

· 研究论文 ·

高强度、高透明的生物基水性聚氨酯的结构设计与性能

吴耀文^{1†} 甘 淼^{1†} 赵秀英^{1,2*} 胡仕凯^{1,2*} 张立群^{1,2}

(北京化工大学 ¹北京市先进弹性体材料研究中心 ²有机-无机复合材料国家重点实验室 北京 100029)

摘 要 聚氨酯涂料被广泛用作各种基材的保护层和装饰层. 然而, 大量使用溶剂型涂料会造成环境污染. 水性聚氨酯涂料具有低毒性和低挥发性有机物排放的特点, 是一种环保型涂料, 但制造水性聚氨酯的主要原材料来自不可持续的石油资源. 本研究利用生物基聚三亚甲基醚二醇(PO3G)通过预聚体法合成了一系列生物基含量在60%左右的生物基水性聚氨酯(WPU), 对WPU的结构和性能进行了系统表征. 结果表明, 随着亲水扩链剂含量的提高, 乳液的粒径和样品的断裂伸长率降低, 乳液的Zeta电位绝对值和黏度, 胶膜微相分离程度, 拉伸强度和杨氏模量提高, 其中WPU-7样品的拉伸强度和杨氏模量分别达到55.2和77.1 MPa, 韧性为97.18 MJ·m⁻³, 所有样品在可见光波长范围内透光率均超过89%, 此材料有望应用于显微镜镜片等领域的保护和装饰. 这项研究为设计具有优异性能的生物基WPU提供了新思路, 从而减少对石化资源的依赖.

关键词 生物基, 水性聚氨酯, 微相分离, 高强度, 高透明

引用: 吴耀文, 甘淼, 赵秀英, 胡仕凯, 张立群. 高强度、高透明的生物基水性聚氨酯的结构设计与性能. 高分子学报, 2025, 56(1), 36–46

Citation: Wu, Y. W.; Gan, M.; Zhao, X. Y.; Hu, S. K.; Zhang, L. Q. Structural design and property of high strength and high transparency bio-based waterborne polyurethane. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(1), 36–46

溶剂型聚氨酯涂料具有优异的装饰性、防腐性能强、附着力强、耐磨性好、强度高、施工环境要求简单等优点^[1,2], 被应用在生活中的各个领域. 但溶剂型聚氨酯中含有大量有机溶剂, 这些溶剂在涂料生产、施工期间容易挥发进入大气中, 不仅会污染环境, 还会危害人体健康^[3]. 随着人们对保护环境的愈发重视, 世界各国都颁布了更严格的法律来限制挥发性有机物(VOCs)的排放, 涂料行业研究和应用VOC排放低、环保的水性涂料逐步成为新的必然趋势^[4,5]. 在当今的各种水性涂料中, 水性聚氨酯(WPU)是以水为溶剂的新型聚氨酯体系, 不仅具有聚氨酯树脂的优良特性, 同时还具有低成本、不易燃、环保、适

用范围广等优势, 这使得溶剂型聚氨酯涂料正在逐步被WPU涂料替代^[6–8].

合成WPU的主要原料是多元醇, 如聚四氢呋喃二醇^[9,10]、聚己内酯二醇^[11,12]等, 其大多来源于石化资源, 而石化能源正在趋于枯竭, 人们对全球环境问题的关注度也在提高, 因此开发生物基多元醇作为石油基产品的替代品, 用于制备生物基WPU成为当前研究的热点^[13]. 常见的生物基多元醇来源有植物油和壳聚糖等生物质资源^[14], 但是由这些生物质资源合成的生物基多元醇制成的WPU的机械性能和热性能无法与由石油单体制成的WPU相比. 此外, 生物基聚酯多元醇的结构可设计性更强, 然而聚酯

资源生态高分子专题; 2024-06-24 收稿, 2024-08-09 录用, 2024-11-06 网络出版; 国家自然科学基金(基金号52250357, 52203003)资助.

[†] 作者对本文工作有同等贡献.

* 通信联系人, E-mail: zhaoxy@mail.buct.edu.cn; skhu@mail.buct.edu.cn

doi: 10.1177/j.issn1000-3304.2024.24179; CSTR: 32057.14.GFZXB.2024.7284

多元醇中存在大量酯基, 因此耐低温性能、耐水性不能佳^[15,16].

生物基聚三亚甲基醚二醇(PO3G)是一种100%生物来源的生物基聚醚多元醇, 先从玉米糖中提取一种多糖——右旋葡萄糖作为原料, 利用生物酶催化法制备1,3-丙二醇, 再由1,3-丙二醇缩聚得到100%生物来源的PO3G多元醇, 具有良好的耐低温性和耐水解性能^[17,18]. 与其他常见的聚醚多元醇相比, PO3G在重复单元中具有3个碳原子, 因此其拉伸强度高于聚乙二醇; 另外其羟基是伯羟基, 因此其反应活性高于聚丙二醇; 其熔点低, 黏度低, 加工难度低于聚四亚甲基醚二醇^[19,20]. 亲水扩链剂含量= $m(\text{亲水扩链剂})/m(\text{固体})$, 亲水扩链剂含量会直接影响WPU在水中的分散情况和所制得乳液的粒径和贮存稳定性, 还会影响胶膜的硬度、模量、拉伸强度、断裂伸长率、耐水性和耐热性等^[21,22].

本研究使用生物基PO3G、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、1,4-丁二醇(BDO)、二羟甲基丁酸(DMBA)和三乙胺(TEA), 合成了一系列具有不同亲水扩链剂含量的WPU. 对制备的WPU的结构和性能进行了系统表征, 并研究了亲水扩链剂含量对WPU结构和性能的影响. 结果表明, WPU同时具有优异的机械性能和高透明度. 这项研究为具有优异性能的WPU提供了新思路, 并使其摆脱了对石化资源的依赖.

1 实验部分

1.1 原材料

PO3G ($M_n=2000$ g/mol)购自SK化学有限公司(韩国), HMDI、DMBA和TEA购自上海麦克林科技有限公司(中国), BDO购自阿拉丁科技有限公司(中国). 原材料未经任何处理, 按原样使用.

1.2 WPU的合成

将PO3G在120℃的真空烘箱中抽真空3 h进行除水, 然后将PO3G、HMDI在500 mL的三颈烧瓶中混合, 在80℃下反应2 h, 再加入DMBA和BDO继续反应1 h, 降温至50℃后加入TEA中和1 h, 最后加入去离子水高速乳化0.5 h, 得到生物基WPU乳液. 然后将乳液倒入聚四氟乙烯模具中, 在室温下放置2天形成薄膜, 再放入

60℃的烘箱中以除去未挥发的水分, 待其恒重后取出冷却到室温得到WPU胶膜. 设计了亲水扩链剂含量分别为3%~7%, R 值均为1.4, 中和度均为100%, 固含量均为30%的5组WPU实验配方, 合成路线图见图1, 配方见表1. 在本研究中, 样品简称为WPU- X , 其中 X 指亲水扩链剂DMBA的质量百分含量, 例如, WPU-3表示DMBA的质量占固体总质量的百分比等于3%.

