

γ -缩水甘油醚氧丙基倍半硅氧烷/甲基丙烯酸缩水甘油酯复合材料的制备和性能

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 γ -缩水甘油醚氧丙基倍半硅氧烷和甲基丙烯酸缩水甘油酯以及阳离子光引发剂复合组成固化体系,紫外光照固化获得 γ -缩水甘油醚氧丙基倍半硅氧烷/甲基丙烯酸缩水甘油酯复合材料,研究 γ -缩水甘油醚氧丙基倍半硅氧烷含量变化对材料本体性能及表面性能的影响。结果表明:材料硬度随 γ -缩水甘油醚氧丙基倍半硅氧烷含量增大而增大, γ -缩水甘油醚氧丙基倍半硅氧烷含量变化对复合材料本体热性能无显著影响。复合材料表面疏水性随 γ -缩水甘油醚氧丙基倍半硅氧烷含量增大而增大,耐水性增强。XPS 结果表明随着 γ -缩水甘油醚氧丙基倍半硅氧烷含量增大,材料表面 C 元素含量降低,O 元素含量降低,Si 元素含量增大。光固化复合体系有望作为 UV 固化涂料使用。

关键词 γ -缩水甘油醚氧丙基倍半硅氧烷,甲基丙烯酸缩水甘油酯,光固化

Preparation and property of epoxy polyhedral oligomeric silsesquioxane/glycidyl methacrylate

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

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

Abstract In the present investigation,epoxy polyhedral oligomeric silsesquioxane and glycidyl methacrylate as well as cationic photoinitiator were mixed as composite UV curing system.Then the system was cured to prepare composite material under UV.The influence of epoxy polyhedral oligomeric silsesquioxane content on the properties of composite was investigated.The results showed that the hardness of composite increased with increasing the the content of epoxy polyhedral oligomeric silsesquioxane,while the thermol properties showed no obvious change.The water contact angle increased with the content of epoxy polyhedral oligomeric silsesquioxane increased,which meaned its hydrophobicity increased.XPS results showed that C and O content decreased,while Si content on the surface of composite increased as the epoxy polyhedral oligomeric silsesquioxane content increasing.The composite UV curing system could be used as UV cured coatings.

Key words epoxy polyhedral oligomeric silsesquioxane,glycidyl methacrylate,UV curing

紫外光(UV)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。光固化机理通常有自由基和阳离子两种,自由基聚合具有固化速度快、对体系无阻聚、引发剂种类多和原料成本较低等优点,但存在被氧气阻聚、体积收缩率大等问题^[1]。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^[2],因而成为光固化材料领域的研究热点之一。环氧基团在阳离子引发剂的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^[3]。

笼型倍半硅氧烷(POSS)具有多功能性及一系列其它优异的性能,正引起人们极大的兴趣^[4]。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化学基团,使 POSS 表现出相应的功能性^[5-7]。 γ -缩水甘油醚氧丙基倍半硅氧烷分子结构有 8 个环氧基团,可作为阳离子光固化体系的交联剂使用^[8]。本研究以具有阳离子光固化活性的甲基丙烯酸缩水甘油酯为原料,加入 γ -缩水甘油醚氧丙基倍半硅氧烷作为交联剂,阳离子光引发

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,本科,助理研究员,主要从事功能高分子材料研究。

剂 Chivacure[®] 1176 作为光引发剂,组成阳离子光固化体系,紫外光照制备 γ -缩水甘油醚氧丙基倍半硅氧烷/甲基丙烯酸缩水甘油酯复合材料,研究 γ -缩水甘油醚氧丙基倍半硅氧烷含量变化对材料本体性能及表面性能的影响。为开发新型 UV 固化材料奠定基础。

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;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA,99.5%,wt,质量分数,下同),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 复合材料紫外光固化制备

称取一定量的 EP0409 和 GMA,加入 Chivacure[®] 1176,引发剂含量 0.3%,混合均匀成光固化体系,将混合物液体加入自制的特氟龙模具中,厚度 1mm,体系在 365nm 波长的紫外光下照射固化 30min,获得复合材料。体系中各组分质量比及固化产物名称见表 1。

