

引用格式:杨宗鑫,马浩钦,孙芳.一种可光聚合的氧杂环丁烷基硅烷偶联剂的合成与性能研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2020,47(2):17-23.

YANG ZongXin, MA HaoQin, SUN Fang. Synthesis and properties of an oxetane silane coupling agent[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(2):17-23.

# 一种可光聚合的氧杂环丁烷基硅烷偶联剂的合成与性能研究

杨宗鑫 马浩钦 孙芳\*

(北京化工大学 化学学院, 北京 100029)

**摘要:**以 3-羟甲基-3-乙基-氧杂环丁烷、烯丙基溴和三乙氧基硅烷为主要原料合成了一种氧杂环丁烷基硅烷偶联剂,即三乙氧基-(3-乙基-3-丙基甲氧基氧杂环丁烷)硅烷(ETPO),研究了 ETPO 的光聚合活性及其对 3,4-环氧环己基甲基 3,4-环氧环己基甲酸酯(E4221)环氧阳离子光聚合体系的光聚合动力学,光固化膜的拉伸性能、表面性能及附着力的影响。结果表明,ETPO 可以促进 E4221 体系光聚合转化率的提高,改善固化膜的拉伸性能、附着力和表面拒水性;含有 ETPO 的 E4221 固化膜的拉伸强度可达到 15.9 MPa,断裂伸长率达到 21.4%,在 PVC 上的附着力最高可为 5B,最大表面水接触角为 85.3°。

**关键词:**光聚合;硅烷偶联剂;氧杂环丁烷

**中图分类号:**TQ314.24 **DOI:**10.13543/j.bhxbzr.2020.02.003

## 引 言

光聚合材料由于具有高效、环保、经济、节能和适应性广的优点而备受关注。硅烷偶联剂这类化合物的研发始于增强树脂基复合材料性能的需要,随着科技的发展,硅烷偶联剂逐渐开始应用于高分子聚合物的改性,尤其是在光聚合领域<sup>[1-3]</sup>。硅氧偶联剂在光聚合领域主要用于改善材料的附着力、柔韧性和热稳定性<sup>[4]</sup>。李晓雷等<sup>[5]</sup>以甲基丙烯酸对 E51 环氧树脂进行改性,然后与光引发剂、硅烷偶联剂  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)及其他助剂混合,制备出的一系列 UV 固化材料具有良好的热稳定性能。但上述硅烷偶联剂因不含可光聚合基团,会游离在光聚合体系中,影响产品的综合性能,因此,开发可光聚合型偶联剂逐渐成为当下研究的热点。 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)

是一种已被开发出的可成功参与自由基光聚合的硅烷偶联剂,目前广泛应用于光固化材料中。刘伟等<sup>[6]</sup>以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和二缩三丙二醇二丙烯酸酯以及 KH570 为原料,偶氮二异丁腈为引发剂,合成了新型的可自由基光固化的丙烯酸酯树脂(UV-WZF),该树脂表现出优良的疏水性、耐热性和柔韧性。李海银等<sup>[7]</sup>以硅烷偶联剂 KH570 与二端羟基二甲基聚硅氧烷为原料,制备了一系列含有丙烯酰氧基团的硅氧烷预聚体,其固化后产物具有较高的热稳定和柔韧性。另一种被开发出的可成功参与聚合反应的硅烷偶联剂是  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH560),它带有可光聚合环氧乙烷结构,能够参与阳离子光聚合反应。黄鸿等<sup>[8]</sup>将 KH570 和 KH560 引入树脂中,合成了可自由基-阳离子混杂光固化的 MTQ(由三官能链节 T 或四官能链节 Q 配以单官能链节 M)硅树脂,其固化后产物具有良好的热稳定性及柔韧性,并且在固化过程中体积收缩明显降低。有研究发现氧杂环丁烷本身就具有光敏性,可以进行阳离子开环聚合<sup>[9]</sup>;相对于三元环,其环张力更小,因此更稳定、不易开环;但氧杂环丁烷的碱性更强,具有更强的亲核性,因此一旦被引发,则具有更高的反应活性。此

收稿日期:2019-11-11

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0307800);国家自然科学基金(51273014);中央高校基本科研业务费(XK1802-6)

