文章编号:1008-1542(2016)05-0477-08 doi:10.7535/hbkd.2016yx05008

植物油基聚氨酯的研究新进展

刘洪杰,陆文超,贾 芳,邢山川,张思思,刘少杰

(河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄 050018)

摘 要:介绍了传统热固性植物油基聚氨酯的改性方法,包括物理改性(填充改性和共混改性)和化学改性(接枝共聚改性、交联改性、互穿聚合物网络改性)。用于物理改性的材料主要有 SiO_2 等无机物和纤维素等有机物,利用苯乙烯、丙烯酸酯等单体与聚氨酯接枝共聚是化学改性的主要方法。评述了热塑性聚氨酯的特点、制备方法及应用领域,重点介绍了油酸基热塑性聚氨酯的制备、性能及应用。对植物油基聚氨酯的发展前景作了展望:采用表面引发活性聚合等方式对传统的热固性聚氨酯进行可控化学改性;运用点击化学方法对热塑性聚氨酯进行改性,促使其多功能化。

关键词:天然高分子化学;植物油;聚氨酯;热固性;热塑性

中图分类号:TQ645.1 **文献标志码:**A

New research progress of vegetable oil-based polyurethanes

LIU Hongjie, LU Wenchao, JIA Fang, XING Shanchuan, ZHANG Sisi, LIU Shaojie

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: This paper summarizes the latest progress for vegetable oil-based polyurethanes mainly from the view of thermoset and thermoplastic. Firstly, the modification methods for traditional thermoset polyurethane are introduced, including physical modification methods (filling and alloying) and chemical modification methods (copolymerization grafting, crosslinking and interpenetrating polymer network). Materials used for physical modification mainly contain inorganic materials such as SiO_2 and organic substances such as cellulose. Grafting copolymerization of styrene, acrylate and other monomers with polyurethane is the main method of chemical modification. The characteristics, preparations and application fields of thermoplastic polyurethane are reviewed, and the preparations, performances and applications of oleic acid-based thermoplastic polyurethane are chiefly presented. The development prospects of vegetable oil-based polyurethane are put forward. Surface-initiated living polymerization and other methods are used to controllable chemical modification of the traditional thermoset polyurethane and click chemistry method is uesd to promote multi-functionalization of the thermoplastic polyurethane.

Keywords: natural polymer chemistry; vegetable oil; polyurethane; thermoset; thermoplastic

聚氨酯是通过二异氰酸酯与多元醇间的逐步加聚反应得到的,具有优异的耐磨性、韧性、耐化学腐蚀性等特性,广泛应用于涂料、胶黏剂、密封剂、泡沫等领域[1-2]。目前,合成聚氨酯所需的多元醇大多通过石油类

收稿日期:2016-04-14;修回日期:2016-08-29;责任编辑:张士莹

基金项目:河北省高等学校科学技术研究优秀青年基金(YQ2013001)

作者简介:刘洪杰(1964—),男,河北景县人,高级工程师,主要从事高分子材料合成及应用方面的研究。

通讯作者:刘少杰副教授。E-mail:sjliu16@163.com

刘洪杰,陆文超,贾 芳,等.植物油基聚氨酯的研究新进展[J].河北科技大学学报,2016,37(5):477-484.

LIU Hongjie, LU Wenchao, JIA Fang, et al. New research progress of vegetable oil-based polyurethanes[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology,2016,37(5):477-484.

产品得到。伴随石油储量的日益减少以及可持续发展战略的推进，人们开始寻找再生资源替代石油。作为能天然获取并且可生物降解的植物油，在合成聚氨酯方面吸引了人们越来越多的关注。植物油基多元醇的多样性，使其可以制备出多种形式的热固性、热塑性聚氨酯材料。这些植物油基聚氨酯产品的性能与石油类聚氨酯的性能相当甚至更加优异，适用于各种工业应用中。

在以往的综述中，对植物油基聚氨酯主要按照植物油多元醇的合成方法进行分类总结。司徒粤等[3]从植物油合成聚合物的角度介绍了植物油基聚氨酯的合成方法和机理；卢彬等[4]总结了国内外植物油多元醇的合成及在聚氨酯领域的应用和工业化生产状况；潘梅娟等[5]综述了植物油的主要结构和组成，以及不同羟值植物油多元醇在聚氨酯上的应用；张欢等[6]从制备植物油多元醇的方法出发，对比了植物油多元醇的各种制备方法对相应聚氨酯材料性能的影响。本文从植物油基聚氨酯的热固性和热塑性两方面出发，对植物油基聚氨酯的最新研究进展进行综述。

1 植物油基热固性聚氨酯

如图 1 所示，由于异氰酸酯中 R′的不同以及多元醇中 R″的多样化，使制备出的聚氨酯种类繁多，其中高交联度的体型聚氨酯，即热固性聚氨酯，已经在很多领域得到应用，常见的是用于硬泡和软泡材料，也应用在涂料、黏合剂、密封剂等方面。热固性聚氨酯常见的合成方法有环氧开环法、酯交换法、氢甲酰化还原法、臭氧氧化法，反应示意图如图 2 所示。在这几种植物油基多元醇的合成方法中，环氧开环法是目前较成熟和最常采用的方法。这主要是因为这种制备工艺相对简单，原料成本低，产品性能比较优异，而且易于工业应用。植物油中的环氧基在引入羟基的同时，还可以引入其他结构，如乙烯基[7]、脂肪链[8]等。这些结构的加入可以增强聚氨酯的热性能和机械性能。

