

单硬脂酸甘油酯改性蓖麻油基水性聚氨酯的制备与性能研究

黎渊明¹, 詹涛¹, 刘涛¹, 向红¹, 单伟雄²

(1.华南农业大学 食品学院, 广州 510642; 2.广州至简通用设备制造有限公司, 广州 510760)

摘要: **目的** 使用单硬脂酸甘油酯(GMS)对蓖麻油基水性聚氨酯进行改性, 增强其防水、耐热和力学性能。**方法** 使用丙酮法合成不同GMS含量的蓖麻油基水性聚氨酯乳液, 进行乳液粒径测定和稳定性试验; 使用浇铸法制作薄膜, 并进行铅笔硬度测试、力学性能测试、吸水测试、接触角测试、热重测试、DSC、FTIR测试。分析薄膜表面硬度、力学性能、耐水性能、热稳定性、耐热性能和内部结构。**结果** 当GMS的-OH的摩尔分数为25%时薄膜综合性能最佳, 此时膜的抗拉强度为(9.37±1.28)MPa, 弹性模量为(250.55±34.05)MPa, 薄膜的吸水率降低到12%, 薄膜的水接触角为92°。GMS的加入, 增加了薄膜的玻璃态转化温度和铅笔硬度, 但热稳定性有所下降。**结论** GMS的加入增强了蓖麻油基水性聚氨酯的耐水、耐热和力学性能。

关键词: 水性聚氨酯; 生物基; 单硬脂酸甘油酯; 淀粉基材料

中图分类号: TB484.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)15-0016-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.15.003

Preparation and Properties of Castor Oil Based Waterborne Polyurethane Modified by Glycerin Monostearate

LI Yuan-ming¹, ZHAN Tao¹, LIU Tao¹, XIANG Hong¹, SHAN Wei-xiong²

(1. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;
2. Guangzhou Zhi Jian General Equipment Manufacturing Co., Ltd., Guangzhou 510760, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the waterproofing, heat resistance and mechanical properties of castor oil based waterborne polyurethane through modification by glycerin monostearate (GMS). The emulsion of castor oil based waterborne polyurethane with different GMS contents was synthesized by acetone method and the emulsion particle size measurement and stability test were carried out, and then the film was made by casting and subject to the tests of surface hardness, mechanical properties, water absorption, contact angle, thermogravimetry, DSC and FTIR. The surface hardness, mechanical properties, water resistance, thermal stability, heat resistance and internal structure of the film were analyzed. The film obtained the best comprehensive performance when the mole fraction of hydroxyl group of GMS was 25%. In this case, the film had a tensile strength of (9.37±1.28)MPa and a Young's modulus of (250.55±34.05)MPa and its water absorption reduced to 12%, and water contact angle was 92°. The addition of GMS increased the Tg and pencil hardness of the film, but decreased the thermal stability. The addition of GMS enhances the waterproofing, heat resistance

收稿日期: 2023-05-10

基金项目: 华南农业大学大学生创新创业训练计划省级项目(S202210564101); 广州至简机电设备有限公司横向项目

作者简介: 黎渊明(1997—), 男, 硕士生, 主攻食品包装。

通信作者: 向红(1964—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为食品包装、运输包装。

and mechanical properties of castor oil based waterborne polyurethane.

KEY WORDS: waterborne polyurethane; biologically based; glycerin monostearate; starch-based material

生鲜电商的发展增加了冷链包装的需求, 而发泡聚苯乙烯 (EPS) 保温箱的使用量最高。发泡 EPS 回收成本高, 难降解, 带来许多环境问题。淀粉基发泡材料具有良好的保温及力学性能^[1], 环保可降解, 是 EPS 的良好替代品。然而, 淀粉材料易受潮而失去力学性能。因此, 增加防水性是实现淀粉基发泡材料冷链包装应用的重点。

目前, 改善淀粉基发泡材料的防水性主要有 3 个方向: 对淀粉进行接枝改性; 与防水物质共混; 对淀粉基发泡材料进行覆膜。淀粉改性的方法有乙酰化和酯化等, 改性后的材料防水性能提高, 但是操作繁琐、成本高^[2]。共混改性是将淀粉与可降解塑料共混, 共混后的材料防水性和强度提升, 但仍吸水, 吸水后强度下降^[3-4], 且界面结合力弱^[5]。覆膜是在淀粉基材料表面覆上一层防水涂层而达到防水效果, 但常见的涂层难以达到令人满意的效果^[6]。因此, 有必要研发机械强度和防水性能良好且环保的生物基防水涂料。

蓖麻油分子中存在多个羟基, 且有长链结构, 已有大量学者将蓖麻油作为多元醇合成水性聚氨酯^[7-9], 但是纯蓖麻油基水性聚氨酯耐热性和力学性能较差^[10]。单硬脂酸甘油酯 (Glycerin Monostearate, GMS) 分子中有 2 个羟基和 1 个长烷基, 有学者将其应用于水性聚氨酯合成中, 起到了增加玻璃态转化温度、增强力学性能和耐水性能的作用^[11-12]。在蓖麻油基水性聚氨酯链中引入 GMS 有望改善其耐热、耐水和力学性能, 但尚未被系统研究和报道。

