

# The Synthesis and Properties of UV Curable Waterborne Polyurethane Modified by Organosilicon

Wenyuan Li, Youming Cao, Xinqi Zhou

School of Materials and Energy, Gongdong University of Technology, Guangzhou  
Email: youmingcao@sina.com

Received: May 16th, 2012; revised: Jun. 8th, 2012; accepted: Jun. 15th, 2012

**Abstract:** UV curable waterborne polyurethane (WPU) coatings were prepared by serial steps method using toluene diisocyanate (TDI), polyethylene glycol (PEG, MW = 1000),  $\alpha$ ,  $\alpha$ -dimethylol propionic acid (DMPA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) as raw material, and UV-WPU was modified with 3-triethoxysilylpropylamine in this paper. The effect of different DMPA content, organosilicon addition and the degree of neutralization on the viscosity of UV-WPU emulsion and the water absorption properties of the curing film was investigated. The synthesized polyurethane structure was confirmed by the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The FTIR analysis identified that the target product be expected waterborne UV polyurethane, and with  $-\text{COOH}$  content increasing, the emulsion viscosity of the WPU increased and the water absorption of the films increased; and the organosilicon modified PU improved the crosslinking density, the viscosity of the WPU emulsion increased rapidly and the water absorption of the films decreased.

**Keywords:** UV Curable; Waterborne Polyurethane; Modification; Organosilicon; Coating

## 有机硅改性水性 UV 聚氨酯的合成与性能

李文渊, 曹有名, 周心其

广东工业大学材料与能源学院, 广州  
Email: youmingcao@sina.com

收稿日期: 2012 年 5 月 16 日; 修回日期: 2012 年 6 月 8 日; 录用日期: 2012 年 6 月 15 日

**摘要:** 以甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚乙二醇 1000(PEG1000)、双羟甲基丙酸(DMPA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)等为原料, 制备出 UV 固化的水性聚氨酯涂料(UV-WPU), 同时用 3-氨丙基三乙氧基硅烷进行改性; 研究了 DMPA 用量、有机硅用量、中和度等对乳液黏度和涂膜吸水率的影响; 采用红外光谱对聚氨酯结构进行了表征。结果表明, 红外光谱分析证实产物具有预期结果; 随着羧酸根( $-\text{COOH}$ )含量增加, 乳液黏度增加, 涂膜吸水率提高; 有机硅改性提高了水性聚氨酯(WPU)体系交联密度, 使得乳液黏度增加, 涂膜吸水率下降, 耐水性能提高。

**关键词:** 紫外光固化; 水性聚氨酯; 改性; 有机硅; 涂料

### 1. 引言

世界各国对环保问题越来越重视, 溶剂型聚氨酯涂料的环境污染日益突出, 研发水性聚氨酯涂料日益受到重视<sup>[1]</sup>, 水性聚氨酯涂料具有不燃、无毒、无污染、节能、操作方便等优点。采用紫外光(UV)固化技术与水性涂料相结合, 具有更大的环保和技术优势,

符合了当今世界绿色环保的潮流, 代表着涂料工业未来的发展趋势<sup>[2]</sup>。水性 UV 固化聚氨酯虽然具有诸多优势, 如柔韧性、耐磨性、耐冲击性都非常好, 但与溶剂型聚氨酯相比, 水性聚氨酯存在自增稠性差、固含量低、涂膜耐水性差、耐热性差等缺点<sup>[3-7]</sup>。为克服这些不足, 更好地提高水性聚氨酯的综合性能, 扩大

应用范围,近年来对聚氨酯改性的研究成为一大热点。常用的改性方法是采用丙烯酸酯、环氧树脂或有机硅交联改性<sup>[8]</sup>。

有机硅化合物兼具有机化合物和无机化合物的特性,具有耐低温性、耐气候老化、绝缘、耐臭氧、憎水、难燃、表面能低等许多优异性能<sup>[1]</sup>;由于高成本、力学强度低、附着力差等缺点,限制了它的应用<sup>[9,10]</sup>。本文采用甲苯二异氰酸酯、聚乙二醇 1000、双羟甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯等为原料,通过分步法合成了具有紫外光固化功能的水性聚氨酯乳液,并用 3-氨丙基三乙氧基硅烷对水性聚氨酯进行改性,探讨 DMPA 用量、3-氨丙基三乙氧基硅烷用量和中和度等对乳液黏度及其涂膜吸水率的影响,其目的是有效地提高水性聚氨酯涂料的耐水性,相关文献报道不多。

