

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.08.021

纳米 SiO₂ 的表面改性及其在环氧丙烯酸酯中的应用 *李镇江^{1,2,3}, 李泽甫¹, 刘天时^{1,2,3}, 梁玮^{1,2,3}, 张林^{2,3}

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川绵阳 621900;

3. 西南科技大学-中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 极端条件物质特性联合实验室, 四川绵阳 621010)

摘要:以甲基丙烯酸异氰酸乙酯(IEM)作为改性剂对纳米 SiO₂ 表面进行改性,探讨了相关因素对反应的影响。通过傅立叶红外光谱、热重分析和扫描电子显微镜对改性前后纳米 SiO₂ 的表面化学结构、热性能以及在溶液中的分散情况进行了分析表征,考察了改性后的纳米 SiO₂ 对环氧丙烯酸酯(EA)力学性能的影响。结果表明,改性后的纳米 SiO₂ 分散性较好,对 EA 的力学性能有较大改善,能同时达到增强增韧的效果。

关键词: 纳米 SiO₂; 表面改性; 环氧丙烯酸酯

中图分类号: TB383; TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)08-0090-04

Surface Modification of Nano-SiO₂ and Its Application on Epoxy Acrylate ResinLi Zhenjiang^{1,2,3}, Li Zefu¹, Liu Tianshi^{1,2,3}, Liang Wei^{1,2,3}, Zhang Lin^{2,3}

(1. School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

3. Joint Laboratory for Extreme Condition Matter properties, Southwest University of Science and Technology and
Research Center of Laser Fusion, CAEP, Mianyang 621010, China)

Abstract: Nano-SiO₂ was modified by using 2-isocyanatoethyl methacrylate (IEM) as modifier and the influential factors were investigated. The surface structures and thermal property of SiO₂ before and after modified were characterized by FTIR and TG, the dispersity of modified SiO₂ in the solvent was studied by SEM and the effects of the modified SiO₂ on the mechanical properties of epoxy acrylate (EA) were investigated. The results showed that modified nano-SiO₂ dispersed uniformly in the solvent and the mechanical properties of EA were improved by modified nano-SiO₂ compared with the pure EA. Modified nano-SiO₂ could enhance the toughness and strength of EA simultaneously.

Keywords: nano-SiO₂; surface modification; epoxy acrylate

环氧丙烯酸酯(EA)是紫外光固化材料中用量最大的光固化树脂之一,具有光固化速度快、涂膜硬度高、光泽高、耐化学药品性优良等优点,但也存在固化膜柔韧性、耐老化、抗黄变等性能较差的缺点,限制了它在某些高端技术领域的发展和运用^[1-2]。所以大量的文献研究如何改性 EA 树脂韧性差的缺陷。近年来,通过纳米粒子对 EA 树脂增韧成为研究热点^[3-6]。但是由于纳米颗粒比表面积大,原子为高度活化状态,处于热力学非稳态,很容易团聚在一起,形成尺寸较大的团聚体,因此如何制备分散、粒径分布均匀的纳米粒子,并使其与聚合物更好地相容是应用领域的一个焦点问题。偶联剂是目前应用最广泛的表面改性剂,纳米粒子经偶联剂处理后,其表面可与聚合物产生相容性,分散性也可以得到改善。硅烷偶联剂是最具代表性的偶联剂,它对表面具有羟基的无机粒子最有效,非常适合纳米 SiO₂ 的

表面改性。有关硅烷偶联剂改性纳米 SiO₂ 的研究很多,但大部分研究采用偶联剂自身先水解再与纳米 SiO₂ 作用的方法。而水解反应产物会发生自缩合,这会阻碍水解产物与纳米粉体表面羟基的作用,降低偶联效能^[7]。

由于纳米 SiO₂ 表面含有大量的活泼羟基,因此加入某种能与羟基发生化学反应的物质,即可达到表面改性的目的。笔者利用甲基丙烯酸异氰酸乙酯(IEM)中的异氰酸酯基团(—NCO)与 SiO₂ 表面的羟基(—OH)反应,对纳米 SiO₂ 表面进行改性,改性后的 SiO₂ 表面带有丙烯酸酯基团,既可以将纳米 SiO₂ 粒子隔开,防止其团聚,还可以与体系中的