本文研制一种蓖麻油基的水性聚氨酯防水涂料, 该涂料使用单硬脂酸甘油酯对聚氨酯进行改性, 改善蓖麻油基水性聚氨酯涂料的耐水性、表面硬度和机械强度。该涂料应用在生鲜快递的淀粉基保温箱上, 使淀粉基保温箱具有防水性能, 并满足环保要求。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: 异佛尔酮二异氰酸酯 (Isophorone Diisocyanate, IPDI), 优级纯, Adamas; 蓖麻油, 分析纯, Greagent; GMS, 优级纯, Adamas; 二羟甲基丙酸 (Dimethylolpropionic Acid, DMPA), 优级纯, Adamas; 二丁基二月桂酸锡 (Dibutyltin Dilaurate, DBTDL), 优级纯, Adamas; 三乙胺 (Triethylamine, TEA), 优级纯, Adamas; 丙酮, 分析纯, 天津市宏达化学试剂有限公司。以上试剂均未进行处理, 直接使用。

主要仪器: Zetasizer Nano ZS 90 纳米粒度电位分析仪, Malvern; SDC-100 光学接触角测量仪, 深圳市晟鼎精密仪器有限公司; CMT1203 电子拉力试验

机, 深圳三思泰捷; Vertex 70 傅里叶变换红外光谱仪, 布鲁克; DSC 214 Polyma 差示扫描热量仪, 德国耐驰仪器制造有限公司; TG209F1LibraTM 热重分析仪, 德国耐驰仪器制造有限公司。

1.2 合成方法及工艺

1.2.1 蓖麻油基水性聚氨酯乳液制备

蓖麻油基水性聚氨酯的合成在 DBTDL 的催化中分 3 步进行。首先, IPDI 的—NCO 与蓖麻油和 GMS 的—OH 反应生成氨基甲酸酯预聚体; 然后, DMPA 的—OH 继续与预聚体剩余的—NCO 反应生成聚氨基甲酸酯; 最后, TEA 与聚氨基甲酸酯中的—COOH 发生中和反应, 加水乳化后形成乳液。反应过程如图 1 所示。本实验中, 合成 WPU-GMS 的配方中—NCO 与—OH 比值 (*R* 值) 为 1.1, DMPA 中的—OH 占总—OH 的物质的量百分比为 40%, 亲水扩链剂在此含量时, 乳液有较好的稳定性^[10]。

采用溶剂法合成蓖麻油基水性聚氨酯乳液。首先, 在三颈烧瓶中加入 IPDI (4.00 g)、蓖麻油 (4.28 g) 和 GMS (0.73 g), 滴入 DBTDL (68 μL), 封闭容器后在 55 °C 下反应 30 min, 待反应容器温度降至常温后加入 DMPA (0.88 g), 加热升温至 55 °C 后继续反应 2 h, 在整个反应过程中滴加丙酮以控制反应物黏度。—NCO 基团、蓖麻油的—OH、GMS 的—OH、DMPA 的—OH 的物质的量之比为 1.1 : 0.425 : 0.125 : 0.4。GMS 与蓖麻油混合物中 GMS 的—OH 与蓖麻油—OH 的物质的量之比分别为 0 : 0.6、0.125 : 0.425、0.25 : 0.35、0.375 : 0.225 和 0.5 : 0.1, 分别命名为 WPU-GMS0、WPU-GMS12.5、WPU-GMS25、WPU-GMS37.5、WPU-GMS50。这 5 个样品中 GMS 的—OH 在反应体系中—OH 的物质的量百分比 (以下简称 GMS 的—OH 的摩尔分数) 分别为 0、12.5%、25%、37.5%、50%。反应完后待温度降至常温, 加入 TEA (0.91 mL), 低速搅拌 5 min, 调至高转速, 用恒压滴液漏斗滴入去离子水 (约 30 mL), 待水完全滴入后高速搅拌 30 min, 将混合物旋蒸去掉丙酮得到蓖麻油基水性聚氨酯乳液。

