

生物基聚氨酯乳液的研究进展

庄雨¹, 彭刚阳², 段晓俊², 朱延安², 瞿金清^{1*}

(1. 华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510641; 2. 嘉宝莉化工集团股份有限公司, 广东 江门 529085)

摘要: 聚氨酯乳液由于性能优异已广泛应用于建筑、皮革、金属防腐等领域的涂装与防护。现有聚氨酯乳液大多为石油基产品, 出于可持续发展的需要, 伴随生物基原料的快速发展和大规模商业化, 生物基聚氨酯乳液获得快速发展。该文综述了合成聚氨酯乳液的生物基原料和助剂, 包括生物基异氰酸酯、多元醇、扩链剂、丙烯酸(酯)单体以及其他生物基原材料, 同时分析了木质素基、植物油基、非天然单体以及其他生物基聚氨酯乳液的新进展, 指出了生物基聚氨酯乳液面临的主要问题, 包括原材料供应不足、成本高和产物性能差等, 展望了生物基聚氨酯乳液在无溶剂、高生物基含量和多功能等产品的发展前景。

关键词: 生物基聚氨酯乳液; 研究进展; 涂料; 应用

中图分类号: TQ323.8; O648.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 12-2565-12

Research progress on bio-based polyurethane emulsions

ZHUANG Yu¹, PENG Gangyang², DUAN Xiaojun², ZHU Yan'an², QU Jinqing^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, Guangdong, China; 2. Carpoly Chemical Group Co., Ltd., Jiangmen 529085, Guangdong, China)

Abstract: Polyurethane emulsions have been widely used in painting and protection in construction, leather, metal anti-corrosion and other fields due to their excellent performances. Most of the existing polyurethane emulsions are petroleum-based products. With the need for sustainable development as well as the rapid development and large-scale commercialization of bio-based raw materials, bio-based polyurethane emulsions have achieved rapid development. Herein, bio-based raw materials and additives for the synthesis of polyurethane emulsions, including bio-based isocyanates, polyols, chain extenders acrylic acid (acrylate) monomers and other modified raw materials were reviewed. Recent progress on lignin-based, vegetable oil-based, unnatural monomer bio-based and other bio-based polyurethane emulsions was analyzed. Main problems faced by bio-based polyurethane emulsions, including insufficient raw material supply, high cost and poor product performance were discussed. Development directions of bio-based polyurethane emulsions in solvent-free, high bio-based content and multi-functional products were prospected.

Key words: bio-based polyurethane emulsions; research progress; coating; application

可持续发展和长期战略规划的需要促使人类开发利用生物基材料。依赖化石原料制备的材料不可持续, 材料的价格受原油价格影响大, 并伴有环境问题。有关法律和政策^[1-2]对于使用生物基材料的支持与鼓励推动着生物基材料的发展。根据经济合作与发展组织的预测, 全球将至少有 20% (约 8000 亿美元) 的石化产品可由生物基产品替代^[3]。因此,

生物基材料的研发^[4-5]将是今后的热点和重点。

生物基聚合物^[6]是指至少一部分来自生物质(即植物、动物、真菌或细菌)的聚合物。生物基聚合物的制备主要有两种策略: 一是使用天然单体, 如淀粉、木质素或天然单体(如植物油), 存在反应活性较差的问题, 需要进行各种改性; 二是从生物质原料出发合成生物基单体, 再合成生物基聚合物。

这两种策略可以配合使用。生物基含量是衡量产品中有多少成分来自于生物质资源，其中生物基碳含量是生物基含量的一种表示方式。生物基碳含量是指生物基碳占总有机碳的质量分数，一般采用碳-14方法检测生物基碳含量。

聚氨酯作为一种重要的聚合物，其生物基化带来的经济社会收益巨大。而聚氨酯乳液作为水性聚氨酯（WPU）中重要组成部分，因其环境友好、性能优异而备受关注，广泛应用于金属防腐、皮革、建筑等各个领域。现有聚氨酯乳液的生产仍以石油基原料为主，主要因现有生物基原料产量低、成本高以及技术不成熟等问题。相较于使用石油基单体，生物基单体合成聚氨酯乳液具有可再生以及低生命周期碳排放量的优势。其中，植物油已经在聚氨酯乳液的制造中被广泛使用。近年来，随着越来越多的生物基原料出现乃至商业化，生物基聚氨酯乳液正在快速发展。

本文从合成生物基聚氨酯乳液所需原料出发，综述了典型的生物基聚氨酯乳液的研究进展，对生物基聚氨酯乳液在涂料领域的应用现状进行了总结，最后针对生物基聚氨酯乳液的无溶剂化、高生物基含量、多功能化等产品进行了展望，以期对生物基聚氨酯乳液的合成与应用提供借鉴。

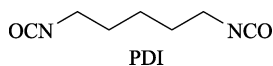
1 生物基原料

1.1 生物基异氰酸酯

异氰酸酯特别是二/多异氰酸酯是生产聚氨酯的重要原料，每年的消费量巨大，因此将其生物基化会带来显著的环境和经济效益。一般使用生物基原材料，包括氨基酸、糖类、木质素、腰果酚以及植物油等合成二/多异氰酸酯。生物基二/多异氰酸酯目前种类较少，商业化产品主要为 1,5-戊二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯和赖氨酸二异氰酸酯等^[7]。

1.1.1 1,5-戊二异氰酸酯（PDI）

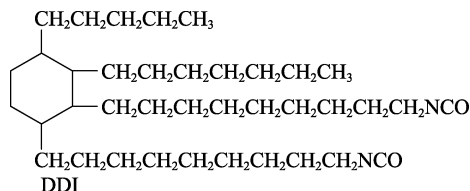
1,5-戊二异氰酸酯又名五亚甲基二异氰酸酯，结构如下所示。PDI 中 70%（质量分数）的碳由生物质提供。作为最早商业化的生物基二异氰酸酯，目前主要由科思创公司、三井化学株式会社等生产和提供。科思创公司通过非粮来源的淀粉经生物发酵制备赖氨酸，然后将赖氨酸用生物脱羧酶制备出 1,5-戊二胺，最后通过光气法制备出 PDI。此外，国内的甘肃银光聚银化工有限公司已经通过小试得到了公斤级产品，并计划建设 2×10⁴ t/a 的工业化生产装置。



PDI 相对于六亚甲基二异氰酸酯（HDI）活性更高，光泽稳定性以及耐磨性优于 HDI，但由于其蒸气压高，通常被制成 PDI 缩二脲或 PDI 三聚体^[8]出售。其中，科思创商品名 DESMODUR[®]eco N7300 是 PDI 的三聚体。

1.1.2 二聚酸二异氰酸酯（DDI）

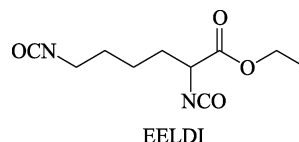
DDI 已由德国汉高公司商业化^[9]，其中 91%（质量分数）的碳由生物质提供^[10]。DDI 是含有 36 个碳原子二聚脂肪酸主链的脂肪族异氰酸酯。DDI 具有弹性好、黏度低、毒性低、不黄变、低水敏感性等优点。可以使用植物油衍生物二聚脂肪酸（二聚亚麻油酸、二聚妥尔油酸、二聚桐油酸等）制备 DDI。目前商业化的一种 DDI 产品是巴斯夫公司商品牌号为 DDI 1410 的二聚酸二异氰酸酯，结构如下所示。



MARWAN 等^[11]采用酰基叠氮热解工艺制备了 DDI，二聚妥尔油酸和三氯化磷在溶剂存在下回流反应制备了二聚酸酰氯；二聚酸酰氯在 10~15 °C 下于水/丙酮/正庚烷体系中和叠氮化钠反应生成了二聚酸二酰基叠氮；二聚酸二酰基叠氮在 70 °C 下热解生成 DDI。常伟林等^[12]先制备了二聚酸二酰肼，然后二聚酸二酰肼和亚硝酸钠水溶液反应生成了高品质二聚酸二酰基叠氮，再热解生成了 DDI。该工艺避开了剧毒的酰氯化试剂、叠氮化钠、光气等原料以及合成二聚胺的高温加氢工艺过程，反应条件温和。

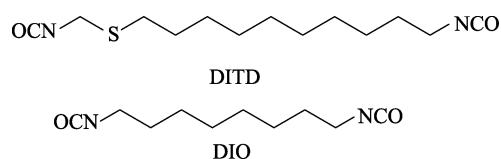
1.1.3 赖氨酸二异氰酸酯（LDI）

L-赖氨酸是一种生物质来源的氨基酸，其中 75%（质量分数）的碳由生物质提供^[13]，可以被用来合成 L-赖氨酸二异氰酸酯甲酯（MELDI）和 L-赖氨酸二异氰酸酯乙酯（EELDI），EELDI 结构如下所示。一般使用光气法合成 LDI，首先将 L-赖氨酸的羧基变成酯基保护后，L-赖氨酸再与光气反应生成赖氨酸二异氰酸酯^[14]。为了避免使用剧毒的光气，也可以使用三光气代替光气^[15]。同时使用吡啶除去反应过程中的氯化氢，减少氯化氢对设备的腐蚀。



