

建筑与环境设计用水性聚氨酯涂料的应用现状及研究进展

孟永刚^{1a,1b,2}, 王向阳^{1a,1b,2}

(1.南昌大学 a.资源环境与化工学院 b.艺术与设计学院, 南昌 330031;
2.鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 南昌 330031)

摘要: 随着环保意识的不断增强, 环保功能型水性聚氨酯建筑用涂料备受青睐。总结了近几年国内外功能型水性聚氨酯涂料在建筑与环境设计行业中的应用现状和最新研究进展。水性聚氨酯涂料具有水性涂料的环保性和聚氨酯涂料的高性能, 被广泛应用于建筑与环境设计行业, 主要有防水涂料、耐污防腐涂料、防霉抗菌涂料、耐磨抗冲击涂料和阻燃隔热涂料。由于水性聚氨酯分子中引入了亲水基团, 导致其防水性、耐污性、防腐性、防霉抗菌性、耐磨抗冲击性及阻燃隔热性等较差, 一定程度上限制了其应用范围。为了解决这一问题, 研究者们对水性聚氨酯涂料进行了纳米改性、复合改性、交联改性和共混改性等。综述了近年来, 国内外学者在水性聚氨酯涂料改性方面的研究进展, 并结合目前国内水性聚氨酯的发展水平, 提出了未来水性聚氨酯涂料的主要研究方向为通过表面改性的方法开发高性能、高品质产品, 从而实现建筑与环境设计对水性聚氨酯涂料高性能、功能化、本性能化、环保安全性以及装饰性的要求。

关键词: 水性聚氨酯; 建筑涂料; 防水涂料; 应用现状

中图分类号: TQ63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)04-0274-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.040

Application Status and Research Development of Waterborne Polyurethane Coatings in Architectural and Environmental Design

MENG Yong-gang^{1a,1b,2}, WANG Xiang-yang^{1a,1b,2}

(1. a. School of Resource, Environment and Chemical Engineering, b. School of Art and Design, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2. Key Laboratory of Ministry of Education for Poyang Lake Environment and Resource Utilization, Nanchang 330031, China)

ABSTRACT: As the environmental awareness increases continuously, environmentally friendly functional waterborne polyurethane architectural coatings are favored. The application status and the latest research progress of functional waterborne polyurethane coatings in the construction industry in recent years have been summarized. Water-borne polyurethane coatings are widely used in the construction industry due to environmental protection of water-based paint and high performance of polyurethane coating, and mainly include waterproof coating, anti-corrosion coatings, anti-mildew coatings, abrasion resistant coatings and fire retardant coatings. Due to the introduction of hydrophilic groups into the water-borne polyurethane molecules, water re-

收稿日期: 2017-11-13; 修订日期: 2018-01-24

Received: 2000-00-00; Revised: 2000-00-00

作者简介: 孟永刚 (1980—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为设计理论与方法、环境工程与人居环境。

Biography: MENG Yong-gang (1980—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: design theory and method, environmental engineering and human settlements.

通讯作者: 王向阳 (1962—), 男, 教授, 主要从事美术学与人居环境研究。

Corresponding author: WANG Xiang-yang (1962—), Male, Professor, Research focus: fine arts.

sistance, stain-resistance, anti-corrosion, antifungal and antifungal properties, abrasion and impact resistance deteriorates and the application range is limited in some certain. To solve this problem, nano-modification, compound modification, cross-linking modification and blend modification on waterborne polyurethane coatings were conducted by researchers. The main research direction of future waterborne polyurethane coating is put forward by summarizing the research progress of domestic and foreign scholars for waterborne polyurethane coatings in recent years and combining the development level of domestic waterborne polyurethane, which aims to develop high performance and high quality products by the method of surface modification so as to meet high performance, function, nature, environmental safety and decoration requirements of waterborne polyurethane coating in architectural and environment design.

KEY WORDS: waterborne polyurethane; architectural coating; waterproof coating; application status

近年来,环境污染日益严重,雾霾天气笼罩全国大部分城市,PM_{2.5}引发了人们对环境恶化的担忧和对环保的高度关注。无毒、节能、不污染环境的水性涂料因可以有效减少PM_{2.5}的排放,缓解日益恶化的环境污染问题^[1,2]而备受关注。面对不断严格的环保要求,涂料原材料厂、设备厂、生产厂都开始关注水性环保产品。水性聚氨酯(WPU)凭借其安全、环保、节能的优点成为了行业研究的焦点,已广范应用于建筑、汽车、轻工、国防等诸多领域^[3-9]。

