

有机玻璃表面增强增透的研究

张超, 林金平, 陈建岁, 林国良*

(厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用溶胶-凝胶体系制备光学塑料(有机玻璃:PMMA)表面增强的有机硅树脂涂层, 制得 Si - O - Si 刚性交联网络涂层, 具有良好的耐磨性及附着力, 其表面平整、光滑, 同时对 PMMA 基板的透光性具有明显的改善. 并通过红外吸收光谱(FT-IR)、紫外分光光度计(UV-vis)等手段, 对涂层固化过程及各项性能进行表征.

关键词: 溶胶-凝胶; 有机硅树脂; 有机玻璃; 表面增强; 透光性

中图分类号: TQ 021

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2008)03-0379-04

光学塑料具有质轻、耐冲击、易于加工成型等特点, 作为光学材料的重要分支正日益蓬勃的发展起来^[1]. 然而, 与光学玻璃相比, 光学塑料表面硬度低, 耐磨性、耐刮伤性及耐溶剂性差, 在使用过程中常因表面易于擦伤或环境腐蚀形成的斑点而导致光学性能的下降, 从而严重制约了光学塑料在高性能光学器件上的应用^[2]. 而通过对光学塑料进行表面增强处理可以在保证良好透光性的前提下, 对光学塑料表面起到很好的保护作用, 改善表面的机械性能, 提高其使用寿命, 对扩大光学塑料在不同领域的应用有很大帮助.

国外从 60 年代起就已经开始致力于光学塑料表面的有机硅耐磨涂层研究, 相比之下国内的研究起步较晚, 性能优良的产品较少. 与国外同类产品相比, 国内的增硬涂层或是耐磨性能较差, 或是储存稳定性较差(一般不超过 3 个月至半年即有颗粒析出), 目前国内所用的高性能有机硅增硬涂层主要依靠进口.

本文旨在尝试采用不同的酸性催化体系, 在保证涂层高表面硬度及良好透光性的前提下, 利用二烷氧基硅烷增强涂层的韧性并提高溶胶产品的存储稳定性. 接着在最常见的光学塑料——有机玻璃(PMMA)表面制得有机硅树脂涂层, 对其涂层形貌、结构进行观察分析, 结果表明该涂层与基材具有良好的粘附性, 涂层表面光泽好, 有效提高了有机玻璃的表面强度, 改善其耐刮伤性及透光性能.

1 实验部分

1.1 实验原料

正硅酸乙酯 (TEOS, AR); 二甲基二甲氧基硅烷

(DMDMOS, AR); 甲基三乙氧基硅烷 (MTMS, AR); -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (-GPTMS, AR); 浓盐酸 (AR); 大孔树脂; 无水乙醇 (AR); 异丙醇 (AR).

1.2 仪器和设备

红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet AVATAR 360); 紫外分光光度计 (UNICAM UV-300); 铅笔硬度法 (GB/T 6739 - 1996).

1.3 溶胶制备

将正硅酸乙酯用一定配比的乙醇及异丙醇混合溶剂稀释, 在酸性(稀盐酸或大孔树脂)催化条件下反应一段时间后, 加入甲基三乙氧基硅烷继续水解、预缩聚, 控制体系 pH 值 4~5 之间, 接着滴加二甲基二甲氧基硅烷 (DMDMOS) 及 -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (-GPTMS) 于三颈瓶内, 以无水乙醇、异丙醇为溶剂, 在设定温度下充分搅拌使其混合均匀, 陈化过滤, 制得溶胶.

