

二氧化硅的有机改性及其在 聚氨酯丙烯酸酯涂料中的应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.05.007

温佳佳 李慧杰 刘兴海
黄 驰 黎厚斌

武汉大学
印刷与包装系
湖北 武汉 430079

摘 要: 通过有机改性, 在二氧化硅 (SiO_2) 表面引入活性双键, 成功地将表面有机功能化的二氧化硅 (FSiO_2) 引入 UV 光固化聚氨酯丙烯酸酯 (PUA) 预聚体中。利用傅立叶红外光谱仪 (FTIR)、光电子能谱表征仪 (XPS)、热重分析仪 (TGA)、X 射线衍射仪 (XRD) 及旋转流变仪等仪器对 FSiO_2 及固化后的 PUA/ FSiO_2 复合材料进行表征和测试, 并研究 FSiO_2 在二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中的分散性。结果表明: SiO_2 表面成功接上有机链段, 接枝率高达 10.1%; 有机改性后的 FSiO_2 在 DMF 中的分散性能相比于 SiO_2 得到了较大的提升; FSiO_2 在一定程度上提高了 PUA 涂料的耐热性、凝胶率和水接触角, 同时有助于提高涂料铅笔硬度。

关键词: 二氧化硅; 有机改性; 聚氨酯丙烯酸酯; 涂料; UV 光固化

中图分类号: TQ325.7 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2017)05-0042-08

0 引言

聚氨酯丙烯酸酯 (polyurethaneacrylate, PUA) 因其具有良好的耐磨耗性能, 优良的附着力、柔韧性、硬度、耐腐蚀性、光稳定性及耐候性等, 在紫外光 (ultraviolet radiation, UV) 固化涂料中被广泛应用^[1]。但是具有绝缘性能的 UV 光固化 PUA 涂料的热稳定性较差, 且拉伸强度不高, 因而限制了 PUA 的应用领域。由于聚合物纳米复合材料既能体现出纳米微粒尺寸小、比表面积大、表面效应强等特点, 又能保持聚集体自身的优异性能, 从而使其在涂料、医用材料、催化剂、包装材料等领域有着广泛的应用前景。

通过向 PUA 基体树脂中填充 ZnO , SiO_2 , ZrO_2 等材料能够在一定程度上改善 PUA 的力学性能和耐热

性能, 从而拓宽了 PUA 的应用领域^[2-9]。PUA/ SiO_2 复合材料兼具纳米 SiO_2 和 PUA 两者独特的优异性能, 同时具备纳米复合材料的优异性能, 如: 高拉伸强度, 良好的耐热性能及表面性能。由于 SiO_2 在 PUA 基体树脂中极易团聚, 且无机 SiO_2 与有机 PUA 的相容性较差, 因此有必要对 SiO_2 的表面进行特定的化学修饰, 从而使其能够在 PUA 基体树脂中以一次结构的形式均匀地分散。 SiO_2 粒子表面存在着不饱和残键和不同键合状态的羟基^[3], 其表面活性较高, 因而有利于对其进行表面化学改性^[3-5, 10-11]。

本文采用甲苯-2, 4-二异氰酸酯 (toluene-2, 4-diisocyanate, TDI) 与 SiO_2 表面的活性羟基发生缩合反应^[10, 12-15], 再用丙烯酸羟乙酯 (hydroxyethyl

收稿日期: 2017-07-24

作者简介: 温佳佳 (1993-), 女, 河南洛阳人, 武汉大学硕士生, 主要研究方向为 UV 固化涂料,

E-mail: whu2018wenjjia@163.com

通信作者: 刘兴海 (1978-), 男, 湖北襄阳人, 武汉大学副教授, 主要从事智能包装方面的教学与研究,

E-mail: liuxh@whu.edu.cn

acrylate, HEA) 封端, 进而将活性双键引入 SiO₂ 的表面, 并成功地将表面有机功能化的二氧化硅(FSiO₂) 引入 UV 光固化 PUA 涂料中。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

1.1.1 试剂

乙醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水: 实验室自产; N, N-二甲基甲酰胺 (N, N-dimethylformamide, DMF): 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 气相二氧化硅: 市售; 甲苯-2, 4-二异氰酸酯 (TDI): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 丙烯酸羟乙酯 (HEA): 质量分数为 96%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 二月桂酸二丁基锡 (dibutyltin dilaurate, DBTDL): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 对苯二酚: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 氯仿: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG): $M_n=1\ 000$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 1, 6-己二醇二丙烯酸酯 (1, 6-hexanediol diacrylate, HDDA): 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 3-(异丁烯酰氧) 丙基三甲氧基硅烷 (KH570): 质量分数为 97%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 二苯基(2, 4, 6-三甲苯甲酰基) 氧化膦 (TPO): 质量分数为 97%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 增黏剂: 市售。

