

科学研究

季铵盐型倍半硅氧烷/甲基丙烯酸缩水甘油酯 复合材料的制备及其性能研究

舒泉水 陈仕平 张 鹏 孙复钱* 王小玉 曾国屏

(江西省科学院应用化学研究所,南昌 330029)

摘 要 以合成的季铵盐型倍半硅氧烷(QPOSS)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)以及阳离子光引发剂复合组成固化体系,通过紫外光照固化制备 QPOSS/GMA 复合材料,研究 QPOSS 分子结构和含量对复合材料性能的影响。结果表明:复合材料在 150~160℃ 出现结晶放热峰,材料结晶性随 QPOSS 含量增大而增大,随 QPOSS 分子结构中季铵盐基团摩尔比的增大而增大,季铵盐基团碳链长度对复合材料结晶性影响不明显。复合材料表面亲水性随 QPOSS 含量增大而增大,随 QPOSS 分子结构中季铵盐基团摩尔比的增大而增大,季铵盐基团碳链长度对复合材料亲水性影响不明显。X 射线能谱分析结果表明,随着 QPOSS 含量增大,碳元素含量和氮元素含量增大,氧元素含量和硅元素含量减小。随着季铵盐基团摩尔比的增大,材料表面硅元素含量减小,氮元素含量增大。随着季铵盐基团中碳链长度的增大,材料表面碳元素含量和氮元素含量增大,氧元素含量和硅元素含量减小。

关键词 季铵盐型倍半硅氧烷,甲基丙烯酸缩水甘油酯,光固化

Preparation and property of QPOSS/GMA composite

Shu Quanshui Chen Shiping Zhang Peng Sun Fuqian Wang Xiaoyu Zeng Guoping

(Applied Chemical Institute of Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330029)

Abstract Quaternary ammonium functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane (QPOSS) and glycidyl methacrylate(GMA) as well as cationic photoinitiator were mixed as composite UV curing system. Then the system was UV cured to prepare composite material. The influence of the content and molecular structure of QPOSS on the properties of composite were investigated. The results showed that recrystallization with exothermic peak at 150~160℃ increased with increasing the content of QPOSS. Recrystallization also increased with the increasing of the mole ratio of amino group in QPOSS molecular structure. While length of carbon chain had little influence on recrystallization. Water contact angle decreased with QPOSS content increasing. Water contact angle also decreased with the increasing of the mole ratio of amino group in QPOSS molecular structure. While length of carbon chain had little influence on water contact angle. The XPS results showed that C and N content increased, while Si and O content on the surface of composite material decreased as QPOSS content increasing. N content increased, while Si content on the surface of composite material decreased as increasing the amino group in QPOSS molecular structure. C and N content increased, while Si and O content decreased as increasing the length of carbon chain of QPOSS.

Key words quaternary ammonium functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane (QPOSS), glycidyl methacrylate(GMA), UV curing

具有抗菌功能的医用材料能够有效地抑制有害细菌的入侵,防止感染,具有显著的优势,因而成为生物医用材料的一种趋势^[1]。带季铵盐基团的化合物通常具有良好的抗菌性能,因而常作为材料抗菌剂使用^[2]。

笼形倍半硅氧烷(POSS)的多功能性及其他优异性能,引起人们极大的兴趣^[3]。由于 POSS 分子上有 8 个反应位点,可通过分子设计合成各种功能的化学基团,尤其是在 POSS 分子上引入季铵盐基团能够获得新型 POSS 分子^[4]。这类季铵盐型倍半

基金项目:国家自然科学基金(51463009);江西省科技支撑计划项目(20171BBE50030);江西省科学院重点研发项目(2017-YZD2-08)

