

金属有机框架材料对导电炭黑/水性聚氨酯紫外光固化涂层抗静电性能增强作用

张煜 张琢 崔锡文 丁驰程 蒋莉 袁妍

Enhancement of antistatic properties of conductive carbon black/waterborne polyurethane UV-curable coatings by metal-organic framework materials

ZHANG Yu, ZHANG Zhuo, CUI Xiwen, DING Chicheng, JIANG Li, YUAN Yan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240528.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯及其衍生物的分散改性及其在防腐涂料中作用机制的研究进展

Research progress of dispersion modification and anticorrosion mechanism of graphene and its derivatives in coatings

复合材料学报. 2021, 38(8): 2383–2395 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201214.003>

基于MOF材料的涂层应用与机制研究进展

Research progress on coating application and mechanism based on MOF materials

复合材料学报. 2024, 41(3): 1093–1108 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230814.003>

细菌纤维素-ZnO/水性聚氨酯复合薄膜的制备与性能

Preparation and properties of bacterial cellulose-ZnO/waterborne polyurethane composite films

复合材料学报. 2020, 37(12): 3026–3034 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200407.001>

埃洛石纳米管/水性聚氨酯氟化复合膜的制备及性能

Preparation and properties of halloysite nanotubes/waterborne polyurethane fluorinated composite film

复合材料学报. 2020, 37(1): 50–56 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190425.001>

离子液体/金属-有机骨架复合材料制备方法、理论计算及应用研究进展

Research progress on synthesis, theoretical calculation and application of ionic liquid/Metal-organic framework composites

复合材料学报. 2021, 38(2): 298–314 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200825.003>

Ce改性金属有机骨架材料对氟的吸附

Adsorption of Ce modified metal organic framework to fluorine

复合材料学报. 2020, 37(10): 2636–2644 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200225.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240528.004

金属有机框架材料对导电炭黑/水性聚氨酯紫外光固化涂层抗静电性能增强作用



分享本文

张煜, 张琢, 崔锡文, 丁驰程, 蒋莉, 袁妍*

(苏州科技大学 化学与生命科学学院, 苏州 215009)

摘要: 紫外光固化水性聚氨酯 (UV-WPUA) 作为绿色环保高性能的高分子涂料, 适用于塑料、金属、纸张、皮革等多种基材, 但是水性聚氨酯本身绝缘, 随着静电荷的累积, 对设备及人体产生不良影响, 严重的甚至会引发爆炸火灾等危险情况, 所以赋予水性聚氨酯抗静电属性成为当下热点。本研究采用导电炭黑 (CB) 作为 UV-WPUA 的导电填料, 制备具有抗静电性能的紫外光固化涂料。再加入不同含量的金属有机框架材料 MOF-801, 进一步降低涂层的表面电阻。采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、核磁共振氢谱仪 (^1H NMR), 确定 UV-WPUA 结构。采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD), 确定 MOF-801 结构和微观形貌, 以及 MOF-801-CB/UV-WPUA 涂层的分散性。结果表明, 成功合成 UV-WPUA 乳液和 MOF-801 材料。在实验室恒温 25℃, 恒湿 67% 下, 当 CB 质量比为 15wt% 时, 复合涂层表面电阻率为 $2.3 \times 10^6 \Omega$ 。当在此涂料中加入 1wt% 的 MOF-801, 涂层表面电阻率下降至 $1.7 \times 10^5 \Omega$, 且涂层硬度、附着力较好, 双键转化率为 70%, 满足抗静电涂料的要求, 证明金属有机框架材料的加入可以进一步提升紫外光固化涂层的抗静电性能。

关键词: 紫外光固化水性聚氨酯; MOF-801; CB; 抗静电; 涂料

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)03-1418-11

Enhancement of antistatic properties of conductive carbon black/waterborne polyurethane UV-curable coatings by metal-organic framework materials

ZHANG Yu, ZHANG Zhuo, CUI Xiwen, DING Chicheng, JIANG Li, YUAN Yan*

(School of Chemistry and Life Sciences, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: UV curable waterborne polyurethane (UV-WPUA) is a green, environmentally friendly, efficient and high performance polymer coating suitable for a wide range of substrates such as plastics, metals, paper, leather and so on. However, waterborne polyurethane itself is insulated, and with the accumulation of static charges, it can have adverse effects on equipment and human health, and even cause dangerous situations such as explosions and fires. Therefore, endowing waterborne polyurethane with anti-static properties has become a current hot topic. This study used conductive carbon black (CB) as a conductive filler for UV-WPUA to prepare UV curable coatings with anti-static properties. The surface resistivity of the coating can be further reduced by adding MOF-801, an organic framework material with varying levels of content. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (^1H NMR) were used to determine the structure of UV-WPUA. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to determine the structure and microscopic morphology of MOF-801 and the

收稿日期: 2024-03-22; 修回日期: 2024-04-26; 录用日期: 2024-05-08; 网络首发时间: 2024-05-29 17:38:04

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240528.004>

基金项目: 国家自然科学基金 (22302139; 21905048); 江苏省高等学校自然科学基金 (22KJB530009); 江苏省自然科学基金 (青年项目) (BK20230653); 国家自然科学基金青年项目 (22202142); 苏州市产业前瞻与关键核心技术项目 (SYC2022150)

National Natural Science Foundation of China (22302139; 21905048); Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (22KJB530009); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Youth Program) (BK20230653); National Natural Science Foundation of China Youth Program (22202142); Industry Outlook and Key Core Technology Project of Suzhou (SYC2022150)

通信作者: 袁妍, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为光固化功能涂层材料、导电材料、抗菌材料 E-mail: yuanyanustc@163.com

引用格式: 张煜, 张琢, 崔锡文, 等. 金属有机框架材料对导电炭黑/水性聚氨酯紫外光固化涂层抗静电性能增强作用 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(3): 1418-1428.

ZHANG Yu, ZHANG Zhuo, CUI Xiwen, et al. Enhancement of antistatic properties of conductive carbon black/waterborne polyurethane UV-curable coatings by metal-organic framework materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(3): 1418-1428(in Chinese).

dispersion of the MOF-801-CB/UV-WPUA coating. The results showed that the experiments were successful in synthesising UV-WPUA emulsion and MOF-801 materials. Under the constant temperature of 25℃ and humidity of 67% in the laboratory, the surface resistivity of the coating was $2.3 \times 10^6 \Omega$ when the mass content of CB was 15wt%. When 1wt% MOF-801 is added to this coating, the surface resistivity of the coating decreases to $1.7 \times 10^5 \Omega$, the conversion of double bond is 70%, and the coating has good hardness and adhesion, meeting the requirements of anti-static coatings. It can be demonstrated that the addition of organic framework materials can further improve the antistatic performance of UV-cured coatings.

