

# UV 固化水性含氟聚氨酯丙烯酸酯的制备与性能表征

王 杰, 杨明君\*, 陈 丽, 刘 耿, 王崇杰

(西南石油大学新能源与材料学院, 四川 成都 610500)

**摘要:**通过阴离子自乳化法成功合成了水性聚氨酯丙烯酸酯(WPUA)低聚物,然后用 WPUA 低聚物、二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、甲基丙烯酸六氟丁酯(HFBMA)、光引发剂(Darocur 1173)制备出了不同 HFBMA 含量的紫外光固化水性含氟聚氨酯丙烯酸酯(UV-WFPUA)固化膜。用 FT-IR、SEM 对 UV-WFPUA 固化膜结构、形貌进行表征,并考察了 HFBMA 对水性聚氨酯丙烯酸酯固化膜耐水性、力学性能、耐热性等性能的改善效果。结果表明,引入 HFBMA 后,水性聚氨酯丙烯酸酯固化膜的耐水性、耐热性以及力学性能都有明显提高。当 HFBMA 质量分数在 10% 时,凝胶率为 93.24%、吸水率为 4.32%、水接触角为 83.8°、铅笔硬度为 3H、拉伸强度为 5.08 MPa、断裂伸长率为 16.14%,UV-WFPUA 固化膜综合性能最佳。

**关键词:**紫外光固化;水性聚氨酯;丙烯酸酯;有机氟;耐水性

中图分类号:TQ630.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)S-0256-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.S.051

## Preparation and performance characterization of UV-curable waterborne fluorine-containing polyurethane acrylate

WANG Jie, YANG Ming-jun\*, CHEN Li, LIU Geng, WANG Chong-jie

(School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

**Abstract:** Waterborne polyurethane acrylate (WPUA) oligomer is successfully synthesized via anionic self-emulsification method, and then UV-curable waterborne fluorine-containing polyurethane acrylate (UV-WFPUA) cured films with different hexafluorobutyl methacrylate (HFBMA) contents are prepared from WPUA oligomer, tripropylene glycol diacrylate (TPGDA), HFBMA and Darocur1173 photo initiator. The structure and morphology of UV-WFPUA cured films are characterized by means of FT-IR and SEM, and the effects of HFBMA on the water resistance, mechanical properties, heat resistance and other properties of the films are investigated. Research results show that water resistance, heat resistance and mechanical properties of UV-WFPUA cured films have significantly been improved after the addition of HFBMA. As HFBMA content is 10 wt%, the gel fraction of the films reaches 93.24%, the water absorption reaching 4.32%, the water contact angle 83.8°, the pencil hardness 3H, the tensile strength 5.08 MPa, and the elongation at break 16.14%, showing the best overall performance.

**Key words:** UV curing; waterborne polyurethane; acrylates; organic fluorine; water resistance

随着社会的不断发展,人们的环保意识也不断增强,于是世界各国纷纷颁布新的环保法案。传统溶剂型涂料因排放大量挥发性有机化合物(VOC)污染环境,现在正逐渐被新型环保涂料所淘汰<sup>[1]</sup>。紫外光(UV)固化涂料因具有污染少、固化快、能耗低等优点,在当前的新型环保涂料中发展较为迅速。UV 固化涂料的组成一般有反应性低聚物、光引发剂、活性稀释剂单体以及一些相关助剂<sup>[2]</sup>。水性聚氨酯丙烯酸酯(WPUA)由于综合了聚丙烯酸酯(PA)和水性聚氨酯(WPU)的优点,具有优异的耐磨性、粘结性、柔韧性、阻燃性,因此一直是 UV 固化涂料中使用较广的低聚物<sup>[3-4]</sup>。

紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯(UV-WPUA)兼具了水性化技术和 UV 固化技术的优点,所以它不仅能够实现 VOC 低排放,满足现代涂料绿色环保发展要求,而且固化效率高,可以流水线生产,进而满足当前工业快速发展的需求<sup>[5-6]</sup>。然而,UV-WPUA 材料本身性能仍有一些不足,如亲水基团的存在导致 UV-WPUA 固化膜的耐水性不如溶剂型聚氨酯丙烯酸酯,其机械性能也比溶剂型聚氨酯丙烯酸酯差,极大地限制了其应用领域<sup>[7-9]</sup>。为了扩展应用领域,科研人员纷纷对其进行改性研究,大量科研实验已证明,在 WPUA 链段上引入强疏水基团,可以显著改善其性能<sup>[10-12]</sup>。

收稿日期:2021-04-08;修回日期:2021-06-11

基金项目:西南石油大学引进人才项目(201331010015)

作者简介:王杰(1996-),男,硕士生,研究方向为水性聚氨酯高分子材料,1358667375@qq.com;杨明君(1976-),男,博士后,教授,研究方向为高分子材料理论及应用,通讯联系人,myang@swpu.edu.cn。

在所有元素中,氟(F)具有最强的电负性(4.0)、最低的极化率、较小的原子半径,所以C—F键键长短、键能高(485.6 kJ/mol)。含氟聚合物具有良好的热稳定性、耐候性、耐化学腐蚀性、耐水性<sup>[13]</sup>。在WPUA链段上引入含氟基团对WPUA进行改性,是目前的研究热点之一。

通过阴离子自乳化法自制了双键封端的WPUA低聚物。然后又以WPUA低聚物、甲基丙烯酸六氟丁酯(HFBMA)、光引发剂Darocur 1173和二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)为原料制备了一系列不同HFBMA含量的紫外光固化水性含氟聚氨酯丙烯酸酯(UV-WPUA)固化膜。利用红外光谱、扫描电镜、热重分析等手段,研究了HFBMA对光固化膜结构与性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及预处理

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,分析纯),2,2-二羟甲基丙酸(DMPA,分析纯),聚丙二醇(PPG2000,工业纯),二月桂酸二丁基锡(DBTDL,分析纯),甲

基丙烯酸羟乙酯(HEMA,分析纯),三乙胺(TEA,分析纯),Darocur 1173(分析纯),TPGDA(分析纯),HFBMA(分析纯)。DBTDL、TEA、HEMA、丙酮等试剂在使用前加入活化处理好的4A分子筛提前脱水干燥2周,PPG2000与DMPA在实验前需要放入真空干燥箱中在真空度为0.85 MPa、温度为120℃下干燥2 h,然后放入玻璃干燥器中密封保存待用。

### 1.2 WPUA乳液的制备

采用阴离子自乳化法合成了WPUA乳液,并通过甲苯-二正丁胺法测定剩余—NCO含量来判断实验过程的反应进度。WPUA乳液合成路线如图1所示。首先,在装有机械搅拌器、恒压滴液漏斗、温度计和回流冷凝管的四口烧瓶中加入计量好的PPG2000、IPDI,通入氮气以及滴加3滴催化剂DBTDL,一边搅拌一边升温至60℃,反应2 h后升温至85℃;将计量好的DMPA溶解在NMP中,随后将它滴加到四口烧瓶中,继续反应2 h后降温至60℃;将含有少量阻聚剂的HEMA缓慢滴加到四口烧瓶中,封端反应5 h,在反应期间加入适量丙酮调节体系黏度;最后,降温至40℃,往四口烧瓶中滴加计量