1.2.2 薄膜制备

将制备好的乳液倒入聚四氟乙烯模具中, 在水平桌面上常温风干 24 h, 再在 50 °C 条件下烘干 24 h, 将膜从模具中揭下得到蓖麻油基水性聚氨酯薄膜。

1.2.3 测试与表征

1.2.3.1 乳液粒径测定

用纳米粒度电位仪测定乳液的粒度分布。进行测试前, 将乳液用去离子水稀释至约 0.1%。实验使用 DTS0012 样品池进行粒径测定。

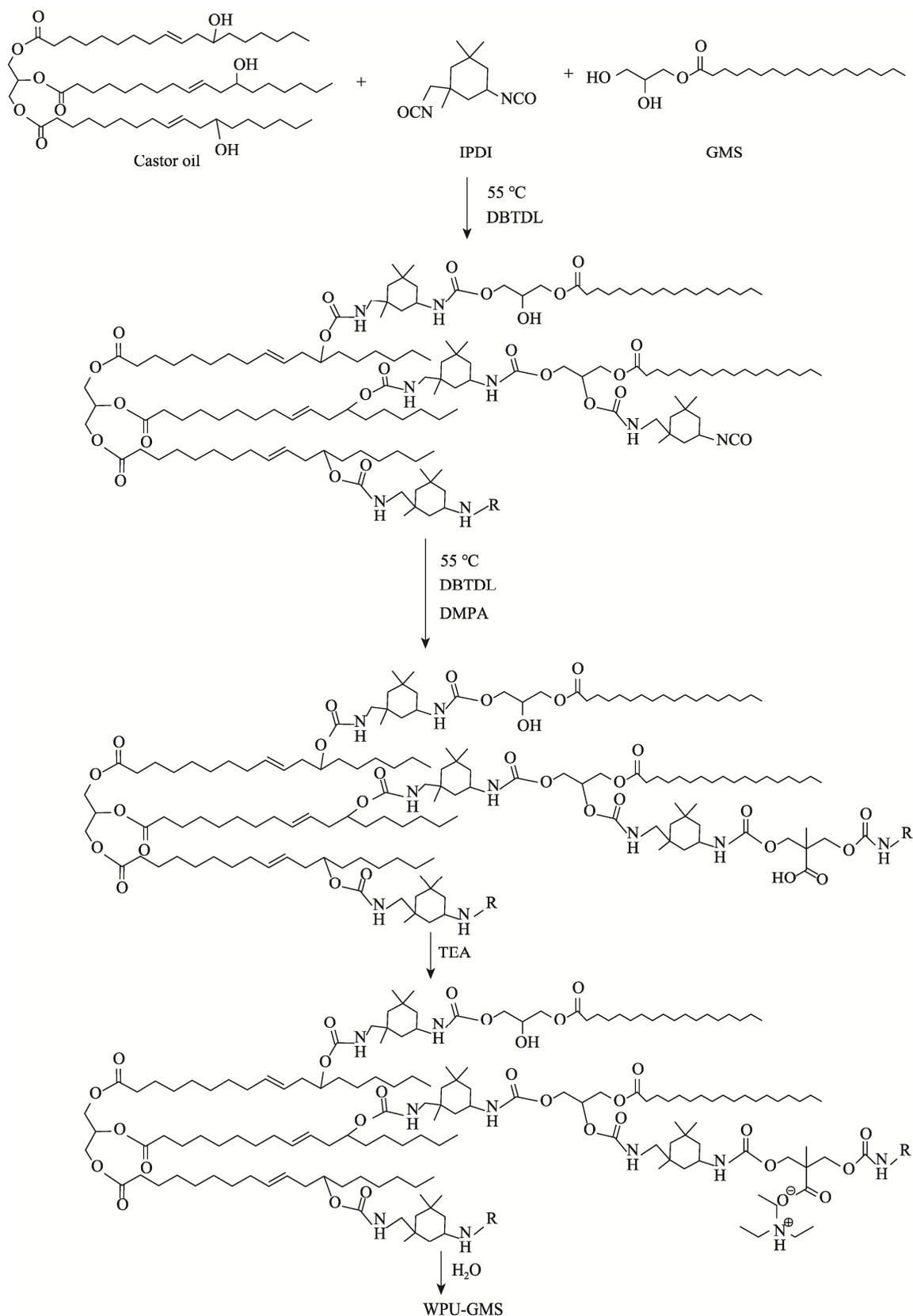


图1 WPU-GMS 的合成路径
Fig.1 Synthesis path of WPU-GMS

1.2.3.2 乳液稳定性测定

通过离心加速沉降试验模拟储存稳定性。将乳液在离心机中以 3 000 r/min 的转速离心沉降 15 min,

若无沉淀, 则认为乳液有 6 个月的储存稳定期。

1.2.3.3 薄膜表面硬度测定

薄膜的表面硬度参考 GB/T 6739—2006《涂膜硬

度铅笔测试法》进行。将制得的聚氨酯乳液倒在玻璃片上, 在水平桌面上常温风干 24 h, 再在 50 °C 条件下烘干 24 h, 以此作为测试用的薄膜。

1.2.3.4 力学性能测定

薄膜的力学性能测试参考 GB/T 16777—2008《建筑防水涂料测试方法》进行, 使用电子拉力试验机测试膜的力学性能。将薄膜裁成宽为 6 mm 的长条, 画好间距为 25 mm 的平行标线, 用厚度计测量试件厚度, 调整拉伸试验机夹具间距为 50 mm。将试件夹在试验机上, 按 200 mm/min 的拉伸速度进行拉伸至断裂。记录试件断裂时的最大负载 (P), 断裂时标线间距 (L_1) 精确到 0.1 mm, 每组重复 5 次。

1.2.3.5 防水性能测定

涂料防水性能分为疏水性能与吸水率两部分。将 0.5 mL 乳液倒在载玻片上, 在水平桌面上常温风干 24 h, 再在 50 °C 条件下烘干 24 h。在室温下测量薄膜表面的静态水接触角, 每个样品测试 5 次。利用浸水法测试膜吸水率。将薄膜裁剪成 5 mm×5 mm 的方形, 称量试件质量, 记为 m_1 。然后将试件浸入 (23±2) °C 的水中 (168±2) h, 取出用滤纸吸干表面的水渍, 立即称量, 记为 m_2 。试件从水中取出到称量完毕应在 1 min 内完成, 每组 3 个样品。

1.2.3.6 红外光谱分析

使用傅里叶红外光谱仪扫描干燥的水性聚氨酯膜的红外光谱, 扫描波长范围为 400~4 000 cm^{-1} 。

1.2.3.7 热重分析

使用热分析仪对样品的热重进行分析。称取 8~14 mg 样品, 在氮气气氛中以 10 °C/min 的加热速率从 30 °C 加热至 700 °C。

1.2.3.8 差示扫描量热法分析

使用热分析仪以差示扫描量热法 (DSC) 测定样品 T_g 。称取 5~8 mg 样品, 首先将样品从 25 °C 加热到 100 °C, 以消除热历史, 然后以 10 °C/min 的速率冷却到 -70 °C, 然后以 10 °C/min 的速率加热至 130 °C。第 2 次 DSC 扫描的热容变化中点温度为样品 T_g 。

