

## 光/潮气双重固化聚氨酯涂层的制备及性能研究\*

梁红波\*\* 郝名扬 管 静 熊 磊 钟 卫

(南昌航空大学无损检测技术教育部重点实验室 高分子材料与工程系 南昌 330063)

**摘 要** 以甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)和二乙醇胺(DEOA)为原料一步法合成了超支化聚氨酯,对其改性制备了光固化超支化聚氨酯丙烯酸酯(HPUA)和一系列双重固化(UV/潮气)超支化聚氨酯丙烯酸酯(DHPUA),使用傅立叶红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)和碳谱(<sup>13</sup>C-NMR)以及凝胶色谱(GPC)对其分子结构进行了表征,并以其为预聚物制备光固化涂层,通过对双重固化涂层的表面形貌、热性能和物理性能的研究,结果表明,超支化双重固化涂层经过潮气固化后,涂层表面的粗糙度随着树脂中硅氧烷端基的含量的增加先下降后上升;超支化双重固化涂层的物理性能和热稳定性都随着树脂中硅氧烷端基的含量的增加而提升。

**关键词** 超支化聚氨酯丙烯酸酯,紫外光固化,潮气固化,性能

紫外光固化是一种环保技术,具有环境友好、效率高、经济和节约能源等优点,在日益苛刻的环保要求下,该项技术获得了前所未有的发展,已被广泛用于电子材料封装、塑料制件表面保护、木地板上光、汽车小面积修补等行业中<sup>[1-3]</sup>。然而对于一些形状比较复杂的基材,其应用受到了限制,为此国内外研究者开发了光/暗双重固化体系<sup>[4-7]</sup>。

超支化聚合物是具有三维尺寸树枝状结构的高度支化的大分子,与树枝状大分子相比<sup>[8]</sup>,超支化聚合物的支化度小,分子量分布宽,几何异构体多,并且它的几何外形没有树枝状大分子规则,分子结构存在缺陷,但其具有黏度低,溶解性高,成膜性好等等,且合成工艺简单,成本低,有利于大规模生产,因此超支化聚合物具有重要的理论研究意义并有广阔的应用前景<sup>[9]</sup>。

将超支化聚合物引入到光固化体系已有不少的报道<sup>[10-13]</sup>,超支化聚合物可以降低光固化体系的黏度,提高反应活性等优点,而将超支化引入到光/暗双重固化体系的报道却很少。

本文通过“AA'+CB<sub>2</sub>”一步法合成羟端基的超支化聚氨酯<sup>[14-16]</sup>,为了制备适合于涂层的超支化聚氨酯,通过对合成的物料配比控制,制备了分子量较低且分布窄的超支化聚氨酯,其具体的制备过程见本实验室前期的论文<sup>[17]</sup>;在本文中对其改性制备了光固化超支化聚氨酯丙烯酸酯(HPUA)和一系列的双重固化(UV/潮气)超支化聚

氨酯丙烯酸酯(DHPUA),以其为预聚物,制备双重固化涂层,研究了潮气固化前后涂层的表面形貌、双重固化涂层的热性能和物理性能。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要原料和试剂

甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI),分析纯,上海试剂有限公司提供;二乙醇胺(DEOA),化学纯,扬中县化试厂提供,经减压蒸馏除水,干燥后使用;丁二酸酐,分析纯,国药集团化学试剂有限公司提供;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),工业纯,长兴化学工业(中国)有限公司提供,减压蒸馏收集 105~110 /2000 Pa 馏分,经干燥后使用;二丁基二月桂酸锡(DBTL),化学纯,上海化学试剂有限公司提供;-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(硅烷偶联剂 KH560),化学纯,南京裕德恒精细化工有限公司提供,经干燥除水后使用;N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),分析纯,上海精析化工科技有限公司提供,经干燥除水后使用;Darocur 1173,化学纯,汽巴公司提供;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),工业纯,长兴化学工业(中国)有限公司提供;氯化亚锡,分析纯,上海实验试剂有限公司提供;N,N-二甲基苯胺,分析纯,湖北大学化工厂提供;对甲氧基苯酚,分析纯,国药集团化学试剂有限公司提供。

\* 2008-11-11 收稿,2009-02-14 修稿;江西省教育厅科技计划项目(赣教技字[2007]165号)、江西省教育厅腐蚀与防护重点实验室支持项目和南昌航空大学科研项目资助;\*\* 通讯联系人,E-mail:liahongbo@163.com;lhongbo@ustc.edu

## 1.2 仪器及测试方法

$^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ -NMR 测定,采用 Bruker DM X-50 核磁共振仪测定, DMSO- $d_6$  为溶剂,四甲基硅为内标; FTIR 分析,采用 Bruker 210 型傅立叶红外光谱仪测定,全反射模式; GPC 测定,采用 Waters 515 型凝胶色谱在室温下测定, DMF 为流动相; TG 分析,采用 Perkin Elmer 公司 TG/DTA 对涂层进行热重分析,温度范围 30 ~ 800,升温速度 10 K/min,氮

