

高性能水性聚氨酯涂料的发展及改性研究

江小浦¹, 胡书可²

(1.南昌大学, 南昌 330031; 2.江西建设职业技术学院, 南昌 330200)

摘 要: 随着以生态设计推动绿色发展的理念逐步为大众接受, 相对安全、环保的水性涂料——水性聚氨酯涂料开始在建筑涂料领域受到广泛关注。水性聚氨酯涂料的研究, 目的是使其性能最优, 并在建筑等行业获得广泛应用。针对市场对涂料色彩饱和度、防水、耐污抗菌、防霉防腐、耐磨抗冲击及阻燃隔热等性能的需求, 需要开发多种功能性水性聚氨酯涂料。但因其本身的组成成分的改变是通过将有机溶剂替换为对环境友好的亲水基溶剂, 故在相应的应用范围内受到一定限制。为了适应水性聚氨酯涂层的轻量化要求, 专家学者们长期以来不断致力于水性聚氨酯的改性研究。总结了高性能水性聚氨酯涂料的发展现状, 综述了近年来水性聚氨酯性能最优化方面的研究进展和国内相关报道, 同时结合当前国内外水性聚氨酯的研究技术水平, 提出了水性聚氨酯涂料在未来长期的主要研究方向应当是通过表面改性的方法开发性能更加优异、价格更加亲民的产品, 从而实现水性聚氨酯涂料在涂装行业上的广泛应用, 同时还应满足开发环境友好型水性涂料的现代工业发展原则。

关键词: 水性涂料; 水性聚氨酯; 高性能; 环境友好型

中图分类号: TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)11-0296-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.034

Development and Modification of High Performance Waterborne Polyurethane Coatings

JIANG Xiao-pu¹, HU Shu-ke²

(1.Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2.Jiangxi College of Construction, Nanchang 330200, China)

ABSTRACT: With the concept of promoting green development by ecological design gradually accepted by the public, a relatively safe and environmentally friendly waterborne coating, i.e. waterborne polyurethane coating, has been widely concerned in the field of architectural coatings. The purpose of application research of waterborne polyurethane coating is to optimize the coating performance, so that the coating can be widely used in buildings and other industries. In order to meet the requirements of the market for coating color saturation, water-proof, anti-corrosion, antifouling, anti-bacterial, wear-resistant, impact resistant, flame-retardant and heat-insulating properties, it is necessary to develop a variety of functional waterborne polyurethane coatings. However, due to the changes in composition by replacing organic solvents with environmentally friendly hydrophilic solvents, the application range has been limited. In order to adapt to the lightweight requirements of waterborne polyurethane coatings, experts and scholars have been committed to the modification of waterborne polyurethane coatings for a long time.

收稿日期: 2020-08-30; 修订日期: 2020-10-25

Received: 2020-08-30; Revised: 2020-10-25

作者简介: 江小浦 (1974—), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为环境设计理论及应用。

Biography: JIANG Xiao-pu (1974—), Male, Master, Associate professor, Research focus: environmental design theory and application.

通讯作者: 胡书可 (1982—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为环境艺术设计理论及应用。

Corresponding author: HU Shu-ke (1982—), Female, Master, Lecturer, Research focus: environmental art design theory and application.

引文格式: 江小浦, 胡书可. 高性能水性聚氨酯涂料的发展及改性研究[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 296-302.

JIANG Xiao-pu, HU Shu-ke. Development and modification of high performance waterborne polyurethane coatings[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 296-302.

The development status of high performance waterborne polyurethane coatings was summarized and the research progress and domestic related reports on the modification of waterborne polyurethane for performance optimization in recent years were reviewed. Based on the current research technology level of waterborne polyurethane at home and abroad, it was proposed that the main research direction of waterborne polyurethane coatings in the future was to develop products with better performance and more affordable price by surface modification, so as to realize the wide application of waterborne polyurethane coatings in the coating industry, and also meet the modern industrial development principles of developing environmentally friendly waterborne coatings.

KEY WORDS: waterborne coating; waterborne polyurethane; high performance; environmentally friendly

在世界范围内,随着人们生活水平的提高,对生活质量提升的要求也更加迫切,建筑业、工商业基础设施的需求正逐年增长,这些均促进了涂装行业的发展,其中,建筑物涂层是发展最快的涂层类别,使用量稳居第一^[1-3]。由于人类的生存与发展均建立在安全、环保的基础上,这种理念也同样适用于工业技术的进步,故建筑涂料也是安全及环保关注度最高的涂料品种,发展环境友好型、高性能建筑涂料是目前研究的热点^[4-5]。

当前,为追求性能最优而发展出的建筑涂层的主要研究领域包含:水性涂层、高固体份涂层、粉末涂料、辐射固化涂层等。其中,高固体份涂层因其溶剂含量对 VOC 排放的影响,应用受限。粉末涂料需要高温烘烤,同时其流平性较差,目前多用于工业涂料^[6]。辐射固化涂层受到辐射影响发生固化反应时,因其在薄涂料、掺入材质以及自身表面形貌等方面受到限制,特别是其合成配方中含有一种对生命体均有腐蚀性的物质—不饱和丙烯酸,导致其多见于木器家具以及家电不锈钢的涂装应用中。水性涂层中的分散介质异于一般分散系,选用生活中常见的水(H_2O)替换有机溶剂,使得水性涂层溶剂本身无毒,在施涂后也没有腐蚀性气体产生,在生命体健康及环境影响方面均能得到保障,现已引领了建筑涂层业的发展趋势,在更广泛应用领域上(包括制造业涂装),其受重视程度与日俱增^[7-9]。

