

表面功能化

# 聚醚改性多面体低聚倍半硅氧烷构筑 耐水性亲水防雾涂层

吴城锋<sup>a</sup>, 朱卫彪<sup>a</sup>, 何瑾馨<sup>a,b</sup>, 董霞<sup>a,c</sup>

(东华大学 a.化学化工与生物工程学院 b.纺织面料技术教育部重点实验室  
c.国家染整工程技术研究中心, 上海 201620)

**摘要:** **目的** 制备一种高耐水性的亲水防雾涂层。**方法** 通过光引发巯基-烯点击化学反应, 合成聚醚改性多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS), 得到聚醚改性 POSS (POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub>), 采用 FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR 表征合成产物的结构。将其与亲水性 UV 树脂混合, 在聚碳酸酯基板上涂布、光固化, 形成高耐水性亲水防雾层。采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析涂层表面元素, 通过超景深三维显微镜对涂层表面形貌进行分析, 使用接触角分析仪表征涂层的亲水性, 并评价涂层的耐水性和防雾性能。**结果** 通过 XPS 得到的结果表明, POSS 在涂层中发生迁移, 富集在涂层表面。通过超景深三维显微镜观察涂层表面发现, 表面产生了一系列不同的微观结构, 表面粗糙度增大。随涂层中 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 的含量增大, 涂层的耐水性、亲水性以及防雾性能增强。当 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 的含量为 55% 时 (POSS 含量为 9.71%), 涂层的耐水性 (吸水率为 7.3%)、亲水性 (水接触角为 7.41°±2.35°) 和防雾性能最佳。**结论** 在聚乙二醇二丙烯酸酯涂层中添加一定量聚醚改性 POSS (POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 的含量为 55%), 能获得高耐水性的亲水防雾涂层。

**关键词:** 多面体低聚倍半硅氧烷; 光固化; 亲水防雾; 耐水性

**中图分类号:** TQ637.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)08-0123-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.08.013

## Water Resistant Hydrophilic Anti-fog Coating Constructed by Polyether Modified Polyhedral Oligosilsesquioxanes

WU Cheng-feng<sup>a</sup>, ZHU Wei-biao<sup>a</sup>, HE Jin-xin<sup>a,b</sup>, DONG Xia<sup>a,c</sup>

(a.School of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, b.Key Lab of Textile Science & Technology,  
Ministry of Education, c.National Engineering Research Center for Dyeing and Finishing of Textiles,  
Donghua University, Shanghai 201620, China)

**ABSTRACT:** The work aims to fabricate a water resistant hydrophilic anti-fog coating. Polyether modified POSS (POSS-SH<sub>6</sub>-

收稿日期: 2019-08-31; 修订日期: 2020-06-09

Received: 2019-08-31; Revised: 2020-06-09

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB0309100)

Fund: Supported by the National Key Technologies R & D Program of China (2017YFB0309100)

作者简介: 吴城锋 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为功能表面。

Biography: WU Cheng-feng (1995—), Male, Master, Research focus: functional surface.

通讯作者: 何瑾馨 (1959—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为纺织化学与染整工程。邮箱: jxhe@dhu.edu.cn

Corresponding author: HE Jin-xin (1959—), Male, Doctor, Professor, Research focus: textile chemistry and dyeing & finishing engineering.  
E-mail: jxhe@dhu.edu.cn

引文格式: 吴城锋, 朱卫彪, 何瑾馨, 等. 聚醚改性多面体低聚倍半硅氧烷构筑耐水性亲水防雾涂层[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 123-131.

WU Cheng-feng, ZHU Wei-biao, HE Jin-xin, et al. Water resistant hydrophilic anti-fog coating constructed by polyether modified polyhedral oligosilsesquioxanes[J]. Surface technology, 2020, 49(8): 123-131.

PEGMA<sub>2</sub>) was prepared by synthesizing polyether polyhedral oligosilsesquioxanes through thiol-ene click chemistry. The structure of the reaction products were characterized by FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR. Then, the reaction products were mixed with hydrophilic UV resin. The mixture was coated and UV-cured on a cleaned polycarbonate sheet to form a hydrophilic anti-fog coating with high water resistance. The X-ray photoelectron spectroscopy was used to analyze surface elements of the coating. The 3d optical microscope was used to analyze the surface topography of coatings. The contact angle measurement was used to characterize the hydrophilic property of coatings. The water resistance and anti-fog performance were also evaluated. The XPS results indicated that POSS migrated in the coating and enriched on the surface. With the help of the 3D optical microscope, a series of different micro structures were found on the surface, indicating that the surface roughness was increased. The hydrophilic and anti-fog properties and water resistance of the coating were improved with the increase of the content of POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> within a certain range, and the coating had the best water resistance (the water absorption rate was 7.3%), hydrophilic property (the water contact angle was 7.41°±2.35°) and anti-fog performance when the content of POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> was 55% (9.71% POSS). Adding polyether modified POSS into PEGDMA coating (the content of POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> is 55%) can obtain a hydrophilic and anti-fog coating with high water resistance.

**KEY WORDS:** POSS, UV curing; hydrophilic and anti-fog property; water resistance

硅酸盐玻璃、聚碳酸酯 (PC)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等透明材料在生活中有着广泛的应用, 如眼镜镜片、汽车挡风玻璃、太阳能光电板和温室顶部玻璃等。这些疏水性透明材料存在起雾问题, 严重影响使用性能, 甚至造成生命财产的损失。为达到防雾的目的, 通常对材料进行超亲水改性<sup>[1-4]</sup>, 组装特殊结构的亲水表面<sup>[5-7]</sup>, 或通过亲疏水平衡调节涂层吸水性<sup>[8-12]</sup>等。

