

含氟水性聚氨酯的合成及其性能研究

陈丽红, 宋剑斌, 李 燃, 杨文斌*

(福建农林大学 材料工程学院, 福建 福州 350002)

摘 要:以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚己内酯二元醇(PCL)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、1,4-丁二醇(BDO)为原料合成聚酯型水性聚氨酯。通过氟单体(甲基丙烯酸十二氟庚酯(MBFA-12))的引入,制备具有互穿网络结构的含氟水性聚氨酯(WPU-F)。研究了 MBFA-12 含量对 WPU-F 涂膜的乳液粒径、粘度、耐水性能、硬度、附着力以及耐磨性能的影响。结果表明,氟单体 MBFA-12 的加入,明显提高了涂膜的耐水性能。当氟单体含量为 40% 时,涂膜的接触角从未改性的 60.5° 提高到 113.0°,吸水率也从未改性的 60.20% 降低至 1.54%。但由于在反应过程中 MBFA-12 本身容易自聚产生一些低聚物,对 WPU 涂膜的硬度和耐磨性能产生不良的影响。

关键词:含氟水性聚氨酯;甲基丙烯酸十二氟庚酯;接触角;吸水率

中图分类号:S782.39

文献标志码:A

文章编号:1001-7461(2014)03-0198-06

Synthesis and Properties of Fluorinated Waterborne Polyurethane

CHEN Li-hong, SONG Jian-bin, LI Ran, YANG Wen-bin*

(College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract: A series of waterborne polyurethane with polyester type were synthesized by using the reactants of isophorone diisocyanate (IPDI), poly-caprolactoneglycol (PCL), 2,2-dihydromethylpropionic acid (DM-PA), and 1,4-butanediol (BDO), etc. The dodecafluoroheptyl methacrylate (MBFA-12) was added to prepare fluorinated waterborne polyurethane (WPU-F) with an interpenetrating network. The influences of the content of MBFA-12 on the properties of WPU-F were discussed. The results showed that with the addition of MBFA-12, the water resistance of the film was improved greatly due to the low interface energy of $-CF_3$: when the content of MBFA-12 was 40%, the contact angle of WPU-F film increased from 60.5° to 113.0°, and the water absorption decreased from 60.20% to 1.54%. But the content of hydrophilic group reduced which caused the particle size enlargement and the viscosity decreasing. And some oligomers which might be produced from the self polymerization of MBFA-12 decreased the hardness and abrasive resistance of the film.

Key words: fluorinated waterborne polyurethane; dodecafluoroheptyl methacrylate; contact angle; water absorption

随着人们的环保意识日益增强,人们对自己的生存环境的要求也越来越高。水性聚氨酯涂料(WPU)作为一种重要的涂料,它以水代替有机溶剂作为分散剂,不但保留聚氨酯涂膜耐磨性好、强度高等特点。而且还能有效降低挥发性有机化合物含

量,符合人们的环保需求。目前,WPU 广泛应用于涂料^[1-3]、胶粘剂、织物涂层、整理剂、皮革涂饰剂、纸张表面处理剂和纤维表面处理剂^[4-5]等领域,聚氨酯树脂的水性化正逐步取代溶剂型,成为聚氨酯工业发展的重要方向之一。然而,在 WPU 分子结构中

收稿日期:2013-09-02 修回日期:2013-09-29

基金项目:国家自然科学基金(31170535,2010N5001)。

作者简介:陈丽红,女,在读硕士,研究方向:水性聚氨酯复合材料。E-mail:13799389549@163.com

* 通信作者:杨文斌,男,教授,博士生导师,研究方向:复合材料。E-mail:fafuywb@163.com

含有大量亲水性基团,使得最终涂层具有较高的表面能,降低了膜的耐水性^[6]。为了弥补 WPU 的这一缺陷,人们通常在聚氨酯分子结构上引入强疏水性基团以降低膜的表面能,以提高膜的耐水性。

