

UV 固化蓖麻油基聚氨酯丙烯酸酯/ SiO₂ 杂化材料的制备与性能

麦颖, 王锋*, 胡祝平, 于英豪

(华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510630)

摘要: 以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、蓖麻油 (CO) 和丙烯酸羟乙酯 (HEA) 为原料合成了蓖麻油基聚氨酯丙烯酸酯 (COPUA); 以正硅酸乙酯 (TEOS) 和 3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷 (MEMO) 为前驱物通过溶胶-凝胶法制备了改性硅溶胶, 将其作为无机相与 COPUA 有机相复合得到了 UV 固化 COPUA/SiO₂ 杂化材料。考察了 MEMO 与 TEOS 的物质的量比对改性硅溶胶性能的影响, 当 MEMO 与 TEOS 物质的量比为 1 : 1 时得到性能最佳改性硅溶胶 MT-1。在此基础上研究了 COPUA/SiO₂ 杂化材料中 MT-1 的添加量对固化涂层性能的影响。用 FTIR、TEM、SEM、TGA、AFM 对 COPUA/SiO₂ 杂化材料和涂层进行了结构表征, 测试杂化涂层的力学性能和表面性能。结果表明, 当 MT-1 添加量为 COPUA 质量的 15% 时, 制备的涂层表面光滑平整, 纳米 SiO₂ 在 COPUA 中分散效果良好, 其透光率达到 100.20%, 硬度为 5H, 附着力 0 级, 柔韧性 1 mm; 拉伸强度达到 13.52 MPa, 断裂伸长率为 7.49%。

关键词: 蓖麻油基聚氨酯丙烯酸酯; 改性硅溶胶; 杂化材料; 力学性能; UV 固化; 功能材料

中图分类号: TQ630.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 03-0505-08

Preparation and properties of UV-cured castor oil-based polyurethane acrylate/SiO₂ hybrid materials

MAI Ying, WANG Feng*, HU Zhuping, YU Yinghao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510630, Guangdong, China)

Abstract: Castor oil-based polyurethane acrylate (COPUA) was synthesized from isophorone diisocyanate (IPDI), castor oil (CO) and hydroxyethyl acrylate (HEA). Modified silica sol was prepared by sol-gel method using tetraethyl orthosilicate (TEOS) and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MEMO) as raw materials and then combined with COPUA to prepare COPUA/SiO₂ hybrid materials. The effect of molar ratio of MEMO to TEOS on the properties of modified silica sol was investigated. The optimal molar ratio of MEMO to TEOS was 1 : 1 (MT-1). The effect of addition amount of MT-1 on the properties of COPUA/SiO₂ hybrid material was studied. The COPUA/SiO₂ hybrid materials and coatings were characterized by FTIR, TEM, SEM, TGA and AFM. The mechanical and surface properties of hybrid coatings were tested. The result showed that when the addition amount of MT-1 was 15% of the mass of COPUA, the prepared hybrid coating had a smooth and flat surface, indicating that SiO₂ particles were evenly dispersed in COPUA. The light transmittance of the prepared coating reached 100.20%, the hardness was 5H, the adhesion was grade 0 and the flexibility was 1 mm, the tensile strength was up to 13.52 MPa and the elongation of section was 7.49%.

Key words: castor oil-based polyurethane acrylate; modified silica sols; hybrid materials; mechanical properties; UV-curing; functional materials

收稿日期: 2021-09-23; 定用日期: 2021-11-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210961

基金项目: 广东省自然科学基金 (2021A1515010140); 广东省绿色化学产品技术重点实验室开放基金资助项目 (GC202122)

作者简介: 麦颖 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: 1550114473@qq.com。联系人: 王锋 (1978—), 男, 助理研究员, E-mail: fengwang@scut.edu.cn。

塑料已经成为现代生活中不可缺少的材料,被广泛用于电子产品外壳与生活用品等相关领域,但塑料成型加工过程由于自身硬度较低,不可避免地出现划痕,光泽度降低的情况,所以需要对其表面进行修饰保护^[1]。现有的 UV 塑料涂料大多以石油基多元醇为原料,为了实现涂料行业的绿色环保转型,研究人员开始将目光转向植物油基多元醇。

蓖麻油(CO)由于含有天然羟基、有良好的柔韧性、成本低、可再生等优点成为学者争相研究的对象,但蓖麻油基聚氨酯丙烯酸酯(COPUA)固化后形成的交联结构以线性分子为主^[2],无法达到作为 UV 塑料涂料所需的高强度要求,需要对其进行改性。LIANG 等^[3]利用改性蓖麻油与甲基丙烯酸缩水甘油酯进行酯化反应合成了一种三官能度蓖麻油基甲基丙烯酸酯预聚物,其铅笔硬度达到 5H~6H,具有优异的耐酸碱性。WEI 等^[4]以蓖麻油为核心合成第一代和第二代超支化聚酯,与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)-丙烯酸羟乙酯(HEA)中间体反应后得到蓖麻油基超支化 PUA(分别记为 C10-IH 和 C20-IH),与 COPUA 相比,C20-IH 的拉伸强度提高了 129%,铅笔硬度由 4H 提至 7H,耐化学性优异。SHAIK 等^[5]在蓖麻油主链中引入硅氧烷基团,得到机械性能更好的有机-无机杂化涂料。现有 COPUA 的研究大都集中在蓖麻油的结构改性上。但蓖麻油的改性步骤复杂,成本高,不利于工业化。因此,通过往 COPUA 中加入改性硅溶胶,采用溶胶-凝胶法结合 UV 光固化技术制备蓖麻油基 PUA/SiO₂ 杂化涂层,在提高材料热机械性能的同时,简化工艺,降低成本,拓宽生物基预聚物在 UV 塑料涂料工业中的应用。