* 中物院双百人才基金资助课题项目(20088074)

联系人: 张林,研究员,主要从事特种功能材料的开发与应用研究

收稿日期: 2012-06-12

预聚物发生共聚,从而得到性能优异的 EA/SiO₂ 纳米复合材料。虽然国内也有用异氰酸酯改性纳米 SiO₂ 的报道^[8],但都是采用甲苯二异氰酸酯先对纳米 SiO₂ 进行接枝反应,然后利用另一个—NCO 连接上各种需要的基团,此方法需要两步反应,影响其改性效果,从而使得其在 EA 应用中受到一定限制。

1 实验部分

1.1 主要原材料

纳米 SiO₂:粒径为(30±5)nm,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮:1173,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

IEM:分析纯,百灵威科技有限公司;

二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA):工业级,南京金鹿化工有限公司;

二正丁胺、甲苯、异丙醇、溴甲酚绿:分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

EA:自制^[9]。

1.2 主要仪器与设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700 型,美国 Nicolet 公司;

扫描电子显微镜(SEM):HITACHIS-570 型,日本日立公司;

手提式 UV 固化机:DZ47-63 型,保定融达电子设备有限公司;

微机控制电子万能材料试验机:HY-1080 型,上海衡仪精密仪器有限公司;

热重分析仪:STA-449C 型,德国耐驰仪器制造有限公司;

冲击试验机:CHARPY X CJ-40 型,承德实验仪器厂。

1.3 纳米 SiO₂ 的表面改性

称取一定量的 IEM 和 SiO₂,加入三口烧瓶中,再加入适量的无水甲苯、二月桂酸二丁基锡,超声分散 20 min,然后通 N₂ 保护,升温至 50℃,定时取样测定反应程度。其反应示意图如图 1 所示。

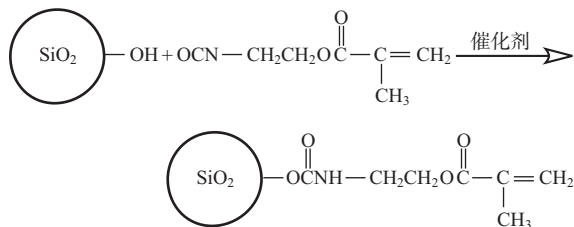


图 1 纳米 SiO₂ 表面改性示意图

1.4 EA/SiO₂ 复合材料的制备

称取 100 g EA、一定质量分数改性后的纳米 SiO₂、20 g 活性稀释剂 TPGDA、3 g 光引发剂(1173),混合均匀后加入聚四氟乙烯磨具中,减压蒸馏以消除其中的气泡,然后用手提式 UV 固化机固化 20 s,制成哑铃状试样进行测试。

1.5 性能测试与表征

(1) IEM 反应程度的测定^[10]

在 t 时刻取出 2.5 g 改性后的纳米 SiO₂ 于 250 mL 锥形瓶中,用移液管加入 20 mL 2 mol/L 二正丁胺-甲苯溶液,再加 10 mL 无水甲苯,混合均匀,在室温下放置 15 min,反应完毕后,加入 80~100 mL 异丙醇和 0.5 mL 质量分数 0.1% 的溴甲酚绿指示剂,用 0.5 mol/L HCl 标准溶液滴定,当蓝色消失,黄色保持 15 s 不变即为终点。用同样方法做空白实验。

反应程度 P 用下式表示:

$$P = [(V_0 - V)c \times 155.2 / (1000m)] \times 100\%$$

式中: V_0 , V ——分别为空白实验和样品滴定时消耗的 HCl 标准溶液的体积, mL;

m ——加入反应体系的 IEM 质量, g;

c ——HCl 标准溶液的浓度, mol/L;

155.2——IEM 的相对分子量。

(2) 结构特征

使用 FTIR 表征改性前后纳米 SiO₂ 的结构特征。采用溴化钾压片法制样,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32 次。

(3) 热重分析

采用热重分析仪对改性前后的纳米 SiO₂ 进行热重分析, N₂ 气氛,升温速率为 10℃/min,温度为室温~700℃。

(4) SEM 观察

采用 SEM 观察改性前后纳米 SiO₂ 的分散性。

(5) 力学性能测试

按 GB/T 1040-2006 测试 EA/SiO₂ 复合材料的拉伸强度;

