

文章编号:2095-0411(2016)05-0016-05

## 疏水改性硅溶胶防雾涂层的合成研究

方永勤,薛博颂

(常州大学 设计研究院,江苏 常州 213164)

**摘要:**采用 Stöber 法,以正硅酸乙酯为原料,有机磷酸酯 PAM-200 和乙酸为催化剂,甲基三甲氧基硅烷表面改性的二氧化硅纳米粒子为改性材料,制得疏水改性硅溶胶防雾涂层。利用红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、接触角测定(CA)和测定透光率等方式来衡量改性结果,对防雾涂层的结构及性能进行分析。结果表明,以质量比为 1:1 的 PAM-200 和乙酸组成的混合酸作为催化剂,制备出的涂层附着力等级为 2、铅笔硬度 5H 和耐冲击高度为 27( $\pm 1$ )cm,当疏水改性  $\text{SiO}_2$  质量分数为溶胶的 1%时,涂层的疏水角由 57°提升到 119°。

**关键词:**溶胶凝胶;有机磷酸酯;纳米粒子;甲基三甲氧基硅烷

**中图分类号:**TQ 638

**文献标志码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.2095-0411.2016.05.003

## Synthesis of Hydrophobic Modified Silica Based Antifogging Coating

FANG Yongqin, XUE Bosong

(Institute of Design & Research, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** A hydrophobic modified silica based antifogging coating was prepared by Stöber sol gel method, using tetraethoxysilane as raw material, organic phosphate and acetic acid as composite catalysts, MTMS modified monodispersed  $\text{SiO}_2$  as hydrophobic function material. The structures and properties of obtained coating were characterized by Fourier transformed infrared spectroscopy, scanning electron microscope, contact angle and light transmittance. The results showed that, when the weight ratio of composite acid was 1:1, the adhesion level was 2, the pencil hardness was 5H, impact resistance was 27( $\pm 1$ )cm; when the dosage of modified  $\text{SiO}_2$  was 1.0%, the water contact angel of antifogging coating could be elevated from 57° to 119°.

**Key words:** sol-gel; organic phosphate; nanoparticle; MTMS

雾化现象指当材料表面和外界环境存在温差时,温度降低造成水的饱和蒸气压下降,从而在材料表面凝结形成微小水滴的过程<sup>[1-2]</sup>。例如,汽车停在冬季室外时,水雾往往会粘附于挡风玻璃或后视镜玻璃表面,影响驾驶员的视线。新型防雾涂层无需使用雨刮等物理手段而实现表面光洁,成为近期的研究热点。该技术通过在玻璃表面涂覆疏水性涂层,使水滴难于粘附而呈圆珠状,靠自重或风力滚

落,使玻璃表面保持干净透明状态。

赋予玻璃疏水性的途径有两种:①涂覆低表面能物质<sup>[3-5]</sup>。高万振<sup>[6]</sup>等采用分子设计合成了含氟丙烯酸树脂,使用质量分数为 12%的氟制备出水接触角为 110°的涂料,涂层表面氟质量分数为 20%;②采用加入纳米粒子<sup>[7-9]</sup>使玻璃表面的微观凹凸达到纳米级粗糙度。Shui<sup>[10]</sup>等用氧气等离子处理 Teflon,获得显微粗糙的表面,接触角可达到 168°。

**收稿日期:**2015-01-14。

**基金项目:**江苏省科学技术厅前瞻性联合研究项目(BY2015027-27)。

**作者简介:**方永勤(1966—),女,江苏姜堰人,博士,研究员级高工,主要从事功能高分子材料及金属表面防护研究。

方法①中非极性低表面能物质难以在极性玻璃表面均匀涂布,方法②中无机粒子与玻璃表面缺乏相互作用力,涂层的附着力较差。本文在前期疏水纳米粒子的工作基础上<sup>[11]</sup>,通过在磷酸酯催化硅溶胶中引入表面疏水改性的纳米  $\text{SiO}_2$  粒子,磷化硅溶胶与疏水纳米粒子同时提供高附着力、低表面能和表面粗糙度,制备新型防雾涂层。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