1.1.2 仪器

电子天平: BS-224S 型, 德国利多塞斯集团; 恒温油浴锅: SC-15A 型, 郑州长城科技工贸有限公司; UV 光固化机: IKW-200-2 型, 勤诚机械设备厂; 铅笔硬度计: QHQ 型, 天津市华视科技发展公司; 红外光谱仪 (FTIR): Nicolet Avatar 360 型, 美国 Thermo Nicolet 公司; X 射线光电子能谱仪 (XPS): ESCALAB 250Xi 型, 英国 Thermo Fisher Scientific 公司; 热重分析仪: Setsy 16 型, 法国 Setaram 公司; 紫外可见近红外分光光度计 (UV-Vis-NIR): UV3600 型, 日本岛津公司; X 射线衍射仪: D8 型, 德国 Bruker 公司; 旋转流变仪: Kinexus Pro+ 型, 英国 Malvern 仪器。

1.2 实验过程

1.2.1 二氧化硅的有机改性

将 0.6 g SiO₂ 分散在 DMF 中, 超声分散 20

min, 得到分散均匀的悬浮液。将悬浮液倒入 250 mL 的装有冷凝回流管和恒压滴液漏斗的三口烧瓶中。在恒压滴液漏斗中加入 10 mL DMF、8.708 g TDI 和 0.2 g DBTDL, 在 70 °C 条件下逐滴缓慢地加入烧瓶中。反应 3 h 后, 将体系冷却至 50 °C, 加入 0.1 g 对苯二酚, 并逐滴加入 12.19 g HEA 和 10 mL DMF 的混合液。反应 12 h 后, 将体系冷却至室温用氯仿洗涤, 并离心悬浮液多次, 将改性物在索氏提取器中抽提 48 h, 最后用去离子水洗涤离心 2 次。将产物在 35 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h, 充分研磨后得到有机改性后的碳微球 FSiO₂。SiO₂ 的接枝反应过程如图 1 所示。本实验以反应物 TDI 和 HEA 的浓度来控制接枝率, 并通过 TGA 测试和 XPS 测试, 得出 SiO₂ 纳米粒子的表面接枝率。

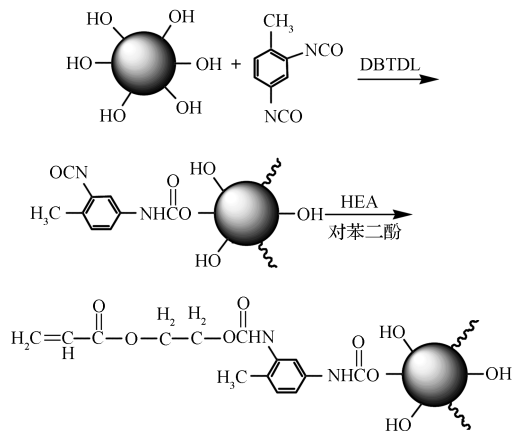


图 1 SiO₂ 的接枝反应过程

Fig. 1 The grafting reaction process of SiO₂

1.2.2 改性前后二氧化硅在有机溶液及酸碱溶液中的分散性

称取 SiO₂ 和 FSiO₂ 各 0.006 g, 分别放在干燥的试剂瓶中, 加入等量的 DMF 溶液, 超声 30 min 后静止放置, 每隔一定时间观察其分散状态。取静置 18 h 后的上清液, 用 UV3600 型紫外可见分光光度计测定样品在室温状态下的分散性, 分散性高低可通过吸收峰的强弱来判断。

分别配置 pH 值为 2 和 4 的磷酸溶液, 以及 pH 值为 10 和 12 的 NaOH 溶液。称取 SiO₂ 和 FSiO₂ 各 0.006 g, 分别放在干燥的试剂瓶中, 加入 pH 值不同的酸、碱溶液, 研究 SiO₂ 的分散性, 并以蒸馏水为参照物。将装有样品和溶剂的试剂瓶超声 30 min 后, 静止放置, 每隔一定时间观看其分散状态。1 d 后取其上清液, 用 UV3600 型紫外可见分光光度计测定样品在室温状

态下的分散性。

1.2.3 改性后二氧化硅表面接枝率的测定

改性二氧化硅在索氏提取器中抽提 48 h 后, 能够将没有接枝到二氧化硅表面的反应物完全去除掉。二氧化硅表面的接枝率的计算如式 (1) 所示。

$$\text{接枝率} = \frac{\text{改性二氧化硅表面接枝聚合物的质量}}{\text{改性二氧化硅的质量}}, \quad (1)$$

式中改性二氧化硅表面接枝聚合物的质量为 TGA 测试中损失的质量。

1.2.4 聚氨酯丙烯酸酯预聚体 PUA-1000 的合成

在装有冷凝回流管的三口烧瓶中加入 15 g 真空干燥后的 PEG-1000, 升温至 75 °C, 加入 0.2 g DBTDL, 将 5.2 g TDI 和 5 mL 丙酮的混合液放入恒压滴液漏斗中, 并逐滴加入三口烧瓶中。反应 3 h 后, 将体系冷却至 45 °C, 加入 0.2 g 对苯二酚, 并缓慢加入 3.7 g HEA 和 5 mL 丙酮的混合液。当反应体系中的—NCO 的质量分数接近 1% 时即可停止反应, 加入少量乙醇使反应体系中剩余的—NCO 反应完全, 最终得到聚氨酯丙烯酸酯预聚体 PUA-1000。

