

研究论文

紫外光固化二氧化硅/丙烯酸酯亲水杂化薄膜

王国建^{1,2}, 葛凯财², 沙海祥², 刘琳^{1,2}, 潘杰², 陈文渊²

(¹ 先进土木材料教育部重点实验室, 上海 200092; ² 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 紫外光照射下制备了用于改善玻璃表面亲水性的二氧化硅/丙烯酸酯透明杂化薄膜, 其水接触角小于 5°, 具有优异的亲水性。讨论了反应时间、反应温度、丙烯酸羟丙酯用量和正丙醇用量与薄膜亲水性的关系。通过 SEM 对薄膜表面形貌进行了研究, 发现薄膜具有多孔结构, SiO₂ 溶胶粒子均匀分布在膜层中。研究表明, 以硅溶胶 (ml) 与丙烯酸羟丙酯 (mol) 配比为 50 : 0.15 在 40℃ 时反应 1 h 制备杂化溶胶, 且涂膜液用 20% (质量) 正丙醇稀释时所制备的杂化薄膜亲水性最好。

关键词: 紫外光固化; 杂化薄膜; 亲水性

中图分类号: TB 43

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 01-0243-06

UV cured silica/acrylate hydrophilic hybrid film

WANG Guojian^{1,2}, GE Kaicai², SHA Haixiang², LIU Lin^{1,2}, PAN Jie², CHEN Wenyuan²

(¹ Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education,

Shanghai 200092, China; ² School of Materials Science and Engineering,

Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Transparent hybrid silica/acrylate films were prepared under UV irradiation to improve the hydrophilicity of the glass surface. The contact angle of the water drop on the films was less than five degrees, which indicated excellent hydrophilicity. The effects of reaction time, reaction temperature, content of hydroxyl propyl acrylate (HPA) and *n*-propanol on the hydrophilicity of the films were discussed respectively. The scanning electron microscope image results showed that the films had porous structure and SiO₂ sol particles were dispersed in the films uniformly. The hybrid films with the best hydrophilicity were under such conditions that the ratio between silica sol (ml) and HPA (mol) was 50 : 0.15, reaction temperature was 40℃, reaction time was 1 h and the film coating solution was diluted using 20% (mass) *n*-propanol.

Key words: UV cured; hybrid film; hydrophilicity

引 言

有机-无机杂化纳米复合材料是由有机相与无机相构成的一种均匀多相材料, 其中至少有一相尺寸在一个维度上为纳米级。有机相与无机相并不是简单的加合, 而是在纳米至亚微米级甚至分子水平

上结合。这类材料一般兼有有机和无机材料的优点, 如在保持有机高分子成膜性、透明性的基础上, 又具有耐磨性、耐溶剂性、高硬度等优点^[1]。

紫外光固化技术具有无需加热、所需能量少、固化速度快的优点^[2]。因此, 紫外光固化技术被广泛用于制备含光敏性有机官能团的杂化薄膜^[3-4]。

2007-07-19 收到初稿, 2007-09-21 收到修改稿。

联系人: 葛凯财。第一作者: 王国建 (1953—), 男, 教授。

基金项目: 上海市技术标准专项基金项目 (06DZ05111)。

Received date: 2007-07-19.

Corresponding author: GE Kaicai. E-mail: fhgkc@163.com

Foundation item: supported by the Technical Standard Specialized Foundation of Shanghai.

光敏性有机官能团主要有乙烯基团^[5]、环氧基团^[6]和丙烯酸酯基团^[7-8]等。本文采用紫外光固化技术制备了用于改善玻璃表面亲水性的二氧化硅/丙烯酸酯亲水杂化薄膜。

1 实验部分

1.1 实验原料

硅溶胶：牌号 S28，工业级，江阴夏港轻工助剂厂；丙烯酸羟丙酯（HPA）：工业级，无锡润利化工有限公司；己二醇二丙烯酸酯（HDDA）：化学纯，上海宝润化工有限公司；1,1-二甲基-1-羟基苯乙酮：牌号 Darocur1173，分析纯，上海汽巴高桥化学有限公司；正丙醇：化学纯，上海化学试剂有限公司。

