

溶胶-凝胶法制备疏水型 超低折射率膜层材料

何玫莹¹, 罗健辉^{2,3}, 杨博文¹, 夏碧波¹, 李远洋¹, 张书铭¹, 江波¹

(1. 四川大学化学学院, 绿色化学与技术教育部重点实验室, 成都 610064;

2. 中国石油勘探开发研究院采油工程研究所, 北京 100083;

3. 中国包装总公司纳米化学重点实验室, 北京 100083)

摘要 以正硅酸乙酯 (TEOS) 和甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 为共同前驱体, 羟丙基- β -环糊精 (HPCD) 为致孔剂, 水和乙醇为溶剂, 氨水为催化剂, 采用溶胶-凝胶法制备了 HPCD-SiO₂ 溶胶. 溶胶经过六甲基二硅氮烷 (HMDS) 改性后, 制得疏水型超低折射率膜层, 其最低折射率可达 1.05, 静态水接触角从 66.4° 上升至 128.7°. 以羟丙基- β -环糊精为致孔剂制得的膜层孔径约为 4 nm, 因而膜层不会因为孔径接近光波长的 1/4 而引起散射. 与传统的致孔剂泊洛沙姆 (F127) 等相比, 羟丙基- β -环糊精具有致孔效率高及折射率更低等优点, 在模板剂领域具有广泛的应用前景.

关键词 超低折射率; 溶胶-凝胶法; 疏水性; 羟丙基- β -环糊精

中图分类号 O631 **文献标志码** A

超低折射率膜层材料在微光学系统、光学传感器、光子晶体、多层膜层系统及绝缘层等领域中具有不可或缺的重要地位. 但目前可以获得的光学材料十分有限, 仅二氧化硅 (SiO₂, $n = 1.46$) 和二氟化镁 (MgF₂, $n = 1.39$) 具有较低的折射率 (n), 但仍未发现折射率低于 1.20 的致密材料.

通常, 人们采用向膜层中引入孔洞, 增加膜层孔隙率的方法制备低折射率多孔材料. 代表性的方法有相分离技术^[1]、化学腐蚀技术^[2]及斜角度膜法^[3]等, 但相分离技术和化学腐蚀技术在材料制备过程中不可避免地使用有毒和腐蚀性的溶剂, 而斜角度膜法的生产过程过于复杂, 环境要求苛刻, 无法达到工业生产的条件, 溶胶-凝胶法则可以有效避免这些缺陷. 我们^[4~7]设计并制备了折射率低至 1.10 的膜层材料, 在此基础上引入致孔性能优异的制孔剂羟丙基- β -环糊精^[8,9], 可以进一步增加膜层材料的孔隙率, 制备折射率更低的膜层材料. 膜层改性过程是制备低折射率膜层材料的必要步骤, 由于膜层的折射率与孔隙度成反向相关, 低折射率膜层的孔隙率很高, 导致膜层极易吸收环境中的水和杂质等而改变膜层的光学参数, 影响膜层使用, 甚至导致仪器损坏. 通过六甲基二硅氮烷 (HMDS) 改性处理可以将膜层内极性较大的—OH 基团取代之为—Si(CH₃)₃, 降低膜层势能与极性, 减少膜层对环境中的水分的吸收, 提升膜层材料的耐环境稳定性.

本文采用碱催化方法, 以甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 和正硅酸乙酯 (TEOS) 为共同前驱体, 制备膜层折射率较低的基底溶胶, 同时引入致孔剂羟丙基- β -环糊精 (HPCD), 进一步降低膜层折射率, 通过 HMDS 改性, 大幅提升了膜层的疏水性能, 有利于膜层在环境中的长期使用^[10~12].

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯 (TEOS), Acros 公司; 甲基三乙氧基硅烷 (MTES), Alfa-Aesar 公司; 乙醇和氨水

收稿日期: 2017-03-14. 网络出版日期: 2017-10-16.

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目 (批准号: 2014A-1001) 资助.

联系人简介: 江波, 男, 博士, 教授, 主要从事功能高分子研究. E-mail: jiangbo@scu.edu.cn

($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 体积分数 25%~28%), 成都科龙试剂公司, 乙醇经过二次蒸馏处理后使用; 羟丙基- β -环糊精(HPCD), Aladdin 公司; 泊洛沙姆(F127), Sigma-Aldrich 公司; 六甲基二硅氮杂烷(HMDS), Alfa-Aesar 公司; 实验用水为自制去离子水.

