

知识介绍

可聚合纳米无机氧化物杂化材料的制备及其在紫外光固化涂料中的应用

马国章^{1,2}, 刘 伟^{1,2}, 闫 涛^{1,2}, 许并社¹

(1. 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024;

2. 山西省应用化学研究所, 太原 030027)

摘要:可聚合纳米无机氧化物杂化材料在紫外光固化涂料中具有较好的分散性能,与涂料中的单体和预聚物进行光聚合形成有机/无机杂化网络结构的聚合物,从而提高涂料固化膜的热稳定性能、硬度和耐磨性能等,在紫外光固化涂料的制备方面有着广阔的应用前景。目前,该类杂化材料主要采用硅烷偶联剂改性、化学接枝改性和溶胶-凝胶方法制备。本文就可聚合纳米无机氧化物杂化材料的制备和其在紫外光固化涂料中的应用进展进行了概述,并提出了对该类材料进一步开发和工业化应用的建议。

关键词:纳米无机氧化物;有机/无机杂化材料;紫外光聚合

紫外光固化技术具有高效、实用性广、经济、节能和环境友好等特点,在涂料制造行业中已有广泛的应用。然而,有机材料光固化后存在硬度低、耐磨性差、热稳定性能不足、收缩率高等缺点,通过添加无机填料改善这些性能是紫外光固化涂料的发展方向^[1]。

纳米无机氧化物来源方便、制造成本低,在紫外光固化涂料中有着广阔的应用前景。但由于其较高的比表面积和亲水特性,在光固化涂料中不易分散,团聚现象严重,对涂料固化膜的硬度、耐磨等性能改善程度不大,还影响了涂料的黏度和光固化性能。因此,对其进行改性以制备分散性能好、和有机材料结合能力强、含可聚合基团的纳米无机氧化物杂化材料引起广泛关注^[2]。

可聚合纳米无机氧化物杂化材料与光固化涂料中单体和/或预聚物相容性能好,参与体系的光聚合并形成 $M-O-M$ 形式的有机/无机杂化网络结构的聚合物,进而提高光固化涂料及其固化膜性能。本文对该类材料的制备和在光固化涂料中应用的研究进展进行概述。

1 偶联剂改性制备可聚合无机氧化物杂化材料

硅烷类偶联剂改性是制备可聚合无机氧化物杂化材料的常用方法。这种方法实质上是以含 $-OH$ 基团的纳米无机氧化物为前驱体,硅烷偶联剂的硅氧烷与其进行缩聚反应,达到接枝可聚合有机基团的目的。

Bauker 等^[3]将 100g 纳米 SiO_2 和与 50g 的 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、1.5g 顺丁烯二酸酐和 10mL 水加入丙酮溶剂中,回流反应 2h,经洗涤、过滤和干燥制备了可聚合纳米 SiO_2 。用差热分析和元素分析仪测得偶联剂在纳米 SiO_2 表面接枝率约为 5 个/ nm^2 。用 ^{29}Si CPnmR 对其分析表明:硅烷分子中的烷氧基和纳米 SiO_2 表面的 $Si-OH$ 缩合脱去甲醇,使有机硅烷锚固于纳米 SiO_2 表面,且偶联剂在纳米 SiO_2 表面有单齿态、双齿态和三齿态三种接枝方式,其结构和接枝原理如图 1 和 2 所示。

改性后的纳米 SiO_2 与涂料中丙烯酸酯单体和聚合物的相容性能有了明显改善。将加入纳米 SiO_2 的光固化涂料在紫外光照射下固化成膜,用 ^{13}C NMR 对其研究表明:接枝了 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲

基金项目:山西省自然科学基金项目(200801016-1);山西省回国留学人员重点科研资助项目(2007-4);

作者简介:马国章,男,教授,主要从事光固化材料方面的研究。E-mail: maguozhang@hotmail.com.

