

学校编码: 10384
学号: 20720091150072

分类号____密级____
UDC____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

有机硅/TiO₂耐擦伤透明涂层的研究

Study on the scratch-resistance and transparent
organic silicone/TiO₂ film

曾小兰

指导教师姓名: 林国良 副教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2012 年 5 月

论文答辩时间: 2012 年 6 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

聚碳酸酯(PC)由于具有质轻、耐冲击、高透光率、易于加工成型等优点,被广泛应用于光学领域。与光学玻璃相比,PC 表面硬度低,在日常使用过程中表面易擦伤而影响其正常使用,通过溶胶—凝胶法在 PC 表面上制备增硬耐擦伤的有机硅涂层,在保证良好透光率的前提下,可提高 PC 的使用寿命。然而,由于有机硅涂层与 PC 的折射率差别较大,制约了 PC 在高性能光学器件上的应用。近年来,高折射率的有机硅增硬涂层成为了研究热点。其中,通过溶胶—凝胶法将 TiO_2 引入到有机硅涂层中可以获得折射率连续可调的高折射率的增硬耐擦伤涂层,并且加工工艺简单、价格低廉。

本文采用溶胶—凝胶法,以正硅酸乙酯、硅溶胶、甲基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷和钛酸正丁酯等为前驱体,以盐酸为催化剂,醋酸为钛酸正丁酯的水解稳定剂,乙醇为溶剂,制备了储存稳定性良好(可稳定储存一年以上)的有机硅/ TiO_2 复合溶胶。复合溶胶经涂膜固化制得高折射率的耐擦伤复合涂层。涂层对 PC 附着力可达到 0 级,在可见光范围内的透光率大于 90%;并系统研究了水解条件及组成对复合溶胶及涂层的性能的影响,得到如下结果:

- (1) 含水量对有机硅/ TiO_2 复合溶胶的稳定性及涂层性能有很大的影响,当含水量 $\text{H}_2\text{O}:\text{OR}=1\sim 1.5$ 时,溶胶的陈化时间最短,涂层的显微维氏硬度值最高;控制含水量 $\text{H}_2\text{O}:\text{OR}<1.5$ 及空气湿度小于 60%,可以避免涂膜的发白。
- (2) 聚酯附着力增进剂可有效提高涂层对 PC 的粘接性能,其最佳掺入量为 1%,涂层的附着力为 0 级,在经受 70°C 热水处理 1h 后的附着力仍可达到 2 级。
- (3) 有机硅/ TiO_2 复合溶胶组成对涂层的硬度、折射率都有较大的影响。当

TiO₂ 含量在 4.99%~32.09% 范围内时, 涂层在入射光波长为 467.9nm 处的折射率在 1.5087~1.5778 之间连续可调, 经线性拟合得到 TiO₂ 含量与折射率的线性方程为: $n=0.2442w\%+1.4941$ 。当涂层中 TiO₂ 含量为 32.09% 时, 涂层在入射光波长为 467.9nm 处的折射率为 1.5778, 透光率达到 90%, 铅笔硬度为 4H, 涂层与 PC 表面附着力为 1 级。(4) 在维持涂层的折射率相等的条件下 (即组成中 Ti 原子与 Si 原子的摩尔比保持不变), 以 SiO₂ 溶胶取代正硅酸乙酯制备 SiO₂ / 有机硅/TiO₂ 复合涂层, 可以进一步提高涂层的硬度。当反应组成配比 SiO₂:MTES:GPTMS:TPOT=1:2:4:4.5 和 2:0:5:4.5 时, 在 120℃ 下固化 3h 后可得到无裂纹的涂层, 其显微维氏硬度值可达到 66.49 和 68.95, 涂层经过破坏性擦伤测试后表面无肉眼可见的划痕产生, 涂层的透光率大于 88%。

关键词: 溶胶—凝胶; 有机硅; 高折射率; 二氧化钛

Abstract

Polycarbonate (PC) has the advantages of light weight, high impact resistance, and high transmittance. Besides, it can be easily processed and molded, etc, so it is widely used in various fields of optics. However, the low scratch-resistance and surface hardness of PC shorten its service life. By adding the organic silicone film with high scratch-resistance and high transmittance on PC through Sol-Gel method, we can extend the service life of PC.

