

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.07.026

UV固化聚氨酯改性的研究进展

高丽君¹, 李莹¹, 周立明¹, 向耀连², 方少明¹, 崔静¹, 杨皓然¹

(1. 郑州轻工业大学材料与化学工程学院, 河南省表界面科学重点实验室, 郑州 450002; 2. 桂林市机电职业技术学校, 广西桂林 541100)

摘要: 随着紫外光固化聚氨酯材料应用领域的迅速扩展, 对其性能提出了更高的要求。概述了紫外光固化聚氨酯的组成和固化机理, 并且对固化过程中出现的产品缺陷问题进行了简要分析。详细介绍了紫外光固化聚氨酯在力学性能、憎水性、光学特性、生物学性能等方面的改性研究进展。简述了紫外光固化聚氨酯材料在电子器件、3D打印、传感器、涂料、抗菌等方面的应用。最后, 对目前紫外光固化聚氨酯改性的前景进行了分析与展望。

关键词: 聚氨酯; 光固化; 性能; 改性; 应用

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)07-0160-05

Research Progress in UV-curable Polyurethane Modification

Gao Lijun¹, Li Ying¹, Zhou Liming¹, Xiang Yaolian², Fang Shaoming¹, Cui Jing¹, Yang Haoran¹

(1. Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China; 2. Guilin Electromechanical Vocational Technical School, Guilin 541100, China)

Abstract : With the rapid expansion of the application field of ultraviolet (UV) curing polyurethane materials, higher requirements are put forward for their properties. The composition and curing mechanism of UV-curable polyurethane were summarized, and the product defects in the curing process were briefly analyzed. The modification research progress of UV-cured polyurethane in mechanical properties, hydrophobicity, optical properties and biological properties was introduced in detail. According to different performance modifications, the applications of UV-curable polyurethane materials in electronic devices, 3D printing, sensors, coatings, antibacterial and other aspects were briefly described. Finally, the prospect of UV-curable polyurethane modification at present was analyzed and prospected.

Keywords : polyurethane ; light curing ; performance ; modify ; application

随着环保意识的增强, 以及高分子材料研究的不断发展, 使紫外光(UV)固化聚氨酯(PUR)的研究越来越受到研究人员的青睐。众所周知, PUR具有力学性能好、弹性好、耐候性、耐磨性优良等优点, 在结构与性能上有着非常灵活的可设计性, 所以被广泛用于UV固化PUR行业中。

与热固化相比, UV固化PUR的固化效率更高, 消耗的能量和资源更少、还具备优异的喷涂性、易于加工、操作便捷等优点。加上配方不添加溶剂、而且有机挥发物少, 是一种对环境友好而且节能的高分子材料, 所以UV固化技术经常被称作“绿色技术”^[1-4]。近年来UV固化技术在3D打印、黏合剂、食品包装等许多领域得到了广泛的工业化应用^[5-10], 而UV固化聚氨酯就是其中的一个研究热点。虽然UV固化聚氨酯具有耐磨、无毒、绿色环保等优点, 但也存在以下缺点:

(1)小分子光引发剂的残留或光照不均匀会使光固化不完全, 固化产品出现力学性能缺失;(2)UV固化PUR一旦分子量增加将使树脂黏度增大, 从而不利于涂料的施工及流平, 也不适合应用在3D打印领域;(3)在UV光固化时, 低聚物中不饱和双键的反应不完全, 导致产品综合性能降低。笔者针对以上问题, 综述目前UV固化聚氨酯改性的研究进展。

1 UV固化PUR

1.1 机理

UV固化依靠光引发剂产生自由基引发聚合, 通过不饱和和双键进行交联反应, 在UV辐射下, 液态UV固化PUR预聚体中的光引发剂被激发, 产生自由基, 引发材料中带不饱和和双键的化合物(聚合物、预聚物和单体)发生聚合反应, 交联成网状固化材料, 如图1所示。

基金项目: 中原科技创新领军人才项目(214200510017), 国家自然科学基金项目(U1704256, 21671178)

通信作者: 方少明, 博士, 教授, 主要研究方向为功能聚合物材料

收稿日期: 2023-06-20

引用格式: 高丽君, 李莹, 周立明, 等. UV固化聚氨酯改性的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7): 160-164.

Gao Lijun, Li Ying, Zhou Liming, et al. Research progress in UV-curable polyurethane modification[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7): 160-164.

