

# 无溶剂双组分聚氨酯的改性进展

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.5001

裴克梅 金嘉城

浙江理工大学

化学与化工学院

浙江 杭州 310018

**摘要:** 传统溶剂型聚氨酯 (PU) 在生产使用过程中释放大量挥发性有机物 (VOCs), 对人体健康与环境造成危害, 已难以适应当下的工业需求。相较之下, 无溶剂聚氨酯 (SFPU) 具有绿色环保、能耗低和热稳定性高等优势, 已成为近年来 PU 领域的研究热点。因此, 系统研究功能改性对 SFPU 性能的影响机制, 对于指导设计特定应用功能的 SFPU 具有重要意义。SFPU 可分为双组分体系 (2K-PU) 和单组分体系两类, 单组分体系虽无需固化即可使用, 但双组分体系具有更高的黏结强度和耐久性, 适用于高标准领域。本文综述了国内外无溶剂双组分聚氨酯的主要改性方式、研究进展, 重点分析了 2K-PU 在不同材料应用中的主流改性方法包括功能填料改性和化学本征改性, 最后展望了 2K-PU 亟待解决的部分应用问题。现代聚氨酯体系仍在一定程度上基于石化材料, 无溶剂聚氨酯市场前景明朗。

**关键词:** 无溶剂双组分聚氨酯; 功能填料改性; 化学本征改性

**中图分类号:** TQ323.8; TB324

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2025)05-0001-10

**引文格式:** 裴克梅, 金嘉城. 无溶剂双组分聚氨酯的改性进展 [J]. 包装学报, 2025, 17(5): 1-10.

## 1 研究背景

20 世纪 30 年代, 拜耳教授首次发现异氰酸酯与多元醇的聚合反应, 奠定了聚氨酯 (PU) 化学的基础。随后, PU 凭借其优异的性能迅速应用到革类、涂料、家具、胶黏剂、医疗等各个领域, 已成为第六大合成材料。由于 PU 合成过程中所用到的多元异氰酸酯、多羟基化合物、扩链剂、阻燃剂、封闭剂、流平剂等原料种类繁多, 合成的 PU 性能也各有千秋<sup>[1]</sup>。正因为 PU 多功能的结构特性以及具有成本效益的制备方法, 研究人员对 PU 的研究热情持续高涨。传统的溶剂型聚氨酯虽成本低廉, 但在合成与使用中需要用到各种有机溶剂, 容易对人体产生危害, 对环境造

成污染。如目前国内市场聚氨酯合成革主要还是用 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 作溶剂, 这不仅对身体有害且难以回收<sup>[2]</sup>。《中国制造 2025》战略强调生态优先和绿色发展, “十四五”规划特别强调治理挥发性有机物排放的紧迫性。作为全球最大的聚氨酯生产和消费国, 中国正致力于用环境友好型聚氨酯取代传统的有机溶剂型聚氨酯<sup>[3]</sup>。

无溶剂聚氨酯 (SFPU), 通过消除有机溶剂的使用, 显著降低了挥发性有机物的排放, 同时兼具优异的力学性能、耐化学性和可调控性<sup>[4-5]</sup>。SFPU 可分为单组分体系和双组分体系, 前者无需固化即可使用, 但后者具有更高的黏接强度与耐久性, 更适用于高标准领域<sup>[6]</sup>。无溶剂双组分聚氨酯 (2K-PU) 中,

收稿日期: 2025-05-25

基金项目: “尖兵领雁+X”科技计划 (2025C01180)

作者简介: 裴克梅, 女, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子材料的合成与改性研究, E-mail: peikemei@zstu.edu.cn

A 组分通常为端羟基的低聚物多元醇, B 组分为端异氰酸酯基的预聚体, 合成示意图如图 1 所示。相较于溶剂型聚氨酯, 2K-PU 最突出的优势就在于无 VOCs 排放, 通过双组分单体的可控预聚, 不仅有效解决了污染和能耗问题, 且合成的 2K-PU 物理、化学性能优良。此外, 2K-PU 还具备耐化学性强、承载能力大、抗紫外线等优势, 在交通运输、纺织、药品包装等领域有广阔的应用前景。因此, 2K-PU 成为近年来的研究热点, 并促进了聚氨酯材料的进一步发展。

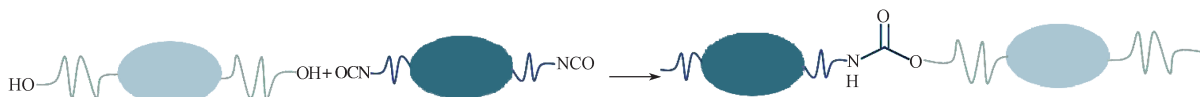


图 1 2K-PU 的合成反应式

Fig. 1 The synthesis reaction of 2K-PU

## 2 功能填料改性

在不同领域的聚氨酯所面临的问题不同。应用于汽车革类、泡沫材料的聚氨酯需具有较高的阻燃耐热性能, 因此重点在其阻燃改性; 应用于涂料、防腐涂层类的聚氨酯需要较长的可操作时间, 因此需延长其凝胶时间; 应用于漆类的聚氨酯则需考虑其耐磨性、防静电性的改性<sup>[11-14]</sup>。针对 2K-PU 存在的易黄化、疏水性不足等缺陷, 在不改变或者不降低 2K-PU 产品性能的前提下, 需对其进行适当的改性处理以更好地符合市场标准, 提高产品质量。

### 2.1 添加型阻燃改性

聚氨酯归根结底是含碳、氮元素组成的易燃有机高分子材料, 燃烧时难免会放出一氧化碳、氰化氢等有毒气体, 并且各类聚氨酯产品在生产时所用到的各种原料助剂也多是低闪点、低着火点的有机物, 因而具有燃烧隐患, 尤其像 2K-PU 泡沫、合成革一类, 体积大且传热系数低, 阻燃性是它们的关键性能之一。因此, 在追求力学性能的同时, 研发具有高阻燃效能的阻燃填料十分必要。

研究人员通过引入具有阻燃效果的元素或官能团来赋予 2K-PU 阻燃特性。卤素在燃烧时会产生大量有毒气体, 这与无溶剂本身突出的环保特性相悖。因此, 人们将研究重心转至无卤阻燃领域<sup>[15-16]</sup>。