由于氟原子具有极强的电负性和键能,同时原子半径较小,能有效实现对碳链的屏蔽保护,因而,表现出极佳的物理性能^[7-9],如疏水性、耐油性、润滑性、耐热性、耐化学品性、耐玷污性以及良好生物相容性^[10-11]。

甲基丙烯酸十二氟庚酯(MBFA-12)是一种高含氟量、高支链结构的甲基丙烯酸单体,由2种异构体构成(图1)。由图1看出,MBFA-12分子中含有多个 $-\text{CF}_3$ 基团,其氟原子在聚合物中处于最外层,对C-C主链起了屏蔽保护作用;同时,分子中还含有高反应活性的碳碳双键,易于各种烯类单体共聚,赋予共聚物氟树脂优良特性。目前国内外关于氟单体改性水性聚氨酯的耐水性能的研究报道颇多,但关于其对附着力、硬度和耐磨性能影响的报道还是较少,因此,选用具有优异的耐低温挠曲疲劳性、耐水解性、耐磨性以及粘度较低的聚己内酯二元醇(PCL)和具有不黄变、耐老化、耐热以及具有良好弹性的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为单体合成基体树脂—水性聚氨酯,通过氟单体(MBFA-12)的改性制备含氟水性聚氨酯,并考察了氟单体含量对水性聚氨酯乳液及涂膜性能的影响。

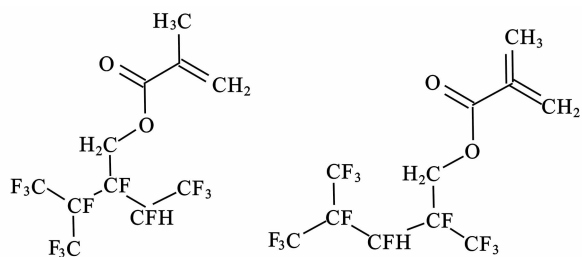


图1 MBFA-12的结构式

Fig. 1 The chemical structure of MBFA-12

1 材料与方法

1.1 原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),CP级,上海精纯试剂厂;聚己内酯二元醇(PCL),工业品,羟值112 mg KOH · g⁻¹,Mn=1 000,深圳市光华伟业实业有限公司;甲基丙烯酸十二氟庚酯(MBFA-12),工业品,哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),CP级,二月桂酸二丁基锡(DBT),CP级,上海精纯试剂厂;三乙胺(TEA),CP级,乙二胺(EDA),CP级,均为上海精纯试剂厂产品;1,4-丁二醇(BDO),丙酮,十二烷基硫酸钠,均为CP级,

天津市福晨试剂有限公司产品;去离子水,自制。

1.2 仪器设备

傅立叶红外光谱仪,Nicolet380,美国 Thermo Scientific;静滴接触角/界面张力测量仪,JC2000A,上海中晨数字技术设备有限公司;高剪切乳化机,T18,德国 IKA 公司;激光粒度测试仪,BT-9300H,丹东市百特仪器有限公司;漆膜铅笔划痕硬度仪,QHQ,天津市东文亚材料试验机厂;漆膜附着力试验仪,QFZ-II,天津市精科材料试验机厂;漆膜磨耗仪,JM-1型,上海涂料工业机械厂;涂-4涂料粘度计,LND-1,上海精析仪器制造有限公司;电动搅拌器,JB200-D,常州国华电器有限公司产品。

1.3 合成工艺

1.3.1 原料纯化处理

1)将二元醇 PCL 放入温度(105±2)℃、表压为100 Pa 的真空烘箱中干燥2 h,冷却后放入干燥器中备用;将 DMPA 放入80℃烘箱中干燥2 h,放入干燥器中冷却备用;

2)将分子筛置于丙酮中24 h,脱去水分,备用;