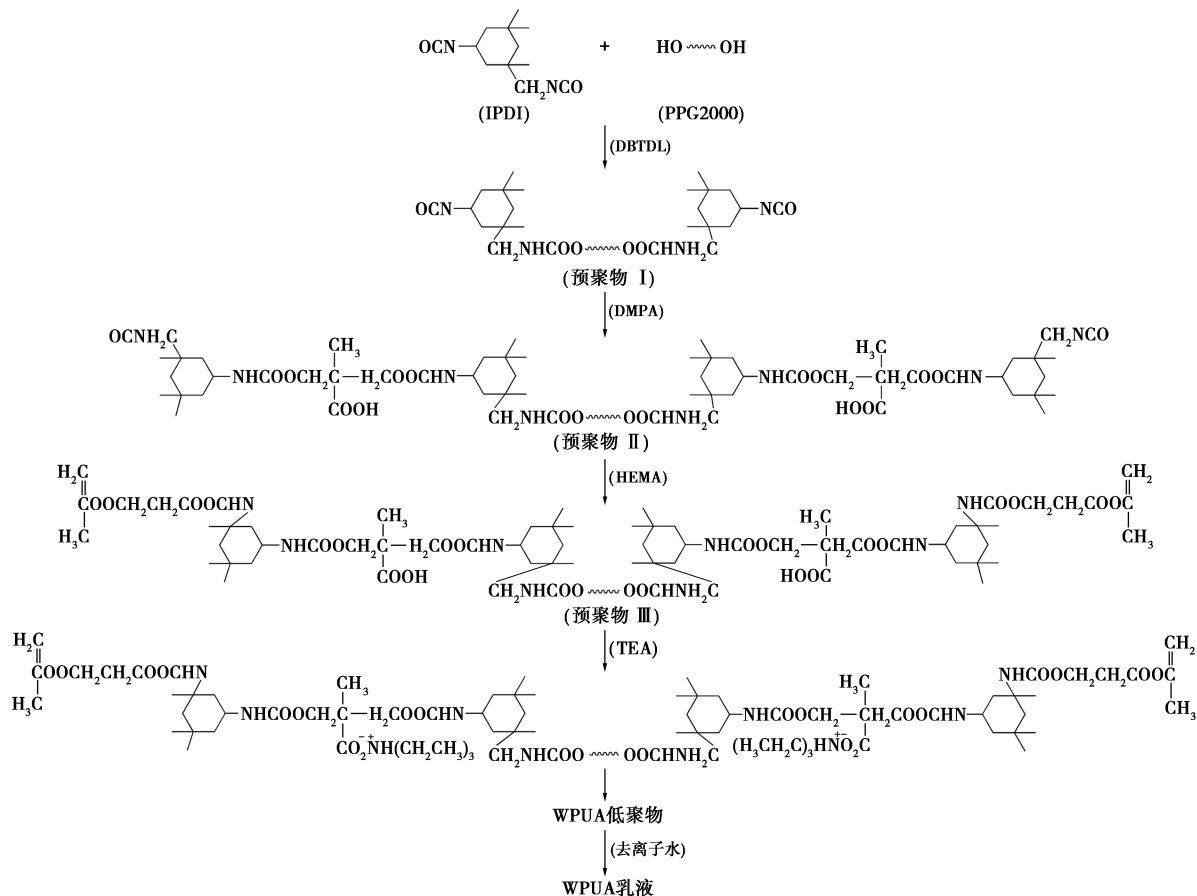


图1 WPUA乳液合成路线图

好的 TEA, 中和成盐反应 0.5 h 后, 在高速搅拌下加入去离子水乳化 0.5 h, 充分乳化后得到固含量为 30%、 $R$  值  $[n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})]$  为 1.6 的 WPUA 乳液。

### 1.3 UV-WFPUA 固化膜的制备

UV-WFPUA 固化膜制备的具体流程如图 2 所示。将制备好的 WPUA 乳液、HFBMA、Darocur 1173 以及 TPGDA 按照表 1 的配比进行配制<sup>[14]</sup>, 然后在 30℃ 下将它们磁力搅拌或超声搅拌 0.5 h, 等到混合溶液中气泡基本消失后, 在聚四氟乙烯模具中倒入混合溶液, 在室温下自然干燥 2 d, 待其表面不再流动时, 放入紫外光固化机中, UV 固化 30 s 后便成功制备了一系列不同 HFBMA 含量的 UV-WFPUA 固化膜。脱模处理后, 将其放入洁净的玻璃干燥器中密封保存。