有机-无机协同阻燃是应用较为广泛的添加型阻燃改性, 通常能做到扬长避短, 并且工艺相对简单, 成本较低。笪丽红等<sup>[17]</sup>以氢氧化铝、有机氮磷系阻燃剂 (STC)、包覆红磷、三聚氰胺氰尿酸盐 (MCA) 等为阻燃剂, 分别探究了单一组分阻燃剂与复配阻燃

然而, 我国的聚氨酯行业起步较晚, 目前还存在一些问题, 如异氰酸酯基反应活性太高, 导致可操控时间短; 控制软硬段的化学计量平衡和体积比; 解封闭温度高; 原料储存不稳定; 产品对阻燃性、耐磨性、疏水性等都有不同的需求<sup>[7-10]</sup>。基于此, 本研究综述了 2K-PU 的功能化改性及结构-性能关系, 通过 2K-PU 的常用改性方法系统介绍近几年无溶剂聚氨酯的改性研究成果与进展, 以期为其在聚氨酯领域进一步开发应用提供指导。

剂对以聚醚多元醇和二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 为原料制备的 2K-PU 的阻燃性能影响。对单一阻燃剂, 将氢氧化铝和红磷分别添加到 2K-PU 涂层中发现, 随着阻燃剂添加量的增加, 氧指数有一定上升, 但阻燃效果均一般。对于复配阻燃剂, 以氢氧化铝和红磷复配进行阻燃性能探究发现, 氢氧化铝和红磷以 3:1 复配的阻燃剂可以更好地改善 2K-PU 合成革的阻燃性能, 在复合阻燃剂添加量达 45% 时, 其极限氧指数高达 27.4%, 这表明复配阻燃可以显著提高 2K-PU 的阻燃性能, 尤其是在高添加量下。

### 2.2 纳米填料改性

2K-PU 薄膜的填料研究大多集中在宏观范围, 从而忽略了微观形貌下的纳米材料。然而, 利用微纳米粒子的小尺寸效应, 不仅不会降低涂层的连续性, 还可以保持 2K-PU 薄膜的卫生性能<sup>[18-19]</sup>。

2K-PU 涂料除却与基材的黏附问题外, 不耐黄化、不耐紫外线、易产生气泡等问题也司空见惯<sup>[20-22]</sup>。孔志平等<sup>[23]</sup>将无机二氧化硅粉体引入到端羟基聚醚 330N, 并作为无溶剂双组分聚氨酯的 B 组分, 与 A 组分六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 预聚制得二氧化硅填充改性 2K-PU 涂料, 并进行盐雾试验与紫外老化测试。盐雾试验中, 不同厚度的试样颜色均出现变黄现象, 但未出现粉化、起泡、长霉等情况。与未改性的 2K-PU 涂料的紫外测试结果相比, 经改性后的聚氨酯涂层耐紫外老化性能有所提高。改性后的聚氨酯涂料除了耐黄变性能变得更为优异, 对水分、湿度也不敏感, 在 -15~50 °C 范围内均可施工, 且固化速度易调节。

对于纳米填料分散性与功能性冲突, 其阈值效应



是当前研究的共性问题。例如, Guo X. 等<sup>[24]</sup>通过可控化学方法制备大表面积中空纳米 $\text{TiO}_2$ 球(HNTSs), 并引入至 2K-PU 形成复合薄膜。如图 2<sup>[24]</sup>所示, 引入中空结构的纳米 $\text{TiO}_2$ 球, 为水蒸气扩散提供了通道; 此外, 在紫外光照射下, HNTSs 表面吸附大量亲水官能团, 催化有机污垢光解, 使复合膜表现出自清洁行为。吕斌等<sup>[25]</sup>以纳米 $\text{TiO}_2$ 为改性剂, 原位聚合制备 2K-PU/ $\text{TiO}_2$  复合薄膜, 发现将 0.5% 的纳米 $\text{TiO}_2$ 引入后其在薄膜中分布均匀, 膜的力学性能和卫生性能都得到了不同程度的提升, 水蒸气透过性能得到改善, 这可能是由于形成了内外水汽梯度差; 但当纳米 $\text{TiO}_2$ 用量进一步增大时, 自身的氢键作用增大会引起团聚现象, 纳米效应降低, 对薄膜表面空隙造成堵塞, 使水蒸气透过性能呈下降趋势。这表明表面修饰技术比单纯增加填料量更为关键。

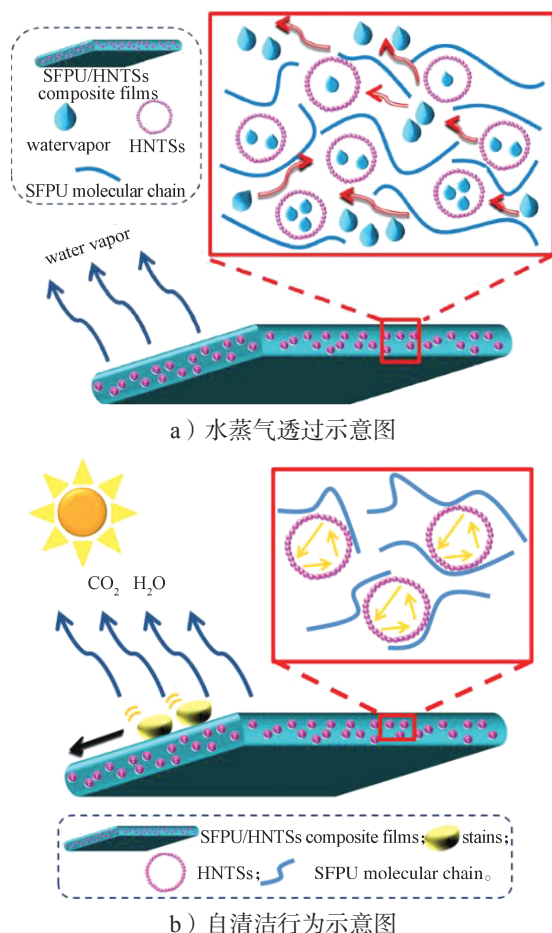
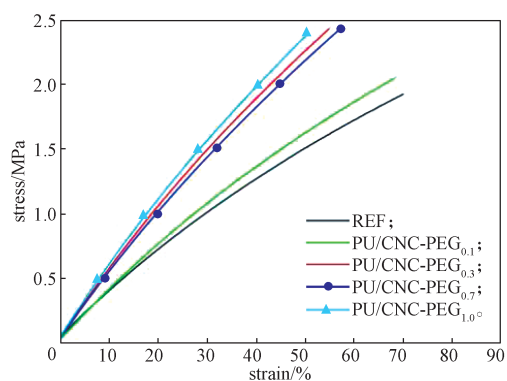


