

光固化聚氨酯丙烯酸酯杂化材料的核磁共振谱

张 玲 曾兆华 杨建文 张夏虹 陈用烈*

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 采用固体 ^{13}C NMR 和 ^{29}Si CP/MAS NMR 技术研究光固化聚氨酯丙烯酸酯/ SiO_2 杂化材料(PUA-TMSPM)/ SiO_2 中有机、无机相的反应情况。固体 ^{13}C CP/MAS NMR 谱图结果显示, 该(PUA-TMSPM)/ SiO_2 杂化体系中的双键在光固化后已基本反应完全; 从固体 ^{29}Si CP/MAS NMR 谱分析得出, 在(PUA-TMSPM)/ SiO_2 光固化杂化材料中, 没有未参与水解反应的 TEOS 和 TMSPM, 该杂化材料硅氧烷的平均缩聚度 R_{ex} 为 0.81。

关键词 聚氨酯丙烯酸酯/ SiO_2 杂化材料, 光固化, 溶胶-凝胶法, 固体 ^{13}C 、 ^{29}Si CP/MAS NMR

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)03-0291-05

通过无机前驱体的水解和缩合反应形成无机网络的溶胶-凝胶(Sol-Gel)法, 可在温和反应条件下合成接近分子尺寸水平杂化的有机/无机杂化材料, 这类杂化材料可以同时兼具有机与无机两相的优点^[1,2]。因无机相的反应程度直接影响杂化材料的最终性能, 所以采用固体 ^{29}Si NMR 研究无机相的缩合度是很有必要的。Betarbet 等^[3]将二亚乙基三胺、三聚氰胺和聚乙烯亚胺分别用 γ -异氰酸基丙基三乙氧基硅烷功能化, 然后通过溶胶-凝胶法分别制得了 3 种杂化材料, 利用固体 ^{29}Si NMR 研究了这 3 种杂化材料中硅氧烷的水解和缩聚程度, 结果发现, 这 3 种杂化材料中硅氧烷水解和缩聚程度的不同取决于有机骨架本身的性质。本文以正硅酸乙酯(TEOS)为无机前驱体, 以 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(TMSPM)为偶联剂制成改性 SiO_2 溶胶, 与聚氨酯丙烯酸酯树脂混合, 制备了光固化型聚氨酯丙烯酸酯/二氧化硅杂化材料, 并采用固体 ^{13}C 、 ^{29}Si CP/MAS NMR 技术研究了该杂化材料中有机、无机相的反应情况。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

脂肪族聚氨酯丙烯酸酯(PUA)为比利时 UCB 产品, 牌号 EBECRYL-270; 己二醇二丙烯酸酯(HDDA)为 Akcros Chemicals 产品; 1, 1-二甲基-1-羟基苯乙酮(Darocur 1173)为 Ciba 产品; 吐温 80(Tween 80)为化学纯试剂, 日本进口分装; 其余为国产分析纯试剂。

美国 Varian Unity Inova 500 核磁共振谱仪测定液体 ^{13}C NMR 谱, 采样时间 1.3 μs , 谱宽 29 207.7 Hz, 90° 脉冲宽度 2.3 μs , 采样次数 472, 设置温度 35 $^\circ\text{C}$ 。

德国 Bruker 公司 Infinityplus 400 固体核磁共振谱仪测定光固化材料的固体 ^{13}C NMR 和 ^{29}Si CP/MAS NMR 谱, 磁场强度 9.4 T, ^{13}C 、 ^{29}Si 对应的工作频率分别是 100.62 MHz、79.48 MHz。 ^{13}C CP/MAS NMR 的质子 90° 脉冲 2.10 μs , 接触时间 7.5 ms, 脉冲延迟 2 s, 旋转速率 5.0 kHz; ^{29}Si CP/MAS NMR 的质子 90° 脉冲 2.06 μs , 接触时间 5.5 ms, 旋转速率 5.0 kHz。