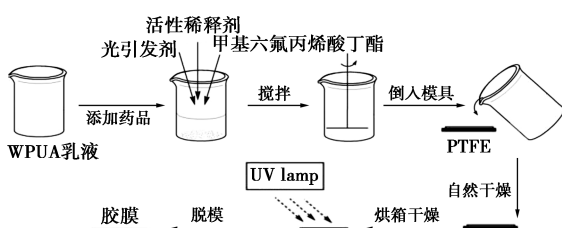


图 2 UV-WFPUA 固化膜制备流程图

表 1 UV-WFPUA 涂料配方 wt/%

固化膜样品	WPUA	TPGDA	HFBMA	光引发剂
1-UV-WFPUA	80	17	0	3
2-UV-WFPUA	75	17	5	3
3-UV-WFPUA	70	17	10	3
4-UV-WFPUA	65	17	15	3
5-UV-WFPUA	60	17	20	3

### 1.4 测试表征

对 WPUA 乳液储存稳定性、乳液平均粒径、WPUA 乳液黏度等性能进行了测试。通过红外光谱仪和扫描电镜对 UV-WFPUA 固化膜的结构进行了表征分析, 并在氮气气氛下测试了固化膜的热稳定性, 还对固化膜的水接触角、拉伸强度与断裂伸长率以及硬度等进行了测量。

#### (1) 凝胶率测试

将光固化膜剪成 20 mm×20 mm 的大小, 称量其质量, 浸泡在丙酮溶液中, 在 48 h 后将它取出用滤纸擦拭干净, 然后放入真空干燥箱在 30℃ 下烘干至质量不再变化, 再次称重。凝胶率  $G$  可用公式(1)计算:

$$G = (m_1/m_2) \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $m_1$  为放入烘箱前固化膜的质量;  $m_2$  为放入烘箱后固化膜的质量。

#### (2) 吸水率测试

将光固化膜剪成 20 mm×20 mm 的尺寸, 称其质量, 放入去离子水中, 在室温下浸泡 24 h 后取出固化膜, 然后用洁净干燥的滤纸把光固化膜表面的去离子水快速擦拭干净, 再次称重。吸水率  $w$  按公式(2)计算:

$$w = [(w_1 - w_2)/w_1] \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $w_1$  为光固化膜放入去离子水前的质量;  $w_2$  为光固化膜放入去离子水后的质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 WPUA 乳液的性能

$R$  值一般指的是体系中异氰酸根基团物质的量与羟基的物质的量之比, 即  $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ , 它的大小会直接影响 WPUA 乳液的性能。随着  $R$  值的增大, WPUA 乳液的外观逐渐由透明浅蓝到半透明浅蓝再到乳白。不同  $R$  值的 WPUA 乳液平均粒径、黏度、稳定性的测试结果如表 2 所示。由表 2 可知, 除  $R$  值为 2.2 的 WPUA 乳液之外, 其余乳液在常温下有 6 个月以上的储存期。WPUA 乳液的平均粒径随着  $R$  值的增大而增大, 这是因为当  $R$  值增大时, DMPA 含量减少, 亲水基团 ( $-\text{COOH}$ ) 含量下降, WPUA 分子链间的静电斥力相应下降, 导致其粒径增大<sup>[15]</sup>。WPUA 乳液的黏度随着  $R$  值增大而减小, 一方面是因为  $R$  值增大, 亲水离子基团含量下降, 双电层的电凝滞效应减弱, 胶粒运动更容易, 所以乳液黏度降低; 另一方面,  $R$  值增大会导致剩余的一 NCO 含量增加, 在整个反应过程中一 NCO 的反应速率加快, 导致形成的聚合物分子量较小, 乳化更容易, 因此黏度减小<sup>[16]</sup>。综上所述, 当  $R$  值为 1.6 时, WPUA 乳液储存稳定性较好, 平均粒径较小, 黏度适中, 因此后续实验 WPUA 乳液的  $R$  值均选为 1.6。

表 2 WPUA 乳液的性能

$R$ 值	储存稳定性	平均粒径/nm	黏度/(mPa·s)
1.4	稳定	82.7	12.03
1.6	稳定	114.4	6.32
1.8	稳定	194.1	5.38
2.0	稳定	251.8	4.55
2.2	不稳定	—	—