水性涂层最早见于古罗马人修筑澡堂时的防水用料,是在自然矿物质或其提取物中掺入水或者其他溶剂,经一系列物理、化学反应变成的悬浮液涂层。早在 19 世纪,欧洲涂层领域的专业人士使用乳化蓖麻油对传统水性溶剂改性,乳胶漆最早诞生于此^[10-14]。20 世纪 30 年代的德国,多种凝胶涂层及其相关制品开始出现于墙体及建筑类用料,膜材料的选取会根本性地改变涂层性能,选用聚醋酸乙烯作为水性乳液,以聚乙烯醇为基础合成物,显著提升了涂层性能。20 世纪 40 年代,美国选用苯乙烯以及丁二烯,通过乳液聚合获得乳胶漆的乳液,然而该类油漆的耐水性差,一般应用于墙体室内装饰。20 世纪 50 年代,采用顺丁二烯二丁酯获得的较低玻璃化温度的乳液成为行业热点,当时一批专家拟采用反丁二烯二丁酯,

以取得同等效果,但因成本因素,使用受限。美国最早的商品化乳液是 RhoplexAC33^[15-18]。20 世纪七八十年代,广泛使用的墙面涂料无法满足建筑业内部出现的防霉、防腐需求,107 胶(聚乙烯醇缩甲醛)由于价格低廉,乘机进入市场,但这种涂料质量差,甲醛吸收量高,当前在我国已经被禁止使用于建筑设计涂层^[19-21]。20 世纪 90 年代,高档丙烯酸乳液价格已被市场接受,乳胶漆的综合性能有了很大提升,在高端建筑用涂料及多种暴露于环境的涂料使用方面,以丙烯酸共聚乳液为代表的高端涂料逐步取代了传统涂料,成为行业主流^[22-25]。

20 世纪后,因世界各国实际的发展水平不在同一层次,对涂料的需求也不一而足,故各国均根据自己的发展道路制定了相应的行业技术手段。例如,以罗门哈斯为代表的美国公司,以发展丙烯酸乳液为主要方向,采用降解有机乳液的技术手段达到使用要求。针对国内技术水平及发展需求,欧洲公司以醋酸乙烯乳液为重点发展对象,代表领先水平的是欧洲瓦克化学公司。此时,因我国国内发展重心的需求,涂层行业的重点发展对象是纯丙烯酸乳液,或者是更适用于广大需求的苯乙烯-丙烯酸酯以及醋酸乙烯乳液^[26-30],成本方面的需求大于使用性能的需求。近年来,世界范围内的行业发展专家,针对水性聚氨酯及其应用涂层的专利申请已达 800 多项,这足以指明国内在涂层行业内的重点发展方向,即应侧重于水性聚氨酯涂层的改性及其更广泛的应用。因此有理由相信,水性聚氨酯建筑涂料作为行业内重点发展对象,可以带领建筑设计领域实现新的突破。

1 水性聚氨酯(WPU)涂料的发展应用

20 世纪 30 年代,Heinrich Rinke 以及 Otto Bayer 开发了二异氰酸酯的加聚方式,发明了聚氨酯。聚氨酯(PU)这种有机化合物的特点是具有重复的有机化学键($-NHCOO-$),且因其具有杂链聚合的特性,性能方面具有软硬交替的特征,其全称为聚氨基甲酸酯,从更广泛的意义上来说,它是氨基甲酸酯类或是碳酸酯的另类酰胺衍生物^[31-32]。PU 因其优异的

力学性能和成纤性能而获得商业上的成功,特别是在涂料、胶粘剂、皮革加工、纺织等领域的应用最为广泛。所谓水性PU(WPU),是在使用PU的基础上,应用高速率剪切的方式,将水这种取代有机溶剂的物质应用于基础材料之中,因而其挥发性大大减弱。WPU不但传承了溶剂型PU的一些优良力学性能,并且也具有无环境污染、无毒害、寿命长等优点,演变成针对PU原材料的主要发展方向。

水性聚氨酯依照其胶粘剂的使用方式,可分为单组份聚氨酯和双组份聚氨酯两类。不需乳化剂即可获得所需要性能的为单组份水性聚氨酯涂料^[33-34];一般单组份水性聚氨酯添加胶粘剂后能提高粘接力学性能的,水性聚氨酯主剂和胶粘剂二者就组成双组份涂料体系^[35-36]。

