

丙烯酸系列化学品

# 氟硅耐候自清洁涂层的制备及在高铁动车组上的应用

王鑫<sup>1</sup>, 庄英斌<sup>2</sup>, 贾康乐<sup>3</sup>, 丁宇<sup>1</sup>, 赵静存<sup>1</sup>,  
吴海福<sup>3</sup>, 何发胜<sup>4</sup>, 余龙飞<sup>3\*</sup>

(1. 中国铁道科学研究院集团有限公司 金属及化学研究所, 北京 100081; 2. 北京中铁科新材料技术有限公司, 北京 100081; 3. 广东省科学院 广东省科学院化工研究所 广东省工业表面活性剂重点实验室, 广东 广州 510664; 4. 中国铁路广州局集团有限公司 广州动车段, 广东 广州 511400)

**摘要:** 以甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)、甲基丙烯酸硬脂酸酯 (SMA)、3-(丙烯酰氧基)丙基三异丙氧基硅烷 (AC-76) 和 2-(全氟辛基)乙基甲基丙烯酸酯 (FOEMA) 为原料合成了一系列不同单体比例的聚合物 (P1~P5), 并用于构建耐候自清洁涂层。利用 FTIR、<sup>1</sup>HNMR 对聚合物结构进行了表征, 采用紫外-可见分光光度计及接触角测量仪测试了不同 FOEMA 和 SMA 质量分数对涂层透光率及疏水性的影响, 对涂层进行了人工加速老化、液滴滑落及涂鸦、摩擦性能测试, 并考察了涂层喷涂到高铁动车组上的应用。结果表明, 当 SMA 质量分数为 10%, FOEMA 质量分数为 15% (以反应体系总质量计, 下同) 时制备的涂层 P3 具有最大的透光率和水接触角, 分别为 98.6% 和 105.3°; 涂层 P3 具有极佳的耐候性, 加速老化 5000 h 后, 涂层的透光率及疏水性变化很小; 涂层 P3 具有优异的抗污及自清洁效果; 涂层 P3 在 900 g 压力下摩擦 100 次后接触角仍 >95°, 说明其具有优异的机械稳定性。此外, 该涂层对动车组外车身实际污染物具有明显的自清洁效果。

**关键词:** 自清洁涂层; 耐候性; 抗污效果; 低表面能; 动车组; 丙烯酸系列化学品

中图分类号: TQ630.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 11-2544-09

## Construction of weather resistant self-cleaning fluorosilicone coating and its application on high-speed trains

WANG Xin<sup>1</sup>, ZHUANG Yingbin<sup>2</sup>, JIA Kangle<sup>3</sup>, DING Yu<sup>1</sup>, ZHAO Jingcun<sup>1</sup>,  
WU Haifu<sup>3</sup>, HE Fasheng<sup>4</sup>, YU Longfei<sup>3\*</sup>

(1. Institute of Metals and Chemistry, China Academy of Railway Sciences Group Co., Ltd., Beijing 100081, China; 2. Beijing Advanced Material Technology Co. Ltd. of China Academy of Railway Sciences, Beijing 100081, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Industrial Surfactant, Institute of Chemical Engineering, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510664, Guangdong, China; 4. Multiple Depot of Guangzhou, China Railway Guangzhou Group Co., Ltd., Guangzhou 511400, Guangdong, China)

**Abstract:** A series of polymers (P1~P5) with different monomer ratios were synthesized from methyl methacrylate (MMA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), stearyl methacrylates (SMA), 3-(acryloyloxy)propyltrimethoxysilane (AC-76) and 2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate (FOEMA), characterized by FTIR and <sup>1</sup>HNMR, and then used to construct weather-resistant self-cleaning coatings. The influence of FOEMA and SMA mass fractions on the transmittance and hydrophobicity of coating were investigated by UV-Vis spectrophotometer and contact angle measuring instrument. The coating obtained was analyzed for properties of the accelerated aging, droplet slippage, graffiti and friction, and the performance of the coating applied on high-speed railway carriages was further investigated. When the mass fraction of SMA and FOEMA were 10% and 15% (based on the total mass of the

收稿日期: 2023-02-01; 定用日期: 2023-04-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230054

基金项目: 中国铁道科学研究院集团有限公司重点科研项目 (2021YJ228); 广东省科学院发展专项资金项目 (2022GDASZH-2022010103); 广州市科技计划重点项目 (202206010144)

作者简介: 王鑫 (1983—), 男, 硕士, 副研究员, E-mail: 158839579@qq.com。联系人: 余龙飞 (1983—), 男, 高级工程师, E-mail: zsuffly@163.com。

reaction system, the same below) respectively, the prepared coating P3 exhibited the maximum transmittance of 98.6% and water contact angle of 105.3° as well as excellent weather resistance. After 5000 h of accelerated aging, the coating showed little change in the gloss retention and hydrophobicity. Furthermore, the coating P3 displayed excellent performance in antifouling, self-cleaning and mechanical stability, with the water contact angle still greater than 95° after 100 times of friction under 900 g pressure. In addition, the train carriages coated with the P3 exhibited significant efficiency in self-cleaning of the actual pollutants.

**Key words:** self-cleaning coating; weather resistance; antifouling effect; low surface energy; high-speed railway; acrylic series chemicals

自清洁涂层是指涂层表面能够通过雨水冲刷、风能等自然环境作用来实现自清洁的效果<sup>[1]</sup>。近些年,自清洁涂层因具有降低后期的维护及人力成本、减少清洁过程及环境污染等优势,在新能源、高端装备、海洋工程及轨道交通等领域具有广阔的应用前景<sup>[2-5]</sup>。尤其在轨道交通领域,中国高铁动车组清洁普遍采用清洗剂清洗方式,技术含量较低,成本较高。此外,人工清洁对车体面漆损伤较大,降低车漆使用寿命,车辆在高速运行过程中黏附的污渍难以清洁,严重影响轨道交通车辆的美观。所以,如何实现高铁动车组车身污渍简单便捷的去除是当前轨道交通领域的迫切需求。

自清洁涂层主要是通过超疏水的荷叶模型<sup>[6-7]</sup>或超滑猪笼草<sup>[8]</sup>模型来构建。荷叶模型主要是基于表面的微纳结构和低表面能树脂材料构建<sup>[6-7,9]</sup>,而猪笼草模型主要是基于超滑的树脂材料构建<sup>[8]</sup>。前者超疏水涂层表面与水滴接触角超过 150°,且具有极低的滚动角 (<5°),在外界扰动下,水滴会轻易从其表面滚落,从而带走表面的污染物,实现自清洁目的<sup>[10-12]</sup>。在构建超疏水表面的微纳结构时往往需要添加疏水的有机或无机纳米颗粒以增加表面的粗糙度<sup>[13-14]</sup>,但微纳结构的存在降低了涂层的光学性能,限制了其在高透光率应用场景的使用<sup>[15]</sup>;另外,超疏水涂层的构建需要繁琐的合成步骤,成本高,微纳结构机械稳定性较差,会进一步限制其在实际生活中的应用。

