

• 研究简报 •

## 溶胶-凝胶法制备桥式聚倍半硅氧烷/SiO<sub>2</sub> 光学防潮膜

杨东江<sup>a,b</sup> 徐 耀<sup>a</sup> 张 磊<sup>a,b</sup> 翟尚儒<sup>a,b</sup> 吴 东<sup>a</sup> 孙予罕<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup> 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室 太原 030001)

(<sup>b</sup> 中国科学院研究生院 北京 100039)

**摘要** 采用溶胶-凝胶法, 以首次合成的具有桥式结构的间苯二亚甲基二脲基丙基三乙氧基硅烷(*m*-XDUPTEOS)和正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体, 共同水解缩聚制备了不同摩尔配比的桥式聚倍半硅氧烷/SiO<sub>2</sub> 杂化溶胶, 并旋涂制膜. 通过 UV-Vis, AFM 和 TGA 对薄膜的光学性能、表面形貌和热稳定性进行了分析. 结果表明, 该薄膜平整均匀、具有良好的光学透明性、热稳定性和防潮性能.

**关键词** 溶胶-凝胶; 桥式聚倍半硅氧烷; 光学防潮膜

## Preparation of Bridged Polysilsesquioxane/SiO<sub>2</sub> Optical Moisture-Proof Film via Sol-Gel Method

YANG, Dong-Jiang<sup>a,b</sup> XU, Yao<sup>a</sup> ZHANG, Lei<sup>a,b</sup>

ZHAI, Shang-Ru<sup>a,b</sup> WU, Dong<sup>a</sup> SUN, Yu-Han<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup> State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(<sup>b</sup> Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

**Abstract** A new bridged precursor of *m*-xylylene diureidopropyltriethoxysilane (*m*-XDUPTEOS) was firstly synthesized. Utilizing the mixture of the present new precursor and tetraethoxysilane (TEOS) as silica source, a series of polysilsesquioxane/SiO<sub>2</sub> hybrid sols have been obtained via adjusting molar ratio of both reagents, and then corresponding hybrid films have also been prepared by spinning-coating technique. The optical property, surface morphology and the thermal stability of these hybrid films were thoroughly studied by UV-Vis, AFM and TGA methods, respectively, indicating that these hybrid films all had smooth surface, fine thermal stability, excellent optical transmittance and moisture-proof ability.

**Keywords** sol-gel; bridged polysilsesquioxane; optical moisture-proof film

通过溶胶-凝胶过程在常温、常压下合成新颖的聚倍半硅氧烷材料已见报道<sup>[1~3]</sup>. 这种材料在光学透明性、力学性能、耐高温和耐磨擦等方面都表现出优良的性能<sup>[4~7]</sup>. 此外, 还可以以聚倍半硅氧烷为主链, 在侧链上引入连有发色团侧基的高分子, 制备光致变色器件<sup>[8,9]</sup>. 特别值得注意的是, 由于聚倍半硅氧烷连有不同的有机基团, 使得该类材料具有较低的介电常数和极低的吸湿性, 从而在微电子领域和防潮光学薄膜制备等方

面具有潜在的应用前景<sup>[1,2]</sup>.

本文首次合成了一种具有桥式结构的硅烷前驱体, 并用核磁(<sup>1</sup>H MAS NMR)对其结构进行了确认. 然后利用该前驱体与不同摩尔比的正硅酸乙酯(TEOS)在碱性条件下的共同水解、缩聚制备了聚倍半硅氧烷/SiO<sub>2</sub> 杂化溶胶, 并采用常用的旋涂法在玻璃基片上镀制相应的杂化膜. 利用紫外-可见分光计(UV-Vis)和原子力显微镜(AFM)对所得杂化膜的光学性能和表面形貌进行了

\* E-mail: yhsun@sxicc.ac.cn

Received October 9, 2004; revised March 8, 2005; accepted April 11, 2005.

国家自然科学基金(No. 20133040)资助项目.

表征, 利用傅立叶红外(FTIR)对膜的结构进行了确认, 还通过热分析(TG)考查了膜的热稳定性. 此外, 还对该杂化膜的防潮性能进行了简单的测试.

## 1 实验部分

### 1.1 间苯二亚甲基二脲基丙基三乙氧基硅烷(*m*-XDUPTEOS)的合成

采用间苯二亚甲基二异氰酸酯(*m*-XDI, purity 99%, TOKYO KASEI)和 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES, purity 99%, Acros)为原料, 无水四氢呋喃(THF, A.R., 二次蒸馏)为溶剂. 典型合成: 首先将 *m*-XDI/THF 的混合溶液逐滴引入剧烈搅拌的 APTES/THF 体系中, 这是为了防止—NCO 同新生成的—NHCONH—上的 H 原子反应. 待滴加结束后, 为确保反应完全, 再持续搅拌 3 h. 此外, 合成过程中为了防止活性极高的 *m*-XDI 与空气中的水蒸气和 CO<sub>2</sub> 反应, 整个反应在 N<sub>2</sub> 保护下进行. *m*-XDUPTEOS 的合成步骤如图 1 所示. 将上述反应得到的溶液置于真空干燥箱中(303 K), 24 h 后得到白色粉末; 将所得粉末仔细用无水丙酮洗涤三次后, 重新放于真空干燥箱中干燥(303 K).

