

# 聚氨酯发展及改性研究现状

王乔逸<sup>1,2</sup>, 展雄威<sup>1,2</sup>, 陆少锋<sup>1,2,\*</sup>, 杨乾诚<sup>1,2</sup>, 严书嵩<sup>1,2</sup>

(1. 西安工程大学 纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048;

2. 绍兴市柯桥区西纺纺织产业创新研究院, 浙江 绍兴 312030)

**摘要:**对聚氨酯的发展历程、分类方式、合成方法及常用原料进行了综述。分析了国内外聚氨酯改性研究方法,对常用的7种改性方法进行了详细介绍,对未来聚氨酯研究方向进行了展望。

**关键词:**聚氨酯; 聚氨酯改性; 聚氨酯原料

**中图分类号:** TS03

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1673-0356(2021)04-0001-10

## 1 聚氨酯

### 1.1 聚氨酯简介

聚氨酯,也称氨基甲酸酯(Polyurethane, PU),是一种嵌段共聚物。主链由氨基甲酸酯(—NHCOO—)重复结构单元构成<sup>[1-6]</sup>,由异氰酸酯(—NCO)和含有羟基的化合物(—OH)缩聚反应制得<sup>[7-9]</sup>。其合成最早可以追溯到1937年,Byaer教授以1,6-己二异氰酸酯与1,4-丁二醇为原料,最先合成了直链线性聚氨酯树脂<sup>[10]</sup>(图1、图2)。整个大分子分为两相结构,主要包括软段与硬段。

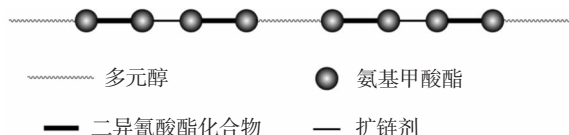


图1 聚氨酯分子链结构

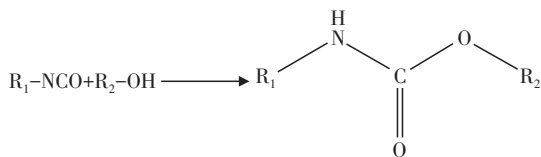


图2 羟基化合物和异氰酸酯反应

### 1.2 水性聚氨酯

1942年,德国 P.Schlack 首次合成水性聚氨酯乳

液,聚氨酯发展进入新时代<sup>[11-12]</sup>。1967年,美国率先实现产业化<sup>[13]</sup>,而后1972年,德国 Bayer 公司的 Dietrich,以二异氰酸酯和二元醇为原料,成功制备水性聚氨酯涂料<sup>[14]</sup>,与 P.Schlack 合成相比,粒径更小(0.03~100.00 μm)<sup>[15]</sup>。国外近几十年来一直对水性聚氨酯的研究较为重视,20世纪60年代初期,辽宁化工、江西化工、山西化工开始从事聚氨酯产品相关研究。此后,国内先后从德国、美国引进先进技术,聚氨酯产业进一步发展<sup>[16-17]</sup>。20世纪90年代开始,水性聚氨酯得到快速发展,这得益于其良好的耐磨性、低温成膜性、柔韧性、黏弹性<sup>[18]</sup>,并且具有安全无毒、无污染、寿命长等优点<sup>[19-21]</sup>。

近年来,随着聚氨酯材料的发展,人们不再满足于其单一的性能,对于其他性能要求也越来越严格,加之国内外环保标准日趋严格,在很大程度上促进了聚氨酯材料的发展<sup>[22]</sup>。聚氨酯的应用十分广泛,涉及各种产品如涂料、黏合剂、织物整理剂、皮革修饰剂、聚氨酯软泡/硬泡、弹性体等,应用在纺织、建筑、航空、船舶、交通、医药、电子等领域。

## 2 聚氨酯分类

### 2.1 按照外观分类

表1 外观分类

名称	聚氨酯水溶液	聚氨酯乳液	聚氨酯分散液
状态	胶状分散体	分散	分散
外观	透明	白浊	乳白色半透明
粒径/nm	小于10	10~100	大于100
相对分子量	100~1 000	大于5 000	1 000~20 万

根据聚氨酯外观(分散形态及粒径大小)分类:聚氨酯水溶液(Aqueous solution)、聚氨酯分散液(Dispersions)、聚氨酯乳液(Emulsion)<sup>[23]</sup>(表1)。

收稿日期:2021-02-05

基金项目:陕西省重点研发计划项目(2019DY-185);陕西省教育厅重点研发计划项目(20JS050);西安市科技创新人才服务企业项目(2020KJRC0024);碑林区2020年应用技术研发类项目(GX2001);绍兴市柯桥区西纺纺织产业创新研究院项目(19KQZD11);西安工程大学大学生创新创业训练计划项目(S202010709001)

作者简介:王乔逸(1997-),男,研究生在读,主要研究方向为高分子材料及功能材料。

\*通信作者:陆少锋(1979-),男,博士,主要研究方向为高分子材料及功能材料,E-mail:lsf622@163.com。

## 2.2 按照亲水性基团分类

根据含有离子基团及电荷种类的不同分类:阴离子型(Anionic)、阳离子型(Cationic)、非离子型(Non-ionic)<sup>[24]</sup>(表2)。

表2 亲水基团分类

名称	特点
阴离子型	主链或侧链上附着阴离子基团,主要有磺酸型和羧酸型。离子通过扩链剂引入,乳化后形成阴离子型聚氨酯 <sup>[25-26]</sup> 。
阳离子型	主链或侧链上引入叔胺基团,季铵化处理后使其含有铵离子或者铯离子(多为季铵离子) <sup>[27-28]</sup> 。
非离子型	分子中不含离子基团,利用剪切机对乳化剂、聚氨酯进行乳化或采用非离子型亲水基团为原料进行乳化 <sup>[29-30]</sup> 。

## 2.3 按照使用形式分类

根据使用形式可分为单组分(Single component)、双组分(Two-component)两类<sup>[31]</sup>(表3)。

表3 使用形式分类

名称	特点
单组分	无需添加交联剂就可以获得所需要的水性聚氨酯,可直接进行使用 <sup>[32]</sup> 。
双组分	必须添加交联剂,无法单独使用,或在单组分水性聚氨酯添加交联剂增加黏接性,使聚氨酯原料与交联剂构成双组分 <sup>[33-34]</sup> 。

## 2.4 按照合成方法分类

根据合成方法分类:(1)自乳化法(Self-emulsification)和外乳化法(External emulsification)、(2)预聚体法(Prepolymer method)、丙酮法(Acetone method)、熔融分散法(Melt dispersion method)和酮亚胺-酮连氮法(Ketimine-ketazine method)<sup>[35]</sup>。