在亲水防雾涂层的生产过程中, UV 固化是一种被广泛选择的方法。但通过 UV 固化制得的亲水防雾涂层, 耐水性较差。一般选择向其树脂中添加交联剂或一些疏水组分, 提高其耐水性, 但交联剂或疏水组分的加入会影响涂层的亲水性。亲水性与耐水性相矛盾, 限制了通过 UV 固化制得的亲水防雾涂层的应用。为解决此问题, 本文选择向涂层中添加一种特殊的多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS)。POSS 及其衍生物是一种有机无机杂化的纳米材料, 其构造包括由化学惰性的 Si—O—Si 键组成的无机笼形内核以及周围与 Si 相连的氢或有机基团<sup>[13]</sup>。通过化学反应将所需结构的有机物引入 POSS, 进而对其进行各种改性, 增加其与材料的相容性, 可使 POSS 在有机物中以纳米尺度均匀分散。添加 POSS 能够提高涂层的耐水性<sup>[14]</sup>, 并调节水分子在涂层中的扩散<sup>[12]</sup>。

高亲水性聚醚类化合物常用于制备亲水表面<sup>[2,15-16]</sup>, 其中, 采用聚乙二醇丙烯酸酯类树脂, 通过 UV 固化制备亲水涂层是较为简便的方法。但聚乙二醇丙烯酸酯类亲水涂层容易吸水溶胀, 耐水性不佳。为提高聚醚类亲水涂层的耐水性, 本研究合成了一种聚醚改性 POSS, 并将其添加进涂层中, 以提高涂层耐水性。同时, 将聚醚链段的化合物引入 POSS, 可以增加 POSS 与聚乙二醇丙烯酸酯类树脂的相容性。此外, 将 POSS 引入涂层, 可以调节水分子在涂层中的扩散,

提高涂层的防雾性能。本文选用分子中 Si 原子数为 8 的 POSS, 通过巯基-烯点击化学反应, 将含聚醚链段的丙烯酸酯 (PEGMA,  $M_n \sim 475$ ) 接枝到 POSS 上, 得到聚醚改性 POSS (POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub>), 并将聚醚改性 POSS 与 PEGDMA ( $M_n \sim 600$ ) 按一定比例混合, 加入一定量的光引发剂, 在 UV 灯下照射 30 s, 制得透明涂层。利用 X 射线光电子能谱仪、超景深三维显微镜、接触角分析仪对涂层表面形貌、亲水性进行分析, 研究了不同涂层的耐水性、防雾性能, 并分析了聚醚改性 POSS 在涂层中所起的作用。

## 1 实验

### 1.1 原料

八乙烯基 POSS 购自苏州矽索新材料有限公司, 乙二硫醇购自上海泰坦科技股份有限公司, 2-甲基-4-甲基硫代-2-吗啉苯丙酮 (I907)、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯 (PEGMA,  $M_n \sim 475$ )、聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDMA,  $M_n \sim 600$ )、季戊四醇四 (巯基乙酸) 酯 (PTMP) 购自上海阿拉丁生化科技有限公司, 季戊四醇三丙烯酸酯 (PETA) 购自上海麦克林生化科技有限公司, 无水乙醇、四氢呋喃 (THF)、无水乙醚购自国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 PTMP、八乙烯基 POSS 的亲水改性

#### 1.2.1 POSS-SH<sub>8</sub>的合成

称取 5 g (0.0079 mol) 纯化八乙烯基 POSS 溶于 50 mL THF 中, 制得 A 液。另将 14.8734 g (0.158 mol) 乙二硫醇溶于 30 mL THF 中, 并向其中加入 0.15 g I907, 制得 B 液。在 600 W 汞灯的照射下, 将 A 液以 100 mL/h 的流速滴加至 B 液中, 滴加完毕后, 再继续反应 30 min。将反应后的溶液倒入离心管中, 并



表 1 各组亲水防雾树脂组成  
Tab.1 Composition of each hydrophilic anti-fog resin  
wt. %

Label	PEGDMA600	POSS-SH <sub>6</sub> -PEGMA <sub>2</sub>	PETA	PTMP-PEGMA <sub>1</sub>
O	100	—	—	—
A <sub>1</sub>	95	5	—	—
A <sub>2</sub>	85	15	—	—
A <sub>3</sub>	65	35	—	—
A <sub>4</sub>	45	55	—	—
B <sub>1</sub>	90	—	10	—
B <sub>2</sub>	80	—	20	—
B <sub>3</sub>	70	—	30	—
B <sub>4</sub>	60	—	40	—
C <sub>1</sub>	95	—	—	5
C <sub>2</sub>	80	—	—	20
C <sub>3</sub>	65	—	—	35
C <sub>4</sub>	50	—	—	50

A 组树脂 POSS 含量分别为 0.88%、2.65%、6.32%、9.71%，C 组树脂 PTMP 含量分别为 2.38%、9.53%、16.68%、23.83%。涂层 A<sub>4</sub> 中 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 与 PEGDMA 的摩尔比接近完全反应摩尔比 2:3，涂层 C<sub>4</sub> 中 PTMP-PEGMA<sub>1</sub> 与 PEGDMA 的摩尔比也接近完全反应摩尔比。

## 1.4 测试与表征

采用 PerkinElmer 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 表征反应产物结构。将产物溶解在氘代 CHCl<sub>3</sub> 中，采用 AV400 M 核磁共振波谱仪表征反应产物结构。采用 Escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪分析涂层表面元素。采用 KEYENCE VH-X-6000 超景深三维显微镜观察涂层表面形貌。采用 DSA30 接触角分析仪表征涂层表面的亲水性。

涂层耐水性表征：将 PC 基材裁剪为 5 cm×5 cm 大小，并对其称量，记作  $m_0$ 。刮涂涂层并 UV 固化后，称取涂层与基材的总质量，记作  $m_1$ 。将涂层在水中浸泡 24 h 后，擦干涂层表面，称取总质量，记作  $m_2$ 。涂层的吸水率计算公式如下<sup>[17]</sup>：

$$m = (m_2 - m_1) / (m_1 - m_0) \times 100\% \quad (1)$$

涂层防雾性能测试：将 PC 基材裁剪为 6 cm×5 cm 大小，刮涂涂层并 UV 固化。向 200 mL 烧杯中加入 90 °C 以上的热水 100 mL，将涂层面向下盖在烧杯上，15 s 后观察涂层起雾情况。