本文以 IPDI、CO 和 HEA 为原料制备 COPUA,随后,以正硅酸乙酯(TEOS)和 3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MEMO)为前驱物通过溶胶-凝胶法制备改性硅溶胶,并作为无机相与 COPUA 有机相复合制备 UV 固化 COPUA/SiO₂ 杂化材料。通过调节 MEMO 与 TEOS 的物质的量比得到一系列改性硅溶胶,添加相同质量的改性硅溶胶制备复合涂层,测定其力学性能和表面性能,确定 MEMO 与 TEOS 的最佳物质的量比。在此基础上,改变 COPUA/SiO₂ 杂化材料中改性硅溶胶的添加量,复合固化后得到相应杂化涂层。通过 FTIR、TEM、SEM、AFM、TGA、力学性能和表面性能等测试,探究改性硅溶胶添加量对 COPUA/SiO₂ 复合涂层性能的影响,以期达到作为 UV 塑料涂料所需的高强度要求。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异氟尔酮二异氰酸酯〔IPDI,质量分数 99%,

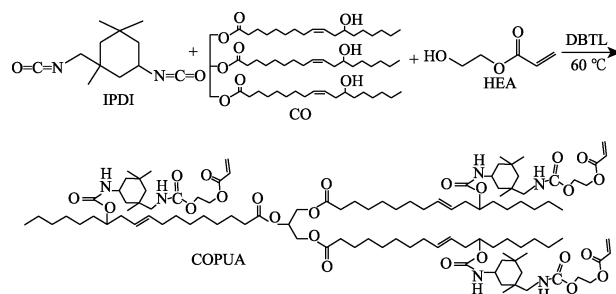
相对分子质量(简称分子量)为 222.28〕、蓖麻油〔CO,相对密度为 0.955~0.970 g/cm³(20℃),羟值约为 162 mg KOH/g,羟基含量为 4.91%,分子量为 933.44,蓖麻油含 70%的三官能度和 30%的二官能度,羟基平均官能度为 2.7〕、丙烯酸羟乙酯(HEA,质量分数 97%,分子量为 112.16,含 2×10⁻⁴~3×10⁻⁴(质量分数)对羟甲基苯甲醚(MEHQ)稳定剂〕、3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷〔MEMO,质量分数 97%,分子量为 248.35,含 1×10⁻⁴(质量分数)2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)稳定剂〕,阿拉丁试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTL)、正硅酸乙酯(TEOS),AR,上海凌峰化学试剂有限公司;丙酮、无水乙醇,AR,广州化学试剂厂;对甲苯磺酸(*p*-TSA),AR,广州华大化学试剂有限公司;NaOH,AR,大茂化学试剂厂;1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、光引发剂 1173,工业级,广州玖盈化工有限公司;去离子水,自制。

Bruker Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、Multimode 8 型原子力显微镜(AFM),德国 Bruker 仪器有限公司;JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM),日本 JEOL;Merlin 场发射扫描电子显微镜(SEM),德国 Zeiss 公司;AG-IC 50KN 型岛津电子万能试验机,徕卡仪器有限公司;TG209F1 型热重分析仪(TGA),德国耐驰公司;Cary 60 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),安捷伦科技有限公司;QFH-HG600 型附着力试验仪,东莞市华国精密仪器有限公司;BGD 506/2 型小车式铅笔硬度计,标格达精密仪器有限公司;QTX 型漆膜弹性试验器,天津材料实验厂。

1.2 方法

1.2.1 蓖麻油基聚氨酯丙烯酸酯预聚物(COPUA)的合成

合成路线如下所示:

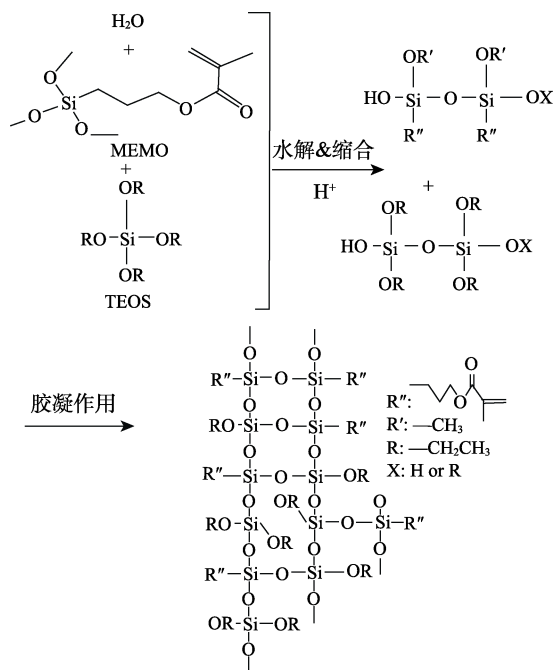


将 IPDI (7.82 g, 0.035 mol) 和 0.05 g DBTL 加入装有机械搅拌机、温度计和冷凝管的 150 mL 三口烧瓶中,45℃下搅拌 15 min,逐滴滴加 CO (11.06 g, 0.012 mol) 与 30 mL 丙酮的混合液,滴加完毕后反应 1 h 后升温至 60℃,继续反应 4 h,

滴加 HEA (4.00 g, 0.034 mol) 反应 4 h 后, 每隔 30 min 取样对体系中的一NCO 含量用甲苯-二正丁胺法进行测定, 当一NCO 含量低于 0.5% 时, 视为反应结束。最后, 通过旋转蒸发蒸出丙酮溶剂, 获得浅黄色透明黏性液体, 即预聚物 COPUA。

1.2.2 改性硅溶胶的合成

合成路线如下所示:



将 5.20 g TEOS (0.025 mol)、6.21 g MEMO (当作纯物质计算, 0.025 mol) 和 4.60 g 无水乙醇加入 150 mL 三口烧瓶中混匀, 称取 0.032 g *p*-TSA 溶解于 1.575 g 去离子水中, 搅拌下将 *p*-TSA 水溶液缓慢滴入上述溶液中, 混合液在 35 °C 下搅拌 6 h 后转移至烧杯中, 室温下继续磁力搅拌 12 h 后用质量分数 10% 的 NaOH 溶液将 pH 调至 4~5, 得到 MEMO 与 TEOS 物质的量比为 1:1 的改性硅溶胶, 标记为 MT-1。通过调整 MEMO 和 TEOS 的物质的量比得到一系列改性硅溶胶, 具体制备条件见表 1。

