

附着力增强型 EG-BPSQ/SiO₂ 防雾 减反射涂层的设计及制备

张 策¹, 姚孝伟², 董 勋³, 杨晓梅², 张万斌¹, 张光华²

(1. 陕西科技大学 前沿科学与技术转移研究院, 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 中交二公局东萌工程有限公司, 陕西 西安 710021)

摘要: 在 N₂ 氛围下, 以二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGD) 和 3-巯基丙基三甲氧基硅烷 (MPTMS) 为单体 [$n(\text{EGD}) : n(\text{MPTMS})=1.0 : 2.4$], 以 1,8-二氮杂环[5,4,0]十一碳-7-烯 (DBU) 为催化剂, 经硫-烯点击反应制备了硫醚-酯基桥连倍半硅氧烷 (EG-BSQ) 前驱体, 再与乙酸和 NaOH 反应得到了 EG 预聚物 (EG-BPSQ); 然后, EG 预聚物和 SiO₂ 溶胶原位水解缩聚制备了 EG-BPSQ/SiO₂ (简称 S-EG) 复合溶胶; 最后, 采用浸渍提拉法制备了 S-EG 复合涂层。采用 FTIR、SEM 对 S-EG 复合涂层进行了表征, 考察了 $V(\text{EG 预聚物}) : V(\text{SiO}_2 \text{ 溶胶})$ 及处理温度对制备的 S-EG 复合涂层的静态水接触角、透过率、附着力、防雾性能和减反射性能的影响。结果表明, 在 SiO₂ 溶胶中引入 EG-BPSQ, 可以增强 SiO₂ 纳米颗粒彼此之间、涂层与基底之间的黏结性能, EG-BPSQ 同时具有着“黏结”与“造孔”的作用。当 $V(\text{EG 预聚物}) : V(\text{SiO}_2 \text{ 溶胶})=1 : 3$ 、处理温度为 150 °C 时, 复合涂层 (HT-S-EG-3C) 光透过率高达 98.5%, 比空白基底提高约 8%, 附着力均达到 0 级; 静态水接触角为 15°, 较高的亲水性使其具有防雾效果和减反射性能。

关键词: 减反射; 防雾; 有机桥连聚倍半硅氧烷; 附着力; 溶胶-凝胶; 功能材料

中图分类号: TB306 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 06-1277-07

Design and preparation of adhesion-enhanced EG-BPSQ/SiO₂ antifogging and antireflective coatings

ZHANG Ce¹, YAO Xiaowei², DONG Xun³, YANG Xiaomei²,
ZHANG Wanbin¹, ZHANG Guanghua²

(1. Shaanxi Collaborative Innovation Centre of Industrial Auxiliary Chemistry and Technology, Institute of Frontier Science and Technology Transfer, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. China Communications Second Public Bureau Dongmeng Engineering Co., Ltd., Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Thioether-ester-bridged sesquioxane (EG-BSQ) precursor was prepared from mercaptoene click reaction of ethylene dimethacrylate (EGD) and 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) [$n(\text{EGD}) : n(\text{MPTMS})=1.0 : 2.4$] at the catalysis of 1,8-diazacyclic[5,4,0]undeca-7-ene (DBU) under N₂ atmosphere, and then reacted with acetic acid and NaOH to obtain EG prepolymer (EG-BPSQ), which was further reacted with SiO₂ sol through *in situ* hydrolytic polycondensation to synthesize S-EG composite sols. Finally, EG-BPSQ/SiO₂ (S-EG for short) composite coatings were obtained *via* impregnation pulling method, and characterized by FTIR and SEM. The effects of $V(\text{EG prepolymer}) : V(\text{SiO}_2 \text{ sol})$ and treatment temperature on static water contact angle, transmittance, adhesion, anti-fog and anti-reflection performance of S-EG composite coatings were investigated. The results showed that the introduction of EG-BPSQ into

收稿日期: 2023-07-12; 定用日期: 2023-09-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230572

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11904220、51803111); 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心开放课题资助项目 (KFKT2022-10); 轻化工助剂化学与技术教育部重点实验室项目 (KFKT2022-10)