1.4 涂层的制备及固化

将有机玻璃板依次经过铬酸试剂浸泡、蒸馏水冲

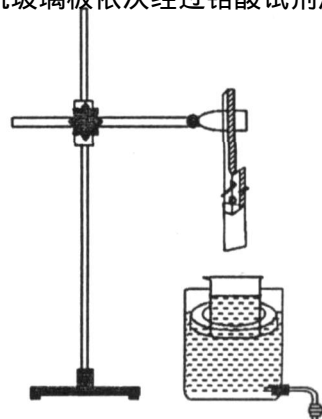


图 1 自制提拉法涂覆装置

Fig. 1 Device for coating

收稿日期: 2007-08-21

* 通讯作者: clgllin@sina.com

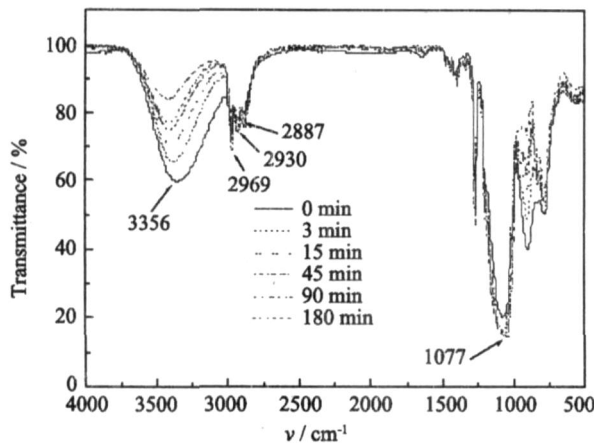


图2 涂层在 80 °C 下固化过程中红外谱图随时间的变化

Fig. 2 FT-IR of the coating after curing under 80 °C

洗 超声波振荡清洗 烘干过程,置干燥箱备用;自行搭建的装置进行提拉法涂覆(图 1);涂覆好的有机玻璃置于预设温度为 80 °C 的烘箱中,烘干固化 3 h.

2 结果与讨论

2.1 涂层固化过程机理分析

在 KBr 压片上涂覆制备好的有机硅溶胶涂层,通过红外光谱分析检测 80 °C 固化过程中各官能团位置随时间的变化情况,如图 2 所示;图 3 是根据图 2 中一些官能团, - OH ($3\ 356\ \text{cm}^{-1}$)^[3], - CH₃, - CH₂ ($2\ 969, 2\ 930, 2\ 887\ \text{cm}^{-1}$)^[4] 和 Si - O - Si ($1\ 077\ \text{cm}^{-1}$)^[3] 的吸收峰(积分)随时间的变化情况.

从图 2、3 分析, - CH₃, - CH₂ ($2\ 969, 2\ 930, 2\ 887\ \text{cm}^{-1}$) 基团的吸收峰位置,及其积分在整个固化过程中基本没有变化,说明溶剂(乙醇、异丙醇)在预干燥过程中已经基本挥发;在 $3\ 356\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰主要是由 - OH(Si - OH) 基的伸缩振动引起的,随着固化时间的延长该处的吸收峰(积分)显著减弱,吸收峰的位置也逐渐向高波数方向移动,说明涂层中羟基的含量逐渐降低,其原因可能是:涂层中的 Si - OH 基团之间或 Si - OH 与 Si - O - C₂H₅ 之间进行羟基间的脱水缩合反应,形成 Si - O - Si 键;从 $1\ 077\ \text{cm}^{-1}$ 处 Si - O - Si 的吸收峰峰高逐渐增强的现象可以断定涂层内的确发生了固化缩合反应;图 3 中, Si - OH 和 Si - O - Si 的吸光度在固化的初始阶段变化较快,而后期变化较不明显,因为在固化的初始阶段,大部分 Si - OH 中的羟基是以缔合的状态存在,缔合的羟基之间容易脱水交联,而随着固化时间的延长,形成的 Si - O - Si 交联网络刚性越来越强,羟基数目越来越少,难于相遇脱水缩合^[5].

