

溶胶-凝胶法制备二氧化钛纳米粒子及在光固化体系中的稳定分散*

张夏虹 杨建文** 曾兆华 陈用烈 王海华

(中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

摘 要 选用3种不同的稳定剂,乙酰丙酮(acac),异丙氧基三(焦磷酸二辛酯)钛(TTPO)和可聚合有机磷酸酯(MAP),采用钛酸四正丁酯(TBT)通过溶胶-凝胶法合成了一系列二氧化钛溶胶,并与树脂/单体相混合,制备成有机-无机杂化光固化涂料.利用FT-IR监测了TBT水解缩合形成溶胶的过程及杂化体系的光聚合过程.杂化固化膜SEM结果显示,在合成溶胶过程中添加不同的稳定剂对杂化固化膜中无机粒子粒径尺寸等形态有显著影响,其中使用TTPO作为稳定剂得到的无机粒子分散最均匀,粒径最小,约20 nm.物理性能测试表明光固化杂化膜在硬度和柔韧性方面都有明显的改善.

关键词 有机-无机杂化, 溶胶-凝胶, 钛酸酯, 光固化涂料, 纳米材料

可控纳米结构的金属氧化物材料研究已吸引越来越多的注意^[1],具有连续有机相和分散无机粒子的杂化材料作为功能材料逐渐成为材料界研究的热点^[2].当金属氧化物颗粒以纳米粒子的形式分散和键接在连续的有机网络中时,该杂化材料的性能通常会有很大的改善.对于有机-无机杂化涂料而言,分散的纳米组分结构能赋予固化膜高硬度的同时还赋予其优异的柔韧性,良好的耐磨性以及韧性^[3,4].

溶胶-凝胶(sol-gel)法合成杂化材料具有其他合成方法所不能比拟的优点,包括操作简单,技术成本低,操作温度更低和更易于控制无机粒子尺寸^[5].然而,金属氧化物的溶胶体系在热力学上是不稳定的,尤其在溶剂挥发和温度变化过程中溶胶粒子很容易团聚和沉淀.紫外光固化涂料因其能快速固化以及挥发性有机组分(VOC)(挥发性有机组分)排量低而越来越备受重视,将金属氧化物和紫外光固化树脂混合后可以改善固化膜的性能,辐照过程的快速固化能瞬间固定这些溶胶粒子以防止其团聚.

硅酸酯作为sol-gel过程的前驱体已经有广泛的研究报道,但其他过渡金属烷氧化合物作为sol-gel前驱体还较少被深入研究^[6].金属氧化物粒子尺寸以及稳定性取决于烷氧化合物前驱体的水解和缩合反应^[7].钛酸正丁酯是一种合成纳米二氧化钛非常重要的前驱体,水解速率相当快,因此控制其水解成为钛酸酯溶胶-凝胶过程中一个至

关重要的环节^[8].通常需要对钛酸酯进行化学修饰,引入对水解相对稳定的功能性基团,有效控制金属烷氧化合物的水解^[9].目前,已有多种配体应用于钛酸酯的水解保护,包括 β -二酮^[10,11]、乙酰乙酸烯丙酯和乙酰乙酸甲基丙烯酰氧基酯($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$)^[12-14]、顺-2-丁烯-1,4-二醇^[15]、二乙醇胺^[16]、邻苯二酚 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]$ ^[17]、甲基丙烯酸^[18,19]和其他有机酸^[20,21].其中一些螯合试剂和配体已经被用于控制溶胶粒子尺寸^[22,23].反应一般采用酸性条件,这样可以减缓钛酸酯的水解,但不利于缩合反应.

本研究选用乙酰丙酮(acac),异丙氧基三(焦磷酸二辛酯)钛(TTPO)和可聚合有机磷酸(MAP)作为稳定剂,与可聚合的硅烷偶联剂配合,控制TBT水解.加入的稳定剂可在水解或缩合过程中参与反应,修饰生成的 TiO_2 溶胶粒子,达到克服凝胶、提高溶胶稳定性的目的.所用稳定剂化学结构式见图1.

