

有机桥连聚倍半硅氧烷光学防潮涂层的制备

张 策¹, 马 聪², 付学文³, 董佳佳², 张万斌¹, 张光华²

(1. 陕西科技大学 前沿科学与技术转移研究院, 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 金华市环科环境技术有限公司, 浙江 金华 321000)

摘要: 以巯丙基三甲氧基硅烷 (MPTMS) 和 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷 (MATMS) 为原料, 经巯-烯点击反应制备有机桥连硅烷前驱体 3-三甲氧基丙基-2-甲基-3-[(3-三甲氧基硅基)丙基硫代]丙酸酯 (MPMA)。采用溶胶-凝胶法, MPMA 在酸性条件下水解-缩聚得到溶胶, 将其分别沉积在载玻片和聚醚酰亚胺 (PEI) 上得到有机桥连聚倍半硅氧烷涂层。通过测试水蒸气传输速率 (WVTR) 对涂层的防潮性能进行评价, 并探究胶体老化时间对涂层防潮性能的影响。结果表明, 溶胶老化 30 h 时, 涂层的 WVTR 最低, 为 3.13 g/(m²·d), 具有优异的防潮性能, 且涂层光透明性好, 附着力达到 0 级, 铅笔硬度为 3H。

关键词: 有机桥连聚倍半硅氧烷; 防潮涂层; 巯-烯点击反应; 溶胶-凝胶法; 功能材料

中图分类号: O627.413 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 01-0101-07

Preparation of organic bridging polysilsesquioxane optical moisture-proof coating

ZHANG Ce¹, MA Cong², FU Xuewen³, DONG Jiajia², ZHANG Wanbin¹, ZHANG Guanghua²

(1. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry and Technology, Institute of Frontier Science and Technology Transfer, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Jinhua Huanke Environmental Technology Co., Ltd., Jinhua 321000, Zhejiang, China)

Abstract: Organic bridging silane precursor, 3-trimethoxysilylpropyl-2-methyl-3-[(3-trimethoxysilyl)propylsulfanyl]propionate were prepared by mercaptopropyl trimethoxysilane and 3-methylacryloxypropyltrimethoxysilane (MPMA) via thiol-ene click reaction. The sol was obtained by hydrolyzation and condensation polymerization of MPMA under acidic condition through sol-gel method. Then, the organic-bridged polysilsesquioxane coatings were fabricated by depositing the sol on glass slide through dip-coating method and on polyetherimide through coating method, respectively. The moisture-proof performance of coating was evaluated by measuring the water vapor transport rate (WVTR) and the effect of colloid aging time on the moisture-proof performance of coating was investigated. The results showed that the coating had the lowest WVTR, which was 3.13 g/(m²·d) when the sol aging time was 30 h. Moreover, the coating possessed excellent moisture-proof performance and good optical transmittance. The adhesion was 0 grade and the pencil hardness was 3H.

Key words: organic-bridged polysilsesquioxane; moisture-proof coating; thiol-ene click reaction; sol-gel method; functional materials

防潮涂层是指可以阻挡或延长水分子传输路径的保护屏障, 被广泛应用于水溶性光学晶体防潮保

护^[1-2]、文物保护^[3-4]、食品包装^[5-7]和太阳能电池^[8]等方面, 对于这些领域而言, 涂层在具有良好水蒸

收稿日期: 2021-07-23; 定用日期: 2021-10-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210751

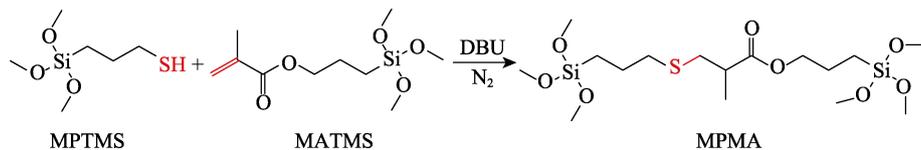
基金项目: 国家自然科学基金项目 (11904220, 51803111); 陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目 (2018JQ5089)

作者简介: 张 策 (1988—), 女, 博士, 副教授, E-mail: zhangce@sust.edu.cn。

气阻隔性能的同时还必须具有全透明性, 即对基底的透光性不产生负面影响。

有机桥连聚倍半硅氧烷, 其前驱体通式为 $(R_1O)_3Si-R_2-Si(OR_1)_3$ (其中: R_1 为甲基、乙基或氯等; R_2 为有机功能基团), 不仅具有有机组分的可塑性、柔韧性和可调控性等特点, 还具有无机组分的刚性、热稳定性和全透明性等优势^[9-11]。目前, 该材料不仅在吸附^[12]、催化^[13]和气凝胶隔热^[14-15]等方面具有重要的应用, 而且是一种极具应用潜力的光学防潮涂层材料。HU 等^[16]以间苯亚甲基二异氰酸酯和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷合成前驱体, 在碱性条件下水解-缩聚制备了有机桥连聚倍半硅氧烷溶胶, 但其制备的防潮涂层中所含有的胺基在紫外光照射下易发生降解而降低涂层透过率。ZHANG 等^[17]以聚甲基氢硅氧烷和端二烯通过硅氢加成反应制备出的有机桥连聚倍半硅氧烷涂层具有良好的水蒸气阻隔性能, 但是硅氢加成反应需要使用重金属催化剂, 反应时间长且所用溶剂毒性大。