1.1.4 其他生物基二异氰酸酯

还有一些未商业化的生物基二异氰酸酯值得关注。甘油三酸酯与 *N*-溴代琥珀酰亚胺反应, 在烯丙基位置溴化, 然后与 AgNCO 发生取代反应, 制备出以大豆油为基础的多异氰酸酯^[16]。HOJABRI 等^[17]使用壬二酸和油酸通过 Curtius 重排合成长链脂肪酸型二异氰酸酯。MORE 等^[18]通过非光气途径从脂肪酸开始合成脂肪族二异氰酸酯: 1-异氰基-10-[(异氰基甲基)硫]癸烷 (DITD) 和 1,8-二异氰酸酯辛烷 (DIO), 结构如下所示。DITD 和 DIO 可作为高效共聚单体用于聚氨酯合成。



到目前为止, 可供选择的商业化生物基异氰酸酯的种类较少。此外, 尽管非光气法正在快速发展, 但光气法仍然是工业上合成二异氰酸酯的主要手段, 这不利于可持续性和安全性。植物油基的二异氰酸酯, 如 DDI 由于其脂肪族性质加上低反应性难以取代工业上常用的 TDI 和 MDI, 而由于结构类似, PDI 可以很好地代替 HDI。

1.2 生物基多元醇

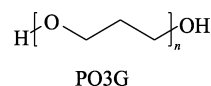
生物基多元醇的原料包括植物油、木质素、多糖等。植物油可以制备聚酯多元醇, 多糖一般可以制备聚醚多元醇, 木质素是芳香多元醇的来源。其中, 植物油来源的多元醇研究最多, 应用最广泛^[19]。目前, 拥有生物基多元醇产品的公司主要有嘉吉公司、Croda 公司、科思创聚合物有限公司、韩国 SK 化学等。其中, 生物基聚酯多元醇的合成路径有: 二酸和二醇的缩聚, 改性植物油多元醇以及环酯的开环聚合。而二酸与二醇的缩聚研究最多。可使用生物基的乙二醇、1,3-丙二醇 (PDO)、1,4-丁二醇 (BDO) 等二醇与生物基的琥珀酸、己二酸或柠檬酸等缩聚制备生物基聚酯多元醇。

植物油及其衍生物是一类重要的生物基多元醇或者合成生物基多元醇的原料, 具有可再生性、低成本、低毒、可生物降解等优点。此外, 植物油中脂肪酸的长链烷基赋予聚氨酯材料弹性、柔韧性、水解稳定性、疏水性和较低的玻璃化转变温度等特性。绝大多数的脂肪酸结构中不含羟基, 一般需要利用结构中含有的不饱和基团引入羟基基团。环氧化/开环是工业上应用最多的引入羟基的方法。菜籽油、棕榈油和大豆油因为产量大、价格低成为最适合大规模生产的植物油。而蓖麻油是一种不用经过化学改性就可以直接使用的生物基多元醇, 因而也

受到关注和研究^[20]。在蓖麻油主链中均匀分布的羟基使生成的聚氨酯具有均匀的交联结构, 有利于提高聚氨酯的机械性能和热稳定性。

芳香多元醇的一个重要来源是木质素, 通过直接液化^[21]或者烷氧基化可以从木质素中生产芳香多元醇。相关工作在学术领域受到广泛关注^[22-23], 但目前商业化的例子较少。

聚三亚甲基醚二元醇 (PO3G) 是目前报道较多的一种生物基聚醚多元醇, 结构如下所示。PO3G 可以 100% 由可再生材料合成, 是石油来源的聚四氢呋喃 (PTMG) 和聚丙烯乙二醇 (PPG) 的替代品。杜邦公司使用自产的生物基 PDO 经过催化脱水缩合制备了 100% 生物基的 PO3G。可再生 PO3G 具有良好的水解稳定性, 低黏度, 毒性小, 易于加工等优点。早期的 PO3G 合成会有很深的颜色和形成高水平的饱和端基, 这极大地影响了其使用。HARMER 等^[24]基于可再生单体 PDO, 以四氟乙烷磺酸为 PDO 缩聚反应的催化剂, 通过严格控制反应温度和聚合物含水量合成了浅色度和低饱和端基 PO3G。韩国 SK 化学于 2022 年宣布, 已经建立了一个规模数千吨的量产系统来生产 PO3G, 其品牌名称为 ECOTRION。该产品是利用非粮的工业玉米发酵获得的 PDO 制备, 相比于石油基的同类产品温室气体排放量减少 40% (质量分数, 以 CO₂ 计)。聚四氢呋喃是合成聚氨酯常用的一种聚酯多元醇。巴斯夫股份公司制备了一种由生物基 BDO 合成的生物基聚四氢呋喃, 与石化基产品具有相同的性能。



生物基多元醇可供选择的范围相比异氰酸酯更大, 包括化学结构、摩尔质量以及功能, 但是商业化产品仍然不多, 并且存在与食品竞争的问题。因此, 非食品来源的多元醇越来越受到研究人员的青睐。此外, 除了部分天然单体, 其他生物基多元醇高昂的成本也影响了自身的发展。因此, 为了提升性价比, 可回收/可降解的生物基多元醇是今后的重点发展方向之一。

1.3 生物基扩链剂

1.3.1 生物基短链多元醇

短链多元醇作为聚氨酯的扩链剂只占很小的比例, 不会显著影响聚氨酯产品的生物基含量, 即使这样, 许多聚氨酯的生产厂商仍然在他们的产品中使用了生物基的短链多元醇, 如陶氏化学公司、巴斯夫股份公司、卡朋特科技公司和亨斯迈聚氨酯公司等。

生物基 PDO、BDO 可以通过从玉米糖浆或甘油等不同的生物质中发酵获得^[25-26]。其中, PDO 可由甘油发酵产生,最早可以追溯到 19 世纪^[27],并被研究人员一直关注^[28-30]。从甘油出发生产 PDO 的一个生物途径是:首先,在甘油脱水酶的催化下将甘油脱水为 3-羟基丙二醛;然后,由 PDO 氧化还原酶将 3-羟基丙二醛还原为 PDO。此外,也可以从更低成本的 D-葡萄糖出发来合成 PDO。虽然生物基 PDO 研究的时间很长,但其成本相对于石油基的 PDO 仍没有竞争力。因此,其广泛应用仍还有很长的路要走^[31-32]。

生物基丁二醇的种类有生物基 1,3-丁二醇^[33]、2,3-丁二醇^[34-35]以及 BDO^[36]。其中, BDO 是聚氨酯常用的扩链剂。目前,生物基 BDO 已经商业化。生产生物基 BDO 的两步法工艺如下:首先,使用微生物催化剂从葡萄糖等衍生 PDO;然后,进行脱水反应生成生物烯丙醇,继而进行加氢甲酰化反应和氢化反应得到生物基 BDO。

1.3.2 生物基二胺

脂肪族二胺是合成聚氨酯的一种重要的扩链剂。赖氨酸、精氨酸、鸟氨酸由于其自身的结构可以用来合成 1,3-丙二胺、1,4-丁二胺(1,4-BDA)、1,5-戊二胺(1,5-PDA)^[37]。此外,由于其本身含有 2 个-NH₂,因此可以作为聚氨酯的扩链剂。如赖氨酸含 2 个氨基和 1 个羧基,可用作亲水扩链剂^[38]。1,4-BDA 还可通过生物质衍生的琥珀酸来生产,也可以通过工程大肠杆菌菌株发酵糖类来合成^[39-40]。

扩链剂尽管只占聚氨酯配方中很少的一部分,但是它们的作用是巨大的。生物基短链多元醇凭借着生物技术的发展,已经有了成熟的商业化产品,虽然其价格比石油基产品高很多,但高生物基含量或者全生物基产品的制备可减少碳排放,其使用仍是不错的选择。

1.4 生物基丙烯酸(酯)单体

聚氨酯丙烯酸酯(PUA)乳液可以综合聚氨酯乳液和聚丙烯酸酯乳液的优点而备受关注。丙烯酸酯是合成 PUA 乳液的重要原料,选用合适的丙烯酸酯对于 PUA 乳液的性能至关重要。目前,生物基丙烯酸单体还没有商业化的产品,仍然处在实验室研发阶段^[41-42],但仍有一些公司在研究商业化产品,并且前景很好。例如:嘉吉公司从糖中生产丙烯酸前体 3-羟基丙酸,宝洁公司从生物基乳酸出发利用含金属磷酸盐制成的脱水催化剂来合成丙烯酸。此外, Lakril 技术公司准备在 2024 年商业生产一种催化乳酸脱水合成丙烯酸的催化剂^[43],这种催化剂可以使乳酸脱水反应,生成的丙烯酸产率 > 90%,而一般催化剂反应生成的丙烯酸产率只有 50%~60%。

如果丙烯酸可以通过生物途径合成,那么丙烯酸酯可以通过与生物基醇的酯化反应获得^[44]。

相较于合成与石油基产品结构一样的生物基产品,植物油改性丙烯酸(酯)单体要容易一些,目前已有商业化的产品,例如:科思创聚合物有限公司的 AgiSyn,一种环氧大豆油丙烯酸酯低聚物。WU 等^[45]研究了一种大豆油基丙烯酸单体,(丙烯酸基氨基)乙基大豆油酸酯,其作为商业石油基产品的潜在替代品的经济可行性。

