http://pmse.scu.edu.cn

软段比例与亲水扩链剂调控对蓖麻油基水性聚氨酯导热性能的影响

石颖莹[1], 赵 涛[1,2], 靳晓松[3]

(1. 东华大学 化学与化工学院,上海 201620; 2. 生态纺织教育部重点实验室,上海 201620; 3. 上海驰纺材料科技有限公司,上海 201600)

摘要:以蓖麻油(CO)、聚丙二醇 2000(PPG2000)、异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)和 2,2-二羟甲基丁酸(DMBA)为主要原料制备了蓖麻油基水性聚氨酯(WPU)。研究了软段中蓖麻油和聚丙二醇 2000 的比例对水性聚氨酯乳液及薄膜性能的影响,通过观察其成膜性能以及对乳液粒径、薄膜吸水率等进行测试得出最佳合成比例。而后探讨了亲水扩链剂 DMBA 含量对 WPU 薄膜导热性能的影响。结果表明,软段中蓖麻油的加入能够提高 WPU 的成膜性,增加薄膜的耐水性,但含量过多时会影响薄膜的柔韧性。结果表明,当 n(CO):n(PPG2000)= 3∶2 时,薄膜的综合性能最佳。亲水扩链剂 DMBA 含量对 WPU 薄膜导热性能有着显著影响,随着 DMBA 用量的增加,热稳定性和导热性能均先增加后降低,当 DMBA 用量为 5% 时,导热性能最优,为 0.2297 W/(m·K)。

关键词:蓖麻油;亲水扩链剂;水性聚氨酯;薄膜;导热性能

中图分类号:TQ323.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-7555(2025)12-0012-09

电子产品、汽车行业的日新月异对材料的散热提出了更高的要求。聚合物在许多领域都发挥着重要的作用,尤其是在电子、航空、汽车等领域,但其导热性能较差,导热系数一般为 0.1~0.15 W/(m·K)[1],这直接影响了材料的寿命及安全性。因此,提高聚合物导热性能,能适应更加广泛的应用场景。

水性聚氨酯由异氰酸酯和大分子多元醇多步原位聚合得到[2],是一种新型环保的水性材料,在化工行业有着广泛的用途。目前,对于水性聚氨酯导热性能的研究大多集中在添加金属、金属氧化物、碳系材料、陶瓷材料等高导热纳米填料方面[3]。但这些纳米颗粒与水性聚氨酯的相容性较差,且纳米粒子容易团聚,会在一定程度上影响水性聚氨酯薄膜的力学性能和应用效果。同时不可忽视的是,聚氨酯本身的分子链结构对导热性能也具有一定的影响,如分子形态、链结构和链间耦合等[4]。然而,目前关于水性聚氨酯分子链结构对导热性能影响的研究尚不多见。尤其是关于植物油基水性聚氨酯导热性能的研究。随着可持续发展意识的增强,对于水性聚氨酯原料和性能的研究应与时俱进。

蓖麻油(CO)是一种富含羟基的植物油[5],可以直接作为原料和异氰酸酯反应来合成水性聚氨酯。并且,蓖麻油分子链上规整分布的羟基能够提高水性聚氨酯薄膜的交联点[6],有利于形成高效的热传导途径和网络[7]。本文从生态环保和提高导热性能 2 个角度出发,在软段中加入 CO,探讨 CO 加入比例对蓖麻油基水性聚氨酯(WPU)性能的影响;而后探讨亲水扩链剂 2,2-二羟甲基丁酸(DMBA)含量对蓖麻油基水性聚氨酯薄膜导热性能的影响,最终得到的 WPU 薄膜导热系数最高为 0.2297 W/(m·K),而目前市面上未添加填料的纯 WPU 薄膜的导热系数多在 0.1 W/(m·K)左右[8,9]。本文为水性聚氨酯的

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0223
收稿日期: 2024-11-19
通讯联系人: 赵涛, 主要从事功能性纺织化学品及应用研究, E-mail: tzhao@dhu.edu.cn;
靳晓松, 主要从事纺织品的功能整理研究, E-mail: michael@edgedtex.com

导热性能研究提供了新思路。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI):分析纯,阿拉丁试剂有限公司;聚丙二醇(PPG):$\overline{M}_n$ = 2000,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;蓖麻油:分析纯,毕得医药;二月桂酸二丁基锡:分析纯,阿拉丁试剂有限公司;2,2-二羟甲基丁酸(DMBA):化学纯,山东尧同实业有限公司;三乙胺(TEA)、1,4-丁二醇(BDO)、丙酮:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水:实验室自制。

旋转蒸发仪:RE52CS-1,上海亚荣生化仪器厂;纳米粒度仪:Nano zs,英国 MALVERN 公司;变温傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet is10,赛默飞;热重分析仪:TG 209 F1,德国 Netzsch 公司;导热系数仪:Hot Disk TPS2500S,瑞典;X 射线衍射仪:Bruker D8 Advance。

