

# 水性 UV 树脂聚合用可光引发 纳米 SiO<sub>2</sub> 的制备

李 涛, 杨 帆, 张 涛, 王潮霞\*

(江南大学 纺织服装学院 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘要:**采用氯化亚砷使纳米 SiO<sub>2</sub> 表面的羟基被氯原子取代后与水性光引发剂 2959 发生反应, 制备出可引发水性 UV 树脂聚合的功能纳米 SiO<sub>2</sub>, 研究了反应温度和反应时间对纳米 SiO<sub>2</sub> 表面接枝率的影响, 并用红外光谱仪 (FT-IR)、粒径测试仪和热重分析仪 (TG) 对其进行分析和表征。FT-IR 和粒径测试结果表明, 水性光引发剂 2959 成功地被接枝到纳米 SiO<sub>2</sub> 表面。TG 分析表明, 反应温度为 40℃ 和反应时间为 4 h 时, 纳米 SiO<sub>2</sub> 表面聚合物接枝率较好, 分别为 15.94% 和 17.37%。红外分析结果表明, 改性 SiO<sub>2</sub> 经过改性后由于其表面接枝了光引发剂 2959 而具有一定的光引发聚合功能。

**关键词:** 纳米 SiO<sub>2</sub>; 水性 UV 树脂; 聚合; 光引发剂; 接枝率

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)10-0120-04

## Preparation of nano-silica for photoinitiation of polymerization of waterborne UV resin

LI Tao, YANG Fan, ZHANG Tao, WANG Chao-xia\*

(Key Laboratory of Eco-Textile, Ministry of Education, College of Textiles & Clothing,  
Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** The hydroxyl groups on the surface of the nano-silica are replaced by chlorine atoms using thionyl chloride. Then the reaction between nano-silica and photoinitiator 2959 is carried out and nano-silica which can initiate the polymerization of waterborne UV resin is obtained. The effects of reaction temperature and reaction time in nano-silica surface grafting rate are studied. The product is analyzed and characterized by infrared spectrometer (FT-IR), particle size measuring instrument and thermogravimetric analyzer (TG). Infrared spectrometer and particle size test results show that the photoinitiator 2959 is successfully grafted to the surface of nano-silica. TG analysis indicates that when reaction temperature is 60℃ and reaction time is 4 h, the nano-silica surface grafting rates are 15.94% and 17.37%, respectively. FT-IR result suggests that the functional nano-silica is of certain initiation polymerization property because light initiator 2959 is grafted onto nano-silica.

**Key words:** nano-silica; water-borne UV resin; polymerization; photoinitiator; grafting rate

纳米粉体比表面积大, 粒子尺寸小, 具有表面效应和小尺寸效应, 在高分子材料中加入纳米 SiO<sub>2</sub> 可以制备具有无机纳米粒子高硬度、热稳定、耐磨性和有机高分子易加工性、柔韧性双重特性的功能高分子材料<sup>[1-2]</sup>。由于纳米 SiO<sub>2</sub> 表面含有大量的羟基, 表面能较大, 易于团聚, 阻碍其在聚合物中均匀分散, 因此提高纳米 SiO<sub>2</sub> 与高分子基体材料之间的相容性成为一个非常关键的问题<sup>[3]</sup>。目前普遍采用的方法是对纳米 SiO<sub>2</sub> 表面进行改性, 以提高其与聚合物分子间相容性, 增强其与聚合物之间交互作用, 提高纳米 SiO<sub>2</sub> 的补强性能<sup>[4]</sup>。

在纳米 SiO<sub>2</sub> 表面引入具有引发活性的化合物是近年来复合材料领域的一个研究热点, 由此引发

其他可聚合的单体聚合, 在纳米粒子表面成长出聚合物链, 同时改善纳米 SiO<sub>2</sub> 的团聚现象和其在聚合物分子中的分散性。目前常用的方法是用硅烷偶联剂处理, 在纳米 SiO<sub>2</sub> 表面锚固上偶氮引发剂或者光引发剂 2959 制备纳米粒子团聚程度小且分散均匀的纳米复合涂层<sup>[5-6]</sup>。此外, 在纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子表面锚固热引发剂后原位聚合接枝活性稀释单体可制备光固化纳米 SiO<sub>2</sub>/环氧丙烯酸酯杂化涂料, 其杂化膜的综合性能得到显著改善且改性纳米 SiO<sub>2</sub> 在杂化膜中分散良好<sup>[7]</sup>。然而可以引发水性 UV 树脂聚合的纳米 SiO<sub>2</sub> 的研究还鲜有报导。