## 2 结果及分析

### 2.1 POSS-SH<sub>8</sub> 及 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 结构表征

图 4 为乙烯基 POSS、POSS-SH<sub>8</sub> 和 POSS-SH<sub>6</sub>-

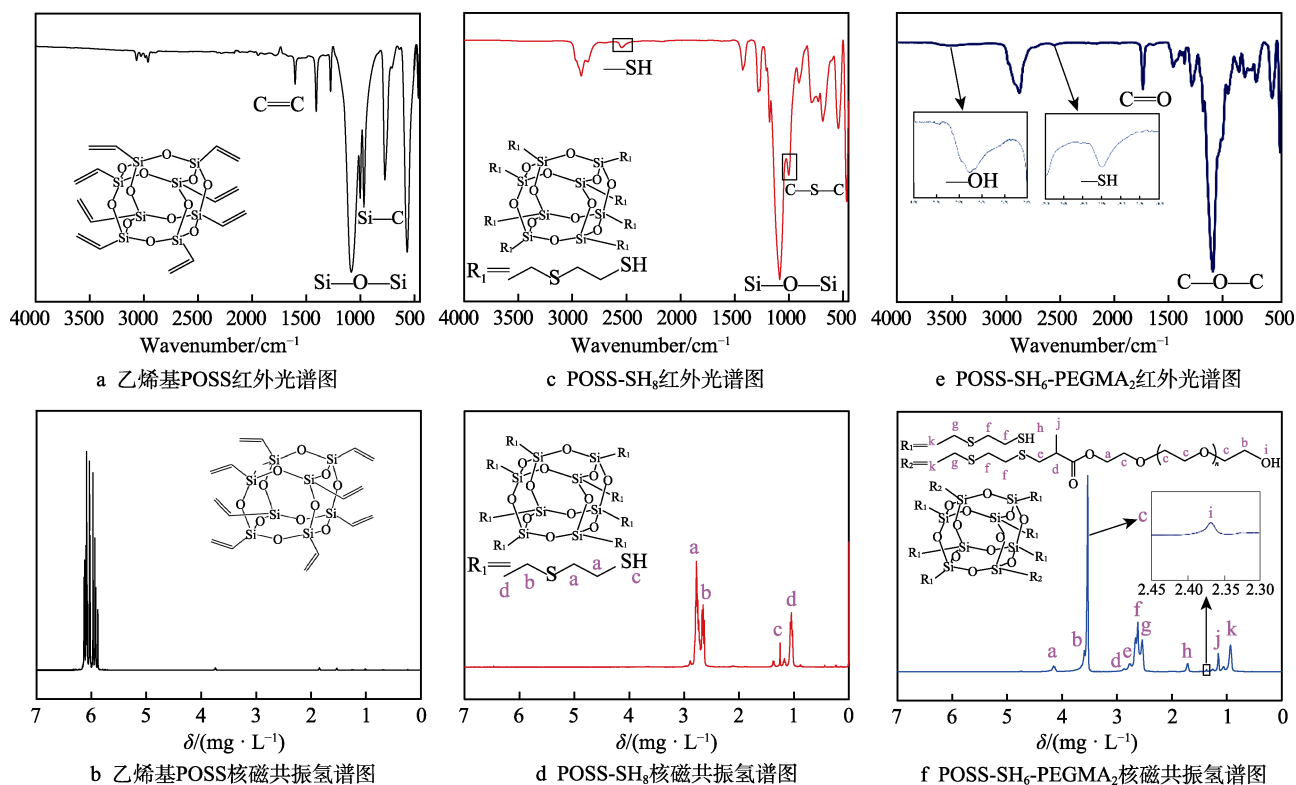


图 4 POSS 及合成物的红外光谱图和核磁共振氢谱图

Fig.4 Infrared spectrum and nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum of POSS and its compounds: a) FTIR of octavinyl-POSS; b) <sup>1</sup>H NMR spectra of octavinyl-POSS; c) FTIR of POSS-SH<sub>8</sub>; d) <sup>1</sup>H NMR spectra of POSS-SH<sub>8</sub>; e) FTIR of POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub>; f) <sup>1</sup>H NMR spectra of POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub>

PEGMA<sub>2</sub> 的红外光谱图以及核磁共振氢谱图。在图 4a 中, 1084 cm<sup>-1</sup> 处为乙烯基 POSS 中 Si—O—Si 键振动特征峰, 1600 cm<sup>-1</sup> 处为碳碳双键的振动特征峰。在图 4c 中, 1600 cm<sup>-1</sup> 处碳碳双键的振动特征峰消失, 在 1000 cm<sup>-1</sup> 出现 C—S—C 键的振动特征峰, 表明双键与乙二硫醇发生了点击化学反应, 2500 cm<sup>-1</sup> 是 S—H 键振动特征峰, 表明产物中有巯基存在, 这与目标产物 POSS-SH<sub>8</sub> 的结构一致。在图 4e 中, 2500 cm<sup>-1</sup> 处 S—H 键振动特征峰减弱, 在 3510、1735、1094 cm<sup>-1</sup> 分别出现 O—H、C=O、C—O—C 键的振动特征峰, 1600 cm<sup>-1</sup> 处也不存在特征峰, 说明经过巯基-烯点击化学反应, PEGMA 接枝到 POSS 上, 而且 POSS-SH<sub>8</sub> 的巯基没有完全参与反应。在图 4b 中, 6 mg/L 处的信号为碳碳双键氢原子的信号。在图 4d 中不存在该信号, 新产生 a、b、c、d 处的信号。a、b、d 处的积分面积比为 2.12 : 0.94 : 1.00, 与目标产物 POSS-SH<sub>8</sub> 的比例 2 : 1 : 1 相符。在图 4f 中, 6 mg/L 处不存在信号, f、g、k 处的信号为 POSS-SH<sub>8</sub> 中亚甲基氢原子的信号, 三者间的积分面积比为 2.03 : 1.02 : 1.04, 与图 4d 中 a、b、d 的积分面积比一致。e、d 两处的信号峰是经过巯基烯点击化学反应后, 新生成的亚甲基、次甲基氢的信号, a、b、c、j 信号为 PEGMA 中

