

文章编号: 1009-3087(2011)01-0179-06

新型丙烯酸酯杂合乳液的合成与水性双组分聚氨酯涂料性能

瞿金清, 罗春晖, 陈焕钦

(华南理工大学 化学与化工学院 广东 广州 510640)

摘要: 以甲基丙烯酸- β -羟乙酯(HEMA)为羟基单体,采用种子乳液聚合工艺,结合即时中和与极性单体分段滴加等手段合成了羟值为 98.8 mg(KOH)/g、固含量为 45.0% 的新型聚丙烯酸酯杂合乳液(PAH)。TEM 观察发现: PAH 由表层为羧酸盐覆盖的乳胶粒 P1 和富含-OH 的乳胶粒 P2 组成。纳米粒度分析表明: 相对于常规羟基聚丙烯酸乳液(HPAE), PAH 的粒径分布更宽,平均粒径更小。针对 PAH 配制的水性双组分聚氨酯涂料(2K-WPU)的综合性能测试说明: 当-COOH 和-OH 在 P1 和 P2 中的质量比分别为 1:0 和 1:3 时,涂膜性能最佳。傅里叶红外光谱(FT-IR)分析发现: 涂膜固化过程中-NCO 与-OH 完全反应仅需 3 d。原子力显微镜(AFM)分析显示: 2K-WPU 涂层结构致密且平整。

关键词: 水性双组分聚氨酯涂料; 聚丙烯酸酯; 杂合乳液

中图分类号: TQ 630

文献标志码: A

Synthesis of Novel Acrylic Hybrid Emulsions for Two-component Waterborne Polyurethane Coatings

QU Jin-qing, LUO Chun-hui, CHEN Huan-qin

(School of Chemistry and Chemical Eng., South China Univ. of Technol., Guangzhou 510640, China)

Abstract: A novel acrylic hybrid (PAH) emulsions with 98.8 mg(KOH)/g hydroxyl and 45.0% (wt) solid contents was synthesized by semi-batch seeded emulsion polymerization with β -hydroxyethyl methacrylate (HEMA) as a hydroxyl monomer. The polar monomers were multi-stages added and carboxyl groups were neutralized during the polymerization process. TEM photos exhibited that PAHs were composed of two kinds of emulsion particles including one covered with carboxy groups (P1) and the other carrying hydroxy groups (P2). Nano-granularity analysis indicated that average diameters of the PAHs were smaller and its particle distributions were much broader than those of the common hydroxyl polyacrylate emulsions (HPAE). Two component waterborne polyurethane coatings (2K-WPU) were prepared with PAH, and the properties of 2K-WPU films showed that the optimal mass ratio of carboxy / hydroxy groups in P1 and P2 were 1:0 and 1:3, respectively. The FT-IR spectra demonstrated that the reactions of -NCO and -OH in 2K-WPU films were completely finished in 3 days. AFM pictures indicated that the surface of 2K-WPU cured films were compact and flat.

Key words: two-component waterborne polyurethane; polyacrylate; hybrid emulsion

水性双组分聚氨酯涂料(2K-WPU)是一种性能与环保兼备的高品质涂料,在汽车、高档木器家具、金属防腐和工业防护等领域具有广阔的应用前景^[1]。2K-WPU 由亲水改性含-NCO 的低粘度多异氰酸酯固化剂(A)和含-OH 的水性多元醇(B)组成。水性聚丙烯酸酯多元醇是常见的 B 组分之

一^[2],因其聚合物结构可调、粒子构型可设计,还可赋予 2K-WPU 多种功能,是决定水性双组分聚氨酯涂料性能的关键因素之一^[3]。

水性聚丙烯酸酯多元醇按其制备方法可分为水分散体型和乳液型。水分散体是通过溶液聚合的方法先合成含亲水羧酸盐的羟基丙烯酸酯共聚物,然后通过高剪切力分散于水中得到。Bernhard 等^[4]分别合成高羧酸盐含量和高羟基含量的 2 种聚合物,物理共混后乳化得到粒径分布为“双峰”的核壳型羟基丙烯酸酯分散体,该分散体总体羧基含量低、粒子形态可调控、涂膜具有良好的耐水性和耐腐蚀性能。Billiani 等^[5]先在溶剂中制备分别含羧基和羟