1.2　实验过程

1.2.1　水性聚氨酯的制备:将计量的 PPG2000 和 CO 加入装有机械搅拌、温度计的四口烧瓶中(PPG2000,CO 和 DMBA 使用前在 50 ℃真空烘箱中干燥 3 d,其他物品使用前未经进一步纯化),接上冷凝管,抽真空并通入 N_2 保护。加入 IPDI,在 85 ℃反应 1 h 后,加入几滴催化剂 DBTDL,反应至异氰酸酯基团的理论剩余量。然后将温度降至 75 ℃,加入亲水扩链剂 DMBA 和 BDO 继续反应 2~3 h,反应过程中加入适当丙酮来调节黏度。反应一段时间后,测定异氰酸酯基团的理论剩余含量,达到理论值后,降低温度,在室温加入 TEA 中和 0.5 h 然后加水乳化,最后减压蒸馏除去丙酮,得到水性聚氨酯乳液。Fig.1 为 WPU 合成反应流程图。Tab.1 为制备不同软段比例的 WPU 配方,Tab.2 为制备不同亲水扩链剂含量的 WPU 的配方。

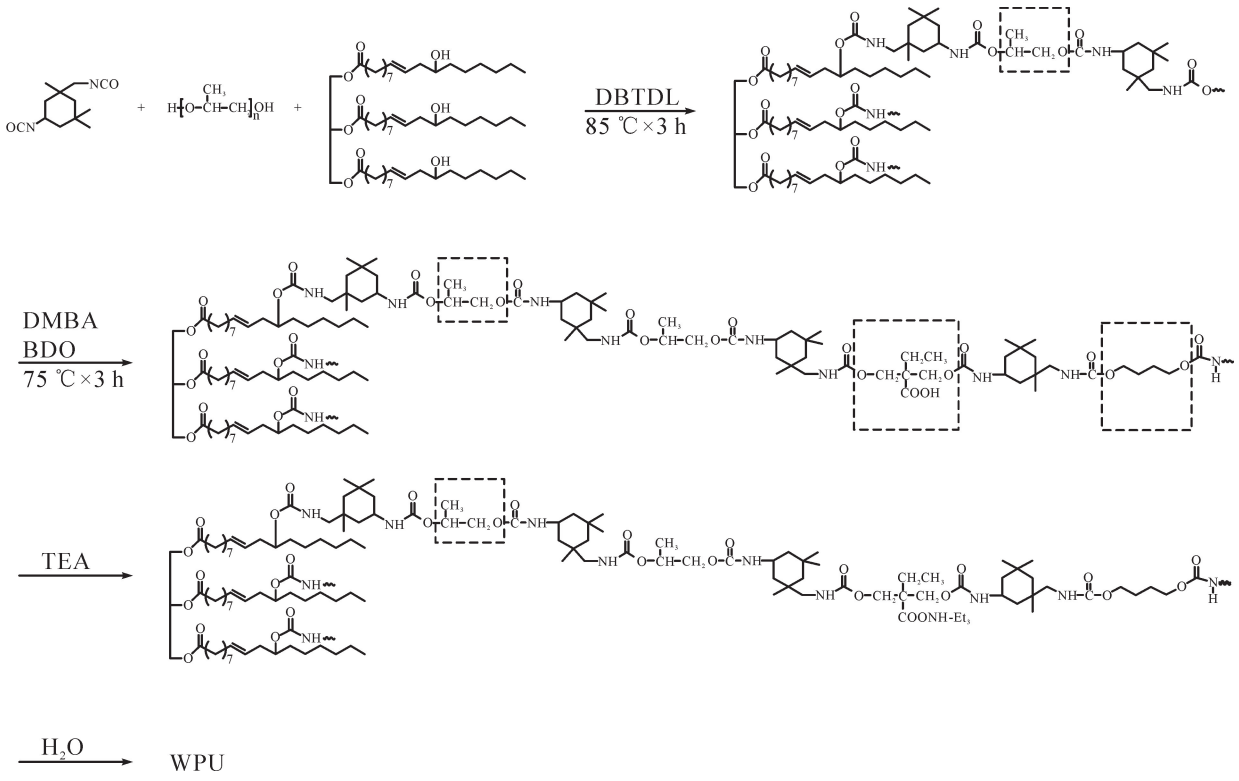


Fig. 1　Preparation process diagram of waterborne polyurethane

Tab. 1 Amount of WPU components synthesized with different proportions of soft segment

Sample	n(CO)∶n(PPG)	n(IPDI)/mmol	n(DMBA)/mmol	n(BDO)/mmol	n(TEA)/mmol
WPU1	0∶5	35	12.88	1.12	12.88
WPU2	1∶4	35	11.37	2.63	11.37
WPU3	2∶3	35	10.05	3.95	10.05
WPU4	3∶2	35	8.88	5.12	8.88
WPU5	4∶1	35	7.84	6.16	7.84
WPU6	5∶0	35	6.90	7.10	6.9

