

纳米 SiO₂ 的修饰改性及其在紫外光固化涂料中的性能研究

马国章^{1,2}, 刘 伟^{1,2}, 闫 涛^{1,2}, 许并社²

(1 山西省应用化学研究所, 太原 030027)

(2 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘要: 以对-甲基苯磺酸为催化剂, 用丙烯酸羟乙酯和纳米 SiO₂ 进行酯化反应制备改性纳米 SiO₂。用红外光谱仪和热失重分析仪对产物分析表明: 纳米 SiO₂ 中约 70.5% 的 Si-OH 基团和丙烯酸羟乙酯发生了酯化反应。将改性前后的纳米 SiO₂ 应用于紫外光固化涂料中, 研究了对涂料黏度和固化速率、涂料固化膜的铅笔硬度和耐磨性能等的影响。结果表明: 改性和未改性的纳米 SiO₂ 都能改善涂料固化膜的铅笔硬度和耐磨性能, 但增大了涂料的黏度, 降低了涂料的光固化速率。当纳米 SiO₂ 的加入量为 4wt%~6wt% 时, 涂料固化膜的性能最佳。和未改性的纳米 SiO₂ 相比, 改性纳米 SiO₂ 在涂料中分散均匀, 所配涂料的黏度低, 光固化速率提高, 固化膜的硬度和耐磨性能得到明显改善。

关键词: 纳米 SiO₂; 丙烯酸羟乙酯; 酯化改性; 杂化涂料; 紫外光固化

引言

有机物配制的紫外光固化涂料固化后, 固化膜的硬度和耐磨性能不足, 加入无机填料能有效地改善这些性能^[1]。纳米 SiO₂ 成本低, 在紫外光固化涂料制备方面有广阔的应用前景。但是, 纳米 SiO₂ 粒径小, 比表面积大, 亲水性能强, 在有机涂料中易团聚, 难以均匀分散, 限制了其优异性能的发挥^[2]。因此, 对纳米 SiO₂ 进行化学修饰改性以提高其在有机涂料中的分散性能成为制备紫外光固化涂料的关键。

纳米 SiO₂ 的化学改性利用纳米 SiO₂ 表面含 Si-OH 的特点, 通过和化学反应将有机物以化学键的形式接枝在纳米 SiO₂ 粒子表面, 使亲水的 Si-OH 基团转化为亲油的 Si-OR 基团。如果有机物含可聚合基团, 改性纳米 SiO₂ 和有机物的相容性能和分散性能改善, 团聚现象少, 参加涂料光聚合, 形成具有有机/无机杂化网络结构的固化膜。纳米 SiO₂ 作为刚性粒子, 对涂料固化膜的物理机械性能起着增强作用^[3]。目前, 对纳米 SiO₂ 化学改性常用的物质是硅烷偶联剂, 该类化合物的硅氧烷基团和纳米 SiO₂ 表面 Si-OH 基团缩合脱醇直接将可聚合有机基团接枝于纳米 SiO₂ 粒子表面^[4~6]。异氰酸酯^[7~9]、二氯亚砷^[10]、硫醇^[11]等也能和纳米 SiO₂ 进行化学反应, 生成的含-NCO、-Cl、-SH 基团的纳米 SiO₂, 进一步和含功能基团的有机化合物反应制备可聚合改性纳米 SiO₂。而用丙烯酸酯对纳米 SiO₂ 直接进行化学改性的研究还未见报道。

本文报道一种经济、有效的纳米 SiO₂ 化学改性方法。该法以对-甲基苯磺酸为催化剂, 用丙烯酸羟乙酯与纳米 SiO₂ 进行酯化反应实现纳米 SiO₂ 的修饰改性。这种改性方法工艺简洁, 制备成本低, 改性后的纳米 SiO₂ 含可聚合的 C=C 双键, 将其用于紫外光固化涂料, 纳米 SiO₂ 在涂料中的分散性能及其涂料固化膜的硬度和耐磨性能都有了明显改善。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

纳米 SiO₂, 平均粒径 40nm, 浙江弘晟材料科技有限公司, 根据文献[12]测得比表面积 620m²/g,

收稿: 2011-03-21; 修回: 2011-06-06;