按 GB/T 1043.1-2008 测试 EA/SiO₂ 复合材料的冲击强度(无缺口试样)。

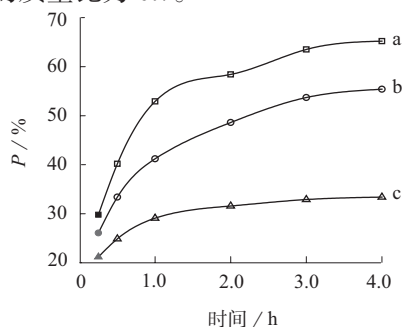
2 结果与讨论

2.1 影响 IEM 反应程度的主要因素

(1) 反应物质量比的影响

图 2 是纳米 SiO₂ 与 IEM 质量比对 IEM 反应程度的影响。从图 2 可以看出,在相同反应时间内,

IEM 的反应程度随 IEM 用量的增加而逐步减小。由于本研究的目的是将 IEM 接枝到纳米 SiO_2 表面,因而本实验均在一 NCO 基团过量下进行。甲苯是 IEM 的优良溶剂, IEM 以分子状态分散于甲苯中,这有利于—NCO 基团与—OH 充分接触。当 SiO_2 与 IEM 的质量比为 0.5 时,根据实验测得的 SiO_2 表面—OH 数计算,—NCO 基团的物质的量已处于过量状态,再提高 IEM 的比例,—NCO 的过量程度变大,反应程度也逐步变小。故本实验选择 SiO_2 与 IEM 的质量比为 0.7。



纳米 SiO_2 与 IEM 的质量比: a—0.9; b—0.7; c—0.5

图2 纳米 SiO_2 与 IEM 质量比对 IEM 反应程度的影响

(2) 反应时间的影响

从图2还可以看出,在质量比一定的条件下,每条曲线的变化趋势大致相同,反映在 IEM 的反应程度与时间的变化关系上非常相似,即反应时间在 1 h 内时,反应程度增加较快,以后随着时间的增加, IEM 反应程度的增加逐渐减慢。这是因为随着时间的延长,体系中未反应的—NCO 基团的浓度逐渐减少,从而减小了其与纳米 SiO_2 的碰撞几率,所以 IEM 的反应程度随着时间的延长而逐渐趋于稳定。本实验确定最终的反应时间为 3 h。

2.2 FTIR 分析^[3]

纳米 SiO_2 改性前、后的 FTIR 谱图如图3所示。

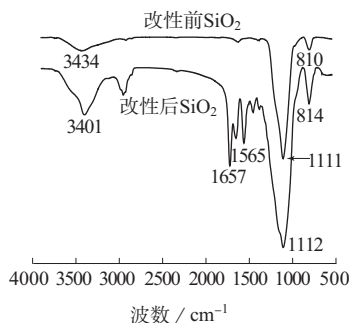


图3 纳米 SiO_2 改性前后的 FTIR 谱图

由图3可以看出,在 SiO_2 改性前的 FTIR 谱图中,1111 和 810 cm^{-1} 处为 Si—O 键的不对称伸缩

振动峰和对称伸缩振动峰,3434 cm^{-1} 处为—OH 的伸缩振动峰。对比 SiO_2 改性前后的 FTIR 谱图可知,除了 1112,814 和 3401 cm^{-1} 处存在原有的 Si—O 键和—OH 的吸收峰外,1657 和 1565 cm^{-1} 处还存在氨基甲酸酯的吸收峰。由上述信息可以知, IEM 与 SiO_2 表面—OH 确实发生了反应, IEM 接枝到了 SiO_2 的表面。