作者简介:舒泉水(1965-),男,助理研究员,主要从事功能高分子材料研究。

联系人:孙复钱(1981-),男,副研究员,主要从事功能高分子材料研究。

硅氧烷(QPOSS)具有良好的抗菌功能,可广泛应用于生物医用材料等领域^[5]。紫外光固化材料是一类在紫外光照射下发生交联固化成膜的材料,具有环境友好、经济、高效、节能、适应性广等优点。阳离子固化体系具有体积收缩率小、不被氧气阻聚、固化深度好、毒性低等优点^[6],因而成为光固化材料领域研究热点之一。环氧基团在阳离子引发剂作用下可发生开环反应,成为阳离子光固化材料分子结构设计的首选^[7]。本研究在既有季铵盐抗菌基团又有环氧活性基团的 QPOSS 分子基础上,与具有阳离子光固化活性的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)复合,加入阳离子光引发剂 Chivacure[®] 1176 作为光引发剂,组成阳离子光固化体系,用紫外光照射制备了 QPOSS/GMA 复合材料,研究 QPOSS 含量和分子结构变化对材料本体性能及表面性能的影响,为开发新型紫外光固化抗菌医用材料奠定基础。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

γ -缩水甘油醚氧丙基倍半硅氧烷(EP0409),美国 Hybrid plastics 公司; N,N' -二甲基十二胺(纯度大于 95%),上海阿拉丁生化科技有限公司; N,N' -二甲基十六胺(纯度大于 96%),上海阿拉丁生化科技有限公司; N,N' -二甲基十八胺(纯度大于 85%),上海阿拉丁生化科技有限公司;异丙醇(分析纯),国药集团;甲苯(分析纯),国药集团;冰乙酸(分析纯),国药集团;GMA(纯度大于 99.5%),美国陶氏化学公司;阳离子光引发剂 Chivacure[®] 1176,奇钛科技股份有限公司。

1.2 复合材料的制备

QPOSS 根据文献[8]自制,称取一定质量的 QPOSS 和 GMA,加入含量 0.3%(wt,质量分数)阳

表 1 QPOSS/GMA 复合材料性质

项目	样品编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$m(\text{GMA}):$	10:0	10:1	5:1	2:1	10:1	10:1	2:1	2:1
$m(\text{QPOSS})$								
$n(\text{季铵盐基团}):$	—	4:4	4:4	4:4	6:2	8:0	6:2	6:2
$n(\text{环氧基团})$								
碳链长度	—	12	12	12	12	12	16	18
$T_c/^{\circ}\text{C}$	—	160	155	150	160	160	157	160
$T_m/^{\circ}\text{C}$	—	300	300	300	300	300	300	300
$T_d/^{\circ}\text{C}$	425	425	424	425	424	424	425	424

注:碳链长度指季铵盐基团上碳链的碳原子数; T_c 指材料结晶温度; T_m 指材料熔融温度; T_d 指材料分解温度,以下同。

离子光引发剂 Chivacure[®] 1176,混合均匀得到光固化体系,将液体混合物加入自制特氟龙模具中,样品厚度 1mm,在波长 365nm 紫外光照射下固化 30min,得到 QPOSS/GMA 复合材料。复合材料性质见表 1。

1.3 分析测试

采用差示扫描量热仪(DSC,DSC7020 型,日本精工公司),以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率测试复合材料热性能,温度范围 $30\sim 550^{\circ}\text{C}$ 。利用接触角测量仪(SD2000 型,上海中晨数字技术设备有限公司)分析复合材料表面水接触角。采用 X 射线能谱仪(XPS,Thermo SCIENTIFIC ESCALAB 250Xi 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)分析材料表面元素和基团。

2 结果与讨论

2.1 $m(\text{GMA}):m(\text{QPOSS})$ 对复合材料热性能的影响

QPOSS 与 GMA 质量比不同的 QPOSS/GMA 复合材料 DSC 曲线见图 1。从图可以看出:纯 GMA 固化的材料在 140°C 出现吸热台阶,对应材料的玻璃化转变温度[见曲线(a)];而加入 QPOSS 后复合材料在 150°C 左右出现了尖锐放热峰,对应材料的结晶温度,放热峰面积随 QPOSS 含量增大而明显增大,说明材料结晶性随 QPOSS 含量增大而增强,这一结果与 QPOSS 分子结构有关。QPOSS 分子具有规整结构,因而具有一定结晶性,随着复合材料中 QPOSS 含量增大,材料的结晶性增强,因而出现结晶放热峰面积增大现象。未加 QPOSS 固化的纯 GMA 膜材料在 300°C 未出现明显吸热峰[见曲线(a)],表明固化的 GMA 膜材料在加热时不发生熔融相转变。加入 QPOSS 的复合材料在 300°C 出现的吸热峰对应材料的熔融温度,在 420°C 左右出现的吸热峰对应材料的分解温度。