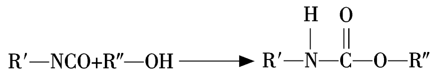


图 1 异氰酸酯与多元醇的反应

Fig. 1 Reaction of the isocyanate and polyol

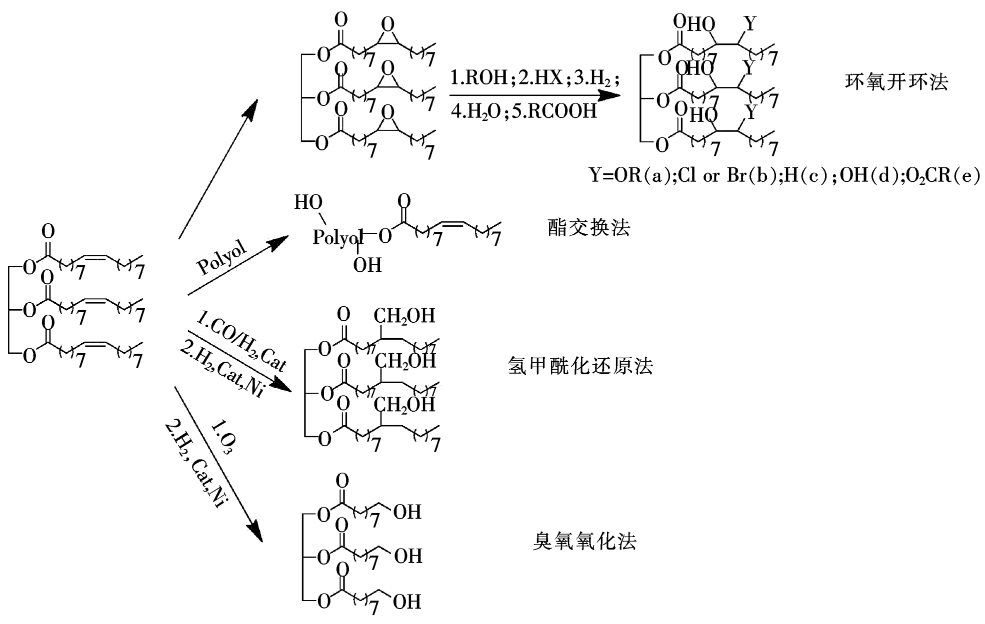


图 2 植物油基多元醇常见的合成路线

Fig. 2 Common routes to vegetable oil-based polyols

植物油基聚氨酯具有多种优异的性能，但也存在着某些不足，如耐热性较差、阻燃性不高、脆性较高等。同时，工业上对聚氨酯也提出了更多新的要求，使传统的聚氨酯材料难以满足多样化、高品质的要求，促使了聚氨酯的改性和强化。目前较为常见的改性途径有物理改性和化学改性。

1.1 物理改性

物理改性是最常见的改性方法，主要是物理共混的过程，是聚合物组分间的物理结合。物理改性虽然没有化学键形成，但由于热固性植物油基聚氨酯是一种网状聚合物，使得物理改性后的聚氨酯与共混物分子间

的作用力较强，具有一定的稳定性。

1.1.1 填充改性

填充改性主要是将一些无机或有机填充料与植物油基聚氨酯通过机械物理共混的方法，将填充料均匀混炼，并均匀分散到植物油基聚氨酯的原溶液中，从而达到改变聚氨酯性能或达到预期效果和增量的目的。

在无机填充方面，章芬成等[9]将经偶联剂 KH-550 处理的纳米 SiO_2 分散到蓖麻油基聚氨酯溶液中。一方面，聚氨酯中填充的 SiO_2 的 Si—O 键提高了聚氨酯的耐热性和硬度；另一方面，蓖麻油属于小分子交联剂并含有疏水性良好的非极性脂肪酸长链，不仅增加了聚氨酯的交联程度，还在提高聚氨酯拉伸强度的同时降低了吸水率，使其符合包装行业的安全环保要求。在有机填充方面，SEYDIBEYOĞLU 等[10]使用大豆油基多元醇制备出了聚氨酯，并用高速搅拌的方法将椰果中得到的细菌纤维素均匀分散到了聚氨酯中，这种聚氨酯复合材料的机械性能得到了很大改善。实验结果表明，细菌纤维素的加入使聚氨酯材料的弯曲强度和模量都得到了显著提升，这主要是因为细菌纤维素与异氰酸酯之间具有很好的相互作用。虽然细菌纤维素的加入量不足 0.5%（质量分数），但已经很好地展现出细菌纤维素对聚氨酯改性的重要作用。GŁOWIŃSKA 等[11]采用生物混合多元醇与微晶纤维素（MCC）制备生物质聚氨酯复合材料，微晶纤维素被均匀分散在聚氨酯中，使聚氨酯材料的硬度得到提升，但拉伸强度和断裂伸长率都随着 MCC 的增加而降低。

