

## 基于水性聚氨酯的复合连接料抗热老化性能

张浩, 朱明, 洪亮, 周丰伟, 庄洛欣  
(河南工程学院, 郑州 450000)

**摘要:** **目的** 将经过 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)改性的纳米结晶纤维素(NCC)添加到水性聚氨酯(WPU)基材中制备复合连接料,以明确改性NCC对复合连接料抗热老化性能的改善效果。**方法** 通过扫描电镜(SEM)和红外光谱(FT-IR)对复合连接料的外观形貌及化学结构进行表征,并测定经不同老化条件处理后复合连接料的热致质量损失、镜面光泽度和剥离强度。**结果** 与经过同等条件老化处理的原始连接料相比,改性 NCC 质量分数为 2.0%的复合连接料在 140 °C 下老化处理 96 h 后,质量损失率降低了 5.9%,镜面光泽度和剥离强度分别下降了 51.1%和 44.7%,明显低于原始连接料在同等条件下的下降幅度。**结论** 改性 NCC 的添加可显著改善连接料的热致质量损失现象,并能够有效降低高温处理对涂层镜面光泽度和剥离强度的破坏。

**关键词:** 连接料; 热老化; 水性聚氨酯; 纳米结晶纤维素

**中图分类号:** TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)05-0105-06

### Thermal Aging Resistance of Composite Binder Based on Waterborne Polyurethane

ZHANG Hao, ZHU Ming, HONG Liang, ZHOU Feng-wei, ZHUANG Luo-xin  
(Henan University of Engineering, Zhengzhou 450000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to specify the effect of modified nanocrystalline cellulose (NCC) on improving the thermal aging resistance of composite binder, with NCC modified by 3-glycidioxypropyltrimethoxysilane (MPS) and then added to waterborne polyurethane (WPU) for the preparation of the composite binder. The appearance morphology and chemical structure of composite binder were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR). The thermally induced weight loss, specular gloss and peel strength of composite binder after processing under different aging conditions were determined. Compared to the original binder subject to aging treatment under the same conditions, when the composite binder containing 2.0% modified NCC was subject to aging treatment at 140 °C for 96 h, its weight loss rate was reduced by 5.9%. After a 96 h aging treatment at 140 °C, the specular gloss and peel strength of the composite binder containing 2.0% modified NCC were respectively reduced by 51.1% and 44.7%, which were obviously less than those of the original binder under the same conditions. The addition of modified NCC can significantly improve the thermally induced weight loss of the binder and effectively reduce the damages of high-temperature treatment caused to coating specular gloss and peel strength.

**KEY WORDS:** binder; thermal aging; waterborne polyurethane; nanocrystalline cellulose

随着人们环保意识的不断提高,不含有机溶剂的水性印刷油墨逐渐得到深入的开发和应用,其涂层具有不燃、无毒、环保等优点,已经成为目前最具发展前景的油墨品种之一<sup>[1]</sup>。连接料作为水性印刷油墨结

构中的流动相和涂层干燥后的成膜物质,其性能直接决定着水性印刷油墨的使用效果<sup>[2]</sup>。

以水性聚氨酯(WPU)为连接料制备的水性印刷油墨,其耐低温性能突出,且具有良好的耐磨性和

收稿日期: 2016-07-29

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(15A430019); 河南工程学院博士基金(D2015016)