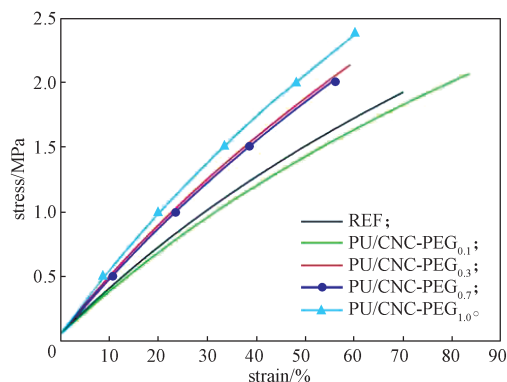
图 2 中空 $\text{TiO}_2$ /2K-PU 复合膜的水蒸气透过及自清洁行为示意图

Fig. 2 Schematic diagram of water vapor permeation and self-cleaning behavior of hollow  $\text{TiO}_2$ /2K-PU composite membranes

除上述无机材料外, 可再生纤维素纳米晶(CNC)也是当下热门纳米填料之一。CNC 具有强度高、成本低等优点, 适用性广泛。V. Kupka 等<sup>[26]</sup>利用 CNC 表面接枝聚乙二醇(PEG)作增强纳米填料, 采用无溶剂本体工艺合成 2K-PU/CNC 纳米复合材料, 并探究了 CNC 改性前后对复合材料性能的影响(见图 3<sup>[26]</sup>)。结果表明, 通过这种接枝改性可以让 CNC 在 PU 基材中具有良好的分散性; 而且不论改性与否, CNC 的引入都可以使 2K-PU 复合材料的力学性能得到显著的改善。此外, 2K-PU 复合材料的延展性并未随之降低。这为无溶剂路线制备绿色高强 2K-PU 纳米复合材料的工业可行性开辟了条件。



a) 未改性 CNC 作填料



b) 经 PEG 接枝改性后 CNC 作填料

图 3 未改性 CNC 和经 PEG 接枝改性后 CNC 填充 PU 复合膜的应力-应变曲线

Fig. 3 Stress strain curves of PU composite films filled with unmodified CNC and PEG grafted modified CNC

### 3 化学本征改性

#### 3.1 反应型阻燃改性

复配阻燃剂虽然在阻燃性能上有所提升, 但高添加量容易引起体系分散性、相容性差等问题, 降低

材料的机械强度和柔韧性等关键性能,这也是添加型阻燃改性长期存在的问题之一。相对而言,反应型阻燃改性作用更为持久稳定。磷系阻燃剂拥有较高的阻燃效率和较低的毒性,其中聚磷酸铵(APP)又以其磷(酸源)和氮(气源)含量高、环保等优势一直备受关注<sup>[27]</sup>。虽然APP能够以低添加量形成相对满意的阻燃碳层,但作为一种膨胀型阻燃剂,其与2K-PU基材的相容性并不够理想。Zhang J. F.等<sup>[28]</sup>就曾报道添加APP质量分数为10%的PU体系,虽然在UL-94测试中的阻燃效果反应优良,但PU体系失去了超过50%的弹性。而添加少许其余化合物如氧化石墨烯(GO)或三聚氰胺甲醛(MF)对APP进行改性,可以在促进阻燃碳层形成的同时,凭借催化效果改善相容性差等问题。因此,不少研究者们利用这一特性对2K-PU进行阻燃改性<sup>[29-30]</sup>。

石磊等<sup>[10]</sup>用羟基改性APP作磷系阻燃剂,其基本结构如图4所示。将该阻燃剂引入无溶剂双组分聚氨酯A组分作为扩链组分之一,与预聚体B组分进一步反应。改性APP的加入能与聚氨酯发生不可逆化学结合,降低了软硬段微相分离程度。结合APP优异的阻燃耐热性能,以及硬脂酸改性氢氧化铝纳米粉的增强作用,实现一定程度的协同补强阻燃作用,最终实现高阻燃性汽车革用2K-PU树脂的设计。

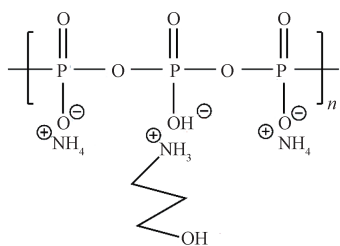


图4 羟基改性聚磷酸铵的结构式

Fig. 4 The structure formula of ammonium polyphosphate modified by hydroxyl group

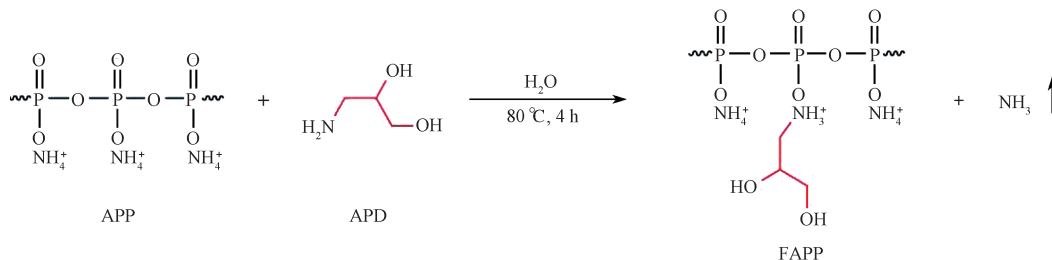


图5 FAPP合成机理

Fig. 5 Synthesis mechanism diagram of FAPP

面对阻燃效率与性能的矛盾点,“高阻燃-高力学性能”的协同优化问题有待进一步解决。Yan J.等<sup>[31]</sup>以3-氨基-1,2-丙二醇(APD)为原料对APP进行表面改性,得到一种新型的无卤多羟基功能化聚磷酸铵(FAPP),其合成机理见图5<sup>[31]</sup>。以APP作为酸和气源、APD作为碳化剂得到FAPP再将FAPP作为膨胀型阻燃剂对2K-PU复合膜以共价结合的方式进行阻燃改性,其阻燃机理见图6<sup>[31]</sup>。内部的协同催化碳化作用形成致密的膨胀碳层,可以有效保护2K-PU不被进一步燃烧。通过与单组分APP在相同2K-PU基体中的阻燃改性对比发现,FAPP不仅在2K-PU中有较强的界面相互作用和良好的相容性,还显著提高了复合膜的拉伸强度。这种方式提高力学性能的主要原因是FAPP结构中含有丰富的伯羟基和仲羟基,在2K-PU凝聚相中高活性的伯羟基能与异氰酸酯反应形成交联链段,而未反应的仲羟基可以和PU链段形成氢键,进一步拥有更大的分子间相互作用力。