The great disparity of refraction index between PC and organic silicone film restrict the application on the precision optical instruments. Recently, it is a hotspot that research on hard organic silicone film with high refractive index. Furthermore, TiO_2 can be introduced into the organic silicone film by Sol-Gel method, so we can obtain the hybrid film with continuous refraction index. And the process is simple and inexpensive.

By using classic Sol-Gel method, the TEOS、 SiO_2 sol、MTES、GPTMS and TPOT as precursors, HCl as catalyst, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ as solvent, together with CH_3COOH as TPOT hydrolysis stabilizer, we got the organic silicone/ TiO_2 composite sol with good storage stability(more than one year). After being coated and cured, the film had perfect adhesion of 0 class to PC, and high transmittance of above 90% in the range of visible light. Besides, we systematically studied the effect of hydrolysis conditions and the composition on the properties of the composite sol and film. The experimental results were as follows:

(1) The reaction water had great effect on the storage stability of composite sol and properties of film. When the reaction water was $\text{H}_2\text{O}:\text{OR} = 1:1 \sim 1.5:1$, the aging time of sol was the shortest and the Vickers hardness of film was the largest. With

$\text{H}_2\text{O}:\text{OR} < 1.5:1$ and air humidity less than 60%, the sol film on PC surface could avoid becoming white.

(2) Polyester adhesive enhancer effectively improved the adhesion property of the film on PC, and the best addition amount was 1%. The adhesion of the film on PC reached 0 class and still reached to II class after soaking in 70°C hot water.

(3) The reation composition also had great effect on the hardness and refractive index of film. When the weight percent of TiO_2 was in the range of 4.99% ~ 32.09%, the refractive index of the films at 467.9nm could be adjusted continuously from 1.5087 to 1.5778. And the linear equation of the weight percent of TiO_2 and refractive index was $n=0.2442w\%+1.4941$. When the weight percent of TiO_2 reached 32.09%, the refractive index of film was 1.5778 at 467.9nm and the transmittance reached 90%. The film's pencil hardness was 4H and had good adhesion of I class to PC.

(4) To further improve the hardness of film, under the premise of ensuring the high refractive index of the film, we used SiO_2 sol instead of TEOS to prepare SiO_2 /silicone / TiO_2 hybrid film. When the composition ratio was $\text{SiO}_2:\text{MTES}:\text{GPTMS}:\text{TPOT}=1:2:4:4.5$ and $2:0:5:4.5$, we obtained crack-free films after 3h curing at 120°C, and the Vickers hardness reached 66.49 and 68.95. No visible scratches occurred after destructive scratch test on the films. And the transmittance of the films reached over 88%.

Keywords: Sol-Gel; silicone; high refractive index; titanium dioxide.

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 前言	1
1.1 光学塑料	1
1.2 耐擦伤硬质薄膜的研究	5
1.3 溶胶—凝胶技术	7
1.3.1 溶胶—凝胶法的原理.....	7
1.3.2 溶胶—凝胶法制备有机/无机复合材料的方法.....	9
1.3.3 溶胶—凝胶法制备有机/无机复合材料的特点	10
1.3.4 基于溶胶--凝胶法制备有机/无机硬质复合涂层的研究工作	11
1.4 高折射率的有机/无机硬质复合涂层	13
1.5 研究目的及内容	17
第二章 有机硅/TiO₂ 复合溶胶及涂层的制备	19
2.1 实验部分	19
2.1.1 实验试剂和仪器.....	19
2.1.2 溶胶及涂层的制备.....	20
2.1.3 测试及表征方法.....	21
2.2 结果与讨论	22
2.2.1 溶胶的制备及性能表征.....	22
2.2.1.1 钛酸正丁酯水解稳定剂的选择.....	22
2.2.1.2 有机硅前驱体的选择.....	25
2.2.1.3 有机硅水解催化剂的选择.....	26