作者简介: 张 策 (1988—), 女, 副教授, E-mail: zhangce@sust.edu.cn。

SiO₂ sol enhanced the bonding between SiO₂ nanoparticles as well as coating and substrate, EG-BPSQ displayed the effect of "bonding" and "pore formation" at the same time. When $V(\text{EG prepolymer}) : V(\text{SiO}_2 \text{ sol}) = 1 : 3$ and treatment temperature 150 °C, the transmittability of the composite coating (HT-S-EG-3C) reached up to 98.5%, ~8% higher than that of the blank substrate, while the adhesion reached grade 0. Static water contact angle of 15° indicated high hydrophilicity, which led to anti-fog and anti-reflection performance.

Key words: antireflection; antifogging; organic-bridged polysilsesquioxane; adhesion; sol-gel; functional materials

在众多领域,光反射会带来许多负面影响。针对光反射问题采取的有效措施是为棱镜、透镜、平面镜等表面镀一层减反射涂层,以减少或消除其光学表面的反射光,从而提高这些元件的透光量。然而,在实际应用的减反射涂层会产生发雾的现象,进而严重影响光的透过率,并且造成进一步的危害。因此,设计与制备一种同时具有减反射和防雾性能的涂层材料具有重要的现实意义。

迄今为止,制备防雾减反射涂层的方法主要包括溅射法^[1]、化学气相沉积法^[2]、溶胶-凝胶法^[3]等。溅射法和化学气相沉积法存在沉积速率较低、成本高、涂层结构难以控制等缺点。而溶胶-凝胶法因具有成本低、操作过程简单、易于在基片上大批量生产等优点而备受关注。正硅酸乙酯 (TEOS) 是一种常用的溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 纳米颗粒的前驱体,在制备 SiO₂ 溶胶的过程中,采用碱催化制备的涂层, SiO₂ 纳米颗粒之间会产生大量空隙,因此,涂层的孔隙率较高、折射率低、减反射性能优异。WANG 等^[4]和 DOU 等^[5]都采用溶胶-凝胶法制备了性能优异的单层 SiO₂ 涂层。但由于 SiO₂ 涂层中颗粒之间的无序堆积且仅以范德华力、氢键等作用相连接,本身力学性能较差,故与基底^[6]结合性不强,容易脱落或剥落。基于上述问题,科研工作者提出了多种解决方案,如氧化处理法和有机聚合物复合法^[7]。其中,有机聚合物复合法因其简单、快速、高效等特点而被广泛应用。YUAN 等^[8]制备的多孔 SiO₂/聚甲基硅氧烷 (PMHS) 复合增透涂层、CAI 等^[9]制备的 MTES/SiO₂ 复合涂层、GU 等^[10]制备的聚乙烯醇 (PVA)/SiO₂ 复合涂层均取得了良好的效果,但均不能同时保证涂层在拥有强附着力的同时还具备高透过率和防雾性能。

有机桥连聚倍半硅氧烷 (BPSQ) 是通过溶胶-凝胶法在酸或碱催化下,有机桥连硅烷前驱体 (BSQ) 在水解-缩聚过程中自组装形成的一种分子水平上的有机-无机杂化纳米材料^[11-12],具有无机组分的刚性^[13]、热稳定性^[14]、化学稳定性^[15-16]和全透明性^[17],同时也具备有机组分的柔韧性^[18]、可塑性以及具有活性官能团的功能化特性等优点。BSQ 通

式为 $(\text{R}_1\text{O})_3\text{Si}-\text{R}_2-\text{Si}(\text{OR}_1)_3$, 其中, R₁ 为甲基、乙基或氯等, R₂ 为有机功能基团。普通的硅烷偶联剂水解后的产物分子只能提供 3 个硅羟基基团, BSQ 分子在水解后可以提供至少 6 个硅羟基基团,活性位点更多^[19]。因此,将 BPSQ 引入到 SiO₂ 涂层中,可能会增强 SiO₂ 纳米颗粒之间以及颗粒与基底之间的相互作用,提高 SiO₂ 减反射涂层附着力。