为了提高纳米粒子在聚合物基纳米复合材料中的应用, 通过氯化反应在纳米 SiO<sub>2</sub> 表面锚固光引发

收稿日期: 2014-05-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21174055)

作者简介: 李涛 (1989-), 男, 硕士生, 主要从事生态纺织染整加工技术及功能纺织品研究, litaojiangnan@163.com; 王潮霞 (1969-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 通讯联系人, 0510-85912105, wchaoxia@sohu.com。

剂 2959,用红外光谱分析了其接枝过程,重点研究了改性温度和时间对接枝率的影响,为制备分散均匀的纳米 SiO<sub>2</sub>/光固化水性聚氨酯杂化涂料奠定基础。

## 1 实验

### 1.1 材料及仪器

材料:HTSi-01 型纳米 SiO<sub>2</sub>,白色蓬松粉体,质量分数≥99%,平均粒径为 20 nm,南京海泰纳米科技有限公司生产;光引发剂 2959(结构见图 1),工业品,天津久日化学股份有限公司生产;苯、无水乙醇、氯化亚砷、*N,N*-二甲基甲酰胺、溴化钾,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

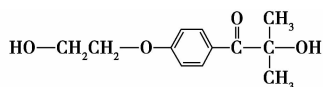


图 1 水性光引发剂 2959 结构

仪器:傅里叶红外光谱仪,美国 Perkin Elmer 公司生产;梅特勒 TGA 热重分析仪,苏州佐藤精密仪器有限公司生产;INTELLI-RAY 600 光固化系统,美国 Uvitron 公司生产;Nano-ZS 90 型纳米粒度及 zeta 电位分析仪,英国 MALVERN 公司生产;USF-TDL-5A 台式低速离心机,上海菲恰尔分析仪器有限公司生产;DZF-6050 型真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产。

### 1.2 纳米 SiO<sub>2</sub> 表面接枝光引发剂 2959

向三口烧瓶中加入 20 mL 氯化亚砷、2 g SiO<sub>2</sub>、50 mL 溶剂苯,在一定温度下反应一定时间,离心分离得到氯化纳米 SiO<sub>2</sub>。取上步反应得到的氯化纳米 SiO<sub>2</sub> 0.5 g、光引发剂 2959 0.5 g、NaHCO<sub>3</sub> 0.2 g、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)40 mL 加入烧杯中,常温下磁力搅拌 10 h。其反应原理如图 2 所示。将最终反应产物离心分离,用无水乙醇反复洗涤 3~5 次,在真空干燥箱(60℃)中干燥 24 h 后,取出干燥的固体产物并研磨成粉末,然后将得到的改性纳米 SiO<sub>2</sub> 进行各项表征。

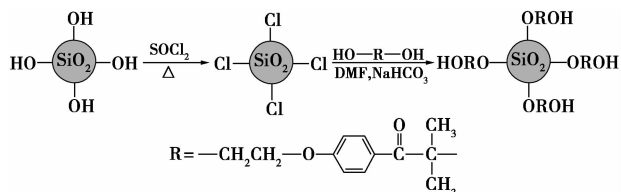


图 2 纳米 SiO<sub>2</sub> 表面接枝水性光引发剂 2959 反应原理

### 1.3 红外光谱表征

取纯纳米 SiO<sub>2</sub> 和改性纳米 SiO<sub>2</sub> 粉末适量,与溴化钾(KBr)混合研磨后进行压片(压力为 20 MPa),经傅里叶变换红外光谱仪测定红外光谱,从而对光引发剂的接枝过程进行分析,波长范围为 500~4 000 cm<sup>-1</sup>。

### 1.4 粒径分析测试

将一定量改性纳米 SiO<sub>2</sub> 用无水乙醇稀释一定倍数并超声一定时间后,装入粒径测定皿中,25℃下平衡 2 min,采用 Nano-ZS 90 型纳米激光粒度仪测试其平均粒径及粒径分布指数<sup>[8]</sup>。

### 1.5 纳米 SiO<sub>2</sub> 表面光引发剂接枝率分析

采用梅特勒 TGA 热重分析仪分析纳米 SiO<sub>2</sub> 表面光引发剂接枝率变化情况。测试条件:氮气流量为 20 mL/min,升温速率为 20℃/min,测量温度为 90~800℃。根据热失重的结果计算接枝率:

$$\text{接枝率}(\%) = (W_1'/W_1 - W_0'/W_0) \times 100\%$$

其中, $W_1$  为改性纳米二氧化硅开始的质量; $W_1'$  为改性纳米二氧化硅失重温度为 800℃ 时失重量; $W_0$  为未改性纳米二氧化硅开始的质量; $W_0'$  为未改性纳米二氧化硅失重温度为 800℃ 时失重量。