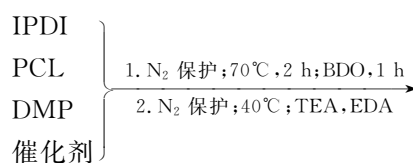
3)用经过分子筛处理过的丙酮作为溶剂配制5%的 DBT 溶液。

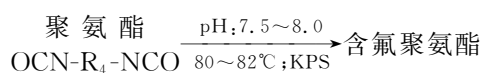
1.3.2 氟单体改性水性聚氨酯乳液及其涂膜的制备

1)在带有搅拌、抽气及冷凝管的四颈烧瓶中加入脱水的 PCL(35 g,35 mmol)、IPDI(14.38 g,64.7 mmol)、DMPA(1.99 g,14.9 mmol)以及少量的催化剂 DBT,通过水浴加热,控制温度在70℃反应约2 h,然后加入 BDO(0.29 g,3.2 mmol),继续反应1 h,通过丙酮控制反应粘度;

2)将溶液冷却至40℃左右,加入 TEA(1.51 g,14.9 mmol)及少量的丙酮中和反应约10 min,加入 EDA(0.37 g,6.2 mmol)反应约20 min,在高速搅拌下,加入适量乳化剂十二烷基硫酸钠(SLS),乳化即得到 WPU 乳液;

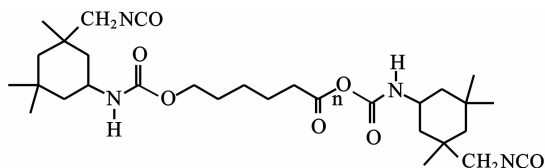
3)加入0.2 g 的 NaHCO₃ 调节乳液的 pH 值7.5~8.0,升温至80~82℃,分别缓慢滴加0.2 g 的过硫酸钾(KPS)与10 g 水的混合溶液和 MBFA-12,然后保温2 h,最后减压除去丙酮,得到含氟水性聚氨酯 WPU。在上述制备的聚氨酯涂料中,含氟单体 MBFA-12 含量分别为0%、10%、20%、30%、40%。其合成路线如下:



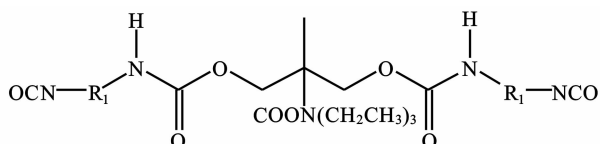


其中:

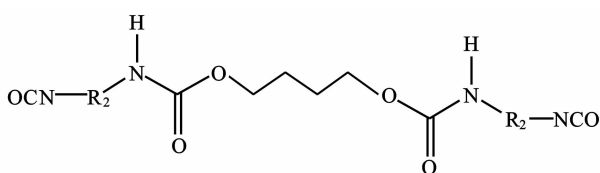
$\text{OCN-R}_1\text{-NCO}$ 表示



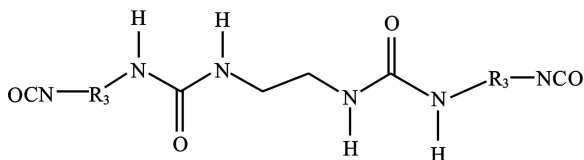
$\text{OCN-R}_2\text{-NCO}$ 表示



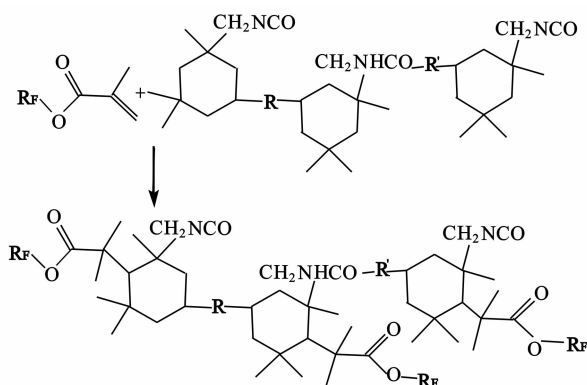
$\text{OCN-R}_3\text{-NCO}$ 表示



$\text{OCN-R}_4\text{-NCO}$ 表示



制备含氟聚氨酯反应式:



式中, R_F 表示 MBFA-12 结构式中的含氟碳链。

4) 将 WPUA-F 乳液涂覆在马口铁板、中密度纤维板以及聚四氟乙烯培养皿上, 放于干燥平稳的地方干燥 2 d, 再放入 80°C 烘箱里干燥 1 d, 取出于室温干燥 4 d, 即可成膜。

