

聚硅氧烷/钛溶胶光催化复合膜的制备与表征*

高玉洁 曹俊 申兴丛 戚栋明**

(浙江理工大学 生态染整技术教育部工程研究中心 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室 杭州 310018)

摘要 在锐钛型钛溶胶颗粒或粉体 TiO_2 存在下,进行端乙烯基硅油与含氢硅油的原位硅氢加成反应,制得聚硅氧烷/ TiO_2 复合膜,实现 TiO_2 在立体交联膜中的分散及与聚硅氧烷基体的有效复合.通过红外分析、电镜观察、拉伸实验和紫外-可见光透过测试,对聚硅氧烷的组成和交联结构、复合膜的形态结构及其拉伸和光学性能进行表征和分析.发现原料硅油的扩链处理和 SiO_2 的补强作用有助于提高反应的过程稳定性及复合膜的拉伸性能.亲水性的粉体 TiO_2 在成膜过程中易发生进一步的大规模团聚,这在膜表面构筑微纳结构的同时会劣化膜材的力学、光学性能.溶胶-凝胶法自制钛溶胶颗粒表面残留有部分未脱除的有机基团,这使其具有一定的亲油性和较好的有机相容性,因而钛溶胶颗粒可在有机介质和聚硅氧烷膜中达到初级粒子形式的均匀稳定分散.上述形态结构,可使相应复合膜具有更佳的拉伸性能和紫外屏蔽/可见光透过性能,并有望在保持复合膜高耐老化性的同时具有高效的光催化性能.

关键词 聚硅氧烷, 钛溶胶, 复合膜, 硅氢加成反应

锐钛型纳米 TiO_2 无毒无味、稳定性强、紫外屏蔽和可见光透过性好、光催化能力优异^[1],在粘合剂黏附作用下将其应用于纺织、涂料、建筑、化妆品等领域^[2],可赋予目标对象持续稳定的紫外屏蔽、杀菌抑菌和自清洁等功效^[3].但近年来越来越多的研究表明,锐钛型 TiO_2 光催化所产生的高能自由基具有很强的反应活性($\cdot\text{OOH}$ 活化能为 $431 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\cdot\text{OH}$ 为 $402.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[4]),其对各种以 $\text{C}-\text{C}$ 键(其键能为 $346 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)为主链的高分子负载体有很强的老化损害^[5].这在很大程度上限制了锐钛型 TiO_2 在有机质基体中的应用.

聚硅氧烷以 $\text{Si}-\text{O}$ 键(键能高达 $460 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[4])为主链骨架,对上述自由基具有较强的抵抗能力.因而将聚硅氧烷作为有机载体,成为当前锐钛型 TiO_2 涂层研究中的一个重要发展方向.例如,丁晓峰^[6]等以改性聚甲基硅氧烷为成膜剂,通过与 P25 型 TiO_2 的共混复合,制得了一种具有超疏水功能的自清洁聚硅氧烷/ TiO_2 纳米复合涂层;周树学^[7]等将含氟聚硅氧烷与 P25 型

TiO_2 共混复合,得到了一种具有良好机械强度和耐久性的自清洁复合膜.但上述研究所用粉体 TiO_2 在使用之前即已严重团聚,因而很难在复合膜中达到较均匀稳定的分散,而这又必然会影响到其部分功效的充分发挥.因而江梅^[8]、王芳^[9]等以钛酸丁酯和硅烷为前驱体,通过溶胶-凝胶和涂膜固化过程制备聚硅氧烷/钛溶胶杂化材料,实现了有机/无机两相的均匀稳定复合.但此体系下所制钛溶胶颗粒以无定型结构为主,因而其光催化和紫外屏蔽能力很差.

近几年有研究表明在合适的低温催化环境下,溶胶-凝胶法所制钛溶胶颗粒会趋向锐钛晶型,从而具有较好的光催化作用^[10-13].例如 Liu 等^[10]在紫外照射下通过溶胶-凝胶法制得了具有锐钛晶型的钛溶胶. Qi 等^[11]通过室温溶胶-凝胶和室温干燥过程制得了负载于棉纤维上的锐钛型钛溶胶薄层.高基伟等^[12]在盐酸的催化作用下,通过强化钛酸丁酯的水解反应,合成了具备光催化活性和宽光谱激发能力的锐钛晶型钛溶胶颗粒.本课题组^[13]同样以盐酸为催化剂,在 70°C 环境下通过溶胶-凝胶方法制得了具有典型锐钛晶

* 2013-10-23 收稿,2014-01-09 修稿;国家自然科学基金(基金号 51273182)、国家级大学生创新创业训练计划(项目号 201310338021)和浙江理工大学 521 人才工程资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: dongmingqi@zstu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13366

型的高分散性钛溶胶颗粒。

作为系列报道的第一部分,本文将上述自制锐钛型钛溶胶用于与聚硅氧烷的均匀稳定复合,以期通过钛溶胶颗粒存在下端乙烯基硅油和含氢硅油的硅氢加成反应,实现锐钛型钛溶胶颗粒在立体交联结构聚硅氧烷膜中的均匀稳定分散,从而得到一种具有强紫外屏蔽、良好透明性和一定力学强度的聚硅氧烷/TiO₂ 复合膜,并为之后复合膜光催化等性能的研究做好准备。

