

UV 固化有机硅改性聚氨酯易清洁涂层的制备及性能研究

吕朝龙, 李志刚, 魏玮, 李小杰, 刘晓亚

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: **目的** 研究聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 相对分子质量、官能度及添加量对紫外光 (UV) 固化聚氨酯丙烯酸酯易清洁涂层防污性能的影响。**方法** 以聚乙二醇 (PEG)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、羟基封端的 PDMS 和季戊四醇三丙烯酸酯 (PETA) 为原料, 采用一锅法制备了有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯易清洁树脂, 并 UV 固化得到易清洁涂层。**结果** 添加 5 000 相对分子质量 PDMS (PDMS-5000) 的涂层比添加 1 000 相对分子质量 PDMS (PDMS-1000) 的涂层具有更高的接触角、更低的滑动角、更好的油性记号笔笔迹收缩效果和耐磨性能, 但涂层透过率明显降低; 添加双羟基封端的 PDMS (PDMS-B) 的涂层比添加单羟基封端的 PDMS (PDMS-A) 的涂层具有更好的油性记号笔笔迹收缩效果和耐磨性能。随着涂层中 PDMS 的添加量从 0.5% 提高到 2.0%, 防污性能逐渐提高。同时根据 XPS 分析可知, 当涂层中 PDMS 的添加量提高到 2% 时, 涂层表面的 Si 含量接近饱和, 防污性能达到最佳。易清洁涂层即使经过 1 000 次的磨损循环测试后, 依然具有油性记号笔笔迹收缩效果。**结论** PDMS-B 改性的聚氨酯丙烯酸酯涂层比 PDMS-A 改性的聚氨酯丙烯酸酯涂层具有更优异的记号笔笔迹收缩性能和耐磨性能, 而且 PDMS-5000 改性的聚氨酯丙烯酸酯涂层比 PDMS-1000 改性的聚氨酯丙烯酸酯涂层具有更好的易清洁性能。当 PDMS 的添加量从 0.5% 提高到 2.0% 时, 涂层的疏水疏油性能逐渐提高。

关键词: 有机硅; 易清洁涂层; 光滑涂层; 紫外光固化; 聚氨酯丙烯酸酯; 耐磨性能

中图分类号: TQ264.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)07-0334-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.07.033

Preparation and Performance of UV-curable Silicone Modified Polyurethane Easy-to-clean Coating

LYU Zhao-long, LI Zhi-gang, WEI Wei, LI Xiao-jie, LIU Xiao-ya

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Jiangsu Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: In order to study the influence of polydimethylsiloxane (PDMS) molecular weight, functionality and addition amount on the antifouling performance of UV-curable polyurethane acrylate easy-to-clean coatings. Using polyethylene glycol

收稿日期: 2021-07-08; 修订日期: 2021-10-09

Received: 2021-07-08; Revised: 2021-10-09

作者简介: 吕朝龙 (1996—), 男, 硕士, 主要研究方向为功能涂料。

Biography: LYU Zhao-long (1996-), Male, Postgraduate, Research focus: functional coating.

通讯作者: 刘晓亚 (1958—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为大分子胶体与先进功能涂层材料。

Corresponding author: LIU Xiao-ya (1958-), Female, Doctor, Professor, Research focus: macromolecular self-assembly and advanced functional coating materials.

引文格式: 吕朝龙, 李志刚, 魏玮, 等. UV 固化有机硅改性聚氨酯易清洁涂层的制备及性能研究[J]. 表面技术, 2022, 51(7): 334-342.

LYU Zhao-long, LI Zhi-gang, WEI Wei, et al. Preparation and Performance of UV-curable Silicone Modified Polyurethane Easy-to-clean Coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(7): 334-342.

(PEG), isophorone diisocyanate (IPDI), hydroxyl-terminated PDMS and pentaerythritol triacrylate (PETA) as raw materials, a silicone-modified polyurethane acrylate easy-to-clean resin was prepared by a one-pot method and UV curing to get an easy-to-clean coating. The coating added with 5 000 molecular weight PDMS (PDMS-5000) has higher contact angle, lower sliding angle, better oily marker handwriting shrinkage and wear resistance than the coating with 1 000 molecular weight PDMS (PDMS-1000) performance, but the transmittance of the coating is significantly reduced; the coating with PDMS (PDMS-B) with double hydroxyl end cap has better shrinkage effect of oily marker pen than the coating with PDMS (PDMS-A) with single hydroxyl end cap and wear resistance. As the addition of PDMS in the coating increases from 0.5wt.% to 2.0wt.%, the anti-fouling performance gradually improves. At the same time, according to XPS analysis, when the addition of PDMS in the coating increases to 2wt.%, the Si content is close to saturation, and the anti-fouling performance reaches the best. The easy-to-clean coating still has the effect of shrinking the handwriting of the oily marker pen even after 1 000 abrasion cycle tests. The AFM characterization test shows that the prepared smooth and easy-to-clean coating surface has very low roughness. The PDMS-B modified urethane acrylate coating has better marker handwriting shrinkage and abrasion resistance than the PDMS-A modified urethane acrylate coating, and the PDMS-5000 modified urethane acrylate coating is better than the PDMS-1000 modified urethane acrylate coating. PDMS-1000 modified polyurethane acrylate coating has better easy-to-clean performance. When the amount of PDMS added was increased from 0.5wt.% to 2.0wt.%, the hydrophobic and oleophobic properties of the coating gradually improved.

KEY WORDS: silicone; easy-cleaning coating; smooth coating; UV-curing; polyurethane acrylate; wear resistance

易清洁涂层由于其对水和油性污染物具有优异的防护性能, 广泛应用于各个行业, 包括保护机器设备免受腐蚀, 减少手机上汗水、指纹等其他污垢的残留, 防止建筑物和公共设施上出现涂鸦, 延长基材的使用寿命, 减少维护次数和清洁成本^[1-5]。

涂层要想具备优异的防污效果, 需要具备纳米或微米级的粗糙表面和低表面张力^[6]。通常需要将 SiO₂ 无机纳米粒子^[7]加入涂料中来构建微粗糙表面, 由于无机粒子与树脂的不相容等问题, 导致涂层透光率下降, 限制了其在高透光率基材的应用(如塑料基材), 因此制备具有光滑表面的防污涂层更加具有实用性^[8-10]。尽管水和油在光滑涂层表面上的接触角可能不会超过 120°^[11], 但可以通过降低水和油在涂层表面的滑动角, 使污染物不容易黏附在涂层上, 从而实现易清洁效果^[12]。