作者简介: 张浩(1986—),男,博士,河南工程学院讲师,主要研究方向为功能型纤维素复合材料。

附着力, 特别适合食品、药品等卫生指标要求严格的软包装印刷, 但是由于 WPU 在高温条件下的结构稳定性较差, 其分子链发生降解, 可导致严重的热老化现象, 从实用角度出发, 改善 WPU 油墨连接料的抗热老化性能具有重要的意义<sup>[3-5]</sup>。通过调节 WPU 基材的分子结构或者向 WPU 基材中加入添加剂均可改善其分子链在高温下的结构稳定性<sup>[6]</sup>。Fang 等<sup>[7]</sup>将聚乙二醇、丙烯酸羟乙酯等引入 WPU 主链后, 可以显著减轻高温所导致的分子链热降解。Zhang 等<sup>[8-9]</sup>利用经过硅烷偶联剂改性的纳米二氧化硅和甲基丙烯酸羟乙酯封端的 WPU 可制备获得热稳定性突出的复合材料。Mirabedini 等<sup>[10]</sup>利用质量分数为 0.5%~1.0%的改性纳米二氧化钛作为添加剂, 可以明显改善 WPU 涂层经老化处理后的机械强度。Wang 等<sup>[11]</sup>将 3-氨丙基三乙氧基硅烷封端的聚氨酯预聚体分散到石墨烯纳米片水溶液中, 成膜后的复合涂层质量损失率达 10%时的温度比对照组提高了 15 °C。Zhang 等<sup>[12]</sup>通过原位聚合法制备出的纳米四氧化三铁/WPU 复合材料的热稳定性相比 WPU 基材有显著提高。目前, 常用于改善 WPU 结构稳定性的方法虽然可以减轻连接料基材在高温下的老化程度, 但是其在使用过程中释放出的挥发性有机污染物会对环境造成一定的破坏, 同时也可能导致 WPU 基材出现相分离现象, 影响基于 WPU 的油墨连接料的理化性能<sup>[13]</sup>。纳米结晶纤维素(NCC)作为一种天然高分子材料, 不但具有可再生、可降解、环保无毒的优点, 同时也会对聚氨酯基材产生良好的相容性<sup>[14]</sup>。文中将经过硅烷偶联剂改性的 NCC 颗粒作为添加剂与 WPU 连接料基材制成结构均匀的复合连接料, 经过不同的热老化条件处理后研究改性 NCC 颗粒对复合连接料涂层热致质量损失、镜面光泽度和剥离强度的改善效果。

## 1 实验

### 1.1 原料与仪器

主要原料: 微晶纤维素(MCC)购自天津市光复精细化工研究所, 粒径为 80~100 μm, 聚合度为 176, 结晶度为 53.2%; WPU 购自乐意涂料(上海)有限公司, 固含量为 58.9%; 实验用化学试剂均为分析纯。主要仪器: 超声波细胞破碎仪(JY98-IIIN, 宁波新芝生物科技股份有限公司)、真空冷冻干燥机(FD-1D-50, 北京博医康实验仪器有限公司)、高压均质机(NS1001L Panda, 意大利 GEA Niro Soavi 公司)、恒温恒湿试验箱(UK-150G, 东莞勤卓环境测试设备有限公司)、扫描电子显微镜(SEM)(S-3000N, 日本 Hitachi 公司)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)(Tensor7, 德国 Bruker 公司)。

### 1.2 NCC 颗粒的制备

将 MCC 与质量分数为 25%的硫酸水溶液混合(质量比为 1:6), 然后在 50 °C水浴条件下进行 3 h 的水解处理, 将水解产物经减压抽滤后用蒸馏水洗涤至中性, 并在 65 °C下烘干 48 h, 制备获得酸水解 MCC; 用蒸馏水将酸水解 MCC 配制成质量分数为 1.0%的悬浮液, 然后利用超声波细胞破碎仪在 600 W 的功率下对该悬浮液进行 500 s 的超声处理, 最后经过-50 °C冷冻干燥处理 48 h 获得 NCC 颗粒。

### 1.3 NCC 颗粒的表面改性

将 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)与乙醇混合配制成体积分数为 7%的 MPS-乙醇溶液, 通过滴加盐酸将 MPS-乙醇溶液的 pH 值调整到 3~4 之间, 对 MPS 进行水解, 水解反应彻底的标志为溶液变澄清透明, 每改性处理 1 g 的 NCC 需要 100 mL 水解彻底的 MPS-乙醇溶液, 改性温度为 60 °C, 改性时间为 3 h。

### 1.4 复合连接料的制备

将改性 NCC 颗粒按照质量分数为 0.5%, 1.0%, 1.5%和 2.0%加入连接料基材中, 并将未添加改性 NCC 颗粒的作为对照, 然后经高压均质处理, 使 NCC 颗粒均匀分散, 获得复合连接料, 均质过程的压力为 100 MPa, 均质处理的次数为 2 次。