1 实验部分

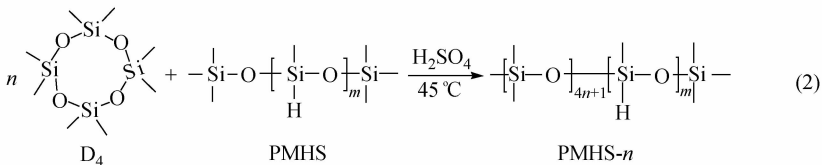
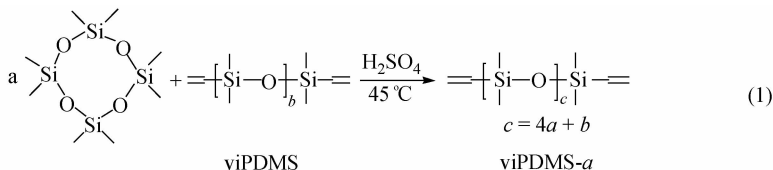
1.1 实验试剂

α, ω -二乙烯基聚二甲基硅氧烷(viPDMS, $M_n \approx 22300$, 乙烯基含量 0.242%), 深圳市联环有机硅材料有限公司; 聚甲基氢硅氧烷(PMHS, $M_n \approx 2500$, 含氢量 1.547%), 上海晶纯试剂有限公司; 八甲基环四硅氧烷(D₄), 广州康固佳化工技术有限公司; Karstedt 催化剂(Bright 5000)^[14], 深圳市矽利康科技有限公司; 纳米 SiO₂, 扬州昊能

化工有限公司; P25 型粉体 TiO₂ (初级粒径 25 nm), 德固赛公司; 锐钛型钛溶胶, 实验室自制^[13] (以钛酸丁酯为前驱体, 乙醇为介质, 在 70 °C 环境下通过溶胶-凝胶法制得^[13]; 介质置换成甲苯后, 通过激光粒度仪测得其平均粒径为 15.4 nm); 甲苯、浓硫酸、无水碳酸钠, 均为分析纯。

1.2 端乙烯基硅油和含氢硅油的扩链

将端乙烯基硅油 viPDMS 或含氢硅油 PMHS 与一定量的扩链硅油 D₄ 混合后, 加入到带有温度计、搅拌器及冷凝装置的圆底烧瓶中, 以浓硫酸(用量为反应物总质量的 2.0%)为催化剂, 在 N₂ 氛围下于 47 °C 扩链反应 4 h. 反应结束后用无水碳酸钠中和至中性, 减压蒸馏去除其中的低分子物, 再减压抽滤, 得到扩链处理后的端乙烯基硅油(当加入 D₄ 和 viPDMS 的摩尔比为 $a:1$ 时, 产物标记为 viPDMS- a) 和含氢硅油(加入 D₄ 和 PMHS 摩尔比为 $n:1$ 时产物标记为 PMHS- n), 其反应过程分别如反应式(1)和反应式(2)所示。



1.3 聚硅氧烷/TiO₂ 复合膜的制备

搅拌状态下, 依次将扩链后的端乙烯基硅油、含氢硅油、钛溶胶(或粉体 TiO₂) 和补强剂 SiO₂ 加入到成膜溶剂甲苯中. 混合均匀后滴加 Karstedt 催化剂, 引发 viPDMS 和 PMHS 的原位硅氢加成反应, 并倒入聚四氟乙烯模具中. 在室温下随溶剂的挥发和反应的进行而逐渐固化成膜, 控制复合膜膜厚约 300 μm.

标准配方: viPDMS-60 和 PMHS-90 摩尔比 20:1, 补强剂 SiO₂ 用量为硅油总质量的 10%, TiO₂ 用量为硅油总质量的 5.0%, Karstedt 催化剂用量为硅油总质量的 0.00115%. 下文中除有特别说明之外, 均以上述组份及比例为基准。

1.4 表征

采用凝胶渗透色谱仪(GPC, Waters 公司 Waters1515)测量所用硅油的分子量分布, 洗脱剂

为四氢呋喃。

采用索氏抽提法测量所制聚硅氧烷膜的凝胶率, 以此评估膜材的交联程度^[15], 实验中以聚硅氧烷的良溶剂甲苯为抽提液, 计算方法如下所示:

$$\text{凝胶率} = \frac{\text{不可抽提复合膜的干重}}{\text{加入复合膜的干重}} \times 100\%$$

采用核磁共振波谱仪(瑞士 BRUKER 公司 FTNMR Digital 型)测量含氢硅油中硅氢基团中氢元素的含量。

采用衰减全反射-傅里叶变换红外吸收光谱仪(ATR-FTIR, 美国热电公司 Nicolet 5700)对扩链硅油及其所制聚硅氧烷进行分子结构分析。

采用场发射扫描电镜(FE-SEM, 德国 Zeiss 公司 Ultra 55 型)观察复合膜的表面形貌。

分别将 P25 型 TiO₂ 粉末和钛溶胶分散到甲

苯和水中,并经探头插入式超声波细胞粉碎机(宁波新芝生物科技股份有限公司 JY92-II 型)的强力均质化处理,再通过纳米激光粒度仪(DLS,日本 HORIBA 公司 LB-550 型)和微米激光粒度仪(DLS,英国 Malvern 公司 Mastersizer 2000 型)测试甲苯和水中 TiO₂ 的表观粒径大小及其分布.