收稿日期: 2009-11-20

基金项目: 粤港关键领域重点突破项目招标课题资助项目(B10-B2050260)

作者简介: 瞿金清(1970-),男,副研究员,研究方向:精细化学品的合成与应用。E-mail: cejqqu@scut.edu.cn.

基的丙烯酸酯聚合物,然后将两者进行部分酯化,其产物用胺中和分散于水中得到羟基丙烯酸酯分散体,该分散体具有施工性能好、涂膜硬度高和耐化学性能好等优点。上述 2 类聚丙烯酸酯分散体采用了“多步法”工艺制备,存在制备工艺复杂、稳定性欠佳、残留溶剂需要脱除等缺点。聚丙烯酸酯多元醇乳液通过乳液聚合的方法制备。Nabuurs 等^[6]通过所合成的羟基丙烯酸酯乳液制备 2K-WPU 时发现:羟基单体的强亲水性易导致乳液聚合失稳;—COOH 的分布不合理易降低乳液对亲水改性多异氰酸酯固化剂的乳化能力,导致双组分相容性不好和涂膜易起泡。另外,乳液聚合体系中引入过多的乳化剂,会降低涂膜外观和耐水性。其他研究者也发现了类似的问题^[7]。结合“多步法”溶剂聚合和乳液聚合的优点,采用“一步乳液聚合法”合成具有多种粒子结构、乳化剂含量低的聚丙烯酸酯杂合乳液,是解决高羟基含量聚丙烯酸酯乳液聚合稳定性欠佳、成膜性差、涂膜外观不好等问题的有效途径^[8-9]。

作者采用即时中和(聚合过程中适时对羧酸单体进行中和成盐)工艺与极性单体分段滴加(含—COOH 单体和—OH 单体采用分时段滴加)等手段合成聚丙烯酸酯杂合乳液,优选—COOH 和—OH 在乳胶粒中的分布,制备出乳液固含量 45.0%、羟值为 98.8 mg(KOH)/g、乳化剂用量低于 0.2% 的 PAH,并将它配制 2K-WPU,分别考察了—COOH 和—OH 在乳胶粒 P1 和 P2 中的分布对涂膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(BA)、苯乙烯(St)、甲基丙烯酸-β-羟乙酯(HEMA)和甲基丙烯酸(MAA),工业品,日本旭化成化学公司;壬基酚聚乙氧基醚(OP-10),化学纯,上海试剂一厂;十二烷基苯二苯醚二磺酸钠(DowFax 2A-1),化学纯,Dow 化学公司;十二烷基硫酸钠(SDS)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、N,N-二甲基乙醇胺(DMEA)和过硫酸钾(KPS),化学纯,广东西陇化工有限公司;亲水改性脂肪族聚异氰酸酯固化剂(Bayhydur XP 2655, HDI 多聚体),拜耳公司。

1.2 乳液的合成

1.2.1 新型丙烯酸杂合乳液(PAH)

PAH 合成配方如表 1 所列。在装有温度计、冷

凝管、搅拌桨和恒压滴液漏斗的四口烧瓶中加入微量的复合乳化剂、碳酸氢钠和去离子水,一次性加入 P1 配方量的 MMA、BA 和 HEMA,快速搅拌 20 min 后制备单体预乳化液。保留 1/4 的预乳化液作为种子乳液,并加入适量的 KPS 水溶液,升温至 80 °C,当种子乳液呈蓝相后继续保温 20 min,在 1.5 h 内滴完剩余的预乳化液后,滴加适量中和剂进行即时中和,调节 pH 值大于 7。然后 2 h 内滴加完 P2 配方量的 MMA、BA、St、HEMA 和适量的复合乳化剂组成的预乳化液。85 °C 熟化 2 h 后降温出料,过滤。乳液聚合过程控制适当的引发剂浓度和混合单体的滴加速度,保证乳液聚合稳定。