第一作者:男,1996年生,硕士生

\*通信联系人

E-mail: sunfang60@yeah.net

外,氧杂环丁烷类化合物具有黏度低、固化后膜的附着力高、固化收缩率小、固化速率高、毒性低及不易挥发的优点<sup>[10]</sup>。

基于上述工作,本文设计和制备了一种新型的氧杂环丁烷基硅烷偶联剂,期待其不仅能够起到硅氧偶联剂的作用,同时能够参加阳离子光聚合,进而更好地改善光聚合材料的性能。基于以上思路合成了一种新颖的可阳离子光聚合的氧杂环丁烷基硅烷偶联剂三乙氧基-(3-乙基-3-丙基甲氧基氧杂环丁烷)硅烷(ETPO),考察了 ETPO 的光聚合性能及 ETPO 对环氧阳离子光聚合体系的光聚合动力学、光固化膜的拉伸性能、表面性能和附着力的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与仪器

3-羟甲基-3-乙基-氧杂环丁烷(OXT-GR-1),分析纯,湖北固润科技股份有限公司;烯丙基溴、三乙氧基硅烷(TES),分析纯,安耐吉化学;甲苯、氢氧化钾,化学纯,北京化工厂;1,3-二乙氧基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂(0)(Karstedt 催化剂),萨恩化学技术(上海)有限公司;六氟磷酸二苯基碘鎓盐(810),分析纯,阿法埃莎(中国)化学有限公司;2-异丙基硫杂蒽酮(ITX),分析纯,天津希恩思生化科技有限公司;3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯(E4221),化学纯,长兴化学材料(珠海)有限公司。

Nicolet 5700 实时红外光谱仪,美国 Thermo Electron 公司;Avance 400M 核磁共振仪(NMR),德国 Bruker 公司;TGA 550 热失重分析仪(TGA),美国沃特世公司;QT-1176 电子拉力机,东莞市高泰公司;AR1140 电子天平,OHAUS 公司;RE-52 旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;OCA20 型接触角测定仪,德国 Dataphysics 公司;HY-909 厚度计,北京开拓工具。

### 1.2 氧杂环丁烷基硅烷偶联剂的合成

#### 1.2.1 3-乙基-3-烯丙基甲氧基氧杂环丁烷(AMEO)

在装有回流冷凝管和温度计的三口烧瓶中加入 11.6 g (0.1 mol) 3-羟甲基-3-乙基-氧杂环丁烷、12.1 g (0.1 mol) 烯丙基溴、30 mL 甲苯和 11.2 g (0.2 mol) 氢氧化钾,升温至 100 ℃,转速设定为 500 r/min,反应 10 h,结束反应。反应液用蒸馏水洗涤 3 次,取上层清液,减压蒸馏除去溶剂,即可得产物,产率为 48%。合成路线如图 1 所示。

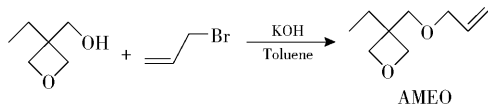


图 1 AMEO 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of AMEO

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.83 (t,  $J = 1.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2$ ), 1.75 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C—}$ ), 3.55 (s, 2H,  $\text{—C—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ ), 4.01 (d,  $J = 5.6$  Hz, 2H,  $\text{—O—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ ), 4.49 ~ 4.33 (m, 4H,  $\text{—C—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—C—}$ ), 5.23 (m, 2H,  $\text{—CH=CH}_2$ ), 5.91 (m, 1H,  $\text{—CH=CH}_2$ ).

FT-IR (neat)  $\sigma_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2 939, 2 861, 1 384 ( $\text{—CH}_3$ ,  $\text{—CH}_2$ ), 1 650 ( $\text{C=C}$ ), 1 098 ( $\text{C—O—C}$ ), 978, 816 ( $\text{C—O—C}$ )<sub>环氧</sub>。

#### 1.2.2 氧杂环丁烷基硅烷偶联剂

将装有回流冷凝管、滴液漏斗及温度计的三口烧瓶通氮气去除氧。将 16.40 g (0.10 mol) 的三乙氧基硅烷和 40 mL 甲苯加入烧瓶内,再加入 1.56 g Karstedt 催化剂(催化剂质量分数  $100 \times 10^{-6}$ ),升温至 60 ~ 65 ℃,搅拌 30 ~ 40 min;将 22.68 g (0.10 mol) AMEO 缓慢滴入到反应液中。滴加完毕后,保持 50 ~ 55 ℃ 反应 30 min;然后,升温至 85 ~ 90 ℃,再反应 5 h,结束反应。反应液冷却至室温,减压蒸馏除去溶剂,即可得产物,产率为 92%。合成路线如图 2 所示。

