

水性 UV 树脂的研究进展

陈浩锦¹, 刘晓国^{1,2}(1. 广州大学 化学化工学院, 广州 510006;
2. 深圳市汉龙科技开发有限公司, 广东 深圳 518172)

摘要: 详细介绍了各类水性 UV 树脂的优缺点和合成方法, 包括水性聚丙烯酸酯、水性聚酯丙烯酸酯、水性环氧丙烯酸酯、水性聚氨酯丙烯酸酯等。综述了水性 UV 树脂在超支化技术、有机/无机杂化体系、双重固化体系、环氧丙烯酸酯/聚氨酯丙烯酸酯复合体系等方面的研究进展, 简要介绍了水性 UV 树脂的应用, 并展望了其未来的发展方向。

关键词: 水性树脂; UV 树脂; UV 固化涂料

中图分类号: TQ322.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)02-0142-08

Research Progress of Waterborne UV Resin

CHEN Hao-jin¹, LIU Xiao-guo^{1,2}(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;
2. Shenzhen Hanlong Science and Technology Development Co., Ltd, Shenzhen 518172, China)

ABSTRACT: The advantages and disadvantages of all kinds of waterborne UV resins and their synthetic methods were introduced in detail, including waterborne polyacrylate, aqueous polyester acrylate, waterborne epoxy acrylate, waterborne polyurethane acrylate and so on. The research progresses in hyperbranched technology, organic-inorganic hybrid system, dual-curing procedure and epoxy acrylate-urethane acrylate composite system of waterborne UV-curing resins were reviewed. The applications of waterborne UV resin were briefly introduced and its future directions were forecasted as well.

KEY WORDS: waterborne resin; UV resin; UV curable coatings

20 世纪 60 年代末, 紫外光 (UV) 固化技术作为一种新型的绿色技术, 被开发并应用于涂料树脂行业。最早的紫外光固化涂料诞生在德国拜耳公司, 我国在 20 世纪 70 年代开始进入光固化涂料领域, 并在近几年迅速发展和应用。UV 树脂是光固化体系最主要的

成分, 是一种受紫外光照射后, 能在短时间内发生物理和化学变化, 并迅速交联固化的低聚物。UV 涂料固化后, 涂膜的基本性能很大程度上取决于其主要成膜物质——UV 树脂, 而决定 UV 树脂性能的是构成此种树脂的高分子聚合物, 聚合物的分子结构、分子

收稿日期: 2013-10-21; 修订日期: 2013-11-27

Received: 2013-10-21; Revised: 2013-11-27

基金项目: 国家自然科学基金 (21076047)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (21076047)

作者简介: 陈浩锦 (1990—), 男, 硕士生, 主要研究方向为高分子材料与化学。

Biography: CHEN Hao-jin (1990—), Male, Master, Research focus: polymer materials and chemistry.

量、双键密度和玻璃化温度等都将影响树脂的性能。传统油性 UV 树脂分子量大,黏度大,在涂布工艺及漆膜性能控制方面存在不足。丙烯酸酯类活性稀释剂^[1]含有不饱和双键且黏度低,添加到 UV 固化体系中可以降低树脂黏度并提高树脂的交联密度,改善树脂的涂膜性能,因此被大量采用。但是,大部分活性稀释剂具有毒性,对人体的皮肤、粘膜和眼睛有刺激作用,加上稀释剂在 UV 照射过程中难以反应完全,残留单体会直接影响到固化膜的长期性能,这限制了其在食品卫生产品包装材料的应用^[2]。

水性 UV 涂料继承和发展了传统 UV 涂料和水性涂料两者的特点,具有安全环保、节能高效、黏度可调、可实现薄涂层涂布、成本较低等优点。特别地,水性 UV 树脂是高分子量的水性分散体,其黏度可以通过水来调节,从而避免了活性稀释剂的危害,解决了传统 UV 涂料的硬度和柔韧性难以兼顾的矛盾。近十年来,此种涂料得到快速的发展,并已成为涂料发展的一个主要方向^[3-5]。

1 水性 UV 树脂的合成

水性 UV 树脂是指可溶于水或可用水分散的 UV 树脂,分子中含有一定量的羧基、羟基、氨基、醚基或酰胺基等亲水基团,以及丙烯酰基、甲基丙烯酰基或烯丙基等不饱和基团。目前,水性 UV 树脂主要有水性聚丙烯酸酯、水性聚酯丙烯酸酯、水性环氧丙烯酸酯和水性聚氨酯丙烯酸酯。

