

有机改性 SiO₂ 无支撑膜的溶胶凝胶法制备

曹 冰 董文庭 朱从善

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 采用溶胶凝胶法, 以二甲基二乙氧基硅烷/正硅酸乙酯的复合醇盐为前驱体, 制备了一种厚度达到 30 μm~ 500 μm 的大尺寸无载体膜, 膜体显示了良好的可弯曲性和成膜性能, 原子力显微镜表征得到的表面平均粗糙度为 0.3 nm, 色质连用谱的分析表明在醇盐水解聚合过程中形成了大量 [(CH₃)₂Si-O]_n 环状分子, 填充凝胶孔隙, 降低毛细管应力, 增加结构柔韧性。

关键词 溶胶凝胶, 无支撑膜, 有机-无机复合材料, 二甲基二乙氧基硅烷/正硅酸乙酯。

本文报道了一种大尺寸、厚度为 30~ 500 μm、具有良好塑性的无支撑膜的溶胶凝胶法制备。众所周知, 溶胶凝胶薄膜已广泛应用于光学领域, 如波导膜、高反膜、减反膜等。但是, 由于凝胶干燥过程中产生大的收缩及毛细管应力等原因易导致凝胶材料开裂, 使得溶胶凝胶法制膜所能得到的最大膜厚一般很难超过 1 μm^[1]。近年来对于厚度大于 10 μm 的溶胶凝胶厚膜的需求在不断增加, 这迫使许多学者进行了以各种不同方法制备无支撑厚膜的尝试^[2~ 4], 但迄今为止所能得到的最大膜厚不超过 50 μm。本工作在对一种有机-无机复合醇盐[二甲基二乙氧基硅烷(DDS)/正硅酸乙酯(TEOS)]的水解动力学的研究中发现, 由于这种材料在水解过程中生成了大量的 [(CH₃)₂Si-O]_n 环状聚合体分子, 它们填充于凝胶网络中间, 极大地降低了凝胶收缩量和毛细管应力, 并使得材料具有良好的塑性, 从而使得制备大尺寸厚膜成为可能。本文报道了以这种复合醇盐作为前驱体的大尺寸、高质量、高塑性无支撑厚膜的制备。

无支撑膜的制备过程如下: 将二甲基二乙氧基硅烷和正硅酸乙酯均匀混合, 随后加入掺有盐酸的蒸馏水(HCl/H₂O= 0.15 mol/L)并均匀搅拌 90 分钟。各反应组份的摩尔比为 DDS·TEOS·H₂O= 0.6·0.4·2.0。将得到的溶胶置于恒温于 50℃ 的烘箱中挥发掉反应产生的 70%~ 80% 的乙醇, 其目的是为了加速水解聚合进程, 如此配制好的溶液即可用于无支撑膜的制备。选择一种特制的疏水性塑料膜作为成膜衬底, 将溶胶均匀涂于这种衬底表面。发现以上成分的溶胶具有非常好的成膜性能, 3~ 5 天后凝胶化的无支撑膜自动与衬底分离。将无支撑膜置于 100~ 120℃ 的烘箱中继续干燥 10 天后, 进行均匀化后处理, 后处理的目的是进一步均匀无支撑膜的厚度, 工艺过程类似于塑料膜的挤压, 这里不再详述。

从无支撑膜的宏观形貌看, 膜体显示了良好的表面光洁度和平整度, 没有发现任何宏观裂纹。用原子力显微镜对膜的微观表面形貌进行了观察, 如图 1 所示, 测定出其表面平均粗

糙度只有 0.3 nm。

图 2 显示了这种无支撑膜良好的塑性及柔韧性, 这对于溶胶凝胶材料而言是非常宝贵的。众所周知, 溶胶-凝胶法制备的无机基材料, 一般都较脆易裂。那么对于这种无支撑膜, 达到如此的厚度(3~ 500 μm) 却仍具有相当的可弯曲性, 其原因是什么? 最初把之归因于无支撑膜中 Si-CH₃ 有机基团的保留, 但是后来发现并非如此。因为同时采用甲基三乙氧基硅烷为先驱体制备了 CH₃SiO_{3/2} 组成的无支撑膜, 这两种膜具有含量基本相同的 Si-CH₃ 基团, 但是 CH₃SiO_{3/2} 基无支撑膜的塑性远不如以 DDS/TEOS 为先驱体制备的无支撑膜。为此, 采用色谱质谱连用技术同步跟踪了 DDS/TEOS 复合醇盐的水解聚合过程, 并对反应中产生的各种聚合物结构进行了测定。