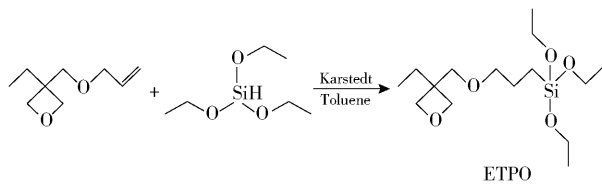


图 2 ETPO 的合成路线

Fig. 2 Synthesis route of ETPO

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.56 (t,  $J = 5.8$  Hz, 2H,  $\text{—CH}_2\text{—Si—}$ ), 0.84 (t,  $J = 1.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C—}$ ), 1.25 (t,  $J = 4.4$  Hz, 9H,  $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$ ), 1.43 (m, 2H,  $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Si—}$ ), 1.69 (t,  $J = 2.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C—}$ ), 3.35 (t,  $J = 2.4$  Hz, 2H,  $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ ), 3.79 (s, 2H,  $\text{—C—CH}_2\text{—O—}$ ), 3.83 (q,  $J = 5.8$  Hz, 6H,  $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$ ), 4.38 ~ 4.13 (m, 4H,  $\text{—C—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—C—}$ ).

FT-IR (neat)  $\sigma_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2 975, 2 929, 2 863,

1 390 (—CH<sub>3</sub>, —CH<sub>2</sub>), 1 108 (C—O—C), 1 067 (Si—O—C), 964, 788 (C—O—C)<sub>环氧</sub>。

1.3 实验方法

1.3.1 结构表征

采用 Advance 400M 型核磁共振波谱仪对 ETPO 的结构进行表征,内标物为四甲基硅烷(TMS),溶剂为 CDCl<sub>3</sub>。

1.3.2 光聚合体系的配置

称量不同质量比的 ETPO 与 E4221,并加入 3.0% (质量分数,下同)的阳离子光引发剂 810 与 1.5% 的 ITX 置于棕色瓶中搅拌均匀,避光保存。所用引发剂结构式如图 3 所示。

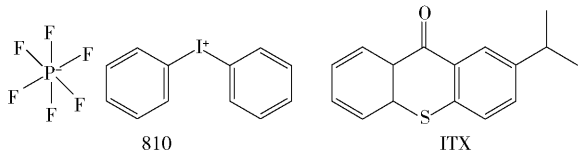


图 3 光引发剂 810 与 ITX 的化学结构式

Fig.3 Chemical structures of 810 and ITX

1.3.3 光聚合性能的测定

采用实时红外方法对不同体系的光聚合动力学进行研究<sup>[11]</sup>。所测试单体中,氧杂环丁烷的 C—O—C 键不对称变形振动吸收峰位于 980 cm<sup>-1</sup>处,三元氧杂环的 C—O—C 键不对称变形振动吸收峰位于 910 cm<sup>-1</sup>处,随着固化反应的进行,C—O—C 键会开环断裂,对应波数吸收峰面积也随之减小。通过 FT-IR 监测红外吸收峰的面积大小变化,可以分别计算出氧杂环丁烷基和三元氧杂环的转化率以及聚合速率,具体计算方法见参考文献[11]。光源为高压汞灯,发射波长主要为 365 nm,光强范围 20 ~ 80 mW/cm<sup>2</sup>。

1.3.4 紫外光固化膜的制备

吸取适量 1.3.2 节中配置的感光液,均匀铺在 70 mm × 8 mm × 6 mm 的硅胶模具中,在 60 mW/cm<sup>2</sup> 的高压汞灯下曝光 900 s 得到固化完全的膜,用于后续性能测试。

1.3.5 光固化膜的性能测试

拉伸性能测试 采用 QT-1176 电子拉力机进行光固化膜的拉伸性能测试,测试条件为 25 ℃,速度 50 mm/min。每个样品测试 3 次,取平均值来评估膜的拉伸性能。