Zhang P. K.等<sup>[32]</sup>将N-甲基乙醇胺与APP进行高效的阳离子交换反应制备了一种羟基改性的APP(OH-APP),并作为双组分无溶剂聚氨酯的多功能阻燃剂,阻燃机理见图7<sup>[32]</sup>。OH-APP在气相中协同地表现出凝聚相阻燃和惰性稀释效应,使改性后的2K-PU阻燃性能与抑烟性能显著提高,峰值放热率和总放热率相较于未改性的2K-PU分别降低了75.4%和30.1%,同时拉伸强度也提高了66.5%。随后,团队又以APP为原料,与3-氨基丙醇(AP)进行离子交换反应合成了另一种羟基改性聚磷酸铵(HAPP)<sup>[33]</sup>,其结构类似于石磊等<sup>[10]</sup>所制备的改性APP,但经过AP阳离子交换后,HAPP的C、H含量显著增多,N、P含量则有所下降,这从另一个角度证明了通过化学交联作用成功将HAPP用作无溶剂双组分聚氨酯的多功能改性剂。

Tan Y. 等<sup>[34]</sup>通过测试发现, 质量分数 15% 的 HAPP 对 2K-PU 改性后, 总热释放量与峰值热释放率分别降低了 42.8% 与 68.7%, 同时拉伸强度和断裂伸长率也有所提高。其可能的阻燃机理是因为加热时磷基团促进聚氨酯基体分解, 产生热稳定的磷-碳层, 从而延缓 2K-PU 在高温下的质量损失率下降, 并且铵分解释放出的  $\text{NH}_3$  气体充当发泡剂, 形成更紧凑更膨胀的耐热屏障, 防止热量、氧气和易燃挥发物渗透到燃烧区。

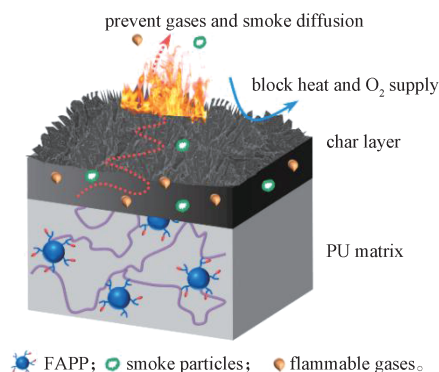


图 6 FAPP/2K-PU 阻燃机理

Fig. 6 The flame retardant mechanism of FAPP/2K-PU

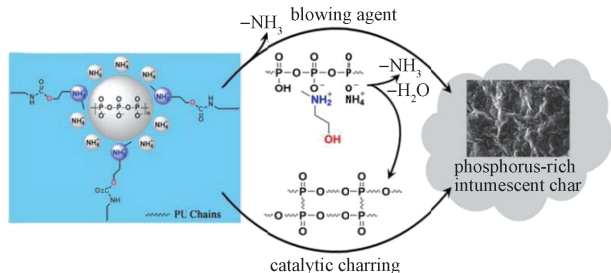


图 7 PU/OH-APP 的阻燃机理

Fig. 7 The flame retardant mechanism of PU/OH-APP

总的来说, 有机-无机复配添加型阻燃改性不涉及化学反应, 但更考验与基材的相容性。而反应型阻燃改性虽然更复杂, 但通常效果更为优异。磷元素以  $\text{PO}\cdot$  自由基的形式捕捉高分子燃烧生成的自由基, 从而起到阻燃作用; 氮元素又可形成氮气等不燃气体进一步提高热稳定性。目前能够引入 2K-PU 的阻燃型功能填料并不丰富, 反应型阻燃改性有待进一步扩展研究应用。

### 3.2 有机硅改性

无溶剂双组分聚氨酯虽然性能优异, 但其树脂中含有氨基、羟基这些亲水性基团, 在一些需要疏水性能的材料应用方面就受到了限制, 尤其是自修复型聚氨酯 (如飞机表面的聚氨酯涂层易被污垢污染,

用清洁剂清洗又可能损害表面涂层)、用于油水分离的聚氨酯多孔吸附材料、聚氨酯防水涂料等<sup>[35-37]</sup>。而有机硅的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角大于  $\text{C}-\text{C}$  键角, 具有更好的低温柔顺性, 单键更易发生内旋转, 降低了聚氨酯的结晶性, 从而降低了分子间作用力, 聚硅氧烷又多以烷基作侧基, 包裹硅氧键, 极性低, 提供了低表面自由能。因此, 将有机硅氧烷接枝于 2K-PU 材料对其进行改性, 可以使其具有良好的疏水、耐磨性能<sup>[38-39]</sup>。

温荣政等<sup>[40]</sup>采用 4 种不同结构的有机硅氧烷 (PDMS) 对液化 MDI 进行改性, 并将其作为合成革用无溶剂双组分聚氨酯 B 组分。经过对比测试 (结果见表 1<sup>[40]</sup>) 发现, 经有机硅改性后的 2K-PU 吸水率从原来的 8.05% 最低降到 3.36%, 拉伸强度和断裂伸长率也都有相应的改善。孙哲等<sup>[41]</sup>在有机硅的基础上配合氟元素, 借助硅氢加成反应将丙烯酸六氟丁酯共价接枝到含氢硅油侧链上, 形成极化率低、突出表现憎水憎油性能的氟硅改性剂 PSF, 反应过程见图 8。再将 PSF 引入到 A 组分为羟基封端的聚氨酯预聚体、B 组分为六亚甲基二异氰酸酯三聚体和 4, 4'-二环己基甲烷二异氰酸酯的 2K-PU 中, 通过热固化成膜实现共价改性。SEM 结果发现, 当 PSF 添加质量分数分别为 0%, 2.5%, 5%, 7.5% 时, 表面粗糙度随

