

# 分子结构中碳碳双键对水性 UV 聚氨酯分散体的影响

黄萍, 叶代勇 (华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640)

**摘要:**采用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚酯二元醇(聚己二酸-1,4-丁二醇酯)(PBA)为主要原料合成了环氧改性的、固体分约为 50% 的水性紫外光固化聚氨酯分散体(PUD)。通过预聚物中聚氨酯分子末端的一NCO基团与丙烯酸羟丙酯(HPA)和季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)上的羟基发生反应,从而引入碳碳双键,使 PUD 具备紫外光固化的性能。研究了水性 UV 分散体的碳碳双键对水性聚氨酯的拉伸强度、硬度、粒径等性能方面的影响,同时对涂膜进行动态力学性能测试(DMA)和断面结构表征(SEM)。结果表明:双键含量增加,UV 涂料的拉伸强度和硬度增大,分散体和涂料的其他性能基本不变;DMA 测试表明随着双键含量的减小,软段的  $T_g(s)$  移向低温,硬段的  $T_g(h)$  移向高温,相分离趋于完全;SEM 测试表明树脂的交联程度越大,抵抗断裂的程度也越大。

**关键词:**水性聚氨酯;紫外光固化;双键;丙烯酸羟丙酯;季戊四醇三丙烯酸酯

**中图分类号:**TQ 630.6 **文献标识码:**A **文章编号:**0253-4312(2011)10-0048-06

## Effect of C=C Double Bond on the Properties of Waterborne UV PUD

Huang Ping, Ye Daiyong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** A UV curable waterborne epoxy modified polyurethane dispersion with 50% solid content was synthesized with isophorone diisocyanate (IPDI), polyester diol (PBA) as the main raw materials. Reaction of OH groups in hydroxypropyl acrylate (HPA) and pentaerythritoltriacylate (PETA) and NCO groups in polyurethane prepolymer formed carbon-carbon double bonds, leading photosensitive. The tensile strength, hardness, particle size and other performance of UV curing waterborne polyurethane films were investigated. Additionally, the dynamic mechanical analysis (DMA) and cross section structure characterization with SEM of the coating films were tested. The results showed that when the double bond content increased, the tensile strength and hardness of UV coating increased with other properties unchanged. DMA tests showed that when the content of double bond decreased, the  $T_g(s)$  of soft segment shifted to low temperatures, and the  $T_g(h)$  of hard segment shifted to the high temperature, thus the phase separation tended to be completed. SEM tests showed that when the degree of cross-linked resin increased, the degree of resistance to fracture also increased.

**Key Words:** waterborne polyurethane; UV curable; double bonds; hydroxypropyl acrylate; pentaerythritol triacylate

紫外光固化技术是 20 世纪 60 年代以来开发的一种高效、节能、环保的高新固化技术,它是指涂料在高能量的紫外光的照射下,光引发剂吸收紫外光产生自由基,引发光敏树脂(预聚物)和活性稀释剂分子发生连锁聚合反应,使得液相体系发生聚合、交联和固化<sup>[1]</sup>。而水性紫外光固化涂料具有 VOC 排放量低,固化速度快,节省能源,大大降低了溶剂挥发造成的污染,固化涂膜的综合性能好,降低可燃性,液态废弃物减少,适合高速自动化生产线和对热敏感基材的涂布等诸多优点。随着 21 世纪的紫外光固化技术的发展,人们环保、节能意识的增强,紫外光固化技术必将趋向高性能、更环保方向发展。目前国外对紫外光固化研究报道较多<sup>[2-7]</sup>,对于水性紫外光涂

料中的碳碳双键影响的报道不多见。

目前相关文献主要是研究光固化后涂膜性能的改善,大部分研究均是采用只有一种官能团的丙烯酸酯类引入碳碳双键使其具备感光性能<sup>[2-7]</sup>。本研究同时引入单一官能团的丙烯酸羟丙酯(HPA)和三官能团的季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),分别比较其光固化后涂膜硬度、拉伸强度等性能方面的影响,由此研究碳碳双键对水性 UV 涂料的性能影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):工业级,日本三菱化成工业