2.2.1.4 溶剂的选择.....	26
2.2.1.5 溶胶的陈化时间.....	27
2.2.1.6 溶胶的胶凝时间.....	28
2.2.1.7 溶胶的稳定性.....	29
2.2.2 涂层的制备及性能表征.....	30
2.2.2.1 空气湿度对溶胶成膜后表观形貌的影响.....	30
2.2.2.2 涂层的红外光谱分析.....	31
2.2.2.3 差示扫描量热分析和热失重分析.....	33
2.2.2.4 涂层断面的光学显微镜图.....	35
2.2.2.5 涂层的微结构.....	36
2.2.2.6 涂层的透光率.....	37
2.2.2.7 涂层的硬度.....	38
2.2.2.8 涂层的附着力.....	42
2.3 本章小结	45
第三章 TiO₂ 含量对有机硅/TiO₂ 复合溶胶及涂层性能的影响	47
3.1 实验部分	47
3.1.1 实验试剂和仪器.....	47
3.1.2 溶胶及涂层的制备.....	47
3.1.3 测试及表征方法.....	48
3.2 结果与讨论	49
3.2.1 溶胶的胶凝时间.....	49
3.2.2 溶胶的稳定性.....	50
3.2.3 热失重分析.....	51
3.2.4 涂层的微结构.....	52
3.2.5 涂层的硬度及附着力.....	53

3.2.6 涂层的折射率.....	56
3.2.7 涂层的透光率.....	58
3.3 本章小结	59
第四章 SiO₂/有机硅/TiO₂ 复合溶胶及涂层的研究	61
4.1 实验部分	61
4.1.1 实验试剂和仪器.....	61
4.1.2 溶胶及涂层的制备.....	62
4.1.3 测试及表征方法.....	62
4.2 结果与讨论	63
4.2.1 实验条件的探索.....	63
4.2.1.1 反应组成配比的研究.....	63
4.2.1.2 溶剂的选择.....	64
4.2.1.3 反应温度对溶胶储存稳定性的影响.....	65
4.2.2 溶胶的透光率.....	66
4.2.3 空气湿度对溶胶成膜后表观形貌的影响.....	67
4.2.4 涂层的硬度及附着力.....	68
4.2.5 涂层的透光率.....	69
4.3 本章小结	69
全文总结	71
参考文献	73
硕士期间发表论文	83
致 谢.....	84

Table of Contents

Abstract.....	I
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Optical plastic	1
1.2 Research on the hard and scratch-resistant films	5
1.3 Sol-Gel Technique.....	7
1.3.1 Principle of Sol-Gel method	7
1.3.2 The preparation of organic/inorganic composite materials by Sol-Gel	9
1.3.3 Feature of the Sol-Gel method	10
1.3.4 Research on the hard organic/inorganic composite film by Sol-Gel	11
1.4 The organic/inorganic composite film with high refractive index	13
1.5 Purpose and content of this thesis	17
Chapter 2 Preparation of the organic silicone/TiO₂ composite sol and film	19
2.1 Experiment	19
2.1.1 Reagents and instruments	19
2.1.2 Preparation of the sol and film.....	20
2.1.3 Testing and characterization.....	21
2.2 Results and Discussion	22
2.2.1 Preparation and characterization of the sol	22
2.2.1.1 The hydrolysis stabilizer for TPOT	22
2.2.1.2 The choice of the siloxane precursors	25
2.2.1.3 The Catalyst of the siloxane precursors	26
2.2.1.4 The solvent of the sol	26