本文拟采用含有巯基官能团的单体 [3-巯基丙基三甲氧基硅烷 (MPTMS)] 与含有 C=C 官能团的单体 [二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGD)] 通过硫-烯点击反应来制备有机桥连倍半硅氧烷前驱体 EG-BSQ^[20], 将其引入到 SiO₂ 溶胶中,经过水解-缩聚反应得到复合溶胶,再通过浸渍提拉法制备复合涂层。重点探究 EG-BPSQ 的含量对复合涂层微观形貌、光学性能和附着力的影响,并对复合涂层进行不同温度的热处理,探究热处理温度对复合涂层防雾性能与光学性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MPTMS (质量分数 95%)、EGD (质量分数 98%)、氨水 (质量分数 25%~28%), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 1,8-二氮杂环[5,4,0]十一碳-7-烯 (DBU, 质量分数 98%)、3-(甲基丙烯酰氧)-丙基三甲氧基硅烷 (MATMS, 质量分数 98%)、TEOS (质量分数 98%), Acros Organics 公司; 无水乙醇、乙酸、NaOH, AR, 国药集团化学试剂有限公司。

VERTEX 80X 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; SU8100 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; Cary60 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 安捷伦科技 (中国) 有限公司; DSA100 型光学接触角测量仪, 德国 Kruss 公司; WHS-系列恒温恒湿箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; HTDC-300 型浸渍提拉镀膜机, 上海霍桐实验仪器有限公司。

1.2 制备方法

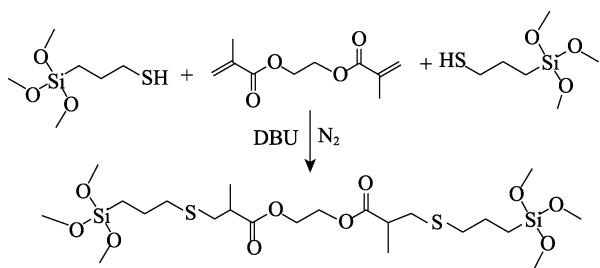
1.2.1 SiO₂ 溶胶的制备

将 30 mL (0.135 mol) TEOS、90 mL 无水乙醇

加入到称量瓶中搅拌 10 min, 得溶液 A; 同时, 将 90 mL 无水乙醇、6 mL 去离子水和 1.8 mL 氨水依次加入到另一称量瓶中搅拌 10 min, 得溶液 B。将溶液 B 加入到溶液 A 中搅拌 1 h, 室温老化 48 h 得到 SiO₂ 溶胶。

1.2.2 EG-BSQ 的合成

EG-BSQ 合成路线如下所示:



在 N₂ 氛围下, 以 DBU 为催化剂, MPTMS 与 EGD 发生硫-烯点击反应制备 EG-BSQ 前驱体, 其中 $n(\text{EGD}) : n(\text{MPTMS}) = 1.0 : 2.4$, 硫-烯点击反应中过量的巯基有利于反应的进行。

将 20 μL (0.14 mmol) 催化剂 DBU 加入到装有磁子的带盖样品瓶中; 接着, 将 12.0 g (0.060 mol) EGD 和 25.6 mL (0.145 mol) MPTMS 加入其中; 然后, 立即向该体系通 1 min 的 N₂ 后将瓶盖拧紧并在室温下搅拌 1 h; 最后, 将体系转移至蒸馏装置中, 在 N₂ 氛围下分 3 阶段控温 (5、100、150 $^{\circ}\text{C}$) 蒸出体系中的杂质和未反应的单硅烷, 即得前驱体 EG-BSQ。

