

溶胶-凝胶法制备 TiO_2 -有机硅杂化涂层材料

王芳, 罗仲宽, 青双桂, 邱琦, 施勇

(深圳大学 化学与化工学院, 深圳 518060)

摘要: 以钛酸丁酯(TBT)、二苯基二甲氧基硅烷(DPS)以及 γ -(2, 3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(GPTS)为原料, 采用溶胶-凝胶法, 经涂膜、固化, 制备了一系列 TiO_2 -有机硅涂层材料. 通过不同方法对杂化涂层的微结构、光学、热学和机械性质进行了表征. 结果表明, 在可见光范围内, 所得杂化涂层材料的透过率在90%以上, 且随着Ti含量的增加而减小. 当Ti含量在10mol%~70mol%范围内, 涂层折射率在1.54~1.64范围内可调.

关键词: 溶胶-凝胶; 二氧化钛; 杂化涂层

中图分类号: O634

文献标识码: A

Sol-Gel Preparation of Titania/Organic Silicone Hybrid Thin Films

WANG Fang, LUO Zhong-Kuan, QING Shuang-Gui, QIU Qi, SHI Yong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: Incorporation of metal alkoxides into polymers through Sol-Gel process is of significant interest for tuning the refractive index of optical materials. The organic-inorganic hybrid material with tunable refractive index (RI) and high transparency was studied. Tetrabutoxytitanate (TBOT) and alkoxysilanes including diphenyldimethoxysilane (DPS) and γ -Glycidioxypropyl trimethoxysilane (GPTS) were employed as sources of the titania sol and the silica sol respectively. Subsequently, crack-free films were fabricated by spin coating. The hybrid films with different Ti contents were characterized by various techniques including IR, UV-Vis, TG/DSC, TEM and auto-laser ellipsometer. The results indicated that the hybrid films displayed homogeneous morphology and titania was crosslinked with alkoxysilanes. The RI of films increased from 1.54 to 1.64 at 633nm with Ti molar fraction varying from 10% to 70%. And the transmittances of the hybrid films in the visible range were higher than 90%.

Key words: Sol-Gel; titania; hybrid films

高折射率光学涂层材料广泛应用于树脂镜片、太阳能电池、红外窗口材料及光学元器件的减反射膜、光波导材料等方面. 然而, 在上述众多的应用领域中, 不仅要求涂层材料具备高折射率、高透明度、高强度以及高稳定性等优异性能, 而且其折射率在一定范围要能连续可调. 传统的聚合物光学涂层和无机光学涂层都不具备上述优势. 因此, 近年来将无机氧化物纳米微粒引入到聚合物中制备有机-无机杂化光学材料的研究已引起广泛关注^[1-10].

纳米 TiO_2 与聚合物复合构造高折射率的复合材料是目前国内外研究的热点^[6-18]. 而在众多的聚合物基体中, 有机硅聚合物由于在耐热老化和耐紫外性能、高透过率、高折射率等方面的优异性能, 被认为

是制备高性能透明材料的最佳基质材料之一^[19-20]. Que等^[15-17]利用TPOT和有机硅单体的溶胶-凝胶反应制得了一系列纳米复合薄膜, 实现了折射率在一定范围内可调. 然而, 由于采用了乙酰丙酮作为TPOT的螯合剂, 最终导致所得涂层具有黄色, 限制了其在光学材料上的应用. 江梅等^[18]利用Sol-Gel方法将钛酸酯和硅烷偶联剂进行共水解, 制备了高折射率、透明、高强杂化涂层材料. 总体来说, 利用纳米无机氧化物 TiO_2 与有机硅聚合物体系复合来制备高折射率纳米复合光学透明材料的研究, 所见不多.

本工作采用钛酸丁酯(TBT)、 γ -(2, 3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(GPTS)和二苯基二甲氧基硅烷(DPS)通过溶胶-凝胶技术制备了一类 TiO_2 -有机硅

透明涂层材料,并通过红外光谱(IR)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、椭偏仪、紫外可见光谱(UV-Vis)以及热失重(TG)等手段对杂化涂层的微结构、光学、热学和机械性质进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸丁酯(TBT), γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(GPTS),二苯基二甲氧基硅烷(DPS):工业级,经减压蒸馏精制;正丁醇、盐酸、无水乙醇:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;去离子水为实验室自制。

1.2 实验过程

在三口烧瓶中加入一定量的蒸馏水和无水乙醇,搅拌均匀后,添加GPTS,搅拌条件下反应0.5h,再添加DPS,继续反应2h,得到无色透明的有机硅溶胶.其中GPTS与DPS的摩尔比为7:3, H_2O 与Si-OR的摩尔比为0.5.将有机硅溶胶缓慢滴加到一定量的钛酸丁酯中,室温下搅拌30h,得到均匀透明的 TiO_2 -有机硅复合溶胶体系.为了研究 TiO_2 含量对杂化涂层折射率的影响,制备了 $n(Ti):n(Si)=1:9\sim 7:3$ 的溶胶,命名为S1~S7,原料配比如表1.