Horiba 型椭圆偏振光谱仪, 法国 Uvisel 公司; Lambda750 型紫外-可见(UV-Vis)分光光度计, 美国 PerkinElmer 公司; Innova 型原子力显微镜(AFM), 德国 Bruker 公司; S-4800 型扫描电子显微镜(SEM), 日本 Hitachi 公司; JEM-100CX 型透射电子显微镜(TEM), 日本 JEOL 公司; Autosorb SI 型表面及孔径分析仪, 美国 Quantachrome 公司; JGW-360B 型光学接触角测角仪, 承德市成惠试验机有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 致孔剂溶胶的制备 根据催化剂的不同, 溶胶-凝胶法可以大致分为酸催化法及碱催化法. 酸催化法形成的线形溶胶粒子在浸渍提拉法镀膜时排列比较整齐, 所形成的膜层体系致密度高, 折射率也较高; 而碱催化法所形成的球状粒子在堆积时不可避免地会留下缝隙, 所形成膜层的孔隙度较大, 折射率较低, 因此, 在制备超低折射率膜层时, 采用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 催化溶胶-凝胶法制备 HPCD- SiO_2 溶胶.

将 6.69 g 正硅酸乙酯与 8.59 g 甲基三乙氧基硅烷溶于 4.0 g 水和 138.13 g 乙醇的混合溶液中, 充分混合后, 加入 0.87 g $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及不同质量比的致孔剂 HPCD. 在 30 °C 条件下搅拌 2 h. 将混合液放置在密闭容器中, 于 25 °C 陈化 7 d, 制得 HPCD- SiO_2 溶胶.

用 F127 替代 HPCD 制备 F127- SiO_2 溶胶.

1.2.2 溶胶改性 待溶胶陈化完毕后, 分别向 HPCD- SiO_2 溶胶和 F127- SiO_2 溶胶中加入 HMDS[HMDS 的用量为溶胶中 SiO_2 质量的 2 倍(假设前驱体全部水解并转化为 SiO_2)]; 将改性溶胶在 30 °C 下充分搅拌 2 h, 在 25 °C 陈化 7 d, 保证改性过程反应完全.

1.2.3 膜层制备 以 BK7 玻璃及单晶硅片为基底材料, 镀膜前先将基底材料置于乙醇溶液中超声处理 10 min, 并用无尘布擦拭洁净. 在相对湿度为 30% 及 25 °C 的条件下采取浸渍提拉法分别制备以 HPCD 和 F127 为致孔剂的疏水型超低折射率膜层, 控制提拉速度以得到不同厚度的膜层. 镀膜后的膜层于 100 °C 热处理 2 h, 以稳定膜层结构, 再于 400 °C 煅烧 1 h, 完全除去膜层中的致孔剂, 制得所需疏水型超低折射率膜层材料, 分别标记为 HPCD 膜层和 F127 膜层.

2 结果与讨论

2.1 光学性能

表 1 为不同致孔剂及不同致孔剂含量时膜层的折射率 n (在 $\lambda = 632 \text{ nm}$ 处)及最大透过率 T_{max} 的数值. 其中 Γ 表示溶胶中致孔剂相对 SiO_2 的质量比, 由于 F127 在乙醇中的溶解度有限, 当加入 F127 的量超过 SiO_2 的 50% 后, 致孔剂易过量析出, 使溶胶不稳定而无法镀膜.

Table 1 Optical parameters of porogen HPCD and F127 with varying contents

Γ	HPCD		F127	
	Refractive index, n	T_{max} (%)	Refractive index, n	T_{max} (%)
0.10	1.101	97.47	1.098	97.18
0.15	1.080	96.54	1.094	96.98
0.20	1.056	95.28	1.092	96.52
0.30	1.046	94.58	1.103	97.22
0.50	1.058	95.40	1.116	97.99
0.75	1.063	95.67	—	—
1.00	1.075	96.29	—	—
1.50	1.085	96.81	—	—
2.00	1.096	97.30	—	—

表 1 结果显示, 2 种致孔剂膜层折射率的整体变化趋势相同, 均呈现“V”型变化, 这可能是因为, 在成膜的过程中有 2 种相反的因素影响膜层的折射率. 第一种因素是高温的作用, 使膜层中的致孔剂降解, 释放出原来所占的空隙, 导致膜层孔隙度上升, 折射率下降; 第二种因素是致孔剂中的亲水段

(基团)在煅烧的过程中与溶胶粒子表面的羟基基团发生缩合反应,使溶胶原有的网络结构收缩甚至坍塌,导致膜层折射率上升.对于2种致孔剂膜层来说,在折射率拐点前(HPCD, $\Gamma=0.3$, F127, $\Gamma=0.2$),第一个因素在膜层形成中占主导地位,膜层折射率随 Γ 的升高而降低;随着致孔剂含量的不断增加,过量的致孔剂附着在膜层网络结构上,使煅烧后的膜层收缩,导致折射率回弹.

