

高折射率有机/无机纳米杂化透明膜层材料的制备与性质研究*

江 梅^{1,2} 刘毅飞¹ 吕长利¹ 关 成¹ 杨 柏^{1**} 张明远² 任晓珊²

(¹ 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室 长春 130012)

(² 中国第一汽车集团公司技术中心材料部非金属研究室 长春 130011)

摘 要 采用溶胶-凝胶法,将钛酸酯和硅烷偶联剂(KH-560)进行共水解,经涂膜、固化,制备了一系列含无机二氧化钛纳米相的有机/无机杂化膜层材料,通过不同方法对杂化膜层的微结构、光学、机械和热性质进行了表征.结果表明,所得到的有机/无机纳米复合膜层,在可见光范围内的透过率均在90%以上,同时具有较好的耐热性和较高的折射率($n_d = 1.47 \sim 1.73$),并且膜层与基材的附着性好,铅笔硬度达到4~5 H.

关键词 高折射率, 二氧化钛, 溶胶-凝胶, 纳米杂化膜层

高折射率光学膜层主要分为聚合物光学膜层和无机光学膜层两大类,其中,聚合物光学膜层具有质轻、抗冲击、易加工成型等优点^[1,2],然而却存在聚合物表面硬度低、耐热性差等缺点,折射率的变化范围也较窄,一般在1.35~1.7之间;与之相比,无机材料一般具有较高的折射率($n_d = 2.0 \sim 5.0$)和较大的Abbe数,但也有其不可克服的缺点,如材料的机械性质表现较脆,对加工工艺的要求较高,特别是作为减反射膜层使用时,其折射率的值不能连续可调.而有机/无机杂化材料则可兼具以上两种材料的优点^[3],既容易加工成型,又可对折射率进行连续调节.如Wang等通过溶胶-凝胶的方法制备了一系列高折射率的TiO₂/PSF、TiO₂/PEPO^[4]杂化材料,研究表明杂化材料的折射率与TiO₂的重量分数成正比,且最高可达1.8左右.最近,Chen等通过在位溶胶-凝胶法合成了聚[甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸(3-三甲氧基硅烷基)丙酯]/TiO₂杂化光学薄膜,这一杂化薄膜具有良好的热稳定性、表面平整性和高的折射率^[5].除了利用聚合物作为杂化组分外,通过有机小分子偶联剂同钛前驱体共水解制备杂化涂层的研究也有报道,Sugama等以烷氧基钛和有机硅氧烷为原料,通过溶胶-凝胶法制备了有机/无机杂化涂层,研究了它在作为铝基材表面防腐涂层的应用^[6].Que等在上述基础上又加入了烷氧基硅与钛酸酯和有机硅氧烷共同反应生成杂化膜层,并对其光

学和结构性质进行了研究^[7].由于钛酸酯的水解速度很快,通常需要加入稳定剂来控制其水解^[8],但加入的稳定剂对最终膜层的性质会造成一定的影响.本文采用经典的Sol-Gel方法将钛酸酯和硅烷偶联剂进行共水解,把折射率和硬度相对较高的氧化钛引入到杂化膜层中,通过控制实验条件,不需加入稳定剂,制备了具有较高性能的高折射率、透明、高强杂化膜层材料.这类材料可以用于树脂镜片、汽车车灯的灯罩和光盘的表面耐磨防护涂层,在太阳能电池、红外窗口材料及光学元器件的减反射膜方面也具有很好的应用前景^[9~11].

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸正四丁酯,中国惠世生化试剂有限公司;
 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-560),工业级,经减压蒸馏精制;异丙醇(IPA),天津天泰精细化学品有限公司,分析纯;浓盐酸,北京化工厂,分析纯;去离子水为实验室自制.