表 1 不同 PU 预聚体制备的合成革面层物理性能

Table 1 Physical properties of synthetic leather surface layer prepared by different PU prepolymers

| 样品  | 接触角/(°) | 吸水率/% | 拉伸强度/MPa | 断裂伸长率/% |
|-----|---------|-------|----------|---------|
| PU0 | 82.7    | 8.05  | 5.73     | 342     |
| PU1 | 89.6    | 4.22  | 6.06     | 374     |
| PU2 | 90.4    | 3.36  | 7.82     | 443     |
| PU3 | 86.7    | 5.69  | 5.92     | 472     |
| PU4 | 88.3    | 6.07  | 5.84     | 356     |

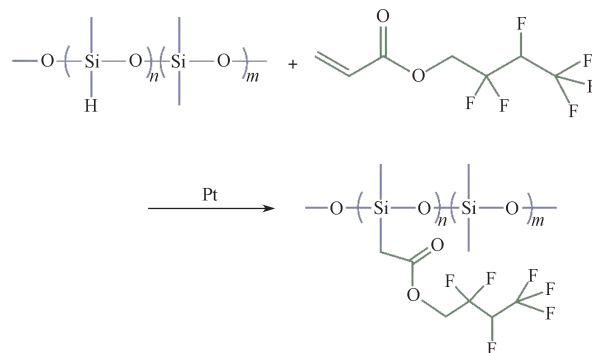


图 8 PSF 合成反应

Fig. 8 Synthesis mechanism diagram of PSF



PSF 含量增加而上升。这可能是由低表面氟硅链段向表面迁移所致。另外,水接触角测试结果表明,随着 PSF 添加量的增加,2K-PU 疏水性显著提高,添加质量分数为 7.5% 时表面水接触角可达  $118.3^\circ$ 。经过 AFM 观察和马丁代尔耐磨仪分析后,发现 2K-PU 表面粗糙度随着 PSF 的增加而增加,耐磨指数也达到未改性前的近两倍。

除却疏水性的要求外,2K-PU 分子极性很强,对极性基材表现出良好的亲和力,但对 PDMS、丁苯橡胶(SBS)、聚苯乙烯(PS)等非极性基材,由于它们的界面张力大,很难与 2K-PU 相互润湿、黏合<sup>[42-43]</sup>。有研究者采用湿化学腐蚀、等离子和电晕等方法对非极性进行表面改性从而形成极性部分,促进与 2K-PU 树脂的表面润湿和黏附,但湿化学腐蚀显然会产生 VOCs 排放,有违无溶剂绿色环保的优势,等离子设备则会增加投资成本和操作难度<sup>[44-48]</sup>。Sun Z. 等<sup>[49]</sup>以二氢化聚二甲基硅氧烷和烯丙基聚氧乙烯环氧醚的氢化硅烷反应与环氧开环反应合成了一种新型的聚醚型硅氧烷二醇(PESD),并用作反应型表面能调节剂对 2K-PU 进行改性,以探究其对非极性基材 SBS、热塑性聚烯烃(TPO)以及 PDMS 的润湿和黏附能力。3 种基材的表面能可通过式(1)~(3)的 Fowkes 方程<sup>[50]</sup>计算。

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p, \quad (1)$$

$$\gamma_{L1}(1 + \cos \theta_{L1}) = 2(\gamma_{L1}^d \gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_{L1}^p \gamma_s^p)^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

$$\gamma_{L2}(1 + \cos \theta_{L2}) = 2(\gamma_{L2}^d \gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_{L2}^p \gamma_s^p)^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

式中: $\gamma_s$ 是基板表面能; $\gamma_s^d$ 是色散力; $\gamma_s^p$ 是极性力; $L1$ 表示水; $L2$ 表示碘甲烷。最终得出结论:加入 PESD 后 SFPU 的表面张力由原来的 37 mN/m 降低到了 25 mN/m。究其原因是 2K-PU 涂料表面被部分疏水性 PDMS 链占据,表面张力的降低又进一步导致接触角的下降,表面 PESD 的引入可有效提高在非极性基材表面的润湿能力。然而,在研究 PESD 含量对黏附能力的影响上,2K-PU 在 SBS 和 TPO 上的黏合强度比 PDMS 提升得更为显著,这可能是因为 2K-PU 与 PDMS 的兼容性恶化,在界面形成了一个薄弱的边层,从而导致黏附能力削弱。

### 3.3 生物基本征改性

生物质是一种重要的可再生资源,例如木质素、植物油、纤维素等,具有可持续性强、毒性弱、成本低等优点,日益受到学者们的重视<sup>[51-52]</sup>。生物质中

独特的羟基结构又可以用作合成 2K-PU 的多元醇组分,但其羟基反应活性较低,若利用环氧化反应、酯交换反应、复分解反应等方法对其进行适当改性,再应用到 2K-PU 当中,则能显著拓宽其应用范围<sup>[53-57]</sup>。

近年来,许多学者利用巯基-烯烃点击反应合成了一些植物油多元醇。M. Ionescu 等<sup>[58]</sup>利用硫醇酸大豆油和含有各种官能团的烯丙基有机化合物,通过巯基-烯烃点击反应制得一系列含有羟基、胺、异氰酸酯、异硫氰酸酯、环氧树脂和硅烷末端基团的植物油衍生物。Shen Y. B. 等<sup>[59]</sup>以橄榄油、米糠油、葡萄籽油和亚麻籽油等植物油为原料合成多元醇,其中亚麻籽油基多元醇制备的聚氨酯拉伸强度高达 50.7 MPa。

生物基改性的核心在于可持续性-性能-成本三者间的平衡。Su Y. 等<sup>[60]</sup>利用巯基-烯烃连锁反应,以 2-羟基-2,2-二甲基苯乙酮为引发剂,在低温下合成羟值为 463 mg KOH/g 的高性能改性蓖麻油多元醇(TCO)(合成路线如图 9<sup>[60]</sup>所示),再将 TCO 与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)交联聚合,制备出双组分无溶剂聚氨酯,反应示意图见图 10<sup>[60]</sup>。高官能