气氛; AFM 分析,采用 CSPM5000 型扫描探针显微镜 中的原子力显微镜 (AFM) 测试潮气固化前后涂层的表面形貌;涂层的硬度 (摆硬度、铅笔硬度)、附着力、光泽度、柔韧性等性能分别按国家相关标准 GB/T1730、GB/T6739、GB/T9286、GB/T9754 测定。

## 1.3 超支化聚氨酯的制备 (HPU)

合成示意图如图 1 所示。

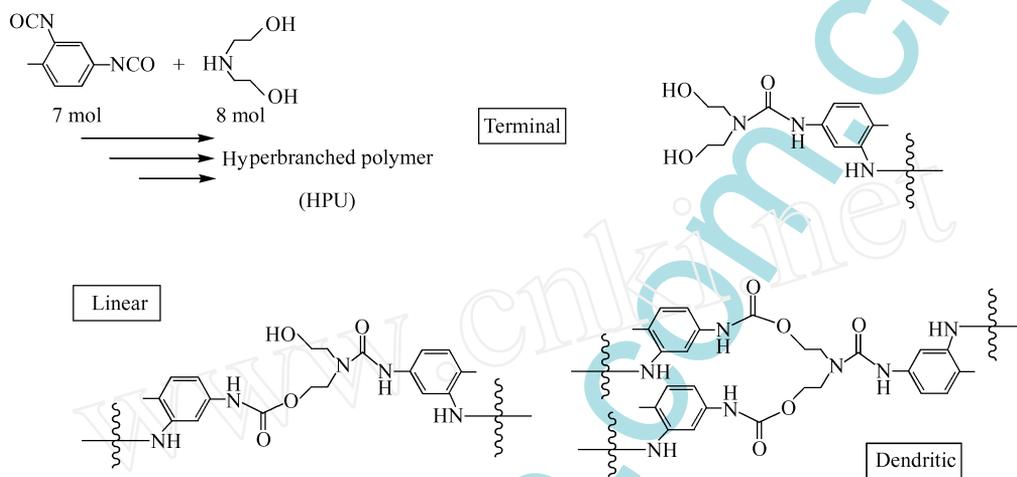


Fig. 1 Outline of HPU synthesis

在装有磁力搅拌器、温度计的三颈瓶中加入 12.61 g DEOA 和 36 g DMAc 混合液,在冰浴条件下滴加 17.41 g TDI、0.1 g DBTL 和 50 g DMAc 混合液,控制滴加速度不使瓶内温度骤然升高。滴加完毕后,升高温度至 55 ~ 60 反应,以二正丁胺法监测体系中 [NCO] 的变化,当 [NCO] 消失时,停止反应冷却至室温。同样 FT-IR 谱图中  $2240\text{ cm}^{-1}$  处  $-\text{NCO}$  基团特征峰的消失也证明了反应结束,得 105 g 淡黄色透明混合液,使用甲苯沉降多次,得淡黄色黏状流体,再使用 DMAc 溶解保存,命名溶质为超支化聚氨酯 (hyperbranched polyurethane, HPU)。使用乙酸酐封端,多次提纯后测试得。

FTIR 分析结果为  $3435\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{OH}$ ),  $2972\text{ cm}^{-1}$ ,  $2140\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ),  $1704\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{NHCOO}-$ ),  $1638\text{ cm}^{-1}$  (ph),  $1047\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}-\text{O}-$ )。

$^1\text{H}$ -NMR (DMSO- $d_6$ , ) 分析结果为 2.01 (3H,  $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ), 2.35 (3H, ph- $\text{CH}_3$ ), 3.42 ~ 3.64 (2H,  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 4.14 (2H,  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 7.05 ~ 7.9 (3H, ph)。

$^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO- $d_6$ , ) 分析结果为 15.21 (C,  $-\text{ph}-\text{CH}_3$ ), 20.7 (C,  $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ), 48.3 (C,

$-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 44.4 ~ 46.8 (C,  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 58.1 (C,  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 59.6 ~ 61.4 (C,  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ )。

GPC (DMF) 分析结果为  $M_n = 16600$ ,  $d = 1.480$ ; 通过计算得 HPU,  $M_n = 14300$ ,  $d = 1.480$ 。

## 1.4 预聚物的制备

超支化聚氨酯具有大量的羟基端基,可对其改性制备可光固化的一系列预聚物,其改性示意图如图 2。

### 1.4.1 制备异氰酸酯基丙烯酸酯树脂 (TDI-HEA)

在装有搅拌器、温度计的三颈瓶中加入 31.81 g TDI 和 40 g DMAc 混合液,冰浴条件下缓慢滴入 23.21 g HEA、0.10 g DBTL 和 30 g DMAc 混合液,控制滴加速度不使瓶内温度骤然升高,滴定完毕后,在冰浴下反应 2 h 后,常温反应,以二正丁胺法监测体系中 [NCO] 的变化,当 [NCO] 达到理论值时,停止反应,得无色透明混合液 (TDI-HEA)。