Tab. 2 Amount of WPU components synthesized with different DMBA contents

w(DMBA)/%	n(IPDI)/mmol	n(DMBA)/mmol	n(BDO)/mmol	n(TEA)/mmol
4	35	5.87	8.13	5.87
5	35	7.37	6.63	7.37
6	35	8.88	5.12	8.88
7	35	10.49	3.51	10.49
8	35	11.93	2.07	11.93

1.2.2 水性聚氨酯薄膜的制备：将一定质量的水性聚氨酯乳液倒入聚四氟乙烯模具中，将其放在通风处 48 h，待溶剂完全蒸发后，放入真空烘箱中继续干燥 24 h，脱模，得到水性聚氨酯薄膜，薄膜厚度约 0.7 mm。

1.3 测试与表征

1.3.1 乳液的离心稳定性：取适量的水性聚氨酯乳液装入 15 mL 离心管中，设置离心机转速为 3000 r/min，离心 15 min 后取出观察是否分层。

1.3.2 乳液粒径与分散性：将 WPU 乳液稀释 100 倍，使用纳米粒度仪在 25 ℃测试 WPU 乳液的粒径与分散性。

1.3.3 乳液黏度测试：采用 CP-51 转子，连接恒温水槽，保持温度 25 ℃，使用 DV3T 锥板黏度仪测试乳液黏度。

1.3.4 薄膜吸水率测试：将水性聚氨酯膜裁成形状为 1 cm×1 cm 大小的正方形，称其原始质量为 m_1，在室温将薄膜浸泡在去离子水中，24 h 后取出，将薄膜表面水分擦拭干净，记录质量为 m_2。每个样品平行测试 3 组。薄膜吸水率(WU)计算公式如式(1)所示

$$WU=\frac{m_2-m_1}{m_1} \quad (1)$$

1.3.5 FT-IR 分析：将水性聚氨酯薄膜干燥至恒量，对其进行红外光谱分析。扫描范围 500~4000 cm^{-1}，扫描次数为 32 次。

1.3.6 TGA 分析：采用热重分析仪对水性聚氨酯薄膜进行热重分析。取薄膜样品约 5 mg。温度范围为 50~900 ℃，升温速率为 10 ℃/min。

1.3.7 X 射线衍射分析：采用 X 射线衍射仪对水性聚氨酯薄膜进行结晶性能测试。扫描范围为 5°~90°，测试速率为 2(°)/min。

1.3.8 导热系数测试：采用导热系数仪测试聚氨酯薄膜的导热系数，参考标准 ISO 22007—2，使用瞬态平板热源法，测试温度 25 ℃。

2 结果与讨论

2.1 不同软段比例合成 WPU 的结构与性能

2.1.1 不同软段比例合成 WPU 的红外光谱分析：对不同软段比例合成的 WPU 薄膜进行 FT-IR 光谱分析，样品的红外光谱图如 Fig.2 所示。分析红外光谱可知，薄膜在 2270 cm^{-1} 左右没有吸收，说明—NCO 基团反应完全[10]；3428 cm^{-1} 处—OH 的吸收峰消失；3300~3500 cm^{-1} 处的吸收峰为氨基甲酸酯中 N—H 伸缩振动引起；2800~3000 cm^{-1} 处的多个吸

收峰是由软段部分中的甲基(—CH_3)或亚甲基(—CH_2—)的对称和不对称振动引起;1700~1735 cm^{-1} 为氨基甲酸酯中 C═O 伸缩振动。由放大图可知,随着软段中 CO 比例的增加,峰逐渐偏移至 1697 cm^{-1},说明蓖麻油对水性聚氨酯改性成功;1540 cm^{-1} 为 C—N 键伸缩振动和 N—H 键弯曲振动的混合峰;1242 cm^{-1} 为酯基烷氧键的峰。这些特征峰证明了水性聚氨酯的成功合成。

2.1.2　不同软段比例合成 WPU 的基本性能:不同软段比例合成 WPU 乳液和薄膜的基本性能如 Tab.3 所示,WPU 乳液的外观如 Fig.3 所示,乳液的粒径和分散性如 Fig.4 所示。从图表中可以看出,随着软段中 CO 比例的增加,水性聚氨酯乳液的颜色从透明逐渐变为乳白色;薄膜从软而黏逐渐变得硬而脆,其中 WPU3 和 WPU4 的成膜性能优异且薄膜较为柔软;乳液离心后均无分层,有良好的储存稳定性;乳液粒径从 46.87 nm 逐渐增加到 113.4 nm,PDI 逐渐增大;固含量在 30% 左右。