1.1 水性聚丙烯酸酯

水性聚丙烯酸酯价廉,耐黄变性好,对各种不同基材都有较好的附着力,但机械强度和硬度较低,耐酸碱性差。因此,水性聚丙烯酸酯在实际应用中一般不作主体树脂,只为改善光固化涂料、油墨的某些性能而配合使用。水性聚丙烯酸酯一般是先由丙烯酸与各种丙烯酸酯聚合,丙烯酸引入的部分羧基与丙烯酸羟乙酯的羟基或甲基丙烯酸缩水甘油酯的环氧基反应,从而引入具有光活性的碳碳双键,然后用有机胺将羧基盐化而得。杨小毛等^[6]以丙烯酸(AA)、苯乙烯(ST)、丙烯酸丁酯(BA)及甲基丙烯酸羟乙酯(HMEA)为原料,合成了带有羧基和羟基的丙烯酸酯,再用甲苯二异氰酸酯和甲基丙烯酸羟乙酯的半加成物(TDI-HEMA)与丙烯酸酯中的羟基反应,最后通过有机胺中和,制得稳定的水性聚丙烯酸乳液。

1.2 水性聚酯丙烯酸酯

水性聚酯丙烯酸酯容易制得,价格低廉,且漆膜丰满,光泽度好,柔软性好,但耐黄变性差,一般采用二元醇与偏苯三甲酸酐(或均苯四甲酸二酐)反应,再与丙烯酸发生酯化反应,引入羧基,最后用胺中和成盐而得。张洁等^[7]以季戊四醇、邻苯二甲酸酐和丙烯酸羟乙酯(HEA)为原料,合成了紫外光固化的水性聚酯丙烯酸酯。用 N,N-二甲基乙醇胺和三乙胺为中和剂,中和度为 100%,固含量为 80%,树脂水溶性好,并具有长期的储存稳定性。

1.3 水性环氧丙烯酸酯

水性环氧丙烯酸酯^[8]具有价格低、涂膜硬度高、附着力好、光泽度高和耐化学药品性好等优点,但也存在传统双酚 A 型环氧树脂的脆性、耐黄变性差等缺点。许多学者^[9-11]选择物理力学性能、抗黄变性优异的脂肪族环氧树脂^[12-15]替代传统双酚 A 环氧树脂作为水性 UV 环氧丙烯酸酯的基体,大大提高了树脂的综合性能。一般先采用丙烯酸将环氧树脂酯化得到环氧丙烯酸酯(EA),利用环氧丙烯酸酯中的羟基和酸酐反应(如顺酐、偏苯三酸酐等)引入亲水基团,再用有机胺中和得到水性环氧丙烯酸酯树脂(EB)^[16],合成方法见图 1。

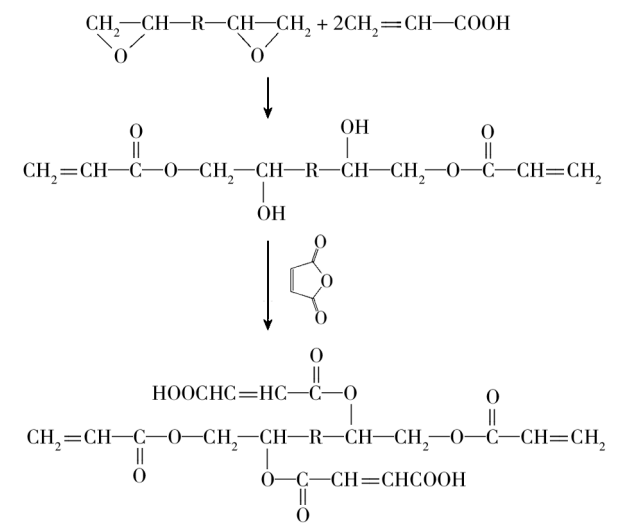


图 1 水性环氧丙烯酸酯的合成
Fig. 1 Synthesis of waterborne epoxy acrylate

臧利敏等^[17]先用脂肪族环氧树脂 NPERA-032 替代传统的双酚 A 环氧树脂,与丙烯酸反应生成 EA,再与顺酐反应引入亲水性基团—COOH,最后用三乙醇胺作中和剂将羧基成盐,合成了抗黄变性良好的水

合物具有易溶解、低熔点、低黏度、高反应活性等优点,因此可以引入丙烯酰基团和亲水基团,合成水性光固化低聚物,为水性 UV 树脂的制备开辟一条新途径。

Asif 等人^[32-33]采用富含端羟基的超支化聚酯 Boltorn™H_n 与琥珀酸酐和 IPDI-HEA 预聚体反应,最后用有机胺中和成盐,得到可 UV 固化的水性超支化聚酯(WHPUA)^[34],如图 3 所示。研究表明,树脂的光固化速率迅速,物理性能较好,随着硬段(IPDI-HEA)含量的增加,树脂的玻璃化温度提高,硬度和拉伸强度也随之提高,但断裂伸长率下降。