目前,生物基丙烯酸(酯)商业化产品很少。聚氨酯丙烯酸酯是聚氨酯的一个发展方向,丙烯酸酯的使用一定程度上降低了材料成本,也增强了耐候性等性能。此外,生物基丙烯酸酯的加入可以进一步提高聚氨酯乳液的生物基含量。

1.5 其他生物基原材料

合成改性聚氨酯乳液的原料还包括二烯等。MCKENNA 等^[46]以葡萄糖为原料、L-苯丙氨酸为中间前体,通过两个酶促步骤在大肠杆菌中制得了苯乙烯。除了以葡萄糖为原料,也可以通过快速热解解聚的木质纤维素生物质衍生的糖来生产苯乙烯^[47]。丁二烯^[48]和异戊二烯^[49]也可以通过生物途径生产。此外,萜烯、甘油、呋喃、单宁以及其衍生物也可以用于聚氨酯的合成^[50]。

在聚氨酯乳液生产过程中,有时为了降低体系黏度不得不添加一些有机溶剂,如丙酮。而英力士集团有限公司宣布将采用生物基异丙苯原料生产生物基丙酮,将以 INVIRIDISTM 品牌销售^[51]。

生物基原材料可再生,可以减少碳排放,有力促使全球从石油经济转向生物经济。然而,现阶段存在商业化困难,成本较高等问题。但随着技术和应用的进步,法律的实施,政策的推动等,生物基原材料也会变得更加有竞争力。

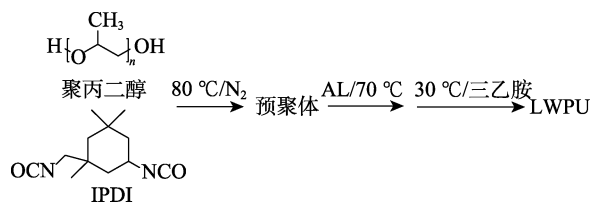
2 生物基聚氨酯乳液

2.1 木质素基聚氨酯乳液

木质素是一种可再生、来源广泛的天然高分子芳香聚合物。木质素含有丰富的苯环,木质素的引入会使体系的耐老化能力提高,也会使机械性能、生物降解性以及热稳定性有所提高。但一般制得的薄膜也会带有颜色。此外,碱木质素(AL)含有大量的羟基可以与异氰酸酯反应,并且 AL 还拥有羧基,可以作为亲水扩链剂。

木质素可以通过共混或者化学接入的方式来制备木质素基聚氨酯乳液。共混法的优点是制备简单,但其缺点也比较明显,木质素与聚氨酯之间的相容性较差,导致制备的乳液稳定性较差。此外,木质

素因其复杂的结构本身也容易团聚^[52]。GONZALEZ 等^[53]通过对硫酸盐木质素进行超声波处理制备了木质素纳米颗粒, 并将其与 WPU 进行混合得到了木质素水性聚氨酯复合材料。YANG 等^[54]用制备的木质素/TiO₂ 与 WPU 混合, 增强了 WPU 的抗紫外能力以及拉伸强度。NG 等^[55]以 3-氨基丙基三乙氧基硅烷为功能化改性剂对木质素进行功能化处理, 然后与 WPU 共混制备了生物复合膜, 在不显著影响原本 WPU 热稳定性的情况下增加了膜的机械强度。化学接入的方法使得体系稳定性上升, 但一般需要对木质素进行改性来增加木质素的反应活性, 并且木质素在体系中的占比一般不高。LEE 等^[56]首先制备了液化木质素, 以 PTMG 和 PTMG/多元醇液化木质素 (LL) 与异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、乙二胺 (EDA) 和 BDO 反应制备了 WPU。用 PTMG/LL 为多元醇制备的 WPU 悬浮液比单独用 PTMG 制备的 WPU 悬浮液具有更高的黏度和更大的平均颗粒尺寸。LL 可以提高 WPU 薄膜的刚度, 但会降低断裂伸长率。LAI 等^[57]以未改性的工业 AL 为亲水扩链剂, 与聚丙二醇和 IPDI 逐步加成聚合制备了一系列不同木质素含量的木质素基水性聚氨酯乳液 (LWPU) (合成路径如下所示)。LWPU 薄膜的 AL 质量分数经元素分析测定 (如表 1 所示), 最大为 24.68%。力学性能测试结果表明, LWPU 薄膜的最高抗拉强度可达到纯聚氨酯薄膜的 1.29 倍。

表 1 LWPU 薄膜元素分析结果^[57]Table 1 Elemental analysis results of LWPU films^[57]

样品	元素质量分数/%		碱木质素质量分数/%
	N	S	
AL	0.13	1.81	—
WPU	4.95	0	—
LWPU _{0.25}	2.39	0.30	16.77
LWPU _{0.28}	2.35	0.36	19.88
LWPU _{0.30}	2.29	0.39	21.47
LWPU _{0.33}	2.21	0.45	24.68

注: “—”代表无; LWPU_x中 x 为 AL 的质量与 AL 和聚氨酯预聚体总质量之比。

SHI 等^[58]以不同含量的木质素磺酸钠水溶液 (NaLS) 为分散剂, 通过预聚体法合成了木质素基水性聚氨酯 (LBWPU)。以 PDI、PO3G 和蓖麻油为

主要反应原料, 制备了生物基含量高达 70% 的水性聚氨酯, 其具有优异的储存稳定性。随着 NaLS 含量的增加, LBWPU 薄膜的力学性能、储能模量和耐水性显著增强。

大部分 WPU 存在耐候性及热稳定性差的问题, 木质素作为一种天然的芳香多元醇聚合物可以对 WPU 进行改性, 木质素的加入会提高体系的耐紫外老化能力, 增加了 WPU 的可持续性以及降低原料成本。但通常需要对木质素进行改性, 这不仅使工艺变得复杂, 也会使成本上升, 而且木质素的添加量一般不高, 这些都是今后需要解决的问题。

2.2 植物油基聚氨酯乳液

植物油已成为多元醇或合成多元醇的绿色替代来源。许多植物油已被用于合成生物基多元醇, 如亚麻油、大豆油、蓖麻油、葵花籽油、菜籽油、棕榈油、麻疯树油和桐油等^[59-62], 并大多已成功用于合成聚氨酯乳液。使用植物油的聚氨酯乳液可以降低成本并且提高涂膜的性能, 如硬度、柔韧性以及耐候性等。目前, 市场上的植物油基聚氨酯乳液种类较多, 例如: 万华化学集团股份有限公司的大豆油改性水性聚氨酯分散体 (4101), 深圳欧宝迪树脂有限公司的脂肪族蓖麻油基聚氨酯分散体 (CUR995) 等。

蓖麻油基 WPU 的研究很早, 蓖麻油可以直接替换部分聚酯多元醇参加反应, 这是大部分植物油不具备的优点。蓖麻油中中链非极性脂肪酸链使涂膜具有良好的疏水作用以及良好的柔软性和耐寒性。脂肪酸中的不饱和碳碳双键可通过氧化交联形成高性能自交联聚合物材料。HU 等^[63]制备了以蓖麻油和聚醚为多元醇的 PU 和 PUA 杂化水分散体系。蓖麻油含量较高的 PUA 具有较好的综合力学性能, 这与体系的交联程度增加有关。瞿金清等^[64]采用蓖麻油、聚醚 N210、甲苯二异氰酸酯和二羟甲基丙酸反应合成了蓖麻油基 WPU, 发现蓖麻油可提高水性聚氨酯涂膜的机械性能和耐水性。LYU 等^[65]以蓖麻油、聚己二酸-1,4-琥珀酸二醇、IPDI 和 N-甲基二乙醇胺 (MDEA) 为原料, 采用预聚物工艺合成了蓖麻油基阳离子水性聚氨酯。结果发现, 随着蓖麻油质量分数从 0 增加到 22.2%, 胶粒粒径先减小后增大 (如表 2 所示)。此外, 蓖麻油 WPU 薄膜的热稳定性比不含蓖麻油的阳离子水性聚氨酯高得多。

雍奇文等^[66]利用蓖麻油 (CO) 和环氧大豆油双重改性 WPU 制备 WPU 乳液, 并进一步制成了 WPU 膜。结果发现, 膜的耐热性、耐水和耐酸碱性能及力学性能均优于未改性或单一植物油改性的 WPU 膜。

表 2 阳离子水性聚氨酯分散体的性能^[65]

Table 2 Properties of ationic waterborne polyurethane dispersions^[65]

样品	w(蓖麻油)/ %	w(MDEA)/ %	粒径/ nm	电导率/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	适用期/ 月
A1	0	8.0	53.9	1582	>6
A2	5.7	8.0	52.2	1340	>6
A3	11.3	8.0	39.6	1347	>6
A4	16.8	8.0	25.0	1486	>6
A5	22.2	8.0	47.5	934	>6
B1	16.8	4.0	190.0	181	<6
B2	16.8	6.0	62.8	645	>6
B3	16.8	8.0	25.0	1468	>6
B4	16.8	10.0	25.5	2130	>6
B5	16.8	12.0	35.1	2410	>6

