

文章编号: 1000-3851(2004) 04-0054-04

用衰减全反射红外光谱研究纳米 SiO₂ 粒子 在复合涂层中的迁移现象

邱玮丽, 马晓华*, 杨清河, 付延鲍, 宗祥福

(复旦大学 材料科学系, 上海 200433)

摘要: 用衰减全反射红外光谱 (FTIR-ATR) 技术研究了纳米 SiO₂ 粒子在紫外光固化复合涂层中的迁移现象, 并对影响纳米 SiO₂ 粒子在涂层中分布梯度的因素进行了半定量分析。研究表明, 纳米 SiO₂ 粒子在光固化过程中向涂层接触空气的表面迁移, 在表面层富集。当纳米 SiO₂ 粒子含量较高、分子量较小、接枝率较高, 或者在极性较大的基体树脂中时, 迁移较快, 分布梯度较大。

关键词: 衰减全反射红外光谱 (FTIR-ATR); 纳米 SiO₂; 紫外光固化复合涂层

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

FTIR-ATR SPECTROSCOPIC STUDY OF MIGRATION OF NANO-SiO₂ PARTICLES IN COMPOSITE COATINGS

QIU Weili, MA Xiaohua*, YANG Qinghe, Fu Yanbao, ZONG Xiangfu

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The migration phenomena of nano-SiO₂ particles in UV cured composite coatings are studied by FTIR-ATR and the factors affecting the distributing gradient of nano-SiO₂ particles in coating are discussed by semi-quantitative analysis. The results show that nano-SiO₂ particles migrate to the surface of composite coatings. The distributing gradient of nano-SiO₂ in the coating is larger when the nano-SiO₂ content or its molecular weight or graft ratio or the polarity of host resin is larger.

Keywords: FTIR-ATR; nano-SiO₂; UV cured composite coatings

随着全球对环保的要求越来越高, 使紫外光固化技术的应用越来越广泛。纳米技术和纳米材料是目前高新技术领域最受关注的方向之一, 将纳米材料与紫外光固化技术相结合有望开发出更多具有特殊性能和特殊应用的新材料。紫外光固化纳米复合涂层是将无机纳米粒子均匀分散到光固化涂料中, 经紫外光照射聚合制备的。根据 DLVO 理论^[1], 当粒径小于某一值后离子间的相互作用总表现为引力作用, 粒子间很容易团聚, 从而影响它在聚合物中的均匀分散, 导致复合材料的性能变差。为了增加纳米粒子与聚合物的界面结合力, 提高其在基体中的分散能力, 一般要对其表面进行改性^[2]。但是纳米粒子经过表面改性后也并没有像预想的那样均匀分

散。涂层的表面是对涂层的硬度、光泽、耐磨损性及耐刮性等物理机械性能影响最主要的部分, 因此有必要对涂层的表面进行更深入的研究。

衰减全反射红外光谱 (FTIR-ATR) 是一种非破坏性测试方法, 在薄膜研究中有广泛的应用^[3, 4]。ATR 技术可以对有机层的内剖面进行 IR 谱测量, 通过入射角的改变, 红外光透入样品的深度将发生变化, 因此通过不同深度的红外谱图, 可以得到不同深度处样品的信息。本文作者利用 FTIR-ATR 技术对纳米 SiO₂ 粒子在紫外光固化涂层中的迁移现象进行了研究, 通过分析峰的相对强度变化对纳米 SiO₂ 粒子的分布梯度进行了半定量分析, 并对影响迁移速率的因素进行了较全面的讨论。

收稿日期: 2003-06-02; 收修改稿日期: 2003-11-20

基金项目: 上海市科学技术委员会资助项目 (02dz11001)