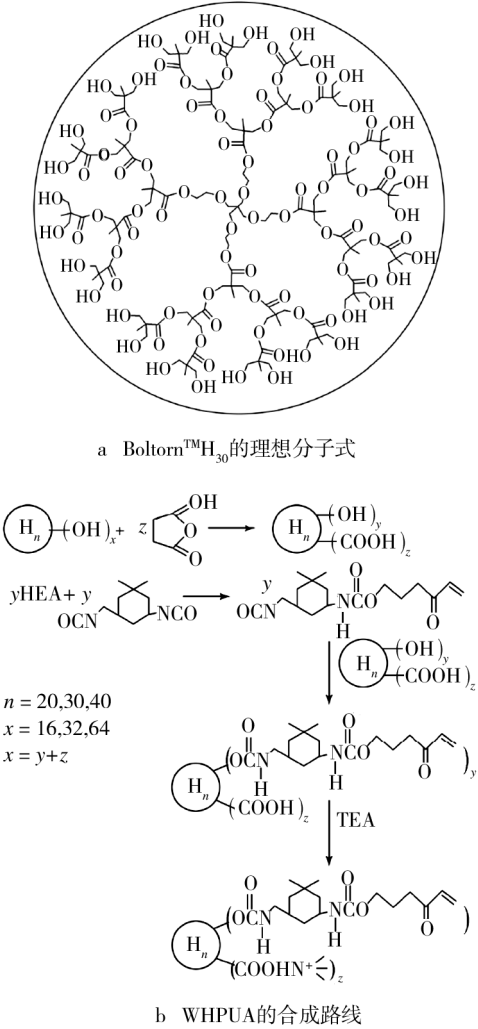


图 3 Boltorn™H₃₀的理想分子式和 WHPUA 的合成路线

Fig. 3 Idealized formula of Boltorn™H₃₀ and Synthesis route of WHPUA

苏林等^[35]以多元酸酐和单官能团环氧化物为原料,先制得超支化聚酯,通过引入甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)与超支化聚合物的端羟基和羧基进一步反应,最后加入三乙胺(TEA)中和成盐,得到可 UV 固化的水性超支化聚酯。结果表明,水性超支化树脂

末端羧基含量越多,水溶性越好;树脂的固化速率随着末端双键的增多而加快。

2.2 有机/无机杂化体系

水性 UV 光固化有机/无机杂化体系是水性 UV 树脂和无机材料的有效复合,将无机材料的高耐磨性、高耐候性等优点引入树脂当中,提高固化膜的综合性能^[36-37]。通过直接分散法、溶胶-凝胶法或插层法等,在 UV 固化体系中引入纳米 SiO₂^[38]或蒙脱土等无机粒子,即能制得光固化有机/无机杂化体系,此外还可以将有机硅单体引入到水性 UV 低聚物分子链中。

Zhan Chuyin 等^[39]采用二端羟丁基聚二甲硅氧烷(PDMS)在聚氨酯软链段中引入聚硅氧烷基团,并用丙烯酸单体适当稀释,得到有机/无机杂化乳液(Si-PUA)。树脂配成涂料经固化后,漆膜物理性能良好,并且具有高的接触角和耐水性。

梁红波等^[40]以自制的多羟基超支化聚氨酯、丁二酸酐、硅烷偶联剂 KH560、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和甲基丙烯酸羟乙酯等为原料,制得超支化杂化聚氨酯和光固化超支化聚氨酯,然后按照不同比例与正硅酸乙酯和钛酸正丁酯共混水解,制得了光固化超支化聚氨酯的 SiO₂/TiO₂ 有机无机杂化溶胶。结果表明,随着无机物含量的增加,杂化涂层的摆杆硬度增大,表面粗糙度变大, SiO₂ 杂化涂层的表面质量比 TiO₂ 杂化涂层好。

2.3 双重固化体系

为了解决水性 UV 树脂三维固化难、对厚涂层和有色体系固化难的缺点,并提高涂膜的综合性能,研究者们开发研究了光固化与其他固化体系相结合的双重固化体系^[41-42]。光固化/热固化、光固化/氧化还原固化、自由基光固化/阳离子光固化和光固化/湿固化等是目前常见的双重固化体系,并有部分体系已经得到应用,如 UV 电子保护胶是一种光固化/氧化还原或光固化/湿固化双重固化体系^[43]。

曾凡初等^[44]在聚丙烯酸乳液中引入功能单体乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯(AMME),并在低温下通过迈克尔加成反应引入光固化基团,合成热固化/UV 固化水性聚丙烯酸酯。在 60 ℃ 的恒温干燥、2×5.6 kW 的高压汞灯照射的条件下,树脂成膜后硬度达 3H,耐酒精擦拭达 158 次,耐碱性达 24 h。