1.2 硅溶胶和杂化体系的制备

硅溶胶 A 制备同文献[4]方法, 杂化体系的制备方法如下: 在室温下, 向硅溶胶 A 中滴入 TMSPM, 其中 TMSPM 和 TEOS 质量比为 14; 磁力搅拌均匀得改性硅溶胶 B。将 PUA、HDDA、Darocur 1173 和 Tween 80 加入装有搅拌器、滴液漏斗的三口烧瓶中, 剧烈搅拌, 得溶液 C。按质量比 $m(\text{A} + \text{TMSPM}) : m(\text{PUA} + \text{HDDA})$ 为 8:2, 向 C 中滴加改性硅溶胶 B, 剧烈搅拌直至体系均匀透明为止, 得到(PUA-TMSPM)/ SiO_2 杂化体系。

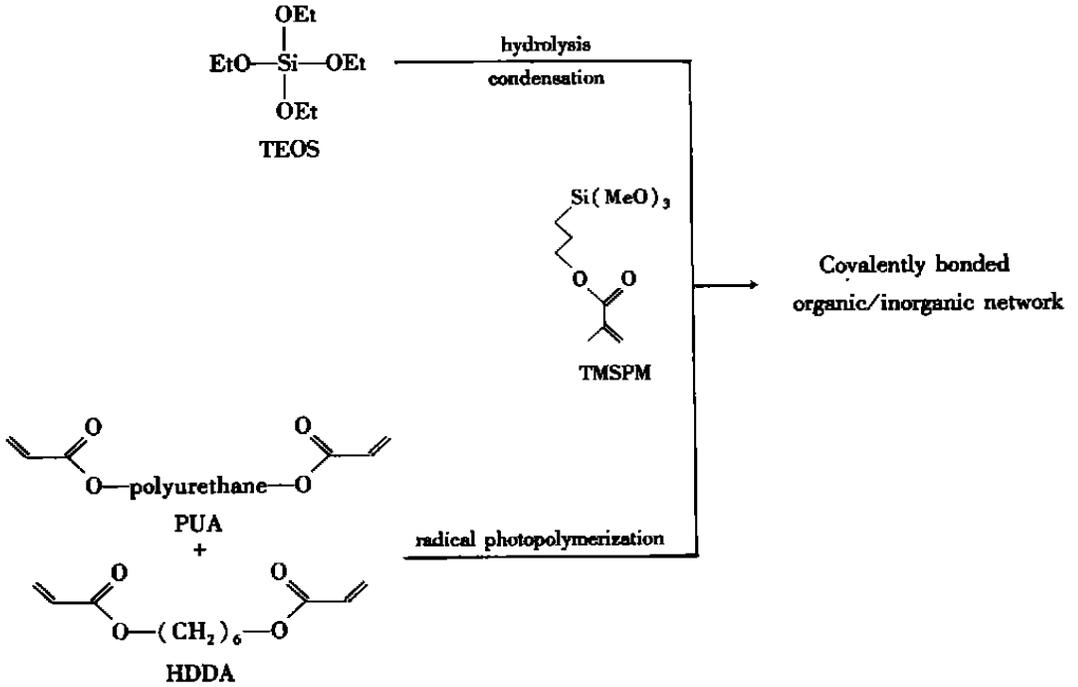
2003-05-15 收稿, 2003-08-15 修回

广东省自然科学基金(021727)和中山大学青年教师科研启动基金(01-31120-1130019)资助课题

通讯联系人: 陈用烈, 男, 1937 年生, 教授; E-mail: cesy1@zsu.edu.cn; 研究方向: 高分子光化学

2 结果与讨论

(PUA-TMSPM)/SiO₂杂化体系是采用以 PUA 为基材, HDDA 为活性稀释剂, TMSPM 为偶联剂, TEOS 为无机前驱体的体系, 通过溶胶-凝胶法制备的紫外光固化杂化材料。有机相经 UV 自由基引发聚合得到有机交联网络, 通过 TMSPM 同 TEOS 水解所形成的 Si-O-Si 无机网络状溶胶结合, 从而最终形成无机网络与有机网络通过共价键连结的杂化体系(见下式)。