1 实验部分

1.1 原料

钛酸四正丁酯(TBT)为Aldrich产品;乙酰丙酮(acac),天津试剂厂,分析纯;异丙氧基三(焦磷酸二辛酯)钛(TTPO),南京曙光,牌号NDZ-201;可聚合有机磷酸(MAP)为珠海长兴产品,牌号EM-39; γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(TMSPM),

* 2005-03-28 收稿, 2005-06-10 修稿;广东省自然科学基金(基金号 021727)和国家自然科学基金(基金号 60378029)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: cedc30@zsu.edu.cn

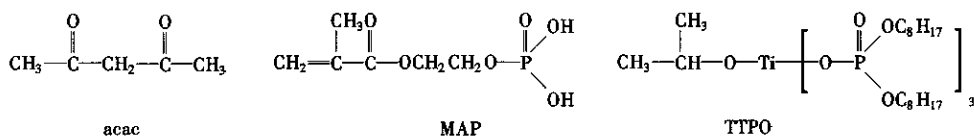


Fig. 1 Structure of stabilizer for the sol-gel processing of tetrabutyl titanate TBT

工业级;环氧丙烯酸树脂(EA)为 Sartomer 产品,牌号 CN124;1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)和乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(EOTM, 牌号 EB160)均为比利时 UCB 产品;Irgacure184 为 Ciba 产品;吐温 80(Tween80),日本进口分装;其余试剂均为国产分析纯试剂.以上试剂使用前均未进一步纯化.

1.2 TiO_2 溶胶及杂化体系的制备

首先按不同摩尔比将一种或两种上述稳定剂和 TBT 混合后(稳定剂与 TBT 的摩尔比为 s),滴入约占溶剂总量 1/4 的乙醇溶剂,充分搅拌.然后将一定量浓盐酸、水以及剩余的乙醇混合,逐滴缓慢滴加到 TBT 的醇溶液中.水浴恒温 30°C ,磁力搅拌.滴加完后加入与 TBT 摩尔比为 1/3 的 TMSPM,磁力搅拌反应 7 h,直到获得透明稳定的溶胶.溶胶最终 pH 值控制在 3.5 到 4.0 之间.同时合成了未加稳定剂的空白二氧化钛溶胶以作比较.按 TBT 全部转化计,溶胶中 TiO_2 质量百分含量约为 10%.

将 EA、HDDA 及 Tween80 充分搅拌混合后作为有机光固化组分,配方 1(F1)中各组分质量百分比为 EA 69.5%/HDDA 30%/Tween80 0.5%.将上述合成的 TiO_2 溶胶(sol)加入到该有机组分中(f 为有机部分与 TiO_2 溶胶的质量比)充分混合搅拌,直到形成清澈透明的杂化体系,命名为(EA-TMSPM)/ TiO_2 杂化体系.加入 Irgacure184 作为光引发剂(占杂化体系总质量的 5%).Tween 80 作为表面活性剂,促进有机部分和含少量水 TiO_2 溶胶的充分混合.另一有机配方(F2)加入了 EOTM 以期改善杂化固化膜性能,该配方各组分比例为 EA 49.5%/HDDA 20%/EOTM 30%/Tween80 0.5%.将上述合成的(EA-TMSPM)/ TiO_2 杂化体系涂布于马口铁片或聚四氟乙烯板上,于 1000 W 中压汞灯的履带式光固化机上进行辐照固化.

1.3 表征

TBT 的水解缩合过程通过 Nicolet Nexus-670 傅立叶红外光谱仪进行监测.固化杂化膜用 NetzschTG-209 热重分析仪进行热失重测试,升温速率 20 K/min .在 VG Scientific ESCACAB MK II 型

光电子能谱仪上对固化膜进行光电子能谱分析, $\text{MgK}\alpha$ 作激发源($h\nu = 1253.6\text{ eV}$),通过能 20 eV .固化杂化膜用铬酸溶液刻蚀后,用日本 JEOL JSM-6330F 型场发射扫描电子显微镜观察固化膜的表面形貌.固化杂化膜厚度用 ElektroPhysik Minitest 600B 膜厚仪测定.光固化膜硬度和柔韧性根据 GB6739-86 和 GB1723-79 测定.

2 结果与讨论

以 FT-IR 跟踪监测 TiO_2 溶胶的形成过程,各时间段样品 FT-IR 光谱图 2 所示.随着 TBT 水解的进行, $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ 基团吸收峰($ca. 1126\text{ cm}^{-1}$)^[24,25] 逐渐减弱,但并未完全消失,表明 TBT 水解不够彻底. 1725 cm^{-1} 和 1634 cm^{-1} 处吸收峰均为后来加入的 TMSPM 结构中的羰基和 $\text{C}=\text{C}$ 所有.另外,水解产物在 940 cm^{-1} 处逐渐出现一个较强的吸收,这是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 振动产生的特征吸收峰^[26].