2.4 环氧丙烯酸酯/聚氨酯丙烯酸酯复合体系

环氧丙烯酸酯涂膜具有硬度高、附着力好、光泽

度高和耐化学药品性好的优点,但柔韧性差,脆性大。水性聚氨酯丙烯酸酯具有耐磨性良好、柔韧性好等特点,但耐候性差。采用化学改性、物理共混或杂化的方法将两种树脂有效复合,可以改善单一树脂的性能,发挥二者的优势,从而研制出兼具二者优点的高性能光固化体系^[45]。

汪存东等人^[46]先用丙烯酸将环氧树脂 E44 中的环氧基酯化得到 EA;然后用 TDI、聚四氢呋喃二醇 (PTMG)、DMPA 和 HEMA 合成了水性 UV 聚氨酯丙烯酸酯;最后将两者按不同比例混合,水/乙醇作为引发剂,水性聚氨酯阴离子型水性聚氨酯丙烯酸酯为乳化剂,经乳化得到紫外光固化环氧丙烯酸酯/聚氨酯丙烯酸酯复合乳液。结果表明,改性使涂膜的柔韧性得到很大的改善,而对其它的性能影响较小。

2.5 大分子或可聚合型光引发剂

多数光引发剂为芳基烷基酮类小分子,光固化后不能完全分解,残留小分子或光解产物会迁移到涂层表面,引起黄变或臭味,影响固化膜的性能及其应用^[47]。研究者^[48]通过在超支化聚合物中引入光引发基团、丙烯酰基团和亲水基团,合成了水性大分子可聚合光引发剂,克服小分子光引发剂的弊病。安徽理工大学的王战思等^[49]先以丙烯酸甲酯和二乙醇胺为原料,反应合成一种 AB₂ 型单体 MB,再与作为核心的三羟甲基丙烷(TMP)反应合成端羟基超支化聚胺酯,然后用马来酸酐改性成含有端羧基的超支化聚胺酯,最后采用光引发剂 1173 对端羧基超支化聚胺酯进行封端改性,制备出两种可聚合超支化大分子光引发剂 HPAE-1-MA-1173 和 HPAE-2-MA-1173 (如图 4

所示)。研究结果表明,产物的紫外吸收较 1173 产生最大吸收红移,但是光引发速率较小分子光引发剂 1173 慢。

3 水性 UV 树脂的应用

随着人们环保意识的提高,水性光固化体系近年来受到越来越多的关注,但是对其应用研究却很少。目前,水性 UV 树脂主要应用在 UV 涂料和 UV 油墨上,包括水性 UV 纸上光油、水性 UV 木器漆、水性 UV 金属漆、水性 UV 柔印油墨、水性 UV 凹印油墨、水性丝印油墨等^[50]。水性 UV 纸上光油,包括水性 UV 上光油和水性 UV 底油,是最早应用的水性 UV 涂料,光泽度可达到 90 以上。水性 UV 涂料在木材涂饰业的应用价值很高,在成形木器和胶合板的涂装上尤为突出,因此水性 UV 木器漆也是目前使用较多的水性 UV 涂料^[51]。目前也有少数发达国家研制出的部分水性 UV 树脂产品性能达到汽车涂料的要求,在各种汽车涂料中也得到应用,如汽车底漆、面漆和罩光清漆等。随着人们对水性光固化体系的深入研究,水性 UV 树脂的种类将更加繁多,应用领域也将不断扩大。

4 结语

水性 UV 树脂目前仍处于研究开发阶段,虽然已有很多相关的文献报道,但真正投入市场的产品却很少,主要是由欧美等发达国家生产推出,如 UCB,ICI, CYTEC, BASF 等公司。水性 UV 树脂具有环保、节能、高效、黏度可控、涂膜性能优良等优点,能兼顾固化膜的硬度和柔韧性,具有极高的应用价值和广阔的市场前景。但是,水性 UV 树脂存在对基材的润湿性差、耐水性差、耐洗涤性差、储存稳定性差等缺陷,还有光固化过程中会残留小分子光引发剂和产生光解产物,这些都有待进一步改进。因此,克服水性 UV 树脂目前存在的弊病,研制出性能更加优异、应用更加广泛的水性光固化体系是发展水性 UV 树脂技术的当务之急。

研究者们认为,未来水性 UV 树脂发展的主要方向有:1) 开发低黏度、高固含量和高活性的多功能新型水性 UV 树脂,如超支化水性 UV 树脂等;2) 合成高转化率、高活性、低毒性、低体积收缩率的新型活性稀释剂,如含甲氧端基的(甲基)丙烯酸酯类活性稀释剂等;3) 制备大分子或可聚合型的高效光引发剂,如大

