http://pmse.scu.edu.cn

氟硅协同增强的UV固化透明高硬度双疏涂层的制备及性能

孙 侠，张智慧，孙小英，刘 晶，王 艳，杭建忠，施利毅
(上海大学 理学院 纳米科学与技术研究中心，上海 200444)

摘要：以全氟辛基乙基丙烯酸酯(17F)和四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯(PETMP)为原料，通过迈克尔加成反应合成了氟改性多巯基交联剂(FPETMP)。红外光谱和核磁共振氢谱表征证实17F成功改性了多巯基交联剂，且合成的FPETMP中仍有未反应的巯基。将FPETMP与PETMP、(丙烯酰氧基丙基)甲基硅氧烷均聚物(APMS)混合，经紫外光引发巯基-烯点击反应制得透明双疏涂层。研究了FPETMP用量对涂层疏水疏油性、透明性和力学性能的影响。结果表明，随着FPETMP含量的增加，涂层的疏水疏油性增强。但是FPETMP用量太高时，体系相容性下降，涂层的透明度和铅笔硬度也随之变差。当FPETMP的质量分数为20%时，涂层对水和十六烷的接触角分别为116.5°和75.6°，且涂层的硬度较高，铅笔硬度为7H。涂层呈现出良好的光学透明性，综合性能最佳。

关键词：UV固化；双疏涂层；光学透明；硬度
中图分类号：TQ637.2 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)06-0125-08

透明双疏表面因兼具透明性、疏水性和疏油性而具有抗污、自清洁的特性，在对透明性要求较高的领域(如建筑幕墙、汽车玻璃、织物、触摸屏等)具有广阔的应用前景[1,2]。研究表明，控制固体面的化学组成和表面微观结构可以调控固体表面的润湿性能，因而固体的双疏表面通常可以通过增加表面的粗糙度和降低表面能来制备[3]。已有大量文献报道通过增加表面的粗糙度来制备透明超双疏涂层[4,5]。然而，粗糙表面，特别是无序的粗糙表面将引起光散射，从而降低表面的透明度[6]。尽管采用模板法先构筑高度有序的粗糙结构，再用氟硅烷对粗糙结构进行低表面能修饰，能制备出透明超双疏的涂层[7,8]，但该方法对设备要求较高、制备方法复杂，难以实现大规模的生产，而且制备的涂层力学性能难以满足实际应用的要求。因此，通过简单高效的方法制备可大面积涂覆的透明高硬度双疏涂层具有重要的意义。

采用低表面张力的涂层材料构筑光滑平整的表面来实现表面的疏水疏油和高透明度是一种比较可行的方法。Kesmez[9]利用十三氟辛基三乙氧基硅烷为疏水改性剂，采用Sol-gel法合成疏水硅溶胶，然后与紫外(UV)固化树脂混合，经UV固化后制得有机-无机杂化涂层，该涂层对水的接触角为112°，涂层在550 nm处可见光的透过率为85.2%，涂层的铅笔硬度为3H。Sung等[10]采用溶胶-凝胶法制备出聚降冰片烯二羧酸酐(PNA)/氟硅烷杂化的复合纳米涂层材料，通过调控氟硅烷用量制备出的薄膜静态疏水角最大可达112°，静态疏油角可达87°，可见光光透过率超过90%，但是将该涂层涂覆在玻璃基材上固化后的铅笔硬度最大只能达到4H。Jeong等[11]以(丙烯酰氧基丙基)甲基硅氧烷均聚物、巯基单体、光引发剂等为原料，通过UV固化制备的透明涂层铅笔硬度高达6H~7H，但对水和油的接触角分别为100°和63°。采用该方法制备的涂层适用于多种基材，可实现大面积涂覆，但所制备的涂层疏水疏油性有待进一步提高。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0106
收稿日期：2021-11-05
基金项目：嘉兴市公益性研究计划项目(2022AY10004)
通讯联系人：孙小英，主要从事功能涂层材料研究，E-mail: xysun@shu.edu.cn