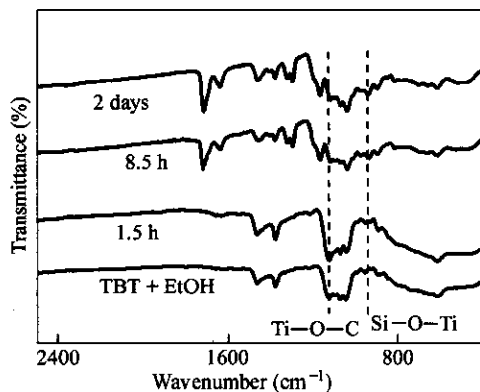


Fig. 2 FT-IR spectra of the sol process of TBT without any stabilizer

硅氧烷的水解活性远远低于钛氧化合物, TMSPM 在酸性条件下水解速度大于缩合速度, $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ 水解成硅羟基 $\text{Si}-\text{OH}$,该水解产物在略呈酸性的环境中能够较稳定存在,产物间自缩聚速率较低^[27],当两种水解产物混合时, $\text{Si}-\text{OH}$ 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 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 键.

Table 1 Assignments of FT-IR absorption for the sol process of TBT without any stabilizer

Absorption(cm^{-1})	Assignments
1720	C=O
1634	C=C
1465, 1379	C—H of $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$
1326, 1293	Skeletal $-\text{C}-\text{CO}-\text{O}-$
1170 ~ 1200	Si—CH ₂
1126, 1073, 1047	Ti—O—C
1070 ~ 1050	C—O
820	Ti—O—Ti ^[28]
606	Ti—O

为了考察 TMSPM 水解缩合的倾向,对光固化膜进行了 XPS 研究(图 3).固化膜中 Si_{2p} 电子结合能为 101.5 eV 左右,而文献报道 SiO_xC_y ($x \geq y$) 的 Si_{2p} 电子结合能为 102.8 eV^[29],推测 Si 元素大部分以化学键结合在 TiO_2 表面,形成 Si—O—Ti 键,因为 Ti 的电负性要比 Si 的小, Si 周围的电子密度增大,屏蔽效应也会增大,电子结合能下降.

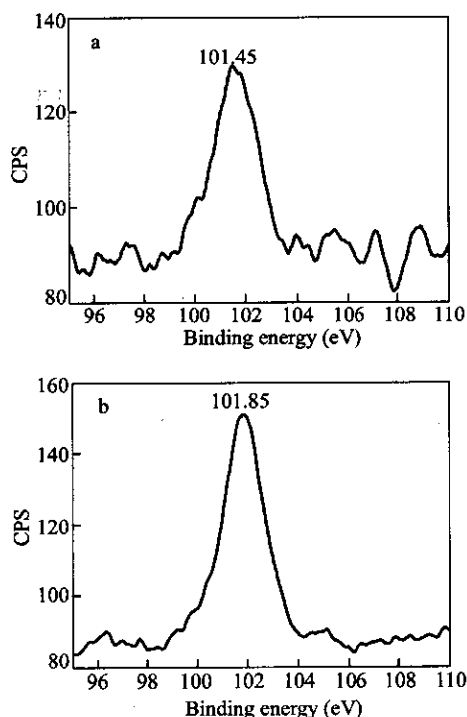


Fig. 3 Si_{2p} XPS spectra of cured hybrid films (a) with acac (b) with TTPO as stabilizer

(EA-TMSPM)/ TiO_2 杂化体系的光固化过程也通过 FT-IR 光谱进行监测.1724 cm^{-1} 处的酯羰基吸收峰作为内标峰,1634 cm^{-1} 处的 C=C 双键吸收峰作为监测峰.其转化率与辐照时间的关系如图 4 所示.图 4(A)对应的杂化体系基于有机配方 F1,图 4(B)基于有机配方 F2.可见,在 TTPO 存在下,乙

氧基化的 EB160 对固化速度有减缓的效应,这可能与低粘度的稀释作用有关,因为 F2 体系中高粘度的 EA 树脂含量较少,加上 EB160 的稀释作用强,所以 F2 体系的粘度比 F1 的要小,光固化过程中链自由基聚合受氧阻聚作用越明显,因而固化速率较慢.图 4(A)中与空白样品(曲线 B)对比可知,TTPO 的加入对固化有加速作用.