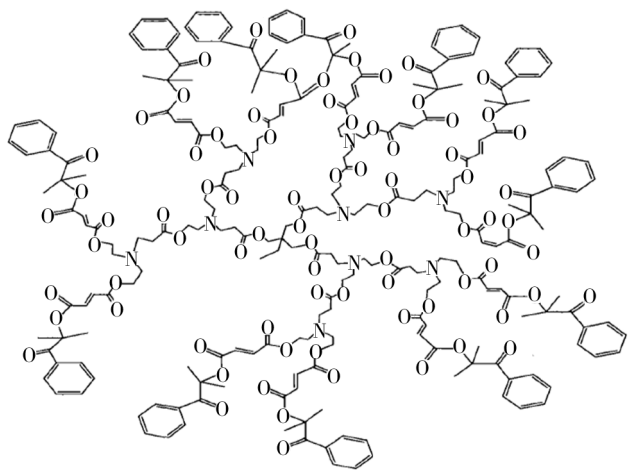


图 4 可聚合超支化大分子光引发剂 HPAE-2-MA-1173

Fig. 4 Polymerizable hyperbranched macromolecule photoinitiator HPAE-2-MA-1173

分子二苯甲酮光引发剂 Ominopol BP 等;4) 研究新型的杂化体系和固化体系,如有机/无机杂化体系、自由基光固化/热固化双重固化体系等。

参考文献

- [1] LIU Hong-bo, CHEN Ming-cai, HUANG Zhi-tang, et al. The Influence of Silicon-containing Acrylate as Active Diluent on the Properties of UV-cured Epoxydiacrylate Films[J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(3): 609—613.
- [2] 陈尊, 侯有军, 曾幸荣, 等. 水性紫外光固化树脂的研究进展[J]. *离子交换与吸附*, 2009, 25(4): 377—384.
CHEN Zun, HOU You-jun, ZENG Xing-rong, et al. Research Progress of Water-borne UV-curable Resin[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2009, 25(4): 377—384.
- [3] 姚伯龙, 罗侃, 杨同华, 等. 国内外水性紫外光固化涂料的研究进展[J]. *涂料技术与文摘*, 2007, 28(11): 1—4.
YAO Bo-long, LUO Kan, YANG Tong-hua, et al. Advance-ment & Application of Waterborne UV-Curable Coatings at Home and Abroad[J]. *Coatings Technology & Abstracts*, 2007, 28(11): 1—4.
- [4] 张高文, 褚衡, 李纯清. 水性紫外光固化涂料的研究进展[J]. *现代涂料与涂装*, 2008, 11(1): 16—19.
ZHANG Gao-wen, CHU Heng, LI Chun-qing. Research Progress in Waterborne UV-Curing Coatings[J]. *Modern Paint & Finishing*, 2008, 11(1): 16—19.
- [5] 姚永平, 崔艳艳, 董智贤, 等. 水性光固化涂料研究进展[J]. *涂料工业*, 2011, 41(8): 74—79.
YAO Yong-ping, CUI Yan-yan, DONG Zhi-xian, et al. Progress of Waterborne UV-curable Coatings[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2011, 41(8): 74—79.
- [6] 杨小毛, 杨建文, 陈用烈, 等. 光固化氨酯改性丙烯酸系水性涂料[J]. *功能高分子学报*, 1999, 12(3): 285—288.
YANG Xiao-mao, YANG Jian-wen, CHEN Yong-lie, et al. Photocurable Urethane Modified Water-borne Acrylic Coatings[J]. *Journal of Functional Polymers*, 1999, 12(3): 285—288.
- [7] 张洁, 张可达. 紫外光固化水性聚酯丙烯酸酯的合成与感光性能[J]. *苏州大学学报(自然科学)*, 2000, 16(2): 66—71.
ZHANG Jie, ZHANG Ke-da. Synthesis and Property of UV-curable Water-soluble Polyester Acrylate[J]. *Journal of Suzhou University(Natural Science)*, 2000, 16(2): 66—71.
- [8] BAJPAI M, SHUKLA V, KUMAR A. Film Performance and UV Curing of Epoxy Acrylate Resins[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2002, 44(13): 271—278.
- [9] HE Yong, XIAO Ming, WU Fei-peng, et al. Photopolymerization Kinetics of Cycloaliphatic Epoxide-acrylate Hybrid Monomer[J]. *Polym Int*, 2007, 56(10): 1292—1297.
- [10] KARATA S, KIZILKAYA C, KAYAMAN-Apohan N, et al. Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived UV-curable Organo-silica-titania Hybrid Coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2007, 60(2): 140—147.
- [11] DUAN Jing-kuan, KIM Chonung, JIANG Ping-kai. On-line Monitoring of Cycloaliphatic Epoxy/Acrylate Interpenetrating Polymer Networks Formation and Characterization of Their Mechanical Properties[J]. *J Polym Res*, 2009, 16(1): 45—54.
- [12] 黎朝, 祁元春, 张彦庆, 等. 紫外光固化脂环族环氧丙烯酸酯涂料的制备及性能[J]. *功能高分子学报*, 2012, 25(1): 62—67.
LI Zhao, QI Yuan-chun, ZHANG Yan-qing. Preparation and Properties of UV Curable Cycloaliphatic Epoxy Acrylate Coatings[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2012, 25(1): 62—67.
- [13] LIU Wan-shuang, WANG Zhong-gang. Silicon-containing Cycloaliphatic Epoxy Resins with Systematically Varied Functionalities: Synthesis and Structure/Property Relationships[J]. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212(9): 926—936.
- [14] LIU Wang-shuang, WANG Zhong-gang, XIONG Li, et al. Phosphorus-containing Liquid Cycloaliphatic Epoxy Resins Foreworkable Environment-friendly Electronic Packaging Materials[J]. *Polymer*, 2010, 51(21): 4776—4783.
- [15] ZHANG Xiao-hua, XU Wei-jian, CHEN Fan-cai, et al. Synthesis and Thermal Stability of a Novel Cycloaliphatic Epoxy Resin System[J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108(1): 518—522.
- [16] CHATTOPADHYAY D K, SANKAR P S, RAJU K V S N. Thermal and Mechanical Properties of Epoxy Acrylate/Methacrylates UV Cured Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 54(1): 10—19.
- [17] 臧利敏, 郭金山, 杨超. UV 固化环氧丙烯酸酯的合成和水性化研究[J]. *现代涂料与涂装*, 2010, 13(7): 37—40.
ZANG Li-min, GUO Jin-shan, YANG Chao. Synthesis and Waterborne Technology of UV-curing Epoxy Acrylate[J]. *Modern Paint & Finishing*, 2010, 13(7): 37—40.
- [18] BAYER MATERIALSCIENCE A. UV Cross-linkable Hard-coat Coatings Containing Silica with Urethane Acrylates; EP, 20090702669[P]. 2009-01-07.
- [19] 阿克苏诺贝尔股份有限公司. 光敏水性涂料组合物: 中国, 01818017. 5[P]. 2001-10-25.
Akzo Nobel Corporation. Photoactivatable Water Borne Coating Composition; CN, 01818017. 5[P]. 2001-10-25.
- [20] Bayer Materialscience LLC, LE-KHAC B I, HAIDER Karl W, et al. UV Curable Polyols and Polyurethane Compositions Made Therefrom; WO, 2005049748[P]. 2005-07-02.
- [21] Bayer Materialscience Ag. UV-Curable Polyurethane Dispersion; JP, 2007273745[P]. 2007-10-22.