1.2 二氧化硅/丙烯酸酯杂化薄膜的制备

图 1 是二氧化硅/丙烯酸酯杂化薄膜的制备流程。

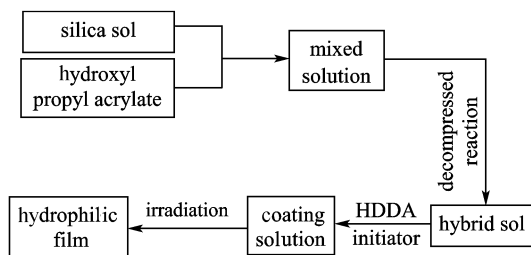


图 1 有机-无机杂化薄膜的制备流程

Fig. 1 Process for preparation of organic/inorganic hybrid coating

取一定量 28% 硅溶胶加入三颈瓶中，30℃ 磁力搅拌，用滴液漏斗以 $1.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 向其中滴加一定量 HPA（设对应 50 ml 硅溶胶，HPA 的量为 r ）；滴加完成后再搅拌 1 h，之后转入旋转蒸发器中减压反应除去水分，体系真空度为 -0.096 MPa ，反应一定时间后得杂化溶胶 A。向 A 中加入 HDDA 及引发剂 Darocur1173，使 A、HDDA 及 Darocur1173 质量比为 40 : 10 : 1，再加一定量正丙醇稀释，充分搅拌均匀后得涂膜液 B。将 B 涂布在预先清洁的玻璃表面，紫外光固化一定时间后得到透明杂化薄膜。

1.3 仪器与分析表征

红外光谱采用德国 BRUKER 光谱仪器公司生产的 EQUINOXSS 傅里叶转换红外光谱仪测试；薄膜表面形貌采用美国 FEI 公司生产的 Quanta 200 FEG 场发射环境扫描电子显微镜观察；薄膜

亲水性采用上海梭伦信息科技有限公司生产的 SL200B 接触角仪测试；薄膜硬度采用天津市材料试验机厂生产的 QHQ-A 型涂膜铅笔划痕硬度仪测试。

2 结果与讨论

2.1 杂化溶胶的性质

实验中发现：将 HPA、HDDA 及引发剂 Darocur1173 以质量比 40 : 10 : 1 混合后涂布在玻璃表面，紫外光照射下固化后制得有机薄膜，其水接触角 (θ) 在 40° 左右；而用 HPA 与硅溶胶反应后的杂化溶胶代替上述配比中 HPA，固化后的薄膜水接触角显著降低，可降低到 10° 以下，表现出良好的亲水性。显然，杂化溶胶的性质是决定薄膜亲水性的关键因素。

图 2 是 HPA 与杂化溶胶 A 的红外光谱图。其中 a 为 HPA 的红外谱图，b 为 $r=0.15$ ，40℃ 反应 1 h 所得杂化溶胶 A 的红外谱图。 1718 cm^{-1} 处为羰基 (C=O) 伸缩振动峰， 1633 cm^{-1} 处为碳碳双键 (C=C) 伸缩振动峰， 1192 cm^{-1} 处为 C—O—C 伸缩振动峰。从图中可以看出，杂化溶胶中上述基团的特征峰强度比纯 HPA 中有所减弱，而 3400 cm^{-1} 左右处羟基 (—OH) 伸缩振动峰不但没有减弱，反而出现一个更强更宽的吸收峰，说明杂化溶胶中羟基数量明显增多。此外，杂化溶胶 A 在 1083 cm^{-1} 处和 1056 cm^{-1} 处出现了两个强吸收峰，分别对应 Si—O—C 和 Si—O—Si 伸缩振动峰。