基金项目: 山西省攻关计划项目(20100321088); 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, 主要从事高分子材料合成和改性研究。E-mail: maguozhang@hotmail.com

Si—OH 值 1.90 mmol/g, 使用前在 110 °C 的温度下真空干燥 8h; 丙烯酸羟乙酯(HEA)、三缩丙二醇双丙烯酸酯(TPGDA)和双酚 A 环氧丙烯酸酯(EA)均为工业品, 天津天骄化工有限公司; 1-羟基环己基苯基甲酮(Irgacur184), 南京翔智飞精细化工有限公司, 工业品; 甲苯、对苯二酚和对-甲基苯磺酸等均为分析纯。所有原料和试剂在使用前未精制。

1.2 纳米 SiO₂ 的修饰改性

在带有温度计、搅拌器和回流分水装置的 500 mL 的四口烧瓶中, 将 15g 纳米 SiO₂ 搅拌分散在 150 mL 甲苯中, 加入 0.6g 对-甲基苯磺酸、0.1g 对苯二酚和 30g 丙烯酸羟乙酯。回流反应至无水生成后, 继续反应 3h。真空过滤, 甲苯洗涤两次, 干燥得白色粉末固体。反应路线如图 1 所示。

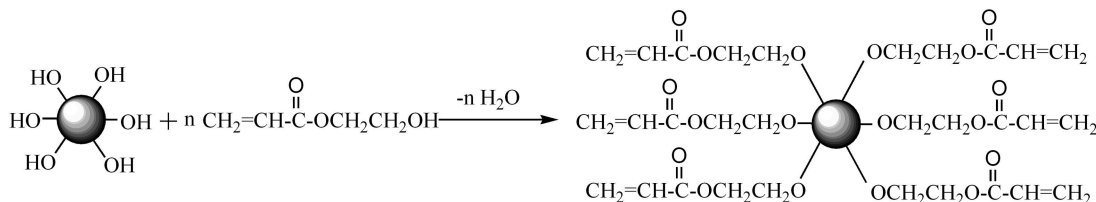


图 1 改性纳米 SiO₂ 的合成路线

Figure 1 Scheme for preparation of modified nanosilica

1.3 产物的表征

将样品与 KBr 研磨压片, 用 Nicolet 360 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)进行结构分析; 在氮气保护、升温速率为 20 °C/min 的条件下, 用 HCT-1 型热重分析仪(北京恒久科学仪器厂)对样品进行 25 °C~800 °C 温度范围的热失重分析, 并计算改性纳米 SiO₂ 的接枝率(G%), 方法如下:

$$G\% = (A - B) / B \times 100$$

A 为改性纳米 SiO₂ 量(mg), B 为纳米 SiO₂ 量(mg)。

1.4 紫外光固化涂料的制备和性能测试

将改性纳米 SiO₂ 应用于紫外光固化涂料, 配方见表 1。为了使杂化涂料性能具有可比性, 根据接枝率测定结果, 计算改性纳米 SiO₂ 中 SiO₂ 的含量, 使对应杂化涂料配方中的纳米 SiO₂ 含量基本相等。涂料制备方法: 将不同原料加入 500 mL 烧杯中, 超声分散 30min, 得紫外光固化涂料。

在 25 °C 温度下, 用 NDJ-7 型旋转式黏度计测定所配涂料的黏度。按文献[13]测定涂料固化速率。固化条件为灯距 30cm 下用 30W 的紫外光固化灯下固化, 吸收峰测定波段为 1650 cm⁻¹ ~ 1600 cm⁻¹。

表 1 紫外光固化涂料配方

Table 1 The formulation of UV curable coatings

Samples	TPGDA/ % (wt)	EA/ % (wt)	Irgan cur 184/ % (wt)	Modified nanosilica/ % (wt)	Nanosilica/ % (wt)
a	48.0	47.0	5.0	—	—
b	48.0	47.0	5.0	2.4	—
c	48.0	47.0	5.0	4.8	—
d	48.0	47.0	5.0	7.1	—
e	48.0	47.0	5.0	9.5	—
b'	48.0	47.0	5.0	—	2.0
c'	48.0	47.0	5.0	—	4.0
d'	48.0	47.0	5.0	—	6.0
e'	48.0	47.0	5.0	—	8.0

