

## 纳米 $\text{TiO}_2$ 含量对有机硅/ $\text{SiO}_2$ 杂化涂层性能的影响

张龙昌, 林继月, 陈刚, 余香芸, 刘光明

(南昌航空大学, 南昌 330063)

**[摘 要]** 将锐钛矿型纳米  $\text{TiO}_2$  粉体分散于乙醇中后, 按一定的固体组分含量加入到采用溶胶—凝胶法制得的有机硅/ $\text{SiO}_2$  杂化溶胶中, 制备出含不同量  $\text{TiO}_2$  的有机硅/ $\text{SiO}_2$  杂化溶胶, 在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  下烘干 12 h 得到含  $\text{TiO}_2$  的有机硅/ $\text{SiO}_2$  杂化涂层。红外光谱研究表明杂化材料中 Ti 原子已接枝到了杂化网络中。对杂化涂层性能测试表明: 当  $\text{TiO}_2$  质量分数为 1% 时涂层有较好的物理和耐蚀性能, 并且具有良好的防霉效果。

**[关键词]** 纳米  $\text{TiO}_2$ ; 有机硅/ $\text{SiO}_2$  杂化涂层; 防霉性

**[中图分类号]** TQ631.2

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)02-0007-04

## Influence of Nano- $\text{TiO}_2$ Content on the Properties of Silicone/ $\text{SiO}_2$ Hybrid Coatings

ZHANG Long-chang, LIN Ji-yue, CHEN Gang, YU Xiang-yun, LIU Guang-ming

(Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**[Abstract]** Silicone/ $\text{SiO}_2$  hybrid sol with different content of  $\text{TiO}_2$  were prepared. Then the silicone/ $\text{SiO}_2$  hybrid coating was obtained by drying the sol for 12 h. The infrared spectrum (FT-IR) showed that the Ti atoms were grafted to the hybrid network. The properties of silicone/ $\text{SiO}_2$  hybrid coatings with different content of  $\text{TiO}_2$  were studied. The results showed that the coatings had better physical properties, corrosion resistance and better anti-mildew effects when 1%  $\text{TiO}_2$  was added in the coating.

**[Key words]** nano  $\text{TiO}_2$ ; silicone/ $\text{SiO}_2$  hybrid coating; anti-mildew effect

有机硅/ $\text{SiO}_2$  杂化材料是最新发展起来的一类高性能有机/无机杂化材料。它以  $\text{SiO}_2$  为无机成分, 与有机相间通过化学键结合, 在 Si 上引入活性或功能性的 R 基团, 形成一类全新结构和特殊性能的分子级有机/无机杂化材料, 从而提高了聚合物的耐热性、抗氧化性、硬度和机械性能。由这类杂化材料制备的涂层致密性好、抗老化能力强、耐蚀性能好<sup>[1-5]</sup>。纳米  $\text{TiO}_2$  可作为一种无机抗菌材料<sup>[6-7]</sup>, 且具有无毒、无味、无刺激性、热稳定性好、不燃烧等优点<sup>[8]</sup>, 因此在涂料、织物、塑料和水处理等领域得到广泛应用<sup>[9]</sup>。本文通过物理共混法在有机硅/ $\text{SiO}_2$  杂化溶胶中加入纳米  $\text{TiO}_2$  粉体制备了不同  $\text{TiO}_2$  含量的有机硅/ $\text{SiO}_2$  杂化材料, 研究了不同  $\text{TiO}_2$  含量的杂化涂层的物理、耐蚀和防霉性能。

## 1 实验

### 1.1 涂料制备

选用锐钛矿型纳米  $\text{TiO}_2$  粉体, 平均粒径  $5\sim 10\text{ nm}$ , 比表面积  $(210\pm 10)\text{ m}^2/\text{g}$ 。按质量比  $m(\text{纳米 } \text{TiO}_2):m(\text{乙醇})=1:5$ , 将此  $\text{TiO}_2$  粉体分散于乙醇当中, 持续高速搅拌, 并进行 20 min 的超声波分散。