1.2 样品制备

取一定量的钛酸正四丁酯溶于异丙醇中,将等摩尔的水和一定量的盐酸异丙醇溶液与之充分混合均匀,搅拌条件下室温反应12 h,然后加入一定量的KH-560,混匀;最后加入一定量水和盐酸的异丙醇溶液,其中KH-560与补加水的摩尔比为1:1.5,盐酸占总体系质量的0.5%.通过调节钛酸酯与KH-560、水、以及与异丙醇的摩尔比制备了6

种不同钛含量的溶胶(见表1),其中按钛酸酯全部转化为二氧化钛计算,氧化钛在膜层中的含量分别为15%、20%、25%、30%、35%和40%。以Ti-sol 5为例,其具体制备方法是:将4.00 g 钛酸正四丁酯溶于2 mL 异丙醇中,将0.21 g 水、0.02 g 盐酸和4 mL IPA 混合均匀后加入其中,反应12 h,再将2 mL KH-560 加入其中、搅匀;最后向其中加入溶有0.25g 水、0.03g 盐酸和4 mL IPA 的混合溶

液,室温下反应12 h,使之进一步水解完全,得到均一、稳定的透明溶胶,然后将其浸涂到玻璃或聚碳酸酯(PC)表面(玻璃片和PC片在涂覆之前要进行预处理,即用新配的铬酸洗液浸泡约5 min,然后用去离子水冲洗干净,烘干)。室温放置20 min后,放入烘箱中升温至135℃固化1 h,再缓慢降至室温。

Table 1 Recipes for titanium sols with different TiO ₂ contents						
Sample	Ti(OBu) ₄ (mol)	KH-560 (mol)	H ₂ O (mol)	HCl (mol)	IPA (mol)	TiO ₂ content (wt%)*
Ti-sol 1	1	2.36	4.54	0.0055	42.33	15
Ti-sol 2	1	1.67	3.50	0.0041	31.19	20
Ti-sol 3	1	1.25	2.87	0.0034	23.39	25
Ti-sol 4	1	0.97	2.45	0.0021	18.94	30
Ti-sol 5	1	0.77	2.16	0.0014	15.60	35
Ti-sol 6	1	0.63	1.93	0.0008	13.37	40

* The theoretical contents of TiO₂ in the films assuming that all Ti(OBu)₄ converted into TiO₂

1.3 测试与表征

结构分析使用 Nicolet Avatar 360 型红外光谱仪,采用涂液膜和溴化钾固体压片法分别表征膜层固化前后的红外谱图。

使用 Nanoscope IIIa 扫描探针显微镜进行样品表面形貌及厚度测试,在 tapping 模式下对固化后膜层的表面形貌进行表征,通过高度相差值测量膜层的厚度。

透射电镜测试是以喷碳微栅为支持膜,用 JEOL-2010 型透射电镜(日本),在200 kV 加速电压下表征固化后膜层中的粒子型貌。

XRD 表征使用 Siemens D-5005 转靶 X 射线衍射仪,CuKα (λ = 0.15418 nm)。

采用日本岛津 UV-3100 型紫外-可见光谱仪进行膜层透光性测试,以空气为背底进行测量。

根据文献[12]的方法对膜层折射率进行测定,详见结果与讨论部分。

TGA 表征使用 Mettler Netzsch STA 449C 型热重分析仪,在氮气氛围下,测量范围30℃~750℃,升温速率为10 K/min。

膜层铅笔硬度测试按照 GB/T 6739-1996 操作方法进行;附着力采用划格试验法按照 GB/T 9286-1998 操作方法进行。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