1 建筑与环境设计用水性聚氨酯(WPU)涂料的种类

聚氨酯涂料被广泛应用在建筑与环境领域。随着对环保和节能要求的提高,涂料势必要向无溶剂、水性化方向发展。水性聚氨酯涂料具有绿色、安全、节能等优点,被列为绿色高分子环保材料。同时,水性聚氨酯涂料将水性涂料低的VOC含量与聚氨酯树脂所固有的强附着力、耐磨蚀、耐溶剂性好等优点相结合,在建筑市场拥有广阔的应用前景。水性聚氨酯涂料按性能主要分为防水涂料、防腐抗污涂料、防霉抗菌涂料、耐磨抗冲击涂料和防火隔热涂料^[10]。

1.1 防水涂料

市场上常用的防水涂料有聚氨酯类防水涂料和聚合物水泥基防水涂料两大类。其中,聚氨酯涂料以聚氨酯与煤焦油为原料,具有附着力极好,易修补,防水耐蚀性好的特点。其中,水性聚氨酯的机械性能优异,粘着性强,被广泛用作外墙屋顶、地坪、地下管道工程等建筑防水层,且将其改性后,可实现粒径细化和表面张力减小,从而提高耐水性^[11-13]。

建筑用防水涂料的防水机理有两种:1)涂膜防水,即涂料施工后,由于水分蒸发,涂料中的乳胶颗粒相互挤压成致密的涂膜,从而达到阻挡雨水或地下水渗漏的效果。2)疏水防水,是一种利用疏水基团阻挡水透过的方法,因为水基聚合物分子结构自带亲

水基团,聚合物涂膜长时间浸水会慢慢溶胀,降低防水质量。可在聚合物分子结构中引入疏水基团来提高其疏水性,使涂膜与水分子不相容,防止水分子渗透。

1.2 耐污防腐涂料

聚氨酯为分子结构中含有异氰酸基和羟基反应合成的氨基甲酸酯键的高聚物,水性聚氨酯防腐涂料主要为双组分、室温固化的羟基型聚氨酯涂料。建筑物墙面及工业设施需经常暴露在大气和雨雪环境中,因此对其耐污防腐性能要求较高。水性聚氨酯具有耐碱、耐刷洗和耐沾污等优点,作为墙面保护涂料,可以被直接涂装于水泥材料的基底上,而且还具有低成本、方便施工、易于配合其他防腐措施的优点,发展前景广阔^[14,15]。

水性聚氨酯的综合性能良好,特别是聚氨酯改性丙烯酸树脂、封闭型聚氨酯水分散体以及交联型聚氨酯水分散体,被广泛应用于外墙领域。杜洪利^[16]对水性聚氨酯采用纳米分散技术进行改性,成功制备出了性能更好的新型涂料,可用于建筑外墙。试验中的基料为水性聚氨酯树脂,分散介质为水,沉淀金红石型钛白粉、硫酸钡、云母粉(800目)为颜填料。所研制涂料在设置的标准条件下450h,不剥落、不起泡、无变色(≤ 1 级)、无裂纹粉化(≤ 1 级),且耐沾污性(5次) $\leq 15\%$,大大优于建筑行业标准中规定的“耐沾污性(5次) $< 30\%$ ”的标准,是一种耐沾污性能超常的外墙用涂料。

1.3 防霉抗菌涂料

防霉涂料的主要特点是既具有优良的防霉抗菌性能,又具有良好的装饰性能,通常被用于易生长霉菌的建筑物表面。

水性聚氨酯涂料含有大量的亲水基团,其表面易滋生微生物,从而受到感染而发生质变,失去对建筑设施的防护。同时,对环境以及人体也有一定危害^[17-19]。因此,需在水性聚氨酯中加入合适的杀菌剂

或者防霉剂来抑制微生物的侵害。

防霉杀菌涂料的制备分为物理方法和化学方法。其中,物理方法是指利用共混搅拌、静电纺丝或表面涂覆等手段,物理混合抗菌剂与水性聚氨酯涂料来实现抗菌性能。该方法简单易行,可选抗菌剂种类多,但是聚氨酯基材与抗菌剂结合的稳定性不足。化学方法是指将特定杀菌剂或者防霉剂通过化学键合作用与聚氨酯材料结合制成复合乳液,使水性聚氨酯具备防霉抗菌性能。该方法制备的抗菌基团可长效发挥作用,但其制备相对复杂且生产成本较高。

在研制和使用发霉抗菌涂料时,应首先测定环境中的霉菌种类,采用对该霉菌较敏感的杀菌抑制剂,“复配型”防霉剂效果更佳^[20]。目前,报道的防霉抗菌水性聚氨酯涂料可用于抗菌材料、伤口愈合敷料、木器涂料和地坪涂料等^[21]。