1.1.2 共混改性

热固性聚氨酯的改性常用到共混改性，是将植物油基聚氨酯和另一种聚合物加以混合混炼，促使聚氨酯的性能发生改变，主要用于改善聚氨酯的缺点，赋予其新的功能和特性。共混改性不仅容易操作、污染小，也利于实现工业化。

LU 等[12-13]基于蓖麻油和菜籽油基多元醇制备得到 2 种阴离子水性聚氨酯分散体，再配合增塑淀粉，得到机械性能和水敏感性更加优异的复合材料。聚氨酯和淀粉局部存在氢键作用，使 2 种聚合物具有较好的相容性。与纯淀粉薄膜以及纯植物油基聚氨酯相比，这种复合材料薄膜具有更好的机械特性和疏水性，可应用于包装行业。

物理改性是工业中最为常用的方法，但也存在一些缺点。例如：共混时对组分间的相容性要求高；两组分间大部分靠分子间的作用力，相态结构受工艺条件的影响非常大，产品性能不稳定。为了克服这些缺点，人们使用化学方法改变产物化学结构，得到结构稳定的改性产物，这使得化学改性成为提高聚氨酯性能的一种有效途径。

1.2 化学改性

化学改性又称为结构改性，主要包括接枝共聚改性、交联改性和互穿聚合物网络。共聚改性主要在植物油基聚氨酯大分子链的主链、支链、侧链引入其他基团或聚合物，得到多功能型聚氨酯材料。交联改性主要是在植物油基多元醇上引入功能性官能团，或者植物油多元醇与含羟基的化合物共同与异氰酸酯反应，得到高交联度的聚氨酯改性材料。

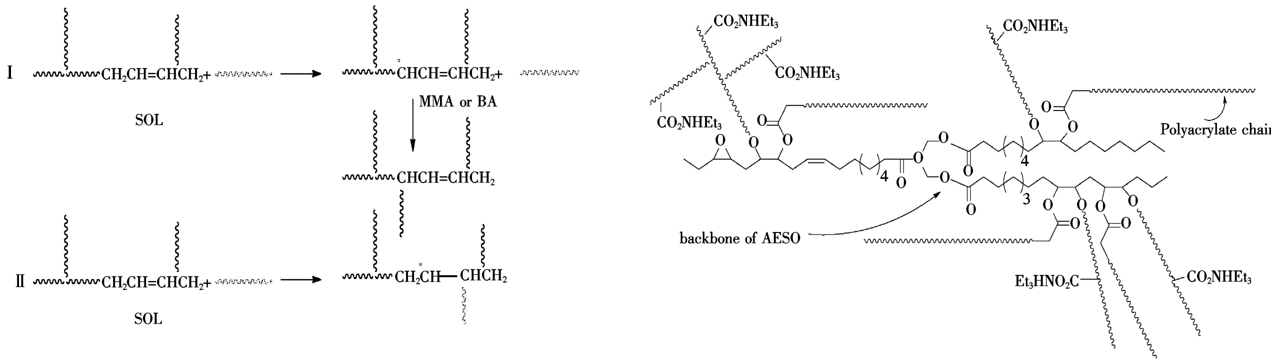
1.2.1 接枝共聚改性

大多数接枝共聚反应是先通过物理或化学方法获得大分子自由基，然后与乙烯类单体进行自由基聚合，得到高分子接枝共聚物。植物油基多元醇在主链上引入支链，通过改变支链、侧链的化学性质、长度、分布密度，达到对聚氨酯的改性。

LU 等[7,14]用盐酸开环得到的大豆油基多元醇（SOL）和 AESO 与 SOL 的混合多元醇分别制备了 2 种水性聚氨酯分散体。为了提高聚氨酯性能，将分散体和乙烯基单体（丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯）进行乳液聚合。在过硫酸钾为引发剂的存在下，通过链转移（见图 3 a）中的Ⅰ）以及剩余双键与乙烯单体间的共聚作用（图 3 a）中的Ⅱ）得到 SOL 的接枝产物，AESO 同样在过硫酸钾为引发剂的条件下通过共聚作用得到丙烯酸酯接枝产物（见图 3 b））。由于丙烯酸树脂被接枝到聚氨酯上，并且丙烯酸树脂和聚氨酯之间相互渗透，使得这种混合胶乳的热性能和机械性都有了明显改善。付长清等[15]将用蓖麻油为主要原料制备的蓖麻油基聚氨酯乳液与苯乙烯和丙烯酸丁酯进行乳液聚合，得到了无皂核壳杂化乳液；将氟原子引入核层，可使胶膜具有良好的硬度和疏水性，但同时也降低了胶膜的断裂伸长率和附着力[16]。

1.2.2 交联改性

无机和有机物中具有功能性的化合物在经过羟基化之后，可以作为一种交联剂与植物油基多元醇共同参与异氰酸酯反应。改性过后的聚氨酯交联度高而且功能多样，适合用于医药、汽车等行业。



a) SOL 接枝反应机理　　　　b) AESO 接枝乳液

图 3　SOL 接枝反应机理和 AESO 接枝乳液

Fig. 3　Mechanisms of the grafting reaction of SOL and grafted hybird lattices of AESO