通讯作者: 马晓华, 博士, 副研究员, 研究方向为功能高分子材料 E-mail: xhma@fudan.edu.cn

1 实验部分

1.1 原料

正硅酸甲酯 (TMOS)，纯度 98%，中国医药 (集团) 上海化学试剂公司生产，精馏后使用；丙烯酸-2-羟乙酯 (HEA)，纯度 96%，北京东方化工厂生产，干燥蒸馏后使用；己二醇二丙烯酸酯(HDDA, Sartomer Co.)、三甲醇丙烷三丙烯酸酯(TMPTA, Sartomer Co.)、环氧丙烯酸酯 (无锡环氧树脂厂)、聚氨酯丙烯酸酯齐聚物 (本实验室合成) 和 1-羟基环己基苯乙酮 (Irgacure 184, Ciba Co.) 直接使用。

1.2 可光固化的 SiO₂ 纳米粒子的制备与表征

正硅酸甲酯在酸性条件下进行水解缩合，制得端基为甲氧基的纳米SiO₂ 粒子。再加入丙烯酸-2-羟乙酯，通过酯交换反应将部分甲氧基端基置换为丙烯酸酯基，从而得到可光固化的纳米SiO₂ 粒子。通过电镜、红外光谱分析、二氧化硅分析、凝胶渗透色谱分析等分析测试手段确定纳米 SiO₂ 粒子的尺寸和结构。

1.3 紫外光固化纳米复合涂层的制备

紫外光固化涂料基本配方见表1。按此配方分别配成基本配方，再分别加入不同量的经表面改性的纳米 SiO₂ 粒子，搅拌均匀，制得不同的样品配方。

将涂料用涂布器在玻璃板上涂 150 μm 厚的液体层。打开紫外光固化机，调整功率 80 W/cm，传动速度 10 m/min，稳定 15 min 后，将涂好的玻璃板放入，固化时间为 2.4 s。得到附着在玻璃板上的紫外光固化复合涂层。

表1 丙烯酸酯涂料、环氧树脂涂料和聚氨酯丙烯酸酯涂料基本配方

Composition	Mass fraction in coatings/ %		
	Acrylate coating	Epoxy resin coating	Polyurethane acrylate coating
Epoxy acrylate		40.0	
Oligomer of polyurethane acrylate			40.0
HDDA	88.2	51.8	51.8
TMPTA	8.8	5.2	5.2
Irgacure 184	3.0	3.0	3.0

1.4 FTIR-ATR 样品的制备与测试

将固化好的涂层薄膜从玻璃片上揭下。同一块薄膜分割成两片，大小与ATR 晶体的大侧面尺寸相同。将裁好的薄膜固定在晶体的两个大侧面上，膜的空气侧面接触晶体。

衰减全反射光谱使用水平可变角衰减全反射红外附件 (SPECTRA TECH inc)，ATR 晶体材料选用KRS-5，入射角30~60 范围可调。红外光谱仪为 Nicolet Co. MAGNA-IR 550 型傅立叶变换红外光谱仪。

2 结果与讨论

要分析纳米 SiO₂ 粒子在复合涂层中的分布，先要确定与纳米 SiO₂ 粒子有关峰的峰位。硅化合物主要特征吸收峰见表 2。

表2 红外光谱中含硅键特征吸收峰位置

Table 2 Main bands of silicon compounds in FTIR			
Groups	Frequency of vibrations/ cm ⁻¹	Note	References
Si—OH	3700 ~ 3600;	Vibration of dissociated OH	[5, 6]
	3400 ~ 3000;	Vibration of combined OH	
	950 ~ 830	Vibration of Si—O	
Si—O—Si	1100 ~ 1000;	Vibration of Si—O—Si, strong	[7 ~ 9]
	800 ~ 790	Vibration of Si—O	
Si—O—CH ₃	~ 1090	Vibration of Si—O—C	[7 ~ 9]
Si—O—C ₂ H ₅	~ 1090	Vibration of Si—O—C, a pair of peaks	
Si—O—C ₆ H ₅	970 ~ 920	Vibration of Si—O—C	

