

## 聚氨酯丙烯酸酯研究进展\*

## Research Progresses in Polyurethane Acrylates

严勇军 丁太 骆惠雄

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

Yan Yongjun Ding Matai Luo Huixiong

(Chemistry Department of Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**摘要** 本文概述了辐射固化材料聚氨酯丙烯酸酯的研究进展, 详细讨论了氨基丙烯酸酯预聚体的合成、活性稀释剂和固化, 及其固化物的结构、性能和应用领域。

**关键词** 聚氨酯丙烯酸酯 辐射固化

**ABSTRACT** The paper reviews briefly the research progresses in radiation curable urethane acrylates (UA) materials. The synthesis, reactive dilution agents and curing methods of UA prepolymer, as well as the structure, properties and applications of the cured UA materials are discussed in detail.

**KEY WORDS** polyurethane acrylates, radiation curing

辐射固化材料的主要组份是反应性预聚体, 分子量一般在 1,000 以上; 此外, 它通常还含活性稀释剂、光引发剂、光敏化剂、颜料、触变剂、增塑剂等组分。氨基丙烯酸酯预聚体是一种极有前途的辐射固化材料的主要成分。其分子结构中含丙烯酸官能团和氨基甲酸酯键, 固化后材料兼具聚氨酯的高耐擦伤性、硬度、撕裂强度和好的低温性能以及聚丙烯酸酯优异的化学性能和耐候性。根据用途的不同, 选择不同的预聚体合成原料和不同的辐射固化条件, 可以得到性能各异的材料。目前氨基丙烯酸酯已广泛应用于涂料、印刷油墨、胶粘剂等各个领域。本文谨就氨基丙烯酸酯预聚体的合成、活性稀释剂和固化, 以及固化物的结构、性能和应用等的研究进展作一综述。

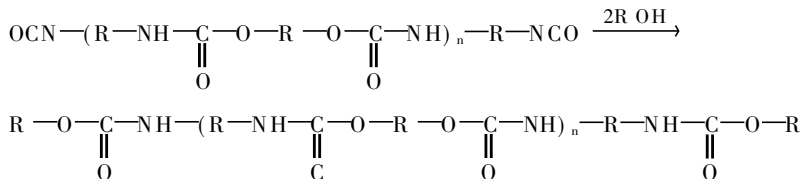
## 1 引言

在许多工业技术领域中, 以辐射(电子束、紫外线等)替代热处理已在聚合物合成与固化过程中得到广泛的应用, 并显示出快速增长的势头。使用辐射技术的好处是高效、节能、省空间、少污染。这一领域的许多进展是由于引入了新的辐射固化材料和设备的结

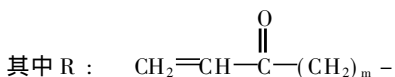
## 2 氨基丙烯酸酯预聚体的合成

通常, 氨基丙烯酸酯预聚体的合成包括如下两个步骤: 1. 多元醇与二异氰酸酯反应, 制备两端均由异氰酸酯基封闭的氨基预聚体; 2. 上述预聚体与羟基丙烯酸酯进一步反应, 生成两端以丙烯酸酯封端的氨基丙烯酸酯预聚体<sup>[1]</sup>。以上反应如下式所示:

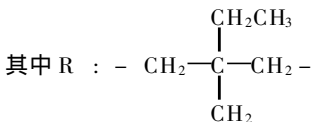
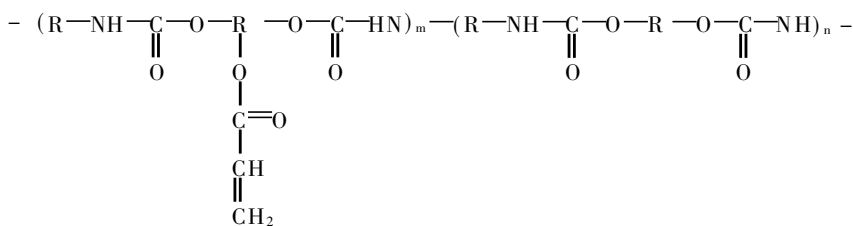
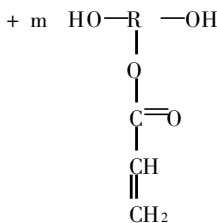
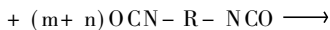
反应式 1:  $(n+1)\text{OCN}-\text{R}-\text{NCO}+n\text{HO}-\text{R}-\text{OH}\longrightarrow$