## 2. 实验部分

### 2.1. 仪器与试剂

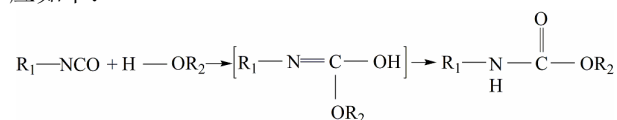
主要仪器设备:多功能搅拌器(HJ-5 型,江苏金坛市环宇科学仪器厂);电子天平(UX620H 型,日本岛津公司);真空干燥箱(DZF-6050 型,上海博迅实业有限公司);实验室用紫外线 UV 光固化机(UVA201-20 型,上海普申化工机械有限公司);旋转粘度计(NDJ-1B 型,上海昌吉地质仪器有限公司);红外分析仪(6700 型,美国 Nicolet 公司)。

主要试剂:甲苯二异氰酸酯(TDI,分析纯 AR,天津进丰有限公司);聚乙二醇 1000(PEG1000,AR,天津百世化工有限公司);2,2-双羟甲基丙酸(DMPA,AR,上海纯晶试剂有限公司);甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA,AR,上海纯晶试剂有限公司);N-甲基吡咯烷酮(NMP,AR,天津大茂化学试剂厂);三乙胺(TEA,AR,天津市富宇精细化学品有限公司);3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550,AR,上海纯晶试剂有限公司);丙酮(AR,衡阳市凯信化工试剂有限公司);Irgacure 500(巴斯夫公司);2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(HTEMPO,99%,温州助剂厂);去离子水(实验室自制)。

### 2.2. 水性 UV 聚氨酯的合成与改性

水性 UV 聚氨酯的制备过程中,其主要反应是异

氰酸酯与活性氢化物的反应。当异氰酸酯与醇、酚、胺等含活性氢的亲核试剂反应时,  $-N=C=O$  基团中的氧原子接受氢原子形成羟基,但不饱和碳原子上的羟基不稳定,经过分子内重排生成氨基甲酸酯基。反应如下:



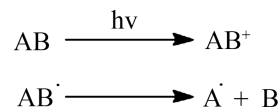
UV-WPU 的合成反应工艺路线如图 1 及图 2 所示。具体工艺如下:将 TDI 加入反应瓶中,通氮气,加热至  $40^{\circ}C \sim 50^{\circ}C$ 。边搅拌边滴加已真空干燥的 PEG,滴加完后在  $70^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$  下反应 2 h。将体系温度降到  $40^{\circ}C \sim 50^{\circ}C$ ,滴加用 NMP 溶解的 DMPA/溶液,在  $70^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$  下反应 2 h。再将体系温度降到  $40^{\circ}C \sim 50^{\circ}C$ ,滴加 HEMA/HTEMPO/(3-氨丙基三乙氧基硅烷)溶液,在  $50^{\circ}C \sim 60^{\circ}C$  下反应 2.5 h。降温加入 TEA 进行中和成盐反应 30 min,再加入适量去离子水高速搅拌乳化,控制体系 PH 在 7.0 左右,即得到水性 UV 聚氨酯乳液。反应全程须干燥和在氮气保护中进行。

### 2.3. 水性聚氨酯涂料的配制与固化

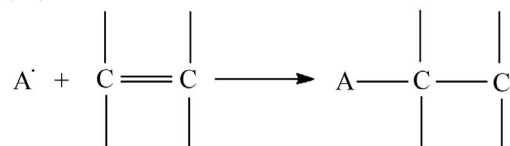
将 WPU 乳液、HEMA、去离子水、无水乙醇、Irgacure 500 按一定比例配制,混合均匀放置 12 h。涂覆在马口铁片或玻璃片上,在鼓风干燥箱中  $60^{\circ}C$  干燥 20 分钟后,置于 UV 光固化机进行固化。用指干法以指触不粘为固化完全标志。固化条件:UV 波长 365 nm,强度 100 W/m。

UV 固化可以分为以下几个步骤:

1) 涂料体系中的光引发剂在紫外光照射下分解生成游离的活性基团;