通过冷冻切片提取固着于竹质牙签上的复合膜的横截面样品,采用透射电镜(TEM,日本 JEOL 公司产 JSM-1230EX T20 型)观察复合膜横截面内二氧化钛颗粒的分散状态.

按 GB/T528-1998 标准,在电子万能材料试验机(美国 Instron Corporation 2345 型)中测试复合膜的拉伸性能,拉伸速度 100 mm·min⁻¹.

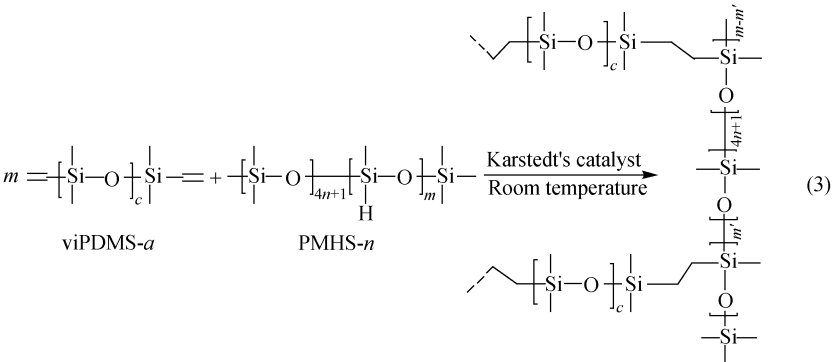
采用紫外/可见分光光度计(UV/Vis,Perkin

Elmer 公司 Lambda 900 型)测试复合膜的紫外-可见光吸收性能,并根据纺织品防紫外线性能标准 AATCC 183-2004 计算复合膜的紫外线防护系数(UPF 值).

2 结果与讨论

2.1 硅氢加成反应制备聚硅氧烷

含氢硅油每个重复单元含有一个活泼的 Si—H 基,端乙烯基硅油分子两端各含有一个可反应的乙烯基^[16]. 在 Karstedt 催化剂的催化作用下,上述两种基团可发生硅氢加成反应^[17],从而可在所得聚硅氧烷膜内构建立体交联结构,其反应式如(3)所示.



实验中发现,加成反应速率及产物交联程度与硅油分子中反应基团的相对含量密切相关. 如将市售的低分子量原料硅油直接用于加成反应,则即使在室温环境下,反应也会非常剧烈,并伴随有大量凝状小颗粒的快速产生,且产物成膜性能很差.

因而用 D₄ 分别对上述 2 种原料硅油进行扩链处理,得到具有更高分子量的端乙烯基硅油和含氢硅油. 再在标准配方基础上,将上述扩链硅油分别用于聚硅氧烷膜的制备,发现相应的反应过程均更为平和、稳定. 所用硅油分子量及膜的凝胶率和拉伸性能如表 1 所示.

Table 1 Effects of the molecular weight of viPDMS and PMHS on the gel fraction and the tensile properties of polysiloxane films

Vinyl-terminated silicone oil			hydrogen silicone oil			Gel fraction (%)	Breaking strength (MPa)	Breaking elongation (%)
Name	$M_n \times 10^4$	vi content of	Name	$M_n \times 10^{-4}$	H content of			
		viPDMS (%) (calculated from M_n)			Si-H in PMHS (%) (measured by NMR)			
viPDMS	2.23	0.242				86.4	1.25	267
viPDMS-60	3.64	0.148	PMHS-90	2.68	0.095	78.2	1.30	367
viPDMS-120	5.49	0.098				79.3	1.28	331
viPDMS-180	6.96	0.078				68.9	1.08	321
			PMHS	0.25	1.547	94.1	0.54	86
viPDMS-60	3.64	0.148	PMHS-60	1.85	0.155	84.4	1.69	293
			PMHS-90	2.68	0.095	78.2	1.30	367
			PMHS-120	3.51	0.082	52.8	1.29	305

从表 1 可见,所测聚硅氧烷膜都具有较高的凝胶率,说明含氢硅油和端乙烯基硅油间的确发

生了如式(3)所示的硅氢加成反应,从而在体系中成功构筑了立体交联结构.

而随端乙烯基硅油和含氢硅油分子量的增加,聚硅氧烷膜的断裂强度和断裂延伸率均会先升后降. 其中,viPDMS-60 和 PMHS-90 反应所制聚硅氧烷膜各项性能相对较高. 认为这是因为在低分子量硅油体系中,乙烯基和 Si—H 基浓度较高,反应过程剧烈、局部区域易快速生成交联过度的颗粒,这些颗粒会不同程度地劣化相应胶膜的力学性能. 而通过无活泼基团 D₄ 对上述硅油分子的扩链处理,则会在提高硅油分子量的同时有效稀释硅油分子中乙烯基和 Si—H 基的浓度,进而在降低反应速度的同时提高反应的稳定性和胶膜交联结构的均匀性,因而相应聚硅氧烷膜的拉伸性能较好.

