



移动阅读

生物基聚氨酯的合成、改性及展望

宋康佳^{1,2}, 张斐斐^{1,2}, 刘洁^{1,2*}, 靳丽强^{1,2}, 祝德义^{1,2}

(1. 齐鲁工业大学轻工学部, 山东 济南 250300; 2. 齐鲁工业大学绿色造纸与资源循环全国重点实验室, 山东 济南 250300)

摘要:生物基聚氨酯是一类以天然生物基原料为主, 通过生物基多元醇与生物基异氰酸酯反应制备的聚氨酯材料。这种材料因其天然来源、可再生性以及良好的生物相容性和可降解性而受到关注, 适用于医疗、食品包装和生活用品等领域。文章综述了生物基聚氨酯的关键原材料(生物基多元醇和异氰酸酯)、制备方法及功能改性。其中, 具备刺激响应性的生物基聚氨酯展现了广阔的研究前景。通过文章综述, 将为生物基聚氨酯的未来发展提供可行方向。

关键词:原材料; 生物基聚氨酯; 研究进展; 合成方法; 改性

中图分类号: TQ328.3 **文献标志码:** A

Synthesis, Modification and Prospect of Bio-based Polyurethane

SONG Kangjia^{1,2}, ZHANG Feifei^{1,2}, LIU Jie^{1,2*}, JIN Liqiang^{1,2}, ZHU Deyi^{1,2}

(1. Faculty of Light Industry, Qilu University of Technology, Jinan 250300, China; 2. State Key Laboratory of Green Papermaking and Resource Recycling, Qilu University of Technology, Jinan 250300, China)

Abstract: Bio-based polyurethane is a type of polyurethane material primarily derived from natural bio-based raw materials, synthesized through the reaction of bio-based polyols and bio-based isocyanates. This material has garnered attention due to its natural origin, renewability, and favorable biocompatibility and biodegradability, making it suitable for applications in medical, food packaging, and consumer goods sectors. This review covered the key raw materials (bio-based polyols and isocyanates), preparation methods, and functional modifications of bio-based polyurethanes. Among these, stimuli-responsive bio-based polyurethanes show great potential for future research. Through this review, we aim to provide viable directions for the future development of bio-based polyurethane.

Key words: raw materials; bio-based polyurethane; research progress; synthesis method; modification

引言

聚氨酯(PU)是一类重要的高分子聚合物, 是全球使用最广泛的第6大工程塑料, 2016年全球产量为1800万吨, 预计2024年全球需求将达到2250万吨^[1]。PU由多羟基化合物(主要是低聚物多元醇)和含有异氰酸酯官能团的多异氰酸酯之间通过

亲核加成反应而形成。迄今为止, PU工业的两大主要原料, 多异氰酸酯和多元醇, 仍然严重依赖于石油化工衍生品^[2]。随着石油和天然气等传统石油资源的日渐枯竭, 生物质资源俨然成为未来替代石油资源的主要方式之一^[3]。生物基聚氨酯(Bio-PU)主要指合成PU原料中直接或间接有来源于生物质的部分^[4]。我国拥有广阔的农业用地, 其中蕴藏着丰富的生物质资源, 将这些生物质资源转化为制备PU的关键性原材料具有巨大潜力。近年来, 研究人员开始通过新的途径, 利用植物油、纤维素、淀粉、乳酸等可再生资源合成生物基聚氨酯。这不仅拓宽了PU原材料的来源, 还显著降低了生产成本。

收稿日期: 2024-08-08 修回日期: 2024-09-27 接受日期: 2024-10-10

基金项目: 国家自然科学基金(22078165)

第一作者简介: 宋康佳(2000-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 生物基聚氨酯的合成及降解机理。E-mail: opportunity2023@163.com。

*通信作者: 刘洁(1986-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向: 皮革/合成革清洁生产; 水性树脂、助剂分子设计与合成。E-mail: ljie1986823@163.com。

基于此, 文章从合成 Bio-PU 的关键性原材料出发, 综述了近几年来生物基多元醇和生物基异氰酸酯的最新发展, 介绍了 Bio-PU 的主要合成方法和改性方式, 其中能感知外部环境变化的刺激响应性 Bio-PU 具有更广阔的发展前景。