1.2.3 S-EG 溶胶的制备

将 12.0 mL 无水乙醇、2.5 mL NaOH 水溶液 (质量浓度 0.012 g/mL)、1.0 mL (0.0167 mol) 乙酸和 4.0 mL (0.0112 mol) EG-BSQ 依次加入带盖样品瓶中, 搅拌均匀后即得 EG 预聚物 (EG-BPSQ), 将其按一定的体积比加入到 1.2.1 节制备的 SiO₂ 溶胶中, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下, EG 预聚物在 SiO₂ 颗粒上原位水解缩聚反应 3 h, 即得复合溶胶, 命名为 S-EG, 分别将 $V(\text{EG 预聚物}) : V(\text{SiO}_2 \text{ 溶胶}) = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4$ 和 $1 : 5$ 制备的复合溶胶命名为 S-EG-1、S-EG-2、S-EG-3、S-EG-4 和 S-EG-5, 相应地复合涂层中的 EG-BPSQ 含量逐渐减少。采用 MATMS 和 MPTMS 分别替代 S-EG-3 制备过程中添加的 EG-BSQ, 制备了相应的两种复合溶胶, 命名为 S-MA-3 和 S-MP-3。

1.2.4 涂层制备

以载玻片 (平均透过率为 89.89%, 76.2 mm \times 25.4 mm) 作为基底。先用丙酮、无水乙醇、蒸馏水依次清洗 30 min, 然后烘干备用。采用浸渍提拉法将溶胶沉积在基底上, 样品在室温下干燥 1 h。将 S-EG-1、S-EG-2、S-EG-3、S-EG-4、S-EG-5、S-MA-3 和 S-MP-3 制备的 S-EG 复合涂层分别记为 S-EG-1C、

S-EG-2C、S-EG-3C、S-EG-4C、S-EG-5C、S-MA-3C 和 S-MP-3C, 150 $^{\circ}\text{C}$ 干燥的 S-EG-3C 命名为 HT-S-EG-3C。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 化学结构表征

FTIR 测试: 将样品滴至溴化钾片上, 待溶剂挥发后进行 FTIR 测试。测定条件: 波数 4000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。

1.3.2 物理结构表征

SEM 测试: 对涂层表面进行喷金处理, 工作电压 5 kV, 观察 SiO₂ 涂层和复合涂层的表面微观形貌 (放大 5×10^4 倍) 和评估涂层附着力 (放大 400 倍)。

1.3.3 浸润性表征

采用光学接触角测量仪, 在室温下用 2 μL 水滴对涂层表面的接触角 (CA) 进行测试, 每个样品测 3 次取算术平均值作为测量值。

1.3.4 涂层光学性能测试

采用紫外-可见分光光度计对涂层的光学性能进行测试, 测定条件: 波长范围 300~900 nm, 扫描速率 300 nm/min。

1.3.5 涂层附着力评价

依据 GB/T 9286—1998 评定标准, 采用划格法来评价涂层附着力。涂层厚度 < 60 μm , 因此选用划格刀片间距为 1 mm 的刀具, 将刀刃在试片表面以相同的压力、稳定的速度划割, 使刀刃在切口处正好能穿透涂层而接触到基底, 然后再将刀刃旋转 90 $^{\circ}$ 进行垂直划割。用软毛刷顺着方格的两对角线方向各轻轻刷 5 次, 将压敏胶带粘在有划痕的地方并用手抹平, 并在 1.0 s 之内以一定角度撕开胶带, 然后观察涂层剥落情况评价涂层的附着力。

1.3.6 防雾测试

将涂层载玻片置于热水蒸气上方 (5 cm) 10 s 后立即拍照记录。

2 结果与讨论

2.1 涂层化学结构分析

图 1 为 SiO₂ 涂层和 S-EG 复合涂层的 FTIR 谱图。从图 1 可见, SiO₂ 涂层在 3422 cm^{-1} 处的吸收峰为 —OH 的伸缩振动, 在 1080、800 和 460 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 Si—O—Si 键的非对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动^[21-25], 965 cm^{-1} 处的弱吸收峰为 Si—OH 键的弯曲振动^[26], 说明 TEOS 已发生水解-缩聚反应, 但形成的 SiO₂ 中仍含有未缩聚的 Si—OH。其次, 2979 和 2930 cm^{-1} 处分别为未水解乙氧基团的 —CH₃ 和 —CH₂ 特征吸收峰^[27-28]。从图 1 还可以发现, 随着 EG-BPSQ 含量的增加, —CH₂ 特征吸收峰基于 —CH₃ 特征吸收峰的相对吸收强度增加, 这是因为, EG-BPSQ 的有机桥连链中含有大量 —CH₂