### 1.5 抗热老化性能测定

将含有不同质量分数改性 NCC 的复合连接料在恒温恒湿试验箱中进行热老化处理, 相对湿度为 (93±3)%, 处理温度为 80, 100, 120, 140 °C, 保温时间为 0, 24, 48, 72, 96 h, 利用电子天平对热老化处理不同阶段的复合连接料进行称量, 每个处理条件下设置 3 组平行实验, 计算复合材料的热致质量损失率; 根据 GB/T 9754—2007 的方法, 分别取不同老化阶段的连接料样品制成厚度为 75 μm 的涂层, 以一种折射率为 1.567 的平板玻璃为空白对照组, 测量连接料样品在入射角为 60°时的镜面光泽度; 根据 GB/T 2971—1995 的方法, 将不同老化阶段的复合连接料均匀涂布在聚氯乙烯(PVC)薄膜表面, 在 70 °C下干燥 30 s 后与另一块 PVC 薄膜贴合, 经 1.2 MPa 压制 8 s 后获得复合薄膜, 静置 24 h 并裁剪为长 200 mm、宽 15 mm 的测试样品进行剥离强度的测定, 拉伸速率为 200 mm/min, 每组测试 5 个平行样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合连接料的表征

#### 2.1.1 外观形貌

未经改性处理的 NCC 颗粒表面含有大量的亲水

性羟基,易发生不可逆的团聚现象,其与连接料基材间的相容性也较差,而利用 MPS 进行改性可在 NCC 表面引入疏水性基团,进而显著改善其在连接料中的分散能力<sup>[15]</sup>。不同改性 NCC 质量分数的复合连接料 SEM 分析见图 1,由图 1a—b 所示,表面改性后的 NCC 颗粒以白点的形式出现在连接料基材中,当其质量分数低于 1.0%时能够在水性聚氨酯分子链的空隙中均匀分散。图 1c 表明,当改性 NCC 颗粒的质量分数为 1.5%时,复合连接料涂层虽然仍可保持相对均匀的结构,但是已经造成部分 NCC 颗粒排列较密集。随着改性 NCC 颗粒质量分数的继续提高,其表面羟基之间氢键作用的增强会导致分散能力的下降,改性 NCC 颗粒质量分数为 2.0%的复合连接料涂层结构中可以观察到团聚现象,见图 1d。

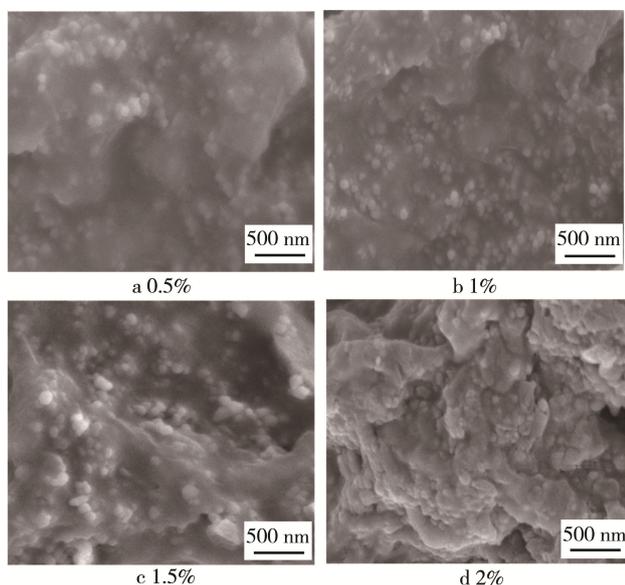


图 1 不同改性 NCC 质量分数的复合连接料 SEM 分析  
Fig.1 SEM of composite ink binder with different contents of surface-modified NCC