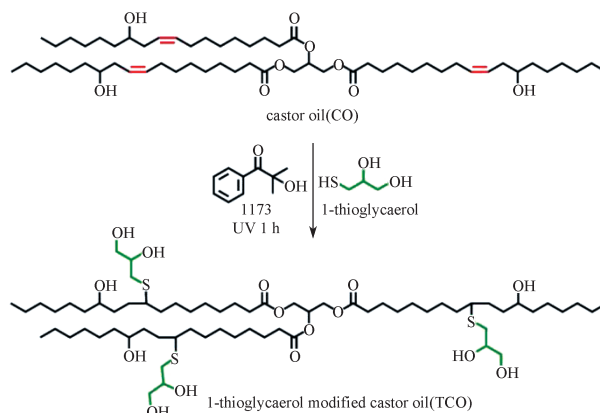


图 9 TCO 合成路线

Fig. 9 Synthesis mechanism diagram of TCO

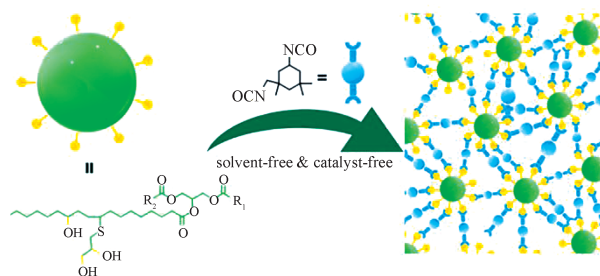


图 10 TCO 与 IPDI 的交联聚合反应

Fig. 10 Crosslinking polymerization reaction of TCO and IPDI

度的 TCO 使 2K-PU 拥有高交联密度, 拉伸强度最高可达 83 MPa。除了在热性能和力学性能上表现优异外, 其在涂层表面性能和光学性能上也比其他植物油基聚氨酯更为优越。Huang J. H. 等<sup>[61]</sup>以廉价且绿色的木质素作为石油基多元醇的部分替代品合成一种 2K-PU 弹性体。木质素的羟基大部分与异氰酸酯反应形成强化交联网络, 而未反应的羟基与聚氨酯基体形成动态氢键网络, 有助于木质素纳米颗粒原位形成, 构建纳米微相分离结构, 赋予 2K-PU 优异的力学性能。特别是使用低分子的碱性木质素时, 2K-PU 弹性体具有 38.2 MPa 的拉伸强度、1108% 的断裂伸长率和 98.7% 的弹性回复率, 其工业应用前景优越。然而, 在机械强度优异的同时, 不可否认其合成需多步反应, 面对工业化生产可能面临产率与成本问题。

## 4 结语

传统溶剂型聚氨酯因其过多的 VOCs 而逐渐被 SFPUR 取代, 现代聚氨酯市场仍在一定程度上基于石化材料, 因而无溶剂聚氨酯市场前景明朗。目前, 2K-PU 原料反应速率难以控制, 间接导致产物力学性能有所下降, 同时, 国内聚氨酯产业起步较晚, 工艺与发达国家尚存在一定差距, 产能过剩、高端产品少以及产品同质化等问题, 严重影响我国 PU 行业国际竞争力。因此, 通过对 2K-PU 进行改性, 提高了 2K-PU 的物理性能, 同时能够保持甚至提高其原有化学性能。许多新的前驱体、增强填料也可以赋予 2K-PU 特殊性能, 重点是认识这些改性物质的性质与结构的关系。

阻燃改性对聚氨酯合成革、泡沫等产品均有极大的实际应用意义。有机硅改性可以有效提高产品的疏水性; 生物质改性具有环保、低成本且可持续发展利用等优势; 纳米填料改性可用作增强填料提高产品的力学性能。虽然近几年在 2K-PU 的改性研究方面已取得了较大进展, 但目前还存在如下问题: 1) 考虑到分散性和溶解性的问题, 对催化剂和封闭剂的选择受到较大的限制。目前催化剂仍以有机金属类为主, 叔胺类催化剂可能拥有多个叔胺结构, 可同时起催化作用, 如有报道称三乙烯二胺 (DABCO) 的催化效率高于二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)<sup>[65]</sup>。2) 由于生产过程全程无溶剂, 合成反应中高黏度、气泡残留等问题限制了操作窗口。未来需开发低黏度预聚体或动

态交联技术 (如光触发固化), 在保持环保优势的同时提升加工性。3) 现有改性多针对单一功能。通过分子设计构建多功能单体, 如磷硅杂化链段, 可能是突破方向。4) 小颗粒的纳米填料虽然可有效提升力学强度, 但其分散性问题仍悬而未决。先对纳米填料本身进行表面化学改性或包覆处理等, 减少团聚现象, 进而改善分散问题。

未来随着可持续发展理念的普及, 基于木质素、植物油等生物基材料在 2K-PU 改性中的应用前景广阔, 不仅可以降低材料对环境的影响, 还能提升力学性能。此外, 纳米技术在 2K-PU 的应用仍具有相当潜力, 配合智能材料如自修复材料、响应性材料, 有望为 2K-PU 带来更多的功能性应用。

## 参考文献:

- [1] 梁伟健, 黎家强, 吴燕如, 等. 无溶剂聚氨酯胶粘剂在复合膜领域的应用进展 [J]. 中国胶粘剂, 2022, 31(3): 61-66.
- [2] 杨 浩. 革用无溶剂聚氨酯的分子结构设计及阻燃改性研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2022.
- [3] 朱长春, 吕国会. 中国聚氨酯产业现状及“十三五”发展规划建议 [J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(3): 1-25.
- [4] ZHANG H Y, WANG H R, HAN L, et al. Preparation and Properties of Solvent-Free and Low Temperature Resistant Polyurethane Adhesive[J]. Reactive and Functional Polymers, 2025, 210: 106196.
- [5] LONG J, GAO Q, FAN H J, et al. Low-Temperature Foaming Approach for Solvent-Free Polyurethane Coating Based on Dual Carbon Strategy[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, 13(17): 6235-6248.
- [6] KIM K M, BACK J H, KIM H J. Solvent-Free Polyurethane Adhesives with Excellent Adhesion Performance at Ultra-Low Temperature[J]. Materials & Design, 2024, 244: 113152.
- [7] 陈君华, 陈之善, 马晓阳, 等. 无溶剂双组分聚氨酯胶粘剂研究动向 [J]. 粘接, 2022, 49(6): 7-12.
- [8] ZENG Y X, LI H Q, LI J, et al. Preparation and Characterization of Solvent-Free Anti-Corrosion Polyurethane-Urea Coatings[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 36: 102504.
- [9] 刘 帅, 马兴元. 封闭型无溶剂聚氨酯的研究进展 [J]. 材料导报, 2019, 33(23): 3892-3899.
- [10] 石 磊, 纪尚超, 沈连根. 一种高阻燃性汽车革用无溶剂聚氨酯树脂及其制备方法: CN112851899B[P]. 2022-03-25.

