

光固化有机-无机杂化膜性能及其微观形貌

贺建芸 孙 芳

(北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

摘 要: 用环戊二烯对亚麻籽油进行改性, 合成了改性亚麻籽油 (MLO) 低聚物。用丙基硫醇三甲氧基硅烷 (MPTS) 通过溶胶-凝胶法制备了新型的多功能巯基硅氧烷溶胶 (MPTS 溶胶)。把巯基硅氧烷溶胶、光引发剂加入到 MLO 低聚物中, 制备了紫外光固化有机/无机混杂膜。用热失重分析 (TGA) 评价了 MPTS 溶胶对混杂膜热稳定性的影响, 用原子力显微镜 (AFM) 对 MPTS/MLO 混杂膜的显微形貌进行了观察分析, 用 Photo-DSC 对混杂膜的光固化反应性进行了测试。结果表明: 混杂膜的热稳定性比纯 MLO 膜高, 混杂膜具有微相分离结构, 巯基硅氧烷溶胶能够提高 MLO 体系自由基聚合速率。

关键词: 巯基硅氧烷溶胶; 改性亚麻籽油; 混杂膜; 光固化反应

中图分类号: O631.5

引 言

紫外光 (UV) 固化涂料与水性涂料和粉末涂料是倍受人们推崇的三大环保涂料。前者由于其固化速度快、污染少、能耗低、固化产物性能优异等特点, 在许多行业中得到了愈来愈广泛的应用。有机-无机混杂把有机与无机材料的优势结合在一起, 在材料科学中起着重要的作用。近 10 年来, 人们对利用可再生原材料作为紫外光固化低聚物产生了极大的兴趣, 并进行了许多研究^[1-2]。但是, 存在漆膜性能不足, 光固化反应速度缓慢等问题。因此, 进行有机-无机混杂提高其性能, 引入硫醇提高其光固化反应速率有重要的意义。

关于硫醇-烯类体系光引发聚合有较多报道, 但是人们仅对硫醇与丙烯酸酯、乙烯基醚和环氧体系进行了较多的研究^[3-4], 对其他体系研究较少。由于种子油及其衍生物是可再生原材料, 有利于环境保护和持续发展。因此, 进行巯基-改性种子油及其衍生物的光固化体系及进行有机-无机混杂的研究非常必要。

本文用环戊二烯对亚麻籽油进行改性, 合成了改性亚麻籽油 (MLO) 低聚物, 并用丙基硫醇三甲氧基硅烷 (MPTS) 通过溶胶-凝胶法制备了新型的多功能巯基硅氧烷溶胶 (MPTS 溶胶)。以此材料为基

础制备了紫外光固化有机/无机混杂膜。混杂膜具有微相分离结构, 热稳定性比纯 MLO 膜高。同时, 巯基硅氧烷溶胶能够提高 MLO 体系自由基聚合速率。因此, 该混杂膜是一种易加工和热性能好的新材料。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

丙基硫醇三甲氧基硅烷 (MPTS), Gelest Inc; 优级亚麻籽油, Cargill 公司; 乙醇、盐酸 (37%) 和环戊二烯均购自 Aldrich 化学公司; 光引发剂 Darocur 4265, Ciba 化学公司。

核磁共振波谱 (Gemini-300 spectrometer); Photo-差示扫描热分析仪 (Photo-DSC); 凝胶色谱仪 (GPC); UV 固化仪 (a Fusion UV-System Processor P300); 原子力显微镜 (AFM), Digital Instrument Nanoscope。

1.2 改性亚麻籽油 (MLO) 杂化膜的制备

1.2.1 巯基硅氧烷溶胶 通过 sol-gel 方法, 由 MPTS 制备巯基硅氧烷溶胶 (MPTS 溶胶)。把 39.2 g (0.2 mol) MPTS 溶于 75 mL 的乙醇中, 加入带有回流冷凝装置的 500 mL 圆底烧瓶里。在磁力搅拌下把含 1.8 g (0.1 mol) 蒸馏水、1 mL 盐酸 (37%) 和 75 mL 乙醇的混合物滴加入上述 MPTS 溶液中。将溶液的 pH 值调节为 2。在室温下反应 1 h 后加热至回流温度, 搅拌反应 30 h。最后, 溶剂及残余的 MPTS 通过减压去除。图 1 是 MPTS 的