MADBOULY 等[17]用环氧化大豆油-蓖麻油脂肪酸多元醇和氧化石墨烯(GO)制得了生物基聚氨酯/石墨烯氧化物纳米复合材料。少量石墨烯的添加改善了聚氨酯的机械性能和热性能，其韧性和断裂伸长率都得到了提高，但是石墨烯对机械强度和模量影响较小。过多地使用 GO 会影响羟基与异氰酸酯基的反应，从而降低交联密度。YEGANEH 等[18]用环氧化大豆油(ESBO)、苯胺、甲基碘，制备具有二甲基苯碘化胺的多元醇(QAP)。为了调节物理性能和机械性能以及最终涂层的生物学特性，将 QAP 与不含季铵基团的大豆油基多元醇(MSP)混合使用，得到交联聚氨酯涂料(见图 4)。研究发现，聚氨酯涂料的机械性能不仅得到了提升，而且与 PVC 和铝具有很好的黏附性。碘离子的加入使这种聚氨酯涂层具有优异的抗菌活性，尤其是对大肠杆菌和葡萄球菌，这些优异性能可以使其应用到生物医学装置的涂层上。

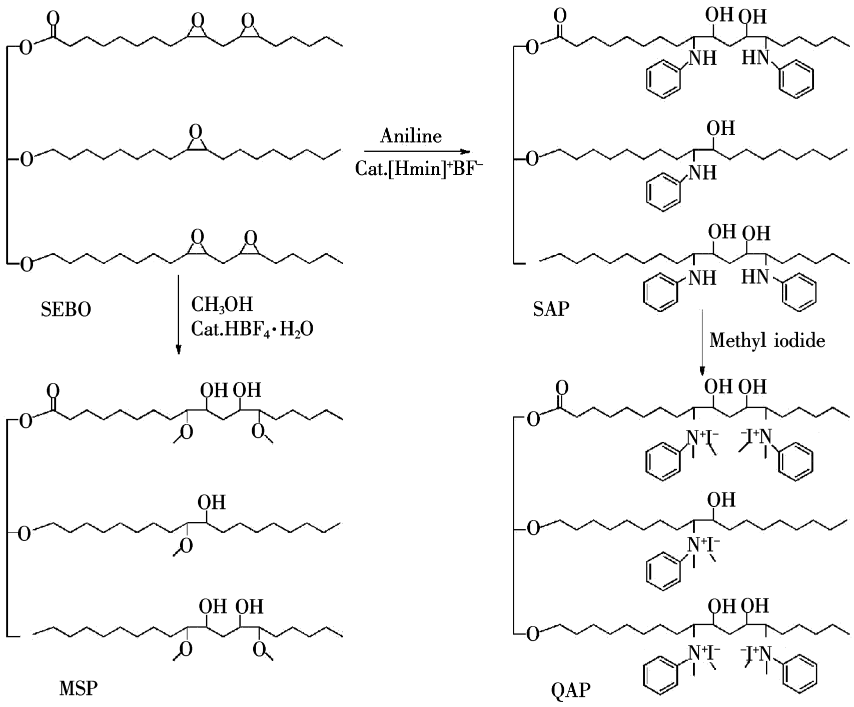


图 4　ESBO 合成多元醇路线

Fig. 4　Synthesis route for preparation of polyols from ESBO

1.2.3　互穿聚合物网络改性

植物油基聚氨酯与其他聚合物可以通过网络的相互贯穿、缠结成为聚合物共混物。由于聚氨酯互穿网络结构(IPN)表现出比单一植物油基聚氨酯更优良的力学性能，因此 IPN 技术对植物油基聚氨酯的改性很有应用前景。

VALERO 等[19-20]用蓖麻油与季戊四醇酯交换得到植物油多元醇。这种多元醇与 MDI 和苯乙烯均匀共混，以过氧化苯甲酰胺为引发剂、二乙烯基苯为交联剂，合成聚氨酯同步互穿网络结构。通过对其电镜图和玻璃转化温度的研究发现，这种基于植物油合成的聚氨酯在聚苯乙烯的浓度低于 20%（质量分数，下同）时，表现出很好的相容性，高于 20%时就会发生相分离。聚苯乙烯的浓度为 20%时机械性能最好，这可能是由于永久链缠结而使交联密度增加，从而增强了聚氨酯的机械性能。研究人员使用基于力学模型的理论公式分析了模量和组分的关系，表明这种聚氨酯互穿网络遵循 Budiansky 方程。

2　植物油基热塑性聚氨酯

热塑性聚氨酯（TPU）是一种线性嵌段共聚物，软段与硬段之间靠共价键连接在一起，使得聚氨酯伴随温度的上升或下降具有可塑性。当温度升高达到熔点时分子间作用力减弱，而温度下降或溶剂挥发之后又因有强的分子间作用而使其恢复原有状态[21]。与热固性聚氨酯相比，热塑性聚氨酯具有如下优点：1）易于成型加工，且回料可回收再利用；2）储存时其物理性能受水分影响较小；3）耐磨性能卓越，有良好的机械强度、耐油性和耐臭氧性，低温性能也很出色。由于其具有热塑性，所以可以采用压延、挤压、注射法进行加工，无需固化，常用于涂料和胶黏剂、涂层、挤压吹塑薄膜以及模塑制品。用植物油基多元醇合成的热塑性聚氨酯不仅提高了原有性能，还具有生物降解性和疏水性，应用领域更加广泛。