图1给出了Ti-sol 5 的膜层在固化前(a)和

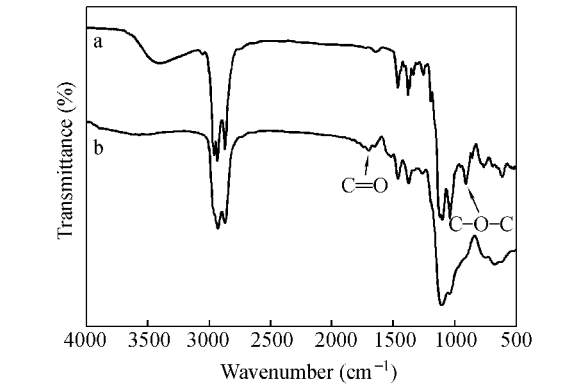


Fig. 1 IR spectra of the coatings (a) before and (b) after cured

135℃固化1 h 后(b)的红外谱图,从图中可以看出,固化前3400 cm⁻¹对应的羟基的特征吸收峰在经过长时间的热固化后完全消失,而固化前1100~1000 cm⁻¹的硅氧烷的特征吸收峰固化后相互重叠,在1102 cm⁻¹处形成一个宽的吸收峰,对应的是Si—O—Si键的特征吸收峰^[13];在450~800 cm⁻¹之间较宽的吸收带对应的是Ti—O—Ti键的伸缩振动吸收^[5,14];然而,Ti—O—Si键的吸收峰(920~950 cm⁻¹)在IR谱图中并不能清楚地观察到,主要是由于其吸收强度较弱被其它吸收带所掩盖^[5,15,16]。此外,固化前在910 cm⁻¹对应于KH-560 中环氧基团的特征吸收在固化后消失了,而在1700 cm⁻¹处出现了羰基的特征吸收,这是环氧环异构化生成酮所致^[17]。红外谱图证明钛酸酯和硅烷偶联剂发生了水解缩合及环氧基团的开环反

应,从而在最终的纳米膜层结构中形成了有机/无机杂化结构.

2.2 膜层的微结构

通过原子力显微镜对不同钛含量杂化膜层的表面形貌进行了表征.如图 2 所示,左侧和右侧分别是不同钛含量的杂化膜层的 AFM 图的高度相和摩擦力相.从高度相图中可以看出,膜层表面的平整性都较好,且随着钛含量的增加没有明显的

变化.如表 1 所列,杂化薄膜的数均粗糙度 (R_a) 和均方根粗糙度 (R_q) 分别从 Ti-sol 1 薄膜的 0.235 和 0.297 nm 增加到 Ti-sol 6 薄膜的 0.292 和 0.369 nm,变化很小,表明这一系列杂化薄膜都具有较高的平整度.从摩擦力相可以看出,膜层中有有机、无机相区都在纳米级别上,没有宏观的相分离,说明我们得到的是有机/无机纳米杂化的结构.