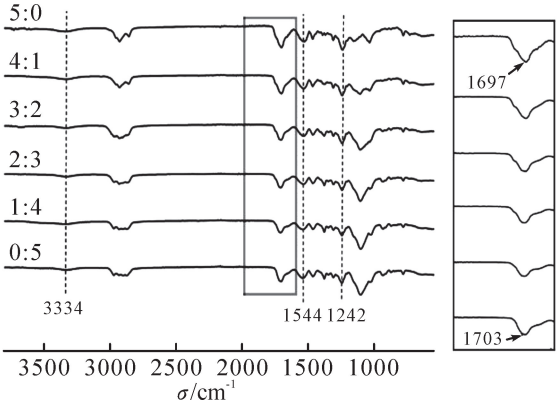


Fig. 2　FT-IR spectra of WPU with different soft segment ratios

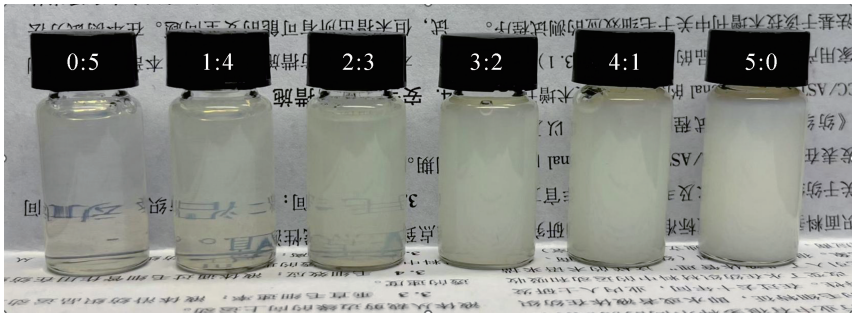


Fig. 3　Appearance of WPU with different soft segment ratios

Tab. 3　Basic properties of WPU with different soft segment ratios

	Appearance	Film	Centrifugal stability	Size/nm	PDI	Solid content/%
WPU1	Transparent	Soft and sticky	Stable	46.87	0.036	31.08
WPU2	Transparent	Soft and sticky	Stable	54.07	0.045	34.66
WPU3	Translucent	Soft	Stable	56.59	0.062	30.33
WPU4	Translucent	Soft	Stable	77.99	0.069	33.47
WPU5	Milky white	Hard	Stable	80.84	0.074	29.24
WPU61	Milky white	Hard and brittle	Stable	113.4	0.095	29.30

当未加入 CO,全部以 PPG2000 作为软段时,由于体系的交联度较低,加水乳化时相转化较为容易,分子链更容易均匀分散在水中,所以粒径较小,合成的乳液外观较为透明;引入 CO 后,CO 分子中均匀分布的羟基使得聚氨酯分子链形成具有一定交联度的网状结构[11],不易被乳化分散。所以,随着 CO 含量的增加,WPU 乳液粒径不断增大,透明度降低。同时,随着蓖麻油含量的增加,薄膜硬度呈现显著上升趋势。这是因为蓖麻油含量的增加促进了薄膜内部交联密度的提升,增加交联点数量有效限制了分子链的自由运动;并且,蓖麻油分子中特有的长链脂肪酸结构不仅会增强分子链的刚性,还会显著降低薄膜的柔韧性。

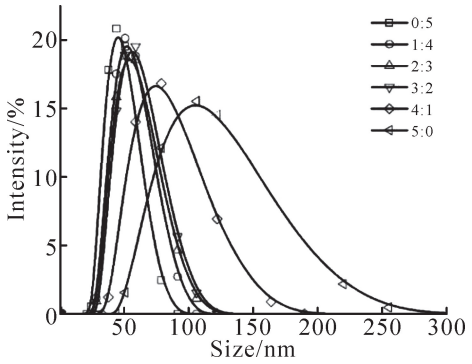


Fig. 4 Particle size and PDI of WPU with different soft segment ratios

2.1.3 不同软段比例 WPU 乳液的黏度分析:不同软段比例合成 WPU 乳液的黏度数据图如 Fig.5 所示。从图中可以看出,WPU 乳液的黏度先减小后增大。这可能是因为随着蓖麻油在软段中比例的增加,链段的疏水性增加,和水的作用力减弱[12],从而导致黏度下降。而随着 CO 含量的持续增加,WPU 体系的交联度增大,使得聚合物分子流动性受阻,乳液的流动性变差,所以乳液的黏度不断变大[13]。

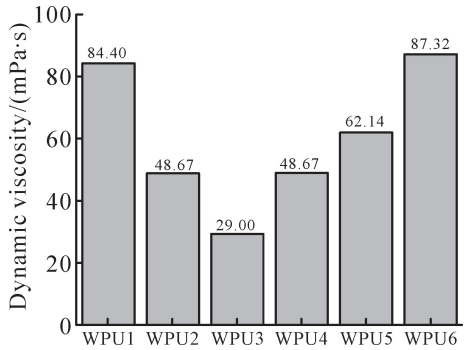


Fig. 5 Viscosity of WPU with different soft segment ratios

2.1.4 不同软段比例 WPU 薄膜的吸水率分析:使用不同软段比例合成 WPU 薄膜的吸水率数据如 Fig.6 所示。从图中可以看出,薄膜的吸水率随着软段中 CO 比例的增加而降低。这主要是因为蓖麻油组分中的长链非极性脂肪酸链是疏水链段,体系中蓖麻油含量的增加减小了分子链中的亲水微区域,水分子难以扩散进入薄膜内部[14]。所以,随着蓖麻油在软段中比例的增加,薄膜的耐水性提高,吸水率逐渐降低。其中 WPU3 的吸水率明显高于 WPU4,综合比较不同软段比例 WPU 的成膜性能和耐水性能,选用 WPU4,也就是 $n(CO):n(PPG)=3:2$ 作为后续实验的软段比例。