1.3 测试与表征

使用凝胶渗透色谱仪(Shimadzu GPC, 日本岛津)测试胶膜的分子量及其分布, 将样品溶解在色谱级DMAc中并配成 $2\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶液, 将不溶物使用滤膜过滤后进行测试, 使用聚苯乙烯标定.

使用Zetasizer Nano ZS仪器(Malvern Pananalytical, 英国马尔文)记录乳液的粒径、分布和Zeta电位, 样品稀释至0.01 wt%. 使用数字黏度计(NDJ-8S, 中国重庆)在室温下测量样品的黏度, 测试重复3次, 取平均值.

使用核磁共振氢谱仪(TAVANCE III NMR, 瑞士布鲁克)测试胶膜的化学结构, 频率为400 MHz, 溶剂为氘代氯仿, 内标为TMS. 使用红外光谱仪(Tensor27, 德国布鲁克)表征胶膜的化学结构, 模式为ATR, 扫描范围为 $600\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 4 cm^{-1} 的分辨率下扫描32次.

使用小角X射线散射仪(Genix Cu-K α 辐射源, 英国Xenocs; MarCCD 345检测器, 美国Rayonix)测试样品的微观结构, X射线波长为0.154 nm, 检测器与样品之间的距离为2275.63 mm, 曝光时间为600 s. 使用示差扫描量热仪(204F1, 瑞士梅特勒)测试样品的热性能和结晶性能, 在氮气氛围下将样品从室温升温至150℃, 保温5 min, 再从150℃降温至-100℃, 保温5 min, 从-100℃升温到150℃, 升降温速率均为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

使用X射线衍射仪(Ultima IV, 日本理学)测试样品的结晶性能, 在室温下以 $5\text{ }(^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度在 2θ 范围为 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 下扫描. 使用SANS电子拉伸试验机(CMT-4503, 中国深圳)以 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的拉伸速度测试了薄膜的机械性能.

根据ASTMD3363-00标准测试了薄膜的铅笔硬度值. 柔韧性测试使用的试样是涂在锡板薄

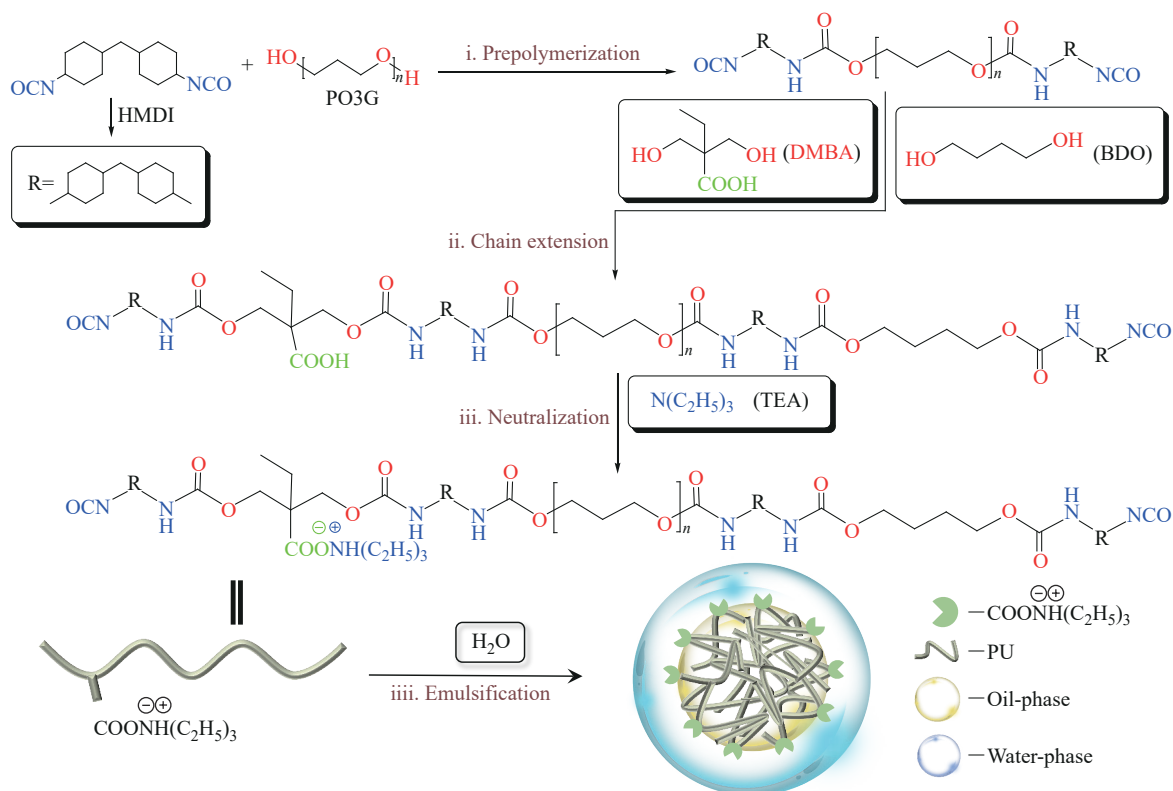


Fig. 1 Synthesis roadmap of WPU.

Table 1 Experimental formulation for WPU with different hydrophilic chain extender contents.

Sample	Hydrophilic chain extender contents (%)	DMBA:BDO (molar ratio)	Biobased content (%)
WPU-3	3	0.6	60.2
WPU-4	4	1.0	59.5
WPU-5	5	1.6	58.8
WPU-6	6	3.0	58.2
WPU-7	7	7.7	57.5

片上、缠绕在不同曲率半径的轴杆上的试样，柔韧性等级(F1~F7)是根据试样表面是否出现开裂、剥落等现象来确定的。

使用分光光度计(UV-3600, 日本理学)测试薄膜的透光率, 扫描范围为400~800 nm。

2 结果与讨论

2.1 WPU乳液性能的表征

合成的WPU可以溶解在DMAc溶剂中, 并能通过滤膜过滤, 表明WPU是线性结构, 没有明显的交联结构. WPU的凝胶渗透色谱(GPC)测试结果如图2(a)所示, 不同亲水扩链剂含量合成的WPU的数均分子量均在 3×10^4 以上, 分布系数在1.66~1.90之间, 分子量分布均匀。

WPU的粒径、Zeta电位和黏度见图2(b). 随

着亲水扩链剂含量从3%增加到7%, 乳液的粒径逐渐减小, 乳液粒径从195.2 nm降低到43.7 nm. DMBA含量增加后, 主链上的羧基含量提高, 亲水基团的含量提高, 使得分散粒子的外壳有更多的亲水基团, 因此乳液粒子的尺寸变小^[23]. 此外, 从图2(c)也可以看出, 乳液的粒径呈单峰分布, 随着亲水扩链剂含量的提高, 乳液的粒径逐渐减小, 乳液粒径的分布也逐渐变得更窄. 同时, 亲水基团的含量提高, 使得乳液粒子在水中的双电层厚度增加, Zeta电位绝对值提高, 乳液的稳定性上升. 由于乳液粒子粒径减小、数量增多, 使得粒子的总比表面积增大, 粒子间的范德华力、静电力或空间位阻效应等相互作用力也会增强, 因此粒子在乳液中的流动会受到更大的阻力, 最终使得乳液黏度上升. 此外, WPU的乳液