2) 活性基团进攻预聚物的双键并与之发生链增长反应;



3) 反应继续进行,使预聚物中的双键断开,相互交联形成网络结构最终成膜。

有机硅改性水性 UV 聚氨酯的合成与性能

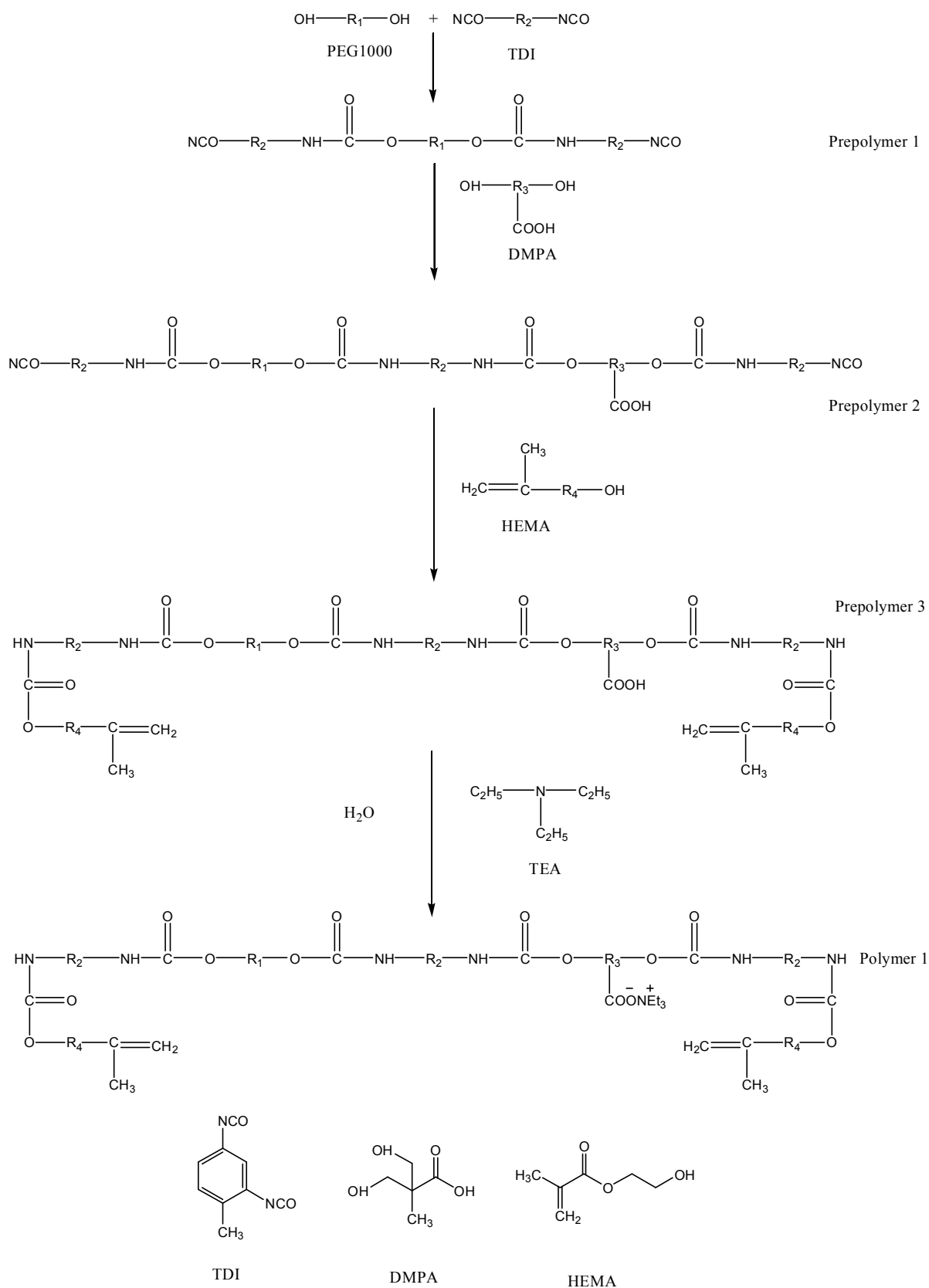


Figure 1. Synthesis route of UV-WPU by serial steps method  
图 1. 分步法合成 UV-WPU 工艺路线