## 2.2 固化膜红外光谱分析

图3为3-UV-WFPUA固化膜红外光谱图。2 270  $\text{cm}^{-1}$ 处—NCO的特征吸收峰消失,说明IPDI已完全参与反应;3 416  $\text{cm}^{-1}$ 处的宽吸收带为典型的—NH特征吸收峰,并且在1 710  $\text{cm}^{-1}$ 出现C=O的特征吸收峰以及在1 530  $\text{cm}^{-1}$ 处C—N的吸收峰说明生成了氨基甲酸酯基;1 165、1 243  $\text{cm}^{-1}$ 处分别是—CF<sub>2</sub>和—CF<sub>3</sub>的特征吸收峰;1 072  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了C—F键的特征吸收峰;除此之外,在657  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了一CF<sub>3</sub>的摇摆振动峰。以上表明含氟基团已被成功引入到WPUA中。

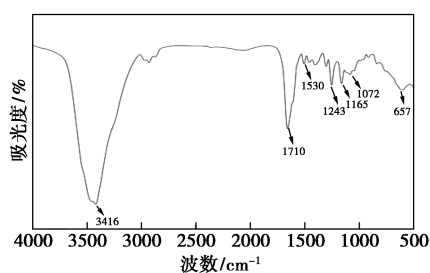


图3 3-UV-WFPUA固化膜红外光谱图

## 2.3 固化膜凝胶率、吸水率与接触角

UV-WFPUA固化膜样品的凝胶率、吸水率与接触角测试结果如表3和图4所示。由表3可知,随着HFBMA含量的增大,UV-WFPUA固化膜的凝胶率从92.17%增长到94.66%,这表明添加HFBMA可以提高光固化膜中的双键转化率,从而提高光固化膜的交联密度,增大其凝胶率。UV-WFPUA固化膜样品的吸水率在不添加HFBMA时为8.13%,但是在添加质量分数5%的HFBMA时其吸水率迅速下降,证明引入含氟基团可以显著改善耐水性。当HFBMA质量分数为10%时,UV-WFPUA固化膜的吸水率仅为4.32%,说明其具有良好的耐水性。但是当HFBMA含量进一步上升时,吸水率下降幅度变小,这是因为含氟基团会迁移至UV-WFPUA固化膜表面,并且在UV-WFPUA固化膜表面富集,当表面含氟基团达到饱和时,吸水率下降幅度便不再明显。UV-WFPUA固化膜的水接触角与吸水率变化趋势相反,随着HFBMA含量的上升逐渐增大,其原因一方面是固化膜的交联密度随着HFBMA含量的上升逐渐增大;另一方面是含氟基团富集在表面,降低了表面自由能,形成了相对疏水的表面<sup>[17]</sup>。综上所述,再考虑到生产成本和生态环保等因素,HFBMA含量控制在质量分数10%较为合适。

表3 UV-WFPUA固化膜的凝胶率、吸水率与接触角

固化膜样品	凝胶率/%	吸水率/%	接触角/(°)
1-UV-WFPUA	92.17	8.13	53.0
2-UV-WFPUA	92.73	5.29	74.5
3-UV-WFPUA	93.24	4.32	83.8
4-UV-WFPUA	94.41	4.15	85.0
5-UV-WFPUA	94.66	4.02	86.9

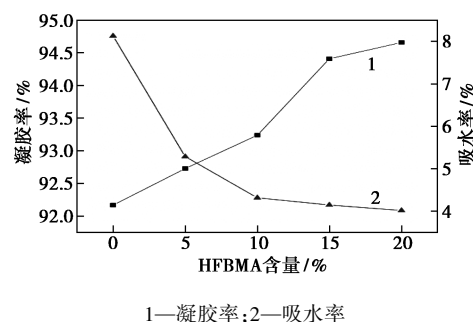


图4 UV-WFPUA固化膜的吸水率和凝胶率

## 2.4 固化膜力学性能

UV-WFPUA固化膜的硬度、拉伸强度和断裂伸长率测试结果如表4所示,膜的拉伸强度与断裂伸长率如图5所示。由表4可知,UV-WFPUA固化膜的硬度之所以会随着HFBMA含量的增加而增加,是因为HFBMA在聚氨酯链段中属于硬段,随着硬段含量的上升UV-WFPUA固化膜的硬度会相应增大。随着HFBMA含量的增加,UV-WFPUA固化膜

