

环保型聚氨酯涂料的研究进展

瞿金清 陈焕钦

(华南理工大学化学工程研究所, 广东 广州 510640)

摘要:综述了环保型聚氨酯固化剂品种、性能与应用,阐述了水性聚氨酯涂料分类、制备方法和改性研究以及聚氨酯粉末涂料和有机硅聚氨酯功能涂料的改性研究进展。讨论了聚氨酯固化剂中游离单体脱除的工艺和方法,建议采用聚合与高效分离技术相结合的方法降低聚氨酯固化剂中残留游离异氰酸酯单体含量。指出聚氨酯涂料的发展趋势为进一步完善高固体含量羟基树脂的制备技术,发展无异氰酸酯基的潮固化聚氨酯涂料,充分利用可再生的植物油制备无溶剂聚氨酯涂料。

关键词:聚氨酯涂料;固化剂;环保型

中图分类号:TQ633;TQ630.493;TQ323.8

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)11-0022-05

Development of environment friendly polyurethane coatings

QU Jin-qing, CHEN Huan-qin

(Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The varieties, properties and application of environment friendly polyurethane (PU) curing agents were summarized. The categories, preparation methods and modification studies of waterborne PU coatings, as well as the research progress of PU powder coatings and silicone PU coatings were reviewed. The processes and methods of removing free monomers from PU curing agents were discussed. It was suggested that highly efficiency and environment friendship methods of decreased the content of residual free isocyanate monomers in PU agents should be attained by using polymerization combining with highly efficient separation technology. The possible developing trends of PU coatings were pointed out that the preparation technology of hydroxyl resin with high solid content would be improved, the —NCO free water vapor cross-linked PU coatings would be developed, and solvent free PU coatings would be prepared by using renewable plant oils.

Key words: polyurethane coating; curing agent; environment friendly

分子结构中含有氨基甲酸酯键的涂料称为聚氨酯涂料,该涂膜外观好、耐磨蚀、有较好的低温柔性和良好的耐化学品性,被广泛用于工业与民用设备的保护与装饰,是综合性能最好的涂料品种之一^[1]。环保法规对挥发性有机化合物(VOC)排放的限制促进了低VOC含量的现代环保型涂料的发展,按照现代环保要求,聚氨酯涂料必须解决2个技术难题,一是最大限度地减少溶剂用量,降低涂料的VOC含量,即走高固体含量涂料、水性涂料和无溶剂涂料的发展方向;二是减少聚氨酯固化剂中游离的二异氰酸酯单体含量,即开发高性能无毒固化剂。

1 环保型聚氨酯固化剂

1.1 品种和性能

环保型聚氨酯固化剂有2个特点:①固化剂中固体的质量分数在70%以上;②固化剂中残留二异

氰酸酯单体的质量分数一般低于0.5%。聚氨酯固化剂主要有聚氨酯加成物、缩二脲和三聚体(异氰酸酯)。

典型的聚氨酯加成物是由甲苯二异氰酸酯(TDI)与三羟甲基丙烷(TMP)反应制备,这种加成物的应用面广。

己二异氰酸酯(HDI)主要用于制备缩二脲,如德国拜耳(Bayer)、巴斯夫(BASF)和法国罗纳-普朗克(Rhone-Poulenc)等公司均有这类产品。HDI缩二脲主要用于汽车修补,以及大型客车、飞机、建筑、高级木器等要求耐候性较好的装饰与保护。HDI的2个异氰酸酯基的活性相同,HDI与TMP反应所得产品的黏度较高,固体含量低。日本旭化成公司(Asahi Kasei Corporation)采用一种多元醇醚与HDI反应制备HDI加成物,其涂膜弹性较好,即使在

-30℃也能保持良好的柔韧性,用于橡胶涂料。HDI 二聚体本身不稳定,若采用特种催化剂也可合成 HDI 二聚体,主要用于制备高固含量涂料,已用于轿车面漆,其性能优于 HDI 缩二脲。