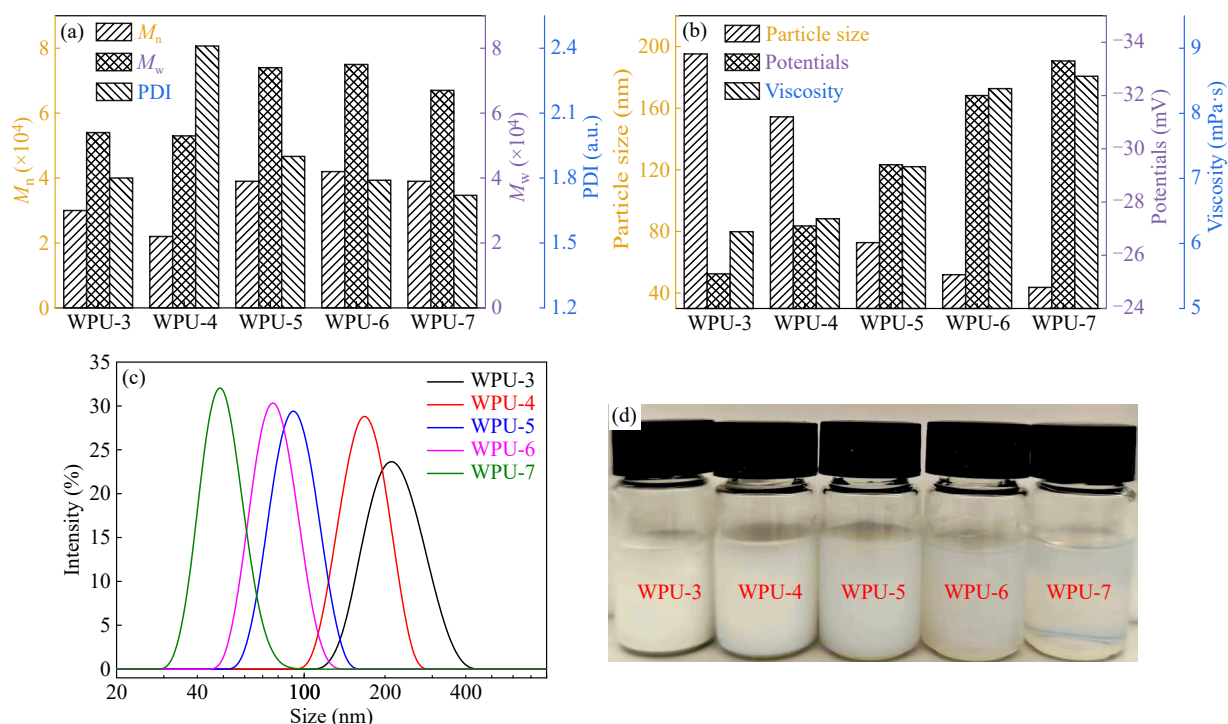


Fig. 2 (a) Histogram of molecular weight and its distribution of WPU with different hydrophilic chain extender contents; (b) Histogram of emulsion particle size, zeta potential and viscosity of WPU with different hydrophilic chain extender contents; (c) Emulsion particle size distribution of WPU with different hydrophilic chain extender contents; (d) Actual images of WPU with different hydrophilic chain extender contents. (The online version is colorful.)

黏度都在 6~9 mPa·s 之间, 黏度都很低, 有可能用于喷涂. 图 2(d) 中不同亲水扩链剂含量的 WPU 的图像显示, 样品中没有沉淀物. 随着亲水扩链剂含量的增加, 分散液的外观逐渐从乳白色变成带有蓝光的半透明, 这也说明乳液粒径在逐渐减小.

2.2 WPU 化学结构的表征

利用核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)和傅里叶红外光谱(FIR)确定了 WPU 的化学结构(图 3). 如图 3(a)所示, 吸收峰($\delta=7.26$)属于 CDCl_3 溶剂, 吸收峰($\delta=0.82$)属于 HMDI 和 TEA 中的甲基($-\text{CH}_3$), 吸收峰($\delta=1.07\sim 1.56$)属于 HMDI、DMBA 和 TEA 与 C 原子相邻的亚甲基($-\text{CH}_2-$), 吸收峰($\delta=1.81$)和($\delta=3.48$)属于 PO3G、DMBA 和 BDO 中与 O 原子不相邻的亚甲基($-\text{CH}_2-$), 证明 PO3G、HMDI、DMBA、BDO 和 TEA 都引入了聚氨酯链中. FTIR 表征结果证实 WPU 已成功合成. 如图 3(b)所示, 波数为 2950 cm^{-1} 左右的吸收峰对应于亚甲基($-\text{CH}_2-$)的反对称伸缩振动, 波数为 2860 cm^{-1} 左右的吸收峰对应于亚甲基和甲基($-\text{CH}_3$)的对称伸缩振动, 而波数为 2800 cm^{-1} 左右的吸收峰则

对应于甲基的反对称伸缩振动. 在 2270 cm^{-1} 左右没有观察到的异氰酸酯基团($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$)的特征伸缩振动峰, 这证明所有异氰酸酯基团在聚合过程中都发生了反应. 羰基特征吸收峰($-\text{C}=\text{O}$)和氨基特征吸收峰($-\text{NH}-$)出现在 $1700\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 和 3300 cm^{-1} 附近. 1710 cm^{-1} 附近的吸收峰与氨基甲酸酯键中羰基($-\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动相关联, 而 1650 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于脲基中羰基($-\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动.

综上, GPC、 $^1\text{H-NMR}$ 和 FTIR 测试结果共同证实了 WPU 的成功合成.

2.3 WPU 微相分离结构的表征

聚氨酯中的氢键相互作用会影响软段和硬段之间的微相分离, 进而会影响材料的各种特性^[24-26]. 为了进一步研究氨基甲酸酯和脲键中羰基的氢键化比例, 对 $1800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 的红外光谱用高斯公式进行了分峰拟合, 脲键和氨基甲酸酯键上各种类型羰基的示意图见图 4(a)^[27].