### 2.1.2 FT-IR 分析

以未添加改性 NCC 颗粒的原始连接料基材为对照组,对含有不同改性 NCC 颗粒质量分数的复合连接料进行化学结构分析,见图 2。根据对照组连接料样品的 FT-IR 谱图可知水性聚氨酯结构中的 C—H 不对称伸缩振动峰位于  $2875\text{ cm}^{-1}$ ,羰基特征吸收峰位于  $1728\text{ cm}^{-1}$ ,以及与 C—O—C 相关的伸缩振动峰位于  $1456\text{ cm}^{-1}$ 。改性 NCC 颗粒的引入可直接影响连接料的化学结构,改性 NCC 颗粒质量分数为 0.5%的复合连接料的 FT-IR 谱图中出现了位于  $3430\text{ cm}^{-1}$  的羟基特征峰,标志着改性 NCC 的添加能够向连接料基材中引入羟基;随着改性 NCC 质量分数的提高,复合连接料中羟基特征峰的吸收强度明显增加,但当改性 NCC 颗粒的质量分数达到 2.0%时,其团聚现象会引起羟基特征峰吸收强度的轻微下降。另外, MPS

改性 NCC 结构中存在的 C—H 及羰基结构单元会导致复合连接料 FT-IR 谱图中位于  $2875$  和  $1728\text{ cm}^{-1}$  的特征峰吸收强度明显提高,而位于  $1456\text{ cm}^{-1}$  的 C—O—C 结构特征峰的吸收强度受改性 NCC 的影响则相对较弱。

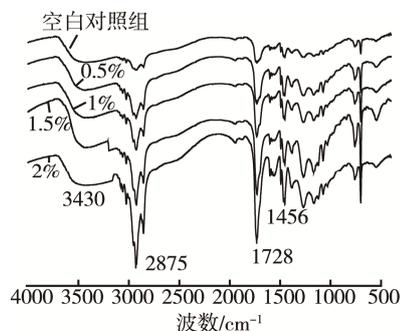


图 2 含有不同改性 NCC 质量分数的复合连接料 FT-IR 谱图  
Fig.2 FT-IR spectra of composite ink binder with different contents of surface-modified NCC

## 2.2 复合连接料的热老化指标

### 2.2.1 热致质量损失

高温处理会导致基于 WPU 的印刷油墨连接料出现分子链的降解,从而产生明显的质量损失。向原始连接料中引入改性 NCC 后其表面羟基与聚氨酯分子链结构中的强电负性原子之间可以形成大量氢键,使连接料基材的分子结构致密化并抑制热致质量损失现象<sup>[16]</sup>。

老化过程的温度和时间是影响连接料样品热致质量损失的主要因素,随着老化温度的升高和处理时间的延长,基于 WPU 的油墨连接料质量损失会明显增加,见图 3。由图 3a 可知,未添加改性 NCC 颗粒的连接料基材在  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  下经过 24 h 老化处理后,分子链结构所受破坏程度较轻,其质量损失率为 3.5%;当老化时间延长至 96 h 时, WPU 分子链的老化降解加剧,连接料样品的质量损失率达 7.7%;加入改性 NCC 颗粒后能够显著改善连接料在高温条件下的结构稳定性,改性 NCC 颗粒质量分数为 2%的复合连接料经  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  老化处理 96 h 后,其质量损失率可降至 5.4%。由图 3b 可知,当老化温度升高至  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,改性 NCC 颗粒质量分数为 2%的复合连接料经过 96 h 热处理后,其质量损失率为 8.4%,而未添加 NCC 颗粒的原始连接料在同等条件下的质量损失率可达 13.8%。当老化温度继续增加至  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,未添加改性 NCC 颗粒的连接料质量损失现象更加严重,经过 96 h 热老化处理后的质量损失率可以达到 16.6% (相比老化温度  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  时的质量损失率提高了 11.4%),但是添加了改性 NCC 颗粒质量分数为 2%的复合连接料后,其在  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  下老化处理 96 h 后的质量损失率可降至 10.7%,见图 3c—d。