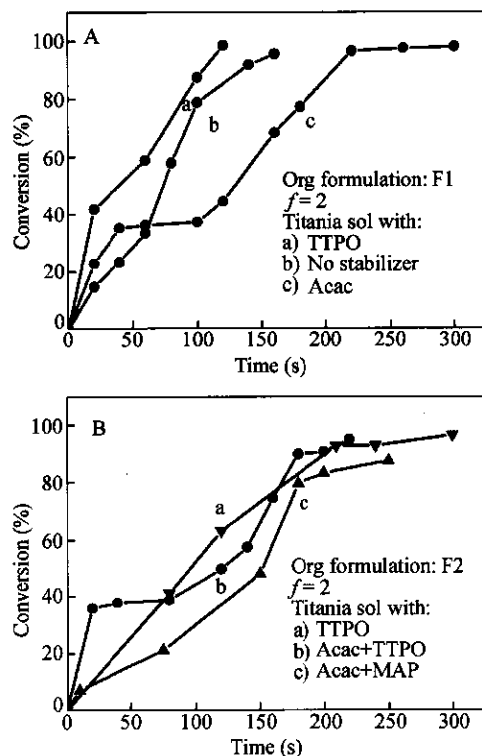


Fig. 4 Curing kinetics of hybrid systems with different stabilizer

Acac 作为稳定剂虽然在杂化体系光聚合过程中起到一定阻聚作用,但似乎在前期又表现出加速作用.Acac 一般以二酮式和烯醇式两种互变异构体形式存在,如图 5 所示.

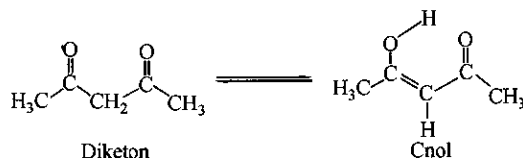


Fig. 5 Diketone and enol equilibrium of acac

Acac 的烯醇式可以和钛原子螯合,从而控制 TBT 的水解速度.少量的二酮式 acac 则可能作为自由基转移剂降低了杂化体系的光固化速度.由图 3 可见,对于所有含有 acac 的样品中,聚合速度都有不同程度的降低.膦(磷)酸酯基可能与钛原子形成络合结构,有文献报道膦酸酯可用于纳

米二氧化钛溶胶的合成修饰^[30,31],但在本研究中单独使用 MAP 未发现类似的稳定效应,除非和 acac 配合使用.

因为杂化配方中含有较多的溶剂乙醇以及 TBT 水解生成的丁醇,但二者沸点不高,在固化过程中很容易就挥发掉,在固化膜残留很少.我们对固化膜进行了室温真空干燥前后的 TG 测试,发现两次热失重过程非常相近,100℃ 以下失重为 0.8%~1.7%,推测主要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所释放出的小分子水和醇挥发所致^[32,33].

图 6 是杂化固化膜经铬酸刻蚀后的扫描电镜照片,反映了不同稳定剂对无机粒子分布形态及尺寸的影响.球状的 TiO₂ 粒子在树脂基体中清晰可

见.对于没有加入任何稳定剂的对照样,粒子形状不规则,且大小很不均匀,TiO₂ 粒子在基体中的分散相当差,且团聚严重,大部分粒子粒径已经达到 100 nm 以上(图 6a).对于 acac 稳定的样品,无机粒子尺寸分布在 30 nm 到 90 nm 之间,明显好于对照样(图 6b).当以焦磷酸酯化钛酸酯偶联剂 TTPO 作为稳定剂时,二氧化钛粒子分散均匀程度及尺寸均匀性都非常高,粒径约 20 nm(图 6c).若将 acac 与 TTPO 配合使用,二氧化钛粒子尺寸则介于两种稳定剂单独使用时的情形,粒径尺寸多在 20 到 70 nm 之间(图 6d).若联合使用 acac 和 MAP 作为复合稳定剂时,无机粒子分散均匀,但粒径较大,说明存在一定团聚(图 6e),可聚合磷酸酯 MAP 不能作为 TBT 溶胶-凝胶反应的有效稳定剂.