2.1 (UA-TMSPM)/SiO₂杂化体系光固化膜的固体¹³C CP/MAS NMR 谱

用氘代氯仿溶解 PUA, 测得 PUA 的¹³C NMR 谱, 如图 1 所示。在谱图上未出现苯环的¹³C 化学位移, 经 DEPT 135°¹³C NMR 谱(图 2)观察到 δ130.9 和 δ127.9 处的 CH₂—CH—化学位移, 这证明该 PUA 是脂肪族聚氨酯丙烯酸酯树脂。在 δ75.6~74.7、δ69.8 和 δ69.6 处有 CH—O 的化学位移; 在 δ44.2 处有 CH—NH 的化学位移, 另外还有季碳存在, 这些都说明在聚氨酯丙烯酸酯 PUA 主链 R¹和

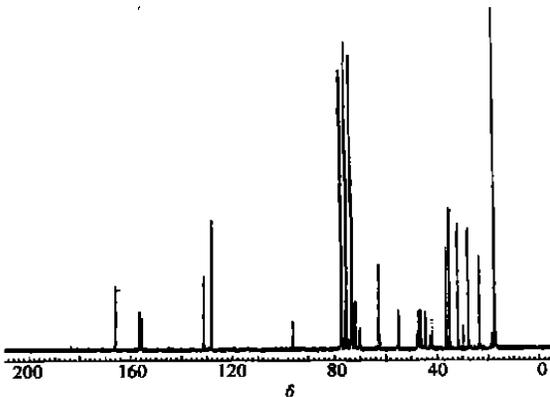


图 1 聚氨酯丙烯酸酯树脂 PUA 的液体¹³C NMR 谱
Fig. 1 Liquid-state ¹³C NMR spectrum of polyurethane acrylate

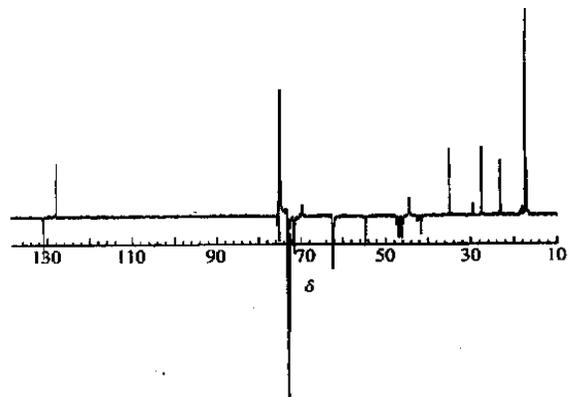


图 2 聚氨酯丙烯酸酯树脂 PUA 的液体 DEPT 135°¹³C NMR 谱
Fig. 2 Liquid-state DEPT 135° ¹³C NMR spectrum of polyurethane acrylate

R²(见表 1)中均有支链存在³。

为了研究(PUA-TMSPM)/SiO₂杂化体系光固化前后结构的变化,需要对比液态和固态¹³C NMR 谱的区别,所以用氘代氯仿溶解 PUA/HDDA 体系和(PUA-TMSPM)/SiO₂杂化体系,测得 PUA/HDDA 和(PUA-TMSPM)/SiO₂杂化体系的液态¹³C NMR 谱,其¹³C NMR 化学位移与结构的关系列于表 1 中。

表 1 (PUA-TMSPM)/SiO₂杂化体系的液态和固态¹³C NMR 化学位移^[3,5,6]

Table 1 ¹³C NMR chemical shift values of (PUA-TMSPM)/SiO₂ hybrid system in the liquid state(before curing) and in the solid state(after curing)^[3,5,6]