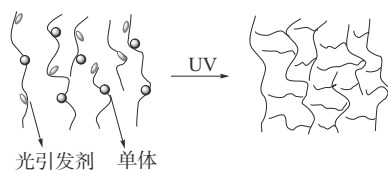


图1 UV固化PUR交联机理

1.2 UV固化PUR体系

UV固化树脂通常由含双键的单体或预聚物、活性稀释剂、光引发剂及其它助剂组成。异氰酸酯和聚酯多元醇作为原料,丙烯酸酯作为稀释剂,多被用来合成光固化PUR。在紫外光下,光引发剂吸收能量以引发双键聚合,因此,液体树脂可以在室温下在几分之一秒内快速转化为固体,并且固化的材料显示出优异的物理和力学性能^[10-11]。

(1)预聚物。

UV光固化中的预聚物是一种带有碳碳双键或环氧基等感光基团且分子量较低的液体树脂。预聚物在UV固化中所占的比例最大,是UV固化的主体,它决定了产品的主要性能,因此,预聚物的合成和选取至关重要。常见的预聚物有聚氨酯丙烯酸酯(PUA)、不饱和聚酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯等^[12],其中聚氨酯丙烯酸酯在市场上的应用最广泛。通过逐步聚合形成低聚物,在末端用两个或多个丙烯酸酯官能团封端最后得到不同类型的聚氨酯丙烯酸酯。根据性质和应用,现如今合成了各种类型的PUA或改性PUA,例如线性^[13]、星形^[14]、支化^[15]、复合材料^[16-17]、杂化材料^[18]、共混材料^[19-21]、弹性体^[22-23]等。

(2)活性稀释剂。

含有可聚合活性基团的小分子液态物质统称为活性稀释剂^[24],其不仅可以调节体系黏度,还能参与到固化反应中成为聚合物的一部分,因此活性稀释剂对固化产物的性能也有着重大的影响。稀释单体按每个分子中的活性基团可以分为单官能团、双官能团和多官能团稀释单体^[25]。

(3)光引发剂。

光引发剂在UV固化体系中很重要,它决定了树脂的固化速度。光引发剂通过吸收紫外光的辐射能,产生能够引发单体聚合的活泼自由基或阳离子,进而催化或引发聚合反应^[26]。常用的光引发剂为自由基光引发剂和阳离子光引发剂,自由基光引发剂主要包括:2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(1173)、1-羟基环己基苯基甲酮(184)、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯氧磷(TPO)、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(819)等;而阳离子光引发剂包括:苯基重氮氟硼酸盐、碘鎓盐、硫鎓盐等。在选择光引发剂时,不仅要考虑引发速度、引发效率,在实际应用中,还要考虑引发剂成本以及和树脂的相容性。

(4)其它助剂。

在实际应用生产中,为满足施工或性能要求,光固化体系中往往含有各种助剂^[27],比如:颜料、消泡剂、流平剂、消光剂、阻聚剂等,它们可增强涂料的光敏性和储存稳定性、改善

UV固化膜的性能、降低施工难度。助剂在光固化体系中含量较低,但也是不可缺少的一部分。

2 UV固化PUR改性研究

2.1 力学性能

UV光固化材料固化速度快,成型过程自动化程度高,但由于使用材料较单一、且受紫外光波长穿透深度限制,会在一定程度上造成材料的力学性能降低,无法满足使用要求,目前对其改性主要集中在增强增韧方面。

纳米纤维作为一种新兴材料,由于其抗张强度高,在复合增强材料中被广泛用于提高材料的力学性能。Vardanyan等^[28]将纳米纤维素(CNCs)丙烯酸酯化,用于在紫外引发聚合时诱导纳米填料和主体聚氨酯丙烯酸酯基质之间形成共价键,在固化基质中,当CNCs质量分数低至2%时,聚氨酯丙烯酸酯材料的耐磨性增强。而Mohan等^[29]用聚乙二醇(PEG)、还原氧化石墨烯(rGO)来修饰纤维素纳米原纤(CNF)的表面极性,使CNF和紫外光固化PUR的相容性增强,复合材料的拉伸强度和硬度分别提高了37%和129%,但增加的CNF在聚合物基体中聚集会导致界面空隙,从而影响材料性能。于是针对此类团聚问题,Yamato等^[30]用伯胺封端的聚丙烯二醇(PAG)酰胺化,通过紫外光固化制备氧化纤维素纳米纤维(TEMPO-CNF)/聚丙烯酸酯树脂复合材料,在此方法中,TEMPO-CNF均匀地分布在聚丙烯酸酯树脂基体中,没有发生团聚。当TEMPO-CNF质量分数为8%时,拉伸弹性模量增加了10倍。因此,PAG酰胺化的TEMPO-CNF分散在聚丙烯酸酯树脂基质中的逾渗效应(即纳米网络形成效应),为未来聚氨酯丙烯酸酯树脂的力学性能的提高提供了新方法。