## 2.4. 测试及表征

1) 聚合物结构红外表征: 采用傅立叶变换红外光谱仪(6700 型, 美国 Nicolet 公司)进行红外表征;

2) 乳液黏度测定: 用 NDJ-1B 型旋转黏度计测定;

3) 涂膜吸水率测定: 按 GB/T 1034-1998 测定; 将质量  $m_1$  的涂膜在去离子水中浸泡 24 h 后取出, 快速擦干表面水分, 称重  $m$ , 按下式计算吸水率:

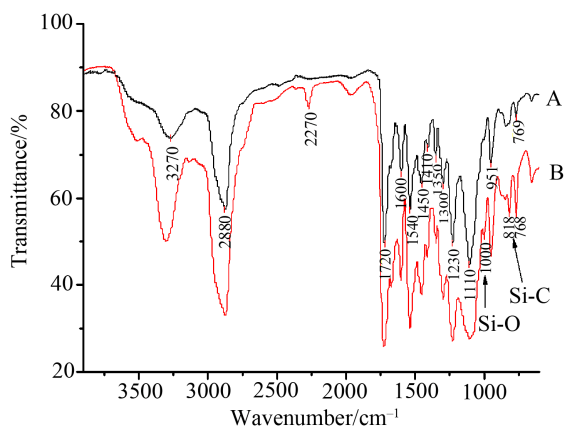
$$\text{吸水率} = (m - m_1) / m_1 \times 100\%$$

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 聚合物 FT-IR 分析

图 3 是 UV-WPU 的红外光谱图, 其中 A 为未改性的 WPU, B 为有机硅改性 WPU 第三步反应产物 Prepolymer III。从曲线 A 中可以看出,  $3270 \text{ cm}^{-1}$  (N-H),  $2870 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}_3$ ),  $1720 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1300 \text{ cm}^{-1}$  (C-N),  $1110 \text{ cm}^{-1}$  (C-O-C) 这些典型吸收峰, 说明合成的 WPU 中存在氨基甲酸酯, 即聚氨酯已生成。 $1672 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ),  $1450 \text{ cm}^{-1}$  ( $=\text{CH}_2$ ),  $845 \text{ cm}^{-1}$  ( $=\text{CH}$ ) 这些代表性吸收峰, 说明丙烯酸酯中  $\text{C}=\text{C}$  双键已成功接入聚氨酯分子链中。 $2270 \text{ cm}^{-1}$  处附近无明显吸收峰, 说明  $-\text{NCO}$  基团已完全反应。由红外光谱图及分析可以得出, Polymer 1 确为 UV-WPU。

B 为有机硅改性 WPU 第三步产物 Prepolymer III。从曲线 B 可以看出, 其在  $3270 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2870 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1730 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1600 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1450 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1300 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1110 \text{ cm}^{-1}$  等处有着和 A 相似的典型吸收峰, 说明合成的产物均



A 为 Polymer 1 红外光谱图, B 为有机硅改性第三步产物 Prepolymer III 红外光谱图。

Figure 3. FTIR spectrum of UV-WPU  
图 3. UV-WPU 红外光谱图

为 WPU 预聚物。而在  $2270 \text{ cm}^{-1}$  处有吸收峰, 但强度不大, 说明  $-\text{NCO}$  基团未完全反应, B 是反应的中间产物。而在  $818 \text{ cm}^{-1}$  (Si-C),  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (Si-O) 处有吸收峰, 这是硅氧烷的特征吸收峰, 说明硅烷偶联剂已成功接入聚氨酯链中。所以 B 即 Prepolymer III 确为有机硅改性 UV-WPU 的中间产物, 故 Polymer 2 为有机硅改性 UV-WPU。

### 3.2. $-\text{COOH}$ 含量对乳液黏度的影响

水性聚氨酯乳液的黏度是水性聚氨酯产品的性能指标之一, 是反映涂料流变性能的一项常用指标。乳液黏度不能过大, 否则容易凝胶。此外, 黏度大不利于涂膜。乳液黏度也不能过小, 过小乳液相应的固含量小, 成膜固化时间长, 粘附能力差。因此需根据实际应用选择粘度。