1.2.5 UV 光固化涂料的制备

将 PUA 预聚体与 HDDA 活性稀释剂按照质量比 8:2 混合, 加入适量的乙醇、质量分数为 2% 的光引发剂 TPO、质量分数为 4% 的增黏剂及质量分数为 4% 的 KH570。充分混合均匀后分别加入一定量 (质量分数分别为 0%, 0.1%, 0.5%, 1.0%) 的 FSiO₂ 或质量分数为 1.0% 的 SiO₂, 分别记为 PUA, PUA/FSiO₂-1, PUA/FSiO₂-2, PUA/FSiO₂-3, PUA/SiO₂。将上述混合物超声 20 min 后, 将混合均匀的混合物放置在通风厨中 1 h, 以除去体系中的乙醇溶剂。将混合物倒入聚四氟乙烯模具中, 在 UV 固化机中固化一定时间, 即可得到 UV 光固化涂料。

1.2.6 UV 固化涂料凝胶率的测定

将 UV 固化膜切成 20 mm × 20 mm × 1 mm 的尺寸, 分别称取质量, 记为 m_0 。将 UV 固化膜分别放置在甲苯溶液中, 常温储存 48 h 后, 取出放置在 60 °C 的真空干燥箱中。12 h 后, 取出固化膜, 分别称取质量, 记为 m_1 。凝胶率 = $(m_1/m_0) \times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 2 所示为 PUA-1000 的 FTIR 图谱。图中在 3 513 cm⁻¹ 及 3 297 cm⁻¹ 处为 N—H 键的伸缩振动峰,

1 536 cm⁻¹ 处为 N—H 键的弯曲振动峰, 1 732 cm⁻¹ 处为酯基 (—COO—) 的伸缩振动峰, 这些峰表明氨基甲酸酯的存在。1 636 cm⁻¹ 处为碳碳双键 (C=C) 的伸缩振动峰, 1 410 cm⁻¹ 处为碳碳双键上的碳氢键 (C—H) 的伸缩振动峰, 990 cm⁻¹ 和 948 cm⁻¹ 处为碳碳双键上的碳氢键 (C—H) 的平面内弯曲振动峰, 1 601 cm⁻¹ 和 810 cm⁻¹ 处为碳碳双键上的碳氢键 (C—H) 的平面外弯曲振动峰, 这些峰的存在表明 HEA 已经成功引入分子链中。此外, 在 2 233 cm⁻¹ 处没有—NCO 的特征吸收峰。综上表明 PUA-1000 已经制备成功。

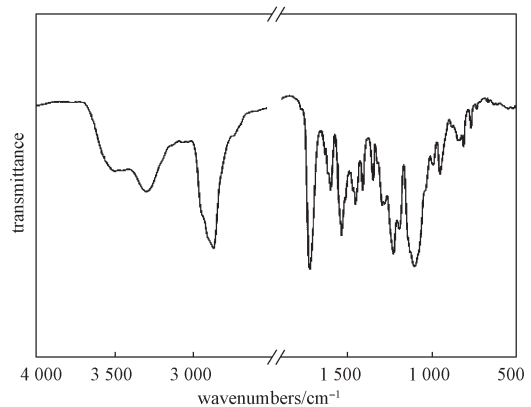


图 2 PUA-1000 的 FTIR 图谱

Fig. 2 The FTIR spectra of PUA-1000

SiO₂ 和 FSiO₂ 的 FTIR 图谱如图 3 所示。

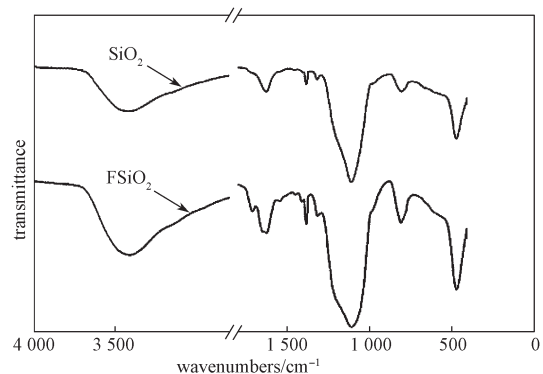


图 3 SiO₂ 和 FSiO₂ 的 FTIR 图谱

Fig. 3 The FTIR spectra of SiO₂ and FSiO₂

SiO₂ 的 FTIR 图谱中出现以下特征吸收峰: 474 cm⁻¹ 处是 Si—Si 键的弯曲振动峰; 1 109 cm⁻¹ 和 802 cm⁻¹ 处分别是 Si—O 键的对称伸缩振动峰和非对称伸缩振动峰; 3 440 cm⁻¹ 和 1 633 cm⁻¹ 处是 SiO₂ 表面羟基的伸缩振动峰。与 SiO₂ 相比, FSiO₂ 的 FTIR 图谱中出现以下特征峰: 1 714 cm⁻¹ 处是氨基甲酸酯基中 C=O 键的伸缩振动峰; 氨基甲酸酯基中 C—O 键