本文拟以巯丙基三甲氧基硅烷 (MPTMS) 和 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷 (MATMS) 为原料, 1,8-二氮杂环[5,4,0]十一碳-7-烯 (DBU) 为催化剂, 经具有简单、高效、条件温和等优点的硫-烯点击反应来制备有机桥连聚倍半硅氧烷 (MPMA) 前驱体, 采用溶胶-凝胶法在酸性条件下水解-缩聚得到 MPMA 溶胶, 将其通过浸渍-提拉法和涂布法分别沉积在载玻片和聚醚酰亚胺 (PEI) 上, 并对其防潮性能等进行评价, 重点考察胶体老化时间对涂



在放有磁子的带盖样品瓶中加入 30 μL (0.058 mol) 催化剂 DBU, 将 MATMS 与 MPTMS 以物质的量比为 1 : 1.2 分别量取 12.0 mL (0.048 mol) 和 10.8 mL (0.058 mol) 加入其中, 然后立即向该体系通 1 min N_2 后将瓶盖扭紧并在室温下搅拌 1 h, 再将体系转移至蒸馏装置中, 在 N_2 氛围下分阶段控温 (50、100、150 $^\circ\text{C}$ 3 段), 蒸出体系中的杂质和未反应的单硅烷, 即得前驱体 3-三甲氧基硅基丙基-2-甲基-3-[(3-三甲氧基硅基)丙基硫代]丙酸酯 (MPMA)。

1.2.2 溶胶及涂层的制备

溶胶及涂层的制备过程示意图如图 1 所示, 具体制备过程分为以下两部分。

(1) 溶胶的制备: 将 MPMA、乙醇、水按物质的量比为 1 : 22.7 : 6.2 分别量取 4 mL (0.009 mol)、12 mL (0.204 mol) 和 1 mL (0.056 mol) 依次加入放有磁子的带盖样品瓶中, 用乙酸为催化剂调节体

系 pH 为 6.0, 搅拌 10 min 后在 26 $^\circ\text{C}$ 恒温下静置老化一定时间即得 MPMA 溶胶。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MPTMS (质量分数 95%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; MATMS (质量分数 98%)、DBU (质量分数 98%), Acros Organics 公司; 无水乙醇 (AR)、乙酸 (AR), 国药集团化学试剂有限公司; PEI, 日本三菱公司。

HTDC-300 型浸渍提拉镀膜机, 上海霍桐实验仪器有限公司; VERTEX 80X 型傅里叶变换红外光谱仪、AVANCE NEO 600 MHz 型核磁共振波谱仪、AVANCE 600 MHz 型魔角旋转核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; SU 8100 型场发射扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; W3/060 型水蒸气透过率测试仪, 济南兰光机电技术有限公司; CARY 60 型紫外-可见分光光度计, 安捷伦科技 (中国) 有限公司; PRIMOTECH 型偏光显微镜, 卡尔蔡司公司; WHS-系列恒温恒湿箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; QFH 型漆膜划格器百格刀, 上海高致精密仪器有限公司; Q 500 型热重分析仪, 美国 TA 公司; ZN-100 N 型紫外老化箱, 西安同晟仪器制造有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 有机桥连倍半硅氧烷前驱体的制备合成路线如下所示:

系 pH 为 6.0, 搅拌 10 min 后在 26 $^\circ\text{C}$ 恒温下静置老化一定时间即得 MPMA 溶胶。

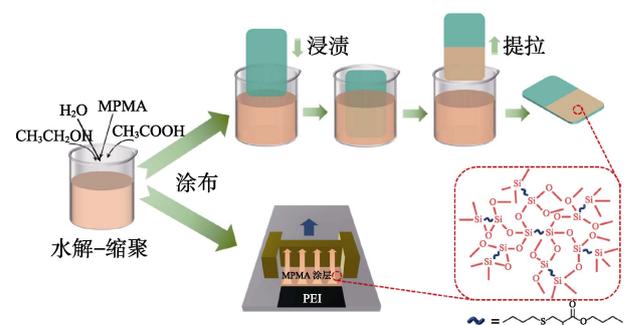


图 1 分别用浸渍-提拉法和涂布法制备涂层的示意图

Fig. 1 Schematic diagram for preparation of coating by dip-coating method and coating method

(2) 涂层的制备:

浸渍-提拉法: 将用乙醇冲洗干净的载玻片浸入

到 MPMA 溶胶中并停留 30 s 左右, 使溶胶和基片充分接触, 然后以 1000 $\mu\text{m/s}$ 速度提拉载玻片, 在室温下放置 5 d 后对其性能进行测试。

涂布法: PEI 基底经水与乙醇依次清洗干净后备用, 取一定量不同老化时间的溶胶滴至 PEI 基底上, 然后采用涂布器以均匀的速率移动, 使得溶胶在基底上形成一定厚度的液膜, 待涂层干透后, 室温下静置 5 d, 所得涂层用于水蒸气透过率测试。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征

FTIR: 将样品滴至溴化钾片上, 待溶剂挥发后进行 FTIR 测试, 波数范围: 4000~400 cm^{-1} 。¹HNMR: 以氘代氯仿为溶剂对样品进行测试。硅魔角旋转核磁共振技术 (²⁹SiMASNMR): 魔角旋转采用直径为 4 mm 样品管, 90°脉冲, 频率为 8000 Hz。SEM: 工作电压 5 kV, 涂层经喷金后用于测试。