基团。除此之外，在复合涂层谱图中， 1738 cm^{-1} 处为 EG-BPSQ 中酯基的对称伸缩振动峰^[29-30]，说明在 S-EG 复合溶胶中，EG-BPSQ 的有机桥连链结构是不受影响的。

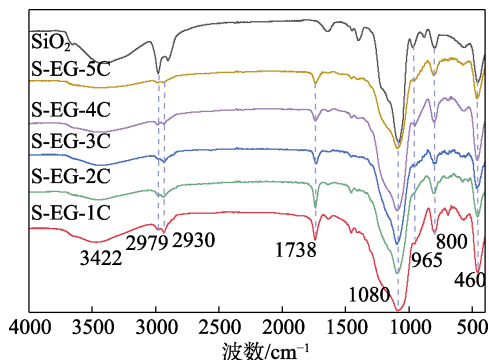
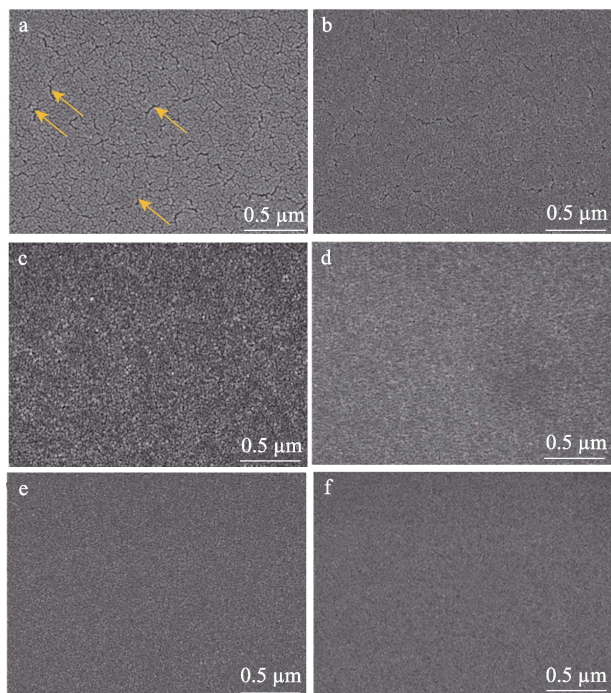


图 1 SiO_2 涂层和 S-EG 复合涂层的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of SiO_2 coating and S-EG composite coatings

2.2 涂层微观形貌分析

图 2 为 SiO_2 涂层和 S-EG 复合涂层的 SEM 图。



a— SiO_2 涂层；b—S-EG-5C；c—S-EG-4C；d—S-EG-3C；e—S-EG-2C；f—S-EG-1C

图 2 SiO_2 和 S-EG 复合涂层的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of SiO_2 and S-EG composite coatings

从图 2 可以看出，所有 S-EG 复合涂层都由纳米颗粒组成。 SiO_2 涂层表面有大量裂纹（图 2a），这是在涂层制备过程中，溶剂的挥发使涂层内部产生应力所致^[30]。从图 2b 可以发现，含有少量 EG-BPSQ 的 S-EG-5C 中也能观察到裂纹，但相较于纯 SiO_2 涂层明显减少。随着 EG-BPSQ 含量的增加（图

2c~f），不再有明显的裂纹出现。然而，S-EG-4C（图 2c）与 S-EG-3C（图 2d）表面出现大量气孔结构，这在 S-EG-2C（图 2e）与 S-EG-1C（图 2f）表面没有观察到。

为了更好地呈现涂层中气孔的大小与分布情况，将 S-EG-3C 的平面和断面在 1×10^5 放大倍数下进行观察，得到的 SEM 图如图 3 所示。从图 3a 可以明显看到，气孔均匀且独立分布在涂层表面，无气孔聚集现象。从图 3b 可以看到，气孔均匀分布在涂层内部。对气孔的尺寸进行统计，结果如图 3c 所示，气孔直径介于 4~24 nm 之间，且集中分布在 15 nm 左右。