三聚体的品种较多,其中 TDI 三聚体主要用于高硬度快干木器漆。为提高 TDI 三聚体的耐泛黄性和耐候性,可采用 TDI 与 HDI 制成混合三聚体,或将 TDI 三聚体进行改性,以提高其与羟基树脂的相容性。HDI 三聚体比 HDI 缩二脲的黏度低,可制备高固含量涂料,其涂膜的稳定性、耐热性、耐磨性及耐候性均优于 HDI 缩二脲,只是与一些聚酯的相容性差,可采用 HDI 缩二脲与 HDI 三聚体混合使用,或适量二元醇改性 HDI 三聚体。异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)三聚体的特点是溶解性能好,涂膜的干性、硬度及耐油性较好,涂膜较脆,常采用 HDI 三聚体或 HDI 缩二脲共混改性。Olin 公司的 Reisch 等^[2]比较了 HDI 缩二脲、三聚体及 IPDI 三聚体用于丙烯酸聚氨酯双组分涂料的漆膜性能,发现 IPDI 三聚体的耐蚀性比 HDI 三聚体好,指触干快,但固化速度慢,涂膜硬而脆,不耐冲击,柔韧性不及 HDI 体系。所以最好使用由二者混合而成的三聚体,在如下范围内调节它们的含量:IPDI 系 70%~20%,HDI 系 30%~80%。

1.2 残留单体的脱除

降低固化剂中残留单体的方法主要有化学反应

法、溶剂萃取法、分子筛吸附法和真空蒸馏法等。

化学反应法是采用化学催化的方法,通过配方设计和特殊的合成工艺,使用高效催化剂等方法使残留在固化剂中的单体通过反应消除。美国专利 US 3248372 和 US 3384624 采用化学方法在碱性条件下使固化剂残留单体自聚和采用苯甲醇与之反应来降低其含量。

目前我国降低聚氨酯固化剂中残留单体含量大多采用化学反应法,如中国涂料研究院的方旭升等。瞿金清、陈焕钦采用异丁醇与残留在固化剂中的 TDI 反应降低 TDI 的质量分数至 1.30%^[3]。采用化学方法降低残留单体含量,工艺复杂,反应耗时长,产品黏度较高,分子质量较大,分子质量分布不均匀,与羟基树脂间的相容性不好,降低了聚氨酯涂料的性能。

溶剂萃取法是将混合烃加入到固化剂初产品中,游离的异氰酸酯单体可溶解于混合烃,固化剂聚合物则不能溶解而析出于底层,分去上层的混合烃溶剂,再加入新鲜的混合烃溶剂,萃取数次可得到提纯的产品。美国专利 US 3883577 采用脂肪族或脂环族溶剂萃取游离单体,用乙腈作为夹带剂以降低萃取次数。

我国上海涂料研究所在 20 世纪 70 年代末已研究出用于分离游离 TDI 单体的萃取工艺和设备,但该萃取工艺路线长,效率低,溶剂回收困难,残留溶

(上接第 21 页)

- [10] 默丽敏,王锡臣,王佩璋.[J].高分子材料科学与工程,1999,15(6):167-168.
- [11] 周锰,林建明,吴季怀.[J].中国矿业,2000,9(2):72-74.
- [12] 魏月琳,吴季怀,林建明.[J].化工新型材料,2002,30(6):40-43.
- [13] 张保华,樊爱娟,钱赛红,等.[J].技术进步,2000,19:14-15.
- [14] Dow Chemical Company. Crosslinker stabilizer for preparing absorbent polymers[P]. US 4833222, 1989-05-23.
- [15] Athawale V D, Rathi S C. [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 1399-1403.
- [16] 路建美,朱秀林,顾梅.[J].高分子材料与工程,1996,12(6):55-58.
- [17] Saskia A G. [J]. Chemical Society Review, 1997, 26(3): 233-238.
- [18] 樊兴军,尤进茂,谭干祖,等.[J].化学进展,1998,10(3):285-295.
- [19] Saeed B, Navid N. [J]. Synth Commun, 2000, 30(5): 869-875.
- [20] 黄明德,阎学伟.[J].高分子材料科学与工程,1998,14(2):127-128.
- [21] 罗雁彬,郑小霞,陈泽芳,等.[J].化学研究与应用,1999,11(6):

687-690.