公司;聚酯二元醇(PBA):工业级,上海山吉化工有限公司;二羟甲基丙酸(DMPA):工业级,瑞典柏斯托公司;1,4-丁二醇(BDO):工业级,广州石油化工总厂;三乙胺(TEA)、乙二胺(EDA):化学纯,广州化学试剂厂;环氧树脂(E-20):工业级,广州东风化工有限公司;N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP):化学纯,医药集团上海试剂公司;丙酮(AT):工业级,广州东红化工厂;二月桂酸二丁基锡(DBTDL):化学纯,广州化学试剂厂;丙烯酸羟丙酯(HPA)、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA):分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

## 1.2 实验步骤

### 1.2.1 水性聚氨酯预聚物分散体的合成

在装有电磁搅拌器、回流冷凝管和温度计的烘干的四口烧瓶中,加入计量的PBA,在90~100℃下使其完全溶解,降温到65~80℃后,加入计量的IPDI和催化剂DBTDL,并在此温度下反应1.5~2.0h,取样测定反应物中—NCO基的含量,直至接近理论值;降温到50~75℃左右,滴加醇扩链剂BDO,滴加约0.5~1h,并继续反应1~2h,直至—NCO基达理论值;加入DMPA、NMP、E-20和丙酮等,保持温度为60~75℃,反应3~5h,取样测定反应物—NCO含量,直至接近理论值;当温度降至60℃~65℃左右时,加入计量HPA或者PETA,保持温度为60~75℃,反应3~5h,取样测定反应物—NCO含量,直至接近理论值;加入TEA中和,搅拌均匀后降温至40℃左右出料;在分散釜中高速分散于水中,加入EDA扩链,得到水性聚氨酯预聚物分散体。

### 1.2.2 紫外光固化

称取定量制备好的水性聚氨酯分散体,加入1.5%的光引发剂Darocure1173以及适量的消泡剂、流平剂、润湿剂,搅拌均匀后放置空气中约1h,使涂膜干,然后放入到烘箱中,在60~80℃使丙酮和水等溶剂挥发、干燥,待涂膜表面无气泡后置于紫外光固化机上照射紫外光一段时间制得紫外光固化后的涂膜。

## 1.3 分析方法

### 1.3.1 —NCO测定方法

由于异氰酸酯基与二正丁胺的反应迅速而且完全,能定量生成脬,故只需用过量的胺与含—NCO基的试样反应,并用标准盐酸反滴定过量部分的胺至终点,即可计算出试样中—NCO基含量。

### 1.3.2 红外光谱

采用傅里叶红外光谱仪(Perkin-Elmer Spectrum 2000)对PUD分散体进行结构分析,测试范围为450~4000 $\text{cm}^{-1}$ 。样品制备采用析出薄膜法。将分散体涂布在铝片上,待涂膜干燥后,然后将铝片置于傅里叶红外光谱仪上进行测试。

### 1.3.3 粒径分析

分散体胶粒粒径和粒径分布采用马尔文Mastersizer 2000激光衍射粒度仪测试,测定范围0.6~6000nm,在25℃时,滴一小滴分散体于试管中,用蒸馏水稀释200倍至透明浅蓝

色,将样品转置于样品池中,置于粒度仪上测试。

### 1.3.4 Zeta 电位分析

采用马尔文Mastersizer 2000激光Zeta电位仪测试,测试分散体系稳定性。

### 1.3.5 拉伸强度、断裂伸长率测试

根据GB/T 528—1998测试B种涂膜的拉伸强度,根据GB/T 2421—1998测试B种涂膜的断裂伸长率。

### 1.3.6 硬度测试

根据GB/T 1730—1993测定涂膜的摆杆阻尼硬度。

### 1.3.7 DMA 测试

样品的动态力学性能采用DMA2980仪器测试。测试范围为-60~180℃,升温速率为5℃/min。

### 1.3.8 断面结构(SEM)测试

将水性聚氨酯分散体用滴管小心滴于5mm×5mm载玻片上,在室温下干燥7d,用离子溅射镀上一层金膜,用JSM-6460LV型扫描电子显微镜(SEM)观察涂膜的断面结构。

### 1.3.9 原子力显微镜(AFM)测试

AFM是在扫描隧道显微镜基础上发展起来的,通过测量样品表面分子(原子)与AFM微悬臂探针之间的相互作用力,来观测样品表面形貌。利用光学检测法或隧道电流检测法检测微悬臂自由端在Z方向的变形位移,可测得对应于扫描各点的位置变化,将信号放大与转换从而得到样品表面原子级的三维立体形貌图像。