为了使涂层兼具高疏水疏油性和优异的力学性能，本文首次设计并合成了含氟丙烯酸酯改性的多巯基交联剂(FPETMP)，再将一定量的多巯基交联剂FPETMP，PETMP和含大量碳碳双键的(丙烯酰氧基丙基)甲基硅氧烷均聚物(APMS)在紫外光照下经巯基-烯点击反应制得透明双疏涂层。FPETMP中既有巯基又有氟碳链，巯基可通过巯基-烯点击反应与含碳碳双键的APMS发生化学交联，提高涂层的力学性能；同时，氟碳链可与聚甲基硅氧烷链段协同作用，赋予涂层优异的疏水疏油性。研究了FPETMP对涂层疏水疏油性、透明性和铅笔硬度的影响，并制备出了疏水疏油性、透明性、力学性能优异的涂层。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基丙烯酸酯(17F)：纯度98%，上海萨恩化学技术有限公司；二丁胺：纯度99%，上海萨恩化学技术有限公司；四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯(PETMP)：纯度95%，上海萨恩化学技术有限公司；(丙烯酰氧基丙基)甲基硅氧烷均聚物(APMS)：50~125 mm^2/s，美国Gelest公司；安息香乙醚(BEE)：纯度97%，上海迈瑞尔化学技术有限公司；丙酮：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；乙酸乙酯：分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

1.2 含氟丙烯酸酯改性的多巯基交联剂的合成

称取4.8870 g PETMP、0.0130 g二丁胺和5.0000 g丙酮置于烧瓶中，磁力搅拌30 min。将5.1820 g 17F和5.0000 g丙酮在磁力搅拌下混合均匀得到17F溶液。将17F溶液逐滴滴加到上述烧瓶中，磁力搅拌过夜。最后，通过旋蒸除去丙酮，得到FPETMP，待用。

1.3 含氟碳链的透明双疏涂层F-PETMP/APMS的制备

在持续通入氮气的条件下，向三口烧瓶中加入一定量的FPETMP，PETMP和4.5000 g乙酸乙酯。在搅拌下通过注射泵将1.2750 g APMS和4.5000 g乙酸乙酯的混合溶液逐滴加入到三口烧瓶中，室温磁力搅拌2 h。最后，加入0.0170 g BEE，将该混合溶液在室温搅拌2 h，制得无色透明涂料。整个过程中，三口烧瓶始终保持避光。FPETMP和PETMP总质量为0.4250 g，通过改变FPETMP在PETMP和FPETMP总质量中的比例，得到不同FPETMP用量的涂料，将所得涂料使用80 μm线棒均匀涂覆在光滑平整的载玻片上，80 ℃避光烘烤去除溶剂，而后采用UV固化，固化能量为1000 mJ/cm^2，使涂层完全固化，制得含氟碳链的透明双疏涂层，记为F-PETMP/APMS涂层。当所制备的涂层不含FPETMP时，涂层为无氟涂层，记为PETMP/APMS涂层。

1.4 测试与表征

1.4.1 *傅里叶变换红外光谱分析*：使用美国Thermo Nicolet公司的AVATAR 370傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品的化学结构进行分析，采用溴化钾(KBr)压片法制样。

1.4.2 *核磁共振氢谱分析*：以氘代丙酮作为溶剂，采用德国Bruker AC-500核磁共振仪分析聚合物的^{1}H-NMR谱。

1.4.3 *X射线光电子能谱分析*：采用美国PHI公司的PHI5000C ESCA System进行分析。测试条件为铝靶，高压14.0 kV，功率250 W，真空优于10^{-8} torr，探测角度为54°。

1.4.4 *原子力显微镜分析*：使用韩国的Park XE7原子力显微镜(AFM)观察涂层的表面形貌并测量涂层的表面粗糙度。

1.4.5 *接触角测试*：使用瑞士的Attension Theta Flex光学接触角测试仪测量液体对涂层的接触角(CA)。测试液滴体积为5 μL，对每个样品的不同位置至少测量5次，结果取其平均值。

1.4.6 *透光率和雾度测试*：使用德国Diffusion systems EEL57D积分球式雾度仪测试样品的透光率和雾度。取样品的5个不同位置进行测量，结果取其平均值。

