

可聚合纳米 SiO₂ 杂化材料的制备及其性能研究*

马国章^{1,2,**} 刘伟^{1,2} 闫涛^{1,2} 魏丽乔^{1,3} 许并社^{1,3}

(¹太原理工大学材料科学与工程学院 太原 030024) (²山西省应用化学研究所 太原 030027)

(³太原理工大学 教育部新材料界面与工程重点实验室 太原 030024)

摘 要 利用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和纳米 SiO₂ 表面—OH 基团反应的特点,制备了表面含—NCO 基团的纳米 SiO₂,用端羟基聚丙二醇醚(PPG)对其扩链并进一步和丙烯酸羟乙酯(HEA)反应,制备了丙烯酸酯封端、IPDI 和 PPG 连接纳米 SiO₂ 粒子的纳米 SiO₂ 杂化材料.用红外光谱(FTIR)、热失重(TGA)和扫描电镜(SEM)对接枝前后纳米 SiO₂ 进行表征分析,结果表明,IPDI、PPG 和 HEA 以化学键的形式接枝于纳米 SiO₂ 表面,接枝率为 92.2%.改性后的纳米 SiO₂ 团聚现象明显得到改善.虽然整个杂化材料的粒径超过了纳米材料的定义范围,但纳米 SiO₂ 粒子仍然保持纳米尺寸,粒度分布为 30 ~ 50 nm.和未改性的纳米 SiO₂ 相比,将 3% 的改性纳米 SiO₂ 加入紫外光固化涂料中,涂料黏度从 55 mPa·s 降低到 48 mPa·s(25℃);在相同的 UV 固化时间内,C=C 双键转化率提高;固化膜的铅笔硬度从 3 H 提高到 4 H;经 300 r/min 的耐磨性能测试,磨耗量从 6.2 mg 降低到 4.6 mg.

关键词 纳米 SiO₂, 接枝改性, 光固化, 性能

纳米 SiO₂ 在紫外光固化涂料中有着广阔的应用前景^[1,2],但由于其较高的比表面积和亲水特性,在光固化涂料中不易分散,团聚现象严重,对涂料固化膜的硬度、耐磨等性能改善程度不大,还影响了涂料的黏度和光固化性能^[3].因此,对其进行改性以制备分散性好、和有机材料结合能力强的纳米 SiO₂ 杂化材料引起广泛关注^[4,5].目前对纳米 SiO₂ 的改性主要集中在纳米 SiO₂ 表面接枝光引发基团^[6,7]、用凝胶/溶胶法制备纳米 SiO₂ 杂化材料^[8,9]、用偶联剂对纳米 SiO₂ 进行改性^[10~12]等,而用接枝改性方法制备表面含 C=C 双键的可聚合 SiO₂ 杂化材料的研究不多^[13].

本文利用异氰酸酯和纳米 SiO₂ 表面—OH 基团反应的特点,制备表面含—NCO 基团的纳米 SiO₂,用端羟基聚丙二醇醚对其扩链,并进一步和丙烯酸羟乙酯反应,制备以丙烯酸酯封端、异氰酸酯和聚丙二醇醚连接纳米 SiO₂ 粒子的纳米 SiO₂ 杂化材料.这种接枝改性方法可使纳米 SiO₂ 的接枝率达 92.2%,纳米 SiO₂ 杂化材料具有无机、有机和可光聚合的优良特性.将其应用于紫外光固化涂料中,和未改性的纳米 SiO₂ 相比,涂料的光固化速率提高,黏度降低,固化膜的性能有了明显

改善.

1 实验部分

1.1 原料

纳米 SiO₂ (工业品,粒径 20 ~ 50 nm,比表面积 640 m²/g,浙江弘晟材料科技有限公司),使用前在 110℃ 真空干燥 8 h.聚丙二醇醚(PPG,工业品,平均分子量为 1000,羟值为 110 mgKOH/g,江苏钟山化工有限公司),使用前在 100℃ 真空脱水 2 h.丙烯酸羟乙酯(HEA)、三缩丙二醇双丙烯酸酯(TPGDA)、丙烯酸异冰片酯(BOA)和环氧丙烯酸酯(EA)均为工业品,天津天骄化工有限公司.异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,工业品,德国拜耳公司).1-羟基环己基苯基甲酮(Darocur184,工业品,南京翔智飞精细化工有限公司).甲苯、二月桂酸正丁基锡等均为分析纯.甲苯在使用前用金属钠回流脱水,其它原料未精制.