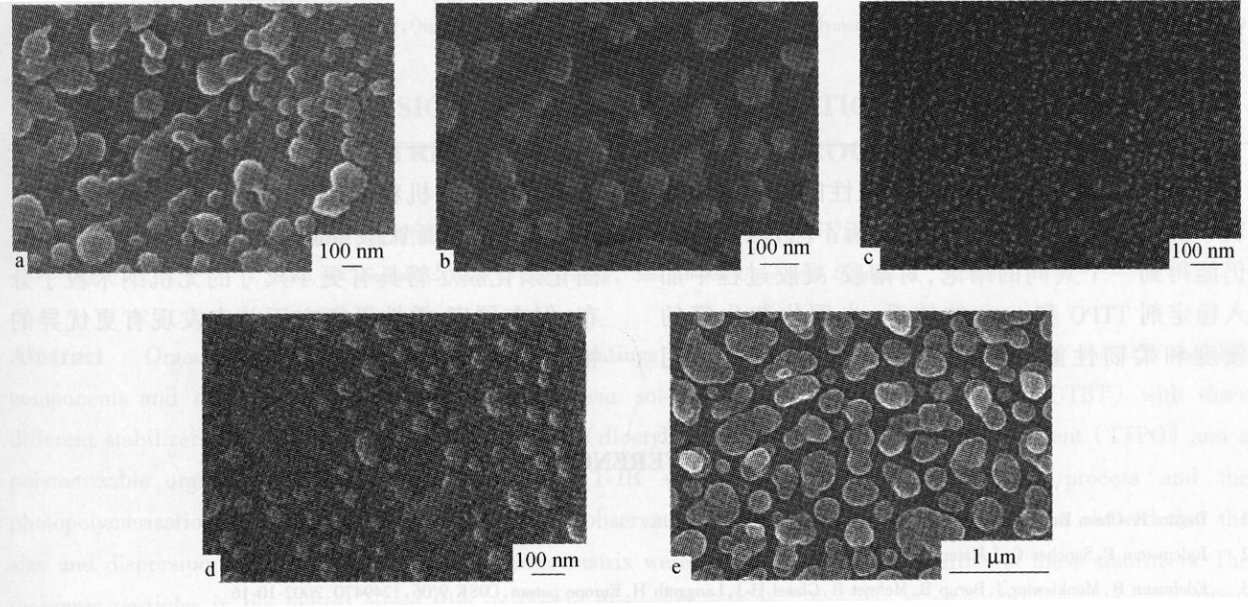


Fig. 6 SEM micrographs of the cured film of hybrid (a) without any stabilizing agent, (b) with acac, (c) with TTPO, (d) with acac plus TTPO and (e) with acac plus MAP as stabilizers

TBT 是水解活性较高的溶胶-凝胶反应前驱体,水解-缩合反应生成链分子的速度很快,若没有稳定剂的存在则很容易凝胶,难以获得稳定溶胶,同时生成溶胶粒子粒径相当大,甚至达到微米级.而 acac 是一种相当强的配位试剂,它的烯醇式含有一个活泼的羟基,可以与 TBT 反应生成

一个六元螯合环(图 7),能够抑制水分子以及其他带有 Ti—OH 或者 Ti—OR 结构的分子进攻,由此阻碍了分子间的缩合和交联,使得反应在某种程度上向生成线形分子发展.这样相当有利于生成小尺寸的无机粒子.

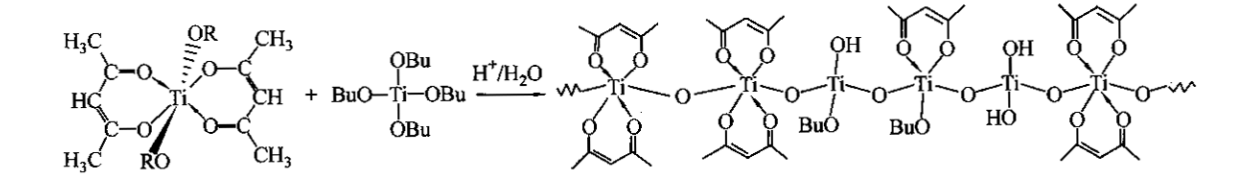


Fig. 7 Chelating reaction between acac and TBT during sol process

TTPO 是一种钛酸酯偶联剂,常用作无机粉末的表面改性剂.在 TBT 的溶胶-凝胶反应过程中,TTPO 中的异丙氧基可以与溶胶粒子表面的羟基等极性基团反应,接着在溶胶粒子表面,而 TTPO 另一端的长链烷氧基团非常庞大,向外伸展,能有效阻止溶胶粒子间的进一步缩合和团聚.正是由于它的这种稳定作用,所合成的钛溶胶粒子粒径相当小.另一方面,TTPO 作为偶联剂虽然能改善有机部分和无机纳米粒子的相容性,但是由于其