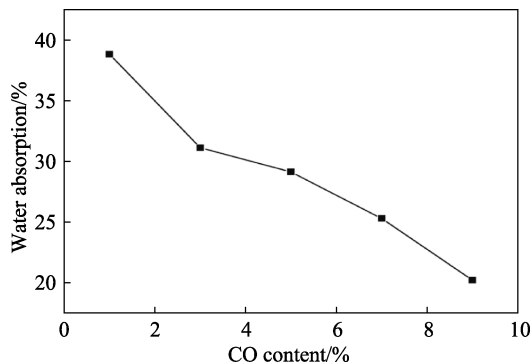
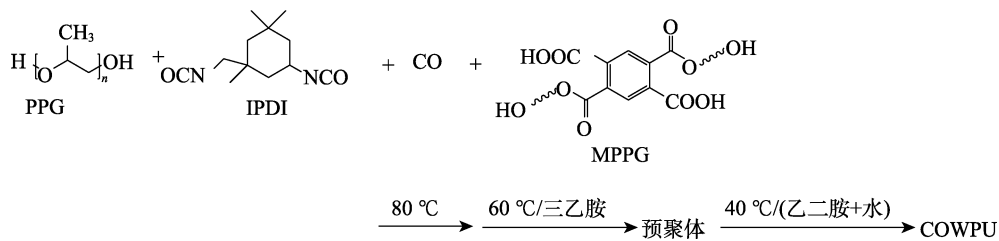


图 1 蓖麻油含量对 COWPU 薄膜吸水率的影响^[67]

Fig. 1 Effect of castor oil content on water absorption of COWPU film^[67]

综上，蓖麻油的引入一般可以增强聚氨酯的耐水性、机械性能、热稳定性等^[68]。但在国内，蓖麻油没有大豆油的产量大，并且蓖麻油在生产过程中会产生有毒物质蓖麻毒素，因此其他植物油基的聚氨酯乳液也值得关注。

相较于蓖麻油，其他植物油通常需要经过改性才能用来制备多元醇，然后参与反应。不同改性方法不仅会影响大豆油的反应活性，还会最终影响乳液的性能。LOU 等^[69]通过环氧化大豆油分别与 PDO、三羟甲基丙烷和木糖醇反应合成了一系列基于大豆油的不同羟值的多元醇，考察了大豆油基多元醇的羟值对水性聚氨酯薄膜机械、热、疏水性能

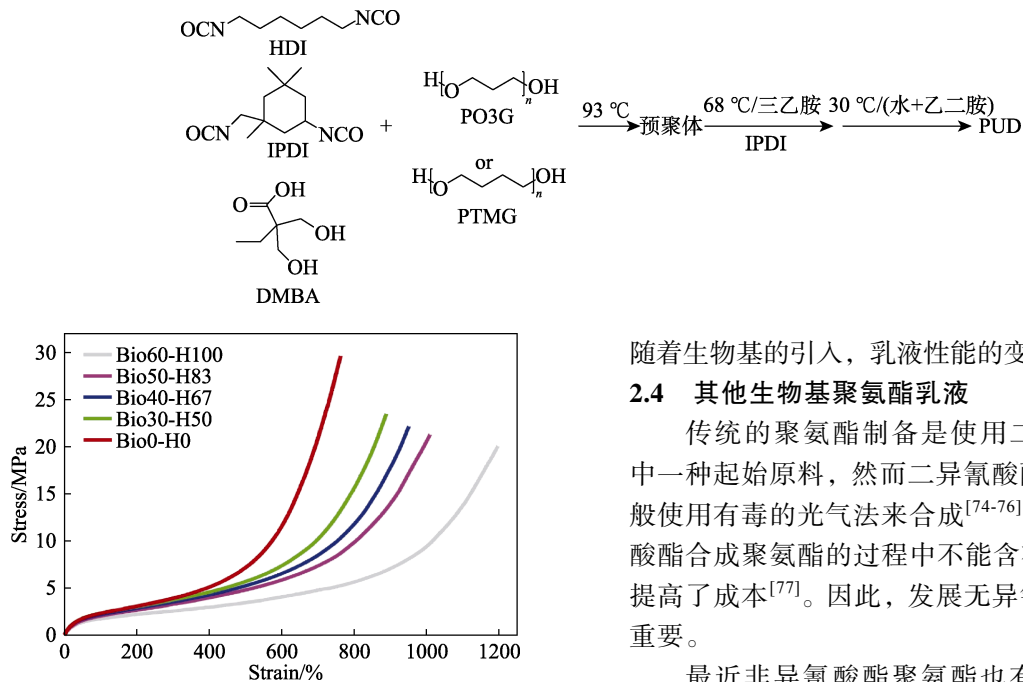
推迟植物油的引入时间可提升改性 WPU 树脂的整体力学性能，但 WPU 膜的耐水性能和耐酸碱性能有所降低。蓖麻油基的聚氨酯乳液往往需要添加有机溶剂降低体系的黏度，最后再去除有机溶剂。有机溶剂的使用和回收增加了成本，因此无溶剂法合成聚氨酯乳液逐渐受到关注。LEI 等^[67]通过聚丙二醇 (PPG) 与均苯四酸二酐反应制备了亲水扩链剂改性聚丙二醇 (MPPG)，然后合成了无溶剂的蓖麻油基水性聚氨酯，合成路线如下所示。如图 1 所示，随着蓖麻油含量 (以预聚体的质量为基准) 从 1% 增加到 9%，蓖麻油基水性聚氨酯 (COWPU) 薄膜的吸水率由 38.82% 下降到 20.19%。

的影响。结果表明，多元醇羟值的增加，材料的热稳定性增加，吸水性下降。张念椿等^[70]考察了大豆油改性水性聚氨酯分散体和丙烯酸乳液配比以及一些助剂和固化剂对漆膜性能的影响。胡国文等^[71]将大豆油双键环氧化再羟基化，代替部分聚氧化丙烯二醇制备了 PUA 乳液，并用此乳液配制了 PUA 水性木器涂料。在合成过程中发现，当羟基化环氧大豆油质量分数 > 10% 时，体系就会凝胶，并且合成过程中需要添加丙酮降低体系黏度。

植物油基聚合物具有来源广泛、价格低廉等优点，通过将植物油改性还可以赋予聚合物功能性，但植物油的产地、批次、气候、品种等因素会导致植物油的品质参差不齐，给其工业化应用带来一定的挑战。即便如此，市场上已经出现越来越多的植物油基聚氨酯乳液产品。

2.3 非天然单体的生物基多元醇和生物基异氰酸酯聚氨酯乳液

由生物发酵而来的 PDO 制得的 PO3G 已经商业化，可以替代石油基的 PTMG。LUO 等^[72]通过无溶剂法以 2,2-二羟甲基丁酸 (DMBA) 为亲水单体合成了 PO3G/PTMG 基的聚氨酯分散体 (PUD)，合成路径如下所示。生物基的 PO3G 比石油基 PTMG 表现出优异的柔软性，更高的撕裂强度，更好的热稳定性。如图 2 所示，与 PTMG 基 PU 膜相比，PO3G 基 PU 膜的拉伸性能随着生物基含量的增加而降低。



注: Biox-Hy 中 Biox 表示干燥样品的生物基含量 (%) 为 x, Hy 表示生物基聚醚多元醇 H1000 的质量分数 (%) 为 y

图 2 聚氨酯薄膜的应力-应变曲线^[72]

Fig. 2 Stress-strain curves for polyurethane films^[72]

生物基 PDI 可以代替石油基 HDI。FENG 等^[73]利用 PDI 合成了不同 R 值[$n(\text{NCO}) : n(\text{OH})$]和 1,6-己二醇 (HDO) / 二甲基丙酸 (DMPA) 物质的量比的 WPU 分散体。随着 R 值和 HDO/DMPA 物质的量比的增加, 氢键含量和脲键的数量增加。此外, 随着 R 值的增加或 HDO/DMPA 物质的量比的降低, 相分离增加, 热稳定性降低。由于 PDI 的脂肪族性质, 所有 WPU 膜的抗拉强度都较低。

虽然非天然单体的生物基多元醇以及生物基异氰酸酯的商业化时间还很短, 但其结构和石油基产品类似或者相同, 因此容易控制其性能, 现阶段的主要问题在于最终产品的价格会远高于石油基产品, 但这种情况会随着时间增长逐渐改善。此外,

随着生物基的引入, 乳液性能的变化也值得关注。

2.4 其他生物基聚氨酯乳液

传统的聚氨酯制备是使用二异氰酸酯作为其中一种起始原料, 然而二异氰酸酯本身有毒并且一般使用有毒的光气法来合成^[74-76], 并且使用二异氰酸酯合成聚氨酯的过程中不能含有水分, 这极大地提高了成本^[77]。因此, 发展无异氰酸酯聚氨酯十分重要。