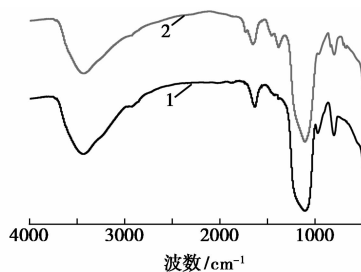
### 1.6 改性纳米 SiO<sub>2</sub> 光引发聚合性能

将在 80℃、6 h 下表面改性的纳米 SiO<sub>2</sub> 和水性 UV 树脂配成质量分数为 6% SiO<sub>2</sub> 的杂化涂料乳液,并用线棒涂布器将乳液涂布在 2 块载玻片上,其中一个在紫外光照下照射 3 min 固化,另一块样品不作处理,然后将 2 块样品进行红外测试,观察样品在 UV 照射前后基团变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析接枝过程及粒度分析

由于纳米 SiO<sub>2</sub> 表面接枝光引发剂 2959 后引入新的基团,结构相应地会发生改变,用傅里叶红外光谱仪对改性纳米 SiO<sub>2</sub> 进行表征,结果如图 3 所示。



1—未改性的纳米 SiO<sub>2</sub>;2—改性的纳米 SiO<sub>2</sub>

图 3 改性纳米 SiO<sub>2</sub> 红外光谱分析

由图 3 中谱线 1 可以看出,在 1 104 cm<sup>-1</sup> 附近

吸收峰是由 Si—O 键不对称伸缩振动引起的;在  $3400\text{ cm}^{-1}$  处有 1 个吸收峰,这是由于 Si 表面—OH 伸缩振动引起的;此外在  $800\text{ nm}$  还有 1 个弱吸收,他是由 Si—O 键对称伸缩振动引起的。从图 3 中谱线 2 可以看出,在  $1370\text{ cm}^{-1}$  附近出现了较强的 C—H、—CH<sub>2</sub> 的伸缩振动峰,在  $1700\text{ cm}^{-1}$  处出现了较弱的光引发剂中羰基 C=O 的特征吸收峰,  $3400\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰强度减弱,由于最终反应产物经过多次洗涤排除物理吸附作用,说明纳米 SiO<sub>2</sub> 表面部分—OH 与水性光引发剂 2959 发生了反应,光引发剂已经结合在 SiO<sub>2</sub> 上,从而达到改性的目的。纳米 SiO<sub>2</sub> 接枝了光引发剂 2959,其粒径相应地也会发生改变。改性纳米 SiO<sub>2</sub>-水性光引发剂 2959 粒径分布如图 4 所示。由图 4 可以看出,改性后的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒径由 20 nm(平均粒径)变为 349 nm,从侧面说明光引发剂 2959 被接枝到了纳米 SiO<sub>2</sub> 上。

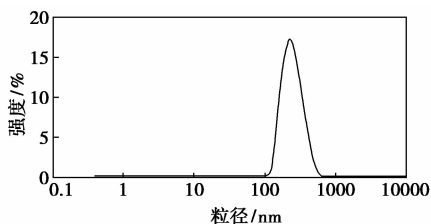
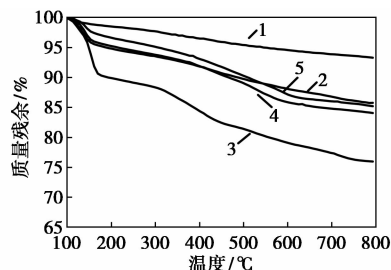


图 4 改性纳米 SiO<sub>2</sub>-水性光引发剂 2959 粒径分布

## 2.2 改性时间对纳米 SiO<sub>2</sub> 表面光引发剂接枝率影响

未处理纳米 SiO<sub>2</sub> 以及在 80℃ 下经表面处理 2、4、6 h 和 8 h 的纳米 SiO<sub>2</sub> 的热重分析曲线如图 5 所示。未处理纳米 SiO<sub>2</sub> 在 90~800℃ 无明显的失重现象(曲线 1),据有关文献研究表明其失重分为 3 个阶段:①纳米 SiO<sub>2</sub> 表面吸附空气中的水分被去除;②纳米 SiO<sub>2</sub> 的硅羟基脱水;③颗粒表面羟基被去除<sup>[9]</sup>。对于表面改性处理的纳米 SiO<sub>2</sub>,表面接枝的光引发剂失重主要发生在 200~800℃,在 90~250℃ 失重率增加是改性处理的纳米 SiO<sub>2</sub> 吸附的空气中水分增加所致。根据曲线 2~曲线 5 可推算出不同反应时间下粒子表面光引发剂的接枝率分别为 7.56%、17.37%、9.26%、8.11%,随着改性时间的增加,接枝率出现先增加后下降的趋势。通过分析上述现象可知,当其他条件一定时,增大改性时间有利于提高氯化亚砷与纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子表面活性点的碰撞几率,纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子表面羟基被氯原子取代较多,导致最终光引发剂接枝率增加。当改性时间较