Keywords: UV-curable waterborne polyurethane; MOF-801; CB; antistatic; coating

近年来,随着公众环保意识的增强以及“碳达峰、碳中和”战略的提出,材料中挥发性有机化合物(VOC)含量的要求变得更加严格,要求材料更加环保,更加节能,因此,水性材料受到了越来越多的关注,在这样的背景下,紫外光固化水性聚氨酯(UV-WPUA)迎来了高光时刻^[1-2]。紫外光固化是一种方便、清洁的技术,符合节能、环保和经济的基本要求^[3-5]。因此,紫外光固化技术在实际生产中得到了广泛应用^[6]。紫外光固化水性聚氨酯是结合紫外光固化技术和水性材料的聚氨酯。其具有快速固化、节能可靠、极低的VOCs排放、价格低廉等优势,已广泛用于制备各种基材的涂层^[7]。

然而,水性聚氨酯是绝缘的,涂层表面容易聚集静电荷,并会引起静电放电(ESD),从而损坏接触的电子设备^[8]。因此,对于电子、电气产品,以及航空航天、石油储存、化学工程等任何需要防止灰尘颗粒粘附的设备,必须使用可以防止ESD的涂层^[9]。可在涂料中添加导电聚合物、抗静电剂或导电填料,利用电子传导或离子传导的方式^[10],将涂层表面电阻率(R)降低到 $10^5 \sim 10^{12} \Omega$ ^[11]。

导电炭黑(CB)是科研和商业应用中最常用导电填料^[12]。CB作为一种轻质(密度为 $1.7 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$)、高比表面积($7 \sim 560 \text{ m}^2/\text{g}$)^[13]、化学稳定性和高电导率($0.1 \sim 100 \text{ S/cm}$)^[14]以及低价格和高批量生产的填料,已与聚氨酯等基体广泛复合以赋予导电性^[15]。Goel等^[16]采用铸造工艺制备了CB、钡铁氧体和环氧树脂复合材料。炭黑的加入显著提高了复合材料的导电性。Gao等^[17]采用熔融沉积成型(FDM)法制备了不同导电炭黑添加量的炭黑/聚乳酸/聚氨酯复合材料,通过添加导电炭黑增强复合材料的导电性,当CB为21wt%时,复合材料形成导电网络,体积电导率急剧增加至 0.0621 S/cm 。

金属有机框架(Metal organic frame, MOF)具有合成方法简单、高比表面积($7\,000 \text{ m}^2/\text{g}$)^[18]、高孔隙率、高结构有序度等优点,成为质子传导的

理想模型。MOFs所含的不饱和金属和共轭酸或碱提供了丰富的质子源,有利于质子转运,促进质子导电^[19]。已有研究表明MOFs可以作为先进的质子导电材料^[20-22]。Qu等^[23]将咪唑分子引入多孔IEF-11(Ti-MOFs)材料空隙中,将咪唑作为质子载体,促进质子导电,最高质子导电性可达 $7.64 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。Tominaka等^[24]合成高质子导电的MOF, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2 [\text{Li}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$, Zr离子作为质子源,水分子作为质子转运通道,当相对湿度为67%,温度为17℃时,电导率为 $3.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 的状态,湿度降低至33%,电导率略有下降,但保持较高,为 $1.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。MOF-801骨架内富含羧酸基团,增强了配体的亲水性和酸性,有助于形成质子转运通道;同时MOF-801具有良好的吸水性能,能够将空气中的水分子引入骨架内,与羧酸基团相互作用形成复杂的氢键网络,提高质子导电率;最后MOF-801兼具稳定性高,热分解温度超过400℃,耐酸耐水耐氟离子,价格低廉产率高等优点。

本文首先采用丙酮法制备UV-WPUA,再通过加入CB进行复合调配,选择出合适的CB比例。最后固定炭黑比例添加MOF-801,得到MOF-801-CB/UV-WPUA抗静电复合涂料,并测试改复合材料的性能。

1 实验部分

1.1 原材料

导电炭黑(CB): 粒径30~45 nm,江苏先丰纳米材料科技有限公司;二羟甲基丙酸(DMPA),甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),二月桂酸二丁基锡(DBTDL),4-甲氧基酚(MEHQ),氯化氧化锆八水合物($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$),富马酸:分析纯,上海阿达玛斯试剂有限公司;三乙胺(TEA):分析纯,上海易恩化学技术有限公司;聚乙二醇,分子量400(PEG-400):分析纯,通用试剂;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):工业级,上海华峰新材料研发科技有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析

纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；甲酸：分析纯，上海泰坦科技股份有限公司；2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮(光引发剂 2959)，2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(光引发剂 1173)：工业级，江苏广信感光新材料有限公司。氯化锂 (LiCl)：分析纯，上海巨枫化学科技有限公司。氯化镁 (MgCl₂)，分析纯，上海润捷化学试剂有限公司。碳酸钾 (K₂CO₃)，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司。氯化钠 (NaCl)，分析纯，上海麦克林生化科技有限公司。硫酸铜 (CuSO₄)，分析纯，国药基团化学试剂。

1.2 紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯 (UV-WPUA) 的制备

在氮气保护下，在装有机械搅拌器、氮气球和冷凝器的 250 mL 三口烧瓶中加入 20.31 g (0.091 mol) IPDI、2.68 g (0.02 mol) DMPA 和 14.84 g (0.037 mol) PEG-400，再滴加 3 滴 DBTDL 催化剂，待混合均匀后升温至 75℃，反应 3 h。待上述反应结束后，先加入阻聚剂 MEHQ 0.024 g (0.19 mmol)，再加入 8.92 g (0.069 mol) HEMA 进行改性，为聚醚链两端引入丙烯酸双键，反应 3 h。随后降温至 45℃，将 2.02 g (0.02 mol) TEA 通过恒压滴液漏斗缓慢滴加到烧瓶中进行中和反应，时间为 20 min。最后加入 73 g 去离子水，在 2 500 r/min 强力搅拌下 50 min 进行充分乳化，得到 UV-WPUA 乳液，固含量为 40%。UV-WPUA 具体反应流程详见图 1。

1.3 MOF-801 的制备

将 1.16 g (0.01 mol) 富马酸、3.22 g (0.01 mol) ZrOCl₂·8 H₂O 和 DMF/甲酸溶剂 (40/14 mL) 在室温下混合并搅拌；然后，将混合物转移到 100 mL 聚四氟乙烯衬里的高压釜中，并在 130℃ 下保持 6 h。

当聚四氟乙烯衬里高压釜冷却到环境温度时，获得了 MOF-801 的白色沉淀。通过离心分离的方式，用去离子水洗涤 10 次，最后在 80℃ 下真空干燥 24 h^[25]。

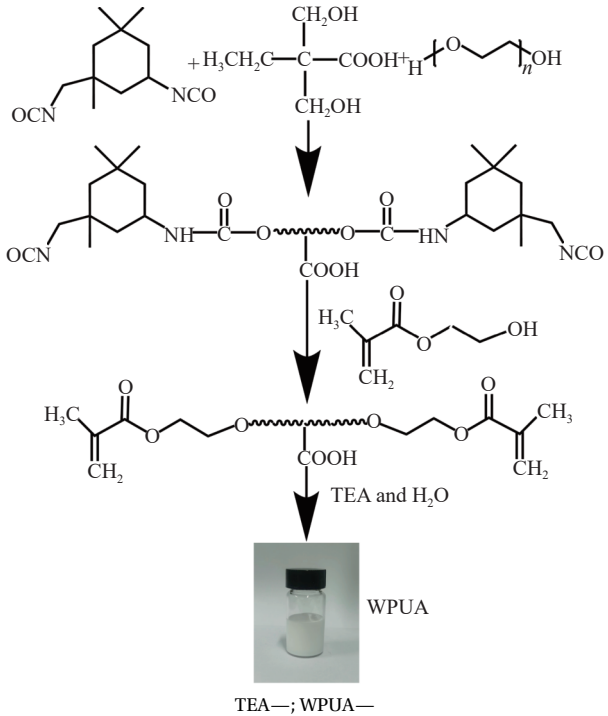


图 1 紫外光固化水性聚氨酯的合成路线
Fig. 1 Synthetic route of UV-curable waterborne polyurethane

1.4 CB/UV-WPUA 复合涂层制备

称取一定量的 CB 与合成的 UV-WPUA，按照一定比例加入光引发剂 2959 和光引发剂 1173，避光搅拌 12 h，用刮膜器涂附于载玻片及马口铁上并放在 45℃ 下干燥 24 h，将涂层直接放置在紫外灯下曝光，待固化后测量涂层基本性能及抗静电性能。具体的涂层配方请见表 1，其中 UV-WPUA 的含量按照固含计算。