GAST 等[22]较早使用亚麻籽油与二乙醇胺进行酰胺化，在甲醇钠催化下，制得亚麻籽脂肪酰胺二醇（DLFA），如图 5 所示。在这之后，YADAV 等[23]在室温下用 DLFA 和甲苯异氰酸酯反应得到热塑性聚氨酯脂肪酰胺树脂。这种热塑性聚氨酯在腐蚀保护性油漆和涂料领域可替代醇酸树脂和氨基甲酸酯醇酸树脂。

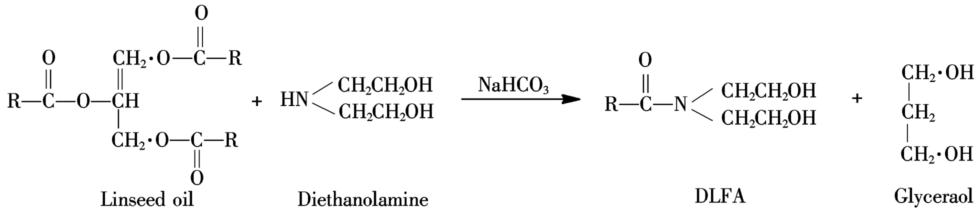


图 5　合成 DLFA

Fig. 5　Synthesis of DLFA

然而植物油的主要成分甘油三酸酯并不利于合成线性的热塑性聚氨酯，所以人们将更多的注意力放在了植物油含有的不饱和脂肪酸——油酸上。油酸中所具有的不饱和键可以通过加氢或者环氧开环得到植物油羟基脂肪酸，例如天然的蓖麻油酸或者羟基化的环氧脂肪酸等。这些含有羟基的脂肪酸已经越来越多地应用于合成热塑性聚氨酯。

PETROVIC 等[24]对植物油基热塑性聚氨酯进行了多年研究，用蓖麻油中得到的蓖麻醇酸甲酯与二甘醇进行酯交换得到聚蓖麻油二醇（见图 6），然后与 MDI 制得一系列不同软段浓度的热塑性聚氨酯，并对这种改性油酸合成的聚氨酯进行了多方面的研究。通过微观观察发现，这种嵌段聚氨酯呈现出“球粒状”的结构，并且可以通过调节软硬段含量得到不同的结构以及不同机械性能、热性能的聚氨酯材料。研究还发现：在这种聚氨酯中加入适量稳定剂，有助于熔融态时的热稳定性；在生物降解方面表现出软段含量越高，生物降解性越强的特点。虽然这种聚氨酯材料比直接使用蓖麻油制备的聚氨酯材料生物降解速度慢，但它明显优于石油类产品[25]。在对软段含量为 50%和 70%的 TPU 结构和形态进行研究时发现，TPU-50 结构是一种共连续结构且软硬段交替连接，而 TPU-70 的结构是硬段分散在软段之中且是球状的。两者结构虽然不同，但应力

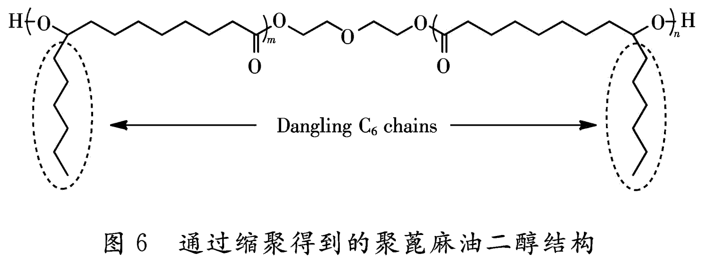


图 6　通过缩聚得到的聚蓖麻油二醇结构

Fig. 6　Structure of polyricinoleate diol prepared by polycondensation

应变曲线基本保持一致，并且软硬段之间都有很好的微相分离，这有利于聚氨酯的性能[26]。这2种聚氨酯得到的薄膜都表现出清亮和透明，并且热性能测试也表明这2种嵌段式聚氨酯可以用于注射成型和挤出成型[27]。除了蓖麻油外，BUENO-FERRER等[28-29]用菜籽油得到的二聚体脂肪酸与线性二醇缩合得到聚酯多元醇（见图7），这种多元醇与MDI和扩链剂制备得到热塑性聚氨酯。通过比较发现，菜籽油基多元醇的热稳定性要比其他植物油多元醇高。观察其微观结构和形态发现，硬段含量较低时TPU具有较高的分解温度，这也从侧面说明热分解是先从硬段部分开始的。当聚氨酯的硬段含量较高时，其拉伸模量较高而断裂伸长率较低，同时硬段含量的增加也会使材料变硬。根据这一性能，可以通过调节硬段含量，得到多个应用领域的TPU材料。油酸还可以合成另外2种二元醇（见图8）[30]，一种是不饱和端二醇1,18-十八碳-9-烯二醇（ODEDO），另一种是饱和端二醇1,9-壬二醇（NDO）。这2种二元醇与基于脂肪酸的1,7-亚庚基二异氰酸酯（HPMDI）可以制备出完全生物基热塑性聚氨酯。这种聚氨酯在压力-张力曲线表现出双屈服行为。此外，与HDI制备的热塑性聚氨酯相比，ODEDO-NDO-HPMDI得到的完全生物基热塑性聚氨酯的性能更为理想。然而，在用HPMDI制备热塑性聚氨酯时，氢键的强度较弱，晶体结构不太有序并且熔点较低。相比从HDI制备的TPU，其机械性能如拉伸强度和断裂伸长率都较低，这可能是因为HPMDI中存在奇数个亚甲基。