表 1 改性硅溶胶的制备条件

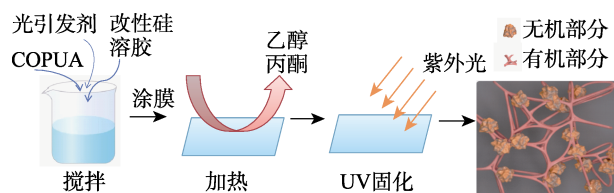
Table 1 Preparation conditions of modified silica sols

| 样品 | TEOS/g | MEMO/g | CH ₃ CH ₂ OH/g | H ₂ O/g | <i>p</i> -TSA/g |
|--------|--------|--------|--------------------------------------|--------------------|-----------------|
| MT-0 | 5.20 | 0 | 4.60 | 0.900 | 0.018 |
| MT-0.5 | 5.20 | 3.10 | 4.60 | 1.238 | 0.025 |
| MT-1 | 5.20 | 6.21 | 4.60 | 1.575 | 0.032 |
| MT-1.5 | 5.20 | 9.31 | 4.60 | 1.913 | 0.038 |
| MT-2 | 5.20 | 12.41 | 4.60 | 2.250 | 0.045 |

1.2.3 UV 固化 COPUA/SiO₂ 杂化材料的制备

称取 2.5 g COPUA 和 0.125 g (占 COPUA 树脂质量的 5%) 改性硅溶胶 MT-1 于 100 mL 烧杯中磁力搅拌 30 min, 后加入 0.5 g (占 COPUA 树脂质量的 20%) 的 HDDA 和 0.1 g (占 COPUA 树脂质量的

4%) 的光引发剂 1173 继续搅拌 30 min。用 30 μm 湿膜制备器将样品涂覆于打磨干燥的马口铁和透明塑料 PC 板上, 于 90 °C 烘箱中烘 2~3 min, 经 KW-4AC 型 UV 固化机 [迈库弗洛微流控技术(常州)有限公司] 照射 60 s 固化成膜, 记为 COPUA/SiO₂-5%。改变改性硅溶胶 MT-1 添加量, 按照上述步骤制得其他 COPUA/SiO₂ 杂化材料。具体制备流程如下所示。



1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试: 采用溴化钾压片法对硅溶胶、固化前后的 COPUA 和 COPUA/SiO₂ 进行 FTIR 测试, 波数范围: 4000~400 cm⁻¹。TEM 测试: 用微量移液枪取样滴于铜网上, 干燥后进行测试。SEM 测试: 采用场发射扫描电子显微镜对涂层表面进行形貌分析, 截面形貌用液氮淬断后的截面进行表征。AFM 测试: 取少量样品旋涂于 5 mm×5 mm 的单面抛光硅片上, 固化后进行表征。UV-Vis 测试: 用 30 μm 湿膜制备器将样品涂覆于 5 cm×2 cm 的透明 PC 板上, 光固化后测试其透光率, 以透明 PC 板为参照, 扫描波长为 300~800 nm。力学性能测试: 采用万能试验机测定, 测试条件: 10 mm/min, 样品为 140 mm×10 mm 长条状, 每个样本分别测 3 次, 然后计算取平均值。TGA 测试: 氮气氛围, 升温速率 10 °C/min, 测试范围为 30~700 °C。表面物理性能测试: 分别采用小车式铅笔硬度计、附着力试验仪和漆膜弹性试验器测试膜的硬度、附着力和柔韧性, 参照标准分别为 GB/T 6739—2006《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》、GB/T 9286—1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》和 GB 1731—1979《漆膜柔韧性测定法》。

2 结果与讨论

2.1 改性硅溶胶的结构表征

样品 MT-0 和 MT-1 的 FTIR 谱图见图 1a。可见, 两个样品在 3100~3700 cm⁻¹ 处都存在 Si—OH 中 O—H 键的伸缩振动峰; 在 1068~1147、940 和 790 cm⁻¹ 处也都有吸收峰, 分别对应于 Si—O—Si 的伸缩振动峰、Si—OH 中 Si—O 键的伸缩振动峰和 Si—OCH₂CH₃ 伸缩振动峰^[6], 说明无论是否加入偶联剂 MEMO, 水解缩合反应都会发生。未加入偶联剂 MEMO 的样品 MT-0 在 1710 和 1633 cm⁻¹ 处没有

吸收峰, 而 MT-1 在 1710 和 1633 cm^{-1} 处存在较强的吸收峰, 该吸收峰对应于 C=O 和 C=C 基团的伸缩振动峰, 说明硅溶胶已被偶联剂 MEMO 改性, 证实 TEOS 和偶联剂 MEMO 在酸性条件下发生了水解缩合反应并对硅溶胶进行了改性。

为了更直观清晰地看到改性硅溶胶中 SiO_2 粒子的分布, 对其进行了 TEM 表征, 结果见图 1b。可以看出, 改性硅溶胶中 SiO_2 粒子分布均匀, 粒子粒径约为 3 nm。

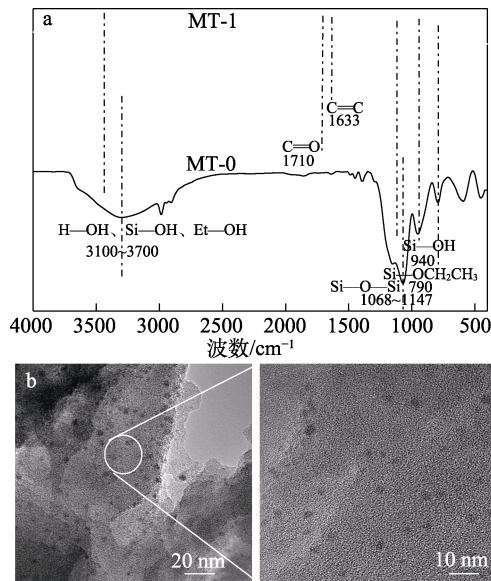


图 1 样品 MT-0 和 MT-1 的 FTIR 谱图 (a) 及 MT-1 的 TEM 图 (b)

Fig. 1 FTIR spectra of MT-0 and MT-1 (a) and TEM image of MT-1 (b)