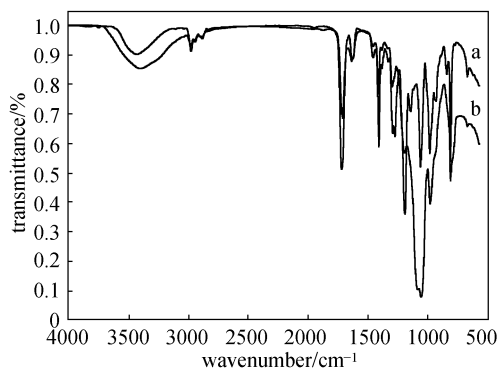


图 2 HPA 与杂化溶胶 A 的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of (a) HPA and (b) hybrid sol A

硅溶胶 S28 是 SiO_2 含量为 28% 的酸性硅溶胶，其主要成分是表面带有大量羟基的 SiO_2 溶胶粒子。由红外光谱中 Si—O—C 伸缩振动峰的出现

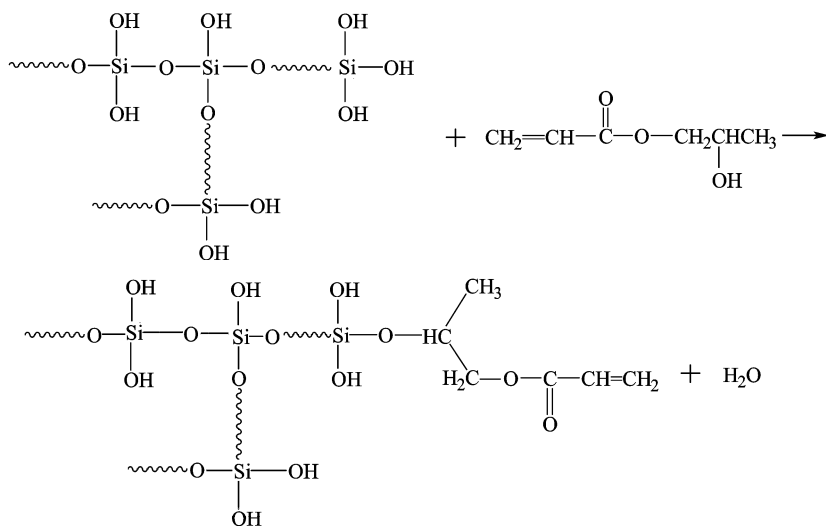


图3 HPA与硅溶胶反应示意图

Fig. 3 Schematic diagram of reaction between HPA and SiO₂ sol

可以说明，在减压反应过程中，HPA与硅溶胶之间发生了缩合反应。图3是HPA与硅溶胶之间的反应示意。硅羟基（Si—OH）与HPA上的羟基发生脱水缩合，使得硅溶胶中SiO₂溶胶粒子通过共价键连接丙烯酸酯基团。反应后，SiO₂溶胶粒子中未反应的羟基仍保留在杂化溶胶中，因而红外光谱中杂化溶胶在3400 cm⁻¹左右处具有很宽的羟基吸收峰。羟基是强亲水性基团，正是由于杂化溶胶中含有大量的羟基基团，才使所制备的杂化薄膜表现出了优异的亲水性。

实验中发现随着反应时间的加长，杂化溶胶的黏度也逐渐增大；当反应时间足够长时，杂化溶胶呈块状凝胶。这说明在反应过程中，除了HPA与SiO₂溶胶粒子的缩合反应外，还存在SiO₂溶胶粒子间的缩合反应。随着反应的进行，两种缩合反应都会发生，羟基数量不断减少；当HPA反应完后，SiO₂溶胶粒子间的缩合反应继续进行，可产生三维网状结构，最终导致杂化溶胶呈块状凝胶。

2.2 反应时间对薄膜亲水性的影响

将HPA与硅溶胶混合物（ $r=0.15$ ）在40℃时减压反应不同时间，得到一组杂化溶胶，再将杂化溶胶按相同比例配成涂膜液，并用20%（质量）正丙醇稀释后紫外光固化成膜。不同反应时间所制备薄膜的水接触角如图4所示。由图可见，随着反应时间的增大，薄膜的水接触角逐渐变大。将不同反应时间所得杂化溶胶A进行红外光谱分析，结果如图5所示。其中a、b、c三条曲线分别对应反应时间为1 h、2 h、3 h时的杂化溶胶。随着反应