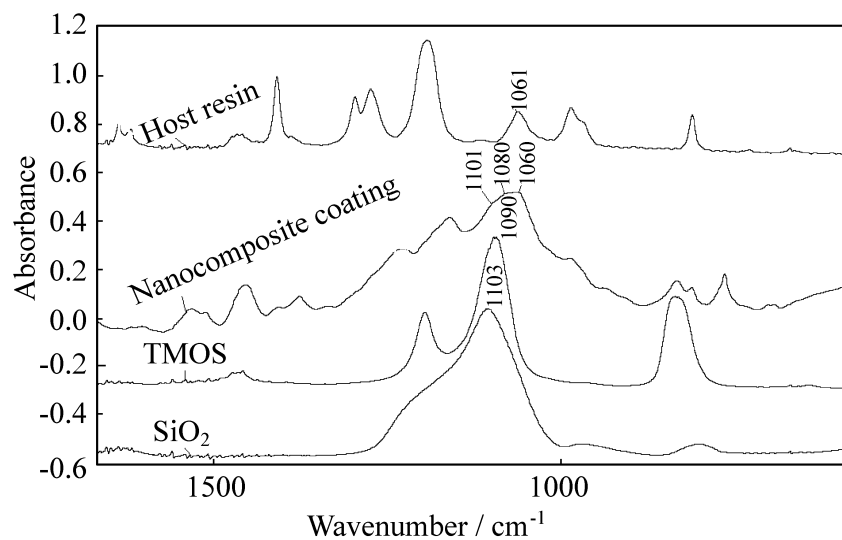


图1 基体树脂、SiO₂ 纳米复合涂层、TMOS 和无定形 SiO₂ 粉末的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of host resin, nanocomposite coating, TMOS, amorphous SiO₂

在图 1 中红外谱线由上到下依次为基体树脂、SiO₂ 纳米复合涂层、TMOS 和无定形SiO₂ 粉末的红外谱图。从图 1 基体树脂谱图中可以确定，1060 cm⁻¹处的峰归属为丙烯酸酯中 C—O—C 的吸收振动谱带。从图 1 TMOS 的谱图中可以确定，1080cm⁻¹处的峰归属为 Si—O—C 的吸收振动谱带。从图 1 无定形 SiO₂ 粉末的谱图中可以确定，1100 cm⁻¹处的峰归属为 Si—O—Si 的吸收振动谱带。

带。在纳米复合涂层的谱图中，1100 ~ 1060 cm⁻¹的宽峰是由Si—O—Si、Si—O—C、C—O—C吸收振动谱带相互叠加的结果。通过四者的比较可以确定在复合涂层的红外谱图中1100 cm⁻¹归属为Si—O—Si的吸收振动谱带，1080 cm⁻¹归属为Si—O—C的吸收振动谱带，1060 cm⁻¹处的峰归属于基体树脂中C—O—C的吸收振动谱带。