2.2 溶剂的选择

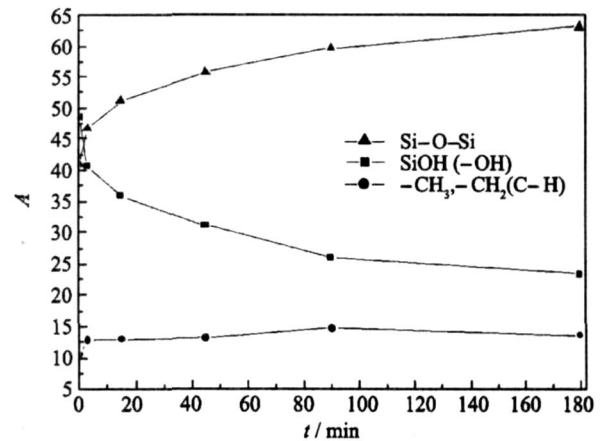


图3 涂层在 80 °C 下固化过程中吸收峰(积分)随时间的变化

Fig. 3 The absorbance of the coating after curing under 80 °C

在溶剂的选择上,要求建立最佳水解预聚物反映条件的同时,又能调节涂料的工艺性能和使用性能——单体及水解产物都能较好的分散在溶剂中,有利于生成微观组成的均匀硅树脂预聚物,从而避免形成局部的微小的凝胶中心,提高硅树脂的储存稳定性.合适的溶剂可以使得硅醇的浓度降低,减慢羟基相互作用的速度,防止过早凝胶化,延长使用寿命,这是改善贮存期的一种有效途径.

沸点应在 70 ~ 130 °C 之间^[6],如果沸点太低,溶剂从涂层中挥发太快,容易导致涂层微观结构上的缺陷,使其耐擦伤性能降低;沸点太高,溶剂不易挥发,造成表面干燥时间过长,期间涂层易收到外界因素的影响,导致膜表面光洁度降低.

考虑到有机玻璃的热形变温度,所以我们选用沸点在 70 ~ 80 °C 附近的溶剂,同使用单一乙醇或异丙醇溶剂体系相比较而言,选用乙醇、异丙醇共用二者沸点有一定梯度差的混合溶剂,能更好控制涂层的干燥速度:在挥发的第一阶段^[7],乙醇已经基本挥发掉,使涂层粘度提高,降低了湿膜流挂的倾向;而挥发较慢的异丙醇能在第二阶段^[7]保持足够低的粘度来促进流平和使加热固化时可能发生爆孔现象减至最小;有效的控制涂层的干燥速度及表面张力使涂层在基材表面达到最优的铺展效果.

2.3 酸催化剂用量对溶胶涂层硬度及存储稳定性的影响

从表 1 可以看出,在 HCl 体系中,随着 HCl 用量增加,涂膜效果由差变好再变差,存储稳定性则是呈现逐渐下降的趋势;当 $n_{\text{HCl}}/n_{\text{Si-O}} = 0.04$ 时,涂膜效果最好,存储稳定时间最长,这是因为在 HCl 催化条件下,

H⁺ 含量直接影响 Si - OR 的水解速度,当 H⁺ 用量较多时,水解反应剧烈,在短期内迅速生成大量的胶粒,胶粒间的距离较小,容易缩合为较大的颗粒形成半固体状凝胶;若 HCl 用量太少,体系中 H⁺ 浓度太低,反应速度慢,不能有效水解;大孔树脂催化条件下,随着大孔树脂用量的增加同样会出现类似 HCl 体系的现象,同时发现,在相同的硬度情况下,采用大孔树脂催化剂的体系存储稳定性要优于 HCl 的体系,原因可能是大孔树脂中水分含量少,而 HCl 体系中水分含量的增加导致其存储稳定性下降.