1.5 涂料固化膜的制备和性能测试

根据对固化膜性能测定的要求, 将所配涂料涂覆于酒精擦拭过的玻璃片上, 在光固化机上固化 2min, 放置 24h。

将固化膜用 100mL 浓硫酸和 10g 重铬酸钾配制的溶液刻蚀 10min, 用去离子水洗涤至无色, 丙酮浸泡 2h, 干燥, 制备刻蚀固化膜, 喷金后用 JSM-6700F 型场发射扫描电镜(日本电子公司)对刻蚀固化膜进行形貌分析; 按 GB/T 6739-1996 测试固化膜的铅笔硬度; 采用 Taber 磨损仪(广东东莞市优图仪器设备有限公司)对固化膜的耐磨性能进行测试: 耐磨仪两端压臂各加 500g 砝码, 分别进行不同磨转次数的耐磨测试, 记录测试前后固化膜的质量。测定三次, 根据测试前后的平均质量差计算固化膜磨损量。

2 结果与讨论

2.1 改性纳米 SiO₂ 的表征

用红外光谱仪对接枝前后的纳米 SiO₂ 进行分析, 结果如图 2 所示。

在图 2a 中, 纳米 SiO₂ 在 3421cm⁻¹ 和 1637cm⁻¹ 处有较强的 Si—OH 特征吸收峰, 说明纳米 SiO₂ 存在 Si—OH 基团。与 HEA 反应后, 3421cm⁻¹ 处的 Si—OH 吸收峰强度减弱, 在 2957cm⁻¹ 出现了新的 C—H 特征吸收峰, 1708cm⁻¹、1637cm⁻¹ 处分别出现了 C=O 和 C=C 特征吸收峰(见图 2b), 说明 HEA 以化学键的形式接枝到了纳米 SiO₂ 表面。

为了测定改性纳米 SiO₂ 接枝率, 采用热失重法对改性前后的纳米 SiO₂ 进行分析^[14], 结果如图 3 所示。

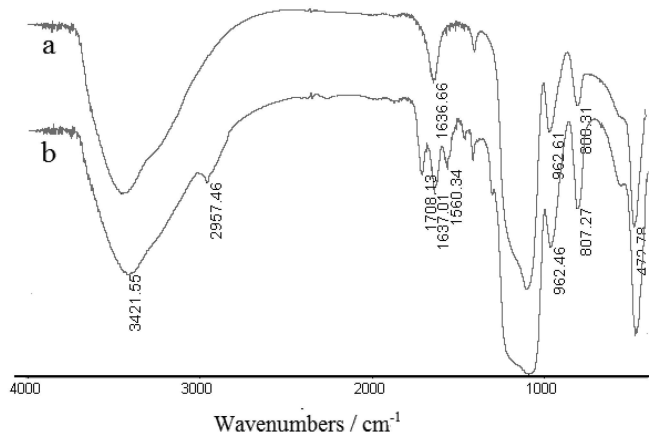


图 2 纳米 SiO₂ (a) 和改性纳米 SiO₂ (b) 的红外光谱图

Figure 2 FT-IR spectra of nanosilica(a) and modified nanosilica(b)

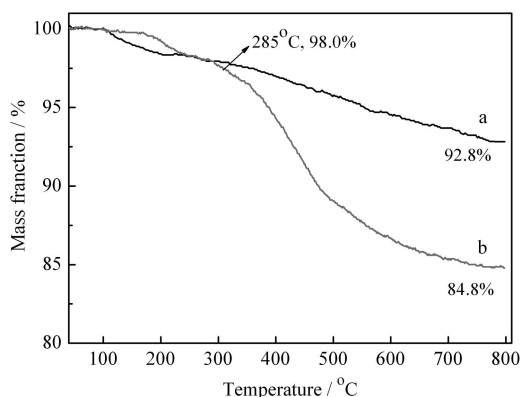


图 3 纳米 SiO₂ (a) 和改性纳米 SiO₂ (b) 的热失重曲线

Figure 3 TG curves of nanosilica(a) and modified nanosilica(b)

