

# 水性树脂改性研究进展

李旭东<sup>1</sup>, 朱鑫磊<sup>1</sup>, 陈佳玲<sup>1</sup>, 谢文阳<sup>1</sup>, 房培惠<sup>1</sup>, 马春平<sup>1\*</sup>, 曾晋<sup>2\*</sup>

(1. 五邑大学纺织科学与工程学院, 广东 江门 529000; 2. 佛山市顺德区鸿昌涂料实业有限公司, 广东 佛山 528300)

**摘要:** 水性树脂因其低挥发性有机化合物排放的特性, 成为传统溶剂型树脂的绿色替代品, 在涂料、胶黏剂及纺织印染等领域展现出广阔的应用前景。然而, 水性树脂在耐热性、耐水性及机械性能等方面的不足, 限制其在高性能场景中的应用。文章系统综述水性丙烯酸树脂和水性聚氨酯树脂的改性研究进展, 重点探讨了有机硅、有机氟、纳米材料、聚氨酯及环氧树脂等多元改性策略对树脂性能的优化机制, 并展望水性树脂改性未来的发展趋势和方向。

**关键词:** 水性树脂; 改性; 水性丙烯酸; 水性聚氨酯

中图分类号: TQ321

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)01-0198-06

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.01.036

## Research Progress on Modification of Waterborne Resins

LI Xudong<sup>1</sup>, ZHU Xinlei<sup>1</sup>, CHEN Jialing<sup>1</sup>, XIE Wenyang<sup>1</sup>, FANG Peihui<sup>1</sup>, MA Chunping<sup>1\*</sup>, ZENG Jin<sup>2\*</sup>

(1. School of Textile Science and Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529000, China; 2. Hongchang Coating Industrial Co., Ltd., Shunde District, Foshan City, Foshan 528300, China)

**Abstract:** Due to its characteristic of low volatile organic compounds emissions, waterborne resin has become a green alternative to traditional solvent-based resins and has shown broad application prospects in fields such as coatings, adhesives, and textile printing and dyeing. However, the shortcomings of waterborne resins in terms of heat resistance, water resistance and mechanical properties have restricted their application in high-performance scenarios. The article systematically reviewed the research progress on the modification of waterborne acrylic resin and waterborne polyurethane resin, focusing on the optimization mechanisms of resin performance by various modification strategies such as organic silicon, organic fluorine, nanomaterials, polyurethane and epoxy resin. It also looked forward to the future development trends and directions of waterborne resin modification.

**Keywords:** Waterborne resin; Modification; Waterborne acrylic; Waterborne polyurethane

传统溶剂型树脂作为涂料的重要组成部分, 主要通过有机挥发性溶剂来降低树脂黏度。然而, 可持续发展理念的不断深化使世界各国纷纷制定了严格的环保法规与政策, 以限制低挥发性有机化合物(VOCs)的排放<sup>[1]</sup>, 这在很大程度上制约了传统溶剂型涂料的发展。在此背景下, 水性树脂作为一种有效的替代方案应运而生。水性树脂以水为分散介质, 具有低VOCs排放的特性, 因而在涂料、胶黏剂、纺织印染等领域得到广泛应用<sup>[2]</sup>。同时, 在生产与运输过程中, 水性树脂还具有不易燃、无污染等优势<sup>[3]</sup>, 因而受到了越来越多的关注。

尽管如此, 水性树脂在固化速度、耐水性、耐热性及机械性能等方面仍与传统溶剂型树脂存在差距, 这在一定程度上限制其在高要求场景中的应用<sup>[4]</sup>。近年来, 研究人员通过引入有机硅、环氧树脂(EP)、纳米材料等功能性组分对水性树脂进行改性, 以弥补其性能上的不足<sup>[5]</sup>。本文聚焦于水性丙烯酸树脂和水性聚氨酯(WPU)的改性研究, 分析当前研究的局限性, 并展望未来的发展方向, 旨在为高性能环保树脂的开发与应用提供参考。

### 1 水性丙烯酸树脂的改性

水性丙烯酸树脂是一种以水为溶剂或分散介质的树

收稿日期 Submitted date 2025-02-17; 修回日期 Revised date 2025-03-25; 录用日期 Accepted date 2025-04-23

基金项目: 2021年省乡村振兴战略专项资金(“大专项+任务清单”)项目(江科[2021]183号)

\*联系人, machunpingaa@126.com; sdhc\_zengjin@163.com

引用本文: 李旭东, 朱鑫磊, 陈佳玲, 等. 水性树脂改性研究进展[J]. 塑料科技, 2026, 54(1): 198-203.