水接触角测试 采用 OCA20 型水接触角测定仪对光固化膜的表面疏水性进行表征,测试温度为 25 ℃。

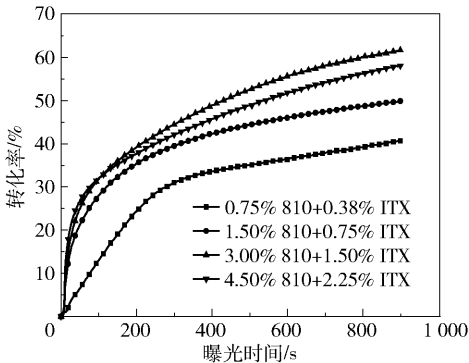
附着力测试 附着力测试按照 GB/T9286—1998《色漆和清漆—漆膜的划格法试验》进行。

2 结果与讨论

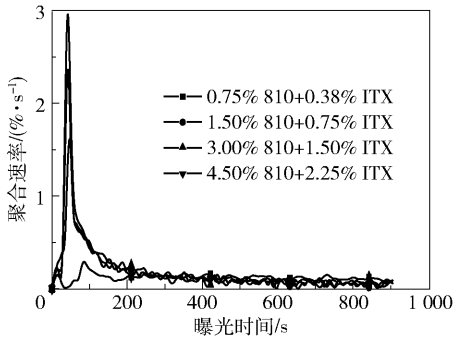
2.1 ETPO 偶联剂的光聚合动力学

2.1.1 引发剂浓度对 ETPO 光聚合动力学的影响

本节采用阳离子光引发剂 810 与增感剂 ITX 以 2:1 的质量比组成的混合物作为光引发体系,探讨光引发体系的浓度对 ETPO 四元氧杂环转化率及聚合速率的影响。从图 4(a)可以看出,随着曝光时间的延长,体系的四元氧杂环转化率不断增加;引发剂 810 质量分数从 0.75% 增加到 3.0%,四元氧杂环的最终转化率从 40% 提高到 60%;当引发剂 810 的质量分数变为 4.5% 时,四元氧杂环的最终转化率反而有所下降,这主要由于引发剂含量为 4.5% 时,体系前期聚合过快,后期影响了单体及活性种的自由移动,使转化率下降。从图 4(b)可以看出,四元氧杂环的聚合速率在曝光开始时迅速提升,曝光 20 s 左右达到最大,之后不断减小。ETPO 的四元氧



(a) 环氧转化率随时间的变化曲线



(b) 聚合速率随时间的变化曲线

图 4 810/ITX 引发剂的质量分数对 ETPO 光聚合动力学的影响 (光强 60 mW/cm<sup>2</sup>)

Fig.4 Effect of different concentrations of 810/ITX on the photopolymerization kinetics of ETPO (light intensity 60 mW/cm<sup>2</sup>)

杂环的最大聚合速率随着引发剂浓度的增大而增大,可归因于随着引发剂浓度增加,光照后产生的活性中心增多,导致环氧基团的聚合速率加大。

### 2.1.2 光强对 ETPO 光聚合动力学的影响

选择 810/ITX(质量比 2:1)引发体系中 810 的质量分数为 3%,考察了光强对 ETPO 光聚合动力学的影响,结果如图 5 所示。从图 5(a)可以看出,光强从  $20 \text{ mW/cm}^2$  增加到  $80 \text{ mW/cm}^2$ ,ETPO 的四元氧杂环的最终转化率从 45% 增加到 68%;从图 5(b)可以发现,ETPO 的最高聚合速率也随光强的增强而提高,达到最大聚合速率所需的时间随光强的增强而缩短。光照强度的不断加大,利于引发剂快速分解从而产生更多的活性中心,促使单体转化率及聚合速率提高。