油性链段很长,分子量很大,又不含可光聚合基团,用量太多反而会不利于光聚合及其固化膜性能,因此加入量不宜太多.

若 TTPO 与 acac 联合使用作为稳定剂,杂化固化膜中 TiO₂ 粒径的分散性有所下降,推测 acac 和 TTPO 在发挥稳定化作用的同时,还可能发生 acac 与 TTPO 之间的负面相互作用,如 acac 螯合了 TTPO 中的钛原子,稳定剂无效消耗掉.

Table 2 Physical properties of photocured hybrid film

Sample	Stabilizer	s	f	Thickness(μm)	Pencil hardness	Flexibility(mm)
F1/Sol	-	-	2	19	4H	15
F1/Sol-TT03	TTPO	0.05	2	17	6H	5
F1/Sol-TT04	TTPO	0.025	2	18	6H	5
F1/Sol-TT05	TTPO	0.025	1	19	6H	5
F1/Sol-AC42	Acac	0.25	2	15	6H	1
F2/Sol	-	-	2	17	3H	15
F2/Sol-AC-TT	Acac + TTPO	0.167/0.025	2	18	6H	5
F2/Sol-AC-MAP	Acac + MAP	0.067/0.46	2	17	6H	5

光固化杂化涂料的常规物理性能测试结果如表 2 所示,尽管有机部分配方有所不同,但是我们仍能得到一个共同的结论,对溶胶-凝胶过程中加入稳定剂 TTPO 和 acac 的体系,光固化杂化膜的硬度和柔韧性同时得到明显改善.尽管使用

acac 得到的无机粒子较大,但是其固化膜的综合性能却较好.而钛酸酯偶联剂 TTPO 作用下的光固化杂化膜尽管具有更小尺寸的无机纳米粒子分布,但在硬度-柔性平衡方面并未发现有更优异的特性.

REFERENCES

1 Dagani R. Chem Eng News, 1992, 70(21): 18 ~ 23

2 Judeinstein P, Sanchez C. J Mater Chem, 1996, 6(4): 511 ~ 525

3 Edelmann R, Monkiewicz J, Borup B, Mehnert R, Glasel H-J, Langguth H. Europe patent, C08K 9/06, 1249470. 2002-10-16

4 Christoph R, Friedrich A, Jens H. Ger patent, C09D, 19952323. 2001-05-03

5 Uhlmann D R, Teowee G. J Sol-Gel Sci Tech, 1998, 13: 153 ~ 162

6 Dislich H. Thin films from the sol-gel process. In: Klein L C, ed. Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes. Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1988. 50 ~ 79

7 Hench L L, West J K. Chem Rev, 1990, 90: 33 ~ 72

8 Blanchard J, Ribot F, Sanchez C, Bellot P, Trokner A. J Non-Cryst Solids, 2000, 265: 83 ~ 97

9 Brinker C J, Scherer G W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Boston: Academic Press, 1990. 52 ~ 52

10 L'eaustic A, Babonneau F, Livage J. Chem Mater, 1989, 1: 240 ~ 247

11 L'eaustic A, Babonneau F, Livage J. Chem Mater, 1989, 1: 248 ~ 252

12 Sanchez C, In M. J Non-Cryst Solids, 1992, 147/148: 1 ~ 12

13 Sanchez C, Ribot F. New J Chem, 1994, 18: 1007 ~ 1047

14 In M, Gerardin C, Lambard J, Sanchez C. J Sol-Gel Sci Technol, 1995, 5: 101 ~ 114

15 Kayan A. J Inorg Organometal Polym, 2003, 13(1): 29 ~ 39

16 Takahashi Y, Matsuoka Y. J Mater Sci, 1988, 23: 2259 ~ 2266

17 Siedle A R. Diketones and related ligands. In: Wilkinson G, Gillard R D, McCleverty J A eds. Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 2. Oxford: Pergamon Press, 1987. 365