长时,光引发剂接枝到 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面后纳米 SiO<sub>2</sub> 粒径增大,对游离的光引发剂形成空间位阻,从而覆盖、阻止了光引发剂在 SiO<sub>2</sub> 粒子表面的进一步接枝。

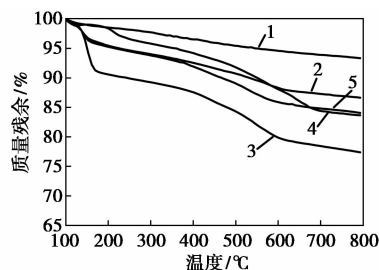


1—未改性处理;2—改性处理 2 h;3—改性处理 4 h;4—改性处理 6 h;5—改性处理 8 h

图 5 不同反应时间下纳米 SiO<sub>2</sub> 接枝率

## 2.3 改性温度对纳米 SiO<sub>2</sub> 表面光引发剂接枝率影响

未处理纳米 SiO<sub>2</sub> 以及在 20、40、60℃ 和 80℃ 下处理 6 h 的纳米 SiO<sub>2</sub> 的热重分析曲线如图 6 所示。从图 6 中曲线 1 可以看出,未处理纳米 SiO<sub>2</sub> 在 120℃ 以下失去的是纳米 SiO<sub>2</sub> 表面的水分,120~200℃ 失去纳米 SiO<sub>2</sub> 的硅羟基,200~600℃ 失去的是颗粒表面的羟基,整个阶段失重率为 7.67%。纳米 SiO<sub>2</sub>-2959 的热失重曲线主要分 3 个阶段:第 1 个阶段在 120℃ 左右,主要是失去纳米 SiO<sub>2</sub> 表面的水,和纯纳米 SiO<sub>2</sub> 相比,有的样品(曲线 5)接枝了光引发剂的此阶段的失重率有所减少,说明了在相应的反应条件下接枝了光引发剂 2959 的亲水性有所降低;第 2 个阶段在 200℃ 左右,主要失去晶格里的水;第 3 个阶段在 200~800℃,主要失去接枝的光引发剂 2959。根据曲线 2~曲线 5 可推算出不同反应温度下粒子表面光引发剂的接枝率分别为 6.68%、15.94%、9.66% 和 9.26%。接枝率随温度的升高呈升高的趋势,但在温度达到一定程度后,反



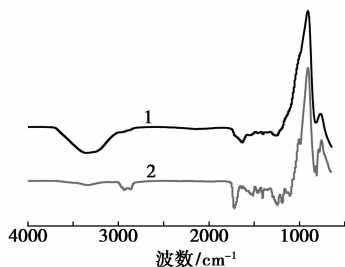
1—未改性处理;2—20℃ 改性处理;3—40℃ 改性处理;4—60℃ 改性处理;5—80℃ 改性处理

图 6 不同反应温度下纳米 SiO<sub>2</sub> 接枝率

而有下降趋势。这是因为随着温度的升高,能够加快氯化亚砷与纳米为氧化硅表面羟基的反应速率,但是也同时提高了纳米粒子之间的碰撞速率,使得纳米二氧化硅团聚或者凝胶,阻碍了最终光引发剂接枝率的进一步增加。

#### 2.4 改性纳米SiO<sub>2</sub>光引发聚合性能

将配制的杂化涂料乳液涂布在载玻片上,其中1个在紫外光照射3 min 固化,然后将2块样品进行红外测试,结果如图7所示。



1—未照射固化的涂膜;2—照射固化的涂膜

图7 改性纳米SiO<sub>2</sub>光引发聚合性能

从图7中可以看出,未照射固化的涂膜1在 $3356.96\text{ cm}^{-1}$ 处存在—OH峰, $1636.45\text{ cm}^{-1}$ 存在C=C的峰。照射固化的涂膜2在 $3356.96\text{ cm}^{-1}$ 的—OH峰强度明显降低, $1636.45\text{ cm}^{-1}$ 处的C=C峰基本消失。具有光引发基团的物质在紫外光照射后会生成游离自由基,由于水性UV聚氨酯树脂具有C=C键,游离自由基会进攻水性UV聚氨酯树脂,从而生成链自由基。大量的单体分子会连续加入链自由基上,新的增长链自由基除了比他的前体多1个单体单元之外,其余的特性完全相同。在分子链增长过程中,分子的流动性逐渐减小,形成凝胶状态后进一步交联成大分子,最终完成涂料固化。这些说明纳米SiO<sub>2</sub>经过改性后由于其表面接枝了光引发剂2959而具有一定的光引发聚合功能<sup>[10-11]</sup>。