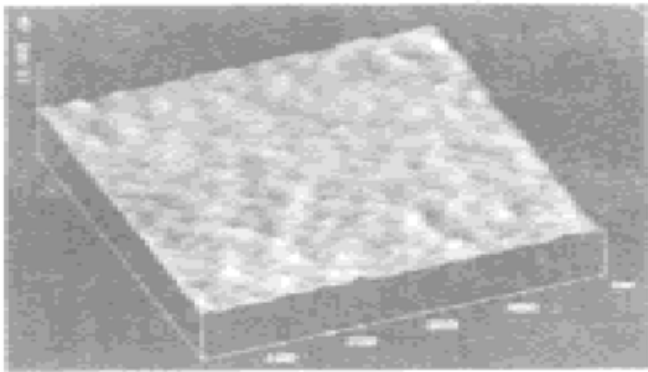


Fig. 1 AFM graph of the self-sustained film



Fig. 2 The excellent plasticity of the self-sustained film

结果发现体系中主要形成了两种类型的聚合物, 一种是 DDS 自聚合形成的环状分子, 如环状[(CH₃)₂Si-O]₄、[(CH₃)₂Si-O]₅ 和[(CH₃)₂Si-O]₆, 它们的总含量在水解发生 60 分钟后达到 0.55 mol。另一种是由 DDS 和 TEOS 发生共聚合反应生成的共聚体, 这类物质的特点是都含有 TEOS-DDS 共聚键。由于 DDS 是一种有机改性醇盐, 这样有机和无机的组份通过聚合反应, 以化学键的方式连接在一起, 起到很好的网络改性的作用。并且发现, [(CH₃)₂Si-O]_n 环状小分子在整个反应过程中都大量存在, 直至接近凝胶点含量也未发现减少, 因此可以认为, 最终得到的凝胶体中含有相当多的 [(CH₃)₂Si-O]_n 环状小分子, 这些小分子主要作为凝胶骨架的填充体而存在。由于有机组份与无机组份的结合, 因此这种有机无机复合材料的柔韧性比之纯的 SiO₂ 有了极大的提高。

这种有机改性无支撑膜同时综合了塑料和玻璃的多种优点, 将之作为激光染料、纳米微晶等多种成分的掺入基体, 在固体激光、波导、非线性光学等领域将有非常好的应用前景, 如: 1) 无支撑膜的厚度比普通镀膜高一到两个数量级, 达到几十个微米到一个毫米, 因此它可以被用作大面积薄体材料, 而一般的溶胶-凝胶体材料得不到如此大的尺寸。例如作为固体激光染料的掺入基体, 许多体材料由于碎裂而无法使用, 无支撑膜则正好克服了这一难题。2) 这种无支撑膜具有非常高的表面光洁度和均匀的厚度, 因此使用之前不需要再经过常规的切削和抛光, 而切削和抛光正是最容易导致凝胶材料碎裂的两个因素。目前本文作者正在将不同的染料掺入无支撑膜中并研究其在固体激光等领域的应用。

参 考 文 献

- [1] Brinker C J, Scherer G W. *Sol-Gel Science*, San Diego: Academic Press, 1990. 97~ 234
- [2] Sakka S. Gel method for making glass. In: Tomozawa M, Doremus R ed. *Treatise on Materials Science and Technology. Glass*. New York: Academic press, 1982, **22**: 129~ 169
- [3] Yamane M, Shibata S, Yano T *et al.*. Thick silicate glass film by an interfacial polymerization. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 1994, **2**(1): 457~ 460
- [4] Zhang Zuyi, Tarigami Y, Terai R. Preparation of $\text{CH}_3\text{SiO}_3/2$ film from methyltriethoxysilane. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 1996, **6**(3): 273~ 278
- [5] Schmidt H. Organic modification of glass structure, new glasses or new polymer? *J. Non-Cryst. Solids*, 1989, **112**(4): 419~ 423

Sol-Gel Derived Self-Sustained Film by Adopting Organic-Inorganic Composite Alkoxide as Precursors

Cao Bing Dong Wenting Zhu Congshan

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 7 January 1998; revised 17 April 1998)

Abstract A large size self-sustained film with considerable thickness ranging from 30 μm to 500 μm was prepared through sol-gel method by adopting dimethyldiethoxysilane/tetraethoxysilane composite material as precursors. The film exhibits satisfactory plasticity and film forming capability as well. AFM (Atomic Force Microscope) investigation of the film surface shows a mean roughness of 0.3 nm. Gas chromatogram/mass spectrum analysis indicates that a large amount of $[(\text{CH}_3)_2\text{Si-O}]_n$ molecules were formed during the hydrolysis and condensation processes. These molecules act as space filler within the gel network. Such filler not only leads to the structural flexibility and plasticity of the film, but also induces the substantial decrease of the capillary forces and shrinkage in the film.

Key words sol-gel, self-sustained film, organic-inorganic composite, dimethyldiethoxysilane/tetraethoxysilane (DDS/TEOS).