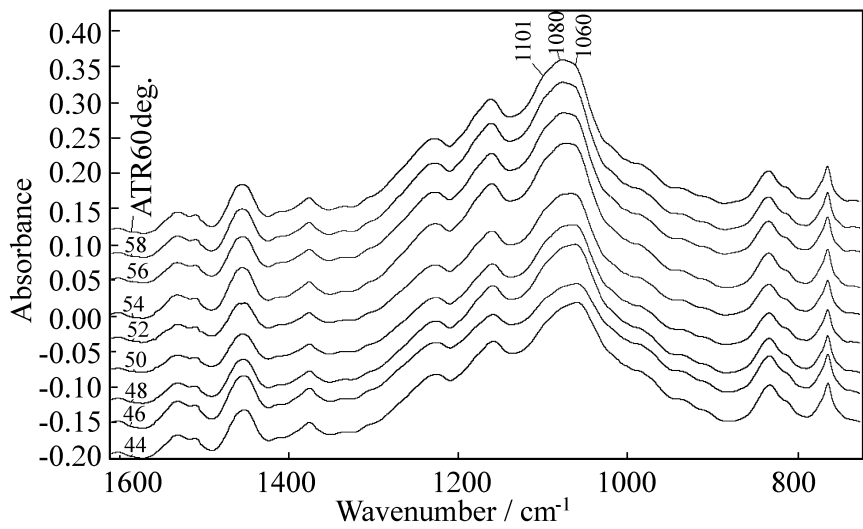


图2 聚丙烯酸酯复合涂层的 FTIR-ATR 谱图

Fig. 2 FTIR-ATR spectra of polyacrylate composite coating

图2是聚丙烯酸酯复合涂层的 FTIR-ATR 谱图，由下到上是入射角逐渐增大的谱线。从图2可以看出，随入射角的变化，复合涂层的 ATR 谱图在1000 ~ 1120 cm⁻¹的峰形随之发生变化。随着入射角度的增大，即随着入射深度的减小，1100 cm⁻¹和1080 cm⁻¹处的峰强逐渐增大，而1060 cm⁻¹处的峰强变化不大。由于1060 cm⁻¹处的峰归属于基体物质中C—O—C的吸收振动，而1100 cm⁻¹和1080 cm⁻¹处的峰则分别归属于纳米 SiO₂ 粒子中 Si—O—Si、Si—O—C的吸收振动，与基体树脂无关。因此，1000 ~ 1120 cm⁻¹的峰形的变化表明纳米粒子在膜厚度方向上的分布并不均匀，而是越接近膜的空气面越多。即纳米 SiO₂ 粒子向膜的接触空气的表面方向的迁移，在表面层富集。

选 1100 cm⁻¹ 和 1080 cm⁻¹ 处的峰作分析峰，1060 cm⁻¹ 处的峰作参比峰，基线选择在 1326 ~ 880 cm⁻¹。根据麦克斯韦理论，全反射光束穿透样品层的厚度为

$$d = \frac{\lambda_1}{2 [\sin^2 i - (n_2/n_1)^2]^{1/2}}$$

式中：d 为穿透深度，λ₁ 为光束在介质 1 中的波长，i 为入射角，n₁、n₂ 分别为介质 1、2 的折光指数。本试验介质 1 为 ATR 晶体 KRS-5，折光指数 n₁ 为 2.38；介质 2 为复合涂层，折光指数 n₂ 为 1.505；分析的峰位在 1100 ~ 1080 cm⁻¹ 之间；入射角 30 ~ 60°。

连续可调。当入射角为 35.6° 时，入射深度已为无穷大。由于入射角小于 40° 时，ATR 谱图易发生变形，因此收集入射角在 42 ~ 60° 之间的谱图，红外线穿透涂层的深度在 4.0 ~ 2.3 μm 之间。

以入射深度 (d) 作横坐标，分别用 1100 cm⁻¹ 处的峰高 (H₁₁₀₀) 和 1080 cm⁻¹ 处的峰高 (H₁₀₈₀) 与 1060 cm⁻¹ 处的峰高 (H₁₀₆₀) 的比值作纵坐标作图。图 3 即为 1100 cm⁻¹ 和 1080 cm⁻¹ 峰相对强度随入射深度的变化曲线。