1.4.7 *铅笔硬度测试*：选用硬度为9H-6B的三菱铅笔，按照国标GB/T6739-2006测定涂层的铅笔硬度。用砂纸将铅笔笔尖垂直磨平，负载750 g的条件下与载玻片成45°夹角在涂层上作推犁式划动，观察涂层是否划破，不划破涂层的铅笔中的最高硬度即为涂层的铅笔硬度。

1.4.8 *耐磨性测试*：使用Taber 5135磨耗仪对涂层进行耐磨性测试。测试时，载重250 g，摩擦圈数为50，使用的砂轮为CS-10。

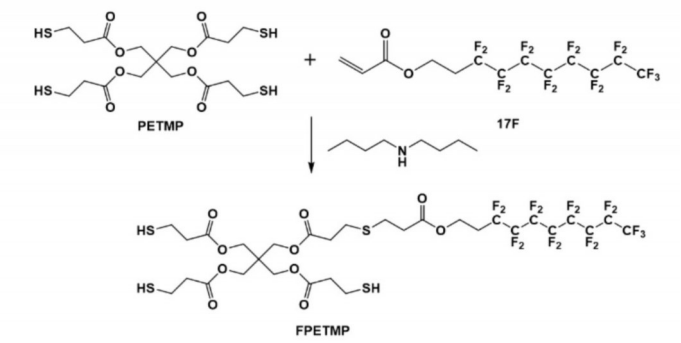


Fig. 1 Scheme of the synthesis process of FPETMP

2 结果与讨论

2.1 FPETMP的合成与结构表征

17F和PETMP在二丁胺催化作用下，通过迈克尔加成反应可制得FPETMP[11, 12]，合成路线如Fig.1所示。为验证FPETMP的成功合成，对17F，PETMP和所制备的FPETMP进行了红外光谱分析（Fig.2）。由图可知，所合成的FPETMP保留了17F中1243 cm^{-1}附近的C—F特征峰和PETMP中2560 cm^{-1}附近的—SH特征峰[13, 14]，而碳碳双键在1408 cm^{-1}和1635 cm^{-1}处的特征峰[8, 14]消失，说明17F成功改性了多巯基交联剂。为了进一步验证FPETMP中未反应的—SH基团，使用^{1}H-NMR对FPETMP进行了表征（Fig.3）。可以看出，δ2.0多重峰为溶剂峰，δ2.84（S-H）和δ2.73（H-2）有明显的3J耦合峰，其中S-H为3重峰，H-2为多重峰，这表明合成的FPETMP保留了未反应的巯基[15]，这为后续涂层材料在固化过程中发生巯基-烯点击反应提供了反应位点。

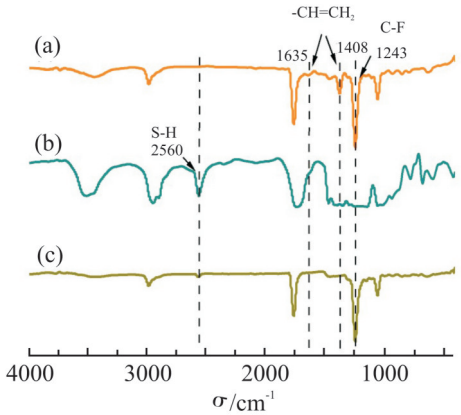


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) 17F, (b) PETMP and (c) FPETMP