在其他原料用量不变时, 改变 PEG/DMPA 配比, 反应工艺如 2.2 所述, 按 2.3 工艺条件固化, 所得到的乳液粘度与  $-\text{COOH}$  含量关系如图 4 所示。从图 4 可以看出, 随  $-\text{COOH}$  含量增加, WPU 乳液黏度从  $9600 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  增加到  $31,600 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , 呈增加趋势。这主要因为随着  $-\text{COOH}$  含量增加, 聚氨酯分子链段中羧基阴离子含量增多, 阴离子与水化的阳离子、极性水分子相互作用作用, 有效体积增大, 造成链段运动困难, 从而导致了乳液黏度增大。另外,  $-\text{COOH}$  含量增加, 乳液粒径减小, 分散相有效体积有所增加, 也是导致体系黏度增加的原因之一。

### 3.3. 有机硅改性对乳液黏度的影响

将  $-\text{COOH}$  含量  $0.04 \text{ mol}$  的配方分别用不同量的

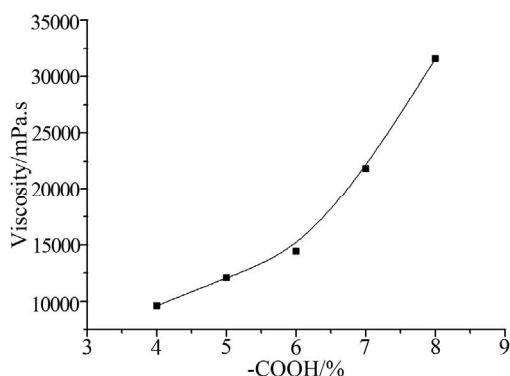


Figure 4. Effect of  $-\text{COOH}$  content on the viscosity of WPU emulsion  
图 4.  $-\text{COOH}$  含量对乳液黏度的影响

3-氨丙基三乙氧基硅烷改性, 反应工艺如 2.2 所述, 按 2.3 工艺条件固化, 所得到的 PU 涂膜吸水率与 3-氨丙基三乙氧基硅烷用量关系如图 5 所示。从图 4 和图 5 中可以看出随着 3-氨丙基三乙氧基硅烷用量的加入, WPU 体系黏度远大于未改性前的。 $-\text{COOH}$  含量 0.04 mol 的 WPU 乳液未改性前黏度为 14,400 mPa.s, 当加入 3-氨丙基三乙氧基硅烷 0.005~0.007 mol, 黏度缓慢上升, 从 104 Pa.s 增加到 514 Pa.s (1 Pa.s = 1000 mPa.s)。当加入量达到 0.008 mol 时, 体系黏度剧烈上升, 达到 1910 Pa.s, 3-氨丙基三乙氧基硅烷用量继续增加到 0.01 mol 时, 黏度为 1882 Pa.s, 增加幅度减小并趋于平衡。这是因为它的交联程度过大, 分子链相互缠结过于紧密, 大大降低了流动性, 导致黏度过大, 甚至出现凝胶现象。

### 3.4. 固含量对乳液黏度的影响

将 $-\text{COOH}$  含量 0.03 mol 的样品分别用去离子水稀释至不同固含量, 分别为 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 搅拌均匀, 放置待所有气泡消除后测定黏度, 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 随着固含量的增加, 体系黏度增加。这是因为固含量越高, 体系中胶粒越小, 胶粒形态越规整均匀, 故体系黏度越大。

### 3.5. 中和度对乳液黏度的影响

将 $-\text{COOH}$  含量为 0.04 mol 的配方按不同中和度 (为 TEA/DMPA 摩尔比) 中和, 分别为 60%、80%、100%。实验结果如表 1 所示。由表 1 所示随着中和度提高, 涂膜吸水率提高, 体系黏度增加。聚氨酯分子中的羧基基团与 TEA 反应中和成盐后形成亲水基团从而使得 WPU 具有亲水性。在中和度较低时, 分子中 $-\text{COO}^-$  较少, 分子链与水结合能力较弱。随着中和度的增加, PU 分子中 $-\text{COO}^-$  离子增多, 分子链间的相互缠结减少, 分子链与水的相互作用增加, 使得 WPU 亲水性增加, 粒径减小, 分散性变好, 乳液的外观由半透明变为透明, 且乳液黏度增大, 有利于乳液稳定。