为了解决这些问题,利用猪笼草模型构建具有自清洁特性的低表面能超滑表面吸引了人们的广泛关注<sup>[16-19]</sup>。由于构成超滑表面的低表面能材料或聚合物〔如聚二甲基硅氧烷 (PDMS)、聚六氟环氧丙烷、聚六氟环氧异丙烷〕在室温下表现为液体<sup>[17,20]</sup>,且具有动态脱湿特性,液体(极性和非极性)很容易从这些表面滑落。除此之外,在多孔基材表面注入具有低表面能的液体(润滑油、硅油等)也可实现涂层表面超滑的特性<sup>[1,21-24]</sup>。然而,这些涂层较脆弱,在外力下易被破坏,且光学清晰度较低,注入的液体易在表面迁移。所以,如何构建高耐候性、高稳定性及

高光学特性的自清洁涂层材料显得尤为重要。

本文利用甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸硬脂酸酯(SMA)、3-(丙烯酰氧基)丙基三异丙氧基硅烷(AC-76)和2-(全氟辛基)乙基甲基丙烯酸酯(FOEMA)通过自由基聚合反应一步合成含有不同单体比例的聚合物;通过<sup>1</sup>H NMR和FTIR对聚合物结构进行表征,测定不同单体比例对固化后涂层疏水性、透光率、耐候性、抗污性及机械稳定性的影响,并在高铁动车组上涂装应用,考察车身涂层的抗污性能。旨在提供一种合成简单、耐候性高且稳定的自清洁涂层的制备方法,同时为自清洁材料在轨道交通领域的应用提供新思路。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

MMA(质量分数为98%)、HEMA(质量分数为99%)、SMA(质量分数为98%),安徽泽升科技有限公司;FOEMA(质量分数为98%),上海迈瑞尔生化科技有限公司;AC-76(质量分数为98%),方舟(佛冈)化学材料有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN,质量分数为99%),北京百灵威科技有限公司;六亚甲基二异氰酸酯(HDI,质量分数为99%)、乙酸丁酯(质量分数为99%)、正己烷(质量分数为99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;铋催化剂NIAN MC-710,北京佰源化工有限公司;去离子水,自制。

AVANCE NEO 400 MHz 核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司; Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Zeiss Sigma 300 型扫描电子显微镜,德国蔡司公司; DSA100 型接触角测量仪,德国 Krüss 公司; UV-2450 型紫外-可见分光光度计,日本岛津公司; GPC-1515 型凝胶渗透色谱仪,美国 Waters 公司; UV 紫外线老化试验箱,上海恒克仪器科技有限公司; XHRE-201D 型旋转蒸发仪,上海宵汉实业发展有限公司。

1.2 方法

1.2.1 共聚物的合成

具体合成步骤以 P3 为例。向 500 mL 四口瓶中加入 1.6 g AIBN 及 108.4 g 乙酸丁酯,升温至 80 °C,然后将 10 g MMA、20 g HEMA、20 g SMA、30 g FOEMA 和 10 g AC-76 单体混合物缓慢地滴入四口

瓶中,滴加时间 2 h,滴完后升温至 90 °C 反应 5 h,通过旋转蒸发器浓缩反应液,直到无液滴滴下,用正己烷洗涤沉淀物 3 次,最后在 50 °C 下真空干燥 4 h,得到聚合物 P3。其余聚合物制备方法同上。其反应路线如下所示,聚合反应中各原料配方如表 1 所示。

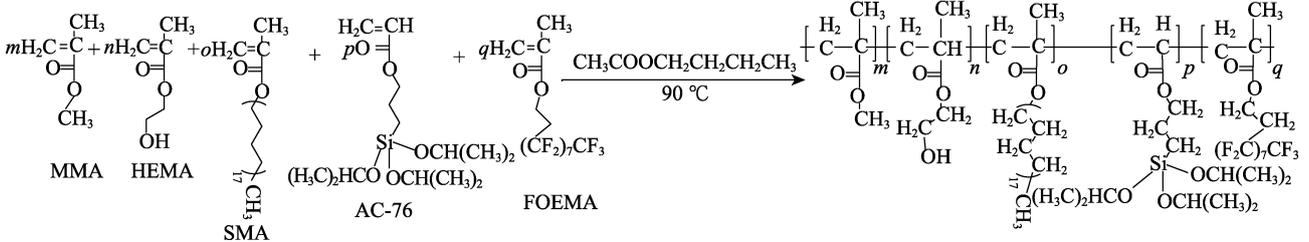


表 1 聚合反应原料配方

Table 1 Raw material formula of polymerization reaction

原料	P1	P2	P3	P4	P5
w(MMA)/%	5	5	5	5	5
w(HEMA)/%	10	10	10	10	10
w(SMA)/%	0	5	10	15	25
w(FOEMA)/%	25	20	15	10	0
w(AC-76)/%	5	5	5	5	5
w(乙酸丁酯)/%	54.2	54.2	54.2	54.2	54.2
w(AIBN)/%	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

注:质量分数均以反应体系总质量计,体系总质量为 200 g,下同。

1.2.2 涂层的制备

将基材金属铝板(25 mm×60 mm)浸泡在无水乙醇中超声清洗 30 min 后,用去离子水冲洗,然后在空气中自然晾干。将聚合物用乙酸丁酯稀释成质量分数为 35% 的溶液,在 10 g 聚合物的乙酸丁酯溶液中加入 1.5 g 固化剂 HDI(质量分数为 15%,以聚合物溶液质量计,下同)和 0.005 g 催化剂 NIAN MC-710(质量分数为 0.05%,以聚合物溶液质量计,下同),25 °C 下搅拌均匀,通过喷涂法将聚合物均匀喷涂到金属铝板上,80 °C 下固化 2 h,得到膜厚为 50 μm 的自清洁涂层。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征

<sup>1</sup>HNMR 测试:以 CDCl<sub>3</sub> 为氘代溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标,采样 16 次。

FTIR 测试:将少量样品与适量 KBr 混合并压片后进行测试。

SEM 测试:将样品置于样品台上,喷金后用扫描电子显微镜对涂层表面进行观察及 EDS 能谱表征。

相对分子质量(简称分子量)及其分布测试:

将一定量样品溶解于四氢呋喃中,用 0.45 μm 滤膜过滤后,放入凝胶渗透色谱(GPC)仪中进行测试,进样速度为 1 mL/min,测试温度为 25 °C,四氢呋喃为流动相,不同分子量的聚苯乙烯作为标准样品。

1.3.2 性能测试

涂层静态接触角和滑动角测试:以去离子水为测试液体,将 2 μL 水滴在基材表面,读取静态接触角。然后旋转工作台,液滴刚好滑动的角度为滑动角。在同一基材不同位置测量 5 次,计算平均值和偏差,最终结果以平均值作为涂层的静态水接触角和滑动角。

透光率测试:采用紫外-可见分光光度计测定涂层的透光率,以玻璃载玻片为基材制备干膜厚度为 50 μm 的自清洁涂层,并以空白玻璃载玻片为测试背景。在波长为 250~800 nm 内,测试样片上 5 个不同位置的透光率,取平均值作为样片的透光率。

液滴滑落测试:通过观察不同 pH 及不同溶液液滴在倾角 30° 基材上的滑落过程是否留痕,评价涂层的防污性能。4 种液滴分别为 pH = 12 的 NaOH 溶液、pH = 2 的 HCl 溶液、市售牛奶(蛋白含量为 3.8 g/100 mL)及市售蜂蜜,液滴体积均为 0.2 mL。

防涂鸦性能测试:用油性记号笔在涂层表面书写,然后用纸巾擦拭,能用纸巾完全擦除且无痕迹残留,说明涂层有较好的防涂鸦性能。

防尘性能测试:利用纳米活性炭作为模拟污染物,将 0.1 g 活性炭粉末铺在倾角 30° 的有涂层和无涂层的铝板表面,用滴管将 3 mL 水不断从活性炭上方滴落(每滴落 1 mL 水拍 1 次照片),模拟自然界下雨的清洁过程,观察液滴滑动时能否将颗粒从涂层表面上带走且不留痕迹。若液体将涂层表面颗粒全部带走,恢复表面整洁,说明其具有自清洁性能。

耐磨性能测试:按照 GB/T 1770—2008 进行耐

磨性能测试, 测试时运行速度为 100 次/min, 运行行程 70 mm, 摩擦介质为钢丝绒, 分别采用 100、300、500、700 和 900 g 砝码摩擦 100 次后测定表面与水的平均接触角。

高铁动车组车身涂装测试: 在高铁动车组 CR400AF-2054 的 01 车厢上进行实验, 原有车漆不变, 在选定的实验区域进行清洗清洁、打磨、除尘除油、喷涂、固化等工序后, 再进行疏水、防涂鸭性能实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共聚物的结构表征

以 MMA、HEMA 为基础单体, 以 SMA、FOEMA 和 AC-76 为功能单体, 乙酸丁酯为溶剂, AIBN 为引发剂, 根据表 1 中单体的比例分别合成聚合物 P1~P5。由于功能单体 SMA、FOEMA 和 AC-76 分别含有长链的烷烃、氟代烷烃及有机硅等功能基团, 赋予所合成聚合物低表面能特性以及疏水、疏油性, 所以得到的涂层具有低黏附性和自清洁性。另外, HEMA 单体中含有的活性羟基与异氰酸酯固化剂交联固化后得到具有高交联密度的致密涂层; AC-76 单体中含有的 3 个异丙氧基共提供了 6 个甲基, 其“伞状”空间结构提供了较好的疏水性及水解稳定性, 部分异丙氧基硅烷水解交联后还能进一步提高交联密度, 从而显著地提高涂层的致密性及耐磨性能。

表 2 为聚合反应单体转化率及聚合产物的分子量及其分布数据。聚合物 P1~P5 的单体转化率都在 95% 以上, 说明单体聚合反应较为完全。另外, 所合成聚合物的重均分子量 ( $M_w$ ) 约为  $2.5 \times 10^4$ , 根据表 2 结果可知, 所合成的聚合物多分散系数

( $M_w/M_n$ ) 约为 2, 聚合物分子量分布较窄。

表 2 转化率及聚合物的相对分子质量及其分布

Table 2 Conversion, relative molecular mass and its dispersion of polymers

	单体转化率/%	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
P1	96.3	13801	25012	1.81
P2	95.8	13118	25974	1.98
P3	97.2	13174	24637	1.87
P4	96.7	12660	26839	2.12
P5	95.1	12346	25310	2.05

注: 单体转化率为纯聚合物质量占加入的单体总质量的百分比。

图 1 为聚合物的分子结构式 (a) 及  $^1\text{H}$ NMR 谱图 (b)。由图 1b 可知,  $\delta$  1.26、1.61 和 3.93 处特征峰随着单体 SMA 质量分数的升高而增强, 由此判断此 3 处分别归属于单体 SMA 中  $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  和  $-\text{COO}-\text{CH}_2-$  中的 mH、lH 和 kH;  $\delta$  0.86 归属于单体 SMA 中  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-$  基团中的 nH;  $\delta$  1.61 归属于聚合物侧链上  $\text{CH}_3$  中的 bH、eH、jH 和 wH, 也归属于单体 AC-76 中  $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2-$  和  $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  的 uH、rH 和 sH;  $\delta$  1.82 归属于聚合物主链上  $-\text{CH}_2-$  和  $-\text{CH}(\text{COO})-$  的 aH、dH、iH、oH、vH 和 pH, 也归属于单体 FOEMA 中  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$  的 yH;  $\delta$  3.60 归属于单体 HEMA 中  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  的 gH;  $\delta$  3.84 归属于单体 MMA 中  $-\text{O}-\text{CH}_3$  的 cH 和单体 HEMA 中  $-\text{OH}$  的 hH;  $\delta$  3.93 归属于单体 AC-76 中  $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  的 tH;  $\delta$  4.13 分别归属于单体 HEMA、SMA、AC-76 和 FOEMA 中  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  的 fH、qH 和 xH。结果表明, 5 种单体都参与了反应, 且所制备的产物为目标聚合物。