由图可知, 纳米 SiO₂ 在 25℃~800℃范围内, 失重率为 7.2%(见图 3a), 是纳米 SiO₂ 粒子表面吸附的水份挥发和受热后 Si—OH 缩合脱水所致。改性纳米 SiO₂ 在 285℃前热失重率为 2.0%, 是其表面吸附有机物的挥发或分解, 在 285℃~800℃之间只有一个热失重区间, 失重率为 13.2%, 是接枝于纳米 SiO₂

表面的丙烯酸羟乙酯的热分解引起的。

利用公式计算出改性纳米 SiO_2 的接枝率约为 15.6%，即在纳米 SiO_2 表面接枝的 HEA 量约为 1.34 mmol/g。纳米 SiO_2 中 $\text{Si}-\text{OH}$ 值为 1.90 mmol/g，约有 70.5% 的 $\text{Si}-\text{OH}$ 和 HEA 发生了酯化反应。用化学滴定法^[12] 测得改性纳米 SiO_2 的 $\text{Si}-\text{OH}$ 含量为 0.58 mmol/g，即有 69.5% 的 $\text{Si}-\text{OH}$ 参加了酯化反应，和热失重分析结果相近。说明纳米 SiO_2 可通过酯化反应进行修饰改性，由于纳米 SiO_2 中 $\text{Si}-\text{OH}$ 的活性不同和接枝后所产生的位阻效应，只有部分 $\text{Si}-\text{OH}$ 可进行酯化反应。

2.2 改性纳米 SiO_2 对涂料黏度的影响及其分散性能

杂化涂料黏度的变化是评价纳米 SiO_2 改性效果的重要指标之一^[15]。图 4 是改性前后纳米 SiO_2 加入量不同时所配涂料黏度的测定结果。

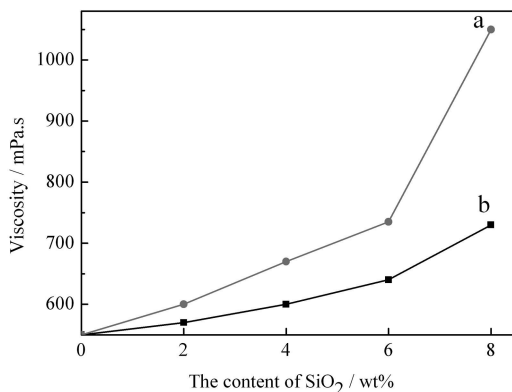


图 4 纳米 SiO_2 (a) 和改性纳米 SiO_2 (b) 所配涂料的黏度

Fig 4 Viscosities for coatings with various amounts of nanosilica (a) and modified nanosilica (b)

由图可知，改性前后的纳米 SiO_2 都使涂料黏度增大，但和纳米 SiO_2 相比，改性纳米 SiO_2 所配涂料的黏度小，且加入量越大，两种涂料的黏度差值越大。其原因是未改性纳米 SiO_2 表面含 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团，和涂料有机物的相容性能差，涂料黏度高。而修饰改性后，纳米 SiO_2 表面疏油的 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团转化为亲油的 $\text{Si}-\text{OR}$ 基团，和涂料中有机物的相容性能提高，涂料黏度降低。

为了进一步了解修饰改性对 SiO_2 在涂料中分散性能的影响，对加入 4% (wt) 改性前后纳米 SiO_2 后 c' 和 c 涂料固化膜刻蚀，并用扫描电镜对其形貌进行观测，结果表明：未改性的纳米 SiO_2 在固化膜中分散不均匀，团聚现象严重（见图 5a）。而改性纳米 SiO_2 在固化膜中基本以单分散状态存在，分散比较均匀（见图 5b）。说明了修饰改性能使 SiO_2 在涂料及其固化膜中保持其纳米尺寸，减少团聚，分散性能提高。