1.4 耐磨抗冲击涂料

耐磨抗冲击水性聚氨酯涂料具有粘结力强、耐磨性好、抗冲击力强等优点,被广泛用于室内运动用地面,也可直接应用于水泥基地面。在外界循环摩擦、冲击作用下,涂层表面不会发生起皮、剥离等损坏情况。而双组分耐磨抗冲击水性聚氨酯涂料与水泥地面具有良好的粘结、耐刮擦性、耐磨性、耐化学品等,固化后的涂层弹性好、手感舒适,施工后地坪整体性较好^[22]。2008年北京奥运会场馆的国家游泳中心艺术地坪、2010年上海世博会展示地坪以及德国中心等重要工程均成功应用了该类型涂料,上述工程基于水性双组分聚氨酯涂料和无溶剂聚氨酯自流平的结合及其优异的抗冲击、耐磨及耐刮擦特性^[22]。陈凯^[23]研制了一种由多异氰酸酯—NCO—基团和硅丙水分散体—OH—基团配制而成的双组分水性聚氨酯地坪涂料。沈剑平^[24]发现研发的复合耐磨涂料经压力试验后,漆膜表面仅有轻微压痕,且可轻易擦除,耐磨性好。

1.5 阻燃隔热涂料

水性聚氨酯在墙体涂料、皮革涂饰剂等行业的应用也较多,但这些行业都存在易燃风险,因此研制开发具有阻燃效果的水性聚氨酯尤为重要。水性聚氨酯涂料的阻燃性一般是在水性聚氨酯链段中加入氮、磷、卤素等元素^[25-27]和适量的助剂协同实现。

目前,关于水性聚氨酯阻燃改性的研究主要集中在反应型、膨胀型以及添加型阻燃体系。其中,反应型聚氨酯是将含有有阻燃功能基团的单体引入水性聚氨酯分子结构中,使水性聚氨酯具有较好的阻燃效果,所制得的阻燃水性聚氨酯结构较稳定^[28,29]。

经济的快速发展给社会带来了较大的能源负担和建筑能耗,节约能源、减少能源流失成为建筑行业

努力的方向,建筑水泥基外墙、玻璃外墙用隔热涂料应运而生。研究发现在水性聚氨酯中加入纳米功能填料,可制得隔热性和透明性较好的建筑隔热涂料。廖阳飞等^[30]以聚氨酯为基料,用纳米氧化铟锡(ITO)浆料为颜填料制备出水性透明隔热的玻璃涂料,并制得了具有良好隔热效果和可见光透射比的隔热夹层玻璃。

2 建筑与环境设计用水性聚氨酯(WPU)涂料的性能改进

水性聚氨酯(WPU)分子中引入了亲水基团,在耐水性、耐候性、耐溶剂性及隔热保温性等方面表现欠佳,一定程度上限制了其使用范围。然而由于水性聚氨酯材料的分子结构灵活多变,其性能也因此可以千变万化。根据水性聚氨酯(WPU)的应用领域和性能要求,研究人员通过对其进行多方面改性,如纳米改性、复合改性、交联改性、共混改性等,研制得到了防水性能、耐污性能、防腐性能、防霉抗菌性能、耐磨抗冲击性能及阻燃隔热性能等较好的特殊功能涂料,在建筑涂料行业中具有广阔的市场和应用前景^[31]。

2.1 WPU 耐污性能改进

双组分水性聚氨酯涂料通过化学交联反应成膜,漆膜的柔韧性较高,且在高温下也不会发生软化,能很好地匹配基层的弹性。此外,漆膜具有一定的亲水性,可以被雨水均匀浸润,从而将表面的灰尘、杂质等清洗干净,具有优异的抗沾污性能,满足了外墙涂料的使用要求^[32-33]。刘微^[34]采用水热合成法制备了石墨烯基杂化材料改性水性聚氨酯涂层,其以水性聚氨酯为基材,引入石墨烯基/TiO₂杂化材料制备得到复合涂料,研究发现当石墨烯基/TiO₂杂化材料的质量分数为5%时,制备的酸化石墨烯/TiO₂杂化材料改性聚氨酯涂层在光照条件下有更高的降解率,具有较高的防污性能。分析原因是石墨烯电导率较高,能及时导出电子,在合成反应中能够抑制空穴和光生电子复合,使光催化反应效率大大提高,从而改善水性聚氨酯涂层的防污性能。

2.2 WPU 防水性能改进

目前,建筑用防水涂料主要是溶剂型聚氨酯涂料,但溶剂型聚氨酯涂料容易污染环境和危害人体健康。随着环保力度的不断加大,防水涂料向无溶剂、水性化方向发展。Tan J等^[35]首先通过表面改性纳米二氧化硅来降低其表面羟基含量,然后将其与水性聚氨酯进行复合,得到具有良好稳定性和力学性能的复合材料乳液,成膜后的材料具有良好的耐水性。