1.3 计算

硬段含量计算^[10]见式 (1)。

$$H_c = \frac{m_{\text{DMPA}} + m_{\text{GMS}} + m_{\text{IPDI}} + m_{\text{TEA}}}{m_{\text{DMPA}} + m_{\text{GMS}} + m_{\text{IPDI}} + m_{\text{TEA}} + m_c} \times 100\% \quad (1)$$

式中: H_c 为硬段含量, %; m_{DMPA} 为 DMPA 的质量, g; m_{GMS} 为 GMS 的质量, g; m_{IPDI} 为 IPDI 的质量, g; m_{TEA} 为 TEA 的质量, g; m_c 为蓖麻油的质量, g。

试件的拉伸强度计算见式 (2)。

$$T_L = \frac{P}{B \times D} \quad (2)$$

式中: T_L 为拉伸强度, MPa; P 为最大拉力, N;

B 为试件宽度, mm; D 为试件厚度, mm。

弹性模量计算见式 (3)。

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (3)$$

式中: E_t 为弹性模量, MPa; ε 为应变值, %; σ_1 为应变值 $\varepsilon_1=0.05\%$ 时测量的应力, MPa; σ_2 为应变值 $\varepsilon_2=0.25\%$ 时测量的应力, MPa。

2 结果与分析

2.1 乳液外观与性能分析

不同 GMS 含量的乳液外观如图 2 所示。WPU-GMS0 旋蒸后形成不稳定悬浊液, 静置后形成凝胶。因为蓖麻油分子有 3 个—OH, 使合成的聚氨酯分子形成分子内交联, 所以分子链段难以折叠形成紧凑的微粒^[13]。添加 GMS 后乳液变得稳定, 这是由于 GMS 的加入降低了聚氨酯链的交联度, 使链段更容易折叠。由图 2 和图 3a 可知, 随着 GMS 含量的增加, 乳液的粒径增大, 分布范围变宽, 乳液从蓝白色半透明向乳白色不透明转变。这是因为随着 GMS 含量的增加, 聚氨酯中十八烷基侧链的数量增加, 大量的十八烷基发生纠缠^[14], 使得乳液粒径增加。GMS 的加入使聚氨酯链段的硬段比例增加, 供链段折叠的软段比例减少, 使链段在折叠过程中的阻碍增多, 较难形成小颗粒^[10, 15]。由图 3b 可知, 样品在经过 7、14、30 和 60 d 的储存后, 乳液的粒径没有明显的变化。经过 3 000 r/min 的转速离心后, WPU-GMS 乳液均未出现沉淀, 如表 1 所示, 表明蓖麻油基水性聚氨酯乳液在经过 GMS 改性后均可获得较稳定的状态。

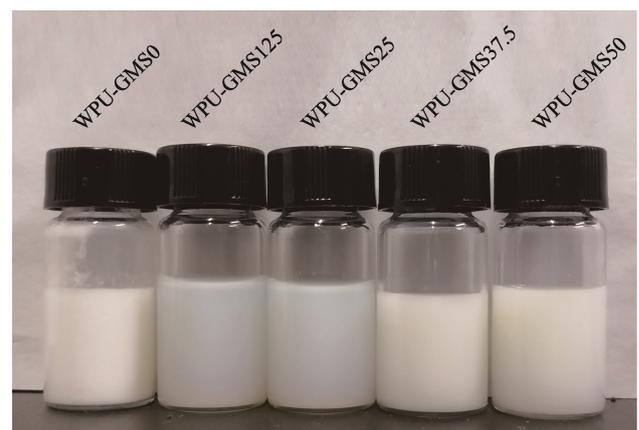


图 2 不同 GMS 含量的 WPU-GMS 的乳液外观
Fig.2 Appearance of WPU-GMS emulsion with different GMS contents

2.2 表面硬度与力学性能分析

WPU-GMS 薄膜的外观如图 4 所示。聚氨酯薄膜均为无色透明状, GMS 的加入对薄膜的透明度没有

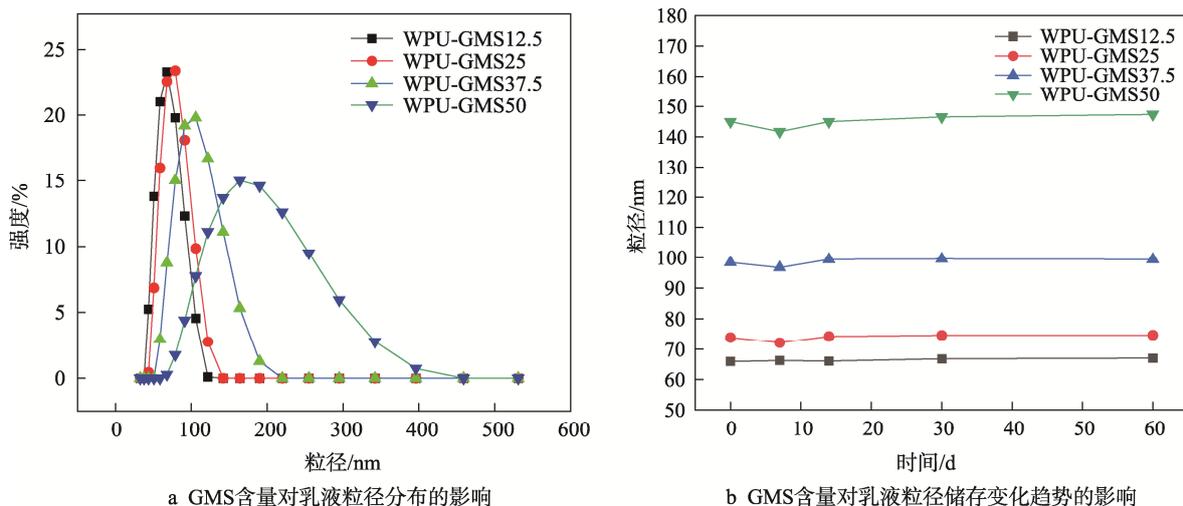


图3 GMS含量对乳液粒径分布和储存变化趋势的影响
Fig.3 Effect of GMS content on particle size distribution and storage trend of emulsion