最近非异氰酸酯聚氨酯也有着生物基化的趋势。MA 等^[78]通过一种新型生物基环碳酸酯与乙二胺、二乙三胺和异佛尔酮二胺反应, 合成了一系列生物基聚羟基聚氨酯 (PHUs)。通过在分子骨架中引入化学键合的羧基阴离子, 且通过改变碳酸氢钠添加量, 可以精确控制 PHU 颗粒的尺寸, 形成具有良好粒径控制的稳定水性乳液, 实现了这些 PHU 在水中的良好分散, 并进一步证明了其在具有良好力学和热性能的水性 PHU 涂料中的应用。WU 等^[79]首次报道了山梨醇基水相环碳酸酯分散体和相应的涂层, 合成路径如下所示。首先以山梨醇基环氧化合物 (SE) 和 CO_2 为原料在四丁基溴化铵 (TBAB) 催化下制备了山梨醇基环碳酸酯 (SC), 并与琥珀酸酐反应引入羧基得到琥珀酸山梨醇基环碳酸酯 (SSC)。之后, 中和分散, 合成了水相环碳酸酯分散体 (WNIPU)。当 $n(\text{异佛尔酮二胺}) : n(\text{六亚甲基二胺}) = 1 : 1 \sim 1 : 3$ 时, 涂层表现出优异的柔韧性、附着力、光泽度、抗冲击性以及良好的热稳定性, 如表 3 所示。

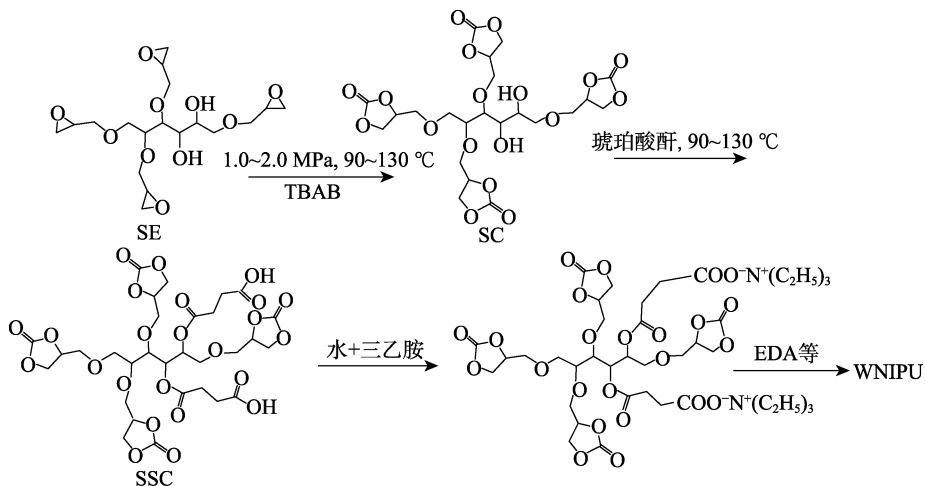


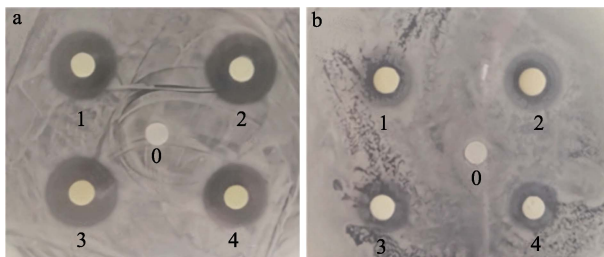
表 3 WNIPU 涂层的性能^[79]
Table 3 Properties of WNIPU coatings^[79]

涂层	$n(\text{IPDA}) :$ $n(\text{HMDA})$	抗冲击性/ cm	柔韧性/ mm	附着力	铅笔 硬度
WNIPU-6	2 : 1	30	1.5	1	2H
WNIPU-7	1 : 1	50	1.5	1	2H
WNIPU-8	1 : 2	60	1.0	1	H
WNIPU-9	1 : 3	70	0.5	0	H
WNIPU-10	1 : 4	70	0.5	0	F
WNIPU-11	1 : 5	80	0.5	0	F

3 生物基聚氨酯乳液在涂料领域的应用

生物基聚氨酯乳液的发展主要是出于可持续发展的考虑以及相关政策和法律的实施。传统聚氨酯乳液从石油基转向生物基需要考虑性能问题和成本问题。在生物基聚氨酯乳液合成中,生物基多元醇的应用十分广泛,而在这些生物基多元醇中,植物油又是应用早、应用多的一类单体。在性能问题上,植物油的引入一般会增强产品的耐水性、机械性能以及热稳定性等^[80]。

在性能得以保障的情况下,功能性以及多功能性生物基聚氨酯乳液也在不断发展。聚氨酯在实际应用中通常表现出较差的抗菌性能,因此需要提高 PU 薄膜的抗菌活性。MAN 等^[61]先制备了桐油基多元醇(TOP),并用于制备了一系列不同 TOP 含量的阳离子水性聚氨酯分散体(WPUD_x,其中, x 表示 TOP 中—OH 与总—OH 的物质的量的比值)。结果表明,在分散体中加入更多的 TOP 有助于提高固化膜的抗拉强度、热稳定性、疏水性、相容性和铅笔硬度。此外,抗菌实验表明,这些 WPUD_x 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有良好的抑制作用。采用抑菌圈法验证了 WPUD_x 的抑菌活性,抑菌效果图如图 3 所示。WPUD_x 薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都表现出明显的大于其接触面积的抑制区。



0—空白; 1—WPUD0.4; 2—WPUD0.6; 3—WPUD0.8; 4—WPUD1.0

图 3 WPUDs 对大肠杆菌(a)和金黄色葡萄球菌(b)的抗菌活性^[61]

Fig. 3 Antibacterial activities of WPUDs against *Escherichia coli* (a) and *Staphylococcus aureus* (b)^[61]

金属腐蚀是普遍存在的问题,对人类生活产生深远影响。将金属表面与周围环境隔离可以抑制或至少延缓腐蚀过程。聚氨酯乳液凭借其优异的附着力、环保及力学性能被广泛应用于防腐涂料。但聚氨酯乳液涂膜也存在耐水性差、硬度和耐溶剂性较差、对水蒸气及氧气等的屏蔽性能较差等问题^[81-82]。SHEN 等^[83]以异山梨酯和环二胺为原料,制备了一系列植物油基水性聚氨酯。结果表明,薄膜的抗拉强度达到 29.56 MPa,而韧性保持在 20.12 MJ/m³。采用动态电位极化方法评价了 WPU 膜对 45#钢的防腐性能。腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流(I_{corr})、缓蚀效率(IE)如表 4 所示。由表 4 可知,WPU-A-35(异山梨酯与蓖麻油的物质的量比为 35 : 65)和 WPU-B-30(环二胺与蓖麻油的物质的量比为 30 : 70)均表现出良好的防腐性能,IE 分别达到 89.95% 和 96.61%。值得注意的是,通过加入坚固的疏水层并屏蔽钢表面的氧气和水接触可以有效防止腐蚀。

表 4 WPU 涂层钢的电化学腐蚀参数^[83]

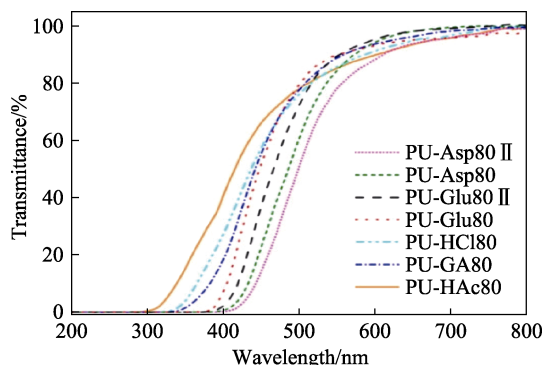
Table 4 Electrochemical corrosion parameters for WPU coated steel^[83]

样品	E_{corr}/V	I_{corr}/A	IE/%
WPU	-0.520	7.45×10^{-6}	—
WPU-A-35	-0.355	7.49×10^{-7}	89.95
WPU-B-30	-0.251	2.52×10^{-7}	96.61

海洋防污对于海洋资源的开发具有重大而长远的意义,因为意外的生物附着淤积会加剧对地面或水下设备的腐蚀和损坏,以及增加船舶和海军舰艇运动的阻力和维护成本。ZHANG 等^[84]以三异丙基甲硅烷基酯为自抛光基体、铜离子的两性离子络合物为主要防污剂,添加了天然松香,制备了一种由自抛光乳液和生物活性成分组成的高性能水性防污涂料。设计的全无溶剂涂层抛光速率可调,对绿藻、红藻和硅藻的沉降具有较强的稳定性和优异的防污性能。

简单地选择生物基原料可以获得不同功能性的聚氨酯乳液。例如:引入具有紫外线吸收功能的生物基原料可以获得抗紫外线的生物基聚氨酯乳液。DENG 等^[85]以脱水山梨糖醇单油酸酯与蓖麻油为生物基多元醇,设计制备了一系列抗紫外线、耐腐蚀、力学性能优良生物基 WPU。存在的大量氢键和刚性咪唑环以及高交联密度使制得的 WPU 薄膜表现出优异的机械性能和热性能。所得 WPU 涂料在 200~400 nm 区域内具有抗紫外线辐射能力,在户外实际应用测试中表现出优异的抗紫外线性能。LIANG 等^[86]使用谷氨酸和天冬氨酸代替乙酸等制备了蓖麻油基阳离子水性聚氨酯,通过酸的选择简