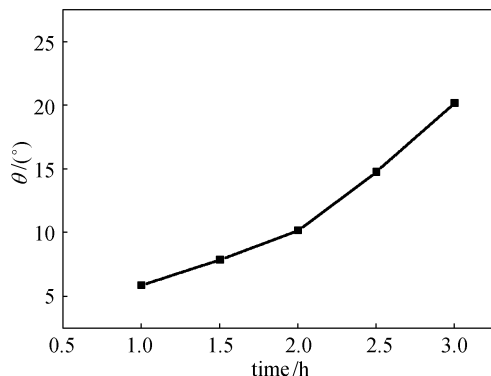


图4 反应时间对水滴接触角的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on contact angles of water drops

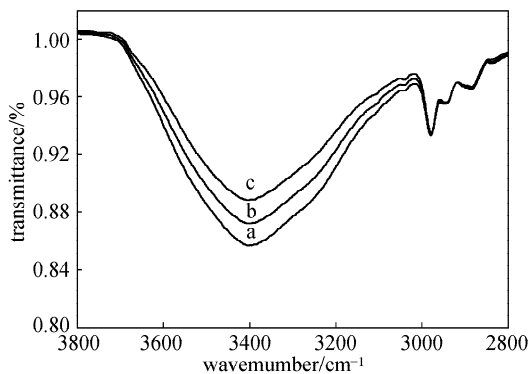
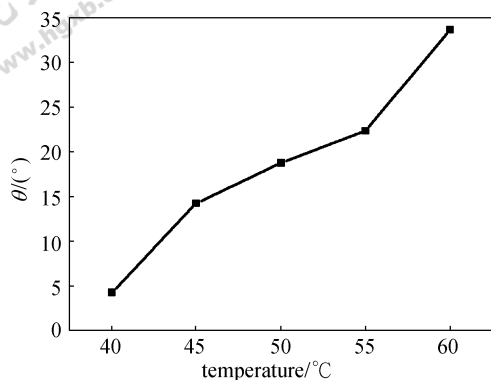


图5 不同反应时间制备的杂化溶胶红外光谱图

Fig. 5 FTIR spectrum of hybrid film prepared at different reaction time

时间的增大，3400 cm⁻¹左右处的羟基吸收峰逐渐减弱，表明杂化溶胶中羟基含量逐渐降低。杂化溶胶中羟基含量的减少与杂化薄膜水接触角增大存在

图 6 反应温度对水滴接触角的影响 ($r=0.15$)Fig. 6 Effect of temperature of reaction on contact angles of water drops ($r=0.15$)

对应关系,这说明羟基含量是决定其亲水性能的关键因素。如图 4 所示,反应时间为 1 h 时所得杂化薄膜亲水性最佳。然而并非反应时间越短越好,反应时间低于 1 h 时,杂化溶胶中还含有一定量的水,与 HDDA 等混合后互溶性差,无法制成均匀透明的薄膜。