表 1 CB/UV-WPUA 复合涂层配方
Table 1 CB/UV-WPUA coating formula

Sample	CB/wt%	MOF-801/wt%	2959/wt%	1173/wt%	UV-WPUA/wt%
CB/UV-WPUA-1	0	0	4	3	93
CB/UV-WPUA-2	1	0	4	3	92
CB/UV-WPUA-3	3	0	4	3	90
CB/UV-WPUA-4	5	0	4	3	88
CB/UV-WPUA-5	7	0	4	3	85
CB/UV-WPUA-6	10	0	4	3	83
CB/UV-WPUA-7	15	0	4	3	78
CB/UV-WPUA-8	20	0	4	3	73
CB/UV-WPUA-9	25	0	4	3	68
CB/UV-WPUA-10	30	0	4	3	63

Notes: CB a conductive carbon black; MOF-801 is metal-organic framework; 2959 is photoinitiator with the full name of 2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone; 1173 is photoinitiator with the full name of 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone; UV-WPUA is UV-curing waterborne polyurethane acrylate.

1.5 MOF-801-CB/UV-WPUA 复合涂层的制备

测试 CB/UV-WPUA 复合涂料性能，选择合适的 CB 含量，再加入不同含量的 MOF-801，加入一定比例的光引发剂 2959 和 1173，用刮膜器涂附于载玻片及马口铁上并放在 45℃ 下干燥 24 h，将涂层直接放置在紫外灯下曝光，待固化后测量涂层基本性能及抗静电性能。具体的涂层配方请见表 2，其中 UV-WPUA 的含量按照固含计算。

1.6 性能测试与表征

1.6.1 UV-WPUA 结构分析

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR: Spectrum BX II，铂金埃尔默有限公司) 测试 UV-WPU 及 UV-WPUA 固化膜主要官能团，扫描范围为 4 000 ~400 cm⁻¹。

表 2 MOF-801-CB/UV-WPUA 复合涂层配方
Table 2 MOF-801-CB/UV-WPUA coating formula

Sample	CB/wt%	MOF-801/wt%	2959/wt%	1173/wt%	UV-WPUA/wt%
MOF-801-CB/UV-WPUA-1	15	0.5	4	3	77.5
MOF-801-CB/UV-WPUA-2	15	1	4	3	77
MOF-801-CB/UV-WPUA-3	15	1.5	4	3	76.5
MOF-801-CB/UV-WPUA-4	15	2	4	3	76
MOF-801-CB/UV-WPUA-5	15	2.5	4	3	75.5
MOF-801-CB/UV-WPUA-6	15	3	4	3	75

1.6.3 X 射线衍射仪 (XRD)

采用 XRD (X Pert Pro MPD，荷兰 Nalytical 公司) 分析 MOF-801 的结构。仪器配有 Cu 靶 X 射线管，精度高达 0.0001°，扫描速率 5°/min，样品测试范围 5°~50°。

1.6.4 表面电阻率

根据 GB/T 16906—1997^[29]，采用高阻仪 (VICTOR 60F 型，西安胜利仪器有限公司)、3M 导电胶布，测试电压 50~2 500 V。图 2 为表面电阻测试示意图。每个涂层测试 3 次，取平均值。

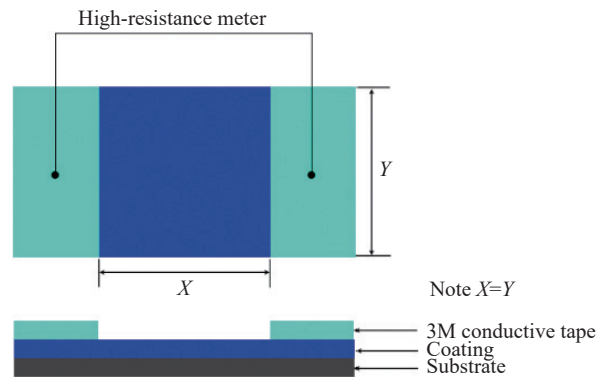


图 2 表面电阻率测量方法
Fig. 2 Surface resistivity measurement method

采用核磁共振氢谱仪 (¹H NMR: Advance 400 NMR，布鲁克科技有限公司) 分析 UV-WPUA 的结构。使用真空干燥箱对适量 UV-WPUA 在 70℃ 下干燥 4 h，确保 WPUA 中溶剂全部去除，使用 D₂O 对 UV-WPUA 干燥后产物进行溶解，待溶解完毕，移入核磁管中。

1.6.2 涂层性能测试

根据 GB/T 1730—2007^[26] 测量摆杆硬度 (摆杆硬度仪: BYK-5858，德国 BYK 公司); 铅笔硬度根据标准 GB/T 6739—2006^[27] 测得 (铅笔硬度仪: BY 型，上海普生化工机械有限公司); 附着力根据 GB/T 9286—1998^[28] 进行测量，附着力等级为 0 至 5 (百格刀: 东莞市华国精密仪器有限公司)。

1.6.5 涂层的微观形貌

采用扫描电子显微镜 (SEM: SIGMA 500，卡尔蔡司光学有限公司) 涂层微观形貌不同比例固化膜断面的 SEM，查看 MOF-801 的分散性。

1.6.6 热性能

通过热重分析仪 (TG: TGA-7，珀金埃尔默股份有限公司) 在氮气氛围中，从 25℃ 升温至 800℃，以 10℃/min 的加热速率进行分析涂层的热稳定性性能。

1.6.7 不同相对湿度下涂层表面电阻率测定

本实验设计了不同相对湿度标准瓶，由于不同盐的饱和溶液会在密闭环境中产生不同饱和蒸汽压，所以对应了不同湿度。LiCl 饱和溶液对应相对湿度 11%，MgCl₂ 饱和溶液对应相对湿度 33%，K₂CO₃ 饱和溶液对应相对湿度 43%，NaCl 饱和溶液对应相对湿度 75%，CuSO₄ 饱和溶液对应相对



图 3 相对湿度 (RH) 标准瓶
Fig. 3 Relative humidity (RH) standard bottles

湿度 98%。在 298 K 下，将涂层置于密封相对湿度标准瓶中盐饱和溶液上方，放置时间为 12 h。待 12 h 结束，迅速取出测量涂层电阻，测试 3 次，取平均值(测量方法详见 1.6.4)。

1.6.8 紫外光固化过程中的双键转化率分析

采用实时红外 (RTIR) 分析涂层丙烯酸双键的转化率，进而研究涂层的光固化动力学。采用 50 mW/cm² 的紫外点光源进行照射，检测在 810 cm² 处碳碳双键峰面积的变化。照射时间 350 s，扫描范围为 4 000~500 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