单地控制其性能, 如紫外线吸收、防腐和长期抗菌性能等。用不同酸制备的 PU 薄膜的紫外透射光谱如图 4 所示。



注: Asp 为天冬氨酸; Glu 为谷氨酸; HCl 为盐酸; GA 为乙醇酸; HAc 为乙酸; PU-Asp80 II 中 80 表示中和剂占 *N*-甲基二乙醇胺物质的量的 80%, II 表示该样品使用的是羟值为 208 mg KOH/g 的蓖麻油, 没有 II 则表示该样品使用的是羟值为 164 mg KOH/g 的蓖麻油

图 4 不同酸制备的 PU 膜的紫外透射光谱^[86]

Fig. 4 UV transmission spectra of PU films prepared with different acids^[86]

值得注意的是, 在 600~800 nm 范围内, 所有样品的透过率都在 90% 以上。所有薄膜在 200~300 nm 处均无透光性。用氨基酸制备的 PU 薄膜可以同时抵御 200~400 nm 的紫外辐射。

聚氨酯乳液可用于皮革领域。其中, 阳离子型聚氨酯乳液涂饰过的皮革具有手感舒适、柔软、富有弹性、光泽自然等优点, 与阴离子型皮革涂饰剂按照一定的涂饰工艺搭配使用能产生极好的涂饰效果^[87]。SHI 等^[58]以不同含量的木质素磺酸钠水溶液为分散剂, 以 PDI、PO3G 和蓖麻油为主要反应原料, 制备了生物基含量高达 70% 的水性聚氨酯 (LBWPU), 其性能如表 5 所示。由表 5 可知, 极限氧指数 (LOI) 最高可达 24.7%, 与阻燃剂共混后, 表现出良好的阻燃性。该水性聚氨酯可作为皮革涂饰剂领域的成膜剂, 提高皮革的阻燃性。

表 5 LBWPU 的 LOI 和 UL 94 等级^[58]

Table 5 LOI values and UL 94 ratings of LBWPU^[58]

样品	LOI/%	UL94	是否 滴落	燃烧 时间/s	备注
LBWPU-0%	17.2	NR	是	10.8	完全燃烧
LBWPU-10%	19.5	NR	是	13.2	完全燃烧
LBWPU-10%+5%APP	23.1	V-1	否	6.4	燃烧后自熄
LBWPU-10%+10%APP	24.7	V-0	否	4.5	燃烧后自熄

注: 在 LBWPU-*X*%+*Y*%APP 中, *X*% 为木质素磺酸钠在聚氨酯薄膜中的质量百分数; *Y*% 为改性聚磷酸铵在聚氨酯薄膜中的质量百分数; NR 为无等级。

4 结束语与展望

生物基聚氨酯乳液的发展趋势是向高生物基含量、多功能化、无溶剂化^[88]或者绿色溶剂化等方向发展。目前, 生物基聚氨酯乳液的规模化应用还面临以下挑战: (1) 生物基原料的产量有限, 价格较高。随着需求的上升, 技术的进步, 产量将会提高, 价格竞争力也会增加。(2) 现有多数产品生物基含量不高。随着技术的进步和环境保护的需要, 相关的法律法规会愈发严格, 对于相应的产品的生物基含量要求会逐步提高。尽管聚氨酯乳液已有足够多的生物基原料可选择, 但其仍受制于原料的产量小以及成本高、市面上高生物基含量的产品较少等问题。然而, 随着原料产量的提升、成本的下降以及研发投入, 高生物基含量的产品将会越来越多。

(3) 生物基的引入可能会降低聚氨酯乳液的性能, 如材料力学性能、产品颜色和耐候性等。为了提高生物基含量而牺牲材料的性能是研究人员和使用者所不希望的。因此, 该领域的研究必须高度重视。

(4) 合成过程中有毒和有害的有机溶剂的使用。合成聚氨酯乳液需要添加适量有机溶剂来降低反应体系黏度^[89]。近年来, 欧盟等立法限制一些溶剂的添加, 如工业上常用是 *N*-甲基吡咯烷酮。为此, 无溶剂化和替代性的绿色溶剂, 如二氢左旋葡聚糖酮、 γ -戊内酯和碳酸丙烯酯^[90-91]等必将成为越来越多产品的选择。(5) 以食物来源生产的生物基原料可能会加剧粮食危机。因此, 在选择原料时, 尽量使用非粮来源的化学品。(6) 生物基聚氨酯乳液产品标准问题也是值得关注的, 统一的标准有利于市场的良性竞争与发展。

目前, 一方面需加强新型生物基原料的研发及产业化; 另一方面还需加快高性能生物基聚氨酯乳液的新品研发、构效规律及应用研究, 促进生物基聚氨酯乳液的规模应用, 减少对石化产品的依赖, 有利于减少碳排放, 助力中国“双碳”目标的实现, 实现可持续发展。

参考文献:

- [1] YANG Y X, HAURIE L, WANG D Y. Bio-based materials for fire-retardant application in construction products: A review[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 147(12): 6563-6582.
- [2] WANG X M (王晓萌), ZHONG L (钟玲), REN H (任慧), *et al.* An insight into development of bio-based coatings with background of sustainable development[J]. *Coating and Protection (涂层与防护)*, 2021, 42(8): 56-59.
- [3] ZHAO Y X (赵永霞). An overview on global bio-based polymers market[J]. *China Textile Leader (纺织导报)*, 2022, 41(2): 46-47.
- [4] DELGADO S C, TENORIO A A, CORTÉS T E, *et al.* Development of bio-based materials: Synthesis, characterization and applications[J].