亚甲基、甲基氢的信号。其中 k 信号与 j 信号之间的积分面积比为 8.28 : 3.02, 与目标产物 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 的比例 8 : 3 相符。综上所述, POSS-SH<sub>8</sub> 与 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 均成功合成。

## 2.2 PTMP-PEGMA<sub>1</sub> 结构表征

图 5 为 PTMP 以及 PTMP-PEGMA<sub>1</sub> 的红外光谱图以及核磁共振氢谱图。在图 5a 中, 2500 cm<sup>-1</sup> 处为 S—H 键的振动特征峰, 1728 cm<sup>-1</sup> 处为羰基的振动特征峰。在图 5c 中, 2500 cm<sup>-1</sup> 处 S—H 键的振动特征峰减弱, 新产生 3504、1098 cm<sup>-1</sup> 处 O—H、C—O—C 的振动特征峰, 1600 cm<sup>-1</sup> 处也不存在特征峰。这与 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 相同, 经过巯基-烯点击化学反应, PEGMA 接枝到 PTMT 上, 而且 PTMP 的巯基没有完全参与反应。在图 5b 中, a、b 为 PTMP 上亚甲基的共振信号, 其积分面积比为 1 : 0.95。在图 5d 中, e、f 两处的信号是经过巯基烯点击化学反应后, 新生成的亚甲基、次甲基上的氢的信号, 其他信号为 PTMP 以及 PEGMA 中甲基、亚甲基氢的信号。其中 d 信号与 i 信号的积分面积比为 2.25 : 3.00, 与目标产物 PTMP-PEGMA<sub>1</sub> 的比例 2 : 3 相符。综上所述, PTMP-PEGMA<sub>1</sub> 成功合成。

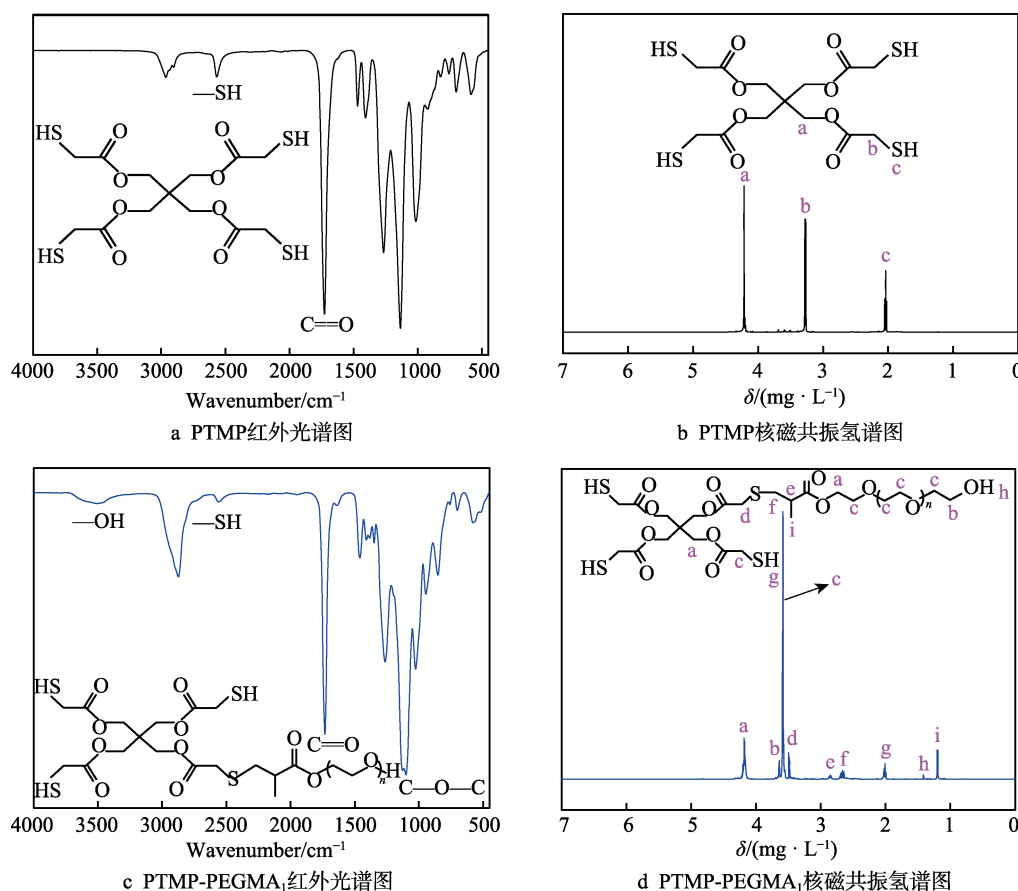


图 5 PTMP 及合成物的红外光谱图和核磁共振氢谱图

Fig.5 FTIR and <sup>1</sup>H NMR spectra of PTMP and its compounds: a) FTIR of PTMP; b) <sup>1</sup>H NMR spectra of PTMP; c) FTIR of PTMP-PEGMA<sub>1</sub>; d) <sup>1</sup>H NMR spectra of PTMP-PEGMA<sub>1</sub>



## 2.3 涂层表面元素分析

表 2 为由 XPS 测得的涂层 A<sub>4</sub> 表面 C、O、Si、S 四元素的原子数分数, 表面 O、Si 元素的含量比理论含量高, Si 的含量增加了一倍有余。POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 在树脂中定向分布, 聚醚链段与 PEGDMA 的极性相似, 指向 PEGDMA, 而低极性的 POSS 无机组分指向表面, 部分 POSS 迁移至表面, 并在表面富集。这与其他研究者的报道相符<sup>[12,18]</sup>。