收稿日期: 2006-12-10

第一作者: 女, 1962 年生, 副教授

E-mail: jyhe@mail.buct.edu.cn

水解示意图。MPTS 溶胶的分子量用 GPC 进行了测定,其平均分子量为 1552,多分散性 (polydispersity) 1.42。

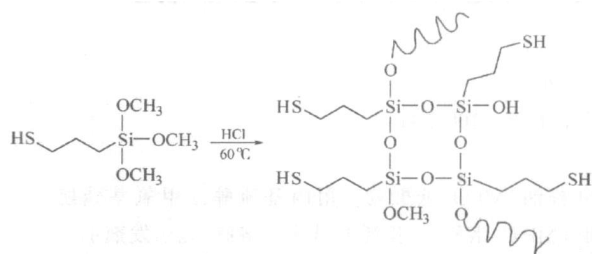


图 1 MPTS 的水解缩合反应

Fig. 1 Hydrolysis reaction of MPTS

图 2 是 MPTS 单体及其水解反应产物的核磁共振谱图 ($^1\text{H-NMR}$)。在 MPTS 单体谱图 (图 2a) 中, $\delta = 3.55$ 处的强吸收峰是 $-\text{OCH}_3$ 基团的核磁共振吸收峰。这一强吸收峰在 MPTS 溶胶 (图 2b) 图谱中,急剧地降低,它表明 $-\text{OCH}_3$ 几乎全部反应了。并且,图 2b) 中,在 $\delta = 0.65$ 、 1.60 和 2.43 (分别对应 a、b 和 c 峰) 的氢原子核磁共振吸收峰,比 MPTS 单体谱图中相应的吸收峰宽化、且大大增强,证实了 MPTS 溶胶的形成。而且,在 MPTS 单体谱图中, $\delta = 1.2$ 处代表巯基 $-\text{SH}$ 的吸收峰很弱小,而在 MPTS 溶胶谱图中则变得很强,表明齐聚物的形成过程中,形成了大量的端 $-\text{SH}$ 。

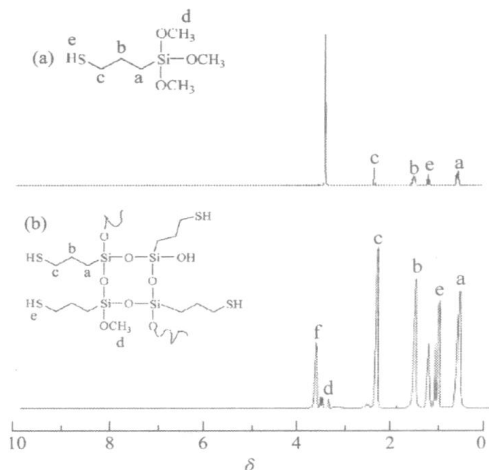


图 2 MPTS 单体 (a) 和水解反应产物 (b) 的核磁共振谱图

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of MPTS monomer (a) and oligomer (b) formed by hydrolysis

1.2.2 改性亚麻籽油 (MLO) 0.8 g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT 抗氧化剂)、30.0 g 环戊二烯和 60.0 g 亚麻籽油在 250 及 1.517 MPa 压力下反应 4h,然后缓慢冷却到室温,得浅黄色的 MLO。用

GPC 测得的平均分子量 (\overline{M}_n) 为 2130,多分散性 (polydispersity) 2.1。改性亚麻籽油合成反应机理如图 3 所示。

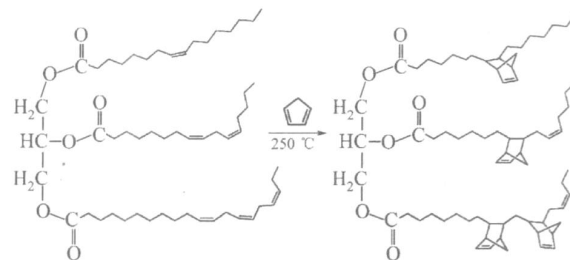


图 3 亚麻籽油改性反应

Fig. 3 Modification reaction of linseed oil

1.2.3 紫外光固化混杂膜 UV 固化混杂漆膜由 MLO、MPTS 溶胶和光引发剂 (Darocur 4265) 组成。每配方中,光引发剂的质量分数都为 2%,MPTS 溶胶的质量分数分别为 0.5%、10% 和 15%,其余为 MLO。每一配方混合后用 3# 涂覆规涂覆在铝板及玻璃板上,然后由紫外光固化,紫外光固化仪带线速度 3 m/min,紫外光强度 150 mW/cm² (汞弧灯)。