UV-WPUA 乳液、UV-WPUA 固化涂层、MOF-801-CB/UV-WPUA 固化膜、CB 和 MOF-801 的红外光谱如图 4 所示。

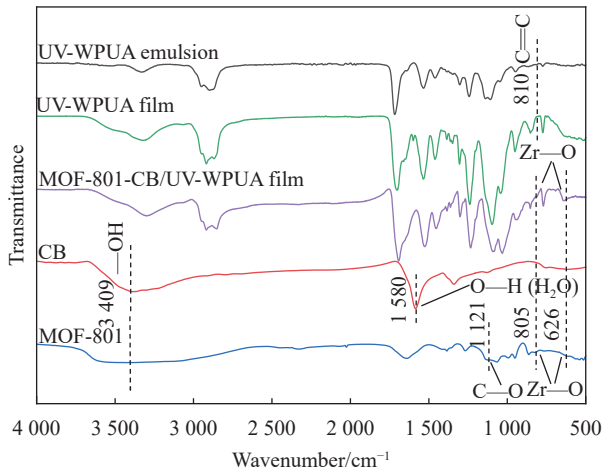


图 4 UV-WPUA 乳液、UV-WPUA 固化膜、MOF-801-CB/UV-WPUA 固化膜、CB 和 MOF-801 的红外光谱

Fig. 4 FTIR spectra of UV-WPUA emulsion, UV-WPUA film, MOF-801-CB/UV-WPUA film, CB and MOF-801

在 UV-WPUA 乳液、UV-WPUA 固化膜和 MOF-801-CB/UV-WPUA 的 FTIR 中，2 270~2 250 cm⁻¹ 处的吸收峰 —NCO 完全消失，说明 IPDI 上的 —NCO 已经完全被反应；3 330 cm⁻¹ 处的吸收峰是 —NHCOO— 中 —NH 的拉伸振动峰；1 525 cm⁻¹ 处的吸收带是 N—H 的面内弯曲振动峰；1 710 cm⁻¹ 处的吸收峰是 —NHCOO— 中 C=O；1 239 cm⁻¹ 和 1 095 cm⁻¹ 处是 —NHCOO— 中 C—O—C 和 C—O 的拉伸振动峰，表明氨基甲酸酯基团的形成；810 cm⁻¹ 处是 C=C 的特征峰^[30]，可以看到，紫外光照后 UV-WPUA 固化膜上 C=C 的特征峰消失，表明 UV-WPUA 尾端的丙烯酸双键在光引发剂引

发下发生交联聚合。在 CB 的 FTIR 中，3 409 cm⁻¹ 和 1 620 cm⁻¹ 处出现了吸收峰，分别为 —OH 基团和 O—H(H₂O) 的弯曲振动峰。在 MOF-801 的 FTIR 中，在 3 400~3 450 cm⁻¹ 处的宽峰是 O—H(H₂O) 的拉伸振动峰；1 640 cm⁻¹、1 400 cm⁻¹ 和 1 268 cm⁻¹ 附近的两个强带是 MOF-801 配体中羧酸基团的不对称和对称拉伸振动；1 121 cm⁻¹ 是羧酸基团的 C—O 的振动峰；805 cm⁻¹ 和 626 cm⁻¹ 处是 Zr—O 键的纵向和横向模式，确认了金属与配体的良好配合。在 CB/UV-WPUA 固化膜的 FTIR 中，805 cm⁻¹ 处未出现峰，随着 MOF-801 的加入，在 MOF-801-CB/UV-WPUA 固化膜的 FTIR 中，在 805 cm⁻¹ 和 626 cm⁻¹ 出现了 Zr—O 的特征峰，说明 MOF-801 已经成功复合进了材料中。

2.2 UV-WPUA 核磁氢谱

图 5 是显示了产物 UV-WPUA 的化学结构式与不同质子所对应的 ¹H NMR 化学位移 (δ/10⁻⁶)，其中 δ=3.15 为 DMPA 分子中且与氨基甲酸酯键相连的 —CH₂— 质子信号峰，δ=1.22 为 DMPA 中的 —CH₃ 质子信号峰，表明分子中有 DMPA 的片段；δ=1.50~0.50 出现的位移归属于 IPDI 上的烷基信号峰；δ=3.7 为软段 PEG-400 上酯基 (—CH₂—CH₂—) 的信号峰；δ=6.15 和 δ=5.65 出现的位移归属于 HEMA 中 C=C 的特征峰^[31]，δ=1.85 处出现的位移为 HEMA 中的 —CH₃ 质子信号峰，这些峰均表明 HEMA 引入到分子链中，成功对异氰酸酯端基聚氨酯预聚体进行封端。出现在 δ=4.70 处的信号峰是由溶剂 D₂O 产生的。因此，通过以上分析，可以得出结论，UV-WPUA 已经成功合成。

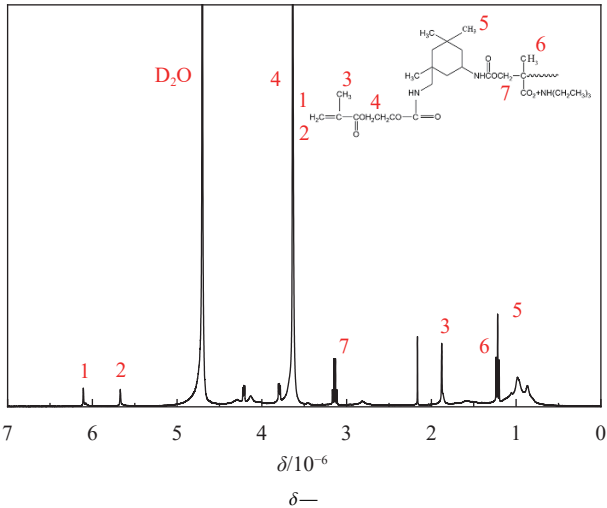


图 5 UV-WPUA 的核磁氢谱
Fig. 5 ¹H NMR spectra of UV-WPUA

2.3 MOF-801 的结构表征

通过 XRD 对合成的 MOF-801 颗粒的晶体结构进行分析并与模拟结果对比, 结果如图 6 所示。

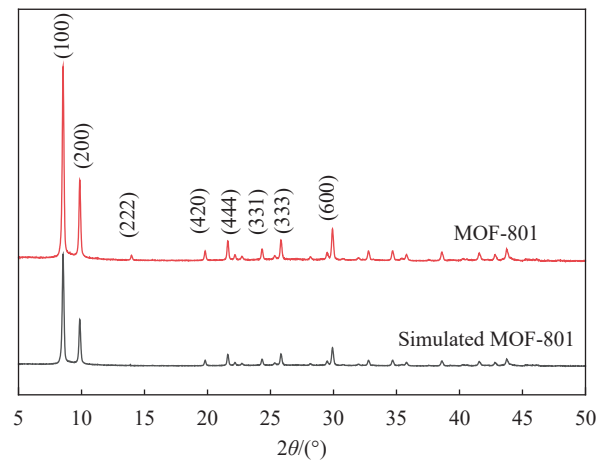


图 6 MOF-801 和模拟 MOF-801 的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of MOF-801 and simulated MOF-801

通过 XRD 图谱, 分析确认 MOF-801 的结晶均匀性、结构完整性和结晶度。在 8.7°和 10.0°处的峰属于 MOF-801 的特征峰, 并与剑桥晶体学数据中心 (CCDC) 数据库的理论光谱进行了比较, 发现与理论光谱非常相似, 表明合成的 MOF-801 微晶样品具有很高的相纯度。