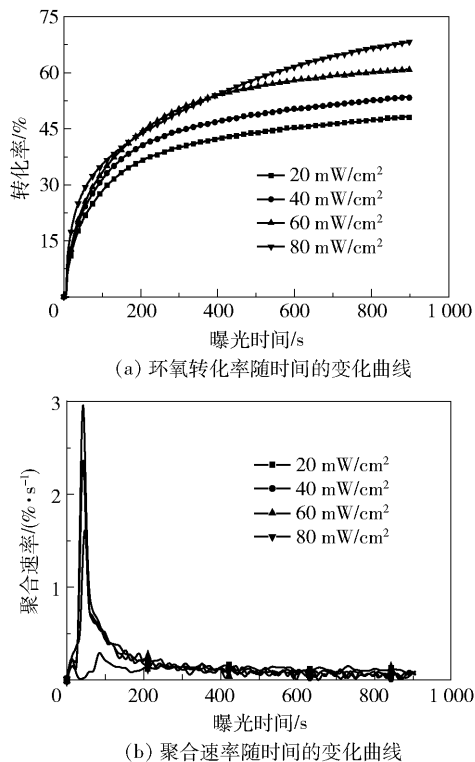


图 5 不同光强下 ETPO 的光聚合动力学

Fig. 5 Photopolymerization kinetics of ETPO under different light intensities

## 2.2 ETPO 对 E4221 环氧光聚合体系光聚合动力学的影响

图 6 为光引发剂 810 的质量分数为 3.0% 和增感剂 ITX 质量分数为 1.5% 时,ETPO 的含量从 1.0% 增加至 5.0% 对环氧单体 E4221 的光聚合动力学影响。图 6(a) 和 (c) 为 ETPO 四元氧杂环的转化率和聚合速率图;图 6(b) 和 (d) 为 E4221 三元氧

杂环的转化率和聚合速率图。

图 6(a) 与 (b) 显示,所有体系的四元氧杂环和三元氧杂环基团的转化率和转化速率均随曝光时间的增加不断增大。当 ETPO 的含量从 1.0% 增加到 3.0% 时,ETPO 的四元氧杂环转化率由 55.5% 增加到 68.4%,最高聚合速率由  $3.5\% \cdot \text{s}^{-1}$  增加至  $6.6\% \cdot \text{s}^{-1}$ ;而 E4221 的三元氧杂环转化率由 50.1% 增加到 60.2%,最高聚合速率由  $4.4\% \cdot \text{s}^{-1}$  增加至  $5.8\% \cdot \text{s}^{-1}$ 。未加 ETPO 的 E4221 体系的三元氧杂环转化率只有 36.3%,最高聚合速率为  $3.3\% \cdot \text{s}^{-1}$ 。ETPO 四元氧杂环的转化率及聚合速率均大于 E4221 三元氧杂环的转化率及聚合速率。这归因于四元环的碱性强于三元环,亲核性更强,从而反应活性更高<sup>[12-13]</sup>;另外,ETPO 四元氧杂环的聚合过程存在较长诱导期,三元氧杂环聚合过程无明显诱导期,三元氧杂环聚合产生的热量可以促进四元氧杂环的开环反应,缩短其诱导期;反过来,四元氧杂环聚合过程放出的热可以打破三元氧杂环开环聚合中间体二级氧鎂盐的稳定性,所以二者协同加大了氧杂环的聚合速率<sup>[14-15]</sup>。当 ETPO 含量超过 3.0% 时,ETPO 和 E4221 的氧杂环转化率都开始减小,其原因在于 ETPO 与 E4221 相容性变差,二者协同效应降低。在图 6(c) 与 6(d) 中,氧杂环聚合速率也随 ETPO 的增加呈现先增大后减小的规律。

## 2.3 ETPO 对光固化膜物理力学性能的影响

### 2.3.1 拉伸性能

以 E4221 为单体,ETPO 为偶联剂,3.0% 810 和 1.5% ITX 为光引发体系,考察 ETPO 含量对光固化膜拉伸性能的影响,结果如图 7 所示。从图中可以看出,当 ETPO 的含量从 0 增加到 5.0%,固化膜的拉伸强度表现出先增加后减少,在 ETPO 含量 3.0% 时达到最大,为 15.9 MPa。ETPO 的加入量过多时,ETPO 与 E4221 相容性变差,氧杂环转化率降低,导致固化膜的拉伸强度变差。而固化膜的断裂伸长率随着 ETPO 含量的增加,表现出持续增大的趋势,由 11.2% 逐渐增至 28.8%,这可能是与 ETPO 中含有硅氧键及其四元氧杂环开环聚合后生成柔性的醚链结构有关。

### 2.3.2 水接触角

材料表面的水接触角反映了材料表面的润湿性。图 8 为不同 ETPO 加入量的固化膜的表面水接触角。从图中可以发现,随着 ETPO 加入量从 0 增加至 4.0%,固化膜的表面水接触角由  $62.5^\circ$  逐渐提高到