1.3.2 涂层附着力和硬度测试

附着力评价参考 GB/T 9286—88《色漆和清漆漆膜的划痕实验》进行测试。涂层厚度小于 60 μm , 因此选用划格刀片间距为 1 mm 的刀具, 将刀刃在试片表面以均匀的压力、平稳的速度划割, 使刀刃在切割口中正好能穿透涂层而触及基底, 然后将刀刃旋转 90°, 垂直划割与前者划割道数及间距相同的划痕。用软毛刷沿方格的两对角线方向各轻轻刷 5 次, 将压敏胶带粘在有划痕的地方并用手抹平, 并在 1.0 s 内以一定角度撕开胶带, 然后观察并评价涂层的附着力。

根据 GB/T 6739—86《涂膜硬度铅笔测定法》来测定涂层硬度。将镀有涂层的载玻片固定在移动台上, 用铅笔在涂层上以 45°角向实验者方向用力匀速划出 1 cm 左右, 划出速度为 1 cm/s。从最硬的铅笔 6H 开始由硬到软, 依次实验, 直到找出涂层没有划痕的铅笔, 此铅笔的硬度即为涂层的硬度。每划定一次需要重新削好铅笔的尖端, 同一硬度的铅笔反复实验 5 次。

1.3.3 涂层防潮性能测试

采用涂布器将老化时间分别为 10、20、30、35 和 40 h 的溶胶匀速沉积在一定厚度的 PEI 薄膜上, 在室温下放置 5 d 后, 采用水蒸气透过率测试仪测其水蒸气传输速率 (WVTR), 设定温度 38 $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 90%, 测试时长 12 h。用 SEM 测量 PEI 和涂层的厚度, 利用下式计算涂层的 WVTR:

$$\frac{l}{Q} = \frac{l_1}{Q_1} + \frac{l_2}{Q_2} \quad (1)$$

其中: l 和 Q 分别为体系的厚度 (μm) 和水蒸气传输速率 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]; l_1 和 Q_1 分别为涂层的厚度和水

蒸气传输速率 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]; l_2 和 Q_2 分别为 PEI 基底的厚度和水蒸气传输速率 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]。

为了对比不同厚度涂层的 WVTR, 通过下式将不同厚度的涂层进行归一化处理, 统一归一化厚度为 25 μm 涂层的 WVTR。

$$\text{归一化 WVTR} = \text{未归一化 WVTR} \times \frac{d}{25} \quad (2)$$

其中, d 代表涂层厚度, μm 。

2 结果与讨论

2.1 前驱体 MPMA 的结构表征

图 2a 为反应物 MPTMS、MATMS 和产物 MPMA 的 FTIR 谱图。从 MPTMS 谱图中可以看出, 2565 cm^{-1} 处出现的较弱峰为巯基 S—H 键的伸缩振动特征吸收峰^[18]。在 MATMS 谱图中, 1638 cm^{-1} 处是与羰基共轭的 C=C 伸缩振动吸收峰, 3103 cm^{-1} 处则归属于 C=C 上 C—H 键的伸缩振动吸收峰^[19]。在产物 MPMA 中, 2565、1638 和 3103 cm^{-1} 处的特征吸收峰消失, 说明 MPTMS 中活化的 C=C 和 MPTMS 中巯基上的 S—H 键发生了反应。在反应物 MATMS 和产物 MPMA 中, 羰基对称伸缩振动峰分别位于 1720 和 1735 cm^{-1} 处, 这主要是因为产物中共轭效应消失, 双键的伸缩频率升高, 向较高波数处移动, 也间接说明了反应的进行。除此之外, 对产物中其他特征吸收峰作出分析, 其中 2946 和 2846 cm^{-1} 处较强的特征吸收峰分别归属于甲基和亚甲基 C—H 的伸缩振动, 1088、818 和 462 cm^{-1} 处分别是 Si—O 键的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 都证明了目标产物的生成。

为了进一步证明反应的发生, 对其进行了 ¹HNMR 分析, 图 2b 为 MPTMS、MATMS 和 MPMA 的 ¹HNMR 谱图。在较低场 δ 6.11 和 δ 5.55 处的峰归属于 MATMS 中 C=C 上的两个质子峰, δ 1.36 处是 MPTMS 中巯基质子上的信号峰。在产物 MPMA 中, 上述特征质子吸收峰均消失, 表明了 MPTMS 和 MATMS 发生了巯基双键点击反应。从 MPMA 的谱图来看, δ 3.58 (1) 处是与氧原子直接相连的 CH₃ 的信号峰, δ 0.76 (2) 和 δ 0.68 (10) 是与硅原子直接相连的 CH₂ 的信号峰, δ 1.75 (3) 和 δ 1.70 (9) 是与硅原子相连—CH₂CH₂—的信号峰, δ 2.55 (4)、 δ 2.66 (5') 和 δ 2.83 (5) 是 S 原子 α 碳上的质子信号峰。 δ 2.55 (6) 是羰基碳 α 碳原子上的质子信号峰, δ 1.25 (7) 是羰基碳 β 碳原子 CH₃ 的质子信号峰, δ 4.07 (8) 则是氧原子 α 碳上的质子信号峰, 说明目标产物已被成功制备。