采用CSPM-3000扫描探针显微镜(本原纳米仪器公司)测试涂膜的表面形态。

### 1.3.10 离心稳定性

测定前,先把聚合物乳液试样用100目筛网过滤,然后装入离心机中,以4000r/min的速度离心10min,然后静置48h,观察是否出现分层或沉淀现象。若有分层,清液高度越高则离心稳定性越差。

### 1.3.11 贮存稳定性

根据GB/T 6753.3—1986涂料贮存稳定性试验方法,选择人工加速条件贮存来测试乳液的贮存稳定性。取大约200g乳液置于广口瓶内,塞紧瓶口,置于恒温干燥箱内,在(50±2)℃下,贮存30d。观察乳液有无分层、凝胶、变色等。

### 1.3.12 附着力的测试

根据GB/T 268—1993测试A种涂膜的附着力。

### 1.3.13 涂膜柔韧性测试

根据GB/T 1731—1993测试A种涂膜的柔韧性。

## 2 结果讨论

### 2.1 丙烯酸羟丙酯对水性UV涂料的影响

#### 2.1.1 丙烯酸羟丙酯(HPA)对水性UV表现影响

HPA是含有单一官能团的丙烯酸酯类,由于其结构中含有碳碳双键,使其具备可紫外光固化的性能,在紫外光固化过程

中体系在高能量的紫外光的照射下液相体系发生聚合、交联和固化。表1为HPA含量对水性UV涂料性能的影响。

表1 HPA含量对PUDs性能的影响  
Table 1 Effect of HPA contents on properties of PUDs

性能	$w(\text{HPA})/\%$				
	2	3	4	4.5	5
分散效果	无凝胶	无凝胶	无凝胶	无凝胶	无凝胶
分散体外观	乳白半透	乳白半透	乳白半透	乳白半透	乳白半透
固含量/%	46.68	48.62	47.09	47.89	49.57
Zeta 电位/mV	-36.7	-37.5	-39.1	-40.1	-41.5
黏度/(mPa·s)	444.6	317.9	239.4	238.0	291.9
离心稳定性	无沉淀	无沉淀	无沉淀	无沉淀	无沉淀
贮存稳定性	通过	通过	通过	通过	通过

由表1可知,在理论固含量同为50%的情况下,随着HPA含量的增加,分散体的固含量提高,黏度减小,HPA含量不影响分散体的稳定性。水性体系的黏度受粒径及其分布、颗粒间的相互作用及水溶胀性的影响<sup>[8]</sup>。水性聚氨酯分散体的黏度与相对分子质量无关,其黏度可用Mooney公式估算。

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{K_E V_i}{1 - \frac{V_i}{\Phi}} \quad \text{式(1)}$$

式中: $\eta_0$ —连续相(水相或漆液)的黏度; $K_E$ —颗粒的形状常数(球形最大其值=2.5); $V_i$ —分散相在体系中所占的体积分数; $\Phi$ —堆积系数; $V_i$ 体积分数包括两部分: $V_i = V_p + V_A$ ;  $V_p$ 为粒子本身体积, $V_A$ 为吸附层对 $V_i$ 的贡献。

在被分散体体积相同时,粒子越细,黏度越大。当乳胶或涂料发生絮凝时,黏度可大大上升,其原因也是因内相 $V_i$ 增加的结果。如表1和表2所示,随着HPA含量增加,乳液黏度减小可能是因为乳胶粒的粒径在不断增大。在聚合物组成、离子强度不变的条件下,乳胶粒的粒径越大,其表面积越大,粒子间的相互作用减弱,导致体系黏度减小。离子型乳液的稳定性来源于乳胶粒的双电层结构<sup>[9]</sup>,HPA含量不影响双电层结构,所以不影响分散体的稳定性。

### 2.1.2 拉伸强度测试

HPA对漆膜力学性能的影响见图1。

由图1可知,随着HPA含量的增加,涂膜的拉伸程度整体呈不断增大趋势,断裂生长率整体呈现不断降低趋势。但在含量为3%时出现骤然增大而后减小的现象,这是因为过多的HPA使得聚氨酯预聚体不足,从而不能进一步扩链,使得聚氨酯的相对分子质量相对较小,分子链中硬段成分的比例下降,导致拉伸强度下降<sup>[10]</sup>。