表4 UV-WFPUA固化膜的力学性能

固化膜样品	硬度	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
1-UV-WFPUA	2H	1.94	21.55
2-UV-WFPUA	3H	4.91	16.63
3-UV-WFPUA	3H	5.08	16.14
4-UV-WFPUA	3H	5.32	15.26
5-UV-WFPUA	4H	5.74	12.31

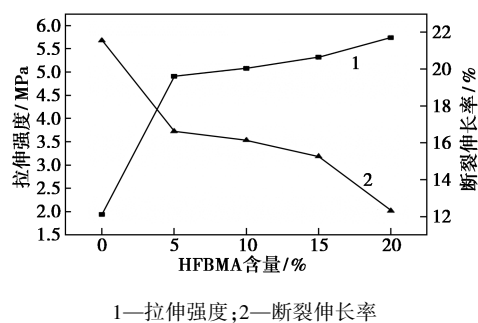
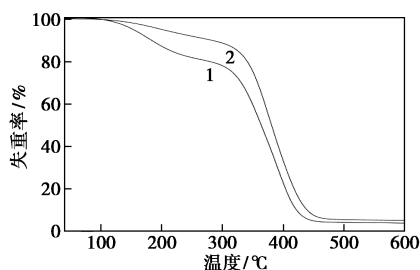


图5 UV-WFPUA固化膜的拉伸强度和断裂伸长率

拉伸强度增大,断裂伸长率降低,这可能是由于含氟链段的刚性较强导致的。除此之外,引入含氟基团后,氢键的数量也会增加,这也导致了其拉伸强度增加、断裂伸长率降低<sup>[18]</sup>。

### 2.5 固化膜热稳定性

图 6 是 1-UV-WFPUA 和 3-UV-WFPUA 固化膜的 TGA 曲线。由图 6 可知,UV-WFPUA 固化膜通常有 2 个热降解过程,第一个热降解阶段是在 130~290℃ 范围内,这一阶段主要是 WPUA 硬段结构的分解。1-UV-WFPUA 固化膜在第一阶段开始失重的温度是在 130℃ 左右,而 3-UV-WFPUA 固化膜明显开始失重的温度是在 160℃ 左右,由于引入了 HFBMA,硬段失重温度上升,并且利用 HFBMA 改性后,在第二个热降解阶段即 WPUA 软段结构分解阶段(温度范围为 320~460℃),降解温度也有小幅度的增加。这可以归因于 C—F 键键长短、键能高,它的断裂需要较高的温度,因此材料耐热性提高<sup>[19]</sup>。除此之外,氟会沿着碳链呈螺旋状分布,对碳链起到一定的屏蔽保护作用,在面对高温时,含氟基团会最早发生分解,所以 3-UV-WFPUA 固化膜的热稳定性比 1-UV-WFPUA 固化膜好。



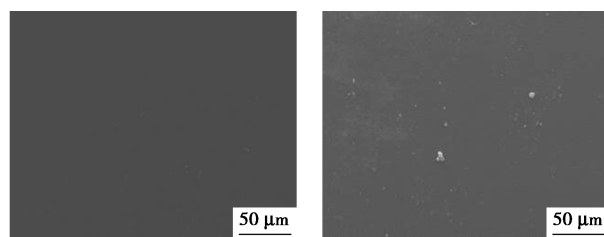
1—1-UV-WFPUA; 2—3-UV-WFPUA

图 6 1-UV-WFPUA 和 3-UV-WFPUA 固化膜的 TGA 曲线

### 2.6 固化膜扫描电镜分析

采用电子扫描电镜对 1-UV-WFPUA 以及 3-UV-WFPUA 固化膜样品断裂面进行分析,如图 7 所示。扫描电镜测试结果表明,不含 HFBMA 的 1-UV-WFPUA 固化膜样品断裂面较为光滑,而含 HFBMA 的 3-UV-WFPUA 固化膜样品断裂面相对粗糙。除此之外,在 3-UV-WFPUA 固化膜断裂面的扫描电镜图中观察到不同大小和形状的凸起物,这是因为预干燥处理后,伴随着体系中水的蒸发含氟基团浓度上升,在 UV 固化时,含氟基团会向固化膜表面迁移并逐渐富集,但是含氟链段与聚氨酯软段之间热性能的不相容性会导致微相分离,这些凸起物便是含氟链段富集形成的<sup>[20]</sup>。此外,在两个不