构建光滑的防污涂层, 一种方法是通过喷涂、旋涂等手段, 在基材表面制备一层光滑的含氟或含硅的防污涂层^[13], 但这种方法对基材的表面性质具有很强的依赖性, 形成的涂层耐磨性能较差^[14]。通过将含氟^[15]或含硅^[16]组分接枝到聚合物中, 可以提高其耐污持久性。含氟组分虽然具有优异的防污效果, 但是其高成本、高毒性以及生物蓄积性限制了其应用^[17-19], 而将低表面能的无毒低成本聚二甲基硅氧烷与聚合物基质结合在一起制备的防污涂层, 具有高透光率, 疏水疏油性能优异等特点, 因此更适合于实际应用^[20]。

目前已经制成了许多具有优异性能的防污涂料, 高温热固化仍然是制备过程中必不可少的方式。Gee 等^[21]以多元醇、六亚甲基二异氰酸酯三聚体和 PDMS

的接枝共聚物为原料, 在 120 °C 下固化制备了具有防污性能的聚氨酯涂层, 探究了 PDMS 相对分子质量和添加量对涂层防污性能的影响, 研究发现添加 1.0% 的 PDMS-5000, 即可得到具有优异防污性能的聚氨酯涂层。Zhong 等^[9]使用巯基乙醇改性蓖麻油 (COME)、PDMS 和六甲氧基甲基三聚氰胺 (HMMM) 开发了一种新型生物基防污涂层, 所得涂层具有优异的防污性能和自清洁性能。UV 固化技术在热敏性基材的应用由于其独特的优势(例如室温固化、适应性广、低能耗、高效环保等)而受到越来越多的关注^[22-24]。Yan 等^[6]通过双羟基封端的 PDMS、二羧基封端的聚(2,2,3,4,4,4-六氟丁基丙烯酸酯)低聚物 (CTHFA)、2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 的缩合反应合成了乙烯基末端官能的氟化硅氧烷接枝共聚物 (Vi-PFSi), 添加到双酚 A 环氧甲基丙烯酸酯 (EMA) 中, 通过 UV 固化获得性能优异的防污涂层。Zhong 等^[25]制备了一种新型的防污涂料, 该涂料由 PDMS、季戊四醇三丙烯酸酯 (PETA)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 形成多功能单体组成。该涂料通过日光照射或 35 s 紫外线照射即可固化, 即使经受 1 000 次棉布磨损循环, 该涂层也表现出优异的油墨收缩性能。

本研究以聚乙二醇 (PEG)、IPDI、羟基封端聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和 PETA 为原料, 采用一锅法制备了可 UV 固化的有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯易清洁树脂, 并紫外光 (UV) 固化得到易清洁涂层。探究了 PDMS 相对分子质量、官能度及添加量对聚氨酯丙烯酸酯易清洁涂层防污性能的影响。

1 试验

1.1 材料

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI, 99%)、聚乙二醇 (PEG, $M_n=300$)、季戊四醇三丙烯酸酯 (PETA, 96%), 分析纯, 阿拉丁有限公司; 单羟基封端的聚二甲基硅氧烷 (PDMS-A, $M_n=1\ 000$ 、 $5\ 000$, 97%) 和双羟基封端的聚二甲基硅氧烷 (PDMS-B, $M_n=1\ 000$ 、 $5\ 000$, 97%), 工业级, 盖尔斯公司; 乙酸乙酯 (EAC, $\geq 99.5\%$), 分析纯, 中国医药集团有限公司; 二月桂酸二丁基锡 (DBTDL, 95%) 和 4-甲氧基苯酚 (HEHQ, 99%), 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 UV 固化有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯易清洁涂层的制备