### 2.1.3 乳液粒径、涂膜硬度测试

表2为HPA含量对PUD粒径和硬度的影响。

由表2可知,随着HPA含量的增加,乳液粒径不断增大,硬度也逐渐增大。乳液的粒径主要受到两种因素的影响:一是羧基含量,羧基含量的增加将导致分子链间静电斥力的增加,

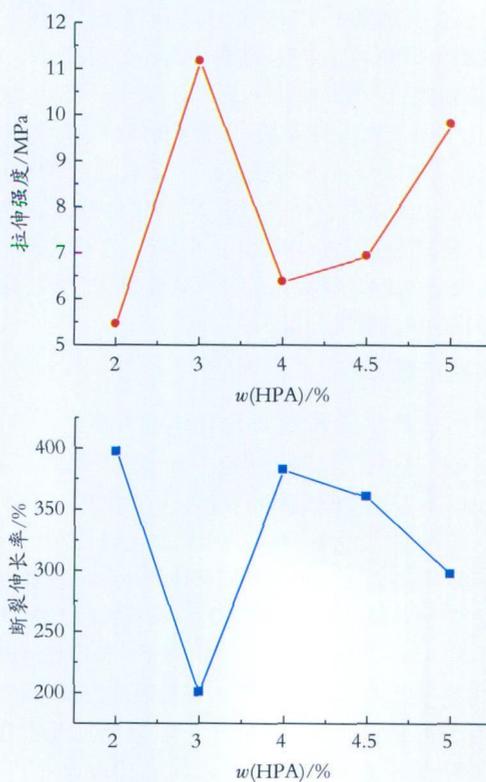


图1 HPA对涂膜力学性能的影响

Fig. 1 Effect of HPA contents on mechanical properties

表2 HPA含量对PUDs粒径和硬度影响

Table 2 Effect of HPA contents on particle size and hardness of PUDs

$w(\text{HPA})/\%$	性能				
	粒径/nm	硬度	光泽	附着/级	柔韧性/mm
2	114	0.53	92	1	1
3	146	0.54	91	1	1
4	144	0.55	93	1	1
4.5	156	0.56	92	1	1
5	192	0.65	90	1	1

从而减弱分子链间的相互聚结,使形成颗粒的粒径减小;二是疏水段憎水作用的强弱,分子链的疏水段可以促使分子链相互聚结形成分散体粒子<sup>[11]</sup>。由表2可知,涂膜的硬度随着HPA含量的增加而不断增大。这是因为碳碳双键含量随着HPA含量的增加而增大,提高了光固化过程的交联度,形成大相对分子质量的聚合物,进而提高了涂膜硬度,提高了涂膜的耐久性和耐溶剂性能。

## 2.2 PETA对水性UV的影响

表3为PETA对水性UV性能的影响。

由表3可知,随着PETA含量的增加,分散体的固含量提高,黏度减小,PETA含量不影响分散体的稳定性。这与HPA含量增大变化趋势一致。比较表1和表3发现黏度增加,这是因为随着分散体固含量的增加,分散体粒子间的间隔不断变小,该间隔缩小至分散体粒子双电层的2倍时,不同分散

表 3 PETA 含量对 PUDs 性能的影响

Table 3 Effect of the percentage of PETA on properties of PUDs

性能	$w(\text{PETA})/\%$			
	4	6	8	10
分散效果	无沉淀	无沉淀	无沉淀	无沉淀
分散体外观	乳白半透	乳白半透	乳白半透	乳白半透
固含量/%	51.13	51.7	52.4	53.05
黏度/(mPa·s)	367.8	323.6	251.4	238.0
离心稳定性	无沉淀	无沉淀	无沉淀	无沉淀
贮存稳定性	通过	通过	通过	通过