1 生物基原材料

生物基多元醇和生物基异氰酸酯能够显著提升 PU 产品的环境友好性, 推动 PU 材料的绿色发展。因此, 深入研究它们的具体合成方法及在 PU 领域的应用具有重要意义。

1.1 生物基多元醇

随着全球对环境保护和可持续发展关注的增加, 生物基多元醇的市场需求迅速增长。目前生物基多元醇的主要原料包括木质纤维素、淀粉、植物油等。

1.1.1 木质纤维素类多元醇

木质纤维素作为地球上最丰富的可再生生物质资源, 主要由纤维素(30%~50%)、半纤维素(20%~40%)和木质素(15%~25%)组成^[5], 其含有丰富的活性羟基, 具备良好的可降解性、高强度和低成本, 展

现出在生物基多元醇制备中的应用潜力^[6]。常用的制备方法包括氧丙基化法和液化法^[图 1(a)]。氧丙基化法是在无溶剂条件下引入更多羟基, 提高了多元醇在聚氨酯中的机械性能^[7]。液化法则能处理不同来源的木质纤维素生物质, 生产低酚类化合物的生物基多元醇, 用于 PU 合成^[8]。Kasmi 等人^[9]首次制备了基于半纤维素糖和生物基二羧酸的聚酯多元醇, 用于合成 PU 热固性材料。研究显示, 该 PU 材料具有优异的热稳定性(耐温超过 235 °C)和良好的机械性能, 断裂伸长率和拉伸强度分别为 188% 和 31.1 MPa, 显示出在 PU 热固性材料领域的巨大潜力。Li 等人^[10]通过绿色溶剂分馏木质素制备了不同相对分子质量的多元醇用于 PU 泡沫的制备, 结果发现分馏木质素的掺入(2% 至 30%)使泡沫的断裂伸长率从 378.21% 增加到 834.61%, 拉伸强度从 0.21 MPa 提高到 0.90 MPa。