2.4 MOF-801 微观形貌

MOF-801 的 SEM 照片和 EDS 能谱结果如图 7 所示。

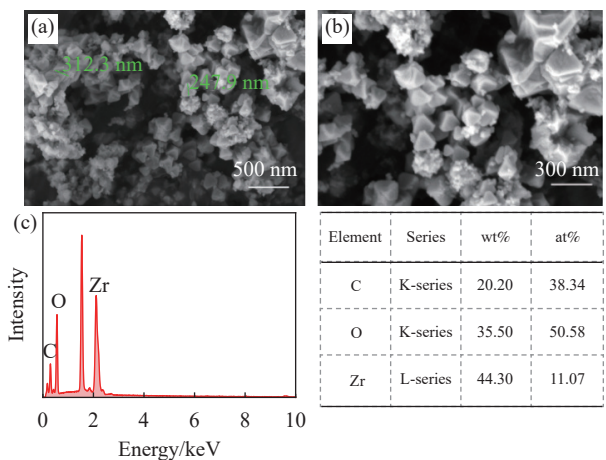


图 7 MOF-801 的 SEM 照片和 EDS 谱图

Fig. 7 SEM images and EDS patterns of MOF-801

SEM 图像显示, 合成的 MOF-801 颗粒具有结晶的八面体笼的结构, 具有均匀的尺寸分布平均粒径为 250~350 nm, 这些纳米尺寸的纳米颗粒将

有助于制备均匀的混合基质复合膜。

2.5 涂层的表面电阻及基本性能

2.5.1 CB/UV-WPUA 复合涂层的表面电阻

为了探讨 CB 含量对涂层的影响, 改变 CB 含量, 在实验室恒温 25℃, 恒湿 67% 下, 测试涂层的表面电阻率, 结果如表 3 所示, 指数形式结果如图 8 所示。

表 3 CB 含量对涂层表面电阻的影响

Table 3 The effect of CB content on the surface resistance of coatings

Sample	CB content/wt%	Surface resistance/ Ω
CB/UV-WPUA-1	5	5.3×10^{10}
CB/UV-WPUA-2	10	2.5×10^9
CB/UV-WPUA-3	15	2.3×10^6
CB/UV-WPUA-4	20	3.4×10^4
CB/UV-WPUA-5	25	2.3×10^3
CB/UV-WPUA-6	30	4.3×10^2

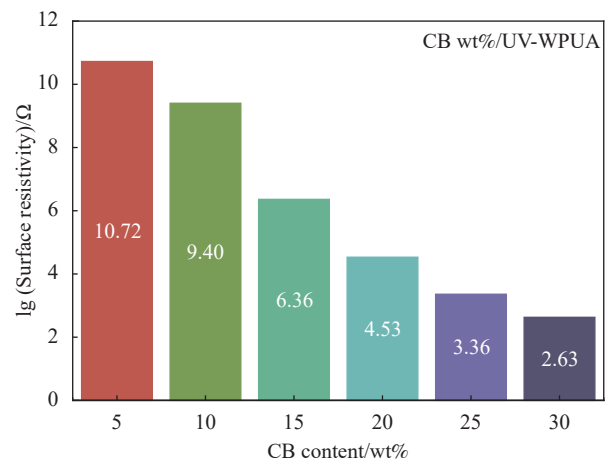


图 8 CB 含量对涂层表面电阻的影响

Fig. 8 The effect of CB content on the surface resistance of coatings

碳纳米管和石墨烯等一维和二维填料由于高纵横比而导致连续网络增强导电性, 而导电炭黑等零维填料则通过隧道效应对流电子转移 (电子跳跃) 诱导导电。图 8 显示了 CB/UV-WPUA 复合材料的表面电阻率, 可以看出当 CB 的质量比较低时, 复合材料的表面电阻率很大, 导电粒子相互分离, 不能形成导电通路。然而随着 CB 的质量比从 10wt% 增加到 15wt%, 复合导电填料的表面电阻率从 $2.5 \times 10^9 \Omega$ 降至 $2.3 \times 10^6 \Omega$, 超过渗透阈值, 导电粒子足以相互接触, 构成许多导电通路, 涂层内部形成三维空间的导电网络, 完全满足日常抗静电的要求。当继续提高 CB 含量, 涂层表面电阻率的下降速率逐渐趋于平缓, 由于

导电通路已经形成，增加 CB 含量导致涂层中导电粒子更紧密分布，使复合材料的表面电阻率继续降低。这些系统中的电子被解释为纳米尺度的量子隧穿和微米尺度的导电网络形成。

2.5.2 CB/UV-WPUA 复合涂层基本性能

对 CB/UV-WPUA 复合涂层的基本性能在实验室恒温 25℃，恒湿 67% 下进行测试，结果如表 4 所示。

表 4 涂层的基本性能
Table 4 Basic properties of coatings

Sample	CB content/wt%	MOF-801 content/wt%	Pencil hardness	Pendulum hardness/s	Adhesion
CB/UV-WPUA-1	0	0	2H	324	0
CB/UV-WPUA-2	1	0	3H	347	0
CB/UV-WPUA-3	3	0	3H	359	0
CB/UV-WPUA-4	5	0	3H	371	0
CB/UV-WPUA-5	7	0	HB	312	0
CB/UV-WPUA-6	10	0	B	247	0
CB/UV-WPUA-7	15	0	B	269	0
CB/UV-WPUA-8	20	0	B	224	2
CB/UV-WPUA-9	25	0	B	165	4
CB/UV-WPUA-10	30	0	B	169	4

由表 4 可知，CB 质量比从 0wt% 增加至 5wt% 时，涂层的铅笔硬度和摆杆硬度都逐渐增加，主要得益于 CB 本身高硬度、高强度的特征。CB 质量比在 5wt% 时，铅笔硬度为 3H，摆杆硬度提高至 371 s，附着力 0 级。但是随着 CB 质量比超过 5wt% 增加至 15wt% 时，铅笔硬度降低至 B，摆杆硬度也随之降低，附着力依旧是 0 级。当 CB 质量比为 20wt% 时，涂层附着力出现明显的下降降至 2 级，当 CB 质量比为 25wt%~30wt% 时，附着力 4 级，已无法满足涂层的基本要求。推测原因主要是由于 CB 与 WPUA 物理混合之间的相互作用可能是脆弱的，CB 之间容易团聚，当 CB 质量比大于 20wt% 时，CB 在水性聚氨酯中分散性变差，导致硬度降低，附着力降低，机械性能变差。当 CB 质量比超过 30wt% 时，团聚严重，无法成膜。综合表 4 和图 8 数据，当 CB 质量比为 15wt% 时，可得到表面电阻率较低和机械性能较优的抗静电涂层。

2.5.3 MOF-801-CB/UV-WPUA 复合涂层的表面电阻

固定 CB 质量比为 15wt%，再探讨 MOF-801 的加入对涂层抗静电性能的影响，在实验室恒温 25℃，恒湿 67% 下，测试涂层表面电阻率，结果如图 9 所示

为了探讨 MOF-801 含量对涂层抗静电性能的影响，依照上述实验结果对比，固定 CB 质量比为 15wt%，改变 MOF-801 的质量比 (0wt%，0.5wt%，1wt%，1.5wt%，2wt%，2.5wt%，3wt%)，测试 MOF-801-CB/UV-WPUA 复合涂层的表面电阻。

由图 9 可知 MOF-801 0wt%-CB 15wt%/UV-WPUA 时涂层的表面电阻率是 $2.3\times10^6\ \Omega$ ，随着 MOF-801 质量比的增加，涂层的表面电阻率逐渐降低。当 MOF-801 的质量比达到 1wt% 时，复合涂层的表面电阻率达到最低值 $1.7\times10^5\ \Omega$ 。随着 MOF-801 的质量比逐渐增加到 2wt% 时，涂层的表面电阻率逐渐上升至 $4.3\times10^5\ \Omega$ ，再往上增加 MOF-801 的质量比，涂层的表面电阻率增加幅度变大，当 MOF-801 质量比增加到 3wt% 时，涂层表面电阻率为 $1.5\times10^6\ \Omega$ 。由图 9 可知，适量掺杂 MOF-801，通过 MOF-801 结构中的水分子和氢键网络进行质子传输，充当电荷传输桥梁，促进涂层导电网络的形成，但是 MOF-801 的添加量超过 3wt% 时，会出现团聚，导致表面电阻率的上升。

