

化学接枝改进 ZnO-有机硅纳米复合材料的光学性能*

张文飞 贺 英** 裴昌龙 宋继中 朱 棣 陈 杰

(上海大学材料科学与工程学院高分子材料系 上海 200072)

摘 要 采用 *N*-(三甲氧基硅丙基)-4-叠氮-2,3,5,6-四氟苯甲酰胺 (PFPA-silane) 改性纳米氧化锌,并将 PFPA-silane 接枝在有机硅聚合物链上. 接枝反应改变了纳米复合物的折光指数,并使 ZnO 纳米粒子与有机硅基体的折光指数更加匹配. 这减少了纳米氧化锌粒子对光的散射作用,增加了纳米 ZnO-有机硅纳米复合物的透明性. 所制备的复合物通过接枝改性后透光率最多可提高 50%. 研究结果表明无机物和聚合物的折光指数的匹配程度可以通过偶联剂与聚合物基体的反应来进行调控.

关键词 纳米复合物, 氧化锌改性, 有机硅聚合物, 光学性能, LED 封装

随着 LED (发光二极管) 功率的增大,其发光时产生了更多的热量和紫外辐射,这通常会导致环氧树脂的开裂和黄变,所以 HB-LED (高亮度发光二极管) 通常采用耐高温、耐紫外辐射的有机硅树脂作为封装材料^[1,2]. 但有机硅材料的导热率和折光指数较低,所以通常情况下需要在有机硅基体中加入无机物以提高其导热率和折光指数^[3-5]. 这种方法对提高有机硅的导热性和折光指数很有效,但也有缺陷. 因为无机物对光的散射会导致复合物透明性急剧下降,这是由于无机物和聚合物基体之间的折光指数不匹配而导致了光散射. 所以,直接加入无机填料这种方法不适合制备对透光性有较高要求的封装材料. 通常情况下,有两种方法可以减小无机物对复合材料透光性的影响. 第一种方法是通过减小无机物的粒径来减小光散射作用^[6-8]. 实验证明当无机粒子粒径小于 25 nm 时其对光的散射作用可以忽略,但由于纳米粒子具有很高的表面能,从而很容易产生团聚最终引起光的散射^[9-11]. 另外一种减小光散射的方法是采用和聚合物基体折光指数相近的无机物作为填料,当无机物和树脂基体的折光指数相差小于 0.02 时即可以避免光的散射作用. 但通常情况下无机物的折光指数都是远大于聚合物基体,所以很难使其完全相匹配^[12,13]. 故有必要寻找新的方法制备高透明性的无机-聚合物复合材料.

本文采用化学接枝法,通过偶联剂将纳米氧

化锌接枝在有机硅链上增加氧化锌和有机硅基体折光指数的匹配程度,以减小光散射,增加复合物的透明性. 通过对纳米氧化锌的改性使硅烷偶联剂 *N*-(三甲氧基硅丙基)-4-叠氮-2,3,5,6-四氟苯甲酰胺 (PFPA-silane) 首先键合在纳米氧化锌表面,然后通过 PFPA-silane 中的叠氮基团与有机硅链的反应将 PFPA-silane 接在有机硅链上. 这种化学接枝方法降低了纳米氧化锌的折光指数,使纳米氧化锌与有机硅基体的折光指数能更好匹配,从而减少无机粒子对光的散射,增加复合物的透明性. 在以前的研究中硅烷偶联剂常被用来增强无机粒子和聚合物基体的相容性,利用的是硅烷偶联剂中的亲油基团与聚合物基体间较好的相容性和亲水基团与无机粒子的作用. 但在聚合物与无机粒子间并没有形成共价键^[14]. 在填料的选择方面,纳米氧化锌由于具有较好的光学性能^[15-18]和导热性能^[19]常被用作纳米复合材料的无机填料. 本文选择 PFPA-silane 作为偶联剂,其优点在于其分子上带有两种活性基团,能同时与无机粒子和聚合物形成共价键. 以前对 PFPA-silane 的研究主要集中在通过叠氮基团使聚合物生长在纳米粒子或者基底上^[20],目前鲜有将其用于增加复合物透明性的报道.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