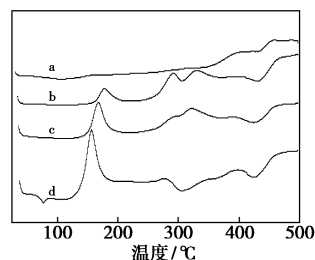


图 1 QPOSS 与 GMA 质量比不同时复合材料 DSC 曲线图

[(a)样品 1;(b)样品 2;(c)样品 3;(d)样品 4]

2.2 QPOSS 分子结构中季铵盐基团与环氧基团摩尔比对复合材料热性能的影响

保持 $m(\text{GMA}):m(\text{QPOSS})=10:1$, 通过改变 QPOSS 分子结构中季铵盐基团与环氧基团的摩尔比, 考察复合材料的热性能, DSC 分析结果见图 2。从图可以看出: 复合材料在 160°C 左右出现了尖锐放热峰, 对应材料的结晶温度; 放热峰面积随 QPOSS 分子结构中季铵盐基团与环氧基团摩尔比的增大而增大, 这一结果与 QPOSS 分子结构规整性有关。随着 QPOSS 分子结构中季铵盐基团与环氧基团摩尔比的增大, QPOSS 分子结构规整性提高, 因而结晶性提高, 因此复合材料在 160°C 处的峰面积增大。

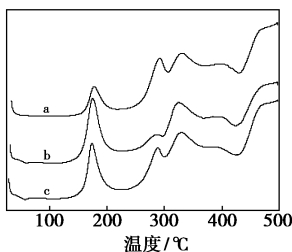


图 2 季铵盐基团与环氧基团摩尔比不同时复合材料 DSC 曲线图
[(a) 样品 2; (b) 样品 5; (c) 样品 6]

2.3 碳链长度对复合材料热性能的影响

保持 $m(\text{GMA}):m(\text{QPOSS})=2:1$, $n(\text{季铵盐基团}):n(\text{环氧基团})=6:2$, 通过改变季铵盐基团分子链长度, 考察复合材料的热性能, DSC 分析结果见图 3。从图可以看出: 复合材料在 160°C 左右出现尖锐放热峰, 对应材料的结晶温度; 放热峰面积随 QPOSS 分子结构中季铵盐基团分子链长度增加变化不明显, 这一结果表明碳链长度对复合材料结晶性影响不明显。

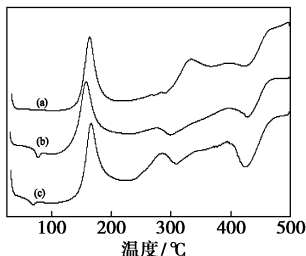


图 3 碳链长度不同时复合材料 DSC 曲线图
[(a) 样品 4; (b) 样品 7; (c) 样品 8]

2.4 复合材料表面性质分析

对复合材料表面性质进行分析, 测试复合材料表面水接触角, 结果见图 4 和表 2。在 QPOSS 与

GMA 质量比变化的条件下, 随着复合材料中 QPOSS 含量增大, 材料表面的水接触角变小[图 4(b)—4(d)], 这一结果表明, 增大 QPOSS 含量可以提高复合材料表面亲水性。保持 $m(\text{GMA}):m(\text{QPOSS})=10:1$ 不变, 改变 QPOSS 分子结构中季铵盐基团与环氧基团摩尔比, 发现复合材料表面水接触角随着季铵盐基团和环氧基团摩尔比的增大而降低[图 4(b), 4(e), 4(f)], 以上结果与季铵盐基团和环氧基团的疏水性质有关。季铵盐基团亲水性大于环氧基团时, 增加体系中季铵盐基团含量有利于提供材料的表面亲水性, 因而当提高 QPOSS 含量或增大季铵盐基团比例时, 复合材料表面亲水性提高。保持 $m(\text{GMA}):m(\text{QPOSS})=2:1$, $n(\text{季铵盐基团}):n(\text{环氧基团})=6:2$ 不变, 改变季铵盐基团分子链长度, 发现复合材料表面水接触角随着季铵盐基团分子链长度增大变化不明显, 这一结果说明