### 3.6. $-\text{COOH}$ 含量对涂膜吸水率的影响

在其他原料用量不变时, 改变 PEG/DMPA 配比,

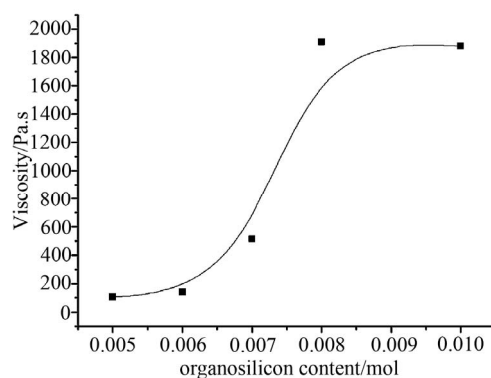


Figure 5. Effect of organosilicon content on the viscosity of WPU emulsion

图 5. 3-氨丙基三乙氧基硅烷用量对乳液黏度的影响

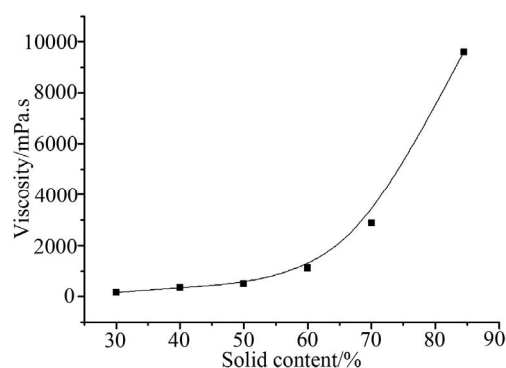


Figure 6. Effect of solid content on the viscosity of WPU emulsion

图 6. 固含量对体系黏度的影响

Table 1. Effect of different degree of neutralization using TEA as neutralizer on the properties of UV-WPU emulsion and the curing films

表 1. 三乙胺不同中和度对乳液及涂膜性能的影响

中和度	外观	吸水率(%)	黏度(mPa.s)
60%	半透明	55.35	12,700
80%	透明	60.30	14,400
100%	透明	63.60	17,000

反应工艺如 2.2 所述, 按 2.3 工艺条件固化, 所得到的 WPU 涂膜吸水率与 $-\text{COOH}$  含量关系如图 7 所示。由图 7 可以看出, 随着 $-\text{COOH}$  含量增大, 涂膜吸水率增加。如 3.5 所述, 随着 $-\text{COOH}$  含量增大, PU 链段中 $-\text{COOH}$  与 TEA 中和成盐形成的亲水基团越多, 与水相互作用越强, 所以 WPU 亲水性越强, 涂膜吸水率越大, 耐水性能越差。此外,  $-\text{COOH}$  含量增加时, 聚氨酯分子链间静电斥力增加, 阻碍了链的聚集, 使得乳液粒径减小, 乳液更稳定, 外观透明度越好。

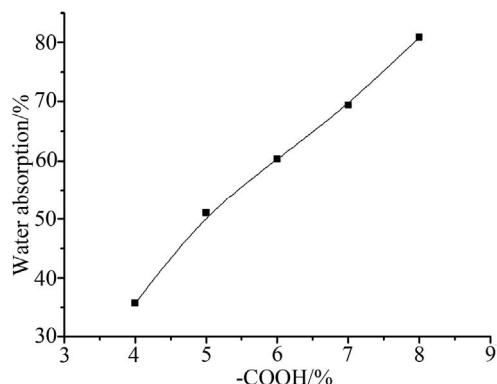


Figure 7. Relationship between -COOH content and water absorption of WPU films

图 7. -COOH 含量对吸水率影响

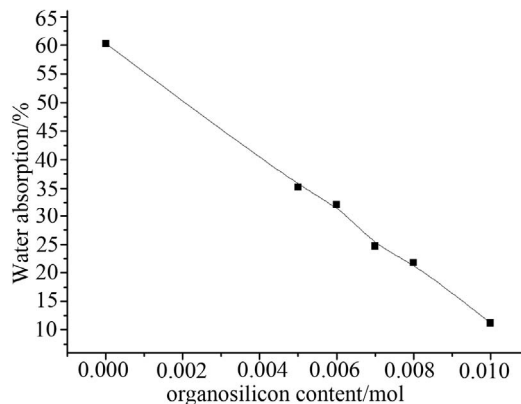


Figure 8. Relationship between organosilicon content and water absorption of WPU films