膜层折射率研究结果表明, HPCD 的致孔性能明显优于 F127. 由 HPCD 制备的超低折射率膜层材料的最低折射率可达 1.05, 这是目前由溶胶-凝胶法制得的最低折射率的膜层. 与 $\Gamma=2$ 的 HPCD 膜层和 $\Gamma=0.15$ 和 0.2 的膜层折射率接近, 比较这 2 种膜层的最大透过率(T_{max})得知, $\Gamma=2$ 的 HPCD 膜层的最大透过率要比 F127 膜层减少 0.2%~0.3%, 依据 Apetz 等^[13]的研究, 这是由于 F127 膜层的孔径过大, 导致光在孔隙中发生散射, 影响膜层的光学性能.

采用膜层设计软件 TFCalc (Version 3.5, Software Spectra) 对膜层透过率曲线进行模拟, 其中设计参数 $n=1.051$ 、膜层厚度为 142 nm. 图 1 给出模拟曲线及透过率测量曲线测试结果. 2 条曲线变化趋势基本一致, 峰值均出现在 570 nm 处, 峰值相差不足 0.1%, 表明 $\Gamma=0.3$ 的 HPCD 膜层的光学参数与测试参数具有较高的匹配度.

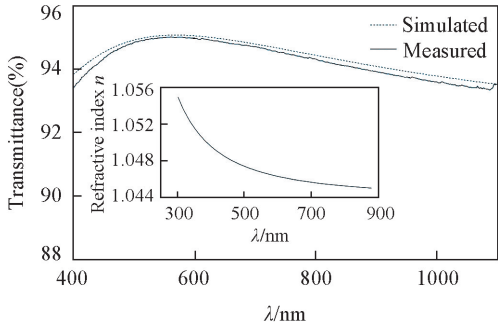


Fig.1 Measured transmittance spectrum of coatings with $m(\text{HPCD})/m(\text{SiO}_2) = 0.3$ (a) and the simulated spectrum of coatings with $n = 1.05$ (b)

Inset: the dispersion curve of the corresponding coatings.

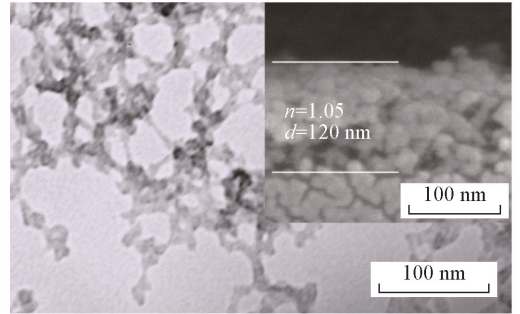


Fig.2 TEM image of sol particles with $m(\text{HPCD})/m(\text{SiO}_2) = 0.3$

Inset: SEM image of cross-section.

2.2 形貌结构

图 2 为 $\Gamma=0.3$ 的 HPCD-SiO₂ 溶胶的 TEM 照片. 可以看出, 溶胶中粒子聚集并链接形成三维网络结构^[4]. 将膜层镀制在单晶硅基底上, 采用 SEM (图 2 插图) 对膜层的截面及表面进行分析, 膜层的粒径约为 12 nm, 与 TEM 图像一致. 同时, 膜层内存在大量空隙, 符合膜层低折射率的光学特征.

2.3 孔径结构

HPCD 膜层的孔隙率及孔径大小对膜层的光学性能产生影响, 孔隙率的大小与膜层折射率呈反向相关, 而孔径大小则会影响膜层的光学性能. 图 3 给出高温煅烧前后 HPCD 膜层的氮气吸脱附曲线和孔径分布曲线.