1.2 制备方法

1.2.1 表面含—NCO 基团纳米 SiO₂ 的制备

将 150 mL 甲苯、35 g IPDI 和 0.1 g 二月桂酸正丁基锡催化剂加入带有温度计、搅拌器和氮气保护装置 500 mL 四口烧瓶中,加入 20 g 纳米 SiO₂

* 2010-02-03 收稿,2010-05-10 修稿;国家自然科学基金(基金号 20671068)、山西省自然科学基金(基金号 200801016-4)和山西省回国留学人员重点科研项目(项目号 2007-4)资助;** 通讯联系人,E-mail:maguozhang@hotmail.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10031

并均匀分散. 升温至 75℃, 反应 10 h 以上, 按文献 [4] 用化学滴定法测定—NCO 含量不再变化, 在氮气保护下减压过滤, 用甲苯洗涤 2 次, 得白色粉末状产物, 简称为 SiO₂-IPDI.

1.2.2 纳米 SiO₂ 杂化材料的制备 在带有氮气保护装置和搅拌器的 500 mL 四口瓶中, 将 20 g SiO₂-IPDI (—NCO 为 0.032 mol) 分散在 150 mL 甲苯中, 加入 6 g (0.006 mol) PPG, 升温至 80℃, 搅拌反应至用化学滴定法测定的—NCO 值降低了 35% 左右, 向四口烧瓶中加入 10 g (0.086 mol) HEA, 搅拌反应 8 h 以上, 用红外光谱检测在 2235 cm⁻¹ 的—NCO 特征吸收峰, 直到该吸收峰彻底消失, 停止反应. 减压过滤, 用甲苯洗涤 4 次. 将产物置于烘箱中, 在 50℃ 的条件下, 真空干燥 5 h, 得白色粉末状产物, 简称为纳米 SiO₂ 杂化材料.

1.3 产物的表征

将样品与 KBr 研磨压片, 采用 Nicolet360 型傅里叶红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司) 对样品进行结构分析.

在氮气保护、升温速率为 20 K/min 的条件下, 用 STA 409C 型热重分析仪 (德国 Netzsch 公司) 对样品进行热失重分析, 并根据热失重结果计算样品的接枝率 (C%), 计算方法如下:

$$C\% = (A - B) / B \times 100$$

A 为纳米 SiO₂ 杂化材料量 (mg), B 为纳米 SiO₂ 量 (mg).

将样品超声分散于丙酮中, 滴在导电胶上, 自然晾干, 喷金, 用 JSM-6700F 型场发射扫描电镜 (日本电子公司) 对样品进行形貌分析.

1.4 光固化涂料的制备和性能测试

分别将纳米 SiO₂ 杂化材料和纳米 SiO₂ 加入紫外光固化涂料中, 配制杂化涂料. 将 TPGDA、IBOA、EA 按质量比为 2:2:1 的比例混合, 加入总质量分数 5% 的 Darocur184, 配制光固化涂料 a. 在 a 中分别加入 3% 的纳米 SiO₂ 杂化材料和纳米 SiO₂, 超声分散均匀, 得光固化涂料 b 和 c.

1.4.1 涂料中 C=C 双键转化率的测试 将所配涂料均匀地涂敷于溴化钾压片上, 用红外光谱仪测定涂料中 C=C 双键转化率. 对 C=C 双键在 1650 ~ 1600 cm⁻¹ 的特征吸收峰面积进行积分. 未经光照时的积分面积记为 S₀, 在 30 W 的 UV 光固化灯下 (灯距为 45 cm) 照射不同时间, 测定 C=C 双键积分面积 S_t, 按如下公式计算涂料

中 C=C 双键随光照时间的转化率 (C%):

$$C\% = (S_0 - S_t) / S_0 \times 100$$

1.4.2 涂料黏度测试 在 25℃ 的条件下, 用 NDJ-7 型旋转式黏度计 (上海实验仪器有限公司) 测定涂料的黏度.

