

不同硬段型水性聚氨酯胶黏剂的合成和性能比较

孙艳美, 郭建平, 沈加春, 陈小花, 尹笃林

湖南师范大学化学化工学院; 资源精细化与先进材料湖南省高校重点实验室, 长沙 410081

摘要 用异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)/甲苯二异氰酸酯 (TDI)、聚醚二元醇 (N210)、二羟甲基丙酸 (DMPA) 为原料, 采用两步法合成了不同硬段型聚氨酯预聚体, 并用含三乙胺的去离子水中和乳化, 乙二胺扩链, 得 TDI 型和 IPDI 型水性聚氨酯 (WPU) 胶黏剂。通过红外、黏度、热重等分析方法, 对不同硬段型 WPU 乳液、胶膜进行了结构和性能考查, 对异氰酸酯基 (NCO) 含量进行定量、定性分析。结果表明, 随着反应的进行 NCO 含量逐渐减少, 至 200min 时基本达到理论值。当 DMPA 含量分别为 3.0% (W/W) 和 8.0% (W/W) 时, 得到的 TDI 型和 IPDI 型 WPU 稳定、透明、耐溶剂性相对较好; 此条件下的黏度分别为 2000 和 6950 mPa·s; 两者的热稳定性都较好, 起始分解温度分别达到 350.8 和 295.0℃; IPDI 型 WPU 机械强度高, 拉伸强度为 3.37 MPa。综合比较各种性能, IPDI 型 WPU 胶黏剂相对较佳。

关键词 水性聚氨酯; 硬段; 性能; 胶黏剂; NCO 含量

中图分类号 O632

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)05-0068-06

Synthesis and Performance of Waterborne Polyurethanes with Different Hard Segments

SUN Yanmei, GUO Jianping, SHEN Jiachun, CHEN Xiaohua, YIN Dulin

Key Laboratory of Resource Fine-processing and Advanced Materials; College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China

Abstract Different hard segment waterborne polyurethane prepolymers are synthesized in two steps from isophorone diisocyanate (IPDI)/toluene diisocyanate (TDI), polyester polyol (N210), dimethylolpropionic acid (DMPA), using deionized water with triethylamine to neutralize and emulsify, then being chained with ethylene diamine (EDA), to obtain WPU adhesives from TDI and IPDI. The structure and properties of different hard segment WPU emulsions and films are investigated by FTIR, Viscosity, Thermo Gravimetric (TG) methods. The NCO contents are analyzed by the quantitative and qualitative analysis methods. It is shown that with the reaction in process, the NCO group content is gradually reduced, and it takes at least 200min to reach the theoretical value. WPU adhesives from TDI and IPDI emulsions are more stable, transparent, and the solvent resistance is better when the contents of DMPA are 3.0% (W/W) and 8.0% (W/W), respectively; Under these conditions, the viscosity can reach 2000 mPa·s and 6950 mPa·s, respectively. Both WPU films from TDI and IPDI have good thermal stability, and the thermal decomposition temperatures are 350.8℃ and 295.0℃, respectively. WPU from IPDI has higher mechanical strength, with tensile strength of 3.37 MPa. The overall performance of WPU adhesive prepared by IPDI is better than that by TDI.

Keywords waterborne polyurethane; hard segment; performance; adhesive; NCO content

0 引言

水性聚氨酯 (WPU) 胶黏剂是指聚氨酯溶于水或分散于

水中而形成的胶黏剂, 具有无毒、无污染、不燃、节能、容易加工等优点, 并且具有高黏接强度、耐溶剂性等许多性能, 越来

收稿日期: 2009-10-09

基金项目: 湖南省科技计划项目 (2008GK3022)

作者简介: 孙艳美, 硕士研究生, 研究方向为功能高分子材料, 电子信箱: sunyanmei2569@163.com; 郭建平 (通信作者), 教授, 研究方向为绿色化学和功能高分子材料, 电子信箱: gjp2712@163.com