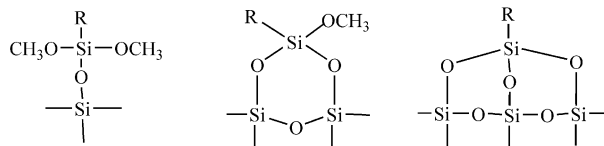
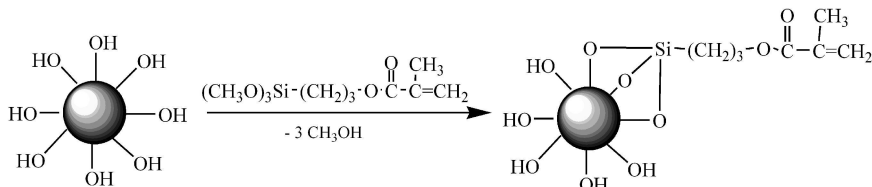
图 1 三甲氧基硅烷在纳米 SiO₂ 表面的接枝形式

Figure 1 The form of trimethoxysilane grafting on the surface of nanosilica

图 2 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷对纳米 SiO₂ 的改性历程Figure 2 The course of nanosilica modified with γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane

氧基硅烷的纳米 SiO₂ 参与体系光固化,其光聚合速率大于乙烯基三甲氧基硅烷改性纳米 SiO₂ 的涂料的光聚合速率。在固化膜中改性纳米 SiO₂ 都以 Si—O—Si 键的形式和丙烯酸酯聚合物结合,当受到足以使 Si—O—Si 键断裂的外力时,才能使纳米 SiO₂ 游离,因此固化膜的耐磨性能和硬度均有显著提高^[4]。

经改性后的纳米 SiO₂ 不仅提高固化膜的性能,还改变涂料的黏度。王宏新等^[5]将纳米 SiO₂ 和十六烷基三甲基溴化铵水溶液在 80℃ 下反应 2h,和 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷在乙醇中回流搅拌 2h。将其分别按 1、2、3、4、5%(wt)的比例加入到丙烯酸酯类光固化涂料中,和未改性的纳米 SiO₂ 相比,纳米 SiO₂ 分散性能改善,固化膜的硬度和热稳定性能提高,涂料的黏度也显著降低。且随着纳米 SiO₂ 的添加量增大,两种涂料的黏度差增大。刘长利等^[6]用同样的方法制备改性纳米 SiO₂,将其分别按 0.5、1、2、3、4、5、10%(wt)的比例加入到丙烯酸酯单体和有机硅树脂组成的光固化涂料中。研究表明:改性纳米 SiO₂ 在涂料中分散均匀,没有明显的团聚现象。虽然改性纳米 SiO₂ 的加入对涂料的光固化速率有一定的负面影响,但固化膜的硬度得到了明显改善,涂料的稳定性能也显著提高。

用含特殊功能基团的可聚合大分子偶联剂对无机氧化物的改性是近些年来值得关注的方向。Kim 等^[7]合成了含氟可聚合大分子偶联剂,结构如图 3 所示。

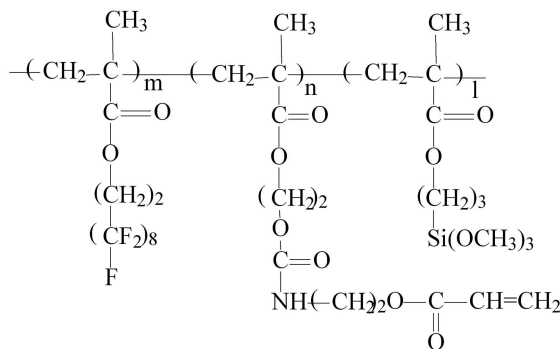


图 3 含氟可聚合大分子硅烷偶联剂结构

Figure 3 The chemical structure of polymerizable macromolecular organosilanes containing fluorine

将纳米 SiO₂ 和大分子偶联剂按不同比例加入到环氧丙烯酸酯和丙烯酸酯单体组成的光固化涂料中进行原位改性发现,二者的用量对提高涂料和基材的附着力、光固化速率和热膨胀性能有很大影响。研究表明:最佳的纳米 SiO₂ 加入量应低于 10%,而大分子偶联剂的加入量应大于 20%。这对制备含氟光固化杂化涂料具有重要意义。