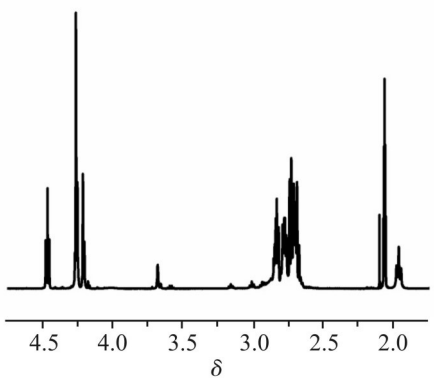


Fig. 3 ^{1}H-NMR of FPETMP in acetone-d_6

2.2 F-PETMP/APMS涂层的制备与结构表征

透明双疏涂层F-PETMP/APMS的制备原理如Fig.4所示。聚硅氧烷APMS中含有柔性的主链和支链，其中支链中的碳碳双键提供大量反应位点，而聚甲基硅氧烷链段灵活性较好，易迁移到涂层表面形成低表面能的聚合物刷，从而赋予涂层疏水性。FPETMP中既有氟碳链又有巯基，一方面FPETMP中的氟碳链可赋予涂层低表面能；另一方面，巯基则可通过巯基-烯点击反应与含碳碳双键的APMS发生化学交联，进而制得UV固化涂层。对PETMP/APMS涂层和F-PETMP/APMS涂层分别进行了红外光谱表征，结果如Fig.5所示。从Fig.5(a)中可看出，2种涂层的红外光谱图基本一致，说明2种涂层中的化学基团基本相同。其中，2560 cm^{-1}处的巯基特征峰[14]消失，说明2种涂层中巯基基本反应完全。而图中1635 cm^{-1}和1408 cm^{-1}处的特征峰分别为—$CH=CH_2$伸缩振动特征峰和—$CH=CH_2$中C—H的面内弯曲振动特征峰[8, 14]，说明涂层中仍存在少量未反应的碳