Citation: LI X D, ZHU X L, CHEN J L, et al. Research progress on modification of waterborne resins[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(1): 198-203.

脂体系,主要由丙烯酸及其酯类单体通过聚合反应制得。该树脂具有优异的耐光性、耐热性和化学稳定性,广泛应用于涂料、桥梁、船舶及机车等领域<sup>[6]</sup>。然而,为了使丙烯酸树脂在水中更好地分散,其合成过程中需要引入亲水基团,这会导致水分子和空气容易进入树脂分子内部,从而使水性丙烯酸树脂存在固含量低、耐水性差、耐腐蚀性弱、致密性不足等缺点,影响其进一步发展与应用。因此,通过改性来优化其性能以获得更优良的产品十分必要<sup>[7]</sup>。目前,常用的水性丙烯酸树脂改性方法包括有机硅改性、EP改性、纳米材料改性、有机氟改性、聚氨酯(PU)改性等。

### 1.1 有机硅改性水性丙烯酸树脂

水性丙烯酸树脂分子链上含有亲水基团,导致其耐水性能、渗透率和表面张力均较差。而硅原子具有特殊的电子结构(存在空d轨道),赋予其独特的键合能力。硅原子可与孤对电子或电子形成共轭结构,使Si—O键具有部分双键特性。Si—O键能(450 kJ/mol)显著高于C—O键能(351 kJ/mol)和C—C键能(345 kJ/mol),且硅难以与其他原子形成双键。有机硅聚合物具有表面张力低、渗透性良好、疏水性优异、玻璃化转变温度低、耐水、耐候、耐高温等优越性能<sup>[8]</sup>。因此,在丙烯酸酯树脂中引入一定量的有机硅基团进行改性后,其耐候、耐光、耐高温性能均能得到进一步改善。

BAI等<sup>[9]</sup>以自制的有机烷氧基RAFT功能化聚二甲硅氧烷(RAFT-PDMS)合成阴离子乳化剂,并与羟乙基丙烯酸酯等单体共聚,制得有机硅改性聚丙烯酸酯水性乳液。结果表明,RAFT-PDMS的引入有效降低了乳液的玻璃化转变温度。RAFT-PDMS的低表面能特性显著提高了涂层的接触角与疏水性,增强了丙烯酸涂层的韧性和耐腐蚀性能。

MA等<sup>[10]</sup>采用半连续乳液聚合法制备乙烯基三乙氧基硅烷(A151)改性的水性丙烯酸酯树脂。结果表明,经有机硅改性的水性丙烯酸酯树脂乳胶膜吸水率由35%显著降低至10%,同时保持最佳附着力等级(0级);含A151涂层的疏水性得到改善,水接触角由77°增至84°。

NEELAMBARAM等<sup>[11]</sup>引入甲基丙烯酸酯封端的四官能硅氧烷单体(MTS)作为交联共聚单体,成功制备高固含量的丙烯酸乳液。结果表明,MTS的引入显著提升了共聚物的疏水性与热稳定性。

### 1.2 EP改性水性丙烯酸树脂

EP因其固有的机械和化学稳定性、耐热性、耐腐蚀性、电绝缘性和强黏合性,被公认为应用最广泛的热固性材料。通常用于防腐涂料、胶黏剂、半导体封装材料、电绝缘材料和高性能复合材料。制备的环氧-丙烯酸复合树脂兼具丙烯酸树脂优异的耐候性、光泽度和力学性能<sup>[12]</sup>。

CHEN等<sup>[13]</sup>采用丙烯酸羟丙酯(HPA)对环氧酯进行醚化接枝,并添加丙烯酸单体进行接枝共聚,制得丙烯酸接枝环氧酯(EL@AR-P)。结果表明,磷酸酯基团的引入改

善了EL@AR-P的成膜性和附着力,从而增强了涂层的抗渗性和耐腐蚀性能。

BI等<sup>[14]</sup>采用均相溶液聚合法制备3,3',5,5'-四甲基-4,4'-联苯二缩水甘油醚(TMBPDGE)改性水性丙烯酸树脂。结果表明,当TMBPDGE质量分数为10%时,改性树脂膜的耐水时间达到未改性树脂膜的35倍,拉伸强度提升至2.2倍。同时,其耐盐雾时间从1 d显著延长至9 d,铅笔硬度也从HB级提升至H级。