越受到人们的重视,已广泛应用于软包装用复合膜黏结、内饰件黏结、织物黏结等领域^[1-2]。尤其在环境法规和环保意识逐渐完善和增强的形势下,利用水性聚氨酯取代溶剂型聚氨酯已成为一个重要的发展方向。合成水性聚氨酯的异氰酸酯原料主要包括脂肪族异氰酸酯和芳香族异氰酸酯,异氰酸酯构成聚氨酯的硬段,对 WPU 的性能具有很大的影响。目前,国内主要利用价格便宜的芳香族甲苯二异氰酸酯(TDI)合成水性聚氨酯,但其在使用过程中容易黄变,不能做浅色涂层胶或透明印刷品复合用胶黏剂。为得到高性能的水性聚氨酯胶黏剂,国内外正在寻找较优异的异氰酸酯,对此做了许多研究^[3-5]。Du 等^[6]采用二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和环己二异氰酸酯(HDI)为原料合成了拉伸强度大幅提高的水性聚氨酯胶黏剂,但 MDI 于室温下易生成不溶解的二聚体,颜色变黄,需加稳定剂,而 HDI 挥发性大,毒性也较大。本文采用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI 的一种异构体)合成了一系列水性聚氨酯胶黏剂,通过比较这两种不同硬段型水性聚氨酯胶黏剂的各项性能以及对异氰酸酯基(NCO)含量定量、定性分析,以期对水性聚氨酯胶黏剂的合成提供实验研究基础。

1 实验

1.1 实验原料

聚醚二元醇(N210,工业级,南京金陵石化有限公司),甲苯二异氰酸酯(TDI,化学纯,上海凌风化学试剂有限公司),异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,≥99.5%,拜耳德固萨),二羟甲基丙酸(DMPA,≥98%,阿法埃莎化学有限公司),N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP,化学纯,医药集团化学试剂有限公司),丙酮(AT,分析纯,湖南师范大学化学试剂厂),二丁基二月桂酸锡(DBTL,化学纯,上海山浦化工有限公司),三乙胺(TEA,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心),乙二胺(DEA,分析纯,湖南汇虹试剂有限公司),二正丁胺(DBA,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

1.2 水性聚氨酯胶黏剂的合成

将聚醚二元醇在 120℃真空 0.1MPa 条件下脱水 2h 后,降至室温。将定量($R[n(\text{NCO})/n(\text{OH})]=1.3$)聚醚二元醇加入到装有回流冷凝管、温度计的 250mL 干燥三口烧瓶中,加热到 40℃左右加入一定量($R[n(\text{NCO})/n(\text{OH})]=1.3$)的 IPDI/TDI,反应初期 N_2 保护,在 80℃反应 2h,至 NCO 含量达到第一阶段反应的理论值(用二正丁胺滴定法),降温至 70℃加入 DMPA(用 NMP 溶解),反应 3~4h,反应过程中视体系黏度大小加入丙酮,至 NCO 含量达到第二步反应的理论值,冷却至 40℃,在高速搅拌下加三乙胺的去离子水乳化 15min,继续用乙二胺扩链 30min,即得水性聚氨酯胶黏剂产品^[7]。

1.3 仪器和性能测试

1) 红外分析仪器采用 Nicolet 公司制造 Avatar370 型傅里叶变换红外光谱仪。

2) 测定按 GB/T 2793—1995 测试。先将干净的称量瓶称重,以减量法称取 1.5~2g 水性聚氨酯胶黏剂试样,置于已称重的称量瓶中,然后放于(85±2)℃的鼓风恒温烘箱内烘干一定时间,待干燥完全后,取出冷却至室温,称重。

固含量的计算式为

$$W_1 = \frac{W_2 - W}{W_1 - W} \times 100\%$$

式中, W_1 为固含量,%; W_1 为试样和称量瓶质量,g; W_2 为烘干后试样和称量瓶质量,g; W 为称量瓶质量,g。

3) 乳液胶膜的制备。将制得的乳液在玻璃板上流延成膜,然后放入烘箱中,在(85±2)℃下烘 2h 左右,制备厚度约为 1mm 的膜,放入干燥器中备用。

4) 胶膜的吸溶剂性测试。将充分干燥后的乳液胶膜剪成一定大小,称其重量(W_3),然后将其在(15±3)℃的溶剂中浸泡 24h,取出快速吸干表面溶剂后称重(W_4),其吸溶剂率为

$$\text{吸溶剂率} = \frac{W_4 - W_3}{W_3} \times 100\%$$

5) 黏度测试采用 NDJ-7 型旋转式黏度计,测得各种水性聚氨酯在(25±1)℃条件下的黏度。

6) 热稳定性测试采用 STA409PC 型差热热重分析仪(德国 Netzsch 公司),以 Al_2O_3 为参比物,在 N_2 气氛中(流速为 40mL/min)以 10℃/min 的速率从 30℃升到 600℃。