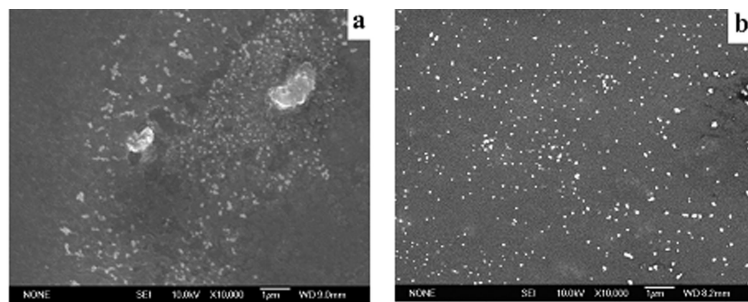


图 5 加入量为 4% (wt) 的纳米 SiO_2 (a) 和改性纳米 SiO_2 (b) 的涂料固化膜刻蚀后的 SEM 图

Figure 5 SEM images for etched films of coatings with 4% (wt) nanosilica (a) and 4% (wt) modified nanosilica (b)

2.3 改性纳米 SiO_2 对涂料固化速率的影响

在涂料的固化过程中，引发剂 Irgacur184 在紫外光照射下分解成自由基，引发涂料中丙烯酸酯进行自由基聚合形成交联聚合物。因此，涂料固化速率实质上是体系中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键向 $\text{C}-\text{C}$ 键的转化速率，

涂料固化机理如图 6 所示。

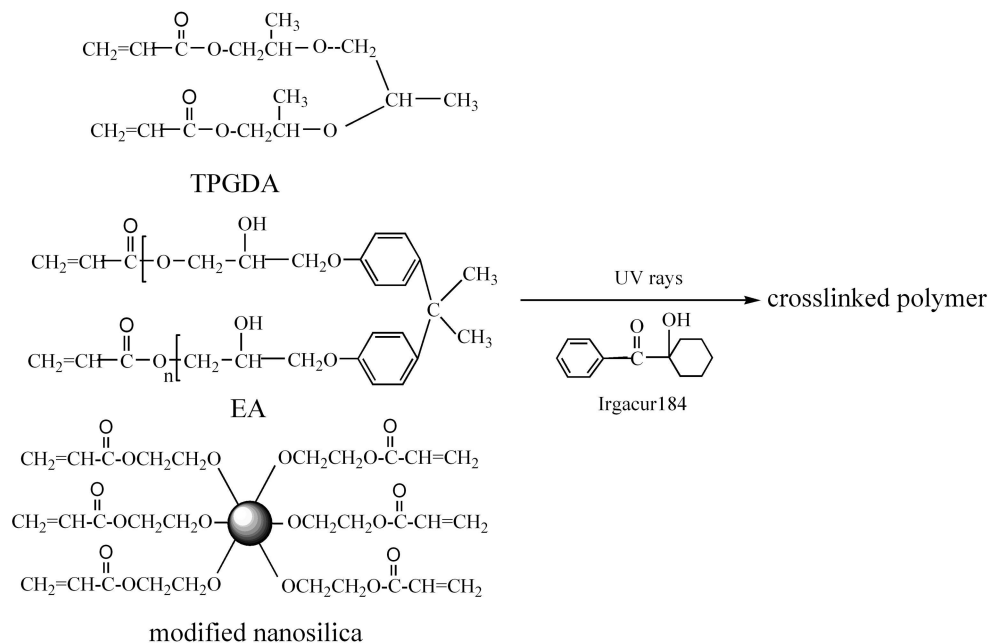


图 6 紫外光固化涂料的固化机理

Figure 6 The curable course of UV curable course

对 a、c'、c 涂料在不同紫外光固化时间内的 C=C 双键转化率进行测定, 结果如图 7 所示。

由图可知, 加入改性前后的纳米 SiO₂ 都会使涂料光固化速率降低, 但与加入未改性纳米 SiO₂ 涂料相比, 加入改性纳米 SiO₂ 的涂料中 C=C 双键转化率较快。其原因是纳米 SiO₂ 经改性后, 团聚现象少, 在涂料中分散性能好, 以纳米粒径存在, 对紫外光的吸收和反射程度相对小, 紫外光照射到底层强度较大, 光引发剂分解速度较快, 引发涂料中 C=C 双键转化速率快^[6,7], 涂料固化速度快。