2.2.1.5 The aging time of the sol.....	27
2.2.1.6 The gel time of the sol	28
2.2.1.7 The storage stability of the sol	29
2.2.2 Preparation and Characterization of the film	30
2.2.2.1 Effect of air humidity on the surface appearance of sol film.....	30
2.2.2.2 FT-IR	31
2.2.2.3 DSC and TGA.....	33
2.2.2.4 The optical microscope diagram for the film section	35
2.2.2.5 AFM	36
2.2.2.6 Transmittance of the film	37
2.2.2.7 The hardness of the film.....	38
2.2.2.8 The adhesion of the film	42
2.3 Summary	45
Chapter 3 Effect of TiO₂ amount on the composite sol and film	47
3.1 Experiment	47
3.1.1 Reagents and instruments	47
3.1.2 Preparation of the sol and film.....	47
3.1.3 Testing and characterization.....	48
3.2 Results and Discussion	49
3.2.1 The gel time of the sol.....	49
3.2.2 The storage stability of the sol	50
3.2.3 TGA	51
3.2.4 AFM	52
3.2.5 The hardness and adhesion of the film.....	53
3.2.6 The refractive index of the film	56
3.2.7 Transmittance of the film	58

3.3 Summary	59
Chapter 4 Study on SiO₂/silicone/ TiO₂ composite sol and film.....	61
4.1 Experiment	61
4.1.1 Reagents and instruments	61
4.1.2 Preparation of the sol and film.....	62
4.1.3 Testing and characterization.....	62
4.2 Results and Discussion	63
4.2.1 Exploration of the experimental conditions	63
4.2.1.1 Research on the composition ratio.....	63
4.2.1.2 The choice of solvent	64
4.2.1.3 Effect of reaction temperature on the storage stability of sol	65
4.2.2 Transmittance of the sol	66
4.2.3 Effect of air humidity on the surface appearance of sol film.....	67
4.2.4 The hardness and adhesion of the film.....	68
4.2.5 Transmittance of the film.....	69
4.3 Summary	69
Conclusions.....	71
References.....	73
Published papers	83
Acknowledgement.....	84

第一章 前言

1.1 光学塑料

随着高分子工业的发展，人们发现有些聚合物材料在适当的聚合和加工条件下具有很好的透明性，于是研究工作者们开始了对透明聚合物材料的研究。Arthur Kingston 最早将透明塑料应用于光学领域，其于 1934 年取得注塑成型塑料透镜的专利，并应用于照相机中，从此开启了光学材料的新篇章^[1]。1937 年 R.F. Hurter 公司制造出了全塑照相机。第二次世界大战中，美国研制出了聚双烯丙基二甘醇碳酸酯，大大提高了光学塑料的耐擦伤性；同时光学塑料被广泛用于制造望远镜、瞄准镜、放大镜等光学器材的透镜。20 世纪 60 年代后，国外加强了对光学塑料的研究工作，研制出许多性能良好的新型光学塑料。

光学塑料是以合成树脂为主要成分，通过加工塑制成型，在一定环境下能保持既定形状并用作光学介质材料的有机聚合物。它具有一定的光学、机械和化学特性，可制成各种光学元件。根据其分子结构，光学塑料可大致分为两类。一类是线型和支链型分子的热塑性塑料，常见的有聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚碳酸酯(PC)、聚苯乙烯 (PS)、苯乙烯—丙烯腈共聚物(SAN)、聚 4-甲基戊烯-1(TPX)等。另一类是具有网状结构的热固性塑料，如聚双烯丙基二甘醇碳酸酯(CR-39)、环氧型光学树脂、聚氨酯型光学树脂(MR)等。

随着聚合物材料合成技术和加工工艺的不断提高，以及表面改性技术的日趋成熟，光学塑料由最初对光学玻璃性能的复制和改进向自身光学方面的微结构改性发展^[2]。由于光学塑料有着无机光学玻璃不可比拟的优点，因而具有广阔的发展前景^[3-5]。表 1-1 列出了光学玻璃与光学塑料主要优缺点的比较。

表 1-1 光学玻璃与光学塑料的优缺点比较
Tab. 1-1 Comparison of advantage and disadvantage between optical glass and optical plastic