1.1.2 淀粉基多元醇

淀粉是继纤维素之后, 植物形成的最丰富的均质多糖之一, 由于其生物降解性、高拉伸强度和强氧阻隔性能, 是开发可生物降解塑料的最有前途的

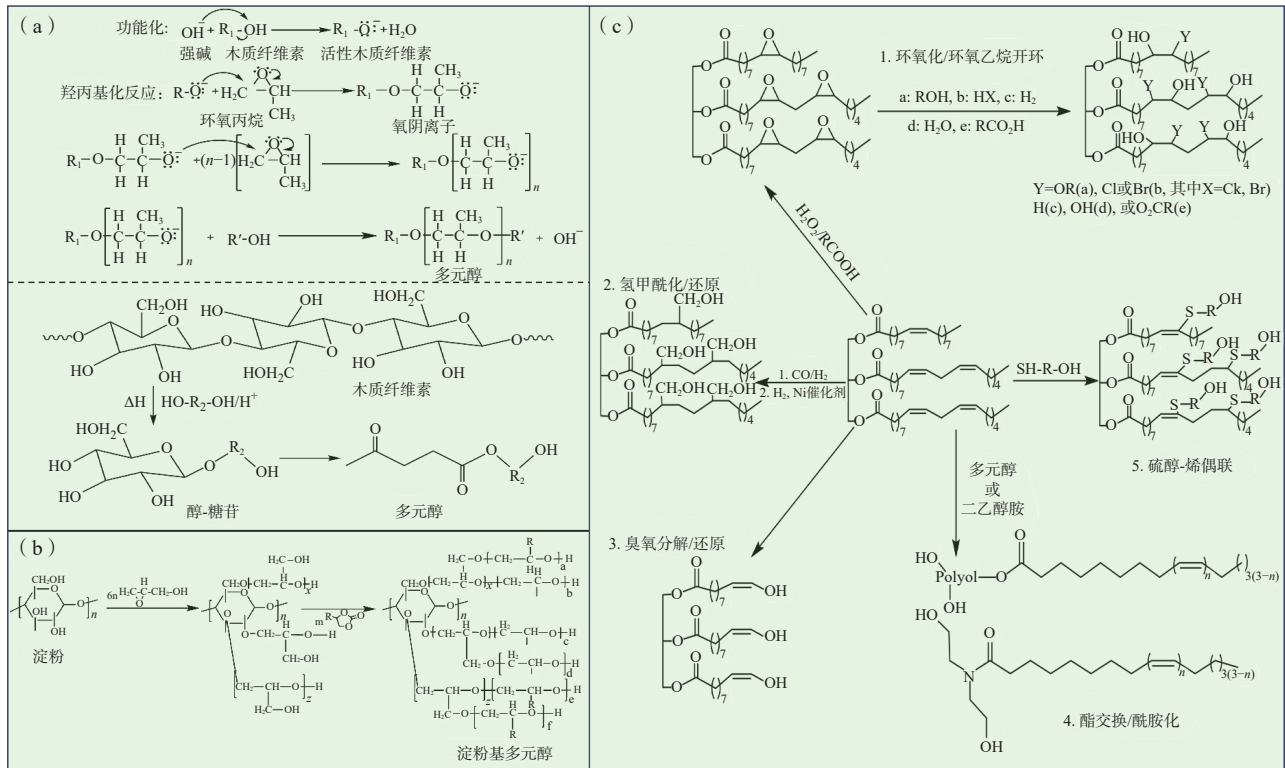


图 1 (a) 木质纤维素氧丙基化和液化产生的多元醇^[7-8]; (b) 淀粉羟基烷基化产生的多元醇^[13]; (c) 植物油环氧化、氢甲酰化等产生多元醇^[16];

Fig.1 (a) Polyols produced from the oxypropylation and liquefaction of lignocellulose^[7-8]; (b) Polyols produced from the hydroxyl alkylation of starch^[13]; (c) Polyols produced from the epoxidation, hydrogenation and formylation of vegetable oils^[16];

原材料之一。淀粉由直链和支链两种多糖单元通过 α -D-(1-4) 和 α -D-(1-6) 键连接在一起^[11]。尽管淀粉中的羟基可与异氰酸酯反应,但在有机溶剂中的低溶解度限制了其作为多元醇的应用。通过羟基烷基化可提高其溶解度,制成可溶性淀粉多元醇^[12]。Lubczak 等人^[13]采用将水溶性淀粉与缩水甘油以 1:6 物质的量比进行反应,反应产物是粘稠的半固体树脂,但不适合与异氰酸酯混合。因此,通过加入与缩水甘油等摩尔比的碳酸亚烷基酯羟基化得到适用于反应的液体淀粉多元醇图 1(b),最终与 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯反应制成 Bio-PU。研究显示,该 PU 的表观密度为 26.01~37.33 kg/m³,100 °C 下聚合收缩率不超过 3.5%,并在 200 °C 热暴露一个月后质量损失率仅为 33.7%~36.1%。

1.1.3 植物油多元醇

植物油是生物基多元醇重要的来源之一,与石油基多元醇相比,植物油具有原料丰富、能耗低、温室气体排放少及稳定性良好的特点,其关键成分甘油三酯由甘油与脂肪酸酯化而成。其中,大豆油、蓖麻油和棕榈油常用于生产 PU 多元醇^[14]。蓖麻油含有羟基,可直接用于合成,而大豆油和棕榈油则需引入羟基^[8]。这些植物油中的甘油三酯的酯基和双键可以通过环氧化、氢甲酰化、硫醇-烯偶联等方法实现功能化,生成所需的多元醇^[15]图 1(c)。Lee 等人^[16]直接以蓖麻油和石油基多元醇作为软段合成软质 PU。研究表明,增加生物基多元醇含量可使泡沫孔径减小约 40%,实现 0.77 的声学活性、0.41 的降噪系数以及 26.27 kPa 的高抗压强度。Kong 等人^[17]通过环氧化和酯化反应合成了菜籽油基多元醇,并与芳香族二苯亚甲基二异氰酸酯(MDI)反应。所

制备的 PU 在强碱和水溶液下,其拉伸强度和断裂伸长率保持率在 93%~96% 之间,展现了良好的水解稳定性和耐碱性。

1.2 生物基异氰酸酯

目前,石油基 PU 的替代技术主要集中在生物基多元醇的研究上,而对生物基异氰酸酯的研究相对较少,因此,生物基异氰酸酯种类较少。商业化产品主要包括 1,5-戊二异氰酸酯(PDI)、赖氨酸二异氰酸酯(LDI)和二聚酸二异氰酸酯(DDI)。