2.2 改性硅溶胶中 MEMO 与 TEOS 的配比研究

由于 TEOS 和偶联剂 MEMO 的溶胶-凝胶反应过程温和、容易控制, 所以将其作为杂化材料的无机先驱体。偶联剂 MEMO 一方面可以在溶胶-凝胶过程中与 TEOS 共水解、共缩聚, 提高与无机相纳米粒子间的结合力; 另一方面, 在光固化作用下, MEMO 结构中的甲基丙烯酰氧基可参与有机聚合反应, 将有机基体与无机粒子以桥梁的形式连接在一起, 使有机相与无机相以化学键结合, 形成有机/无机杂化材料^[7]。控制偶联剂 MEMO 与 TEOS 的物质的量比可以得到一系列改性硅溶胶。

在 COPUA 树脂中添加 0.375 g (占 COPUA 质量的 15%) 改性硅溶胶制备杂化涂层, 测定其表面性能、力学性能和透光性以确定改性硅溶胶中偶联剂 MEMO 与 TEOS 的最佳物质的量比, 结果如表 2 所示。提高偶联剂 MEMO 与 TEOS 的物质的量比, 复合涂层的硬度和拉伸强度均呈先增大后降低的趋势, 断裂伸长率下降。这是由于偶联剂 MEMO 的桥梁作用将 SiO_2 颗粒键合到有机聚合物网络上, 建立

了包括两个交联结构的互穿聚合物网络, 从而使复合涂层的硬度和拉伸强度增大。当偶联剂 MEMO 与 TEOS 的物质的量比为 1 : 1 时, 复合涂层的综合性能最好。当偶联剂 MEMO 与 TEOS 的物质的量比大于 1 : 1 时, 过量的 MEMO 自身容易缩聚形成分子量较小的聚合物, 对涂层性能产生副作用, 导致涂层附着力、断裂伸长率降低。偶联剂 MEMO 与 TEOS 物质的量比提高, 使 SiO_2 颗粒在涂层表面分散得更均一, 漫反射效应减小, 涂层的透光率整体提高, 甚至对其 PC 板表面起到增透作用。由于产品主要用作 UV 固化塑料加硬涂层, 所以要求其具有优异的透光性、耐磨性和附着力。因而, 确定改性硅溶胶中硅烷偶联剂 MEMO 与 TEOS 最佳物质的量比为 1 : 1。

表 2 UV 固化 COPUA/ SiO_2 杂化涂层的性能
Table 2 Properties of UV-curing hybrid coatings

| 样品 | 硬度 | 附着力/级 | 拉伸强度 /MPa | 断裂伸长率 /% | 透光率 /% ^① |
|--------|----|-------|-----------|----------|---------------------|
| MT-0 | 3H | 0 | 4.13 | 9.32 | 94.42 |
| MT-0.5 | 4H | 0 | 10.41 | 8.63 | 99.97 |
| MT-1 | 5H | 0 | 13.52 | 7.49 | 100.20 |
| MT-1.5 | 5H | 2 | 17.70 | 6.01 | 101.10 |
| MT-2 | 4H | 3 | 15.15 | 5.85 | 102.70 |

注: 硬度和附着力均在透明 PC 板上测定。①涂层在波长 550 nm 时的透光率。

2.3 UV 固化 COPUA/ SiO_2 复合涂层的组分表征

在 COPUA 中加入改性硅溶胶 MT-1, 通过改变 MT-1 的添加量制备 COPUA/ SiO_2 复合涂层。图 2 为纯有机树脂 COPUA 和杂化材料 COPUA/ SiO_2 -10% UV 固化前后的 FTIR 谱图。

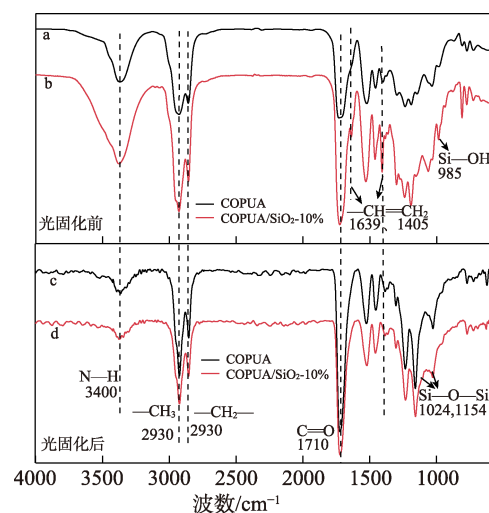


图 2 COPUA 和 COPUA/ SiO_2 -10% UV 固化前后的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of COPUA and COPUA/ SiO_2 -10% before and after UV curing

图2中, 3400 cm⁻¹处为氨基甲酸酯键中N—H键的伸缩振动峰, 1639和1405 cm⁻¹分别为—CH=CH₂上的C=C键的伸缩振动峰和=C—H键的面内弯曲振动峰^[8-9], 说明样品COPUA和COPUA/SiO₂-10%中都存在能够进行光固化反应的光敏基团。另外, COPUA/SiO₂-10%在985 cm⁻¹处出现了Si—OH的拉伸振动峰^[10](曲线b), 表明COPUA/SiO₂-10%是一种含硅的杂化材料。光固化后, CH=CH₂特征峰的消失或减少(1639和1405 cm⁻¹)是符合预期的, 因为PUA复合涂层发生了光聚合反应。但在反应后期, 致密网络结构形成, 部分双键被束缚于网络内部, 无法与自由基碰撞参与聚合反应, 导致固化后的涂层依然存在双键^[11]。Si—OH特征峰的消失和Si—O—Si特征吸收峰(1000~1170 cm⁻¹)的增强说明, COPUA/SiO₂-10%在光引发剂作用下发生了光交联反应^[12](曲线d), 生成了预期产物。