除纳米 SiO₂ 外,其它氧化物也可通过偶联剂改性应用于紫外光固化涂料中。高鹏等^[8]用 γ -(甲基丙

烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷对纳米 Al_2O_3 改性制备高硬度的光固化涂料,改性后的 Al_2O_3 在涂料中分散均匀,且在一定的加入量内,可减少涂层固化时的体积收缩,显著地提高涂层与金属基材的附着力、热稳定性和抗腐蚀性能。Luo 等^[9]用 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷改性纳米 $\text{WO}_3\cdot\text{SiO}_2$,与丙烯酸酯制备了表面光洁度好、在不同波长的可见光下显示不同颜色的光固化涂料。Karatas 等^[10]用乙烯基三甲氧基硅烷对不同比例的纳米 $\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ 在丙烯酸酯体系中进行原位改性制备透明性能高的光固化杂化涂料。结果表明:在固化膜中 TiO_2 和 SiO_2 以 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 的形式形成杂化网络结构。与不加填料的涂料相比,固化膜韧性、拉伸强度和耐热性能显著提高,较大的纳米 TiO_2 加入量还可赋予涂料优良的透明性能。

利用硅烷偶联剂修饰纳米无机氧化物表面的技术不仅应用在光固化涂料的制备中,还被推广到其它研究领域。Gibson 等^[11]将 SiO_2 微球和 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷于室温下在冰醋酸水溶液中反应 3 h,将可聚合的丙烯酸酯接枝于微球表面,而后与 23% 的丙烯酸丁酯、10% 的 1,3-丁二醇二丙烯酸酯和引发剂在紫外光下固化,制备用于色谱柱的固定相或催化剂载体。改性后的微球机械性能稳定,可耐 38.6 MPa 的压力。

2 接枝改性制备可聚合无机氧化物杂化材料

纳米无机氧化物表面含有 $\text{M}-\text{OH}$ 基团,可直接和有机化合物反应,制备可聚合纳米无机氧化物杂化材料。

刘晓暄等^[12]利用氯化亚砷和 $\text{Si}-\text{OH}$ 反应的特点对纳米 SiO_2 粒子进行氯化,使 $\text{Si}-\text{OH}$ 转化为强极性的 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键,进一步和 2-羟基 4-(羟乙氧基)2-甲基苯丙酮反应,在纳米 SiO_2 表面接枝光引发剂,引发甲基丙烯酸酯在经过修饰过的纳米 SiO_2 表面上进行表面光接枝聚合。采用 IR、TGA 和 TEM 等方法研究接枝前后纳米粒子的变化,证明了表面接枝物的存在,当纳米 SiO_2 和甲基丙烯酸甲酯在搅拌条件下改性 180 min,其接枝率可达到 110 %。同样地,Shirai 等^[13]采用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷处理纳米 SiO_2 制备表面含 $-\text{NH}_2$ 基团的功能化粒子,进一步与三氯乙酰基异氰酸酯反应制备 $\text{Si}-\text{R}-\text{COCCl}_3$ 和 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 共同构成光引发剂。

欧宝立^[14]采用过量的甲苯 2,4-二异氰酸酯对纳米 SiO_2 粒子表面进行化学修饰,合成了表面含 $-\text{NCO}$ 基团的功能化纳米 SiO_2 粒子,进一步与丙烯酸羟丙酯反应将 $\text{C}\equiv\text{C}$ 双键接枝到纳米 SiO_2 粒子表面,制备了可聚合的杂化大分子单体。研究表明:改性 SiO_2 纳米粒子没有发生团聚,纳米 SiO_2 大分子单体的平均粒径与纳米 SiO_2 粒子的粒径一致,因为纳米粒子表面接枝的是小分子化合物,它们的粒径不会有明显变化。