1.4 性能测试

1.4.1 结构表征 采用傅立叶红外光谱仪对制备的水性聚氨酯涂层进行表征分析。

1.4.2 乳液粒径测试 采用激光粒度测试仪测定乳液的粒径。

1.4.3 乳液粘度的测试方法 选用涂-4 涂料粘度计测定水性聚氨酯乳液的粘度, 即为一定量的试样, 在室温下从规定直径的孔所流出的时间(s)。

1.4.4 涂膜硬度/附着力/耐磨性的测试方法 根据国家标准 GB/T 6739-2006 涂膜硬度铅笔测定法^[12]测定来聚氨酯涂膜的硬度。参照 GB/T 9286-1998 色漆和清漆漆膜的划格试验^[13]采用漆膜附着力试验仪测定聚氨酯涂膜的附着力。按 GB/T 1768-2006 色漆和清漆耐磨性的测定^[14]方法, 用漆膜磨耗仪测试漆膜的耐磨性能。通过样品研磨前和研磨后的质量差(g), 来表征涂膜的耐磨性能。

1.4.5 涂膜耐水性能测试

1.4.5.1 接触角测试 采用静滴接触角/界面张力测量仪测试聚氨酯涂膜的接触角, 试样尺寸为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$, 选用液体是去离子水。

1.4.5.2 吸水性能测试 将涂膜剪成 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 小方块, 质量为 m_0 , 室温下在去离子水中浸泡 24 h, 取出后用滤纸吸干表面上的水分, 称量, 质量为 m_1 , 根据下式计算涂膜的吸水率:

$$\text{吸水率} = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与分析

2.1 含氟水性聚氨酯结构表征

从图 2 可以看出, 氟单体改性前后的聚氨酯乳液在 $2\ 270\text{ cm}^{-1}$ 处并没有出现 -NCO 的特征吸收峰, 表明制备的聚氨酯乳液中的 IPDI 已经全部反应。 $3\ 445.41\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\ 446.19\text{ cm}^{-1}$ 处的宽强峰为 -NH 特征峰和 -OH 特征峰的复合峰, $1\ 636.88\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 636.10\text{ cm}^{-1}$ 处为氨基甲酸酯的酯羰基的特征峰, 此时该峰相对于理论波数值 $1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 处向低波数移动了些, 这可能是由于 WPU 与水形成的氢键使得 C=O 中的氧电子云密度降低, 极性减弱, 导致氨酯键的特征峰向低波数移动。而氢键对 -CH_2 和 -CH_3 中的 C-H 的吸收峰没有太大影响, 所以它们的伸缩振动和变形振动仍在 $2\ 930\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 383\text{ cm}^{-1}$ 附近。而在谱图 B 中 $1\ 109.06\text{ cm}^{-1}$ 和 671.45 cm^{-1} 处分别为 C=C 以及 C-F 的特征峰, 说明已有 MBFA-12 接枝到聚氨酯中。

2.2 不同 MBFA-12 含量对 WPU 乳液粒径的影响

对含氟聚氨酯乳液和未含氟聚氨酯乳液进行粒径测试, 结果(图 3)可以看出, 未含氟 WPU 乳液的粒径为 $0.24\text{ }\mu\text{m}$, 随着 MBFA-12 用量的增加, 乳液的粒径先是缓慢增加, 后大幅度增大, 当 MBFA-12 含量为 40% 时, 乳液粒径增加到 $0.95\text{ }\mu\text{m}$ 。