3-氨基丙基三甲氧基硅烷,叠氮钠,二环己基

* 2009-12-11 收稿,2010-01-08 修稿;上海市科委纳米技术专项基金(基金号 1052nm07400)和上海市重点学科建设项目(项目号 s30107)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: yinghe@staff.shu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09442

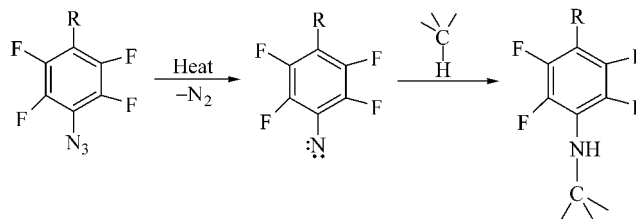
碳二亚胺(上海晶纯化学试剂). *N*-羟基丁二酰亚胺,丙酮,过氧化钠,氨水,乙醇和二氯甲烷(国药化学试剂). 2,3,4,5,6-五氟苯甲酰胺(Alfa Aesar). 纳米氧化锌(平均粒径约 80nm). 107 有机硅胶(α,ω 二羟基聚二甲基硅氧烷),正硅酸乙酯,二月桂酸二丁基锡(天源集团上海树脂厂). 所有实验用水均为去离子水.

1.2 纳米氧化锌的改性

PFPA-silane 采用文献 [21,22] 中的方法合成. 100 mg 纳米氧化锌在 10 mL 无水乙醇中超声分散 30 min. 向其中加入 100 mg PFPA-silane 和 4 mL 氨水,25℃ 下搅拌 8 h 后 80℃ 回流 1 h. 过滤并 2500 r/min 离心滤液 60 min,得到改性氧化锌(*m*-ZnO). 用乙醇冲洗 *m*-ZnO 后 60℃ 烘干. 最后将 *m*-ZnO 分散于二氯甲烷中,二氯甲烷由于沸点较低,在后续试验中很容易挥发除去.

1.3 PFPA-silane 的化学接枝

将上述制备的 *m*-ZnO 悬浮液直接加入 107 有机硅胶中,搅拌,挥发掉二氯甲烷,搅拌均匀后放入恒温箱中 160℃ 反应 30 min,之后向其中加入 5 wt% 正硅酸乙酯和 0.5 wt% 二月桂酸二丁基锡,在室温下固化 4 h 成为厚度为 0.6 mm 的膜.



利用 PFPA-silane 的这一特性将纳米氧化锌通过共价键接枝在有机硅链上. 其中的纳米氧化锌的改性以及接枝反应的机理如图 1 所示. PFPA-silane 上的甲氧基在碱性条件下形成硅醇与纳米氧化锌表面发生反应,107 有机硅分子的链段上为甲基,故加热时叠氮基团和有机硅链上的甲基反应而接在了有机硅链上.

2.2 复合物的红外表征

纳米氧化锌的改性和接枝反应过程的 IR 表征如图 2 所示. 其表示的是纯的纳米氧化锌和改性纳米氧化锌以及发生接枝反应和不发生接枝反应的复合物的 IR 谱图. 从图中可看出,纳米氧化锌经过 PFPA-silane 改性之后,在 2130 cm^{-1} 处产生了叠氮基团的特征吸收峰 [23],并且在 870 cm^{-1} 处产生了 Si—O—Zn 的吸收峰 [25]. 说明 PFPA-

其相应的对比样品制备方法为,将上述纳米氧化锌悬浮液加入 107 有机硅胶并挥发掉二氯甲烷之后直接向其中加入 5 wt% 正硅酸乙酯和 0.5 wt% 二月桂酸二丁基锡,在室温下固化 4 h 成为厚度为 0.6 mm 的膜. 在对比样品中 PFPA-silane 没有与有机硅胶形成共价键,起着普通硅烷偶联剂的作用.