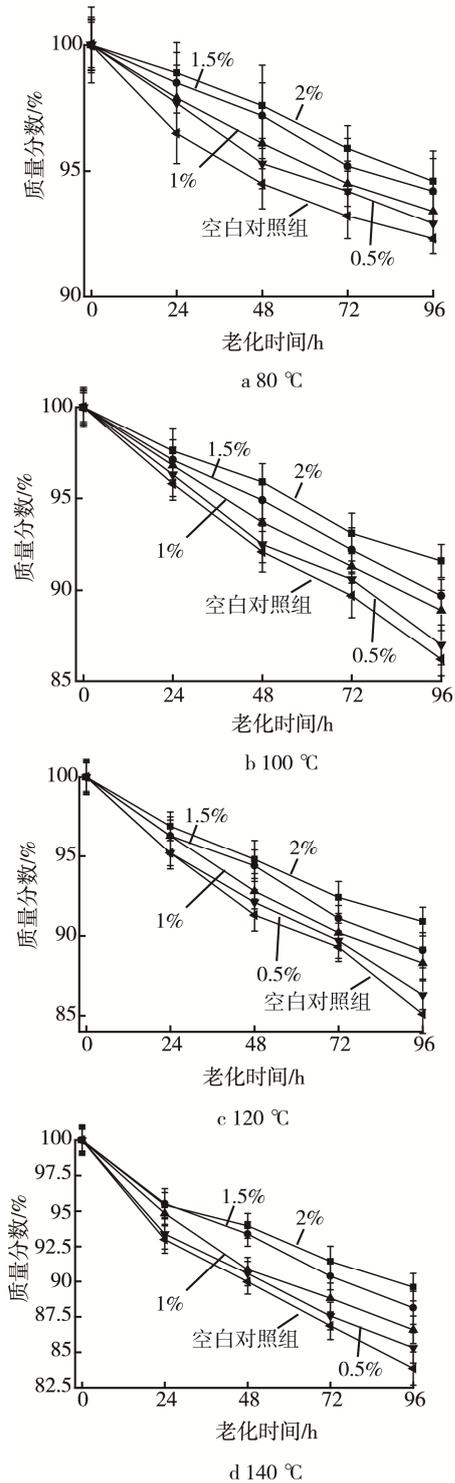


图3 不同改性NCC质量分数的复合连接料在不同温度下的热致质量损失

Fig.3 Weight loss of composite binders with different contents of surface-modified NCC in the pyrolysis process at different temperatures

### 2.2.2 镜面光泽度

镜面光泽度是印刷油墨连接料的表现性能,与其涂层结构直接相关,WPU 经过高温处理后出现的涂层开裂、脱落等热老化现象会严重影响其镜面光泽度。改性 NCC 颗粒与聚氨酯分子链之间形成的氢键