LIU等<sup>[15]</sup>采用两步法制备不同分子量的高分子量EP,在接枝聚合过程中成功保留环氧基团的特性。通过N,N-二甲基乙醇胺(DMEA)中和羧酸基团并经高速分散,获得稳定的乳液,有效改善了自乳化水性环氧-丙烯酸乳液稳定性差的问题。结果表明,所制备的乳液粒径为160 nm,储存稳定性超过1年,并具有优异的稀释稳定性、机械稳定性和冻融稳定性。涂膜经150 °C/1 h固化后,铅笔硬度达5H,附着力为1级,柔韧性为1 mm,耐水性大于60 d,耐盐水性大于30 d,耐酸性大于10 d,耐碱性大于5 d。

### 1.3 纳米材料改性水性丙烯酸树脂

纳米材料因其量子限域效应、表面界面效应及尺寸依赖性等独特理化特性,通过原位聚合法与水性丙烯酸树脂实现功能化复合可显著改善基体聚合物的机械性能与热力学行为。将其用于水性丙烯酸树脂的改性可有效提升树脂的机械强度、附着力和热稳定性<sup>[16]</sup>。

NGUYEN等<sup>[17]</sup>将含有苯并噻唑杂环的聚噻吩衍生物接枝到纳米SiO<sub>2</sub>表面,制得纳米复合材料,并将其添加至丙烯酸涂层。结果表明,改性纳米SiO<sub>2</sub>的加入提升了丙烯酸涂层的机械性能和紫外吸收强度,同时改善了其热稳定性和耐候性。

FAN等<sup>[18]</sup>合成3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)改性的氧化石墨烯(MGO),并通过溶液聚合法合成羟基丙烯酸树脂(HAR)。随后,将MGO分散液与水性分散体(WHAR)共混,得到一种通过共价键连接的水性聚丙烯酸酯-石墨烯复合分散体。结果表明,少量MGO在涂层中均匀分散时可形成有效的阻隔层。然而,过量的MGO会因与丙烯酸共聚物的共价键作用引发团聚,导致其生成微孔的能力减弱。其与树脂基体间的过度交联反而破坏了涂层的致密结构,微孔缺陷的增加不仅降低了机械强度,还削弱了涂层的疏水性能。

FARSINIA等<sup>[19]</sup>将纳米银颗粒(AgNPs)与还原氧化石墨烯(RGO)复合形成的纳米材料(Ag-RGO)作为高效抗菌剂应用于水性丙烯酸涂料。结果表明,Ag-RGO杂化纳米材料对大肠杆菌和耐甲氧西林金黄色葡萄球菌均表现出强效抗菌活性。涂料中苯甲酸钠与Ag-RGO的协同作用可显著灭活这两种细菌。

### 1.4 有机氟改性水性丙烯酸树脂

氟原子具有很强的电负性,C—F键的键能(485 kJ/mol)显著高于C—H键(413 kJ/mol)和C—C键

(347 kJ/mol)。在乳液成膜过程中,含氟丙烯酸酯共聚物的侧链氟碳基团发生定向迁移,形成梯度分布的表面氟富集层,从而显著提高了聚合物的疏水性、化学稳定性和耐腐蚀性。

CHEN等<sup>[13]</sup>采用溶液聚合法制备有机氟改性阳离子丙烯酸树脂,并与封闭型异氰酸酯混合制备阴极电泳涂料(CED),研究有机氟添加量对树脂及其CED涂膜性能的影响规律。结果表明,当有机氟添加量为12.0%时,涂膜的外观与疏水性达到最佳平衡。氟原子的引入显著提升了涂膜的疏水性能及耐酸碱性。

BI等<sup>[14]</sup>在丙烯酸树脂中引入含有大量高能C—F键的甲基丙烯酸八氟戊酯(OF-PMA),合成一种新型水性丙烯酸树脂。结果表明,当OF-PMA单体质量分数达到7.5%时,树脂涂层的接触角由75.57°提升至84.52°,耐水时间从48 h提高至111 h,固化温度由82.29 °C提高至106.46 °C,拉伸强度由15.44 MPa提高至29.75 MPa。

ZHONG等<sup>[20]</sup>以N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAAC)为抗菌功能单体,通过无皂乳液聚合法合成一系列含不同氟硅含量的季铵盐改性水性丙烯酸树脂(氟硅/N<sup>+</sup>聚丙烯酸酯)。结果表明,该氟硅/N<sup>+</sup>聚丙烯酸酯涂层对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率分别达到99.99%和99.08%。此外,在中性质量分数3.5% NaCl溶液中浸泡10 d后,涂层的低频阻抗模值(0.01 Hz)仍保持在 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上,证明其兼具优异的抗菌与防腐性能。