体粒子的双电层会相互穿透,产生乳胶粒排斥力增加,同时导致凝聚现象出现,因此分散体黏度增加。

### 2.3 粒径、Zeta 电位、硬度测试

表 4 为 PETA 含量对乳液粒径、Zeta 电位及涂膜机械性能的影响。

表 4 PETA 含量对 PUDs 性能的影响

Table 4 Effect of PETA contents on properties of PUDs

$w(\text{PETA})/\%$	性能					
	粒径/nm	Zeta 电位/mV	硬度	光泽	附着/级	柔韧性/mm
4	127	-42.2	0.61	93	1	1
6	132	-42.7	0.63	92	1	1
8	147	-45.0	0.64	95	1	1
10	208	-39.4	0.66	94	1	1

由表 4 可知,随着 PETA 含量的增加,乳液粒径不断增大,硬度也逐渐增大。PETA 含量增加直接导致乳液黏度不断减小,粒径与黏度呈反比变化趋势。这与 HPA 含量的变化趋势是一致的。比较表 2 和表 4 明显可看出,含有 PETA 的涂膜明显在硬度、拉伸强度等性能方面更优于含有相同比例的 HPA

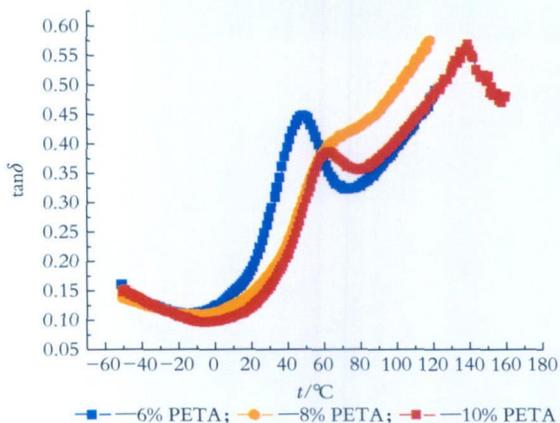


图 3 不同 HPA 含量的 PUDs 胶膜的 DMA 曲线

Fig. 3 DMA curves of PUDs films with different HPA content

由图 3 可知,不同 PETA 含量的高固含量水性聚氨酯分别在 50 °C 和 140 °C 左右出现了  $\tan\delta$  峰,且在两峰之间出现宽而

的涂膜。HPA 是含有单一官能团的丙烯酸酯,PETA 是含有 3 个官能团的丙烯酸酯。相同比例的 PETA 在固化过程中的交联度明显要大于 HPA,因而在硬度、拉伸强度等方面性能更优异。表中显示各乳液 Zeta 电位均在 -40 mV 左右,说明乳液均具有良好的稳定性。

### 2.4 红外光谱分析

图 2 是合成高固含 PUD 的红外谱图。图中 a,b 分别为加入 8% PETA 固化前后红外对比谱图;c,d 分别为加入 10% PETA 固化前后红外对比谱图。

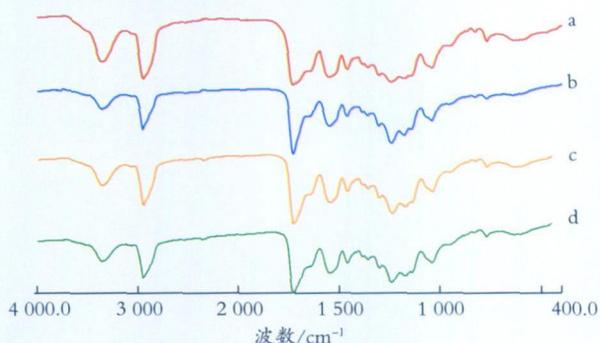


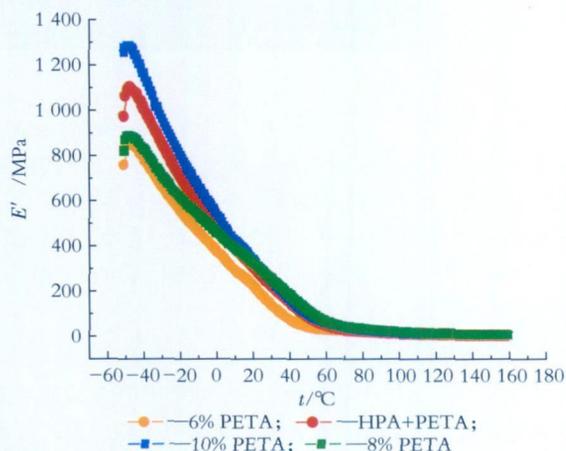
图 2 高固含量 PUDs 红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of high solid content PUDs