连接可使连接料基材的结构规整而密集,因此向原始连接料基材中添加改性 NCC 颗粒能够有效地减少高温处理对其涂层镜面光泽度的破坏,见图 4。

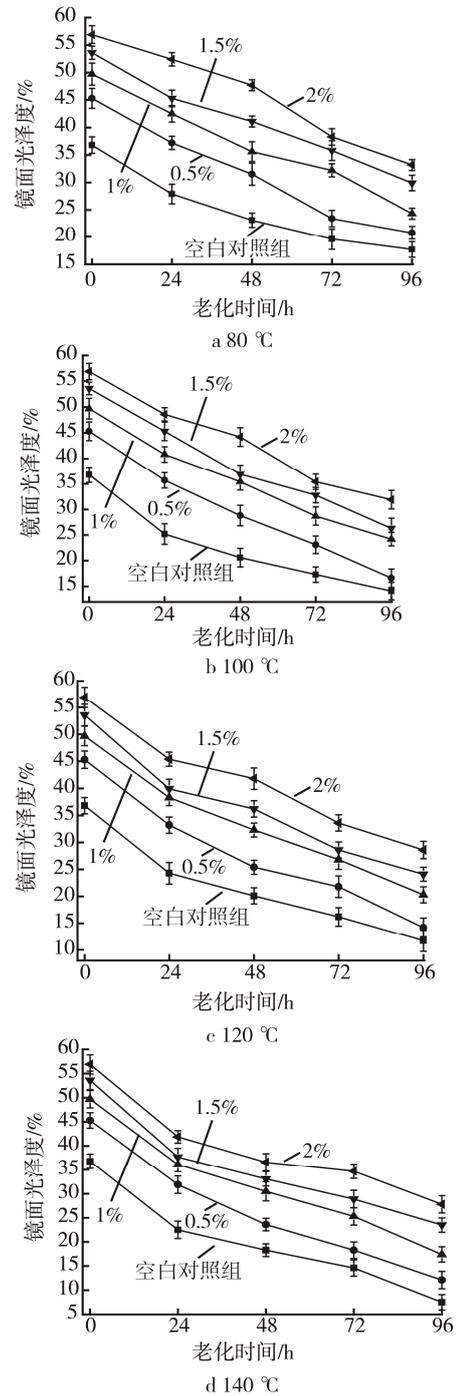


图4 不同改性NCC质量分数的复合连接料在不同温度下的镜面光泽度

Fig.4 Specular gloss of composite binders with different contents of surface-modified NCC in the pyrolysis process at different temperatures

由图 4a 可知,连接料涂层在 80 °C 条件下进行老化所导致的镜面光泽度下降趋势相对平缓,经 96 h 处理后,原始连接料的镜面光泽度可从 36.8%下降至 17.7%,下降幅度为 51.9%;改性 NCC 颗粒质量分数

为 2.0%的复合连接料由于老化现象得到抑制, 在同等条件下的镜面光泽度下降幅度降至 41.7% (从 56.9%降为 33.2%)。将处理温度提高至 100 °C 后原始连接料的老化现象更加明显, 96 h 后原始连接料涂层的镜面光泽度能够从 36.8%降至 14.1%, 下降幅度达 61.7%; 而在相同的老化条件下, 含有 2.0%改性 NCC 颗粒的复合连接料镜面光泽度下降幅度仅为 43.9% (见图 4b)。根据图 4c 和 d 可知, 当老化温度升至 120 和 140 °C 时, 原始连接料涂层经 96 h 处理后其镜面光泽度的下降幅度会达到 68.2%和 79.6%, 而含有 2.0%改性 NCC 颗粒的复合连接料经同等条件处理后的镜面光泽度下降幅度则迅速减小, 分别为 49.7% (从 56.9%降至 28.6%) 和 51.1% (从 56.9%降至 27.8%)。

### 2.2.3 剥离强度

印刷油墨连接料在承印材料表面的附着性能受其剥离强度的影响。通过向原始的连接料基材中添加改性 NCC 可以在 WPU 分子链间形成稳定的网络结构, 提高基材的交联程度, 从而抑制高温处理对 WPU

涂层内聚能等的破坏, 减轻热老化现象所导致的剥离强度的下降。

复合连接料剥离强度的下降程度与涂层所受热老化处理的温度和时间有关, 见图 5。由图 5a 可知, 在 80 °C 下对未添加改性 NCC 的连接料基材进行 24 h 的老化处理, 可使其剥离强度从 2.3 N/(15 mm)降至 1.8 N/(15 mm), 下降幅度为 21.7%, 延长老化时间至 96 h 后, 其剥离强度的下降幅度迅速增加至 73.9%, 而向连接料基材中加入质量分数为 2.0%的改性 NCC 后, 其经 96 h 热老化处理后的剥离强度仅下降 21.3%。由图 5b 可知, 将老化温度提高至 100 °C 时, 改性 NCC 颗粒质量分数为 2.0%的复合连接料经 96 h 高温处理后的剥离强度下降了 31.9%, 明显低于原始连接料在同等条件下 78.3%的下降幅度。将热处理温度继续升高至 120 和 140 °C, 原始连接料基材的剥离强度分别下降了 82.6%和 86.9%, 而添加了改性 NCC 颗粒质量分数为 2.0%的复合连接料经同等条件处理后, 其剥离强度下降幅度则可降为 38.3%和 44.7%, 见图 5c—d。