1.2.2 常规羟基丙烯酸乳液(HPAE)

HPAE 合成配方同 PAH,采用种子乳液聚合工艺,依据文献[10]进行合成,设计固含量为 45.0% (质量分数),羟值为 98.8 mg(KOH)/g。

表 1 PAH 的单体组成

Tab. 1 The compositions of acrylic monomers in PAH

Item	w(MMA) / g	w(BA) / g	w(St) / g	w(MAA) / g	w(HEMA) / g
P1	80	20	0	3	15
P2	20	50	30	—	45

1.3 分析与测试

乳液聚合的转化率和凝胶率由称重法测定;耐水性能包括涂膜吸水率(W_A)、涂膜在水中的失重率(W_X)和涂膜交联密度(Crosslinkage)分别按式(1)、式(2)和式(3)进行计算^[11]:

$$W_A = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100\% \quad (1)$$

$$W_X = \frac{W_0 - W_2}{W_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Crosslinkage} = \frac{W_3}{W_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, W_0 、 W_1 、 W_2 和 W_3 依次为涂膜的初始质量、擦干表面水后的质量、完全脱水干燥后的质量和经 THF 抽提 24 h 后的干膜质量,羟基含量由乙酸酐法测定。

涂膜硬度采用摆杆硬度计根据 GB/T1730-93 进行测试;涂膜光泽采用 60°角 WGG60-E4 光泽度计根据 HG3828-2006 进行测试;2K-WPU 的固化成膜过程采用美国 PERKIN ELMER 公司 Spectrum 2000 傅里叶红外光谱仪进行跟踪分析,测量范围:400~4 000 cm⁻¹;PAH 乳液粒径采用英国 Malvern 仪器有限公司的马尔文纳米粒度分析仪(ZS

Nano S) 进行测试, 测量范围: 0.6 ~ 6 000.0 nm; 乳胶粒的微观形态采用日本 JEM - 1010 透射电镜 (TEM) 进行拍照; 涂层微观结构采用本原纳米仪器公司 CSPM - 3000 原子力显微镜 (AFM) 进行表征。

2 结果与讨论

2.1 PAH 的设计与合成

2K - WPU 涂膜性能由涂膜交联密度(涂膜的物理、力学和化学性能)及 A 和 B 两组分间相容性(涂膜的外观和装饰性能)决定。其中交联密度由 -OH 浓度和 -NCO 与 -OH 反应速率及程度决定; 相容性与水性羟基树脂的结构、粒子结构与形态、对固化剂的乳化能力及乳化剂含量有关。大量文献报道当 B 组分中的 -OH 质量分数在 3.0% (羟值约为 99 mg(KOH) /g) 以上可以保障足够涂膜交联密度, 室温固化条件下 -NCO 与 -OH 反应速率和程度取决于羟基树脂的结构, A 与 B 组分接触程度即 -NCO 与 -OH 的接触几率, 以及 B 组分对 A 组分的乳化能力^[12]。因此, 采用种子乳液聚合工艺, 种子为憎水性聚合物(seed, 图 1 中 a 表示) (图 1), 合成种子乳胶粒后, 再滴加含 -COOH 的丙烯酸酯单体混合物, 然后滴加适量的中和剂, 合成具有自乳化能力的乳胶粒(P1, 图 1 中 b 表示), P1 表面为羧酸盐覆盖, 控制 pH 值略大于 7。然后在同一体系中滴加富含 -OH 的丙烯酸酯单体混合物与复合乳化剂的预乳化液, 聚合生成新的乳胶粒(P2, 图 1 中 c 表示), P2 表层为 -OH 覆盖。由于 P1 具有乳化 P2 的能力, 可提高高 -OH 含量 P2 的聚合稳定性。