2 结果与讨论

2.1 改性亚麻籽油 (MLO) 杂化膜的热性能

用热失重分析 (TGA) 评价 MPTS 对混杂膜热稳定性的影响。图 4 表示不同含量的 MPTS 溶胶对改性亚麻籽油混杂膜热分解的影响,MPTS 溶胶的质量分数分别为 0.5%、10% 和 15%,试样在空气中的加热速率为 10 /min。当温度小于 170 ,MPTS 溶胶含量对混杂膜热稳定性没有多大的影响。混杂膜的热分解迟于纯有机膜,在 216 ,纯

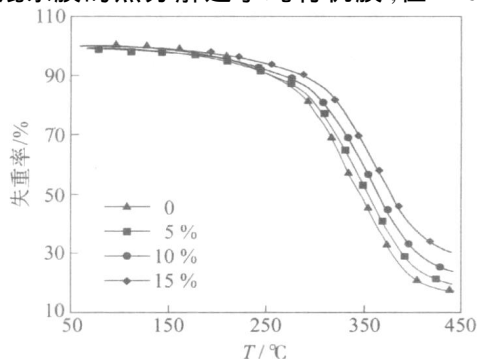


图 4 MPTS 溶胶含量不同的光固化混杂膜的热分解曲线

Fig. 4 Thermogravimetric analysis curves of UV-cured hybrid film with different amounts of MPTS oligomers

MLO 膜产生 10 % 的质量损失, 而含 15 % MPTS 的混杂膜直到 243 才产生 10 % 的质量损失。由于氧化硅粒子具有较高的热稳定性以及 MPTS 溶胶与改性亚麻籽油的互交联, 使混杂膜交联密度提高, 因此, MPTS/MLO 混杂膜比纯 MLO 膜具有较高的热稳定性。

2.2 有机-无机混杂膜的微观形貌及其结构模型

图 5 是用 AFM 观察到的 MPTS/MLO 混杂膜的显微形貌。图中不规则形状的亮点是氧化硅, 它分布于整个混杂膜。氧化硅的平均粒径是 600 nm。AFM 图象表明, MPTS/MLO 混杂膜具有微相分离结构, 氧化硅粒子均匀地分布于 MLO 有机基体中。

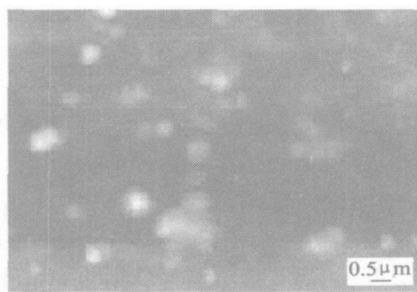


图 5 MPTS/MLO 杂化膜的原子力显微镜图

Fig. 5 AFM picture of hybrid film of MPTS/MLO

MPTS/MLO 混杂光固化膜的形成, 是在紫外光辐照下, 光引发剂分解形成自由基, 进而形成低聚物自由基, 引发改性亚麻籽油 (MLO) 自聚, 形成部分内交联网络, 同时 MPTS 溶胶中反应性 $-SH$ 与改性亚麻籽油 (MLO) 碳碳双键发生共聚, 把氧化硅粒子通过化学键与改性亚麻籽油结合在一起, 嵌入有机相基体中^[5]。图 6 是 MPTS/MLO 混杂膜在紫

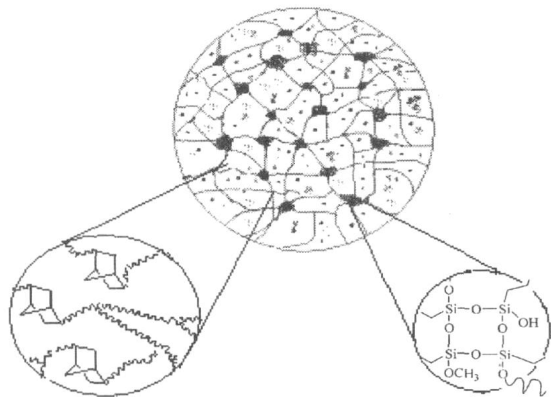


图 6 光固化有机-无机杂化膜的结构模型

Fig. 6 Structural model of the UV-cured organic-inorganic hybrid

外光辐照下互交联 (crosslinked) 的结构模型简图。

2.3 混杂膜紫外光固化反应性

混杂膜的紫外光固化反应性用 Photo-DSC 进行了测试。Photo-DSC 测定光聚合反应中释放出的总热量, 包括: 光引发、链增长 (聚合) 和链终止, 可以衡量 UV 固化反应程度。MPTS/MLO 体系光固化反应机理见文献^[5]。本文改变混杂体系中 MPTS 溶胶的加入量, 研究 MPTS 溶胶 (巯基齐聚物) 对 MPTS/MLO 体系光固化反应性的影响。