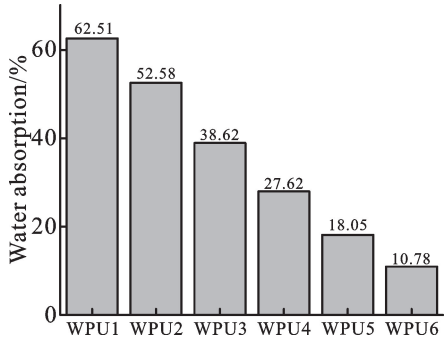


Fig. 6 Water absorption of WPU films with different soft segment ratios

2.2 不同 DMBA 含量合成 WPU 的结构与性能

2.2.1 不同 DMBA 含量合成 WPU 薄膜的红外光谱分析:不同 DMBA 含量合成的 WPU 薄膜的红外光谱图如 Fig.7 所示。其中,3328 cm^{-1} 处—OH 峰和 2270 cm^{-1} 处—NCO 峰消失,说明羟基和异氰酸根已完全参与反应[15];3333 cm^{-1} 处的吸收峰为氨基甲酸酯中 N—H 伸缩振动引起;2800~3000 cm^{-1} 为 $—CH_2—$ 和 $—CH_3$ 的伸缩振动吸收峰;1700 cm^{-1} 附近出现的是氨基甲酸酯中 C═O 的伸缩振动[16];C—N 键伸缩振动和 N—H 键弯曲振动的混合峰出现在 1540 cm^{-1} 附近;酯基烷氧键的峰出现在 1240 cm^{-1} 附近。

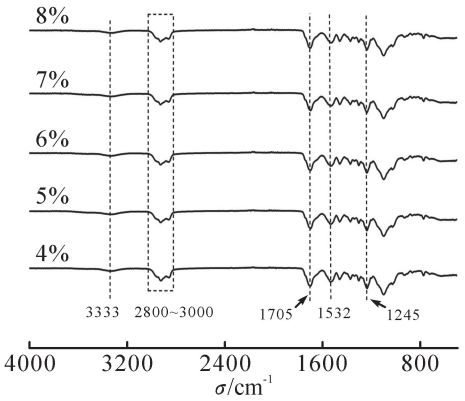


Fig. 7 FT-IR spectra of WPU with different DMBA contents

2.2.2 不同 DMBA 含量合成 WPU 薄膜结晶性能分析:不同 DMBA 含量合成的 WPU 薄膜的 XRD 曲线如 Fig.8 所示。XRD 主要用于分析 WPU 薄膜的结晶度。由图可知,5 种薄膜样品均在 19°附近出现明显的衍射峰。随着 DMBA 含量的增加,衍射峰的强度减小,说明结晶度降低。对比 4% 和 8% 2 种薄膜的结晶度,可以明显观察到,4% 薄膜的衍射峰高于 8%,这说明 DMBA 用量过多会降低 WPU 薄膜的结晶度。

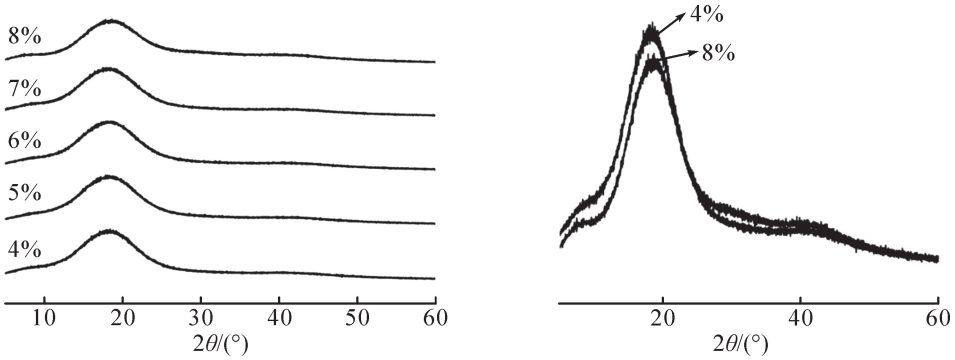


Fig. 8　XRD patterns of WPU films with different DMBA contents

2.2.3　不同 DMBA 含量合成水性聚氨酯的基本性能:不同 DMBA 含量合成的 WPU 乳液和薄膜的基本性能如 Tab.4 所示,WPU 乳液的外观如 Fig.9 所示,乳液的粒径和分散性如 Fig.10 所示。从图表中可以看出,随着 DMBA 含量增加,WPU 乳液的颜色从乳白色变得透明;薄膜外观无明显差距;除了 4% DMBA 含量的 WPU 离心后有少量沉淀,其他均无分层;乳液粒径逐渐减小;乳液固含量在 30%~35% 之间。