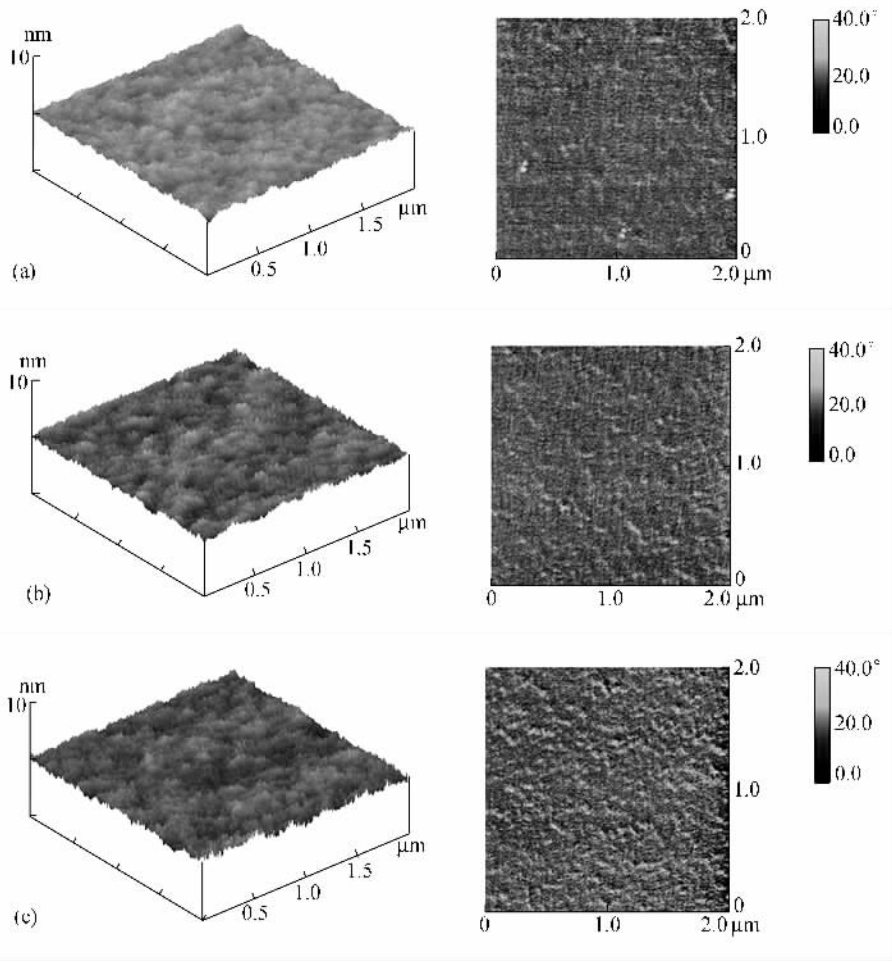


Fig. 2 AFM images of the hybrid coatings
a) Ti-sol 1 ; b) Ti-sol 3 ; c) Ti-sol 5



图 3 给出了由 Ti-sol 1 (a) 和 Ti-sol 5 (b) 经升温固化后制得的杂化膜层的透射电镜照片,从图中可以看出在两个杂化膜层样品中都有无机纳米粒子生成,这些粒子的尺寸都 $< 3\text{ nm}$,它们的粒径并没有随着钛的含量增加而增大,而且这些无机纳米粒子在复合膜中分散得非常均匀,即使在钛含量高的样品中也没有聚集现象发生,从而避免了因产生较大的相区尺寸而发生光散射,这对杂化膜的光学透明性是非常有利的.

2.3 XRD

将 Ti-sol 1 (a) 和 Ti-sol 5 (b) 经升温固化后制得的杂化膜经研磨后进行了 X 射线衍射的表征,其结果如图 4 所示.二氧化钛有两种晶型,即锐钛矿型和金红石型^[18],但通常生成晶型的二氧化钛需要高温烧结,如锐钛矿要 500°C 以上^[19],金红石则需更高,要达到 950°C ^[19].虽然在透射电镜的表征中,我们制备得到的膜层中可以看到无机纳米微粒的存在,但 XRD 结果表明,在我们采用的固化条件 (135°C) 下,并没有晶态二氧化钛生成,而

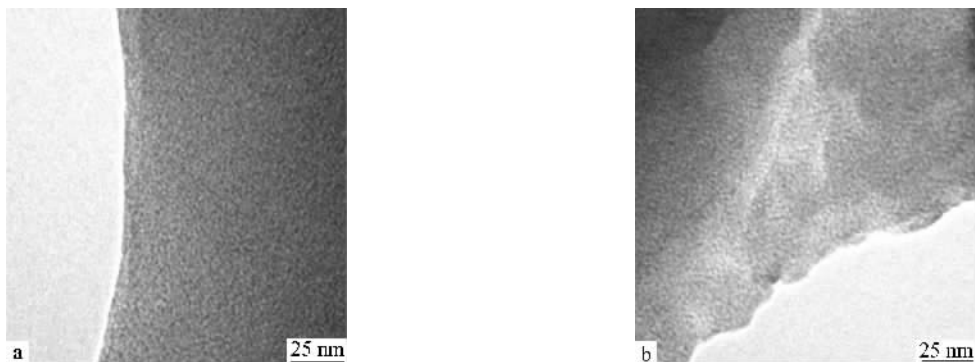


Fig. 3 TEM images of the hybrid coatings
a) Ti-sol 1 ; b) Ti-sol 5

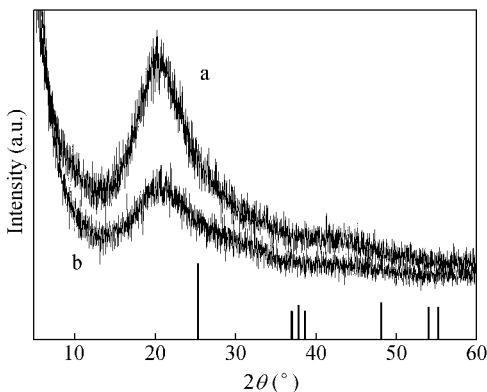


Fig. 4 XRD diffraction patterns of the hybrid coatings
a) Ti-sol 1 ; b) Ti-sol 5

是以无定型的形式存在于杂化涂层中.