仪器:Gardner 型附着力测试仪;Nicolet370 型傅里叶红外光谱仪;UV-3600 紫外可见近红外分光光度计;DSA100 型接触角测量仪;日本电子(JEOL)JSM-6360LA 扫描电子显微镜

试剂:正硅酸乙酯(TEOS,分析纯,国药集团化学试剂有限公司),乙醇(EtOH 分析纯,国药集团化学试剂有限公司),氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司), $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570,工业级,海安石化有限公司),甲基三甲氧基硅烷(MTMS,化学纯,国药集团化学试剂有限公司),有机磷酸酯(PAM-200,工业级,法国罗地亚公司),去离子水(自制),其他药品均为分析纯。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 疏水性 $\text{SiO}_2$ 粒子的制备

以 Stöber 法<sup>[12]</sup>制备表面疏水改性纳米  $\text{SiO}_2$ ,在 100mL 四口烧瓶中加入 2.08g(0.01mol)TEOS 和 23.00g(0.50mol)EtOH,60℃ 水浴,氨水调节 pH 至 8,缓慢滴加 3.6g(0.20mol)  $\text{H}_2\text{O}$  进行水解缩聚,90min 后滴加 1.36g(0.01mol)MTMS 进行表面修饰,制得改性纳米  $\text{SiO}_2$  粒子。

#### 1.2.2 有机-无机复合基础溶胶的制备

在 50mL 烧杯中加入 4.76g(0.035mol)KH570,4.16g(0.02mol)TEOS,7.4g(0.016mol)EtOH,磁力搅拌 20min,加入乙酸/PAM-200 调节 pH 至 4。缓慢滴加 2.2g(0.012mol)  $\text{H}_2\text{O}$ 。陈化 5 天,得到有机-无机复合基础溶胶。将制备的基础溶胶凝胶与改性  $\text{SiO}_2$  粒子混合,超声震荡均匀,制得改性  $\text{SiO}_2$  溶胶凝胶涂层。

#### 1.2.3 涂层附着力测试

根据 GB/T 1720—1979 采用 Gardner 型附着力测试仪进行附着力测试。测试方法是涂覆有涂

层的基材固定于附着力测试仪上,为了保证划透涂层,适当增加砝码,按顺时针方向,以 80~100r/min 均匀摇动摇柄,以圆滚线划痕,标准圆长 7.5cm,取出样板,评级。

#### 1.2.4 涂层铅笔硬度测试

以 GB/T 6739—1996 为标准采用铅笔测试法对涂层的硬度进行测试,铅笔硬度等级从软到硬依次分为 6B~B、HB、H~6H。测试方法:使用露出 5~6mm 笔芯的铅笔,经砂纸磨平,将铅笔笔芯磨成正圆柱体,将铅笔置于漆膜铅笔硬度计中,使其与基材表面涂层成 45°,以恒定压力将漆膜铅笔硬度计往前推进。测试需从最硬的 6H 铅笔开始,依次在涂层表面划出 5 道痕迹,若 5 道痕中只出现 1 次划伤,以其下一级铅笔代表所测涂层的铅笔硬度,若涂层未划伤,则以此铅笔的等级代表所测涂层的铅笔硬度。

#### 1.2.5 涂层耐冲击测试

参照 GB/T 1732—1993《漆膜耐冲击测定法》测试涂层的耐冲击性能。冲击强度试验是以 1kg 的重锤从一定高度自由落下,冲击规定厚度的涂膜表面,以涂层不出现开裂、脱落现象的最大高度表示涂层的耐冲击强度,用 cm 来表示。

### 1.3 MTMS 改性 $\text{SiO}_2$ 的机理示意图

MTMS 改性单分散  $\text{SiO}_2$  的机理见图 1。氨水离解产生  $\text{OH}^-$  离子直接进攻 Si 原子,使 Si—O 键断裂,并置换—OR 基团,然后粒子之间互相碰撞,缩合成 Si—O—Si 三维网状结构,MTMS 通过与  $\text{SiO}_2$  粒子上的 Si—OH 发生缩合反应以共价键形式结合在  $\text{SiO}_2$  粒子上。