1.2.1 PDMS 的结构

PDMS-A 和 PDMS-B 的结构如图 1 所示。

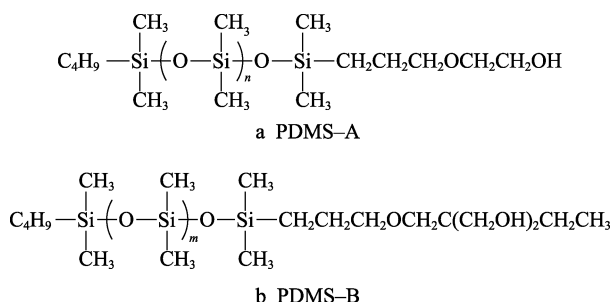


图 1 PDMS-A 和 PDMS-B 的结构

Fig.1 Structure chart of PDMS-A and PDMS-B

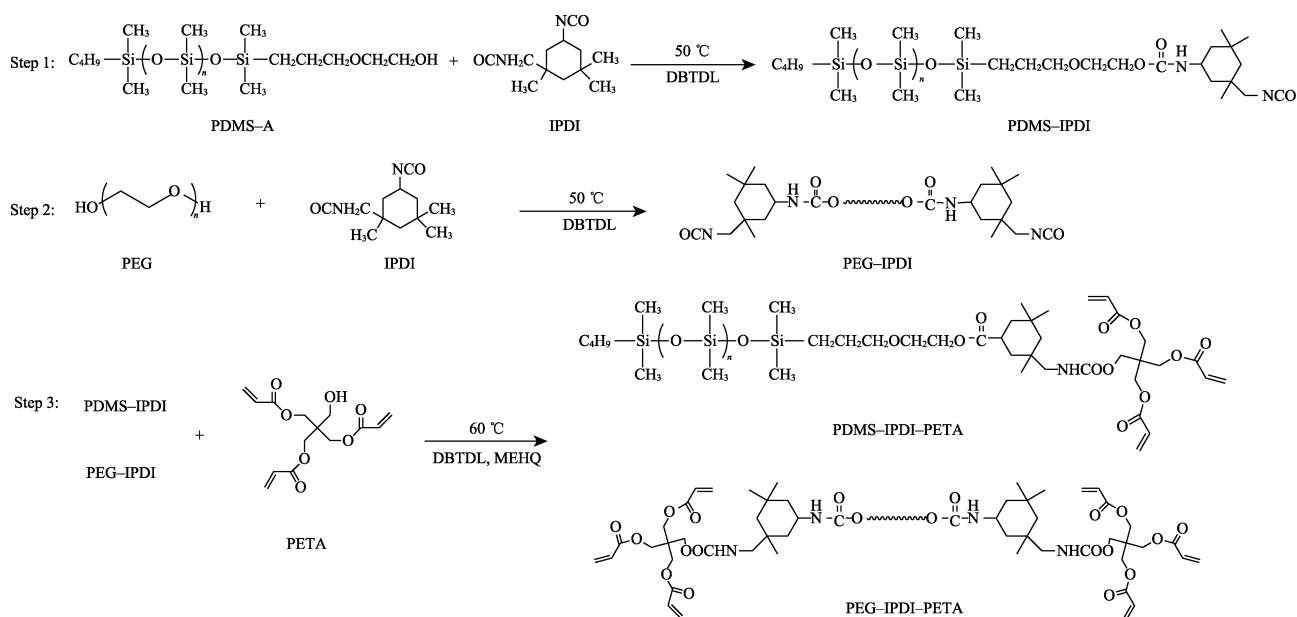


图 2 PDMS-A-PUA 的合成过程

Fig.2 The synthesis process of PDMS-A-PUA

1.2.2 UV 固化有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯易清洁树脂 (PDMS-PUA) 的合成

为了探究 PDMS 相对分子质量、官能度及添加量对聚氨酯丙烯酸酯易清洁涂层防污性能的影响, 制备了 PDMS 添加量为 0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0% 的聚氨酯丙烯酸酯易清洁树脂。在装有搅拌器、回流冷凝管、恒压滴液漏斗、温度计的四口烧瓶中, 加入 IPDI 和乙酸乙酯, 将恒温油浴锅缓慢升温至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 加入 PDMS-A 和 0.1% DBTDL 的混合物, 保温反应 2 h, 中间用二正丁胺反滴定法检测—NCO 基团含量变化。当—NCO 基团含量达到理论值时, 然后将 PEG、0.1% DBTDL 的混合物充分搅拌后, 通过恒压滴液漏斗在 30 min 内匀速滴加至四口烧瓶中, 并继续保温搅拌反应 2 h, 继续用二正丁胺反滴定法检测—NCO 基团含量的变化, 直到—NCO 基团含量达到理论值, 之后将温度升至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 称量 PETA、0.1% DBTDL 和 0.1% MEHQ 的混合物, 充分搅拌完全溶解后, 在 2 h 内匀速滴加至四口烧瓶, 继续保温反应至终点 (—NCO 基团的含量 $\leq 0.1\%$), 制得 PDMS-A-PUA, 合成过程如图 2 所示, PDMS-B-PUA 合成步骤与 PDMS-A-PUA 一样。其中 PDMS-A-1000-1.0 定义为添加 1.0% 1 000 相对分子质量的 PDMS-A 制备的聚氨酯丙烯酸酯树脂。

1.2.3 涂层的制备

称取一定质量制备好的树脂, 加入 4.0% (占主体树脂总量的百分数) 的光引发剂 1173, 避光混合均匀后, 用线棒涂布器在聚碳酸酯板上制备涂层。在室温下干燥 1 h, 然后放入 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥, 最后用高压汞灯 (1 kW) 在距基材 25 cm 处照射 90 s (波

长 250~410 nm, 能量密度为 $\sim 2\,300\text{ mJ/cm}^2$), 引发自由基聚合, 固化成膜。

1.3 结构表征及性能测试

1.3.1 树脂外观及储存稳定性

通过肉眼观察有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯易清洁树脂的外观和储存稳定性。

1.3.2 结构表征

使用傅里叶变换红外光谱仪对原料、中间体和树脂进行红外表征, 波数测量范围为 $3\,750\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。使用核磁共振谱仪对有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯易清洁树脂进行 $^1\text{H NMR}$ 表征, 所用溶剂为氘代氯仿。

1.3.3 涂层的表面形貌及透过率

通过 Bruker 公司的型号为 MuLtimode 8 的原子力显微镜 (AFM) 观察涂层形貌。通过 X 射线光电子能谱分析 (XPS) 对涂层进行元素成分分析。通过双光束紫外可见分光光度计测试涂层的透过率, 以空白基材为背景, 每个样品在不同的位置测试 3 次, 取波长 500 nm 处的平均值作为透过率标准。

1.3.4 接触角和滑动角

在接触角测量仪上测量 5 个不同位置的水和十六烷的接触角和滑动角。用于接触角测试的水为 $1.5\text{ }\mu\text{L}$ 、十六烷为 $1.0\text{ }\mu\text{L}$, 用于滑动角测试的水为 $40\text{ }\mu\text{L}$ 、十六烷为 $5\text{ }\mu\text{L}$ 。

1.3.5 防污性能测试

通过油性记号笔 (ZEBRA 记号笔) 在涂层表面书写, 观察书写笔迹在涂层表面的收缩情况, 来测试涂层的防污性能。

1.3.6 耐磨性能测试

根据 GB/T 6739—2006《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》测试涂层的铅笔硬度。通过型号为 JK-NM-339 的耐磨试验机对涂层的耐磨性能进行测试, 以 AATCC 标准棉布为磨损介质, 负载砝码质量为 200 g , 来回一次作为一个磨损循环, 通过观察油性记号笔笔迹收缩情况, 来评定涂层的防污性能。

2 结果与讨论

2.1 树脂外观及储存稳定性

PDMS 相对分子质量、官能度及添加量对有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯树脂外观的影响情况如图 3 所示。从图 3 可以看出, 添加 PDMS-1000 的树脂比添加 PDMS-5000 的树脂具有更好的透明度。受 PDMS 链段中羟基官能度的影响, PDMS-B 比 PDMS-A 具有更高的极性, 与聚氨酯树脂的相容性也有一定提高。当易清洁树脂中 PDMS-B-1000 的添加量从 0.5% 增加到 2.0% 时, 树脂始终保持澄清透明, 即使储存 2

个月, 制备的涂层仍然具有优异的防污性能。其他树脂虽然在储存期间出现不同程度的分层现象, 但经过搅拌机搅拌混合均匀后, 制备的涂层依旧具有稳定的防污性能。

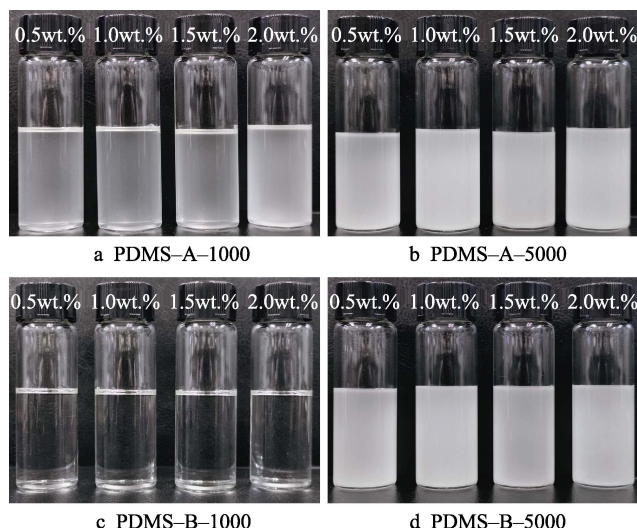


图 3 PDMS 相对分子质量、官能度及添加量对有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯树脂外观的影响