\* 初稿收到日期: 1995-07-16  
终稿收到日期: 1995-10-26



反应式 2:  $n\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$



从氨基丙烯酸酯预聚体分子链结构中含  $-\text{COO}$ 、 $-\text{NH}-$  和  $-\text{O}-$  三种主要极性基团不难推断, 在合成反应中发生明显的氢键变化。以上两步合成反应均属二级反应动力学反应, 不过, 第一步反应速率常数较第二步反应速率常数要小一个数量级<sup>[2]</sup>。

用于制备聚氨酯的二异氰酸酯一般均可用于制备氨基丙烯酸酯预聚体。二异氰酸酯由于结构的不同而性质不同, 由芳香族二异氰酸酯所生成的聚合物易于泛黄; 脂肪族、脂环族二异氰酸酯则无此弊端。表 1 列出了一些常用的二异氰酸酯。

多元醇一般是聚酯或聚醚多元醇, 高分子链中引入聚酯链段可提供材料所需高硬度、高撕裂强度、耐擦伤性、耐臭氧化及耐紫外线降解性, 并增大树脂的极性; 而引入聚醚链段则提供材料所需的耐低温性、水解稳定性和耐冲击性。然而, 聚醚链段不耐氧化, 且在紫外线照射下易于降解。常用的多元醇有聚己二酸酯系二元醇、聚己内酰胺二元醇、聚氧化乙烯二元醇、聚氧化丙烯二元醇等。

广泛用于制备氨基丙烯酸酯预聚体的羟基丙烯酸酯如表 2 所示。

如果在氨基丙烯酸酯预聚体的合成反应中, 使用双羟基的丙烯酸酯, 则可在预聚体侧链位置引入丙烯酸官能团, 得到官能度大于 2 的氨基丙烯酸酯预聚体<sup>[3]</sup>。

表 1 用于制备 UA 的二异氰酸酯

Table 1 Diisocyanates Used in Preparation of UA

Designation	Structure
T DI	$\text{CH}_3-\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}-\text{NCO}$
M DI	$\text{OCN}-\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}-\text{NCO}$
HM DI	$\text{OCN}-\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}-\text{NCO}$
X DI	$\text{OCN}-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}-\text{CH}_2-\text{NCO}$
IPDI	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}-\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{CH}_2-\text{NCO}$

异氰酸酯基甲基丙烯酸 (IEM) 是另一类二官能度单体, 在其分子结构中同时含有一个活泼的异氰酸酯基和一个双键。异氰酸酯基可与含活泼氢的化合物反应

而得到侧链为甲基丙烯酸基团的氨基甲酸酯,该侧基同样能通过辐射引发烯烃聚合或交联,使用 IEM 这样的二官能度单体,可在合成氨基丙烯酸酯预聚体时减少一个步骤,即只要一步反应便可完成预聚体的合成。Thomas 等<sup>4)</sup>用自由基引发剂或辐射方法,对以 IEM 为原料合成的预聚体的反应动力学及应用作了讨论,Speckhard 等<sup>5)</sup>研究了影响其性能的一些因素。

IEM 的分子结构如下:

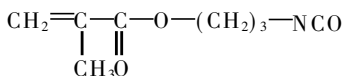


表 2 用于制备 UA 的羟基丙烯酸酯

Table 2 Hydroxyalkyl Acrylates Used in Preparation of UA

Designation	Structure
HEA	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
HPA	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH} \end{array}$
HEMA	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
HPMA	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH} \end{array}$

### 3 活性稀释剂

活性稀释剂(也称为活性单体)加入到氨基丙烯酸酯预聚体中,主要是用于控制粘度。氨基丙烯酸酯预聚体由于具有相当高的粘度(约为 100,000<sub>cp</sub>),操作性不好。为使其粘度降到使用所需粘度,需加入适量的活性稀释剂。稀释剂的性质和用量不同,对预聚物粘度的影响也不同。此外,加入稀释剂的品种和用量合适的话,还可增进预聚体固化后材料的强度、伸长率、耐化学腐蚀、耐擦伤性和表面光洁度,可以控制交联密度。