1.5 固化膜的制备和性能测试

根据所测固化膜性能对膜厚度的要求, 将所配涂料涂覆于丙酮擦拭过的玻璃片上, 在光固化机上固化 2 min, 放置 1 h 后测定固化膜性能.

按 GB/T 6739-1996 测定固化膜的铅笔硬度.

将固化膜置于 Taber 耐磨测定仪上 (广东东莞市优图仪器设备有限公司), 耐磨仪两端压臂各加 500 g 砝码, 分别进行 100、200 和 300 r/min 的耐磨测试, 记录固化膜测试前后的质量, 用质量差计算固化膜磨耗量.

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 杂化材料的合成

用过量的 IPDI 与纳米 SiO₂ 反应, SiO₂ 表面大部分—OH 基团转化为异氰酸酯氨基甲酸酯, 实现了 IPDI 在纳米 SiO₂ 表面以化学键的形式接枝^[5], 其结构式如图 1 所示.

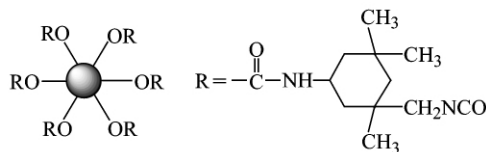


Fig. 1 The structure of SiO₂-IPDI

端羟基 PPG 和 SiO₂-IPDI 反应时, 调节 PPG 中—OH 和 SiO₂-IPDI 中—NCO 摩尔比例, 可制备不同形式和粒径的纳米 SiO₂ 杂化材料. 当—OH 量大于—NCO 量时, 得到的是纳米 SiO₂ 表面接枝 PPG 的杂化材料. 当—OH 量等于—NCO 量时, 得到的是纳米 SiO₂ 和 PPG 网状交联的杂化材料. 当—OH 量少于—NCO 的量时, 才能制备目标产物, 但—OH 和—NCO 的摩尔比例不同, 得到的杂化材料的粒径不同. 考虑到 SiO₂ 粒子的纳米尺寸和 PPG 的长链位阻效应, PPG 的加入量大, 产物的接枝率高, 但易形成多个纳米 SiO₂ 粒子的交联, 并且 PPG 容易包裹粒子表面的—NCO 基团, 加大了和丙烯酸羟乙酯进一步反应的困难. 因此, 选择—OH 的摩尔量和—NCO 的摩尔量为 3:8, 基本保证每个含—NCO 基团的纳米 SiO₂ 粒子和一个以上的 PPG 反应, 形成以—NCO 基团封

端、PPG 和 IPDI 连接纳米 SiO_2 粒子的杂化材料. 由于 HEA 为小分子有机物, 可与该杂化材料剩余

的 $-\text{NCO}$ 基团进一步反应, 制备出丙烯酸酯封端的纳米 SiO_2 杂化材料, 其结构式如图 2 所示.