1.4 测试与表征

阿贝折光仪(2WA-J)用来测试复合物的折光指数. 复合物的透光率用 UV-Vis(紫外-可见分光光度计,Agilent 8453)进行测试. 上述表征数据均为 5 个平行样品的平均值. FTIR(Nicolet 380)用来表征纳米氧化锌的改性和接枝反应中复合物中的基团变化. 复合物首先分散于二氯甲烷中并涂于硅片上形成薄膜,挥发掉二氯甲烷后进行测试.

2 结果与讨论

2.1 纳米氧化锌的改性及接枝反应原理

研究中所用的偶联剂 PFPA-silane 中的叠氮基团($\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$)在通常情况下是惰性的,但在紫外辐射或者加热的情况下具有一定活性,此时叠氮基团会加成在临近分子的 C—H 上(如下反应式所示 [23,24]).

silane 是通过 Si—O 键合在纳米氧化锌上面而不是通过物理吸附作用吸附在其表面,这符合硅烷偶联剂改性的化学键合理理论 [24]. 在未经过接枝反应的复合物的谱图中叠氮基团的特征吸收峰仍然存在,但在经过接枝反应之后的复合物的谱图中,叠氮基团在 2130 cm^{-1} 的特征吸收峰完全消失,说明叠氮基团已完全参与了接枝反应. 除了纯的氧化锌之外所有样品在 870 cm^{-1} 处都存在 Si—O—Zn 的特征吸收峰. 说明接枝反应并没有破坏 PFPA-silane 在纳米氧化锌上的键合作用.

2.3 接枝反应对复合材料的光学性能的影响

图 3 所示的是纯的有机硅胶和经过接枝反应以及未经过接枝反应的 ZnO-有机硅复合物在不同氧化锌含量下的透光率.