1.4.2 制备光固化超支化聚氨酯丙烯酸酯 (UV-HPUA) 在装有磁力搅拌器、温度计的三颈烧瓶中加入上述自制的 30 g HPU 混合液含溶质

8.57 g, 在常温条件下滴加 13.25 g TDFHEA 和 20 g DMAc 混合液, 控制滴加速度不使瓶内温度骤然升高. 滴加完毕后, 升高温度至 55 ~ 60 反应, 以二正丁胺法监测体系中 [NCO] 的变化, 当

[NCO] 达到理论值时, 冷却至室温, 得淡黄色透明混合液, 使用甲苯沉降多次, 得淡黄色粘状流体, 命名溶质为光固化超支化聚氨酯 (UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate, UV-HPUA).

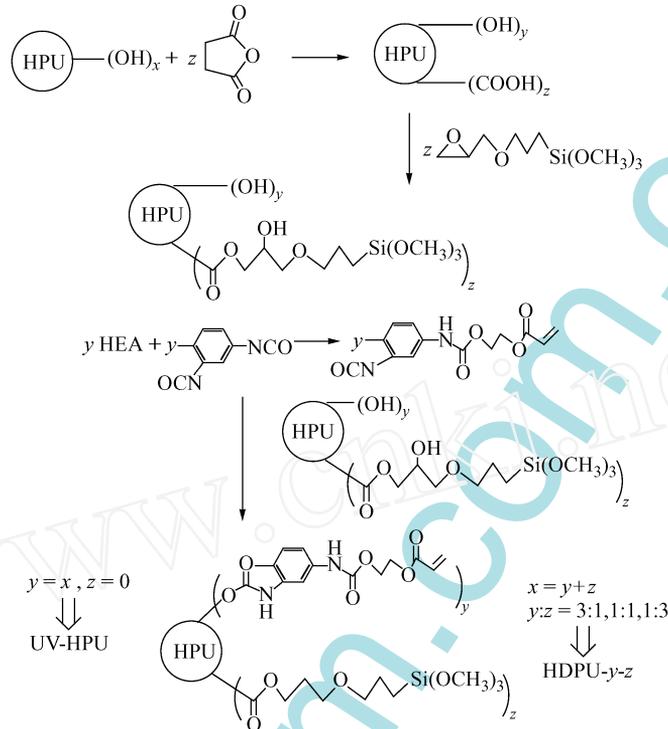


Fig. 2 Outline of preparation process for UV-HPUA and DHPUA

FTIR 分析结果为  $3310\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{OH}$ ),  $2972\text{ cm}^{-1}$ 、 $2140\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ),  $1721\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{NHCOO}-$ ),  $1618\text{ cm}^{-1}$  (ph,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $1224\text{ cm}^{-1}$ 、 $1186\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}-\text{O}-$ ),  $811\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , ) 分析结果为 2.35 (3H,  $\text{H}_3\text{C}-$ ), 3.44 (4H,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 4.34 ~ 4.43 (H,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 5.8 ~ 6.43 (3H,  $-\text{HC}=\text{CH}_2$ ).

1.4.3 双重固化 (UV/潮气) 超支化聚氨酯丙烯酸酯 (DHPUA) 本文通过对超支化聚氨酯的改性, 制备了一系列的双重固化 (UV/潮气) 超支化聚氨酯丙烯酸酯 (DHPUA), 根据  $\text{CH}=\text{CH}_2$  与  $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$  比例的不同分别命名为 DHPUA-3-1, DHPUA-1-1 和 DHPUA-1-3. 其中 DHPUA-3-1 的合成过程具体是在装有磁力搅拌器、温度计的三颈烧瓶中加入上述自制的 30.01 g HPU 混合液含溶质 1 g, 在常温条件下加入 1.14 g 丁二酸酐和

0.02 g 氯化亚锡, 常温下溶解后升高温度至 100 ~ 120 , 反应 24 h 后降至常温; 在常温条件下加入 2.70 g KH560 和 0.05 g *N,N*-二甲基苯胺, 常温下溶解后升高温度至 100 ~ 120 , 反应 24 h 后, 使用标准 0.1 mol/L NaOH 溶液监测 [COOH] 的变化, 当 [COOH] 达理论值时停止反应完全降至常温; 在常温条件下滴加 2 g TDFHEA 和 15 g DMAc 混合液, 控制滴加速度不使瓶内温度骤然升高, 滴加完毕后, 升高温度至 55 ~ 60 , 以二正丁胺法监测体系中 [NCO] 的变化, 当 [NCO] 达到理论值时, 冷却至室温, 得淡黄色透明混合液, 使用甲苯沉降多次, 得淡黄色粘状流体, 命名溶质为杂化超支化聚氨酯 (dual curable hyperbranched polyurethane acrylate, DHPUA-3-1).