1.2.1 PDI

PDI 是一种新型脂肪族二异氰酸酯,采用生物基 1,5-戊二胺(PDA)合成,主要用于制备 PU 的硬段材料^[18],由于其结构和化学性质与六亚甲基二异氰酸酯(HDI)相似,且具有更低的含碳量和更高的活性,PDI 可以作为 HDI 的优良替代品。随着全球对低碳循环经济的关注加深,PDI 材料市场迅速增长^[19]。PDI 的合成原理主要通过两步光气化反应法^[20]将 PDA 转化为 PDI 图 2(a)。首先在低温状态下将 PDA 转化为氨基甲酰氯,这一步称为冷光气化反应。第二步称为热光气化反应,需要在高温条件下将氨基甲酰氯分解生成 PDI 和氯化氢气体。研究的重点在于优化溶剂用量、反应温度及反应时间,以确定合成 PDI 的最佳工艺条件,为其产业化提供技术指导。

1.2.2 LDI

L-赖氨酸是一种常见的 α -氨基酸,是生物体内蛋白质的组成部分之一,可作为合成 LDI 的原料。由于 LDI 基 PU 生物降解后产生的 L-赖氨酸是人体所需的氨基酸,因此避免了传统 PU 降解产物中的生物毒性问题^[21]。这种材料具备优异的生物相容

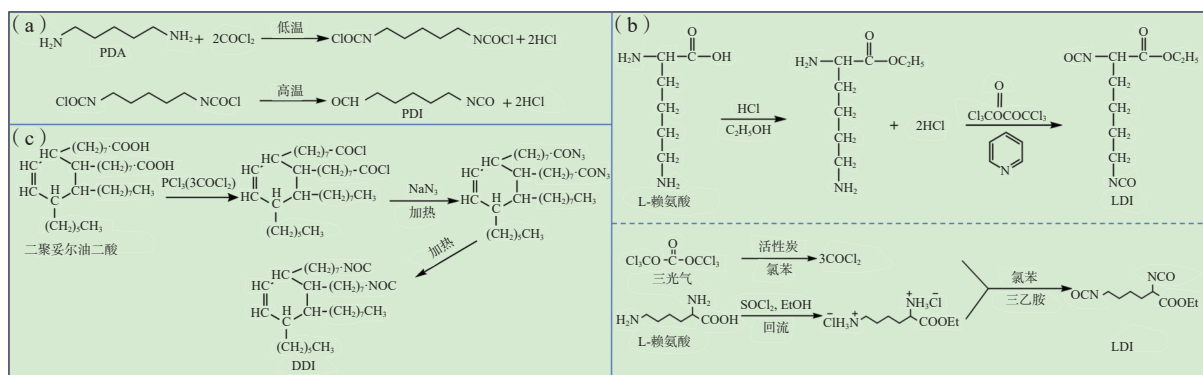


图 2 (a) PDA 光气化合成 PDI^[20]; (b) L-赖氨酸三光气化和液相光气法合成 LDI^[22-23]; (c) 二聚妥尔油二酸叠氮法合成 DDI^[25]

Fig.2 (a) Synthesis of PDI via PDA photodimerization reaction^[20]; (b) Synthesis of LDI via L-lysine trimerization and liquid-phase phosgenation method^[22-23]; (c) Synthesis of DDI via dimerized terephthalic acid diazotization method^[25]

性和有效降解性,符合可持续发展要求。为了避免使用剧毒的光气,王明亮等人^[22]探索了用三光气代替光气的方法,首先合成 L-赖氨酸乙酯二盐酸盐,再与三光气反应生成 LDI 图 2(b)。该方法安全且操作简便,但 LDI 的收率较低(<10%)。袁明伟等人^[23]报道了一种液相光气法合成 LDI 图 2(b),通过活性炭催化三光气分解,生成的光气引流至氯苯容器中测量后,再将 L-赖氨酸乙酯溶液滴加反应,产率可达 84%。

1.2.3 DDI

DDI 是一种结构独特的大分子脂肪族二异氰酸酯,具有 36 个碳原子的二聚脂肪酸主链和一个环己烷基团^[24],能够和具有两个或多个活性氢的化合物反应,制备具有极好柔韧性、低毒性和优异耐水性的 PU 聚合物。DDI 以二聚脂肪酸制备而成,二聚脂肪酸是一种重要的植物油衍生物,常见的二聚酸包括二聚亚麻油酸、二聚妥尔油酸和二聚桐油酸。王晗等人^[25]采用三光气与二聚妥尔油二酸反应生成二聚酸二酰氯,然后在丙酮/水体系中与叠氮化钠反应生成二聚酸二酰基叠氮,最后在己烷中热解生成 DDI 图 2(c)。所研究的工艺解决了现有技术中收率低(56.11%~62.35%)的问题,合成的 DDI 收率可达 76.01%。