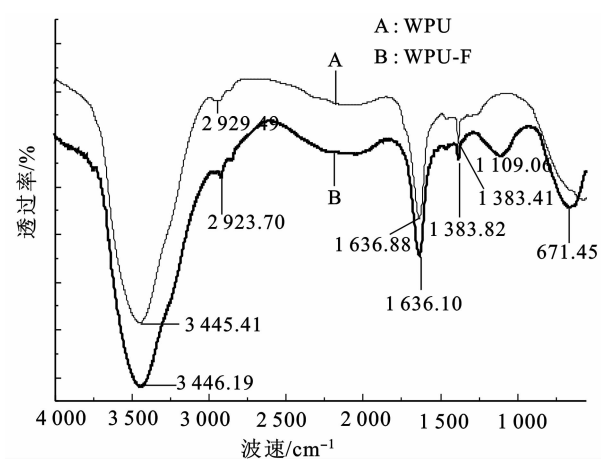


图 2 WPU 和 20%MBFA-12-WPU 的红外光谱图
Fig. 2 The FTIR curve of WPU and WPU-F with 20% MBFA-12

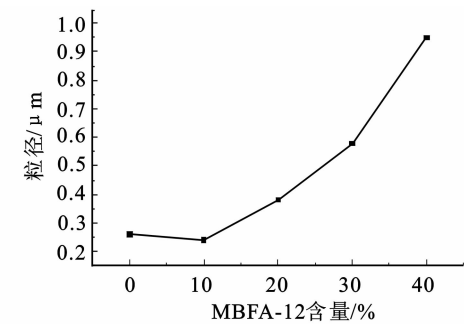


图 3 不同 MBFA-12 用量对乳液粒径的影响
Fig. 3 The influence of different contents of MBFA-12 on emulsion particle size

2.3 不同 MBFA-12 含量对 WPU 乳液粘度的影响

MBFA-12 含量对 WPU 乳液粘度的影响情况(图 4)可以看出,未添加 MBFA-12 的 WPU 乳液粘度为 21.60 s,随着 MBFA-12 含量的增加,乳液的粘度逐渐下降。当 MBFA-12 含量提高至 40%时,乳液粘度降低至 14.46 s。

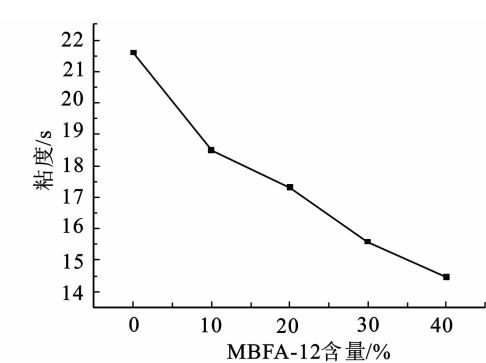


图 4 不同 MBFA-12 含量对 WPU-F 乳液粘度影响
Fig. 4 The influence of different contents of MBFA-12 on the emulsion viscosity

2.4 不同 MBFA-12 含量对 WPU 乳液耐水性的影响

氟单体 MBFA-12 对 WPU 的耐水性能的影响

结果(表 1)可以看出,不含氟的 WPU 涂膜的接触角和吸水率分别为 60.5°和 60.20%。MBFA-12 的引入,WPU 涂膜的接触角大幅度增大,吸水率也明显减小,即其膜的耐水性能越好。当 MBFA-12 含量为 40%时,涂膜的接触角达到了 113.0°,提高了 86.78%,吸水率也降低至 1.54%。

表 1 不同 MBFA-12 含量对 WPU 膜接触角及吸水率的影响

Table 1 The influence of different contents of MBFA-12 on contact angle and water absorption of WPU film

氟单体含量/%	接触角/°	吸水率/%
0	60.5	60.20
10	98.0	17.95
20	105.0	10.98
30	106.5	8.44
40	113.0	1.54

2.5 不同 MBFA-12 含量对 WPU 涂膜的硬度、附着力和耐磨性能的影响

不同 MBFA-12 含量对 WPU 涂膜的硬度、附着力和耐磨性能的影响(表 2)可看出,随着 MBFA-12 含量的加入,涂膜的硬度由 0%的 2H 均降为 1H,附着力由 0 级降为 1 级。这是由于 MBFA-12 呈支化结构,使聚氨酯规整度降低,同时加入的 MBFA-12 的 C-F 键使聚氨酯的柔顺性增大,使得 WPUA-F 涂膜硬度和附着力有所降低。MBFA-12 含量为 0%时,WPU 涂膜的磨损消耗量为 0.010 9 g,为最低磨损质量,即涂膜耐磨性能最好。随着 MBFA-12 含量的加入,WPU-F 涂膜的磨损消耗量越来越大,但增大幅度较为平缓,表明 WPU-F 涂膜的耐磨性能有所降低。