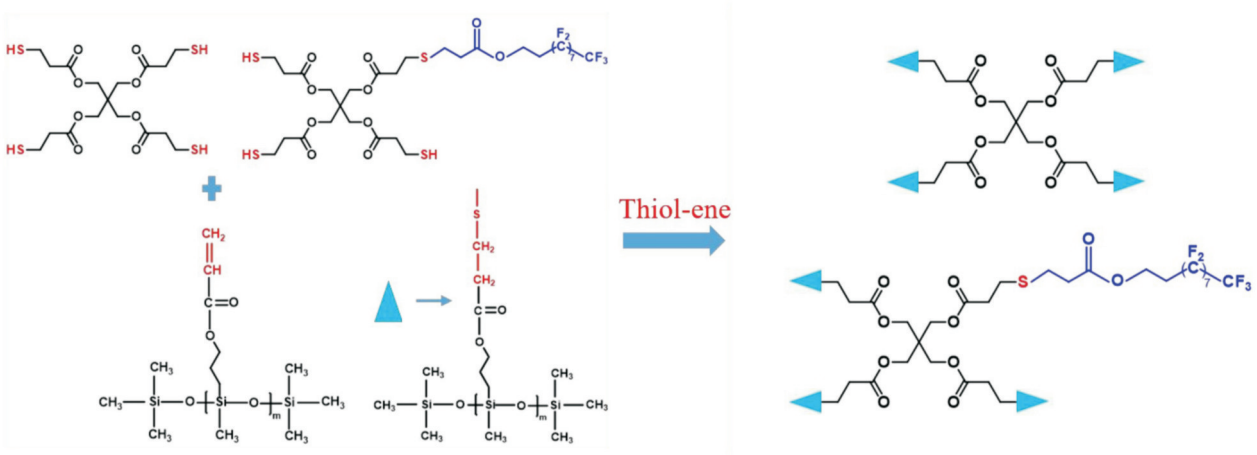


Fig. 4 Schematic illustration of the preparation of F-PETMP/APMS coating

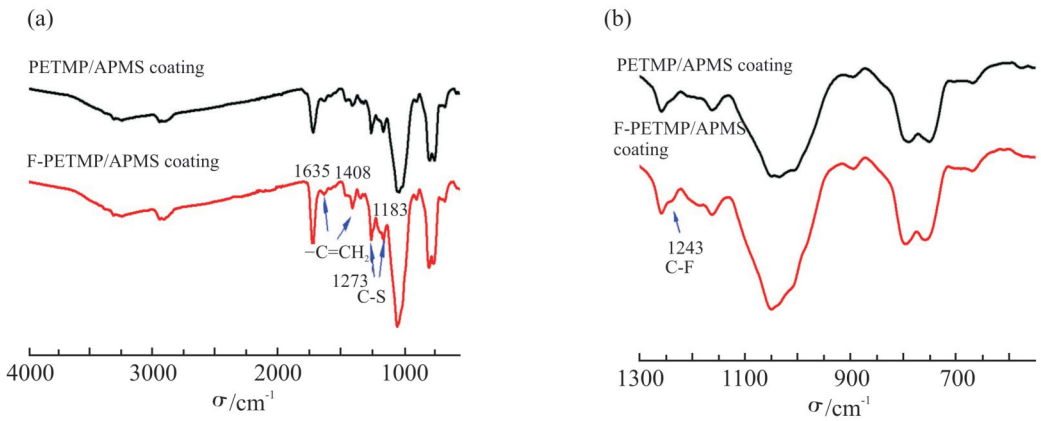


Fig. 5 FT-IR spectra of the PETMP/APMS coating and F-PETMP/APMS coating: (a) 550~4000 cm^{-1}; (b) 550~1300 cm^{-1}

碳双键。将红外谱图局部放大，从Fig.5(b)中可看出，F-PETMP/APMS涂层在1243 cm^{-1}处出现了新的特征峰，该峰为C—F伸缩振动的特征峰[13]，说明F-PETMP/APMS涂层中存在氟碳链。

2.3 疏水疏油性

为考察FPETMP用量对涂层疏水疏油性的影响，制备了一系列不同FPETMP含量的涂层，并测试了涂层对水和十六烷的接触角，根据Owens-Wendt公式[16, 17]计算出涂层的表面能。由Tab.1可知，随着FPETMP用量增加，涂层对水和十六烷的接触角都逐渐增大，涂层表面能降低。并且当FPETMP的质量分数为20%时，涂层具有较好的疏水疏油性，对水和十六烷的接触角分别为116.5°和75.6°，相比于无氟涂层分别提高了13.4°和40.4°，表面能从22.9 mJ/m^2降至11.2 mJ/m^2。继续增大FPETMP的用量，涂层的疏水疏油性基本保持不变。

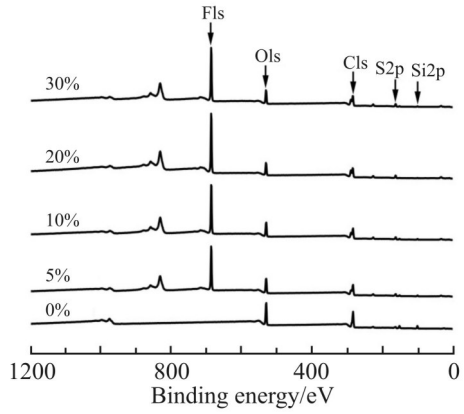


Fig. 6 XPS spectra of the coatings with different FPETMP contents

为进一步研究FPETMP用量对涂层疏水疏油性产生影响的原因，采用XPS对涂层表面元素分布进行了测试，不同FPETMP含量的F-PETMP/APMS涂

Tab.1 WCA, OCA and surface energy of the coatings with different FPETMP contents

w(FPETMP)/%	Contact angle to water/(°)	Contact angle to hexadecane/(°)	Surface energy/(mJ·m^{-2})
0	103. 1	35. 2	22. 9
5	110. 4	50. 9	18.6
10	113. 2	63. 2	14. 9
20	116.5	75. 6	11.2
30	116.8	76. 1	11.1

Tab. 2 Theoretical value of element F and actual value of element F/Si/C with the coatings containing different FPETMP contents

w(FPETMP)/%	F% (theoretical value)	F% (actual value)	Si% (actual value)	C% (actual value)
0	0	0	13.6	48.1
5	0.4	43.6	3.6	31.1
10	0.8	47.0	2.7	29.9
20	1.6	52.8	0.4	28.6
30	2.4	48.4	2.1	29.5