2 高生物基含量聚氨酯的合成

生物基含量,即包括天然聚合物组分、生物基合成聚合物组分和生物基添加剂组分在内的生物基物质的质量之和相对于产品总质量的比值,通常 $\geq 40\%$ 即可称为高生物基含量^[26]。在确保 Bio-PU 材料具备良好物性前提下,合成时应尽可能选择适用的生物基多元醇作为软段成分,同时选择生物基异氰酸酯作为硬段组分,以确保合成的 PU 聚合物具有较高的生物基含量。基于这一理论,Zhang 等人^[27]利用生物基 DDI 和生物基蓖麻油(CO)合成了一系列高生物基含量 Bio-PU 分散体,并利用烷氧基硅烷改性蓖麻油,使其杨氏模量由 0.1 MPa 提高到 2.45 MPa,与此同时,PU 膜断裂伸长率大于 350%。Oh 等人^[28]采用生物癸二酸(以蓖麻油为原料生产出的二元酸)基聚酯多元醇分别与生物基二异氰酸酯(PDI)或石油基异氰酸酯(MDI)制备新型的部分或全生物基 TPU。研究结果表明,异氰酸酯的种类和混合比例会影响最终 TPU 的性能。

3 生物基聚氨酯的功能改性

Bio-PU 可能存在机械强度不足、加工困难和耐久性差等性能局限性,因此需要进行功能性改性。常规改性可以增强其力学性能、耐化学性和耐用性^[29],而刺激响应型 Bio-PU 有助于拓展其在医疗和智能材料等应用领域的潜力。

3.1 生物基聚氨酯的常规改性

改性 Bio-PU 可以提升其力学性能、耐热性和生物相容性。例如,PLA 基复合材料具有优良的可生物降解性,但其刚性高、柔韧性差,常需添加其他材料改善机械性能。聚己内酯(PCL)因其良好的生物相容性和柔韧性,常用来增强 PLA 基 PU。李婷等人^[30]采用内乳化法制备 PLA-WPU 和 PCL-WPU,发现 PCL-WPU 含量为 30% 时,Bio-PU 的综合性能最佳。此外,纳米材料也能显著改善 PU 的力学性能、热稳定性和耐磨性。Chen 等人^[31]合成了 PLA-WPU,并使用疏水改性纤维素纳米晶体增强其性能,使用其制备的牛皮纸涂层的吸水率降至 3.1%,接触角升至 143.5°,拉伸强度增加 451.3%,断裂伸长率提高 90.3%。即使在极端条件下,牛皮纸仍保持优异的防水性和机械强度。

3.2 刺激响应型生物基聚氨酯

近年来,关于刺激响应性 Bio-PU 的研究逐渐兴起,其分子结构能在光照、应力、温度等特定刺激下发生可逆或不可逆变化。向 Bio-PU 中引入光响应基团,可以实现材料的光控制性能,例如赋予 PU 在光照下的自愈合性能。Wong 等人^[32]通过将香豆素衍生物嵌入 Bio-PU 中,合成了一系列自修复 Bio-PU。该 PU 中,香豆素作为一种自愈剂,具有在紫外光照射下发生环加成反应来修复损伤的能力 图 3(a),有望解决电子设备、汽车、医疗、包装和建筑应用中的故障。其次可使用机械力来改变 PU 聚合物结构以获得机械响应性。Wang 等人^[33]以大豆油多元醇来合成机械响应性 Bio-PU,这种 PU 薄膜在可见光下呈现为螺吡喃(SP)的淡黄色,而在应力拉伸下则显示为部花青(MC)的紫色 图 3(b),适用于响应探针材料、装饰涂层和防伪技术的多种场合。温度是除了光照和机械力之外的另一个重要的影响因素,温度可以导致刺激响应 Bio-PU 的结构改变,从而影响其形状记忆效应。Calvo-Correas 等人^[34]通过蓖麻油基二元醇合成的热响应 Bio-PU,