从图 3 中可以看出纳米氧化锌的加入使复合

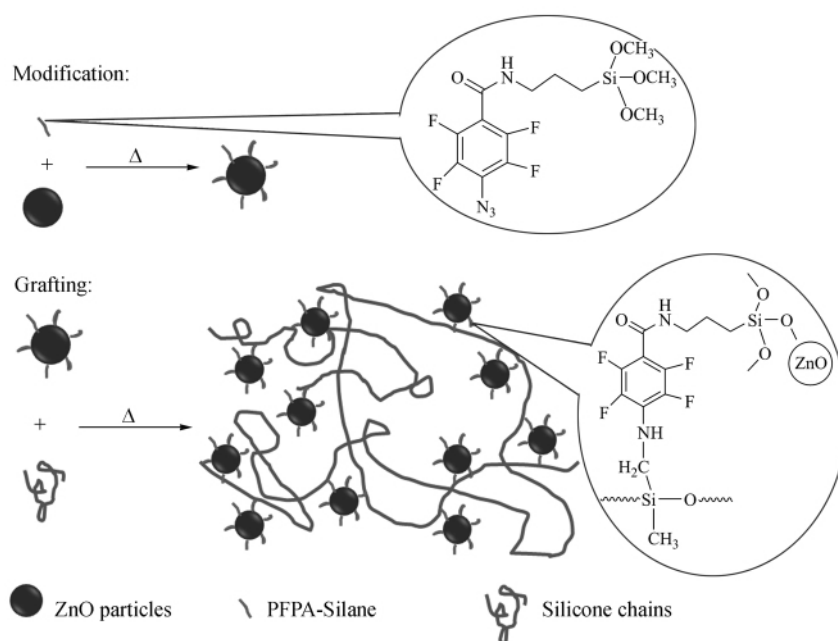


Fig. 1 Schematic diagram of ZnO modification and grafting

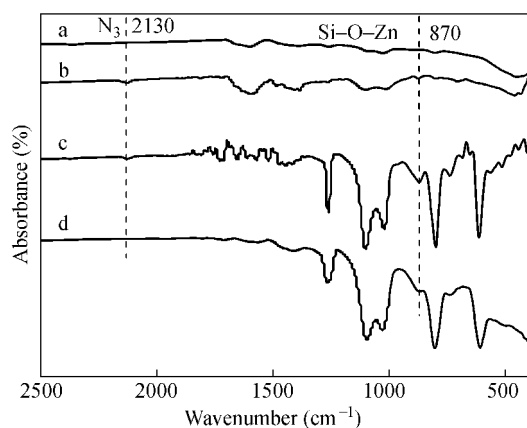


Fig. 2 IR spectra of pure ZnO (a), m-ZnO (b), composites with (d) and without grafting (c)

物的透光率明显下降,含 0.1% 和 0.2% 的 m-ZnO 的复合物的透光率从近 80% 分别下降到小于 40% 和 20%。这种急剧的下降表明 m-ZnO 粒子在有机硅基体中产生了严重的光散射作用,这是由于 m-ZnO 与有机硅基体折光指数的不匹配造成的^[3]。当接枝反应进行后,复合物的透光率明显提高。含 0.1% 和 0.2% m-ZnO 的复合物的透光率分别上升到 60% 和 35% 以上。在以前的类似的研究工作中^[8],研究者通过向环氧树脂基体中填充粒径为 71.9 nm 的纳米氧化锌,当填充量为 0.07% 时其在光波长为 500 nm 时透光率仅为 10% 左右,而本文中纳米氧化锌经过改性后填充量为 0.1% 时透光率仍然高达 40%,而且在经过

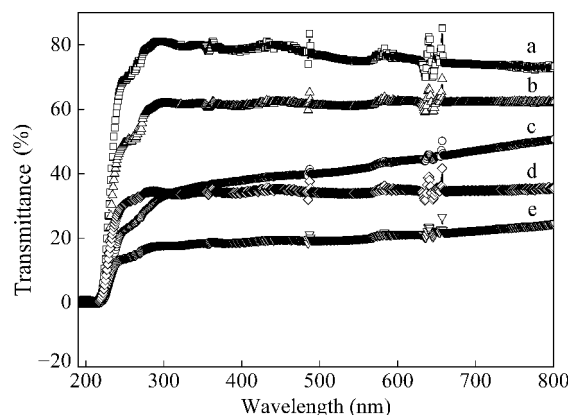


Fig. 3 UV-Vis spectra of pure 107 silicone and ZnO-silicone composites with different mass fraction of m-ZnO

a) Pure silicone; b) Composite after grafting, 0.1 wt% m-ZnO; c) Composite without grafting, 0.1 wt% m-ZnO; d) Composite after grafting, 0.2 wt% m-ZnO; e) Composite without grafting, 0.2 wt% m-ZnO

接枝反应后其透光率可提高至 60% 左右。这种现象的产生可能是由于接枝反应改变了 m-ZnO 和有机硅基体的透光率,使二者更加匹配而减小了光的散射。

通过对复合物折光指数的测试(图 4)可以看出两种复合物折光指数的变化趋势都是随着 m-ZnO 含量的增加而增大,在 m-ZnO 含量较低时的折光指数上升较明显,而当 m-ZnO 的含量大于 0.15 wt% 时,二者折光指数变化逐渐趋于平缓。而且接枝后的复合物的折光指数小于未经过接枝

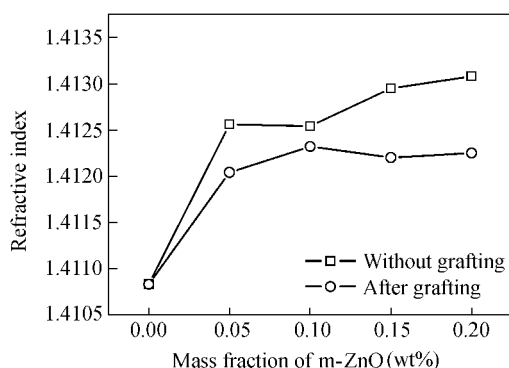


Fig. 4 Refractive index of composites with and without grafting in different mass fraction of m-ZnO