18 Schubert U, Arpac E, Glaubitt W, Helmerich A, Chau C. Chem Mater, 1992, 4: 291 ~ 295

19 Sayilkan H, Arpac E. Turkish J Chem, 1993, 17: 92 ~ 97

- 20 Doeuff S, Henry M, Sanchez C, Livage J. *J Non-Cryst Solids*, 1987, 89: 206 ~ 216
- 21 Barboux-Doeuff S, Sanchez C. *Mater Res Bull*, 1994, 29: 1 ~ 13
- 22 Dunuwila D D, Gagliardi D, Berglund K A. *Chem Mater*, 1994, 6: 1556 ~ 1562
- 23 Yasumori A, Ishizu K, Hayashi S, Okada K. *J Mater Chem*, 1998, 8: 2521 ~ 2524
- 24 Zhou X F, Chu D B, Wang S W, Lin C J, Tian Z Q. *Mater Res Bull*, 2002, 37(11): 1851 ~ 1857
- 25 Li Chuanfeng(李传峰), Zhong Shunhe(钟顺和). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (3): 326 ~ 330
- 26 Smith A L. *Spectrochimica Acta*, 1960, 16: 87 ~ 105
- 27 Jing Chengbin(敬承斌), Zhao Xiujian(赵修建), Chen Wenmei(陈文梅), Yang Zunxian(杨尊先), Jiang Bin(江斌). *Polym Mater Sci Eng(高分子材料科学与工程)*, 2002, 18(3): 180 ~ 184
- 28 Zeidler V A, Brown C A. *J Phys Chem* 1957, 61: 1174 ~ 1177
- 29 Bhowmick A K, Konar J, Kole S, Narayanan S. *J Appl Polym Sci*, 1995, 57: 631 ~ 637
- 30 Vioux A, Mutin P H, Bideau J L, Leclercq D. *Organophosphorus-based organic/inorganic hybrids*. In: Laine R, Sanchez C, Brinker C J, Giannelis E, eds. *Organic/Inorganic Hybrid Materials-2000*, Vol. 628. USA: Materials Research Society, 2001. CC1.4.1 ~ CC1.4.12
- 31 Mutin P H, Mehning M, Guerrero G, Vioux A. *Phosphonate modified titanium alkoxides: intermediates in the sol-gel processing of novel titania/phosphonate inorganic-organic hybrids*. In: Laine R, Sanchez C, Brinker C J, Giannelis E, eds. *Organic/Inorganic Hybrid Materials-2000*, Vol. 628. USA: Materials Research Society, 2001. CC2.4.1 ~ CC2.4.6
- 32 Zhang L, Zeng Z H, Yang J W, Chen Y L. *J Appl Polym Sci*, 2003, 87: 1654 ~ 1659
- 33 Zhou Wen(周文), Dong Jianhua(董建华), Qiu Kunyuan(丘坤元), Wei Yan(危岩). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (3): 344 ~ 349

STABILIZED DISPERSION OF TITANIA NANOPARTICLE IN UV-CURABLE MATRIX THROUGH SOL-GEL PROCESS

ZHANG Xiahong, YANG Jianwen, ZENG Zhaozhua, CHEN Yonglie, WANG Haihua

(School of Chemical & Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

Abstract Organic-inorganic hybrid UV-curable coatings were synthesized through blending the UV-curable components and the stabilized titania sol prepared *via* sol-gel process of tetrabutyl titanate (TBT) with three different stabilizers, acetone (acac), isopropyl tri(dioctyl)pyrophosphato titanate coupling agent (TTPO) and a polymerizable organic phosphoric acid (MAP). FT-IR was employed to follow the sol process and the photopolymerization of the hybrid systems. The SEM observation of etched photocured hybrid film showed that the size and dispersion of titania particle in the organic matrix were dominated by the properties of these stabilizers. The inorganic particles in the hybrid cured film uniformly dispersed with the diameter of about 20 nanometers if TTPO used as stabilizer during sol-gel process. Physical properties of the hybrid cured film were determined, it is interesting that the hardness and flexibility of the photocured hybrid films were improved simultaneously contrasted to those of pure organic UV-curable formulation.

Key words Organic-inorganic hybrid, Sol-gel, Titanate, Photocurable coating, Nanocomposite