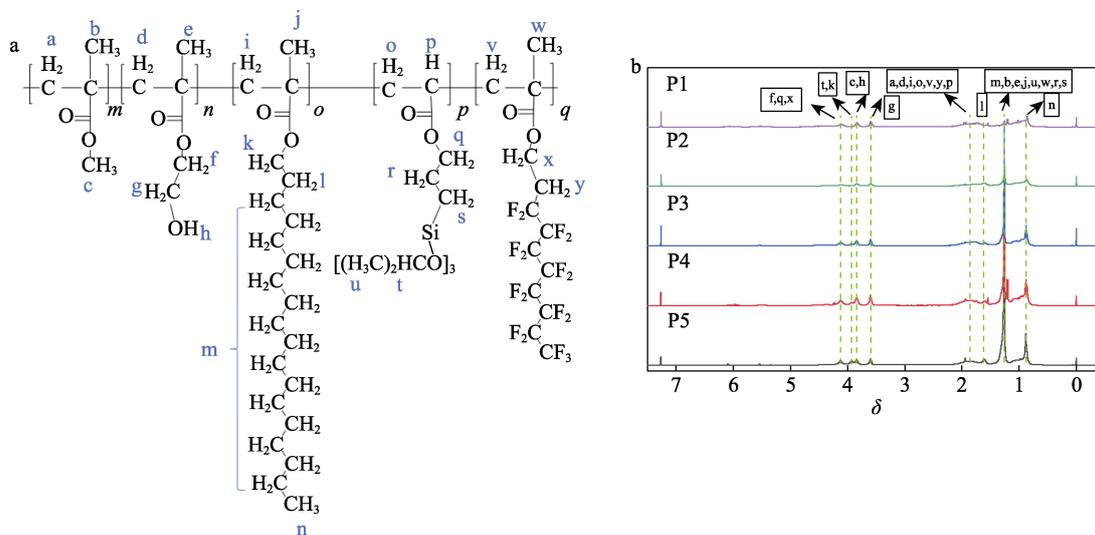


图 1 聚合物分子结构式 (a) 及其  $^1\text{H}$ NMR 谱图 (b)

Fig. 1 Molecular structure (a) and  $^1\text{H}$ NMR spectra (b) of polymers

图 2 为聚合物的 FTIR 谱图。可以看出, 3487  $\text{cm}^{-1}$  处为单体 HEMA 聚合后—OH 的伸缩振动吸收峰, 2924  $\text{cm}^{-1}$  处为—CH<sub>3</sub> 中 C—H 键的不对称伸缩振动吸收峰, 2841  $\text{cm}^{-1}$  处为—CH<sub>2</sub> 中 C—H 键的对称伸缩振动, 并且随着聚合物中单体 SMA 质量分数的增加, 2841  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰面积与 2924  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰面积之比增大, 可印证单体用量与聚合物中单体质量分数的一致性; 1730  $\text{cm}^{-1}$  处为聚合物中酯基的 C=O 键伸缩振动吸收峰; 1145 和 946  $\text{cm}^{-1}$  分别为 Si—O 键的伸缩振动峰和摇摆伸缩振动峰<sup>[25]</sup>; 1238  $\text{cm}^{-1}$  为 CF<sub>2</sub> 和 CF<sub>3</sub> 的 C—F 键的伸缩振动峰, 614  $\text{cm}^{-1}$  为—CF<sub>2</sub> 的摇摆伸缩振动峰<sup>[26]</sup>。结果证明, 所合成产物为目标产物。

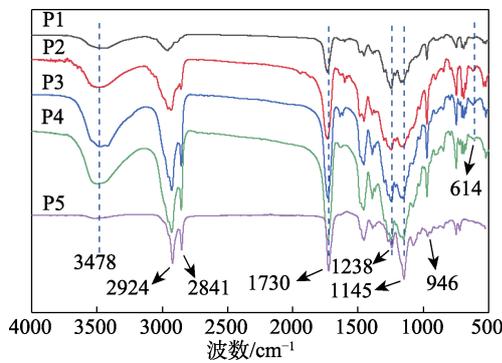


图 2 聚合物的 FTIR 谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of polymers

### 2.2 涂层的透光率和耐候性分析

将聚合物分别涂覆在不同玻璃基材上, 经交联固化后得到涂层, 其光学性能测试数据见图 3。可以看出, 涂层都具有较好的光学性能。

从图 3a 中可以看出, 随着树脂中单体 SMA 用量的增大及 FOEMA 用量的减少, 涂层透光率呈先升高后下降的趋势; 当 SMA 质量分数增大到 10% 时, P3 涂层的透光率达到最高值, 为 98.6%; 当 SMA 用量进一步增大, 涂层透光率反而有所下降。这是因为, 单体 SMA 用量不断增加时, 单体 FOEMA 用量减少, 这会导致涂层微相分离减弱, 涂层中各单体间的相容性及树脂与脂肪族固化剂之间的均一性增强, 涂层透光率升高。然而, 当 SMA 用量过高时, 树脂中高熔点的硬脂酸酯基团增多, 树脂内部表面能差异导致涂层微相分离增大, 涂层透光率减小。

图 3b 为不同聚合物涂层的静态水接触角 (CA) 和滑动角 (SA)。可以看到, 随着树脂中单体 SMA 用量增大及 FOEMA 用量的减少, 涂层静态接触角呈先增加后降低的趋势, 涂层滑动角呈先降低后增加的趋势。当 SMA 和 FOEMA 的质量分数分别为 10% 和 15% 时, P3 涂层的水接触角达最高 (105.3°), 滑动角达最低 (18°)。这是因为, 聚合物中含有两

种强疏水性单体 FOEMA 和 SMA, 在涂层湿膜固化过程中, 具有低表面能的 FOEMA 中的全氟辛基会自动迁移到涂层表面<sup>[27]</sup>, FOEMA 和 SMA 的协同增效会降低涂层的表面能, 增大涂层对水的接触角。