量取适量的正硅酸乙酯 (TEOS), 室温搅拌下加入适量的乙醇、盐酸和水, 让其先反应一段时间, 再先后加入定量的甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 和二甲基二甲氧基硅烷 (DDS), 室温反应 1 h 后加热至  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , 冷凝回流  $2\sim 4\text{ h}$  得无色透明溶胶, 静置 24 h 备用。其中  $n(\text{TEOS}):n(\text{MTES}):n(\text{DDS})=6:9:1$ , 盐酸、水、乙醇和 TEOS 的物质的量比为  $n(\text{HCl}):n(\text{H}_2\text{O}):n$

**[收稿日期]** 2009-11-12

**[基金项目]** 航空科学基金项目 (2007ZE56009)

**[作者简介]** 张龙昌 (1988—), 男, 河南人, 本科生, 腐蚀与防护专业。

**[通讯简介]** 刘光明 (1971—), 男, 湖南人, 博士, 教授, 主要从事材料的腐蚀与防护研究。

(EtOH):*n*(TEOS)=0.02:16:16:3。将纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体分别按有机硅/SiO<sub>2</sub> 杂化溶胶质量的 1%,3%和 5%加入到有机硅/SiO<sub>2</sub> 杂化溶胶中,得到杂化溶胶试样 TS-1,TS-3 和 TS-5,未加入 TiO<sub>2</sub> 的杂化溶胶试样为 TS-0。使用前均采用行星式球磨机以 400 r/min 球磨 3 h,再超声波分散 30 min。

## 2.2 涂层制备

按 GB 1727-89 将杂化溶胶涂覆于所选用的基材上,经 100℃下烘烤 12 h,制得平均厚度 15 μm 的含 TiO<sub>2</sub> 的有机硅/SiO<sub>2</sub> 杂化涂层。其中,漆膜物理性能测试选用基材为 50 mm×120 mm×(0.2~0.3) mm 马口铁板;漆膜防霉菌实验选用基材为 25 mm×50 mm×2 mm LY12 铝合金板;交流阻抗测试选用基材为 10 mm×10 mm×2 mm LY12 铝合金板,用环氧树脂封闭非工作表面。基材在使用前均用 600#~1 000# 砂纸打磨,在丙酮中超声波清洗后再用蒸馏水冲洗、吹干。

## 2.3 性能表征

利用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR),采用 KBr 压片法分析有机硅/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的结构和基团。涂层的硬度、冲击性能、柔韧性和附着力分别按 GB/T 1730-93,GB/T 1732-93,GB/T 1731-93 和 GB/ 1727-79 测试。涂层的浸泡实验、盐雾实验和耐湿热性分别按 GB/T 1763-79,GB/T 1771-1991 和 GB/T 1740-2007 测试。涂层防霉性能按 GB/T 1741-79 测试。

# 3 结果与讨论

## 3.1 红外光谱

图 1 为不同 TiO<sub>2</sub> 含量的有机硅/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的红外光谱图,从图 1 可知,由于所有试样材料所包含的官能团基本相同,因此它们的红外吸收特征基本一致。在 1 634 cm<sup>-1</sup>附近的中强吸收峰为苯基 C—C 伸缩振动吸收,1 278 cm<sup>-1</sup>处的尖峰为 Si—CH<sub>3</sub> 弯曲振动吸收峰。在 445,1 058,1 130 cm<sup>-1</sup>处出现的吸收峰为 Si—O 特征峰,其中,在 1 058 cm<sup>-1</sup>和 1 130 cm<sup>-1</sup>处的双峰不仅说明 Si—OH 发生了缩聚反应生成 Si—O—Si 链,而且说明 Si—O—Si 链带有支链,表明溶胶-凝胶法合成的有机-无机杂化材料出现了三维聚合<sup>[10]</sup>。在指纹区 779,717,692 cm<sup>-1</sup>处的吸收均为苯基 C—H 弯曲振动。另外发现,在 950 cm<sup>-1</sup>处有 1 个较弱的吸收峰,此峰的强度在体系中随 TiO<sub>2</sub> 含量的增加而加强,该峰对应于硅氧四面体中非桥氧 Si—O 键的振动,是 Si—O—Ti 键的特征峰,说明 Ti 原子通过 Ti—OH 和 Si—OH 之间的缩聚反应接枝到了