表1 不同GMS含量的WPU-GMS乳液外观、平均粒径和离心稳定性

Tab.1 Appearance, average particle size and centrifugal stability of WPU-GMS emulsion with different GMS contents

样品	外观	平均粒径/nm	离心是否沉淀
WPU-GMS0	乳白凝胶	—	凝胶
WPU-GMS12.5	半透明	65.99	否
WPU-GMS25	半透明	73.90	否
WPU-GMS37.5	乳白色	98.41	否
WPU-GMS50	乳白色	145.00	否

肉眼可见的影响。薄膜的拉伸应力-应变曲线如图5a所示，GMS中—OH的摩尔分数为50%的薄膜由于其GMS含量过高具有脆性，无法进行拉伸测试，经GMS改性后，薄膜的力学性能明显的改善。由表2可知，当多元醇的GMS中—OH的摩尔分数从0增加到12.5%时，薄膜的拉伸强度从2.60 MPa提升到10.36 MPa，10.36 MPa为最大值，这是由于硬段含量的增加导致的。GMS继续增加，薄膜局部刚性过大，在拉伸时先断裂，降低了薄膜的拉伸强度。多元醇的GMS中—OH的摩尔分数增加到25%时薄膜的断裂伸长率最大，为250.55%；多元醇的GMS中—OH的摩尔分数为

37.5%，薄膜的弹性模量最大，为310.63 MPa。当多元醇的GMS中—OH的摩尔分数从0增加到50%时，薄膜的表面硬度从2B增加到H，与薄膜的硬段含量呈正相关。从薄膜的拉伸表现上看，WPU-GMS薄膜的韧性还需进一步优化，可在薄膜中加入纳米纤维素提升薄膜韧性^[16]。

2.3 防水性能分析

WPU-GMS薄膜120 h的浸泡吸水率和水接触角如图5b所示。WPU-GMS50由于薄膜自身的脆性无法脱模进行吸水测试。结果显示，当多元醇的GMS中—OH的摩尔分数增加到25%时，薄膜的吸水率降到最低，为12.90%；当GMS中—OH的摩尔分数增加到37.5%时，吸水率增加到23.81%，可能是过高的GMS含量导致链段缝隙的增加，使吸水率上升。当多元醇的GMS中—OH的摩尔分数从0增加到37.5%时，薄膜的水接触角从76.61°增加到94.94°，当GMS含量继续增加时，薄膜的水接触角开始降低。可能是因为随着链段中十八烷基侧链的增加导致侧链之间相互纠缠，使薄膜的疏水性降低^[14]，也可能与过高的GMS含量使膜表面的褶皱尺度变小有关^[17]。薄膜的防水能力还有提升空间，可以选择在水性聚氨酯链段中引入硅氧烷以降低薄膜吸水率^[18]。

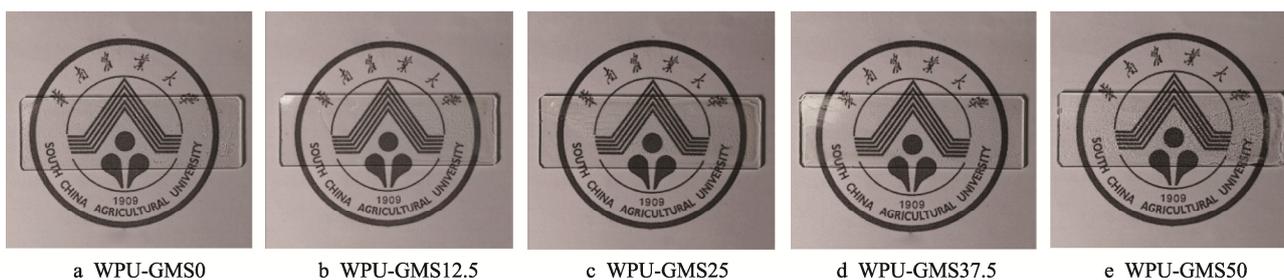
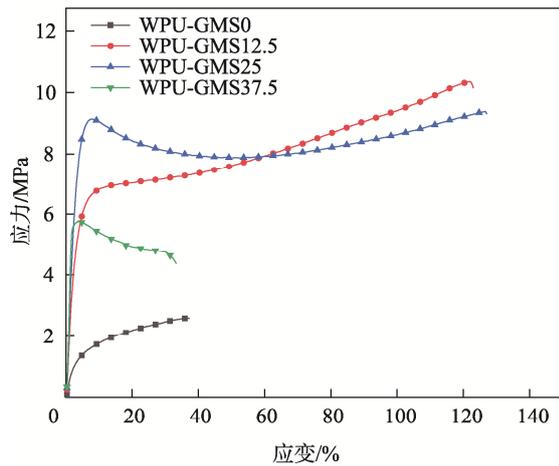