氧阻聚是影响光固化涂料固化速率的重要因素。Lee 等^[15]将纳米 SiO_2 与 γ -丙烯酰氧丙基三氯硅烷在甲苯中反应,以三乙胺为酸吸收剂将丙烯酸酯接枝到纳米 SiO_2 杂化粒子表面,再与 $\text{HS}-\text{R}-\text{SH}$ 类有机物进行 $-\text{SH}$ 和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的加成反应制备表面含 $-\text{SH}$ 基团的纳米 SiO_2 粒子。将其加入到丙烯酸酯涂料中进行光聚合,当改性纳米 SiO_2 含量较高时,能消除氧阻聚,提高光固化速率,所得固化膜交联度高、玻璃化温度高。

对纳米无机氧化物的接枝改性不仅能提高涂料的耐磨性能,还可制备特殊用途的光固化涂料。Nakayama 等^[16]将丙烯酸接枝于纳米 $\text{TiO}_2\cdot\text{ZrO}_2$ 粒子表面,和二官能度的硫化聚氨酯甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯单体制备光固化涂料,涂料耐磨性优异,硬度高,折射率高,光透过性能好,与聚氨酯、聚碳酸酯基材的附着力强,对制备高折射率光学校镜有重要价值。

同样的原理可以应用于粘土类无机粉体的改性。吕庆法等^[17]将十八胺卤盐处理后的纳米蒙脱土和 TDI 反应,再与聚醚二元醇和羟基丙烯酸酯反应制备聚氨酯丙烯酸酯/蒙脱土复合材料,XRD 研究表明:经原位反应后,蒙脱土层间距扩大,说明蒙脱土表面有化学反应发生。将其应用于光固化涂料中,当加入量为 4~5% (wt) 时,固化膜的耐热性有了明显改善,拉伸强度和撕裂强度比纯聚氨酯涂料的固化膜分别提高了 100% 和 200%。

将无机氧化物直接加入含环氧化合物的光固化涂料中,在阳离子光引发剂的作用下,无机氧化物表面的一OH基团参与整个体系的聚合反应。Sangermano等^[18]将0~15%纳米SiO₂加入到环己烯环氧化合物和1,6-己二醇环氧丙醚中,以三苯基六氟锑酸硫鎓盐为引发剂配制环氧光固化涂料。发现随着纳米SiO₂加入量的增加,膜的玻璃转化温度提高,硬度和模量增加,吸水量降低,纳米SiO₂保持纳米尺寸,没有团聚现象,其性能的改善归结为纳米SiO₂可和环氧化合物反应。在反应过程中,增长的阳离子环氧化合物与纳米SiO₂表面Si—OH发生亲核反应,在纳米SiO₂表面形成了醚链,使整个体系形成杂化材料,改性历程如图4所示。

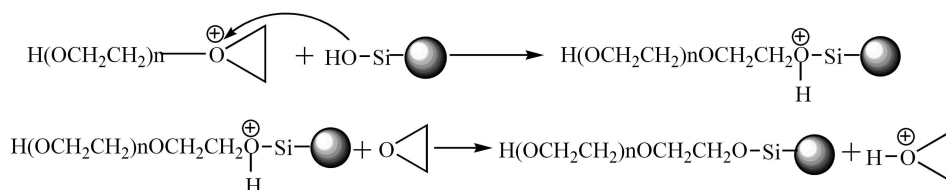


图4 纳米SiO₂和环氧化合物的反应历程

Figure 4 Reactive course of nanosilica with epoxy compound

3 凝胶-溶胶法制备无机氧化物杂化材料

凝胶-溶胶技术最早用来制备纳米SiO₂。这种方法包含两个过程,将硅酸酯水解生成硅醇,而后进一步和硅酸酯或硅醇缩合制备纳米SiO₂。近些年来,这种方法被直接用于制备可聚合纳米SiO₂杂化材料,所制得的产物均匀、透明、纯度高,纳米尺寸可控,成为可聚合纳米SiO₂杂化材料研究的重要方向之一。