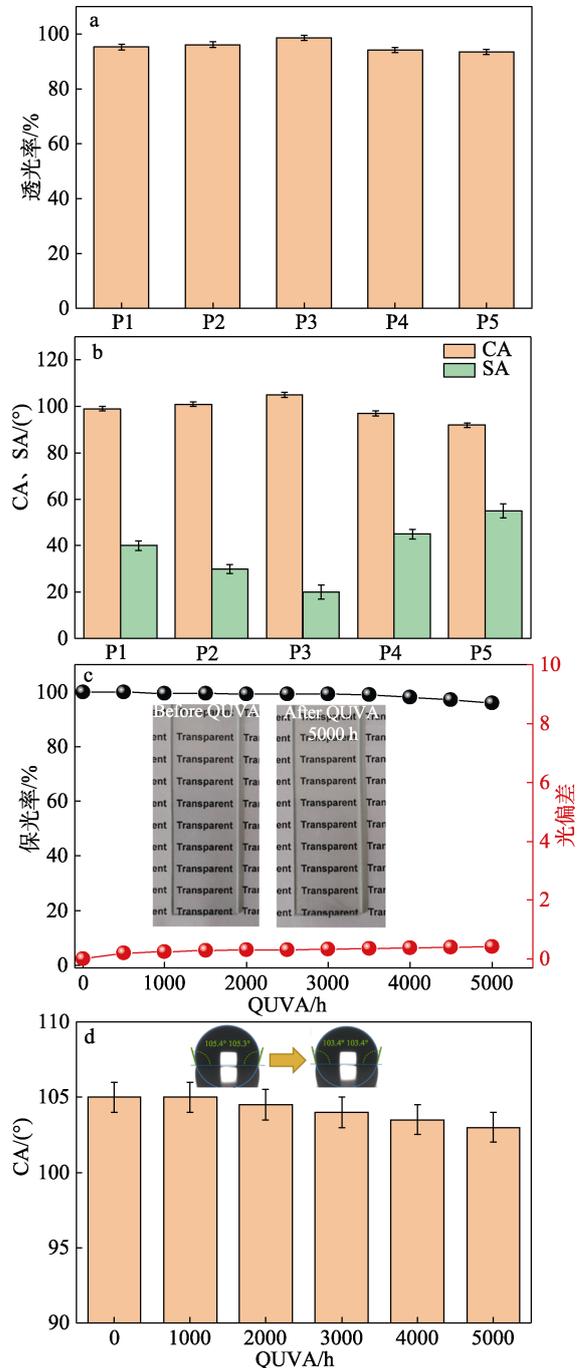


图 3 不同聚合物形成的涂层的透光率 (a)、静态水接触角和滑动角 (b); 涂层 P3 在不同人工加速老化 (QUVA) 时间后的保光率、光偏差 (c) 以及静态水接触角 (d) 的变化

Fig. 3 Transmittance (a) and static water contact angle and sliding angle (b) of coatings formed by different polymers; Change of gloss retention and chromatic aberration (c) and static water contact angle (d) of coating P3 after different artificial accelerated aging (QUVA) time

然而, 随着 SMA 单体用量的进一步增大以及 FOEMA 单体用量的减少, 两者协同增效作用下降, 涂层对水静态接触角随之降低, 滑动角也会相应升高。另外, 由于 FOEMA 和 SMA 单体在树脂中用量过多易导致涂层的微相分离增大<sup>[28]</sup>, 使得涂层表面的平整度下降, 因此, 在 P1~P5 中, 涂层的滑动角呈现出先降低后增加的规律, 这与涂层透光率的结果相一致。

此外, P3 涂层具有良好的耐候性, 人工加速老化 (QUVA) 5000 h 后, 涂层的保光率仅降低了 4% (图 3c), 光偏差在 0.4 以内, 同时涂层加速老化过程中的疏水性变化较小, 5000 h 后水静态接触角仅从 105.3°降低到 103.4° (图 3d), 说明聚合物 P3 涂层具有良好的耐候性及自清洁保持性。这是因为, 合成的聚合物 P3 采用的是氟硅协同改性丙烯酸树脂的方案, 氟原子沿着 C—C 侧链作螺旋状分布, 湿膜固化过程中通过表面能差异迁移到涂层表面,

使得聚合物主链受到严密的屏蔽而免受外界因素 (光、水、氧及化学品) 的直接作用, 赋予树脂较低的表面能、优异的耐候性及耐腐蚀性<sup>[29]</sup>。同时, 有机硅中 Si—O 键的键能比 C—C 高, 其稳定性强, 难以产生由紫外线引起的自由基反应, 也不易发生氧化反应<sup>[30]</sup>。两者协同增效赋予涂层良好的耐紫外线及耐水稳定性。以上结果表明, 合成的聚合物具有优异的透光性、疏水性和耐候性, 这些特性是该涂层能实际使用的必要条件。

### 2.3 涂层的 SEM 分析

图 4 为涂层 P3 的 SEM 及元素分布图。从图 4a 可以看出, 涂层表面非常致密和光滑。图 4b 为涂层的 EDS 能谱图。可以看出, 涂层中主要含有 C、O、F 及 Si 元素。由图 4c 可以看出, C、O、F 及 Si 元素均匀地分布在涂层表面, 尤其涂层表面含有具有低表面能的 F 和 Si 元素, 可赋予涂层具有自清洁特性。

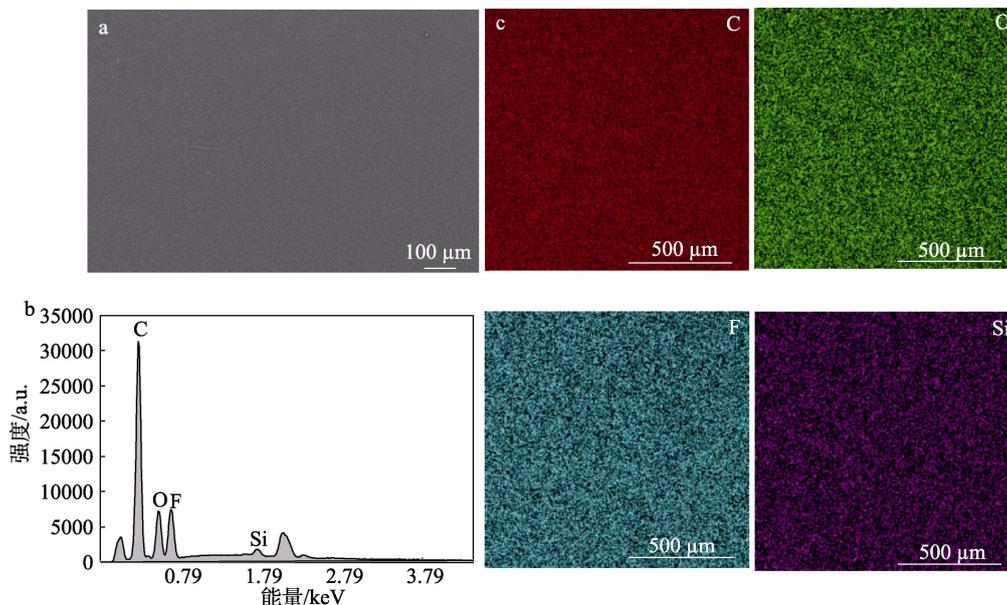


图 4 涂层 P3 的 SEM 图 (a)、EDS 图 (b) 及元素含量分布 (c)

Fig. 4 Images of SEM (a), EDS (b) and element content distribution (c) of coating P3