7) NCO 含量的测定按国标 GB 6743—86 采用滴定分析。

8) 胶膜拉伸强度用 WDW3020 微控电子万能试验机测得胶膜拉伸强度。

2 结果与讨论

2.1 水性聚氨酯胶黏剂的合成

采用两步法合成水性聚氨酯,第 1 步先合成聚氨酯预聚体,第 2 步加入亲水扩链剂,进而中和乳化得水性聚氨酯胶黏剂。且在乳化过程中将三乙胺溶解于去离子水中,中和反应迅速进行,可使成盐和乳化同步进行。其合成路线如图 1 所示。

DMPA 与异氰酸酯反应的活性较聚醚二醇大,故在一步法中 DMPA 优先与异氰酸酯反应,形成较长的硬段和比较密集的亲水基团序列,使分子链间含亲水基团的硬段间的静电作用以及氢键作用增强,硬段过度聚集,水分子难以溶入硬段区域中。而采用两步法时,由于亲水性的离子基团被长的聚醚二醇分子间隔地分布在分子链中,硬段有规律地分布在分子链中,使得链段之间能有规则地聚集在一起,进行较好的规整排列^[8-9],从而使制得的乳液性能较佳。

2.2 反应进程中 NCO 含量的定量和定性分析

将 $R[n(\text{NCO})/n(\text{OH})]=1.3$, $w_{\text{DMPA}}=3.0\%$ (W/W)时,合成 TDI 型 WPU,在反应加入 DMPA 及丙酮后,每隔 40min 取样,通过二正丁胺滴定法对 NCO 基含量进行定量分析,采用红外光谱图对 NCO 含量进行定性分析,探讨 NCO 含量随时间的变化,如图 2、图 3 所示。

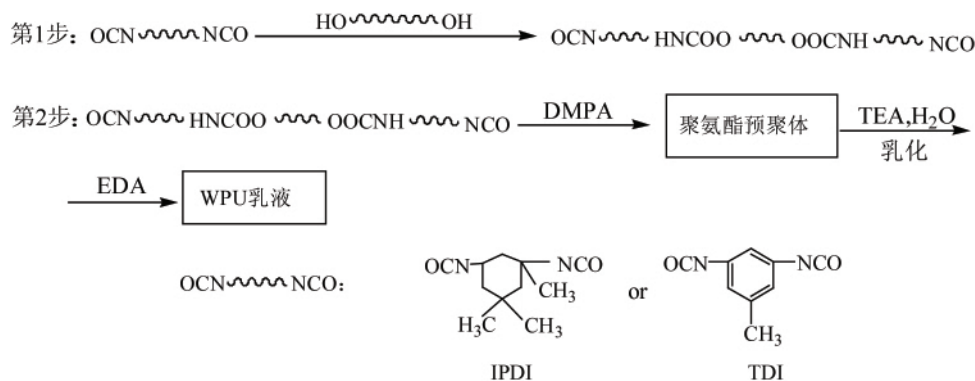


图1 水性聚氨酯胶黏剂合成路线

Fig. 1 Synthesis of WPU

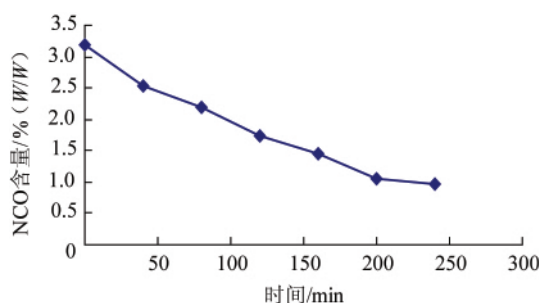


图2 NCO的含量随时间的变化

Fig. 2 Change of NCO content with the time

从图2可以看出,随着反应的进行,NCO的含量逐渐降低。在开始阶段反应较剧烈,随着时间的延长,反应逐渐平缓,在200min时,NCO的含量为1.04%(W/W),基本接近理论值0.97%(W/W),在240min时NCO的含量基本没发生变化,表明NCO基本反应完全。因此,扩链反应至少要进行200min才基本达到NCO含量的理论值。