- [22] 黄明德,陈美珠.[J].化学世界,1999,(8):426-429.
- [23] 喻发全,黄世英,张保真,等.[J].高分子材料科学与工程,1999,15(1):142-144.
- [24] 杨通在,何成.[J].高分子材料科学与工程,1998,14(4):123-126.
- [25] 竺亚斌,浦炳寅.[J].高分子材料科学与工程,1999,15(6):169-170.
- [26] 唐山博亚科技工业开发中心.高吸水性树脂及其分项控制合成法[P].CN 1254721,2000-05-31.
- [27] 三洋化成工业株式会社.吸水性树脂の製造法[P].JP 特开昭 58-42602,1983-03-12.
- [28] Trimmell D, Fanta G F. [J]. J Polym Master, 1992, 9(3): 203-212.
- [29] Weyerhaeuser Co. Method and compositions for enhancing blood absorption by absorbent materials[P]. WO 9519191, 1995-07-20.
- [30] 国内贸易部谷物油脂化学研究所.淀粉接枝共聚丙烯酸(盐)超强吸水剂的制备方法[P].CN 1157295, 1997-08-20.
- [31] 陈云进.高吸水树脂的简易制造方法[P].CN 1258686, 2000-07-05.
- [32] 中国科学院广州化学研究所.一种以羧甲基淀粉为原料制造高吸水材料的方法[P].CN 1208047, 1999-02-17. ■

剂会影响产品性能。

分子筛吸附法的工艺简单,但采用 X 型分子筛吸附固化剂中的残留单体,存在分子筛脱附困难等缺点^[4]。

分离游离单体比较成功的是德国 Bayer 公司,其采用薄膜蒸发器来降低固化剂中残留单体,但分离效率较低,处理后的产物中残留单体的质量分数达 2.0%^[5];之后他们不断对薄膜蒸发器进行改进,逐渐形成现有的内冷式刮膜薄膜蒸发器,可将固化剂中残留单体质量分数降低至 0.5% 以下,但仍存在设备复杂,能耗高,处理成本较高等不足,适于处理的固化剂的分子质量较低,用作涂料时干燥速度较慢。

国外不断针对薄膜蒸发器分离技术进行了大量改进,如美国空气产品与化学品(Air Products and Chemicals)公司采用惰性气体对内冷式刮膜薄膜蒸发器进行强化分离^[6],其优点为增加传质推动力,降低给定温度下的单体平衡浓度。该方法只适用于熔点较低的聚氨酯固化剂,且惰性气体的存在降低了蒸馏器的真空度和传热系数。目前还没有高效、节能、实用性强的分离固化剂中游离单体的方法。必须加大薄膜蒸发器的开发与设计,采用聚合与高效分离技术相结合的方法,走工艺与装备一体化的技术路线,才有希望高效环保地降低固化剂体系中的游离单体含量,解决固化剂生产过程中的关键技术问题,华南理工大学正在进行该方面的工作。

2 水性聚氨酯涂料

水性聚氨酯涂料有单组分和双组分之分。单组分水性聚氨酯分散体涂料的聚合物分子质量较大,成膜过程中一般不发生交联,具有施工方便的优点。双组分水性聚氨酯涂料由含羟基的水性树脂和含异氰酸酯基(—NCO)的固化剂组成,施工前将二者混合,成膜过程中发生交联反应,涂膜性能好。

2.1 单组分水性聚氨酯涂料

与溶剂型聚氨酯涂料相比,聚氨酯水分散体涂膜的耐水性、耐化学品性和耐溶剂性差,硬度较低,表面光泽度不高,而且分散体的自增稠性差、固含量低等,限制了其应用领域^[7]。

通常用改性的方法提高聚氨酯水分散体涂料的性能。交联改性可以提高其机械性能和耐化学品性能,可以通过选用多官能度的合成原料如多元醇、多异氰酸酯、多元胺扩链剂等合成具有交联结构的水性聚氨酯分散体,也可添加内交联剂,如碳化二亚

胺、甲亚胺和氮杂环丙烷类化合物,在碱性条件下相当稳定,在聚氨酯分散体中能稳定存在,涂膜在干燥过程中因水及中和剂的挥发,使得胶膜中的 pH 值下降,交联反应得以进行。

瞿金清等^[8]用环氧树脂改性水性聚氨酯,将环氧树脂的较高的支化度引入到聚氨酯主链上,提高乳液涂膜的附着力、干燥速率、硬度和耐水性。王武生等^[9]采用氨基丙基三乙氧基硅烷与多异氰酸酯反应合成端硅氧烷聚氨酯预聚体,然后分散于水中,依靠硅氧烷水解缩合扩链交联制备交联水分散聚氨酯。这种硅氧烷封端的聚氨酯水分散体形成的涂膜具有优良的耐水性,其涂膜的硬度、抗拉强度随硅含量的增加而上升,具有优良的机械性能。聚氨酯-丙烯酸复合乳液可将聚氨酯较高的拉伸强度和抗冲强度、优异的柔性和耐磨损性能与丙烯酸树脂的良好附着力及外观、较低的成本有机地结合,是目前研究热点之一^[10-11]。