相容的部分之间没有观察到裂纹,这说明 3-UV-WFPUA 固化膜具有良好的交联结构。



(a) 1-UV-WFPUA (b) 3-UV-WFPUA

图 7 固化膜断裂面扫描电镜图

## 3 结论

以 WPUA 作为低聚物,HFBMA 和 TPGDA 作为活性稀释剂,Darocur 1173 作为光引发剂,制备了一系列不同 HFBMA 含量的 UV-WFPUA 固化膜。FT-IR 测试结果表明,UV-WFPUA 固化膜的结构与理论结构基本一致。SEM 测试结果表明,UV-WFPUA 固化膜断裂面没有裂纹,具有良好的交联结构。此外,在引入含氟基团后,WPU 固化膜的耐水性、力学性能、耐热性等都明显提高。考虑到成本以及环保等因素,HFBMA 质量分数在 10% 时 UV-WFPUA 固化膜的综合性能最佳。UV-WFPUA 作为一种优秀的防水材料,在湿润环境下也有较好的应用,对 WPU 涂料扩展应用范围具有重要意义。

### 参考文献

- [1] 罗帅.水性涂料的研究进展[J].现代涂料与涂装,2015,18(12):1-6.
- [2] 张彤.高官能度水性聚氨酯丙烯酸酯的结构改性和应用研究[D].长沙:国防科学技术大学,2010.
- [3] 冯利邦,苏致兴,郭金山.紫外光固化水性聚氨酯-丙烯酸酯涂料研究[J].兰州大学学报(自然科学版),2004,40(3):45-52.
- [4] 王萃萃,张彪,戴震,等.紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯的研究进展[J].聚氨酯,2009,(8):64-67.
- [5] Qiu F, Xu H, Wang Y, et al. Preparation, characterization and properties of UV-curable waterborne polyurethane acrylate/SiO<sub>2</sub> coating[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2012, 9(5): 503-514.
- [6] Chang C W, Lu K T. Natural castor oil based 2-package waterborne polyurethane wood coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 75(4): 435-443.
- [7] Xu J, Rong X, Chi T, et al. Preparation, characterization of UV-curable waterborne polyurethane-acrylate and the application in metal iron surface protection[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(5): 3142-3152.

(下转第 264 页)