Fig.3 Effect of PDMS molecular weight, functionality and addition amount on the appearance of silicone modified polyurethane acrylate resin

2.2 结构表征

图 4 为原料 PDMS、PEG、PETA 和合成的树脂 PDMS-PUA-1.0 的红外图谱。可以看出, PDMS、PEG、PETA 在 $3\,460\text{ cm}^{-1}$ 处左右均出现了一OH 的伸缩振动吸收峰, IPDI 在 $2\,270\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一NCO 的特征吸收峰, 同时 PETA 的 C=C 伸缩振动吸收峰也出现在 $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 处。 800 cm^{-1} 为长链中 Si—O—Si 的伸缩振动峰。PDMS-PUA-1.0 中的一OH 吸收峰消失, 并且在 $3\,335\text{ cm}^{-1}$ 左右出现了氨基甲酸酯结构中 N—H 的吸收峰, 在 $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 处存在 NCOOR 特征吸收峰, 同时—NCO 峰消失, C=C 峰出现, 说明聚合物 PDMS-PUA-1.0 成功合成。

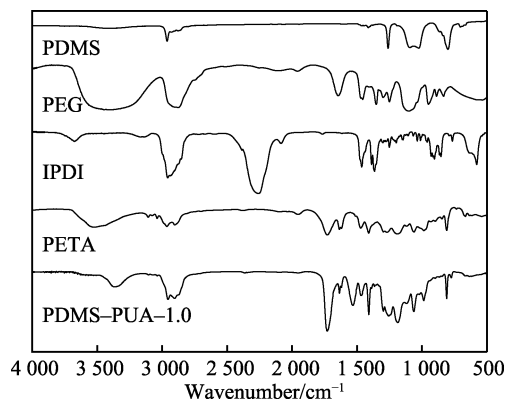


图 4 PDMS、PEG、PETA 和 PDMS-PUA-1.0 的红外谱图
Fig.4 FTIR spectra of PDMS, PEG, PETA and PDMS-PUA-1.0

图5中的a曲线为PEG-IPDI-PETA的 ^1H NMR谱图。其中 $\delta=5.90\sim 6.45$ 之间的3个峰为PETA中双键上的质子峰, $\delta=4.24$ 是IPDI上的—NCO与PEG和PDMS上的—OH反应之后生成的氨基甲酸酯上质子峰, $\delta=3.65$ 对应于与醚键相邻的亚甲基上的氢(— $\text{CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$), $\delta=0.80\sim 1.31$ 之间的峰为IPDI中甲基(— CH_3)和亚甲基(— $\text{CH}_2\text{—}$)上的质子峰。图5中的b、c曲线分别是PDMS-A-IPDI-PETA-1.0和PDMS-B-IPDI-PETA-1.0的 ^1H NMR谱图, $\delta=0.08$ 是PDMS中与Si相连的— CH_3 质子峰, $\delta=0.56$ 是PDMS两端与Si相连的— $\text{CH}_2\text{—}$ 质子峰。之后,对核磁谱图中各峰进行积分,算出实际值与理论值基本一致,证明PEG-IPDI-PETA、PDMS-A-IPDI-PETA-1.0和PDMS-B-IPDI-PETA-1.0成功合成。

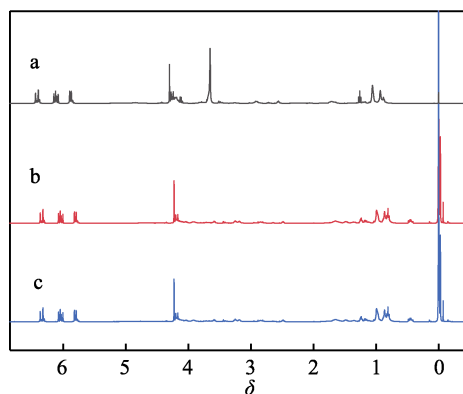
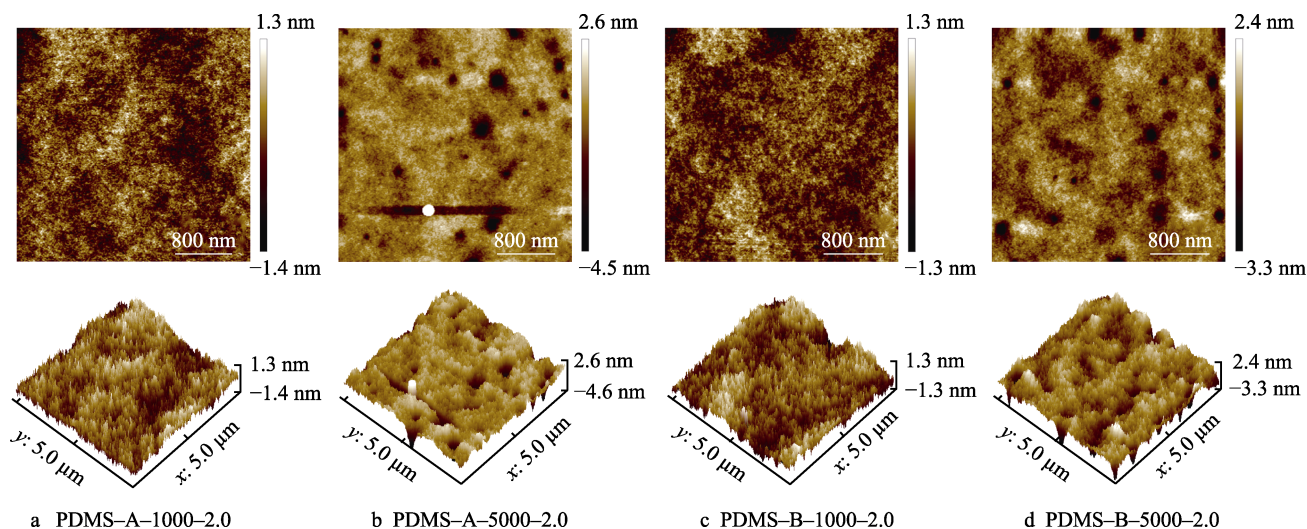