图 4(b)~4(f)显示了羰基($-\text{C}=\text{O}$)区域的曲线拟合结果, 拟合了 5 个高斯峰. 根据文献的报道^[28], 可以将羰基($-\text{C}=\text{O}$)划分为归属于游离

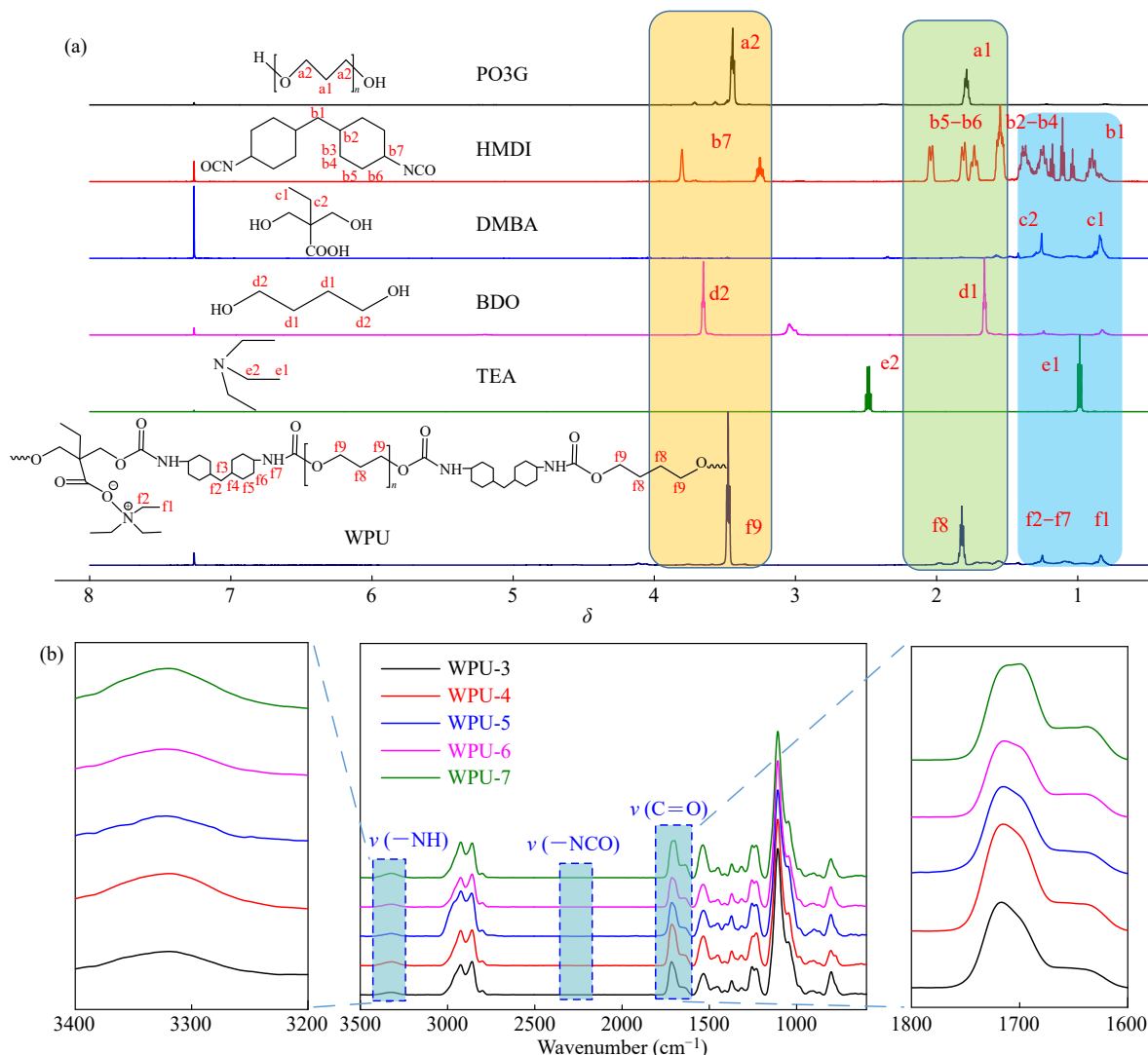


Fig. 3 (a) ^1H -NMR spectra of various raw materials and WPU; (b) Infrared spectra of WPU with different hydrophilic chain extender contents. (The online version is colorful.)

的氨基甲酸酯键($1726\sim 1728\text{ cm}^{-1}$)、氢键化的氨基甲酸酯键($1713\sim 1716\text{ cm}^{-1}$)、游离的脲键($1695\sim 1698\text{ cm}^{-1}$)、无序或单齿的脲键($1670\sim 1673\text{ cm}^{-1}$)以及有序或双齿的脲键($1639\sim 1640\text{ cm}^{-1}$). 表2列出了曲线拟合结果的详细信息, 包括各组分峰的峰位置和相对面积分数, 其中DPS表示氢键化羰基在所有羰基的所占的百分比.

从表2中的拟合结果来看, 随着亲水扩链剂含量的增加, 脲基中的双齿氢键羰基含量从12.7%增加到20.8%, 单齿氢键羰基含量和自由羰基含量都几乎不变. 氨基甲酸酯中氢键化羰基含量变化不明显, 自由羰基含量从23.4%降低到17.3%, 随着亲水扩链剂含量的增加, 部分自由的氨基甲酸酯键中的自由羰基变成了脲基中的双齿氢键羰基. 随着亲水扩链剂含量的增加, WPU

中脲基含量从55.3%提高到了62.6%, 氢键化羰基的比例也呈现上升趋势, 从最初的45.3%逐渐增加至52.2%. 通过分析氢键化羰基比例的变化, 可以发现随着亲水扩链剂含量的提高, WPU的微相分离程度也在不断提高.

通过SAXS表征了WPU的微观结构, 其结果如图5所示, 可以观察到明显的散射峰, 这是由于软段和硬段的电子云密度不同造成的^[29]. 在制备的WPU中, 存在2个微相: 软段区域(SS)和硬段区域(HS). SS域的电子密度低于HS域. 随着亲水扩链剂含量的提高, 离子基团含量提高, 大分子之间的静电力更强, 硬段之间的结合更加紧密, 而软段之间的结合没有明显的变化, 使得硬段区域和软段区域之间的电子云密度差距变得更大, 因此散射峰强度更高.