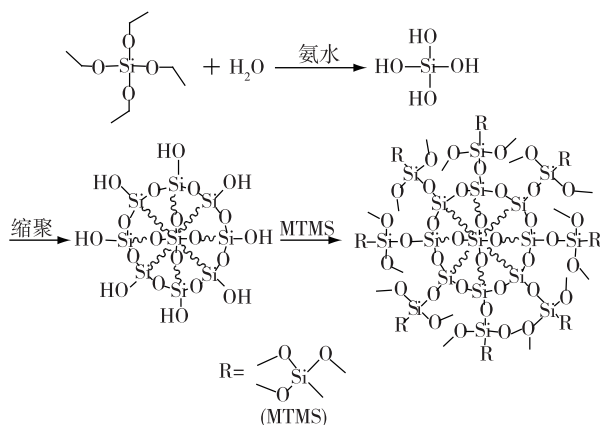


图1 MTMS 改性  $\text{SiO}_2$  的机理示意图

Fig.1 Mechanism of  $\text{SiO}_2$  modified with MTMS

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸对硅溶胶涂层性能的影响

考察催化剂酸比对硅溶胶涂层性能的影响,结果见表 1。随着混合酸催化剂中有机磷酸酯 PAM-200 比例的提高,涂层的附着力逐步提高,铅笔硬度和耐冲击性先增大后减小,当  $w(\text{PAM-200}):w(\text{乙酸})=1:1$  时,附着力、铅笔硬度和耐冲击性达到最佳。PAM-200 是含有丙烯酸结构的磷酸酯单体,成膜过程中与 KH570 改性后的溶胶发生交联,提高了涂层的致密性,同时强极性的 P—O 键有利于提高涂层在玻璃极性表面的附着力。但 PAM-200 是大分子结构,不利于溶胶凝胶过程中 Si—O 链段的生长,使得溶胶分子量下降,导致硬度和耐冲击性降低。

表 1 酸对涂层性能的影响

Table 1 Effect of acid catalysts on the property of coatings			
$w(\text{PAM-200}):w(\text{乙酸})$	附着力(画圈法)	铅笔硬度	耐冲击性/cm
3:1	2	4H	$24 \pm 1$
2:1	2	4H	$25 \pm 1$
1:1	2	5H	$27 \pm 1$
1:2	3	4H	$21 \pm 1$
1:3	4	3H	$19 \pm 1$

### 2.2 MTMS 改性前后纳米 $\text{SiO}_2$ 粒子的红外光谱

MTMS 改性前后的纳米  $\text{SiO}_2$  粒子红外光谱如图 2 所示。改性后纳米  $\text{SiO}_2$  粒子曲线在  $945\text{cm}^{-1}$  附近处出现 Si—O 的特征吸收峰变强的现象,是由于纳米粒子表面接枝改性后,形成 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰,且在  $2\,972\text{cm}^{-1}$  处出现甲基的特征吸收峰,同时  $3\,427$ 、 $1\,616\text{cm}^{-1}$  附近羟基吸收峰明显减弱<sup>[13]</sup>。这表明 MTMS 通过化学键结合在  $\text{SiO}_2$  粒子表面,与 MTMS 改性  $\text{SiO}_2$  的机理推测结果相一致。

### 2.3 MTMS 改性 $\text{SiO}_2$ 纳米粒子的 SEM 图片

对粒子进行 SEM 检测,图 3(a)为未改性的纳米  $\text{SiO}_2$  粒子,平均粒径主要在  $20 \sim 35\text{nm}$ ,颗粒之间的界面模糊,有明显的团聚现象。图 3(b)为 MTMS 改性后的  $\text{SiO}_2$  纳米粒子,粒径增大至  $80 \sim 100\text{nm}$ ,表面较为粗糙,界面变的清晰,呈颗粒状,团