1.1 单组份水性聚氨酯涂料

单组份水性聚氨酯涂料不采用乳化剂的分散系统,但仍可根据其成膜时发生的反应类型,将其分为热塑性聚氨酯涂层(不含物理反应)及热固性聚氨酯涂层(包含多类因温度改变而发生的化学交联反应)。热塑性聚氨酯为实现分散体的出现,可以通过丙酮法还原,在丙酮去离子水中,通过对预聚体实现改性,然后二元胺类物质参与反应,从而获得低分子量的聚氨酯聚合物,最后分散于混合物中。实现此种反应的聚氨酯原子大多呈现分子构型上的线性排列,并且有比较高的分子量,而且一般情况下,其原子链中不含活性异氰酸酯成分。这是因为多种中间过程产物(例如氨酯键($-\text{NHCOO}-$)以及脲键)的衍生物^[37],阻碍了异氰酸酯化合物的合成。较高的活性与分散性是此种涂料的主要性能之一,故其在成膜初期,各种来源的水分和涂层分散系的其他组份相互作用而成膜,但其具体成膜原理尚不清楚,目前已知的是只有当邻近凝胶原子在接触范围内时,才有可能发生胶合反应,将聚合物的链端通过化学作用链接,此种链接大规模反应成薄膜。由此得出,链端聚合物的胶合端结构、胶合温度(玻璃化温度)、成膜助剂的类别和剂量、施工前提(比如水温以及温度)以及胶合物本身的尺寸等因素均在很大程度上影响反应速率。

第二种单组份聚氨酯——热固性涂料中不仅富含羟基多元醇化合物,也富含聚异氰酸酯化合物,在常温下稳定存在使其不发生化学反应,同时在其他温度下发生胶合反应,这种化学交联反应的温度叫做交联反应温度^[38-39]。究其根本,之所以会发生胶合反应,是因为使用的是封闭型聚异氰酸酯,它们只能在特定的温度下打开封闭剂,充分释放异氰酸酯的活性,此种化学反应主要是与羟基多元醇成分出现聚氨酯反应。交联的温度和时间大多取决于使聚异氰酸酯封闭的封闭剂种类,但是可以通过掺入吸收剂,如DBTL(二月桂酸二丁基锡),来降低其释放活性的温度。

热固性水性单组份聚氨酯涂料一般在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温最低半小时。对大多数反应型水性单组份聚氨酯涂层来说,其市场资源优势是成本低,且对于光照不太敏感^[40-42]。所以,确保能制备足够贮存可靠性的单组份水性聚氨酯(确保温度的可靠性)是该体系的主要应用限制因素。

1.2 双胶粘剂组份的水性聚氨酯涂料

水这种化学物质对异氰酸酯具有高敏感性,20年前这种固化思想阻碍了化学家在相关领域的研究进展,他们一致认为直接将聚异氰酸酯当作乳化剂无法应用于水性双组份聚氨酯板材配方中。1988年,拜耳公司率先打破了这种固化思维,第一次将非封闭性聚异氰酸酯成功作为关键改性组份与水性聚合物混合,满足了扩散基体是蒸馏水的环保需求^[43-45]。确切来讲,水性双组份聚氨酯涂料应当是一种以水为分散介质为分散系统,主要由水性多元醇及亲水改性的聚异氰酸酯为固化剂,通过一系列化学反应胶合,将聚氨酯涂层和水性涂层的性能强强联合,这种组合涂层包含了耐溶剂性、高密封性及低溶解性,已成为近年来高校及建筑行业内部研究的热点。

水性双组份聚氨酯涂料体系之所以获得广泛认可,是因为其不仅能满足建筑行业上的高性能要求,还可通过调整第二组份含量满足环保和对生命体无害的要求,故受到重视。常见的水性双组份聚氨酯涂料的施涂方式主要包含:基体上刷涂、已有涂层上刮涂、综合性涂层上的浸泡涂或喷涂等方式。根据其选用的胶粘剂及施涂方式的不同,对应的应用领域会发生相应变化:在木质装潢多选用基体上涂刷的方式;工程机械涂层及建筑涂层上多选用刮涂、喷涂等方式;塑料产品及墙面上,根据顾客使用要求,可选用浸泡涂或刮涂方式进行涂刷。

2 高性能水性聚氨酯(WPU)涂料的改性

聚氨酯主要由多异氰酸酯组成,其主要原材料包括二异氰酸酯、少原子扩链剂、交联剂组成的硬段,以及低聚物多元醇组成的软段,最终通过逐渐加成的聚合反应合成^[46-48],具备耐磨损性能优良、附着力出色和耐光热等特性。水性聚氨酯是聚氨酯分子扩散在水中形成的二元胶态体系材料,其特点是不但可以满足环保低排放要求,并且能够保留传统溶剂型聚氨酯的一些优良使用性能。因此,水性聚氨酯日益受现代人的重视,其应用范围愈来愈广泛,涉及建筑设计、整车、冶金、国防等诸多领域。但水性聚氨酯尚存在耐火性弱、耐溶剂性差、热稳定性不足等缺点,这些严重限制了其使用范围,因此需要从水性聚氨酯的制备方法入手,添加多种合成物质进行改性。水性聚氨

酯的改性办法主要有：植物油改性、环氧树脂改性、有机硅改性、丙烯酸酯改性及纳米材料改性等^[49-52]。

2.1 WPU 植物油改性

植物油具有来源广泛、种类多样、价格低廉等诸多优点，基于此改性得到的水性聚氨酯必然有着化学可降解性以及可再生性，更为契合低碳环保的要求。植物油改性水性聚氨酯的基本制备原理是直接利用植物油分子中的羟基，或将植物油改性变成多羟基组份，再与多异氰酸酯反应。因为植物油或改性之后的植物油中的羟基官能度一般都大于 2，因而，利用此种方法所获得的水性聚氨酯大分子具备一定的微交联或半互穿等网络结构。随着交联密度的增多，可以有效增强聚氨酯分子的内聚能密度，从而增强其力学性能。另一方面，致密的分子结构还有利于提升聚氨酯的热稳定性。另外，常见的提炼植物油中所含的大量不饱和苯环可以促使聚氨酯在水中进一步出现氧化聚合反应，进而使强度与硬度获得进一步加强。