从图3可以看出,在合成WPU的过程中,随着时间的延

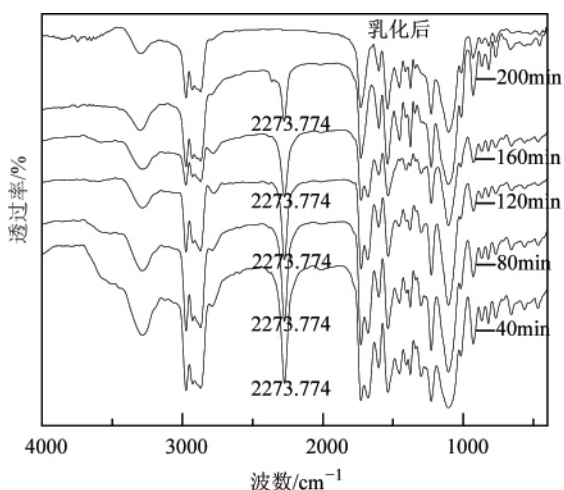


图3 反应进程中WPU的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectrum of WPU in the response

长,体系中NCO基团的特征峰强度逐渐减弱,说明NCO基的含量在不断减少。乳化后,NCO基团的特征峰消失,这是因为乳化时剩余的少量NCO将与EDA和水发生扩链反应,生成疏水性脲键,使生成的产品中游离的NCO含量降低至零,从而使合成的水性聚氨酯性能较稳定、无毒、环保。

2.3 红外光谱分析

图4是 $R[n(\text{NCO})/n(\text{OH})]=1.3$,DMPA含量分别为3.0%(W/W)和8.0%(W/W)时合成的TDI型WPU和IPDI型WPU的红外光谱图。

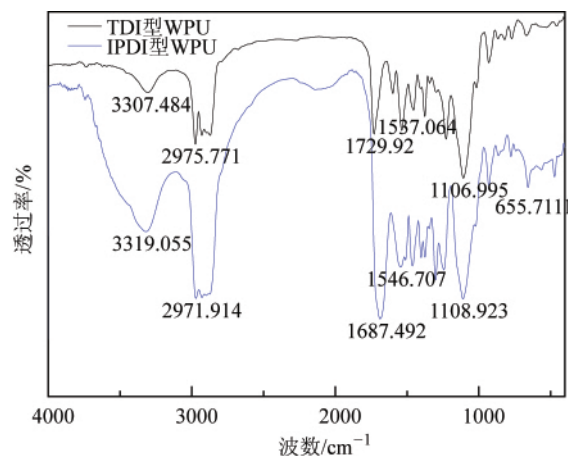


图4 WPU的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR spectrum of WPU

从图4可以看到,TDI型WPU和IPDI型WPU在 2270cm^{-1} 处均无特征峰,表明—NCO反应完全;在 3400cm^{-1} 左右几乎看不到—OH的吸收峰,且在 3307.484 和 3319.055cm^{-1} 处出现了N—H的伸缩振动吸收峰,表明聚氨酯上的—NH—已氢键化;在 1723.80 和 1687.492cm^{-1} 处表现为CONH的C=O伸缩振动峰; 1537.064 和 1546.707cm^{-1} 处均为CONH的NH变形振动峰; 1106.995 和 1108.923cm^{-1} 处均为聚氨酯中醚键C—O—C的伸缩振动峰; 2975.771 和

2971.914cm⁻¹ 处为 CH 的非对称伸缩振动峰; 图中 TDI 型 WPU 谱线 1600cm⁻¹ 处为苯环骨架的伸缩振动吸收峰, 而图中 IPDI 型 WPU 谱线则无此特征峰。这些都说明所合成的物质中确实有氨基甲酸酯生成。