在 1196 cm^{-1} 处的特征峰没有出现, 可能是与 1109 cm^{-1} 处的峰重合了; 1619 cm^{-1} 和 1543 cm^{-1} 处的峰分别是 C—N 键的伸缩振动峰和 N—H 键的弯曲振动峰, 即所谓的 Amide I 和 Amide II vibrationstretch 峰; 1654 cm^{-1} 和 810 cm^{-1} 处是 C=C 的特征峰; 1410 cm^{-1} 处是 C=C 键上 C—H 键的弯曲振动峰。这些新的峰的出现表明 TDI 和 HEA 已成功地接枝到 SiO_2 的表面。

2.2 FSiO₂ 的 XPS 及 TG 结果分析

对 FSiO₂ 进行光电子能谱表征, FSiO₂ 的 XPS 图谱如图 4 所示。由图可知, 在 FSiO₂ 表面检测到了 C, O, N, Si 4 种元素; 在电子结合能为 400 eV 处出现了 N1s 峰, 电子结合能为 285 eV 处出现了 C1s 峰; C, O, N, Si 的质量分数分别为: 10.46%, 53.36%, 4.4%, 31.79%。

对 FSiO₂ 的 C1s 图谱进行分峰处理后的结果如图 5 所示。由图可知, 在电子结合能为 284.38, 284.98, 285.94, 288.10 eV 处的峰分别为 C—C、C—N、C—O、O—C=O 键的特征峰。这些特征峰的存在表明 FSiO₂ 表面存在 PU (polyurethane) 结构。

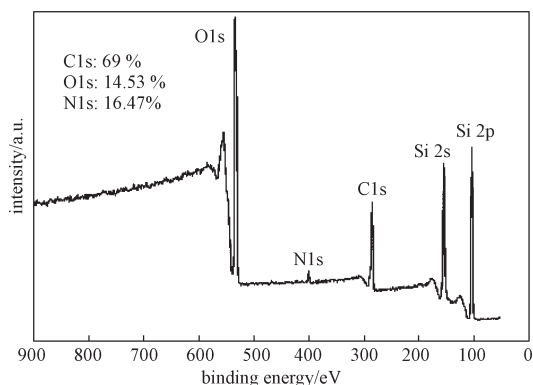


图 4 FSiO₂ 的 XPS 图谱
Fig. 4 The XPS spectra of FSiO₂

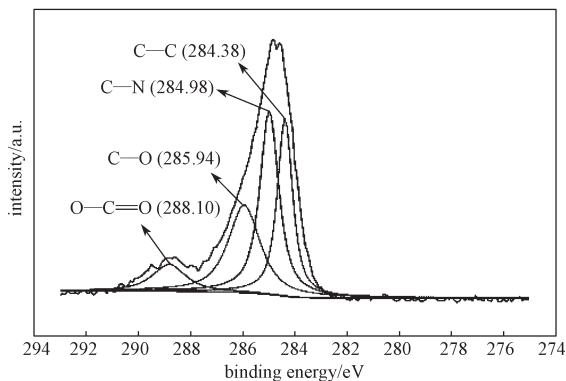


图 5 FSiO₂ 的 C1s 图谱
Fig. 5 The C1s spectra of FSiO₂

图 6 为 FSiO₂ 和 SiO_2 的 TG (thermogravimetric analysis) 图谱。由图可知, FSiO₂ 的热稳定性较 SiO_2 的热稳定性有所下降, SiO_2 在整个升温过程中基本没有失重, FSiO₂ 在 200~500 °C 范围内失重较为明显。从 TG 图中可以看出, FSiO₂ 表面 PU 结构的接枝率为 10.1%, 接枝率较高。

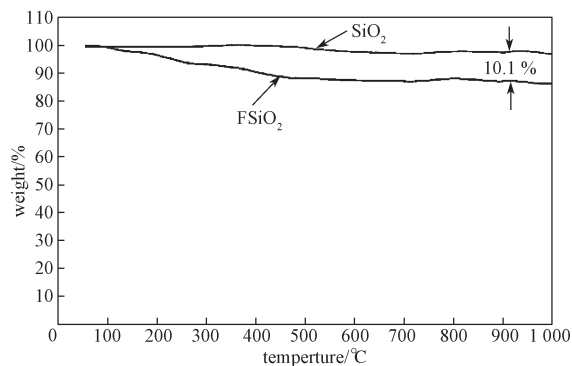


图 6 SiO_2 和 FSiO₂ 的 TG 图谱
Fig. 6 The TG spectra of SiO_2 and FSiO₂

2.3 二氧化硅改性前后在溶剂中的分散性

由于 SiO_2 的有机改性是在 DMF 中进行的, 因此选择 DMF 作为溶剂考察二氧化硅改性前后在 DMF 中的分散性。FSiO₂ 和 SiO_2 的悬浮液 UV-Vis 的测试结果如图 7 所示。从图中可以看出, FSiO₂ 在 196 cm^{-1} 处的吸收峰比 SiO_2 在 196 cm^{-1} 处的吸收峰强, 即 FSiO₂ 悬浮液的吸光度比 SiO_2 悬浮液的吸光度强, 这表明 FSiO₂ 在 DMF 中的分散性比 SiO_2 的分散性好。