吴蔡等^[36]采用种子乳液聚合成核/壳结构的水性聚氨酯/丙烯酸酯乳液。其中, PU/PA 复合乳液是在 PU 乳液的基础上不添加任何乳化剂而将丙烯酸酯在聚氨酯种子乳液上聚合形成的用于防水涂料的水性聚氨酯高弹性树脂。该研究以 $m(\text{PA}):m(\text{PU})=0.5$ 时涂膜的防水性能最好。Stankovic A 等^[37]研制得到纳米氧化锌/水性聚氨酯复合涂料, 研究发现复合涂料体系随着纳米氧化锌含量的增加, 自由体积发生了减小, 物理交联密度和玻璃化温度得到增大, 耐水性有明显改善。

2.3 WPU 防腐性能改进

钢材在建筑领域应用广泛, 容易受到大气腐蚀、雨水腐蚀等, 采用防腐涂料是有效且低廉的防腐、防锈方法^[38-41]。水性聚氨酯涂料因其无毒、无污染及低 VOC 排放的特点成为了外墙防腐涂料的优选, 研究发现可以通过对其进行防腐性能改性达到防腐和环保的目的^[42]。刘保磊^[43]采用水性聚氨酯为基材, 以水溶性醇酸树脂和亲水改性的多异氰酸酯作为固化剂, 制备了水性双组分聚氨酯工业涂料, 研究结果表明制备的漆膜不仅性能可以达到溶剂型双组分聚氨酯涂料的性能, 而且具备优异的防腐蚀性。

丙烯酸树脂具有优良的耐候性, 采用丙烯酸树脂对水性聚氨酯进行改性制备的复合涂料可使两者的优点有机结合。例如 Xu 等^[44]以水性聚氨酯为基材, 加入甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸丁酯 (BA) 和苯乙烯 (St) 制备的复合涂料具有优良的耐碱防腐性能。

有机硅兼具有机化合物和无机化合物的双重特性, Pathak 等^[45]采用溶胶-凝胶技术, 以水性聚氨酯涂料为基材, 引入 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS) 和甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 对水性聚氨酯进行改性, 制备了有机硅聚氨酯水性涂料, 结果表明有机硅的加入有效增强了水性聚氨酯涂料的耐腐蚀性。

纳米材料具有独特的表面效应、界面效应、体积效应等, 研究发现在水性聚氨酯中引入纳米粒子进行改性可有效改善涂料的防腐效果^[46]。

2.4 WPU 隔热性能改进

环保节能类建筑涂料备受青睐, 目前研究最广的是能够减少太阳能辐射的隔热涂料^[47]。其中, 外墙玻璃的隔热性能是建筑节能的重点, 因此提高玻璃表面涂层隔热性能的研究越来越多。例如 Li 等^[48]以水性聚氨酯为基材, 引入利用盐酸和 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 处理的 SiO_2 空心球, 两者之间有较好的相容性, 通过紫外-可见吸收光谱和热阻定量叠加法, 证明当 SiO_2 空心球的最佳质量分数为 0.25% 时所制备的水性涂膜具有最佳的保温隔热性能, 这种涂膜

在建筑节能窗中应用广泛。

研究发现由于纳米材料具有小尺寸效应、光学效应、表面效应等特殊性质, 将其引入到水性聚氨酯涂料中能够提高隔热性能。例如张超^[49]以水性聚氨酯为基料, 用包覆的表面改性的 ATO 纳米粉为透明隔热填料, 制备出了隔热性能优良的透明隔热水性涂料。Kim B K 等^[50]以疏水性纳米硅为改性剂, 以 DMPA、PTMG 等为基料, 运用机械共混方法制备了一系列不同纳米硅含量的改性水性聚氨酯涂料, 研究结果发现随着纳米硅含量的增多, 水性聚氨酯涂料的耐热性增强。

2.5 WPU 防霉抗菌性能改进

水性聚氨酯涂料中含有大量亲水基团, 为细菌生存提供了可能, 导致其更易受到周围环境中霉菌的侵害, 存在被霉菌催化水解、老化并导致变色和异味等失效情况, 因此开发高效的抗菌水性聚氨酯涂层材料尤为重要^[51]。