### 2.4 涂层的防污性分析

通过涂层表面的液滴滑落性、防涂鸭性和防尘性实验来评价涂层的防污性能。图 5 是涂层 P3 的液滴滑落实验效果图。

由图 5 可以看出, 不同溶液液滴在倾角 30°基材表面的滑动行为。发现无论是在碱性还是酸性环境下 (图 5a 和 b), 水滴都可轻易地从有涂层的铝板表面滑落, 而无涂层的铝板因具有较高的表面能, 造成水滴与铝板表面有较强相互作用, 几乎没有滑动迹象。牛奶液滴和蜂蜜液滴分别富含蛋白质和糖类物质, 可以模拟自然界中蛋白质及糖类物质等有机体污染物, 从图 5c 和 d 中可以看出, 涂层 P3 对

这两种物质的液滴同样具有很好的滑动效果。

图 6 是涂层 P3 的防涂鸭效果。从图 6a 可知, 无涂层的铝板表面经油性笔涂鸭后, 纸巾很难擦拭掉涂鸭部分, 说明涂鸭油渍与铝板表面具有很强的相互作用, 普通擦拭不能去除。有 P3 涂层的铝板表面经同样涂鸭, 涂鸭油渍痕迹并非连续, 而是聚集成断断续续的油渍液滴, 在普通擦拭下, 油渍能被轻易去除 (图 6b), 说明涂层具有一定的疏油特性。

图 7 是未涂覆和涂覆涂层 P3 铝板的防尘效果。由图 7 可以看出, 无涂层铝板上液滴只能冲刷掉部分活性炭, 最终不能完全实现表面的清洁; 而涂覆有涂层的铝板, 液滴可轻易冲刷掉全部活性炭, 实现涂层表面的完全清洁。

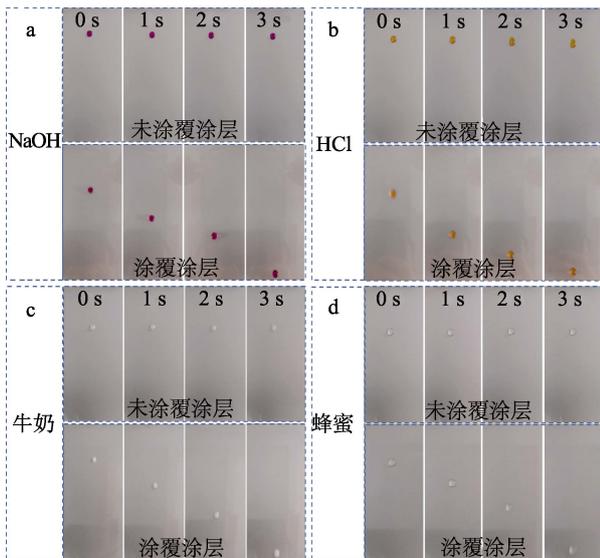


图 5 NaOH (a)、HCl (b)、牛奶 (c) 及蜂蜜 (d) 液滴在 30° 基材表面的滑动图  
Fig. 5 Sliding pictures of NaOH (a), HCl (b), milk (c), and honey (d) dropletson 30° substrate surfaces

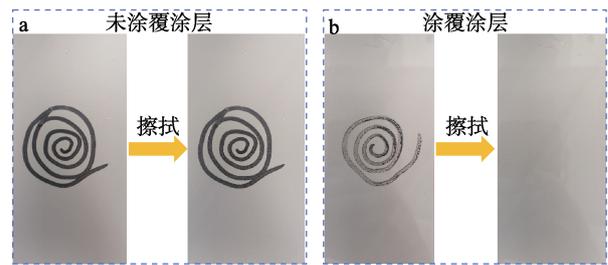


图 6 未涂覆 (a) 和涂覆 (b) 涂层的防涂鸦效果照片  
Fig. 6 Pictures of anti-graffiti effect of uncoated (a) and coated (b) coatings

涂层 P3 具有优异的防污性能,这一方面是由于涂层固化过程中, F、Si 元素通过表面能差异迁移到涂层表面, 形成致密的低表面能涂层, 导致涂层与污染物之间的黏附力极低, 污染物难以在涂层表面附着, 较易去除; 另一方面, 形成的涂层表面致密光滑, 污染液滴在涂层表面的物理附着力小, 难以通过物理附着的形式黏附在涂层表面, 使其能以较快速度无黏连滑落, 从而实现较佳的防污性能。

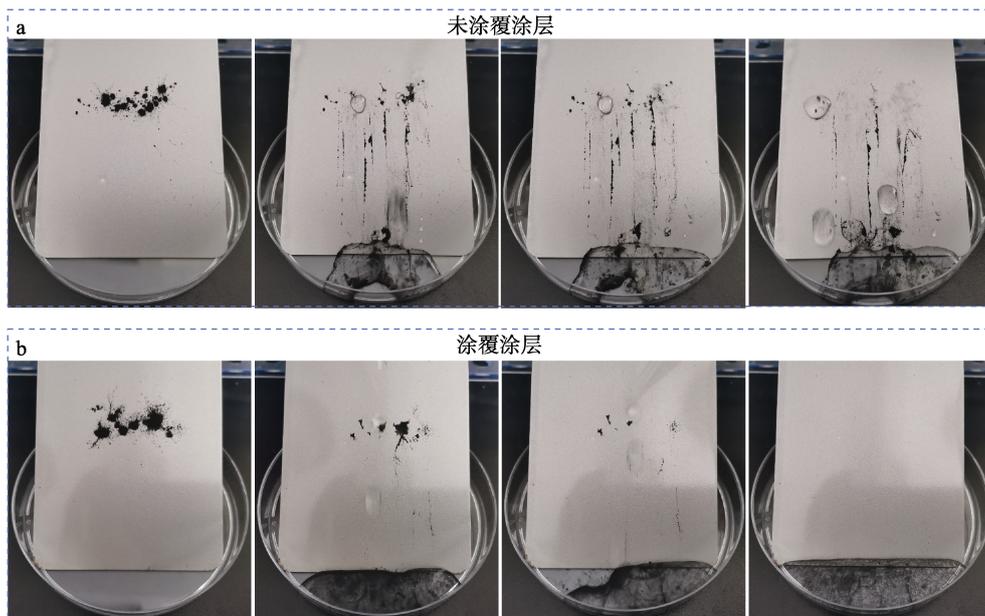


图 7 未涂覆 (a) 和涂覆 (b) 涂层的自清洁效果照片  
Fig. 7 Pictures of self-cleaning effect of uncoated (a) and coated (b) coatings