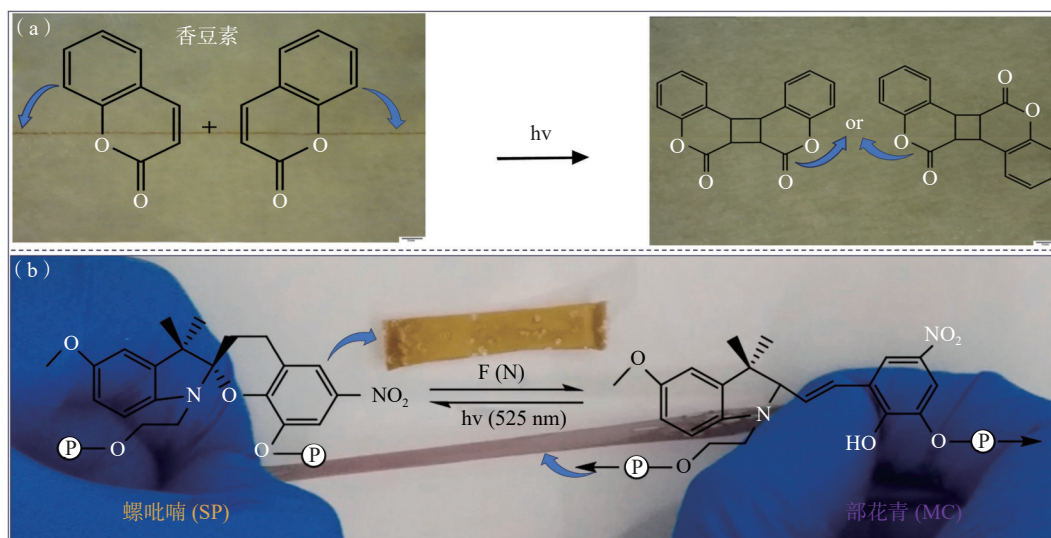


图 3 (a) 香豆素的光环加成反应^[32]; (b) 螺吡喃的应力变色反应^[33]
 Fig.3 (a) Perkin reaction of coumarin^[32]; (b) Stress-induced color change reaction of spiropyran^[33]

在 40℃ 下,形状恢复速率明显快于 25℃,形状固定度(R_f)分别为 95.5% 和 94.7%。

4 结束语与展望

Bio-PU 的发展趋势将集中于提高生物基含量、提升性能、赋予功能性及拓展新应用,以满足全球日益增长的环保和可持续发展需求。未来, Bio-PU 的开发应重点考虑以下几个方面: (1) 目前市面上大多数产品的生物基含量不高,无法满足绿色生产和可持续发展的需求,所以从合成 PU 的主体软硬段材料来看,可同时采用生物基异氰酸酯和生物基多元醇来保证合成的 PU 具有较高的生物基含量。(2) 生物基原料的引入可能会降低 PU 乳液的性能,如材料力学性能、产品颜色和耐水性等。因此,为了提高 Bio-PU 的使用性能,可以采用共混和引入纳米材料等改性方法。尽管纳米材料的引入能够显著提高 Bio-PU 的性能,但是纳米材料的均匀分散性和与 Bio-PU 基体的相容性是主要技术挑战。为了克服这些挑战,可以采用超声波分散或高剪切混合技术确保纳米材料的均匀分布,并通过表面改性或使用适配剂改善纳米材料与 Bio-PU 的相容性。(3) 可刺激响应性聚合物的发展代表着材料科学中的一项重要进展,在 PU 合成过程中引入热敏,光敏等基团制成刺激响应的 Bio-PU,不仅赋予了其功能性,还为 PU 在医药、生物医学、智能材料等领域的应用,拓展了更广阔的空间。

参考文献:

[1] SALGADO C A, SILVA J G, DE ALMEIDA F A, et al.

Biodegradation of polyurethanes by *Serratia liquefaciens* L135 and its polyurethanase: In silico and in vitro analyses[J]. *Environ Pollut*, 2023, 333: 122016.

[2] 韩雨兰, 杜远远, 宋兵, 等. 阴离子型水性聚氨酯超纤革染色性能及模拟[J]. *现代纺织技术*, 2023, 31(6): 199-206.

