原料,如单宁、木质素、糖类、植物油等制备合成性能优良的 NIPU 材料将成为聚氨酯工业领域的重点研究课题,尤其是如何有效提高生物质基 NIPU 产物得率、降低固化反应温度、优化合成工艺、改善其综合性能等问题将是现阶段主要研究工作。而随着研究的不断深入,有关生物质基 NIPU 的合成工艺、材料制备方法等定将不断趋于成熟,多元化 NIPU 材料产品也将会不断涌现,并替代现有传统 PU 材料而应用于众多行业中。

参考文献(References):

- [1] 王乔逸,展雄威,陆少锋,等. 聚氨酯发展及改性研究现状[J]. 纺织科技进展, 2021(4): 1-10. DOI: 10.19507/j.cnki.1673-0356.2021.04.001.
WANG Q Y, ZHAN X W, LU S F, et al. Research status of development and modification of polyurethane [J]. Progress in Textile Science & Technology, 2021(4): 1-10.
- [2] 马萍萍. 聚氨酯材料的应用研究进展[J]. 化工设计通讯, 2021, 47(1): 36-37. DOI: 103969/j.issn.1003-6490.2021.01.019.

MA P P. Application and research progress of polyurethane materials[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2021, 47(1): 36-37.

- [3] 徐海翔. 聚氨酯胶黏剂综述[J]. 橡塑资源利用, 2018(3): 25-33. DOI: CNKI:SUN:TJXJ.0.2018-03-006.

XU H X. Review of polyurethane adhesives [J]. Rubber & Plastics Resources Utilization, 2018(3): 25-33.

- [4] 朱俊. 聚氨酯胶黏剂主要应用领域现状及发展趋势[J]. 化学工业, 2013, 31(11): 34-38. DOI: 10.3969/j.issn.1673-9647.2013.11.008.

ZHU J. The present situation of main application fields of polyurethane adhesives and its development trend [J]. Chemical Industry, 2013, 31(11): 34-38.

- [5] ARISTRI M A, LUBIS MA R, YADAV S M, et al. Recent developments in lignin- and tannin-based non-isocyanate polyurethane resins for wood adhesives—a review [J]. Applied Sciences, 2021, 11(9): 4242. DOI: 10.3390/app11094242.

- [6] 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. DOI: 10.3969/j.issn.1005-1902.2020.05.002.

YANG Y Z, XU D, YONG Q W, et al. A review of research on non-isocyanate polyurethane [J]. Polyurethane Industry, 2020, 35(5): 5-8.

- [7] ZABALOV M V, LEVINA M A, TIGER R P. Polyurethanes without isocyanates and isocyanates without phosgene as a new field of green chemistry: mechanism, catalysis, and control of reactivity[J]. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2019, 13(5): 778-788. DOI: 10.1134/S1990793119050129.

- [8] KIHARA N, ENDO T. Synthesis and properties of poly(hydroxyurethane) S [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1993, 31(11): 2765-2773. DOI: 10.1002/pola.1993.080311113.

- [9] TOMITA H, SANDA F, ENDO T. Structural analysis of polyhydroxyurethane obtained by polyaddition of bifunctional five-membered cyclic carbonate and diamine based on the model reaction[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2001, 39(6): 851-859. DOI: 10.1002/1099-0518