2.3 反应温度对薄膜亲水性的影响

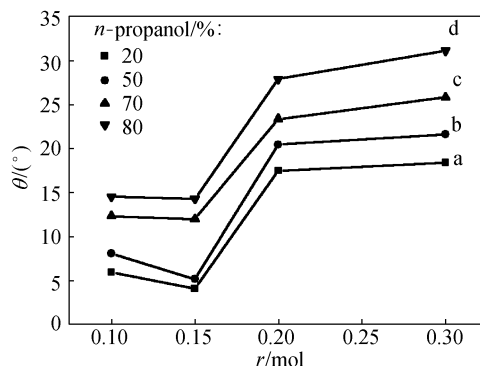
HPA 与硅溶胶混合物 ($r=0.15$) 在不同温度下反应 1 h 后所制备杂化薄膜的水滴接触角如图 6 所示(其中 60°C 时的数据对应的反应时间为 0.5 h)。从图中可以看出,随着反应温度的提高,薄膜的水滴接触角增大,即薄膜的亲水性降低。将 HPA 与硅溶胶混合物 ($r=0.15$) 在不同温度下反应直至杂化溶胶成块状凝胶。实验结果表明:反应温度提高,杂化溶胶凝胶所需时间减少。杂化溶胶在 40°C 时的凝胶时间为 225 min,而 60°C 时只有 35 min。这说明随着反应温度提高,硅溶胶本身 SiO_2 溶胶粒子间的脱水缩合加剧,导致其他条件相同的情况下,所得杂化溶胶羟基含量降低,杂化薄膜亲水性下降。而反应温度过低 ($<40^\circ\text{C}$),则不能将反应体系中的水除去,且不利于硅溶胶与 HPA 的缩合。因此,最佳的反应温度为 40°C。

2.4 HPA、正丙醇用量对薄膜亲水性的影响

HPA 是带有活性羟基的丙烯酸酯单体,将硅溶胶与 HPA 反应可使 SiO_2 溶胶粒子通过缩合反应接上丙烯酸酯基团,与之后加入的 HDDA 均匀混合,形成均一的涂膜液。图 7 是 HPA 用量 r 及正丙醇用量对水滴接触角的影响。当正丙醇用量相同时, $r=0.15$ 的薄膜水接触角最小,亲水性最好。 $r \geq 0.15$ 时,随着 r 值增大,薄膜的水接触角

也相应增大,亲水性降低。这是由于 r 值增大,与 HPA 反应消耗的羟基数量增加,且涂膜液组分中 SiO_2 溶胶粒子比例降低,成膜后单位面积上的羟基数量减少,从而导致接触角增大。 $r=0.1$ 时薄膜接触角比 $r=0.15$ 时稍高,这可能是因为 $r=0.1$ 的杂化溶胶在 HPA 与硅溶胶缩合完后, SiO_2 溶胶粒子间缩合也消耗了一定数量的羟基,导致在相同的反应时间里 $r=0.1$ 的杂化溶胶总羟基数量比更少,成膜后薄膜亲水性比 $r=0.15$ 时稍有下降。

由于杂化溶胶 A 黏度较大,因此在涂膜液中加入一定量正丙醇以减低涂膜液黏度。由图 7 可知, r 值一定时,接触角随着正丙醇加入量的增大而增大。这是因为正丙醇加入越多,涂膜液越稀,涂膜后薄膜单位面积上的羟基数量越少。不同 r 值制得的薄膜硬度基本相同,无正丙醇稀释时为 4H,随着正丙醇的加入,薄膜的硬度稍有下降。

图 7 HPA 用量及正丙醇加入量对水滴接触角的影响 ($T=40^\circ\text{C}$, $t=1\text{ h}$)Fig. 7 Effect of HPA and *n*-propanol's amount on contact angles of water drops ($T=40^\circ\text{C}$, $t=1\text{ h}$)

2.5 薄膜的亲水性及表面形貌

滴在薄膜上的水滴的铺展情况可反映薄膜的亲水性。在硅溶胶 (ml) 与 HPA (mol) 配比为 50 : 0.15、40°C 反应 1 h、涂膜液用 20% (质量) 正丙醇稀释时所制备的杂化薄膜其亲水性最好。水滴在该亲水薄膜上的铺展情况如图 8 所示。图下方阴影部分为玻璃基片,当蒸馏水滴到薄膜表面时,水滴会迅速铺展开来,形成一个很薄的圆形水面,从侧面看去形成以薄膜表面为对称轴上下对称的微凸曲面。图中测得薄膜的水接触角为 4.2° ,说明杂化薄膜具有优异的亲水性^[9]。