### 1.5 PU改性水性丙烯酸树脂

PU是一种具有微相分离结构的多嵌段共聚物,其硬段(由异氰酸酯与扩链剂构成)与软段(长链多元醇)之间存在相分离<sup>[20]</sup>。这种结构赋予其胶膜优异的弹性、耐磨性和抗冲击性<sup>[21]</sup>。因此,将PU用于水性丙烯酸树脂的改性可以显著增强丙烯酸树脂的力学性能。

CHEN等<sup>[22]</sup>通过核壳乳液聚合法制备以PU为壳、氟化丙烯酸酯(PA)为核的交联型含氟水性聚氨酯丙烯酸酯核壳乳液(FPUA)复合乳液,并研究PA/PU核壳比对FPUA乳液及涂膜表面性能、力学性能和耐热性的影响。结果表明,随着核壳比的增大,涂膜的拉伸强度呈现先增后减的趋势,而耐热性逐步提升。FPUA涂膜兼具抗冲击性强、柔韧性高、附着力强和耐腐蚀性强等特性。

WANG等<sup>[23]</sup>采用乳液聚合法,以乙烯基封端WPU和甲基丙烯酸甲酯(MMA)为原料,合成水性聚氨酯丙烯酸酯(WPUA)乳液,探究不同MMA含量对WPUA乳液及其涂层性能的影响,通过透射电子显微镜(TEM)观察到胶体粒子呈MMA为核、WPU为壳的核壳结构。结果表明,随着WPUA中MMA含量的增加,WPUA涂层的耐热性和硬度显著提升。

KWON等<sup>[24]</sup>制备NCO封端的PU预聚体,并加入甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)合成丙烯酸酯封端的PU。随后,利用三乙胺(TEA)和过硫酸铵(APS)完成水分散、链延长并引

发丙烯酸酯单体聚合,得到以聚丙烯酸酯为硬核、PU为软壳的接枝型WPUA乳液,研究接枝率(HEMA含量)对WPUA成膜的影响。结果表明,接枝率的增加可以增强PU与聚丙烯酸酯的相容性,但会降低粒子间的黏附力并提高最低成膜温度。过量接枝会导致膜内产生微孔等缺陷,从而降低膜的硬度和黏接强度。在常温下制备兼具优异成膜能力和高硬度的WPUA涂层时,HEMA的最佳添加质量分数为50%。

## 2 WPU树脂的改性

WPU是一类通过在PU分子链中引入亲水性基团(如羧酸根、磺酸根、季铵盐或亲水链段)而制得的水溶性聚合物<sup>[25]</sup>。与传统有机溶剂型PU体系相比,WPU以水为主要分散介质,显著减少了VOCs的排放,并具备优良的成膜性、高黏接强度、耐低温性及低成本等特性<sup>[26]</sup>。然而,在WPU的制备过程中,引入亲水性基团虽赋予其水溶性,但也导致其耐水性、耐热性和耐溶剂性较差,难以满足人们对材料功能多样性的需求<sup>[27]</sup>。

### 2.1 有机硅改性WPU

有机硅化合物因其独特的分子构型展现出显著的双重特性:其主链由交替排列的硅氧骨架( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ )构成,侧链则通过化学接枝引入烷基或芳基取代基。这种杂化结构赋予材料独特的双相特性——硅氧键的高键能(452 kJ/mol)保障了热稳定性,而低内旋转势垒(约0.8 kJ/mol)则赋予分子链段优异的柔顺性<sup>[28]</sup>。引入有机硅改性WPU后,硅氧网络对聚合物基体的增强作用及疏水基团的表面富集效应可以改善乳液的耐水性和热稳定性。

SUI等<sup>[29]</sup>通过在含氟PU体系中引入不同含量的羟丙基聚二甲基硅氧烷(HP-PDMS),制备一系列聚硅氧烷改性含氟WPU乳液,研究聚硅氧烷添加量对改性WPU乳液及其成膜性能的影响。结果表明,HP-PDMS的加入提高了薄膜的热稳定性和相分离程度,降低了结晶性能;氟、硅元素富集于薄膜表面,水接触角从71.2°增大至105.95°,吸水率从20.3%降低至11.1%,有效提升了薄膜的耐水性。

为了解决引入聚二甲基硅氧烷(PDMS)导致WPU在室温下拉伸强度低、韧性差及脆性增加的问题,LI等<sup>[30]</sup>构建了双交联结构的PDMS改性WPU。首先在以三羟甲基丙烷作为分子内交联剂的预聚体中引入PDMS,合成新型内交联预聚体(SiWPU);随后以SiWPU-3为基体树脂,添加水性聚碳二亚胺(SK-400)作为后交联剂,制备双交联体系(C-SiWPU)。研究表明,当PDMS和SK-400的添加质量分数分别为3%和4%时,C-SiWPU薄膜的拉伸强度达65 MPa,断裂伸长率达798%,兼具高延伸性和优异韧性。