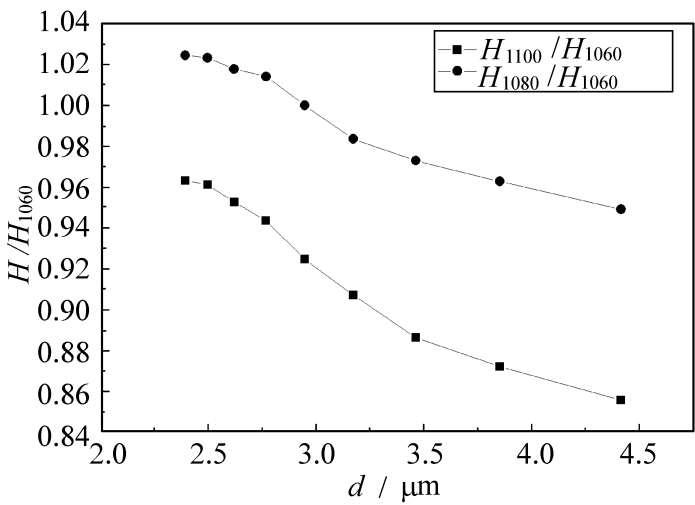


图3 1100 cm⁻¹和 1080 cm⁻¹峰相对强度随入射深度的变化曲线

Fig. 3 Plots of relative strengths of peaks at 1100 cm⁻¹ and 1080 cm⁻¹

从图3可以看出，1100 cm⁻¹和1080 cm⁻¹峰相对强度随入射深度增加而减小，两条曲线形状相似，基本平行。这从另一个角度说明了选择的分析峰是正确的，1100 cm⁻¹和1080 cm⁻¹峰相对强度只与 SiO₂ 粒子有关。变化曲线可分为两段，在 0 ~ 3.5 μm 范围内，斜率较大；在大于 3.5 μm 后，斜率较小。由于峰强与该峰所对应的物质的量有一定的对应关系，因此可以用 1100 cm⁻¹和1080 cm⁻¹峰相对强度的变化来表征纳米粒子的在涂层中的分布变化，用曲线斜率来表征纳米粒子在涂层中的分布梯度。因此，图3表明 SiO₂ 纳米粒子在距表面 0 ~ 3.5 μm 范围内，含量高而且分布梯度大；在大于 3.5 μm 后，含量较少，分布梯度小。即纳米 SiO₂ 粒子向表面迁移，富集区主要集中在 0 ~ 3.5 μm 之间，大于 3.5 μm 后，纳米粒子在涂层中的分布比较均匀。在下面的比较分析中，选择 1080 cm⁻¹ 处峰相对强度在入射深度 0 ~ 3.5 μm 范围内的变化曲线斜率表征纳米 SiO₂ 粒子的分布梯度。

表 3 中样品 1、2、3 是由同一纳米 SiO₂ 粒子制备的聚丙烯酸酯复合涂层，可以看出随着纳米 SiO₂ 粒子含量的增加，SiO₂ 纳米粒子在复合涂层表层中的分布梯度而增大。样品 4、5、6 是由不同大小的纳

米 SiO₂ 粒子制备的聚丙烯酸酯复合涂层 (在涂层中的含量皆为 8.0%, 质量分数, 下同), 纳米 SiO₂ 粒子的分布梯度随着 SiO₂ 分子量的增大而减小。这 3 种纳米 SiO₂ 粒子表面结构基本相同, 只是分子量不同。从动力学上分析, 随着纳米粒子分子量的增大, 粒子的尺寸增大, 迁移阻力也随之增大, 迁移速度变慢, 所以纳米 SiO₂ 粒子在复合涂层表层中的分布梯度随着 SiO₂ 分子量的增大而减小。样品 2、7、8 是由不同表面接枝率的纳米 SiO₂ 粒子制备的聚丙烯酸酯复合涂层 (在涂层中的含量皆为 11.0%), 纳米 SiO₂ 粒子在涂层表层中的分布梯度随着其接枝率的增大而增大。这 3 种纳米 SiO₂ 粒子酯交换反应前粒子的大小基本相同, 但交换的丙烯酸酯的端基数量不同。从理论分析, 随着接枝率增大, 分子量增大, 纳米 SiO₂ 粒子的迁移阻力增大。但是随着接枝率增大, SiO₂ 粒子与有机相的相容性增大, 密度减小, 因此向表面迁移的阻力减小。综合作用的结果是分布梯度随着接枝率的增大而增大, 但是增加的幅度较小。

表 3 纳米 SiO₂ 粒子在聚丙烯酸酯涂层中的分布梯度

Table 3 Distributing gradients of nano-SiO₂ particles in polyacrylate coatings

Coatings samples	Nano-SiO ₂ *	Mass fraction/ %	Distributing gradient
1	M1683-S1078-G33.5	2.0	0.04952
2	M1683-S1078-G33.5	11.0	0.06232
3	M1683-S1078-G33.5	18.3	0.10958
4	M1151-S746-G31.8	8.0	0.08928
5	M1313-S846-G32.5	8.0	0.07501
6	M1543-S1027-G30.0	8.0	0.05557
7	M1198-S1030-G10.0	11.0	0.04648
8	M1519-S1070-G25.0	11.0	0.05200

Note: Direct description of nano-SiO₂ samples, M is the number average molecular weight of SiO₂ particles after ester exchange reaction; S is the number average molecular weight of SiO₂ particles before ester exchange reaction; G is the fraction of the number of acrylate groups to the total reactive groups.