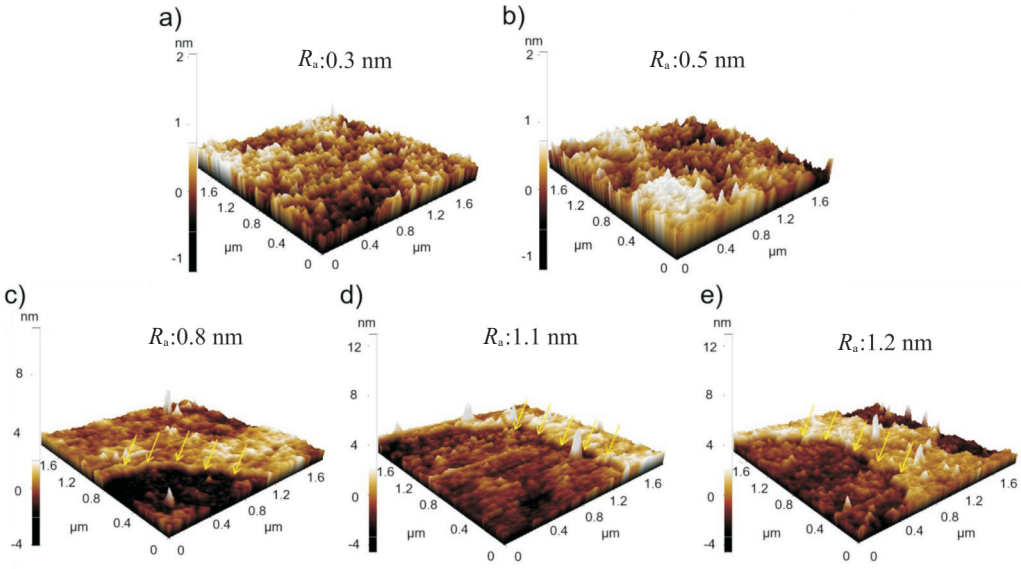


Fig. 7 AFM images of the coatings with different FPETMP contents
(a): 0%; (b): 5%; (c): 10%; (d): 20%; (e): 30%

层表面的XPS扫描全谱见Fig.6,氟元素的质量分数见Tab.2。由Fig.6可知,在结合能为687 eV和102 eV时分别出现了F1s和Si2p信号峰。由Tab.2可知,涂层表面F元素实际质量分数远大于理论值,随着FPETMP用量增加,涂层表面元素F的含量呈先增大后减小的趋势,当FPETMP质量分数为30%时,涂层表面元素F的含量比20%时有所减小,而涂层的疏水疏油性基本保持不变。这是由于涂层的疏水疏油性是由涂层的化学组成和表面粗糙度两方面决定的[18]。随着FPETMP用量增加,PETMP用量减小,体系中巯基相对含量减小,涂层交联度降低。当FPETMP质量分数在5%~20%之间时,交联度降低程度小,有机氟链段向表面富集,涂层表面F元素的含量增大,涂层表面粗糙度也呈增大趋势(Fig.7),所以

涂层的疏水疏油性随着FPETMP用量的增大而提高。而进一步增加FPETMP用量，交联度降低程度大，聚硅氧烷链段向涂层表面迁移，涂层表面F元素的含量相对FPETMP质量分数为20%的涂层略微降低，但由于涂层表面粗糙度略微升高，且聚二甲基硅氧烷的表面能也较低，因此进一步提高FPETMP的用量，涂层的疏水疏油性几乎不变。

2.4 透明性

为进一步研究FPETMP用量对涂层透明性的影响，对涂覆有上述涂层的载玻片进行了透光率和雾度测试，测试结果如Fig.8所示。由图可见涂有涂层的载玻片的透光率随FPETMP用量的增加而略有降低，但整体维持在较高水平，透光率为90.7%~91.0%；而涂层的雾度随FPETMP用量的增加而增加，当FPETMP质量分数从0增加到30%时，涂有涂层的载玻片的雾度从0.3%增加到3.2%。这是因为FPETMP的加入使得涂层表面出现纳米级的粗糙结构，表面粗糙结构将引起光散射。根据光的散射理论可知，当散射体粒径与入射光波长相近，将发生米氏散射[19]，因此涂层的雾度相较于光滑平整的无氟涂层略有增加。

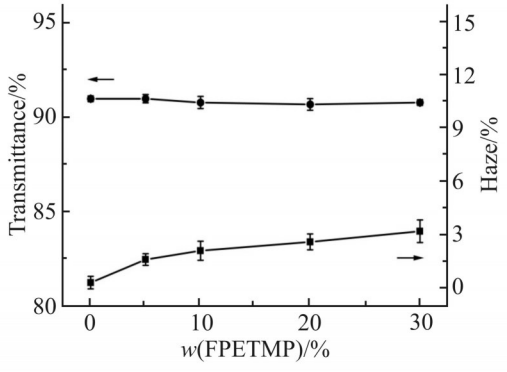


Fig. 8 Transmittance and haze of the glass slides coated with the coatings containing different FPETMP contents