将制备得到的透明复合溶胶采用旋涂机以2000r/min的转速旋转15s,在载玻片及硅片上制备杂化涂层,并在100℃的鼓风烘箱中固化2h.

1.3 测试与表征

采用日本岛津FTIR-8300型傅里叶变换红外光谱仪,通过涂液膜和溴化钾压片法分别表征涂层固化前后的红外图谱.采用日立S-3400N(II)扫描电镜分析涂层在载玻片表面固化后的表面形貌.进一步将所得杂化溶胶在乙醇溶剂中稀释并超声分散后,以铜片上的喷碳微栅为支持膜,用JEM-1230型透射电镜表征固化后涂层中的粒子形貌.采用Netsch STA 409综合热分析仪进行涂层的热失重分析,升温速率为5℃/min, N_2 气氛,温度范围30~800℃.采用日本岛津UV-2501PC型紫外-可见光谱仪对载玻片基底上的杂化涂层进行透光率的测试,以载玻片为背底进行测量.采用美国J. A. Woollam公司M-2000UXE激光椭偏仪

进行折射率的测量,以硅片为基底涂膜.固化后涂层的硬度采用铅笔硬度法按照GB/T6739-1996操作方法测试.涂层的附着力采用划格试验法按照GB/T9286-1998操作方法进行.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图1给出了S1在固化前和100℃固化后的红外谱图.从图中可以看出,3400 cm^{-1} 对应的羟基的宽吸收峰在经过长时间的热固化后,由于乙醇分子和水分子的不断放出,峰形变小,说明涂层中仍然有残余未缩合的Ti-OH和Si-OH.图2是S1,S3和S7体系在100℃固化2h后涂层的红外谱图.从中可以看出,随着钛含量的增加,2975~2845 cm^{-1} 和1460 cm^{-1} 对应的甲基和亚甲基的特征吸收峰逐渐变小;在450~800 cm^{-1} 的较宽的吸收带对应的是Ti-O-Ti键的伸缩振动吸收,在S7中表现最为明显;910 cm^{-1} 对应的GPTS中环氧基团的特征吸收,920~950 cm^{-1} 对应的Ti-O-Si键的吸收峰以及787、745、719和1433 cm^{-1} 对应的苯基吸收峰随着钛含量的增加逐步被掩盖.红外谱图证明钛酸酯和硅烷偶联剂发生了水解缩合反应^[17],从而在最终的纳米涂层结构中实现了有机-无机的杂化.

2.2 透过率测试

将不同钛含量的杂化溶胶涂覆到载玻片上并升温固化后,测试了各涂层的透过率,结果如图3所示.从图中可以看到,波长在400~800nm范围内,当 TiO_2 含量低于80mol%以内,涂层在玻璃表面的透过率都在90%以上,证明了涂层具有很好的透明性.涂层的透光率随着钛含量的增加稍有减小,这是因为在制备的涂层中,纳米粒子尺寸较小,并且没有随着其含量的增加而发生聚集.在S7涂层中,由于无机组分的增加,造成部分粒子团聚的可能性增大,涂层容易开裂,且透过率降低.同时,由于光的干涉现象,在S7的吸收曲线上出现了波峰和波谷^[21].

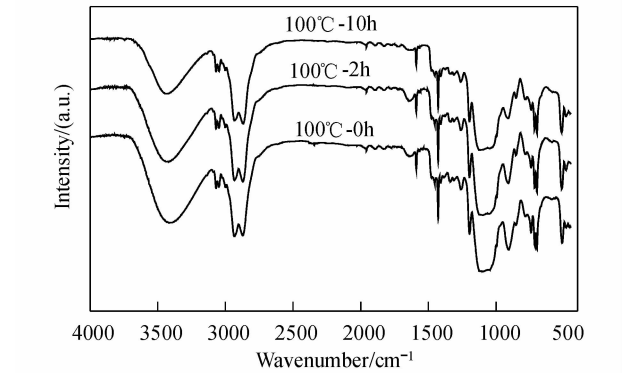


图1 S1在固化前后的红外谱图
Fig.1 The infrared spectra of S1 films before and after curing process