当亲水扩链剂 DMBA 加入量较低时,由于分子链的亲水性不佳,形成的乳液具有较低的透明度和稳定性,乳液呈现乳白色,而随着 DMBA 含量的增加,分子链更容易与水分子相互作用,形成更小的乳液粒子,所以粒径逐渐变小,乳液的透明度提高。

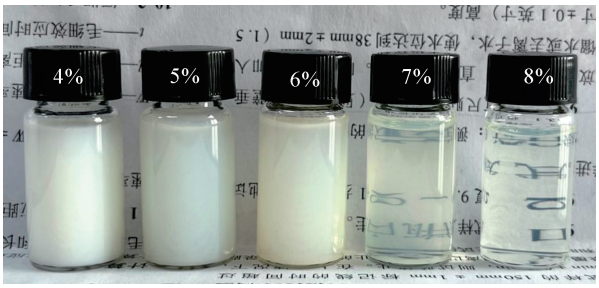


Fig. 9　Appearance of WPU with different DMBA contents

Tab. 4　Basic properties of WPU with different DMBA contents

w(DMBA)/%	Appearance	Film	Centrifugal stability	Size/nm	PDI	Solid content/%
4	Milky white	Soft	Unstable	169.7	0.196	31.27
5	Translucent	Soft	Stable	116.3	0.134	32.90
6	Translucent	Soft	Stable	77.99	0.069	33.47
7	Transparent	Soft	Stable	44.43	0.057	30.28
8	Transparent	Soft	Stable	42.65	0.034	32.15

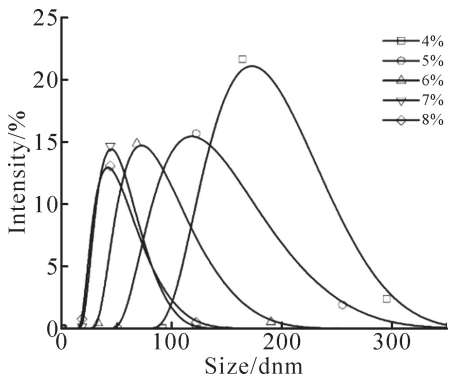


Fig. 10　Particle size and PDI of WPU with different DMBA contents

2.2.4　不同软段比例 WPU 乳液的黏度分析:不同 DMBA 含量合成 WPU 的黏度数据图如 Fig.11 所示。从图中可以看出,WPU 乳液黏度随着 DMBA 含量的提高而增大。这是因为体系中 DMBA 含量越多,其分子链的亲水性越强,粒子表面吸附的水合层增加,分子链在水中越舒展[17],这会导致分子链的运动困难,最终导致体系的黏度增大。

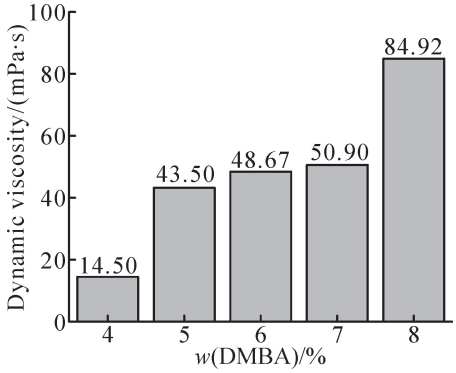


Fig. 11 Viscosity of WPU with different DMBA contents

2.2.5 不同 DMBA 含量 WPU 薄膜的吸水率分析：不同 DMBA 含量合成 WPU 薄膜的吸水率数据如 Fig.12 所示。从图中可以看出，薄膜的吸水率随着 DMBA 含量的增加而提高。这是因为 DMBA 含量的增加使得聚氨酯分子链上的亲水基团增加，从而增加了与水的亲和性，水分子更容易向分子链内部渗透，吸水率增加。

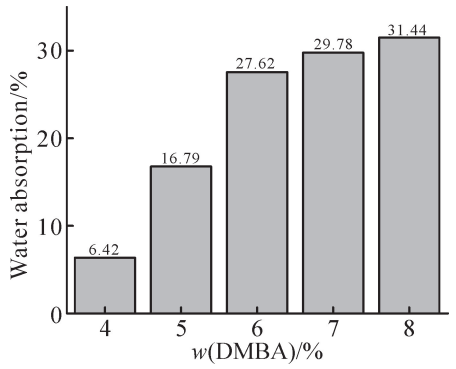


Fig. 12 Water absorption of WPU films with different DMBA contents

2.2.6 不同 DMBA 含量 WPU 薄膜的热重分析：不同 DMBA 含量合成 WPU 薄膜不同质量损失对应的温度数据表如 Tab.5 所示，使用不同 DMBA 含量合成的 WPU 薄膜的热分解曲线如 Fig.13 所示。由图可知，样品的热分解趋势基本一致，随着 DMBA 含量增加，WPU 薄膜的热稳定性先提高后降低。