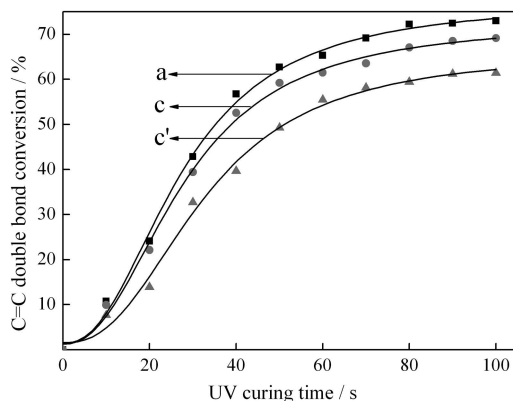


图 7 在不同紫外光照时间内涂料 a(a)、c(c) 和 c'(c') 的 C=C 双键转化率

Figure 7 C=C double bonds conversion for coatings of a(a), c(c), c'(c') at different UV cuing time

2.4 改性纳米 SiO₂ 对涂料固化膜性能的影响

表 2 是用改性前后纳米 SiO₂ 所配涂料固化膜的铅笔硬度和耐磨性能的测定结果。

从表中可以看出, 改性和未改性的纳米 SiO₂ 都能提高涂料固化膜的铅笔硬度和耐磨性能, 但改性后的纳米 SiO₂ 明显优于未改性的纳米 SiO₂。加入 2%(wt) 的纳米 SiO₂ 时, b' 涂料固化膜的铅笔硬度为 3H, 而 b 涂料固化膜的铅笔硬度为 4H; 当 SiO₂ 加入量提高到 4%(wt) 和 6%(wt) 时, 涂料固化膜的铅笔硬度最高, c' 和 d' 涂料固化膜的铅笔为 4H, 而 c 和 d 涂料固化膜的铅笔硬度为 5H; 将加入量提高到

8%(wt)时,e' 涂料固化膜的铅笔硬度降低到 3H,而 e 涂料固化膜的铅笔硬度仍为 4H。涂料固化膜的耐磨性能也表现出相同的规律,当纳米 SiO₂ 加入量为 2~6%(wt)时,涂料固化膜的磨耗随其加入量的增加而逐渐降低,当加入量为 8%(wt)时,磨耗稍有增大。但和 b'、c'、d' 和 e' 涂料相比, b、c、d 和 e 涂料的固化膜磨耗小,说明改性纳米 SiO₂ 所配涂料固化膜的耐磨性能更好。

纳米 SiO₂ 能提高涂料固化膜的铅笔硬度和耐磨性能,其提高程度和纳米 SiO₂ 在涂料中的分散性能及其参与涂料体系聚合的程度有关。

纳米 SiO₂ 在涂料中分散越均匀,涂料固化膜的铅笔硬度越大,耐磨性能越好^[16]。从图 5 可以看出,改性纳米 SiO₂ 和有机物的相容性能提高,在涂料中分散均匀, SiO₂ 含量相同时,改性纳米 SiO₂ 所配涂料固化膜的铅笔硬度大,耐磨性能好。改性纳米 SiO₂ 参与涂料体系光聚合也是提高涂料固化膜性能的另一重要原因。未改性的纳米 SiO₂ 不能参加涂料的聚合,当酯化改性后,接枝于 SiO₂ 表面的丙烯酸酯同涂料中的 TPGDA 和 EA 参加体系交联聚合,形成了具有有机/无机网络杂化结构的交联聚合物,固化膜受到外力作用时,刚性纳米 SiO₂ 粒子具有很强的抗破坏作用,铅笔硬度和耐磨性能得到显著提高^[3~6]。但加入量达到一定程度后,同纳米 SiO₂ 一样,改性纳米 SiO₂ 开始团聚,固化膜的硬度和耐磨性能开始降低。

表 2 紫外光固化涂料固化膜的铅笔硬度和耐磨性能

Table 2 The hardness and anti-abrasion of cured films

Coatings	Pencil hardness	Weight loss / mg		
		100 cycles	200 cycles	300 cycles
a	3H	2 4	5 7	9 6
b / b'	4H / 3H	2 0 / 2 3	5 2 / 5 5	8 7 / 9 4
c / c'	5H / 4H	1 6 / 2 0	3 9 / 5 2	8 0 / 9 2
d / d'	5H / 4H	1 5 / 2 0	3 9 / 5 1	7 8 / 9 1
e / e'	4H / 3H	1 5 / 1 9	3 8 / 4 9	8 1 / 9 3