植物油中除蓖麻油外，一般均不富含羟基，因而植物油基多元醇的制备应是植物油改性的主要方向之一。现阶段主要的改性方法还包括：醇解、烷氧基化、环吸附及羟基化等等。

王丽军等以大豆油为原材料，经吸附反应及开环反应制备了大豆油基多元醇^[53]，皂化值可达 100~164 mg KOH/g，并且将其用于水性聚氨酯的改性，同时采用 TG、DSC、粒径测试仪等表征手段对产品性能开展探索。实验结果显示，乳液粒径随大豆油基多元醇浓度的增高而减小，涂层的耐腐蚀性及玻璃化转变环境温度皆随之增高，涂层的初始分解温度最高达到 264.6 °C，玻璃化转变温度从 -10.2 °C 增高至 48.6 °C，改性后的水性聚氨酯的力学性能及存储稳定性均能满足应用要求。

2.2 WPU 环氧树脂改性

环氧树脂 (Epoxy Resin) 有着耐磨性弱、固化硬度高、抗化学药品性优良等特征。环氧树脂为多羟基组份，在与多异氰酸酯反应中可以将支化点加入聚氨酯主链，形成部分网状^[54]。

金志明等^[55]以 IPDI、聚酯二元酸、DMPA 等为原材料，环氧树脂为改性剂，通过不同的改性办法制备了一系列不同环氧树脂浓度的水性聚氨酯分散体，并且采用纳米红外线粒径仪及拉力试验机对获得的分散体使用性能展开了表征。结果显示：在乳化之前引入 EP，可取得储存稳定性良好的水性聚氨酯分散体，并且随 EP 浓度的升高，乳液储存稳定性变差，但涂层的耐腐蚀性、耐溶剂性都获得提升^[56]。

2.3 WPU 有机硅改性

有机硅高分子建筑材料兼有有机物及无机物的使用性能，具备耐高低温、耐老化、耐腐蚀性等诸多

优良特征。经有机硅改性的水性聚氨酯，其耐腐蚀性、耐候性及耐热冲击等性能都获得了明显改善。

M. M. RAHMAN 等^[57]以氢化苯基甲胺二异氰酸酯 (H_{12} MDI)、聚冰乙酸二元酸 (PTMG)、DMPA 为主要原材料，硅烷改性的乙二胺 (TMSiP-EDA) 为扩链剂及改性剂，通过水解、缩合反应制得了一系列有机硅改性水性聚氨酯乳液。实验结果显示，涂层的杨氏模量及拉伸性能随着有机硅引入量的增加而增高，分别提高了 700% 及 32%，并且改性后的涂层在海水中浸泡数月没有显著改变。很明显，经 TMSiP-EDA 改性的水性聚氨酯涂层的防污性能及耐腐蚀性能获得了明显提升。

2.4 WPU 丙烯酸酯改性

就材料性能方面来讲，采用丙烯酸酯作为改性材料无疑是针对水性聚氨酯本身最佳的选择，两者同为有机溶剂，在性能上拥有互补的优势。如水性聚氨酯乳液不足的化学性能、抗病性、耐溶性，与聚丙烯酸酯的耐腐蚀性、耐候性交叉互补。所以，两者在机械性能上必然有互补作用，在油漆行业中，丙烯酸酯改性的水性聚氨酯被称作“第三代水性聚氨酯”，应是当前水性聚氨酯的发展趋势之一。

邓飞飞^[58]以聚丙二醇、IPDI、甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 为化工产品，合成了苯环封端的聚氨酯预聚物，再以甲基丙烯酸丁酯 (BMA) 为接枝剂，经由微乳液聚合反应降解了聚氨酯/丙烯酸酯复合乳液，最后通过 TEM、FT-IR、拉伸试验机等试验手段对复合乳液的力学性能进行了表征。实验结果显示，随着 PBMA/PU 质量比的增大，涂层的拉伸强度及断裂伸长率提升。尽管这种方式获得的乳液粒径增加了 87%，但是乳液的稳定性却未受较大影响。

2.5 WPU 纳米材料改性

纳米材料具备表层效应、少构件效应、光学效应、宏观量子隧道效应等特殊属性，能够赋予水性聚氨酯涂料新的基本功能，因而，纳米材料对水性聚氨酯的改性获得了学者们愈来愈多的关注。

B. K. KIM 等^[59]以 PTMG、IPDI、DMPA 等为主要原材料，以疏水性纳米铝为改性剂，同时利用机械设备共混法制得了一系列不同纳米硅浓度的改性水性聚氨酯，通过 DMA、TG、万能试验机等对商品使用性能展开了表征。实验结果显示，当纳米硅质量分数从 0 增加至 5% 时，乳液粒径由 180 nm 增加至 25 nm，涂层拉伸性能及剪切性能分别增加 40% 及 29%，并且涂层的耐热性均随纳米硅吸收量的增大而提高，表现为涂层的热失重水温从 330 °C 攀升至 350 °C。另一方面，涂层的耐腐蚀性都所提高。