表1 复合溶胶体系各组分原料组成 Table 1 Compositions of the hybrid sols				
Hybrid sols	Ti(OBu) ₄ /mol	GPTS /mol	DPS /mol	H ₂ O /mol
S1	0.010	0.063	0.027	0.122
S2	0.020	0.056	0.024	0.108
S3	0.030	0.049	0.021	0.095
S4	0.040	0.042	0.018	0.081
S5	0.050	0.035	0.015	0.068
S6	0.060	0.028	0.012	0.054
S7	0.070	0.021	0.009	0.041

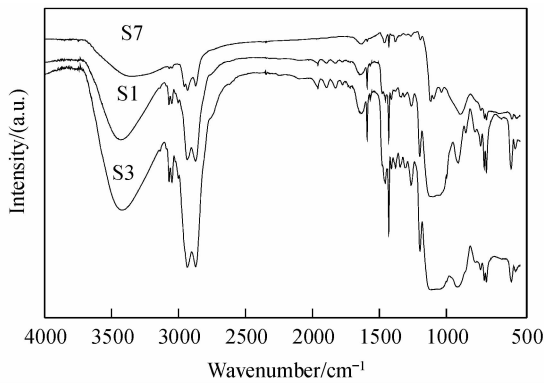


图 2 S1、S3 和 S7 固化后涂层的红外谱图
Fig. 2 The infrared spectra of cured films S1, S3 and S7

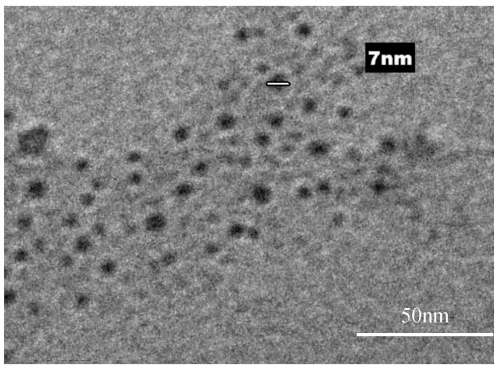


图 4 S5 杂化溶胶的透射电镜图片
Fig. 4 TEM photo of hybrid sol S5

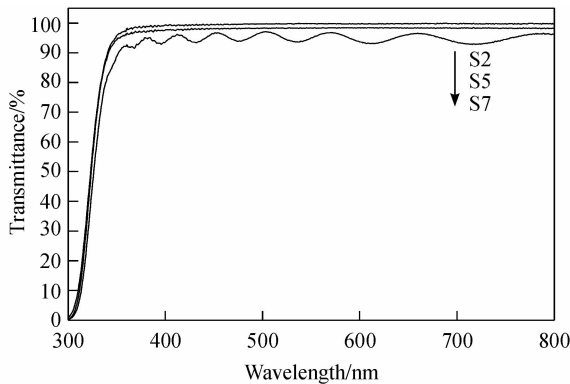


图 3 S2、S5 和 S7 固化涂层的透过率曲线
Fig. 3 Transmittance curves of cured films S2, S5 and S7

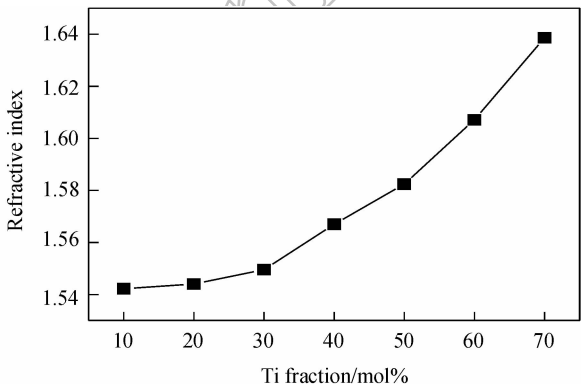


图 5 涂层的折射率随二氧化钛的摩尔分数变化曲线
Fig. 5 The refractive index of hybrid films as function of TiO₂ fraction at 633nm

2.3 扫描电镜和透射电镜测试

将杂化涂层在玻片表面固化后进行 SEM 分析测试,结果表明,当 TiO₂ 含量低于 70mol% 以内,所得到的 S1-S7 涂层表面平整光滑,无裂纹.这是因为 GPTS 分子中含有柔性的环氧丙氧基团,能够增加薄膜的成膜性和柔韧性,防止在热处理过程产生的热应力裂纹.当 TiO₂ 含量超过 70mol% 以上,涂层中无机组分含量过高,容易开裂.