TGA 主要用于分析热失重，从质量损失 5% 的温度来看，5% 和 6% DMBA 含量的 WPU 薄膜的热失重最高，为 262 ℃左右。随着 DMBA 含量的增加，热失重温度先增加后降低。这是因为随着 DMBA 含量的增加，硬段含量逐渐增加，而硬段具有较高的内部黏结力，聚集越有序，其热分解温度越高[18]。但随着 DMBA 含量的不断增加，热失重温度又有一定的降低，这可能是因为 DMBA 用量的增加导致 WPU 侧链基团增加，降低了其链段的规整性，从而降低了其热稳定性。

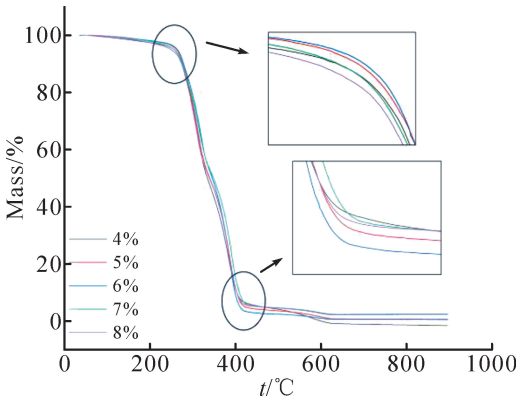


Fig. 13 Thermogravimetric curves of WPU films with different DMBA contents

Tab. 5 Temperature data table corresponding to different mass loss of WPU films with different DMBA contents

w(DMBA)/%	95% Mass/℃	90% Mass/℃	50% Mass/℃
4	256	276	335
5	262	279	340
6	264	278	346
7	256	275	349
8	249	274	339

2.2.7 不同 DMBA 含量 WPU 薄膜的导热性能：不同 DMBA 含量合成的 WPU 薄膜的导热系数如 Fig.14 所示。随着 DMBA 用量的增加，WPU 薄膜的导热系数先增加后降低。DMBA 用量为 5% 时，薄膜的导热系数最高，为 0.2297 W/(m·K)；DMBA 用量为 8% 时，薄膜的导热系数最差，为 0.1647 W/(m·K)。这是因为聚合物材料的导热性能与结晶度和分子链结构有关[19]，聚合物高结晶度或取向度的物理

结构能够减少声子散射,增大声子的平均自由程,提高声子在材料中的传递速度,从而提高聚合物的导热率[20]。当 DMBA 用量过多时,聚氨酯链段侧链基团增加,导致其结晶性降低,从而影响了聚合物的导热性能。

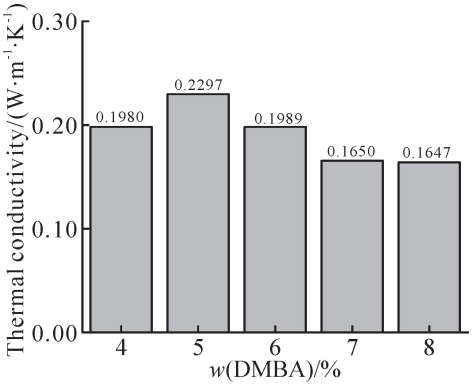


Fig. 14　Thermal conductivity of WPU films with different DMBA contents

3　结论

本文从生态环保和提高导热性能 2 个角度出发,在软段中引入具有交联结构的蓖麻油,研究了蓖麻油加入软段的比例和亲水扩链剂 DMBA 含量对水性聚氨酯结构与性能的影响。成功制备出耐水性佳、热稳定性好、导热性能优异的蓖麻油基水性聚氨酯材料。得到的结论如下。

(1)软段中加入蓖麻油会提高体系的交联度,从而改善 WPU 的成膜性及薄膜的耐水性,但蓖麻油含量过多时会降低薄膜的柔韧性。

(2)过量 DMBA 的加入会因增加分子链的无序性,导致热稳定性和导热性能同步降低。因此,在构建导热型水性聚氨酯材料时,应在保证材料稳定性的同时,提高链段的规整性。

参考文献:

[1] Du W, Ge X, Huang H, *et al*. Fabrication of high transparent, mechanical strong, and flame retardant waterborne polyurethane composites by incorporating phosphorus: ilicon functionalized cellulose nanocrystals[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: 51496.

[2] Dai M, Wang J, Zhang Y. Improving water resistance of waterborne polyurethane coating with high transparency and good mechanical properties[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 601: 124994.

[3] Li R, Ton L J A, Shan Z. The varying mass ratios of soft and hard segments in waterborne polyurethane films: performances of thermal conductivity and adhesive properties[J]. European Polymer Journal, 2019, 112: 423-32.

[4] Huang C, Qian X, Yang R. Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2018, 132: 1-22.

[5] 骆星廷, 何政萍, 罗欢, 等. 生物基水性聚氨酯的研究现状[J]. 造纸技术与应用, 2024, 52(2): 17-20.
Luo X T, He Z P, Luo H, *et al*. Research status of biobased waterborne polyurethane[J]. Paper Technology & Application, 2024, 52(2): 17-20.