WPU 制造技术的进步要求其在光、电、磁、催化及物理等特性方面能表现出更多的可改造性，而现阶段能满足这些使用性能的首选莫过于纳米材料技

术。纳米材料在表面性能上的突出表现,及其因界面特性带来的光、电、磁及物理特性与WPU技术的完美贴合,为WPU进行改性提供了一种科学、高效的技术思路。当前常用的纳米化学粒子,如纳米 SiO_2 、纳米 TiO_2 、纳米 ZnO 、纳米 ATO 、纳米 CaCO_3 ,根据其物理特性,能给WPU涂层带来高机械性能、耐高温性能、抗菌防霉性能等方面的显著突破^[60]。主要的纳米粒子添加方法中,最能避免纳米粒子团聚的办法有基于涂层上的原位聚合法、作为粘接剂的插层法及基于多组份的溶胶凝胶法等。只要对其展开相应的表层改性,就能避免在原液中使用直接混合法带来的微粒子团聚缺陷。

3 总结及展望

随着现代人对高质量生活水平的要求,各工业领域的安全、环保意识逐年加强,传统意义上易挥发有机溶解组份的房屋建筑涂层在目前逐年更新的技术水平下,受到巨大挑战。就涂层行业本身来讲,具有良好低温成膜性、耐高温性、高物理使用性能(比如柔韧性、导热性)、低VOC排放量的WPU涂层逐步占领行业高端水平。且因为WPU涂层在施涂后,满足涂层本身与基体结合时的高丰满度需求,故其在多种涂料领域内的市场前景广阔,成为建筑业、工商基础设施类行业的焦点。但WPU涂料也存在性能方面的缺陷,这就需要通过不同的改性形式来改善其固有缺陷及优化其性能,进而更好地满足人类需求。从根本上来讲,其改性方式分为涂层原料本身和涂层表面改性,即通过添加多种交联剂或通过添加表面活性粒子(如纳米粒子)进行表面改性。在满足当前科学发展、环保需求的大趋势下,这两大改性方向均已变成行业发展热点。

参考文献:

- [1] 曹堃, 吴建芬, 孙建中, 等. 水性聚氨酯研究进展[J]. 高分子通报, 1994(3): 156-161.
CAO Kun, WU Jian-fen, SUN Jian-zhong, et al. Research progress of waterborne polyurethane[J]. Polymer bulletin, 1994(3): 156-161.
- [2] 李建宗, 李士杰. 国外水性聚氨酯研究新进展[J]. 中国胶粘剂, 1997(5): 44-50.
LI Jian-zong, LI Shi-jie. Research progress of waterborne polyurethane abroad[J]. Chinese adhesive, 1997(5): 44-50.
- [3] 仝锋. 水性聚氨酯研究进展综述[J]. 光谱实验室, 2000(1): 55-60.
TONG Feng. Review of research progress of waterborne polyurethane[J]. Spectroscopy laboratory, 2000(1): 55-60.
- [4] 周善康, 林健青, 许一婷, 等. 水性聚氨酯研究(一)[J]. 粘接, 2001(1): 21-24.
ZHOU Shan-kang, LIN Jian-qing, XU Yi-ting, et al. Study on waterborne polyurethane(1)[J]. Bonding, 2001(1): 21-24.
- [5] 王培, 王念贵, 李陵岚, 等. 水性聚氨酯研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2006(3): 35-37.
WANG Pei, WANG Nian-gui, LI Ling-lan, et al. Research progress of waterborne polyurethane[J]. Colloid and polymer, 2006(3): 35-37.
- [6] 刘梅. 浅谈水性聚氨酯改性[J]. 河北纺织, 2008(4): 84-88.
LIU Mei. Discussion on modification of waterborne polyurethane[J]. Hebei textile, 2008(4): 84-88.
- [7] 郑英丽, 刘红宇, 罗洁, 等. 水性聚氨酯改性研究进展[J]. 河北化工, 2008(10): 31-34.
ZHENG Ying-li, LIU Hong-yu, LUO Jie, et al. Research progress of waterborne polyurethane modification[J]. Hebei chemical industry, 2008(10): 31-34.
- [8] 闫泽群, 黄岐善, 喻建明, 等. 高性能水性聚氨酯研究进展[J]. 高分子通报, 2008(9): 20-29.
YAN Ze-qun, HUANG Qi-shan, YU Jian-ming, et al. Research progress of high performance waterborne polyurethane[J]. Polymer bulletin, 2008(9): 20-29.
- [9] 杨晶. 桐油衍生物合成及改性水性聚氨酯研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2014.
YANG Jing. Study on synthesis and modification of waterborne polyurethane with tung oil derivatives[D]. Changsha: Central South University of Forestry Science and Technology, 2014.
- [10] 范新建. 水性聚氨酯/改性无机纳米颗粒复合材料的制备与性能[D]. 天津: 天津工业大学, 2017.
FAN Xin-jian. Preparation and properties of waterborne polyurethane/modified inorganic nanoparticles composites[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2017.
- [11] 李华东, 王玉峰, 闫普选, 等. 水性聚氨酯改性天然胶乳膜的制备及性能[J]. 塑料工业, 2017, 45(3): 61-65.
LI Hua-dong, WANG Yu-feng, YAN Pu-xuan, et al. Preparation and properties of waterborne polyurethane modified natural rubber latex film[J]. Plastics industry, 2017, 45(3): 61-65.
- [12] 蔡俊超, 王锦, 安冰, 等. 蓖麻油改性阳离子聚氨酯的制备及性能[J]. 价值工程, 2017, 36(24): 190-192.
CAI Jun-chao, WANG Jin, AN Bing, et al. Preparation and properties of modified cationic polyurethane of castor oil[J]. Value engineering, 2017, 36(24): 190-192.
- [13] 陈春平, 黄德贞. 水性聚氨酯改性硅溶胶的制备[J]. 广东化工, 2015, 42(16): 74-75.
CHEN Chun-ping, HUANG De-zhen. Preparation of waterborne polyurethane modified silica sol[J]. Guangdong chemical engineering, 2015, 42(16): 74-75.
- [14] PAN H, WANG X, ZHANG Y, et al. Graphene oxides reduced and modified by hydramines—Potentials as electrode materials of supercapacitors and reinforcing agents of waterborne polyurethane[J]. Mater res bull, 2014, 59(12): 117-124.
- [15] LIN Jia-wei, WANG Li-li, LIU Li-min, et al. Two-stage interface enhancement of aramid fiber composites: establishment of hierarchical interphase with waterborne polyurethane sizing and oxazolidone-containing epoxy matrix[J]. Composites science and technology, 2020, 193(10): 64-72.
- [16] XING Z, YAYA H, XIN H Y, et al. Protean morphology of waterborne polyurethane dispersion: an overview of