可以将纳米银、纳米 ZnO 等无机抗菌剂物理混合到水性聚氨酯涂料中, 制备成复合型涂料。金祝年等^[52]选择添加质量分数为 1% 以下的阴离子羟基硅油微乳液, 选用多元胺作为扩链剂, 以 SiO_2 为载体基的纳米银化合物作为水性木器漆的抗菌粉, 采用内乳化法在聚氨酯主链上引入亲水基形成自乳化 WPU 分散体, 制成的纳米水性聚氨酯涂料具有较强的抗菌和吸附甲醛的作用。Sirisathikul C 等^[53]利用纳米氧化锌改性水性聚氨酯, 研究发现由于纳米氧化锌的加入, 使得复合材料对金黄色葡萄球菌以及大肠杆菌具有较高的抗菌活性。Akbarian 等^[54]在低碳钢上分别涂覆不含纳米银的 WPU 涂料和加入纳米银的 WPU 涂料, 将涂覆后的低碳钢放在 NaCl 溶液中进行实验, 研究发现加有纳米银的 WPU 涂料无显著变化, 而未加入纳米银的 WPU 涂料存在降解现象, 这说明纳米银能够显著提高 WPU 的抗菌性。Wattandorn 等^[55]将硝酸银溶液与 WPU 进行搅拌, 涂膜后制备含有 AgNP 的 WPU 薄膜, 试验结果表明能够杀灭 99.99% 的大肠杆菌, 抗菌效果极佳。L Xiong 等^[19]以水性聚氨酯为基料, 加入 ZnO 和镍铝水滑石 (NiAl-LDH) 制成新型的水性聚氨酯复合涂料。研究结果表明, 当 NiAl-LDH/ZnO 质量分数在 1.5% 以下时, 这种复合涂料抗菌性能较好, 特别是对大肠杆菌、革兰氏阴性细菌和革兰氏阳性金黄色葡萄球菌有着优异的抗菌效果。

3 建筑与环境设计中水性聚氨酯 (WPU) 涂料的应用

在地坪涂料领域, 水性双组分聚氨酯涂料和无溶

剂聚氨酯自流平的结合,具有优异的抗冲击、耐磨及耐刮擦等特性,可应用于办公室、公共场所、过道、仓库、车间、户外球场、停车场等地坪。北京国家游泳中心艺术地坪、上海世博会生态家展示地坪以及德国中心等工程均成功应用了该类型涂料,如图 1、2 所示。



图 1 水性聚氨酯艺术地坪 1
Fig.1 Waterborne polyurethane art floor 1



图 2 水性聚氨酯艺术地坪 2
Fig.2 Waterborne polyurethane art floor 2

在墙面涂料领域,水性聚氨酯涂料具有耐候、易清洁、漆膜坚韧、耐刮擦、耐化学品等性能,可以作为高性能涂料应用于建筑的内外环境,比如食品加工厂、电子厂洁净房或医院内墙,厨房和卫生间墙面及天花,幼儿园、学校和其他公共场所的抗涂鸦墙面,平衡柔韧性及耐沾污性的弹性体系面漆,真石漆、质感涂料的防层罩面清漆,石材或清水混凝土表面保护清漆等。

4 总结及展望

水性聚氨酯涂料自身性能的不足,限制了其在建筑与环境设计行业的广泛应用。但已有较多学者通过改性的手段改善了其耐水、耐腐蚀、隔热保温等性能,扩大了其应用范围。在绿色、环保涂料需求增加及建筑领域投资巨大的环境下,水性涂料技术的发展与应用已成为趋势。在研究方面,应集中力量开发高性能、高品质的水性聚氨酯涂料,在保持聚氨酯本身优良特性的前提下,满足当前节约、环保的要求。

参考文献

- [1] TAN J, LIU W, WANG Z, et al. Preparation and Performance of Waterborne UV-curable Polyurethane Containing Long Fluorinated Side Chains[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(8): 20-24.
- [2] BAO L H, LAN Y J, ZHANG S F. Synthesis and Properties of Waterborne Polyurethane Dispersions with Ions in the Soft Segments[J]. Journal of Polymer Research, 2006, 13: 507-514.
- [3] ZHANG Tan, ZOU Xiao-xuan, ZHANG Shu-juan, et al. Effect of Entropy Penalty on Selective Distribution of Aluminum Borate Whiskers in Isotactic Polypropylene (iPP) /Syndiotactic Polypropylene (sPP) Blends[J]. Polymer, 2009, 50: 3047-3054.