### 2.5 涂层的耐摩擦性分析

涂层的耐摩擦性能是评估其机械性能的重要指标之一。图 8 为不同砝码质量下涂层 P3 摩擦 100 次后的 SEM 图。

可以看出, 当涂层未摩擦时, 其表面与水接触角为 105.3°~105.4°, 涂层表面平整光滑, 且致密(图 8a)。当砝码质量为 100 g 并摩擦 100 次后, 涂层表面没有出现摩擦痕迹, 水接触角为 103.4°, 略有下降(图 8b); 进一步增加砝码质量为 300 g, 发现摩擦区域有轻微两道摩擦痕迹, 水接触角降为 100.9°~101.3°(图 8c)。继续增加砝码质量时, 涂层表面出

现大量摩擦痕迹(图 8d~f), 当砝码质量为 900 g 时, 接触角降到最低, 为 95.5°, 仍>95°。耐摩擦性能实验结果说明, 该涂层具有优异的机械稳定性, 这可能是由于涂层表面的摩擦系数低, 砝码质量 300 g 内摩擦主要通过滑动的形式作用而没有损伤到漆膜内部, 当砝码质量超过 300 g 后, 摩擦力破坏涂层最外面的低表面能 F 和 Si 富集层, 导致表面与水接触角下降<sup>[28]</sup>。

### 2.6 涂层在高铁动车组的应用

高铁动车组在高速运行过程中易在车头及车身黏附上污渍、小动物或昆虫尸体, 严重影响车体美

观, 每年需花费大量人才和财力清洁, 不仅容易破坏车漆, 而且影响生态环境。按照中国铁路总公司企业标准 (Q/CR 546.1—2016) 将聚合物 P3 配制成

涂料, 并在动车组 CR400AF 的车漆上面进行涂装实验, 评估自清洁涂层材料在动车组的应用效果, 结果见图 9。

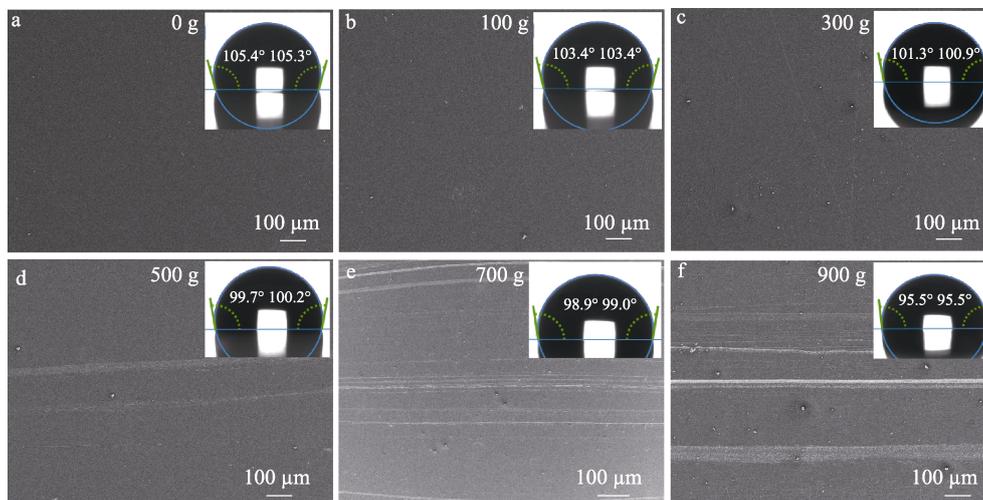


图 8 不同质量砝码下自清洁涂层摩擦 100 次后的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of self-cleaning coating after 100 rubs under different mass

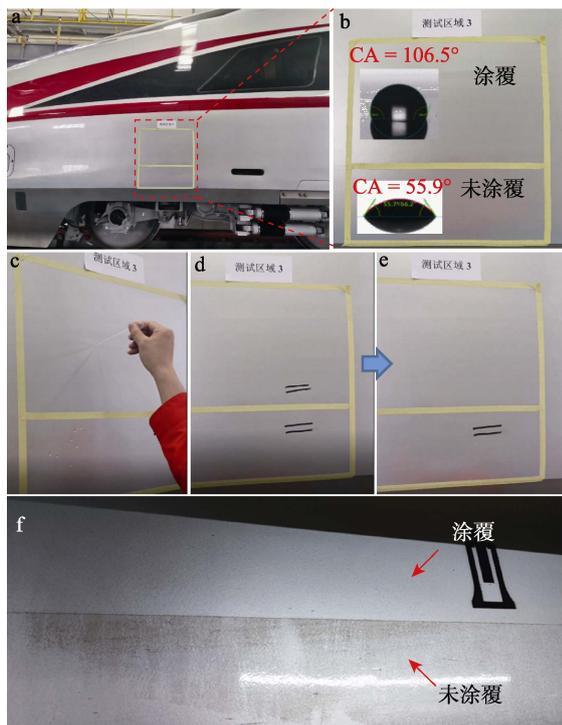


图 9 聚合物 P3 在高铁上涂装后的图片 (a); 涂覆区域和未涂覆区域的照片及相对应的接触角 (b); 车身测试区域的防水效果 (c); 车身测试区域的防涂鸦效果 (d, e); 车辆运行半年后车身的自清洁效果 (f)

Fig. 9 Photograph of high-speed railway carriages after coating using polymer P3 (a); Photographs of coated and uncoated areas of the carriage and corresponding contact angle values (b); Hydrophobic effect on the test area (c); Anti-graffiti effect on the test area (d, e); Self-cleaning effect of the vehicle body after half a year of operation (f)

聚合物 P3 在高铁上涂装后照片见图 9a。涂装区域 3 为性能测试区域, 涂装后自清洁涂层不影响原车身的外观, 光泽度更高, 但涂装区域的接触角 ( $106.5^\circ$ ) 比未涂装 ( $55.9^\circ$ ) 的高  $50.6^\circ$  (图 9b), 涂装后车漆疏水性得到增强。通过液滴滑落实验, 涂装区域不会沾有水珠, 非涂装区域残留大量水珠 (图 9c)。

涂装区域防涂鸦性能 (图 9d 和 e) 提升很大, 油污在涂装区域被轻易擦掉, 非涂装区域无法擦掉。动车组运行半年后发现, 涂覆有自清洁涂层的区域没有明显的污渍附着 (图 9f), 而未涂覆自清洁涂层的区域黏附有大量的灰尘、油污等污渍, 两个区域的洁净度差异明显, 说明自清洁涂层对动车组外车身实际污染物具有明显的自清洁效果。上述实验为自清洁材料在高铁动车组的大范围推广提供了应用基础和示范。