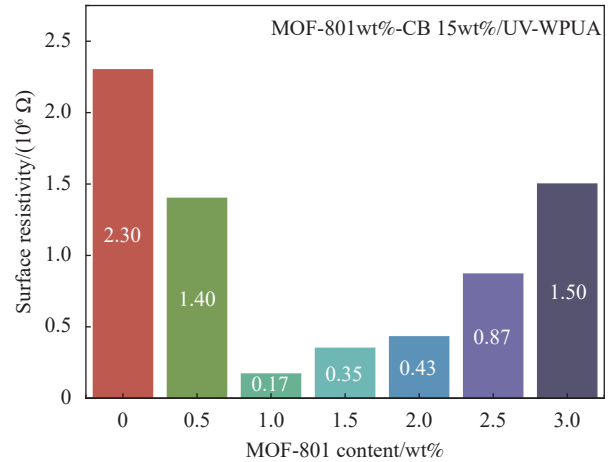


图 9 MOF-801 含量对涂层表面电阻的影响
Fig. 9 The effect of MOF-801 content on the surface resistance of coatings

2.5.4 MOF-801-CB/UV-WPUA 复合涂层的基本性能

对 MOF-801-CB/UV-WPUA 复合涂层在实验室

恒温 25℃，恒湿 67% 下的基本性能进行测试，结果如表 5 所示。

表 5 MOF-801-CB/UV-WPUA 复合涂层的基本性能

Table 5 Basic properties of MOF-801-CB/UV-WPUA composite coatings

Sample	CB content/wt%	MOF-801 content/wt%	Pencil hardness	Pendulum hardness/s	Adhesion
MOF-801-CB/UV-WPUA-1	15	0.5	B	237	0
MOF-801-CB/UV-WPUA-2	15	1	B	233	0
MOF-801-CB/UV-WPUA-3	15	1.5	B	238	0
MOF-801-CB/UV-WPUA-4	15	2	B	244	0
MOF-801-CB/UV-WPUA-5	15	2.5	B	248	2
MOF-801-CB/UV-WPUA-6	15	3	B	256	2

由表 5 可知，涂层中 MOF-801 的加入对硬度并无太大影响。当 MOF-801 质量比增加至 2.5wt% 时，附着力下降为 2 级，涂层机械性能降低，当 MOF-801 质量比超过 3wt% 时，在搅拌过程中极易发生团聚，已经无法形成均匀的涂层，印证了图 8 中，MOF-801 质量比超过 1wt% 时，表面电阻率随着 MOF-801 质量比的增加不降反升是由团聚导致的。

2.5.5 MOF-801-CB/UV-WPUA 复合涂层在不同湿度下的表面电阻

为了更深入探究不同相对湿度与复合涂层表面电阻的关系，本文在实验室恒温 25℃ 下，测量了 MOF-801 1wt%-CB 15wt%/UV-WPUA 复合涂层的表面电阻，结果如图 10 所示。

由图 10 可知，在相对湿度 11%~75% 范围内，MOF-801 1wt%-CB 15wt%/UV-WPUA 复合涂层的表面电阻随着相对湿度的升高而迅速降低，表明了 MOF-801 对湿度的依赖性，证明了 MOF-801 框架中吸收的水分子有利于形成完整的氢键网络，这些氢键网络促进质子传导，降低复合涂层的表面电阻。在低相对湿度下，MOF-801 1wt%-CB 15wt%/UV-WPUA 复合涂层表面电阻与 CB 15wt%/UV-WPUA 复合涂层表面电阻一致，MOF-801 骨架中水分子数量较少，形成的氢键网络不足，无法提供有效的质子跳跃途径，导致 MOF-801-CB/UV-WPUA 复合涂层在低湿度下，随着

MOF-801 的添加表面电阻变化很小。但是在相对湿度为 98% 时，复合涂层电阻不降反增，可以观察到涂层上有一层薄薄的水膜阻碍了电荷载流子的传导。

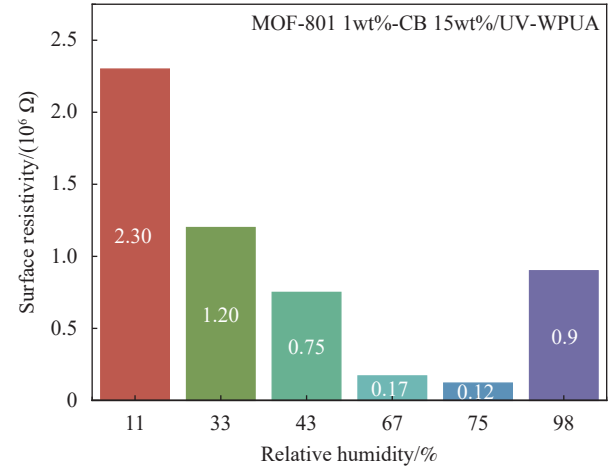


图 10 不同相对湿度下对复合涂层的表面电阻

Fig. 10 Surface resistance of composite coatings at different relative humidities

2.5.6 MOF-801-CB/UV-WPUA 复合涂层在不同相对湿度下的基本性能

对 MOF-801-CB/UV-WPUA 复合涂层在在实验室恒温 25℃，不同湿度下的基本性能进行测试，结果如表 6 所示。

从表 6 可以看出 MOF-801 1wt%-CB 15wt%/UV-

表 6 MOF-801 1wt%-CB 15wt%/UV-WPUA 复合涂层在不同相对湿度下的基本性能

Table 6 Basic properties of MOF-801 1wt%-CB 15wt%/UV-WPUA composite coatings at different relative humidity

Sample	Relative humidity/%	Pencil hardness	Pendulum hardness/s	Adhesion
MOF-801 1wt%-CB 15wt%/UV-WPUA-1	11	B	238	0
MOF-801 1wt%-CB 15wt%/UV-WPUA-2	33	B	229	0
MOF-801 1wt%-CB 15wt%/UV-WPUA-3	43	B	225	0
MOF-801 1wt%-CB 15wt%/UV-WPUA-4	67	B	233	0
MOF-801 1wt%-CB 15wt%/UV-WPUA-5	75	B	241	0
MOF-801 1wt%-CB 15wt%/UV-WPUA-6	98	B	219	0

WPUA 复合涂层的硬度以及附着力等级不随相对湿度的变化而改变，在低相对湿度下或者高相对湿度下，涂层都能保持较好的基本性能。

2.6 涂层的微观形貌

MOF-801-CB/UV-WPUA 复合涂层的 SEM 照片和 EDS 能谱结果如图 11 所示，其中 CB 质量比为 15wt%，MOF-801 质量比为 1wt%。

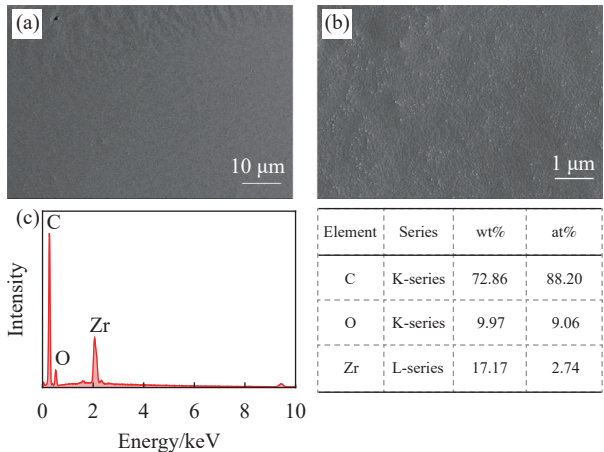


图 11 涂层脆断截面的 SEM 照片和 EDS 谱图
Fig. 11 SEM images and EDS patterns of brittle fracture cross-section of coating