用作氨基丙烯酸酯预聚体的理想的活性稀释剂必须满足以下几个方面的要求:1. 低粘度,2. 良好的溶解性能,3. 高固化速度,4. 低毒性,5. 低味,6. 使

固化后材料具备所需的物理性能。

常用的活性稀释剂有 N-乙基吡咯烷酮、苯乙炔,以及单官能度或多官能度的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等。

## 4 氨基丙烯酸酯预聚体的固化

二官能度氨基丙烯酸酯预聚体链端的双键以及多官能度氨基丙烯酸酯预聚体链端和侧链所含的双键均可由电子束、紫外光、激光等辐射引发进一步聚合而固化。一般地说,体系不饱和程度越大,其对辐射的反应越大。当然,氨基丙烯酸酯预聚体的固化,也可以通过自由基引发剂引发进一步聚合而实现。

### 4.1 电子束固化

电子束固化是通过自由基机理进行的,预聚体吸收了电子束的能量,在分子链上直接生成自由基,而不需引发剂。通常加速电压为 160-175kV,辐射剂量 0.1-10M Rad。

总的反应速率  $R_p$  可表示为:

$$R_p = (k_p \times k_i^{1/2} / k_t^{1/2}) \times [M]$$

$k_i$  为引发速率常数,  $[M]$  为单体浓度,  $k_p$  为链增长反应速率常数,  $k_t$  为链终止速率常数。

聚合度  $P_n$  为:

$$P_n = (k_p / k_t^{1/2} \times k_i^{1/2}) \times [M]$$

固化反应初期,由于预聚物的高粘度且  $K_t$  较低,反应速度很快;尤其是当预聚体分子量低、双键浓度高时,更是如此。经过反应起始的快速期后,由于双键浓度和分子链活动能力明显降低,总反应速度趋缓。电子束固化受空气中氧的阻聚作用很大影响,因而通常需要在惰性气氛下固化。

### 4.2 紫外线固化

通常使用 200-400<sub>nm</sub> 波长的紫外线,最常使用的光源是高压汞灯,也可使用金属卤化物或氙灯等。为了增大聚合速度,一般需加入光引发剂或光敏化剂。光引发剂可在紫外线作用下直接断裂生成自由基而引发聚合,而光敏化剂则通过能量转移或夺氧反应生成自由基而引发聚合。常用的光引发剂有:苯偶姻烷基醚类、苯乙酮衍生物类、苯偶酰缩酮类等。光敏化剂

有二苯甲酮及其衍生物、苯偶酰、噻吨酮衍生物等。

预聚体的结构、活性稀释剂、光引发剂(或光敏化剂)对紫外线固化过程都有一定的影响<sup>[6]</sup>。

#### 4.3 激光固化

激光固化具有高固化速度和较好的选择性,因而正在越来越多地被采用。业已证明,激光对引发聚合非常有效,总的量子收率可达  $2500 \text{ mol}/\text{photon}^{[7]}$ 。

#### 4.4 自由基引发剂引发固化

氨基丙烯酸酯预聚体也可用通常的自由基引发剂引发聚合而固化。与普通的自由基引发剂引发聚合一致的是,增加活性稀释剂浓度或降低引发剂浓度均使凝胶时间延长<sup>[8]</sup>。

### 5 氨基丙烯酸酯预聚体固化物的结构与性能

影响氨基丙烯酸酯预聚体固化物结构和性能的主要因素有:氨基丙烯酸酯预聚体的化学结构和分子量、固化工艺、活性稀释剂的结构和用量等。

#### 5.1 预聚体化学结构和分子量的影响

聚酯、聚己内酰胺系氨基丙烯酸酯预聚体是半结晶性的,具有球状结晶结构。其结晶主要由软的链段引起,但硬的链段也参与结晶过程<sup>[9]</sup>。结晶可极大地影响性能,结晶性的固化膜有较低的伸长率,较高的模量和断裂强度。软段结晶性的结果是:在熔点以下可增大模量,但在熔点以上却降低模量<sup>[10]</sup>。典型的结构如下图所示:

图1 UA 的分子模型

Fig 1 Molecular model of urethane acrylate

预聚体经固化形成网状聚合物,是通过自由基机理进行的。生成多放射状的星型结构<sup>[11]</sup>如下图所示。

交联降低了软段结晶,减少了固化膜的结晶度和聚合物链的活动能力,增大材料的抗张张度。

预聚体的分子量及软硬段的比例对固化膜结构和性能有很大的影响。软段低分子量的预聚体具有单相结构,其硬段和软段是均匀混合的;软段高分子量的预聚体具有两相结构,其硬段和软段呈微相分离<sup>[12]</sup>。聚酯软段分子量在 1,700 以下,只得到无定形固化膜<sup>[13]</sup>;而在分子量 2,000 或更高时,其在交联网中是结晶的<sup>[14]</sup>。软段分子量对决定固化膜性能起重要作用。增加软段分子量,导致材料断裂强度、杨氏模量、玻璃化转变温度的下降和极限伸长率的增加<sup>[9,10]</sup>。软硬段比例改变时,固化膜的刚性及其他性能可在较大范围内改变。一般地,软段越长,硬段越短,固化膜的延展性越好;而小的软硬段比(可允许更大的相分离),则使固化膜具有更高的模量、极限应力和极限伸长率<sup>[10,15]</sup>。

图2 多放射状星型交联结构

Fig 2 Multirayed star-shaped crosslinked structure

Oraby<sup>[11]</sup>认为对于二官能度的预聚体,其交联官能度等于预聚体两端双键的平均聚合度,呈多放射状星型交联的聚合物比通常官能度等于 3 或 4 的聚合物柔顺性差。加入反应性单体对降低官能度只有很小的影响,链转移剂的加入<sup>[16]</sup>可降低预聚体两端双键的聚合度,产生更为松散的结构。加入链转移剂一般会降低聚合速度,但不会对固化膜的力学性质造成不良影响。加入 2-3% 的链转移剂,即可增加固化膜的延展性和断裂强度,使其性能达到一般线型聚氨酯的水平。

Sami 等<sup>[17]</sup>研究了预聚体结构对固化材料热稳定性的影响。发现聚己内酰胺型热稳定性最好,而聚西边型热稳定性最差。双环脂肪族二异氰酸酯相比于芳香族二异氰酸酯可使固化材料具有更好的热稳定性,单环脂肪族二异氰酸酯所生成的固化材料热稳定性最差。

## 5.2 固化工艺的影响

固化温度对固化膜的结构和性能有极大的影响<sup>[18, 19]</sup>。温度的影响主要取决于在交联过程中预聚体的结晶结构是否受到破坏。半结晶的预聚体在熔点以下固化,产生半结晶性固化膜,具有球状结晶结构;在熔点以上固化,则因预聚体的结晶受到破坏,交联是完全无规的,交联后的聚合物是无定形的,一般得到透明的固化膜。虽然由于辐射后重结晶的缘故,某些固化膜还可能具有结晶结构,但晶粒尺寸比熔点以下交联的大,且具有更长的结晶诱导期<sup>[19]</sup>。相比于熔点以上固化所得到的固化膜,熔点以下所得到的固化膜具有更高的屈服应力、杨氏模量和抗张强度。

除了温度,辐射剂量对固化物的结构和性能也有影响<sup>[19, 20]</sup>。预聚体在熔点以下交联,随电子束剂量增加,交联机理发生了变化:低剂量时,交联主要在晶格外的双键进行;高剂量时,则除双键外,也发生晶格内聚合物主链之间的交联。因而随剂量增加,起始固化膜交联密度上升极快,但以后的增加趋缓。由于交联妨碍了结晶,当辐射剂量增加时结晶体积、结晶度和结晶速度均下降,结晶诱导期增加。而当辐射剂量足够大时,则会产生重结晶。

电子束固化可产生高交联聚合物材料,并保留预聚体原来的结晶结构<sup>[21]</sup>;而紫外线固化,通常伴随着温度的升高,导致了部分结晶的破坏<sup>[18]</sup>。因而,电子束固化膜在结晶性、结晶体积和交联密度方面都比紫外线固化膜更大,具有更高的力学强度;而紫外线固化比电子束固化更容易得到柔性膜<sup>[22]</sup>。