2.4 膜层的热性质

我们还对固化后膜层进行了热失重测试,图 5 给出了 Ti-sol 1、Ti-sol 2 和 Ti-sol 5 固化后膜层的热失重(TGA)曲线,从图中可以看出,杂化膜层的起始热分解温度(T_d)在 100 ~ 200℃,这一阶段的失重是由于膜层中残留的小分子,如醇和水的失去造成的;杂化材料的明显失重温度在 250 ~ 300℃之间,这些温度对应于杂化材料中 KH-560 的有机部分的分解温度.杂化薄膜在 750℃的残留量随着钛、硅摩尔比的增加,即随 TiO_2 在杂化材料中的含量增大而增加,分别为 45% (理论残留量 48.88%), 52% (51.88%) 和 60% (61%),这些值都与无机相的理论残留量吻合的很好,证明已将二氧化钛通过杂化的方式引入到膜层中,并得到了具有较好热性质的有机/无机杂化涂层材料.

2.5 膜层的光学性质

通过调节钛酸酯与硅烷偶联剂之间的比例,

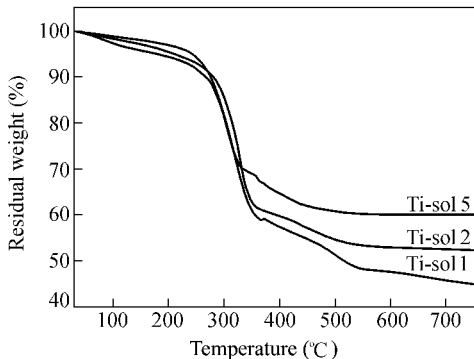


Fig. 5 TGA curves of the hybrid coatings with different TiO_2 contents

得到了不同二氧化钛含量的膜层材料,利用光在基底与膜层之间的干涉现象,根据下面的公式^[12],对膜层的折射率进行测量.

$$d = \frac{\Delta m}{2 \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)}$$

其中, d 是膜层厚度, n 是膜层折射率, θ 是光线入射角, λ_1 、 λ_2 是吸收峰或谷的波长, Δm 是 λ_1 、 λ_2 之间峰或谷的个数. 在我们的实验条件下,以 0.1 mm/s 的速度对各不同二氧化钛含量的样品进行浸涂和提拉,固化成膜后,用原子力高度相的差值测得的样品的膜厚分布在 1.16 ~ 1.28 μm 之间,且不与二氧化钛的含量成比例. 这里在代入上述公式的时候,取所有膜层多次测量的平均值 1.2 μm . 结合我们测得的透过光谱图,以入射角 θ 等于 0° ,将不同峰和谷的波长分别代入上式,取平均值,测得各膜层的折射率列于表 2 中. 图 6 给出了膜层的折射率随二氧化钛含量变化的曲线,经线性拟合后可以得到,各膜层的折射率与二氧化钛含量呈接近线性增长的规律,线性方程为 $Y = 0.0101x + 1.3044$,通过外推可知,在二氧化钛含

Table 2 Some properties of the hybrid coatings with different contents of TiO₂

Coating samples	R_a (nm)	R_q (nm)	n_d	Pencil hardness (before aging)	Pencil hardness (after aging)	Cross-cut test (before aging)	Cross-cut test (after aging)
Ti-sol 1	0.235	0.297	1.4753	4 H	4 H	Gl0	Gl0
Ti-sol 2	0.264	0.334	1.4979	4 H	4 H	Gl0	Gl0
Ti-sol 3	0.282	0.353	1.5446	4 H	4 H	Gl0	Gl0
Ti-sol 4	0.283	0.356	1.6053	4 ~ 5 H	4 ~ 5 H	Gl0	Gl0
Ti-sol 5	0.290	0.363	1.6450	4 ~ 5 H	4 ~ 5 H	Gl0	Gl0
Ti-sol 6	0.292	0.369	1.7266	4 ~ 5 H	5 H	Gl0	Gl0

R_a is average roughness of hybrid film ; R_q is square roughness of hybrid film ; n_d is refractive index of hybrid film.