表 4 为同一纳米 SiO₂ 粒子在不同基体树脂中 (在复合涂层中的含量皆为 8.0%) 的分布梯度。由表 4 可见, 基体树脂的性质对纳米 SiO₂ 粒子的分布梯度有明显影响。聚胺酯树脂的极性较大, 纳米 SiO₂ 粒子在复合涂层中的分布梯度也较大。丙烯酸酯树脂的极性较小, 纳米 SiO₂ 粒子在复合涂层中的分布梯度也较小。从热力学上分析, 这是由于极性大的分子之间相互作用更强, 从而使无机粒子的迁移推动力更大。

表 4 同一纳米 SiO₂ 粒子在不同基体树脂中的分布梯度
(在复合涂层中的质量分数皆为 8.0%)

Table 4 Distributing gradients of the same nano-SiO₂ particles in different host resins
(Mass fraction in composite coatings was 8.0%)

Host resins	Distributing gradient
Polyacrylate	0.07501
Polyepoxy acrylate	0.11677
Polyurethane acrylate	0.12805

3 结 论

用衰减全反射红外光谱研究纳米 SiO₂ 粒子在紫外光固化复合涂层中的迁移现象非常简便, 从红外谱图中不但能清楚的看出纳米 SiO₂ 粒子在涂层厚度方向上分布的变化, 还可利用 1100 cm⁻¹ 和 1080 cm⁻¹ 峰相对强度随穿透深度的变化曲线斜率对纳米 SiO₂ 粒子在涂层中沿厚度方向上的分布梯度进行半定量表征。研究结果表明, 纳米 SiO₂ 粒子在光固化过程中向膜的接触空气的表面方向迁移, 在表面层富集。纳米 SiO₂ 粒子的分布梯度不但与其本身的尺寸和结构有关, 还与复合涂层基体树脂的种类有关。当纳米 SiO₂ 粒子含量较高、分子量较小、接枝率较高, 或者在极性较大的基体树脂中, 迁移较快, 分布梯度较大。这是动力学和热力学综合作用的结果。

参考文献:

[1] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2002. 51- 67.

[2] 李旭华, 袁莽龙, 王得宁, 等. 杂化材料的制备、性能及应用 [J]. 功能高分子学报, 2000, 13(2): 211- 218.

[3] 吴瑾光. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994. 136- 146.

[4] Evanson K W, Urban M W. Surface and interfacial FTIR spectroscopic studies of latexes (): Surface-copolymer interactions [J]. J Appl Polym Sci, 1991, 42(8): 2287- 2296.

[5] Landry C J T, Coltrain B K, Wesson J A, et al. In-situ polymerization of tetraethoxysilane in polymers: Chemical nature of the interactions [J]. Polymer, 1992, 33(7): 1496- 1506.

[6] Wung C J, Pang Y, Prasad P N, et al. Poly (p-phenylene vinylene) - silica composite: A novel sol-gel processed non-linear optical material for optical waveguides [J]. Polymer, 1991, 32(4): 605- 608.

[7] 尚修勇, 朱子康, 印杰, 等. 偶联剂对 PI/ SiO₂ 纳米复合材料形态结构及性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 15- 19.

[8] Bosch P, Monte F, Mateo J L, et al. Photopolymerization of hydroxyethylmethacrylate in the formation of organic-inorganic sol-gel matrices [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1996, 34(16): 3289- 3296.

[9] Wu S B, Sears M T, Soucek M D, et al. Synthesis of reactive diluents for cationic cycloaliphatic epoxide UV coatings [J]. Polymer, 1999, 40(20): 5675- 5686.