将 S5 杂化溶胶在乙醇溶剂中稀释并超声分散制膜后,所得 TEM 结果如图 4 所示.从图中可以看出,在杂化涂层中有无机纳米粒子生成,且粒子的尺寸在 10nm 左右,分布比较均匀.

2.4 折射率测试

图 5 给出了涂层的折射率随 TiO₂ 含量的变化曲线.当钛的含量为 10mol% ~ 70mol% 时,随着钛含量的增加,涂层的折射率在 1.54 ~ 1.64 范围内呈上升趋势.由此可知,控制涂层中二氧化钛的含量可以实现折射率的连续可调,从而使有机-无机纳米杂化涂层在多层减反射膜的设计和构造中具有重要的应用价值.

2.5 热失重分析

图 6 给出了 S3、S4、S5 固化后涂层的热失重曲线.从图中可以看出,杂化涂层的热分解温度在

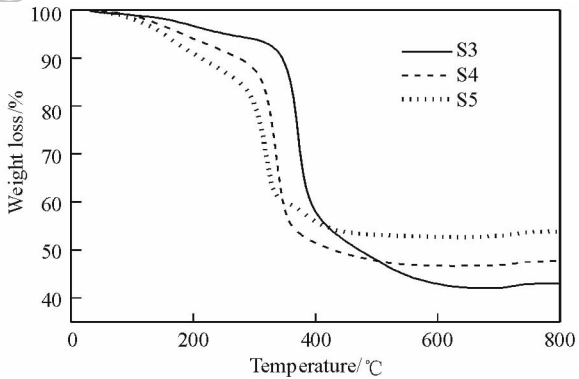


图 6 S3、S4 和 S5 涂层的热失重曲线
Fig. 6 TG curves of films S3, S4 and S5

100 ~ 250℃,在这一阶段的失重是由于无机部分中没有完全反应的 Ti—OH、Ti—OR 和 Si—OH 等基团的继续缩合反应导致的小分子水和醇的失去造成的;杂化材料的明显失重温度在 300 ~ 480℃ 之间,对应于杂化材料中的有机部分如甲基和苯基的分解温度^[6].杂化涂层在 800℃ 的残留量随着钛、硅摩尔比的增加,即随着二氧化钛在杂化材料中的含量增加而增加,分别为 43.0mol%、47.8mol% 和 53.9mol%,与无机相的理论残留量(44.7mol%、

49.25mol%、54.5mol%)基本吻合.证明已将二氧化钛通过杂化的方式引入到涂层中,并得到了具有较好热稳定性的有机-无机杂化涂层材料.

2.6 薄膜硬度及附着力测试

表2中的硬度测试结果表明,随着钛摩尔分数的增加,硬度由4H开始有所提高.附着力测试结果为切割边缘完整平滑,无一格脱落,为0级.这说明杂化涂层与玻璃基片粘接性能良好.

2.7 机理分析

TBT的溶胶-凝胶反应常被用于提高材料的折射率.然而,由于TBT的水解速度过快,直接加水水解,会产生无规则沉淀物.因此通常是在体系中加入抑制剂来阻止沉淀的产生,以使反应向着生成溶胶-凝胶材料的方向进行.乙酰丙酮是常用的抑制剂,由于在反应过程中能通过与钛原子形成螯合物来减缓水解反应速度,因此避免了TiO₂粒子的沉淀,可以得到均匀的涂层材料.但研究发现^[15-17],由于乙酰丙酮在可见光区存在强烈的吸收,且所得涂层材料呈明显的黄色,导致最终涂层的性质受到一定影响,且限制了材料在光学领域的应用.因此本研究采用了无乙酰丙酮的体系,所得涂层在外观上均呈现透明、无色.

TBT、GPTS与DPS的Sol-Gel反应过程可用图7表示.硅氧烷单体通过水解缩合反应后生成含Si-OH的硅溶胶.当TBT与硅溶胶混合时, Si-OH水解产物可以参与到TBT的水解-缩合过程中,通过缩水、缩醇反应形成Si-O-Ti键.为了控制钛酸丁酯的水解,采用低于化学计量的用水量,利用有机硅单体水解缩合反应后的残余水来抑制钛酸丁酯的快速水解反应,因此

阻碍了TBT分子间的缩合和交联,生成的钛溶胶粒子粒径达到纳米级,且能均匀分散在涂层中.