2.4 吸溶剂性测试

表 1 中, 试样 1~5 和 6~10 分别是 TDI 型 WPU 和 IPDI 型 WPU 在 $R[n(\text{NCO})/n(\text{OH})]=1.3$ 时胶膜的吸溶剂性测试结果。从表中可以看出, TDI 型 WPU 和 IPDI 型 WPU 胶膜均随着 DMPA 含量的增加, 其吸溶剂率基本呈上升趋势。而 WPU 的吸水机制首先是水分子的渗入和扩散, 由于极性亲水基团容易与水缔和, 在水分子作用下, 聚氨酯分子间的相互作用、分子间距离增大, 从而导致聚氨酯溶胀甚至溶解^[10]; 吸溶剂性亦有此变化规律。因此, 在胶膜浸入 H₂O、HCl 和 NaOH 中后, 溶剂容易被聚氨酯分子链上的亲水性基团(—COOH)吸附, 亲水性基团越多, 聚合物分子链的亲水、亲溶剂性越强, 故吸水、吸溶剂性越强, 耐水、耐溶剂性越差。TDI 型 WPU 在 DMPA 含量为 3.0%(W/W) 时, 耐溶剂性相对较好, 乳液较稳定, 吸水率为 11.59%, 吸 HCl 率和吸 NaOH 率分别为 9.09% 和 20.35%; IPDI 型 WPU 在 DMPA 含量为 8.0%(W/W) 时, 乳液较透明、稳定, 吸水率为 17.41%, 吸 HCl 率和吸 NaOH 率分别为 24.85% 和 56.47%。从以上分析可知, TDI 型 WPU 胶膜明显比 IPDI 型 WPU 胶膜的耐溶剂性强。这主要是由于其结构决定的, IPDI 型为脂肪族, 构成的硬段较柔软, 溶剂易浸入, 从而使其耐溶剂性相对较差; 而 TDI 型为芳香族, 其链段刚性较强, 且硬段排列较规整, 使溶剂不易浸入, 故其耐溶剂性相对较好。

表 1 TDI 型 WPU 和 IPDI 型 WPU 胶膜的吸溶剂性
Table 1 Solvent absorption of WPU films from TDI and IPDI

WPU 类型	试样序号	DMPA 含量 /(%) (W/W)	吸溶剂率/%		
			H ₂ O	HCl	NaOH
TDI 型	1	2.0	5.66	13.33	18.64
	2	3.0	11.59	9.09	20.35
	3	4.0	11.86	27.78	38.46
	4	5.0	41.67	18.67	46.24
	5	6.0	60.87	25.64	77.50
IPDI 型	6	5.0	8.56	19.64	36.17
	7	6.0	10.94	23.08	58.11
	8	7.0	17.41	24.85	56.47
	9	8.0	18.12	32.81	74.52
	10	9.0	30.92	36.44	泛白, 溶胀

2.5 DMPA 含量对黏度的影响

图 5 中的两种柱形图分别是 $R[n(\text{NCO})/n(\text{OH})]=1.3$ 时, TDI 型和 IPDI 型 WPU 黏度随 DMPA 含量的变化。可以看出, TDI 型 WPU 黏度随 DMPA 含量的增加而增大, 大于 6.0% 时, 难以乳化, 且乳液不稳定; IPDI 型 WPU, 在 DMPA 的含量小

于 8.0%(W/W) 时, 黏度随 DMPA 含量的增加也增大。根据 O. Lorentz^[11] 的双电层理论, 乳液黏度的变化主要来自双电层的电凝滞效应, DMPA 含量越高, 预聚体成盐后与水形成水合离子稳定性就越高, 同时水合离子的双电层厚度增加、体积增大且与水分子的相互作用力增强, 导致体系的黏度增加。由图 5 可知, 当 DMPA 含量较低时, 乳液是因为聚氨酯乳液中—COOH 基含量增加, 使得乳液离子电荷数增加, 聚氨酯链与水的氢键缔合作用增强, 亲水性增强, 而且随着聚合物粒子的总表面积增加, 被吸附的水合层量也增多, 相当于增大了分散相的体积、双电层厚度, 导致粒子移动阻力增大, 从而乳液黏度上升^[12-13]。而当 DMPA 含量大于 8.0%(W/W) 时, IPDI 型 WPU 黏度却下降, 这是因为随 DMPA 含量增大, 硬段的比例相应提高, 体系的离子容易相互靠近, 因而软、硬段之间的极性差异增大, 体系的相分离程度提高, 亲水基团也容易包覆在亲油基团集合体的表面, 也就是说更易形成水包油的乳胶粒子, 因此黏度下降^[14]。TDI 型 WPU 在 DMPA 含量为 3.0%(W/W) 时, 乳液较稳定、透明, 此时黏度为 2000mPa·s, 而 IPDI 型 WPU 在 DMPA 含量为 8.0%(W/W) 时, 乳液较稳定、透明, 且黏度达到最大值 6950mPa·s。