- Polymer, 2022, 14(17): 3599-3602.
- [5] FALUA K J, POKHAREI A, BABAEI G A, *et al.* Valorization of starch to biobased materials: A review[J]. Polymer, 2022, 14(11): 2215-2258.
- [6] CYWAR R M, RORRER N A, HOYT C B, *et al.* Bio-based polymers with performance-advantaged properties[J]. Nature Reviews Materials, 2021, 7(2): 83-103.
- [7] TAWADE B, SHINGTE R, KUHIRE S, *et al.* Bio-based di/polyisocyanates for polyurethanes: An overview[J]. Polyurethanes Today, 2017, 13: 41-46.
- [8] ZENG J L, YANG Y, TANG Y B, *et al.* Synthesis, monomer removal, modification, and coating performances of biobased pentamethylene diisocyanate isocyanurate trimers[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(6): 2403-2416.
- [9] CLIVE J, COADYJOHN J, KRAJEWSKITIMOTHY E B. Polyacrylated oligomers in ultraviolet curable optical fiber coatings: US4608409[P]. 1986-08-26.
- [10] CHARLON M, HEINRICH B, MATTER Y, *et al.* Synthesis, structure and properties of fully biobased thermoplastic polyurethanes, obtained from a diisocyanate based on modified dimer fatty acids, and different renewable diols[J]. European Polymer Journal, 2014, 61: 197-205.
- [11] MARWAN R K, EDGAR R R. Polyisocyanates and derivatives: US3455883A[P]. 1969-07-15.
- [12] CHANG W L (常伟林), XING X H (邢校辉), GUI L J (桂李进), *et al.* Progress in dimeric acid diisocyanate (DDI) synthesis[J]. Chemical Propellants and Polymer Materials (化学推进剂与高分子材料), 2014, 12(4): 23-26.
- [13] STOREY R F, WIGGINS J S, PUCKETT A D. Hydrolyzable poly (ester-urethane) networks from L-lysine diisocyanate and D,L-lactide/ ϵ -caprolactone homo-and copolyester triols[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1994, 32(12): 2345-2363.
- [14] NOWICK J S, POWELL N A, NGUYEN T M, *et al.* An improved method for the synthesis of enantiomerically pure amino acid ester isocyanates[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2002, 57(26): 7364-7366.
- [15] WANG M L (王明亮), GU B X (谷保祥). Synthesis of L-lysine ethyl ester diisocyanate[J]. Fine Chemical Intermediates (精细化工中间体), 2005, 35(4): 56-57.
- [16] GÖKHAN Ç, SELIM K S. Biobased polyisocyanates from plant oil triglycerides: Synthesis, polymerization, and characterization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(5): 2948-2955.
- [17] HOJABRI L, KONG X, NARINE S S. Novel long chain unsaturated diisocyanate from fatty acid: Synthesis, characterization, and application in bio-based polyurethane[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48(15): 3302-3310.
- [18] MORE A S, LEBARBÉ T, MAISONNEUVE L, *et al.* Novel fatty acid based di-isocyanates towards the synthesis of thermoplastic polyurethanes[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(4): 823-833.
- [19] FRIDRIHSONE A, ROMAGNOLI F, KIRSANOVS V, *et al.* Life cycle assessment of vegetable oil based polyols for polyurethane production[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 266: 121403.
- [20] MA Y F, WANG R, LI Q G, *et al.* Castor oil as a platform for preparing bio-based chemicals and polymer materials[J]. Green Materials, 2022, 10(3): 99-109.
- [21] JACOPO B, IRENE A, MARIA-BEATRICE C, *et al.* Optimizing the lignin based synthesis of flexible polyurethane foams employing reactive liquefying agents[J]. Polymer International, 2015, 64(9): 1235-1244.
- [22] DE HARO J C, ALLEGRETTI C, SMIT A T, *et al.* Biobased polyurethane coatings with high biomass content: Tailored properties by lignin selection[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(13): 11700-11711.
- [23] SARDON H, MECERREYES D, BASTERRETXE A, *et al.* From lab to market: Current strategies for the production of biobased polyols[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(32): 10664-10677.
- [24] HARMER M A, CONFER D C, HOFFMAN C K, *et al.* Renewably sourced polytrimethylene ether glycol by superacid catalyzed condensation of 1,3-propanediol[J]. Green Chemistry, 2010, 12(8): 1410-1416.
- [25] DEBUISSY T, SANGWAN P, POLLET E, *et al.* Study on the structure-properties relationship of biodegradable and biobased aliphatic copolyesters based on 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, succinic and adipic acids[J]. Polymer, 2017, 122: 105-116.
- [26] BIEBL H, MENZEL K, ZENG A P, *et al.* Microbial production of 1,3-propanediol[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1999, 52(3): 289-297.
- [27] FREUND A. Über die bildung und darstellung von trimethylenalkohol aus glycerin[J]. Monatshefte für Chemie, 1881, 2(1): 636-641.
- [28] DECKWER W D. Microbial conversion of glycerol to 1,3-propanediol[J]. FEMS Microbiology Reviews, 1995, 16(2/3): 143-149.
- [29] ZENG A P, BIEBL H. Bulk chemicals from biotechnology: The case of 1,3-propanediol production and the new trends[J]. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, 2002, 74: 239-259.
- [30] NAKAMURA C E, WHITED G M. Metabolic engineering for the microbial production of 1,3-propanediol[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2003, 14(5): 454-459.
- [31] MARTINS F F, LIBERATO V D S S, RIBEIRO C M S, *et al.* Low-cost medium for 1,3-propanediol production from crude glycerol by *Clostridium butyricum*[J]. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2020, 14(5): 1125-1134.
- [32] DAHIYA S, VENKATA MOHAN S. Selective enrichment of mixed consortia towards enhanced 1,3-propanediol production from glycerol[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2021, 47: 101337.
- [33] KIM T, FLICK R, BRUNZELLE J, *et al.* Novel aldo-keto reductases for the biocatalytic conversion of 3-hydroxybutanal to 1,3-butanediol: Structural and biochemical studies[J]. Appl Environ Microbiol, 2017, 83(7): e03172.
- [34] XIE S Q, LI Z X, ZHU G D, *et al.* Cleaner production and downstream processing of bio-based 2,3-butanediol: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 343: 131033.
- [35] TINÓCO D, BORSCHIVER S, COUTINHO P L, *et al.* Technological development of the bio-based 2,3-butanediol process[J]. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2020, 15(2): 357-376.
- [36] KUNIOKA M, MASUDA T, TACHIBANA Y, *et al.* Highly selective synthesis of biomass-based 1,4-butanediol monomer by alcoholysis of 1,4-diacetoxybutane derived from furan[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 109: 393-397.
- [37] WANG X (王昕), WANG J (王静), CHEN K Q (陈可泉), *et al.* Research progress in bioproduction of aliphatic diamines by synthetic biotechnology[J]. Synthetic Biology Journal (合成生物学), 2020, 1(1): 71-83.
- [38] HE Y H (贺莹花), MA X Y (马兴元), DING B (丁博), *et al.* Preparation and performance study of bio-based waterborne polyurethane with lysine chain expansion[J]. Polyurethane Industry (聚氨酯工业), 2021, 36(1): 42-44.
- [39] LI X Z (李秀峥), LI L P (李澜鹏), CAO C H (曹长海), *et al.* Research progress of bio-based polyamide and its monomer[J]. Engineering Plastics Application (工程塑料应用), 2018, 46(7): 138-141, 145.
- [40] SON J, SOHN Y J, BARITUGO K A, *et al.* Recent advances in microbial production of diamines, aminocarboxylic acids, and diacids as potential platform chemicals and bio-based polyamides monomers[J]. Biotechnology Advances, 2023, 62: 108070.
- [41] HERMENS J G H, JENSMA A, FERINGA B L. Highly efficient biobased synthesis of acrylic acid[J]. Angewandte Chemie

- International Edition, 2022, 61(4): e202112618.
- [42] VEITH C, DIOT-NÉANT F, MILLER S A, *et al.* Synthesis and polymerization of bio-based acrylates: A review[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(47): 7452-7470.
- [43] WANG L (王铃). Bifunctional catalysts make bio-based acrylates production is economically viable[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工)*, 2022, 53(6): 54-55.
- [44] HUGO F, WEI Q, CARINE R, *et al.* Multicatalytic transformation of (meth)acrylic acids: A one-pot approach to biobased poly(meth)acrylates[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(35): 19374-19382.
- [45] WU N, DEMCHUK Z, VORONOV A, *et al.* Sustainable manufacturing of polymeric materials: A techno-economic analysis of soybean oil-based acrylic monomers production[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 286: 124939.
- [46] MCKENNA R, NIELSEN D R. Styrene biosynthesis from glucose by engineered *E. coli*[J]. *Metabolic Engineering*, 2011, 13(5): 544-554.
- [47] LIAN J N, MCKENNA R, ROVER M R, *et al.* Production of biorenewable styrene: Utilization of biomass-derived sugars and insights into toxicity[J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2016, 43(5): 595-604.
- [48] ABDELRAHMAN O A, PARK D S, VINTER K P, *et al.* Biomass-derived butadiene by dehydro-decyclization of tetrahydrofuran[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(5): 3732-3736.
- [49] ABDELRAHMAN O A, PARK D S, VINTER K P, *et al.* Renewable isoprene by sequential hydrogenation of itaconic acid and dehydro-decyclization of 3-methyl-tetrahydrofuran[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(2): 1428-1431.
- [50] JOHN G, NAGARAJAN S, VEMULA P K, *et al.* Natural monomers: A mine for functional and sustainable materials-Occurrence, chemical modification and polymerization[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 92: 158-209.
- [51] LI H Q (李慧琴). Ineos plans to launch bio-based phenol/acetone products[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology (化学反应工程与工艺)*, 2022, 38(3): 224-225.
- [52] ZHANG W B, ZHANG Y, LIANG H Y, *et al.* High bio-content castor oil based waterborne polyurethane/sodium lignosulfonate composites for environmental friendly UV absorption application[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 142: 111836.
- [53] GONZALEZ G M N, LEVI M, TURRI S, *et al.* Lignin nanoparticles by ultrasonication and their incorporation in waterborne polymer nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(38): 45318-45327.
- [54] YANG D J, WANG S Y, ZHONG R S, *et al.* Preparation of lignin/TiO₂ nanocomposites and their application in aqueous polyurethane coatings[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2018, 13(1): 59-69.
- [55] NG Q Y, LOW J H, PANG M M, *et al.* Properties enhancement of waterborne polyurethane bio-composite films with 3-aminopropyltriethoxy silane functionalized lignin[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2023, 31: 688-697.
- [56] LEE W J, HU M S, YU C Y, *et al.* Influences of liquefied lignin content on the properties of waterborne polyurethane prepared with different chain extenders[J]. *Holzforschung*, 2021, 75(7): 668-676.
- [57] LAI Y B, QIAN Y, YANG D J, *et al.* Preparation and performance of lignin-based waterborne polyurethane emulsion[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 170: 113739.
- [58] SHI M Q, WANG X W, YANG J. Development of lignin-based waterborne polyurethane materials for flame retardant leather application[J]. *Polymer Bulletin*, 2022, 79(6): 4440-4458.
- [59] PHILIPP C, ESCHIG S. Waterborne polyurethane wood coatings based on rapeseed fatty acid methyl esters[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 74(4): 705-711.
- [60] GADDAM S K, PALANISAMY A. Anionic waterborne polyurethane-imide dispersions from cottonseed oil based ionic polyol[J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 96: 132-139.
- [61] MAN L M, FENG Y C, HU Y, *et al.* A renewable and multifunctional eco-friendly coating from novel tung oil-based cationic waterborne polyurethane dispersions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 241: 118341.
- [62] CHEN H Q (陈浩乾), ZHANG Y (张颖), XU X Y (许馨予), *et al.* Development and application of green plasticizer epoxidized soybean oil[J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2008, 36(4): 6-8.
- [63] HU Y S, TAO Y, HU C P. Polyurethaneurea/vinyl polymer hybrid aqueous dispersions based on renewable material[J]. *Biomacromolecules*, 2001, 2(1): 80-84.
- [64] QU J Q (瞿金清), CHEN H Q (陈焕钦). Studies on syntheses and properties of waterborne polyurethane resin from castor oil[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业)*, 2004, 24(3): 78-82.
- [65] LYU Z, YI Y, ZHANG C, *et al.* Synthesis of castor oil-based cationic waterborne polyurethane emulsion and its application[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2020, 35(4): 832-840.
- [66] YONG Q W (雍奇文), YUAN G M (袁国铭), LIU Q (刘琦). Synthesis and properties of castor oil and epoxy soybean oil modified waterborne polyurethane[J]. *Polyurethane Industry (聚氨酯工业)*, 2022, 37(2): 15-18.
- [67] LEI Y, LIU Z M, WU B, *et al.* Preparation and properties of cross-linked waterborne polyurethane based on solvent-free route[J]. *Polymer Bulletin*, 2019, 77(6): 3263-3275.
- [68] QU J Q (瞿金清), SHEN H F (沈慧芳), CHEN H Q (陈焕钦). Synthesis of castor oil water-borne polyurethane-acrylate hybrid emulsions[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2005, 56(1): 168-173.
- [69] LOU W X, DAI Z D, JIANG P P, *et al.* Development of soybean oil-based aqueous polyurethanes and the effect of hydroxyl value on its properties[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2022, 33(8): 2393-2403.
- [70] ZHANG N C (张念椿), YIN Y H (殷玉花), HE X F (何显锋), *et al.* Development of vegetable oil-based waterborne two-component varnishes[J]. *Electroplating & Finishing (电镀与涂饰)*, 2020, 39(12): 790-794.
- [71] HU G W (胡国文), SHEN H F (沈慧芳), SI T Y (司徒粤), *et al.* Development of aqueous polyurethane-acrylate coatings modified with hydroxylated epoxidized soybean oil[J]. *Paint & Coatings Industry (涂料工业)*, 2008, 38(11): 33-36.
- [72] LUO Y S, LEE D K, ZENG W S, *et al.* Synthesis and properties of biomass polyether diols based polyurethane dispersions by a solvent-free process[J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29(11): 492-504.
- [73] 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]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2018, 13(1): 80-89.
- [74] QU J Q (瞿金清), WU Z J (吴志军), CHEN R H (陈荣华). Sorbitol-based non-isocyanate polyurethane coating and preparation method thereof: CN108659689A[P]. 2018-10-16.
- [75] WANG J, ZHANG H M, MIAO Y Y, *et al.* Waterborne polyurethanes from CO₂ based polyols with comprehensive hydrolysis/oxidation resistance[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(2): 524-530.
- [76] WANG J (汪金), LI X M (李晓敏), YE C P (叶彩平), *et al.* Application of CO₂-WPU in waterborne wood coatings[J]. *Coating and Protection (涂层与防护)*, 2020, 41(10): 40-46.
- [77] WU Z J, TANG L Y, DAI J T, *et al.* Synthesis and properties of aqueous cyclic carbonate dispersion and non-isocyanate polyurethanes under atmospheric pressure[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136: 359-365.
- [78] MA Z Z, LI C, FAN H, *et al.* Polyhydroxyurethanes (PHUs) derived from diphenolic acid and carbon dioxide and their application in solvent-and water-borne PHU coatings[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(47): 14089-14100.