在光固化PUR中,具有优异柔韧性的PUR材料在电子、3D打印、传感器等方面的应用越来越广泛。现如今对光固化PUR柔性的改善主要是两方面:一是使用脂肪长链原料,二是引入柔性化合物。

在脂肪长链中,主要集中于对原料的改进,其次是制备超支化PUR,这源于超支化的低黏度和高活性端基。Peng等^[31]制备的可3D打印的PUR中,含有聚四氢呋喃单元(PPTMGA-40)的树脂表现出最佳的力学性能和形状可恢复性。PPTMGA-40拉伸强度和断裂伸长率分别为15.7 MPa和414.3%,而且能够在80%的应变下承受100次压缩循环而不断裂,使3D打印出来的结构能用于制造可拉伸的传感器。Jiao等^[32]用十一烯酸、肉豆蔻酸和油酸等不同脂肪酸,合成了光固化超支化聚氨酯丙烯酸酯低聚物。脂肪酸分子和聚氨酯丙烯酸酯中长链段的柔性结构使光固化PUR膜的耐冲击性提高。另外,也可以通过调节体系中柔性结构的含量来控制硬度和柔韧性。Xiang等^[33]利用不同的半加成PUR软链中的端羟基,制备了超支化PUR(HBPU-OH)并进行改性,设计了一系列具有不同支化程度、不同软链的紫外光固化柔性超支化聚氨酯丙烯酸酯(F-HBPUA)。紫外光固化膜的柔韧性从4 mm提高到1 mm。这种新型超支化聚氨酯丙烯酸酯具有优异的柔韧性,可应用于涂料、薄膜和3D打印零件。

这种超支化聚氨酯的结构如图2所示。

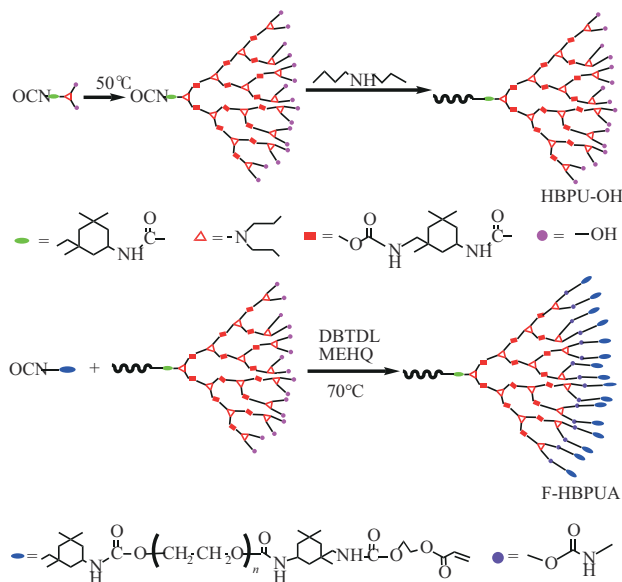


图2 超支化聚氨酯结构

孟一丁等^[34]合成了一系列有机硅和氨基改性的光敏聚氨酯丙烯酸酯(PUA)。通过混合改性的PUA和丙烯酸羟乙酯、樟脑醌等助剂组成的光固化聚合体系,最大断裂伸长率达到530%,可用于光固化喷墨打印。利用水凝胶的柔性,Yin等^[35]开发了具有复杂结构的水凝胶-丙烯酸酯基离子皮肤复合材料。在复合材料中,水凝胶和聚合物在界面处通过化学键结合在一起,可以有效消除离子皮肤在长期使用过程中的信号漂移,起到显著隔离水凝胶与空气的作用,最终赋予离子皮肤良好的性能稳定性。这种新型材料为3D打印可穿戴电子设备、柔性触摸显示器、人机交互设备和假肢皮肤等开辟了新途径。在引入柔性基质时,含硅聚合物成为首选。在Jiao等^[36]开发的含硫醇的超支化含硅聚合物中,利用硫醇-烯点击反应,用紫外光引发硫醇和用丙烯酸酯封端的PUR。结果发现制备的透明材料的拉伸强度和断裂伸长率非常高,可以达到3.40 MPa和270.0%,可用于包装、保护光学或电子设备材料。