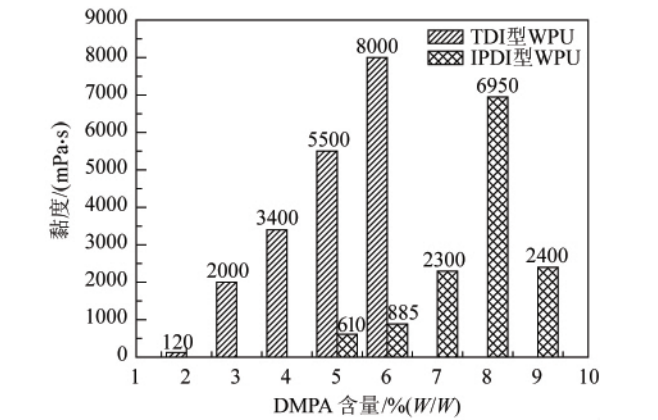
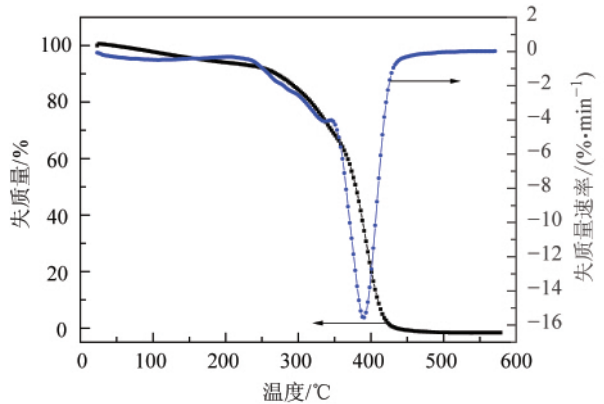


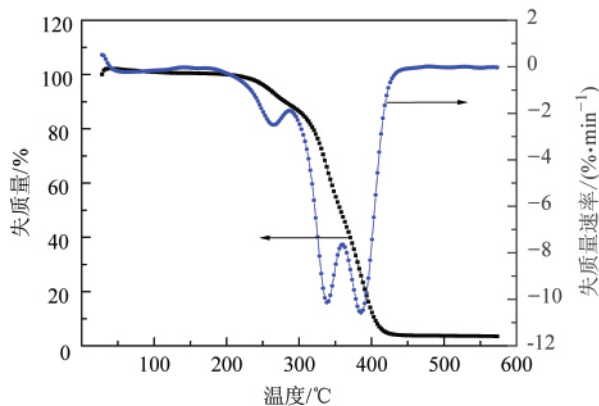
图 5 DMPA 含量对黏度的影响
Fig. 5 Effect of DMPA content on viscosity

2.6 热稳定性测试

图 6 是 $R[n(\text{NCO})/n(\text{OH})]=1.3$, DMPA 含量分别为 3.0%(W/W) 和 8.0%(W/W) 时合成的 TDI 型 WPU 和 IPDI 型 WPU 胶膜的 TG-DTG 曲线。可以看出, 图 6(a) 中胶膜的起始分解温度为 350.8℃, 在 394.3℃ 达到最大分解速率 15.89%/min; 至 415.2℃ 基本分解完毕; 573.0℃ 时失质量为 91.28%。图 6(b) 中胶膜的起始分解温度为 295.0℃, 在 338.7℃ 达到最大分解速率 11.59%/min; 从图 6(b) 可以看出, 第 1 个分解峰还没有走完, 紧接着就出现了第 2 个分解峰, 也就是说在硬段还没有分解完的时候, 软段就开始分解, 这是由于 IPDI 含有活性不同的 NCO 基团, 结构不对称, 使硬段区规整性降低, 从而导致软硬链段相分离程度减弱^[15], 因此 IPDI 型 WPU 的分解包含了软段与硬段的分解; 至 408.4℃ 基本分解完毕; 575.4℃ 时失质量为 92.74%。从以上分析可知, TDI 型 WPU 的最大分解速率比



(a) TDI 型 WPU
(a) WPU from TDI



(b) IPDI 型 WPU
(b) WPU from IPDI

图 6 水性聚氨酯胶膜的 TG-DTG 曲线
Fig. 6 TG-DTG curves of WPU films

IPDI 型 WPU 的最大分解速率大了 4.30%/min, 且 TDI 型 WPU 明显比 IPDI 型 WPU 的起始分解温度高, 热稳定性好, 这主要是由于 TDI 型 WPU 中含有刚性苯环的缘故^[16]。