图5 PEG-IPDI-PETA (a)、PDMS-A-IPDI-PETA-1.0 (b)、PDMS-B-IPDI-PETA-1.0 (c)的 ^1H NMR谱图

Fig.5 ^1H NMR spectra of PEG-IPDI-PETA (a), PDMS-A-IPDI-PETA-1.0 (b), PDMS-B-IPDI-PETA-1.0 (c)

2.3 涂层的表面形貌及透过率

图6为添加2% PDMS涂层的AFM图像。从图



a PDMS-A-1000-2.0

b PDMS-A-5000-2.0

c PDMS-B-1000-2.0

d PDMS-B-5000-2.0

图6 PDMS-A-1000-2.0 (a)、PDMS-A-5000-2.0 (b)、PDMS-B-1000-2.0 (c)、PDMS-B-5000-2.0 (d)的AFM图像

Fig.6 AFM images of PDMS-A-1000-2.0 (a), PDMS-A-5000-2.0 (b), PDMS-B-1000-2.0 (c), PDMS-B-5000-2.0 (d)

中可以看出,4种涂层的 R_q 粗糙度分别为0.381、1.260、0.380、0.712 nm;添加PDMS-5000的涂层比添加PDMS-1000的涂层具有更高的粗糙度,同时添加PDMS-A的涂层比添加PDMS-B的涂层具有更高的粗糙度。添加PDMS-1000的涂层表面光滑,没有纹理结构,然而添加PDMS-5000的涂层表面却出现一些凹陷的小孔,这是因为PDMS链段与聚氨酯树脂表面张力相差太大,产生了明显的相分离,同时PDMS的链段越长,相分离越严重,最终导致涂层表面粗糙度变大。从图7中也可以清楚地看出,添加PDMS-1000的涂层透过率保持在96%以上,添加PDMS-5000的涂层透过率则随着PDMS添加量的增加而大幅度降低。

为了验证PDMS含量在涂层中是否存在分布差异,同时验证涂层表面Si含量是否达到饱和,需要进一步对涂层表面以及底面的元素组成及分布进行表征。由图6和图7分析结果可知,添加了PDMS-A和PDMS-B的涂层具有类似的表面形貌及透过率,但是PDMS-B涂层表面更均匀且缺陷较少,于是选择PDMS-B涂层进行XPS表征。图8为添加PDMS-B涂层表面和底面的XPS表面的能级谱。图9为PDMS-B涂层表面和底面的元素含量分析。

从图8a—b和图9a—b中可以看出涂层表面的硅含量占比明显高于涂层底面,对XPS图像C 1s峰面积拟合得到284.78、284.6、285.5、286.7、286.6、289.4 eV 6个特征峰,其分别对应C—Si、C—H、C—C、C—O、C—N和— $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 键。随着涂层中PDMS-B添加量的增加,C—O、C—N和— $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 特征峰的占比减小,相应的C—Si、C—H和C—C特征峰的占比增加,这是因为C—Si、C—H和C—C特征峰是PDMS-B链段中主要的化学键。随着涂层中PDMS-B添加量的增加,涂层表面的硅含量占比的

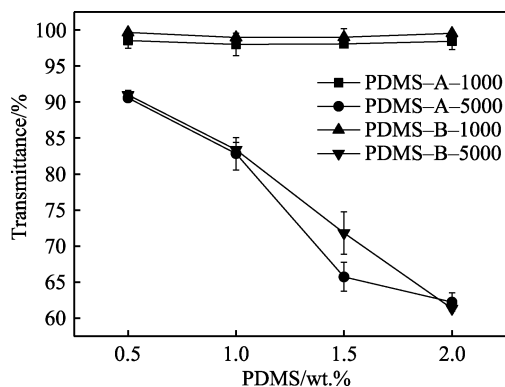


图 7 PDMS 相对分子质量、官能度及添加量对透过率的影响

Fig.7 Effect of PDMS molecular weight, functionality and addition amount on transmittance

增加幅度比涂层底面的硅含量占比的增加幅度更加明显, 这是因为 PDMS-B 比聚氨酯丙烯酸酯树脂具有更低的表面能, 在涂层固化过程中发生迁移, 在涂层表面富集, 使得固化后的涂层中出现了一定的微相分层现象, 造成涂层表面和底面硅含量占比不一致。从图 8a 和图 8b 中可以看出长链 PDMS 比短链 PDMS 更容易迁移至涂层表面。另外, 由于溶剂乙酸乙酯存在, 在成膜过程中, 会对 PDMS 链段迁移到表面具有一定的促进作用。通过计算可知 PDMS-B-1000 和 PDMS-B-5000 中 Si 含量占比分别为 21.9% 和 22.7%。从图 8c—d 和表 2 可以看出 PDMS-B 的添加量为 2.0% 时, 添加 PDMS-B-1000 和 PDMS-B-5000 的涂层表面的 Si 含量占比分别为 20.18% 和 20.22%, 两者相差不大。虽然 PDMS 链段具有很高的表面迁移