反应的复合物,这表明接枝反应使复合物的折光指数下降.从复合物的折光指数公式分析^[2]:

$$n_{\text{composite}}^2 = n_{\text{m-ZnO}}^2 V_{\text{m-ZnO}} + n_{\text{silicone}}^2 V_{\text{silicone}} \quad (1)$$

式中 n 表示折光指数, V 表示体积分数.在本实验中同样 m-ZnO 含量的接枝和未接枝的复合物中 $V_{\text{m-ZnO}}$ 和 V_{silicone} 是不变的.由于 m-ZnO 的含量很低,有机硅胶占了体积分数的绝大多数,故接枝反应对有机硅胶的折光指数的影响远小于对 m-ZnO 的影响,所以可以近似认为 n_{silicone} 不变.这样就可得出接枝反应后 $n_{\text{composite}}$ 的减小是由于 $n_{\text{m-ZnO}}$ 的减小引起的.也就是说接枝反应导致了 m-ZnO 折光

指数减小.而根据复合物透光率与折光指数的关系^[6]:

$$T = \exp \left[\frac{-3V_{\text{m-ZnO}} x r^3}{4\lambda^4} \left(\frac{n_{\text{m-ZnO}}}{n_{\text{silicone}}} - 1 \right) \right] \quad (2)$$

式中 T 代表透光率; V 代表体积分数; x 代表样品的厚度; r 是粒子的粒径; λ 代表光的波长; n 代表折光指数.对于相同 m-ZnO 含量的接枝和未接枝的复合物中, $V_{\text{m-ZnO}}$ 、 x 、 r 、 λ 、 n_{silicone} 都是不变的,所以 T 的增大只能是 $n_{\text{m-ZnO}}$ 的减小引起的.由以上分析可得出,接枝反应使 m-ZnO 的折光指数减小,使其与有机硅基体的折光指数能更好匹配,从而减小了光的散射,增加了复合物的透明性.

3 结论

用 PFPA-silane 对纳米氧化锌进行改性,并将 PFPA-silane 接枝在有机硅链上.接枝反应改变了复合材料的折光指数,增强了改性 ZnO 与有机硅基体折光指数的匹配,这减少了光的散射,从而增加了复合物的透明性.本实验中接枝反应能使复合物的透光率最多提高 50%.说明偶联剂与聚合物基体的反应可以改变无机物和聚合物基体的折光指数,使二者更加匹配,这将有助于高透明性无机物-聚合物复合材料的开发.