- [4] 全锋. 水性聚氨酯研究进展综述[J]. 光谱实验室, 2000(1): 55-60.
TONG Feng. Summarization of the Study Progress about Hydrophilic Polyurethane[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2000(1): 55-60.
- [5] 鲍俊杰, 周海峰, 饶喜梅, 等. 水性聚氨酯涂料复合改性研究及应用进展[J]. 聚氨酯, 2006(5): 76-80.
BAO Jun-jie, ZHOU Hai-feng, RAO Xi-mei, et al. Waterborne Polyurethane Coatings Research and Application Progress of Modification[J]. Polyurethane, 2006(5): 76-80.
- [6] 陈红. 水性聚氨酯涂料技术进展[J]. 涂料工业, 2006, 36(3): 47-51.
CHEN Hong. Progress in Technology of Ammonia Aqueous Polyurethane Coating Vinegar[J]. Paint & Coatings Industry, 2006, 36(3): 47-51.
- [7] 张军科. 水性聚氨酯研究进展[J]. 化学与黏合, 2010(5): 58-62.
ZHANG Jun-ke. Progress in Study on Waterborne Polyurethanes[J]. Chemistry and Adhesion, 2010(5): 58-62.
- [8] XU H P, YANG D Y, GUO Q, et al. Waterborne Polyurethane-acrylate Containing Different Polyether Polyols: Preparation and Properties[J]. Polymer Plastics Technology and Engineering, 2012, 51: 50-57.
- [9] 杨清峰, 瞿金清, 陈焕钦. 水性聚氨酯涂料技术进展综述[J]. 化工科技市场, 2004(10): 17-21.
YANG Qing-feng, QU Jin-qing, CHEN Huan-qin. Technical Development of Waterborne Polyurethane Paint[J]. Chemical Technology Market, 2004(10): 17-21.
- [10] MA X Y, ZHANG W D. Effects of Flower-like ZnO Nanowhiskers on the Mechanical, Thermal and Antibacterial Properties of Waterborne Polyurethane[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(7): 1103-1109.
- [11] SARIER N, ONDER E. Thermal Insulation Capability of PEG-containing Polyurethane Foams[J]. Thermochim Acta, 2008, 475(1-2): 15-21.
- [12] 张凡, 杨建军, 吴庆云, 等. 环保节能型水性聚氨酯建筑涂料研究进展[J]. 粘接, 2014(2): 75-79.
ZHANG Fan, YANG Jian-jun, WU Qing-yun, et al. Progress of Environmentally Friendly and Energy-saving Waterborne Polyurethane Architectural Coatings[J]. Ad-