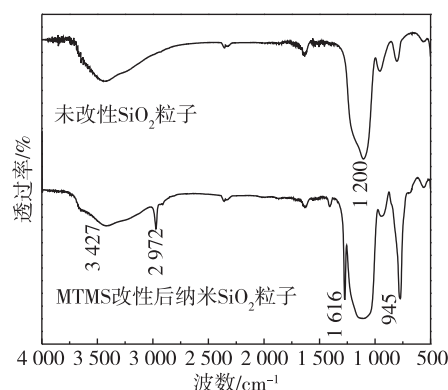


图 2  $\text{SiO}_2$  纳米粒子改性前后红外光谱 (FTIR)

Fig.2 FTIR spectra of  $\text{SiO}_2$  particle and  $\text{SiO}_2$  particle modified with MTMS

聚明显减少。改性前,纳米  $\text{SiO}_2$  粒子表面富含大量的羟基,在氢键的作用下,颗粒间的团聚现象较为明显。MTMS 改性之后,甲基三甲氧基硅烷水解产物与纳米  $\text{SiO}_2$  粒子表面的羟基缩合,使纳米  $\text{SiO}_2$  表面的羟基减少,降低了纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒之间的氢键作用力。同时, $\text{SiO}_2$  粒子表面键合的疏水甲基有效降低了粒子之间的表面张力,增加了粒子之间的空间位阻,减少  $\text{SiO}_2$  粒子之间的团聚。

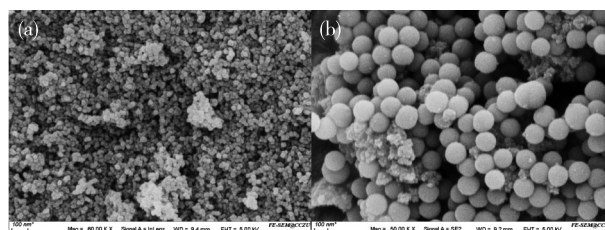


图 3  $\text{SiO}_2$  纳米粒子改性前后的 SEM 图片

Fig.3 SEM images of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  modified with MTMS

### 2.4 MTMS 改性 $\text{SiO}_2$ 纳米粒子-溶胶凝胶复合涂层的 SEM 图片

对复合硅溶胶涂层进行 SEM 测试,图 4(a)硅溶胶掺杂未改性纳米  $\text{SiO}_2$  制备的涂层中,团聚现象比较明显,而掺杂 MTMS 改性纳米  $\text{SiO}_2$  的硅溶胶涂层如图 4(b)所示,界面较为清晰,团聚现象明显减少<sup>[14-16]</sup>。该现象说明 MTMS 改性不但可以改善纳米  $\text{SiO}_2$  自身的团聚现象,而且可以提高纳米粒子在硅溶胶中的分散性。

### 2.5 复合硅溶胶涂层的透光性

图 5 为可见光波长范围内的透射光谱,硅溶胶

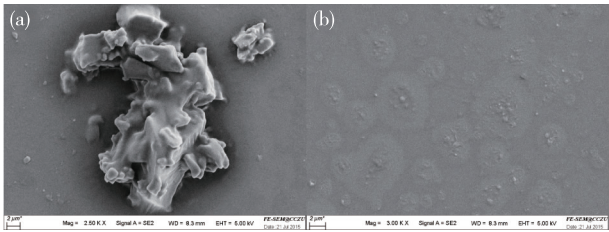


图 4 MTMS 改性 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子-溶胶凝胶复合涂层的 SEM 图片

Fig.4 SEM images of SiO<sub>2</sub> modified with MTMS/sol-gel composite coating

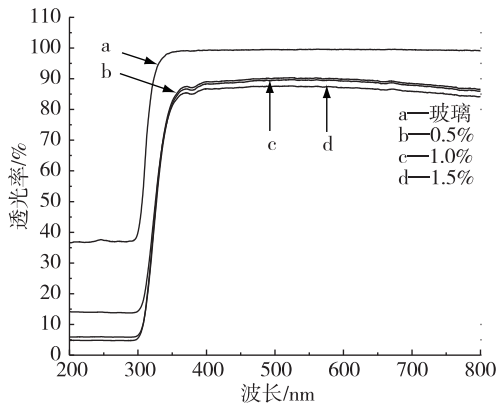


图 5 复合硅溶胶涂层的透光性

Fig.5 Light transmittance of composite coating

中分别添加溶胶质量为 0%, 0.5%, 1.0%, 1.5% MTMS 改性纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子,涂层的玻璃透射率分别为 99%, 89%, 88%, 86%。随着纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子质量分数的提高,透光性逐步降低。