表 2 不同 MBFA-12 含量对 WPU 涂膜的硬度、附着力和耐磨性能的影响

Table 2 The influence of different contents of MBFA-12 on hardness,adhesion and abrasive resistance of WPU film

氟单体含量/%	外观	硬度	附着力	磨损消耗量/g
0	乳白色、不分层	2H	0 级	0.010 9
10	浅黄色、不分层	H	1 级	0.015 3
20	乳白色、不分层	H	1 级	0.015 8
30	乳白色、不分层	H	1 级	0.017 3
40	浅黄色、不分层	H	1 级	0.019 4

3 结论与讨论

以甲基丙烯酸十二氟庚酯作有机氟单体,对水性聚氨酯进行改性,由于氟单体的引入降低了乳液中亲水基团的含量,对乳液的细化分散起反作用,增大了乳液粒子的粒径,并降低了乳液的粘度。由于 MBFA-12 中含有大量氟原子,氟原子与碳原子之间

形成的 C-F 键的键能大,使得含氟 WPU-F 乳液具有较低的表面能,显著提高了涂膜的耐水性能。当 MBFA-12 为 40% 时,涂膜的接触角从未改性的 60.5° 提高到 113.0°,吸水率也从未改性的 60.20% 降低至 1.54%。但因为 MBFA-12 呈支化结构,使得聚氨酯的规整性降低,并且 MBFA-12 本身容易自聚产生一些低聚物,导致 WPU-F 涂膜的硬度和耐磨性能有所降低,所以,可选择一些高强度的材料(如刚性的纳米粒子)增强含氟水性聚氨酯的强度。

对于水性聚氨酯乳液来讲,影响乳液粒径的因素主要有乳化剂、扩链剂、中和剂以及亲水基团含量等^[15]。而亲水基团含量是影响粒径的最重要因素之一,亲水基团增多,有利于其微细分散,使乳胶粒数目增加,粒径相应减小^[16]。而 MBFA-12 分子中含有多个疏水基团-CF₃,它的引入大大减少了聚合物中亲水基团的相对含量,减弱了分子链的亲水性,降低了聚合物分子的水化作用,增加了分子链间的相互缠绕,对聚合物乳液的细化分散起反作用,最终导致粒径增大。

水性体系的粘度受粒度及其分布、颗粒间的相互作用的影响,因此,凡影响粒径的各种因素也都影响粘度^[17]。聚合物乳液粒径越大,其粘度越小^[18]。本研究乳液粒径变化情况可知,体系中亲水含量降低,乳液粒子的平均粒径增大,乳胶粒数目减少,使得乳胶粒子与水之间的亲和力减弱,减小了乳胶粒子的流动阻力,因而粘度下降。另外,在氟单体与聚氨酯反应过程中会伴随着部分氟单体的自聚反应,产生一些低分子化合物,填充了 2 个聚氨酯分子间的空隙,降低了聚氨酯分子链间的作用力,这可能也在一定程度上起到了一定的“润滑”作用而使乳液粘度降低。故 MBFA-12 的引入逐渐降低了 WPU 乳液的粘度。

接触角可体现材料的疏水性能,吸水率更是作为材料耐水性能的直接反映,对于材料的实际应用具有重要的指导意义。若材料的接触角 > 90°,则材料具有疏水性;若材料接触角 < 90°,则材料具有亲水性。接触角越大,吸水率越小,材料的疏水性能越好。这主要是由于 MBFA-12 结构中有高反应活性的碳碳双键,经引发剂 KPS 的作用,双键打开,通过自由基聚合接枝到聚氨酯分子中,使得氟单体中碳氟链向胶膜表面迁移,低表面能的氟在表面富集^[19],大大降低了 WPU 的表面张力,从而提高了材料的疏水性;再者氟原子与碳原子之间形成的 C-F 键的键能大,大量富集在聚合物表面的氟原子其电子云对聚合物的碳链起到了很强的屏蔽作用,使得含氟 WPU 涂膜具有较低的表面能,疏水性能显