图 8. 3-氨丙基三乙氧基硅烷用量与涂膜吸水率的关系

### 3.7. 有机硅改性对涂膜吸水率的影响

3-氨丙基三乙氧基硅烷改性 WPU 合成、固化等工艺如 3.3 所述，其涂膜吸水率与 3-氨丙基三乙氧基硅烷用量关系如图 8 所示。未改性前 WPU 涂膜吸水率为 60.3%，3-氨丙基三乙氧基硅烷加入量从 0.005~0.01 mol 时，吸水率从 35.2%降低到 11.2%。可见，有机硅改性大大降低了涂膜吸水率，并随着 3-氨丙基三乙氧基硅烷用量的增多，吸水率逐渐降低。因为有机硅改性 WPU 后，PU 分子体系交联密度增加，同时聚合物自由体积减小，分子链间约束程度增加，故水分子难以进入 PU 分子中进行溶胀，所以吸水率下降，耐水性能提高。但若 3-氨丙基三乙氧基硅烷加入量达到 0.008 mol 时，体系交联度过大，会使乳液黏度过大，甚至出现沉淀或分相。结合 3.3 中黏度与 3-氨丙基三乙氧基硅烷用量关系分析可得，3-氨丙基三乙氧基硅烷用量选取 0.007 mol 时，涂膜综合性能较好。

## 4. 结论

以 TDI、PEG、DMPA、HEMA 等为原料合成了水性 UV 聚氨酯涂料，并用硅烷偶联剂 3-氨丙基三乙氧基硅烷进行了改性。所得水性聚氨酯乳液外观透明性良好，固含量较高，稳定性较好。主要结论有：

- 1) 红外光谱分析表明产物为 UV-WPU 及有机硅改性 WPU；
- 2) 随着 -COOH 含量增加，乳液粒径减小，透明度提高，黏度增加，涂膜吸水率提高；

3) 有机硅改性有利于提高水性聚氨酯体系的交联密度，使得乳液黏度上升，涂膜吸水率下降，即耐水性能提高。3-氨丙基三乙氧基硅烷加入量为 0.007 mol 时，WPU 综合性能较好。

## 参考文献 (References)

- [1] 许戈文. 水性聚氨酯材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 4.
- [2] C. Y. Bai, X. Y. Zhang, et al. A new UV curable waterborne polyurethane: Effect of C=C content on the film properties. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 55(3): 291-295.
- [3] T. Zhang, W. J. Wu, X. J. Wang and Y. P. Mu. Effect of average functionality on properties of UV-curable waterborne polyurethane-acrylate. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 3(68): 201-207.
- [4] F. Wang, J. Q. Hu and W. P. Tu. Study on microstructure of UV-curable polyurethane acrylate films. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 62(3): 245-250.
- [5] H.-D. Hwang, H.-J. Kim. Enhanced thermal and surface properties of waterborne UV-curable polycarbonate-based polyurethane (meth)acrylate dispersion by incorporation of polydimethylsiloxane. *Reactive and Functional Polymer*, 2011, 71(6): 655-665.
- [6] D. H. Jung, E. Y. Kim and Y. S. Kang. High solid and high performance UV cured waterborne polyurethanes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 370(1): 58-63.
- [7] Z. H. Fang, H. Y. Duan and Z. H. Zhang. Novel heat-resistance UV curable waterborne polyurethane coatings modified by melamine. *Applied Surface Science*, 2011, 257(11): 4765-4768.
- [8] 康圆, 郑水蓉, 苏航, 凡永利, 马玉春. 有机硅改性水性聚氨酯乳液的制备及其性能研究[A]. *中国胶黏剂*, 2011, 20(3): 4-7.
- [9] B. U. Ahn, S. K. Lee, et al. UV curable polyurethane dispersions from polyisocyanate and organosilane. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 62(3): 258-264.
- [10] 刘杰, 王月菊, 杨建军等. 3-氨丙基三乙氧基硅烷改性水性聚氨酯的制备及性能研究[J]. *聚氨酯*, 2009, 5: 60-63.