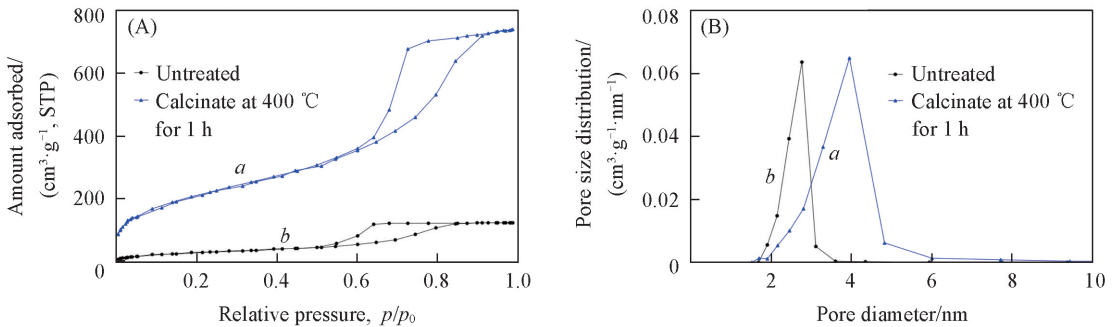


Fig.3 Nitrogen adsorption isotherms (A) and pore size distributions (B) for calcined HPCD-SiO₂ at 400 °C for 1 h (a) and the uncalcined one (b)

使用 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 公式分析后得知, 煅烧处理前 HPCD 附着在 HPCD 膜层中间, 此时 HPCD 膜层的比表面积及孔容量分别为 $158.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.206 \text{ cm}^3/\text{g}$. 煅烧后膜层中 HPCD 被除去, 膜层的主要网络状结构并未被破坏, 因此膜层的比表面积和孔容量均显著提高, 分别提升至 620.6 和 $1.055 \text{ cm}^3/\text{g}$. 由孔径分布曲线可以看出, 煅烧后膜层的孔径增大(由 2 nm 增大至 4 nm)但仍远小于可见光的 $1/4$ 波长, 可以忽略由此引起的光散射现象.

2.4 静态水接触角

膜层的静态水接触角数值可以衡量膜层在潮湿环境中的稳定性能. 高孔隙度、高表面能的膜层易向空气中吸收水分及其它杂质, 导致膜层光学性能改变, 影响膜层使用. 改性剂 HMDS 的加入可以将膜层中极性较大的亲水羟基取代为 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 降低膜层表面势能, 并提升膜层的疏水性能. 图 4 为改性前后溶胶粒子模型及其相对应的静态接触角图片. 可以看出, 经过改性膜层表面疏水性能明显提高, 其水静态接触角由 66.4° 上升至 128.7° , 说明经过改性膜层被赋予良好的疏水性能, 提升了膜层在潮湿环境中的使用效果及使用寿命.

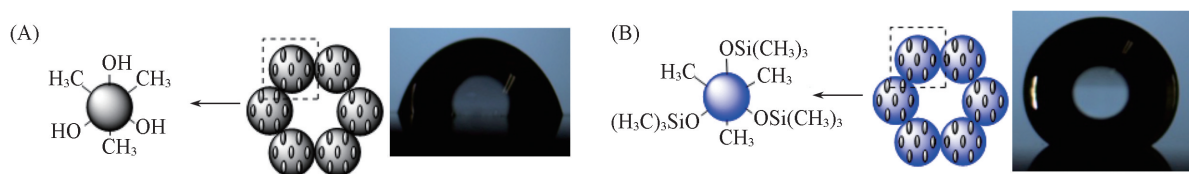


Fig.4 Model of particles of HPCD-SiO₂ sol before (A) and after (B) modification with HMDS and corresponding static contact angle images

3 结 论

采用溶胶-凝胶法, 以 TEOS 和 MTES 为共同前驱体, 制备了一种疏水型超低折射率膜层材料, 其折射率最低可达 1.05, 膜层呈现出三维网络状结构, 膜层孔径约为 4 nm , 经过 HMDS 改性后膜层静态水接触角达到 128.7° . 实验中引入羟丙基- β -环糊精作为致孔剂, 该致孔剂性能优异, 并具有较好的应用前景.