## 5.3 活性稀释剂的影响

活性稀释剂对材料性能也有很大的影响。若稀释剂和预聚体反应活性相差过大,则稀释剂趋向于均聚或光引发剂发生加成反应,不参与预聚体的交联。此时,稀释剂所起的作用更类似于共混增塑剂的作用,

导致固化膜模量、抗张强度、伸长率下降。为避免稀释剂均聚及与光引发剂反应,所选择的稀释剂单体必须与预聚体具有类似的活性<sup>[23]</sup>。

因为活性稀释剂主要与氨基甲酸酯丙烯酸酯链段联结,并且极性大的活性稀释剂,与极性大的氨基甲酸酯丙烯酸酯链段的相容性比与极性小的聚醇链段的相容性好,所以活性稀释剂与预聚体共聚后,促进生成高玻璃化转变温度的氨基甲酸酯丙烯酸酯/活性稀释剂相。增大活性稀释剂用量,则增大氨基甲酸酯丙烯酸酯/活性稀释剂相的量和相分离的程度,从而增大固化材料的强度及模量。加入稀释剂对样品伸长率的影响与稀释剂对交联密度的影响正好相反。不同的活性稀释剂对材料性能影响的不同,是由活性稀释剂的均聚物的  $T_g$  及活性稀释剂与氨基甲酸酯丙烯酸酯链段的相容性不同所致<sup>[24]</sup>。

在 TDI/PEG/HEMA 预聚物中,加入甲基丙烯酸甲酯(MMA),固化材料在 400-800nm 波长范围内具有类似 PMMA 的透明性,抗张强度和模量随 MMA 含量的减少而减少,而断裂伸长率增加<sup>[25]</sup>。

有意义的是:加入第二种反应性稀释剂可能使得预聚体/反应性稀释剂体系具有更好的形状记忆能力,并可在  $T_g$  低于 0 的固化膜中引起形状记忆效应<sup>[26]</sup>。

# 6 应用

氨基丙烯酸酯预聚体反应活性大,固化速度快,固化后具有优良的强韧性、硬度、耐药性、柔软性,特别是优异的低温柔软性,在涂料、印刷油墨、胶粘剂等方面获得广泛应用<sup>[27]</sup>。

## 6.1 氨基丙烯酸酯预聚体涂料

氨基丙烯酸酯预聚体用作辐射固化涂料,配方中除预聚体外,一般还需至少一种活性稀释剂。对于紫外线固化型还需加光引发剂或光敏化剂;对于电子束固化型,则不需光引发剂。与传统的溶剂型涂料相比,氨基丙烯酸酯预聚体涂料由于不使用溶剂,对空气污染少,对人身健康的危害及火灾的危险性小,而且可节省能源,提高效率。目前氨基丙烯酸酯预聚体涂料已广泛应用于金属、木材、纸张、塑料、光纤、水泥、皮

革等材料的表面保护。紫外线适于透明涂料的固化,而电子束不仅适用于透明涂料,也适用于配合颜料的涂料的固化。

氨基丙烯酸酯预聚体用于光导纤维涂层具有很好的缓冲功能(低玻璃化转变温度,即使在-40 的低温也有较低的模量)、高折射率、低粘度等优点<sup>[28]</sup>。

增塑剂对这类涂料性能也有一定的影响<sup>[29]</sup>。

## 6.2 氨基丙烯酸酯预聚体油墨

氨基丙烯酸酯预聚体辐射固化型油墨可用作玻璃、金属、塑料的无溶剂型油墨。颜料、光引发剂、固化气氛、辐射强度、膜厚对这类油墨的固化都有一定的影响<sup>[30]</sup>。目前,紫外线固化型油墨已在对金属、塑料、铝箔及 PE 涂塑纸等非极性基材的印刷,对纸和封缄的印刷,印刷线路基板用抗蚀剂油墨以及各种电子元件的标记印刷等许多方面得到广泛应用。其优点是:无需加热干燥及后烘干,节能,无污染,油墨损耗小,节省空间,无火灾危险性,涂膜的耐摩擦或耐溶剂性好等。