利用动态可逆结合引入动态共价键,可制备自修复光固化PUR。曹建诚^[37]以对苯基亚甲基双马来酰亚胺和糠醇为反应单体,通过Diels-Alder (DA)反应制备带羟基的DA单体,再以不同分子量的聚碳酸酯二元醇(PCDL)、异佛尔酮异氰酸酯、改性DA单体为反应单体,得到聚氨酯预聚物,然后与甲基丙烯酸羟乙酯反应得到光固化自修复聚氨酯。随着PCDL分子量的增加,DA单体的引入提高了涂料的硬度。Li等^[38]合成了一种含二硫键的自修复聚氨酯丙烯酸酯,然后与活性稀释剂和光引发剂混合得到光聚合物树脂。良好的流动性和高固化速度使其可以应用于3D打印。其中聚氨酯弹性体的拉伸强度和断裂伸长率为(3.39±0.09) MPa和(400.38±14.26)%,在80℃下保持12 h,愈合率可达95%,并且可以多次愈合。在3D打印柔性电子设备、软机器人和传

感器方面具有巨大的潜在应用。

2.2 憎水性

聚氨酯丙烯酸酯光固化涂层由于极性较大,表面容易被污染,不能满足目前对疏水材料的要求,需要对其进行疏水改性。

Jeon等^[39]制备了一系列含稀释剂甲基丙烯酸十七氟癸酯/丙烯酸异冰片酯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸乙酯的紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯。随着甲基丙烯酸乙酯质量分数从0%增加到9%,水接触角从107°增加到121°。在吴城峰等^[40]提出的倍半硅氧烷-巯基(POSS-SH₃)合成方法的基础上,徐亚洲等^[41]对八乙烯基POSS进行巯基化处理,得到了POSS-SH₃,然后利用巯基-烯点击反应对POSS-SH₃进行氟烷基改性,最后引入到聚氨酯丙烯酸酯光固化树脂体系中。当改性的POSS-SH₃的掺杂量为树脂含量的40%、乙醇的添加量为溶剂四氢呋喃的25%时,涂层的静态水接触角可达到156.92°。硅化合物具有优异的憎水性,常常被用以改性光固化PUR来提高材料憎水性。Chen等^[42]将聚二甲基硅氧烷(PDMS)与PUR低聚物制备成可光固化的复合材料(UV-PDMS-PU),用于纺织品的表面防水处理,发现经KF-6001作为主链(PU-M)和X-22-176DX作为侧链(PU-S)(图3)处理的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和尼龙,其水接触角分别在128°和131°,并在十次水洗循环后保持在124°和128°。用此方法处理的材料憎水性已经接近超疏水,但合成过程不够简单。相比之下,Lyu等^[43]则运用了一种更简单、环保、高效的方法,即通过将纳米二氧化硅键合到PUR表面,制备了一种新型的坚固、防冰、自清洁超疏水涂层。构建了接触角为165°的超疏水涂层,涂层表面坚固耐用,经过750次摩擦后仍能保持超疏水。

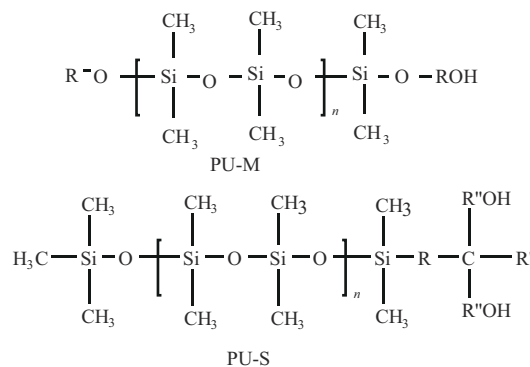


图3 PU-M和PU-S的结构

2.3 光学特性

光固化材料固化不完全,是因为预聚物中的C=C双键的转化率不够高,除了影响光固化材料的力学性能,还会导致材料外观缺陷,这不利于对外观和透明度要求高的产品。所以增加C=C转化率,提高材料透明度的改性尤为重要。