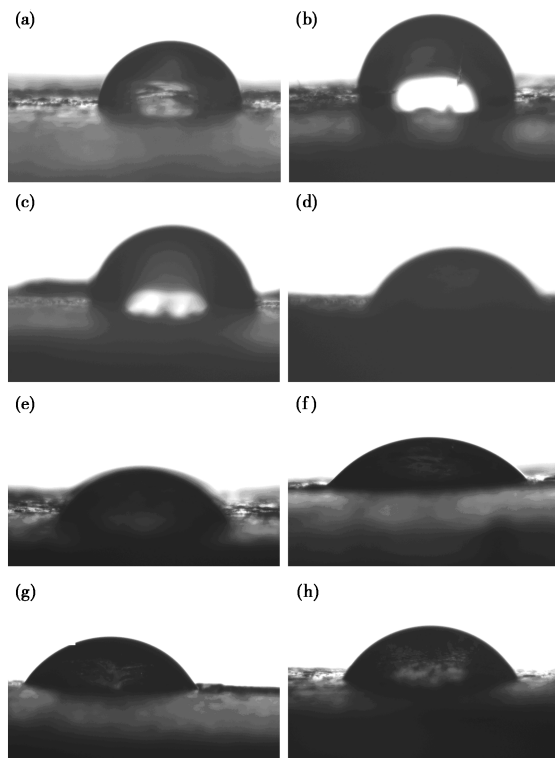


图 4 复合材料表面水接触角

[(a) 样品 1; (b) 样品 2; (c) 样品 3; (d) 样品 4; (e) 样品 5;
(f) 样品 6; (g) 样品 7; (h) 样品 8]

表 2 复合材料水接触角

样品编号	接触角/($^{\circ}$)	样品编号	接触角/($^{\circ}$)
1	83.0	5	58.0
2	102.0	6	51.5
3	88.5	7	64.0
4	64.0	8	63.0

改变季铵盐基团分子链长度对复合材料表面水接触角无显著影响。

2.5 XPS 分析

对复合材料表面进行 XPS 分析,结果见图 5 和表 3。从分析结果可以看出,未加 QPOSS 固化的 GMA 膜材料不含硅元素和氮元素[图 5(a)],加入 QPOSS 后固化的复合材料表面含硅元素和氮元素[图 5(b)—5(h)]。

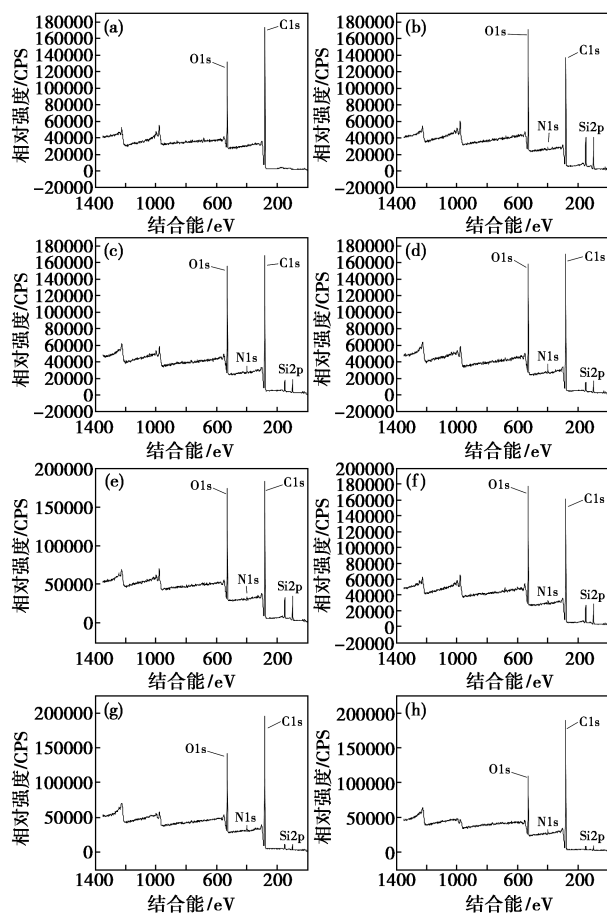


图 5 复合材料 XPS 谱图

[(a)样品 1;(b)样品 2;(c)样品 3;(d)样品 4;(e)样品 5;
(f)样品 6;(g)样品 7;(h)样品 8]