但在实验中还发现,随着硅油分子量的继续提高,体系固化成膜时间会显著增长,产物凝胶率和拉伸性能会有所下降. 认为这可能与以下两个原因有关:(1)高分子量硅油分子链的自卷曲程度更大,活性基团被包埋在分子链团内的概率更高,这会降低硅油分子间硅氢加成反应的可能性,进而导致所制聚硅氧烷膜交联不充分.(2)聚硅氧烷分子链本身柔性好、分子间作用力弱^[18]. 因而由更高分子量的硅油所制的低交联度胶膜易因分子间的大规模相对滑移而导致胶膜拉伸性能的劣化.

因而以 viPDMS-60 和 PMHS-90 为反应体系时,反应基团浓度适中,反应过程平缓,所制聚硅氧烷膜均一透明、交联程度适当,断裂强度(1.3 MPa)及断裂延伸率(367%)均相对较高,因此可优选其为制备聚硅氧烷复合膜的硅油双组份(除特别说明之外,下文中均以此两组份为硅氢加成反应的原料).

在优化反应组份基础上,通过红外光谱分析硅油双组份 viPDMS-60、PMHS-90 及所制聚硅氧烷膜的分子结构,其典型红外谱图如图 1 所示.

图 1 中,1000、1257 和 2960 cm⁻¹ 处的强吸收峰分别归属于聚硅氧烷主链骨架 Si—O—Si、侧基 SiMe₂ 和 C—H 的伸缩振动峰^[19],3 种样品中上述 3 个峰基本相同,说明加成反应前后物质基本结构相似. 在 2157 和 911 cm⁻¹ 两处的吸收峰分别归属于 Si—H 的伸缩和弯曲振动^[20,21]. 上述 2 峰在含氢硅油 PMHS 谱图中非常明显,而在所制聚硅氧烷中则非常弱,说明含有多个 Si—H 基的

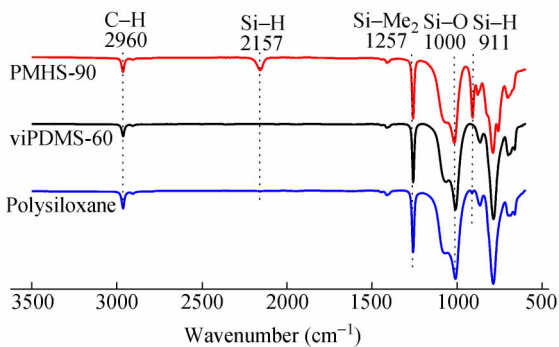


Fig. 1 ATR-FTIR spectra of PMHS-90, viPDMS-60 and their polysiloxane

含氢硅油已较充分地参与了硅氢加成反应,并在其中起到了交联剂的作用. 这与胶膜的高凝胶率相吻合,再次说明所制胶膜的确具有较为完整的立体交联结构.

2.2 聚硅氧烷/TiO₂ 复合膜的表面形态

按标准配方,在相同工艺下进行 P25 型粉体 TiO₂ 和钛溶胶颗粒存在下的硅氢加成反应,同样可得到一系列 TiO₂ 类型和含量不同的高凝胶率复合膜. 采用高分辨率场发射扫描电镜对聚硅氧烷/TiO₂ 和聚硅氧烷/钛溶胶复合膜的表面进行微观形貌观察(不加补强剂 SiO₂,以排除其对形貌的干扰),其典型电镜照片如图 2 所示. 为辅助辨析上述图片,测量 TiO₂ 和钛溶胶颗粒在水和甲苯介质中的表观粒径,其结果如图 3 所示.

在图 2(a) 所示的聚硅氧烷/TiO₂ 复合膜表面,可观察到一些微米级的凸出物,这些凸出物尺寸远大于 P25 型 TiO₂ 的初始粒径(约 25 nm),也大于水分散液中 TiO₂ 软团聚体^[22] 的尺寸(图 3(a)). 进一步局部放大这些凸出物(图 2(b)),可发现其由大量小尺寸的颗粒状物质聚集而成. 由此推测这些凸出物源于成膜固化过程中 TiO₂ 团聚体的进一步聚集. 该形貌特征也能与其它研究者所制聚硅氧烷/粉体 TiO₂ 复合膜表面的微纳结构(是粉体 TiO₂ 复合膜具有超疏水、自清洁等功效的内在原因之一)^[6,7] 相吻合. 因而可认为上述聚集是粉体 TiO₂ 聚硅氧烷复合膜中的一种普遍现象.

此外,如图 2(a) 箭头所示,在聚硅氧烷/TiO₂ 复合膜表面还可观察到大量狭长型的微米级裂缝. 这些聚集体及裂缝在拉伸过程中必然会成为诱导复合膜应力集中和提前断裂的缺陷.