## 6.3 氨基丙烯酸酯预聚体胶粘剂

氨基丙烯酸酯预聚体用作胶粘剂,可用电子束或紫外线固化。特别适宜于不宜加热的体系<sup>[31]</sup>。作为胶粘剂的基本条件是:1. 辐照前的对辐射感应性好,引火性差,臭味少,有一定的流动性,容易操作。2. 照射后的透明性、粘接性、耐候性都好。3. 照射前后体积收缩小等。将胶粘剂注入待粘接物之间,从单或两面加以辐射,即可完成粘接。其优点是:单组分,快速,透明,不含溶剂等。氨基丙烯酸酯预聚体胶粘剂作为弹性封装材料,用于保护密闭马达、变压器、集成电路等电路免受湿气侵袭、化学污染及振动等损害。

此外,氨基丙烯酸酯预聚体还用于牙科材料,微电子及激光视盘制造中的光刻胶,水凝胶用于隐形眼镜及其他生物材料等<sup>[32]</sup>。

目前存在的问题是,对于一些形体复杂的物体,会产生光或电子透不过的部分或光线影子,从而使其使用受到限制。

## 7 结 论

本文讨论了氨基丙烯酸酯预聚体的合成、活性稀

释剂、固化,及其固化物的结构、性能和应用等。作为一种极有前途的辐射固化材料,人们对其在化学和性能方面的认识,已经达到这样的水平:即可根据特定的用途,设计其分子结构。为了扩大其潜在的应用范围,并进一步增进其性能,克服其不足之处,进一步的研究仍具深刻的理论和实践意义。

## 参 考 文 献

- 1 Krishnan P S G, Choudhary V, Varama I K. Current Status of Urethane (Meth)acrylate Oligomers and Polymers. *J M S-Rev Macromol Chem Phys*, 1993, C33(2): 147-180
- 2 葛加新,王铭钧. 丙烯酸聚酯聚氨酯合成反应中的氢键效应及其反应动力学研究. *功能高分子学报*, 1992, 15(4): 329-35
- 3 Couvret D, Brosse J C, Chevalier S, Senet J P. New-Functionalization Method for Radiation Curable Polyurethanes Containing Pendant Acrylate Groups. *Eur Polym J*, 1991, 27(2): 193-197
- 4 Thomas M R. Isocyanatoethyl Methacrylate: A Hetero-functional Monomer for Polyurethane and Vinyl Polymer Systems. *J Coat Tech*, 1983, 55: 55
- 5 Speckhard T A, Hwany K K S, Tsay S Y, Lien S B, Cooper S L. Properties of UV Curable Polyurethane Acrylates. *Polym Prepr*, 1984, 25: 125-128
- 6 戴杰,高学敏,蒋国基. 丙烯酸改性聚氨酯的合成及其紫外光固化过程的研究. *高分子材料科学与工程*, 1991, 7(6): 28-33
- 7 Decker C, Moussa K. Kinetic Investigation of Photopolymerizations Induced by Laser Beams. *Makromol Chem*, 1990, 191: 963-979
- 8 Tyagi A K, Choudhary V, Varama I K. Effect of Reactive Diluents on Curing Behaviour and Thermal Stability of Urethane Methacrylate. *Die Angew Makromol Chem*, 1991, 189: 105-115
- 9 Wadhwa H L, Walsh W K. Morphology and Mechanical Properties of Radiation Polymerized Urethane Acrylates: Pure Oligomers. *J Appl Polym Sci*, 1982, 27: 591-600
- 10 Yu X H, Grady B P, Reiner R S, Cooper S L. Mechanical and Thermal Properties of UV-Curable Polyurethane and Polyurea Acrylates. *J Appl Polym Sci*, 1993, 49(11): 1943-1955
- 11 Oraby W, Walsh W K. Elastomeric Electron Beam-