Gao等^[44]以异佛尔酮二异氰酸酯、超支化聚酯和丙烯酸羟乙酯为原料,合成了超支化聚氨酯丙烯酸酯(HBPUA)低聚物。这类HBPUA低聚物具有优异的光敏性,当辐射时间为

43 s时,C=C的转化率达到81%。因硫醇-烯点击反应的自引发,高效率以及对水和氧气不敏感,Chen等^[45]通过硫醇-烯点击化学合成蓖麻油硫基乙醇(图4),然后再与异氰酸酯反应制成PUR紫外光固化材料。结果表明,在10 min内观察到植物油中的C=C几乎100%转化,可用于高性能的紫外光固化材料。由于光学器件中非常需要高拉伸强度的紫外线固化透明材料,Jiao等^[46]合成了蓖麻油基聚氨酯丙烯酸酯(CO-PUAs),然后用含硫基硅氧烷制备了超支化含巯基的硅聚合物(HBPSHs),在紫外光照射下引发CO-PUAs与HBPSHs,制备材料的透光率高达95%以上(400~800 nm),拉伸强度可以达到12.49 MPa。而Dai等^[47]则用蓖麻油(CO)与3-巯基丙基三甲氧基硅烷进行硫醇-烯点击化学反应,实现对CO的改性。结果表明,CO的C=C转化率超过99%。将改性的蓖麻油作为多元醇来制备水性聚氨酯(WPU)分散体,用其制备的生物基WPU涂料,在抗静电涂料领域具有很大的应用潜力。

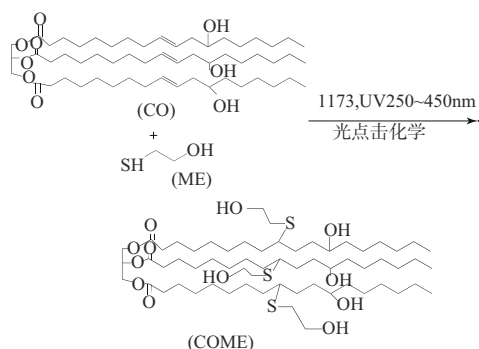


图4 蓖麻油硫基乙醇合成路线

为增加光固化PUR材料的透明性,Cheng等^[48]利用紫外光引发的硫醇-烯点击反应,用酰化物和硫醇硅树脂制备透明有机硅改性聚丙烯酸酯涂料,所制备的涂层透明度大于96% (800 nm),除此之外,明显观察到硅氧烷改性的聚丙烯酸酯涂料比改性前的涂料显示出更好的抗紫外线性,其中硫醇硅树脂结构如图5所示。

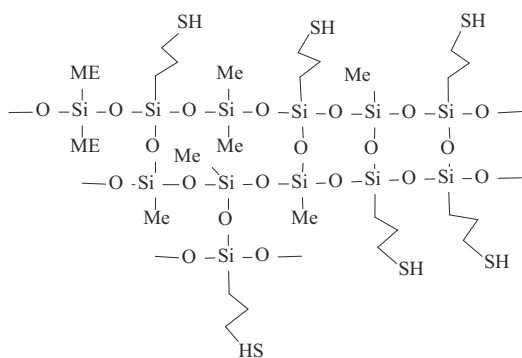


图5 硫醇硅树脂结构

同样,通过用硫醇硅改性,Fan等^[49]以更环保的蓖麻油来合成聚氨酯丙烯酸酯,再与巯基硅树脂反应,研制的紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料除了具有优异的拉伸强度和良好的耐腐蚀性外,UV固化涂层的透明度范围在90%~98%。而

Park等^[50]的方法使光固化PUR材料的透明度得到进一步提升,即用含氟丙烯酸单体(甲基丙烯酸十七氟癸酯/乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)制备紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯(FPUA)。材料在400~800 nm的波长范围内,随着VTMS的增加,FPUA薄膜样品的透射率显著增加到接近100%,同时具备良好憎水性,使其在透明防污涂料方面具有较大的潜力。