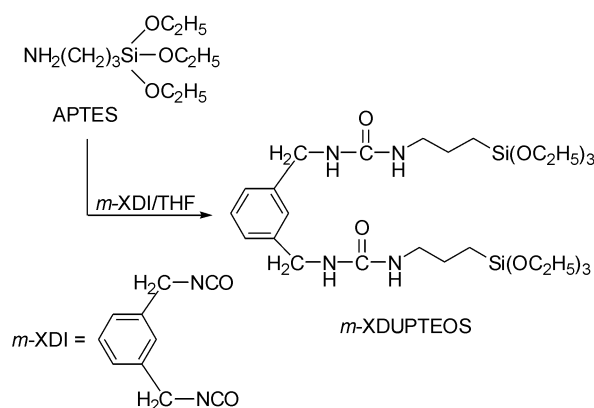


图 1 *m*-XDUPTEOS 的合成步骤

Figure 1 Preparation procedure of *m*-XDUPTEOS

### 1.2 杂化溶胶和薄膜的制备

将上述合成的桥式硅烷前驱体同正硅酸乙酯(TEOS, A.R., 二次蒸馏)分别以 5:1, 2:1 和 1:1 的摩尔比配制, 分别标样为 **S1**, **S2**, **S3** (**S** 指代溶胶). 然后将它们再同无水乙醇(EtOH, A.R., 二次蒸馏)、THF 和去离子水(H<sub>2</sub>O)按照一定摩尔比混合, 以氨水为催化剂, 在室温下搅拌 3 h. 然后将混合液密封, 置于恒温箱(303 K)中老化 3 d, 最后分别以 3000 r/min 的转速在玻璃基片上旋涂镀膜, 得到了与不同溶胶相对应的三种杂化膜, 分别标样为 **F1**, **F2**, **F3** (**F** 指代薄膜).

### 1.3 测试表征

用 <sup>1</sup>H MAS NMR (Brüker DRX 300)对间苯二亚甲基二脲基丙基三乙氧基硅烷的结构进行确认. 利用 UV-Vis 分光计 (UV 2501PC, Shimadzu) 和 AFM (Nanoscope IIIa Bioscope, Digital Instruments)研究旋涂膜光学性能和表面形貌特征. 用刀片分别将薄膜从玻璃基片上刮下, 用 KBr 压片, 利用 FTIR (Nicolet 560)对薄膜的结构进行确认. 利用热分析仪(TGA-2050)考查膜的热稳定性, 测试温度为室温~600 °C, 升温速率为 10 °C/min, N<sub>2</sub> 气氛.

## 2 结果与讨论

### 2.1 *m*-XDUPTEOS 的结构表征

图 2 是所得前驱体 *m*-XDUPTEOS 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图. 根据图中各峰的相对强度比, 我们将质子峰作如下归属:

<sup>1</sup>H NMR δ: 0.6 (4H, 2SiCH<sub>2</sub>R); 1.1~1.2 (18H, 6SiORCH<sub>3</sub>); 1.5~1.6 (4H, 2RCH<sub>2</sub>R); 3.1~3.2 (4H, 2R-NHCONHR); 3.6~3.8 (12H, 6SiOCH<sub>2</sub>R); 4.2~4.3 (4H, 2RNCH<sub>2</sub>R); 5.6 (2H, Ph-CH<sub>2</sub>R, above benzene); 5.8~5.9 (2H, Ph-CH<sub>2</sub>R, below benzene); 7.2 (4H, RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R).

显然, 所得到的产物就是目标分子.

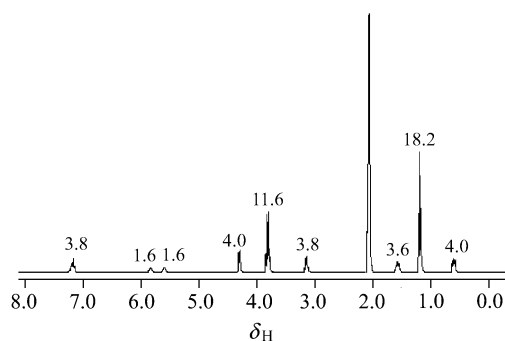


图 2 *m*-XDUPTEOS 的 <sup>1</sup>H MAS NMR 谱

Figure 2 <sup>1</sup>H MAS NMR spectrum of *m*-XDUPTEOS

### 2.2 桥式聚倍半硅氧烷/SiO<sub>2</sub> 杂化膜的性能

将旋涂制备的杂化膜在室温下真空干燥 12 h 后, 用 UV-Vis 分光计测试薄膜的透过率. 图 3 显示, 在紫外可见区域, 由于有机官能团(如苯环)的引入, 相对于玻璃基片, 薄膜的透过率都有所降低. 但是, 其透过率都接近 92%, 从而表明杂化膜仍具有良好的透光性. 此外, 随着薄膜中 SiO<sub>2</sub> 的含量逐步增加, 其透过率依次降低.