FTIR 分析结果为  $3310\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{OH}$ ),  $2972\text{ cm}^{-1}$ 、 $2140\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ),  $1721\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{NHCOO}-$ ),  $1618\text{ cm}^{-1}$  (ph,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $1230\text{ cm}^{-1}$ 、 $1205\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}-\text{O}-$ ,  $\text{Si}-\text{O}-$ ),  $1083\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ ),  $811\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , ) 分析结果为 0.58 (2H,  $\text{Si}-\text{CH}_2$ ), 1.5 (9H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 2.35 (3H,  $\text{H}_3\text{C}$ ), 3.55 (9H,  $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ ), 5.8 ~ 6.43 (3H,  $-\text{HC}=\text{CH}_2$ ).

### 1.5 双重固化涂层的制备

光固化涂层的制备是将 UV-HPUA 或 DHPUA 树脂溶解在树脂质量分数 30% 单体 HEMA 中, 搅拌均匀后, 加入质量分数 3% 的光引发剂 Darocur 1173, 混合均匀后, 使用 100  $\mu\text{m}$  涂覆器将树脂涂覆在标准玻璃板材上, 静置 5 min 后, 在履带式光固化机上紫外光照固化, 辐照平台中心光强为 20 W/cm, 光照 45 s 后光固化结束.

涂层的潮气固化具体过程<sup>[18]</sup>是为了缩短潮气固化时间, 先将制备的光固化涂层放置在 40 水中 2 h 后, 再将涂层放在 60 的烘箱中 12 h, 最后在室温下放置 2 天. 为了与 UV-HPUA 光固化涂层比较, 将 UV-HPUA 进行了同样的处理 (未放入水中).

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层的表面形貌分析

图 3, 4 是 UV-HPUA 涂层在后固化前后的表面形貌图和表面柱状图. 从图中可以清晰地看出

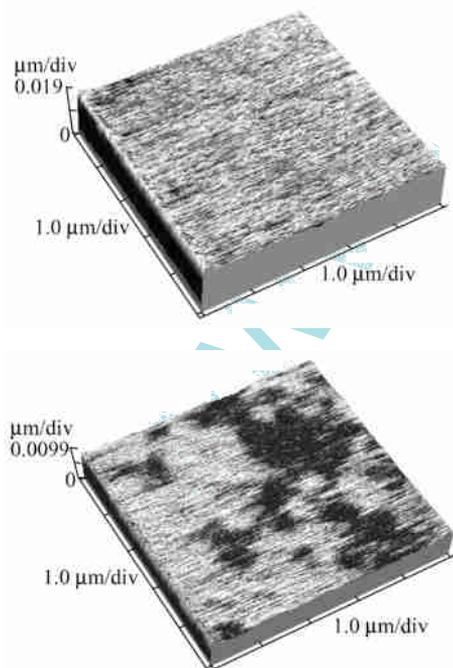


Fig. 3 Surface topography of UV-HPUA coatings before and after moisture cure

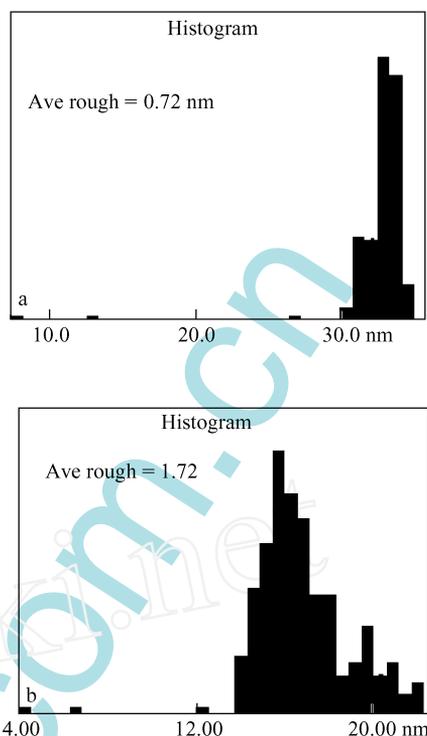


Fig. 4 Surface histogram of UV-HPUA coatings before and after moisture cure

光固化涂层具有较高的表面质量, 涂层表面很平整, 分布也均匀, 具有很低的粗糙度, Ave rough = 0.72 nm; UV-HPUA 光固化涂层经过与双重固化涂层相似的潮气固化过程后, 涂层表面变得粗糙, 分布也变宽, 粗糙度增加, Ave rough = 1.72 nm; 出现这种现象的原因可能是由于光固化时未固化的双键在后固化过程中继续反应, 由于双键固化使体积收缩, 导致涂层表面凹凸不平, 粗糙度增加.