XING等<sup>[31]</sup>采用三羟基聚氧化丙烯醚(N-330)对WPU进行初次交联,再以季戊四醇(PER)进行二次交联,成功制备双重交联WPU。结果表明,交联后涂层的耐溶剂性与机械性能显著提升,拉伸强度达7.39 MPa,断裂伸长率达1178%;涂层呈现优异的疏水性,水接触角为94.5°。

## 2.2 丙烯酸酯改性WPU

丙烯酸酯作为丙烯酸衍生物的总称,其聚合物因分子链中酯基的疏水特性和 $\beta$ -碳位阻效应,展现出优异的耐水性和热稳定性。通过构建丙烯酸酯/WPU复合体系,可实现柔性PU链段与刚性丙烯酸酯结构的协同增效。WPU的柔韧性可补偿丙烯酸酯的脆性缺陷,而丙烯酸酯的高机械强度则增强复合材料的承载能力。

TSUPPHAYAKORN-AEK等<sup>[32]</sup>以丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)、天然橡胶基生物多元醇(HTNR)和糊化木薯淀粉(GCS)为原料,成功制备一系列UV固化可生物降解的WPUA/GCS材料。结果表明,WPUA与GCS基体相容性良好,二者间存在强相互作用,赋予薄膜高拉伸强度、高表面自由能及增强的热降解性能。薄膜样品在7 d后能在土壤中完全降解,兼具环境友好性和生物降解性。

WANG等<sup>[33]</sup>采用自乳化法,以三羟甲基丙烷单烯丙基醚(TMPME)为接枝剂,在PU侧链引入C=C双键制备WPU,并以其为种子乳液与丙烯酸酯单体共聚,成功制备WPUA复合乳液。粒径分析、傅里叶变换红外光谱及热重分析等综合表征证明WPUA具有显著的核壳结构,并验证其优异的储存稳定性和耐热性。其静态接触角高达151°,能够赋予织物优异的防水性能。

WU等<sup>[34]</sup>采用乳化法,以新型悬垂链多元醇(DCP-*n*)为扩链剂,制备一系列悬空链WPU丙烯酸酯(DCP-*n*-WPUA)乳液。结果表明,DCP-*n*的引入可有效提升材料的拉伸强度与热稳定性。随着DCP-*n*链长的增加,材料的自由体积被填充,水分子渗入受到阻碍,从而提升了疏水性能。DC-*n*-WPUA的疏水性和耐溶剂性随DCP-*n*链长的增加而提升,最大静水接触角达110.6°。同时,链长的增加导致分子间摩擦加剧,能量耗散增强,进而改善DC-*n*-WPUA的阻尼性能。

## 2.3 EP改性WPU

EP因其分子链中高密度的环氧基、仲羟基及刚性苯环结构,展现出卓越的界面结合强度与化学稳定性。然而,EP的脆性特征限制了其单独应用,而PU的柔性链段可通过化学键合实现协同增韧<sup>[35]</sup>。

ZHUANG等<sup>[36]</sup>以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚己二酸丁二醇酯二醇(PBA-1000)为主要原料,二羟甲基丙酸(DMPA)为亲水性扩链剂,制备WPU乳液。随后,引入EP E-44对PU预聚体进行改性,制得EP改性WPU乳液。研究表明,EP的引入使WPU薄膜的硬度、耐水性、耐溶剂性、热稳定性及拉伸强度均有所提升,但断裂伸长率有所降低。当EP添加质量分数达到8%时,乳液的储存稳定性显著下降,因此EP的最佳添加质量分数为6%。

LUO等<sup>[37]</sup>采用环氧丙烯酸酯改性WPUA,成功制备一系列新型改性水性聚氨酯丙烯酸酯(WPU-EA)乳液。结果表明,随着环氧丙烯酸酯含量的增加,固化膜的凝胶分数从83.7%增至93.6%,玻璃化转变温度从90.3 °C升至

146.6 °C,拉伸强度提高而断裂伸长率降低,热稳定性亦同步增强。

## 2.4 有机氟改性WPU

氟原子的强电负性与小原子半径赋予了C—F键高键能(485 kJ/mol)和低极化率,这使含氟聚合物展现出优良的耐热性、耐候性和生物相容性。将含氟链段引入WPU体系降低了材料表面自由能,赋予材料优异的超双疏特性(拒油拒水)。通过有机氟改性WPU不仅能改善WPU胶膜的耐水性,还能赋予其优良的表面性能<sup>[38]</sup>。