著提高,接触角大幅增大。而引起含氟 WPU 涂膜吸水率降低的原因有:氟单体的引入降低了聚合物中氨基甲酸酯基的浓度,而氨基甲酸酯基极性及与水形成氢键的能力均比酯基要强,即对水的亲和力大,吸水能力强^[20];同时两者接枝反应伴随着少量的交联进一步阻止水分子渗透进去;最后,聚氨酯链中引入含氟憎水性的链段,能够有效的降低水性聚氨酯的亲水性,吸水率降低,耐水性显著改善。

漆膜的耐磨性能是以经磨损后一定转数后漆膜的磨损消耗量来表示的。本研究随着 MBFA-12 含量的加入,WPU-F 涂膜的磨损消耗量增大,主要是由于 MBFA-12 在与聚氨酯自由基聚合的过程中也伴随着氟单体 MBFA-12 的自聚反应,形成一些低聚物填充聚氨酯分子间的空隙,与聚氨酯形成了互穿网络结构,降低了聚氨酯分子间的结合力,最终导致耐磨性降低,这也是导致 WPU 涂膜硬度降低的因素之一;同时,大量的氟基团的引入,对水的分散起反作用,使得聚氨酯分子分散于水中的程度降低,粒径增大,进而使得分子的接触面积小,最终稳定性变差,耐磨性能变小。

参考文献:

- [1] 黄晓东,林巧佳. 聚氨酯防火涂料阻燃性能的研究[J]. 西北林学院学报,2005,20(2):179-182.
HUANG X D, LIN Q J. A study on fire-retardant property of the polyurethane coating[J]. Journal of Northwest Forestry University,2005,20(2):179-182. (in Chinese)
- [2] 黄晓东. 竹胶合板阻燃性能的研究[J]. 西北林学院学报,2006,21(2):146-149.
HUANG X D, A study on fire-retardant property of the bamboo plywood[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2006,21(2):146-149. (in Chinese)
- [3] 谢敏芳,黄晓东,窦延光. 聚氨酯防火涂料处理杉木壁板的热释放率研究[J]. 西北林学院学报,2006,21(5):165-167.
XIE M F, HUANG X D, DOU Y G. A study on heat release rate of the Chinese fir wainscot coated with the polyurethane flame-retardant coating[J]. Journal of Northwest Forestry University,2006,21(5):165-167. (in Chinese)
- [4] SCHEIRS J. Modern fluoropolymers, high performance polymers for diverse applications[M]. New York: John Wiley and Sons,1997:127-165.
- [5] JIANG M, ZHAO X L, DING X B, *et al.* A novel approach to fluorinated polyurethane by macromonomer copolymerization[J]. European Polymer Journal,2005,41(8):1798-1803.
- [6] 张英强,康倩文,吴蓁. 水性侧链含氟聚氨酯的制备与性能分析[J]. 涂料工业,2012,42(5):41-43.
ZHANG Y Q, KANG Q W, WU Z. Preparation and properties analysis of waterborne side-chain fluorinated polyurethane[J]. Paint & Coatings Industry,2012,42(5):41-43. (in Chinese)
- [7] 杨文龙,杨建军,张建安,等. 含氟聚氨酯的合成、性能及应用研