图 5 ~ 10 分别是 DHPUA-3-1、DHPUA-1-1 和 DHPUA-1-3 涂层在潮气固化前后的表面形貌图和表面柱状图. 从这六幅图中, 可以清晰地发现 3 种双重固化涂层在潮气固化之前也就是光固化之后, 具有良好的涂层质量, 涂层表面呈现与 UV-HPU 相同的表面形貌, 涂层表面光滑平整, 分布均匀.

可以清晰地发现 4 种涂层光固化之后的表面粗糙度随着硅氧烷端基比例的增加出现先增加后下降的趋势, 当涂层经过潮气固化之后, 涂层的表面粗糙度变化规律正好相反. 潮气固化前的变化主要由双键光固化过程的收缩与硅氧烷端基在体系中的相容性差两方面的共同作用造成, UV-HPUA 末端全部是丙烯酸双键, 光固化过程中收

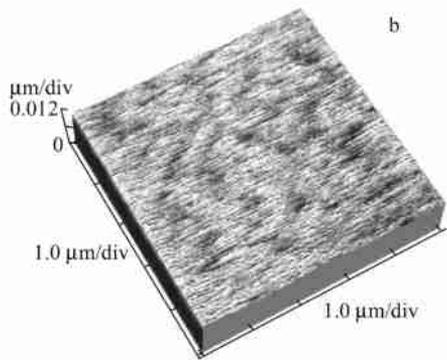
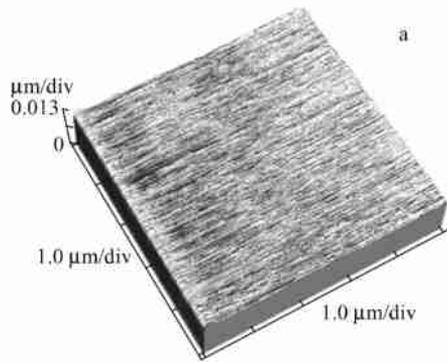


Fig. 5 Surface topography of DHPUA-3-1 coatings before and after moisture cure

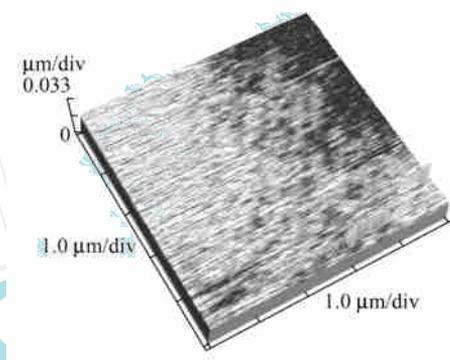
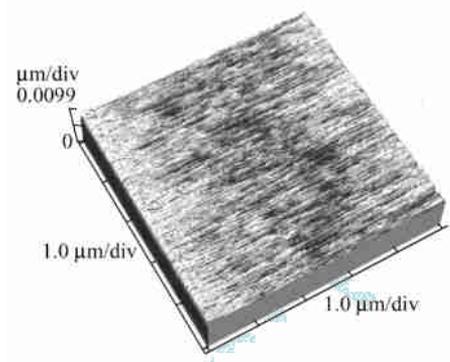


Fig. 7 Surface topography of DHPUA-1-1 coatings before and after moisture cure

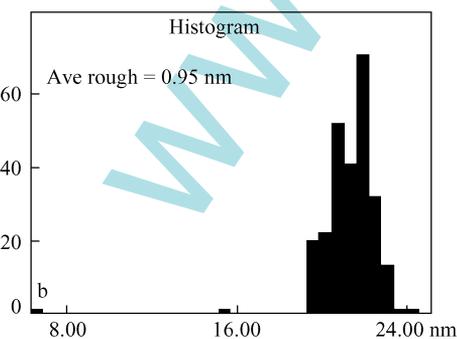
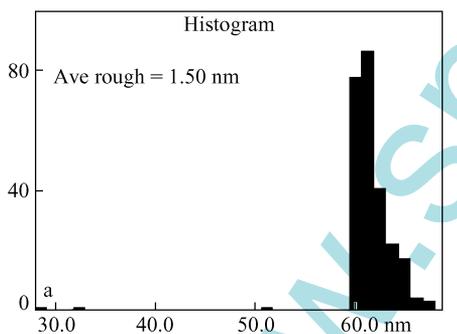


Fig. 6 Surface histogram of DHPUA-3-1 coatings before and after moisture cure

缩大,然而在试样制备时将其溶解在 HEMA 中,降低了体系的双键密度,因此涂层光固化后表面粗糙度比较低,在 DHPUA-3-1 和 DHPUA-1-1 试样中,超支化树脂的部分端基改性为硅氧烷,其在体系中的相容性较差,在涂层表面富集,造成涂层表面粗糙度上升,随着硅氧烷端基的进一步升高, DHPUA-1-3 中双键含量很低,光固化过程的体系收缩大幅减小,因此表面粗糙度降低。