3 结 论

(1) 利用纳米 SiO₂ 表面含有 Si-OH 基团的特点,以对甲基苯磺酸为催化剂,经丙烯酸羟乙酯酯化,制备表面含 C=C 双键的改性纳米 SiO₂,接枝率达 15.6%,约 70.5%的 Si-OH 基团参加了酯化反应。

(2) 将改性前后的纳米 SiO₂ 应用于紫外光固化涂料中,和纯有机涂料相比,涂料固化膜的硬度和耐磨性都有提高,当加入量为 4~6wt%时,固化膜性能最佳,但涂料黏度增大,光固化速率降低。和未改性的纳米 SiO₂ 相比,改性纳米 SiO₂ 在涂料中的分散性能好,涂料的黏度低,光固化速度快、固化膜硬度和耐磨性能改善程度大。

参考文献:

- [1] 马国章,刘伟,闫涛,许并社. 高分子通报,2011,(3):73~78
- [2] 单薇,廖明义. 高分子通报,2006,(3):1~9
- [3] Bauer F, Flyunt R, Czihal K, Ernst H, Naumov S, Buchmeiser M R. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2007, 265(1): 87~91
- [4] Bauer F, Glasel H J, Decker U, Ernst H, Freyer A. Progress in Organic Coatings, 2003, 47(2): 147~153
- [5] 马国章,闫涛,刘伟,牛润林,许并社. 功能材料,2011,42(3):411~413
- [6] Rajubar Z, Jannesari A, Rastegar S, Montazeri S. Progress in Organic Coatings, 2009, 66(4): 372~376
- [7] Ma G Z, Liu W, Liu X G, Wu J B, Yan T, Xu B S. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(1): 83~88
- [8] 马国章,刘伟,闫涛,魏丽乔,许并社. 高分子学报,2011,(2):178~184
- [9] 欧宝立. 应用化学,2006,23(7):803~807
- [10] 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
- [11] Lee T L, Bowman C N. Polymer, 2006, 47(17): 6057~6065

- [12] 唐洪波, 李萌, 马冰洁. 精细石油化工, 2007, 24(6): 44 ~ 47
- [13] 马国章, 吴建兵, 许并社. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(7): 1780 ~ 1784
- [14] Nishizawa N, Nishimura J, Saitoh H, Fujiki K, Tsubokawa N. Progress in Organic Coatings, 2005, 53(4): 306 ~ 311.
- [15] 曹艳霞, 杜森, 郑强. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3): 17 ~ 20
- [16] 王宏新, 杨绪杰, 刘孝恒, 汪信. 南京理工大学学报, 2005, 29(3): 323 ~ 325

Modification of Nanosilica and its Properties in UV Curable Coating

MA Guo-zhang^{1,2}, LIU Wei^{1,2}, YAN Tao^{1,2}, XU Bing-she²

(1 Shanxi Institute of Applied Chemistry, Taiyuan 030027, China;

2 College of Materials Science and Engineering of Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Modified nanosilica was prepared by esterifying nanosilica with hydroxyethyl acrylate in the presence of p-toluenesulfonic acid. Characterization of the products by Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and thermogravimetric analyzer (TGA) showed that 70. 5% of Si-OH groups on nanosilica could esterify with hydroxyethyl acrylate. Applied in UV curable coatings, unmodified and modified nanosilica could improve the pencil hardness and abrasion resistance of the cured films, the best properties of the films was obtained when addition of nanosilica was from 4wt% to 6wt%, however, the curing rates of coatings decreased and the viscosities of coatings increased. Compared to the coatings with unmodified nanosilica, the coatings with modified nanosilica had lower viscosities, more even dispersion, faster UV curing rate and their cured films had better pencil hardness and abrasion resistance.

Key words: Nanosilica; Hydroxyethyl acrylate; Modification by esterification; Hybrid coating; UV curable