- [22] 拜耳聚合物有限责任公司. 用于柔软触觉涂层的可 UV-固化的水性聚氨酯分散体; 中国, 200410063171. 5 [P]. 2004-06-18.
Bayer Polymers LLC. UV-curable Aqueous Polyurethane Dispersion Using in Soft-touch Coating; CN, 200410063171. 5 [P]. 2004-06-18.
- [23] 拜耳材料科学有限责任公司. 可辐射固化组合物; 中国, 200510113737. 5 [P]. 2005-10-14.
Bayer Materialscience LLC. Radiation Curable Compositions; CN, 200510113737. 5 [P]. 2005-10-14.
- [24] 拜耳材料科学有限责任公司. 可 UV 固化的涂料组合物; 中国, 200510067056. X [P]. 2005-04-27.
Bayer Materialscience LLC. To UV Curable Coating Composition; CN, 200510067056. X [P]. 2005-04-27.
- [25] 许飞, 胡中, 陈卫东, 等. 可 UV 固化水性聚氨酯技术在车用涂料中的最新进展 [J]. 涂料技术与文摘, 2011, 32 (8): 6—13.
XU Fei, HU Zhong, CHEN Wei-dong, et al. The Latest Review of UV Curable Waterborne Polyurethane Technology Applied in Automotive Coatings [J]. Coatings Technology & Abstracts, 2011, 32 (8): 6—13.
- [26] HWANG H D, PARK C H, MOON J L, et al. UV-curing Behavior and Physical Properties of Waterborne UV-curable Polycarbonate-based Polyurethane Dispersion [J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 72 (4): 663—675.
- [27] HWANG H D, KIM H J. Enhanced Thermal and Surface Properties of Waterborne UV-curable Polycarbonate-based Polyurethane (meth) Acrylate Dispersion by Incorporation of Polydimethylsiloxane [J]. Reactive & Functional Polymers, 2011, 71 (6): 655—665.
- [28] BAI Chen-yan, ZHANG Xing-yuan, DAI Jia-bing, et al. Effect of the Hard Segment on the Properties of UV Curable Waterborne Blocked Polyurethanes [J]. Journal of Polymer Research, 2008, 15 (1): 67—73.
- [29] XU He-ping, QIU Feng-xian, WANG Ying-ying, et al. UV-curable Waterborne Polyurethane-acrylate: Preparation, Characterization and Properties [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 73 (1): 47—53.
- [30] WANG F, HU J Q, TU W P. Study on Microstructure of UV-curable Polyurethane Acrylate Films [J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 62 (3): 245—250.
- [31] KIP B J, BERGHMANS T, PALMEN P, et al. On the Use of Recent Developments in Vibrational Spectroscopic Instrumentation in an Industrial Environment: Quicker, Smaller and More Robust [J]. Vibrational Spectroscopy, 2000, 24 (1): 75—92.
- [32] ASIF A, SHI W F, SHEN X F, et al. Physical and Thermal Properties of UV Curable Waterborne Polyurethane Dispersions Incorporating Hyperbranched Aliphatic Polyester of Varying Generation Number [J]. Polymer, 2005, 46 (24): 11066—11078.
- [33] ASIF A, HUANG C Y, SHI W F. Photopolymerization of Waterborne Polyurethane Acrylate Dispersions Based on Hyperbranched Aliphatic Polyester and Properties of the Cured Films [J]. Colloid Polymer Science, 2005, 283 (7): 721—730.
- [34] 冯春云, 孙宁, 姜少华, 等. UV 固化超支化聚氨酯丙烯酸树脂的研究进展 [J]. 化工进展, 2013, 32 (5): 1086—1090.
FENG Chun-yun, SUN Ning, JIANG Shao-hua, et al. Research Progress in UV-curable Hyperbranched Polyurethane Acrylic Resin [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32 (5): 1086—1090.
- [35] 苏琳, 姜浩, 罗凯, 等. UV 固化水性高支化聚酯 [J]. 热固性树脂, 2004, 19 (2): 17—20.
SU Lin, JIANG Hao, LUO Kai, et al. UV Curable Waterborne Hyperbranched Polyester [J]. Thermosetting Resin, 2004, 19 (2): 17—20.
- [36] KELLERA L, DECKER C, ZAHOUILY K, et al. Synthesis of Polymer Nanocomposites by UV-curing of Organoclay-acrylic Resins [J]. Polymer, 2004, 45 (22): 7437—7447.
- [37] ZONG Z G, HE J Y, SOUCEK M D. UV-curable Organic-Inorganic Hybrid Films Based on Epoxynorbornene Linseed Oils [J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 53: 83—90.
- [38] ZHANG Chu-yin, ZHANG Xing-yuan, DAI Jia-bing, et al. Synthesis and Progress of PDMS Modified Waterborne Polyurethane-acrylic Hybrid Emulsion by Solvent-free Method [J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 63 (2): 238—244.
- [39] XIAO Xin-yan, HAO Cai-cheng. Preparation of Waterborne Epoxy Acrylate/Silica Sol Hybrid Materials and Study of Their UV Curing Behavior [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2010, 357 (1/2/3): 82—87.
- [40] 梁红波, 李京, 熊磊, 等. 基于光固化超支化聚氨酯的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 有机无机杂化涂料的制备及表征 [J]. 表面技术, 2012, 41 (3): 124—129.
LIANG Hong-bo, LI Jing, XIONG Lei, et al. Preparation and Characterization of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Organic-Inorganic Hybrid Coatings Based on UV Curable Hyperbranched Polyurethane [J]. Surface Technology, 2012, 41 (3): 124—129.
- [41] DECKER C, MASSON F, SCHWALM R. Dual-curing of Waterborne Urethane-acrylate Coatings by UV and Thermal Processing [J]. Macromol Mater Eng, 2003, 288 (1): 17—28.
- [42] SU Yu-chieh, CHENG Liao-ping, CHENG Kuo-chung, et al. Synthesis and Characterization of UV- and Thermo-curable Difunctional Epoxyacrylates [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 39 (6): 540—549.
- [43] 金养智. 水性光固化材料 [J]. 热固性树脂, 2006, 21 (21): 25—30.
JIN Yang-zhi. Waterborne UV/EB Cured Material [J].