表 1 各组分质量比及固化产物名称

样品	EPG1	EPG2	EPG3	EPG4
GMA:EP0409	10:0	10:1	5:1	2:1

1.3 测试分析

采用差示扫描量热分析仪(DSC,DSC7020 型,日本精工株式会社),在空气气氛下以 10℃/min 的升温速率测试复合材料的热性能,温度范围 30~550℃;采用数显邵氏硬度计测试材料的邵氏硬度;利用接触角测量仪(SD2000 型)分析复合材料表面水接触角;采用 X 射线能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi 型,Thermo SCIENTIFIC 公司)分析材料表面元素和基团。

2 结果与讨论

2.1 邵氏硬度分析

由于 EP0409 分子带有 8 个环氧基团,GMA 分子也有环氧基团,环氧基团可在阳离子光引发剂作用下发生开环反应,形成复合材料。固化样品的邵氏硬度数据见表 2。由表可知,固化样品的邵氏硬度随 EP0409 含量的增大而增高,这一结果与固化样品的交联密度有关,EP0409 含量增大时,体系中发生交联反应的环氧基团增多,光照后交联密度增

大,从而导致固化样品的邵氏硬度增大。

表 2 固化样品的邵氏硬度数据

样品	EPG1	EPG2	EPG3	EPG4
邵氏硬度	88	90	91.5	96

2.2 DSC 分析

固化样品的 DSC 曲线见图 1,相关数据见表 3。由图表可知,在 120~150℃ 处出现的吸热台阶对应固化样品的玻璃化转变温度(T_g),随着 EP0409 含量的增大, T_g 略微下降。320℃ 处吸热峰对应固化样品的熔融温度(T_m),未加 EP0409 的固化 GMA 膜材料在 300℃ 未出现明显的吸热峰,表明固化 GMA 膜材料在加热时不发生熔融相转变。410℃ 左右的吸热峰对应固化样品的分解温度(T_d),随着 EP0409 含量的增大, T_d 略微下降,表明固化样品的热稳定性随 EP0409 含量的增大稍有下降。以上结果表明,EP0409 加入 GMA 中对固化样品的本体热性能无显著影响。

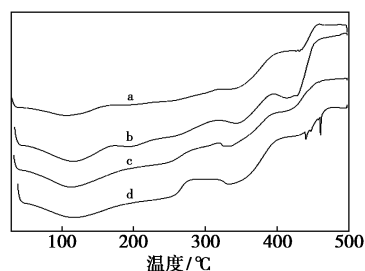


图 1 EPG1(a)、EPG2(b)、EPG3(c)和 EPG4(d)的 DSC 曲线图

表 3 固化样品的相关数据

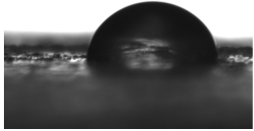
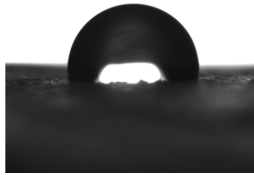
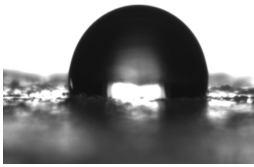
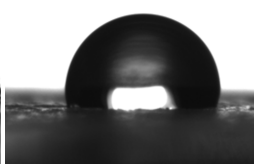
样品	EPG1	EPG2	EPG3	EPG4
$T_g/^\circ\text{C}$	140	138	137	135
$T_m/^\circ\text{C}$	—	321	320	319
$T_d/^\circ\text{C}$	410	406	405	405

2.3 表面水接触角分析

固化样品的表面水接触角数据见表 4。由表可知,EPG1 的表面水接触角为 83°,加入 EP0409 后固化样品的表面水接触角增大,疏水性增强。原因是 EP0409 分子结构与 GMA 相较具有更多的疏水基团,因而加入 EP0409 后固化样品的表面疏水性增强。为了验证 EP0409 比 GMA 疏水性高,将两种原料与水混合后进行溶解性对比,发现 EP0409 与水混合后不相容形成浑浊液,而 GMA 与水混合后可形成澄清透明溶液,这一结果表明 EP0409 比 GMA 疏水性强。因此 EP0409 加入 GMA 体系中能够提高固化样品的表面疏水性,具有良好疏水性