2.2 双组分水性聚氨酯涂料

2.2.1 水性羟基树脂组分

与溶剂型双组分聚氨酯涂料相比,水性双组分聚氨酯涂料的羟基树脂必须具有分散功能,能以尽量低的剪切能耗将憎水的多异氰酸酯组分分散在水中。通常采用乳液型多元醇和分散体型多元醇。

乳液型多元醇的粒径为 0.08 ~ 0.5 μm ,主要为丙烯酸多元醇乳液。其主要优点是涂膜在室温下干燥速度快、成本低,但对多异氰酸酯的分散能力较差,因此涂膜外观和光泽不理想。目前乳液型多元醇水性聚氨酯涂料只能应用于对光泽要求不高且快干的工业木器和家具的涂装。

分散体型多元醇称为第 2 代水性羟基树脂,粒径一般小于 0.08 μm ,有丙烯酸多元醇分散体、聚酯多元醇分散体及聚氨酯多元醇分散体等。其中丙烯酸多元醇分散体具有较低的分子质量,较高的羟基官能度,涂膜由于交联密度较高,具有良好的耐溶剂性、耐化学品性和较好的耐候性。与丙烯酸多元醇乳液相比,丙烯酸多元醇分散体配制的涂料具有较好的流变性和较高的涂膜光泽等优点,但由于其涂膜干燥主要靠化学交联,因此干燥速度慢。

聚酯多元醇分散体配制的涂料具有良好的流动性,涂膜光泽较高,适用于配制高光泽涂料,缺点是酯键易水解,聚合物链易断裂,降低涂膜性能。将丙烯酸聚合物接枝到聚酯分子链上制备聚酯丙烯酸多元醇复合分散体,可以提高聚酯链的耐水解性,配制的涂料将聚酯的软链段和丙烯酸树脂的硬链段结合

在一起,有利于制备硬度和柔韧性好的涂膜。

用聚氨酯多元醇分散体配制的涂料具有良好的综合性能,涂膜外观好,具有优异的机械性能和耐化学性能,耐磨、耐擦和良好的颜料润湿性能,可通过调整氨基甲酸酯键的浓度来调节涂膜性能^[12]。因此,聚氨酯多元醇分散体是理想的双组分聚氨酯涂料的羟基组分。

2.2.2 多异氰酸酯组分

异氰酸酯的二聚体和三聚体是聚氨酯涂料常用的固化剂,环状三聚体具有稳定的六元环结构及较高的官能度,黏度较低,易于分散,因此涂膜性能较好。

缩二脲固化剂的黏度较高,不易分散,较少直接应用于水性双组分聚氨酯涂料,而采用亲水基团对其进行改性,提高在水中的分散能力。适合的亲水组分有离子型、非离子型或二者的结合,这些亲水组分与多异氰酸酯具有良好的相容性,作为内乳化剂帮助固化剂分散在水相中,降低混合剪切能耗。但亲水改性消耗了固化剂的部分异氰酸酯基,降低了固化剂的官能度,降低了涂膜的耐水性。

此外,叔异氰酸酯固化剂^[13],如偏四甲基苯基二异氰酸酯与三羟甲基丙烷的加成物,其主要特点是固化剂的异氰酸酯基与水的反应速度非常慢,可制备无气泡涂膜,但其玻璃化温度高,须玻璃化温度较低和乳化能力较强的多元醇与其配制。

为了确保固化剂在水中具有良好的分散性,除了固化剂本身黏度低和可进行亲水改性外,还可采用特殊的分散技术,如采用喷射分散技术,使传统的憎水多异氰酸酯固化剂精确分散到双组分体系中;亦可采用有机共溶剂稀释固化剂,降低黏度,改善分散状况,但这会提高涂料体系的VOC含量。

3 聚氨酯粉末涂料

随着人们对三缩水甘油基异氰酸酯(TGIC)所带来的毒性和表面装饰性不佳等问题的认识逐渐深入,该粉末涂料体系的应用受到限制,聚氨酯粉末涂料正发展成为粉末涂料的主流,在粉末涂料中所占的比例越来越大^[14]。

德国拜耳公司率先进行聚氨酯粉末涂料的基础研究和开发,已成功研制了封闭的异氰酸酯交联体系,常用的是己内酰胺封闭的IPDI固化体系,它的固化温度在170℃以上,这种高温固化有利于涂膜的高度流平。另一不释放挥发性副产物的品种是通过生成二氮丁酮基的内封闭异佛尔酮二异氰酸