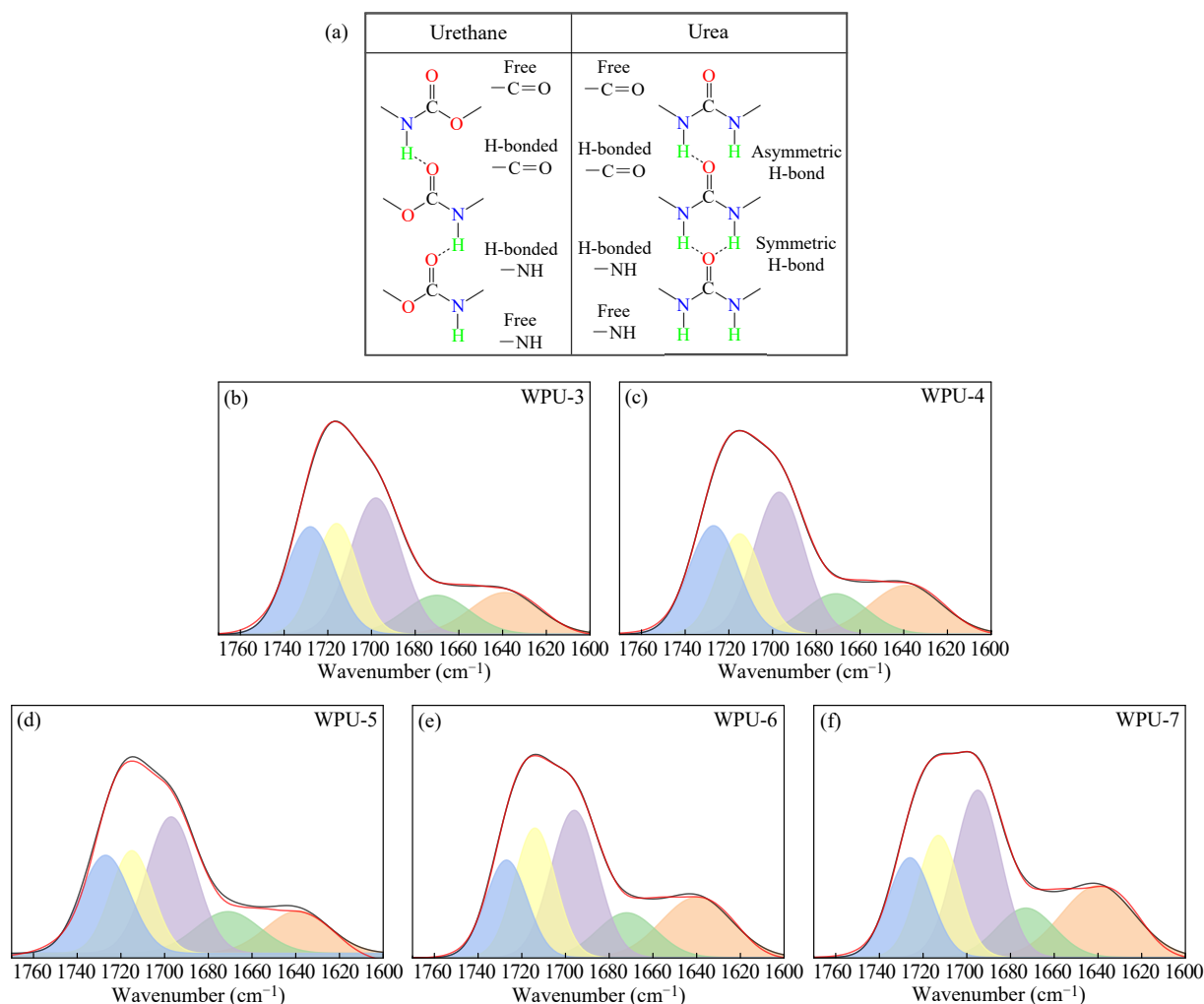


Fig. 4 (a) Schematic diagram of hydrogen bonding interactions between carbamate and urea bonds in the hard segments. The results of the $-C=O$ split peak fitting for (b) WPU-3, (c) WPU-4, (d) WPU-5, (e) WPU-6 and (f) WPU-7.

Table 2 Wavenumber (ν) and relative areas (A) of the five components obtained from the carbonyl region curve fitting.

Sample	Symmetric urea		Asymmetric urea		Free urea		Urea content (%)	Hydrogen urethane		Free urethane		DPS (%)
	ν (cm^{-1})	A (%)	ν (cm^{-1})	A (%)	ν (cm^{-1})	A (%)		ν (cm^{-1})	A (%)	ν (cm^{-1})	A (%)	
WPU-D3	1639	12.7	1670	11.3	1698	31.3	55.3	1716	21.3	1728	23.4	45.3
WPU-D4	1639	15.2	1671	11.0	1697	31.1	57.3	1715	19.2	1727	23.5	45.4
WPU-D5	1639	12.7	1671	12.0	1697	31.5	56.9	1715	23.6	1727	22.6	45.7
WPU-D6	1640	18.3	1672	11.5	1696	29.7	59.5	1714	23.0	1727	17.5	52.8
WPU-D7	1640	20.8	1673	11.3	1695	30.5	62.6	1713	20.1	1726	17.3	52.2

此外, 利用方程 $L = 2\pi/q_{\max}$ (其中 $q_{\max}$ 是散射峰强度最大时的 q 值) 计算出了 SS 区域和 HS 区域之间的周期性尺寸 (L) (图 5(b)). 随着亲水扩链剂含量的提高, 散射峰的位置也向 q 值较低的方向移动, 表明 SS 域和 HS 域之间的周期性尺寸增大. 随着亲水扩链剂含量从 3% 增加到 7%, WPU 的周期性尺寸从 13.5 nm 增加到 35.3 nm. SAXS 结果表明, WPU 表现出明显的微相分离, 且随着

亲水扩链剂含量的提高, 微相分离的程度提高.

从红外分峰拟合和 SAXS 的结果中都发现, 在亲水扩链剂含量从 5% 变化到 6% 的过程中, 胶膜的微相分离程度发生了变化, 从实验配方设计的角度分析原因, 由于 5 个配方的整体 R 值均相同, 调控亲水扩链剂含量是通过改变 DMBA 与 BDO 两种扩链剂的比例来实现的. 随着亲水扩链剂 DMBA 质量占比从 3% 变化到 5% 的过程中,

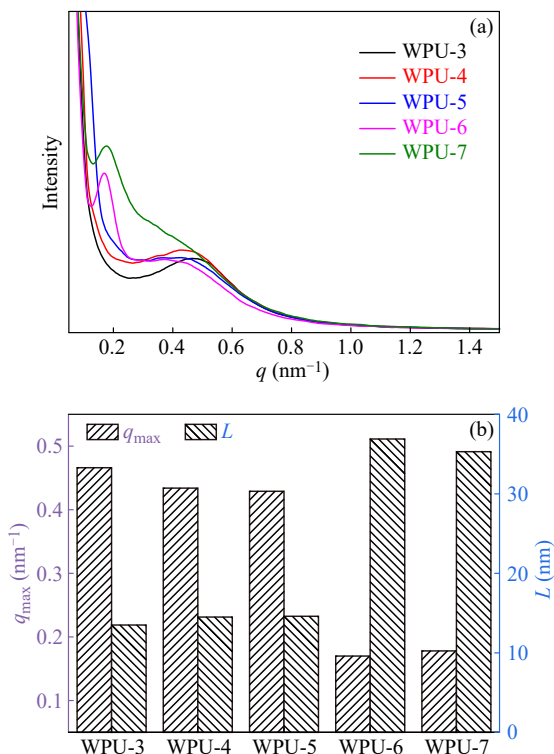


Fig. 5 (a) SAXS curves of WPU with different hydrophilic chain extender contents; (b) Histogram of $q_{\max}$ and periodic dimension L of WPU with different hydrophilic chain extender contents. (The online version is colorful.)