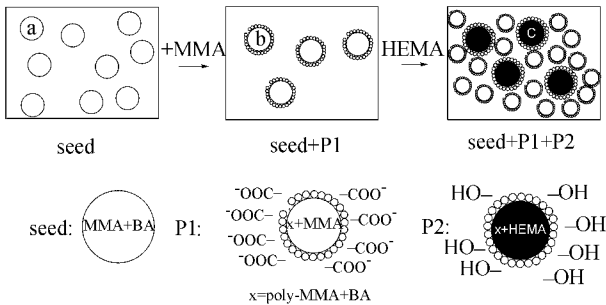


图 1 PAH 的合成路线

Fig.1 Synthetic routes of the PAH

该工艺首先合成含大量羧酸盐的丙烯酸酯聚合物, 具有强亲水性, 可作为高分子乳化剂, 稳定后期丙烯酸酯单体的乳液聚合, 相当于无皂乳液聚合。因此, 可以较大程度的降低乳化剂和亲水性丙烯酸酯单体的用量, 提高涂膜的耐水性和外观; 而且可以根据设计需要, 控制 OH 基团在乳胶粒 P1 和乳胶粒

P2 中的分布, 调节 2K - WPU 涂膜的交联密度与硬度。

2.2 乳胶粒的形态与分布表征

图 2 是 PAH 和 HPAE 的粒径分布图。

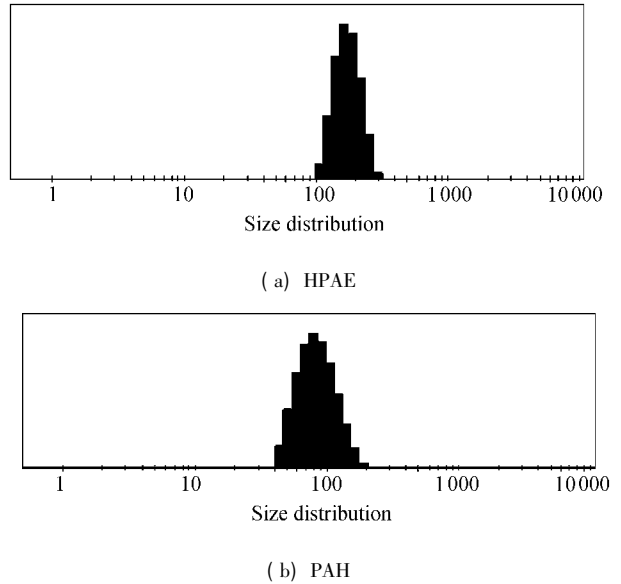


图 2 HPAE 与 PAH 的粒径分布图

Fig.2 The size distributions of HPAE and PAH

HPAE 的平均粒径为 170 nm, 分布范围窄(多分散指数 $PDI=0.014$); PAH 平均粒径仅为 93 nm, 而且分布范围更宽($PDI=0.113$), 其可能原因是: 由于 PAH 由负载 2 种不同功能基团(-COOH 和 -OH) 的乳胶粒 P1 和 P2 组成, 整个乳液体系呈现“大粒子中间掺杂小粒子”的状态, 导致乳液分布变宽, 平均粒径更小。