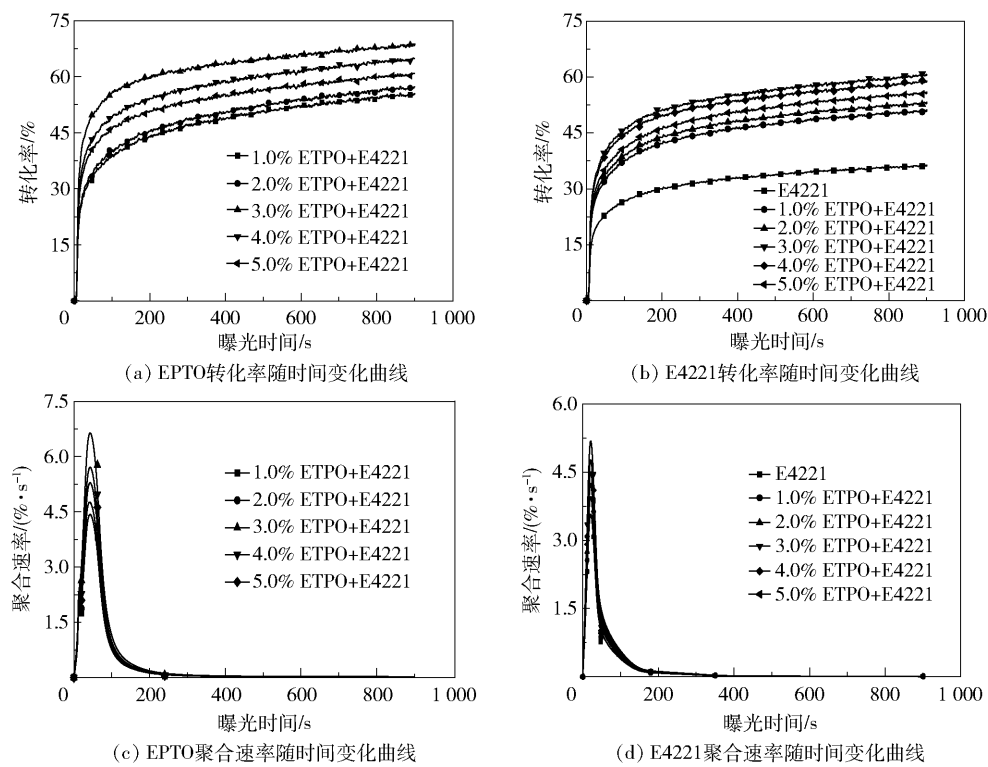


图 6 ETPO 对阳离子光聚合体系光聚合动力学的影响(光强 60 mW/cm<sup>2</sup>)

Fig. 6 Effect of ETPO on the photopolymerization kinetics of a cationic photopolymerization system (light intensity 60 mW/cm<sup>2</sup>)

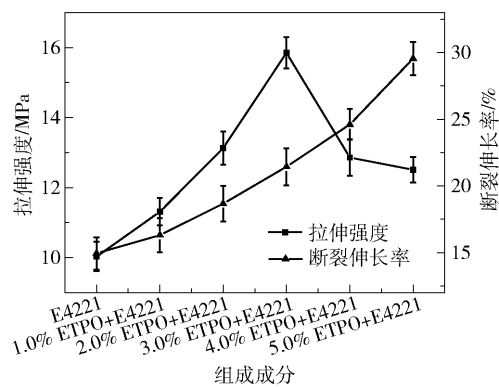


图 7 不同含量 ETPO 固化膜的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 7 Tensile strength and elongation at break of UV-cured films with different ETPO contents

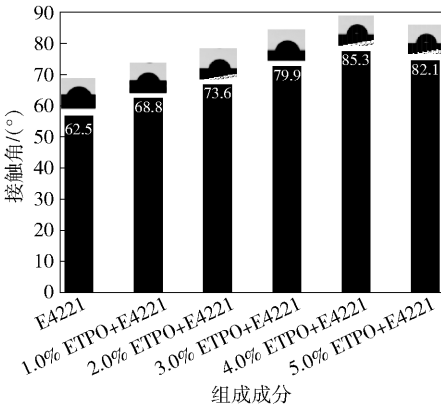


图 8 不同含量 ETPO 光固化膜的水接触角

Fig. 8 Water contact angles of UV-cured films with different ETPO contents

85.3°,这归因于 ETPO 为含硅单体,在聚合过程中,具有一定疏水性的硅基团可以移动到材料的表面<sup>[16]</sup>,使材料的疏水性能得到提高;另外,氧杂环转化率的提高也提升了固化膜的交联程度,利于表面疏水性的提升。但随着 ETPO 含量继续增加至 5.0% 时,接触角反而有略微下降,为 82.1°。过量的 ETPO 会降低体系的相容性,进而降低了表面疏水性能。