DMBA/BDO 的摩尔比值仅从 0.6 提高到了 1.6, 而从 5% 变化到 6% 时, DMBA/BDO 的摩尔比值从 1.6 提高到了 3.0, 当亲水扩链剂含量较低时, 体系中的 DMBA 含量较少, 而随着亲水扩链剂含量提高, DMBA 在扩链剂中占主要地位, 并使得体系中的离子键含量大幅增加, 使得胶膜的微相分离程度发生了变化。

2.4 WPU 热性能及结晶性能表征

利用 DSC 分析研究了亲水扩链剂含量对 WPU 热性能和结晶度的影响。如图 6(a) 所示, 随着亲水扩链剂含量从 3% 增加到 7%, WPU 的 T_g 基本没有变化, 都在 $-67.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 其具有优异的耐低温性能。在升温到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的过程中也没有出现熔化峰, 表明 WPU 都是无定形的。如图 6(b) 所示, 所有 WPU 样品的 XRD 曲线趋势相似, 在 2θ 约为 20° 左右都有一个弥散峰, 但没有尖峰, 这说明在 XRD 测试温度 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下, WPU 处于非结晶的无定形状态, 这是由于 PO3G 链节重复单元含有奇数个碳原子, 其结晶能力弱。从 DSC 曲线和 XRD 曲线可以发现, WPU 在室温下是没有结晶的。

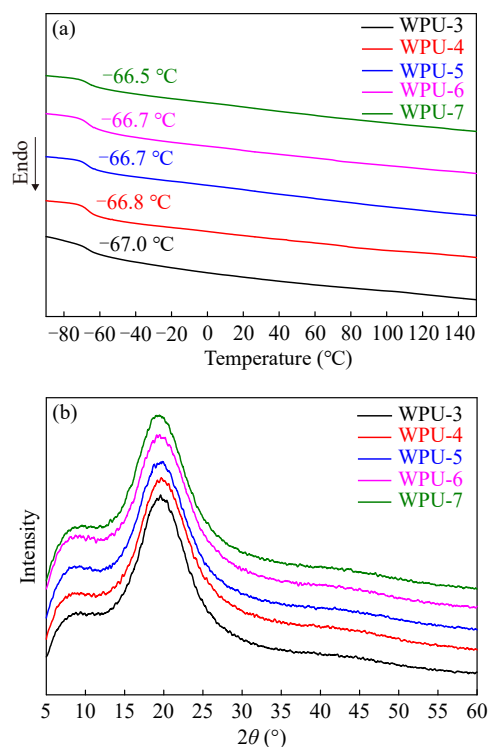


Fig. 6 (a) DSC curves of WPU with different hydrophilic chain extender contents; (b) XRD patterns of WPU with different hydrophilic chain extender contents. (The online version is colorful.)

2.5 WPU 机械性能表征

不同亲水扩链剂含量的 WPU 的应力-应变曲线如图 7 所示。样品的断裂伸长率、定伸应力 (100% 和 300%)、拉伸强度、杨氏模量、韧性、邵 A 硬度、铅笔硬度和柔韧性数据见表 3。在所有 WPU 的应力-应变曲线中均未观察到应力屈服点。随着应变的增加, 应力也随之相应增加直至断裂。

WPU 的拉伸强度、杨氏模量和韧性随着亲水扩链剂含量的提高而变化得非常明显。随着亲

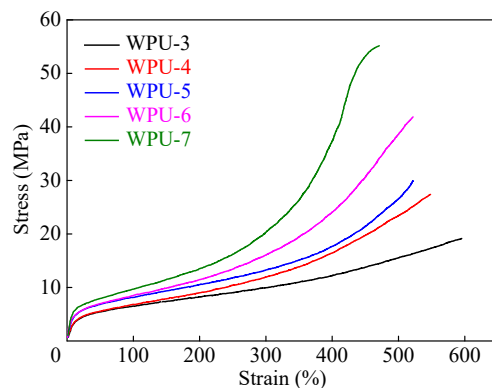


Fig. 7 Stress-strain curves of WPU with different hydrophilic chain extender contents. (The online version is colorful.)

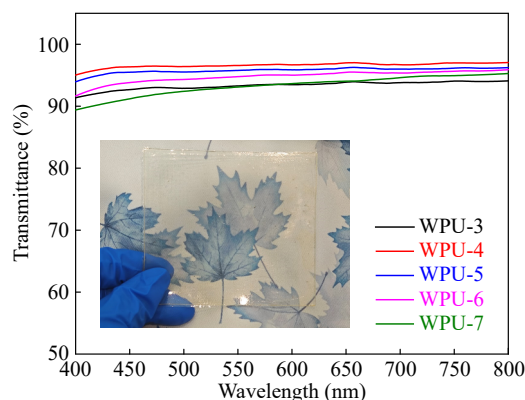
Table 3 Results of mechanical properties of WPU with different hydrophilic chain extender contents.

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	100% Constant elongation stress (MPa)	300% Constant elongation stress (MPa)	Young's modulus (MPa)	Shore A hardness (HA)	Toughness ($\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$)	Pencil hardness	Flexibility
WPU-3	19.1	595	6.5	9.9	36.5	81	62.86	4H	F7
WPU-4	27.4	548	6.8	11.9	40.9	83	69.54	4H	F7
WPU-5	30.0	522	8.1	13.2	60.9	85	70.61	4H	F7
WPU-6	41.9	522	8.5	16.0	63.2	87	89.55	4H	F7
WPU-7	55.2	471	9.7	20.3	77.1	88	97.18	4H	F7

水扩链剂含量从3%提高到7%，WPU的拉伸强度从19.1 MPa提高到了55.2 MPa，而断裂伸长率从595%降低到了471%，100%定伸应力和300%定伸应力也逐渐变大，邵A硬度从81提高到88，杨氏模量从36.5 MPa提高到了77.1 MPa，而韧性从62.86 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 提高到了97.18 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 。这是因为，随着亲水扩链剂含量的提高，体系中的离子基团含量提高，离子基团之间存在很强的静电力，静电力在拉伸过程中会抵消很大一部分能量，因此拉伸强度、杨氏模量等会随着亲水扩链剂含量的提高而迅速提高^[30]。另一个原因是，离子基团主要存在于硬段之中，会使得硬段之间的相互作用力更强，硬段之间的结合更紧密，而硬段在拉伸过程中起着类似填料粒子的补强作用，并可以充当物理交联点，限制了软段的变形和滑移^[31]。此外，由前面的分析可知，随着亲水扩链剂含量的提高，体系的微相分离程度也逐渐提高。微相分离程度的提高和离子基团含量提高导致的硬段微区凝聚力的加强是WPU具有如此优异的机械性能的关键。我们对WPU的柔韧性进行了测试，其柔韧性达到了最高等级，即F7，绕轴棒弯曲时没有出现破裂和皱纹，这归功于软段PO3G给WPU主链提供的大量亚甲基。

2.6 WPU透光性能表征

对不同亲水扩链剂含量的WPU进行了透光率测试，结果如图8所示，不同亲水扩链剂含量WPU样品在可见光波长范围内透光率均超过89%，透光率最高的样品WPU-4在可见光波长范围内透光率均在95%以上。样品高透光率的原