图 3 为 PAH 的 TEM 图, 可以看出 PAH 由 2 种不同乳胶粒 P1 和 P2 组成, 其中 P1 的平均粒径远小于 P2 的平均粒径。

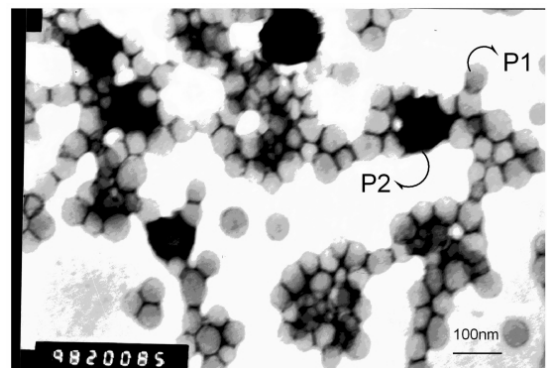


图 3 PAH 的 TEM 图

Fig.3 The TEM picture of PAH

2.3 羧基在 P1 和 P2 中的分布对 2K - WPU 性能的影响

控制含 -COOH 的功能性单体用量为总单体质

量的1.5%,考查—COOH在P1和P2中的比例对2K-WPU性能的影响,结果如表2所示。

表2数据表明:随着—COOH在P1中含量增大,乳液的聚合稳定性提高,凝胶率下降,乳液粒径变小。当—COOH全部分布在P1中时,单体的转化率达到98.6%,而凝胶率仅为0.47%,乳液粒径为93 nm,乳液外观透明,呈蓝相,远优于—COOH全部分布于P2中。同时,2K-WPU的涂膜性能测试发现:—COOH在P1与P2中分布的质量比为1:0时,涂膜的耐水性能最好,其中 W_A 和 W_X 分别为5.9%和0.6%,涂膜的交联密度高达97.2%。原因可能

是:—COOH全部分布于P1的表层,中和后强化了P1的亲水性和自乳化能力,增加了后期乳液聚合的稳定性。同时也提高了P1对亲水改性多异氰酸酯固化剂的乳化能力,促进了固化剂与羟基树脂的相容性。

2.4 羟基在P1和P2中的分布对2K-WPU性能的影响

控制含—COOH的单体用量为1.5%,分布为P1:P2=1:0;含—OH的单体(HEMA)用量为23.0%,考查—OH在P1和P2中的分布对乳液聚合和2K-WPU性能的影响,结果如表3所示。

表2 羧基分布对PAH和2K-WPU性能的影响

Tab.2 Effects of carboxyl group distributions on the properties of PAH and 2K-WPU

P1:P2*	Conversion /%	Coagulation /%	Size /nm	W_A /%	W_X /%	Crosslinkage /%	Appearance
0:1	92.3	5.87	278	9.6	3.2	89.7	Milky
1:1	94.7	2.35	165	7.2	1.7	94.5	Opalescent
1:0	98.6	0.47	93	5.9	0.6	97.2	Bluish

注:*为COOH基团在P1与P2中的质量比

表3 HEMA投料比对PAH与2K-WPU性能的影响

Tab.2 Effects of added ration of the HEMA in P1 and P2 on the properties of PAH and 2K-WPU

P1:P2 ¹	Conversion /%	Coagulation /%	Size /nm	W_A /%	W_X /%	Crosslinkage /%	Appearance
1:0	— ²	—	—	—	—	—	—
1:0	92.4	4.31	208	9.5	1.8	90.1	Opalescent
1:2	96.4	1.13	147	7.6	0.9	94.5	Bluish
1:3	98.6	0.47	93	5.9	0.6	97.2	Bluish
0:1	91.7	6.53	178	12.8	3.7	89.7	Milky

注:1. HEMA在P1与P2中的质量比;2. 乳液聚合失败

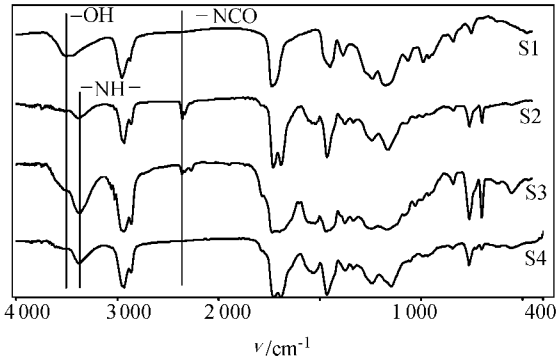
表3数据表明:随着HEMA在P2中含量的增大,乳液的聚合稳定性提高,凝胶率下降,乳液粒径变小,当HEMA在P1和P2中分布为1:3时,乳液的聚合转化率与稳定性最好,而且乳液外观透明,呈蓝相。将它配制2K-WPU,涂膜的 W_A 和 W_X 分别为5.9%和0.6%,涂膜的交联密度高达97.2%。但是,当HEMA全部分布在P2中时,乳液聚合的稳定性与涂膜综合性能下降。可能原因:当P1中完全不含有HEMA,在2K-WPU的固化成膜过程中,P1与P2之间不能通过多异氰酸酯固化剂的“粘结”作用形成交联网络,仅仅是P2之间形成交联网络,涂膜两组分间相容性下降,降低了2K-WPU的综合性能;同时,由于—OH强亲水性,在P1加入合适比例的一OH,可以提高P1对P2的乳化能力,提高聚合稳定性。由此可见,HEMA在P1和P2的合适质量比例为1:3。