的复合材料有望作为 UV 固化涂层材料使用。

表 4 固化样品的表面水接触角变化情况

样品	EPG1	EPG2
表面接触角/(°)	83	99
表面水接触角图		
样品	EPG3	EPG4
表面接触角/(°)	103	106
表面水接触角图		

2.4 XPS 分析

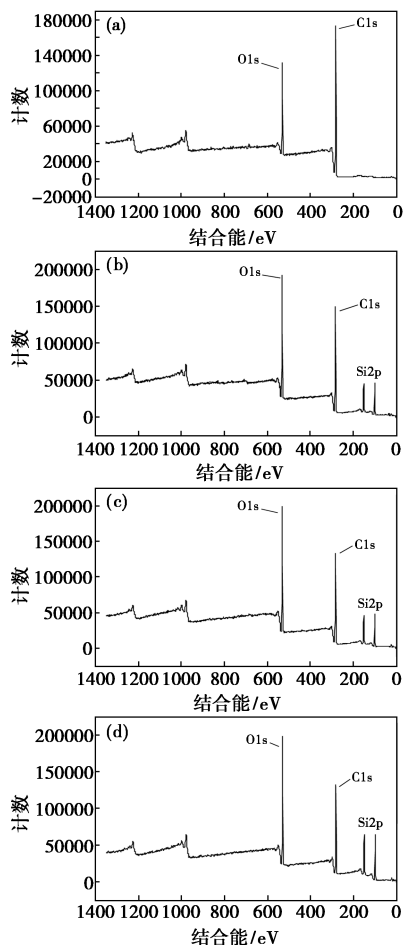


图 2 EPG1(a)、EPG2(b)、EPG3(c)和 EPG4(d)的 XPS 图

进一步采用 XPS 对固化样品表面进行分析,结果见图 2 和表 5。由图表可知,EPG1 表面不含 Si 元素,加入 EP0409 后固化膜表面含 Si 元素,且 Si 的峰面积随 EP0409 含量增大而增大;另外,随着 EP0409 含量增大,固化样品表面 C 元素含量降低, O 元素含量降低, Si 元素含量增大。这一结果进一步说明随着 EP0409 含量增大,固化样品表面聚集了更多的 EP0409,因而提高了固化样品表面疏水性。

表 5 固化样品的元素含量

样品	EPG1	EPG2	EPG3	EPG4
GMA:EP0409	10:0	10:1	5:1	2:1
C/%	63.52	59.88	56.36	50.41
O/%	36.48	24.24	26.84	25.67
Si/%	0	15.88	16.81	23.29

3 结论

利用 EP0409 和 GMA 组成阳离子光固化体系,紫外光照能够制备复合材料,随着 EP0409 含量增大,复合材料的邵氏硬度增大,本体热性能变化不明显,表面疏水性显著提高。因此,获得的 EP0409/GMA 复合材料有望作为 UV 固化涂层材料使用。

参考文献

- [1] Cho J D, Ju H T, Hong J W. Photocuring kinetics of UV-initiated free radical photopolymerizations with and without silica nanoparticles[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005, 43(3): 658-670.
- [2] Sangermano M, Razza N, Crivello J V. Cationic UV curing: technology and applications[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2014, 299(7): 775-793.
- [3] Pang B, Ryu C M, Jin X, et al. Preparation and properties of UV curable acrylic PSA by vinyl bonded graphene oxide[J]. Applied Surface Science, 2013, 285: 727-731.
- [4] 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.
- [5] 高钧驰, 杨荣杰. EPDM/POSS 复合材料的阻燃性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(4): 63-66.
- [6] Davis P, Murugavel R. Recent developments in the chemistry of molecular titanasiloxanes and titanophosphonates[J]. Synth React Inorg Met-Org Nano-Met Chem, 2005, 35(8): 591-622.
- [7] McCusker C, Carroll J B, Rotello V M. Cationic polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) units as carriers for drug delivery processes[J]. Chem Commun, 2005(8): 996-998.
- [8] 孙华伟, 张凯, 陈梅红, 等. γ -缩水甘油醚氧丙基倍半硅氧烷的制备及表征[J]. 精细与专用化学品, 2011, 19(1): 21-23.

收稿日期: 2018-02-26