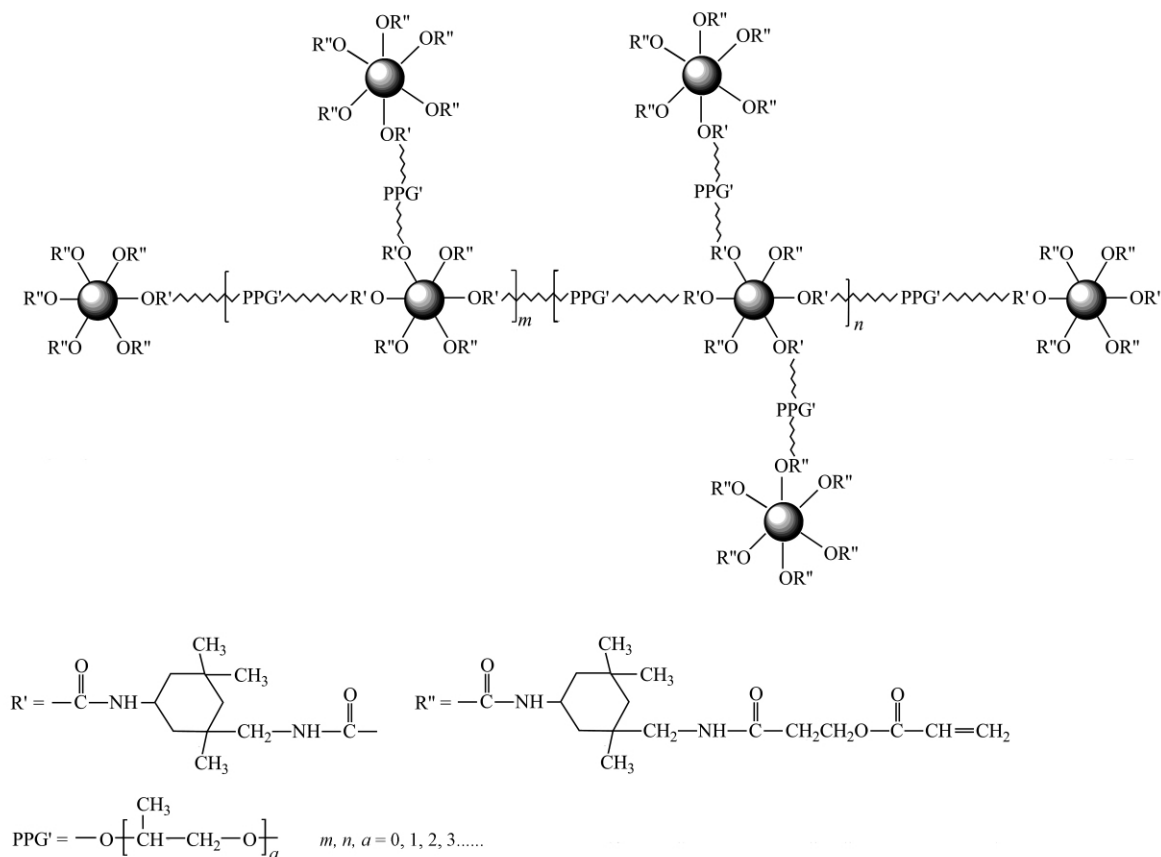


Fig. 2 The structure of hybrid materials with nanosilica as node, IPDI and PPG as link and acrylate as terminal group

2.2 红外光谱分析

图 3 是纳米 SiO_2 接枝前后的红外光谱图. 曲线 (a) 中, 纳米 SiO_2 在 3441 和 1639 cm^{-1} 处有较强的 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰, 表明了纳米 SiO_2 表面存在 $-\text{OH}$ 基团. 与 IPDI 反应后 (曲线 b), 3441 cm^{-1} 处的 $-\text{OH}$ 吸收峰明显降低, 并位移到 3422 cm^{-1} 处 ($\text{N}-\text{H}$ 吸收峰), 而在 2970 和 2273 cm^{-1} 处分别出现了 $\text{C}-\text{H}$ 和 $-\text{NCO}$ 特征吸收峰, 说明纳米 SiO_2 表面的部分 $-\text{OH}$ 转化为异氰酸酯氨基甲酸酯, IPDI 以化学键的形式接枝在纳米 SiO_2 表面. 用 PPG 对 SiO_2 -IPDI 进一步扩链后 (曲线 c), 2970 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{H}$ 吸收峰进一步增强, 2273 cm^{-1} 处的 $-\text{NCO}$ 吸收峰减弱, 说明 SiO_2 -IPDI 表面的部分 $-\text{NCO}$ 基团和 PPG 发生了扩链反应. 而与 HEA 反应后 (曲线 d), 2273 cm^{-1} 处的 $-\text{NCO}$ 吸收峰消失, 2970 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{H}$ 吸收峰增强, 并且在 1725 、 1636 cm^{-1} 处分别出现了 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的特征吸收峰, 说明 HEA 接枝到了纳米 SiO_2 杂化材料表面. 红外光谱的峰值变化和纳米

SiO_2 接枝改性所带来的结构变化相一致.