2.4 形貌分析

图3为各涂层表面的SEM图和COPUA/SiO₂-15%横截面的SEM图。可以看出, 添加了5%和10%(以COPUA树脂质量为基准, 下同)MT-1的复合涂层表面(图3b、c)与未添加MT-1的COPUA涂层(图3a)均具有光滑平整的表面。当涂层加入15%的MT-1时, 涂层表面和横截面整体上是平整的, 只有零星尺寸小的团聚(图3d、g); 当MT-1添加量增到20%后, 复合涂层表面依然没有大面积的凸起或褶皱(图3e、f), 说明纳米SiO₂在COPUA树脂中分散效果良好, 涂层的微相分离程度弱, 内部基本为相混合结构^[13-14]。一方面是偶联剂MEMO在溶胶-凝胶过程中形成空间位阻, 导致SiO₂粒径减小^[15], 起到增韧作用, 不容易发生微相分离; 另一方面在光固化作用下, MEMO的连接作用提高了COPUA树脂与SiO₂纳米粒子的结合力, 使它们以化学键形式结合, 增强了纳米颗粒与有机相之间的界面相容性。

为了进一步研究复合涂层的表面形貌, 将复合涂层旋涂于5 mm×5 mm的单面抛光硅片上, 固化后, 对其进行原子力显微镜测试, 结果见图4。

从图4中可以看出, 随着改性硅溶胶MT-1加量的增加, 复合涂层的表面粗糙度总体呈增大趋势, 纳米颗粒与有机相之间的相容性稍微降低。当改性硅溶胶MT-1添加量为15%时, 均方根粗糙度(R_q)有所起伏, 这可能是杂化材料在成膜过程中溶剂蒸发在涂层表面留下坑洼形状引起的^[16]。但所有复合涂层的 R_q 均小于1 nm, 进一步说明复合涂层表面光滑平整, 这与SEM的结果是一致的, 同时奠定了其优异的透光性^[17]。图4f为透明PC板和涂覆有涂层的PC板的UV-Vis吸收光谱图(内插图为波长710~750 nm处的UV-Vis曲线放大图), 涂层厚度大

约为30 μm。从图中可以看到, 当未添加改性硅溶胶MT-1或MT-1的添加量≤15%时, 相比透明PC板表面, 涂覆了涂层的PC板表面漫反射效应更小, 涂层甚至对PC板表面起增透作用^[18], 其透光率基本不变, 维持在100.3%左右。当MT-1添加量增到20%时, 复合涂层的透光率略有下降, 但即使MT-1的加量增至25%, 透光率也能保持到99%以上, 说明复合涂层中SiO₂的粒径虽小, 但随着添加量的增加可能会发生小聚集, 使漫反射效应增强。

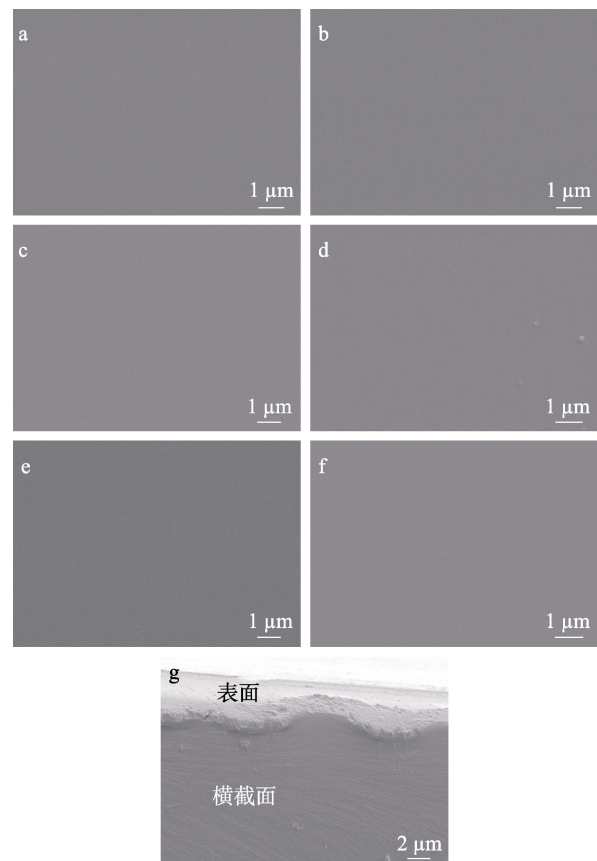


图3 COPUA (a)、COPUA/SiO₂-5% (b)、COPUA/SiO₂-10% (c)、COPUA/SiO₂-15% (d)、COPUA/SiO₂-20% (e)、COPUA/SiO₂-25% (f) UV固化杂化涂层表面的SEM图和COPUA/SiO₂-15% UV固化杂化涂层横截面(g)的SEM图

Fig. 3 SEM images of surface of UV-cured hybrid coatings COPUA (a), COPUA/SiO₂-5% (b), COPUA/SiO₂-10% (c), COPUA/SiO₂-15% (d), COPUA/SiO₂-20% (e) and COPUA/SiO₂-25% (f) hybrid coatings and SEM image of cross-section of COPUA/SiO₂-15% (g) hybrid coating

2.5 力学性能分析

图5是涂层的典型拉伸应力-应变曲线, 表3总结了其相应的拉伸强度(σ)、断裂伸长率(ε)和杨氏模量(E)。从图5a中可见, 所有涂层均在较低的 ε 下发生脆性断裂, 这符合高交联体系的特征。由表3可见, 相比于纯COPUA树脂制备的涂层, 添加

MT-1 得到的复合涂层表现出更高的 E 和 σ 。当 MT-1 添加量为 5% 和 10% 时, ε 略有提高, 当 MT-1 添加量超过 15% 后, ε 下降。 E 和 σ 的提高在很大程度上可归因于聚合物与改性硅溶胶 MT-1 之间形成的互穿网络结构。MT-1 的加入不仅为光固化体系提供了更多的化学交联点^[19-20], 而且其中纳米无机颗粒可以提高材料的刚性。因此, 随着 MT-1 添加量的增加, 所制备涂层的 E 和 σ 均有所提高。但对于所制备涂层