2.3 热重分析

图4为纳米 SiO_2 改性前后的热重曲线。

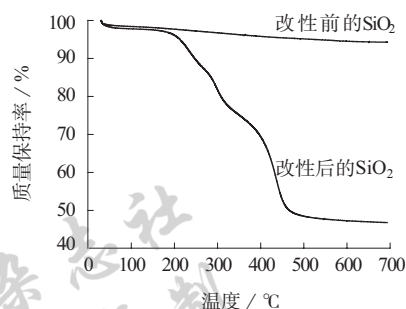
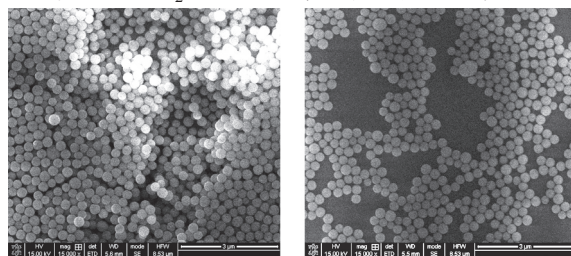


图4 纳米 SiO_2 改性前、后的热重曲线

从图4可看出,未改性纳米 SiO_2 的热重曲线很平稳,在室温至 700℃之间未见有失重峰,而改性后的纳米 SiO_2 的热重曲线在 200~450℃之间有较大的失重。这是由于 IEM 与纳米 SiO_2 表面—OH 反应生成的氨基甲酸酯(—OCONH)键的热分解引起的,由此间接说明 IEM 接枝到了纳米 SiO_2 表面。

2.4 SEM 观察

图5为纳米 SiO_2 改性前后的 SEM 照片。从图5a可看出,由于未改性的纳米 SiO_2 的比表面积大,表面能高,其容易团聚;从图5b可以看出,当使用 IEM 改性后,纳米 SiO_2 的分散性较好。这是因为 IEM 中的—NCO 与 SiO_2 表面—OH 发生了化学反应,改性后的 SiO_2 表面带有丙烯酸酯基团,从而可以将纳米 SiO_2 粒子隔开,有效地阻止了其团聚。



a—改性前的纳米 SiO_2 ; b—改性后的纳米 SiO_2

图5 纳米 SiO_2 改性前后的 SEM 照片

2.5 EA/ SiO_2 复合材料的力学性能

SiO_2 用量对 EA/ SiO_2 复合材料力学性能的影响如表1所示。从表1可以看出, EA/ SiO_2 复

合材料的冲击强度和拉伸强度随纳米 SiO₂ 用量的增加呈现先增加后减小的趋势,当 EA 树脂中纳米 SiO₂ 的质量分数为 4% 时,复合材料的冲击强度和拉伸强度均达到最大值,分别为 17.7 kJ/m² 和 40.8 MPa),与纯 EA 树脂相比,分别提高了 136% 和 44%。

表 1 SiO₂ 用量对 EA/SiO₂ 复合材料力学性能的影响

项目	SiO ₂ 的质量分数 / %					
	0	1	2	4	6	8
冲击强度 / kJ·m ⁻²	7.5	9.6	13.8	17.7	13.2	8.8
拉伸强度 / MPa	28.2	30.0	35.2	40.8	36.1	30.9

3 结论

(1) 以 IEM 作为改性剂对纳米 SiO₂ 进行表面改性,改性后的纳米 SiO₂ 的分散性较好。

(2) 纳米 SiO₂ 用量对 EA/SiO₂ 复合材料的冲击强度和拉伸强度影响较大,能起到同时增强增韧 EA 树脂的作用。当 EA 树脂中纳米 SiO₂ 的质量分数为 4% 时,复合材料的冲击强度和拉伸强度均达到最大值,分别为 17.7 kJ/m² 和 40.8 MPa,与纯 EA 树脂相比,分别提高了 136% 和 44%。

参考文献

[1] 王锋,涂伟萍. UV 固化环氧丙烯酸酯涂料研究进展[J]. 热固性

树脂,2007,22(4):36-40.

[2] 沈威,王小萍,贾德民. 环氧树脂增韧改性技术研究进展[J]. 热固性树脂,2010,25(3):49-54.

[3] 刘丹,贺高红,孙杰,等. 溶胶-凝胶法制备纳米 SiO₂/环氧树脂杂化材料[J]. 热固性树脂,2008,23(4):19-21.

[4] 李朝阳,邱大健,谢国先,等. 纳米 SiO₂ 增韧改性环氧树脂的研究[J]. 材料保护,2008,41(4):21-23.

[5] Kang Sungtaek, Hong SungII, Chul RimChoe, et al. Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process[J]. Polymer, 2001(42):879-887.