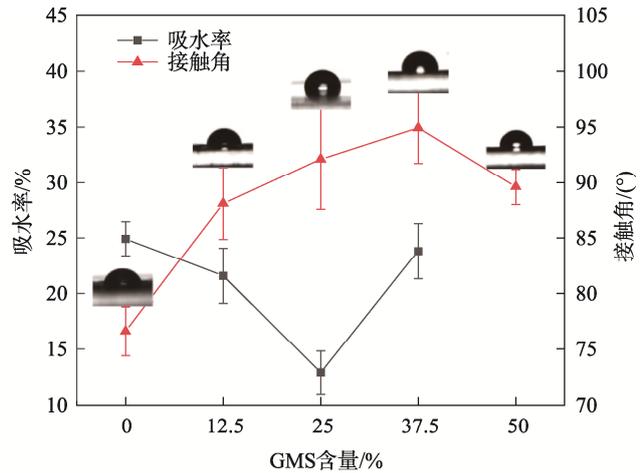
图4 不同GMS含量的WPU-GMS薄膜外观
Fig.4 Appearance of WPU-GMS films with different GMS contents

表 2 GMS 含量对 WPU-GMS 薄膜性能的影响
Tab.2 Effect of GMS content on properties of WPU-GMS film

样品	铅笔硬度	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/MPa	硬段含量/%
WPU-GMS0	2B	2.60±0.30	36.79±10.80	50.75±13.09	47.84
WPU-GMS12.5	2B	10.36±1.03	121.89±20.94	190.31±38.94	59.45
WPU-GMS25	B	9.37±1.28	126.34±24.25	250.55±34.05	66.54
WPU-GMS37.5	HB	5.76±0.81	32.12±10.02	310.63±43.59	76.68
WPU-GMS50	H	—	—	—	89.38



a GMS 含量对薄膜力学性能的影响



b GMS 含量对薄膜防水性能的影响

图 5 GMS 含量对 WPU-GMS 薄膜力学性能与防水性能的影响

Fig.5 Effect of GMS content on mechanical properties and waterproof properties of WPU-GMS film

2.4 红外光谱分析

薄膜的傅里叶红外光谱如图 6 所示。GMS、蓖麻油和 DMPA 中的—OH 与 IPDI 中的—NCO 竞争反应生成氨基甲酸酯基团。样品在 3 370 cm^{-1} 处为—OH 和—NH 伸缩振动吸收峰, 在 1 748 cm^{-1} 附近出现 C=O 吸收峰, 且均为强吸收带, 这说明了氨基甲酸酯的存在。比较峰的强度差异, 发现 WPU-GMS0 在 3 370 cm^{-1} 处的强度要更强, 且随着 GMS 含量的增

加而减弱。因为在合成过程中蓖麻油之间发生交联使部分的—OH 与—NCO 反应被阻碍, 使—OH 反应不完全。在 1 028 cm^{-1} 处是—OH 的伸缩振动峰, 与 WPU-GMS0 存在峰型和位置差异, 是因为 GMS 在反应过程中仲羟基存在位阻效应, 部分仲羟基被保留。在 1 239 cm^{-1} 处出现酯基的 C—O 吸收峰, 对比峰强度可知, 随 GMS 含量增加, 峰的强度相对增加。这是由于 GMS 替代了部分的蓖麻油, 使得产物中 C—O 的质量占比增加。2 930 cm^{-1} 处出现—CH₂ 的伸缩振动峰, 为 GMS 与蓖麻油中—CH₂ 产生的强吸收峰。

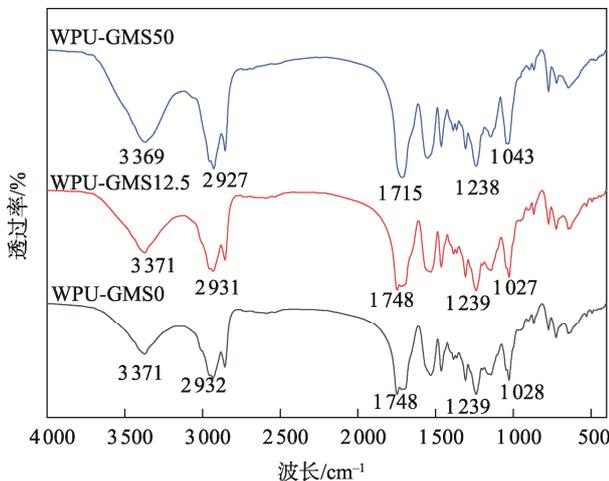


图 6 WPU-GMS 的傅里叶红外光谱图

Fig.6 Fourier infrared spectra of WPU-GMS

2.5 热重分析

通常认为质量损失 5% 时的温度为分解起始温度。由图 7a 可知, 当多元醇的 GMS 中—OH 的摩尔分数从 0 增加到 50% 时, 薄膜的分解起始温度从 209 $^{\circ}\text{C}$ 降低到 178 $^{\circ}\text{C}$, 这可能是因为 GMS 的加入降低了聚合物的交联度, 从而降低了薄膜的耐热性。由图 7b 可知, WPU-GMS 薄膜的热降解分为 3 个阶段。第 1 阶段的温度范围为 180 ~ 330 $^{\circ}\text{C}$, 氨基甲酸酯键的解离导致质量下降, 并生成异氰酸酯、醇、伯胺、仲胺和二氧化碳。第 2 阶段的温度范围为 330 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$, 此阶段的质量损失主要是由于多元醇链的断裂引起的。在这个降解阶段, 薄膜的温度变化率随 GMS 含量的增加而降低, 这是由于 GMS 的脂肪酸链