用 AFM 研究三种聚倍半硅氧烷/SiO<sub>2</sub> 杂化膜的表面形貌结构如图 4 所示. 结果显示, 随着杂化膜中 SiO<sub>2</sub> 的含量增加, 膜的平均粗糙度(*R<sub>a</sub>*)呈递增趋势. 其中, *R<sub>aF1</sub>*

仅为 1.312 nm,  $R_{aF2}$ ,  $R_{aF3}$  则分别增加到 1.529 和 2.669 nm. 此外, 伴随着膜中 SiO<sub>2</sub> 的含量增加, 膜层上的溶胶颗粒形成的簇团尺寸明显增大, 但是簇团都大小均一, 互相之间堆积紧密. 这是由于所得桥式聚倍半硅氧烷/SiO<sub>2</sub> 杂化膜的两相间是通过牢固的 Si—O 共价键相连, 二者相容性好. 也正是因为两组分的紧密结合, 才实现

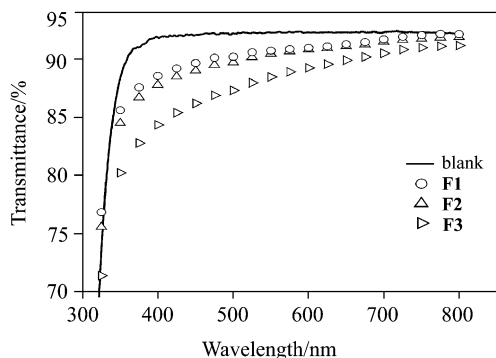


图 3 空白基片和桥式聚倍半硅氧烷/SiO<sub>2</sub> 溶胶膜的透射谱  
Figure 3 UV-Vis spectra of the bare substrate and the films coated from bridged polysilsesquioxane/SiO<sub>2</sub> sols

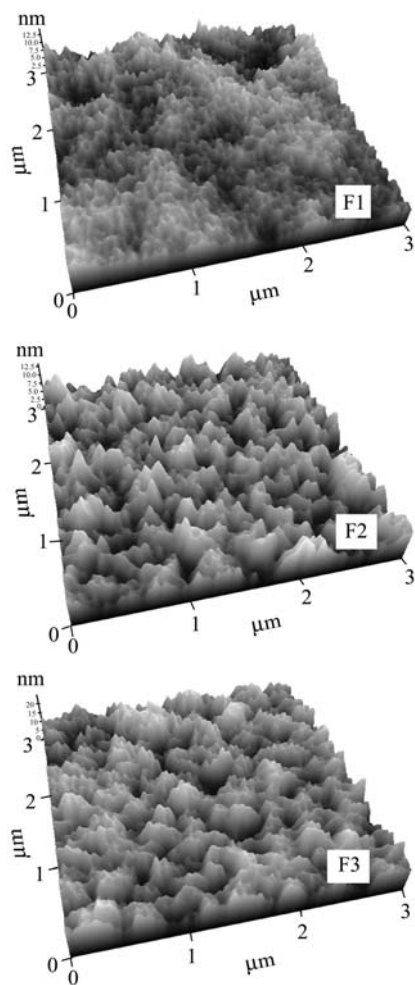


图 4 杂化溶胶膜的 AFM 照片  
Figure 4 AFM images of the hybrid films

了聚倍半硅氧烷颗粒和纳米 SiO<sub>2</sub> 的充分贯穿, 在宏观上表现为良好的光学透明性.

我们选取杂化膜 **F3** 为代表, 分别用 FTIR 和 TG 来确认膜的结构, 考查其热稳定性. 图 5 是薄膜 **F3** 的红外吸收谱. 在 3330 cm<sup>-1</sup> 处是未缩聚 OH 的伸缩振动峰和脲基中 N—H 的伸缩振动峰, 在 2880~2980 cm<sup>-1</sup> 处为甲基和亚甲基的 C—H 的伸缩振动峰. 在 1620 cm<sup>-1</sup> 处是脲基中 C=O 的伸缩振动峰, 相邻的 1578 cm<sup>-1</sup> 处则是苯环的特征峰. 在 1050~1090 cm<sup>-1</sup> 处的吸收为 Si—O 键的伸缩振动峰, 462 cm<sup>-1</sup> 则是 Si—O 键的弯曲振动峰. 图 6 是 **F3** 的 TG-DTG 曲线. 实验结果表明, 杂化膜有两个热分解温度, 分别为 220 和 450 °C. 其中, 220 °C 处是脲基分解的温度, 450 °C 处则是苯基以及亚甲基的分解点.