而涂层经过潮气固化后,硅氧烷进一步水解缩和,其固化过程中是极其缓慢的过程,水解缩合过程中还有小分子乙醇产生,大部分乙醇从涂层表面挥发出去,剩余的乙醇起了小分子稀释剂的作用,同时又由于水解缩合形成的 Si—O—Si 结构是一种柔性链结构,可以自旋转,以消除化学键缩合而导致的体积收缩,内应力得到释放,因此 DHPUA-3-1 和 DHPUA-1-1 涂层的表面粗糙度下降;而在 DHPUA-1-3 中硅氧烷端基的比例较大,硅氧烷水解缩合比较剧烈,在局部有可能硅氧烷比例很大,在涂层的表面缩合成小颗粒,导致涂层表面凹凸不平,涂层表面质量迅速下降,因此导致涂层的粗糙度明显增加。

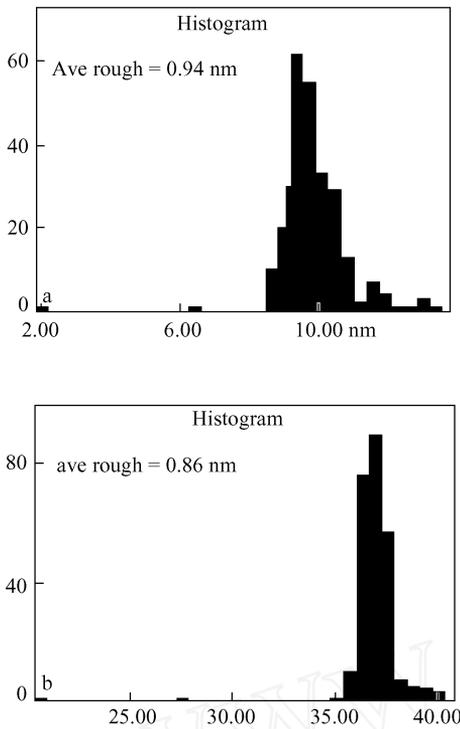


Fig. 8 Surface histogram of DHPUA-1-1 coatings before and after moisture cure

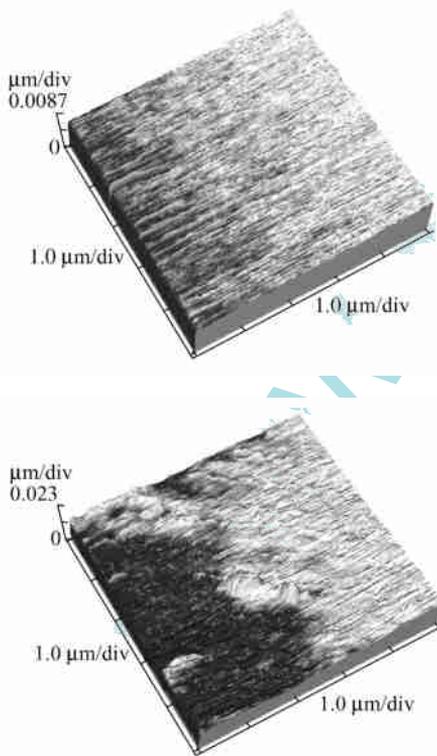


Fig. 9 Surface topography of DHPUA-1-3 coatings before and after moisture cure

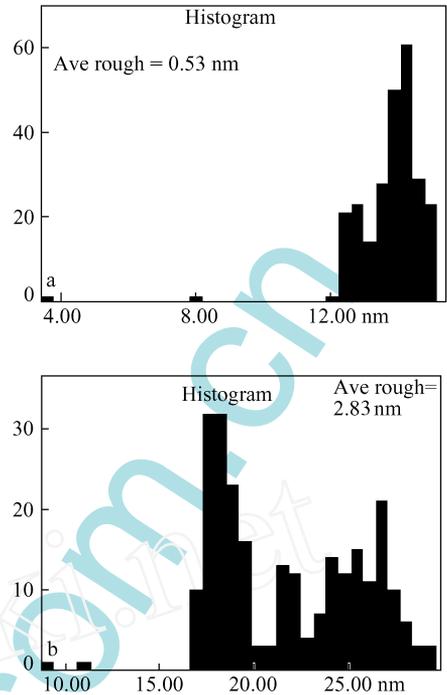


Fig. 10 Surface histogram of DHPUA-1-3 coatings before and after moisture cure

物理性能,从表中还可以看出 UV-HPU 后处理前后涂层性能变化不大,而 DHPUA 潮气固化之后材料的物理性能都得到了很大的提高.主要是 UV-HPUA 树脂末端全部为丙烯酸双键,在光固化时是大部分的双键已经交联固化,只有少量的未固化的双键在后处理过程中升温后固化,提高了涂层的交联密度,涂层的铅笔硬度从 HB 提升到 2H.