图 6a 为涂层 A<sub>4</sub> 的表面全谱 XPS 分析, 在结合能 531.8、285、162.2、101.6 eV 处出现的峰分别为 O 1s、C 1s、S 2p、Si 2p。图 6b 为高分辨率 C 1s 分峰

表 2 涂层 A<sub>4</sub> 表面 C、O、Si、S 原子数分数

Tab.2 Atomic ratio of C, O, Si and S on the surface of coating A<sub>4</sub>

Peak	C 1s	O 1s	Si 2p	S 2p
Practical ratio/%	55.39	34.79	6.66	3.17
Theoretical ratio/%	59.68	30.58	3.25	6.49

XPS 图, 根据涂层组成, 可将 C 1s 分成 O=C—O (287.7 eV)、C—S (286.7 eV)、C—O (285.1 eV)、C—C (283.9 eV)、C—Si (283.4 eV) 五个高斯拟合峰<sup>[19]</sup>。C—O 峰所在区域面积较大, 表明表面聚醚链段含量较高, 可赋予表面较高的亲水性。C—S 峰所在区域面积最小, 这与 S 原子数分数最低相符。图 6c 为高分辨率 Si 2p 分峰 XPS 图, 根据 POSS 的分子式, 可将 Si 2p 分成 Si—O (101.6 eV)、Si—C (100.9 eV) 两个高斯拟合峰<sup>[20]</sup>。Si—O 峰所在区域面积大于 Si—C, 进一步说明 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 在涂层中定向分布, POSS 无机组分指向表面, 而聚醚链段指向涂层内部。

## 2.4 聚醚改性 POSS 含量对涂层表面形貌的影响

图 7 为超景深三维显微镜拍摄的涂层表面形貌。a、b、c、d、e 分别为涂层 O、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub> 的表面。表面突起量随 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 含量的增加而增加, 表面粗糙程度也随之增大 (涂层 A<sub>3</sub> 和涂层 A<sub>4</sub>

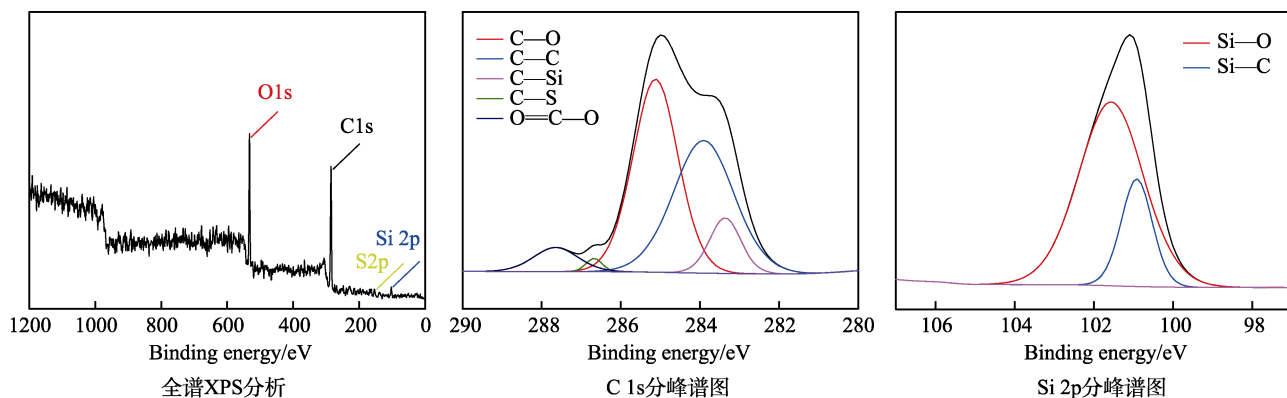


图 6 涂层 A<sub>4</sub> 表面 XPS 谱图

Fig.6 XPS spectra of coating A<sub>4</sub>: a) XPS wide-scan curves; b) C 1s core-level XPS spectra; c) Si 2p core-level XPS spectra