ε 的变化, MT-1 的添加量较低时, 在增加涂层内部强度的同时, 会阻碍应力的形成和集中, 从而 ε 略有上升^[10,21]。然而, 添加量达到一定值后, 化学交联点的增多导致脆性较大, 应力集中较快, 断裂出现较早, ε 下降。根据上述讨论及图 5b 可得, 当 MT-1 添加量为 15% 时, σ (13.52 MPa) 和 ε (7.49%) 达到平衡, 不仅提高了涂层的拉伸强度, 同时最大程度保持其断裂伸长率。

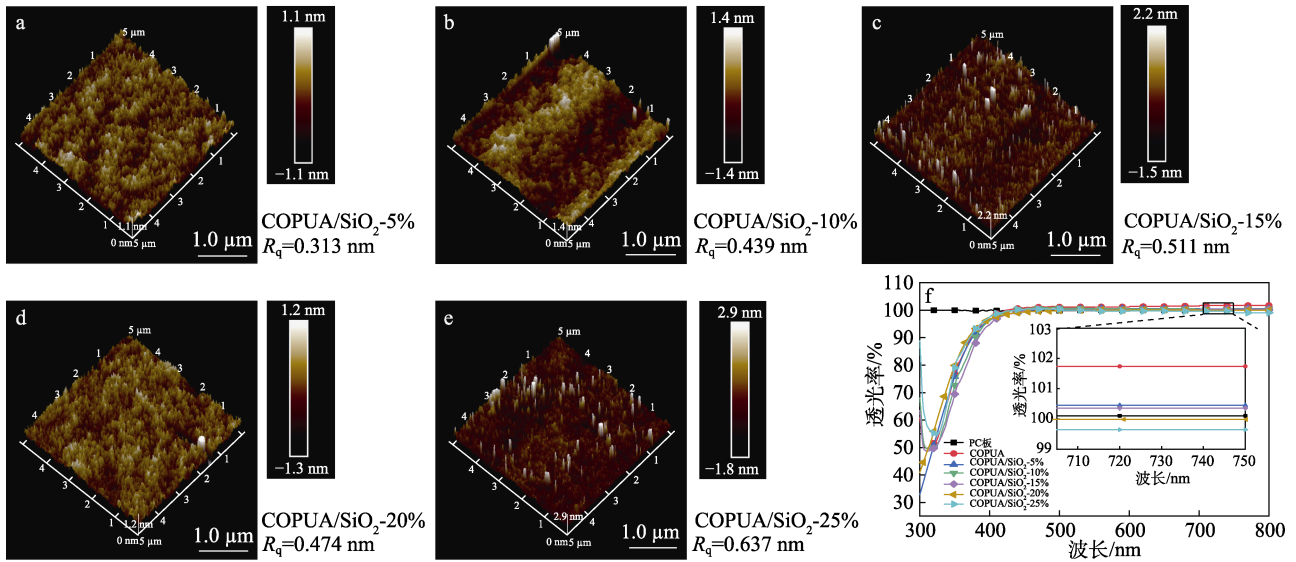


图 4 COPUA/SiO₂-5% (a)、COPUA/SiO₂-10% (b)、COPUA/SiO₂-15% (c)、COPUA/SiO₂-20% (d) 和 COPUA/SiO₂-25% (e) UV 固化杂化涂层的 AFM 图; PC 板和涂有涂层的 PC 板的 UV-Vis 曲线 (f)

Fig. 4 AFM images of UV-curing hybrid coatings COPUA/SiO₂-5% (a), COPUA/SiO₂-10% (b), COPUA/SiO₂-15% (c), COPUA/SiO₂-20% (d) and COPUA/SiO₂-25% (e) hybrid coatings; UV-Vis curves of PC sheet and PC sheets coated with coatings (f)

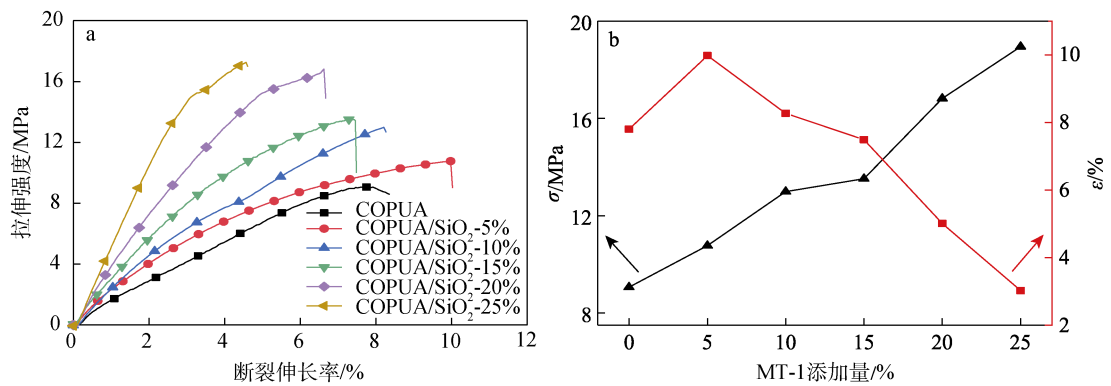


图 5 UV 固化涂层的应力-应变曲线 (a) 与其相应的拉伸强度和断裂伸长率 (b)

Fig. 5 Stress-strain curves of UV-curing coatings (a) and their corresponding tensile strength and elongation at break (b)

表 3 UV 固化涂层的力学性能

| 样品 | E /MPa | σ /MPa | ε /% |
|-----------------------------|------------|---------------|------------------|
| COPUA | 195.3±1.2 | 9.06 | 7.80 |
| COPUA/SiO ₂ -5% | 257.9±15.6 | 10.77 | 9.98 |
| COPUA/SiO ₂ -10% | 294.0±7.4 | 12.99 | 8.27 |
| COPUA/SiO ₂ -15% | 333.8±8.9 | 13.52 | 7.49 |
| COPUA/SiO ₂ -20% | 409.7±4.7 | 16.82 | 5.01 |
| COPUA/SiO ₂ -25% | 491.6±9.6 | 18.95 | 3.02 |