张玲等^[19]按摩尔比例依次为1:6:6:0.06的正硅酸乙酯、蒸馏水、乙醇和盐酸搅拌均匀后,加入γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(质量为正硅酸乙酯的14倍)搅拌制备硅溶胶,再和丙烯酸酯单体、聚氨酯丙烯酸酯配制紫外光固化涂料,用固体¹³C NMR和²⁹Si CP/MAS NMR技术研究聚氨酯丙烯酸酯/SiO₂杂化材料中有机、无机相的反应情况。研究表明:在杂化材料中,没有未参与水解反应的正硅酸乙酯和γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷,该杂化材料硅氧烷的平均缩聚度为0.81,杂化体系中的双键可完全参与体系的光固化反应。蔡星等^[20]采用类似的方法研究了可聚合纳米SiO₂杂化材料的制备原理和性能。研究表明:正硅酸乙酯水解后生成表面含—OH基团的二氧化硅无机网络,而γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷虽然发生了水解和部分缩聚但未能形成立体网络结构,其水解产物与二氧化硅网络结构的表面羟基脱水缩合,起到了表面改性的作用,阻止了颗粒的进一步生长和团聚,从而提高了纳米粒子的分散性能。γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷的作用一方面参与溶胶-凝胶过程中的水解与缩聚反应,提高与纳米粒子与有机物的结合力;另一方面,可参与体系光聚合反应,将有机基体和无机粒子以桥梁的形式连接在一起,使无机相与有机相以化学键结合,成为真正的有机/无机杂化复合涂料。

硅酸酯与硅烷偶联剂的比例、凝胶溶胶条件以及产物的加入量对涂料的性能影响很大。廖峰等^[21]以盐酸为催化剂,将γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷和正硅酸乙酯按0.25~1.25的摩尔比例在乙醇、水中制备硅溶胶,并将该溶胶与环氧丙烯酸酯预聚物、丙烯酸酯单体制备杂化涂料。研究发现:随着γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷的增加,固化膜的耐冲击性能、附着力、硬度、柔韧性都在提高,当γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷和正硅酸乙酯的摩尔比例为0.75时,固化膜各项性能达到最好,继续增加γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷用量,固化膜的性能反而下降。结论认为:当γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷用量增大,纳米SiO₂表面的C=C基团增多,相当于小分子量增大,固化膜交联程度反而降低,使其性能受到了影响。Wouters等^[22]将不同比例的γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷和正硅酸乙酯在pH为3的酸性水溶液中用凝胶溶胶法制备硅溶胶,和丙烯酸酯类单体、聚氨酯丙烯酸酯预聚物配制用于聚碳酸酯塑料的光固化涂料。研究表明:虽然γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷和正硅酸乙酯的比例及其在涂料中的加入量对固化膜性能有一定影响,但该涂料在聚碳酸酯上经光固化和热

处理后,形成和塑料附着力强、耐磨性能优异的透明固化膜。经 300 转的耐磨试验后,未涂布涂料的聚碳酸酯塑料 633nm 的光透过率降低了 48%,而涂布了含 10% 的 SiO_2 杂化涂料的聚碳酸酯塑料光透过率只降低了 10%。在涂料中加入导电聚合物,固化膜抗静电,电阻率从 $10^{16} \Omega$ 降低到 $10^6 \Omega$ 。

为了提高固化膜和基材的附着力和热稳定性能,Karatas 等^[23]将正硅酸酯和 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷按 1:2 的摩尔比例在 pH 值为 4~5 的乙醇-水溶液中用凝胶溶胶法制备光聚合纳米 SiO_2 溶胶,并和 0~10% 的二丙烯基苯基氧磷共同用于紫外光固化涂料。研究表明:纳米 SiO_2 在涂料中分散均匀,并和二丙烯基丙基氧磷对涂料的光固化率和热氧化稳定性能具有协同作用,能显著得提高固化膜的硬度、附着力和杨氏模量。