- Thermosetting Resin, 2006, 21(21): 25—30.
- [44] 曾凡初, 梁亮, 贺亮洪, 等. 水性聚丙烯酸酯热-UV 辐射交联涂层材料的研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(12): 49—51.
- ZENG Fan-chu, LIANG Liang, HE Liang-hong, et al. Study on Heat-UV Radiation Cross-linking Film of Waterborne Polyacrylate[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(12): 49—51.
- [45] 李祥, 姚伯龙, 褚路轩. 高性能水性 UV 固化聚氨酯的合成与性能研究[J]. 涂料工业, 2012, 42(2): 6—9.
- LI Xiang, YAO Bo-long, CHU Lu-xuan. Syntheses and Properties of High Performance Waterborne UV-curing Polyurethane[J]. Paint & Coatings Industry, 2012, 42(2): 6—9.
- [46] 汪存东, 王久芬. 紫外光固化环氧-丙烯酸酯/聚氨酯-丙烯酸酯复合型水性涂料的研制[J]. 涂料工业, 2005, 35(2): 1—4.
- WANG Cun-dong, WANG Jiu-fen. The Development of UV-curable Epoxy-acrylate/Polyurethane-acrylate Composite Waterborne Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2005, 35(2): 1—4.
- [47] 焦泽鹏. 水性紫外光固化树脂的合成以及结构与性能研究[D]. 广州: 暨南大学, 2010.
- JIAO Ze-peng. Synthesis, Structural and Properties of Water-based UV-curable Resins[D]. Guangzhou: Jinan University, 2010.
- [48] 王君霞, 张力, 石光. 水性 UV 固化涂料用超支化大分子光引发剂的合成与表征[J]. 涂料工业, 2010, 40(7): 1—4.
- WANG Jun-xia, ZHANG Li, SHI Guang. Synthesis and Characterization of Hyperbranched Macromolecules Photoinitiator for Waterborne UV-curable Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2010, 40(7): 1—4.
- [49] 王战思. 可聚合超支化大分子光引发剂的合成与研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2011.
- WANG Zhan-si. Synthesis and Study of Polymerisable Hyperbranched Macromolecular Photoinitiators[D]. Huainan: Anhui University of Science & Technology, 2011.
- [50] 李树英, 段洪东, 秦大伟, 等. 紫外光固化水性树脂的研究与应用[J]. 高分子通报, 2007(7): 45—49.
- LI Shu-ying, DUAN Hong-dong, QIN Da-wei, et al. Research and Application on UV-curing Waterborne Resin[J]. Polymer Bulletin, 2007(7): 45—49.
- [51] 魏杰, 金养智. 光固化涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- WEI Jie, JIN Yang-zhi. UV-Curable Coatings[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.