- hesion, 2014(2): 75-79.
- [13] 孙宁, 程兰兰. 水性聚氨酯的改性研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2006, 21(4): 7-11.
SUN Ning, CHENG Lan-lan. Progress of the Modification Study on Waterborne Polyurethane[J]. Polyurethane Industry, 2006, 21(4): 7-11.
- [14] CHEN L, WANF X, JIA Z, et al. Use of Precipitated Silica with Silanol Groups as an Inorganic Chain Extender in Polyurethane[J]. Materials and Design, 2015, 87: 324-330.
- [15] 朱健佳, 张胜, 张晓强. 水性聚氨酯涂料防锈应用[J]. 建筑工程技术与设计, 2014(23): 688-690.
ZHU Jian-jia, ZHANG Sheng, ZHANG Xiao-qiang. Waterborne Polyurethane Coating Antirust Application[J]. Architectural Engineering Technology and Design, 2014 (23): 688-690.
- [16] 杜洪利. 一种水性聚氨酯型建筑外墙涂料的制备[J]. 廊坊师范学院学报, 2012, 12(4): 62-64.
DU Hong-li. Preparation of Building Exterior Wall Coating on Aqueous Polyurethane Resin[J]. Journal of Langfang Teachers College, 2012, 12(4): 62-64.
- [17] NURDIN N, HELARY G, SAUVET G. Biocidal Polymers Active by Contact. II. Biological Evaluation of Polyurethane Coatings with Pendent Quaternary Ammonium Salts[J]. Applied Polymer Science, 1993, 50(4): 663-670.
- [18] 刘士荣, 徐杨军, 倪忠斌, 等. 水性聚氨酯/纳米 TiO_2 复合乳液制备及其抗菌性能的研究[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(8): 1144-1148.
LIU Shi-rong, XU Yang-jun, NI Zhong-bin, et al. Preparation of the Waterborne Polyurethane/Nano- TiO_2 Compound Emulsion and Its Antibacterial Properties[J]. Chemical Research and Application, 2013, 25(8): 1144-1148.
- [19] XIONG L, ZHANG W D, SHI Q S, et al. Waterborne Polyurethane/ $\text{NiAl-LDH}/\text{ZnO}$ Composites with High Antibacterial Activity[J]. Polymers Advanced Technologies, 2015, 26: 495-501.
- [20] ZHANG X D, SU H J, ZHAO Y, et al. Antimicrobial Activities of Hydrophilic Polyurethane /Titanium Dioxide Complex Film under Visible Light Irradiation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, 199(2): 123-129.
- [21] 钟达飞, 谢伟, 鲍俊杰, 等. 抗菌水性聚氨酯的合成及其性能研究[J]. 涂料工业, 2007, 37(9): 37-39.
ZHONG Da-fei, XIE Wei, BAO Jun-jie, et al. Preparation and Characterization of Anti-microbial Waterborne Polyurethane[J]. Paint & Coatings Industry, 2007, 37(9): 37-39.
- [22] 张之涵, 朱德勇, 沈剑平, 等. 双组分水性聚氨酯建筑涂料[J]. 涂料技术与文摘, 2010(12): 36-40.
ZHANG Zhi-han, ZHU De-yong, SHEN Jian-ping, et al. Two Components Waterborne Polyurethane Coatings for Constructions[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2010 (12): 36-40.
- [23] 陈凯. 双组分水性聚氨酯地坪涂料的合成与研究[J]. 涂料技术与文摘, 2010(12): 33-35.
CHEN Kai. Preparation and Investigation of the Two-component Waterborne Polyurethane Floor Coating[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2010(12): 33-35.
- [24] 沈剑平, 张之涵, 魏亮, 等. 高性能环保型聚氨酯地坪涂料[J]. 涂料技术与文摘, 2012(8): 18-26.
SHEN Jian-ping, ZHANG Zhi-han, WEI Liang, et al. Progress in High Performance Environment Friendly PU Floor Coatings[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2012(8): 18-26.
- [25] GERARD L, JUAN C R, MARINA G, et al. Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis: Current State-of-the-art[J]. Biomacromolecules, 2010(11): 2825-2835.
- [26] 张冠琦, 陈何国, 侯甫文. 水性透明隔热涂料的制备与研究[J]. 门窗, 2009(10): 43-46.
ZHANG Guan-qi, CHEN He-guo, HOU Fu-wen. Preparation and Study on Water-based Transparent Heat Insulation Coatings[J]. Doors and Windows, 2009(10): 43-46.
- [27] 张洪磊. 水性聚氨酯的阻燃改性及性能研究[J]. 涂料工业, 2012(12): 29-33.
ZHANG Hong-lei. Flame-retardant Modification of Waterborne Polyurethane and Determination of Its Properties[J]. Paint & Coatings Industry, 2012(12): 29-33.
- [28] JING H, FENG Z. Self-assembled Fabrication and Flame-retardant Properties of Reduced Graphene Oxide/ Waterborne Polyurethane Nanocomposites[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2014, 118(3): 1561-1568.
- [29] CHANG W Y, PAN Y W, CHUANG C N, et al. Fabrication and Characterization of Waterborne Polyurethane (WPU) with Aluminum Trihydroxide (ATH) and Mica as Flame Retardants[J]. Journal of Polymer Research, 2015, 22(12): 243.
- [30] 廖阳飞, 张旭东, 雷贝, 等. 透明隔热夹层玻璃涂料的合成及应用[J]. 化学建材, 2009, 25(2): 21-23.
LIAO Yang-fei, ZHANG Xu-dong, LEI Bei, et al. Synthesis and Application of Transpanrent Insulated Laminated Glass Coating[J]. Chemical Materials for Construction, 2009, 25(2): 21-23.
- [31] DU L, WANG Y, ZHANG W. Preparation of Nonaqueous Silver Nanosuspensions by in Situ Dispersion of the Surface-modified Nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2016, 501: 114-121.
- [32] 史立平, 孔志元, 何庆迪, 等. 水性双组分聚氨酯地坪涂料的研制[J]. 涂料技术与文摘, 2013, 34(7): 24-29.
SHI Li-ping, KONG Zhi-yuan, HE Qing-di, et al. Preparation of 2K-PU Floor Coatings[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2013, 34(7): 24-29.
- [33] 陆婷, 邹玲玲, 朱爱萍. 耐油污聚氨酯-苯丙-含氟丙烯酸酯共乳液的制备[J]. 中国胶粘剂, 2014, 23(9): 13-17.
LU Ting, ZOU Ling-ling, ZHU Ai-ping. Study on Preparation and Application of Crosslinked Waterborne Nitrocellulose Emulsion[J]. China Adhesives, 2014, 23(9): 13-17.
- [34] 刘微. 石墨烯基杂化材料改性水性聚氨酯研究[D]. 大