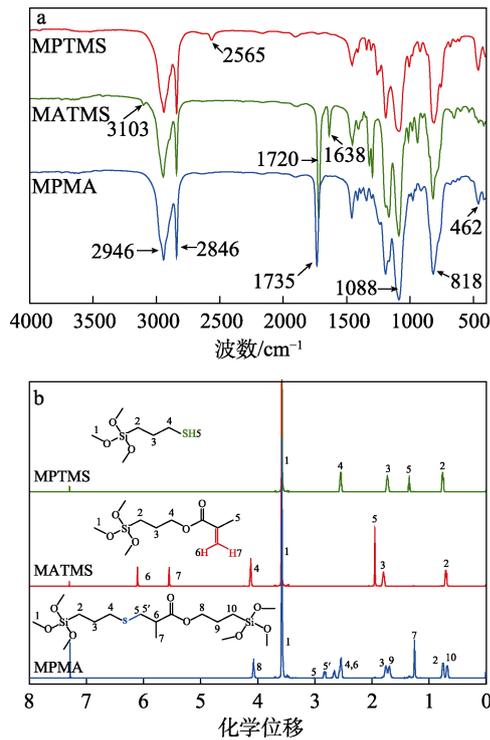


图 2 MPTMS、MATMS 和 MPMA 的 FTIR 谱图 (a) 和 ^1H NMR 谱图 (b)
Fig. 2 FTIR (a) and ^1H NMR (b) spectra of MPTMS, MATMS and MPMA

2.2 溶胶及涂层的化学结构

对老化一定时间的溶胶进行 FTIR 测试, 观察是否进行了水解-缩聚反应。图 3a 是溶胶老化 30 h 的红外光谱图, 可以观察到 904 cm^{-1} 处出现因发生水解反应而产生的较强的 Si—OH 峰, 3395 cm^{-1} 处则对应未缩聚—OH 的伸缩振动吸收峰, 1078 cm^{-1} 处为未发生水解的 Si—O—C 的伸缩振动吸收峰, 1034 cm^{-1} 则归属于发生缩聚反应而产生的 Si—O—Si 的特征吸收峰, 且 1034 cm^{-1} 处吸收峰强于 1078 cm^{-1} 处, 说明在 30 h 时溶胶中的水解-缩聚程度较高。在 2974 cm^{-1} 处还有甲基的存在, 说明水解-缩聚反应未完全。

将老化时间分别为 10、20、30 和 40 h 的溶胶通过浸渍-提拉的方式沉积在载玻片上, 在常温下老化 5 d 后将涂层刮下, 采用溴化钾压片法对其进行红外光谱测试, 结果如图 3b 所示。从图中可看出, 随着老化时间的延长, Si—O—C 特征吸收峰相对于 Si—O—Si 特征吸收峰逐渐减弱, 是因为 Si—O—C 上的甲氧基不断发生水解, 而水解产生的羟基进一步缩聚形成 Si—O—Si 网络结构。同时, 随溶胶老化时间的延长, Si—O—C 的特征吸收峰发生蓝移, 即老化时间为 10 h 时 Si—O—C 吸收峰位置为 1089 cm^{-1} , 20 h 为 1110 cm^{-1} , 30 h 为 1112 cm^{-1} , 40 h 时变为 1114 cm^{-1} 。出现这一现象的原因可能是随着老化时间的延长, 水解-缩聚反应不断进行, 胶体体

系中的胶体粒子团簇不断长大, Si—O—Si 网络结构不断变大, 由其所制备的涂层结构也变得致密。

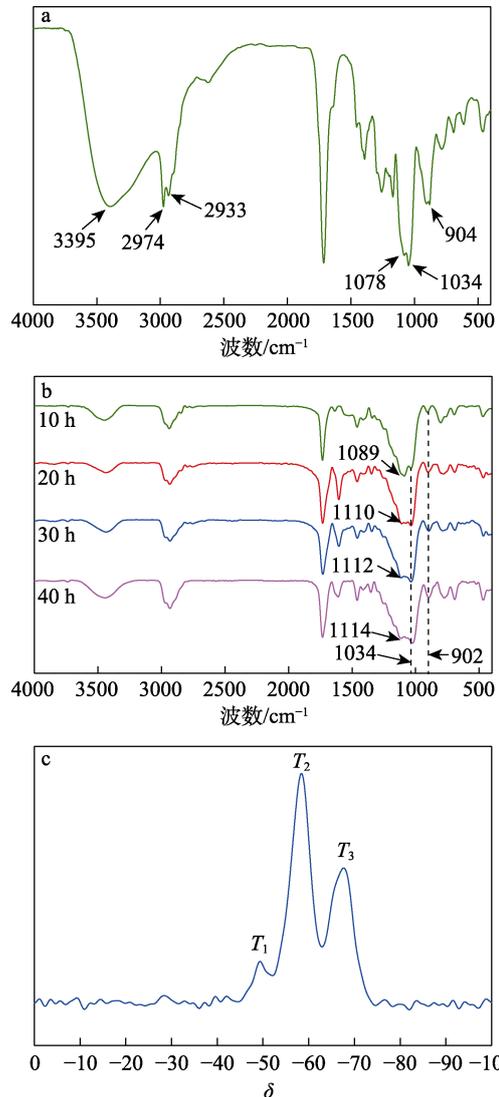


图 3 老化时间为 30 h 的 MPMA 溶胶 (a) 和老化时间分别为 10、20、30 和 40 h 的 MPMA 涂层的 FTIR 谱图 (b); MPMA 涂层的 ^{29}Si MASNMR 谱图 (c)
Fig. 3 FTIR spectra of MPMA sol with aging time of 30 h (a) and MPMA coatings fabricated by sols with different aging time of 10, 20, 30 and 40 h (b); ^{29}Si MASNMR spectrum of MPMA coating (c)