从图 2 可见,固化后在  $1630\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C}=\text{C}$  双键伸缩振动吸收峰消失,说明固化后大部分双键已经聚合,产生共聚结构。 $3359\text{ cm}^{-1}$  处和  $1738\text{ cm}^{-1}$  处有很强的一NH 基团和  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰,这说明在预聚过程中—NCO 基团与—OH 基团反应生成了大量的氨基键。 $1043\text{ cm}^{-1}$  为聚丙烯酸酯特征峰。环氧树脂在  $3492\text{ cm}^{-1}$  处仲羟基的吸收峰消失,说明环氧上的一OH 基与—NCO 基已完全反应,环氧基团在  $914\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰消失,证明了环氧基团的开环反应。

### 2.5 DMA 分析

采用 DMA 分析软硬段间的相容性和微观的相分离行为的影响,结果见图 3。



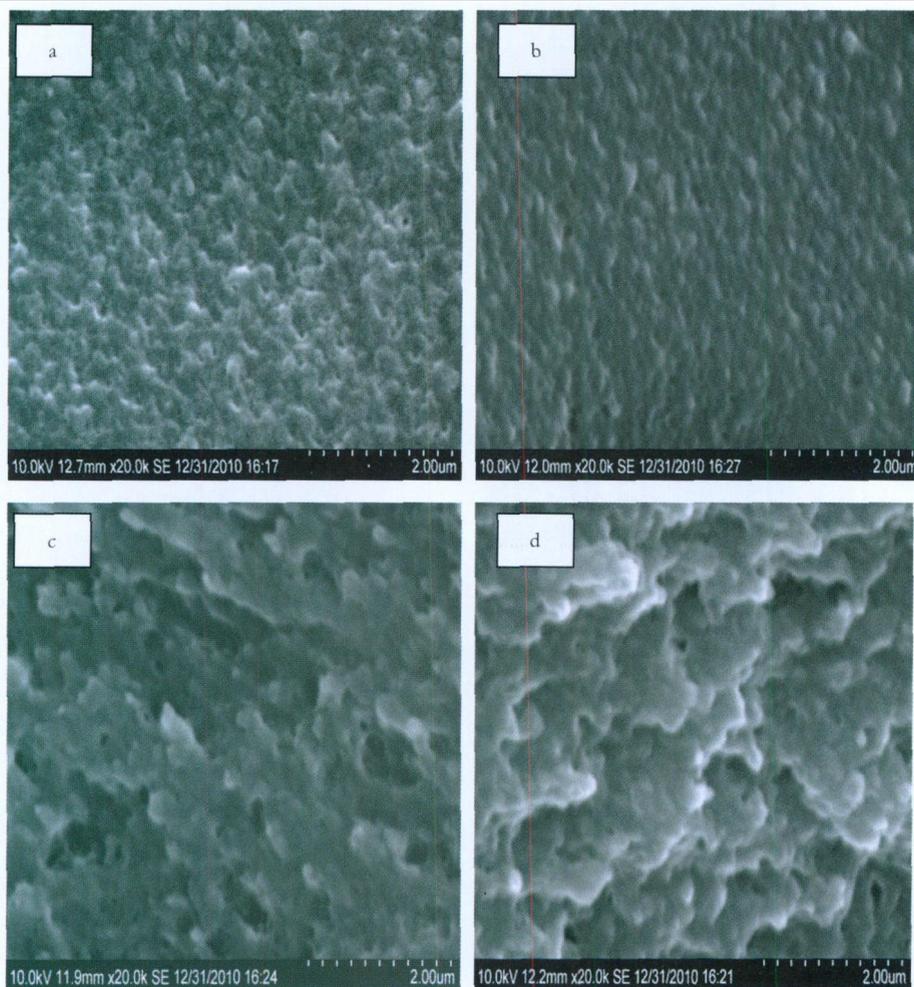
之间界面区的不规则结构引起的<sup>[12]</sup>。从图中可明显看出,随着PETA含量的减小,软段的 $T_g(s)$ 移向低温,硬段的 $T_g(h)$ 移向高温,相分离趋于完全。PETA含量减小,硬段含量增加,硬段微区强烈地趋向于聚集,同时,微区边界混合效应和微区混合效应减小<sup>[13]</sup>,因此,硬段的玻璃化转变峰逐渐向高温方向偏移,且 $\tan\delta$ 峰面积也随着增大。