REFERENCES

- He Y, Wang J A, Pei C L, Song J Z, Zhu D, Chen J. J Nanopart Res, doi:10. 1007/s11051-010-9895-4
- Bahadur M, Norris A W, Zarisfi A, Alger J S, Windiate C C. Silicone materials for LED packaging. In: Ferguson I T, Narendran N, Taguchi T, Ashdown I E. Sixth International Conference on Solid State Lighting. San Diego: The International Society for Optical Engineering, Proceeding of SPIE, 2006. 63370F-1 ~ 63370F-7
- Lee G, Park M, Kim J. Composites: Part A, 2006, 37(5): 727 ~ 734
- Ishida H, Rimdusit S. Thermochim Acta, 1998, 320(1-2): 177 ~ 186
- Sim L C, Ramanana S R, Ismail H. Thermochim Acta, 2005, 430(1-2): 155 ~ 165
- Bohm J, Hausselt J, Henzi P. Adv Eng Mater, 2004, 6(1-2): 52 ~ 57
- Lee L H, Chen W C. Chem Mater, 2001, 13(1): 1137 ~ 1142
- Demir M M, Koynov K, Akbey U. Macromolecules, 2007, 40(4): 1089 ~ 1100
- Beecroft L L, Ober C K. Chem Mater, 1997, 9(6): 1302 ~ 1317
- Palkovits R, Althues H, Rumpelcker A, Tesche B, Dreier A, Holle U, Fink G, Cheng C H, Shantz D F, Kaskel S. Langmuir, 2005, 21: 6048 ~ 6053
- Khrenov V, Klapper M, Koch M, Mullen K. Macromol Chem Phys, 2005, 206: 95 ~ 101
- Yamasaki T, Tsutsui T. Appl Phys Lett, 1998, 72(16): 1957 ~ 1959
- Kyprianidou - Leodidou T, Margraf P, Caseri W, Suter UW, Walther P. Polym Adv Technol, 1997, 8(8): 505 ~ 512
- Huang Shiqiang (黄世强), Sun Zhengguang (孙争光), Li Shengbiao (李盛彪). New Organic Silicon Polymer Materials (新型有机硅高分子材料). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2004. 197 ~ 198
- Gordienko V P, Dmitriev Y A. Polym Degrad Stab, 1996, 53(1): 79 ~ 87
- Kyprianidou Leodidou T, Margraf P, Caseri W. Polym Adv Technol, 1997, 8(8): 505 ~ 512
- Demir M M, Koynov K, Akbey U. Macromolecules, 2007, 40(4): 1089 ~ 1100

- 18 Li Y Q, Fu S Y, Mai Y W. *Polymer*, 2006, 47(6): 2127 ~ 2132
- 19 Mu Q H, Feng S Y, Diao G Z. *Polym Composite*, 2007, 28(2): 125 ~ 130
- 20 Yan M, Harnish B. *Adv Mater*, 2003, 15(3): 244 ~ 248
- 21 Keana, John F W, Cai S X. *J Org Chem*, 1990, 55(11): 3640 ~ 3647
- 22 Yan M, Ren J. *Chem Mater*, 2004, 16(9): 1627 ~ 1632
- 23 Gann J P, Yan M. *Langmuir*, 2008, 24(10): 5319 ~ 5323
- 24 Gritsan N P, Zhu Z, Hadad C M, Platz M S. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(27): 1202 ~ 1207
- 25 Soares J W, Whitten J E, Oblas D W. *Langmuir*, 2008, 24(2): 371 ~ 374
- 26 Novak B M. *Adv Mater* 1993, 5: 422 ~ 433

IMPROVEMENT OF OPTICAL PROPERTIES OF ZnO-SILICONE NANOCOMPOSITES BY CHEMICAL GRAFTING

ZHANG Wenfei, HE Ying, PEI Changlong, SONG Jizhong, ZHU Di, CHEN Jie

(Department of Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072)

Abstract *N*-(3-Trimethoxysilylpropyl)-4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzamide (PFPA-silane) was used to modify zinc oxide (ZnO) nanoparticles. Then, the modified ZnO particles were grafted on silicone chains by PFPA-silane. There are two different reactive groups in PFPA-silane molecules, one reacts with hydroxyl on the surface of ZnO and the other one reacts with silicone chains by grafting reaction. Group variation during reaction was characterized by infrared spectroscopy (IR), and improvement of transparency of the composite after grafting reaction was recorded with ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). Change of refractive index was recorded with an Abbe refractometer. The influence of grafting reaction on transparency of the composite is analyzed with relationship between refractive index and light transmittance of composites. It can be concluded that refractive index of the nanocomposite is changed and the refractive index mismatch between ZnO nanoparticles and silicone matrix is reduced through grafting reaction, which benefits to decrease light scattering of ZnO nanoparticles and increase transparency of the composite. The maximal increase amount of light transmittance is 50% in this experiment. The result shows that the match between inorganic fillers and polymer matrix in refractive index can be adjusted by grafting reaction of coupling agent to polymer. The chemical grafting process is useful in preparation of high transparency inorganics-polymer nanocomposites.

Keywords Nanocomposite, Zinc oxide modification, Silicone, Optical property, LED packing adhesive