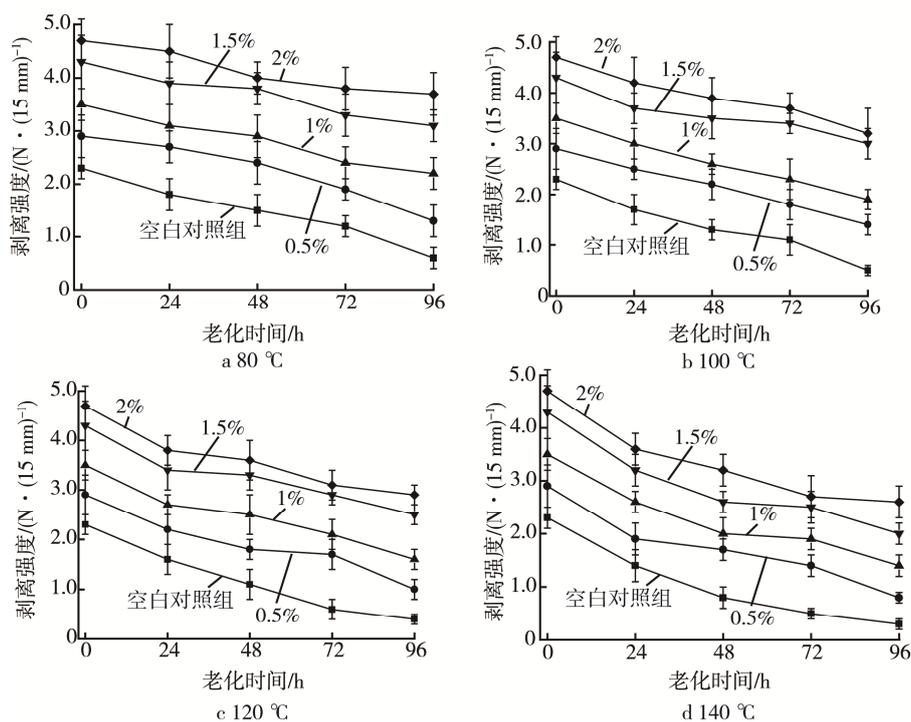


图 5 不同改性 NCC 质量分数的复合连接料在不同温度下的剥离强度

Fig.5 Peel strength of composite binders with different contents of surface-modified NCC in the pyrolysis process at different temperatures

## 3 结语

改性 NCC 颗粒的添加可显著减轻由于连接料分子链降解而导致的质量损失。未添加改性 NCC 颗粒的原始连接料经 140 °C 老化处理 96 h 后的质量损失率可达 16.6%, 而改性 NCC 颗粒质量分数为 2.0%的

复合连接料经同等条件处理后的质量损失率仅为 10.7%。向连接料基材中添加改性 NCC 颗粒可有效降低高温处理对连接料涂层镜面光泽度的破坏。在 140 °C 条件下对未添加改性 NCC 颗粒的原始连接料涂层进行 96 h 的老化处理, 则该涂层镜面光泽度的下降幅度可达 79.6%, 而将添加了改性 NCC 颗粒质

量分数为 2.0%的复合连接料置于同等老化条件下时,其镜面光泽度仅下降了 51.1%。添加改性 NCC 颗粒可明显抑制复合连接料经热老化处理后剥离强度的下降。改性 NCC 颗粒质量分数为 2.0%的复合连接料经 140 °C 老化处理 96 h 后,其剥离强度下降了 44.7%,明显低于未添加改性 NCC 颗粒的原始连接料在同等条件下 86.9%的降幅。