### 2.4.1 自乳化法和外乳化法

1940年,Schlack教授利用剪切机将异氰酸酯分散在水中,制备了阳离子型水性聚氨酯,这种方法称为强制乳化法又称外乳化法<sup>[36]</sup>。1963年,Dieterich发现内乳化工艺,相比较外乳化法,稳定性成膜性显著提升<sup>[37]</sup>。目前多采用自乳化法来制备水性聚氨酯,二者特点见表4。

表4 自乳化法和外乳化法

名称	特点
自乳化法	在聚氨酯分子链段中引入亲水型基团,不需要加入乳化剂,需要机器外力较少,自身就可以制备较稳定乳液 <sup>[38]</sup> 。
外乳化法	需要添加乳化剂,利用剪切器进行强烈机械作用,从而制备水性聚氨酯 <sup>[39]</sup> 。

### 2.4.2 其他方法

#### (1)预聚体法

预聚体法指将亲水性基团引入到水性聚氨酯中,在剪切机高速转动下,在水中进行乳化,使分子链增加,获得一定黏度范围的聚氨酯预聚物。预聚法均采用双组分体系,组分一为预聚物(一般指异氰酸酯基封端的预聚体),组分二为扩链剂(以醇、胺为主)<sup>[40]</sup>。

预聚体法分为全预聚体法和半预聚体法。半预聚体法指组分一预聚物中异氰酸酯含量比多元醇大得多,且多元醇有部分与扩链剂混合为第二组分<sup>[41]</sup>。

王尚宇等<sup>[42]</sup>创新性地采用了一种双预聚体法,在组分A、B中均含有异氰酸酯体系,A组分与普通预聚物一样,以异氰酸酯基封端;B组分含有异氰酸酯,但是却以羟基封端。与传统预聚体法相比,在A、B组分混合前,异氰酸酯和多元醇反应比其他体系反应更加充分,空气中释放的异氰酸酯更少,蒸汽压同比降低75%,环保性更好。

Zhang等<sup>[43]</sup>制备了改性淀粉-聚己二酸丁二酯对苯二甲酸酯(PBAT)膜(MSPF),将聚氨酯预聚物加入淀粉增加相容性。利用不同含量的直链淀粉与PBAT混合,改善MSPF的机械强度和氧气阻隔性能。

#### (2)丙酮法

丙酮法溶剂多选用丙酮、甲乙酮,所以被称为丙酮法。利用有机溶剂稀释(或溶解)聚氨酯预聚物,进行乳化的方式。将预聚物与扩链剂加入溶剂进行扩链反应,反应过程中加入溶剂降低体系黏度,易于搅拌(避免黏度过高),加入适量水进行分散得到乳液,蒸发溶剂得到样品。丙酮沸点低易于挥发,且可以遇水相融,形成体系过程操作简单。但其溶解消耗量大,工艺复杂,成本高,安全性较差,不适合工业化制备。

目前市面上多采用丙酮法和预聚体法,二者主要是扩链阶段不同。丙酮法加入大量丙酮稀释预聚体,后加入扩链剂反应,在水中分散得到分散体;预聚体法不用或采用少量丙酮稀释预聚物,在水中分散得到分散体,后加入扩链剂反应。

黎庆安<sup>[44]</sup>对丙酮法和预聚体法进行市场需求分析,总结了两种方法使用范围及优缺点。丙酮法制备的产品分子量和粒径分布较窄,合成的产品更具有线性结构,利于制备活化型胶黏剂产品,但是需要长时间真空脱除丙酮。预聚体法制备的产品分子量和粒径分布较丙酮法宽广,在分散前黏度小,在合成时加入内交

联剂,使产品获得一定程度的内交联结构。涂料、皮革表面处理剂等采用预聚体法。

### (3) 熔融分散法

熔融分散法(又称熔体分散法,预聚体分散甲醛扩链法)是不需加入溶剂制备聚氨酯的方法。将异氰酸酯合成聚氨酯预聚物,在体系中加入尿素进行反应,后加入氯代酰胺高温下反应,季铵化处理。接着在预聚物体系中加入一定量稀释后的酸溶液及甲醛溶液,进行羟甲基化反应,此时预聚物反应成为低聚物可直接溶于水中,再加入一定量甲醛最后扩链反应。简单而言就是异氰酸酯的加聚反应与氨基的缩聚反应,主要用于低分子量分散液的制备<sup>[45]</sup>。

### (4) 酮亚胺-酮连氮法

当采用二元胺做扩链剂时,异氰酸根与氨基反应速度较快无法得到较稳定的乳液,需要采用酮连氮或酮亚胺替代二元胺进行扩链反应,用酮对二元胺进行保护。在分散过程中,酮亚胺和酮连氮会立即发生水解,释放出游离二元胺或胍,与分散的聚合物粒子发生扩链反应,制备出性能较好的水性聚氨酯<sup>[46]</sup>。

## 3 聚氨酯常用原料

聚氨酯由异氰酸酯( $-NCO$ )和含有羟基的化合物( $-OH$ )反应制得,主要反应为两种:一种是异氰酸酯( $-NCO$ )基团与含反应性氢的化合物反应生成加成产物;另一种是异氰酸酯( $-NCO$ )基团之间的聚合反应,即自加成反应<sup>[47]</sup>。

### 3.1 异氰酸酯类

异氰酸酯主要采用官能团数为2的较多,常用的有芳香族类(TDI、MDI)、脂肪族类(HDI、C12DDI)、脂环族类(IPDI、H12MDI)。由于价格、原料等因素限制,目前大部分采用TDI为原料<sup>[48]</sup>。

#### (1) 甲苯二异氰酸酯 TDI(相对分子量 174.16)

TDI为淡黄色或无色具有刺激性气味的透明液体,具有较好的经济性、存储性、运输便利等优点,但是不耐黄变。其反应活性较高,主要是结构中苯环的吸电子作用,合成时需要控制反应温度(图3)。

主要分为2,4-TDI,2,6-TDI,12种同分异构体。工业主要分为3种:(1)TDI-100含2,4-TDI 100%;(2)TDI-80含2,4-TDI 80%,2,6-TDI 20%;(3)TDI-65含2,4-TDI 65%,2,6-TDI 35%,其中TDI-80最为常见。

(2) 二苯基甲烷二异氰酸酯 MDI(相对分子量 250.26)

MDI主要有纯MDI、聚合MDI、液化MDI、粗MDI等(图4)。纯MDI为白色或浅黄色固体,具有毒性,常温下不稳定,易自聚,需要在5℃以下保存。聚合MDI为棕褐色透明液体,常温下保存即可。粗MDI是聚合MDI和纯MDI的混合物,也称PAPI。MDI的分子规整性、硬度、耐溶剂性、耐水性都较好,但是不耐黄变,主要用于塑胶跑道、软硬泡等原料。