2.6 复合硅溶胶涂层的水接触角

图 6 为水在不同界面的液滴形态,玻璃表面的接触角为 57.9°;在基础溶胶涂层上的接触角为 83.7°,改性纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子添加量为溶胶质量 0.5%,1.0%,1.5%的复合涂层的水接触角分别为 105°,119.1°,120.7°。改性后的纳米粒子附着于涂层表面,提高了涂层的粗糙度,根据 Wenzel 模型,粗糙表面的存在使得实际固液接触面积大于表观几何接触面积,在几何上增强了疏水性<sup>[17-19]</sup>,同时纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子表面接枝的疏水官能团,降低了表面张力,提高了涂层的疏水性能。

2.7 复合硅溶胶涂层防雾性能测试

参照文献[20]考察涂层的防雾性能。将带有方格的纸片置于玻璃烧杯的底部,向烧杯内加入温度

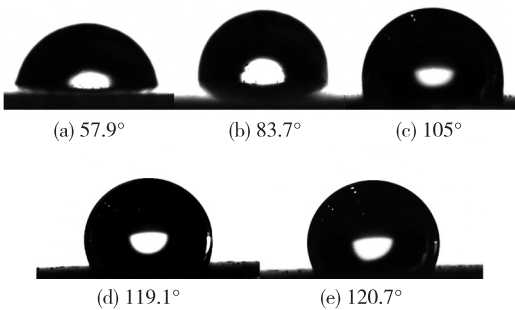


图 6 复合硅溶胶涂层的水接触角

Fig.6 Contact angle of composite coating

为 80℃ 的热水,将普通玻璃和带防雾涂层的玻璃同时置于烧杯上,涂覆有纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子溶胶涂层的一面朝下,考察表面水汽凝结情况,结果如图 7 所示。可以看出,左边空白玻璃表面快速出现水汽凝结,而涂覆有纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子溶胶涂层的玻璃对水蒸气具有良好的防雾性能,烧杯底部的方格图案显示清晰。

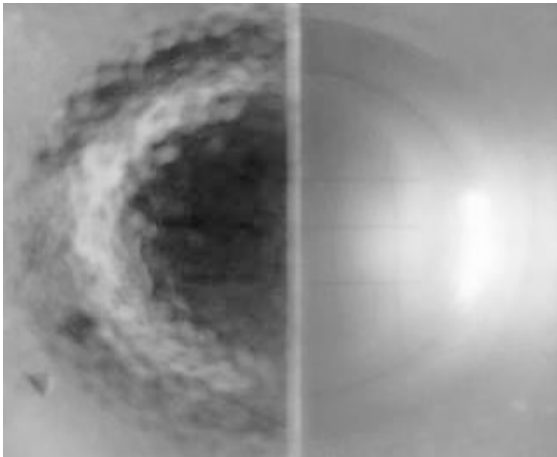


图 7 复合硅溶胶涂层防雾性能

Fig.7 Antifogging property of composite coating

3 结 论

以正硅酸乙酯为原料,有机磷酸酯 PAM-200 和乙酸为催化剂,合成磷化硅溶胶,在其内部添加 MTMS 表面改性的单分散纳米 SiO<sub>2</sub> 制备复合防雾涂层。有机磷酸酯提高了涂层的附着力和机械稳定性,MTMS 改性提高了纳米粒子的分散性。当  $w(\text{PAM-200}):w(\text{乙酸})=1:1$  的混合酸作为催化剂时,涂层的附着力等级为 2、铅笔硬度 5H 和耐冲击高度为 27(±1)cm,当疏水改性 SiO<sub>2</sub> 用量为溶胶的 1%时,涂层的疏水角由 57°提升到 119°。制备的防雾涂层具有较好的防止水汽凝结能力,具有较好的应用前景。