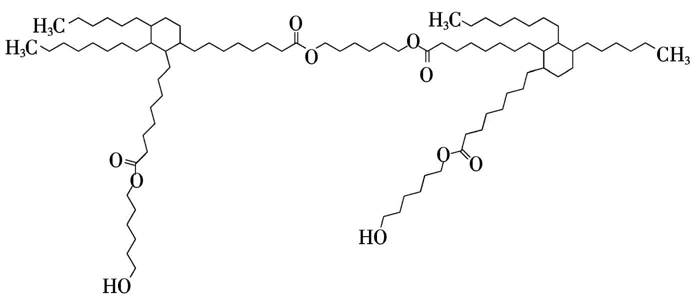


图7 二聚脂肪酸得到的生物基聚酯多元醇

Fig.7 Structure of bio-based polyesterpolyol from dimeric fatty acids

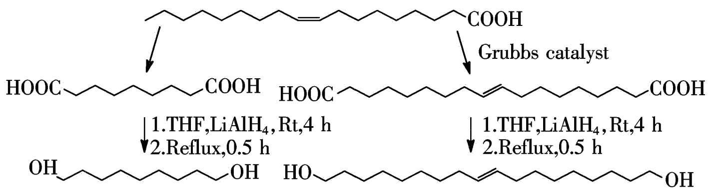


图8 油酸合成1,18-十八碳-9-烯二醇和1,9-壬二醇

Fig.8 Synthesis of 1,18-octadec-9-endiol and 1,9-nonanediol from oleic acid

点击化学是一种新型的合成方法，不仅简单高效，而且反应速度快。LLIGADAS等[31]利用thio-lene点击化学的方法，采用油酸（OL）和十一碳烯酸（UD）合成得到了4种二元醇（UDA-diol，UDM-diol，OLA-diol，OLM-diol，见图9）。然后再将其溶解到DMF中，与MDI在60 ℃下制备得到线性聚氨酯。这种热塑性聚氨酯具有很强的疏水性，可以长期应用在湿敏环境中。UDA制得的热塑性聚氨酯具有较高的硬段含量（56%～59%），这使其氢键作用较强并表现出很好的微相分离，可以作为疏水性药物的载体[32]。

3 展 望

植物油基聚氨酯除了具有可再生性和生物降解性外，还能够提供良好的阻尼特性，以及很高的硬度和阻燃性等，这些性能都是石油基聚氨酯无法达到的。虽然植物油价格低廉，但是在引进所需官能团时，成本明显增加。此外，不同产地以及不同品种的植物油成分也有很大差异，这给大规模工业生产带来了不便。随着转基因技术的应用以及油脂工业的发展，植物油产量逐年增加并且得到了脂肪酸含量丰富的植物油，有利于降低生产成本。另外，植物油所带来的优异性能和对环境污染的减少，也有助于抵消部分成本。

生物可再生材料不仅有植物油，还有如纤维素、淀粉、蛋白质和糖等，这些生物质材料具有来源广泛、价格低廉、产量大、无污染等特点。植物油所得到的聚合物属于疏水性聚合物，可以通过添加蛋白质、糖等天然亲水性化合物，得到具有亲水性的聚合物材料，用于医用材料和器械。在植物油基聚合物中添加纤维素、木质素等增强材料，可以提高材料的力学性能和热性能。不同生物材料间的复合，不仅可以得到性能优异的聚氨酯材料，还可获得良好的环境效益和经济效益，应该加以推广和应用。