2.6 热稳定性分析

图 6a、b 分别为氮气气氛下所制备涂层的 TGA 和 DTG 曲线, 具体数值列于表 4。复合涂层热失重 10% 和 50% 的温度 ($T_{10\%}$ 、 $T_{50\%}$) 都比 COPUA 制备的涂层高, 说明复合涂层的热稳定性更好。这是因为, 在光固化过程中, 无机组分 MT-1 通过自由基聚合, 以共价键的形式接枝于 COPUA 聚合物的骨架之中, 产生了“栅栏效应”, 有效延缓和阻碍了复

合涂层的热分解过程^[22-23]。所制备涂层的降解均显示出两个阶段(图 6b), 第 1 阶段的失重主要是由于硬段部分氨基甲酸酯和丙烯酸酯末端基的分解, 第 2 阶段的失重是软段的交联键和化学键分解所致^[24]。此外, 改性硅溶胶 MT-1 添加量的增加虽然使软硬段之间的界限变模糊, 但其分解温度和路线均无太大变化, 这表明 MT-1 的添加量可以促进相混合, 但对复合涂层的热稳定性影响不大。MT-1 添加量的增加使最终残炭量增加(表 4), 但两者间未呈正比例关系, 这是因为, MT-1 添加量达到一定值后, 引入的挥发性溶剂相应增多, 纳米 SiO₂ 颗粒的实际含量减少。

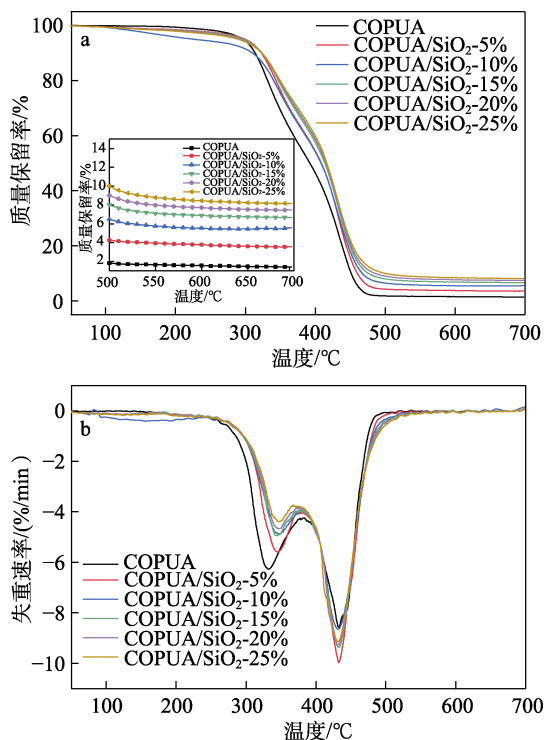


图 6 UV 固化涂层的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线
Fig. 6 TGA (a) and DTG (b) curves of UV-curing coatings

表 4 UV 固化涂层的特征热分解数据

Table 4 Characteristic thermal decomposition data of UV-curing coatings

| 样品 | $T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$ | | 700 °C 残炭率 /% |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------|---------------|
| | | | 1 st | 2 nd | |
| COPUA | 313 | 391 | 332 | 431 | 1.43 |
| COPUA/SiO ₂ -5% | 322 | 408 | 345 | 434 | 3.57 |
| COPUA/SiO ₂ -10% | 321 | 408 | 347 | 432 | 5.60 |
| COPUA/SiO ₂ -15% | 323 | 413 | 346 | 433 | 6.68 |
| COPUA/SiO ₂ -20% | 323 | 415 | 347 | 431 | 7.49 |
| COPUA/SiO ₂ -25% | 323 | 416 | 348 | 432 | 8.17 |

注: 1st 为第一阶段降解温度; 2nd 为第二阶段降解温度。

2.7 表面物理性能分析

所制备涂层性能的测试结果列于表 5, 涂层的厚度约为 30 μm。

表 5 所制备涂层的性能

Table 5 Properties of the prepared coatings

| 样品 | 硬度 | 附着力/级 | 柔韧性/mm |
|-----------------------------|----|-------|--------|
| COPUA | 3H | 0 | 1 |
| COPUA/SiO ₂ -5% | 4H | 0 | 1 |
| COPUA/SiO ₂ -10% | 4H | 0 | 1 |
| COPUA/SiO ₂ -15% | 5H | 0 | 1 |
| COPUA/SiO ₂ -20% | 5H | 2 | 2 |
| COPUA/SiO ₂ -25% | 5H | 3 | 2 |

由表 5 可见, 改性硅溶胶 MT-1 的引入使涂层的铅笔硬度从 3H 提高到 5H, 这是纳米 SiO₂ 颗粒的纳米增强效应和涂层的互穿网络结构共同作用的结果。但其附着力和柔韧性随着 MT-1 添加量的增多会稍微变差。当 MT-1 添加量 ≤ 15% 时, 纳米 SiO₂ 颗粒的分散性和界面相容性较好, 均匀的形貌会增加其与基材的接触面积, 分子间作用力变大^[25-26], 涂层因而具有优异的附着力和柔韧性。当 MT-1 添加量为 15% 时复合涂层的硬度为 5H, 附着力 0 级, 柔韧性 1 mm。复合涂层 COPUA/SiO₂-20% 和 COPUA/SiO₂-25% 则由于过量的 MEMO 发生自交联, 产生脆性和应力集中, 附着力分别下降到 2 级和 3 级, 柔韧性都下降到 2 mm。

3 结论

以自制的 COPUA 为有机相, 以改性硅溶胶为无机相制备了 UV 固化 COPUA/SiO₂ 杂化材料。通过调节 MEMO 与 TEOS 的物质的量比得到一系列改性硅溶胶, 添加相同质量 (0.375 g) 的改性硅溶胶制备复合涂层, 测定其力学性能和表面性能, 确定了 MEMO 与 TEOS 的最佳物质的量比为 1:1 (MT-1)。此时, SiO₂ 颗粒粒径约为 3 nm 且分布均匀, 涂层硬度为 5H, 附着力 0 级, 柔韧性 1 mm, σ 为 13.52 MPa, ε 为 7.49%。