2.5 力学性能

目前透明双疏涂层在实际应用中一直受到限制，其中最主要的原因之一是涂层力学性能较差，在受到物理磨损时极易被破坏，导致疏水疏油性能减弱甚至完全消失。Tab.3对比了不同FPETMP含量的涂层的铅笔硬度。通过分析可知，当FPETMP用量增加时，涂层的铅笔硬度等级逐渐降低。这可能是因为随着涂层中氟碳链的增加，巯基的相对含量减少，涂层交联度降低，因此涂层硬度降低。当涂层中FPETMP质量分数为20%时，涂层仍保持较高的硬度，铅笔硬度为7H。使用Taber磨耗仪对涂层进行耐磨性测试，摩50次后，从Fig.9可以看出，疏水角下降了20°左右，疏油角下降了17°左右，涂层表面仅出现了轻微的磨损痕迹，说明涂层具有较好的耐磨性能。

Tab. 3 Pencil hardness of the coatings with different FPETMP contents

w(FPETMP)/%	Pencil hardness
0	9H
5	8H
10	8H
20	7H
30	6H

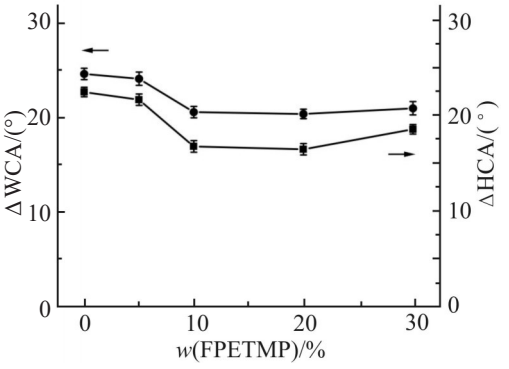


Fig. 9 Changes in contact angle of water and hexadecane after 50 abrasion cycles for the coatings with different FPETMP contents

3 结论

通过迈克尔加成反应合成了氟改性多巯基交联剂，再与含碳碳双键的聚硅氧烷齐聚物、多巯基交联剂和光引发剂混合，在UV固化下制得透明双疏涂层。由于聚硅氧烷APMS中含有柔性的聚硅氧烷主链和含C=C的支链，其中支链中的C=C提供大量反应位点，与刚性的PETMP混合并UV固化后所得涂层具有良好的疏水性和力学性能。而FPETMP的引入更进一步提高了涂层的疏水性。但FPETMP用量太大时，由于氟碳链的增加，交联剂中参与反应的巯基位点减少，涂层交联度降低，导致涂层硬度降低。当FPETMP的质量分数为20%时，所制备的双疏涂层在保持优异光学透明性的同时，还具有良好的力

学性能和疏水疏油性,为透明防污涂层的制备提供了新方法。

参考文献:

[1] Wang W, Deng W L, Gu W C, *et al.* Transparent anti-fingerprint glass surfaces: comprehensive insights into theory, design, and prospects[J]. Nanoscale, 2024, 16: 2695-2712.

[2] Fei L, He Z, LaCoste J D, *et al*. A mini review on superhydrophobic and transparent surfaces[J]. Chemical Record, 2020, 20: 1257-1268.

[3] Akira N, Kazuhito H, Watanabe T. Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties[J]. Langmuir, 2000, 16: 7044-7047.

[4] Li H J, Jin Q Q, Li H B, *et al.* Transparent superamphiphobic material formed by hierarchical nano re-entrant structure[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34: 2309684.

[5] Wei J F, Zhang J J, Cao X J, *et al*. Durable superhydrophobic coatings for prevention of rain attenuation of 5G/weather radomes [J]. Nature Communications, 2023, 14: 2862.

[6] Luo H, Yang M, Li D, *et al*. Transparent super-repellent surfaces with low haze and high jet impact resistance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 13813-13821.