2.4 生物学性能

传统的光固化材料在使用和存放过程中极易生长和繁殖细菌,为了减少细菌对健康的危害,通过在光固化材料中添加无机和有机抗菌剂是目前主流的改性方法。由于PUR有良好的生物相容性和力学性能而被广泛用于生物医学领域,但长期植入生物体的光固化PUR会引起机体的炎症反应,使材料发生老化降解现象,为了进一步提高聚氨酯的生物相容性,使其与机体生理环境更加相容,不诱发或少诱发炎症反应,目前的改性方法是使材料更加生物化,维持蛋白的正常构象。

Li等^[51]通过原位聚合合成了PUA-Ag/二氧化钛纳米复合材料。PUA-Ag/二氧化钛纳米复合薄膜在紫外光下对大肠杆菌的光催化降解表现出优异的活性,抗菌活性(>97%)。由于Ag和TiO₂的协同效应,Khwanmuang等^[52]将同样的聚合方法进行了改进,即利用中心复合设计和响应面的方法,对原位聚合的PUR/Ag纳米复合材料进行了优化。结果表明,AgNO₃和N,N-二甲基甲酰胺分别为0.3份和36.0份时,是紫外光固化PUR合成银纳米粒子的最佳条件,并且对七种耐药菌株(大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、粪肠球菌、肺炎克雷伯菌、铜绿假单胞菌、奇异假单胞菌和鲍曼假单胞菌)具有抗菌活性(>99.99%),可用于开发自消毒涂层。

Pyo等^[53]首次报道了绿色化学衍生的无异氰酸酯脂肪族聚氨酯(gPU)的连续光学3D打印。这种gPU是由生物胺和甲基丙烯酸酯基团官能化的六元环碳酸酯制备的光敏性二烷单体,然后将gPU预聚物进行紫外交联,使用gPU打印了具有平滑曲线和复杂轮廓的高分辨率3D仿生结构。用间充质干细胞进行细胞相容性测试,证明了其高细胞存活力(超过95%),表明了gPU是生物医学应用的一个可行的材料选择。而Wang等^[54]用端氨基聚硅氧烷制备了一种硅基聚氨酯(Si-TPUs)材料,其具备超强的拉伸强度20.3 MPa,韧性为52.8 MJ/m³,而且在反复加工后仍能保持其原有的力学性能。由于Si-TPUs具有高强度、光学透明性、优异的形状记忆性能、3D打印效果及无细胞毒性等优点,因此,有望加入植入式医疗设备的行列。Gokyer等^[55]合成的多嵌段聚氨酯和聚氨酯脲(TPU)共聚物,其3D打印显示出高弹性、低模量、受控的生物降解性和改善的润湿性。植入充满细胞的3D打印支架显示出有效的肌肉再生,通过使用定制的聚合物来匹配给定应用的组织特性,可以大大有助于3D打印组织工程支架的再生结果。

在生物相容性的研究中,水凝胶是首选。Balcioglu等^[56]

用脂肪族异佛尔酮二异氰酸酯用作异氰酸酯源,β-环糊精通过交联与庆大霉素形成主-客体关系,用蛋白质、胶原和不同分子量的PEG制备PUR/凝胶光固化材料。并在大鼠模型上进行体内生物降解性和体内生物相容性研究,发现其具有优异的细胞/组织生存能力、快速固化、强黏附、高抗菌特性和可注射性,使其在组织工程应用上具有显著潜力。由于商业水凝胶敷料通常缺乏柔韧性/黏附性,并且不能很好地适应复杂伤口或关节附近伤口的不规则皮肤表面。Hou等^[57]设计了聚氨酯-聚(丙烯酸酰胺)(PU-PAAM)水凝胶光固化材料,在该结构中,PU组分起到了“桥接”作用,加速了互穿聚合物网络(IPN)的形成。独特的IPN结构赋予水凝胶优异的拉伸性和延展性。生物相容性实验也证实了光固化的PU-PAAM水凝胶材料具有显著的皮肤再生能力。He等^[58]则是用PU-PAAM制备了一种可3D打印的生物降解水凝胶支架,该水凝胶支架能够完全填充不规则的骨缺损,不留任何空隙,并在周围的骨组织上产生轻微的压应力,从而刺激新骨组织的生长。即使在吸水膨胀后,支架仍能保持有利于细胞生长、机械支撑和骨再生的三维多孔通道,在用于非承重骨再生领域具有巨大潜力。