- 究进展[J]. 印染助剂, 2012, 29(3): 9-11.
- YANG W L, YANG J J, ZHANG J A. Synthesis, properties and application of fluorinated polyurethane[J]. Textile Auxiliaries, 2012, 29(3): 9-11. (in Chinese)
- [8] TAN H, XIE X Y, LI J H, *et al.* Synthesis and surface mobility of segmented polyurethanes with fluorinated side chains attached to hard blocks[J]. Polymer, 2004, 45(5): 1495-1502.
- [9] CHEN K Y, KUO J F. Synthesis and properties of novel fluorinated aliphatic polyurethanes with fluoro chain extenders[J]. Macromol. Chem. Phys., 2000, 201(18): 2676-2686.
- [10] WANG L F, WEI Y H. Effect of soft segment length on properties of fluorinated polyurethanes[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2005, 41(4): 249-255.
- [11] 蒋蓓蓓, 杨建军, 吴庆云, 等. 含氟水性聚氨酯制备工艺概述及其研究进展[J]. 涂料工业, 2011, 41(1): 76-79.
- JIANG B B, YANG J J, WU Q Y, *et al.* Summary and progress of preparation technology of waterborne fluorinated polyurethane[J]. Paint & Coatings Industry, 2011, 41(1): 76-79. (in Chinese)
- [12] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 6739-2006 色漆和清漆 铅笔法测试漆膜硬度[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [13] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 9286-1998 色漆和清漆 漆膜的划格试验[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [14] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 1768-2006 色漆和清漆 耐磨性能的测定 旋转橡胶砂轮法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [15] MANVIA G N, SINGHB A R, JAGTAP R N. Isocyanurate based fluorinated polyurethane dispersion for anti-graffiti coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 75(3): 139-146.
- [16] 刘景芳, 李树材. 硬段含量对水性聚氨酯性能的影响[J]. 涂料工业, 2004, 34(8): 5-9.
- LIU J F, LI S C. Influence of content of hard segmer on properties of waterborne polyurethane[J]. Paint & Coatings Industry, 2004, 34(8): 5-9. (in Chinese)
- [17] 陈延娜, 李树材, 陈维涛. 水性聚氨酯的合成与性能研究(I): 聚氨酯组成对其性能的影响[J]. 中国皮革, 2003, 32(3): 30-32.
- CHEN Y N, LI S C, CHEN W T. Study on the properties of water-based polyurethane(I): influence of polyurethane composition on the properties[J]. China Leather, 2003, 32(3): 30-32. (in Chinese)
- [18] LEE S W, LEE Y H, PARK H, *et al.* Effect of total acrylic/fluorinated acrylic monomer contents on the properties of waterborne polyurethane/acrylic hybrid emulsions[J]. Macromolecular Research, 2013, 21(6): 709-718.
- [19] 徐文总, 杜先炳, 陆波, 等. 含氟聚氨酯弹性体的制备与表征[J]. 中国皮革, 2010, 39(11): 35-40.
- XU W Z, DU X B, LU B, *et al.* Preparation and characterization of fluorinated polyurethane elastomers[J]. China Leather, 2010, 39(11): 35-40. (in Chinese)
- [20] 周海峰. 含氟丙烯酸酯改性水性聚氨酯[D]. 合肥: 安徽大学, 2007.

(上接第 197 页)

- [14] 沈文浩, 龙周, 陈小泉, 等. 纳米 TiO₂ 光催化降解甲醛的影响因素[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2010, 38(8): 142-146
- SHEN W H, LONG Z, CHEN X Q, *et al.* Factors affecting photocatalytic degradation of formaldehyde by nano-sized titania[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2010, 38(8): 144-146. (in Chinese)
- [15] 金永飞, 张廉奉, 张宇飞, 等. TiO₂/ACF 复合材料降解甲醛的实验研究[J]. 洁净与空调技术, 2010(4): 7-11.
- JIN Y F, ZHANG L F, ZHANG Y F, *et al.* Photocatalytic oxidation of formaldehyde on an activated carbon fiber loaded with TiO₂ [J]. Contamination Control & Air-conditioning Technology, 2010(4): 7-11. (in Chinese)
- [16] 李博, 陶功胜, 谢寅峰, 等. 纳米 TiO₂ 对髭毛箬竹光合作用日变化的影响[J]. 西北林学院学报, 2012, 27(1): 35-39.
- LI B, TAO G S, XIE Y F, *et al.* Effects of nano-meter TiO₂ on diurnal variation of photosynthesis of Indocalamus barbatus McClure [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2012, 27(1): 35-39. (in Chinese)