## 参考文献

- [1] 彭近新,陈慧君.水质富营养化与防治[M].北京:中国环境科学出版社,1988.
- [2] 赵增迎,黄成华.沸石吸附污水中磷污染物的研究[J].上海化工,2005,30(5):5-7.
- [3] 兰倩.活性炭吸附处理含盐有机废水的研究[D].青岛:青岛科技大学,2019.
- [4] 张悦悦,杨瑛.活性炭脱附再生方法在废水处理中的应用[J].林业机械与木工设备,2017,45(9):10-16.
- [5] 丁文成,闫凤冬,赵洪伟,等.饮用水除砷材料吸附特性及影响因素分析[J].环境工程学报,2013,7(3):873-878.
- [6] Sarioglu M. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite [J]. Separation and Purification Technology, 2005, 41(1): 1-11.
- [7] 董颖博,林海,刘泉利.化学改性对沸石去除水中碳、氮污染物的影响[J].四川大学学报:工程科学版,2015,47(3):193-199.
- [8] Camilo C, Carmen G, Paula M. Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2005, 80(4): 477-481.
- [9] 杨炳飞.复合人工沸石颗粒脱氮除磷性能研究[D].北京:北京科技大学,2016.
- [10] Wan C, Ding S, Zhang C, et al. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from sludge fermentation liquid by zeolite adsorption: Mechanism and application [J]. Separation & Purification Technology, 2017, 180: 1-12.
- [11] 蔡玉曼,姬辰.天然沸石改性应用研究进展[J].地质学刊,2008,32(3):224-248.
- [12] 张铨昌.沸石吸附性能及其在环境保护中的应用[J].材料导报,1998,12(3):38-41.
- [13] 丁晔,张立娟,侯景树,等.沸石在氨氮废水处理中的应用及研究进展[J].工业水处理,2009,29(6):5-9.
- [14] 王锐刚,成坚.改性粉煤灰处理生活污水中磷的试验研究[J].水处理技术,2013,(1):97-100.
- [15] 张楠,张大志.改性沸石除磷影响因素的正交试验分析[J].天津城市建设学院学报,2007,13(2):131-134.
- [16] 李辉,左金龙,王军霞.天然沸石及其改性对污水中磷的吸附[J].哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2015,31(3):311-314.
- [17] 刘远金,张新明.天然沸石对鱼塘水及生活污水的氮磷去除效应[J].农业环境保护,2002,21(4):331-333.
- [18] 马永娴,张焕祯,范育鹏,等.改性人造沸石吸附处理高氟饮用水的试验研究[J].水处理技术,2011,(1):51-54.
- [19] 李国光,田瑞华,韩文彪,等.沸石吸附城市有机废弃物厌氧发酵沼液氨氮研究[J].水处理技术,2019,(12):42-45.
- [20] Wang S, Peng Y L. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(1): 11-24.
- [21] Raheleh M, Jahangir A K, Sayed S E, et al. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite [J]. Applied Clay Science, 2011, 51(3): 323-329. ■
- .....
- (上接第 260 页)
- [8] Zhang J, Wu D, Yang D, et al. Environmentally friendly polyurethane composites: Preparation, characterization and mechanical properties [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18(2): 128-134.
- [9] Hwang H D, Moon J I, Choi J H, et al. Effect of water drying conditions on the surface property and morphology of waterborne UV-curable coatings for engineered flooring [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15(3): 381-387.
- [10] 刘伟,洪鹏,崔艳艳,等.有机硅改性水性聚氨酯的合成及其光固化动力学[J].功能材料,2015,46(15):15064-15068.
- [11] Zhao J, Zhou T, Zhang J, et al. Synthesis of a waterborne polyurethane-fluorinated emulsion and its hydrophobic properties of coating films [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(49): 19257-19264.
- [12] Liang H, Lv C, Xiong L, et al. Synthesis and characterization of novel UV-curable waterborne fluorinated polyurethane acrylate latex [J]. Asian Journal of Chemistry, 2014, 26(2): 350.
- [13] 徐吉成,蒋艳,吴海燕,等.有机氟改性聚氨酯丙烯酸酯乳液的合成及性能[J].电镀与涂饰,2017,36(22):1198-1204.
- [14] Xu J, Jiang Y, Zhang T, et al. Fabrication of UV-curable waterborne fluorinated polyurethane-acrylate and its application for simulated iron cultural relic protection [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2018, 15(3): 535-541.
- [15] 钱帆,张旭东,胡军保,等. UV 固化水性聚氨酯丙烯酸酯的合成与性能 [J]. 热固性树脂, 2011, 26(5): 25-29.
- [16] 岳鑫,张瑞霞.紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯树脂的合成及性能研究 [J]. 现代涂料与涂装, 2014, 17(6): 5-9.
- [17] Toniolo L, Poli T, Castelvetro V, et al. Tailoring new fluorinated acrylic copolymers as protective coatings for marble [J]. Journal of Cultural Heritage, 2002, 3(4): 309-316.
- [18] Park J M, Lee Y H, Park H, et al. Preparation and properties of UV-curable fluorinated polyurethane acrylates [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(16): 1107-1117.
- [19] Wang Honglei, Liu Wei, Tan Jianquan, et al. Synthesis and characterization of novel UV-curable fluorinated polyurethane-acrylate copolymer [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2016, 32(2): 311-317.
- [20] Wen Jiating, Sun Zhe, Fan Haojun, et al. Synthesis and characterization of a novel fluorinated waterborne polyurethane [J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 131: 291-300. ■