	光学玻璃	光学塑料
优点	1. 光学性能优良、稳定 2. 硬度高，耐磨，寿命长 3. 耐热性好	1. 密度小，重量轻，舒适性好 2. 耐冲击性能好，安全性高 3. 易于加工成型，价格便宜
缺点	1. 质量大，舒适性差 2. 抗冲击性差，易碎 3. 韧性差，可加工性差	1. 表面硬度低，易擦伤 2. 热膨胀率大，耐热性差 3. 折射率随温度变化大，折射率和色散系数没有玻璃宽 4. 抗吸湿性、耐溶剂性较差

表 1-2 列出了光学玻璃和几种常见的光学塑料的机械性能和光学性能的比较^[6]。

表 1-2 光学玻璃与光学塑料的性能比较

Fig. 1-2 Comparison of properties between optical glass and optical plastic

性能	光学玻璃		光学塑料		
	BK-7	CR-39	PMMA	PC	PS
$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	2.53	1.32	1.19	1.20	1.07
ISP(kJ/cm ²)	—	2~3	2~3	80~100	2~3
LH(M)	—	100	80~100	70	90
T _d /°C	—	140	90	130	0.8
R/%	—	1.0	2.0	0.4	8.0
SR/%	—	~14	0.5~0.7	0.5~0.8	0.1~0.5
$\alpha/10^{-5}\text{cm}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$	0.0074	12	6.9	7.0	12
$\beta/10^{-5}\text{C}^{-1}$	-0.3	-14	-12	-14	-14

V_D	21~83	58	58	31	34~35
$n_D(20^\circ\text{C})$	1.41~1.92	1.50	1.492	1.586	1.567
T/%	—	91	93	90	90

$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ —密度；ISP(kJ/cm^2)—冲击强度；LH(M)—洛氏硬度； $T_d(^\circ\text{C})$ —热形变温度；R—饱和吸水率；SR/%—成型品收缩率； $\alpha(\times 10^{-5} \text{cm cm}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$ —线膨胀系数； $\beta(10^{-5} \text{C}^{-1})$ —折射率的温度系数 dn/dT ； V_D —阿贝数； n_D —折射率；T(%)—透光率；

目前光学塑料已大量地取代无机玻璃和其他光学材料应用于以下几个方面。

(1) 镜片材料。这是光学塑料非常重要的一个应用方向。眼镜片可以分为两类，一类是视力校正镜片，包括近视、远视、散光、双焦点、渐变光等品种，视力校正镜片以 CR-39 为主，PMMA 和 PC 也有应用。一般保护性镜片包括太阳镜、劳保镜、风镜和工业安全眼镜，以 PC 材料为主，CR-39 白托片或染色片在高级眼镜上的应用也越来越广泛。光学塑料的突出优点是其冲击强度高，不易碎裂，安全性高（即使破碎也不像玻璃镜片容易损伤眼睛），重量轻，因而树脂镜片的普及率已经可以达到 90%；有的国家甚至立法规定十六岁以下青少年必须佩戴树脂镜片以保护其人身安全。

(2) 飞机、汽车等交通工具用的挡风及窗玻璃。主要有 PMMA、PC 以及改性的航空玻璃和夹层玻璃。

(3) 建材、装饰材料。主要用于窗户玻璃、透明屋顶、广告及室内外装修。这里使用的主要是 PMMA 和 PC，但材料的耐燃性和耐候性仍需进一步的提高。一些国家已有法律规定，中小学建筑的窗户必须采用用光学塑料以确保人身安全。

(4) 汽车车灯及其它灯具。对于耐热性要求不高的一般采用 PMMA，耐热性要求高的地方则用 PC 或改性 PMMA。

(5) 光学仪器、照相机中的棱镜、透镜。主要材料是 PMMA、PC、CR-39、PCHM（甲基丙烯酸环己酯）等。由于仪器对精度的要求不同，研究者们

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库