图 7 描述了 MPTS/LNO 混杂体系的放热量与 MPTS 溶胶含量之间的关系。随着 MPTS 溶胶含量的增加, 体系总放热量增加, 在 200 mV/cm^2 UV 光辐照下, 当 MPTS 溶胶含量为 10 % 时, 总放热量达到最大值。结果表明环烯键对巯基十分敏感, MPTS 溶胶能够大大提高 MLO 的 UV 光聚合活性。

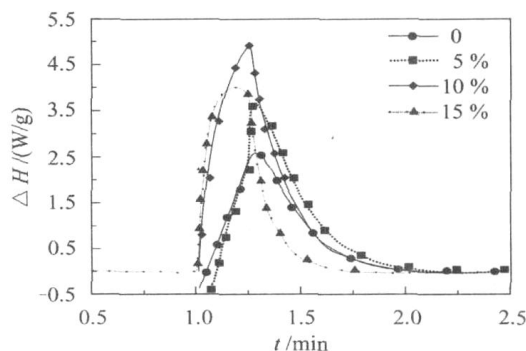


图 7 MPTS 含量对 MPTS/MLO 体系光固化反应性的影响

Fig. 7 Rate of UV-curing as a function of MPTS colloid content

3 结论

用 sol-gel 方法合成了 MPTS 溶胶, 并把它用于改性亚麻籽油光固化体系, 该混杂膜具有微相分离结构。对混杂膜的热失重分析 (TGA) 结果表明, MPTS 溶胶能够提高混杂膜的热稳定性。(Photo-DSC) 研究结果表明: MPTS 溶胶能大大提高 MLO 体系自由基聚合速率, 环烯键对硫醇十分敏感。

参考文献:

- [1] DAVIDSON S. Exploring the science, technology and applications of UV and EB curing [M]. London: Sita Technology, 1999.
- [2] CRIVELLO J V, ORTIZ R A. Design and synthesis of

- highly reactive photopolymerizable epoxy monomers[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2001, 39(14): 2385 - 2395.
- [3] CRIVELLO J V, NARA YAAN R. Novel epoxynorbornane monomers. 1. Synthesis and characterization[J]. Macromolecules, 1996, 29(1): 433-438.
- [4] EISELE G, FOUASSIER J P, REEB R. Kinetics of photocrosslinking reactions of a DCPA/EA matrix in the presence of thiols and acrylates. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer chemistry, 1997, 35(12): 2333 - 2345.
- [5] HE Jianyun, SUN Fang. Research on the UV-curing scheme and activity of organic-inorganic hybrid films based on norbornene linseed oil[J]. Photographic Science and Photochemistry, 2006, 24(4): 254 - 261.

The properties and morphology of organic-inorganic hybrid films

HE Jian Yun SUN Fang

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Modified linseed oil (MLO) was synthesized using linseed oil and dicyclopentadiene, and a new functional thiol siloxane colloid was prepared from 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS) via a sol-gel method. A UV-curable organic-inorganic hybrid film was developed based on a combination of the modified linseed oil, thiol siloxane and a photoinitiator. Its thermal stability was evaluated by TGA, its morphology was observed via AFM and the UV-curing activity was investigated by Photo-DSC. It was found that the thermal stability of the hybrid film is higher than that of a pure linseed oil film, that the hybrid film exhibits a microphase separation structure, and that the presence of thiol siloxane colloids can greatly increase the free radical polymerization rate.

Key words: thiol siloxane colloids; modified linseed oil; organic-inorganic hybrid film; UV-curing

(上接第 396 页)

Study on photoinitiated precipitation polymerization of acrylamide

YAN Yan LIU Lian Ying YANG WanTai

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Photoinitiated precipitation polymerization of acrylamide (AM) has been carried out in a mixed solvent of water and acetone. Influences of various parameters, such as water content in the mixed solvent, monomer concentration, initiator concentration, incident light intensity and layer thickness on the molecular weight of polymer were investigated. Both the monomer conversion and the molecular weight of polymer increased with prolonged reaction time. Generally, polymer with molecular weight of 10^5 - 10^6 could be obtained by the precipitation polymerization. According to the observation of SEM, the polymer particles possess a uniform size of 200 - 300 nm, and the particle size depended greatly on the water content in mixed solvent.

Key words: photo-initiation; precipitation polymerization; polyacrylamide