为了对涂层结构进行定量分析, 采用 ^{29}Si MASNMR 对老化时间为 30 h 的胶体通过浸渍-提拉方式沉积在载玻片上的涂层进行测试, 结果如图 3c 所示。其中, $\delta -49.3$ 处的核磁共振峰是 T_1 的特征峰, 表明涂层结构中存在 $\text{RSi}(\text{OSi})(\text{OR}')_2$ 化学结构 (其中: R 为有机桥连基团; R' 为 H 或 CH_3); $\delta -58.4$ 处的核磁共振峰是 T_2 的特征峰, 表明涂层结构中存在 $\text{RSi}(\text{OSi})_2(\text{OR}')$ 化学结构; $\delta -67.7$ 处的核磁共振峰是 T_3 的特征峰, 表明涂层结构中存在 $\text{RSi}(\text{OSi})_3$ 化学结构。采用下式计算产物的缩聚度 (DC):

$$DC/\% = \frac{1}{3}A(T_1) + \frac{2}{3}A(T_2) + A(T_3) \quad (3)$$

其中: $A(T_1)$ 、 $A(T_2)$ 和 $A(T_3)$ 分别为 $^{29}\text{SiMASNMR}$ 谱图中 T_1 、 T_2 和 T_3 的积分峰面积百分比(即各部分的面积占总峰值面积的百分比),为10%、53%和37%。通过计算得出,老化时间为30 h溶胶所镀涂层的缩聚度为76%。

2.3 涂层的微观结构

涂层的微观形貌对其应用性能有重要影响,因此对老化不同时间溶胶沉积在硅片上所制备涂层的表面形貌及以老化时间30 h涂层的厚度进行了SEM分析,并以老化时间30 h为例对所制备的涂层进行了化学元素分析。

图4a为涂层的断面SEM图,可以看出涂层厚度约为 $1.3\ \mu\text{m}$ 。图4b~f为胶体老化不同时间所制备涂层的表面形貌图。可以看出,在溶胶老化时间为10 h时,涂层在基底分布不均匀而形成深色凹坑,这是因为,在10 h时溶胶水解-缩聚程度较低,所形成的网络结构不够致密。溶胶老化时间为20、30和35 h时,涂层表面平整光滑,均匀致密。到溶胶老化时间为40 h时,涂层表面出现了明显的褶皱,说明溶胶接近于凝胶状态,所镀涂层不够平整光滑,可能会影响它的水蒸气透过率。图4d左上角插图为该溶胶在室温下自发形成的无支撑薄膜,说明该溶胶成膜性优异。从图4g~j可以看出,涂层表面由Si、C、O、S 4种元素组成且4种元素在膜层中均匀分布,说明涂层在基底上分布均匀,进一步表明溶胶具有良好的成膜性。

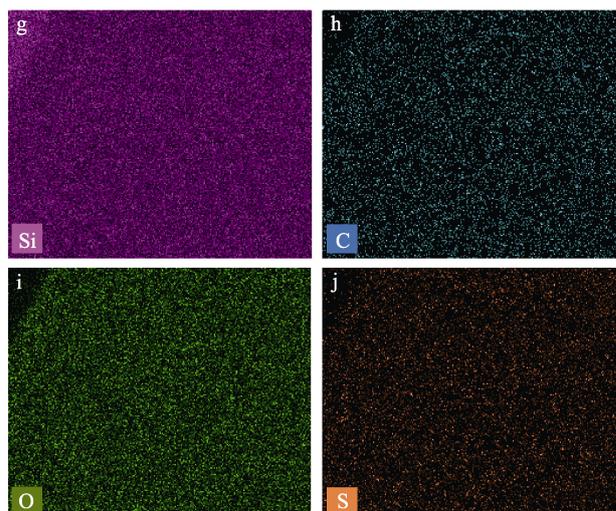
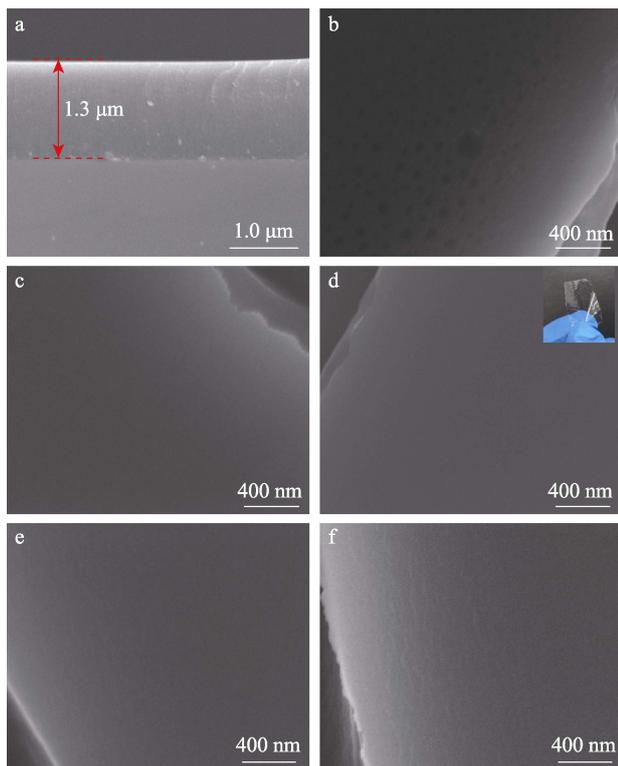