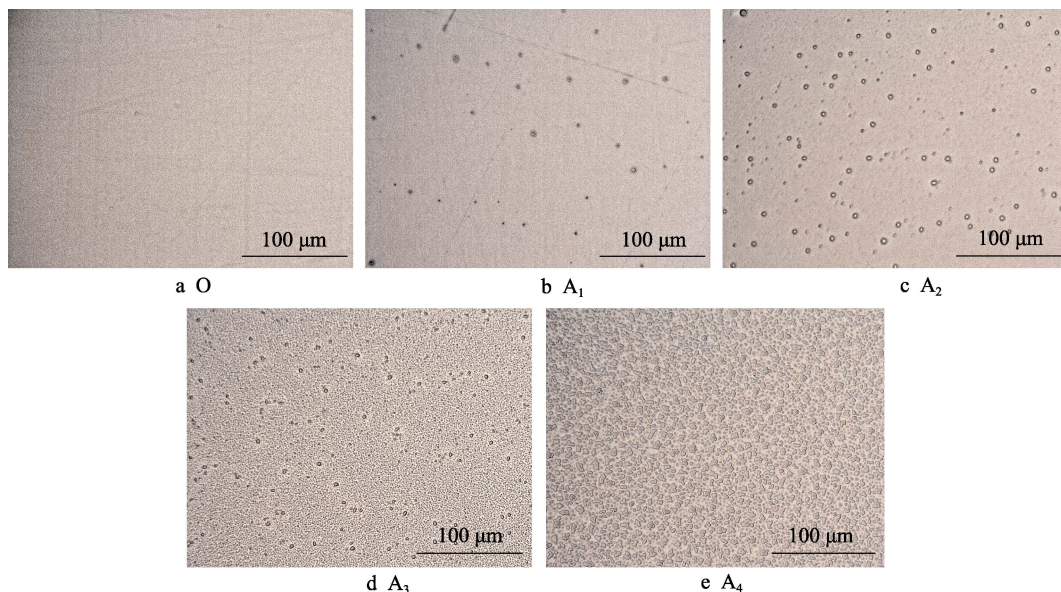


图 7 不同涂层表面形貌

Fig.7 Surface morphology of different coatings

的  $Ra$  分别为 0.2、0.31  $\mu\text{m}$ ,  $Rz$  分别为 0.86、1.1  $\mu\text{m}$ )。在 UV 光固化过程中, 涂层中同时发生光引发疏基烯点击化学反应和光引发自由基聚合反应。如 XPS 分析所述, 在涂层中, 由于 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 在涂层中定向排列, 部分 POSS 会向表面迁移, 表面 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 含量高于涂层内部。由于两组分表面张力不同, POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 的表面张力高 (HLB 值 > 13), PEGDMA 的表面张力低 (HLB 值为 6~8), 在固化的过程中, 产生 Bénard-Marangoni 对流<sup>[21]</sup>。如图 8 所示, 由于界面吉布斯自由能总有减小的趋势, 因而在涂层形成过程中, 涂料中低表面张力组分总有向高表面张力组分流动的趋势, 表现为高表面张力区域向中间收缩, 低表面张力区域向四周扩散, 使得表面出现高低起伏的微观结构。在本文所制涂层中, 表面 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 含量高的区域表面张力高, PEGDMA 含量高的区域表面张力低。高表面张力能区域向中间收缩, 低表面能区域向四周扩散, 最终形成图 7 中微米级粗糙结构。

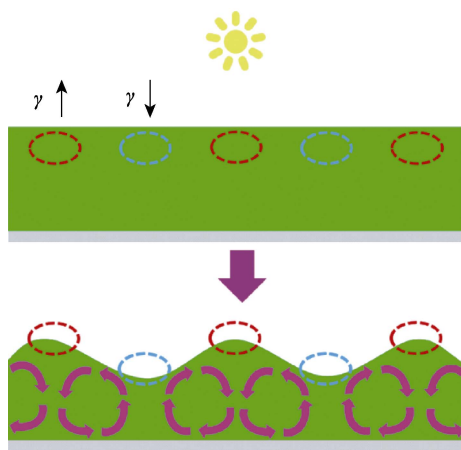


图 8 光固化过程中发生 Bénard-Marangoni 对流  
Fig.8 Bénard-Marangoni convection during UV curing

## 2.5 聚醚改性 POSS 含量对涂层表面亲水性的影响

图 9 为 A 组涂层接触角变化折线图, 随着 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 在涂层中的比例增加, 接触角下

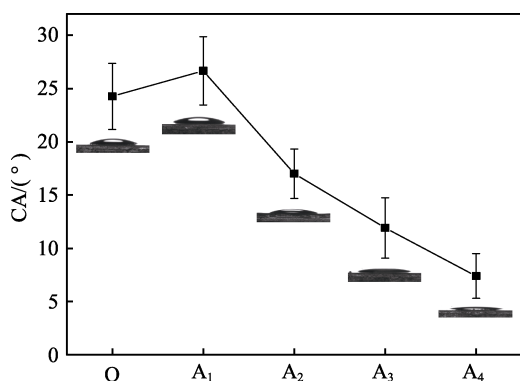


图 9 A 组涂层接触角变化  
Fig.9 Variation of WCA on the coatings of group A

降, 表面亲水性提高。如表面形貌分析所述, 表面粗糙度随 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 含量增加而增大。根据 Wenzel 模型<sup>[22]</sup>, 亲水表面的表面粗糙度增大, 能降低表观接触角。Quéré 等人的研究结果<sup>[23-24]</sup>表明, 水在亲水粗糙表面会发生 hemi-wicking 现象。亲水粗糙表面存在高低起伏的沟壑, 水会在沟壑扩散, 使表观接触角进一步降低。A 组涂层表面突起量随 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 含量的增加而增加, 水滴在涂层表面形成凸起间隙铺展, 接触角降低, 直至形成水膜 (图 10)。

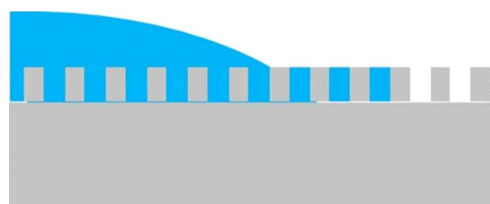


图 10 水滴在粗糙表面铺展  
Fig.10 Drop spreading on rough surface

## 2.6 涂层组分对其表面耐水性的影响

图 11 为 A、B、C 三组涂层及涂层 O 的吸水率直方图。A、B、C 三组涂层的吸水率均随 PEGDMA 含量的下降而提高, 这表明 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub>、PETA、PTMP-PEGMA<sub>1</sub> 三者在一定程度上均能提高涂层耐水性。B 组涂层耐水性能提高是由于 PETA 在固化过程中参与交联反应, 且由于 PETA 的亲水性差, 涂层的亲水性降低, 耐水性提高。涂层 A<sub>4</sub> 的耐水性能与涂层 B<sub>4</sub> 相当, 但涂层 A<sub>4</sub> 的亲水性远高于涂层 B<sub>4</sub>。图 11 中, C 组涂层的吸水率随 PTMP-PEGMA<sub>1</sub> 含量的增加而下降, 但吸水率依然高于 200%, 可以认为完全不耐水。这说明, 涂层 A<sub>4</sub> 具有优异耐水性能的主要原因是 POSS 的存在。如 XPS 分析所述, 涂层表面的 POSS 含量相对较高, 形成了一层拒水层, 而且涂层内部也分布着 POSS, 在浸泡时, 水分子不易渗透进涂层。涂层 A<sub>4</sub> 在水中浸泡 24 h 前后, 水接触角如图 12 所示, 浸泡前为  $7.41^\circ \pm 2.35^\circ$ , 浸泡 24 h 并晾干后为  $8.09^\circ \pm 2.64^\circ$ , 浸泡 24 h 后涂层的亲水性没有变化, 进一步说明涂层 A<sub>4</sub> 具有优异的耐水性能。