### 3 结论

通过FT-IR和粒径表征结果可知,纳米SiO<sub>2</sub>表面成功接上了水性光引发剂2959。经TG分析,随改性时间的增加,纳米SiO<sub>2</sub>表面接枝率先增加后下降,反应在4 h时接枝率最高,为17.37%;接枝率随温度的升高呈升高的趋势,但在温度达到一定程度后,升高趋势不明显,反而有下降趋势,反应温度为40℃时接枝率最高,为15.94%。红外分析结果表明,改性SiO<sub>2</sub>经过改性后由于其表面接枝了光引发剂2959而具有一定的光引发聚合功能。

#### 参考文献

- [1] 张斯,黄海亮,易国斌,等. PMMA-*b*-PHEMA/纳米SiO<sub>2</sub>复合材料的制备与性能[J]. 现代化工,2013,33(7):63-67.
- [2] 曲家乐,王全杰,王闪闪,等. 纳米二氧化硅改性水性聚氨酯[J]. 皮革与化工,2013,30(1):1-6.
- [3] 余东升,姜通武,张玉清. 纳米二氧化硅表面接枝聚合改性研究进展[J]. 涂料工业,2010,40(7):62-66.
- [4] 崔益顺. 沉淀二氧化硅制备及表面处理[J]. 硅酸盐通报,2008,27(4):736-739.
- [5] 戚栋明,包永忠,黄志明,等. 纳米SiO<sub>2</sub>粒子锚固偶氮引发剂及接枝聚甲基丙烯酸甲酯[J]. 高分子学报,2004,(3):415-418.
- [6] Hu Lihua, Shi Wenfang. UV-cured organic-inorganic hybrid nanocomposite initiated by trimethoxysilane-modified fragmental photoinitiator[J]. Composites: Part A, 2011, (42): 631-638.
- [7] 李文军,陈范才,陈良木. 光固化纳米二氧化硅/环氧丙烯酸酯杂化涂料的制备与表征[J]. 电镀与涂饰,2010,29(7):54-58.
- [8] 张开瑞,张涛,李涛,等. 高分子分散剂对UV喷墨色浆分散稳定性的影响[J]. 现代化工,2014,34(1):75-78.
- [9] 季燕,陈洪龄,张渝. MASC-SiO<sub>2</sub>杂化颗粒的制备、表征与分散性能[J]. 中国粉体技术,2013,19(3):30-34.
- [10] 周建华. 水性紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯的制备与改性研究[D]. 吉林:长春理工大学,2008.
- [11] 杜小鹏. 有机硅紫外光固化材料的合成及光固化研究[D]. 浙江:浙江工业大学,2007. ■

### 千吨级合成气制混合醇工业侧线装置试车成功

近日,由中国科学院山西煤炭化学研究所与中国神华煤制油化工有限公司合作开展的千吨级合成气制低碳混合醇工业侧线试验技术取得阶段性进展,在年产5 000 t混合醇的工业示范装置上一次性投料试车成功,合成并分离出工业级甲醇和高附加值C<sub>2</sub>+低碳醇,实现工艺全流程贯通和平稳运行。

该技术是非石油路线以煤基合成气为原料制含氧液体燃料、油品添加剂及大宗化学品的重要途径,具有催化剂成本低廉、可替代甲醇工艺和操作可行性强等特点。在科技部“863”课题“煤制乙醇、低碳醇技术”和中国科学院战略性先导科技专项“煤基大宗化学品和燃料

合成技术”项目的支持下,研发团队摒弃传统高温、高压的苛刻合成反应条件,采用新型非贵金属铜基催化剂,定向开发了由煤基合成气制高附加值化工醇和燃料添加剂的温和化技术路线,在较低的反应压力和温度下实现低碳混合醇的高效合成。

目前,围绕该技术已申请国家发明专利8项。此次工业侧线装置的试车运转成功初步推进了煤基合成气制低碳混合醇技术的产业化过程。在近年来原油供应日趋紧张和甲醇替代燃料市场持续低迷的背景下,该技术可望开辟一条降低石油依赖程度、规避甲醇市场风险的合成含氧燃料和高附加值醇类化学品的多元化产品途径。(张力)