Si—O—Si 链中<sup>[11]</sup>。565 cm<sup>-1</sup>处的吸收表明有笼状小分子生成<sup>[12]</sup>,结合出现在 514 cm<sup>-1</sup>处的 Si—O—Si 键的摇摆振动吸收峰,说明各有机硅单体经水解自聚合反应形成了小分子,这些小分子可以对膜层网络中的孔隙起到填充作用,改善杂化材料开裂趋向。

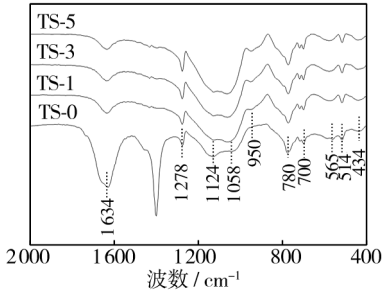


图 1 不同 TiO<sub>2</sub> 含量的有机硅/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的红外光谱  
Fig.1 FT-IR of silicone/SiO<sub>2</sub> hybrid materials with various TiO<sub>2</sub> content

## 3.2 物理性能

杂化涂层物理性能见表 1。可以看出,纳米 TiO<sub>2</sub> 的加入量对涂层的硬度和附着力影响不大,而对杂化涂层的耐冲击性能和柔韧性影响较大。这是由于 TiO<sub>2</sub> 的加入量比较少,而有机硅/SiO<sub>2</sub> 杂化涂层的硬度比较高,少量的 TiO<sub>2</sub> 加入对硬度的影响不大。溶胶-凝胶法制备的杂化溶胶中,还余有大量的一OH 可以改善杂化涂层在基材上的附着力,TiO<sub>2</sub> 的加入对一OH 含量的变化影响不大,所以对成膜后涂层附着力的影响不明显。采用物理共混法制备的杂化溶胶,纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒主要通过因表面吸附水而产生的 Ti—OH 与硅氧硅链接上的 Si—OH 而键合到有机硅/SiO<sub>2</sub> 杂化网络中,纳米 TiO<sub>2</sub> 还作为无机相填充在有机硅/SiO<sub>2</sub> 杂化网络中,加入量越高,涂层的冲击性和柔韧性越差。

表 1 TiO <sub>2</sub> -有机硅/SiO <sub>2</sub> 杂化涂层的物理性能				
Tab.1 Physical properties of TiO <sub>2</sub> -silicone/SiO <sub>2</sub> hybrid coating				
试样	硬度	冲击性能 /(kg·cm)	柔韧性 /mm	附着力 /级
TS-0	0.891	50	2	1
TS-1	0.891	35	3	1
TS-3	0.900	25	4	1
TS-5	0.896	20	4	1

## 3.3 耐蚀性能

杂化涂层的浸泡实验、盐雾实验和湿热实验结果见表 2。可以看出,不同纳米 TiO<sub>2</sub> 含量的杂化涂层在 3%NaCl 溶液中浸泡均表现出较好的耐蚀性,而试样 TS-3 和 TS-5 耐盐雾性能和耐湿热均比其它试样差。

图 2 为试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 144 h 后的 Nyquist 图,可以看出,所有试样电化学阻抗行为均出现了 2 段圆弧,表现为 2 个电化学反应特征,说明经 144 h

浸泡后电解质溶液已经渗透到铝合金基材表面,导致基材产生了腐蚀,其中,高频段圆弧对应涂层自身的阻抗,而低频段圆弧对应金属/溶液界面的电化学反应阻抗。

表 2 TiO<sub>2</sub>-有机硅/SiO<sub>2</sub> 杂化涂层的耐蚀性  
Tab. 2 Corrosion-resistance of TiO<sub>2</sub>-silicone/SiO<sub>2</sub> hybrid coatings