2.5 PAH配制2K-WPU的涂膜固化过程与涂层结构

在25℃相对湿度为50%的条件下,将PAH与亲水改性多异氰酸酯固化剂进行物理共混制备2K-WPU,控制 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})=1.2$,利用FT-IR跟踪分析涂膜的固化过程,通过特征峰的变化来表征2K-WPU固化过程中—NCO与—OH的反应进度,其结果如图4所示。

图5中S1为PAH的红外光谱曲线,3550 cm^{-1} 为羟基基团的伸缩振动特征峰,S2、S3和S4分别为2K-WPU涂膜干燥1、2和3 d后的红外光谱曲线,2270 cm^{-1} 为固化剂中—NCO的特征峰。通过对比发现:涂膜干燥3 d后,—NCO完全消失,表明—NCO与—OH完全反应生成了氨基甲酸酯(—NH—COO—)。

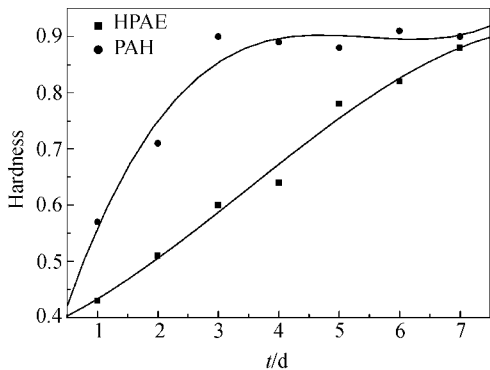
图5(a)、(b)为PAH与HPAE配制2K-WPU涂膜硬度和交联密度随时间的变化。



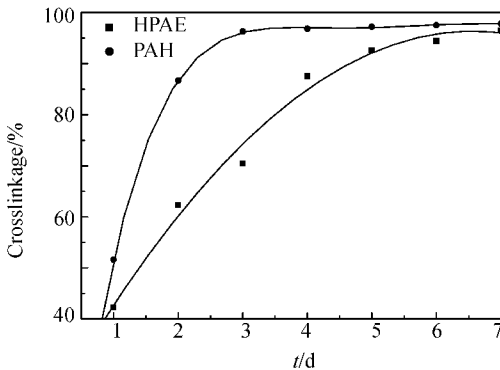
S1: PAH; S2: 1 d; S3: 2 d; S4: 3 d

图 4 水性双组分聚氨酯涂膜固化过程红外光谱

Fig. 4 The FT-IR spectra of the curing process of 2K-WPU



(a) The hardness change of 2K-WPU



(b) The crosslinkage change of 2K-WPU

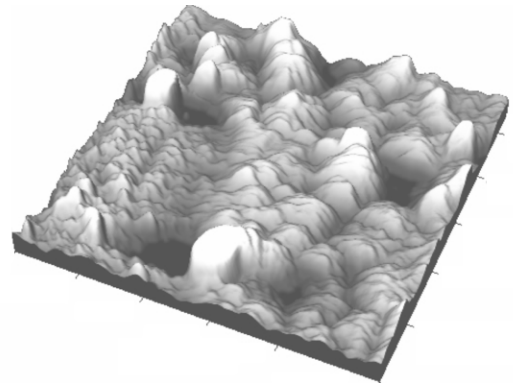
图 5 PAH 与 HPAE 配制 2K-WPU 的硬度和交联密度随时间的变化

Fig. 5 Effects of time on the hardness and crosslinkage changes of 2K-WPU prepared from PAH and HPAE