实际工业生产中,TDI与MDI为替代品,TDI体系生产的泡沫密度比较大,MDI生成的聚氨酯模塑性较好。

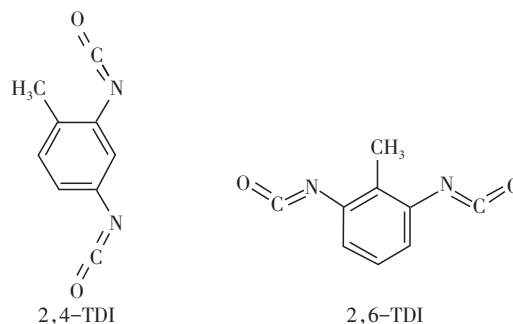


图3 TDI结构图

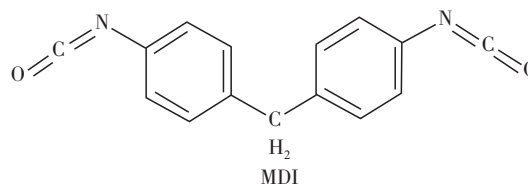


图4 MDI结构图

(3) 异氟尔酮二异氰酸酯 IPDI(相对分子量 222.3)

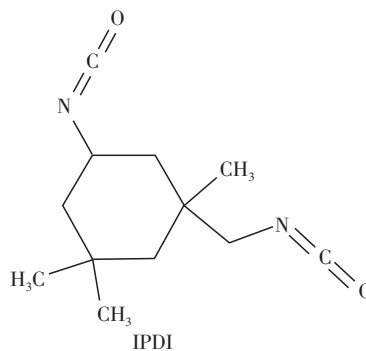


图5 IPDI结构图

IPDI为无色或微黄色透明液体,低温存储不易结晶(图5)。具有耐化学稳定性、耐光学稳定性、反应活性小、安全性较高、耐黄变等优点,价格较高,用于高档

聚氨酯的合成,主要用于塑料、医药、香精等行业。

(4) 六亚甲基二异氰酸酯 HDI (相对分子量 168.19)

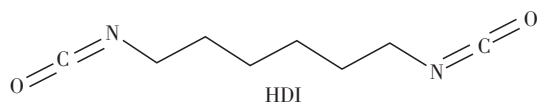


图6 HDI 结构图

HDI 为无色或微黄色透明液体,有特殊刺激性臭味,易燃。光稳定性好,但是挥发性大,毒性大,不耐黄变(图6)。主要用于制备户外设备的聚氨酯,价格过高。

### 3.2 多元醇类

在聚氨酯合成中,多元醇作为软段材料主要提供羟基基团(-OH),主要为:聚酯多元醇(Polyester polyol)、聚醚多元醇(Polyether polyol)、聚烯烃多元醇(Polyolefin polyol)<sup>[49]</sup>。

(1) 聚酯多元醇(Polyester polyol)

聚酯多元醇含有较多的极性酯基,且内聚能较强,与异氰酸酯(-NCO)反应,可以使制备的产品具有较高的强度、耐磨性、耐光性、耐油性和耐热性,但是成本较高,耐水解性差(图7)。主要有:己二酸乙醇酯二醇(PEA)、聚-ε-己内酯二醇(PCL)、聚碳酸酯二醇(PC-DL)、聚己二酸一缩二己二醇酯二醇(PDA)

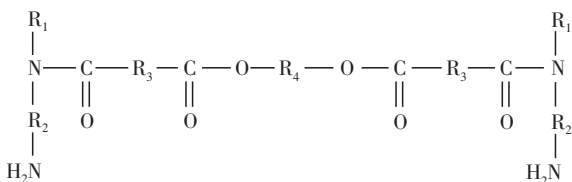


图7 聚酯多元醇结构图

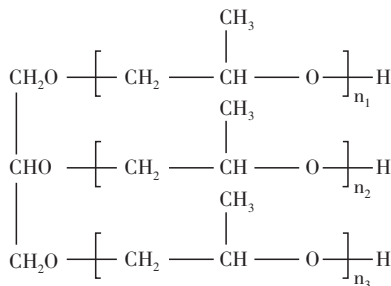


图8 聚醚多元醇结构图

(2) 聚醚多元醇(Polyether polyol)

聚醚多元醇的醚键易于旋转,可以制备柔顺性较好的水性聚氨酯,且醚键耐水解,聚氨酯耐水解性较好,但是其碳原子易被氧化,因此材料热稳定性较差(图8)。主要有:聚氧化丙烯二醇(PPG)、聚氧化丙烯

三醇、聚四氢呋喃二醇(PTMG)、四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇等。

(3) 聚烯烃多元醇(Polyolefin polyol)

聚烯烃多元醇合成的聚氨酯具有较好的耐水解性、耐紫外光性、电绝缘性,但是强度较低,目前使用较少。

### 3.3 扩链剂

扩链剂(Chain extender)又称链增长剂,能与线型聚合物官能团反应使分子链展开。在聚氨酯合成中通过引入扩链剂从而改变软段硬段的比例,提高聚氨酯分子量,改变其性能。扩链剂主要分为:亲水扩链剂(Hydrophilic chain extender)、小分子扩链剂(Small molecule chain extender)<sup>[50]</sup>。

#### 3.3.1 亲水扩链剂

亲水扩链剂可以引入亲水型基团,增加亲水性,使乳液稳定。主要分为:阴离子型、阳离子型、非离子型、两性离子型,具体分类见表5。

表5 亲水扩链剂分类

类别	常用化合物	特点
阴离子型扩链剂	2,2-二羟甲基丙酸(DMBA); 1,4-丁二醇-2-磺酸钠; 1,2-丙二醇-3-磺酸钠	具有较好的乳液初黏度、热稳定性好、亲水性强、价格低
阳离子型扩链剂	N-甲基二乙醇胺(MDEA); 三乙醇胺; N,N-二羟甲基丙酸(DMPA)	离子化能力好、亲水性能优异,可增强乳液稳定性,部分成膜硬度高
非离子型扩链剂	聚氧化乙烯(PEG)	乳液黏度增大,聚氨酯成膜断裂伸长率增大,但是粒径减小
两性离子型扩链剂	1-羧基-N,N,N-三甲氨基乙内酯(甜菜碱)	兼具阴阳离子的特性

表6 小分子扩链剂分类

类别	常用化合物	特点
胺类	二乙醇胺 三乙醇胺 二乙烯三胺	一般在乳化阶段加入,产生脲键促进氢键形成,具有较好的耐高温性,强度硬度较高。
醇类	乙二醇 丙二醇 三羟甲基丙烷 1,4-丁二醇 一缩二乙二醇	一般在预聚体阶段加入,当用量较大时,对乳液稳定性有影响,粒径降低,但均一性提升。