而相同成膜条件下所制聚硅氧烷/钛溶胶复

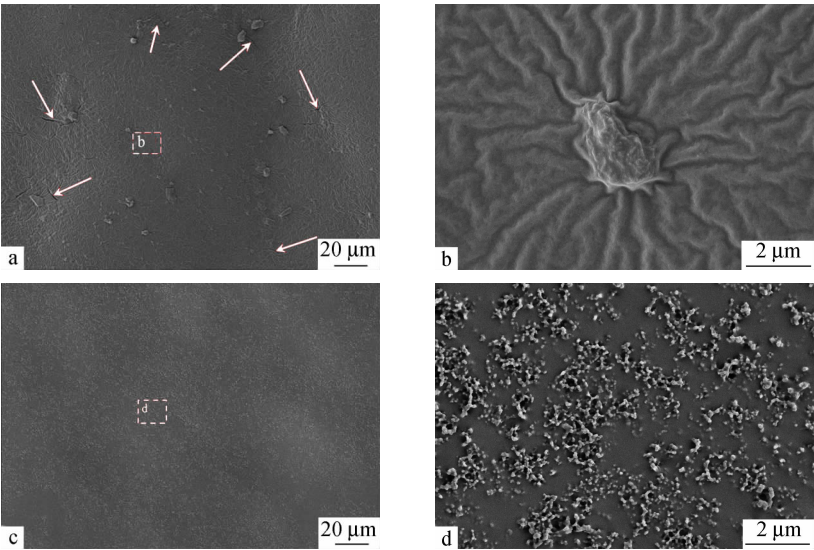


Fig. 2 Dispersion of TiO_2 particles on the surface of polysiloxane/ TiO_2 composite films (FE-SEM images): (a,b) P25 type TiO_2 , (c,d) titan sol ($n_{\text{vIPDMS}-60}:n_{\text{PMHS}-90}=20:1$, TiO_2 content: 5.0%, SiO_2 content: 0%)

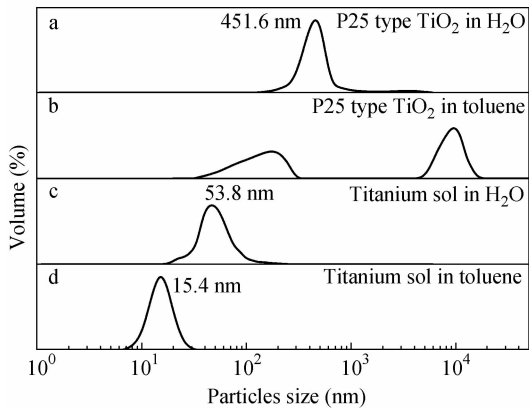


Fig. 3 Particles size distribution of P25 type TiO_2 particles and titanium sol particles dispersed in toluene or water

合膜的表面(图 2 (c))光滑、平整、无明显缺陷,整个膜表面充斥着大量的细腻小亮点.通过局部放大(图 2(d))则可发现这些小亮点来自于处于无序松散堆积状态的 TiO_2 颗粒,其尺寸约为 10 ~

50 nm,这与甲苯分散液中钛溶胶颗粒的粒径较接近(图 3(d)).同时从图 2(d)中还可发现这些颗粒主要以镶嵌形式半包埋在聚硅氧烷薄膜表面.以上现象均说明钛溶胶颗粒与聚硅氧烷相容性好、复合程度高,且能在其中达到更均匀稳定的分散.由此进一步推测,这些处于半包埋状态的锐钛型 TiO_2 可赋予复合膜更佳的光催化能力(相关内容将在后续论文中展开讨论).

2.3 聚硅氧烷/ TiO_2 复合膜的内部结构

进一步,通过冷冻切片-透射电镜对上述 2 种复合膜内 TiO_2 颗粒的分散状态进行了更精细的观察和比较,相应的典型电镜照片如图 4 所示.

在进行聚硅氧烷/ TiO_2 复合膜横截面的透射电镜观察时发现,其内部绝大部分为干净的空白区域,仅在少数区域存在一些深黑色的不规则颗粒状团簇体(图 4(a)),放大这些微米级团簇体的边缘,发现其由大量 TiO_2 颗粒堆积聚集而成

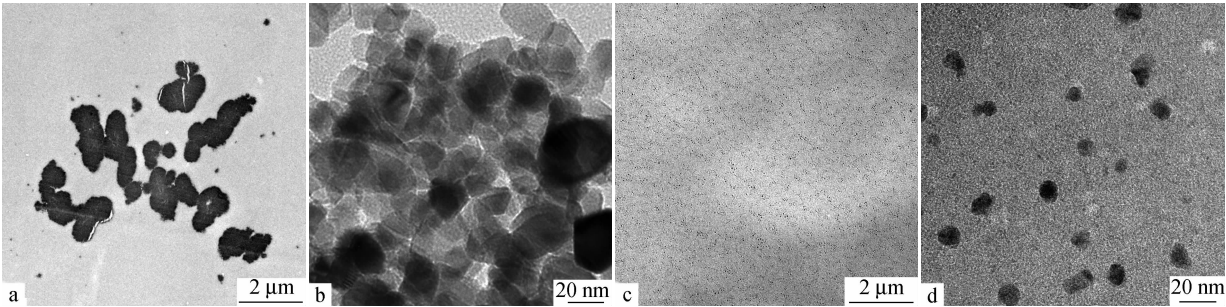


Fig. 4 Dispersion of TiO_2 particles in the inner of polysiloxane/ TiO_2 composite films (Section-TEM): (a,b) P25 type TiO_2 , (c,d) titanium sol ($n_{\text{vIPDMS}-60}:n_{\text{PMHS}-90}=20:1$, TiO_2 content: 5.0%, SiO_2 content: 0%)

(图 4(b)). 此外,在图 4(a)团簇体内部和边沿可明显地观察到一些裂纹,这说明团簇体内部及团簇体与基体间的结合力都较弱. 上述形貌特征同样暗示着复合膜较差的力学性能.