- 连: 大连海事大学, 2015.
- LIU Wei. Study on the Modifaction of Water Borne Polyurethane by Graphene Based Hybrid Material[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2015.
- [35] TAN J, LIU W, WANG Z, et al. Preparation and Performance of Waterborne UV-curable Polyurethane Containing Long Fluorinated Side Chains[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(8): 20-24.
- [36] 吴蓁, 郭青. 水性聚氨酯弹性树脂及其建筑防水涂料的制备与研究[J]. 防水材料料与施工, 2005(6): 56-60.
- WU Zhen, GUO Qing. Preparation and Study of Waterborne Polyurethane Elastic Resin and Its Architectural Waterproof Coating[J]. Water-proof Materials and Construction, 2005(6): 56-60.
- [37] STANKOVIC A, SEZEN M, MILENKOVIC M, et al. PLGA/Nano-ZnO Composite Particles for Use in Bio-medical Applications: Preparation, Characterization, and Antimicrobial Activity[J]. Polymer Chemistry, 2016, 23(7): 3913-3922.
- [38] 郑绍军, 张德震. 核壳型丙烯酸酯改性水性聚氨酯的合成和表征[C]//高分子材料科学与工程研讨会论文集, 绵阳: [出版者不祥], 2006: 60-61.
- ZHENG Shao-jun, ZHANG De-zhen. Synthesis of Core-Shell Styre Aqueous Polyacrylate-polyurethane//Theses of Symposium on Science and Engineering of Polymer Materials, Mianyang: [s. n.], 2006: 60-61.
- [39] 罗春晖, 翟金清, 陈焕钦. 水性聚氨酯的交联改性及其性能[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(4): 650-654.
- LUO Chun-hui, ZHAI Jin-qing, CHEN Huan-qin. Cross-linking Modification of Aqueous Polyurethane Dispersions and Its Properties[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2009, 23(4): 650-654.
- [40] 姜守霞, 孙威, 周照毅. 环氧改性水性聚氨酯涂料的合成研究[J]. 应用化工, 2003, 32(5): 17-21.
- JIANG Shou-xia, SUN Wei, ZHOU Zhao-yi. Study on Synthesis of Water-borne Polyurethane Paint Modified by Epoxy Resin[J]. Applied Chemical Indurstry, 2003, 32(5): 17-21.
- [41] LIU Z Y, LI X G, DU C W, et al. Stress Corrosion Cracking Behavior of X70 Pipe Steel in an Acidic Soil Environment[J]. Corrosion Science, 2008, 50(8): 2251-2257.
- [42] 吴校彬, 傅和青, 黄洪. 防腐涂料用水性聚氨酯-环氧树脂-丙烯酸酯复合分散液合成与性能[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(4): 296-299.
- WU Xiao-bin, FU He-qing, HUANG Hong. Preparation and Preformance of Aqueous Polyurethane-epoxy-acrylate Hybrid Dispersions for Anticorrosion[J]. Corrosion Science and Protechtion Technology, 2007, 19(4): 296- 299.
- [43] 刘保磊. 双组分水性聚氨酯涂料的制备及性能研究[J]. 现代涂料与涂装, 2007(7): 24-26.
- LIU Bao-lei. The Preparation and Properties of Two-component Waterborne Polyurethane Coatings[J]. Modern Paint & Finishing, 2007(7): 24-26.
- [44] XU H P, YANG D Y, GUO Q, et al. Waterborne Polyurethaneacrylate Containing Different Polyether Polyols: Preparation and Properties[J]. Polymer Plastics Technology and Engineering, 2012, 51(1): 50-57.
- [45] PATHAK S S, SHARMA A, KHANNA A S. Value Addition to Waterborne Polyurethane Resin by Silicone Modification for Developing High Performance Coating on Aluminum Alloy[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 65(2): 206-216.
- [46] HONARKAR H, BARMAR M, BARIKANI M. Synthesis, Characterization and Properties of Waterborne Polyurethanes Based on Two Different Ionic Centers[J]. Fibers and Polymers, 2015, 16(4): 718-725.
- [47] LUO F, WU K, LU M, et al. Thermal Degradation and Flame Retardancy of Microencapsulated Ammonium Polyphosphate in Rigid Polyurethane Foam[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2015, 120(2): 1327-1335.
- [48] LI Y C, WU X F, WANG Z, et al. Composite Thin Film of Silica Hollow Spheres and Waterborne Polyurethane: Excellent Thermal Insulation and Light Transmission Performances[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 133: 642-648.
- [49] 张超. 氧化锡锡透明隔热涂层材料的制备研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- ZHANG Chao. Preparation of Antimony Doped Tin Oxide Transparent Heat-insulating Coatings[D]. Hang-zhou: Zhejiang University, 2014.
- [50] KIM B K, SEO J W. Properties of Waterborne Polyurethane/Nanosilica Composite[J]. Macromolecular Research, 2003, 11(3): 198-201.
- [51] 魏晓慧, 王润泽, 林松, 等. 抗菌水性聚氨酯研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2017, 32(3): 5-7.
- WEI Xiao-hui, WANG Run-ze, LIN Song, et al. Research Progress of Antimicrobial Waterborne Polyurethane[J]. Polyurethane Industry, 2017, 32(3): 5-7.
- [52] 金祝年, 方锡武. 纳米改性水性木器漆的研制[J]. 化工新型材料, 2008, 36(9): 74-75.
- JIN Zhu-nian, FANG Xi-wu. The Development of nanomodification Waterborne Wood Coatings[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(9): 74-75.
- [53] SIRISATHITKUL C, PHOLNAK C, CHAREONSUK T, et al. Comparative SAXS, DSC and FT-IR Spectra of Polyurethane Coatings Filled with Hexagonal and Sword-like Zinc Oxide[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2016, 41(6): 2339-2344.
- [54] AKBARIAN M, OLYA M E, MAHDAVIAN M, et al. Effects of Nanoparticulate Silver on the Corrosion Protection Performance of Polyurethane Coatings on Mild Steel in Sodium Chloride Solution[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77: 1233-1240.
- [55] WATTANODORN Y, JENKAN R, ATORNNGITJAWAT P, et al. Antibacterial Anionic Waterborne Polyurethanes/Ag Nanocomposites with Enhanced Mechanical Properties[J]. Polymer Testing, 2014, 40: 163-169.