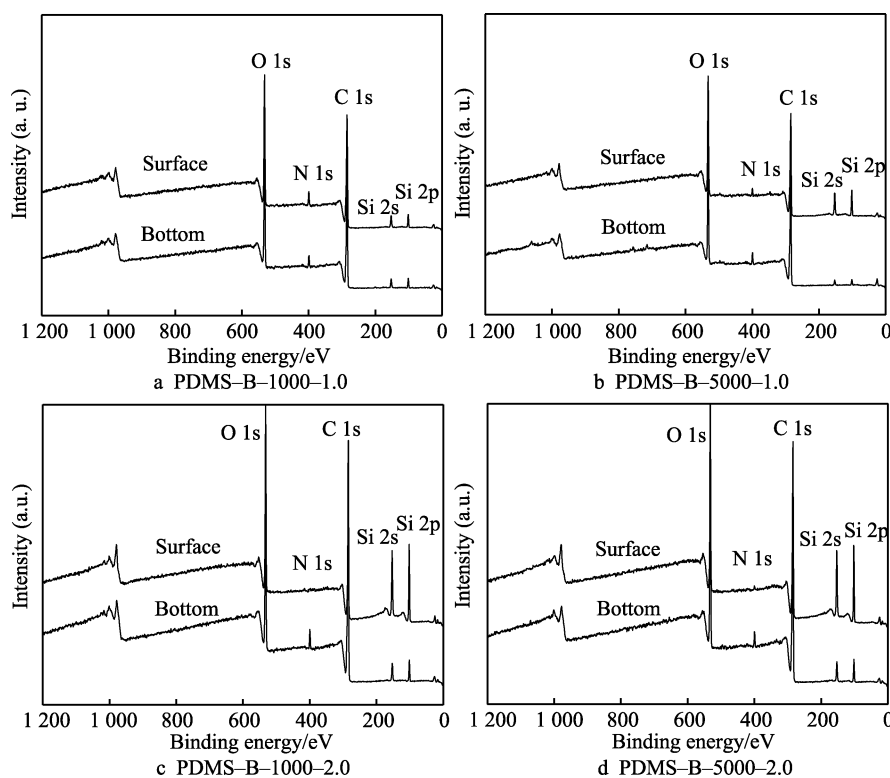


图 8 添加 PDMS-B 涂层表面和底面的 XPS 表面能级谱

Fig.8 Add XPS surface energy spectrum of PDMS-B coating surface and bottom surface

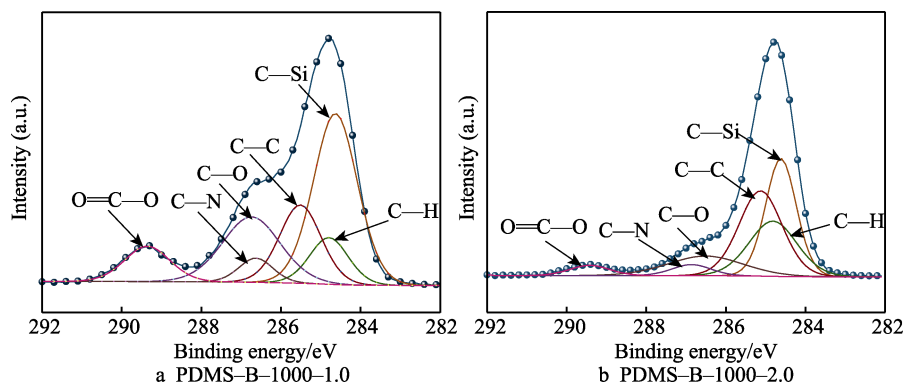


图 9 添加 PDMS-B 涂层表面的 C 1s 能级谱

Fig.9 C 1s energy level spectrum of PDMS-B coating surface

表2 添加PDMS-B涂层表面和底面的元素含量分析
Tab.2 Analysis of element content on the surface and bottom of the coating with PDMS

PDMS	Coating	C	N	O	Si
PDMS-B-1000-1.0	Surface	66.89	3.38	24.46	5.27
	Bottom	70.96	2.77	22.21	4.06
PDMS-B-5000-1.0	Surface	63.85	1.99	22.9	11.26
	Bottom	74.84	2.40	20.44	2.32
PDMS-B-1000-2.0	Surface	58.12	0.29	21.41	20.18
	Bottom	71.81	3.13	20.19	4.87
PDMS-B-5000-2.0	Surface	58.37	0.84	20.57	20.22
	Bottom	73.94	2.05	18.90	5.11

率,但由于涂层固化时间很短,会有一部分PDMS链段被掩埋在聚氨酯丙烯酸酯树脂中,进而导致涂层表面硅含量占比无法达到理论值^[14],同时考虑经济成本,故本研究聚氨酯丙烯酸酯树脂中PDMS的添加量最高为2.0%。

2.4 接触角和滑动角

在20℃条件下,水的表面张力为72.5 mN/m,十六烷的表面张力为28.5 mN/m,PDMS的表面张力则为19.8 mN/m,于是将低表面张力的PDMS引入聚氨酯树脂中,经UV固化制备了具有易清洁功能的涂层。图10为PDMS相对分子质量、官能度及添加量

对接触角和滑动角的影响。

如图10a和图10b所示,PDMS-A-5000、PDMS-B-1000和PDMS-B-5000表现出更高的接触角,当添加量为2.0%时,可以达到108.6°的接触角。PDMS-A-5000在添加量为0.5%时表面比较粗糙,表面积变大,PDMS在表面聚集的含量较少,导致涂层表面水和十六烷的接触角减小。如图10c和图10d所示,随着PDMS添加量从0.5%增加到2.0%,水和十六烷的滑动角均有不同程度的降低,5000相对分子质量的PDMS表现出更低的水滑动角,PDMS-B-5000含量为2.0%时,表现出最小的水滑动角15.1°。而对于十六烷,滑动角则相差不大,添加0.5%即可降低7°左右的滑动角,添加量从0.5%增大到2.0%时,只降低了2°左右的滑动角,影响较弱。虽然制备的涂层没有高的接触角,但具有比较低的滑动角,这是因为PDMS中的硅氧键(O—Si—O)具有一定的柔顺性,能够使水和十六烷在涂层表面不容易黏附,可以轻易地从涂层表面滑落,从而使涂层具有易清洁的功能。