图 4 涂层断面的 SEM 图 (a), 胶体老化不同时间所制备涂层的表面形貌图 (b—10 h; c—20 h; d—30 h; e—35 h; f—40 h) 和 EDS 元素分布图: Si (g)、C (h)、O (i) 和 S (j)

Fig. 4 SEM image of coating thickness (a), surface morphology of the coatings prepared by colloid aging at different times (b—10 h; c—20 h; d—30 h; e—35 h; f—40 h) and EDS elemental mapping images: Si (g), C (h), O (i) and S (j)

2.4 涂层的热稳定性

图5是老化时间为30 h溶胶所制备的涂层在 N_2 氛围下的TG图。可以看出,其热解过程分为3个阶段:第1阶段在 $25\sim 350\ ^\circ\text{C}$ 间有少量失重,主要归因于涂层体系中溶剂的挥发;第2阶段在 $350\sim 650\ ^\circ\text{C}$ 间失重46%,这是因为,在较高温度下桥连有机结构发生热分解;第3阶段在 $650\sim 800\ ^\circ\text{C}$ 间几乎没有热损失。涂层在 N_2 氛围下的 $T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$ 对应的温度分别为 350 和 $373\ ^\circ\text{C}$,与文献报道的硅氧烷杂化材料^[20]相当,比聚合物^[21-22]和多面体倍半硅氧烷^[23]热稳定性好,说明该凝胶具有优异的热稳定性。

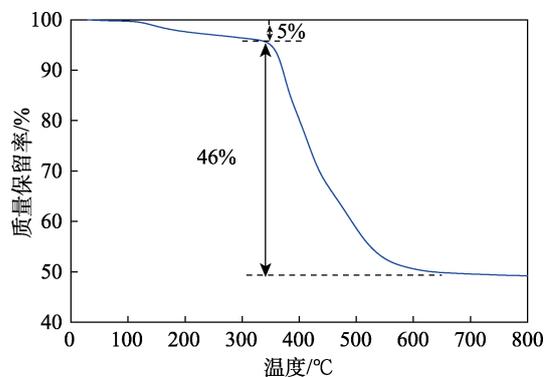


图 5 N_2 氛围下涂层的 TGA 曲线

Fig. 5 TGA curve of the coating under N_2 atmosphere

2.5 涂层的附着力和硬度

涂层附着力越好,其耐摩擦性能越优异且使用寿命越长。将老化30 h的溶胶沉积在载玻片上,在

室温下放置 5 d 后参考 GB/T 9286—88 标准采用划格法对涂层的附着力进行测定, 结果见图 6。如图 6a 所示, 在放大镜下涂层表面有着刀刃均匀划过的痕迹, 但经压敏胶带撕过的划痕处划割边缘平滑。没有观察到涂层脱落的痕迹, 根据 GB/T 9286—88 规定, 涂层附着力性能达到 0 级, 合格。

图 6b 和 c 分别为铅笔硬度为 4H、3H 均匀划过的涂层, 图 6b 中肉眼几乎看不到明显的划痕, 将其放在放大倍数为 5 倍的显微镜下, 才可观察到铅笔划过的痕迹。图 6c 中用 3H 硬度的铅笔划过后, 即使在显微镜下也看不到明显的划痕, 说明涂层的铅笔硬度为 3H。



图 6 用百格刀 (a)、4H 铅笔 (b) 和 3H (c) 铅笔划过的 MPMA 涂层的显微镜照片
Fig. 6 Microscopic photographs of MPMA coating scratched with knives (a), 4H (b) and 3H (c) pencils

涂层优异的附着力和硬度赋予其较好的耐摩擦性和耐久性, 且涂层不需要高温固化处理, 更进一步拓宽了其应用范围。

2.6 涂层的光学性能和耐紫外老化性

图 7a 为玻璃基底镀涂层前后的紫外-可见透射光谱图。可以看出, 镀有涂层区域和没有镀涂层区域的透过率几乎一致, 在可见光区域透过率都在 90% 左右, 说明涂层具有良好的透光性。

紫外光是对暴露于户外耐久性涂层材料造成光化学损失的主要原因, 因此有必要对涂层的耐紫外老化性进行评价。将镀有老化时间为 30 h 溶胶的载玻片放入紫外老化箱中, 温度设置为 30 °C, 每隔 2 d 测 1 次透过率, 选择特定波长 600 nm 处来观察涂层透过率随紫外老化时间的变化情况, 结果如图 7b 所示, 随着时间的延长, 波长 600 nm 处的透过率几乎没有任何变化。相比于聚合物涂层^[24], 该涂层具有良好的耐紫外老化性。