**Fig. 8** Transmittance profiles of WPU with different hydrophilic chain extender contents.

因可能是PO3G聚醚分子链间的相互作用力较弱，易于无规排列，此外软硬段之间形成了高度的微相分离，能够形成无规排列，并且聚合物在宏观上没有结晶，因此非常的透明。

3 结论

在WPU网络中引入了可再生PO3G作为多元醇，设计并开发了一系列具有优异机械性能和高透明度的WPU。这些WPU的乳液具有较小的粒径(43.7~195.2 nm)和较低的黏度(6.18~8.57 $\text{mPa}\cdot\text{s}$)。WPU薄膜的硬段和软段之间具有较高的微相分离度，体系中存在大量的离子键，使WPU具有较高的拉伸强度，其中，WPU-7样品的拉伸强度和杨氏模量分别为55.2 MPa和77.1 MPa，韧性达到97.18 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 。这种生物基WPU可减少环境污染，有望用于电子屏幕、车辆、船舶和建筑玻璃等领域的防护。

REFERENCES

- 1 Zheng, S. L.; Bellido-Aguilar, D. A.; Huang, Y. J.; Zeng, X. T.; Zhang, Q. C.; Chen, Z. Mechanically robust hydrophobic bio-based epoxy coatings for anti-corrosion application. *Surf. Coat. Technol.*, **2019**, 363, 43–50.
- 2 Kúdela, J.; Sikora, A.; Gondáš, L. Wood surface finishing with transparent lacquers intended for indoor use, and the colour resistance of these surfaces during accelerated aging. *Polymers*, **2023**, 15(3), 747.
- 3 Meglaa, B.; Tawfik, M.; Morsy, F.; Elsherbiny, S.; Essawy, H. Hyperbranched additive into a high solid acrylate coating for automotive application: impact on performance and emission of volatile organic content. *Pigment. Resin Technol.*, **2022**, 51(1), 13–23.
- 4 Liang, R. H.; Zhang, H. T.; Wang, Y. H.; Ye, J.; Guo, L. H.; He, L. F.; Li, X. Y.; Qiu, T.; Tuo, X. L. Dual dynamic network system constructed by waterborne polyurethane for improved and recoverable performances. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 442, 136204.
- 5 Yang, J.; Joo, H.; Kwon, M.; Kim, S.; Joo, S. W.; Noh, S. M.; Paik, H. J. Waterborne polyurethane via encapsulated blocked isocyanate crosslinker for 1 K clearcoats. *Prog. Org. Coat.*, **2023**, 177, 107408.
- 6 Wu, C. H.; Wang, J. X.; Yang, F. R.; Wang, Z.; Sun, Z. Y. Full bio-based phenalkamine prepared by one-pot process used for preparing solvent-free protective coating. *Prog. Org. Coat.*, **2024**, 188, 108257.
- 7 Nosrati, R.; Kiani, G.; Karimzad Ghavidel, A.; Rashidi, A. Improving environmental protection of waterborne polyurethane coating by adding TiO₂/polyaniline/HNT/CNT nanocomposite. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2020**, 27(6), 6438–6448.
- 8 Xu, L.; Zhao, Z. F.; Li, X. R.; Yuan, J.; Zhou, Q. Y.; Xiao, F. P. Cracking investigation on fog seal technology with waterborne acrylate and polyurethane as a clean modification approach. *J. Clean. Prod.*, **2021**, 329, 129751.
- 9 赵静, 沈一丁, 赖小娟. 酮肟交联及硅烷偶联水性聚氨酯的成膜机理及其性能研究. *高分子学报*, **2010**, (9), 1122–1128.
- 10 Sai, F. T.; Zhang, H. T.; Qu, J. B.; Wang, J. Y.; Zhu, X. Z.; Ye, P.; Zhang, Z. L. Thermal-driven self-healing and green recyclable waterborne polyurethane films based on double reversible covalent bonds. *Prog. Org. Coat.*, **2023**, 178, 107460.
- 11 Pérez Das Dore, A.; Llorente, O.; Martín, L.; González, A.; Irusta, L. Polydimethylsiloxane containing waterborne hydrophobic polyurethane coatings with good adhesion to metals: synthesis and characterization. *Prog. Org. Coat.*, **2022**, 162, 106564.
- 12 Liu, C.; Yang, H.; Shen, L. G.; Shi, L.; Yin, Q.; Bao, Y.; Ma, J. Z. Mechanically robust waterborne polyurethane with excellent room temperature self-healing and shape memory performance. *Eur. Polym. J.*, **2023**, 196, 112288.
- 13 Jiang, L.; Wang, L.; Yan, Q.; Fan, H. J.; Xiang, J. A facile, general, and modular synthetic approach to biomass-based diols. *Green Chem.*, **2023**, 25(23), 9659–9664.
- 14 盛松松, 蒋平平, 张萍波, 高学文, 唐敏艳, 俞晓琴, 包燕敏. 环氧大豆油多元醇改性磺酸型水性聚氨酯合成与性能研究. *高分子学报*, **2016**, (11), 1587–1593.
- 15 Senra, E. M.; Silva, A. L. N.; Pacheco, E. B. A. V. A review of waterborne polyurethane coatings and adhesives with polyester polyol from poly(ethylene terephthalate) waste. *J. Polym. Environ.*, **2023**, 31(9), 3719–3739.
- 16 游怀, 严硕, 宋学霖, 卓春伟, 刘顺杰, 王献红. 有机催化精准制备聚酯多元醇: 环氧化物原位缓释与捕捉策略. *高分子学报*, **2023**, 54(3), 327–335.
- 17 Sardon, H.; Mecerreyes, D.; Basterretxea, A.; Avérous, L.; Jehanno, C. From lab to market: current strategies for the production of biobased polyols. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2021**, 9(32), 10664–10677.
- 18 Harmer, M. A.; Confer, D. C.; Hoffman, C. K.; Jackson, S. C.; Liauw, A. Y.; Minter, A. R.; Murphy, E. R.; Spence, R. E.; Sunkara, H. B. Renewably sourced polytrimethylene ether glycol by superacid catalyzed condensation of 1,3-propanediol. *Green Chem.*, **2010**, 12(8), 1410–1416.
- 19 Polo Fonseca, L.; Bergamo Trinca, R.; Isabel Felisberti, M. Thermo-responsive polyurethane hydrogels based on poly(ethylene glycol) and poly(caprolactone): physico-chemical and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 133(25), 43573.
- 20 Peng, F.; Yang, X. W.; Zhu, Y.; Wang, G. Y. Effect of the symmetry of polyether glycols on structure-morphology-property behavior of polyurethane elastomers. *Polymer*, **2022**, 239, 124429.
- 21 Lin, Z. X.; Sun, Z.; Xu, C. P.; Zhang, A. Q.; Xiang, J.; Fan, H. J. A self-matting waterborne polyurethane coating with admirable abrasion-resistance. *RSC Adv.*, **2021**, 11(44), 27620–27626.