为了避免复杂的凝胶溶胶工艺,Amerio 等^[24]将 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、正硅酸酯和环氧丙烯酸酯预聚物按 8~20;0~60;32~80 的比例配制复合物,加入 4% 的光引发剂,而后加入等摩尔于有机硅的水和 0.05mol 的盐酸制备光固化涂料,经光固化和 70℃ 的温度下的 4h 热处理。研究表明:和添加一定量的纳米 SiO_2 相比,用这种方法制备的杂化涂料耐磨性能显著提高,其原因是溶胶凝胶法制得的杂化材料中,有机相和无机相的结合力提高了固化膜的性能。

近些年来,凝胶-溶胶法不再局限于制备小分子纳米氧化物杂化材料的制备和应用中。Xu 等^[25]用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和丙烯酸羟乙酯进行 Michael 加成反应合成含羟基的有机硅化合物,进一步与 TDI、丙烯酸羟乙酯反应制备端丙烯酸基的有机硅聚合物。将其在 75℃ 溶解于等量的异丙醇中(含 0.18g 的 0.1M HCOOH),回流反应 8h,减压除去挥发物,得到透明粘稠状聚合物。将光引发剂分别加入水解缩合前后的聚合物中配制光固化涂料并将其固化成膜。研究表明:两种涂料在光引发剂的存在下均能有效光固化,但水解缩合后的端丙烯酸基有机硅聚合物的固化膜具有更好的硬度、耐磨性能、拉伸强度和热稳定性能。原因是有机硅经水解缩合,形成了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 无机氧化物结构,其表面的丙烯酸酯光聚合后,形成的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 无机/有机网络能提高固化膜的性能。

Kahraman 等^[26]将三甲氧基硅封端的 4,4'-二羟乙氧基苯丙烷聚氨酯、 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷和水按 3:1:10.5 的摩尔比例混合后,水解 2 h,陈化 24h,再与环氧丙烯酸酯预聚物、丙烯酸酯单体混合制备不同 SiO_2 含量的光固化涂料。对涂料固化膜的研究表明:纳米 SiO_2 在涂膜中分散均匀,随着纳米 SiO_2 含量的增加,固化膜光泽度、附着力、硬度、抗冲击强度、热稳定性能均有显著改善。

4 可聚合无机氧化物杂化材料在紫外光固化涂料应用的发展方向

可聚合无机氧化物杂化材料的制备和在光固化涂料中的应用还处于实验室研究阶段,和工业化应用还有很大距离。在这些方法中,制备工艺繁杂,成本偏高,原位改性是必然趋势。凝胶-溶胶法虽然能使制备的杂化材料参与涂料光聚合,但在涂料中引入了不能聚合的水、溶剂和酸碱物质对涂料固化膜的耐腐蚀、抗老化等性能有负面影响。在制备可聚合杂化材料的同时,分散技术也是一个急需解决的问题。

除此而外,由于对紫外光的反射和吸收,无机氧化物的加入降低了涂料光固化速率,延长了固化时间。和未改性的无机氧化物相比,虽然杂化材料可显著地降低涂料的黏度,但还比纯有机涂料黏度高,特别是涂料的储存稳定性能和有关纳米杂化材料参与体系光聚合及其杂化网络结构的形成机理等还有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] 莫引优,符韵林. 涂料工业,2009,39(11):63~66.
- [2] Ranjbar Z, Jannesari A, Rastegar S, Montazeri S. Prog in Org Coat, 2009, 66:372~376.
- [3] Bauer F, Glasel H J, Decker U, Ernst H, Freyer A, Hartmann E, Sauerland V, Mehnert R. Prog in Org Coat, 2003, 47(2):147~153.
- [4] Bauer F, Flyunt R, Czihal K, Ernst H, Naumov S, Buchmeiser M R. Nucl Instr and Meth in Phys Res B, 2007, 265(1):87~91.
- [5] 王宏新,杨绪杰,刘孝恒,汪信. 南京理工大学学报. 2005, 29(3):323~325.
- [6] 刘长利,吴文健,满亚辉,张学骞,钱斯文. 材料工程,2006,增刊 1:75~78.