#### 3.3.2 小分子扩链剂

小分子扩链剂主要包括醇类与胺类,二者还包含二官能度和三官能度。采用二官能度时可以形成长链

聚合物;采用三官能度时可以形成立体结构,用量较大黏度增加,但乳液稳定性好,见表6。

## 4 聚氨酯改性研究现状

水性聚氨酯(WPU)种类繁多,具有功能性强、挥发性弱、气味小、耐磨性好等优点,广泛应用于各行各业。但是耐水性较差,耐热性差一定程度上限制了水性聚氨酯的发展,通过改性进行处理<sup>[51]</sup>。

一般通过丙烯酸改性<sup>[52]</sup>、有机氟改性<sup>[53]</sup>、有机硅改性<sup>[54]</sup>、纳米材料改性<sup>[55]</sup>、环氧树脂改性<sup>[56]</sup>、生物基材料改性<sup>[57]</sup>、交联改性<sup>[58]</sup>。除此以外通过聚氨酯改性其他材料也是研究热点<sup>[59-60]</sup>。

### 4.1 丙烯酸改性

丙烯酸具有良好的光稳定性、耐气候性、耐酸碱性和耐水性且不易黄变,价格低廉。目前丙烯酸改性主要采用嵌段、接枝、核-壳乳液聚合等方法。通过丙烯酸改性,可以提升聚氨酯的附着力、耐气候性、含固量,采用这种方法制备的价格低廉的聚氨酯具有广阔的应用前景,目前在多领域广泛应用<sup>[61-64]</sup>。

Xie等<sup>[65]</sup>采用丙烯酸聚氨酯与疏水性ZnO杀菌悬浮液制备了超疏水层,弥补了传统纳米复合涂层的缺点;ZnO杀菌纳米颗粒和超疏水涂层的协同作用抑制海藻粘附和生物膜形成,在海洋环境中是有效的防污垢剂;Zhu等<sup>[66]</sup>用反应性乳化剂代替传统乳化剂,制备了一种粒径小、分布窄的高含固量的水性聚氨酯;陆波等<sup>[67]</sup>合成了一种超支化聚氨酯丙烯酸酯,探究其最佳合成方案;赵小亮等<sup>[68]</sup>研究了丙烯酸六氟丁酯(FA)对聚氨酯合成的影响,制备的胶膜热稳定性提升,拉伸强度增加,整理的棉织物疏水性提升。

### 4.2 有机氟改性

有机氟中的氟原子具有C-F键键能较高,键长较短,具有较好的耐水性、耐化学溶剂、耐热性、耐生物性、耐磨性、绝缘性。将有机氟引入聚氨酯是常见的改性方法之一,改性后的聚氨酯胶膜,耐热性能、耐水性能提升<sup>[69-75]</sup>。

朱建新等<sup>[76]</sup>制备了一系列有机氟接枝的含硅水性聚氨酯(FSWPU),制备的胶膜耐水性能、耐溶剂性和力学性能等都有明显提升;赵恒等<sup>[77]</sup>采用全氟辛基己二醇(F17)改性水性聚氨酯,制备的胶膜耐水性增加,吸水性减少,接触角增加,拉伸强度提升;许伟等<sup>[78]</sup>采用迈克尔加成反应制备了一系列的端/侧氟烷

基共改性水性聚氨酯乳液(HBFPUF1~7),乳液稳定性降低,粒径增大,胶膜热分解温度增加;Kang等<sup>[79]</sup>采用两步巯基点击反应制备了坚固的SiO<sub>2</sub>-FPU疏水涂层;Shao等<sup>[80]</sup>利用电纺氟化聚氨酯/聚氨酯和沥青纳米纤维直接沉积在聚酯/棉混纺织物上,制备了耐酸透气织物。

### 4.3 有机硅改性

有机硅主链含有Si-O-Si键,侧基是由有机基团与硅原子相连形成,具有热稳定性、耐水性、耐候性、耐腐蚀、无毒无味和生物相容性等优点。采用有机硅改性聚氨酯可以提升胶膜的机械性能,赋予聚氨酯耐水性、耐候性、低表面能等特性。目前主要采用5种方法:(1)硅醇改性法;(2)氨烷基聚硅氧烷改性法;(3)羟烷基聚硅氧烷改性法;(4)烷氧基硅烷交联改性法;(5)笼型倍半硅氧烷(POSS)改性法<sup>[81-86]</sup>。

Chuan等<sup>[87]</sup>通过静电纺丝工艺,制备了有机硅改性的聚氨酯纳米纤维;赵维等<sup>[88]</sup>证明了有机硅的加入提升树脂抵抗紫外性能、耐候性;王长耀<sup>[89]</sup>将有机硅/聚氨酯预聚体与醇酸进行羟基反应,制备的涂料具有快干、附着力好、耐候性好、耐腐蚀等优点;杨明星等<sup>[90]</sup>制备的阳离子型有机硅改性聚氨酯泡沫体系,有效改善了羊绒抗起球性,提高抗起球等级2级以上。

### 4.4 纳米材料改性

纳米材料改性可提高胶膜的力学性能,赋予其隔热、疏水、导电等功能,还可以形成开孔结构。目前主要以金属纳米材料、碳纳米材料为主,其中TiO<sub>2</sub>、石墨烯、碳纳米管研究广泛。改性聚氨酯主要应用于医药、航天、电子领域等<sup>[91-94]</sup>。

采用硅烷偶联剂对纳米材料改性,再与聚氨酯预聚物接枝是主要方法。魏小赞等<sup>[95]</sup>采用硅烷偶联剂(KH-550)对纳米凹凸棒(AT)进行改性,提高了聚氨酯的起始分解温度,以及最大反应速率温度。王天宇等<sup>[96]</sup>采用八甲基环四硅氧烷和六甲基二硅氮烷2种硅烷偶联剂对SiO<sub>2</sub>进行改性。M Vu等<sup>[97]</sup>采用胺硅烷偶联剂对纳米/微电子玻璃原纤维进行改性,制备的硅烷化玻璃原纤维(s-nGF)改善了环氧树脂的机械性能、热稳定性以及断裂能。高乐<sup>[98]</sup>采用KH-550对纳米TiO<sub>2</sub>进行改性,后与聚氨酯接枝,提升了聚氨酯抗紫外性能,赋予了光催化性能。对于TiO<sub>2</sub>的改性还有溶胶-凝胶法<sup>[99]</sup>、油酸改性<sup>[100]</sup>。