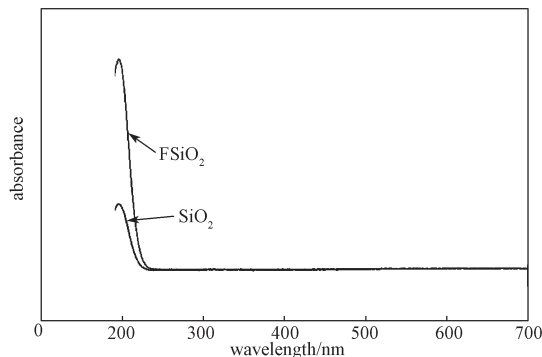


图 7 FSiO₂ 和 SiO_2 的悬浮液的 UV-Vis 图谱
Fig. 7 The UV-Vis spectra of FSiO₂ and SiO_2

2.4 流变行为研究

对 FSiO₂ UV/PUA 光固化纳米复合涂料的流变行为进行了研究, 其结果如图 8 所示。由图可知, 纯 PUA 预聚体表现出明显的牛顿流体行为, 在研究范围内其黏度基本与剪切速率无关; PUA/ SiO_2 复合材料体系表现出的剪切变稀行为比 PUA/FSiO₂ 复合

材料体系表现出的剪切变稀行为更为明显。这表明 PUA 与 SiO₂ 之间存在较明显的相互作用现象,且随着 FSiO₂ 含量的增加 PUA/FSiO₂ 复合材料的剪切变稀行为逐渐增加。这可能是因为 SiO₂ 表面的一OH 与 PUA 分子链中的羰基或氨基甲酸酯键形成氢键;也可能是因为改性后的 FSiO₂ 与 PUA 之间,主要是 SiO₂ 表面接枝的有机物与 PUA 基体分子间的相互作用,从而使得 FSiO₂ 在 PUA 中有良好的分散性。这些结果表明 SiO₂ 表面的化学结构是影响复合材料黏度的主要因素。

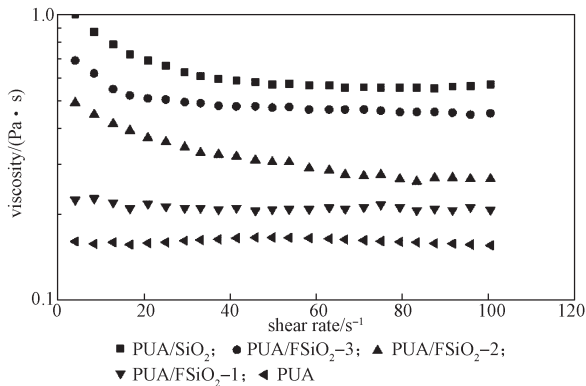


图 8 FSiO₂ 和 SiO₂ 对 PUA 复合材料流变性能的影响
Fig. 8 Effect of FSiO₂ and SiO₂ on rheological properties of PUA Composites

2.5 UV 固化涂料的性能及 XRD 结果分析

UV 固化涂料的热重测试图谱如图 9 所示。从图 9 中可以看出,所有样品都有两个失重阶段。第一个阶段的起始失重温度在 287~303 °C 内,DTG 的峰值温度在 330 °C 附近,其中 PUA/FSiO₂-2 的 DTG 起始失重温度和峰值温度最高,分别为 303 °C 和 340 °C,此阶段为 PUA 分子链中硬段部分的热分解。第二个阶段的起始分解温度在 410 °C 附近,DTG 的峰值温度在 417 °C 附近,此阶段为 PUA 分子链中软段部分

的热分解。加入 FSiO₂ 或 SiO₂ 后 UV 固化涂料具有相对较好的热稳定性,如表 1 所示。从图 9a 中可以看出,UV 固化涂料的 TG 曲线具有较好的光滑性,这说明 UV 固化涂料 PUA 分子链具有良好的流动性,在加热时能够及时地将热分散;此外, SiO₂ 或 FSiO₂ 的加入不仅没有影响 PUA 分子主链的运动,而且对于局部热的分散起到了促进作用。