- [7] Kim H K, Kim J G, Cho J D, W. Hong J W. *Polym Test*, 2003, 22(8); 899~906.
- [8] 高鹏, 薛向欣. *过程工程学报*, 2009, 19(3); 603~607.
- [9] Luo Z K, Yang J J, Cai H H, Li H Y, Ren X Z, Liu J H, Liang X. *Thin Solid Films*, 2008, 516(16); 5541~5544.
- [10] Karataş S, Kızılkaya C, Kayaman-Apohan N, Gungor A. *Prog Org Coat*, 2007, 60(2); 140~147.
- [11] Gibson G T T, Koerner T B, Xie R X, Shah K, Korompay N, Oleschuk R D. *J Colloid Interf are Sci*, 2008, 320(1); 82~90.
- [12] 刘晓暄, 白迎坤, 荆燕妮, 王洪波, 陈兵, 吴光国. *高分子学报*, 2007, (11); 1057~1063.
- [13] Shirai Y, Shirai K, Tsubokawa N. *J Polym Sci Polym Chem*, 2001, 39; 2157~2163.
- [14] 欧宝立. *应用化学*. 2006, 23(7); 803~807.
- [15] Lee T Y, Bowman C N. *Polymer*, 2006, 17(9); 6057~6065.
- [16] Nakayama N, Hayashi T. *Prog Org Coat*, 2008, 62(3); 274~284.
- [17] 吕庆法, 罗冠鸿, 范晓东. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(3); 278~281.
- [18] Sangermano M, Malucelli G, Amerio E, Priola A, Billi E, Rizza G. *Prog Org Coat*, 2005, 54(2); 134~138.
- [19] 张玲, 曾兆华, 杨建文, 张夏虹, 陈用烈. *应用化学*, 2004, 21(3); 291~295.
- [20] 蔡星, 李宝芳, 罗英武. *高校化学工程学报*, 2008, 22(2); 361~364.
- [21] 廖峰, 曾幸荣, 黄国创. *涂料工业*, 2009 34(4); 15~17.
- [22] Wouters M E L, Wolfs D P, M C van der Linde, Hovens J H P, Tinnemans A H A. *Prog in Org Coat*, 2004, 51(4); 312~320.
- [23] Karataş S, Hırgor Z, Kayaman-Apohan N, Gungor A. *Prog Org Coat*, 2009, 65(1); 49~55.
- [24] Amerio E, Fabbri P, Malucelli G, Messori M, Sangermano M, Taurino R. *Prog Org Coat*, 2008, 62(2); 129~133.
- [25] Xu J W, Pang W M, Shi W F. *Thin Solid Films*, 2006, 514(1-2); 69~75.
- [26] Kahraman M V, Kugu M, Menciloglu Y, Kayaman-Apohan N, Gungor A. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352(21-22); 2143~2151.

Preparation of Polymerizable Inorganic Oxide Hybrid Nanomaterials and Their Application in UV Curable Coatings

MA Guo-zhang^{1,2}, LIU Wei^{1,2}, YAN Tao^{1,2}, XU Bing-she¹

(1. College of Materials Science and Engineering of Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Shanxi Institute of Applied Chemistry, Taiyuan 030027, China)

Abstract: Polymerizable inorganic oxide hybrid nanomaterials have better dispersing properties in UV curable coatings and can photopolymerize with organic matrix of coatings to form M—O—M linkages in cured films, thereby, the mechanical properties of films are improved, such as thermal stability, hardness, resistance to abrasion and so on. For the preparation of these materials, silylation by organosilanes, grafting with chemical compounds or preparation by sol-gel technology have been commonly used and extensively studied up to now. Progress in preparation of these nanomaterials and their application in UV curable coatings are reviewed. Finally, the suggestions for research and industrial application of these materials are also discussed.

Key words: Inorganic nano-oxides; Inorganic hybrid nanomaterials; UV curable