### 4.5 环氧树脂改性

环氧树脂具有环氧基、醚键、羟基等基团,具有良

好的稳定性、力学强度、黏接性、固化收缩率小且价格低廉。改性方法主要是将环氧基团开环引入聚氨酯中,改性的聚氨酯乳液耐水性、耐溶剂性等性能提升。但是改性后脆性大、韧性不足,在高端领域应用受限,主要用于电子、航天、交通等领域<sup>[101-106]</sup>。

贾育霖等<sup>[107]</sup>在预聚物中加入环氧树脂(EP, E-44),制备的乳液粒径、黏度增大,胶膜强度增加,热稳定性增加;张增平等<sup>[108]</sup>制备了一种低柔性的环氧沥青,低温抗裂性得到改善;冯兴卓等<sup>[109]</sup>采用环氧树脂E-51进行改性,随着树脂的增加,材料硬度、耐热性能提升,拉伸性能降低;李佩鲜等<sup>[110]</sup>采用酚醛型环氧树脂改性水性聚氨酯,胶膜的机械性能、耐高温性、耐腐蚀性得到提升。

#### 4.6 交联改性

交联改性是指聚氨酯分子与引入的分子之间发生交联,交联改性分为内交联、外交联与自交联。一般内交联改性的聚氨酯属于单组分聚氨酯,外交联改性的聚氨酯属于双组分聚氨酯,自交联改性是指引入或共混交联基团。改性后聚氨酯胶膜耐水性、耐热性、耐溶剂性及力学性能有显著提升<sup>[111-114]</sup>。

Thibault等<sup>[115]</sup>采用PEG和甘油为交联剂,合成了线型聚氨酯和交联聚氨酯;Tian等<sup>[116]</sup>采用淀粉基多元醇(SP)和蓖麻油(CO)相互改性,制备了交联胶膜,提高了材料的缓释能力;党海春等<sup>[117]</sup>制备的交联型聚氨酯弹性体具有更高的弹性模量和复数黏度;Jonna等<sup>[118]</sup>对制备的交联聚氨酯软段进行研究。不同醇类发生的交联反应影响软段性能。

#### 4.7 生物基材料改性

生物基材料主要是采用环境友好型材料对聚氨酯进行改性。例如:壳聚糖、木质素、纤维素等,具有可再生绿色环保等优点<sup>[119-121]</sup>。

Mohammadpour等<sup>[122]</sup>将回收的木质素作为原料,合成了木质素基聚氨酯泡沫(LPUF);Wang等<sup>[123]</sup>合成了一种木质素阻燃剂,与聚氨酯预聚物固化,制备了阻燃聚氨酯,是一种优秀的阻燃剂和增强材料;任龙芳等<sup>[124]</sup>合成一种羧甲基壳聚糖改性聚氨酯泡沫;黄坤等<sup>[125]</sup>在聚氨酯合成中加入羟丙基甲基纤维素,改善了聚氨酯膨胀率和力学性能。

### 5 展望

紧随十四五规划绿色发展的要求,聚氨酯的发展

依旧要围绕着绿色环保进行研究,继续解决聚氨酯自身缺陷带来的应用短板。目前对于聚氨酯合成主要采用异氰酸酯类为原料,但是具有挥发性大、毒性高等问题,并且异氰酸酯易与空气中的水分发生反应,对聚氨酯合成、异氰酸酯的存储运输也有影响。因此合成非异氰酸酯聚氨酯可以作为研究方向,非异氰酸酯聚氨酯不采用异氰酸酯为原料,对非异氰酸酯类聚氨酯进行改性的研究国内外都较少。

#### 参考文献:

- [1] 丁晓丹. 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性水性聚氨酯的制备及性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2020.
- [2] CHENG Z. Design and synthesis of novel aminosiloxane cross-linked linseed oil-based waterborne polyurethane composites and its physicochemical properties [J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 127: 194-201.
- [3] FANG Y. Thermal-driven self-healing and recyclable waterborne polyurethane films based on reversible covalent interaction [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 14 490-14 500.
- [4] HAN Y, HU J, XIN Z. Facile preparation of high solid content waterborne polyurethane and its application in leather surface finishing [J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 130: 8-16.
- [5] WEI D. Castor oil-based waterborne hyperbranched polyurethane acrylate emulsion for UV-curable coatings with excellent chemical resistance and high hardness [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2018, 16(2): 415-428.
- [6] WU G. Preparation and properties of super hydrophobic films from siloxane-modified two-component waterborne polyurethane and hydrophobic nano SiO<sub>2</sub> [J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 127: 80-87.
- [7] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [8] WOOD G. The ICI polyurethanes book [M]. ICI Polyurethanes, 1987.
- [9] 丛树枫, 喻露如. 聚氨酯涂料[M]. 北京: 化学工业出版社材料科学与工程出版中心, 2003.
- [10] MILKOVICH R. Synthesis of controlled polymer structures [M]. ACS Publications, 1980.
- [11] 刘国杰. 水分散体涂料[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.
- [12] 吕维忠, 涂伟萍, 陈焕饮. 单组分阴离子水性聚氨酯[J]. 高分子通报, 2001, (6): 60-65.