酯^[15],但与羟基聚酯树脂并用时须更高的烘烤温度和更长的烘烤时间,且化学性能和流平性不及标准的封闭体系。聚氨酯粉末涂料的发展趋势为开发无挥发性副产物并能低温交联,且与汽车漆用双组分溶剂型聚氨酯涂料性能相当的涂料体系。

目前发现用4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)制成的固化剂,其脱封温度低于IPDI固化剂。采用有机锡作催化剂,用丁酮肟封闭的HMDI固化体系的交联温度可低至140℃。为进一步降低交联温度,必须寻求一种只在所需交联温度范围发生反应的带游离异氰酸酯基的多异氰酸酯,其关键在于使熔融特性和反应活性达到适当平衡,即必须在80~100℃挤出时完全无反应活性,而在120~140℃交联温度下能快速反应。用具有空间位阻的二异氰酸酯单体3-异氰酸酯基-1-甲基环己基二异氰酸酯(IMCI)制成的预聚物能够解决上述问题。若采用二氮丁酮肟封闭的IMCI固化剂,则该体系可能是第1个可行的无挥发性副产物并可低温交联的聚氨酯粉末涂料体系。

用HMDI、IMCI等单体制成的固化剂,由于具有脂环结构,因此都能保证固化涂膜具有极好的耐候性、弹性和柔韧性,若与羟基丙烯酸树脂固化成膜,则其涂膜性能将接近于双组分溶剂型聚氨酯清漆。特别是IMCI固化的丙烯酸体系,以它为基础将可能制成一种新型的供汽车生产线用的高质量聚氨酯粉末涂料。

4 聚有机硅聚氨酯功能涂料

聚氨酯涂料存在耐沾污性差、热稳定性不足、阻燃性不好等缺点,而有机硅树脂具有良好的低表面能、耐高温、耐水性、耐候性、透气性及阻燃性,因此将有机硅与聚氨酯涂料结合制成聚有机硅聚氨酯功能涂料可改善聚氨酯涂料的性能^[16],并已被广泛用于粘合剂、高弹性纤维、选择透过性薄膜以及耐热、耐水及耐候性极好的防护涂料等。

采用3种方法可以合成聚硅氧烷聚氨酯嵌段共聚物,即:端羟基的聚硅氧烷与二异氰酸酯、扩链剂反应;端氨基的聚硅氧烷与二异氰酸酯和扩链剂反应;端羟基(或端氨基)的聚硅氧烷与端异氰酸酯基的异氰酸酯预聚物反应。在聚硅氧烷改性聚氨酯的共聚物软段中的聚硅氧烷与硬段氨基甲酸酯或脲键的溶解度参数相差较大,因此在合成此类共聚物中,溶剂的选择是十分关键的,通常采用混合溶剂,而要合成聚硅氧烷含量较高的聚氨酯时,必须缩小聚硅

氧烷与聚氨酯硬段的溶解度参数。在聚有机硅氧烷-聚氨酯脲共聚物中因软段与硬段之间具有极强的不相容性,使得聚合物存在高度的相分离,其抗张强度、弹性和韧性都低于传统的聚醚型(或聚酯型)聚氨酯材料。

要改善共聚物的力学性能,可以提高软段的极性,提高硬段的含量。如采用氯丙基、氰乙基等极性基团引入到聚硅氧烷的软段,提高其极性,提高两项的混溶性^[17]。也可以采用混合软段的方法提高材料的力学性能,如采用多种聚醚与含极性侧基的有机硅氧烷混合软段,能改善聚合物的相容性,提高材料的力学性能。另外,提高硬段的内聚力,也可提高材料的力学性能。如采用不同种类的多元醇和多异氰酸酯,按照不同的比例合成聚氨酯预聚物母体,通常聚氨酯的硬段、软段的结构与性能的关系对聚氨酯的物理机械性能有重要的影响^[18],如聚氨酯材料的模量、弹性和强度等。