- [79] WU Z J, DAI J T, TANG L Y, *et al.* Sorbitol-based aqueous cyclic carbonate dispersion for waterborne nonisocyanate polyurethane coatings *via* an environment-friendly route[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2018, 16(3): 721-732.
- [80] MHADESHWAR N, WAZARKAR K, SABNIS A S. Synthesis and characterization of ricinoleic acid derived monomer and its application in aqueous emulsion and paints thereof[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2019, 48(1): 65-72.
- [81] XIAO X Y (肖新颜), XIA Z B (夏正斌), ZHANG X D (张旭东), *et al.* New development on environmentally friendly coatings[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2003, 85(4): 531-537.
- [82] YANG J J (杨建军), CHEN H Y (陈虹雨), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Latest research progress of modified waterborne polyurethane anticorrosive coatings[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(10): 1981-1987, 1995.
- [83] SHEN R L, LONG M J, LEI C D, *et al.* Anticorrosive waterborne polyurethane coatings derived from castor oil and renewable diols [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 134470.
- [84] ZHANG J B, LIU Y Z, WANG X W, *et al.* Self-polishing emulsion platforms: Eco-friendly surface engineering of coatings toward water borne marine antifouling[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 149: 105945.
- [85] DENG H H, XIE F, SHI H B, *et al.* UV resistance, anticorrosion and high toughness bio-based waterborne polyurethane enabled by a sorbitan monooleate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137124.
- [86] LIANG H Y, LU Q M, LIU M H, *et al.* UV absorption, anticorrosion, and long-term antibacterial performance of vegetable oil based cationic waterborne polyurethanes enabled by amino acids[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127774.
- [87] QU J Q (瞿金清), CHEN W (陈伟), TU W P (涂伟萍), *et al.* Development of leather finishes[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2000, 17(4): 232-236.
- [88] WANG J (汪金), LI X M (李晓敏), QU Y Q (区英强), *et al.* A study on preparation and synthesis process of carbon dioxide based waterborne polyurethane[J]. *Coating and Protection (涂层与防护)*, 2022, 43(4): 40-48.
- [89] HONARKAR H. Waterborne polyurethanes: A review[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2017, 39(4): 507-516.
- [90] SHELDON R A. The greening of solvents: Towards sustainable organic synthesis[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2019, 18: 13-19.
- [91] GAO F, BAI R X, FERLIN F, *et al.* Replacement strategies for non-green dipolar aprotic solvents[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(19): 6240-6257.

(上接第 2564 页)

- [46] GAO Y, HUANG J D, LI M, *et al.* Chemical modification of combusted coal gangue for U(VI) adsorption: Towards a waste control by waste strategy[J]. *Sustainability*, 2021, 13(15): 8421.
- [47] WU W Y, CHEN Z, HUANG Y, *et al.* Red mud for the efficient adsorption of U(VI) from aqueous solution: Influence of calcination on performance and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 124925.
- [48] WANG Y, CHEN B W, XIONG T, *et al.* Immobilization of U(VI) in wastewater using coal fly ash aerogel (CFAA) as a low-cost adsorbent [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 160: 900-909.
- [49] LI Q C, XIONG T, LIAO J, *et al.* Explorations on efficient extraction of uranium with porous coal fly ash aerogels[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 839: 156365.
- [50] PANG H W, HUANG S Y, WU Y H, *et al.* Efficient elimination of U(VI) by polyethyleneimine-decorated fly ash[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5(10): 2399-2407.
- [51] CHEN Z S, WANG J, PU Z X, *et al.* Synthesis of magnetic Fe₃O₄/CFA composites for the efficient removal of U(VI) from wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 448-457.
- [52] LEI Z J (雷增江), YANG B (杨斌), YANG J H (杨金辉), *et al.* Adsorption performance and mechanism of Cr(VI) by aluminum sludge composite gel spheres[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(7): 1450-1458.
- [53] XU D Y (徐大勇), ZHANG M (张苗), YANG W W (杨伟伟), *et al.* Preparation of alumina modified sludge biocharcoal particles and their adsorption characteristics for Pb(II)[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2020, 39(3): 1153-1166.
- [54] SUN T (孙涛), ZHU X P (朱新萍), LI D P (李典鹏), *et al.* Comparison of biochars characteristics from different raw materials[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment (农业资源与环境学报)*, 2017, 34(6): 543-549.
- [55] MO G H (莫官海), NONG H D (农海杜), HU Q (胡青), *et al.* U(VI) removal efficiency and mechanism by acidified sewage sludge-derived biochar[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(2): 395-403.
- [56] MO G H (莫官海), XIE S B (谢水波), ZENG T T (曾涛涛), *et al.* The efficiency and mechanism of U(VI) removal from acidic wastewater by sewage sludge-derived biochar[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2020, 71(5): 2352-2362.
- [57] YU S F, WU X Y, YE J, *et al.* Dual effect of acetic acid efficiently enhances sludge-based biochar to recover uranium from aqueous solution[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 48.
- [58] SUN Y W, ZENG B Y, DAI Y T, *et al.* Modification of sludge-based biochar using air roasting-oxidation and its performance in adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 614: 547-555.
- [59] LIU W J, ZHANG L Y, CHEN F M, *et al.* Efficiency and mechanism of adsorption of low-concentration uranium from water by a new chitosan/aluminum sludge composite aerogel[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(10): 3209-3221.
- [60] LEI Z J (雷增江). Performance and mechanism of U(VI) and Cr(VI) in wastewater by aluminum sludge based gel spheres[D]. Hengyang: University of South China (南华大学), 2021.
- [61] CHEN Z, SU M H, CHEN N, *et al.* Effectiveness and mechanism of uranium adsorption on size-graded red mud[J]. *Environmental Research*, 2022, 212: 113491.
- [62] LI N, WU J K, SU R D, *et al.* Bioinspired green tea waste/graphene aerogel for solar-enhanced uranium extraction from seawater[J]. *Desalination*, 2023, 545: 116153.
- [63] HADJITTOFI L, PASHALIDIS I. Uranium sorption from aqueous solutions by activated biochar fibres investigated by FTIR spectroscopy and batch experiments[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, 304(2): 897-904.
- [64] ZHOU S K (周书葵), TIAN L Y (田林玉), RONG L S (荣丽杉), *et al.* Remediation of uranium contaminated soil with three combined stabilizers[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(10): 2105-2111.
- [65] SANG W X (桑伟璇). Removal of U(VI) and Th(IV) in aqueous solution by nZVI/Ni[D]. Nanchang: East China University of Technology (东华理工大学), 2021.