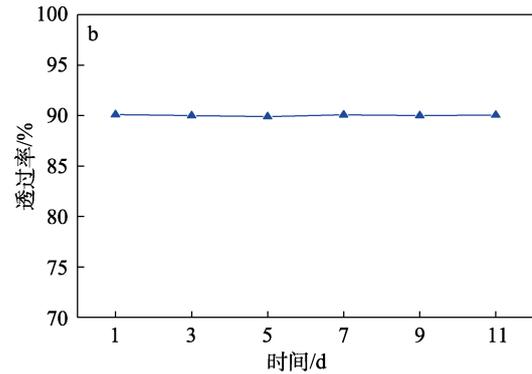
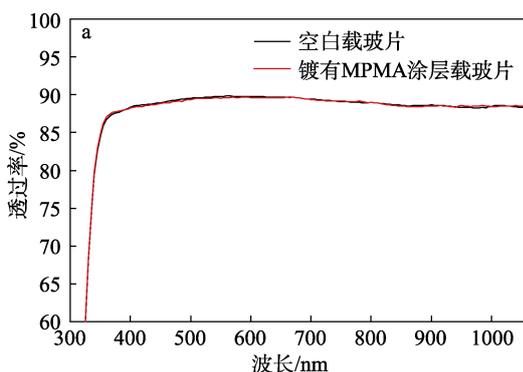


图 7 空白载玻片和镀有 MPMA 涂层的载玻片的透过率 (a) 和涂层在紫外光下不同时间 600 nm 的透过率 (b)
Fig. 7 Transmittance of blank glass and MPMA coating at 600 nm exposed to ultraviolet light for different time (b)

2.7 涂层的防潮性能

选用 PEI, 一种具有高渗透性的微孔隔膜^[25], 作为涂层的衬底。通过水蒸气透过率测试仪测量空白 PEI 的 WVTR, 测量 3 组数据取平均值为 138.521 g/(m²·d)。针对不同老化时间溶胶所制备的涂层, 通过水蒸气透过率测试仪测试得到涂层和 PEI 整体的 WVTR, SEM 测量得出 PEI 的厚度和涂层的厚度, 每组数据测 3 个不同部位并取其平均值。通过上述公式计算得到涂层的 WVTR, 进而对其进行归一化处理, 统一归一化为 25 μm 厚涂层的 WVTR, 得到图 8a。从图中可以看出, 随着老化时间的延长, 涂层的 WVTR 呈现先降后升的趋势, 这是因为, 在 10 h 时溶胶水解-缩聚程度较低, 所形成的网络结构不够致密, 在 40 h 时溶胶趋近于凝胶, 体系不太稳定而导致 WVTR 又增大, 因此, 该溶胶最佳的镀膜时间为 20~35 h。溶胶老化 30 h 时形成涂层的 WVTR 最低, 为 3.13 g/(m²·d), 与同一厚度下水气阻隔材料聚乙烯、聚丙烯等 [WVTR < 10 g/(m²·d)] 相当^[26-27], 但是其抗紫外老化性与热稳定性优于聚合物涂层。在同一厚度下, 比文献报道的胺基桥式聚倍半硅氧烷 (F-BG) 涂层 [WVTR=23.4 g/(m²·d)]^[28]和类梯状结构聚硅氧烷 (ABPMS) 涂层 [WVTR= 198.8 g/(m²·d)]^[17]的 WVTR 低很多, 说明该涂层具有优异的防潮性能。

另外, 考察了涂层在防潮实验中光透射性能的稳定性的稳定性。将镀有老化时间为 30 h 溶胶的载玻片放入温度 30 °C、相对湿度 90% 的恒温恒湿箱中, 每隔 2 d 测 1 次透过率, 选取波长为 600 nm 处的光透射率进行比较, 测试结果如图 8b 所示。从图中可以看出, 随着时间的延长, 涂层在 600 nm 处的透过率基本保持不变, 说明涂层在高湿度条件下, 光透射性能比较稳定。

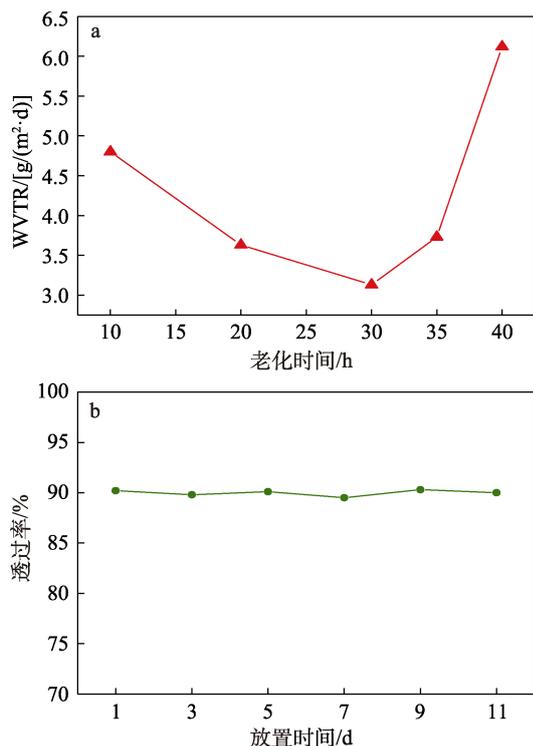


图 8 MPMA 涂层不同老化时间的 WVTR (a) 和涂层在温度 30 °C、相对湿度 90% 的环境下不同时间 600 nm 处的透过率 (b)