HAN Y L, DU Y Y, SONG B, et al. Dyeing properties and simulation of anionic waterborne polyurethane microfiber leather, 2023, 31(6): 199-206. (in Chinese)

[3] WANG J, HOU D H, LIU Z B, et al. Emergency analysis of agricultural waste biomass for energy-oriented utilization in China: Current situation and perspectives[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 849: 157798.

[4] WENDELS S, AVÉROUS L. Biobased polyurethanes for biomedical applications[J]. *Bioact Mater*, 2021, 6(4): 1083-1106.

[5] ZHU X Q, LIU M, SUN Q T, et al. Elucidation of the interaction effects of cellulose, hemicellulose and lignin during degradative solvent extraction of lignocellulosic biomass[J]. *Fuel*, 2022, 327: 125141.

[6] 高咪, 丁伟, 蒋智成, 等. 木质纤维素制备寡聚糖及其在绿色制革中的应用[J]. *皮革科学与工程*, 2023, 33(4): 28-35.

GAO M, DING W, JIANG Z C, et al. Preparation of oligosaccharides from lignocellulose and their application in leather tanning[J]. *Leather Sci Eng*, 2023, 33(4): 28-35. (in Chinese)

[7] ANICETO J P S, PORTUGAL I, SILVA C M. Biomass-based polyols through oxypropylation reaction[J]. *Chem-SusChem*, 2012, 5(8): 1358-1368.

[8] MALANI R S, MALSHE V C, THORAT B N. Polyols and polyurethanes from renewable sources: Past, present and future-part 1: Vegetable oils and lignocellulosic biomass[J]. *J Coat Technol Res*, 2022, 19(1): 201-222.

[9] KASMI N, CHEBBI Y, LORENZETTI A, et al. Highly transparent polyurethane thermosets with tunable proper-