而整个聚硅氧烷/钛溶胶复合膜均一透明,其中弥散状地分散着大量深色小颗粒(图 4(c)),随机进行局部放大,即可发现这些小颗粒为处于初级粒子形式均匀稳定分散状态的钛溶胶颗粒,其尺寸能与甲苯介质中钛溶胶颗粒的粒径大小相吻合. 但这些溶胶颗粒球形度较差,这应该与其具有锐钛晶型有关.

之所以粉体 TiO_2 和钛溶胶颗粒在复合膜中的分散状态会有如此明显的差异,认为这与 2 种颗粒的表面属性及其自聚性有关. 从图 3 的粒径比较可见,钛溶胶颗粒可在甲苯中达到初级粒子形式分散,所测粒径小于其在水中的粒径,说明钛溶胶颗粒残留有部分未脱除的有机基团^[9],因而其亲油性较强,与甲苯、硅油及聚硅氧烷等有机物的相容性较好;而未经任何改性的粉体 TiO_2 在甲苯中的粒径大于其在水中的粒径,且其表观平均粒径均大于 400 nm 以上,说明其亲水性较强且自聚严重. 正是由于上述差异的存在,导致钛溶胶颗粒最终可在复合膜中达到初级粒子形式的均匀稳定分散. 而 P25 型 TiO_2 粉末在使用前即已严重团聚,且与有机质的相容性差,因而易在成膜过程中发生进一步的团聚. 而这不但不利于 TiO_2 功效的充分发挥,而且还会带来复合膜性能的劣化.

此外,从图 2(d)和 3(c)的比较可知,复合膜表面钛溶胶颗粒的堆积密度大于膜内钛溶胶颗粒的分散密度. 而复合膜光催化效应主要与表面裸露部分钛溶胶颗粒有关,因而如何通过调节钛溶胶颗粒表面的亲水亲油性,实现成膜过程中钛溶胶颗粒的可控析出及在膜表面的富集和镶嵌是非常值得深入研究的一个科学问题. 相关内容将在之后展开系统讨论.

2.4 复合膜的拉伸性能

在标准配方基础上,对聚硅氧烷/ TiO_2 和聚硅氧烷/钛溶胶复合膜进行拉伸性能测试,不同 TiO_2 含量下膜材的典型拉伸曲线分别如图 5 和图 6 所示.

由上可见,在无 TiO_2 情况下, SiO_2 补强聚硅氧烷膜的拉伸强度基本与其延伸率成线性关系,且通常会在延伸率达到 370% 左右时发生断裂,相应断裂强度约为 1.3 MPa. 该曲线变化特征与

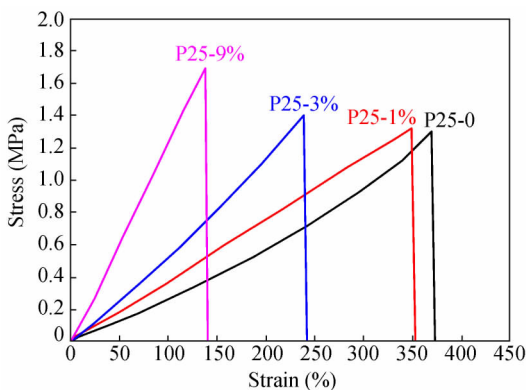


Fig. 5 The tensile curves of polysiloxane/ TiO_2 composite films with different TiO_2 contents ($n_{\text{vPDMS-60}} : n_{\text{PMHS-90}} = 20:1$, SiO_2 content: 10.0%)

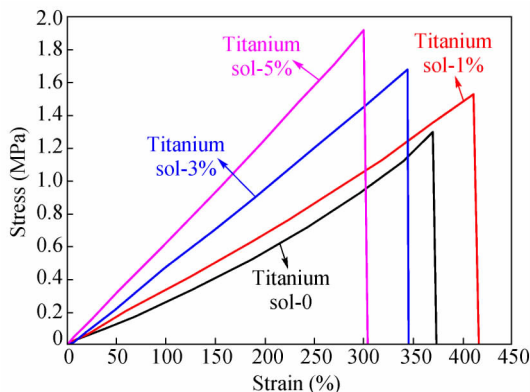


Fig. 6 The tensile curves of polysiloxane/titanium sol composite films with different titanium sol contents ($n_{\text{vPDMS-60}} : n_{\text{PMHS-90}} = 20:1$, SiO_2 content: 10.0%)

相同 SiO_2 含量下线性聚硅氧烷/ SiO_2 接枝复合膜的拉伸曲线^[23]相似,但延伸率和断裂强度分别比后者高 73% 和 38%. 说明与基于接枝 SiO_2 交联点的交联结构相比,基体交联结构对复合膜力学性能的贡献更大.