表 1 不同酸催化剂及其用量的影响

Tab.1 The influence of different amount and kinds of acid

摩尔比	涂膜效果	硬度 / H	存储稳定性/d
$n_{HCl} / n_{Si-O} = 0.01$	铺展效果不佳	3	270
$n_{HCl} / n_{Si-O} = 0.04$	平整、光滑	5	180
$n_{HCl} / n_{Si-O} = 0.1$	有半固体状凝胶析出	4	100
$n_{大孔树脂} / n_{Si-O} = 0.02$	铺展效果不佳	4	300
$n_{大孔树脂} / n_{Si-O} = 0.12$	平整、光滑	5	270
$n_{大孔树脂} / n_{Si-O} = 0.2$	有半固体状凝胶析出	4	90

2.4 溶胶组成对耐磨性能的影响

通过铅笔硬度测试法对有机玻璃涂层进行耐磨性测试,其测试结果表明涂覆涂层的有机玻璃硬度从 2 H 提高到 5 H,并且涂层与有机玻璃基材具有优异的粘附性.

表 2 溶胶组成与硬度的关系

Tab.2 The relationship between the components of sol-gel and hardness

n_{TEOS}	n_{TMMS}	$n-GPTMS$	硬度/H
2	2	1	3
2	2	1.5	5
2	2	2	3
1	3	1	4
1	3	1.5	4
1	3	2	5

注:溶胶体系中 DMDMOS 配比固定.

从表 2 看出,并不是随着 TEOS 比例的增加铅笔硬度值也增大,同时涂层还出现零星分散的凝胶状颗粒,造成局部透光性的降低.可能的原因是,当体系的 TEOS 含量较低时,TEOS 水解后形成大比表面的 Si - OH,与 - GPTMS 水解产物间有较强的相互作用

力,提高涂层的机械性能;而当体系的 TEOS 含量较高时,伴随着 TEOS 水解后体系中 Si - OH 键数目的增加,加速 Si - OH 键之间的缩合机率,致使体系中 SiO₂ 溶胶颗粒的形成、析出,对涂层最后的物理性能产生不利的影响.

当 R/Si < 3/2 时,适当改变 R/Si 的值,可以得到不同性能的聚合物. R/Si 越小,即三官能或四官能团的 Si - OH 单元比例高时,固化后的树脂交联度越高,硬度越大;R/Si 越大,即三官能或四官能团的 Si - OH 单元比例小时,固化后的树脂交联度越低,硬度越小;所以在保证涂层良好透光性的前提下,较小的 R/Si 值有助于提高涂层的硬度.

2.5 溶胶组成对涂层透光性的影响

PMMA 基材涂膜前后的紫外-可见光透光率曲线如图 4 所示,通过比较可以看出,涂膜后的 PMMA 在可见光区的透光率略有增加,说明涂层对基材有一定的增透效果.

通过不同配伍的 TEOS、- GPTMS 紫外-可见光谱比较,当 $n_{TEOS} / n_{GPTMS} < 2$ 时,随着 - GPTMS 用量的增加在 600 ~ 800 nm 的波长区透光率有所增加,但在 400 ~ 600 nm 波长范围内透光率却略有下降,初步认定是由于 - GPTMS 链段间的少量聚集造成的,因为涂层是以无机相作为连续相, - GPTMS 连接于无机网络中,而 - GPTMS 水解后链段上带有的极性较大的羟基,使链段间存在较强的氢键或是脱水缩合的可能.因此,随着 - GPTMS 含量的增大,促进链段间的相互作用,容易形成一定规模的聚集态,这些聚集态能使进入涂层的部分光线产生散射损失,造成涂层透光率的下降.