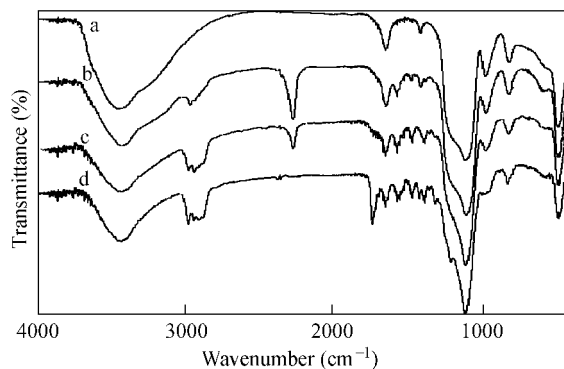


Fig. 3 FTIR spectra of (a) original nanosilica, (b) SiO_2 -IPDI, (c) PPG/IPDI/silica and (d) nanosilica hybrid materials

2.3 热失重分析

图 4 曲线 (a) 为纳米 SiO_2 的热失重曲线, 在 800°C 前热失重为 9.17% , 是纳米粒子表面吸附的水份和受热羟基缩合脱水所致. 图 4 曲线 (b) 是纳米 SiO_2 杂化材料的热失重曲线, 在 345°C 前有 11.2% 的热失重, 是纳米 SiO_2 杂化材料表面吸

附有机物的挥发或分解,而在 345 ~ 680℃ 之间只有一个热失重区间,失重率达 42.6%,这是由于接枝于纳米 SiO_2 表面的有机分子链发生热分解而引起的。

利用热失重分析结果可以计算出纳米 SiO_2 的接枝率.扣除吸附于杂化粒子表面的有机物,纳米 SiO_2 的接枝率为 92.2%。

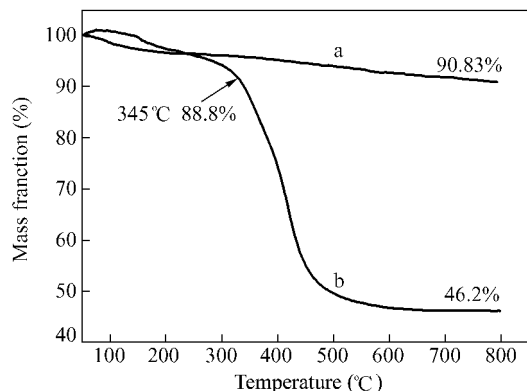


Fig. 4 The thermogravimetry curves of (a) original nanosilica and (b) nanosilica hybrid materials

2.4 接枝改性对纳米 SiO_2 分散性能的影响

通过扫描电镜对改性前后纳米 SiO_2 及其涂料固化膜的形貌分析,可以看到接枝改性对纳米 SiO_2 的分散性能产生了影响。

图 5(a) 是未改性纳米 SiO_2 的 SEM 图.从图中可以看出,未改性的纳米 SiO_2 呈不规则块状物,颗粒分散性较差,表明团聚现象严重.而接枝改性后的纳米 SiO_2 呈明显颗粒连接粒状,团聚现象明显得到改善(图 5b).从整个杂化材料看,其粒径可能超过纳米材料的定义范围,但改性后的纳米 SiO_2 粒子以不规则球状的形式存在,虽然有机链将多个粒子“粘结”在一起,但各粒子仍然保持纳米尺寸,粒度分布在 30 ~ 50 nm 之间.这和图 2 所建立的杂化粒子模型基本相符。

2.5 纳米 SiO_2 的接枝改性对光固化涂料 $\text{C}=\text{C}$ 双键转化率的影响

用红外光谱仪对表 1 配制的 a、b、c 3 种涂料中 $\text{C}=\text{C}$ 双键转化率进行测定,结果如图 6 所示。

由图可知,在给定的光照条件下,100 s 内 3 种涂料的 $\text{C}=\text{C}$ 双键转化率都能达 65% 以上,但 $\text{C}=\text{C}$ 双键转化速率和最终转化率不同,依次是 $a > b > c$.加入纳米 SiO_2 和 SiO_2 杂化材料都使涂料的 $\text{C}=\text{C}$ 双键转化速率和最终转化率降低,其原因是纳米 SiO_2 是一种无机粒子,对紫外光具有较