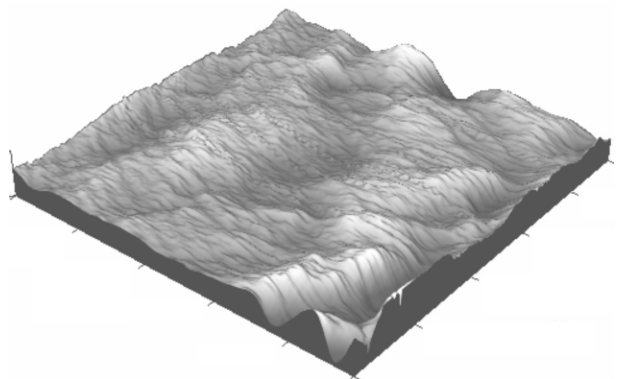
相对于 HPAE 配制的 2K-WPU, PAH 配制的 2K-WPU 成膜过程中, 涂膜的硬度和交联密度等性能参数提升速度更快, 在 3 d 就达到 0.90 和 97.2%; 而 HPAE 配制的 2K-WPU 的硬度和交联密度却需要 7 d 才能达到最终性能。可能原因是:

PAH 设计的 $-OH$ 覆盖于乳胶粒 P1 与 P2 的表层, 在成膜过程中随着水分的挥发, $-NCO$ 与 $-OH$ 接触充分, 加速了交联固化, 提高了涂膜的硬度和交联密度, 而 HPAE 的 $-OH$ 被聚合物包覆, $-NCO$ 需要不断扩散才能与 $-OH$ 充分反应, 导致其性能提升较慢。

2K-WPU 在成膜过程还会伴随发生许多副反应, 其中, $-NCO$ 与水反应生成的 CO_2 易在涂层中形成“气泡”, 降低涂层结构的强度和致密度, 引起外观和耐介质性能等方面的缺陷。采用 AFM 分别对 HPAE 和 PAH 配制的 2K-WPU 涂层进行表面结构分析, 图 6(a) 中 HPAE 制备的 2K-WPU 涂膜表面存在因副反应生成的 CO_2 挥发而留下许多“针孔”, 涂层平整度和致密度差; 而图 6(b) 中 PAH 制备的 2K-WPU 涂层结构致密, 涂膜外观平整。



(a) The coat structures of 2K-WPU prepared form HPAE



(b) The coat structures of 2K-WPU prepared form PAH

图 6 HPAE 与 PAH 制备的 2K-WPU 涂层结构

Fig. 6 The coat structures of 2K-WPU prepared by HPAE and PAH

2.6 2K-WPU 的综合性能

依据实验确定的最佳配方和工艺合成 PAH 作为 2K-WPU 的羟基组分, 以亲水改性的多异氰酸酯固化剂作为 $-NCO$ 组分, 控制 $n(-NCO) / n(-OH) = 1.2$, 配制 2K-WPU, 室温干燥 7 d, 测试涂膜性

能,并与溶剂型双组分聚氨酯涂料进行性能比较,结果如表 4 所示。

表 4 双组分聚氨酯涂料的综合性能比较

Tab. 4 The properties compare of 2K - WPU and 2K solvent-based PU

Item	Appearance	$W_A /$ %	$W_X /$ %	Crosslinkage / %	Gloss / (60°)	Hardness	Pot life / h	Surface drying time /h	Solid content /%	Solvent content /%
2K - WPU	Brilliant	5.9	0.6	97.2	94	0.90	>6	1	45	<5
2K solvent -based PU	Brilliant	3.8	0.3	98.1	96	0.92	>8	0.5	45	55