2.7 胶膜拉伸强度测定

表 2 是 $R[n(\text{NCO})/n(\text{OH})]=1.3$, DMPA 的含量为 8.0%(W/W) 时合成的 IPDI 型 WPU 胶膜拉伸强度测试结果。TDI 型 WPU 胶膜表面发黏, 拉伸强度难以测试。可以看出, 随着 DMPA 含量增加, 膜的拉伸强度呈上升趋势。在 DMPA 含量为 9.0%(W/W) 时拉伸强度可达到 4.38MPa, 在 DMPA 含量为 8.0%(W/W) 时拉伸强度为 3.37MPa, 但由于后者形成的乳液较透明、稳定, 故合成 IPDI 型 WPU 时, DMPA 的最佳含量取 8.0%(W/W)。水性聚氨酯主链上的软硬段的相对比例及种类对聚氨酯胶膜的力学性能有着重要的影响。

WPU 链段结构中氨基甲酸酯键构成硬段, 多元醇构成软段, 软段赋予胶膜柔韧性和弹性, 硬段赋予胶膜强度和硬度, 而软硬段结构由合成水性聚氨酯配方中 R 值、硬段结构和 DMPA 含量调节^[17]。故在 R 值不变的条件下, 随着小分子亲水扩链剂 DMPA 含量的增加, 分子结构中硬段含量提高, 分子

表 2 IPDI 型水性聚氨酯胶膜拉伸强度
Table 2 Tensile strength of WPU films from IPDI

试样号	DMPA 含量/(% (W/W))	拉伸强度/MPa
1	5.0	0.66
2	6.0	1.59
3	7.0	2.38
4	8.0	3.37
5	9.0	4.38

内库仑力和氢键作用都增强, 从而导致胶膜拉伸强度增加。

3 结论

1) 采用二正丁胺滴定法和红外光谱图对 NCO 基含量进行定量、定性分析, 随着反应时间的延长, NCO 的含量逐渐降低, NCO 基团的特征峰强度逐渐减弱。扩链反应至少要进行 200min 才基本达到 NCO 基含量的理论值。

2) 对于 TDI 型和 IPDI 型 WPU, 当 DMPA 的含量分别为 3.0%(W/W) 和 8.0%(W/W) 时, 得到的水性聚氨酯稳定、透明、耐溶剂性相对较好; 此条件下的黏度分别为 2000 和 6950mPa·s; 两者的热稳定性都较好, 起始分解温度分别达到 350.8 和 295.0°C; IPDI 型 WPU 机械强度高, 拉伸强度为 3.37MPa; 且随 DMPA 含量的增加, TDI 型 WPU 黏度增大, IPDI 型 WPU 黏度先增大后减小。

3) TDI 型 WPU 热稳定性及耐溶剂性相对较好, 但在使用过程中容易黄变, 胶膜的表面发黏, 机械性能难以测试; 而 IPDI 型 WPU 胶膜则无表面发黏, 黄变现象, 而且其乳液透明度高、稳定性强, 机械性能相对较好; 故综合比较各种性能, IPDI 型 WPU 相对较佳。

IPDI 制备的 WPU 胶黏剂虽然综合性能比较优良, 但 IPDI 价格比较贵, 故应用较少, 国内一般采用价格便宜的 TDI 制备 WPU。综合考虑两者的优缺点, 将两种异氰酸酯混合使用, 有望成为开辟水性聚氨酯胶黏剂的又一渠道。

参考文献 (References)

- [1] 傅和青, 朱立红, 黄洪, 等. 聚丙烯稀薄膜特点及其在包装工业的应用[J]. 包装工程, 2003, 24(25): 1-3.
Fu Heqing, Zhu Lihong, Huang Hong, et al. Packaging Engineering, 2003, 24(25): 1-3.
- [2] 张烈银. 复合包装用聚氨酯胶黏剂现状与发展趋势 [J]. 中国胶粘剂, 2005(7): 10-13.
Zhang Lieyin. Adhesion in China, 2005(7): 10-13.
- [3] Lu Yongshang, Larock R C. Soybean-oil-based waterborne polyurethane dispersions: Effects of polyol functionality and hard segment content on properties[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(11): 3332-3340.
- [4] Rahman M M, Kim H-D, Lee W-K. Properties of crosslinked waterborne polyurethane adhesives with modified melamine: Effect of curing time, temperature, and HMMM content [J]. Fibers and Polymers, 2009, 10(1): 6-13.