(上接第 104 页)

- [17] SMITH R L, CHUANG S F, COLLINS S D. A Theoretical Model of the Formation Morphologies of Porous Silicon[J]. Journal of Electronic Materials, 1988, 17(6): 533—541.
- [18] LEHMANN V. The Physics of Macroporous Silicon Formation[J]. Thin Solid Films, 1995, 255(1/2): 1—4.
- [19] LEHMANN V, RONNEBECK S. The Physics of Macroporous Silicon Formation in Low-doped P-type Silicon[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(8): 2968—2975.
- [20] LEHMANN V, STENGL R, LUIGART A. On the Morphology and the Electrochemical Formation Mechanism of Mesoporous Silicon[J]. Materials Science and Engineering: B, 2000, 69/70: 11—22.
- [21] SEARSON P C, MACAULAY J M, PROKES S M. The Formation, Morphology, and Optical Properties of Porous Silicon Structures[J]. Journal of Electrochemical Society, 1992, 139(11): 3373—3377.

(上接第 125 页)

- [48] 赵彦辉,肖金泉,杜昊,等.一种磁场和电场增强的电弧离子镀长管内壁镀膜方法:中国,201010244662.5[P]. 2010-08-04.
- ZHAO Yan-hui, XIAO Jin-quan, DU Hao, et al. An Method of Magnetic and Electric Field Enhanced Arc Ion Plating for Coating Inner Surface of Long Tube; China, 201010244662.5 [P]. 2010-08-04.
- [49] 赵彦辉,肖金泉,杜昊,等.用于长管内壁镀膜的磁场和电场增强的电弧离子镀膜装置:中国,201010244664.4[P]. 2012-02-08.
- ZHAO Yan-hui, XIAO Jin-quan, DU Hao, et al. Apparatus
- of Magnetic and Electric Field Enhanced Arc Ion Plating for Coating Inner Surface of Long Tube; China, 201010244664.4 [P]. 2012-02-08.
- [50] WESEMEYER H, VELTROP H. Method and Device for Coating Cavities of Objects; US, 5026466[P]. 1991-06-25.
- [51] 王敬达.金属筒内壁的耐磨层离子真空镀膜方法:中国, 201110275903.7[P]. 2012-01-18.
- WANG Jing-da. Method of Ion Vacuum Film Deposition of Wear-resistant Layers for Inner Surface of Metal Tube; China, 201110275903.7[P]. 2012-01-18.