对于传统的热固性聚氨酯改性，进一步提高物理改性的适用性和稳定性，以及采用表面引发活性聚合等

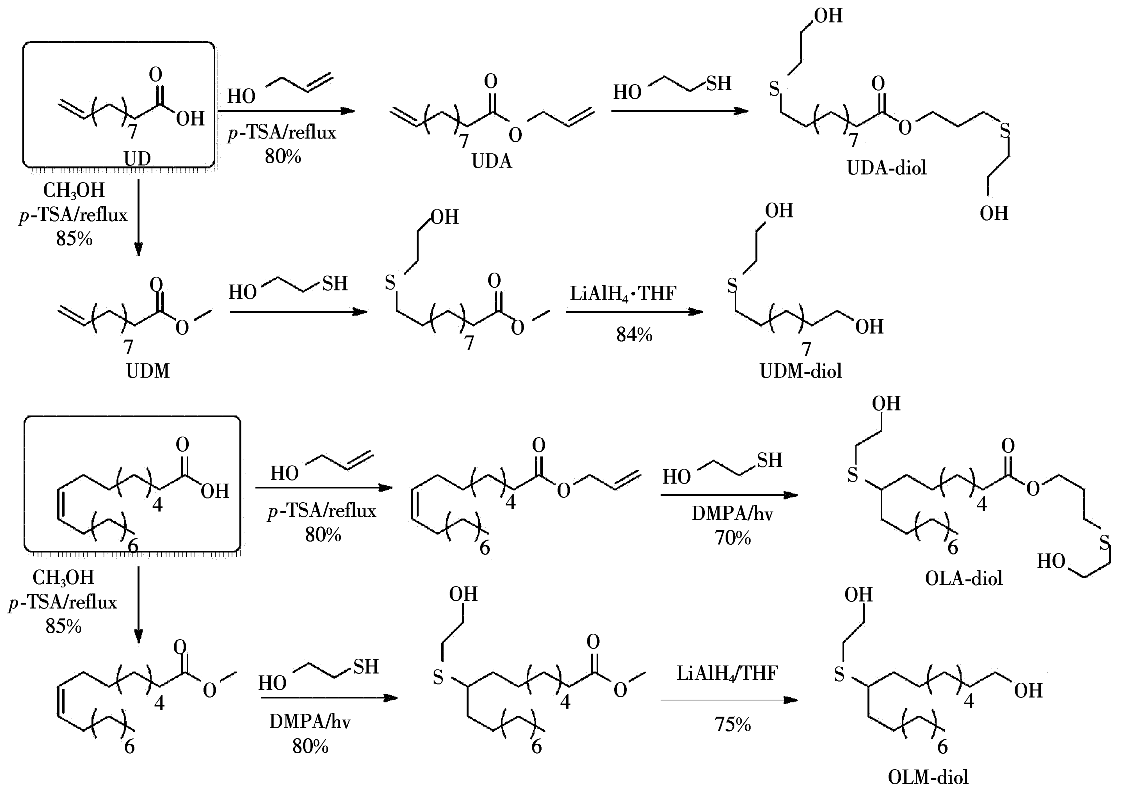


图 9　thio-lene 点击法合成 UD-和 OL-衍生二醇的主要过程

Fig. 9　Synthetic procedure for UD- and OL-derived diols using thio-lene click coupling as a key step

方式进行可控化学改性将是重要的研究方向。活性聚合作为一种高度可靠而灵活的技术，特别适用于热固性聚氨酯功能化的改性，如提高其疏水性、防污性、抗菌性等性能。热塑性聚氨酯由于具有可回收性等优点，有利于植物油基聚氨酯行业的进一步生态化，运用点击化学等新方法对其改性是使其多功能化的有效手段。这些新型的化学改性方法在提高热固性和热塑性植物油基聚氨酯的性能方面优势明显，有望在不久的将来用于工业化生产特种聚氨酯。

参考文献/ References：

[1] 张仕飚，田宝勇，张志强，等. 网状聚氨酯泡沫塑料的制备及应用[J]. 河北科技大学学报，2004，25(4)：15-20.
ZHANG Shibiao，TIAN Baoyong，ZHANG Zhiqiang，et al. Preparation and application of reticulated polyurethane foam plastics[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology，2004，25(4)：15-20.

[2] 王向朋. 水性氨酯油的制备及表征[D]. 石家庄：河北科技大学，2010.
WANG Xiangpeng. Synthesis and Characterization of Aqueous Oil-modified Urethanes[D]. Shijiazhuang：Hebei University of Science and Technology，2010.

[3] 司徒粤，黄洪，胡剑峰，等. 植物油合成聚合物的研究进展[J]. 精细化工，2006，23(11)：1041-1047.
SITU Yue，HUANG Hong，HU Jianfeng，et al. Research progress of polymer synthesis based on plant oil[J]. Fine Chemicals，2006，23(11)：1041-1047.

[4] 卢彬，罗钟瑜，修玉英. 植物油多元醇的研究进展[J]. 聚氨酯工业，2007，22(6)：10-13.
LU Bin，LUO Zhongyu，XIU Yuying. Research progress of vegetable oil-based polyol[J]. Polyurethane Industry，2007，22(6)：10-13.

[5] 潘梅娟，王晓辉，姚成. 植物油基多元醇的合成及其应用[J]. 现代化工，2007，27(sup2)：521-524.
PAN Meijuan，WANG Xiaohui，YAO Cheng. Synthesis and applications of vegetable oil-based polyols[J]. Modern Chemical Industry，2007，27(sup2)：521-524.

[6] 张欢，周建军，何明，等. 利用植物油制备聚氨酯材料的研究进展[J]. 材料导报，2014，28(12)：91-95.
ZHANG Huan，ZHOU Jianjun，HE Ming，et al. Progress of research on synthesis of polyurethane using vegetable oil[J]. Materials Review，2014，28(12)：91-95.

[7] LU Y，LAROCK R C. Synthesis and properties of grafted latices from a soybean oil-based waterborne polyurethane and acrylics[J]. Journal of Applied Polymer Science，2011，119(6)：3305-3314.

[8] CHEN R, ZHANG C, KESSLER M R. Polyols and polyurethanes prepared from epoxidized soybean oil ring-opened by polyhydroxy fatty acids with varying OH numbers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(1): 1-7.

[9] 章芬成,杨建军,吴庆云,等. 纳米 SiO_2 改性醇溶性蓖麻油-聚氨酯树脂的制备与表征[J]. 精细化工,2012,29(10): 1021-1025.
ZHANG Fencheng, YANG Jianjun, WU Qingyun, et al. Synthesis and characterization of alcohol-soluble polyurethane modified by castor oil and nano-SiO_2[J]. Fine Chemicals, 2012, 29(10): 1021-1025.