Compound	Chemical shift, δ		
		In liquid state	In solid state
PUA: $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	a	130.9	not observed
	b	127.9	not observed
	c	165.5	174.9~168.1
	d	156.3~155.1	157.3
R ¹ -O- $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ -NH-R ²	R ¹ -O	75.6~74.7, 69.8, 69.6	75.7~67.0
	CH-O	73.1, 72.7, 71.8~71.5	
	CH ₂ -O	54.7~46.1, 42.3, 41.6	45.8~41.8
	R ² -NH	44.2	
	CH-NH	36.1, 36.0, 31.5	37.5~23.5
	R ¹ , R ²	34.8, 29.4, 27.3, 23.0	
HDDA: $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	a	17.9~16.8	18.8
	b	129.9	not observed
	c	128.1	not observed
	d	165.2	174.9~168.1
	e	63.8	67.0
	f	28.0~27.8	32.8~28.9
TMSPM: R-Si-(O- $\overset{\text{a}}$ CH ₃) ₃	a	25.2~25.1	
	a	49.1	not observed
TEOS: Si-(O- $\overset{\text{a}}$ CH ₂ - $\overset{\text{b}}$ CH ₃) ₄	a	57.1	not observed
	b	17.6	not observed

(PUA-TMSPM)/SiO₂杂化体系光固化膜的固体¹³C CP/MAS NMR 谱,如图 3 所示,其固体¹³C CP/MAS NMR 化学位移与结构的关系也列于表 1 中。

固体¹³C CP/MAS NMR 分析的结果表明,(PUA-TMSPM)/SiO₂杂化体系在光固化后,观察不到在 δ130.9和 δ127.9 处双键的化学位移,说明该杂化体系中的双键在光固化后已基本反应完全,这其中包括:PUA、HDDA、TMSPM 中的双键。光固化后的(PUA-TMSPM)/SiO₂杂化体系,Si-OR 的固体¹³C 化学位移也未观察到,这是因为 TEOS、TMSPM 已基本水解完,水解产物甲醇和乙醇在光固化后已基本从杂化体系中挥发完全,所以观察不到-OR 的固体¹³C 化学位移。

2.2 (PUA-TMSPM)/SiO₂杂化体系光固化膜的固体²⁹Si CP/MAS NMR 谱^[3]

TEOS 先经水解生成胶粒,再依次通过脱水和脱醇反应而缩合为网状结构的大分子,通常把上述缩聚反应的程度称为缩聚度(Degree of Polycondensation)。