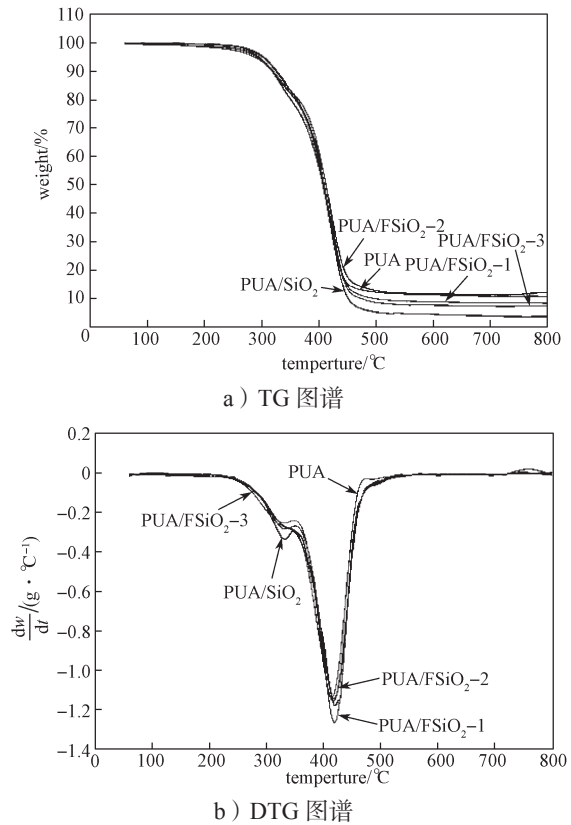


图 9 UV 固化涂料的热重测试图谱
Fig. 9 The thermogravimetric Analysis of UV cured coating

图 10 为 UV 固化涂料的接触角测试图,其结果如表 1 所示。

表 1 UV 固化涂料的性能

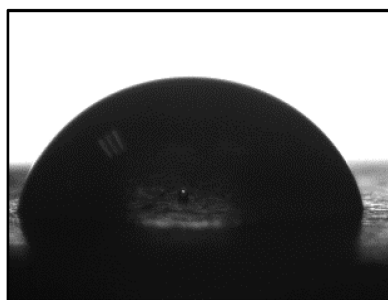
Table 1 Properties of UV cured film

样品	$T_{3\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}2}/^{\circ}\text{C}$	凝胶率/%	吸水率/%	水接触角/($^{\circ}$)	铅笔硬度
PUA	287	409	329	415	94	52.00	72	H
PUA/FSiO ₂ -1	301	412	334	420	99	43.48	84	2H
PUA/FSiO ₂ -2	303	412	340	419	99	31.58	105	4H
PUA/FSiO ₂ -3	295	408	338	417	98	30.00	107	5H
PUA/SiO ₂	293	407	331	420	95	41.67	105	4H

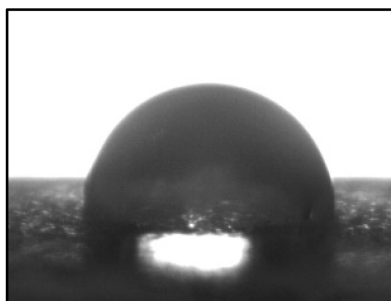
注: $T_{3\%}$ 是起始失重温度,即失重率为 5% 时的温度; $T_{50\%}$ 是失重率为 50% 时的温度; $T_{\text{max}1}$ 是第一个失重阶段最大失重率对应的温度; $T_{\text{max}2}$ 是第二个失重阶段最大失重率对应的温度。

从表 1 中可以看出: UV 固化涂料 PUA 的凝胶率为 94%, 吸水率为 52.00%, 水接触角为 72°, ,

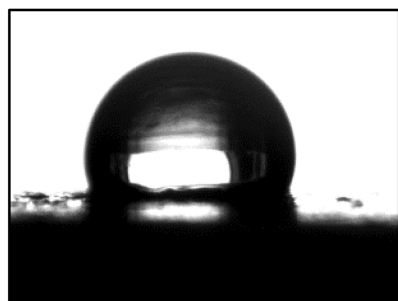
表现出一定的亲水性, 铅笔硬度为 H。加入 SiO_2 后, UV 固化涂料的凝胶率基本不变, 吸水率降低至 41.67%, 水接触角达到 105° , 铅笔硬度提高至 4H。加入 FSiO_2 后, UV 固化涂料的凝胶率达到 98% 以上, 吸水率降低到 30.00%~43.48%, 水接触角得到提高, 亲水性能有所降低, 特别是 $\text{PUA}/\text{FSiO}_2-3$, 其水接触角达到 107° , 表现出明显的疏水性。凝胶率的提升表明, FSiO_2 表面上的活性双键参与到基体树脂 PUA 的 UV 固化过程。此外, 加入 FSiO_2 或 SiO_2 后 UV 固化涂料的铅笔硬度得到了提高, 最高达 5H。在加入量相同的情况下, FSiO_2 的增强效果比 SiO_2 好, 可能的原因是: 1) SiO_2 表面接枝上有机物后, 使其在 PUA 预聚物中有更好的分散性, 团聚现象减少; 2) SiO_2 表面有机改性后, 其表面被引入碳碳双键 ($\text{C}=\text{C}$), 在 UV 光照下, 其表面的双键和 PUA 预聚体中的双键发生缩合反应, 从而增强了界面相互作用。