参 考 文 献

- [1] Walheim S., Schaffer E., Mlynek J., Steiner U., *Science*, **1999**, 283, 520—522
- [2] Hu M., Tian B., Wang X., Zhang J. Y., Zhang Z. S., *J. Funct. Mater.*, **2004**, 2, 223—224(胡明, 田斌, 王兴, 张景阳, 张之圣. 功能材料, **2004**, 2, 223—224)
- [3] Xi J. Q., Schubert M. F., Kim J. K., Schubert E. F., Chen M. F., Lin S. Y., Liu W., *Nat. Photonics.*, **2007**, 1, 176—179
- [4] Zhang Y. L., Zhao C. X., Wang P. M., Ye L. Q., Luo J. H., Jiang B., *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 13813—13816
- [5] Zhang X. X., Cai S., You D., Yan L. H., Lv H. B., Yuan X. D., Jiang B., *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, 4361—4365
- [6] Cai S., Zhang Y. L., Zhang H. L., Yan H. W., Lv H. B., Jiang B., *ACS Appl. Mater. Interface*, **2014**, 6, 11470—11475
- [7] Zhang X. X., Zhuang M. Y., Lin M. Y., Ye L. Q., Jiang B., *J. Funct. Mater.*, **2014**, 22, 22143—22146(张欣向, 庄梦云, 林明月, 叶龙强, 江波. 功能材料, **2014**, 22, 22143—22146)
- [8] Yim J. H., Lyu Y. Y., Jeong H. D., Song S. A., Hwang I. S., Hyeon-Lee J., Mah S. K., Chang S., Park J. G., Hu Y. F., Sun J. N., Gidley D. V., *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, 13(5), 382—386
- [9] Yim J. H., Seon J. B., Jeong T. D., Pu L. Y. S., Baklanov M. R., Gidley D. W., *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, 14(3), 277—282
- [10] San Vicente G., Bayon R., German N., Morales A., *Solar Energy*, **2011**, 85(4), 676—680
- [11] Ye L. Q., Zhang X. X., Xiao B., Ye H. P., Jiang B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2012**, 33(5), 897—901(叶龙强, 张欣向, 肖波, 业海平, 江波. 高等学校化学学报, **2012**, 33(5), 897—901)
- [12] Wang L., Zhou H. W., Jiang W. Y., Huang C., Yi Y., *Fine Chem.*, **2016**, 3, 252—258(王丽, 周宏伟, 蒋文远, 黄畴, 易英. 精细化工, **2016**, 3, 252—258)
- [13] Apetz R., van Bruggen, Michel P. B., *J. Am. Ceram. Soc.*, **2003**, 86(3), 480—486

Sol-gel Preparation of Hydrophobic Silica Coating-materials with Ultralow Refractive Index[†]

HE Meiyang¹, LUO Jianhui^{2,3}, YANG Bowen¹, XIA Bibo¹, LI Yuanyang¹,
ZHANG Shuming¹, JIANG Bo^{1*}

(1. Key Laboratory of Green Chemistry and Technology, College of Chemistry,
Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China;
3. Key Laboratory of Nano Chemistry, China National Packaging Corporation, Beijing 100083, China)

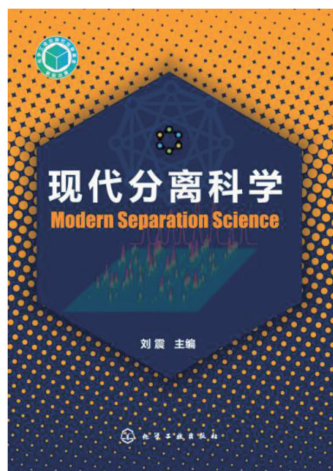
Abstract Using methyltriethoxysilane (MTES), tetraethylorthosilicate (TEOS) as co-precursors and hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD) as porogen, ultralow refractive index films were prepared based on a base-catalysed sol-gel process. After further modification by hexamethylsilazane (HMDS), the lowest refractive index of these silica coatings obtained from the hybrid sol were 1.05 and the static water contact angles of the coatings increased from 66.4° to 128.7°. The data showed that the films prepared with HPCD as porogen got a pore diameter around 4 nm. Compared with those templates such as poloxamer (F127), HPCD not only perform well in decreasing the refractive index of films, but also eliminate light scattering caused by mesopore of the film, will have potential value in the field of surfactant-templated methods.

Keywords Ultralow refractive index; Sol-gel method; Hydrophobic; Hydroxypropyl- β -cyclodextrin

(Ed.: W, Z)

[†] Supported by the Scientific Research and Technology Development Project of China National Petroleum and Natural Gas Co., Ltd. (No.2014A-1001).

化学工业出版社 化学专业图书推荐



《现代分离科学》

刘震 主编

本书注重系统性、科学性、实用性和前沿性的统一。在内容组织上,既介绍基本概念与基本原理,使读者了解相关学科的基础理论,又涵盖学科新进展,融入近年来发展起来的新方法、新技术及其应用,反映21世纪学科的发展状况,起到开拓思维与培养创新能力的作;在深度和广度上,除了满足有较深专业知识的读者的需要,还兼顾对分离科学涉足较浅的相关专业的读者的需要。

➤ 书号: 9787122301574

定 价: 98.00 元

➤ 开本: B5

出版日期: 2017年8月

如需更多图书信息,请登录 www.cip.com.cn 服务电话: 010-64518888, 64518899 (销售中心)