试样	3%NaCl 溶液 浸泡	盐雾 (400 h)	湿热
TS-0	60 d 无变化	无变化	650 h, 无变化
TS-1	60 d 无变化	无变化	650 h, 无变化
TS-3	60 d 无变化	轻微失光	500 h, 20%开裂、脱落
TS-5	60 d 无变化	失光、5%微裂纹	500 h, 40%开裂、脱落

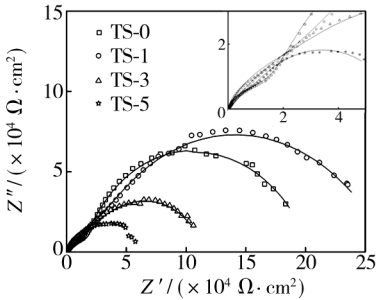


图 2 试样的 Nyquist 分析  
Fig. 2 Nyquist plot of samples

图 3 为试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 144 h 后的 Bode 图,从图 3 的频率-阻抗模值图中可以看出,在所有频率范围,试样 TS-1 和 TS-0 的阻抗值均较大,说明其耐蚀性能比其它试样更好,而试样 TS-5 的耐蚀性

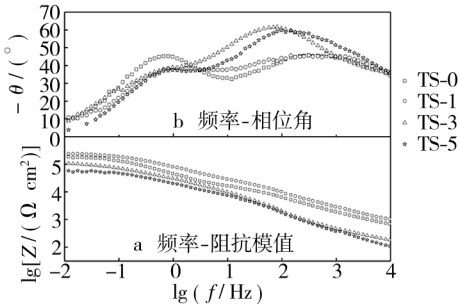


图 3 试样的 Bode 图  
Fig. 3 Bode plot of samples

能最差。从图 3 的频率-相位角图中可以看出,浸泡 144 h 后,电解质溶液对涂层的渗透达到饱和,引起金属基材的腐蚀,呈现 2 个时间常数的特征,高频端对应的时间常数来自于涂层电容和涂层表面微孔电阻的贡献,与低频端对应的时间常数则来自于界面起泡部位双电层电容和腐蚀反应极化电阻的贡献<sup>[13]</sup>。

所有试样电化学阻抗谱特征均出现了 2 个电化学反应特征,均可采用图 4 作为其等效电路,其中  $R_s$  是溶液介质电阻,  $R_{po}$  是涂层表面微孔电阻,  $R_d$  是基底金属腐蚀反应线性极化电阻,  $C_p$  是涂层电容,  $C_d$  是涂层/基底界面双电层电容。

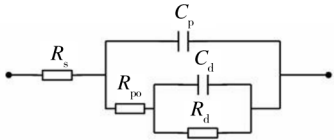


图 4 试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 144 h 等效电路  
Fig. 4 Equivalent circuit after the samples immersed in NaCl(3.5%) solution for 144h

从阻抗图中还可以看出,电极表面存在弥散效应,而在实际电路中,考虑到电极表面粗糙度的影响,用常相位元件 CPE(Constant Phase Element) 替代纯电容 C 后可以获得较理想的拟合数据<sup>[14-15]</sup>,等效电路的解析式见(1)式。

$$Z=R_s+\frac{R_{po}}{R_{po}Y_{0,C_p}(j\omega)^{n_{C_p}}+\frac{1}{1+\frac{R_d}{R_{po}[1+R_dY_{0,C_d}(j\omega)^{n_{C_d}}]}}}$$

(1)

式中: $Y_0$  为 CPE 导纳,由于 CPE 是用来描述电容 C 发生偏离的物理量,故  $Y_0$  与 C 一样总取正值,在本文中用其数据作为电容 C 的数据进行讨论; $n$  是无量纲指数,  $j=(-1)^{1/2}$ ,  $\omega$  为角频率,当  $n$  分别是 0, 0.5 和 1 时, CPE 分别代表电阻、沃泊阻抗和电容。其中  $Y_{0,C_p}$  和  $n_{C_p}$  与涂层电容  $C_p$  相关,  $Y_{0,C_d}$  和  $n_{C_d}$  与涂层/基底界面双电层电容  $C_d$  相关。