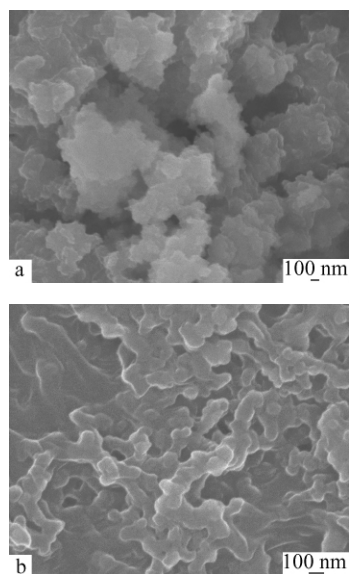


Fig. 5 SEM images of (a) original nanosilica and (b) nanosilica hybrid materials

强的吸收和反射性能,影响了紫外线在涂膜中的透过率,涂料底层的光强度低,引发剂分解速度慢, $\text{C}=\text{C}$ 双键转化速率降低^[6].而经接枝改性后的纳米 SiO_2 在涂料中的分散性能提高,团聚现象少,紫外光透过率高于未改性的纳米 SiO_2 ,从而提高了 $\text{C}=\text{C}$ 双键转化速率和最终转化率^[7]。

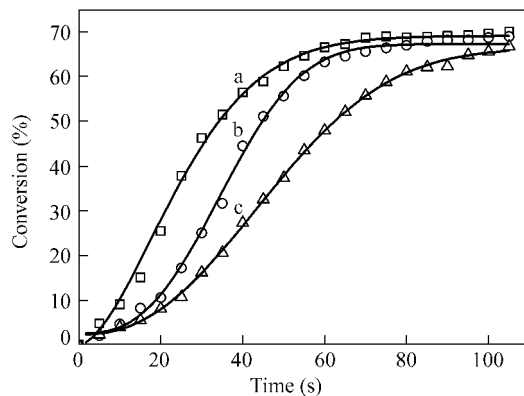


Fig. 6 $\text{C}=\text{C}$ double bonds conversion at different curing time for (a) coating a, (b) coating b and (c) coating c

2.6 纳米 SiO_2 的接枝改性对涂料的黏度和固化膜性能的影响

对 a、b、c 涂料的黏度和固化膜性能测定结果见表 1。

杂化涂料的黏度取决于无机填料在有机基体中的溶解性能.无机填料的亲油性能越强,在有机溶剂中溶解性能越好,涂料黏度越低.由表 1 可知,涂料 c 黏度较涂料 a 增大了 37.5%,而涂料 b

只增加 20% . 说明了接枝改性后的纳米 SiO₂ 的亲油性能提高,在丙烯酸酯类溶剂中的相溶性能得到了明显改善.

Table 1 The viscosity of coatings and the properties of cured films

Coatings	Viscosity at 25℃ (mPa•s)	Pencil hardness	Weight loss (mg)		
			100 r/min	200 r/min	300 r/min
a	40	3H	2.3	4.1	7.0
b	48	4H	1.3	2.8	4.6
c	55	3H	1.9	4.0	6.2

纳米 SiO₂ 能提高涂料的硬度和耐磨性能. 但与涂料 a 相比,涂料 c 固化膜的铅笔硬度没有提高,而涂料 b 固化膜的铅笔硬度从 3 H 提高到 4 H. 固化膜经 300 r/min 的耐磨测试,加入 3% 未改性的纳米 SiO₂ 使固化膜的磨耗量从 7.0 mg 只降低到 6.2 mg,而加入相同量的纳米 SiO₂ 杂化材料,磨耗量降低到了 4.6 mg.

固化膜性能主要取决于纳米 SiO₂ 杂化材料在涂料中的分散程度及其能否参与涂料中光聚合. 图 7(a)、(b) 分别是涂料 c 和 b 固化膜放大 3 × 10⁴ 倍后的 SEM 图. 从图 7(a) 中可以清晰地看到,涂膜表层凹凸不平,可以直观的看到粒径为 200 ~ 500 nm 的 SiO₂ 大颗粒分布其上,说明未改性的纳米 SiO₂ 在涂料中分散不均匀,团聚现象仍然很严重. 而图 7(b) 中固化膜表层光滑,无其它异物存在,其原因是接枝在纳米 SiO₂ 表面的 C = C 双键参与了体系的光固化,使其以 Si—O—Si