- (20010315)39: 6<851; AID-POLA1058>3.0.CO;2-3.
- [10] BIRUKOVA O, POTASHNIKOVA R, LEYKIN A, et al. Advantages in chemistry and technology of non-isocyanate polyurethane [J]. Journal "Scientific Israel-Technological Advantages", 2014, 16(3): 92-99.
- [11] CAMARA F, BENYAHYA S, BESSE V, et al. Reactivity of secondary amines for the synthesis of nonisocyanate polyurethanes [J]. European Polymer Journal, 2014, 55: 17-26. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.03.011.
- [12] BLATTMANN H, FLEISCHER M, BÄHR M, et al. Isocyanate- and phosgene-free routes to polyfunctional cyclic carbonates and green polyurethanes by fixation of carbon dioxide [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2014, 35(14): 1238-1254. DOI: 10.1002/marc.201400209.
- [13] 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. DOI: 10.1039/C0GC00371A.
- [14] KATHALEWAR M S, JOSHI P B, SABNIS A S, et al. Non-isocyanate polyurethanes: from chemistry to applications [J]. RSC Advances, 2013, 3(13): 4110-4129. DOI: 10.1039/C2RA21938G.
- [15] 袁野, 王强, 欧阳春发, 等. 非异氰酸酯聚氨酯的最新研究进展 [J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(1): 5-8. DOI: 10.3969/j.issn.1005-1902.2015.01.002.
- YUAN Y, WANG Q, OUYANG C F, et al. The new research progress of nonisocyanate polyurethane [J]. Polyurethane Industry, 2015, 30(1): 5-8.
- [16] HALIMA K, SAJID I, MOHD I, et al. A review on the production, properties and applications of non-isocyanate polyurethane: a greener perspective [J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 154: 106124. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.106124.
- [17] CORNILLE A, DWORAKOWSKA S, BOGDAL D, et al. A new way of creating cellular polyurethane materials: NIPU foams [J]. European Polymer Journal, 2015, 66: 129-138. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.01.034.
- [18] FIGOVSKY O, SHAPOVALOV L, LEYKIN A, et al. Recent advances in the development of non-isocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates [J]. International Letters of Chemistry Physics & Astronomy, 2012, 30(4): 256-263.
- [19] 贺文媛, 顾尧. 非异氰酸酯聚氨酯的研究进展及应用 [J]. 聚氨酯工业, 2011, 26(1): 1-4. DOI: 10.3969/j.issn.1005-1902.2011.01.001.
- HE W Y, GU Y. Research progress and application of nonisocyanate polyurethane application [J]. Polyurethane Industry, 2011, 26(1): 1-4.
- [20] MALIK M, KAUR R. Synthesis of NIPU by the carbonation of canola oil using highly efficient 5, 10, 15-tris (pentafluorophenyl) corrolato-Manganese (III) complex as novel catalyst [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(3): 1078-1085. DOI: 10.1002/pat.4219.
- [21] CHEN X Y, XI X D, PIZZI A, et al. Preparation and characterization of condensed tannin non-isocyanate polyurethane (NIPU) rigid foams by ambient temperature blowing [J]. Polymers, 2020, 12(4): 750. DOI: 10.3390/polym12040750.
- [22] XI X D, PIZZI A, GERARDIN C, et al. Glucose-biobased non-isocyanate polyurethane rigid foams [J]. Journal of Renewable Materials, 2019, 7(3): 301-312. DOI: 10.32604/jrm.2019.04174.
- [23] JAMES H C, THOMAS J F, IAN D V I, et al. Renewable self-blowing non-isocyanate polyurethane foams from lysine and sorbitol [J]. European Journal of Organic Chemistry, 2018, 2018(31): 4265-4271. DOI: 10.1002/ejoc.201800665.
- [24] KE J X, LI X Y, WANG F, et al. Non-isocyanate polyurethane/epoxy hybrid materials with different and controlled architectures prepared from a CO₂-sourced monomer and epoxy via an environmentally-friendly route [J]. RSC Advances, 2017, 7(46): 28841-28852. DOI: 10.1039/C7RA04215A.
- [25] KÉBIR N, NOUIGUES S, MORANNE P, et al. Nonisocyanate thermoplastic polyurethane elastomers based on poly(ethylene glycol) prepared through the transurethanization approach [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(45): 44991-44999. DOI: 10.1002/app.44991.
- [26] 王芳, 阮家声, 张宏元, 等. 一种非异氰酸酯聚氨酯的合成与表征 [J]. 粘接, 2008, 29(6): 6-10. DOI: 10.3969/j.issn.1001-5922.2008.06.002.
- WANG F, RUAN J S, ZHANG H Y, et al. Synthesis and characterization of a kind of nonisocyanate polyurethane [J]. Adhesion in China, 2008, 29(6): 6-10.
- [27] 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. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b02467.
- [28] 冯月兰, 王军威, 亢茂青, 等. 环氧大豆油和 CO₂ 合成环状碳酸酯及 NIPU 的研究 [J]. 聚氨酯工业, 2017, 32(1): 12-15. DOI: 10.3969/j.issn.1005-1902.2017.01.006.
- FENG Y L, WANG J W, KANG M Q, et al. The synthesis of cyclic carbonate and non-isocyanate polyurethane from ESBO and CO₂ [J]. Polyurethane Industry, 2017, 32(1): 12-15.
- [29] DOLEY S, SARMAH A, SARKAR C, et al. *In situ* development of bio-based polyurethane-blend-epoxy hybrid materials and their nanocomposites with modified graphene oxide via non-isocyanate route [J]. Polymer International, 2018, 67(8): 1062-1069. DOI: 10.1002/pi.5612.
- [30] ROKICKI G, PARZUCHOWSKI P G, MAZUREK M. Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2015, 26(7): 707-761. DOI: 10.1002/pat.3522.
- [31] STACHAK P, ŁUKASZEWSKA I, HEBDA E, et al. Recent advances in fabrication of non-isocyanate polyurethane-based composite materials [J]. Materials (Basel, Switzerland), 2021, 14(13): 3497. DOI: 10.3390/ma14133497.
- [32] FIGOVSKY O L, SHAPOVALOV L D. Features of reaction amino-cyclocarbonate for production of new type nonisocyanate polyurethane coatings [J]. Macromolecular Symposia, 2002, 187(1): 325-332. DOI: 10.1002/1521-3900(200209)187:1<325::AID-MASY325>3.0.CO;2-L.
- [33] FIGOVSKY O, SHAPOVALOV L, BUSLOV F. Ultraviolet and thermostable non-isocyanate polyurethane coatings [J]. Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions, 2005, 88(1): 67-71. DOI: 10.1007/BF02699710.
- [34] WANG C, WU Z, TANG L, et al. Synthesis and properties of cyclic carbonates and non-isocyanate polyurethanes under atmospheric pressure [J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 127: 359-365. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.11.040.