- 22 刘凯, 姚明, 陈建君, 张均, 蒋国昌, 姜志国. 亲水扩链剂含量对HMDI型水性聚氨酯性能的影响. *塑料*, **2021**, 50(3), 152–155.
- 23 林祥福, 陈建福. 水性聚氨酯乳液的粒径影响研究. *染料与染色*, **2010**, 47(3), 47–49.
- 24 杨智慧, 崔香. 环境友好型耐水解水性聚氨酯的制备与表征. *塑料工业*, **2022**, 50(6), 125–130.
- 25 Li, M. Y.; Han, X.; Fan, Z. W.; Chen, H.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Guo, D.; Xie, G. X. A strong phase separation polyurethane for self-repairing large-scale damage. *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10(25), 13368–13377.
- 26 Eom, Y.; Kim, S. M.; Lee, M.; Jeon, H.; Park, J.; Lee, E. S.; Hwang, S. Y.; Park, J.; Oh, D. X. Mechano-responsive hydrogen-bonding array of thermoplastic polyurethane elastomer captures both strength and self-healing. *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), 621.
- 27 Mattia, J.; Painter, P. A comparison of hydrogen bonding and order in a polyurethane and poly(urethane-urea) and their blends with poly(ethylene glycol). *Macromolecules*, **2007**, 40(5), 1546–1554.
- 28 Billa, S.; Vislavath, P.; Bahadur, J.; Rath, S. K.; Ratna, D.; Manoj, N. R.; Chakraborty, B. C. Imparting reprocessability, quadruple shape memory, self-healing, and vibration damping characteristics to a thermosetting poly(urethane-urea). *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, 5(4), 3079–3095.
- 29 Garrett, J. T.; Lin, J. S.; Runt, J. Influence of preparation conditions on microdomain formation in poly(urethane urea) block copolymers. *Macromolecules*, **2002**, 35(1), 161–168.
- 30 Fuensanta, M.; Jofre-Reche, J. A.; Rodríguez-Llansola, F.; Costa, V.; Iglesias, J. I.; Martín-Martínez, J. M. Structural characterization of polyurethane ureas and waterborne polyurethane urea dispersions made with mixtures of polyester polyol and polycarbonate diol. *Prog. Org. Coat.*, **2017**, 112, 141–152.
- 31 Yao, Y.; Liu, B.; Xu, Z. Y.; Yang, J. H.; Liu, W. G. An unparalleled H-bonding and ion-bonding crosslinked waterborne polyurethane with super toughness and unprecedented fracture energy. *Mater. Horiz.*, **2021**, 8(10), 2742–2749.

Research Article

Structural Design and Property of High Strength and High Transparency Bio-based Waterborne Polyurethane

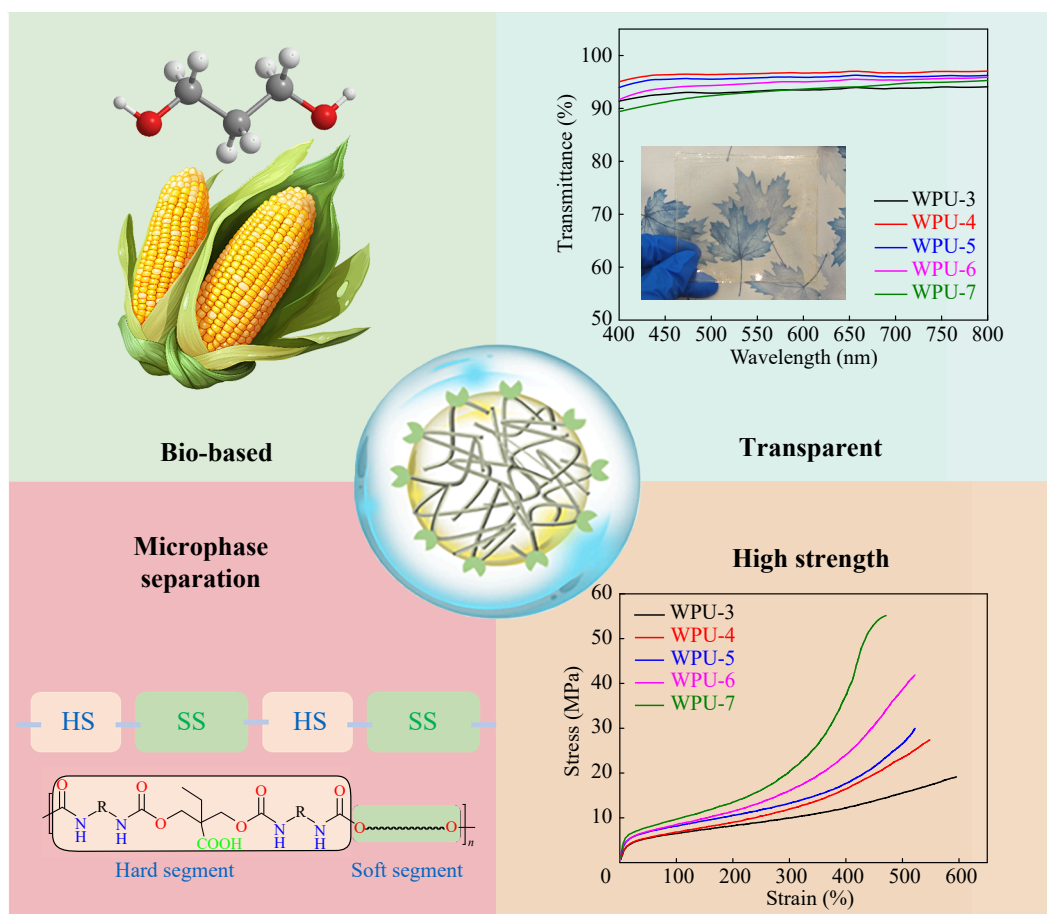
Yao-wen Wu¹, Miao Gan¹, Xiu-ying Zhao^{1,2*}, Shi-kai Hu^{1,2*}, Li-qun Zhang^{1,2}

(¹Beijing Engineering Research Center of Advanced Elastomers; ²State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Polyurethane coatings are widely used as a protective and decorative layer for various substrates. However, the extensive use of solvent-based coatings can cause environmental pollution. Waterborne polyurethane (WPU) coating possess the characteristics of low toxicity and VOC emission, which is an environmentally and friendly coating, but the main raw material for WPU comes from unsustainable petroleum resources. Herein, a series of WPU with biobased content of about 60% were synthesized by prepolymer method using biobased polytrimethylether diol (PO3G). The structures and properties of WPU were systematically characterized, and the effects of hydrophilic chain extender content on their properties were studied. The results showed that with the increase of the hydrophilic chain extender content, the particle size of the emulsion and elongation at break decreased, and the absolute value of Zeta potential, viscosity, degree of microphase separation, tensile strength and Young's modulus increased. The tensile strength, Young's modulus, toughness of WPU-7 sample reached 55.2 MPa, 77.1 MPa, 97.18 MJ·m⁻³, respectively. The light transmittance of all the samples exceeds 89% in the visible wavelength range. The materials are expected to be used as protective and decorative layer in microscope lenses and other fields. This research provides new ideas for the design of biobased WPU with excellent performance and reducing the dependence on petrochemical resources.

* Corresponding authors: Xiu-ying Zhao, E-mail: zhaoxy@mail.buct.edu.cn

Shi-kai Hu, E-mail: skhu@mail.buct.edu.cn



Keywords Bio-based, Waterborne polyurethane, Microphase separation, High strength, High transparency