从表中还可以清楚地看到,在光固化之后, DHPUA 的物理性能低于光固化涂层,这是由于光固化过程中,双重固化树脂中双键要远低于光固化树脂,故其光固化之后,物理性能要低于光固化涂层;然而双重固化涂层在潮气固化之后,其涂层物理性能发生巨大的变化,其中摆硬度、铅笔硬度和附着力都有明显提升,出现这一原因主要是由于潮气固化过程中硅氧烷的水解缩合,提高了涂层的交联密度,故双重固化涂层的摆硬度和铅笔硬度得到了很大的变化.

附着力的好坏与基材有着很大的关系,本实验使用玻璃板作为基材,双重固化涂层潮气固化的附着力都得到了提高,而光固化涂层的附着力并没有提高,出现这一现象可能是由于潮气固化过程中硅氧烷基团和玻璃表面的硅羟基缩合所致.

## 2.2 涂层的物理性能

表 2 是 UV-HPUA 和 DHPUA 潮气固化前后的

光泽度与涂层的表面形貌有着很大的关系,涂层越光滑,其光泽度一般越高,通过表面形貌分析,光固化涂层经过潮气固化之后,涂层质量有所下降,DHPUA-3-1 和 DHPUA-1-1 涂层经历潮气固化之后涂层的质量得到一定的提高,DHPUA-1-3 涂层经历潮气固化之后涂层质量有所下降,从表中光泽度的变化,也得到了一致的结论。

Table 2 Physical and mechanical properties of samples

Sample	Moisture cure	Pendulum hardness	Adhesion (degree)	Gloss		Pencil hardness
				20 °	60 °	
UV-HPUA	before	120	2	170	162	HB
	after	128	2	168	160	2H
DHPUA-3-1	before	78	2	187	178	6B
	after	212	0	192	180	3H
DHPUA-1-1	before	72	2	188	174	6B
	after	238	0	194	182	3H
DHPUA-1-3	before	68	2	189	175	6B
	after	256	0	164	161	4H

### 2.3 涂层的热性能

图 11 是 UV-HPUA 和 DHPUA 涂层的 TG、DTG 曲线,表 3 是 UV-HPUA 和 DHPUA 涂层的热性能

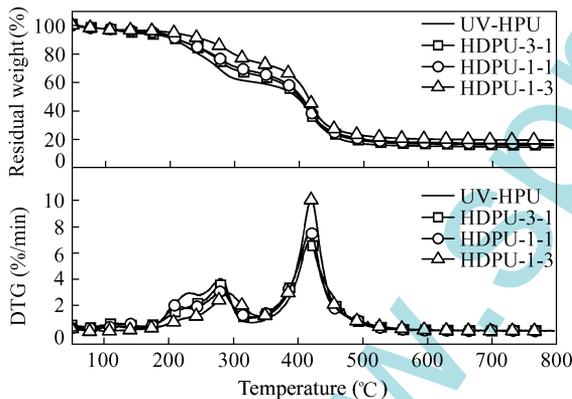


Fig. 11 TG (a) and DTG (b) curves of UV-HPUA and DHPUA coatings

分析.从图中可以看出 UV-HPUA 和 DHPUA 的 TG、DTG 曲线相似,其降解均可以分为两个阶段,前期失重 ( $T < 200$ ) 主要是由于稀释剂和光引发剂碎片的降解挥发,第一阶段 ( $T < 350$ ) 主要是丙烯酸聚氨酯的降解,第二阶段 ( $T > 350$ ) 主要是苯环碳链的降解.由于硅氧烷端基的引入,双重固化涂层由于  $\text{Si}-\text{OCH}_3$  的水解缩合形成了  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  网络结构提高了 DHPUA 涂层的交联密度,其热稳定性得到提高.并且随着硅氧烷比例的增加,涂层的热稳定性能也逐步提高。

Table 3 Thermal properties of UV-HPUA and DHPUA coatings

Sample	Temperature of weight loss (°C)				Residue at 800 ( % )
	10 %	30 %	40 %	50 %	
UV-HPUA	208	276	335	396	14.3
DHPUA-3-1	213	296	370	401	15.8
DHPUA-1-1	215	310	378	405	16.9
DHPUA-1-3	255	370	401	414	19.5