表 3 电化学阻抗的拟合结果  
Tab. 3 Fitted Parameters of EIS

试样	$R_s$ /( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Y_{0,C_p}$ /( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$ )	$n_{C_p}$	$R_{po}$ /( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Y_{0,C_d}$ /( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$ )	$n_{C_d}$	$R_d$ /( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
TS-0	284.1	$2.95 \times 10^{-6}$	0.60	30.36	$3.65 \times 10^{-6}$	0.86	175
TS-1	295.1	$2.11 \times 10^{-6}$	0.79	70.82	$2.03 \times 10^{-6}$	0.77	200.5
TS-3	217.3	$3.13 \times 10^{-6}$	0.78	24.38	$1.25 \times 10^{-5}$	0.63	96.7
TS-5	212.2	$4.74 \times 10^{-6}$	0.83	11.53	$1.49 \times 10^{-5}$	0.71	50.6

采用等效电路图 4 和公式(1)对图 2 和图 3 进行拟合的结果见表 3。经 144 h 浸泡后,溶液对涂层渗透均已达到饱和,此时涂层电容和涂层电阻数值可以反

应涂层中孔隙状况<sup>[13]</sup>。从表 3 中可知,试样 TS-1 在浸泡 144 h 后涂层电容  $Y_{0,C_p}$  比其它试样小,而电阻  $R_{po}$  比其它试样大,说明涂层致密性更好,涂层的介电性

高,表面更均匀,缺陷、针孔少。试样 TS-5 涂层电容最大,电阻最小,说明涂层孔隙率高,所吸纳的电解质溶液较多,耐蚀性能最差。

### 3.4 防霉性能

纳米  $\text{TiO}_2$  是一种宽禁带(禁带宽度为 3.2 eV)半导体。当光照射在  $\text{TiO}_2$  表面时,它会吸收  $\lambda \leq 387.5$  nm 的近紫外光波,此时价带中的电子就会被激发到导带,从而形成电子-空穴对。在光催化半导体中,空穴具有高反应活性,在水和空气体系中,可以与表面吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{OH}^-$  离子反应形成具有强氧化性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和活性超氧离子自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ ),可穿透菌体细胞的细胞壁,破坏细胞膜质,阻止成膜物质的传输,从而有效地杀灭细菌<sup>[16]</sup>。

图 5 为 28 d 时杂化涂层表面的霉菌生长情况。经过 28 d 的霉菌培养后,加入了  $\text{TiO}_2$  的试样防霉性能明显优于未加  $\text{TiO}_2$  的试样,加入纳米  $\text{TiO}_2$  后,霉菌在试样表面的生长受到了抑制,表现出较好的防霉性。从图 5 可知, $\text{TiO}_2$  加入量的提高对涂层的防霉性提高并不是很明显,而在涂料中加入 1% 的纳米  $\text{TiO}_2$ ,可以使得成膜后涂层对细菌的灭杀率达到 96%<sup>[16-17]</sup>,考虑到涂层的综合性能,纳米  $\text{TiO}_2$  的加入量为 1% 时较为合适。

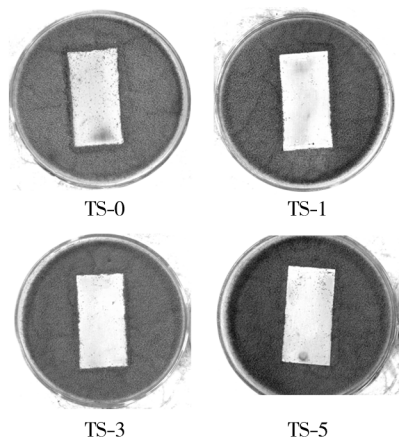


图 5 28 d 时涂层表面霉菌生长情况

Fig. 5 The growth of mildew situation on the coating surface after 28 days

## 4 结论

1) 采用物理共混法,在有机硅/ $\text{SiO}_2$  杂化溶胶中加入粉体纳米  $\text{TiO}_2$ ,制备出不同  $\text{TiO}_2$  含量的有机硅/ $\text{SiO}_2$  杂化材料,红外光谱研究表明杂化材料中有  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$  键存在,说明  $\text{Ti}$  原子接枝到了杂化网络中,并且  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$  键特征峰的吸收强度均随  $\text{TiO}_2$  加入量的增加而增强。