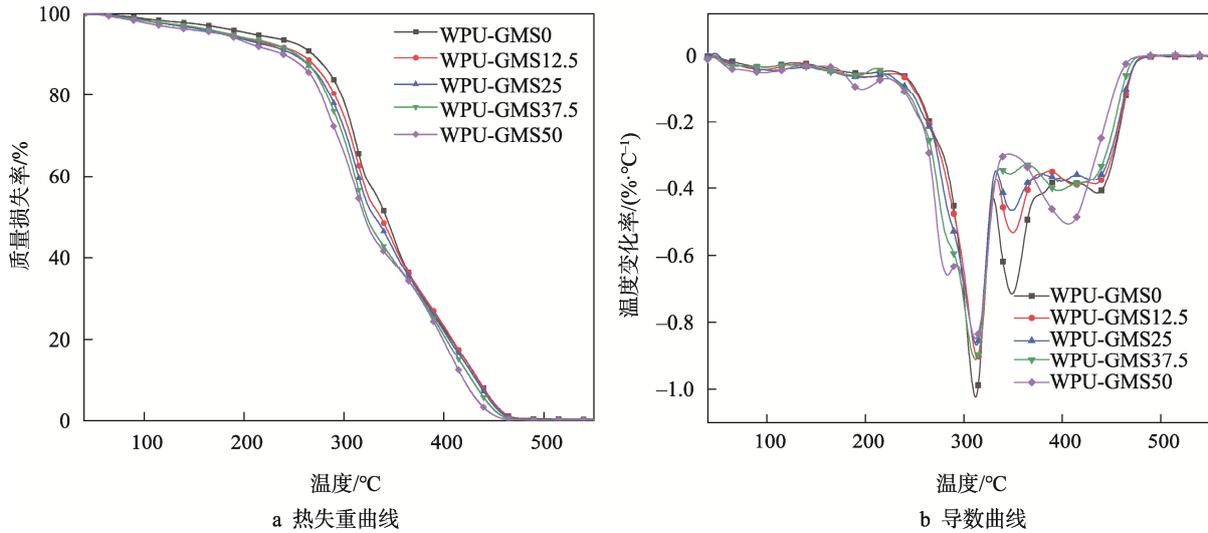


图7 WPU-GMS 的热失重曲线及其导数曲线
Fig.7 Thermogravimetric curve and derivative curve of WPU-GMS

不含有侧链，比蓖麻油更加稳定，因此更难分解。第3阶段的质量损失主要是由薄膜的热裂解引起的^[19]。

2.6 差示扫描量热法分析

薄膜的热性能由差示扫描量热法测定，其结果如图8所示。所有DSC曲线都只有一个玻璃态转变温度(T_g)且无熔融或结晶转变，这表明WPU-GMS薄膜为非晶态。当多元醇的GMS中-OH的摩尔分数从0增加到50%，薄膜的 T_g 从26.21℃增加到48.81℃。一方面是因为蓖麻油为聚合物提供了柔软的长链，随着GMS含量的增加，蓖麻油逐渐被取代，导致聚氨酯的硬段含量增加，从47.84%增加到89.38%。另一方面，在聚氨酯中加入GMS降低了聚合物链段的自由体积，导致聚合物链的紧密堆积，使聚合物链段的 T_g 上升。

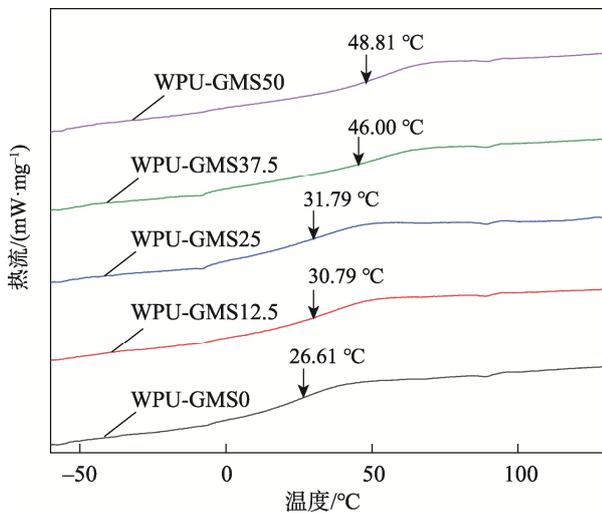


图8 WPU-GMS 的DSC热分析
Fig.8 DSC thermal analysis of WPU-GMS

3 结语

本文采用具有长碳链的GMS替代部分的蓖麻油，制备生物基水性聚氨酯，以提高力学性能、耐水性能和 T_g 。研究表明，GMS的加入使WPU乳液由不稳定变为稳定，随着GMS含量增加，乳液的粒径增加，WPU-GMS由微蓝色半透明向乳白色半透明转变，但稳定性没有明显的变化。GMS替代部分蓖麻油后，薄膜的力学性能、耐水性能和 T_g 有明显的提升。当GMS的-OH的摩尔分数从0增加到25%时，聚合物的硬段比例从47.84%上升到66.54%，薄膜的抗拉强度从2.60 MPa增加到9.37 MPa，弹性模量从50.75 MPa增加到250.55 MPa，薄膜的吸水率从25%降低到12%。当GMS的-OH的摩尔分数增加到37.5%时，薄膜的水接触角从76°增加到95°，GMS的-OH的摩尔分数增加到50%时， T_g 从26.21℃增加到48.81℃。此外，GMS的增加对薄膜的铅笔硬度也有一定程度的提升，而热稳定性略有下降。从实验结果来看，当-NCO与-OH的摩尔比为1:1，DMPA中的-OH的物质的量百分比为40%，GMS的-OH的摩尔分数为25%时，薄膜的综合性能最佳。

本文的研究方法与工艺为合成高性能生物基聚氨酯防水涂料提供了新的途径，为环保防水涂料提供了新的思路，但材料的韧性和防水能力还可以进一步优化。

参考文献:

[1] SUN Gang, ZENG Guang-sheng, HU Can, et al. Research Progress on the Application of Tristate Water in Preparation of Starch-based Foaming Materials[J]. Polymer Engineering and Science, 2022, 62(12): 3893-3901.