### 3 结论

(1) 采用一步法合成羟端基超支化聚氨酯,并对其改性合成了丙烯酸酯端基和一系列的丙烯酸酯-硅氧烷端基超支化聚氨酯两种树脂;(2) 潮气固化前后的表面形貌研究表明,光固化涂层的表面粗糙度随着硅氧烷端基含量的增加出现先增加后下降的趋势;潮气固化之后,UV-HPUA 涂层表面粗糙度增加,双重固化涂层的表面粗糙度随着硅氧烷端基含量的增加出现先下降后上升的趋势;(3) 潮气固化后,涂层的热稳定性能和物理性能都随着硅氧烷端基含量的增加逐渐提升;(4) 在超支化聚氨酯末端接枝适当的硅氧烷端基和丙烯酸端基,不仅能够快速光固化,同时可以发生明显的潮气固化,释放双键固化收缩所产生的内应力,提升的涂层性能。

### REFERENCES

- L üYanxiao (吕延晓). Fine and Specialty Chemicals(精细与化学用品),2007,15(1):29~32
- L üYanxiao (吕延晓). Fine and Specialty Chemicals(精细与化学用品),2007,15(2):31~34
- L üYanxiao (吕延晓). Fine and Specialty Chemicals(精细与化学用品),2007,15(3/4):33~36
- Yuan Huiya (袁慧雅),Zeng Zhaohua (曾兆华),Yang Jianwen (杨建文),Chen Yonglie (陈用烈). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报),2001,14(2):231~236
- Qi Yusong (齐宇颂),Zeng Zhaohua (曾兆华),Yang Jianwen (杨建文),Chen Yonglie (陈用烈). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学),2004,21(9):918~922
- Cho J D, Kim H K, Kim Y S, Hong J W. Polym Test,2003,(22):633~645
- Chang C J, Tzeng H Y. Polymer,2006,(47):8536~8547

- 8 Voit B. J. Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, (38): 2505 ~ 2525
- 9 Inoue K. Progr Polym Sci, 2000, (25): 453 ~ 571
- 10 Kou Hui-guang (寇会光), Shi Wen-fang (施文芳). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000, (5): 554 ~ 557
- 11 Tang Liming (唐黎明), Fang Yu (方宇), You Hu (由虎), Yu Xiang (余翔). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (2): 301 ~ 304
- 12 Zhang Guobin (张国彬), Fan Xiaodong (范晓东), Liu Yuyang (刘郁杨), Kong Jie (孔杰), Wang Shengjie (王生杰). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, (7): 644 ~ 651
- 13 Lin Jinna (林金娜), Zeng Xingrong (曾幸荣), Hou Youjun (侯有军), Shi Hongju (石红菊). Journal of Materials Science & Engineering (材料科学与工程学报), 2008, 26(1): 27 ~ 34
- 14 Gao Chao (高超), Yan Deyue (颜德岳). Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报), 2002, (23): 2202 ~ 2204
- 15 Gao C, Yan D Y. Chem Commun, 2001, (1): 107 ~ 108
- 16 Gao C, Yan D Y. Macromolecules, 2003, (36): 613 ~ 620
- 17 Hao Mingyang (郝名扬), Liang Hongbo (梁红波), Guan Jing (管静), Chen Yaming (陈雅铭), Xiong Lei (熊磊), Zhong Wei (钟卫). Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报), 2009, 30(1): 215 ~ 220
- 18 Bayramoglu G, Kahraman M V, Apohan N K, Gungor A. Prog Organ Coat, 2006, (57): 50 ~ 55

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF UV/MOISTURE DUAL CURABLE HYPERBRANCHED POLYURETHANE COATINGS

LIANG Hongbo, HAO Mingyang, GUAN Jing, XIONG Lei, ZHONG Wei

(Key Laboratory of Nondestructive Test of Ministry of Education, Department of Polymer Materials and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063)

**Abstract** Hyperbranched polyurethane (HPU) was synthesized from toluene-2, 4-diisocyanate (TDI) and diethanolamine (DEOA) by one-step method, which was further modified to prepare UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate (UV-HPUA) and a series of dual curable hyperbranched polyurethane acrylate (DHPUA) with different ratios of acrylate and trimethoxysilane end groups. All resins were characterized by Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR),  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$   $^{13}\text{C}$ -NMR) and gel permeation chromatography (GPC). Then the resins were used as oligomers to prepare UV/moisture dual curable coatings. The surface topographies of the UV cured coatings were investigated by atomic force microscopy (AFM) before and after moisture cure. The results showed that the superficial degree of roughness of the coatings, with acrylate and trimethoxysilane end groups ratio 3 ~ 1 or 1 ~ 1, decreased after moisture cure. However, UV-HPUA and acrylate and trimethoxysilane end groups ratio 1 ~ 3 coatings increased after moisture cure. Thermal gravimetric analysis (TGA) results indicated that the coating thermal stability increased with increasing trimethoxysilane end groups. Moreover the physical properties of the UV cured coating were also measured before and after moisture cure, which indicated that physical properties of the UV-HPUA coating were slight improved through moisture curing process. However, the physical properties were greatly improved for DHPUA coatings, the pencil hardness increased from 6B to 3H and 4H.

**Key words** Hyperbranched polyurethane acrylate, UV curable, Moisture curable, Properties