- [35] 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及性能研究[J]. 精细化工, 2010, 27(7): 639-641. DOI: 10.13550/j.jxhg.2010.07.016.
- LIU B, ZHOU L, ZHAO Y Z, et al. Preparation and properties research of NIPU-epoxy resins[J]. Fine Chemicals, 2010, 27(7): 639-641.
- [36] GOMEZ-LOPEZ A, ELIZALDE F, CALVO I, et al. Trends in non-isocyanate polyurethane (NIPU) development[J]. Chemical Communications (Cambridge, England), 2021, 57(92): 12254-12265. DOI: 10.1039/d1cc05009e.
- [37] 陈云龙. 非异氰酸酯聚氨酯泡沫的应用及进展[J]. 科技创新导报, 2018, 15(27): 108, 110. DOI: 10.16660/j.cnki.1674-098X.2018.27.108.
- CHEN Y L. Application and progress of non-isocyanate polyurethane foam[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2018, 15(27): 108, 110.
- [38] 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. DOI: 10.1002/app.20049.
- [39] 马超, 李国荣. 以可再生资源为原料的环氧-非异氰酸酯聚氨酯杂化涂料的制备[J]. 涂料工业, 2013, 43(7): 47-51. DOI: 10.3969/j.issn.0253-4312.2013.07.011.
- MA C, LI G R. The preparation of epoxy-NIPU hybrid coating by using renewable resources[J]. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(7): 47-51.
- [40] 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. DOI: 10.1039/D1GC01936H.
- [41] HANIFFA MA C 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]. Polymers, 2017, 9(5): 162. DOI: 10.3390/polym9050162.
- [42] YU A Z, SETIEN R A, SAHOUBANI J M, et al. Catalyzed non-isocyanate polyurethane (NIPU) coatings from bio-based poly(cyclic carbonates)[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2019, 16(1): 41-57. DOI: 10.1007/s11998-018-0135-7.
- [43] LEE A, DENG Y L. Green polyurethane from lignin and soybean oil through non-isocyanate reactions[J]. European Polymer Journal, 2015, 63: 67-73. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.11.023.
- [44] THÉBAULT M, PIZZI A, ESSAWY H A, et al. Isocyanate free condensed tannin-based polyurethanes[J]. European Polymer Journal, 2015, 67: 513-526. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.10.022.
- [45] FIGOVSKY O L. Hybrid nonisocyanate polyurethane network polymers and composites formed therefrom[P]. US: US6120905, 2000-09-19.
- [46] CORNILLE A, MICHAUD G, SIMON F, et al. Promising mechanical and adhesive properties of isocyanate-free poly(hydroxyurethane)[J]. European Polymer Journal, 2016, 84: 404-420. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.09.048.
- [47] XI X D, PIZZI A, DELMOTTE L. Isocyanate-free polyurethane coatings and adhesives from mono- and di-saccharides[J]. Polymers, 2018, 10(4): 402. DOI: 10.3390/polym10040402.
- [48] XI X D, WU Z G, PIZZI A, et al. Non-isocyanate polyurethane adhesive from sucrose used for particleboard[J]. Wood Science and Technology, 2019, 53(2): 393-405. DOI: 10.1007/s00226-019-01083-2.
- [49] CHEN X Y, PIZZI A P, FREDON E, et al. Low curing temperature tannin-based non-isocyanate polyurethane (NIPU) wood adhesives: preparation and properties evaluation[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2021, 112: 103001. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2021.103001.
- [50] SARAŽIN J, PIZZI A, AMIROU S, et al. Organosolv lignin for non-isocyanate based polyurethanes (NIPU) as wood adhesive[J]. Journal of Renewable Materials, 2021, 9(5): 881-907. DOI: 10.32604/jrm.2021.015047.

(责任编辑 李琦)