JIN等<sup>[39]</sup>以1H,1H,2H,2H,3H,3H-十三氟-1-壬醇(TFN)作为封端剂引入PU链末端,同时在链中间段引入PDMS作为软段,成功制备一系列氟硅协同改性的水性聚氨酯(FSiWPU)。结果表明,链末端的氟突破了聚合物链刚性的限制,显著提升了涂层表面的疏水性,接触角从88.5°提升至128.6°,实现了材料从亲水性向疏水性的转变;链中段的PDMS通过增强相分离程度提升了机械性能与耐水性,但会降低材料的透光率。此外,氟硅改性显著改善了WPU乳液在常见非极性基材上的润湿性。

HAN等<sup>[40]</sup>采用本体合成法制备聚六亚甲基胍(PHMG)与氟化二醇双聚合物功能化的水性氟化聚氨酯(PFPU)。结果表明,氟烷基链的引入增强了氢键效应与微相相互作用,使PFPU涂层的断裂强度从6.67 MPa提升至27.56 MPa,断裂伸长率从926%降至876%。

SONG等<sup>[41]</sup>通过分别引入两种不同氟单体构建二维氟化分子链与三维氟化交联网络体系,系统探究氟原子在分子链中的位置对氟化水性聚氨酯(FWPU)薄膜性能的影响。结果表明,在交联网络形成后引入氟化侧链,WPU的综合性能更优,其薄膜热稳定性显著提升(玻璃化转变温度达-60.86 °C),其中WPU-D-B样品的水接触角高达104.70°,拉伸强度达37.67 MPa,兼具优异的疏水性、力学性能及热稳定性。

## 2.5 纳米材料改性WPU

纳米材料(尺寸在1~100 nm)因其量子限域效应和表面原子高占比特性,展现出独特的物理化学特性。当应用于WPU改性时,纳米粒子的高比表面积与界面效应可显著提升复合材料的力学强度及功能特性<sup>[42]</sup>。

LIANG等<sup>[43]</sup>采用化学接枝法将氧化石墨烯(GO)引入WPU,制备GO-WPU复合材料。结果表明,当GO质量分数为0.7%时,GO的优异力学性能及其表面丰富的含氧官能团增强了内部氢键作用,使GO-WPU复合材料的拉伸强度高达6.2 MPa,较纯WPU涂料提升64.89%;其摆杆硬度高达0.73,较纯WPU涂料提升15.87%;质量损失仅为1.63%,较纯WPU涂料降低28.19%。这表明涂料的力学性能和耐久性显著提升。

YANG等<sup>[44]</sup>采用溶液共混法,利用海藻酸钠(SA)改性纳米碳酸钙(NCC)制备一系列WPU/纳米碳酸钙(NCC)纳米复合材料。傅里叶变换红外光谱和X射线衍射测试证

实了生物聚合物SA成功包覆于纳米碳酸钙表面,实现对纳米碳酸钙的充分表面改性。结果表明,当添加质量分数为3%的NCC时,纳米复合材料的拉伸强度提升54%,断裂伸长率达到2187%,最高分解温度提升至419.6°C,吸水率仅为13.6%,接触角高达80.4°,展现出优异的耐水性。

ZHANG等<sup>[45]</sup>采用多元封闭剂协同交联WPU,随后引入改性SiO<sub>2</sub>气凝胶(SSA)与FWPU复合,制备高耐水透明水性聚氨酯保温涂层。实验表明,SSA的添加对FWPU的耐水性无显著影响,适量引入可提升复合涂层的附着力与隔热性能。当SSA添加量达到FWPU固含量的15%时,复合涂层的综合性能最优。

### 3 结论

近年来,研究人员持续探索与改进水性树脂的改性技术,以满足不同领域对高性能水性树脂的需求。利用有机硅、有机氟、纳米材料等对水性丙烯酸树脂、WPU树脂、水性EP等进行改性有效提升了水性树脂的耐水性、硬度、耐磨性、附着力等性能。然而,尽管水性树脂改性在满足环保需求方面取得了显著进展,但仍需要攻克相容性、成本及性能平衡等核心问题。因此,未来可通过绿色原料替代、纳米技术深化、智能化设计及工艺革新,依据材料结构和性能的基本原理,开发综合性能更加优异的水性树脂。