[7] Pan S, Chen M, Wu L. Fabrication of a flexible transparent superomniphobic polydimethylsiloxane surface with a micropillar array[J]. RSC Advances, 2019, 9: 26165-26171.

[8] Kesmez Ö. Preparation of UV-curable hybrid films via sol-gel synthesis for hydrophobic surface applications[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2019, 91: 1-10.

[9] Sung G, Choi M C, Nagappan S, *et al*. Polynorbornene/fluorosilica hybrids for hydrophobic and oleophobic coatings[J]. Polymer Bulletin, 2012, 70: 619-630.

[10] Jeong K M, Park S, Nagappan S, *et al*. Transparent and hard siloxane based hybrid UV-curable coating materials with amphiphobic properties[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2021, 21: 4450-4456.

[11] Shin J, Nazarenko S, Hoyle C E. Effects of chemical modification of thiol-ene networks on enthalpy relaxation[J]. Macromolecules, 2009, 42: 6549-6557.

[12] Goetz J T, Kwisnek L, Nazarenko S. From gas barriers to high gas flux membranes: UV-cured thiol-ene networks for transport applications[J]. RadTech Report, 2012, 27: 27-32.

[13] Miao H, Cheng L, Shi W. Fluorinated hyperbranched polyester acrylate used as an additive for UV curing coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 65: 71-76.

[14] Jeong K M, Park S S, Nagappan S, *et al.* Highly transparent, organic-inorganic hybrid UV-curable coating materials with amphiphobic characteristics[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 134: 323-332.

[15] 刘保健, 陆洪林, 杨辉, 等. 核磁共振对一种聚酰胺酰亚胺构造的测定[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(2): 144-149.
Liu B J, Lu H L, Yang H, *et al.* Structural determination of a polyamide-imide by NMR spectroscopy[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(2): 144-149.

[16] Zhao Q, Liu Y, Wang C, *et al*. Effect of surface free energy on the adhesion of biofouling and crystalline fouling[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60: 4858-4865.

[17] Owens D K, Wendt R C. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1969, 13: 1741-1747.

[18] Wong T S, Kang S H, Tang S K Y, *et al.* Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity [J]. Nature, 2011, 477: 443-447.

[19] Li J, Huang Z, Wang F, *et al.* One-step preparation of transparent superhydrophobic coatings using atmospheric arc discharge[J]. Applied Physics Letters, 2015, 107: 051603.

Preparation and Properties of Fluorine/Silicone Synergistically Modified UV-Curable Amphiphobic Coating with Good Transparency and High Hardness

Xia Sun, Zhihui Zhang, Xiaoying Sun, Jing Liu, Yan Wang, Jianzhong Hang, Liyi Shi
(*Nano-Science & Technology Center, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

ABSTRACT: A fluorine- modified polysulfhydryl crosslinking agent (FPETMP) was synthesized from perfluorooctyl ethyl acrylate (17F) and tetrakis (3- mercaptopropionic acid) pentaerythritol ester (PETMP) by Michael addition reaction. Infrared spectroscopy and proton nuclear magnetic resonance spectrum characterization confirm that FPETMP was successfully modified by 17F, and there are still unreacted mercapto groups in FPETMP. FPETMP was mixed with PETMP, (acryloxy) methyl silicone alkyl homopolymer (APMS) and a mercapto-ene click reaction was initiated under UV curing to obtain a transparent amphiphobic coating. The effect of the amount of FPETMP on the hydrophobic and oleophobicity, transparency and mechanical properties of the coatings was studied. The results show that as the content of FPETMP increases, the hydrophobic and oleophobic properties of the coatings also increase. However, when the amount of FPETMP is too high, the compatibility of the system decreases, and the transparency and pencil hardness of the coating also deteriorate. When the mass fraction of FPETMP is 20%, the contact angles of the coating to water and hexadecane are 116.5° and 75.6°, respectively, and the hardness of the coating is relatively high, with a pencil hardness of 7H. The coating exhibits good optical transparency and the overall performance of the coating is the best.

Keywords: UV curing; amphiphobic; optically transparent; high hardness