表 3 复合材料表面元素含量 XPS 分析结果

样品 编号	$m(\text{GMA})$ $m(\text{QPOSS})$	$n(\text{季铵盐基团})$ $n(\text{环氧基团})$	碳链 长度	$x(\text{C})/\%$	$x(\text{O})/\%$	$x(\text{Si})/\%$	$x(\text{N})/\%$
1	10:0	—	—	63.52	36.48	0	0
2	10:1	4:4	12	59.49	23.12	15.57	1.82
3	5:1	4:4	12	68.11	22.62	6.80	2.47
4	2:1	4:4	12	69.33	21.82	5.47	3.38
5	10:1	6:2	12	66.11	20.64	11.24	2.01
6	10:1	8:0	12	65.79	22.54	9.41	2.25
7	2:1	6:2	16	74.33	19.75	3.38	2.54
8	2:1	6:2	18	77.87	16.26	2.92	2.95

在 $m(\text{GMA}):m(\text{QPOSS})$ 变化的条件下,对比样品 2—4 的 XPS 谱图[见图 5(b)—5(d)]发现:随着 QPOSS 含量增大,碳元素、氮元素含量增大,而氧元素含量、硅元素含量减小。保持 $m(\text{GMA}):m(\text{OPQSS})=10:1$ 不变,改变 QPOSS 分子结构中季铵盐基团与环氧基团的摩尔比,对比样品 2 和样品 5 的 XPS 谱图[见图 5(b),图 5(e)]发现:随着季铵盐基团摩尔比的增大,材料表面硅元素含量由 15.57% 减小到 11.24% (摩尔分数,下同),氮元素含量由 1.82% 增大到 2.01%。保持 $m(\text{GMA}):m(\text{QPOSS})=2:1$ 、 $n(\text{季铵盐基团}):n(\text{环氧基团})=6:2$ 不变,改变季铵盐基团分子链长度,对比样品 5 和样品 7 的 XPS 谱图[见图 5(e)和图 5(g)]发现:随着季铵盐基团碳链长度的增大,材料表面碳元素含量和氮元素含量增大,氧元素含量由 20.64% 减小到 19.75%,硅元素含量由 11.24% 减小到 3.38%。以上结果表明 QPOSS 分子结构和含量对复合材料表面元素含量有显著影响。

3 结论

(1) 利用 QPOSS 和 GMA 组成阳离子光固化体系,通过紫外光照射制备了 QPOSS/GMA 复合材料。

(2) QPOSS 分子结构和含量对复合材料热性能和表面性质具有一定影响。

(3) 随着 QPOSS 分子结构中季铵盐基团摩尔比的增大,复合材料结晶性增大,水接触角由 102° 减小到 58° ,材料表面硅元素含量由 15.57% 减小到 11.24%,氮元素含量由 1.82% 增大到 2.01%。

(4) 随着季铵盐基团中碳链长度的增大,复合材料结晶性和水接触角变化不明显,材料表面碳元素含量由 66.11% 增大到 74.33%,氮元素含量由 2.01% 增大到 2.54% 增大,氧元素含量由 20.64% 减小到 19.75%,硅元素含量由 11.24% 减小到 3.38%。

参考文献

- [1] 倪克钊.抗菌型有机硅橡胶在医疗领域中的应用[J].中国医疗器械信息,2009,15(11):20-22.
- [2] 陈吉华,肖玉鸿,李芳,等.季铵盐抗菌单体改性牙本质粘接剂的抗菌性能研究[J].北京口腔医学,2010,18(4):181-184.
- [3] David B C, Paul D L, Franck R. Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes[J]. Chem Rev, 2010, 110(4):2081-2173.

(下转第 141 页)