改变 MT-1 的添加量得到一系列 UV 固化 COPUA/SiO₂ 杂化材料并制备了相应的杂化涂层。随着改性硅溶胶 MT-1 添加量的增加, 杂化涂层的表面粗糙度总体增大; 纳米颗粒与有机相之间的相容性稍微降低, 但表面依然光滑平整; 透光性优异; 涂层的 σ 和 E 得到提高, ε 先上升后下降; 热稳定性变化不大。

涂层 COPUA/SiO₂-15% 的 σ 和 ε 之间达到平衡, 不仅提高了涂层的拉伸强度, 同时最大程度保持其断裂伸长率, 其铅笔硬度可达 5H, 同时具有优异的透光性 (100.20%)、附着力 (0 级) 和柔韧性 (1 mm), 在环保型 UV 固化塑料涂料的应用方面具有很好的潜力。

参考文献:

- [1] CHANG C C, OUYANG T Y, HWANG F H, *et al.* Preparation of polymer/silica hybrid hard coatings with enhanced hydrophobicity on plastic substrates[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358(1): 72-76.
- [2] ZHANG C Q, GARRISON T F, MADBOULY S A, *et al.* Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 71: 91-143.
- [3] LIANG B, LI R P, ZHANG C Q, *et al.* Synthesis and characterization of a novel tri-functional bio-based methacrylate prepolymer from castor oil and its application in UV-curable coatings[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 135: 170-178.
- [4] WEI D, LIAO B, YONG Q W, *et al.* Castor oil based hyperbranched urethane acrylates and their performance as UV-curable coatings[J]. *Journal of Macromolecular Science: Part A*, 2018, 55(5): 422-432.
- [5] SHAIK A, RAMANUJ N, RAJU V K. Synthesis and properties of alkoxy silane castor oil and their polyurethane/urea-silica hybrid coating films[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 1(8): 910-918.
- [6] HAN Y H, TAYLOR A, MD M, *et al.* UV curing of organic-inorganic hybrid coating materials[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2007, 43(1): 111-123.
- [7] QIU F X, XU H P, WANG Y Y, *et al.* Preparation, characterization and properties of UV-curable waterborne polyurethane acrylate/SiO₂ coating[J]. *Journal of Coatings Technology & Research*, 2012, 9(5): 503-514.
- [8] SU Y P, ZHANG S T, CHEN Y W, *et al.* One-step synthesis of novel renewable multi-functional linseed oil-based acrylate prepolymers and its application in UV-curable coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 148: 105820.
- [9] ZHAO X Z (赵晓圳), MAI Y (麦颖), ZHANG Z M (张志敏), *et al.* Preparation and properties of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane modified acrylic resin aqueous dispersions[J]. *Fine Chemicals*, 2021, 38(6): 1257-1263.
- [10] MA Y J, CHEN L, YE Y Y, *et al.* Preparation and tribological behaviors of a novel organic-inorganic hybrid resin bonded solid lubricating coating cured by ultraviolet radiation[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 127: 348-358.
- [11] FU J C, YU H J, WANG L, *et al.* Preparation and properties of UV-curable polyurethane acrylate/SiO₂ composite hard coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 153: 106121.
- [12] TABU C C, ERSIN S. Synthesis of fluorinated urethane acrylate based UV-curable coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76(2/3): 388-399.
- [13] FU J C, WANG L, YU H J, *et al.* Research progress of UV-curable polyurethane acrylate-based hardening coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 131: 82-99.
- [14] YONG Q W, PANG H, LIAO B, *et al.* Preparation and characterization of low gloss aqueous coating *via* forming self-roughed surface based on waterborne polyurethane acrylate hybrid emulsion[J]. *Progress in Organic Coatings: An International Review Journal*, 2018, 115: 18-26.
- [15] JENA K K, NARAYAN R, RAJU K. New high performance waterborne organic-inorganic hybrid materials from UV curing[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76(10): 1418-1424.
- [16] LUO K Q, ZHOU S X, WU L M. High refractive index and good mechanical property UV-cured hybrid films containing zirconia nanoparticles[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(21): 5974-5980.
- [17] JARNSTROM J, IHALAINEN P, BACKFOLK K, *et al.* Roughness of pigment coatings and its influence on gloss[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(18): 5741-5749.
- [18] ZHU Z S (朱再盛), TU W P (涂伟萍), HU J Q (胡剑青). Synthesis of SiO₂/organosilicone hybrid coating *via* sol-gel method[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2011, 39(2): 334-338.
- [19] CHENG F, FAN Y X, HE N, *et al.* Castor oil based high transparent UV cured silicone modified polyurethane acrylate coatings with outstanding tensile strength and good chemical resistance[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 163: 106624.
- [20] DAI J Y, LIU X Q, MA S Q, *et al.* Soybean oil-based UV-curable coatings strengthened by crosslink agent derived from itaconic acid together with 2-hydroxyethyl methacrylate phosphate[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 97: 210-215.
- [21] EMERSON C, LUIS Y, ZUZANNA K, *et al.* Topographic reconstruction and mechanical analysis of atomic layer deposited Al₂O₃/TiO₂ nanolaminates by nanoindentation[J]. *Materials & Design*, 2016, 111(5): 584-591.
- [22] XIE T X, ZHOU C G, FENG S Y, *et al.* Study of poly(methyl methacrylate-maleic anhydride)/silica hybrid materials[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 75(3): 379-383.
- [23] ZHANG Q Y, HUANG C, WANG H X, *et al.* UV-curable coating crosslinked by a novel hyperbranched polyurethane acrylate with excellent mechanical properties and hardness[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(109): 107942-107950.
- [24] WANG S J, FAN X D, KONG J, *et al.* Synthesis characterization and UV curing kinetics of hyperbranched polysiloxysilanes from A₂ and CB₂ type monomers[J]. *Polymer*, 2009, 50(15): 3587-3594.
- [25] CHEN J H, PENG K M, DENG Z Y, *et al.* Effects of different molecular chain lengths and side groups on structure and property of UV-curable waterborne cathodic electrophoretic deposition coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 129: 10-20.
- [26] XIANG H P, WANG X W, LIN G H, *et al.* Preparation, characterization and application of UV-curable flexible hyperbranched polyurethane acrylate[J]. *Polymers*, 2017, 9(11): 552.