- [13] 李杰.有机硅改性聚氨酯乳液的合成与稳定性研究[D].青岛:青岛科技大学,2019.
- [14] DIETERICH D. Aqueous emulsions dispersions and solutions of polyurethanes synthesis and properties[J]. Progress in Organic Coatings,1981,9(3):281-340.
- [15] 刘雪梅.水性聚氨酯的研究进展[J].现代涂料与涂装,2013,16(8):19-23.
- [16] LIANG L, ZHANG Y H, OU C B, *et al.* Synthesis and characterization of waterborne polyurethanes with alkoxysilane groups in the side chains for potential application in waterborne ink [J]. Progress in Organic Coatings, 2016,92: 85-94.
- [17] 王延玲.聚醚型聚氨酯聚酰胺材料的合成及性能[D].青岛:青岛科技大学,2019.
- [18] 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.
- [19] ZHANG J, XU H, HU L, *et al.* Novel waterborne UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate/silica with good printability and rheological properties applicable to flexographic ink[J]. ACS Omega, 2017, 2(11):7 546-7 558.
- [20] CHEN R D, HUANG C F, HSU S H. Composites of waterborne polyurethane and cellulose nanofibers for 3D printing and bioapplications[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 212: 75-88.
- [21] MA H, LIU Y C, GUO J H, *et al.* Synthesis of a novel silica modified environmentally friendly waterborne polyurethane matting coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 139:105-110.
- [22] 肖军.水性聚氨酯胶粘剂的改性有蹊径[J].乙醛醋酸化工,2020,(9):26-30.
- [23] 任清刚,唐敏锋,吴伟卿,等.改性水性聚氨酯的研究进展[J].粘接,2013,34(9):60-63.
- [24] 林昌庆.抗氧化剂改性阳离子水性聚氨酯的制备与性能研究[J].中国皮革,2020,49(5):29-35,42.
- [25] 李睿.阴离子型单组分水性聚氨酯的合成与性能研究[J].新技术新工艺,2020,(3):5-7.
- [26] HARSH P, PRAKASH M. Fundamental insight into anionic aqueous polyurethane dispersions[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2020, 3(3): 102-110.
- [27] 刘光伟,鲍亮,范浩军.阳离子高固含量水性聚氨酯的制备及性能研究[J].印染助剂,2020,37(9):32-36.
- [28] 张森,尹龙,张莹双,等.悬臂型阳离子水性聚氨酯分散体的合成[J].涂料工业,2020,50(9):1-5,11.
- [29] 张孜文,杨建军,吴庆云,等.UV固化PHMG基抗菌非离子水性聚氨酯的制备与性能[J].精细化工,2020,37(9):1 799-1 805.
- [30] 张明光,张明亮,李效玉,等.亲水单体质量比对阴/非离子型水性聚氨酯及其油墨性能的影响[J].数字印刷,2020,(4):59-67.
- [31] 陈丽珠,黄洪,陈焕钦.水性聚氨酯的发展与应用研究进展[J].涂料技术与文摘,2008,(5):13-16,22.
- [32] YANG D Y, HAN L, ZHANG H Q, *et al.* Monocomponent waterborne polyurethane adhesives: Influence of the crosslinking agent on their properties[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2011, 48(4):277-283.
- [33] WANG R T, LI C X, LIU Z G, *et al.* Study of the effect of PGDA solvent on film formation and curing process of two-component waterborne polyurethane coatings by FT-IR tracking[J]. Coatings, 2020, 10(5):461.
- [34] WU G M, BIAN J N, LIU G F, *et al.* Self-catalytic two-component waterborne polyurethanes with amino polyols from biomass based epoxy resin[J]. Journal of Polymers and the Environment,2020, 28(2):713-724.
- [35] 晏春苗.自乳化型醋酸纤维素水性高分子乳液的制备及改性研究[D].西安:陕西科技大学,2020.
- [36] 吴若冰.改性聚氨酯水泥复合材料的制备及性能研究[D].西安:西安建筑科技大学,2020.
- [37] 彭晓萌.对不同乳化方法合成的水性聚氨酯后扩链的研究[D].合肥:安徽大学,2016.
- [38] HUANG T, YUAN Q X, GONG S L. Emulsifier-free acrylate-based emulsion prepared by reverse iodine transfer polymerization[J]. Polymers, 2020, 12(3):730.
- [39] 陈建国,刘明钊,孟付良.酚醛环氧树脂水性化的相关分析[J].天津化工,2020,34(3):1-3.
- [40] 孙浩.聚氨酯弹性体的合成及耐介质性能的研究[D].青岛:青岛科技大学,2020.
- [41] 王帅.预聚体法和半预聚体法合成CPU性能差异[C]//中国聚氨酯工业协会第十八次年会论文集,2016:455-457.
- [42] 王尚宇,郭秀鹏,王文锐,等.双预聚体法合成聚氨酯[J].山西化工,2018,38(5):48-50.
- [43] ZHANG C H, CHEN F P, MENG W, *et al.* Polyurethane prepolymer-modified high-content starch-PBAT films[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 253:117-168.
- [44] 黎庆安.水性聚氨酯关键技术及市场新需求分析[J].化工设计通讯,2020,46(7):49-51.
- [45] 王雪.有机氟和交联双重改性水性聚氨酯的制备及性能研究[D].长春:长春工业大学,2020.
- [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):10-14,18.

- [47] 叶青莹.第二讲 聚氨酯合成常用原料[J].聚氨酯,2007,(4):88-94.
- [48] 张军科.水性聚氨酯研究进展[J].化学与黏合,2010,32(5):58-62.
- [49] 魏范梅.改性水性聚氨酯固色剂的合成及其应用研究[D].烟台:烟台大学,2020.
- [50] 王学川,任 静,强涛涛.水性聚氨酯亲水性扩链剂的研究进展[J].化工进展,2014,33(2):432-438.
- [51] FANG C Q, PAN S F, WANG Z, *et al.* Synthesis of waterborne polyurethane using snow as dispersant; Structures and properties controlled by polyols utilization[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(7): 1 491-1 498.
- [52] SUN W, XING C, TANG X B, *et al.* Comparative study on the degradation of a zinc-rich epoxy primer/acrylic polyurethane coating in different simulated atmospheric solutions[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2020, 11(17):1-17.
- [53] ZHENG G, LU M, RUI X, *et al.* Surface and bulk properties of waterborne polyurethane modified with fluorinated siloxane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(28):46 473.
- [54] ZHANG Y, LIN R, SHI Y, *et al.* Synthesis and surface migration of polydimethylsiloxane and perfluorinated polyether in modified waterborne polyurethane[J]. Polymer Bulletin, 2019, 76(11): 5 517-5 535.
- [55] LEI W Q, ZHOU X, FANG C Q, *et al.* Eco-friendly waterborne polyurethane reinforced with cellulose nanocrystal from office waste paper by two different methods [J]. Carbohydrate polymers, 2019, 209: 299-309.
- [56] CHENG H T, LEE Y S, LIU H C, *et al.* The effect of component addition order on the properties of epoxy resin/polyurethane resin interpenetrating polymer network structure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(7):49 833.
- [57] CHEN S L, YANG M, HAN Y Y, *et al.* Hydrophobically modified sustainable bio-based polyurethane for controllable release of coated urea[J]. European Polymer Journal, 2021, 142:110 114.
- [58] TIAN H Y, LI Z L, LU P F, *et al.* Starch and castor oil mutually modified, cross-linked polyurethane for improving the controlled release of urea[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 251:117 060.
- [59] XU Y, LUO J, LIU X Y, *et al.* Polyurethane modified epoxy acrylate resins containing  $\epsilon$ -caprolactone unit[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 141(4):105 543.
- [60] ZHANG Z P, SUN J, JIA M, *et al.* Study on a thermo-setting polyurethane modified asphalt suitable for bridge deck pavements: Formula and properties[J]. Construction and Building Materials, 2020, 241:118 122.
- [61] 王少飞,翁雨晴,杜金梅,等.水性聚氨酯改性研究进展[J].纺织导报,2018,(8):67-73.
- [62] 颜昌琪,吕兴军.水性聚氨酯合成与改性研究综述[J].广东化工,2017,(21):105-106,115.
- [63] ALVAREZ G A. Hybrid waterborne polyurethane/acrylate dispersion synthesized with bisphenol A-glycidyl-methacrylate (Bis-GMA) grafting agent[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 118: 30-39.
- [64] LI K. Preparation and properties of castor oil/pentaerythritol triacrylate-based UV curable waterborne polyurethane acrylate[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78: 146-154.
- [65] XIE C, LI C Q, XIE Y, *et al.* ZnO/Acrylic Polyurethane nanocomposite superhydrophobic coating on aluminum substrate obtained via spraying and co-curing for the control of marine biofouling [J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 22:100 833.
- [66] ZHU Z W, LI R Q, ZHANG C Y, *et al.* Preparation and properties of high solid content and low viscosity waterborne polyurethane-acrylate emulsion with a reactive emulsifier[J]. Polymers, 2018, 10(2): 154.
- [67] 陆 波,邓紫方,姜可健,等.端丙烯酸酯基超支化聚氨酯丙烯酸酯的合成[J].化工新型材料,2020,48(3):194-196.
- [68] 赵小亮,胡颖晖,孙元娜,等.丙烯酸六氟丁酯用量对改性水性聚氨酯性能的影响[J].聚氨酯工业,2020,35(2):26-28.
- [69] 苏锦华,伍 川,瞿志荣,等.含氟有机硅材料的制备及性能研究[J].化工生产与技术,2019,25(1):7-11,61.
- [70] 左一杰,李凤艳,蔚红建,等.氟硅复合改性水性聚氨酯的制备及性能研究[J].现代化工,2021,41(1):123-127.
- [71] JING H, HOU T J, WANG Y, *et al.* Preparation and properties of fluorinated waterborne polyurethane containing fluorine glycol chain extension[J]. Polyurethane Industry, 2019, 34(4):25-27.
- [72] REN Y S, WANG X, LI Y, *et al.* Effect of fluorine on micro-phase structure of thermosetting fluorinated polyurethane[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(5): 19-22.
- [73] CAO H T, HU X Y. Research progress of waterborne fluorinated polyurethane[J]. China Adhesives, 2018, 27(6):53-56.