### 参考文献

- [1] 赵志慧,肖建斌,庄澎,等. 低气味与低挥发性有机化合物的三元乙丙橡胶汽车密封条的研究进展[J]. 橡胶工业, 2025, 72(8): 632-639.
- [2] HE L H, WANG J L, YANG L M, et al. Preparation and characterization of waterborne silicone modified epoxy resin[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2025, 65(1): 149-160.
- [3] JIAO C Y, SUN L, SHAO Q, et al. Advances in waterborne acrylic resins: Synthesis principle, modification strategies, and their applications[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(4): 2443-2449.
- [4] HUO M Y, CHEN J, JIN C, et al. Preparation, characterization, and application of waterborne lignin-based epoxy resin as eco-friendly wood adhesive[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 259: 129327.
- [5] TANG Z L, GAO M H, LI Y G, et al. Facile and fast construction of biomimetic, waterborne, and superhydrophobic coatings via spraying strategy[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 41: 110469.
- [6] WU L J, CHEN M L, XU J, et al. Nano-SiO<sub>2</sub>-modified waterborne acrylic acid resin coating for wood wallboard[J]. *Coatings*, 2022, 12(10): 1453.
- [7] GAO F J, LIU Y, JIAO C Y, et al. Fluorine-phosphate copolymerization waterborne acrylic resin coating with enhanced anticorrosive performance[J]. *Journal of Polymer Science*, 2023, 61(21): 2677-2687.
- [8] LI X Q, CHEN J H, LIU J G, et al. Silane modification of nanofibrillated cellulose and its effect on the properties of waterborne acrylic resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, DOI: 10.1002/app.54543.
- [9] BAI J, YU Q W. Preparation and characterization of a silicone RAFT-modified aqueous acrylic resin coating for wood antifouling[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 677: 132385.
- [10] MA J M, ZHOU S Y, WANG Y Q, et al. Preparation and properties of vinyltriethoxysilane-modified waterborne acrylate resins[J]. *Polymer*, 2024, 314: 127781.
- [11] NEELAMBARAM P, SHANKAR A, SYKAM K, et al. Siloxane-based high solid acrylic latex by mini-emulsion polymerization for coatings with improved water resistance[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 171: 107011.
- [12] DUAN Y F, HUO Y D, DUAN L. Preparation of acrylic resins modified with epoxy resins and their behaviors as binders of waterborne printing ink on plastic film[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 535: 225-231.
- [13] CHEN L J, GONG Z Q, FU Z R. Study on organic fluorine modified cationic acrylic resin and its application in cathodic electrodeposition coatings[J]. *Journal of Polymer Materials*, 2023, 40(3/4): 157-164.
- [14] BI J L, YAN Z Y, HAO L, et al. Improving water resistance and mechanical properties of waterborne acrylic resin modified by octafluoropentyl methacrylate[J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(3): 1452-1464.
- [15] LIU J B, ZHANG Y F, SUN J P. Preparation and performance of a self-produced high-molecular-weight waterborne epoxy-acrylic emulsion[J]. *Coatings*, 2023, 13(3): 595.
- [16] THUY H T H, HA H T, VUONG N T, et al. The alkaline resistance of waterborne acrylic polymer/SiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings[J]. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2022, 2022(1): 8266576.
- [17] NGUYEN D T T, DO D B, NGUYEN T H, et al. Effect of silica nanocomposite modified with some polythiophene derivations on characteristics and properties of waterborne acrylic coatings[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2024, 21(6): 2063-2077.
- [18] FAN X G, XIA Y Z, WU S, et al. Covalently immobilization of modified graphene oxide with waterborne hydroxyl acrylic resin for anticorrosive reinforcement of its coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 163: 106685.
- [19] FARSINIA F, GOHARSHADI E K, RAMEZANIAN N, et al. Antimicrobial waterborne acrylic paint by the additive of graphene nanosheets/silver nanocomposite[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 297: 127355.
- [20] ZHONG Y, MENG Y B, WANG T, et al. Fluorine-silicon/N<sup>+</sup> modified waterborne acrylic coatings with good anticorrosion and antibacterial performances[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 696: 134359.
- [21] WANG L, XU F, LI H X, et al. Preparation and stability of aqueous acrylic polyol dispersions for two-component waterborne polyurethane [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2017, 14(1): 215-223.
- [22] CHEN J H, LU X T, CHEN J L, et al. Synthesis and properties of cationic core-shell fluorinated polyurethane acrylate[J]. *Polymers*, 2024, 16(1): 86.