从图 5 可见,随 P25 型 TiO_2 粉末加入量的增加,复合膜的断裂强度有所提高,但断裂延伸率会急剧降低. 当 TiO_2 粉末加入量达到 9% 时,复合膜的断裂延伸率已不到聚硅氧烷膜的一半. 而图 6 中,随钛溶胶加入量的逐渐提高,相应复合膜的断裂强度不断增加,断裂延伸率先增后降,但总体上降低幅度较小. 特别是当钛溶胶含量为 1% 时,复合膜的断裂强度和断裂延伸率均会优于聚硅氧烷膜,说明高分散性小粒径钛溶胶颗粒在复合膜内也可传递、转移和分担外力,同样起到补强作用^[18].

总体可见,聚硅氧烷/钛溶胶复合膜的拉伸性

能明显优于粉体 TiO_2 复合膜的性能. 该规律也能与其形貌特征相吻合, 同样说明所制复合膜具有较好的复合形式.

2.5 复合膜的紫外屏蔽/可见透过性能

将所制聚硅氧烷膜及其钛溶胶复合膜进行紫外-可见光透过性能分析, 其结果如图 7 所示.

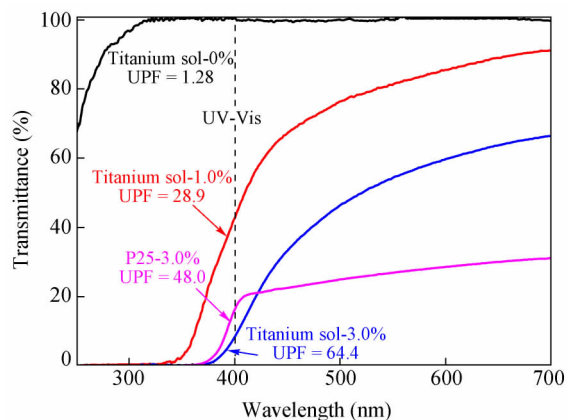


Fig. 7 UV-Visible light permeability of polysiloxane/ TiO_2 composite films ($n_{\text{viPDMs-60}} : n_{\text{PMHS-90}} = 20 : 1$, SiO_2 content: 10.0%)

由图 7 可知, SiO_2 补强聚硅氧烷膜的可见光透过性极佳, 这归因于 SiO_2 和聚硅氧烷都以 $\text{Si}-\text{O}$ 键为主, 两者折射率相近. 但其紫外屏蔽性能很差, 抗紫外因子 UPF 值仅为 1.28. 加入 1.0% 的

钛溶胶后复合膜的 UPF 值升至 28.9, 达到 AATCC 标准的“很好”级别, 已能满足大部分防晒整理的要求, 同时可见光透过率基本在 60% 以上, 透明性仍较好. 而当钛溶胶加入量增加到 3% 时, 复合膜的 UPF 值可达 64.4, 已达“极佳”这一最高紫外屏蔽级别, 同时可见光透过率基本在 40% 以上. 上述各指标明显优于相同 TiO_2 含量下聚硅氧烷/ TiO_2 复合膜的性能, 这应该与钛溶胶颗粒尺寸更小、在复合膜中分散更均匀这一复合状态有关.

由上可见, 高分散性的聚硅氧烷/钛溶胶复合膜具有优良的紫外屏蔽/可见光透过性.

3 结论

相比与 P25 型 TiO_2 粉末, 表面残留有丁氧基的钛溶胶颗粒亲油性更强、团聚更少、与硅油和聚硅氧烷的相容性更好. 因而在硅油分子扩链、 SiO_2 补强等基础上, 通过钛溶胶颗粒存在下端乙烯基硅油与含氢硅油的原位硅氢加成反应, 即可方便地制得一种具有较高紫外屏蔽和一定力学强度的聚硅氧烷/钛溶胶透明复合膜. 在这种复合膜中, 钛溶胶颗粒分散更均匀细腻, 特别是在复合膜表面可达到半包埋形式的均匀牢固镶嵌, 这必将有助于其光催化性能的发挥.