由 $E''/f$ 关系图可以看出,PETA含量10%的漆膜储能模

量 $E'$ 明显大于PETA含量6%制得的漆膜。 $\Delta E'$ 为漆膜损耗能量与值得能模量之差,随着PETA含量的增大, $\Delta E'$ 相应减小。 $\Delta E'$ 同聚合物的交联度有关, $\Delta E'$ 值越小,交联度越大<sup>[14]</sup>。PETA是具有3个官能团的丙烯酸酯类,其含量越大,双键比例越高,光固化过程交联度也越大<sup>[15]</sup>。

## 2.6 SEM分析

图4为不同PETA含量的漆膜断面结构。



a—4% PETA;b—6% PETA;c—8% PETA;d—10% PETA

图4 不同PETA含量的漆膜断面结构图

Fig.4 SEM photographs of PU DS with different HPA content

如图4所示,a,b涂膜肉眼观察断面平整,被拉断的树脂的量的伸长量少;c,d涂膜肉眼观察断面存在许多凸起,被拉断的树脂的涂膜表面崎岖不平。比较a,b,c,d 4个图片,发现d断面的凸起最大,说明树脂的交联程度最大,抵抗断裂的程度也最大。

## 2.7 AFM分析

采用原子力显微镜(AFM)分析方法可得到样品表面形态的三维形貌图像,从而能准确、具体地观察到树脂涂膜的表面形貌,见图5。

从图5可见,疏水区为凹陷部分,而亲水区为突出部。从图中可以看出,PU涂膜表面不平整,起伏较大,存在明显的凹陷疏水区和突出的亲水区。

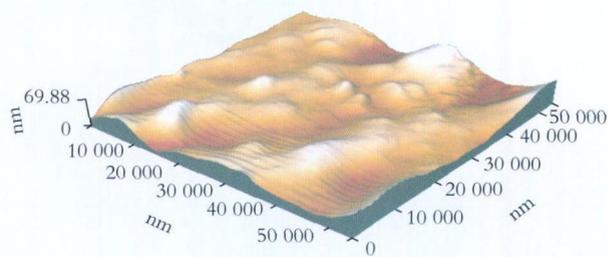


图5 PUD的AFM三维形貌图

Fig.5 Three-dimensional AFM image of PUD

## 3 结语

双键含量增加,分散体乳液黏度减小,不影响其稳定性。

双键含量提高,光固化过程交联度增大,UV涂料的拉伸强度和硬度增大。相同比例的PETA在固化过程中的交联度明显要大于HPA,在硬度、拉伸强度等方面性能更优异。随着双键含量的减小,软段的 $T_g(s)$ 移向低温,硬段的 $T_g(h)$ 移向高温,相分离趋于完全。随着PETA含量的增大, $\Delta E'$ 相应减小。 $\Delta E'$ 同聚合物的交联度有关, $\Delta E'$ 值越小,交联度越大。树脂的交联程度最大,抵抗断裂的程度也最大。