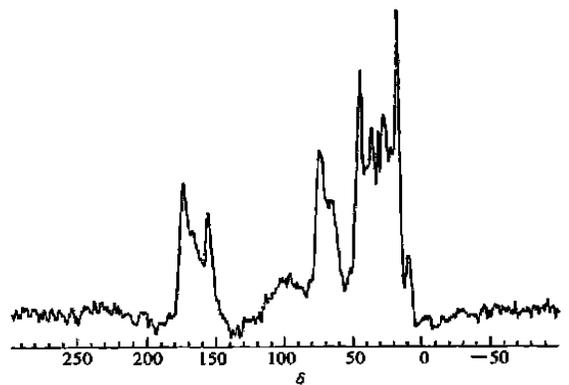


图 3 (PUA-TMSPM)/SiO₂杂化材料的固体¹³C CP/MAS NMR 谱

Fig. 3 Solid-state ¹³C CP/MAS NMR spectrum of (PUA-TMSPM)/SiO₂ hybrid material

为了研究(PUA-TMSPM)/SiO₂杂化体系中无机相水解缩聚的程度,测定了(PUA-TMSPM)/SiO₂

杂化体系光固化膜的²⁹Si 固体高分辨 NMR 谱(图 4a)。为便于分析,对²⁹Si CP/MAS NMR 谱进行了分峰模拟(图 4b),并给出了各分量的化学位移和积分值,列于表 2,表 3 中。在²⁹Si CP/MAS NMR 谱中, Si(OR)_n(n≤4)水解缩聚度的不同或 R 基的不同,对应的²⁹Si 化学位移就有不同,因而可以分别计算 TEOS 和 TMSPM 的缩聚度。表 2 中 T¹, T², T³, T⁴ 分别对应 TEOS 即 Si(OR)₄ 基上有 1, 2, 3, 4 个 OR 水解后²⁹Si 的核磁共振峰;表 3 中 T¹, T², T³ 分别为 TMSPM 即 Si(OR)₃ 基上有 1, 2, 3 个 OR 水解后²⁹Si 的核磁共振峰。

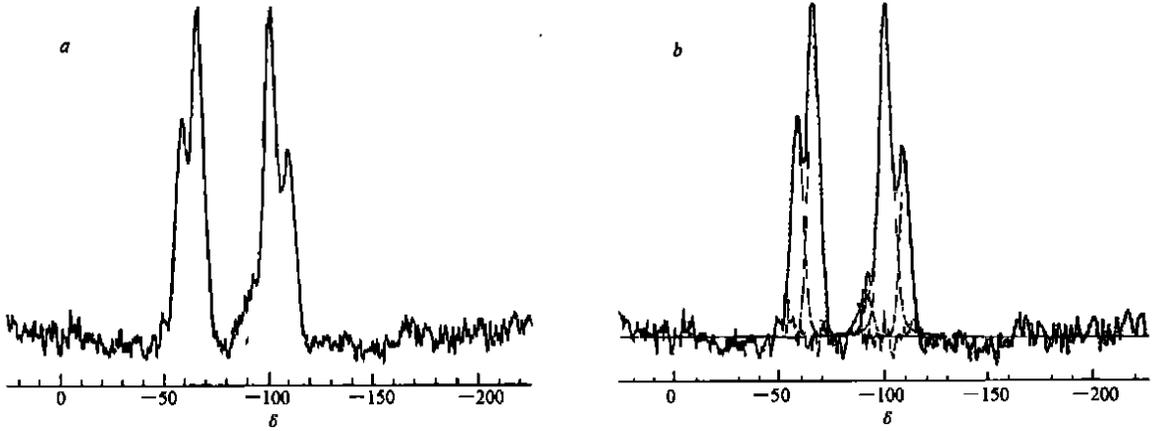


图 4 (PUA-TMSPM)/SiO₂ 杂化材料的固体²⁹Si CP/MAS NMR 谱(a)及其求卷积处理结果(b)

Fig. 4 Solid-state ²⁹Si CP/MAS NMR spectra of (a) (PUA-TMSPM)/SiO₂ hybrid material and (b) its deconvolution

(UA-TMSPM)/SiO₂ 杂化体系中硅氧烷的反应程度,即:平均缩聚度 R_{ex} 可按下列公式得到: $R_{ex} = \sum_x x \cdot f^x$, 式中, x 是质量因子, f 是不同的 Si 核磁峰面积所占的百分比^[3]。

表 2 (PUA-TMSPM)/SiO₂ 杂化材料中 TEOS 的固体²⁹Si CP/MAS NMR 的化学位移和缩聚度

Table 2 Solid-state ²⁹Si CP/MAS NMR chemical shift value and condensation degree of TEOS in the (PUA-TMSPM)/SiO₂ hybrid material

	T ⁰	T ¹	T ²	T ³	T ⁴
	Si(OR) ₄	Si(OR) ₃ (O) ₁	Si(OR) ₂ (O) ₂	Si(OR) ₁ (O) ₃	Si(O) ₄
δ	—	-80	-91	-101	-110
Integral	—	—	90.01	981.08	375.02
f^x	—	—	0.06	0.68	0.26
x/n	0	1/4	2/4	3/4	1
R_{ex}			0.80		

T^x: [Si(OR)_{n-x}(O)_x] (n=4); f^x : fraction of T^x species; x/n : the mass fractor for T^x species; R_{ex} : condensation degree.