- [74] LUO X Q, LIU W Q, TAN J Q, *et al.* Synthesis and properties of fluorinated waterborne polyurethane [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2017, 47(8): 45–49.
- [75] LIU Z M, WU B, JIANG Y Y, *et al.* Solvent-free and self-catalysis synthesis and properties of waterborne polyurethane[J]. *Polymer*, 2018, 143: 129–136.
- [76] 朱建新, 杨建军, 吴庆云, 等. 有机氟接枝改性含硅水性聚氨酯的制备及性能[J]. *精细化工*, 2021, (1): 1–9.
- [77] 赵恒, 张杰, 鲍俊杰, 等. 有机氟改性水性聚氨酯的制备及性能研究[J]. *中国皮革*, 2020, 49(7): 56–60, 62.
- [78] 许伟, 赵维甲, 赵婷, 等. 端/侧氟烷基共改性水性聚氨酯的合成与性能[J]. *陕西科技大学学报*, 2020, 38(3): 20–26.
- [79] FU K, LU C, LIU Y B, *et al.* Mechanically robust, self-healing superhydrophobic anti-icing coatings based on a novel fluorinated polyurethane synthesized by a two-step thiol click reaction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 127–110.
- [80] SHAO Y, ZHANG Q, GONG J J, *et al.* Developing an acidproof breathable composite fabric based on fluorinated polyurethane/isotropic pitch electrospun nanofibers [J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2021, 50(6): 891–905.
- [81] 许晓辰. 聚氨酯泡沫用有机硅表面活性剂[J]. *化工管理*, 2020, (8): 205–206.
- [82] 高念, 邹路丝, 管蓉. 有机硅改性聚氨酯的研究进展[J]. *胶体与聚合物*, 2016, 34(3): 137–140.
- [83] 徐成书, 同晓妮, 苏广召, 等. 水性聚氨酯的有机硅改性研究进展[J]. *印染*, 2018, 44(12): 52–55.
- [84] 刘昊耕, 贺栋培, 石敏先, 等. 有机硅改性聚氨酯泡沫的制备及其性能研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2018, 40(7): 24–28.
- [85] LEI L, ZHANG Y, OU C, *et al.* Synthesis and characterization of waterborne polyurethanes with alkoxy silane groups in the side chains for potential application in waterborne ink[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 92: 85–94.
- [86] MATHEW A, KURMVANSHI S, MOHANTY S, *et al.* Sustainable production of polyurethane from castor oil, functionalized with epoxy-and hydroxyl-terminated poly(dimethyl siloxane) for biomedical applications[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 53(5): 3 119–3 130.
- [87] YIN C, OKAMOTO R, KONDO M, *et al.* Electrospinning of block and graft type silicone modified polyurethane nanofibers[J]. *Nanomaterials*, 2018, 9(1): 34.
- [88] 赵维, 陈佑宁, 王小方, 等. 有机硅含量对有机硅改性丙烯酸树脂涂层性能的影响[J]. *合成材料老化与应用*, 2020, 49(6): 38–41.
- [89] 王长耀. 有机硅/聚氨酯预聚体改性醇酸树脂涂料的研究[J]. *山西建筑*, 2020, 46(17): 114–116.
- [90] 杨明星, 吴越, 刘小川, 等. 羊绒有机硅改性水性聚氨酯抗起球泡沫整理[J]. *针织工业*, 2020, (6): 59–63.
- [91] 贾洪. 纳米材料改性聚氨酯泡沫的研究进展[J]. *黑龙江科学*, 2020, 11(2): 42–43.
- [92] ZENG Z, CHEN M, JIN H, *et al.* Thin and flexible multi-walled carbon nanotube/waterborne polyurethane composites with high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Carbon*, 2016, 96: 768–777.
- [93] NADERIZADEH S, ATHANASSIOU A, BAYER I S. Interfacing superhydrophobic silica nanoparticle films with graphene and thermoplastic polyurethane for wear/abrasion resistance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 519: 285–295.
- [94] ZHANG X, WANG W, YU D. Synthesis of waterborne polyurethane-silver nanoparticle antibacterial coating for synthetic leather[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2017, 15(2): 415–423.
- [95] 魏小赞, 刘珂, 王小瑞. KH-550 改性纳米凹凸棒/不饱和聚酯聚氨酯复合材料的研究[J]. *兰州石化职业技术学院学报*, 2020, 20(2): 1–4.
- [96] 王天宇, 李大雨, 侯易岑, 等. SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒表面接枝对环氧树脂纳米复合电介质表面电荷积聚的抑制[J]. *高压技术*, 2020, 46(12): 4 129–4 137.
- [97] VU C M, BACH Q V, DUONG L X, *et al.* Silane coupling agent with amine group grafted nano/micro-glass fiber as novel toughener for epoxy resin: Fabrication and mechanical properties[J]. *Composite Interfaces*, 2020, 27(12): 1 085–1 100.
- [98] 高乐. 纳米 TiO<sub>2</sub>/网状聚氨酯相变微胶囊的制备与性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2020.
- [99] 欧阳思, 任长靖, 程俊, 等. TiO<sub>2</sub>/石墨烯纳米复合材料对 UV 固化水性聚氨酯的改性[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(12): 13–19.
- [100] 王升文. 改性纳米 TiO<sub>2</sub>/环氧-聚氨酯三元复合材料的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(12): 54–56, 61.
- [101] DU X M, XU P J, CONG P L, *et al.* Compatibilization and toughness modification of linearaliphatic epoxy compound on paving epoxy asphalt[J]. *Materials and Structures*, 2020, 52(2): 42.
- [102] 王建, 罗昕, 张庆新. 环氧树脂改性水性聚氨酯乳液的制备与性能研究[J]. *胶体与聚合物*, 2018, 36(2): 81–83.