2.5 防污性能测试

为了进一步更加直观地反映PDMS种类及含量对涂层防污性能的影响,对涂层进行了油性记号笔收缩测试,测试结果如图11所示。

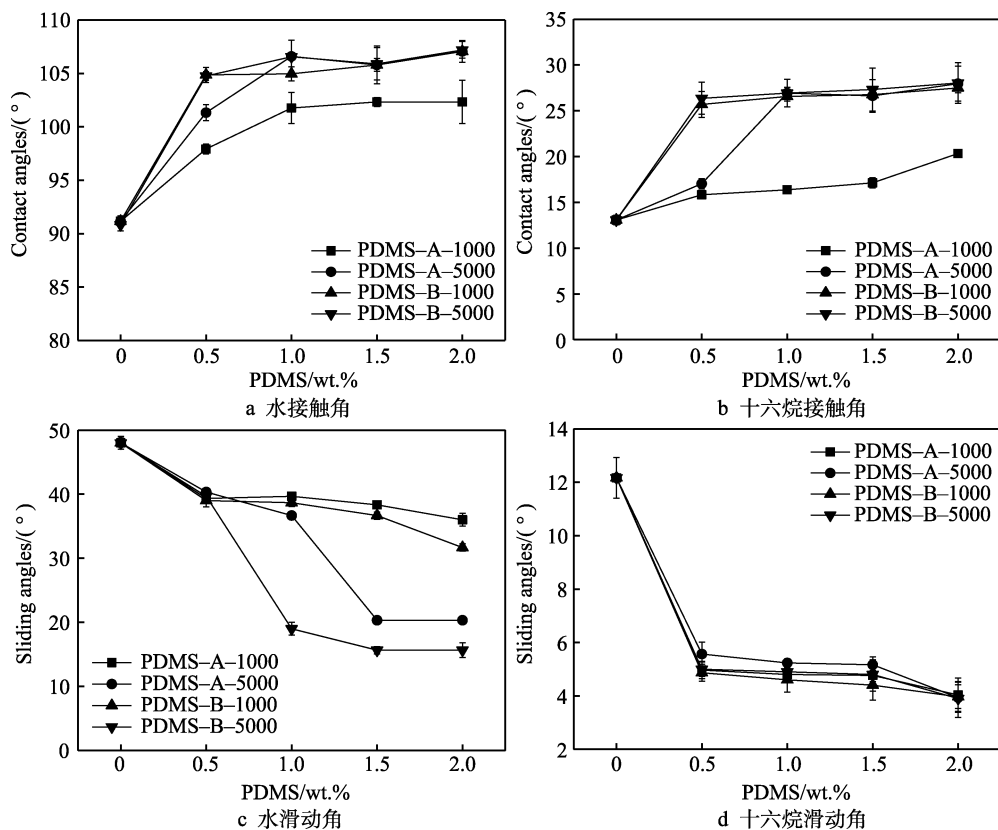


图10 PDMS相对分子质量、官能度及添加量对接触角和滑动角的影响

Fig.10 Effect of PDMS molecular weight, functionality and addition amount on contact angle and sliding angle

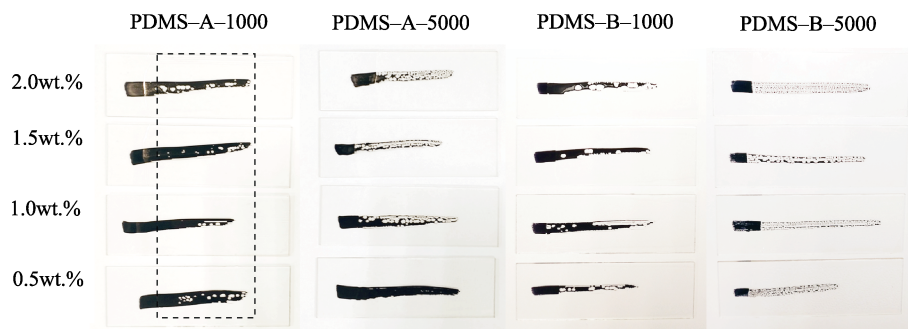


图 11 PDMS 相对分子质量、官能度及添加量对油性记号笔收缩现象的影响

Fig.11 Effect of PDMS molecular weight, functionality and addition amount on the shrinkage of oil-based markers

从图 11 可以看出, 添加相同含量 PDMS-5000 比 PDMS-1000 具有明显的油性记号笔笔迹收缩效果, 并且相同相对分子质量下, PDMS-B 比 PDMS-A 表现出更优异的油墨收缩性能。然而添加 0.5%PDMS-A-5000 的涂层却无法引起油性记号笔笔迹收缩效果, 并且沉积的油墨痕迹不容易擦拭干净, 性能较差, 其主要原因是涂层表面聚集的 PDMS 链密度低, 导致涂层表面产生一定数量的缩孔。

2.6 耐磨性能测试

虽然易清洁涂层没有提供可用于极高接触角的粗糙表面, 但也没有脆弱的纹理结构, 因此易清洁涂

层具有一定的机械强度, 经铅笔硬度仪测试后, 涂层硬度为 3H。为了进一步研究涂层的机械强度, 进行了摩擦循环测试。图 12 为在添加量为 2%下, PDMS 相对分子质量和官能度对摩擦试验后接触角和滑动角的影响, 从图中可以看出, 水和十六烷的接触角随着摩擦次数的增加而减小, 而滑动角随着摩擦次数的增加而增大。经过 1 000 次摩擦循环后, 在添加 PDMS 的涂层上, 水滴和十六烷依旧可以滑落。同时从图 13 中可以看出, 经过 1 000 次的摩擦循环之后, 涂层表面依然具有记号笔笔迹收缩现象。添加 PDMS-B 的涂层比添加 PDMS-A 的涂层具有更明显的收缩现象, 这是因为经过 PDMS 与 PETA 反应后, PDMS-B

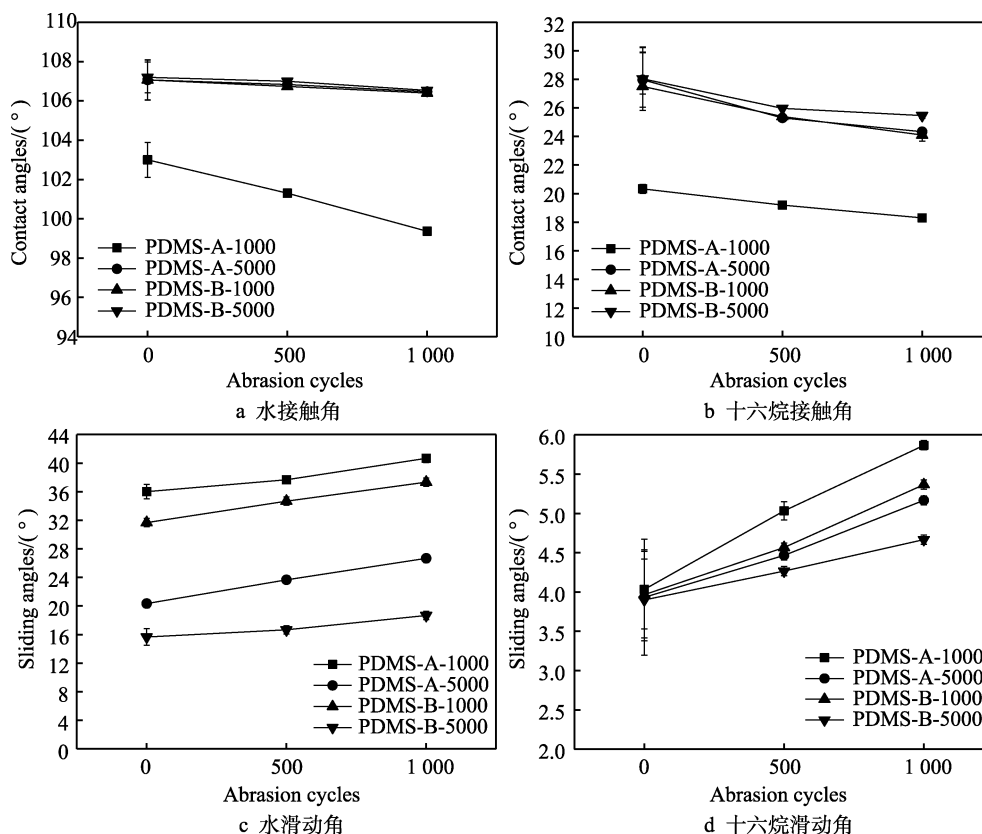


图 12 PDMS 相对分子质量和官能度对摩擦试验后接触角和滑动角的影响

Fig.12 Effect of PDMS molecular weight and functionality on the contact angle and sliding angle after friction test