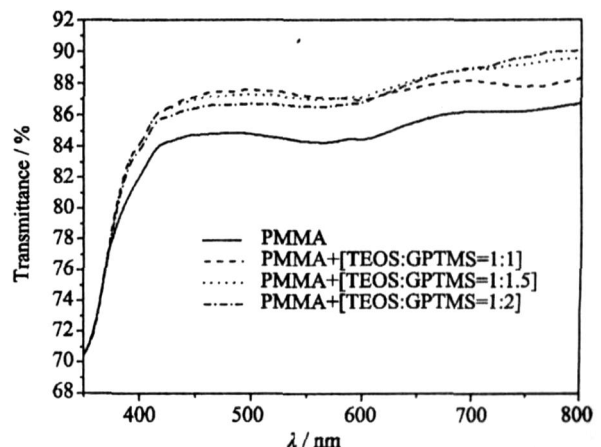


图 4 PMMA 涂层前后紫外-可见光谱图

Fig.4 UV-vis spectrophotometer of PMMA before and after coating

3 结 论

(1) 随着涂层固化时间的增长, Si - OH 基团间的脱水缩合反应进行的更加彻底, 形成 Si - O - Si 刚性交联网络;

(2) 乙醇、异丙醇两组分共用的混合溶剂能更好控制涂层的干燥速度及表面张力, 使得涂层在 PMMA 上能够达到更好的铺展效果;

(3) 采用大孔树脂作酸催化剂的体系在相同硬度的情况下其存储稳定性要优于 HCl 体系;

(4) 当 $R/Si < 3/2$ 时, 适当改变 R/Si 的值, 可以得到不同性能的聚合物; 当 $n_{TEOS} : n_{-GPTMS} < 2$ 时, 随着 -GPTMS 含量的增加, 涂层在低波长区 (400 ~ 600 nm) 透光率有所下降;

(5) 采用溶胶-凝胶法, 制得的有机硅树脂涂层表面平整、光滑, 具有良好的附着力, 硬度从 2 H 提高到 5 H, 对 PMMA 基板有很好的保护作用, 同时透光性能具有明显的改善。

参考文献:

- [1] 何子博, 苏葆辉, 冉均国, 等. 树脂镜片抗磨加硬膜层的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(7): 41 - 44.
- [2] 王生杰, 佘庆法, 范晓东. 功能性有机硅涂层材料[J]. 涂料工业, 2005, 36(6): 48.
- [3] Que W, Sun Z, Zhou Y, et al. Optical and mechanical properties of TiO_2/SiO_2 /organically modified silane composite films prepared by sol-gel processing[J]. Thin Solid Films, 2000, 359(2): 177 - 183.
- [4] 何涛, 高长有. 双组分有机硅涂料及其对有机玻璃表面的增强作用[J]. 有机硅材料, 2006, 20(6): 288 - 291.
- [5] Almeida R M, Guitton T A, Pantano Jr G C. Characterization of silica gels by infrared reflection spectroscopy[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990, 121(1/3): 193 - 197.
- [6] 高长有, 杨柏, 沈家骢, 等. 有机硅耐磨透明涂料[J]. 高分子通报, 1996(2): 120 - 125.
- [7] Zeno W, Frank N, Peter S. 有机硅涂料科学和技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

Study of Improving the Hardness and Transparency of the Surface of Poly(methylmethacrylate) (PMMA)

ZHANG Chao, LIN Jin-ping, CHEN Jian-sui, LIN Guo-liang*

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Silicone resin used for improving the scratch and abrasion resistance of the surface of optical plastics poly(methylmethacrylate) (PMMA) was prepared by sol-gel process with TEOS, DMDMOS, MTMS, -GPTMS in varying environments (as HCl and macroporeticular resin). The silicone resin coating of highly cross-linked Si - O - Si network structure has smooth surface which improves the scratch and abrasion resistance of the surface. With the trace amount of DMDMOS, the tenacity of silicone resin coating can be obviously improved. Compared with the HCl environment, it can better evaluate the storage stability of the system of silicone resin under the help of macroporeticular resin. The process of curing was studied by fourier transform infrared (FT-IR), and the final properties were tested by UV-vis spectrophotometer and the standard of hardness testing. The silicone resin coating after curing not only offered outstanding mechanical properties but also provided a higher transparency. Results of the index of pencil hardness of PMMA can increase from 2 H to 5 H, which means that by this method the surface of PMMA can be well protected after coating.

Key words: sol-gel; silicone resin; PMMA; hardness surface; transparency