REFERENCES

- 1 Chen H H, Nanayakkara C E, Grassian V H. Chem Rev, 2012, 112: 5919 ~ 5948
- 2 Yang M J, Di Z F, Lee J K. J Colloid Interf Sci, 2012, 368(1): 603 ~ 607
- 3 Yu M, Wang Z Q, Liu H Z, Xie S Y, Wu J X, Jiang H Q, Zhang J Y, Li L F, Li J Y. ACS Appl Mater Inter, 2013, 5(9): 3697 ~ 3703
- 4 Maxwell R S, Cohenour R, Sung W, Solyom D, Patel M. Polym Degrad Stabil, 2003, 80: 443 ~ 450
- 5 Lu Z L, Lindner E, Mayer H A. Chem Rev, 2002, 102(10): 3543 ~ 3578
- 6 Ding X F, Zhou S X, Gu G X, Wu L M. J Mater Chem, 2011, 21: 6161 ~ 6164
- 7 Zhou S X, Ding X F, Wu L M. Prog Org Coat, 2013, 76: 563 ~ 570
- 8 Jiang Mei(江梅), Liu Yifei(刘毅飞), Lv Changli(吕长利), Guan Cheng(关成), Yang Bai(杨柏), Zhang Mingyuan(张明远), Ren Xiaoshan(任晓珊). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (6): 594 ~ 599
- 9 Wang Fang(王芳), Luo Zhongkuan(罗仲宽), Qing Shuanggui(青双桂), Qiu Qi(邱琦), Shi Y(施勇). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 2010, 25(1): 37 ~ 40
- 10 Liu H, Yang W, Ma Y, Cao Y, Yao J, Zhang J, Hu T. Langmuir, 2003, 19: 3001 ~ 3005
- 11 Qi K, Xin J H. ACS Appl Mater Inter, 2010, 2(12): 3479 ~ 3485
- 12 Gao Jiwei(高基伟), Yang Hui(杨辉), Shen Qianhong(申乾宏). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2008, 36(S1): 34 ~ 37
- 13 Sheng Xingcong(申兴丛), Xu Jie(徐杰), Zhang Rui(张睿), Chen Zhijie(陈智杰), Qi Dongming(戚栋明). Journal of Zhejiang Sci-tech University(浙江理工大学学报), 2012, 29(2): 249 ~ 253
- 14 Karstedt B D. US patent, C07f, 3775452. 1973-11-27
- 15 Zhu Xiaoli(朱晓丽), Wang Haiyan(王海艳), Kong Xiangzheng(孔祥正), Zhang Zhiguo(张志国). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (5): 471 ~ 477

16 Shi Linqi(史林启),Zheng Guodong(郑国栋),Feng Zhiliu(冯之榴). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1997,(6):641~646

17 Wang Qinghua(王清华),Li Xiaodong(李效东),Yang Shengliang(杨盛良),Meng Xianlin(孟宪林),Zhang Haiyong(张海永). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2008,(6):517~520

18 Lai Guoqiao(来国桥),Xing Songmin(幸松民). Synthesis Process and Application of Organic Silicon Products(有机硅产品合成工艺及应用). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社). 2009. 328~329

19 Jochem H,Rejsek-Riba V,Maerten E,Remaury S,Solé S,Sierra G,Baceiredo A,Guillaumon O. Mater Chem Phys,2013,141:189~194

20 Alauzun J G,Young S,D’ Souza R,Liu L,Brook M A,Sheardown H D. Biomaterials,2010,31:3471~3478

21 Szili E J,Jane A,Low S P,Sweetman M,Macardle P,Kumar S,Smart R S C,Voelcker N H. Sensor Actuat B:Chem,2011,160:341~34822

22 Lei Lin(雷琳),Lv Nana(吕娜娜),Wu Minghua(吴明华),Qi Dongming(戚栋明). CIESC Journal(化工学报),2009,60(12):3159~3164

23 Yang Lei(杨磊),Xu Yongshen(许湧深),Qiu Shouji(邱守季),Zhang Ya(张娅). CIESC Journal(化工学报),2013,64(4):1473~1477

Preparation and Characterization of Polysiloxane/Titanium Sol Photocatalytic Composite Films

Yu-jie Gao, Jun Cao, Xing-cong Shen, Dong-ming Qi*

(Engineering Research Center of Eco-Dyeing and Finishing of Textiles of Ministry of Education,
Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology of Ministry of Education,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract A series of polysiloxane/TiO₂ composite films was prepared through *in-situ* hydrosilylation reaction of vinyl-terminated silicone oil and hydrogen silicone oil in the presence of anatase titanium sol particles or P25 type TiO₂ powder particles, in order to achieve a homogeneous dispersion of TiO₂ particles in the cross-linked substrate films. The chemical composition, cross-linking structure, morphology, tensile and optical properties of the composite films were characterized by attenuated total reflection Fourier transformed infrared spectroscopy, field emission scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, tensile tests, and UV/Vis spectroscopy. The stability of reaction system and the tensile property of the composite films were improved because of the chain extension of silicone oil and the reinforcement of SiO₂. Hydrophilic TiO₂ powder particles were easy to form macro-aggregates during the process of film formation. The agglomeration of TiO₂ powder particles had negative influence on the mechanical and optical properties of the composite films. The surface of titanium sol particles prepared *via* a sol-gel process displayed lipophilicity as a result of the remaining of organic groups. The lipophilic surface of titanium sol particles improved the compatibility between titanium sol particles and polysiloxane. Titanium sol particles with a lipophilic surface could be uniformly dispersed in toluene and composite films without agglomeration. The resultant polysiloxane/titanium sol composite films showed good tensile properties, strong UV shielding and high transparency.

Keywords Polysiloxane, Titanium sol, Composite film, Hydrosilylation reaction

* Corresponding author; Dong-ming Qi, E-mail: dongmingqi@zstu.edu.cn