5 发展趋势

(1) 制备与高固体含量的聚氨酯固化剂相匹配的高固体含量或无溶剂羟基树脂。

采用先进方法合成低黏度低聚物羟基树脂^[19],如采用基团转移聚合法和离子聚合法制备羟基丙烯酸低聚物,利用不对称多元醇制备羟基聚氨酯树脂,利用多元醇的自催化酯化反应和薄膜蒸发法制备低黏度的聚酯多元醇;采用活性稀释剂和最优化配方降低涂料的 VOC 含量和控制高固体含量涂料的流挂和流平性问题;利用特种溶剂如超临界二氧化碳或水降低涂料的黏度;利用特种设备控制涂料的温度从而精确控制双组分聚氨酯涂料的施工黏度等。

(2) 发展无残留异氰酸酯基的潮固化聚氨酯涂料。

将潮固化聚氨酯预聚物的端异氰酸酯基用氨基、羟基或环氧基的有机硅氧烷封闭,一方面可以降低残留异氰酸酯基的毒性,另一方面由于硅氧烷的极性比异氰酸酯基的极性大,因此用硅氧烷取代异氰酸酯基可降低聚氨酯预聚物的分子间的相互作用力,降低涂料黏度,提高涂料的施工固体含量;第三,涂料施工后,在空气中水气的作用下,硅氧烷发生水解、缩聚、扩链和交联成膜,使涂膜综合了有机硅和聚氨酯的优异性能。

(3) 利用可再生资源植物油制备改性聚氨酯无溶剂涂料。

自 20 世纪 70 年代世界能源危机以来,可再生资源的利用一直备受重视。植物油及其脂肪酸是较重要的再生资源之一,它们被广泛应用于制备清漆、底漆和瓷漆等装饰涂料。将植物油通过醇解、酸解或环氧化,制备植物油多元醇用于无溶剂聚氨酯木器涂料已是研究热点^[20];通过基因工程培育的植物油可以克服现有植物油涂料的干燥速度慢、涂膜硬度低和耐候性差等缺陷。

参考文献

- [1] Potter T A, Williams J L. [J]. *Journal of Coatings Technology*, 1987, 59 (749): 63 - 72.
- [2] Reisch J W, Blackwell R S, Wojcik R T, *et al.* [J]. *Surface Coatings International*, 1995, 78(9): 380 - 387.
- [3] 瞿金清, 陈焕钦. [J]. *化学反应工程与工艺*, 2001, 17(1): 61 - 65.
- [4] W R Grace & Co. Removal of unreacted toluene diisocyanate from urethane prepolymers [P]. US 4061662, 1977 - 12 - 06.
- [5] Farbenfabriken Bayer AG, Mobay Chemical Company. Isocyanates and method of preparing same [P]. US 3183112, 1965 - 05 - 11.
- [6] Air Products and Chemicals, Inc. Preparation of urethane prepolymers having low levels of residual toluene diisocyanate [P]. US 5202001, 1993 - 04 - 13.
- [7] Howarth G A, Manock H L. [J]. *Surface Coatings International*, 1997, 80(7): 324 - 329.
- [8] 瞿金清, 陈焕钦. [J]. *高校化学工程学报*, 2002, 16(5): 570 - 574.
- [9] 王武生, 潘才元, 曾俊, 等. [J]. *高分子学报*, 2000, (3): 319 - 324.
- [10] Hirose M, Zhou J H, Nagai K. [J]. *Progress in Organic Coating*, 2000, 38(1): 27 - 34.
- [11] 洪亮, 瞿金清, 蓝仁华. [J]. *现代化工*, 2002, 22(增刊): 55 - 59.
- [12] 瞿金清, 涂伟萍, 陈焕钦. [J]. *高校化学工程学报*, 2002, 16(2): 212 - 216.
- [13] Fiori D E, Ley D A, Quinn R J. [J]. *Journal of Coatings Technology*, 2000, 72(902): 63 - 69.
- [14] Jilek J H. [J]. *Journal of Coating Technology*, 1997, 69(871): 91 - 104.
- [15] Ronald M G. [J]. *Modern Paint and Coatings*, 1996, 86(6): 34 - 38.
- [16] Wang F, Ji Q, McGrath J E. [J]. *Polym Prep*, 1997, 38(1): 308 - 309.
- [17] Yilgor I, Wilkes G L, McGrath J E. [J]. *Polym Prep*, 1983, 24(2): 80 - 81.
- [18] Ni H, Asserud D J, Simonsick W J, *et al.* [J]. *Polymer*, 2000, 41: 57 - 71.
- [19] Belote S N, Blount W N. [J]. *Journal of Coating Technology*, 1981, 53 (681): 33 - 41.
- [20] Jones F N. [J]. *Journal of Coating Technology*, 2001, 73(916): 63 - 71. ■