表 4 数据说明: PAH 作为羟基组分配制的 2K - WPU 在涂膜的外观、交联密度、硬度和光泽等性能都接近溶剂型双组分聚氨酯涂料,又因其溶剂含量低,仅为溶剂型双组分聚氨酯涂料的 10%,而且乳胶粒子可以根据聚合稳定性和性能需求进行设计和杂化,操作灵活、工艺稳定,具有很强的实用性和推广性。

3 结 论

采用种子乳液聚合工艺合成了 PAH,并将它配制水性双组分聚氨酯涂料,研究发现:

1) PAH 可以根据性能对功能性和反应性基团进行设计,分别由富含 -COOH 和 -OH 的乳胶粒 P1 和 P2 杂合构成,强化了 -NCO 与 -OH 反应的速度和程度。

2) TEM 分析证实 PAH 中独立存在 P1 和 P2 两种不同功能性的乳胶粒;粒度分析发现:相对于 HPAE,PAH 粒径分布变宽,平均粒径变小。

3) FT - IR 跟踪分析和涂膜的硬度与交联密度测试发现:PAH 配制的 2K - WPU 性能在 3 d 就达到最大值,而 HPAE 配制的 2K - WPU 性能提升却需要 7 d。

4) 2K - WPU 的涂膜性能测试发现:当 -COOH 和 -OH 在乳胶粒 P1 与乳胶粒 P2 中分布的质量比分别为 1:0 和 1:3 时,涂膜的耐水、硬度、交联密度和外观等综合性能最佳。

5) AFM 表征涂层结构说明:PAH 制备的 2K - WPU 涂层结构平整且致密。

参考文献:

- [1] Melchior M, Kobusch C, Jurgens E, et al. Recent developments in aqueous two-component polyurethane (2K - PUR) coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2000, 40 (1-4): 99 - 109.
- [2] Qu Jinqing, Tu Weiping, Chen Huanqin. Synthesis and char-

acterization of two component waterborne polyurethane paints [J]. *J Chem Eng of Chinese Univ*, 2002, 16(2): 212 - 216. [瞿金清,涂伟萍,陈焕钦. 双组分水性聚氨酯涂料的合成与表征 [J]. *高校化学工程学报* 2002, 16(2): 212 - 216.]

- [3] Laas H J, Brahm M, Halpaap R. Water dispersible polyisocyanate mixtures: US 5731396 [P]. 1998.
- [4] Bernhard S, Sylke H, Walter H, et al. Hydroresin dispersions: tailoring morphology of latex particle and films [J]. *Progress in Organic Coatings*, 1996, 29: 201 - 208.
- [5] Billiani J, Wilfinger W. New low-VOC acrylic polyol dispersions for two-component polyurethane coatings [J]. *Surface Coatings International*, 2002, 85(B3): 192 - 195.
- [6] Nabuurs T, Pears D, Overbeek A. Defect free coatings from two-pack isocyanate curable acrylic dispersions [J]. *Progress in Organic Coatings*, 1999, 35(1-4): 129 - 140.
- [7] Michael J D. Using high performance two-component waterborne polyurethane wood coatings [J]. *Journal of Coatings Technology*, 1997, 69(866): 47 - 52.
- [8] Sawada N, Hamamura T, Nomura M, et al. Two-component type waterborne coating composition with visible pot life: JP, 2000256615 [P]. 2000.
- [9] Geurink P, Scherer T, Buter R, et al. A complete new design for waterborne two-pack PUR coatings with robust application properties [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 55: 119 - 127.
- [10] Zeno W, Jr Wicks M, Douglas A, et al. Two package waterborne urethane systems [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2002, 44: 161 - 183.
- [11] Lai J Z, Ling H J, Chen G N, et al. New self-curable aqueous-based polyurethane system by an isophorone diisocyanate/uretidione aziridiny derivative process [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94(2): 845 - 859.
- [12] Fiori D E. Two-component water reducible polyurethane coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 1997, 32: 65 - 71.

(编辑 黄小川)