- Cured Coating: Structure-Property Relationships. Oligomer Structure. *J Appl Polym Sci*, 1979, 23: 3243-3254
- 12 Clayton A B, Allen P E M, Keon B J, Williams D R G. Dynamic-Mechanical Properties and Cross-Polarized-Proton-Enhanced Magic Angle Spinning C-13-NMR Time Constants of Urethane Acrylates. I. Homopolymer Networks. *Eur Polym J*, 1993, 29(102): 1283-1292
- 13 Ando M, Uryu T. Synthesis of Polymer Materials by Low Energy Electron Beams: Effects of Prepolymer Molecular Weight on Structure and Properties of Electron-Beam-Curable Gel Films. *Polymer*, 1988, 29: 370-375
- 14 Li C, Nagurajan R M, Chiang C C, Cooper S L. Synthesis and Characterization of Radiation Curable Polyurethanes Containing Pedant Acrylate Groups. *Polym Eng Sci*, 1986, 26(20): 1442-1450
- 15 Lai Y C, Baccce L J. Synthesis and Structure-Property Relationships of UV-Curable Urethane Prepolymers with Hard-Soft-Hard Blocks. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42: 2039-2044
- 16 Oraby W, Walsh W K. Elastomeric Electron Beam-Cured Coating: Structure-Property Relationships. Chain Transfer Agents. *J Appl Polym Sci*, 1979, 23: 3243-3254
- 17 Shama S A, Tortorello A J. Effect of Structure on the Thermal Stability of Photocurable Urethane Acrylate Formulations. *J Appl Polym Sci*, 1991, 43: 699-707
- 18 Ando M, Nippon D, Uryu T. Synthesis of Polymer Materials by Low Energy Electron Beam: Effects of Polymerization Temperature in EB Solid-State Polymerization of Semicrystalline Urethane-Acrylate Film. *J Appl Polym Sci*, 1988, 35: 397-406
- 19 Joseph E, Wilkes G. Structure Property Relationships of an Electron Beam Cured Model Urethane Prepolymer. *J Appl Polym Sci*, 1981, 26: 3355-3356
- 20 Ando M, Uryu T. Synthesis of Polymer Materials by Low Energy Electron Beam: Effects of Irradiation Doses on EB Cured Polyurethane-Acrylate Gel Films. *Polym J*, 1987, 19(4): 367-373
- 21 Ando M, Nippon D, Uryu T. Synthesis of Polymer Materials by Low Energy Electron Beam: Polyurethane-Acrylate Materials Prepared by the EB and the UV Solid-State Polymerization. *J Appl Polym Sci*, 1987, 33: 1793-1807
- 22 Suha T K, Khan M A, Ali K M I. Physical and Mechanical Properties of Ultraviolet (UV) Cured Films. *Radiat Phys Chem*, 1944, 44(4): 409-414
- 23 Levy N, Massey P E. Effects of Composition and Polymerization Mechanism on the Mechanical Properties of UV-Cured Crosslinked Polymers. *Polym Eng Sci*, 1981, 21: 406
- 24 Speckhard T A, Hwang K K S, Lin S B, Tsay S Y, Koshiha M, Ding Y S, Cooper S L. Properties of UV-Curable Polyurethane Acrylates: Effect of Reactive Diluent. *J Appl Polym Sci*, 1985, 30: 647-666
- 25 Krishnan P S C, Choudhary V, Varma I K. Effect of MMA on the Physical Properties of Urethane-Methacrylate. *J Appl Polym Sci*, 1993, 48: 1015-1021
- 26 Ali K M I, Sasaki T. Effect of Diluents on the Thermal and Mechanical Properties of Electron Beam Cured Films of Urethane Acrylates. *Radiat Phys Chem* 1994, 43(4): 371-375
- 27 陆军. 聚氨酯丙烯酸酯预聚物的制备和应用. *化学与粘合*, 1991, 4: 234-238
- 28 Kom H D, Kang S G, Ha C S. Properties of UV-Curable Polyurethane Acrylates for Primary Optical Fiber Coating. *J Appl Polym Sci*, 1992, 46(8): 1339-1351
- 29 Ali K M I, Uddin M K, Bhuiyan M I U, Khan M A. Improvement of Jute Fiber Through Ultraviolet-Cured Films of Urethane Acrylate. *J Appl Polym Sci*, 1994, 54(3): 303-308
- 30 Plews G, Phillips R. Some Factors Affecting Cure of UV Curing Inks and Varnishes. *J Coat Tech*, 1979, 51(648): 69-77
- 31 曹伟卿. 光固化的聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂. *化学世界*, 1992, 33(12): 548-51
- 32 Lai Y C, Baccce L J. Novel Polyurethane Hydrogels For Biomedical Applications. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42: 3173-3179