表 3 (PUA-TMSPM)/SiO₂ 杂化材料中 TMSPM 的固体²⁹Si CP/MAS NMR 的化学位移和缩聚度

Table 3 Solid-state ²⁹Si CP/MAS NMR Chemical shift value and condensation degree of TMSPM in the (PUA-TMSPM)/SiO₂ hybrid material

	T ⁰	T ¹	T ²	T ³
	-Si(OR) ₃	-Si(OR) ₂ (O) ₁	-Si(OR) ₁ (O) ₂	-Si(O) ₃
δ	-40~-45	-50	-58	-66
Integral	—	—	510.88	800.30
f^x	—	—	0.39	0.61
x/n	0	1/3	2/3	1
R_{ex}			0.87	

T^x: [-Si(OR)_{n-x}(O)_x] (n=3); f^x , x/n , R_{ex} see Table 2.

从表 2、表 3 中得出, TEOS 的缩聚度为 0.80, TMSPM 的缩聚度为 0.87。体系中均不含有二者未水

解的产物或仅有 1 个 OR 基水解的产物, 这说明了在 (PUA-TMSPM)/SiO₂ 杂化体系中, 没有未参与水解反应的 TEOS 和 TMSPM。根据该 (PUA-TMSPM)/SiO₂ 杂化体系中 TMSPM 与 TEOS 的质量比为 1.4, 求得该杂化体系硅氧烷的平均缩聚度 $R_{ex}=0.81$ 。

参 考 文 献

- 1 Uhlmann D R, Teow ee G. *J Sol-Gel Sci Tech* [J], 1998, **13**: 153
- 2 Xie T X, Zhou C G, Feng S Y, *et al.* *J Appl Polym Sci* [J], 2000, **75**: 379
- 3 Betrabet C S, Wilkes G L. *J Inorg Organomet Polym* [J], 1994, **4**(4): 343
- 4 ZHANG Ling(张玲), ZENG Zhao-Hua(曾兆华), YANG Jian-Wen(杨建文), *et al.* *Chin J Appl Chem* (应用化学) [J], 2001, **18**(11): 873
- 5 NING Yong-Cheng(宁永成), Edr(编). *Structure Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy*(有机化学结构鉴定与有机波谱学), 2nd Edn[M \] . Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2000
- 6 Γ M Xiemiannuweiqi(谢缅甸维奇), T C Helamow a(赫拉莫娃), Edrs(编). *Handbook of Polymer Physics and Chemistry, Volume 3, FTIR and NMR Spectra of Polymer* (聚合物物理化学手册, 第3卷, 聚合物的红外光谱和核磁共振谱) [M] . Beijing(北京): China Petroleum Chemical Industry Press(中国石油化工出版社), 1995

On the NMR Spectra of UV-Curable Polyurethane-acrylate Hybrid Material

ZHANG Ling, ZENG Zhao-Hua, YANG Jian-Wen, ZHANG Xia-Hong, CHEN Yong-Lie^{*}
(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Abstract The reaction extent of organic phase, as well as the degree of hydrolysis and condensation reactions of inorganic phase of UV-curable polyurethane acrylate/silica hybrid (PUA-TMSPM)/SiO₂ material were examined by means of solid-state ¹³C and ²⁹Si CP/MAS NMR. The results showed that the conversion of acrylate double bond was almost complete on UV irradiation. Solid-state ²⁹Si CP/MAS NMR spectra revealed that there were no unreacted TEOS and TMSPM and the mean condensation degree of the silanes of the hybrid material was 0.80.

Keywords polyurethane acrylate/silica hybrid material, UV curable, sol-gel process, solid-state ¹³C CP/MAS NMR, ²⁹Si CP/MAS NMR