- [103] YONG Q, NIAN F, LIAN B, *et al.* Synthesis and surface analysis of self-matt coating based on waterborne polyurethane resin and study on the matt mechanism[J]. *Polymer Bulletin*, 2017, 74(4): 1 061—1 076.
- [104] 王海峰, 庄妍, 于晓燕, 等. 一种环氧树脂改性水性聚氨酯涂料的制备及其性能研究[J]. *胶体与聚合物*, 2018, 36(4): 147—149.
- [105] JIANG W, XIAO J J, YUAN D D, *et al.* Design and experiment of thermoelectric asphalt pavements with power-generation and temperature-reduction functions[J]. *Energy and Buildings*, 2018, 169(1): 39—47.
- [106] 柴云, 刘祥萱, 王煊军, 等. 改性酚醛环氧树脂 F-51 自修复微胶囊的制备[J]. *表面技术*, 2016, 45(10): 141—147.
- [107] 贾育霖, 邓云娇, 李松松, 等. 环氧树脂改性水性聚氨酯的制备与性能研究[J]. *塑料工业*, 2020, 48(4): 42—47.
- [108] 张增平, 孙佳, 王封, 等. 环氧树脂/聚氨酯复合改性沥青及其混合料性能研究[J]. *功能材料*, 2020, 51(12): 12 198—12 203, 12 214.
- [109] 冯兴卓, 许双喜, 颜渊巍, 等. 环氧树脂改性聚氨酯材料结构与性能研究[J]. *特种橡胶制品*, 2020, 41(4): 6—9.
- [110] 李佩鲜, 刘晨曦, 于晓燕, 等. 环氧树脂改性水性聚氨酯涂料的制备及性能研究[J]. *胶体与聚合物*, 2020, 38(3): 120—122.
- [111] ZHU J T, WU Z M, XIONG D, *et al.* Preparation and properties of a novel low crystallinity cross-linked network waterborne polyurethane for water-based ink[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 133: 161—168.
- [112] 来水利, 葛茹月, 刘筱, 等. 海藻酸钠交联水性聚氨酯皮革涂饰剂的合成及应用[J]. *中国皮革*, 2020, 49(4): 1—8.
- [113] 汪煜强, 刘磊, 杨建军, 等. 自交联水性聚氨酯-含氟丙烯酸酯乳液的制备及研究[J]. *聚氨酯工业*, 2020, 35(2): 11—14.
- [114] GROBELNY Z, GOLBA S, JUREK-SULIGA J. A new cyclic initiator system for the synthesis of novel star-shaped polyether-polyols (PEPOs) for fabrication of rigid cross-linked polyurethanes[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2018, 27(10): 745—754.
- [115] THIBAUT H, GIAO T M N, BEATRICE L, *et al.* Cross-linked polyurethane as solid-solid phase change material for low temperature thermal energy storage[J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 685: 178—191.
- [116] TIAN H Y, LI Z L, LU P F, *et al.* Starch and castor oil mutually modified, cross-linked polyurethane for improving the controlled release of urea[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 251: 117—130.
- [117] 党海春, 刘占洲, 雷春兴, 等. 支化与交联型聚氨酯弹性体的合成与性能分析[J]. *化工进展*, 2021, 1(30): 1—11.
- [118] BRZESKA J, TERCJAK A, SIKORSKA W, *et al.* Predicted studies of branched and cross-linked polyurethanes based on polyhydroxybutyrate with polycaprolactone triol in soft segments[J]. *Polymers*, 2020, 12(5): 1 068.
- [119] 张新宇, 柴涛, 吴凯, 等. 聚氨酯生物降解研究现状与展望[J]. *塑料工业*, 2020, 48(12): 7—11.
- [120] 闫华, 张汝兵, 咸漠. 聚氨酯的生物降解研究进展[J]. *应用与环境生物学报*, 2018, 24(5): 985—992.
- [121] 马晓振, 罗清, 秦冬冬, 等. 木质素基生物质聚氨酯[J]. *化学进展*, 2020, 32(5): 617—626.
- [122] MOHARMMADPOUR R, SADEGNI G M M. Potential use of black liquor as lignin source for synthesis of polyurethane foam[J]. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27(12): 362.
- [123] WANG Y L, ZHANG Y M, LIU B Y, *et al.* A novel phosphorus-containing lignin-based flame retardant and its application in polyurethane[J]. *Composites Communications*, 2020, 21: 100—108.
- [124] 任龙芳, 杜瑾瑶, 郝盼毅, 等. 羧甲基壳聚糖对聚氨酯泡沫的改性及其对亚甲基蓝的吸附研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2019, 37(4): 6—10, 16.
- [125] 黄坤, 刘肖凡, 陆海军, 等. 纤维素改性水溶性聚氨酯性能试验研究[J]. *新型建筑材料*, 2018, 45(8): 155—159.

## Research Status of Development and Modification of Polyurethane

WANG Qiao-yi<sup>1,2</sup>, ZHAN Xiong-wei<sup>1,2</sup>, LU Shao-feng<sup>1,2,\*</sup>, YANG Qian-cheng<sup>1,2</sup>, YAN Shu-song<sup>1,2</sup>

(1. School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China;

2. Westex Textile Industry Innovative Research Institute, Keqiao District, Shaoxing 312030, China)

**Abstract:** The development history, classification methods, synthesis methods and common raw materials of polyurethane were reviewed. The research methods of polyurethane modification at home and abroad were analyzed, and seven commonly used modification methods were introduced in detail. The future research direction of polyurethane was prospected.

**Key words:** polyurethane; polyurethane modification; polyurethane raw material