#### 参考文献:

- [1] 王正祥,李运华,肖细梅,等.基于 PEDA 的 UV 固化水性聚氨酯乳液及涂膜性能研究[J].包装工程,2016,37(5):39—43.  
WANG Zheng-xiang, LI Yun-hua, XIAO Xi-mei, et al. Properties of UV-Curable Waterborne Polyurethane Emulsion and Its Film Based on PEDA[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(5): 39—43.
- [2] 甘长风,徐群娜,周建华,等.聚丙烯酸酯类乳液型水性油墨连接料的研究进展[J].材料导报,2013,27(6):89—92.  
GAN Chang-feng, XU Qun-na, ZHOU Jian-hua, et al. Research Progress of Polyacrylate Emulsion Type Binders for Water-borne Printing Ink[J]. Materials Review, 2013, 27(6): 89—92.
- [3] CRACIUN E, IONCEA A, JITARU I, et al. Nano Oxides UV Protectors for Transparent Organic Coatings[J]. Revista de Chimie, 2011, 62(1): 21—26.
- [4] 雷亮,夏正斌,杨涛,等.水性聚氨酯油墨连接料的关键性能分析[J].中国胶粘剂,2015,24(7):54—58.  
LEI Liang, XIA Zheng-bin, YANG Tao, et al. Analyzing Key Properties of Waterborne Polyurethane Ink Binder[J]. China Adhesives, 2015, 24(7): 54—58.
- [5] 夏侯国论,刘伟区,谭建权,等.有机硅/蒙脱土复合改性聚氨酯弹性体的制备和性能[J].高分子学报,2015(4):444—450.  
XIAHOU Guo-lun, LIU Wei-qu, TAN Jian-quan, et al. Preparation and Properties of Polyurethane Elastomer Composites Modified by Polydimethylsiloxane and Organic-montmorillonite[J]. Acta Polymerica Sinica, 2015(4): 444—450.
- [6] 唐启恒,艾青松,李晓东,等.基于热失重法的热塑性聚氨酯热氧老化特性分析及其降解动力学模型[J].聚氨酯工业,2013,28(6):13—17.  
TANG Qi-heng, AI Qing-song, LI Xiao-dong, et al. Characteristic Analysis and Evaluation Model of Thermal-Oxidative Aging of Thermoplastic Polyurethane Based on Thermogravimetry[J]. Polyurethane Industry, 2013, 28(6): 13—17.
- [7] FANG Z H, SHANG J J, HUANG Y X, et al. Preparation and Characterization of the Heat-Resistant UV Curable Waterborne Polyurethane Coating Modified by Bisphenol A[J]. Express Polymer Letters, 2010, 4(11): 704—711.
- [8] ZHANG L H, ZHANG H, GUO J S. Synthesis and Properties of UV-Curable Polyester-Based Waterborne Polyurethane/Functionalized Silica Composites and Morphology of Their Nanostructured Films[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 51(25): 8434—8441.
- [9] 陈永军,卿宁,赵燕,等.纳米二氧化硅改性水性聚氨酯分散液的制备与表征[J].涂料工业,2014,44(1):40—45.  
CHEN Yong-jun, QING Ning, ZHAO Yan, et al. Preparation and Characterization of Nano-Silica Modified Waterborne Polyurethane Dispersion[J]. Paint and Coating Industry, 2014, 44(1): 40—45.
- [10] MIRABEDINI S M, SABZI M, ZOHURIAAN MEHR J, et al. Weathering Performance of the Polyurethane Nanocomposite Coatings Containing Silane Treated TiO<sub>2</sub> Nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2011(9): 4196—4203.
- [11] WANG X, XING W Y, SONG L, et al. Fabrication and Characterization of Graphene-Reinforced Waterborne Polyurethane Nanocomposite Coatings by the Sol-gel Method[J]. Surface and Coatings Technology, 2012(23): 4778—4784.
- [12] ZHANG S D, LI Y F, PENG L Q, et al. Synthesis and Characterization of Novel Waterborne Polyurethane Nanocomposites with Magnetic and Electrical Properties[J]. Composites Part A, 2013, 55(6): 94—101.
- [13] LI Y Q, FU S Y, YANG Y, et al. Facile Synthesis of Highly Transparent Polymer Nanocomposites by Introduction of Core-Shell Structured Nanoparticles[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(8): 2637—2643.
- [14] ZHANG H, CHEN H Y, SHE Y, et al. Anti-Yellowing Property of Polyurethane Improved by the Use of Surface-Modified Nanocrystalline Cellulose[J]. Biore-sources, 2014, 9(1): 673—684.
- [15] 李金玲,陈广祥,叶代勇.纳米纤维素晶须的制备及应用的研究进展[J].林产化学与工业,2010,30(2):121—125.  
LI Jin-ling, CHEN Guang-xiang, YE Dai-yong. Progress of Research on Preparation and Application of Nanocellulose Whiskers[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2010, 30(2): 121—125.
- [16] 王寅,傅和青,颜财彬,等.纳米材料改性水性聚氨酯研究进展[J].化工进展,2015,34(2):463—469.  
WANG Yin, FU He-qing, YAN Cai-bin, et al. Research Progress of Waterborne Polyurethane Modified by Nanomaterials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(2): 463—469.