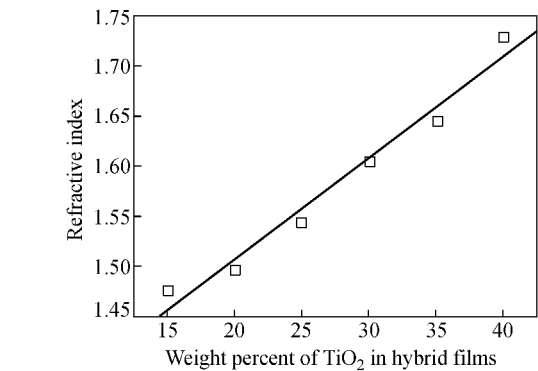


Fig. 6 Refractive index change of the hybrid coatings with weight percent of TiO₂

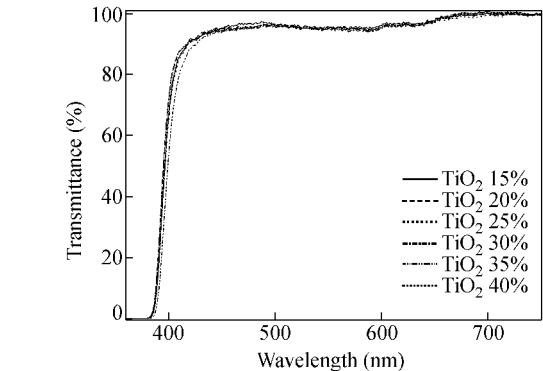


Fig. 7 Transmittance spectra of the hybrid coatings with different TiO₂ contents

量为 100% 时,得到纯二氧化钛的折射率近似为 2.3,接近无定型二氧化钛的数值.因此,通过控制涂层中二氧化钛的含量可以很容易地实现最终膜层折射率的连续可调,从而使这些高折射率有机/无机纳米杂化膜层在多层减反射膜的设计和构造中具有重要的应用价值.

此外,将不同钛含量的钛溶胶涂覆到经过处理的 PC 片上升温固化后,测试了各膜层的透过率,结果如图 7 所示.从图中可以看到,固化后膜层的透光率在可见区内都在 90% 以上,证明了膜层具有很好的透明性.膜层的透光率随着钛含量的增加并没有发生明显的变化,这是因为在制备的膜层中,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,如透射电镜的表征,因此没有光散射现象的发生.

2.6 膜层的机械性能

膜层固化后,对其硬度和附着力进行了测试,经过一次老化实验(即将待测样品在 120℃ 恒温箱中处理 1 h 后,在室温放置 30 min),再次进行铅笔硬度和涂层附着性测量,方法分别按照 GB/T 6739-1996 和 GB/T 9286-1998 的操作进行,所得结果如表 2.发现膜层的硬度比较高(≥ 4 H),附着力也很好(Gl0),而且经过再一次的老化后,这两个指标均没有发生大的变化,说明我们制备的杂化膜层具有很好的附着力和表面硬度,可作为高折射率的耐磨涂层使用.