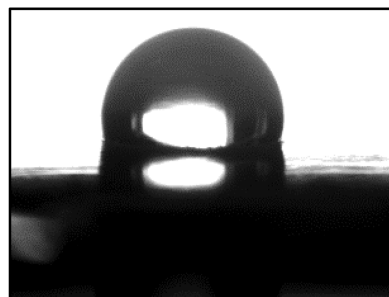
a) PUA



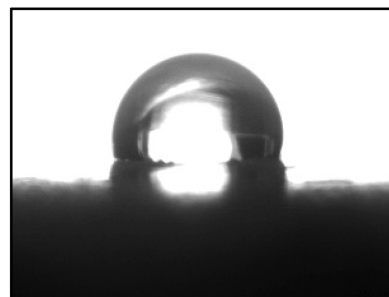
b) $\text{PUA}/\text{FSiO}_2-1$



c) $\text{PUA}/\text{FSiO}_2-2$



d) $\text{PUA}/\text{FSiO}_2-3$



e) PUA/SiO_2

图 10 UV 固化涂料的接触角测试图

Fig. 10 The contact angle of UV curing coating

UV 固化涂料的 XRD 衍射图谱如图 11 所示。

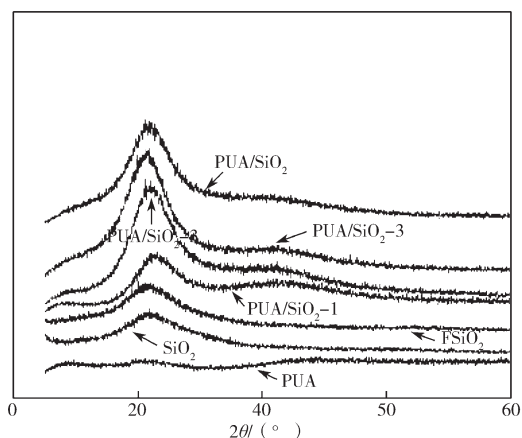


图 11 UV 固化膜的 XRD 衍射图谱

Fig. 11 X-ray diffractograms of UV cured films

由图 11 可知, 纯 PUA 固化膜在 20° 附近的衍射峰不太明显, 文献 [16] 表明 20° 附近的衍射峰是 PUA 分子链中无定形相的衍射峰。所有的 PUA 复合材料在 20° 附近有一个扩散的衍射峰, 这个峰归因于 PUA 分子链段中无定形链段的短距离排列, 以及 PUA 分子链段中形成的均匀的三维网络状结构。 SiO_2 和 FSiO_2 在 20° 附近也出现一个扩散的衍射峰, 这个峰是典型的非晶性二氧化硅的衍射峰。随着 FSiO_2 含量的增加 UV 固化膜的衍射峰的峰宽和峰高

逐渐增加。对比 PUA/SiO₂ 和 PUA/FSiO₂-3 的 XRD 图谱, 在 20° 附近两者峰宽相近, 前者峰高明显低于后者的峰高。这表明 FSiO₂ 与基体树脂之间存在较强的相互作用^[6-8], 且随着 FSiO₂ 含量的增加, 两者之间的相互作用逐渐增加, 且当含量相同时, SiO₂ 与 PUA 之间的相互作用比 FSiO₂ 与 PUA 之间的相互作用小。上述这些现象进一步表明 FSiO₂ 是以化学键的形式与 PUA 分子链相结合。

3 结语

通过对 SiO₂ 进行特定的化学修饰, 在其表面上引入具有光化学活性的碳碳双键, 即 FSiO₂。分散性实验表明, 与 SiO₂ 相比, FSiO₂ 在溶剂 DMF 中有较好的分散性。流变实验表明 SiO₂ 表面的化学结构是影响复合材料黏度的主要因素。将 FSiO₂ 引入 UV 光固化 PUA 涂料体系后, 与 PUA 涂料相比, 复合材料固化后的热性能有所提高, 吸水率明显降低; 当 FSiO₂ 的质量分数为 1.0% 时, 铅笔硬度提高到 5H, 且表现出一定的疏水性。

参考文献:

- [1] 温佳佳, 王迪, 刘兴海, 等. UV 固化聚氨酯丙烯酸酯涂料的合成及性能研究 [J]. 包装学报, 2017, 9(3): 65-71.
WEN Jiajia, WANG Di, LIU Xinghai, et al. Research on Synthesis and Properties of UV Curable Polyurethane Acrylate[J]. Packaging Journal, 2017, 9(3): 65-71.
- [2] 祁元春. 紫外光固化脂环族聚氨酯丙烯酸酯涂膜的合成及其改性研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
QI Yuanchun. Study on Synthesis and Modification of UV-Cured Polyurethane Acrylate Films[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [3] 钟萍, 钟银花, 袁兴. 纳米二氧化硅改性环氧涂料在建筑护栏中的防护应用 [J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(6): 243-246.
ZHONG Ping, ZHONG Yinhua, YUAN Xing. Application of Nano-SiO₂ Modified Epoxy Coating to the Protection of Building Guardrail[J]. Electroplating & Finishing, 2014, 33(6): 243-246.
- [4] 郑林禄, 马强, 朱梅花, 等. 纳米二氧化硅改性聚氨酯的制备及应用研究进展 [J]. 化学工程与装备, 2015(6): 203-205.
ZHENG Linlu, MA Qiang, ZHU Meihua, et al. Development of Preparation and Application of Nanosilica Modified Polyurethane[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2015(6): 203-205.
- [5] 王亚强, 李玉平, 郑廷秀, 等. 超细二氧化硅改性及其在建筑涂料中的应用 [J]. 非金属矿, 2004, 27(3): 18-19.
WANG Yaqiang, LI Yuping, ZHENG Tingxiu, et al. Modification of Ultrafine Silica and Its Application in Architectural Coatings[J]. Non-Metallic Mines, 2004, 27(3): 18-19.
- [6] QIU F, XU H, WANG Y, et al. Preparation, Characterization and Properties of UV-Curable Waterborne Polyurethane Acrylate/SiO₂ Coating[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2012, 9(5): 503-514.
- [7] KARATA Ş S, KIZILKAYA C, KAYAMAN-APOHAN N, et al. Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived UV-Curable Organo-Silica-Titania Hybrid Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 60(2): 140-147.
- [8] ZHANG S W, LIU R, JIANG J Q, et al. Facile Synthesis of Waterborne UV-Curable Polyurethane/Silica Nanocomposites and Morphology, Physical Properties of Its Nanostructured Films[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 70(1): 1-8.
- [9] WU D M, Qiu F X, XU H P, et al. Preparation, Characterization, and Properties of Environmentally Friendly Waterborne Poly(Urethane Acrylate)/Silica Hybrids[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(3): 1683-1695.
- [10] 钱翼清, 范牛奔, 孟海兵. TDI 改性纳米 SiO₂ 表面 [J]. 功能材料, 2001, 32(6): 652-654.
QIAN Yiqing, FAN Niuben, MENG Haibing. Modifying the Nano-SiO₂ Surface with TDI[J]. Journal of Functional Materials, 2001, 32(6): 652-654.
- [11] 张云浩, 翟兰兰, 王彦, 等. 硅烷偶联剂 KH-570 表面改性纳米 SiO₂ [J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(5): 754-756.
ZHANG Yunhao, ZHAI Lanlan, WANG Yan. Surface Modification of Nano-SiO₂ by Silane Coupling Agent 3-(Moreethacryloyloxy)Phenyltrimethoxysilane[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2012, 30(5): 752-756.
- [12] CHE J F, XIAO Y H, WANG X, et al. Grafting Polymerization of Polyacetal onto Nano-Silica Surface Via Bridging Isocyanate[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(8): 4578-4584.
- [13] OU B L, LI D X. Preparation of Polystyrene/Silica

- Nanocomposites by Radical Copolymerization of Styrene with Silica Macromonomer[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2007, 50(3): 385-391.
- [14] OU B L, LI D X. Preparation of Well-Defined Polystyrene/Silica Hybrid Nanoparticles by ATRP[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2008, 51(1): 51-57.
- [15] LI L, PAN S J, PANG X Z, et al. Fabrication of a Coumarin-Driven Switchable Superhydrophobic Silica Surface by Photochemistry[J]. Soft Matter, 2012, 8(28): 7357-7360.
- [16] QIU F X, XU H P, Wang Y Y, et al. Preparation, Characterization and Properties of UV-Curable Waterborne Polyurethane Acrylate/SiO₂ Coating[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2012, 9(5): 503-514.

Organic Modification of Silica and Its Application in Polyurethane Acrylate Coatings

WEN Jiajia, LI Huijie, LIU Xinghai, HUANG Chi, LI Houbin

(Department of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

Abstract: Active double bonds were introduced onto the surface of silica (SiO₂) through organic modification, and the surface functionalized silica (FSiO₂) was successfully introduced into UV light-cured polyurethane acrylate (PUA) prepolymer. Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Thermogravimetric Analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) and Rotary rheometer were used to characterize and test SiO₂, FSiO₂ and PUA/FSiO₂ composite, with the stability of SiO₂ and FSiO₂ in dimethyl formamide (DMF) studied as well. The results showed that organic chain segments were successfully connected to the surface of OCMSs and the grafting rate was as high as 10.1%. Compared with SiO₂, FSiO₂ after organic modification had better dispersion in DMF. Besides, FSiO₂ was conducive to improving the heat resistance, gel rate and water contact angle of PUA coatings to certain extent, and it also helped to increase the pencil hardness of the coatings.

Keywords: silica; organic modification; polyurethane acrylate; coating; UV-curable