2)  $\text{TiO}_2$  的加入量对涂层的硬度和附着力影响均

不明显。其冲击性能、柔韧性和耐蚀性,随  $\text{TiO}_2$  加入量的提高而变差。

3) 对杂化涂层试样进行防霉性测试结果表明,加入  $\text{TiO}_2$  对涂层表面霉菌生长起到明显抑制作用,加入量为 1% 时,涂层即表现出较好的防霉性能。

### [参 考 文 献]

- [1] Brunsvold Amy L, Minton Timothy K, Gouzman Irina, et al. An Investigation of the Resistance of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Polyimide to Atomic-oxygen Attack[J]. High Performance Polymers, 2004, (16): 303-318.
- [2] Zheng L, Waddon A J, Farris R J, et al. X-ray Characterizations of Polyethylene Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Copolymers [J]. Macromolecules, 2002, 35 (6): 2 375-2 379.
- [3] Lee A, Fu B X, Namani M. Influence of Phenyl-trisilanol Polyhedral Silsesquioxane on Properties of Epoxy Network Glasses[J]. Polymer, 2003, 44: 7 739-7 747.
- [4] 王生杰, 倡庆法, 范晓东. 功能有机硅涂层材料[J]. 涂料工业, 2005, 35(6): 48-53.
- [5] 白红英, 贾梦秋, 毋伟, 等. 纳米  $\text{SiO}_2$  的原位改性及在耐热涂料中的应用[J]. 表面技术, 2003, 32(6): 59-62.
- [6] 王红研, 魏成富, 来道成, 等. 纳米二氧化钛抗菌材料的研究[J]. 云南大学学报, 2005, 27(3A): 81-85.
- [7] 相宏传, 钟炳, 彭少逸, 等. 制备参数对  $\text{ZrO}_2$  气凝胶超细纤维结构和结构性质的影响[J]. 燃烧化学学报, 1994, 22 (6): 125-129.
- [8] 马军, 龚承元, 刘红斌, 等. 纳米  $\text{TiO}_2$  抗菌涂层及其在卫生装备上的应用[J]. 医疗卫生装备, 2002, (3): 37-39.
- [9] 张慧书, 刘守新.  $\text{TiO}_2$  光催化杀菌机理及应用研究进展[J]. 科学技术与工程, 2009, 9(17): 5049-5056.
- [10] 幸松明, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [11] Pena-alonso R, Tellez L, Rubio J, et al. Surface Chemical and Physical Properties of TEOS-TBOT-PDMS Hybrid Materials[J]. Sol-gel Sci Techn, 2006, 38(2): 133-145.
- [12] 闵春英, 黄玉东, 王磊, 等. 溶胶-凝胶法制备  $\text{SiO}_2$  杂化有机硅树脂及其耐热性能研究[J]. 化学与黏合, 2006, 28 (6): 372-376.
- [13] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [14] Miller J M, Dunn B. Morphology and Electrochemistry of Ruthenium/Carbon Aero Gel Nanostructures [J]. Langmuir, 1999, 15(3): 799-806.
- [15] 杨柳, 刘光明, 钱余海, 等. 镀锌钢板钝化盐钝化的电化学性能研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 11-14.
- [16] 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [17] 徐瑞芬, 许秀艳, 付国柱. 纳米  $\text{TiO}_2$  在抗菌塑料中的应用性能研究[J]. 北京化工大学学报, 2002, 29(5): 45-48.