3 展望

现在,对光固化PUR的研究越来越多,对光固化PUR材料性能的改性也趋向于成熟。但是,具有生物相容性的光固化韧性材料的研究却不多,而且这类材料在实际应用上也需考虑安全问题。可以利用水凝胶的高生物相容性和疏醇硅的柔韧性,在对硅树脂亲水改性的基础上,运用疏醇-烯点击反应来合成生物相容性好的光固化PUR柔性材料。

参考文献

- [1] Albin A, et al. *Green Chemistry*, 2004, 6(1):1-6.
- [2] Protti S, et al. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2009, 8(11):1 499-1 516.
- [3] Zhang J, et al. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2015, 216(2):218-227.
- [4] Xiao P, et al. *RSC Advances*, 2016, 6(54):48 684-48 693.
- [5] Tang Y H, et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2017, 55(2):313-320.
- [6] Zhang J, et al. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2016, 217(11):1 214-1 227.
- [7] Liu R, et al. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(14):2 457-2 463.
- [8] Vitale A, et al. *Advanced Materials*, 2015, 27(40):6 118-6 124.
- [9] Stansbury J W, et al. *Dental Materials*, 2016, 32(1):54-64.
- [10] Decker C. *Macromolecular Rapid Communications*, 2002, 23(18):1 067-1 093.
- [11] Zhang L H, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(25):8 434-8 441.
- [12] Džunuzović E S, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 74(1):158-164.
- [13] Nicholas L, et al. Flexible to rigid nanoporous polyurethane-acrylate (puac) type materials for structural and thermal insulation applications; US201414208892[P]. 2015-09-24.
- [14] Zhang Y, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2011, 71(3):295-301.
- [15] Lopez A, et al. *Polymer*, 2011, 52(14):3 021-3 030.
- [16] Zhang J L, et al. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010, 18(2):128-134.
- [17] Ma G Z, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 132(7):41463.DOI: 10.1002/app.41463.
- [18] Peruzzo P J, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2011, 72(3):429-437.
- [19] Choe Y, et al. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2005, 22(5):750-754.
- [20] Oprea S, et al. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2012, 45(6):564-576.
- [21] Boczkowska A, et al. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, 175(1):40-44.
- [22] Mao K M, et al. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2016, 48(6):546-560.
- [23] Duan Y F, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 535 (36):225-231.
- [24] Rad N G, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30:2 361-2 369.
- [25] Oprea S, et al. *European Polymer Journal*, 2000, 36(11):2 409-2 416.
- [26] 周钢,等.精细化工中间体,2003,33(2):6-8.
Zhou Gang, et al. *Fine Chemical Intermediates*, 2003, 33(2):6-8.
- [27] Miao H, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 65(1):71-76.
- [28] Vardanyan V, et al. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2014, 11(6):841-852.
- [29] Mohan D, et al. *Nanomaterials*, 2019, 9(12). DOI: 10.1002/app.41463.
- [30] Yamato K, et al. *Cellulose*, 2022, 29(5):2 839-2 853.
- [31] Peng S Q, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(5):6 479-6 488.
- [32] Jiao Z, et al. *Polymer Bulletin*, 2017, 74(12):5 049-5 063.
- [33] Xiang H P, et al. *Progress in Organic Coatings: An International Review Journal*, 2018, 114 :216-222.
- [34] 孟一丁,等.纺织学报,2018,39(2):98-105.
Meng Yiding, et al. *Journal of Textile*, 2018, 39(2):98-105
- [35] Yin X Y, et al. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(39). DOI: 10.1002/adfm.201904716.
- [36] Jiao X J, et al. *ACS Omega*, 2021, 6(4):2 890-2 898.
- [37] 曹建诚.影像科学与光化学,2018,36(6):9.
Cao Jiancheng. *Imaging Science and Photochemistry*, 2018, 36(6):9.
- [38] Li X P, et al. *ACS Macro Letters*, 2019, 8(11):1 511-1 516.
- [39] Jeon J H, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(26). DOI:10.1002/app.40603.
- [40] 吴城锋,等.表面技术,2020,49(8):123-131.
Wu Chengfeng, et al. *Surface Technology*, 2020, 49(8):123-131.
- [41] 徐亚洲,等.表面技术,2022,51(10):336-343.