Fig. 8 WVTR of MPMA coating with different aging times (a) and transmittance at 600 nm of the coating in 90% relative humidity at 30 °C for different times (b)

3 结论

通过简单、高效的硫-烯点击反应成功制备出前驱体 MPMA, 由该前驱体在酸性条件下水解-缩聚获得有机桥连聚倍半硅氧烷, 其涂层成膜性好, 具有较好的热稳定性、光学性能和耐紫外老化性。涂层防潮性能优异, 且在高湿环境中具有较高的光学稳定性。另外, 有机桥连聚倍半硅氧烷为具有水蒸气阻隔性能的有机-无机杂化材料提供了一种思路, 有望在水溶性光学晶体等领域得到广泛的应用。

参考文献:

[1] WANG X D, TIAN B T, NIU Y Y, *et al.* Preparation of moisture-proof protective coatings for KDP/DKDP crystals[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45: 370-374.
 [2] WANG X D, ZHAO H Y, CAO Y Y, *et al.* Sol-gel preparation of laser damage resistant and moisture-proof antireflective coatings for KDP crystals[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2018, 34(35): 10262-10269.
 [3] WANG Y F, AN Q F, YANG B W. Synthesis of UV-curable polyurethane acrylate modified with polyhedral oligomeric silsesquioxane and fluorine for iron cultural relic protection coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136: 105235.
 [4] SHU H, YANG M, LIU Q, *et al.* Study of TiO₂-modified sol coating material in the protection of stone-built cultural heritage[J]. *Coatings*, 2020, 10(2): 179-189.
 [5] ROVERA C, TURE H, HEDENQVIST M S, *et al.* Water vapor barrier

properties of wheat gluten/silica hybrid coatings on paperboard for food packaging applications[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 26: 100561-100571.
 [6] AMINI E, AZADFALLAH M, LAYEGHI M, *et al.* Silver-nanoparticle-impregnated cellulose nanofiber coating for packaging paper[J]. *Cellulose*, 2016, 23(1): 557-570.
 [7] THUY V, HAO L T, JEON H, *et al.* Sustainable, self-cleaning, transparent, and moisture/oxygen-barrier coating film for food packaging[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(7): 2658-2667.
 [8] BOYD C C, CHEACHAROEN R, LEIJTENS T, *et al.* Understanding degradation mechanisms and improving stability of perovskite photovoltaics[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119: 3418-3451.
 [9] SEON O H, ALBERT S L, JU Y L, *et al.* Mechanical properties of ladder-like polysilsesquioxane-based hard coating films containing different organic functional groups[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 121: 105-111.
 [10] SONER K, HAYAL B S. Preparation of biphenyl-bridged, crosslinked polyalkoxysilanes: Determination of oil/organic solvent absorption features[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(48): 44193-44200.
 [11] NUNES S C, TOQUER G, CARDOSO M A, *et al.* Structuring of alkyl-triazole bridged silsesquioxanes[J]. *Chemistry Select*, 2017, 2(1): 432-442.
 [12] JIN M, FU R, SUN C M, *et al.* Pore structure control factors of polyamine-bridged polysilsesquioxanes by sol-gel method and their structure-adsorption properties for Au(III)[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2018, 19(1): 569-580.
 [13] PENG X B, HE D, SUN G N, *et al.* Mononitration of a calix[4]arene methylene bridge: Synthesis and preliminary catalysis performances of bridging chiral *p-tert*-butylcalix[4]arenes with a monoamino bridge substituent in a 1,3-alternate conformation[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2021, 86(5): 3952-3959.
 [14] ZIRAKJOU A, KOKABI M. SiC/C aerogels from biphenylene-bridged polysilsesquioxane/clay mineral nanocomposite aerogels[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(2): 2194-2205.
 [15] ZOU F X, PENG Y, ZHENG X H, *et al.* Robust and superhydrophobic thiourethane bridged polysilsesquioxane aerogels as potential thermal insulation materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(28): 10801-10805.
 [16] HU S W, XU Y, YANG D J, *et al.* Moisture-resistant protective films for UV-light filter based on diisocyanate-bridged polysilsesquioxanes [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 518(1): 348-354.
 [17] ZHANG C, ZHANG C, CUI X, *et al.* Transparent and dense ladder-like alkylene-bridged polymethylsilo-xane coating with enhanced water vapor barrier property[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(40): 22157-22165.
 [18] ZHANG Z D, FENG S Y, ZHANG J. Facile and efficient synthesis of carbosiloxane dendrimers *via* orthogonal click chemistry between thiol and ene[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2016, 37(4): 318-322.
 [19] SITTERLI A, HEINZE T. Studies about reactive ene-functionalized dextran derivatives for thiol-ene click reactions[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2019, 136: 66-74.
 [20] TOKUDOME Y, HARA T, ABE R, *et al.* Transparent and robust siloxane-based hybrid lamella film as a water vapor barrier coating[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(21): 19355-19359.
 [21] ZHU P C, MENG W D, HUANG Y G. Synthesis and antibiofouling properties of crosslinkable copolymers grafted with fluorinated aromatic side chains[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(6): 3179-3189.
 [22] LIU H H (刘洪浩). High performance lithium anode was constructed based on composite polymer coating[D]. Wuhan: Jiangnan University (江汉大学), 2020.