- [11] 段宝荣, 扈乐成, 王湘敏, 等. 可粉化自修复阻燃低 VOC 聚氨酯涂料的制备方法及其在汽车革中应用: CN113956776B[P]. 2022-12-13.
- [12] 郑玉莹, 赵园园, 谢伟, 等. MPP 阻燃硬质聚氨酯泡沫制备工艺[J]. 塑料, 2023, 52(4): 7-12.
- [13] 陈辉, 赵玉龙, 沈燕妮, 等. 一种具有长操作时间的无溶剂聚氨酯及其制备方法: CN107011787B[P]. 2023-08-04.
- [14] 李云, 李小的, 崔栋, 等. 一种无溶剂聚氨酯防静电超耐磨漆的制备方法: CN115491099A[P]. 2022-12-20.
- [15] SHI C L, WAN M, DUAN J H, et al. Core-Shell Flame Retardants Based on Chitosan@MMT Coated Ammonia Polyphosphate for Enhancing Flame Retardancy of Polyurethane[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2024, 176: 107831.
- [16] ZHAO J B, DUAN H M, XU X X, et al. Balancing Flame Retardancy and High Toughness in Solvent-Free Reactive Polyurethane Films via P/Si Synergistic Strategy[J]. European Polymer Journal, 2025, 228: 113810.
- [17] 笪丽红, 吴文. 高阻燃性无溶剂聚氨酯合成革的研制[J]. 安徽化工, 2019, 45(1): 76-78.
- [18] SI Y S, CHEN M, WU L M. Syntheses and Biomedical Applications of Hollow Micro-/Nano-Spheres with Large-Through-Holes[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(3): 690-714.
- [19] DU W N, GE X G, HUANG H, et al. Fabrication of High Transparent, Mechanical Strong, and Flame Retardant Waterborne Polyurethane Composites by Incorporating Phosphorus-Silicon Functionalized Cellulose Nanocrystals[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(3): 51496.
- [20] 李小兵, 梅开新, 宋雪峰. 无溶剂聚氨酯在铸管防腐施工中的工艺研究[J]. 中国高新技术企业, 2012(22): 33-35.
- [21] 张虎, 谢亦富, 黄佩坚, 等. 无溶剂生物基聚氨酯刚性自流平地坪涂料的研发[J]. 涂料工业, 2017, 47(12): 53-58.
- [22] 李其原, 杨凯, 孙琰, 等. 无溶剂聚氨酯涂料的研究进展[J]. 上海涂料, 2023, 61(5): 37-40.
- [23] 孔志平, 咸才军, 王胜永, 等. 纳米改性无溶剂聚氨酯涂料的研究及应用[J]. 中国涂料, 2014, 29(7): 30-35.
- [24] GUO X, LÜ B, GAO D G, et al. Water Vapor Permeability and Self-Cleaning Properties of Solvent-Free Polyurethane Improved by Hollow Nano-TiO<sub>2</sub> Spheres[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(1): 49638.
- [25] 吕斌, 程坤, 徐欣欣, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 改性无溶剂聚氨酯的成膜性能研究[J]. 中国皮革, 2019, 48(7): 36-42.
- [26] KUPKA V, ZHOU Q, ANSARI F, et al. Well-Dispersed Polyurethane/Cellulose Nanocrystal Nanocomposites Synthesized by a Solvent-Free Procedure in Bulk[J]. Polymer Composites, 2019, 40(S1): E456-E465.
- [27] 林雨欣, 付腾, 郭德明, 等. 聚磷酸铵改性乙烯基酯树脂的阻燃性能与阻燃机理研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2023, 60(5): 190-195.
- [28] ZHANG J F, WANG H Q, SUN W X, et al. Surface Modification on Ammonium Polyphosphate and Its Enhanced Flame Retardancy in Thermoplastic Polyurethane[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32(8): 2879-2886.
- [29] WANG Z W, JIANG Y, YANG X M, et al. Surface Modification of Ammonium Polyphosphate for Enhancing Flame-Retardant Properties of Thermoplastic Polyurethane[J]. Materials, 2022, 15(6): 1990.
- [30] LIU H, WU H J, SONG Q Y, et al. Core/Shell Structure Magnesium Hydroxide@Polyphosphate Metal Salt: Preparation and Its Performance on the Flame Retardancy for Ethylene Vinyl Acetate Copolymer[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020, 141(4): 1341-1350.
- [31] YAN J, XU P F, ZHANG P K, et al. Surface-Modified Ammonium Polyphosphate for Flame-Retardant and Reinforced Polyurethane Composites[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 626: 127092.
- [32] ZHANG P K, ZHOU Y, SU H, et al. Hydroxyl-Decorated Ammonium Polyphosphate as Flame Retardant Reinforcing Agent in Solvent-Free Two-Component Polyurethane[J]. Polymer International, 2017, 66(11): 1598-1609.
- [33] ZHANG P K, FAN H J, HU K, et al. Solvent-Free Two-Component Polyurethane Conjugated with Crosslinkable Hydroxyl-Functionalized Ammonium Polyphosphate: Curing Behaviors, Flammability and Mechanical Properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 120: 88-99.
- [34] TAN Y, SHAO Z B, CHEN X F, et al. Novel Multifunctional Organic-Inorganic Hybrid Curing Agent with High Flame-Retardant Efficiency for Epoxy Resin[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(32): 17919-17928.