2.3.3 附着力

光固化膜与基材间的附着性能对材料的使用具

有很大的影响,在漆膜与基材间取得良好的附着性能十分重要。附着性能与光固化配方组成及基材的性能都有很大的关系,从表 1 可以看出,对于 E4221 体系,ETPO 的加入量从 0 增至 5.0% 时,固化膜在玻璃和铁片基材上的附着力从 3B 增加至 4B,在 PVC 板材上的附着力从 4B 增加至 5B。这是因为 ETPO 中与硅相连的烷氧基很容易水解而与基材表面发生羟基反应形成共价键,或与金属表面形成氢键、Si—O—M 共价键及配位键,从而

提高附着力<sup>[17]</sup>。

表 1 不同含量 ETPO 光固化膜的附着力  
Table 1 Adhesion forces of UV-cured films with different ETPO contents

| 体系                 | 附着力 |    |     |
|--------------------|-----|----|-----|
|                    | 玻璃  | 铁片 | PVC |
| E4221              | 3B  | 2B | 4B  |
| 1. 0% ETPO + E4221 | 3B  | 2B | 4B  |
| 2. 0% ETPO + E4221 | 3B  | 3B | 4B  |
| 3. 0% ETPO + E4221 | 4B  | 3B | 4B  |
| 4. 0% ETPO + E4221 | 4B  | 4B | 5B  |
| 5. 0% ETPO + E4221 | 4B  | 4B | 5B  |

3 结论

(1)合成了一种新颖的氧杂环丁烷基硅烷偶联剂(ETPO),引发剂浓度及光强对 ETPO 聚合动力学的影响的研究表明,引发剂浓度及光强的增加可以提高 ETPO 的转化率及聚合速率。ETPO 和 E4221 二者协同作用能够增大氧杂环的聚合速率和转化率。

(2)在一定的添加范围内,ETPO 能够提高 E4221 光固化膜的拉伸性能、附着力及表面水接触角。当其质量分数为 3.0%(相对于 E4221 的质量)时,固化膜的拉伸性能最好,拉伸强度达到 15.9 MPa,断裂伸长率达到 21.4%;当其质量分数为 4.0%时,固化膜在 PVC 上的附着力为 5B,表面水接触角为 85.3°。

参考文献:

[1] CRIVELLO J V, LAM J H W. Diaryliodonium salts. A new class of photoinitiators for cationic polymerization [J]. *Macromolecules*, 1977, 10(6): 1307-1315.

[2] HUANG Y G, YE G D, YANG J W. Synthesis and properties of UV-curable acrylate functionalized tung oil based resins via Diels-Alder reaction[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 78: 28-34.

[3] JAVADI A, MEHR H S, SOBANI M, et al. Cure-on-command technology: a review of the current state of the art[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 100: 2-31.

[4] 王晓鹏. 硅烷偶联剂改性环氧丙烯酸酯的合成与应用[J]. *山西化工*, 2014, 34(6): 16-19.

WANG X P. Synthesis and application of epoxy acrylate modified by silane coupling agent[J]. *Shanxi Chemical*

*Industry*, 2014, 34(6): 16-19. (in Chinese)

[5] 李晓雷,包春连,凌钦才. 单官能化改性环氧树脂及其在 UV 固化胶粘剂中的应用[J]. *粘接*, 2019(5): 139-143.

LI X L, BAO C L, LING Q C. Mono-functionalized epoxy resin and its application in UV curing adhesive[J]. *Adhesion in China*, 2019(5): 139-143. (in Chinese)

[6] 刘伟,苏敏超,刘晓暄. 有机硅改性丙烯酸酯树脂的合成及其光固化动力学研究[J]. *涂料工业*, 2018, 48(1): 48-53.