化学键的形式和丙烯酸酯形成有机/无机杂化网络结构,纳米 SiO₂ 被“包裹”在其中. 为了进一步了解改性纳米 SiO₂ 在涂料中的分散程度,对涂料 b 的固化膜用浓硫酸和重铬酸钾溶液刻蚀 10 h 进行形貌表征. 刻蚀后的固化膜除去了 SiO₂ 周围的聚合物, SiO₂ 粒子裸露出来,图 7(c) 显示出 SiO₂ 在固化膜中分散均匀,粒子粒径为 50 ~ 100 nm. 进一步对涂料 b 的固化膜进行划痕形貌表征,如图 7(d) 所示. 划痕断面处未观察到夹杂颗粒状物质,固化膜下所保护的材料表面无损伤迹象,其原因为改性后纳米 SiO₂ 和整个聚合物结合力强,使固化膜韧性提高. 在受到外力后,引发周围有机基体发生屈服变形,吸收一定的变形功和冲击能,致使在材料内部形成的破坏性减小,从而使固化膜的硬度和耐磨性能提高^[6, 17]. 而有关纳米 SiO₂ 杂化材料上 C = C 双键参与体系光聚合及其杂化网络结构的形成机理有待于进一步研究.

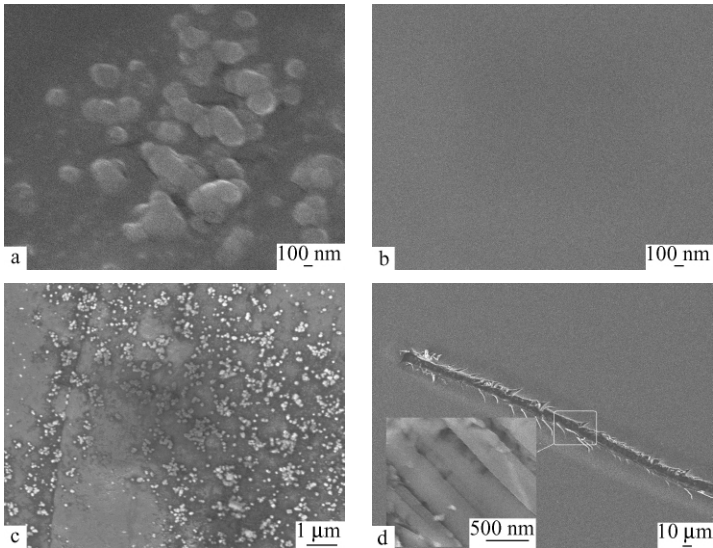


Fig. 7 SEM micrographs of (a) film of coating c) (b) films of coating b) (c) etched film of coating b and (d) scratched film of coating b

3 结论

纳米 SiO_2 表面含有一OH 基团,能和 IPDI 反应制备表面含—NCO 基团的纳米 SiO_2 ,用 PPG 对其扩链,并进一步与 HEA 反应,可制备以 HEA 封端、PPG 和 IPDI 连结纳米 SiO_2 粒子的纳米 SiO_2 杂化材料. IPDI、PPG 和 HEA 以化学键的形式接枝到纳米 SiO_2 表面,接枝率为 92.2%,接枝改性后的纳米 SiO_2 团聚现象减少,在涂料中溶解性能和分散性能得到了明显改善. 虽然杂化材料的粒

径超过了纳米材料的定义范围,但纳米 SiO_2 粒子仍然保持纳米尺寸. 和未改性的纳米 SiO_2 相比,纳米 SiO_2 杂化材料参与体系光固化,可赋予涂料较低的黏度,较短的光固化时间. 由于其表面接枝了可聚合基团,能参与体系光聚合,提高固化膜硬度和耐磨性能. 该研究可直接应用于光固化杂化涂料的制备和橡胶的交联补强,在光敏性纳米 SiO_2 聚合物和纳米 SiO_2 高分子聚合物的制备方面也有潜在的应用价值.