[10] SEYDIBEYOĞLU M Ö, MISRA M, MOHANTY A, et al. Green polyurethane nanocomposites from soy polyol and bacterial cellulose [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(5): 2167-2175.

[11] GŁOWIŃSKA E, DATTA J. Structure, morphology and mechanical behaviour of novel bio-based polyurethane composites with microcrystalline cellulose[J]. Cellulose, 2015, 22(4): 2471-2481.

[12] LU Y, TIGHZERT L, BERZIN F, et al. Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 61(2): 174-182.

[13] LU Y, TIGHZERT L, DOLE P, et al. Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources[J]. Polymer, 2005, 46(23): 9863-9870.

[14] LU Y, LAROCK R C. New hybrid latexes from a soybean oil-based waterborne polyurethane and acrylics via emulsion polymerization [J]. Biomacromolecules, 2007, 8(10): 3108-3114.

[15] 付长清,吴聪,林朝宝,等. 无皂核壳蓖麻油基聚氨酯苯丙杂化乳液[J]. 电镀与涂饰,2013,32(2): 53-57.
FU Changqing, WU Cong, LIN Chaobao, et al. Surfactant-free core-shell castor oil-based polyurethane styrene/acrylic hybrid emulsion [J]. Electroplating & Finishing, 2013, 32(2): 53-57.

[16] 付长清,黄伟,卢宗祥,等. 无皂核壳蓖麻油基聚氨酯/聚氟化丙烯酸酯杂化乳液[J]. 电镀与涂饰,2013,32(5): 59-62.
FU Changqing, HUANG Wei, LU Zongxiang, et al. Surfactant-free core-shell castor oil-based waterborne polyurethane and fluorinated polyacrylate hybrid latexes[J]. Electroplating & Finishing, 2013, 32(5): 59-62.

[17] ZHANG J, ZHANG C, MADBOULY S A. In situ polymerization of bio-based thermosetting polyurethane/graphene oxide nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 132(13): 41751-41756.

[18] BAKHSHI H, YEGANEH H, MEHDIPOUR-ATAEI S. Synthesis and evaluation of antibacterial polyurethane coatings made from soybean oil functionalized with dimethylphenylammonium iodide and hydroxyl groups[J]. J Biomed Mater Res A, 2013, 101(6): 1599-1611.

[19] VALERO M F, PULIDO J E, RAMÍREZ Á, et al. Simultaneous interpenetrating polymer networks of polyurethane from pentaerythritol-modified castor oil and polystyrene: Structure-property relationships[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2009, 86(4): 383-392.

[20] VALERO M F. Polyurethane-polystyrene simultaneous interpenetrating networks from modified castor oil[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2010, 42(3): 255-265.

[21] 洪桂香. 聚氨酯弹性体产品多元发展势头正兴[J]. 环球聚氨酯,2015(11): 76-80.
HONG Guixiang. Polyurethane elastomer products diversified development powerful[J]. Polyurethane Monthly, 2015(11): 76-80.

[22] GAST L E, SCHNEIDER W J, COWAN J C. Polyester amides from linseed oil for protective coatings[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1966, 43(6): 418-421.

[23] YADAV S, ZAFAR F, HASNAT A, et al. Poly (urethane fatty amide) resin from linseed oil: A renewable resource[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 64(1): 27-32.

[24] XU Y, PETROVIC Z, DAS S, et al. Morphology and properties of thermoplastic polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments[J]. Polymer, 2008, 49(19): 4248-4258.

[25] PETROVIČ Z S, XU Y, MILIČ J, et al. Biodegradation of thermoplastic polyurethanes from vegetable oils[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18(2): 94-97.

[26] PETROVIČ Z S, HONG D, JAVNI I, et al. Phase structure in segmented polyurethanes having fatty acid-based soft segments[J]. Polymer, 2013, 54(1): 372-380.

[27] YEMUL O S, PETROVIČ Z S. Thermoplastic polyurethane elastomers from modified oleic acid[J]. Polymer International, 2014, 63 (10): 1771-1776.

[28] BUENO-FERRER C, HABLOT E, PERRIN-SARAZIN F, et al. Structure and morphology of new bio-based thermoplastic polyurethanes obtained from dimeric fatty acids[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2012, 297(8): 777-784.

[29] BUENO-FERRER C, HABLOT E, GARRIGÓS M D C, et al. Relationship between morphology, properties and degradation parameters of novative biobased thermoplastic polyurethanes obtained from dimer fatty acids[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(10): 1964-1969.

[30] HOJABRI L, KONG X, NARINE S S. Functional thermoplastics from linear diols and diisocyanates produced entirely from renewable lipid sources[J]. Biomacromolecules, 2010, 11(4): 911-918.

[31] LLIGADAS G, RONDA J C, GALIÀ M, et al. Oleic and undecylenic acids as renewable feedstocks in the synthesis of polyols and poly-urethanes[J]. Polymers, 2010, 2(4): 440-453.

[32] LLUCH C, LLIGADAS G, RONDA J C, et al. Thermoplastic polyurethanes from undecylenic acid-based soft segments: Structural features and release properties[J]. Macromolecular Bioscience, 2013, 13(5): 614-622.