[6] Jia R, Wang D, Huang Z, *et al*. Synthesis of castor oil-based waterborne polyurethane with improved properties via adjusting PBA/CO soft segment ratio[J]. ChemistrySelect, 2020, 5: 12690-12696.

[7] Huang C, Qian X, Yang R. Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites[J]. Materials Science & Engineering, 2018, 132: 1-22.

[8] 郭睿涵. 复合导热薄膜应用于电容器散热性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2024.
Guo R H. Application of composite thermally conductive films for capacitor heat dissipation performance study[D]. Harbin: Harbin University of Commerce, 2024.

[9] 赵玉金. 高导热型水性聚氨酯复合材料的制备及性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2022.
Zhao Y J. Preparation and properties of high thermal conductivity waterborne polyurethane composites[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2022.

[10] 冯见艳, 王园园, 王学川. 基于二硫键的水性聚氨酯/聚丙烯酸酯自修复材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(8): 83-92.
Feng J Y, Wang Y Y, Wang X C. Preparation andproperties of waterborne polyurethane/polyacrylate self-healing materials based on disulfide bond[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(8): 83-92.

[11] 李春红. 植物油基水性聚氨酯染料的制备及应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2019.
Li C H. Preparation and application of vegetable oil-based waterborne polyurethane dyes[D]. Shanghai: Donghua University, 2019.

[12] 张世万, 田苏平, 王念贵. 氨基氟硅氧烷改性大豆油基水性聚氨酯的制备[J]. 胶体与聚合物, 2021, 39(4): 160-162.
Zhang S W, Tian S P, Wang N G. Preparation of aminofluorosiloxane modified soybean oil-based waterborne polyurethane[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2021, 39(4): 160-162.

[13] 王大洋. 蓖麻油基水性聚氨酯纳米乳液的合成及改性研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2021.
Wang D Y. Study on synthesis and modification of castor oil-based waterborne polyurethane[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2021.

[14] Shi M, Yang J, Wang X. Preparation castor oil-modified high bio-based waterborne polyurethane and its application[J]. Journal of Polymer Research, 2021, 28: 351.

[15] Chen Y, Huang Z, Chen H, *et al*. Synthesis and modification of waterborne polyurethane derived from hybrid CO_2-based polyols[J]. Journal of Polymer Research, 2024, 31: 303.

[16] Xu W, Liu D. High solid content waterborne polyurethane with high foaming rate to artificial leather: synthesis and characterization[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 189: 108332.

[17] 郝海宾, 张志成, 丁建萍, 等. 单组分水性聚氨酯固含量的影响因素研究[J]. 合成材料老化与应用, 2021, 50(2): 34-36.
Hao H B, Zhang Z C, Ding J P, *et al*. Study on influencing factors of solid content of one-component waterborne polyurethane[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2021, 50(2): 34-36.

[18] Chen S A, Chan W C. Polyurethane cationomers. II. Phase inversion and its effect on physical properties[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1990, 28: 1515-1532.

[19] Roy R, Stevens K C, Treaster K A, *et al*. Intrinsically thermally conductive polymers[J]. Materials Horizons, 2024, 11: 3267-3286.

[20] 周文英, 王蕴, 曹国政, 等. 本征导热高分子材料研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(7): 2038-2055.
Zhou W Y, Wang Y, Cao G Z, *et al*. Progress in intrinsic thermally conductive polymers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(7): 2038-2055.

Effect of Soft Segment Ratio and Hydrophilic Chain Extender Regulation on Thermal Conductivity of Castor Oil-Based Waterborne Polyurethane

Yingying Shi[1], Tao Zhao[1,2], Xiaosong Jin[3]

(*1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Shanghai 201620, China; 3. Shanghai Edgetex Technology, Shanghai 201600, China*)

ABSTRACT: Castor oil (CO), polypropylene glycol 2000 (PPG2000), isophorone diisocyanate (IPDI), and 2, 2-bis(hydroxymethyl) butyric acid (DMBA) were used as main raw materials to prepare castor oil-based waterborne polyurethane (WPU). The impact of the ratio of castor oil to polypropylene glycol 2000 in the soft segment on the properties of WPU and its film was investigated, and the optimal synthesis ratio was determined by observing the film-forming properties and testing the emulsion particle size and film water absorption rate. Subsequently, the effect of the content of hydrophilic chain extender DMBA on thermal conductivity of WPU film was explored. The results indicate that the incorporation of CO into the soft segments can enhance the film-forming ability of WPU, improve the water resistance of film. However, excessive CO content would impair the flexibility of the film. Experimental results show that the film achieves optimal overall performance when the mole ratio of CO to PPG2000 (n(CO): n (PPG2000)) is 3∶2. With the increase of DMBA content, both thermal stability and thermal conductivity increase first and then decrease. When the mass fraction of DMBA is 5%, the thermal conductivity is optimal, reaching 0.2297 W/(m·K).

Keywords: castor oil; hydrophilic chain-extender; waterborne polyurethane; film; thermal conductivity