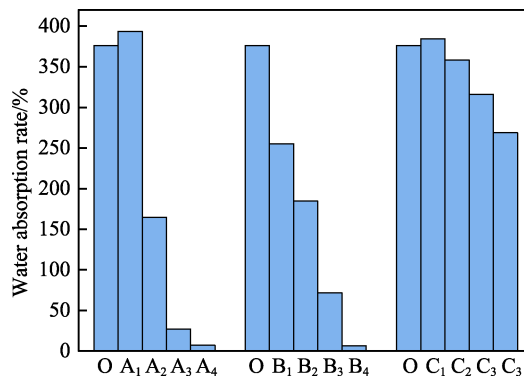


图 11 三组涂层浸泡 24 h 后涂层吸水率  
Fig.11 Water absorption rate of three groups of coatings after immersed in water for 24 h

图 12 涂层 A<sub>4</sub> 浸泡 24 h 前后接触角对比Fig.12 WCA contrast of coating A<sub>4</sub> before and after immersed in water for 24 h

## 2.7 涂层表面防雾性能研究

图 13 为各表面的防雾性能对比图, 图 13a 为 PC 基材防雾测试结果, 底部的图案几乎不可见。图 13b 是涂层 O 的防雾测试结果, 底部图案模糊可见, 其防雾性能与 PC 基材相比, 有很大提高, 但由于水蒸气冷凝形成的水滴在其表面不能完全铺展, 光线透过时, 仍会发生折射与散射, 导致其透明度依然不高。图 13c—f 为 A 组涂层的防雾测试结果, 其防雾性能

随 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 含量的增加而逐渐提高。结合 A 组涂层的表面形貌、亲水性以及 wenzel 模型<sup>[22]</sup>和 Quéré 等人的研究结果<sup>[23-24]</sup>, 水蒸气冷凝形成的水滴在涂层表面的突起间扩散, 在表面形成一层水膜, 疏水性的 POSS 能调节水在涂层中的扩散<sup>[12]</sup>。如图 14 所示, 突起表面的 POSS 促使水向涂层内部及周围扩散, 突起内部的 POSS 阻止水向涂层内部扩散, 水仅能向周围扩散至突起间隙, 促进水膜的形成。水膜形成后, 后续冷凝的水滴在表面迅速铺展, 不影响表面的透明度。

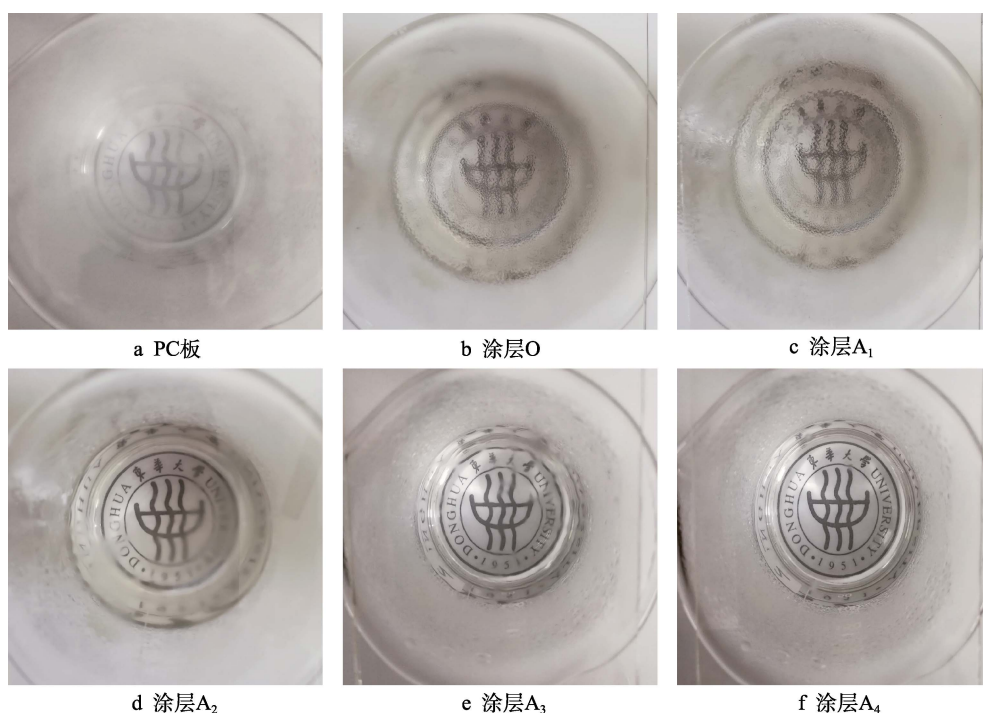


图 13 不同表面防雾测试结果

Fig.13 Result of anti-fog test of surfaces: a) PC sheet; b) coating O; c) coating A<sub>1</sub>; d) coating A<sub>2</sub>; e) coating A<sub>3</sub>; f) coating A<sub>4</sub>

图 14 POSS 调节水在表面扩散

Fig.14 Regulation of water spreading by POSS

## 3 结语

1) 通过巯基-烯点击化学反应, 合成了聚醚改性 POSS (POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub>)。聚醚改性 POSS 与聚乙二醇二丙烯酸酯具有较好的相容性, 在涂层中以纳

米尺度分散, 不影响涂层的透明度。聚醚改性 POSS 中聚醚链段与 POSS 无机组分极性不同, 在涂层中定向分布, 聚醚链段指向 PEGDMA, POSS 指向表面, 部分 POSS 向表面迁移, 表面 POSS 含量增大。在 UV 固化的过程中, 发生 Bénard-Marangoni 对流, 表



面产生微观结构,粗糙度增大,涂层表现接触角降低。通过 POSS 调节水在表面扩散,提高涂层的防雾性能。疏水性 POSS 使水难以渗透进涂层,从而使涂层获得优异的耐水性。

2) 研究了 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 含量对涂层亲水性、耐水性以及防雾性能的影响。涂层的亲水性、耐水性以及防雾性能随 POSS-SH<sub>6</sub>-PEGMA<sub>2</sub> 含量的增加而增强。涂层 A<sub>4</sub> (POSS 含量为 9.7%) 具有最佳的耐水性 (吸水率为 7.3%)、最强的亲水性 (水接触角为 7.41°±2.35°) 以及最好的防雾性能。