REFERENCES

- 1 Bauer F, Flyunt R, Czihal K, Ernst H, Naumov S, Buchmeiser M R. Nucl Instr and Meth in Phys Res B, 2007, 265(1): 87 ~ 91
- 2 Ranjbar Z, Rastegar S. Prog in Org Coat, 2009, 65(1): 125 ~ 130
- 3 Baller J, Becker N, Ziehmer M, Thomassey M, Zielinski B, Ulrich M, Roland S. Polymer, 2009, 50(14): 3211 ~ 3219
- 4 Bauer F, Glasel H J, Ulrich D, Ernst H, Freyer A, Hartmann E, Sauerland V, Mehnert R. Prog in Org Coat, 2003, 47(2): 147 ~ 153
- 5 Sideridou I D, Karabela M M. Dental Mater, 2009, 25(11): 1315 ~ 1324
- 6 Liu Xiaoxun(刘晓喧), Bai Yinkun(白迎坤), Jing Yanni(荆燕妮), Wang Hongbo(王洪波), Chen Bing(陈兵), Wu Guangguo(吴光国). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2007, (11): 1057 ~ 1063
- 7 Wang Y P, Pei X W, He X Y, Yuan K. Eur Polym J, 2005, 41(6): 1326 ~ 1332
- 8 Kahraman M V, Murat Ku? u, Yusuf Mencelo? lu, Nilhan Kayaman-Apohan. J Non-Cryst Solids, 352(21/22): 2143 ~ 2151
- 9 Xu J W, Pang W M, Shi W F. Thin Solid Films, 2006, 514: 69 ~ 75
- 10 Chou T P, Chandrasekaran C, Limmer S J, Seraji S, Wu Y, Forbess M J, Nguyen C, Cao G Z. J Non-Cryst Solids, 2001, 290(2/3): 153 ~ 162
- 11 Liu Xiaoyun(刘晓云), Zhao Huipeng(赵辉鹏), Li Lan(李兰), Yan Jie(阎捷), Zha Liusheng(查刘生). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2006, 25(6): 5 ~ 9
- 12 Liu Changli(刘长利), Wu Wenjian(吴文健), Man Yahui(满亚辉). Journal of Materials Science & Engineering(材料科学与工程学报), 2006, 24(6): 808 ~ 810
- 13 Ou Baoli(欧宝立). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2006, 23(7): 803 ~ 807
- 14 Tsubokawa N, Hayashi S, Nishimura J. Prog in Org Coat, 2002, 44(1): 69 ~ 74
- 15 Nishizawa N, Nishimura J, Saitoh H, Fujiki K, Tsubokawa N. Prog in Org Coat, 2005, 53(4): 306 ~ 311
- 16 Bauer F, Ulrich D, Czihal K, Mehnert R, Riedel C, Riemschneider M, Schubert R, Buchmeiser M. Prog in Org Coat, 2009, 64(4): 474 ~ 481
- 17 Ranjbar Z, Jannesari A, Rastegar S, Montazeri S. Prog in Org Coat, 2009, 66(4): 372 ~ 376

PREPARATION OF POLYMERIC NANOSILICA HYBRID MATERIALS AND THEIR PROPERTIES

MA Guozhang^{1,2}, LIU Wei^{1,2}, YAN Tao^{1,2}, WEI Liqiao^{1,3}, XU Bingshe^{1,3}

(¹ College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

(² Shanxi Institute of Applied Chemistry, Taiyuan 030027)

(³ Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract This work relates to the development of polymeric nanosilica hybrid materials with nanosilica as node, IPDI and PPG as link and acrylate as terminal group for photopolymerization. The preparation process was as follow: nanosilica was first reacted with isophorone diisocyanate (IPDI), then extended the chain with polypropylene glycol (PPG) in proportion to the mole of NCO on the surface of silica, further terminated the left NCO groups with hydroxyethyl acrylate (HEA). Characterization of preparation by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) showed that IPDI, PPG and HEA were grafted onto nanosilica with chemical bonds and the percentage of grafting based on silica could be up to 92.2%. The morphology analysis of nanosilica and modified nanosilica by scanning electron microscopy (SEM) disclosed that modified nanosilica had lower aggregation and the diameters of silica particles were 30 ~ 50 nm although the sizes of nanosilica hybrid materials were beyond nanomaterial definition. Added 3% modified nanosilica into coating and compared with the coating with the same amount unmodified nanosilica, it was found that the viscosity of the coating decreased from 55 mPa·s to 48 mPa·s at 25°C due to improvement of the compatibility of modified nanosilica with acrylic matrix, the conversion of C=C double bonds in coating increased at the same UV curing time because of modified nanosilica's better distributive performance in coating and lower scattering property for UV rays. After being cured, the pencil hardness of films increased from 3 H to 4 H and the weight loss decreased from 6.2 mg to 4.6 mg after 300 r/min abrasion due to a strong Si—O—Si bonding formed with network of film after polymeric nanosilica hybrid materials were used.

Keywords Nanosilica, Modification with grafting method, UV curable, Property