[6] Liu Ying-Ling, Lin Yu-Lo, Jeng Ru-Jong. Preparation of epoxy resin/silica composites for epoxy molding compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003(90):4047-4053.

[7] 刘琪,崔海信,顾微,等. 硅烷偶联剂 KH-570 对纳米二氧化硅的表面改性研究[J]. 纳米科技,2009,6(3):15-18.

[8] 杨茂,高峻,王钰修,等. 纳米 TiO₂ 表面有机化改性的研究[J]. 化学研究与应用,2009,21(4):477-480.

[9] 龚甜,强敏,王欣,等. 环氧丙烯酸酯预聚物的合成研究[J]. 化学与生物工程,2011,28(3):49-52.

[10] 张向宇. 胶粘剂分析与测试技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

美国奶瓶禁止使用聚碳酸酯树脂

7月17日,美国食品药品监督管理局(FDA)发布通告,拟修订食品添加剂法规,禁止聚碳酸酯(PC)用于婴幼儿奶瓶,包括这些容器的密封塞子和盖子。目前美国食品药品监督管理局正就此征求意见,截止日期为8月16日。(色母网)

欧洲去年回收 PET 瓶 159 万 t

根据欧洲两家行业协会最新发布的数据,2011 年欧洲分类后的 PET 瓶回收率增长 9.4%,达 159 万 t。

欧洲 PET 容器回收协会和欧洲塑料回收协会联合发布的一份报告称,去年欧洲市场 PET 瓶的总体回收率达到创纪录的 51%。2011 年超过 50% 的回收 PET 瓶被用于生产包装用容器或薄板,39% 被用来生产纤维,用于皮带市场的回收 PET 瓶稍有增长,刚过 10 万 t。在接受调查的国家中,1/3 国家的回收率超过 70%。(中化网)

绿色环保无毒成为我国塑料助剂行业发展主攻方向

我国的塑料助剂行业是随 PVC 行业的发展而发展起来的。同时,随着塑料合成树脂行业的发展,塑料助剂行业的应用领域不断拓宽,产品品种有了较大幅度的增加,塑料助剂行业已成为门类比较齐全、产品品种繁多的重要行业,在技术水平、产品结构、生产规模和科技人员的素质等方面均有长足的发展。目前,我国塑料助剂行业已经形成产值 300 亿元以上的产业,其中有约 50 亿元的出口。

前瞻产业研究院发布的《中国塑料助剂行业市场调研与投资预测分析报告》显示,从 2005 年开始,我国塑料助剂

行业年均增长率保持在 8%~10%,远远高于世界塑料助剂 4% 的年均增长率。塑料助剂产业得到了国家各部门的重视,并逐渐成为近年来最具发展潜力的新材料领域的重要成员。

据统计,“十一五”期间,随着我国塑料工业的快速发展,各种塑料助剂产品的产能、产量和消费量都取得了较快的增长。2008~2010 年,我国塑料助剂的消费量分别约为 273 万 t,282 万 t 和 300 万 t。

目前,我国塑料工业呈现明显的产业聚集发展态势,规模企业数量增长迅速,产业结构逐渐向规模化、集约化方向调整。塑料助剂产业也正向规模化、集约化方向调整,这在增塑剂、热稳定剂、冲击改性剂和加工助剂方面尤为明显。

不过,行业发展主要集中在通用品种的规模化生产,却很少看到结构性创新产品出现,同时生产大多采用国外企业的专利技术,所以,高性能绿色、环保、无毒、高效塑料助剂的研发和生产已成为未来我国塑料助剂行业发展的主攻方向。

前瞻产业研究院塑料助剂行业研究小组分析认为,“十二五”期间,我国塑料助剂产品结构调整势在必行。增塑剂要提高非邻苯二甲酸酯类产量,如环氧大豆油、偏苯三酸酯类;稳定剂应降低铅盐比例,提高钙/锌复合类、低铅稀土类、水滑石类以及有机热稳定剂产量;阻燃剂应降低卤素类比例,大力发展无机阻燃剂。同时要积极应对欧盟的环保法规,以及国内外对无毒环保产品的要求。

未来,塑料助剂企业应该和高校、科研院所联合起来,改变不合理的产品结构,开发环保型助剂品种。(慧聪网)