### 参考文献

- [1] 金珂,贺丹丹,廖燕平. 高光泽水性聚氨酯及水性木器涂料的研制[J]. 中国涂料,2009,25(5):45-48.  
JIN K, HE D D, LIAO Y P. Preparation of high gloss water-borne PU and waterborne wood coatings[J]. China Coatings,2009,25(5):45-48.
- [2] PARMAR R, PATEL K, PARMAR J. High-performance waterborne coatings based on epoxy-acrylic-graft-copolymer-modified polyurethane dispersions[J]. Polymer International, 2005, (54):488-494.
- [3] DECKER C, MASSON F, SCHWALM R. Dual-curing of water-borne urethane-acrylate coatings by UV and thermal processing[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2003, 288(1):17-28.
- [4] HSIEH K H, KUO C H, DAI C A, et al. Synthesis and kinetic studies of UV-curable urethane acrylates[J]. Journal of Applied Polymer Science,2004, 91(5):3162-3166.
- [5] JUNG S J, LEE S J, CHO W J, et al. Synthesis and properties of UV-curable waterborne unsaturated polyester for wood coating[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(4):695-708.
- [6] DONG HEE JUNG, EUN YONG KIM, YONG SOO KANG. High solid and high performance UV cured waterborne polyurethanes[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 370:58-63.
- [7] ECKERLEY S T, RUDIN A. Mechanism of formation from polymer latexes[J]. Journal of Coatings Technology, 1990, 62(780):89-99.
- [8] 王柯,彭姪,王燕. 硬段含量对脂肪族阴离子水性聚氨酯性能的影响[J]. 化工进展,2010,29(1):119-123.  
WANG K, PENG Y, WANG Y. Effects of hard segment content on the properties of aliphatic anionic waterborne polyurethanes[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(1):119-123.
- [9] 卫晓利,张发兴,肖忠良,等. 高固含量低黏度聚氨酯微乳液的制备及性能研究[J]. 高分子学报,2009,1(1):28-34.  
WEI X L, ZHANG F X, XIAO Z L, et al. Preparation and properties of high-solid content and low-viscosity polyurethane microemulsions[J]. Acta Polymerica Sinica,2009,1(1):28-34.
- [10] 魏丹,叶代勇,黄洪,等. 多重交联紫外光固化水性聚氨酯涂料[J]. 涂料工业,2008,30(5):4-7.  
WEI D, YE D Y, HUANG H, et al. Multiple crosslinking UV curable waterborne polyurethane coatings[J]. Paint & Coatings Industry,2008,30(5):4-7.
- [11] 胡津昕,孙多先,于震宇. 水性聚氨酯粒径和黏度性能的研究[J]. 天津大学学报,2003,36(6):719-723.  
HU J X, SUN D X, YU Z Y. Study on particle sizes and viscosities of PU dispersions[J]. Journal of Tianjin University,2003,36(6):719-723.
- [12] 陈福泰,多英全,周贵忠,等. 异佛尔酮二异氰酸酯基聚醚聚氨酯弹性体的热行为[J]. 高分子材料科学与工程,2002,18(4):177-179.  
CHEN F T, DUO Y Q, ZHOU G Z, et al. Thermal behaviour of polyether polyurethane based isophorone diisocyanate[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2002,18(4):177-179.
- [13] HASHIMOTO T, SUKUHARA T Y, TACHIKI, et al. Structure and properties of tapered block polymers. 4. "Domain-boundary mixing" and "mixing-in-domain" effects on microdomain morphology and linear dynamic mechanical response[J]. Macromolecules, 1983, 16(4):648-657.
- [14] DAWN M CRAWFORD, JOHN A ESCARSEGA. Dynamic mechanical analysis of novel polyurethane coating for military applications[J]. Thermochimica Acta, 2000, 16(12):168-171.
- [15] 孙东诚,陈巧. 含有磺酸基/羧基高固含量聚氨酯分散体的合成与表征[J]. 化工学报,2010,3(3):778-783.  
SUN D C, CHEN Q. Synthesis and characterization of high solid content polyurethane dispersion containing carboxylic and sulfonic groups[J]. CIESC Journal,2010,3(3):778-783.

收稿日期 2011-07-08(修改稿)

## 《上海涂料》2012年度征订启事

《上海涂料》创刊于1962年,由上海市涂料研究所和上海涂料有限公司主办。是以报道涂料涂装新技术、新成果及应用成就为主要任务的专业性技术刊物。围绕涂料企业的技术进步,反映涂料领域的最新进展,跟踪世界涂料工业的最新动向,注重内容的知识性和可读性。

《上海涂料》面向从事涂料及相关领域的科研、生产、涂装、营销、管理的各层次人员,以综合性、专业性、信息性和实用性为特色,设有“探索研究”、“专论综述”、“工艺设备”、“实用技术”、“测试分析”、“本刊专访”、“行业动态”等栏目。

《上海涂料》为月刊,每月30日出版。国内统一刊号CN31-1792/TQ,国际标准刊号ISSN 1009-1696,邮发代号4-693,全国各地邮局均可订阅,本刊编辑部可随时办理补订业务。定价:15元/期,全年定价180元。

通讯地址:上海市云岭东路345号(200062) 电话:021-52820086 传真:021-52808959 E-mail:shtl@shcoating.com