- [23] WANG X, WU J M, CHU F Q, et al. Preparation of polyurethane/acrylate composite emulsion for inkjet printing[J]. *Coatings*, 2022, 12(8): 1081.
- [24] KWON Y R, MOON S K, KIM H C, et al. Effects of grafting degree on the formation of waterborne polyurethane-acrylate film with hard core-soft shell structure[J]. *Polymers*, 2023, 15(18): 3765.
- [25] ZHANG Q, ZHOU Y X, MA J Z, et al. Synthesis and coating properties of sulfonated calixarene-based waterborne polyurethane hydrotalcite nanocomposite[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2023, 34(5): 1653-1661.
- [26] ZHANG M Y, CONG R M, LUO Y J. Room temperature self-healing epoxy waterborne polyurethane containing microcapsules with waterborne polyurethane shells and mercaptan cores[J]. *Materials Advances*, 2022, 3(18): 7015-7027.
- [27] WEN J T, SUN Z, ZHU F L, et al. Construction of a fluorine-free anti-smudge waterborne polyurethane coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 174: 107254.
- [28] QIAN Y H, DONG F H, GUO L Z, et al. Terpene derivative-containing silicone two-component waterborne polyurethane for coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 153: 106137.
- [29] SUI Z H, LI Y P, GUO Z A, et al. Preparation and properties of polysiloxane modified fluorine-containing waterborne polyurethane emulsion[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 166: 106783.
- [30] LI F Q, LIANG Z, LI Y X, et al. Synthesis of waterborne polyurethane by inserting polydimethylsiloxane and constructing dual crosslinking for obtaining the superior performance of waterborne coatings[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 238: 109889.
- [31] XING Y D, LI X W, XU J B, et al. Organosilicon-modified double crosslinked waterborne polyurethane coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 190: 108372.
- [32] TSUPPHAYAKORN-AEK P, SUWAN A, CHAISIT T, et al. A new UV-curable biodegradable waterborne polyurethane-acrylate based on natural rubber blended with cassava starch[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(17): e53787.
- [33] WANG C L, YAO A K, ZHANG Z, et al. Synthesis and application of fluorine-free waterborne polyurethane-acrylate water-repellent finishing agent[J]. *Fibers and Polymers*, 2023, 24(5): 1585-1593.
- [34] WU J T, WANG X J, DENG Y J, et al. Waterborne polyurethane acrylate emulsion with dangling chain structure: Simultaneously showing wide damping temperature range and excellent hydrophobic performance[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2023, 34(4): 1265-1278.
- [35] ZHAO Y F, YANG S, ZHANG J J, et al. Preparation and characterization of fluorinated acrylate and epoxy co-modified waterborne polyurethane[J]. *Polymers*, 2024, 16(18): 2576.
- [36] ZHUANG C H, XUE W L, ZENG Z X. Synthesis and characterization of epoxy resins-modified waterborne polyurethane emulsion[J]. *Asian Journal of Applied Chemistry Research*, 2021, 9: 1-9.
- [37] LUO Q H, WEN X Y, XU R J, et al. Preparation and properties of novel modified waterborne polyurethane acrylate[J]. *Coatings*, 2022, 12(8): 1135.
- [38] KRÓL P, PIELICHOWSKA K, KRÓL B, et al. Polyurethane cationomers containing fluorinated soft segments with hydrophobic properties[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2021, 299: 1011-1029.
- [39] JIN Y, LI C, ZHANG N, et al. A novel fluorinated capping agent and silicone synergistically enhanced waterborne polyurethane[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 643: 128753.
- [40] HAN Y T, JIANG Y Z, TAN P F, et al. Waterborne fluorinated polyurethane containing guanidine for antibacterial and anti-inorganic fouling coatings with improved mechanical properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 173: 107219.
- [41] SONG Y T, ZHAI R X, ZHANG J S, et al. Effect of fluorine atom positions on the properties of waterborne polyurethanes[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 189: 108330.
- [42] FENG C, ZHU L J, CAO K Y, et al. Difunctional silicon dioxide combined with graphene oxide nanocomposite to enhance the anticorrosion performance of epoxy coatings[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(28): 24134-24144.
- [43] LIANG G T, YAO F B, QI Y R, et al. Improvement of mechanical properties and solvent resistance of polyurethane coating by chemical grafting of graphene oxide[J]. *Polymers*, 2023, 15(4): 882.
- [44] YANG Y H, PAN G H, LI X, et al. Preparation and properties of environmentally benign waterborne polyurethane composites from sodium-alginate-modified nano calcium carbonate[J]. *Nanotechnology*, 2023, 34(9): 095601.
- [45] ZHANG Z Y, HAN X F, JIA L, et al. Highly water-resistant transparent waterborne polyurethane thermal-insulation coating material with multiple self-crosslinking network based on controllably activated end-capping reagent[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 187: 108104.