## 参考文献:

- [1] JEONG H J, KIM D K, LEE S B, et al. Preparation of water-repellent glass by sol-gel process using perfluoroalkylsilane and tetraethoxysilane [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 235: 130-134.
- [2] YUAN Y, CHEN N, LIU R, et al. A novel acrylic prepolymer/methacrylate modified nano-SiO<sub>2</sub> composite used for negative photoresist [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 50: 392-398.
- [3] 刘东亮, 周立明, 方少明, 等. 基础树脂的化学改性对农用防雾膜性能的影响[J]. 郑州轻工业学院学报, 2003, 18(1): 68-70.
- [4] 郁锋, 李树材, 崔永岩. 聚乙烯防雾膜的研制 I-防雾滴剂结构与防雾性的关系[J]. 应用化学, 2002, 19(2): 8-10.
- [5] 陈国平. 氟代烷基硅烷-SiO<sub>2</sub> 对玻璃表面的憎水改性[J]. 有机硅材料, 2007, 21(3): 125-128.
- [6] 高万振, 刘秀生, 刘兰. 低氟含量低表面能自清洁氟碳涂料的研究[J]. 涂料涂装与电镀, 2005, 3(4): 5-10.
- [7] 张云浩, 翟兰兰, 王彦, 等. 硅烷偶联剂 KH-570 表面改性纳米 SiO<sub>2</sub> [J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(5): 754-756.
- [8] 朱燕峰, 张娟, 张义永, 等. 溶胶-凝胶法制备改性 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜及其防腐蚀性能[J]. 物理化学学报, 2012, 28(2): 393-398.
- [9] 李跃军, 曹铁平, 王长华, 等. SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米纤维的制备及光催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(4): 822-827.
- [10] SHIU J Y, KUO C W, CHENG P. Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces[J]. The International Society for Optical Engineering, 2005, 5648: 325-332.
- [11] 方永勤, 张爱华, 荆鑫. 单分散疏水 SiO<sub>2</sub> 改性苯丙乳液的制备及其性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2014, 26(4): 6-10.
- [12] PHILIPSE A P, VRIJ A. Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1989, 128(1): 121-136.
- [13] JIANG Z Q, JIANG Z J, SHI Y C, et al. Preparation and characteristics of acrylic acid/styrene composite plasma polymerized membranes[J]. Applied Surface Science, 2010, 256: 6473-6479.
- [14] ZHU A P, CAI A Y, YU Z Y, et al. Film characterization of poly(styrene-butylacrylate-acrylic acid)-silica nanocomposite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 322: 51-58.
- [15] FAUSTINI M, NICOLE L, BOISSIERE C, et al. Hydrophobic, antireflective, self-cleaning, and antifogging sol-gel coatings: an example of multifunctional nanostructured materials for photovoltaic cells[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22: 4406-4413.
- [16] CAI S, ZHANG Y, ZHANG H, et al. Sol-gel preparation of hydrophobic silica antireflective coatings with low refractive index by base/acid two-step catalysis[J]. Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(14): 11470-11475.
- [17] 隋涛, 汪家道, 陈大融, 等. Cassie 状态到 Wenzel 状态转换的能量分[J]. 化工学报, 2011, 62(5): 1352-1357.
- [18] PURCAR V, STAMATIN I, CINTEZA O, et al. Fabrication of hydrophobic and antireflective coatings based on hybrid silica films by sol-gel process[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(21): 4449-4454.
- [19] LIU Y Y, TANG J, WANG R H, et al. Artificial lotus leaf structures from assembling carbon nanotubes and their applications in hydrophobic textiles[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 11(17): 1071-1078.
- [20] 孙绪军, 张浩, 刘顺强, 等. 纳米 SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 溶胶凝胶超亲水自清洁玻璃涂膜性能的研究[J]. 连港职业技术学院学报, 2014, 27(4): 6-8.

(责任编辑:李艳)