LIU W, SU M C, LIU X X. Synthesis of acrylate resin modified by organic silicon and UV-curing kinetics[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2018, 48(1): 48-53. (in Chinese)

[7] 李海银,潘维. KH-570 改性 107 硅橡胶的紫外光固化行为及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(2): 93-97.

LI H Y, PAN W. UV curing behaviors and property of silicone rubber modified with KH-570[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2015, 31(2): 93-97. (in Chinese)

[8] 黄鸿,王小伟,黄伟滨,等. 自由基-阳离子混杂光固化硅树脂的合成与性能研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(5): 85-89.

HUANG H, WANG X W, HUANG W B, et al. Synthesis and property of free radical-cationic hybrid UV-curable MTQ silicone resin[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(5): 85-89. (in Chinese)

[9] BULUT U, CRIVELLO J V. Investigation of the reactivity of epoxide monomers in photoinitiated cationic polymerization[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(9): 3584-3595.

[10] 谢王付. 3-乙基-3-烯丙基甲氧基氧杂环丁烷的合成及其应用研究[D]. 南昌:南昌大学, 2015.

XIE W F. Study on the synthesis and application of 3-ethyl-3-allyloxymethyl oxetane [D]. Nanchang: Nanchang University, 2015. (in Chinese)

[11] ZHANG J, LALEVÉE J, MOU X, et al. N-phenylglycine as a versatile photoinitiator under near-UV LED [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(10): 3767-3773.

[12] 张娜,陈媛,聂俊,等. 光固化阳离子活性稀释剂研究进展[J]. *影像科学与光化学*, 2016, 34(6): 491-504.

ZHANG N, CHEN Y, NIE J, et al. Research progress of cationic reactive diluents for photopolymerization[J]. *Imaging Science and Photochemistry*, 2016, 34(6): 491-504. (in Chinese)

[13] 万时策,黄笔武,杜志鹏,等. 新型阳离子光固化活

- 性单体 3, 3-[1, 4-丁基双(氧基亚甲基)]-双-(3-乙基)氧杂环丁烷的合成[J]. 影像科学与光化学, 2016, 34(2): 181-189.
- WAN S C, HUANG B W, DU Z P, et al. Study on the synthesis of 3, 3-[1, 4-butanediylbis(oxyethylene)]bis[(3-ethyl) oxetane] for the novel cationic curing monomer[J]. Imaging Science and Photochemistry, 2016, 34(2): 181-189. (in Chinese)
- [14] BULUT U, CRIVELLO J V. Reactivity of oxetane monomers in photoinitiated cationic polymerization[J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2005, 43(15): 3205-3220.
- [15] CRIVELLO J V, FALK B, JR ZONCA M R. Photoin-duced cationic ring-opening frontal polymerizations of oxetanes and oxiranes[J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42(7): 1630-1646.
- [16] KUMAR D, WU X H, FU Q T, et al. Hydrophobic sol-gel coatings based on polydimethylsiloxane for self-cleaning applications[J]. Materials and Design, 2015, 86(5): 855-862.
- [17] 刘国杰. 功能性硅烷偶联剂在涂料中的应用[J]. 现代涂料与涂装, 2009, 12(2): 41-46.
- LIU G J. Application of functional silane coupling agent in paint[J]. Modern Paint & Finishing, 2009, 12(2): 41-46. (in Chinese)

## Synthesis and properties of an oxetane silane coupling agent

YANG ZongXin MA HaoQin SUN Fang\*

(College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A new oxetane silane coupling agent, triethoxy-(3-ethyl-3-propyl methoxybutane) silane (ETPO), has been synthesized using 3-hydroxymethyl-3-ethyl-oxetane, allyl bromide and triethoxysilane as the main precursors. The photopolymerization kinetics of ETPO and its influence on the photopolymerization behavior, physical and mechanical properties, surface properties and adhesion of the 3, 4-epoxycyclohexylmethyl-3, 4-epoxycyclohexanecarboxylate (E4221) cationic system were investigated. Addition of ETPO enhanced the conversion of E4221 and improved the tensile properties, adhesion and surface hydrophobicity of the cured film of E4221. The tensile strength, elongation at break, adhesion for PVC and water contact angle of the cured film of E4221 with ETPO were 15.9 MPa, 21.4%, 5B and 85.3°, respectively.

**Key words:** photopolymerization; silane coupling agent; oxetane