- nanoparticles from sphere to irregular elongated shape[J]. Prog org coat, 2020, 146(7): 91-99.
- [17] BAI X, LI J, WANG C, et al. Thermo-expandable microcapsules with polyurethane as the shell[J]. Journal of polymer research, 2020, 27(7): 106-123.
- [18] 于国玲, 陈宛瑶, 王学克, 等. 几种涂料成膜物的最新研究[J]. 涂层与防护, 2020, 41(6): 47-50.
YU Guo-ling, CHEN Wan-yao, WANG Xue-ke, et al. The latest research on several coatings film-forming materials[J]. Coating and protection, 2020, 41(6): 47-50.
- [19] 李听, 李树材, 黄利强. 水性聚氨酯/改性纳米氧化锌复合包装膜的制备与性能研究[C]/2013 中国食品包装学术会议论文摘要集. 天津: [出版者不详], 2013.
LI Ting, LI Shu-cai, HUANG Li-qiang. Preparation and properties of waterborne polyurethane/modified nano ZnO composite packaging film[C]/Proceedings of 2013 China food packaging academic conference. Tianjin: [s. n.], 2013.
- [20] BEI D, XIA Z, DONG L Z, et al. Toughness properties of concrete modified with water-borne polyurethane[J]. Applied mechanics and materials, 2012, 208(8): 55-62.
- [21] 熊召举, 李岩峰, 白延光, 等. 不饱和阳离子水性聚氨酯改性蒙脱土的制备与性能研究[J]. 弹性体, 2011, 21(6): 9-12.
XIONG Zhao-ju, LI Yan-feng, BAI Yan-guang, et al. Preparation and properties of montmorillonite modified by unsaturated cationic waterborne polyurethane[J]. Elastomer, 2011, 21(6): 9-12.
- [22] 朱春柳, 陶灿, 鲍俊杰, 等. 水性聚氨酯基聚合物电解质的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(12): 132-136.
ZHU Chun-liu, TAO Can, BAO Jun-jie, et al. Preparation and properties of waterborne polyurethane based polymer electrolyte[J]. Plastics industry, 2015, 43(12): 132-136.
- [23] 韩曦曦, 陶灿, 朱春柳, 等. 基于生物基聚异氰酸酯的水性聚氨酯的合成与性能表征[J]. 塑料工业, 2015, 43(10): 27-30.
HAN Xi-xi, TAO Can, ZHU Chun-liu, et al. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane based on biobased polyisocyanate[J]. Plastics industry, 2015, 43(10): 27-30.
- [24] 彭刚阳, 朱延安. 水性双组份聚氨酯涂料“痱子”问题分析[J]. 涂料技术与文摘, 2015, 36(12): 25-28.
PENG Gang-yang, ZHU Yan-an. Analysis of “prickly heat” in waterborne two-component polyurethane coatings[J]. Coating technology and abstracts, 2015, 36(12): 25-28.
- [25] 刘志, 郭年华. 高弹性水性聚氨酯涂料阻燃性研究[J]. 上海涂料, 2015, 53(12): 19-22.
LIU Zhi, GUO Nian-hua. Study on flame retardancy of high elastic waterborne polyurethane coatings[J]. Shanghai coatings, 2015, 53(12): 19-22.
- [26] ISMAIL O, NILOOFAR B, HASAN K S, et al. Preparation and evaluation of a novel sunflower oil—based waterborne polyurethane nanoparticles for sustained delivery of hydrophobic drug[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2017, 119(8): 288-294.
- [27] 刘棚滔, 杨建军, 吴庆云, 等. 羟丙基硅油改性超支化水性聚氨酯的合成与性能[J]. 化工新型材料, 2016, 44(2): 67-69.
LIU Peng-tao, YANG Jian-jun, WU Qing-yun, et al. Synthesis and properties of hyperbranched waterborne polyurethane modified by hydroxypropyl silicone oil[J]. New chemical materials, 2016, 44(2): 67-69.
- [28] 周慧, 王贺, 朱雪冰, 等. 丙烯酸酯/聚氨酯三层核壳复合乳液的合成与表征[J]. 化学研究, 2016, 27(3): 369-373.
ZHOU Hui, WANG He, ZHU Xue-bing, et al. Synthesis and characterization of acrylate/polyurethane three layer core shell composite emulsion[J]. Chemical research, 2016, 27(3): 369-373.
- [29] SONG Yuan-qing, GAO Yun-long, PAN Zhi-cheng, et al. Preparation and characterization of controlled heparin release waterborne polyurethane coating systems[J]. Chinese J Polym Sci, 2016, 34(6): 679-687.
- [30] 徐文总, 张丙亮, 聂祝婷, 等. 含氟、硅丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(5): 70-73.
XU Wen-zong, ZHANG Bing-liang, NIE Zhu-ting, et al. Preparation and properties of fluorinated silicone acrylate modified waterborne polyurethane emulsion[J]. New chemical material, 2016, 44(5): 70-73.
- [31] 陈宏伟. 改性水性聚氨酯的合成与性能研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2017.
CHEN Hong-wei. Synthesis and properties of modified waterborne polyurethane[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2017.
- [32] 刘洪娟. 我国聚氨酯胶粘剂发展概况与市场展望[J]. 涂料技术与文摘, 2017, 38(7): 54-60.
LIU Hong-juan. Development and market prospect of polyurethane adhesives in China[J]. Coating technology and abstracts, 2017, 38(7): 54-60.
- [33] YANG S, WANG J, WANG J. Study on the application properties of WPU and OMMT in RTV mold rubber[J]. Prog rubber plast re, 2017, 33(3): 153-169.
- [34] 魏君, 杜文琴, 纪凤龙. 双组分水性聚氨酯织物涂层胶的合成及性能测试[J]. 产业用纺织品, 2016, 34(1): 39-44.
WEI Jun, DU Wen-qin, JI Feng-long. Preparation and properties test of two-component waterborne polyurethane fabric coating[J]. Technical textiles, 2016, 34(1): 39-44.
- [35] 张丹丹, 闵钰茹, 黄传峰, 等. 水性聚氨酯改性的研究进展[J]. 安徽化工, 2019, 45(5): 8-10.
ZHANG Dan-dan, MIN Yu-ru, HUANG Chuan-feng, et al. Research progress of waterborne polyurethane modification[J]. Anhui chemical engineering, 2019, 45(5): 8-10.
- [36] 王贺之, 侯彩英, 马国章, 等. 基于合成氟二元醇改性水性聚氨酯研究[J]. 皮革科学与工程, 2018, 28(2): 23-29.
WANG He-zhi, HOU Cai-ying, MA Guo-zhang, et al. Study on modification of waterborne polyurethane based on synthesis of fluorodiol[J]. Leather science and engineering, 2018, 28(2): 23-29.
- [37] YAO X, LIANG J, LIU Z, et al. Effect of phase separation on the crystallization of soft segments of green waterborne polyurethanes[J]. Polym test, 2017, 60(10): 345-362.
- [38] 杨建军, 陈春俊, 吴庆云, 等. 水性聚氨酯树脂在工业水性涂料中的应用进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(1): 1-7.
YANG Jian-jun, CHEN Chun-jun, WU Qing-yun, et al. Application progress of waterborne polyurethane resin in