- ties and enzymatic degradability derived from polyols originating from hemicellulosic sugars[J]. *Green Chem*, 2023, 25(23): 9908–9925.
- [10] LI C G, JIN H Q, HOU M J, et al. Fractionated lignin as a polyol in polyurethane fabrication[J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 256(Pt 2): 128290.
- [11] ZIA F, ZIA K M, ZUBER M, et al. Starch based polyurethanes: A critical review updating recent literature [J]. *Carbohydr Polym*, 2015, 134: 784–798.
- [12] LUBCZAK R, SZCZECHE D, BRODA D, et al. Polyetherols and polyurethane foams from starch[J]. *Polym Test*, 2021, 93: 106884.
- [13] LUBCZAK R, SZCZECHE D, LUBCZAK J. From starch to oligoetherols and polyurethane foams[J]. *Polym Bull*, 2020, 77(11): 5725–5751.
- [14] KAIKADE D S, SABNIS A S. Polyurethane foams from vegetable oil-based polyols: A review[J]. *Polym Bull*, 2022, 80(3): 2239–2261.
- [15] GHASEMLOU M, DAVER F, IVANOVA E P, et al. Polyurethanes from seed oil-based polyols: A review of synthesis, mechanical and thermal properties[J]. *Ind Crops Prod*, 2019, 142: 111841.
- [16] LEE J H, KIM J H. Performance evaluations of flexible polyurethane foams manufactured with castor oil-based bio-polyol[J]. *Polym Test*, 2023, 124: 108069.
- [17] KONG X H, LIU G G, CURTIS J M. Novel polyurethane produced from canola oil based poly(ether ester) polyols: Synthesis, characterization and properties[J]. *Eur Polym J*, 2012, 48(12): 2097–2106.
- [18] FENG J, LU Q H, TAN W M, et al. The influence of the NCO/OH ratio and the 1, 6-hexanediol/dimethylol propionic acid molar ratio on the properties of waterborne polyurethane dispersions based on 1, 5-pentamethylene diisocyanate[J]. *Front Chem Eng*, 2019, 13(1): 80–89.
- [19] HU J, CHEN Z, HE Y, et al. Synthesis and structure investigation of hexamethylene diisocyanate (HDI)-based polyisocyanates[J]. *Res Chem Intermed*, 2017, 43(5): 2799–2816.
- [20] 刘耀宗, 马建军, 李晓明, 等. 光气化法合成 1, 5-戊二异氰酸酯实验研究[J]. *聚氨酯工业*, 2022, 37(3): 41–43.
- LIU Y Z, MA J J, LI X M, et al. Experimental study on synthesis of 1, 5-pentadiisocyanate by phosgenation method[J]. *Polyurethane Ind*, 2022, 37(3): 41–43. (in Chinese)
- [21] ACIK G, KARABULUT H R F, ALTINKOK C, et al. Synthesis and characterization of biodegradable polyurethanes made from cholic acid and l-lysine diisocyanate ethyl ester[J]. *Polym Degrad Stab*, 2019, 165: 43–48.
- [22] 王明亮, 谷保祥. L-赖氨酸乙酯二异氰酸酯的合成[J]. *精细化工中间体*, 2005, 35(4): 56–57.
- WANG M L, GU B X. Synthesis of L-lysine ethyl ester diisocyanate[J]. *Fine Chem Intermed*, 2005, 35(4): 56–57. (in Chinese)
- [23] 袁明伟, 夏咸松, 鲁越, 等. 液相光气法合成 L-赖氨酸乙酯二异氰酸酯工艺改进[J]. *云南民族大学学报: 自然科学版*, 2017, 26(1): 9–12.
- YUAN M W, XIA X S, LU Y, et al. Improved synthesis of L-lysine ethyl ester diisocyanate from phosgene in the liquid phase[J]. *J Yunnan Minzu Univ: Nat Sci Ed*, 2017, 26(1): 9–12. (in Chinese)
- [24] 常伟林, 王建伟, 池俊杰, 等. 二聚酸二异氰酸酯在水性聚氨酯中的应用进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2017, 15(1): 35–39.
- CHANG W L, WANG J W, CHI J J, et al. Application progress of dimer acid diisocyanate in waterborne polyurethane[J]. *Chem Propellants Polym Mater*, 2017, 15(1): 35–39. (in Chinese)
- [25] 王晗, 樊学忠, 聂天明, 等. 二聚脂肪酸二异氰酸酯合成方法: 中国, 101830832A[P]. 2010-09-15.
- WANG H, FAN X Z, NIE T M, et al. Synthesis method of dimer(fatty acid)yl diisocyanate: China, 101830832A[P]. 2010-09-15. (in Chinese)
- [26] ZHUANG Y, LUO J Y, DUAN X J, et al. Synthesis and properties of waterborne polyurethane acrylate emulsions with high bio-based content[J]. *J Appl Polym Sci*, 2024, 141(29): e55654.
- [27] ZHANG C, WANG H R, ZENG W X, et al. High biobased carbon content polyurethane dispersions synthesized from fatty acid-based isocyanate[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(13): 5195–5201.
- [28] OH J, KIM Y K, HWANG S H, et al. Synthesis and characterization of improved bio-based carbon content thermoplastic polyurethane with bio-aliphatic and petro-aromatic diisocyanate[J]. *J Appl Polym Sci*, 2023, 140(28): e54088.
- [29] 苗鑫, 张倩, 吴俊辰, 等. 硅氧烷改性聚氨酯界面调控低聚物的研制[J]. *有机硅材料*, 2023, 37(2): 8–12.
- MIAO X, ZHANG Q, WU J C, et al. Preparation of siloxane modified polyurethane interface controlled oligomer [J]. *Silicone material*, 2023, 37(2): 8–12. (in Chinese)
- [30] 李婷. PLA 基可降解水性聚氨酯的制备及织物防水透湿涂层构建[D]. 西安: 陕西科技大学, 2023.
- LI T. Preparation of PLA-based degradable waterborne polyurethane and construction of waterproof and breathable coating for fabrics[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2023. (in Chinese)
- [31] CHEN X, FENG J Y, HAN S S, et al. Cellulose nanocrystal-modified bio-based aqueous polyurethane coating agent for kraft paper packaging[J]. *J Appl Polym Sci*, 2024, 141(24): e55745.
- [32] WONG C S, HASSAN N I, SU'AIT M S, et al. Photo-activated self-healing bio-based polyurethanes[J]. *Ind Crops Prod*, 2019, 140: 111613.
- [33] WANG K P, DENG Y P, WANG T, et al. Development of spiro-pyran bonded bio-based waterborne polyurethanes for mechanical-responsive color-variable films[J]. *Polymer*, 2020, 210: 123017.
- [34] CALVO-CORREAS T, GARRIDO P, ALONSO-VARONA A, et al. Biocompatible thermoresponsive polyurethane bionanocomposites with chitin nanocrystals [J]. *J Appl Polym Sci*, 2019, 136(16): 47430.