#### 参考文献:

- [1] DOMKE Matthias, SONDEREGGER Georg, KOSTAL Elisabeth, et al. Transparent laser-structured glasses with superhydrophilic properties for anti-fogging applications[J]. *Applied physics A*, 2019, 125(10): 675.
- [2] JIANG Yu-hang, LI Yao, WANG Xue-song, et al. Fabrication of new transparent and hydrophilic hybrid anti-fog coating from silane coupler modified by polyethylene glycols[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2017, 33(1): 150-154.
- [3] GUO Hong-shuang, XU Tong, ZHANG Jia-min, et al. A multifunctional anti-fog, antibacterial, and self-cleaning surface coating based on poly(NVP-co-MA)[J]. *Chemical engineering journal*, 2018, 351: 409-417.
- [4] EZZAT Metwally, HUANG Chun-jen. Zwitterionic polymer brush coatings with excellent anti-fog and anti-frost properties[J]. *RSC advances*, 2016, 66: 61695-61702.
- [5] ESHAGHI Akbar, MOJAB Mohammadreza. Fabrication of antireflective antifogging nano-porous silica thin film on glass substrate by layer-by-layer assembly method[J]. *Journal of non-crystalline solids*, 2014, 405: 148-152.
- [6] CHOI Moonhyun, XIANGDE Lin, PARK Joohee, et al. Superhydrophilic coatings with intricate nanostructure based on biotic materials for antifogging and antibiofouling applications[J]. *Chemical engineering journal*, 2017, 309: 463-470.
- [7] DUAN Zong-fan, ZHU Yu, REN Peng-rong, et al. Non-UV activated superhydrophilicity of patterned Fe-doped TiO<sub>2</sub> film for anti-fogging and photocatalysis[J]. *Applied surface science*, 2018, 452: 165-173.
- [8] ZHAO Jie, MEYER Anthony, MA Li, et al. Terpolymer-based SIPN coating with excellent antifogging and frost-resisting properties[J]. *RSC advances*, 2015, 124: 102560-102566.
- [9] LI Yi-xuan, FANG Xu, WANG Yan, et al. Highly transparent and water-enabled healable antifogging and frost-resisting films based on poly (vinyl alcohol)—Nafion complexes[J]. *Chemistry of materials*, 2016, 28(19): 6975-6984.
- [10] LEE Hyomin, GILBERT Jonathan, ANGILÈ Francesco, et al. Design and fabrication of zwitter-wettable nanostructured films[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(1): 1004-1011.
- [11] ZHAO Jie, MA Li, MILLIANS William, et al. Dual-functional antifogging/antimicrobial polymer coating[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8(13): 8737-8742.
- [12] LI Chuan, LI Xiao-hui, TAO Chao, et al. Amphiphilic anti-fogging/anti-icing coatings containing POSS-PDMAEMA-b-PSBMA[J]. *ACS applied materials interfaces*, 2017, 9(27): 22959-22969.
- [13] CORDES David, LICKISS Paul, RATABOUL Franck. Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes[J]. *Chemical reviews*, 2010, 110(4): 2081-2173.
- [14] JIA Meng-jun, HE Ling, LIANG Jun-yan, et al. Dispersant effect on coatings of POSS-based poly methylmethacrylate hybrids and their protective performance to sand-stones[J]. *Progress in organic coatings*, 2019, 132: 388-398.
- [15] HU Yan, WANG Yuan-hao, YANG Hong-xing. TEOS/silane coupling agent composed double layers structure: A novel super-hydrophilic coating with controllable water contact angle value[J]. *Applied energy*, 2017, 185: 2209-2216.
- [16] WANG Kai, HUANG Min, HUANG Yue, et al. Preparation and characterization of water absorbing and anti-fogging coatings[J]. *Materials science forum*, 2016, 848: 722-725.
- [17] PI Pi-hui, CHEN Xi, WEN Xiu-fang, et al. Preparation and characterization of ambient-temperature self-crosslinkable water-soluble acrylic resin for PE film ink[J]. *Journal of coatings technology and research*, 2015, 13(1): 73-80.
- [18] LEE Woojin, NI Suo-long, DENG Jian-jun, et al. Telechelic poly (ethylene glycol)—POSS amphiphiles at the air/water interface[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(3): 682-688.
- [19] 李川. 含 POSS 和 SBMA 两亲性共聚物的合成及其防雾、防冰和防天然气水合物聚集研究[D]. 天津: 天津大学, 2018.
- [20] LI Chuan. Synthesis of amphiphilic copolymers containing POSS and SBMA for anti-fogging, anti-icing, and anti-aggregation of gas hydrates[D]. Tianjing: Tianjing University, 2018.
- [21] 吴兵兵, 李乾富, 宋凯悦, 等. 低铂 Pt/SiC 制备及对氧还原反应的催化性能表征[J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(12): 2443-2450.
- [22] WU Bing-bing, LI Qian-fu, SONG Kai-yue, et al. Preparation and catalytic characterization of Pt/SiC with less platinum for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of synthetic crystals*, 2017, 46(12): 2443-2450.
- [23] UCHIYAMA Hiroaki, MATSUI Tadayuki, KOZUKA Hiromitsu. Spontaneous pattern formation induced by benard-marangoni convection for sol-gel-derived titania dip-coating films: Effect of co-solvents with a high surface tension and low volatility[J]. *Langmuir*, 2015, 31(45): 12497-12504.
- [24] WENZEL Robert. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & engineering chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [25] BICO Jose', THIELE Uwe, QUÉRÉ David. Wetting of textured surfaces[J]. *Colloids and surfaces A: Physico-chemical and engineering aspects*, 2002, 206(1): 41-46.
- [26] BICO J, TORDEUX C, QUÉRÉ D. Rough wetting[J]. *Europhysics letters*, 2001, 55(2): 214-220.