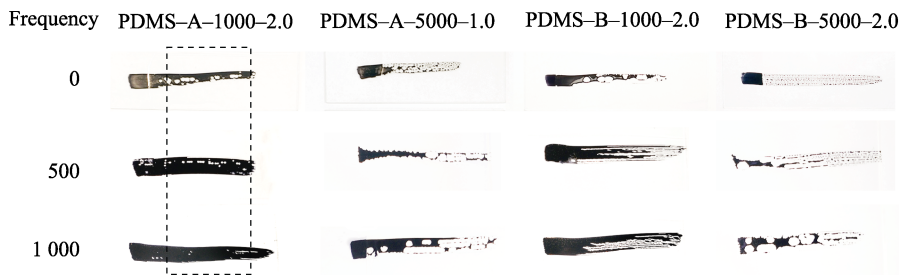


图 13 PDMS 相对分子质量和官能度对摩擦测试后油性记号笔笔迹收缩现象的影响
Fig.13 Effect of PDMS molecular weight and functionality on the shrinkage of oily marker pens after rubbing test

的分子链上比 PDMS-A 的分子链多一倍的可光固化的官能团,经紫外光固化后具有更高的交联密度,从而提高耐磨性能。

3 结论

将羟基封端的 PDMS 引入聚氨酯丙烯酸酯树脂中,制备了 UV 固化的有机硅改性聚氨酯易清洁树脂。PDMS-B 改性的聚氨酯涂层比 PDMS-A 改性的聚氨酯涂层具有更优异的记号笔笔迹收缩性能和耐磨性能,并且 PDMS-5000 改性的聚氨酯涂层比 PDMS-1000 改性的聚氨酯涂层具有更好的易清洁性能。当 PDMS 的添加量从 0.5% 提高到 2.0% 时,涂层的疏水疏油性能逐渐提高。

参考文献:

- [1] STOEHR B, MCCLURE S, HÖFLICH A, et al. Unusual Nature of Fingerprints and the Implications for Easy-to-Clean Coatings[J]. *Langmuir*, 2016, 32(2): 619-625.
- [2] DU Yang, ZHANG Jing-shu, ZHOU Chao. Synthesis and Properties of Waterborne Polyurethane-Based PTMG and PDMS as Soft Segment[J]. *Polymer Bulletin*, 2016, 73(1): 293-308.
- [3] ZHONG Xi-ming, ZHOU Meng, WANG Sheng, et al. Preparation of Water-Borne Non-Fluorinated Anti-Smudge Surfaces and Their Applications[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 105581.
- [4] PAN Shuai-jun, GUO Rui, BJÖRNMALM M, et al. Coatings Super-Repellent to Ultralow Surface Tension Liquids[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(11): 1040-1047.
- [5] WU Yang, WEI Qiang-bing, CAI Mei-rong, et al. Interfacial Friction Control[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(2): 1400392.
- [6] YAN Zhen-long, LIU Wei-qu, GAO Nan, et al. Synthesis and Properties of a Novel UV-Cured Fluorinated Siloxane Graft Copolymer for Improved Surface, Dielectric and Tribological Properties of Epoxy Acrylate Coating[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 284: 683-691.
- [7] LI Fei-ran, WANG Zi-ran, HUANG Sui-chu, et al. Selective Superwettability: Flexible, Durable, and Unconditioned Superoleophobic/Superhydrophilic Surfaces for Controllable Transport and Oil-Water Separation (Adv. Funct. Mater. 20/2018)[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(20): 1870136.
- [8] YU Meng-nan, LIU Ming-ming, HOU Yuan-yuan, et al. Covalently Grafted Liquids for Transparent and Omniphobic Surfaces via Thiol-Ene Click Chemistry[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(27): 12811-12825.
- [9] ZHONG Xi-ming, LV Li-zhang, HU Heng-feng, et al. Bio-Based Coatings with Liquid Repellency for Various Applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 123042.
- [10] ZHONG Xi-ming, HU Heng-feng, YANG Lei, et al. Robust Hyperbranched Polyester-Based Anti-Smudge Coatings for Self-Cleaning, Anti-Graffiti, and Chemical Shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(15): 14305-14312.
- [11] MARTINELLI E, FANTONI C, GALLOT B, et al. Polystyrene-Polyperfluorooctylethyl Acrylate Diblock Copolymers: The Effect of Dilution of the Fluorinated Mesogenic Chains on Bulk and Surface Properties[J]. *Macromolecular Symposia*, 2010, 296(1): 294-302.
- [12] CHAMBERS L D, STOKES K R, WALSH F C, et al. Modern Approaches to Marine Antifouling Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(6): 3642-3652.
- [13] AMINI S, KOLLE S, PETRONE L, et al. Preventing Mussel Adhesion Using Lubricant-Infused Materials[J]. *Science*, 2017, 357(6352): 668-673.
- [14] KHAN F, KHAN A, TUHIN M O, et al. A Novel Dual-Layer Approach towards Omniphobic Polyurethane Coatings[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(46): 26703-26711.
- [15] BOBAN M, GOLOVIN K, TOBELMANN B, et al. Smooth, All-Solid, Low-Hysteresis, Omniphobic Surfaces with Enhanced Mechanical Durability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(14): 11406-11413.
- [16] SHANG Bin, CHEN Min, WU Li-min. One-Step Synthesis of Statically Amphiphilic/Dynamically Amphiphobic Fluoride-Free Transparent Coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(48): 41824-41830.
- [17] MILIONIS A, BAYER I S, LOTH E. Recent Advances in Oil-Repellent Surfaces[J]. *International Materials Reviews*, 2016, 61(2): 101-126.

(下转第 419 页)