用场发射扫描电镜观察上述超亲水杂化薄膜的

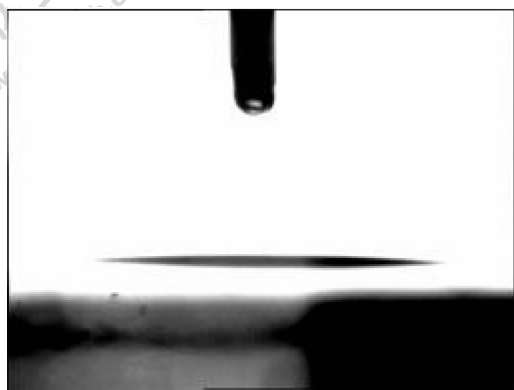


图 8 滴于亲水薄膜表面上蒸馏水滴的形貌

Fig. 8 Appearance of water dropped on hydrophilic film

表面形貌，如图 9 所示。从图 9 (a) 中可以看出，薄膜表面呈现多孔结构，小孔孔径在 $0.4 \sim 2 \mu\text{m}$ 左右。这可能是由于涂膜液中有有机组分、杂化溶胶组分及部分 SiO_2 溶胶粒子间自缩合组分共存，体系存在一定的分相，因而在紫外光固化、溶剂挥发后形成多孔结构。由红外光谱可知，薄膜的表面带有亲水的羟基基团。亲水性好的表面随着表面粗糙度的增加，亲水性变好^[10]。薄膜表面的大量微孔可产生二维毛细管力，有利于水滴在表面铺展，使薄膜水接触角降低^[11-12]。从图 9 (b) 中可以看出，薄膜的微观结构中有许多纳米级颗粒均匀地分散在膜层中，这些颗粒的粒径为 $30 \sim 70 \text{ nm}$ ，这与硅溶胶中 SiO_2 粒子的粒径相当，说明 SiO_2 粒子与 HPA 缩合具有丙烯酸酯基团后，能均匀的分散到丙烯酸酯涂膜液中，从而在紫外光固化后均匀分散于膜层中，通过其所具有的大量羟基基团使薄膜具有很好的亲水性。

3 结 论

(1) 将硅溶胶中 SiO_2 溶胶粒子与 HPA 缩合使其具有丙烯酸酯基团，在丙烯酸酯类涂膜液中均匀分散，紫外光固化得到了二氧化硅/丙烯酸酯杂化透明薄膜。

(2) 杂化薄膜的羟基含量是决定其亲水性能的关键因素。反应时间及反应温度对杂化薄膜的亲水性有很大影响，反应时间越长、反应温度越高，薄膜水接触角越大，亲水性越差。此外，硅溶胶与 HPA 配比及正丙醇用量对杂化薄膜的亲水性也有影响，HPA 及正丙醇用量增大时，薄膜亲水性变差。

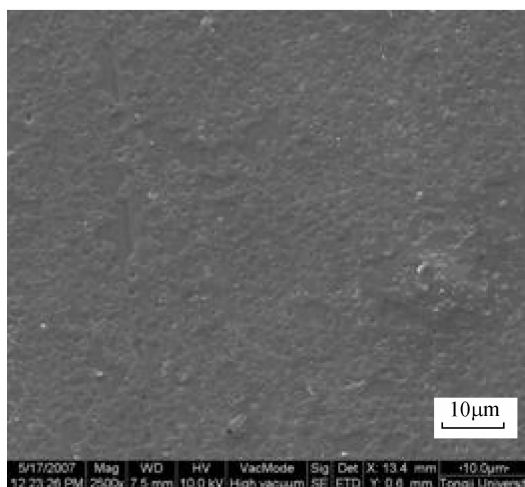
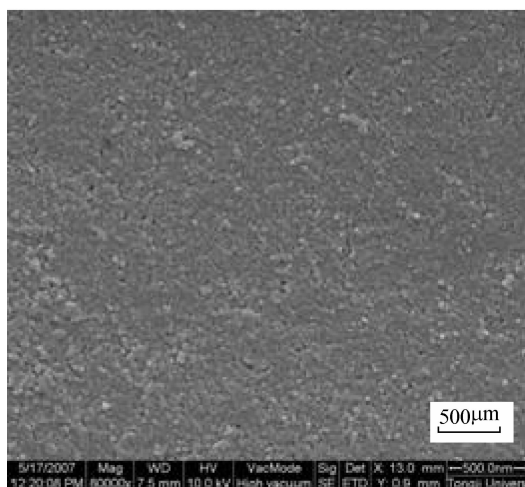
(a) $\times 2500$ (b) $\times 80000$