REFERENCES

1 Ander C,Brian P,Brian H.J Mater Chem,1996,6 :1643 ~ 1648
2 Majetich S,Cater A.J Phys Chem,1993,97 :8727 ~ 8731
3 Xiong Mingna(熊明娜),Zhou Shuxue(周树学),Chen Hui(陈辉),Wu Limin(武利民). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(3) :417 ~ 422
4 Wang B,Wilkes G,Smith C,McGrath J E. Polym Commun,1991,32(13) :400 ~ 402
5 Lee L,Chen W. Chem Mater,2001,13 :1137 ~ 1142
6 Sugama T,Kukacka L,Carciello N. Progress in Organic Coatings,1990,18 :173 ~ 196
7 Que W,Sun Z,Zhou Y,Lam Y,Chan Y,Kam C. Thin Solid Films,2000,359 :177 ~ 183

8 Zhang Xiaohong(张夏虹),Yang Jianwen(杨建文),Zeng Zhaohua(曾兆华),Chen Yonglie(陈用烈),Wang Haihua(王海华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(6) 750 ~ 755

9 Beecroft L,Ober C. Chem Mater,1997,9 1302 ~ 1317

10 Judeinstein P,Sanchez C. J Mater Chem,1996,6 511 ~ 526

11 Sanchez C,Ribot F,Lebeau B. J Mater Chem,1999,9 35 ~ 44

12 Gao Changyou(高长有),Yang Bai(杨柏),Shen Jiacong(沈家骢). J Funct Mater(功能材料),1994,25(4) 313 ~ 316

13 Chang C,Chen W. J Polym Sci Part A Polym Chem,2001,39 3419 ~ 3427

14 Hu Q,Marand E. Polymer,1999,40 4833 ~ 4843

15 Chen W,Lee L,Chen B,Yen C. J Mater Chem,2002,12 3644 ~ 3648

16 Hua Z,Shi J,Zhang L,Ruan M,Zhao X. J Mater Chem,2001,11 3130 ~ 3134

17 Yang Bai(杨柏),Gao Changyou(高长有),Sun Yunxiu(孙允秀),Shen Jiacong(沈家骢). Chinese J Appl Chem(应用化学),1994,11(3) 54 ~ 57

18 Park N,Lagemaat J, Frank A. J Phys Chem B,2000,104(38) 8989 ~ 8994

19 Jiang X,Xia Y. Adv Mater,2003,15 1205 ~ 1209

STUDIES ON PREPARATION AND PROPERTIES OF ORGANIC/INORGANIC
HYBRID TRANSPARENT FILMS WITH HIGH REFRACTIVE INDEX

JIANG Mei^{1,2}, LIU Yifei¹, LÜ Changli¹, GUAN Cheng¹, YANG Bai¹, ZHANG Mingyuan², REN Xiaoshan²
(¹ State Key Laboratory for Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012)
(² Nonmetal Research Section, Material Department, R&D Center, FAW Group, Changchun 130011)

Abstract High refractive index organic/inorganic hybrid films have attracted considerable attention in both fundamental and applied research as hard coatings for organic resins. Among these hybrid materials, TiO₂ is a typical candidate for hybrid components due to its high refractive index and hardness. In this article, a series of titania containing organic/inorganic hybrid films with high refractive index and performance were prepared by co-hydrolysis of silane coupling agent (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (KH-560) and titanium butoxide [Ti(OBu)₄] through sol-gel method without using any stabilizer. Our method improved the optical and mechanical properties of the resultant hybrid coatings. The microstructure, optical, mechanical and thermal properties of the hybrid films were characterized by using different methods. FTIR indicates that the different components have been successfully combined to hybrids by covalent bonds. TGA indicates these hybrid films have good thermal durability. AFM and TEM indicate that the films have smooth surface, and the titania nano-phases (< 3 nm) were well dispersed in all the films without aggregations even in the film with high titania content. UV-Vis transmission spectra indicate that the hybrid films have high transparency of above 90% in the range of visible light, which is in accordance with AFM and TEM results. In addition, the refractive index of the hybrid films could be adjusted linearly from 1.5 to 1.7 by altering the titania content. The pencil hardness of the films is 4 ~ 5 H both before and after aging, and all the films have good adhesion performance to substrate materials. The hybrid films have potential applications in filters, optical waveguide, lenses and antireflection films.

Keywords High refractive index, Titania, Sol-gel, Hybrid films