- [5] Kong Xiaohua, Narine S S. Sequential interpenetrating polymer networks produced from vegetable oil based polyurethane and poly (methyl methacrylate)[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(8): 2221-2229.
- [6] Du H, Zhao Y, Li Q, *et al.* Synthesis and characterization of waterborne polyurethane adhesive from MDI and HDI[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 6(16): 1036-1042.
- [7] Nasrullah M J, Bahr J A, Gallagher-Lein C, *et al.* Automated parallel polyurethane dispersion synthesis and characterization[J]. *J Coat Technol Res*, 2009, 6(1): 1-10.
- [8] Tsal F J, Huang C A, Li H C. Water-borne polyurethane modified cement component: US, 5807,431[P]. 1998.
- [9] Munzmay T, Klippert U, Kobor F, *et al.* Aqueous dispersions of hydrophilic polyurethane resins: US, 6677,400[P]. 2004.
- [10] 赵建设, 刘治猛, 贾德民. 水性聚氨酯耐水性改性研究进展 [J]. *中国胶粘剂*, 2008, 29(8): 38-42.
Zhao Jianshe, Liu Zhimeng, Jia Demin. *Adhesion in China*, 2008, 29(8): 38-42.
- [11] Wen T-C, Wang Y-J, Cheng T-T, *et al.* The effect of DMPA units on ionic conductivity of PEG-DMPA-IPDI waterborne polyurethane as single-ion electrolytes[J]. *Polymer*, 1999, 40(14): 3979-3988.
- [12] 胡国文, 沈慧芳, 杨清峰, 等. 聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的合成与表征[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2007, 35(6): 64-70.

- Hu Guowen, Shen Huifang, Yang Qingeng, *et al.* *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2007, 35(6): 64-70.
- [13] Lee H-T, Wu S-Y, Jeng R-J. Effects of sulfonated polyol on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 276 (1-3): 176-185.
- [14] 司小燕, 郑水蓉, 陈欢庆. 阴离子型核壳结构水性聚氨酯丙烯酸酯复合乳液的合成[J]. *新产品新工艺*, 2008, 23(1): 32-36.
Si Xiaoyan, Zheng Shuirong, Chen Huanqing. *New Products and New Technology*, 2008, 23(1): 32-36.
- [15] Bao L, Lan Y, Zhang S. Effect of NCO/OH molar ratio on the structure and properties of aqueous polyurethane from modified castor oil [J]. *Journal of Iranian Polymer*, 2006, 15(9): 737-746.
- [16] 吕维忠, 刘波, 刘剑洪, 等. 单组分阴离子水性聚氨酯胶膜的热质研究[J]. *涂料工业*, 2007, 37(8): 9-12.
Lu Weizhong, Liu Bo, Liu Jianghong, *et al.* *Paint Coatings Industry*, 2007, 37(8): 9-12.
- [17] 胡和丰, 薛亮, 史爱华, 等. 无溶剂法制备聚酯型水性聚氨酯及性能研究[J]. *上海大学学报: 自然科学版*, 2008, 14(1): 91-95.
Hu Hefeng, Xue Liang, Shi Aihua, *et al.* *Journal of Shang Hai University: Natural Science Edition*, 2008, 14(1): 91-95.

(责任编辑 岳臣)

加入全国学会 注册个人会员登记号

中国科协所属的全国学会有192个, 如中国数学会、中国光学学会等, 您加入了您所学科的全國學會了嗎? 您擁有個人會員登記號了嗎?

如果您已經加入某一全國學會, 請趕快註冊個人會員登記號, 它將使您:

→ 通過個人會員管理系統方便地瀏覽學會概況, 登記個人參加學術活動、發表專著等信息, 發表意見和建議, 查看學會相關信息。

→ 參加所加入的全國學會舉办的學術活動, 可獲得註冊費等方面的減免優惠。

→ 在《科技導報》發表學術論文, 將獲得交納版面費的優惠, 可以8折優惠價訂閱《科技導報》。