### 3 结论

利用 5 种单体 MMA、HEMA、SMA、AC-76 和 FOEMA 通过自由基聚合反应制备一系列低表面能树脂, 并通过喷涂法构建自清洁涂层, 利用核磁共振氢谱和红外光谱对聚合物的结构进行表征, 研究单体比例对自清洁涂层透光率和疏水性的影响, 通过人工加速老化评估涂层的耐候性, 发现当 SMA 质量分数为 10%、FOEMA 质量分数为 15% 时, 涂层 P3 具有高透光性, 为 98.6%, 水接触角为  $105.3^\circ$ , 5000 h QUVA 对涂层的光泽性、色差和疏水性影响较小。通过液滴滑落及涂鸦实验发现, 涂层 P3 具有

优异的抗污及自清洁效果。除此之外,通过摩擦实验评估涂层的耐候性,涂层 P3 在 900 g 下摩擦 100 次后,涂层的疏水性略微降低,但其水接触角仍  $>95^\circ$ 。最后,该涂层在高铁动车组上得到喷涂测试,并体现出优异的自清洁效果,该研究为自清洁材料在轨道交通领域的大面积涂装应用提供了可能。

#### 参考文献:

- [1] TOGASAWA R, OHNUKI F, SHIRATORI S. A biocompatible slippery surface based on a boehmite nanostructure with omniphobicity for hot liquids and boiling stability[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(4): 1758-1765.
- [2] LAN M J (蓝敏杰), WEN Q Z (文庆珍), ZHU J H (朱金华). Preparation and application of self-cleaning coating[J]. Materials Protection (材料保护), 2020, 53(3): 129-134.
- [3] SYAFIQ A, BALAKRISHNAN V, ALI M S, *et al.* Application of transparent self-cleaning coating for photovoltaic panel: A review[J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2022, 36: 100801.
- [4] GONG X, HE S. Highly durable superhydrophobic polydimethylsiloxane/silica nanocomposite surfaces with good self-cleaning ability[J]. ACS Omega, 2020, 5(8): 4100-4108.
- [5] MAHARJAN S, LIAO K, WANG A J, *et al.* Self-cleaning hydrophobic nanocoating on glass: A scalable manufacturing process[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 239: 122000.
- [6] BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. Planta, 1997, 202: 1-8.
- [7] TUTEJA A, CHOI W, MA M, *et al.* Designing superoleophobic surfaces[J]. Science, 2007, 318: 1618-1622.
- [8] WONG T, KANG S H, TANG S K, *et al.* Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity[J]. Nature, 2011, 477: 443.
- [9] TUTEJA A, CHOI W, MABRY J M, *et al.* Robust omniphobic surfaces[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008, 105: 18200-18205.
- [10] QUAN Y Y, ZHANG L Z, QI R H, *et al.* Self-cleaning of surfaces: The role of surface wettability and dust types[J]. Scientific Reports, 2016, 6:1-12.
- [11] YU M, CHEN S, ZHANG B, *et al.* Why a lotus-like superhydrophobic surface is self-cleaning? An explanation from surface force measurements and analysis[J]. Langmuir, 2014, 30(45): 13615-13621.
- [12] LATTHE S S, SUTAR R S, KODAG V S, *et al.* Self-cleaning superhydrophobic coatings: Potential industrial applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 128: 52-58.
- [13] LIU S, LATTHE S S, YANG H, *et al.* Raspberry-like superhydrophobic silica coatings with self-cleaning properties[J]. Ceramics International, 2015, 41(9): 11719-11725.
- [14] CRICK C R, BEAR J C, KAFIZAS A, *et al.* Superhydrophobic photocatalytic surfaces through direct incorporation of titania nanoparticles into a polymer matrix by aerosol assisted chemical vapor deposition[J]. Advanced Materials, 2012, 24: 3505-3508.
- [15] KHAN F, RABNAWAZ M, LI Z, *et al.* Simple design for durable and clear self-cleaning coatings[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2019, 1(10): 2659-2667.
- [16] CHENG D F, URATA C, YAGIHASHI M, *et al.* A statically oleophilic but dynamically oleophobic smooth nonperfluorinated surface[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51: 2956-2959.
- [17] CHENG D F, MASHEDER B, URATA C, *et al.* Smooth perfluorinated surfaces with different chemical and physical natures: Their unusual dynamic dewetting behavior toward polar and nonpolar liquids[J]. Langmuir, 2013, 29(36): 11322-11329.
- [18] CHENG D F, URATA C, MASHEDER B, *et al.* A physical approach to specifically improve the mobility of alkane liquid drops[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(24): 10191-10199.
- [19] ZHONG X, LV L, HU H, *et al.* Bio-based coatings with liquid repellency for various applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 123042.
- [20] FADEEV A Y, MCCARTHY T J. Trialkylsilane monolayers covalently attached to silicon surfaces: Wettability studies indicating that molecular topography contributes to contact angle hysteresis[J]. Langmuir, 1999, 15(11): 3759-3766.
- [21] TENJIMBAYASHI M, TOGASAWA R, MANABE K, *et al.* Liquid-infused smooth coating with transparency, super-durability, and extraordinary hydrophobicity[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26: 6693-6702.
- [22] MANABE K, KYUNG K H, SHIRATORI S. Biocompatible slippery fluid-infused films composed of chitosan and alginate *via* layer-by-layer self-assembly and their antithrombogenicity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(8): 4763-4771.
- [23] 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.
- [24] LONG C, QING Y, AN K, *et al.* Functional fluorination agents for opposite extreme wettability coatings with robustness, water splash inhibition, and controllable oil transport[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 415: 128895.
- [25] LIU J (刘佳), YAO G Y (姚光晔). Research on hydrolysis process of silane coupling agent[J]. China Powder Science and Technology (中国粉体技术), 2014, 20: 61-63.
- [26] XUE F, JIA D, LI Y, *et al.* Facile preparation of a mechanically robust superhydrophobic acrylic polyurethane coating[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(26): 13856-13863.
- [27] XIONG D, LIU G, DUNCAN E J S. Robust amphiphobic coatings from bi-functional silica particles on flat substrates[J]. Polymer, 2013, 54(12): 3008-3016.
- [28] YUAN S (袁珊), WEI Y L (魏彦龙), TU Y Y (涂园园), *et al.* Preparation and properties of anti-smudge transparent copolymer coatings bearing fluorosilicone[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(12): 1356-1362.
- [29] GENZER J, SIVANIAH E, KRAMER E J, *et al.* Molecular orientation of single and two-armed monodendron semifluorinated chains on "soft" and "hard" surfaces studied using nexafs[J]. Macromolecule, 2000, 33(16): 6068-6077.
- [30] LYU B (吕斌), ZHANG H N (张鹤年), GAO D G (高党鸽). Preparation and antifouling performance of castor oil based waterborne polyurethane modified by PDMS[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(3): 541-547.