- industrial waterborne coatings[J]. Chemical propellant and polymer materials, 2017, 15(1): 1-7.
- [39] 魏丽娟, 黄涛. 水性塑料漆专用乳液技术进展[J]. 现代涂料与涂装, 2017, 20(6): 23-27.
WEI Li-juan, HUANG Tao. Advances in emulsion technology for waterborne plastic paints[J]. Modern coatings and coatings, 2017, 20(6): 23-27.
- [40] 姚机艳, 林强, 黄毅萍, 等. HMMM 共混改性水性聚氨酯的制备和性能研究[J]. 中国皮革, 2017, 46(7): 24-29.
YAO Ji-yan, LIN Qiang, HUANG Yi-ping, et al. Preparation and properties of HMMM modified waterborne polyurethane[J]. China leather, 2017, 46(7): 24-29.
- [41] HAO N, WU J, WAN J, et al. Morphology and mechanical properties of UV-curable castor oil-based waterborne polyurethane/organic montmorillonite nanocomposites[J]. Plastics, rubber and composites, 2017, 46(8): 55-74.
- [42] FENG Z, LI Q, CAI X, et al. Synthesis of reactive waterborne polyurethane modified with quaternary ammonium chain extender and its color fixation properties[J]. The journal of the textile institute, 2017, 108(7): 1227-1233.
- [43] 牛润林. 水性聚氨酯基高分子染料的合成及性能[J]. 化工管理, 2017(27): 54.
NIU Run-lin. Synthesis and properties of waterborne polyurethane based polymer dyes[J]. Chemical management, 2017(27): 54.
- [44] JULIO U, MOISÈS G, JUAN S. A novel contribution to the modeling of the matting efficiency of aqueous polyurethane dispersions[J]. Prog in org coat, 2017, 109(8): 179-185.
- [45] 岳书静. 水性聚氨酯改性及其纳米复合材料的制备与性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2016.
YUE Shu-jing. Study on the preparation and properties of waterborne polyurethane and its nanocomposites[D]. Tianjin: Tianjin University of technology, 2016.
- [46] 阚丽红, 吴安丽. 水性聚氨酯的类型、合成方法和应用[J]. 印染助剂, 2020, 37(6): 10-14.
KAN Li-hong, WU An-li. Types, synthetic methods and applications of waterborne polyurethane[J]. Printing and dyeing auxiliaries, 2020, 37(6): 10-14.
- [47] 张丹丹, 闵钰茹, 黄传峰, 等. 水性聚氨酯改性的研究进展[J]. 安徽化工, 2019, 45(5): 8-10.
ZHANG Dan-dan, MIN Yu-ru, HUANG Chuan-feng, et al. Research progress of waterborne polyurethane modification[J]. Anhui chemical engineering, 2019, 45(5): 8-10.
- [48] 郭兴魁, 葛圣松. 纳米材料在水性防腐蚀涂料中的应用研究进展[J]. 涂料工业, 2017, 47(8): 83-87.
GUO Xing-kui, GE Sheng-song. Research progress on application of nano materials in waterborne anticorrosive coatings[J]. Coating industry, 2017, 47(8): 83-87.
- [49] 朱云, 李俊. PETA 对层压复合用水性聚氨酯丙烯酸酯乳液的改性研究[J]. 中国胶粘剂, 2020, 29(6): 45-48.
ZHU Yun, LI Jun. PETA modification of waterborne polyurethane acrylate emulsion for laminated composite[J]. China adhesives, 2020, 29(6): 45-48.
- [50] 余吕宏. 水性丙烯酸酯涂料改性研究进展[J]. 科技风, 2020(12): 178.