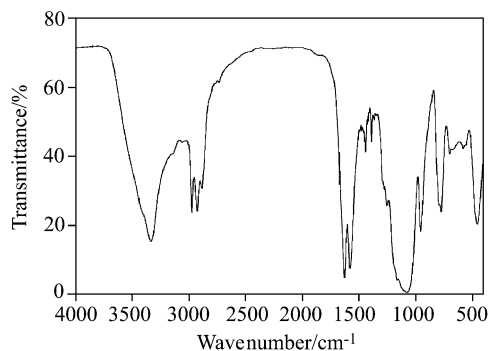


图 5 杂化溶胶膜 **F3** 的红外谱图  
Figure 5 FTIR spectrum of the hybrid film **F3**

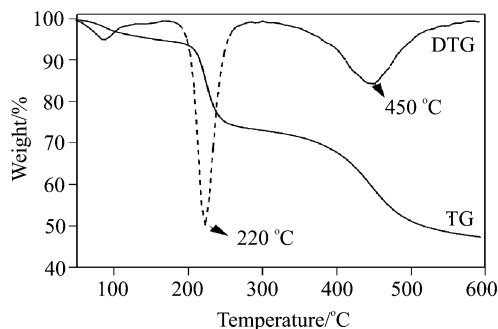


图 6 杂化溶胶膜 **F3** 的 TG-DTG 曲线  
Figure 6 TG-DTG curve of the hybrid film **F3**

最后我们简单地考察了不同杂化膜的防潮性能. 将变色硅胶颗粒投入到不同摩尔配比的三种杂化溶胶(**S1**, **S2**, **S3**)中, 放置一定时间后取出, 在真空干燥箱中脱除溶剂, 然后投入水中. 结果表明, 涂布 **S1** 溶胶的变色硅胶颗粒在 70 h 内颜色不会发生变化, 而涂布 **S2** 溶胶和 **S3** 溶胶的变色硅胶颗粒则分别能在 50 和 30 h 内保持颜色不发生明显变化. 而未涂布溶胶的变色硅胶颗粒在几秒钟之内, 就会由亮蓝色变为红色. 因此, 尽管随着溶胶体系中 SiO<sub>2</sub> 组分的递增, 防潮性能有不同程度的下

降,但这些杂化膜都表现出良好的防潮性能.

### 3 结论

(1)  $^1\text{H}$  MAS NMR 证明我们首次合成了一种新的桥式结构的硅烷前驱体——间苯二亚甲基二脲基丙基三乙氧基硅烷(*m*-XDUPTEOS).

(2) 将 *m*-XDUPTEOS 同 TEOS 共缩聚,得到了桥式聚倍半硅氧烷/ $\text{SiO}_2$  杂化溶胶;利用该溶胶制备的杂化膜具有良好的光学性能、防潮性能和热稳定性,有望在晶体防护领域取得广泛的应用.

### References

- 1 Lichtenhan, J. D.; Vu, N. Q.; Carter, J. A.; Gilma, J. W.; Feher, F. J. *Macromolecules* **1993**, 26, 2141.
- 2 Zhnag, C.; Laine, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6979.
- 3 Kim, K. M.; Adiachi, K.; Chujo, Y. *Polymer* **2002**, 43, 1171.
- 4 Wahab, M. A.; Kim, I.; Ha, C. S. *Polymer* **2003**, 44, 4705.
- 5 Ameduri, B.; Boutevin, B.; Moreau, J. J. E.; Moutaabbid, H.; Man, M. W. C. *J. Fluorine Chem.* **2000**, 104, 185.
- 6 Tsai, M. H.; Whang, W. T. *Polymer* **2001**, 42, 4197.
- 7 Pomogailo, A. D. *Russ. Chem. Rev.* **2000**, 69, 53.
- 8 Zhang, J. Z.; Zhang, Q. Z. *Acta Chim. Sinica* **1997**, 54, 930 (in Chinese).  
(张静智, 张其震, 化学学报, **1997**, 54, 930.)
- 9 Li, Z.; Huang, C.; Hua, J. L.; Huang, B.; Qin, J. G.; Yang, Z.; Ye, C. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 410 (in Chinese).  
(李振, 黄成, 花建丽, 黄兵, 秦金贵, 杨洲, 叶成, 化学学报, **2004**, 62, 410.)

(A0410096 SONG, J. P.)