3 结论

- 1) 以TBT、DPS以及GPTS为原料,采用溶胶-凝胶法,经涂膜、固化,可以制备得到折射率可调的无色透明TiO₂-有机硅涂层材料.
- 2) 所得杂化涂层材料,在可见光范围内的透过率在90%以上,且随着Ti含量的增加而减小.
- 3) Ti含量在10mol%~70mol%范围内,所得杂化涂层材料的折射率为1.54~1.64,且随着Ti含量的增加而增大.
- 4) 杂化涂层的硬度较高(>4H),膜层与基体的结合较好,不易脱落.

参考文献:

[1] Blanc D, Last A, Franc J, et al. *Thin Solid Films*, 2006, **515**(3): 942-946.

[2] O'Brien S, Çopuroğlu M, Crean G M. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(13): 5439-5443.

[3] Çopuroğlu M, O'Brien S, Crean G M. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**(12): 3185-3190.

[4] O'Brien S, Çopuroğlu M, Crean G M. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(19): 7969-7972.

[5] Çopuroğlu M, O'Brien S, Crean G M. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2006, **40**(1): 75-82.

[6] Urjéanu V, Donescu D, Banu A G, et al. *Mater. Chem. Phys.*, 2004, **85**(1): 120-130.

[7] 熊明娜,周树学,陈辉,等. *高分子学报*, 2005(3): 417-422.

[8] Chen W C, Liu W C, Wu P T, et al. *Mater. Chem. Phys.*, 2004, **83**(1): 71-77.

[9] Sarwar M I, Zulfiqar S, Ahmad Z. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2007, **44**(1): 41-46.

[10] Chang C M, Chang C L, Chang C C. *Macromol. Mater. Eng.*, 2006, **291**(12): 1521-1528.

[11] Tsai M, Liu S, Chiang P. *Thin Solid Films*, 2006, **515**(3): 1126-1131.

[12] Xiong M, Zhou S, You B, et al. *J. Polym. Sci. : Part B: Polym. Phys.*, 2005, **43**(6): 637-649.

[13] Wang Y, Zhang D, Shi L, et al. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **110**(2/3): 463-470.

[14] Guan C, Lü C L, Liu Y F, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **102**(2): 1631-1636.

[15] Que W X, Zhou Y, Lam Y L, et al. *Thin Solid Films*, 2000, **358**(1/2): 16-21.

[16] Que W X, Zhou Y, Lam Y L, et al. *Thin Solid Films*, 2000, **359**(2): 177-183.

[17] Que W X, Hu X. *Thin Solid Films*, 2003, **436**(2): 196-202.

[18] 江梅,刘毅飞,吕长利,等. *高分子学报*, 2008(6): 594-599.

[19] 罗仲宽,刘剑洪,田德余(LUO Zhong-Kuan, et al). *无机材料学报(Journal of Inorganic Materials)*, 2004, **19**(2): 367-372.

[20] 黄世强,孙争光,李盛彪,等. *新型有机硅高分子材料*. 北京: 化学工业出版社, 2004: 141-156.

[21] Wang S, Xia G, He H, et al. *J. Alloy. Compd.*, 2007, **431**(1/2): 287-291.

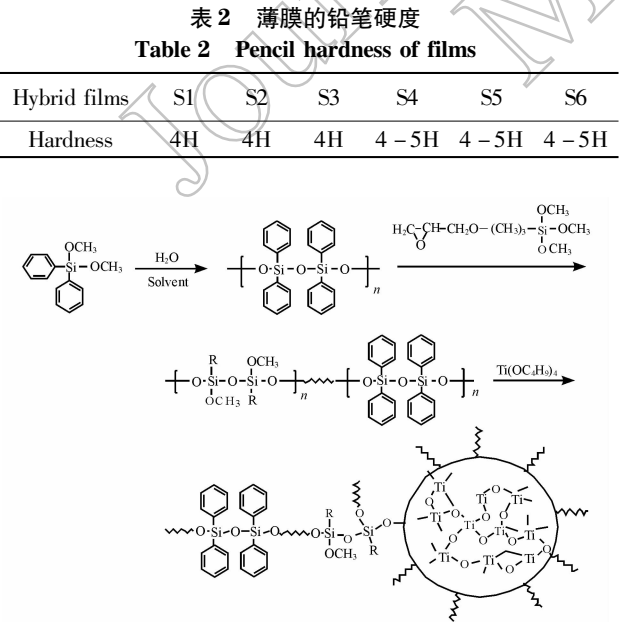


图7 TBT、GPTS与DPS的Sol-Gel反应过程示意图
Fig. 7 Sol-Gel process of TBT, GPTS and DPS