YU Lyu-hong. Research progress in modification of waterborne acrylate coatings[J]. Science and technology journal, 2020(12): 178.
- [51] 吴一帆, 赵海鹏. 国内水性聚氨酯研究进展[J]. 中外能源, 2018, 23(5): 64-72.
WU Yi-fan, ZHAO Hai-peng. Research progress of waterborne polyurethane in China[J]. China foreign energy, 2018, 23(5): 64-72.
- [52] 李晓东, 蒯珊, 岑豫皖, 等. 改性纳米氧化锆与水性聚氨酯复合涂层的防腐蚀性能[J]. 材料保护, 2017, 50(9): 1-4.
LI Xiao-dong, KUAI Shan, CEN Yu-wan, et al. Corrosion resistance of modified nano zirconia and waterborne polyurethane composite coating[J]. Material protection, 2017, 50(9): 1-4.
- [53] 王丽军, 李渊, 魏俊富, 等. 大豆油基聚氨酯泡沫塑料的制备[J]. 材料导报, 2008, 22(S2): 405-407.
WANG Li-jun, LI Yuan, WEI Jun-fu, et al. Preparation of soybean oil-based polyurethane foams[J]. Materials Review, 2008, 22(S2): 405-407.
- [54] 唐慧, 杨建军, 吴庆云, 等. 环氧树脂改性含硅自消光水性聚氨酯树脂的制备及性能[J]. 精细化工, 2015(4): 1-8.
TANG Hui, YANG Jian-jun, WU Qing-yun, et al. Preparation and properties of self extinction waterborne polyurethane resin containing silicon modified by epoxy resin[J]. Fine chemical industry, 2015(4): 1-8.
- [55] 张良均, 王光于, 刘洋. 环氧树脂改性聚氨酯羟基组份的合成及应用[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(10): 41-45.
ZHANG Liang-jun, WANG Guang-yu, LIU Yang. Synthesis and application of hydroxyl components of epoxy modified polyurethane[J]. Journal of Wuhan University of Engineering, 2012, 34(10): 41-45.
- [56] 王帅, 谢建良. 环氧树脂改性聚氨酯乳液的研究进展[J]. 四川化工, 2010, 13(3): 20-23.
WANG Shuai, XIE Jian-liang. Research progress of epoxy resin modified polyurethane emulsion[J]. Sichuan chemical industry, 2010, 13(3): 20-23.
- [57] YIN C, ROZET S, OKAMOTO R, et al. Physical properties and in vitro biocompatible evaluation of silicone-modified polyurethane nanofibers and films[J]. Nanomaterials, 2019, 9(3): 92-106.
- [58] 邓飞飞, 汪映寒. UV 固化水性聚氨酯丙烯酸酯的制备及粘接性能[C]//中国化学会 2017 全国高分子学术论文报告会摘要集. 成都: [出版者不详], 2017.
DENG Fei-fei, WANG Ying-han. Preparation and adhesive properties of UV curable waterborne polyurethane acrylate[C]//Abstracts of 2017 national polymer academic papers conference of Chinese Chemical Society. Chengdu: [s. n.], 2017.
- [59] 潘卉, 陈珊珊, 郭子健, 等. 纳米 TiO₂ 微球对聚氨酯的改性[J]. 化学研究, 2016, 27(1): 116-119.
PAN Hui, CHEN Shan-shan, GUO Zi-jian, et al. Nano TiO₂ microsphere modified polyurethane[J]. Chemical research, 2016, 27(1): 116-119.
- [60] 王寅, 傅和青, 颜财彬, 等. 纳米材料改性水性聚氨酯研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(2): 463-469.
WANG Yin, FU He-qing, YAN Cai-bin, et al. Research progress of waterborne polyurethane modified by nano materials[J]. Progress in chemical industry, 2015, 34(2): 463-469.