- [35] LÜ D D, FANG N, ZHANG W G. A PDMS Modified Polyurethane/Ag Composite Coating with Super-Hydrophobicity and Low Infrared Emissivity[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2020, 108: 103351.
- [36] 仇丹, 郑晶莹, 许俊楠, 等. 正己烷诱导法制备油水分离用超疏水聚氨酯多孔材料[J]. *高分子通报*, 2023(10): 1337-1346.
- [37] 亓帅, 刘畅, 龚赛, 等. 新型超支化改性氟硅聚氨酯防水涂料制备及性能研究[J]. *中国建筑防水*, 2023(5): 10-16.
- [38] 杨凯, 刘常华, 陈东, 等. 有机硅嵌段共聚改性聚氨酯弹性体的合成及性能[J]. *热固性树脂*, 2022, 37(6): 33-38.
- [39] 王海峰. 有机硅改性无溶剂聚氨酯树脂在合成革中的应用[J]. *安徽化工*, 2018, 44(1): 84-88.
- [40] 温荣政, 杜俊超, 孙海欧, 等. 无溶剂合成革用有机硅改性聚氨酯的性能研究[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2019, 17(1): 40-43.
- [41] 孙哲, 任松, 方剑, 等. 氟硅改性无溶剂聚氨酯涂层的制备及性能研究[J]. *皮革科学与工程*, 2023, 33(1): 15-20.
- [42] DASTMALCHIAN H, MORADIAN S, JALILI M M, et al. Investigating Changes in Electrochemical Properties When Nano-Silica Is Incorporated into an Acrylic-Based Polyurethane Clearcoat[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2012, 9(2): 195-201.
- [43] WEN J T, SUN Z, FAN H J, et al. Synthesis and Characterization of a Novel Fluorinated Waterborne Polyurethane[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 131: 291-300.
- [44] CHEN W X, YU J S, CHEN G L, et al. Development of a Novel Protocol for the Permanent Hydrophilic Modification of a BOPP Film for High Quality Printing with Water-Based Ink[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(107): 87963-87970.
- [45] CHASHMEJAHANBIN M R, SALIMI A, ERSHAD LANGROUDI A. The Study of the Coating Adhesion on PP Surface Modified in Different Plasma/Acrylic Acid Solution[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2014, 49: 44-50.
- [46] AMROLLAHI M, SADEGHI G M M. Assessment of Adhesion and Surface Properties of Polyurethane Coatings Based on Non-Polar and Hydrophobic Soft Segment[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 93: 23-33.
- [47] KRÓL P, KRÓL B. Surface Free Energy of Polyurethane Coatings with Improved Hydrophobicity[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2012, 290(10): 879-893.
- [48] BALDAN A. Adhesion Phenomena in Bonded Joints[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2012, 38: 95-116.
- [49] SUN Z, WEN J T, XU C P, et al. Modification of Two-Package Polyurethane by Polyethersiloxanediol for Non-Polar Substrate Coating[J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 779: 138878.
- [50] FOWKES F M. Attractive Forces at Interfaces[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1964, 56(12): 40-52.
- [51] MIAO S D, WANG P, SU Z G, et al. Vegetable-Oil-Based Polymers as Future Polymeric Biomaterials[J]. *Acta Biomaterialia*, 2014, 10(4): 1692-1704.
- [52] HAI T A P, TESSMAN M, NEELAKANTAN N, et al. Renewable Polyurethanes from Sustainable Biological Precursors[J]. *Biomacromolecules*, 2021, 22(5): 1770-1794.
- [53] ZHANG J, WU Y M, ZHANG H L, et al. Castor Oil-Glycerol-Based Waterborne Polyurethane Dispersions[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 157: 106333.
- [54] MUSIK M, BARTKOWIAK M, MILCHERT E. Advanced Methods for Hydroxylation of Vegetable Oils, Unsaturated Fatty Acids and Their Alkyl Esters[J]. *Coatings*, 2022, 12(1): 13.
- [55] CHEN R Q, ZHANG C Q, KESSLER M R. Anionic Waterborne Polyurethane Dispersion from a Bio-Based Ionic Segment[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(67): 35476-35483.
- [56] BENEŠ H, PARUZEL A, TRHLÍKOVÁ O, et al. Medium Chain Glycerides of Coconut Oil for Microwave-Enhanced Conversion of Polycarbonate into Polyols[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 86: 173-187.
- [57] PILLAI P K S, FLOROS M C, NARINE S S. Elastomers from Renewable Metathesized Palm Oil Polyols[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(7): 5793-5799.
- [58] IONESCU M, RADOJČIĆ D, WAN X M, et al. Functionalized Vegetable Oils as Precursors for Polymers by Thiol-Ene Reaction[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 67: 439-448.
- [59] SHEN Y B, HE J L, XIE Z X, et al. Synthesis and Characterization of Vegetable Oil Based Polyurethanes with Tunable Thermomechanical Performance[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 140: 111711.
- [60] SU Y, MA S Q, WANG B B, et al. High-Performance Castor Oil-Based Polyurethane Thermosets: Facile Synthesis and Properties[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2023, 183: 105496.

- [61] HUANG J H, WANG H X, LIU W F, et al. Solvent-Free Synthesis of High-Performance Polyurethane Elastomer Based on Low-Molecular-Weight Alkali Lignin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 225: 1505–1516.
- [62] GONGY H, YANG P F, TAO F R, et al. Kinetic and

Thermodynamic Studies of the Urethane Reaction Based on 1, 3-Diazetidene-2, 4-Dione and 4-(Tetrahydro-Pyran-2-Yloxy)-Butan-1-ol[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2014, 19(2): 107–114.

(责任编辑: 李玉华)

## Progress on Modification of Solvent-Free Two-Component Polyurethane

PEI Kemei, JIN Jiacheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Science and Technology University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Traditional solvent-based polyurethane (PU) releases a significant amount of VOCs during production and use, posing a threat to human health and the environment, making it increasingly unsuitable for industrial standards. In contrast, solvent-free polyurethane (SFPU) has attracted considerable attention in recent years due to its environmentally friendly nature, low energy consumption, and high thermal stability. Therefore, a systematic elucidation of the impact mechanism by functional modification on SFPU is crucial for guiding the complex design of SFPU for specific application conditions. SFPU are generally divided into two types: two-component system (2K-PU) and single-component system. Although single component system can be used without curing, two component system exhibits higher bonding strength and durability, making it suitable for high-standard applications. The main modification methods, research progress of solvent-free two-component polyurethane both domestically and internationally are reviewed. The main modification methods of 2K-PU in different material applications are analyzed emphatically, including functional filler modification and chemical intrinsic modification. Finally, some urgent application problems of 2K-PU are prospected. It is pointed out that modern polyurethane system is still based to some extent on petrochemical materials, while the market prospect for solvent-free polyurethane is clear.

**Keywords:** solvent-free two-component polyurethane; functional filler modification; chemical intrinsic modification