采用 SEM 观察涂层当中 CB 和 MOF-801 的分散情况，图 11(a) 和 11(b) 是 MOF-801 1wt%-CB 15wt%/WPUA 复合涂层冷冻脆断后的断面 SEM 图。可以观察到 CB 颗粒和 MOF-801 颗粒是以单一的形式分散在整个涂层体系当中，形成的涂层结构较为紧密，未出现明显的团聚。CB 和 MOF-801 粒子能够基本均匀分散到涂层的所在区域，形成一种导静电的网络，具备优良的抗静电性能。图 11 显示 CB 颗粒和 MOF 颗粒系统分散良好，表明 12 h 的机械搅拌混合有效地改善了 CB 和 MOF 在水性聚氨酯基体中的适当分布。通过 EDS 能谱可以看出，除了 C、O 元素以外，出现了 Zr 元素，说明 MOF-801 已经分散进涂层当中。

如图 12 所示为 CB 30wt%/UV-WPUA 涂层的脆断面放大图，可以观察到有较多由于团聚引起的褶皱，使涂层基本性能变差，影响涂层的应用。

2.7 涂层紫外光固化过程中的双键转化率

图 13 为 UV-WPUA、CB 15wt%/UV-WPUA 和 MOF-801 1wt%-CB 15wt%/UV-WPUA 涂层在光固化过程中的双键转化率，来考察添加 CB 以及添加 CB 和 MOF-801 对涂层光固化的影响。

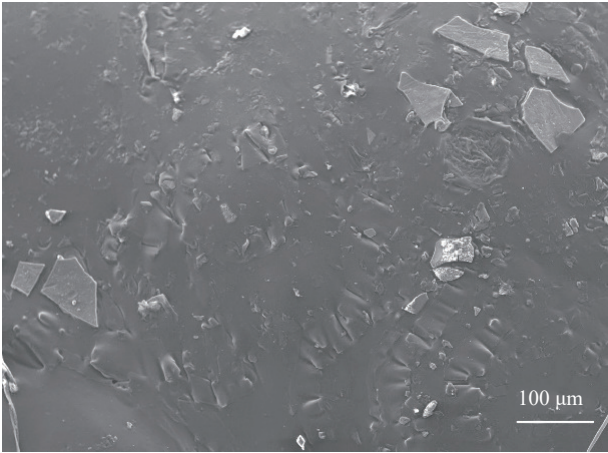


图 12 CB 30wt%/UV-WPUA 涂层脆断截面的 SEM 照片
Fig. 12 SEM photograph of brittle cross section of CB 30wt%/UV-WPUA coating

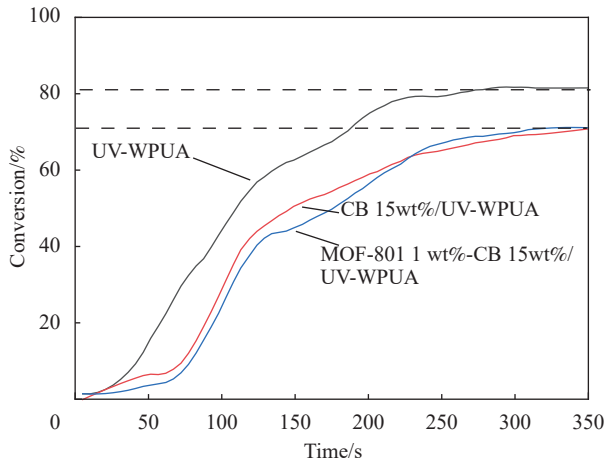


图 13 UV-WPUA、CB 15wt%/UV-WPUA 和 MOF-801 1wt%-CB 15wt%/UV-WPUA 涂层的双键转化率
Fig. 13 The double bond conversion of UV-WPUA, CB 15wt%/UV-WPUA and MOF-801 1wt%/CB 15wt%/UV-WPUA coatings

由图 13 可以看出纯 UV-WPUA 涂层在固化过程中丙烯酸双键的转化率在 200 s 左右到达最高值 80%。在加入 CB 后，涂层的丙烯酸双键的转化率在 275 s 左右达到最高值 70%，低于纯 UV-WPUA 涂层，主要是由于 CB 对紫外光有吸收作用，对光固化涂层产生负面影响，但是 CB 15wt%/UV-WPUA 涂层的最终双键转化率能达到 70%。由图可以看出在添加 MOF-801 后，MOF-801 1wt%-CB 15wt%/UV-WPUA 涂层的双键转化率和 CB 15wt%/UV-WPUA 涂层的双键转化率非常相似，为 70%，固化较为完全。实时红外采用的是紫外汞灯，该灯仅能提供 315~400 nm 以及 400~700 nm 的紫外光，而本实验采用的履带式光

固化机,履带式光固化机涵盖全波段紫外光,且光更强,能够更好地满足涂层固化需求。

2.8 涂层热学性能分析

图 14 为 UV-WPUA、CB 15wt%/UV-WPUA 和 MOF-801 1wt%-CB 15wt%/UV-WPUA 涂层的热重曲线。

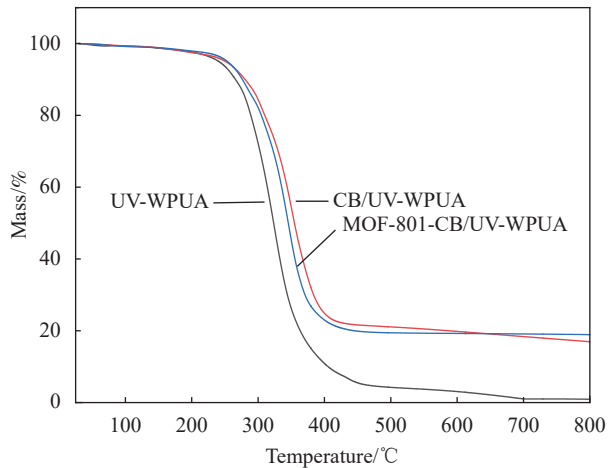


图 14 UV-WPUA、CB/UV-WPUA 和 MOF-801-CB/UV-WPUA 涂层的热重曲线

Fig. 14 Thermogravimetric curves of UV-WPUA, CB/UV-WPUA and MOF-801-CB/UV-WPUA

纯 UV-WPUA 本身就有很好的热稳定性能,在 5wt% 热失重温度为 240.8℃。在加入 15wt% CB 后, CB/UV-WPUA 涂层的 5wt% 热失重温度提高到 250.9℃。加入 15wt% CB 和 1wt% MOF-801, MOF801-CB/UV-WPUA 涂层的 5wt% 热失重温度升高至 253.9℃。加入 CB 以及 MOF-801, 涂层 5wt% 热失重温度有一定提高,能够保持较高的热稳定性。随着 CB 和 MOF-801 的加入,复合涂层 450℃ 以上残碳率大于纯 UV-WPUA 的残碳率,证实复合涂层制备成功。