图 9 杂化薄膜场发射扫描电镜图

Fig. 9 Field emission SEM micrographs of hybrid film

(3) 在硅溶胶 (ml) 与 HPA (mol) 配比为 $50 : 0.15$ 、 40°C 反应 1 h、涂膜液用 20% (质量) 正丙醇稀释时所制备的杂化薄膜水接触角为 4.2° ，薄膜表面呈多孔结构，含有大量羟基，具有优异的亲水性。薄膜硬度在 4H 左右。

References

- [1] Ke Changmei (柯昌美), Wang Houzhi (汪厚植), Zhao Huizhong (赵惠忠), Qiang Min (强敏), Liu Xingzhong (刘兴重), Li Xuanke (李轩科). Research of polyacrylate-based organic-inorganic hybrid materials. *Advances in Fine Petrochemicals* (精细石油化工进展), 2005, 6 (5): 47-52
- [2] Wang Dehai (王德海), Jiang Ling (江禄). UV-curable Materials—Theories and Application (紫外光固化材料——理论与应用). Beijing: Science Press, 2001: 6-7
- [3] Zhang L, Zeng Z H, Yang J W, et al. Structure-property

- behavior of UV-curable polyepoxy-acrylate hybrid materials prepared *via* sol-gel process. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **87** (10): 1654-1659
- [4] Soppera O, Croutxe-Barghorn C. Real-time fourier transform infrared study of free-radical UV-induced polymerization of hybrid sol-gel (I): Effect of silicate backbone on photopolymerization kinetics. *J. Polym. Sci. Part A*, 2003, **41** (5): 716-724
- [5] Hoffmann H, Amberg-Schwab S, Bader H, *et al.* Inorganic-organic polymers with barrier properties for water vapor, oxygen and flavors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1999, **13** (1/2/3): 141-146
- [6] Gao Xia (高霞), Nie Jun (聂俊). Monitoring UV curing kinetics of bisphenol A epoxyresin with real time Fourier transform infrared spectroscopy. *Information Recording Materials* (信息记录材料), 2006, **7** (5): 4-7
- [7] Zhang Ling (张玲), Zeng Zhaohua (曾兆华), Yang Jianwen (杨建文), Chen Yonglie (陈用烈). Study on UV-curable polyurethane-acrylate hybrid materials prepared by sol-gel process. *Journal of Functional Polymers* (功能高分子学报), 2004, **17** (3): 442-446
- [8] Ren Hongbo (任洪波), Zhang Lin (张林), Du Aiming (杜爱明), Deng Longjiang (邓龙江). Fabrication of UV-curable acrylates/silica hybrid antireflective film. *High Power Laser and Particle Beams* (强激光与粒子束), 2004, **16** (5): 623-626
- [9] Li Ling (李玲). Self-cleaning Glass (自清洁玻璃). Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 5
- [10] Yu Jiaguo (余家国), Zhao Xiujian (赵修建), Zhao Qingnan (赵青南). Effects of surface morphology fo photocatalytic porous TiO₂ thin films on hydrophilicity. *Journal of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报), 2000, **28** (3): 245-250
- [11] Yu Jiaguo, Zhao Xiujian, Zhao Qingnan, *et al.* Preparation and characterization of super-hydrophilic porous TiO₂ coating films. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, **68** (1/2/3): 253-259
- [12] Yu Jimmy C, Yu Jiaguo, Tang Hung Yuk, *et al.* Effect of surface microstructure on the photoinduced hydrophilicity of porous TiO₂ thin film. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, **12** (1): 81-85