- [2] CARVALHO A, CURVELO A, GANDINI A. Surface Chemical Modification of Thermoplastic Starch: Reactions with Isocyanates, Epoxy Functions and Stearoyl Chloride[J]. *Industrial Crops and Products*, 2005, 21(3): 331-336.
- [3] MÜLLER C M O, PIRES A T N, YAMASHITA F. Characterization of Thermoplastic Starch/Poly(lactic acid) Blends Obtained by Extrusion and Thermopressing[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2012, 23(3): 426-434.
- [4] YIN Q, CHEN F, ZHANG H, et al. Fabrication and Characterisation of Thermoplastic Starch/Poly(Butylene Succinate) Blends with Maleated Poly(Butylene Succinate) as Compatibiliser[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2015, 44(9): 362-367.
- [5] 郑譞, 侯袁婧, 龚春丽, 等. 耐水型热塑性淀粉基生物降解复合材料的研究进展[J]. *材料导报(纳米与新材料专辑)*, 2016(2): 389-395.
ZHENG Xuan, HOU Yuan-jing, GONG Chun-li, et al. Research Progress in Water Proof Thermoplastic Starch-Based Biodegradable Composites[J]. *Materials Review*, 2016(2): 389-395.
- [6] ZHANG Yi-wen, BI Jing-ran, WANG Si-qi, et al. Functional Food Packaging for Reducing Residual Liquid Food: Thermo-Resistant Edible Super-Hydrophobic Coating from Coffee and Beeswax[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 533: 742-749.
- [7] DENG Heng-hui, XIE Fei, SHI He-bo, et al. UV Resistance, Anticorrosion and High Toughness Bio-Based Waterborne Polyurethane Enabled by a Sorbitan Monooleate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446(42): 137124.
- [8] LYU Bin, ZHANG He-nian, GAO Dang-ge, et al. Improving the Property of Castor Oil-Based Waterborne Polyurethane by Polyhydroxy Sapium Sebiferum Oil as Crosslinking Agent[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 168(5): 106893.
- [9] WANG D, HUANG Z, SHI S, et al. Environmentally Friendly Plant-Based Waterborne Polyurethane for Hydrophobic And Heat-Resistant Films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(26): 52437.
- [10] LIANG Hai-yan, LI Yan-chun, HUANG Si-ying, et al. Tailoring the Performance of Vegetable Oil-Based Waterborne Polyurethanes through Incorporation of Rigid Cyclic Rings into Soft Polymer Networks[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(2): 914-925.
- [11] TIAN S, ZHANG P, FAN H, et al. Fabrication of Retro-Reflective Polyurethane Via Covalently Embedding with Amino-Functionalized Glass Microspheres[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 115: 115-121.
- [12] LIU X, ZOU X, GE Z, et al. Novel Waterborne Polyurethanes Containing Long-Chain Alkanes: Their Synthesis and Application to Water Repellency[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(54): 31357-31369.
- [13] 许戈文. 水性聚氨酯材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
XU Ge-wen. *Waterborne Polyurethane Material*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [14] 詹媛媛, 张彪, 黄毅萍, 等. 硬脂酸单甘油酯改性水性聚氨酯的研究[J]. *涂料工业*, 2010, 40(1): 63-66.
ZHAN Yuan-yuan, ZHANG Biao, HUANG Yi-ping, et al. Study on Modify Cation of Waterborne Polyurathane by Maonostearin[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2010, 40(1): 63-66.
- [15] WANG Cheng-shuang, ZHANG Jie, WANG Han, et al. Simultaneously Improving the Fracture Toughness and Flame Retardancy of Soybean Oil-Based Waterborne Polyurethane Coatings by Phosphorus-Nitrogen Chain Extender[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 163: 113328.
- [16] SEYEON J, MIN G E, JOONG-KWON K, et al. Optically Transparent, Ultra-Tough, Aerosol-Sprayable, Waterborne Polyurethane Composite Reinforced with Natural Polymer Nanofibers[J]. *Composites Part B*, 2022, 247: 110353.
- [17] 何晓玲. 含疏水侧链水性聚氨酯阴极电泳涂料的制备、结构与性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
HE Xiao-ling. *Preparation, Structure and Properties of Waterborne Polyurethane Cathodic Electrophoresis Coatings with Hydrophobic Side Chain*[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [18] CHEN Yong-ping, LIU Ru, XU Jian-feng, et al. Protection of Wood in Ancient Timber Construction by Surface Painting of Waterborne Siloxane-Modified Polyurethane Against Water Destroy[J]. *Wood Material Science & Engineering*, 2023, 18(1): 314-321.
- [19] CHEN Y, HE H, LIU Z. Application of the Global Search Algorithm to Analyze the Kinetic Mechanism of the Thermal Decomposition of Flexible Polyurethane Foam[J]. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 2021, 46: 1425411498.