3 结论

(1) 通过丙酮法成功合成紫外光固化水性聚氨酯 (UV-WPUA)。

(2) 当导电炭黑 (CB) 质量比为 15wt% 时, CB/UV-WPUA 复合涂层形成导电网络,涂层内部导电颗粒的间距减小,超过渗透阈值,形成导电网络,表面电阻率骤降至 $2.3 \times 10^6 \Omega$,分散较为良好,双键转化率较好,同时涂层基本性能较好。当 CB 质量比在 0wt%~5wt% 区间逐渐增加时,涂层硬度上升,附着力保持不变,但是涂层表面电阻率较大,抗静电效果不好。当 CB 质量比超过

15wt% 时,表面电阻下降速率减缓,且逐渐出现团聚,附着力降低,硬度降低,力学性能变差。

(3) 当 CB 质量比为 15wt%, 引入质量比为 1wt% 的三维材料 MOF-801,有效降低涂层表面电阻率, MOF-801-CB/UV-WPUA 复合涂层表面电阻率降至 $1.7 \times 10^5 \Omega$,较 CB 15wt%/UV-WPUA 涂层表面电阻降低一个数量级,同时综合性能优异,可应用于抗静电涂料。

(4) MOF-801 1wt%-CB 15wt%/UV-WPUA 复合涂层的表面电阻随着相对湿度的升高而降低,表面在添加 MOF-801 后,涂层表面电阻对环境相对湿度的依赖性。

参考文献:

[1] DELPECH M C, COUTINHO F M B. Waterborne anionic polyurethanes and poly(urethane-urea)s: Influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties [J]. *Polymer Testing*, 2000, 19(8): 939-952.

[2] SHAO C H, HUANG J J, CHEN G N, et al. Thermal and combustion behaviors of aqueous-based polyurethane system with phosphorus and nitrogen containing curing agent [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 65(3): 359-371.

[3] VAN DEN BERG K J, VAN DER VEN L G J, VAN DEN HAAK H J W. Development of waterborne UV-A curable clear coat for car refinishes [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 61(2-4): 110-118.

[4] LIN X, ZHANG S, QIAN J. Synthesis and properties of a novel UV-curable waterborne hyperbranched polyurethane [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2013, 11(3): 319-328.

[5] ATES S, AYDOGAN B, TORUN L, et al. Synthesis and characterization of triptycene type cross-linker and its use in photoinduced curing applications [J]. *Polymer*, 2010, 51(4): 825-831.

[6] NIU Z, BIAN F. Synthesis and characterization of multiple cross-linking UV-curable waterborne polyurethane dispersions [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2012, 21(4): 221-228.

[7] SAEED A, SHABIR G. Synthesis of thermally stable high gloss water dispersible polyurethane/polyacrylate resins [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76(9): 1135-1143.

[8] ANJU C, PALATTY S. Ternary doped polyaniline-metal nanocomposite as high performance supercapacitive material [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 299: 626-635.

[9] YOUSEFI E, DOLATI A, NAJAFKHANI H. Preparation of robust antistatic waterborne polyurethane coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 139: 105450.

[10] LI X, XU X, ZHANG F. Antistatic and antibacterial two-

- component waterborne polyurethane coating[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2022, 20(3): 869-881.
- [11] 李占齐, 周萌, 陈帅, et al. 水性抗静电涂料的研究进展 [J]. *涂料工业*, 2022, 52(11): 61-67, 76.
- LI Zhanqi, ZHOU Meng, CHEN Shuai, et al. Research Progress of Waterborne Antistatic Coatings[J]. *Coatings Industry*, 2022, 52(11): 61-67, 76(in Chinese).
- [12] PANTEA D, DARMSTADT H, KALIAGUINE S, et al. Electrical conductivity of conductive carbon blacks: Influence of surface chemistry and topology[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 217(1-4): 181-193.
- [13] FENG Y, LI D, LIU J, et al. Carbon-based materials in microbial fuel cells[M]//Authors/Editors. *Microbial Electrochemical Technology*. City: Publisher, 2019: 49-74.
- [14] PANTEA D, DARMSTADT H, KALIAGUINE S, et al. Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry[J]. *Carbon*, 2001, 39(8): 1147-1158.
- [15] SOUSA E A, CASTRO LIMA T H, SILVA ARLINDO E P, et al. Multicomponent polyurethane-carbon black composite as piezoresistive sensor[J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 77(6): 3017-3031.
- [16] GOEL S, GARG A, BASKEY H B, et al. Microwave absorption study of low-density composites of barium hexaferrite and carbon black in X-band[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2021, 98(2): 351-363.
- [17] GAO Q, YE X, LUO A, et al. 3D printing of carbon black/polylactic acid/polyurethane composites for efficient microwave absorption[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, 34(23): 1672.
- [18] CHUEH C-C, CHEN C-I, SU Y-A, et al. Harnessing MOF materials in photovoltaic devices: Recent advances, challenges, and perspectives[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(29): 17079-17095.
- [19] 王紫阳. 羧酸基 MOFs 的合成、表征及性能研究 [D]. 城市: 大学, 2023.
- WANG Ziyang. Synthesis, characterization and properties of carboxylic acid MOFs[D]. City: university, 2023(in Chinese).
- [20] LI Y, FENG J, WANG L, et al. High proton conduction in two highly stable phenyl imidazole dicarboxylate-based Cd(II)-MOFs[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2023, 319: 121129.
- [21] TAO J, XU L, JIN H, et al. Selective coding dielectric genes based on proton tailoring to improve microwave absorption of MOFs[J]. *Advanced Powder Materials*, 2023, 2(1): 100091.
- [22] SU J, HE W, LI X-M, et al. High electrical conductivity in a 2D MOF with intrinsic superprotonic conduction and interfacial pseudo-capacitance[J]. *Matter*, 2020, 2(3): 711-722.
- [23] QU J X, FU Y M, MENG X, et al. A porous Ti-based metal-organic framework for CO₂ photoreduction and imidazole-dependent anhydrous proton conduction[J]. *Chemical Communications*, 2023, 59(8): 1070-1073.
- [24] TOMINAKA S, COUDERT F X, DAO T D, et al. Insulator-to-proton-conductor transition in a dense metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(20): 6428-6431.
- [25] ZHANG J, BAI H J, REN Q, et al. Extra water- and acid-stable MOF-801 with high proton conductivity and its composite membrane for proton-exchange membrane[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(34): 28656-28663.
- [26] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 漆膜硬度测定法摆杆阻尼试验: GB/T 1730—2007 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Determination of hardness of the paint films—Pendulum damping test: GB/T 1730—2007 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2007(in Chinese).
- [27] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 涂膜硬度铅笔测定法: GB/T 6739—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Pencil Test Method for Determining the Hardness of Coatings: GB/T 6739—2006 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006(in Chinese).
- [28] 国家质量技术监督局. 色漆和清漆 漆膜的划格试验: GB/T 9286—1998 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- The State Bureau of Quality and Technical Supervision. Paints and varnishes—Cross cut test for films: GB/T 9286—1998 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1998(in Chinese).
- [29] 国家技术监督局. 石油罐导静电涂料电阻率测定方法: GB/T 16906—1997 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- The State Bureau of Quality and Technical Supervision. Standard test methods for electrical resistivity of antistatic coating in petroleum tanks: GB/T 16906—1997 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1997(in Chinese).
- [30] CHAI C, HOU J, YANG X, et al. Two-component waterborne polyurethane: Curing process study using dynamic in situ IR spectroscopy[J]. *Polymer Testing*, 2018, 69: 259-265.
- [31] YIN W, ZENG X, LI H, et al. Synthesis, photopolymerization kinetics, and thermal properties of UV-curable waterborne hyperbranched polyurethane acrylate dispersions[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2011, 8(5): 577-584.