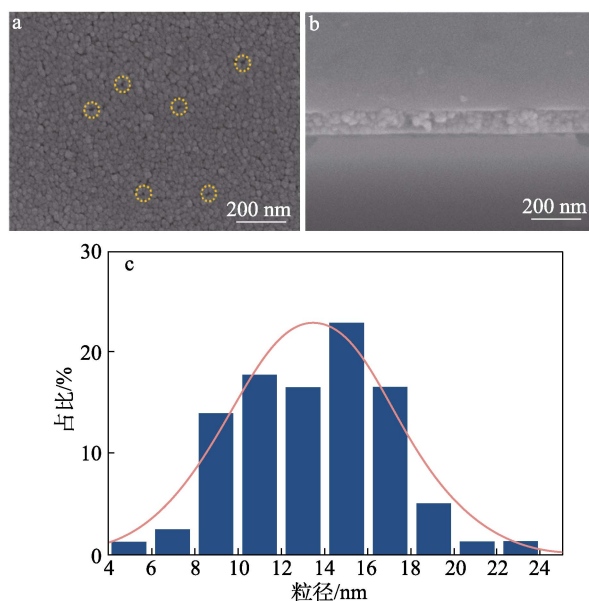


图 3 S-EG-3C 的平面（a）、断面（b）SEM 图和表面的气孔孔径分布（c）

Fig. 3 Plane (a) and cross-section (b) SEM images and pore size distribution (c) of S-EG-3C

2.3 涂层微观结构形成机理分析

根据复合涂层 SEM 图的分析结果可知，在 SiO_2 体系中引入 EG-BPSQ 对复合涂层的微观结构产生了显著的影响^[31]。少量 EG-BPSQ 不足以填充 SiO_2 纳米颗粒堆积而产生的孔隙，只能包裹在颗粒表面（图 4 的 a 过程）。在形成的涂层中，颗粒之间的连接仅为点接触，黏结作用较弱，因此会出现如图 2b 所示的涂层，其表面裂纹虽然减少但依旧存在。随着 EG-BPSQ 添加量的增多，一方面，EG-BPSQ 可以将更多的 SiO_2 颗粒包裹住， SiO_2 颗粒彼此之间连接面积更大，颗粒之间的黏结作用随之增强，复合涂层中的裂纹消失（图 2c、d）；另一方面，EG-BPSQ 在水解初期阶段，乙氧硅基水解产生大量 Si—OH 基团具有亲水性，而有机桥连链则有一定的相对疏水性，此时 EG-BPSQ 的水解产物类似于表面活性

剂, 在一定的浓度与时间段内具有稳定气泡的作用, 从而在制备涂层过程中将溶胶体系中的气泡留在涂层内形成了气泡孔 (图 4 的 b 过程)。当 EG-BPSQ 加入过量时, SiO₂ 颗粒之间连接作用进一步增强, 裂纹和气泡孔同时消失 (图 4 的 c 过程), 这是因为, EG-BPSQ 含量增大, 其水解产物含量也大大增加, 不利于气泡孔的形成与稳定, 所以涂层中均不存在裂纹和气孔 (图 2e、f)。

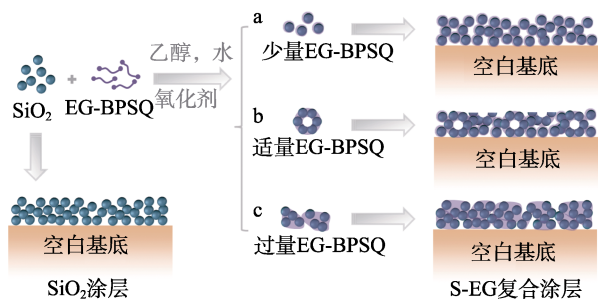


图 4 S-EG 复合涂层的制备过程示意图

Fig. 4 Schematic diagram of preparation process of S-EG composite coatings

2.4 涂层光学性能分析

图 5 为 S-EG 复合涂层在 300~900 nm 波段的透过率曲线。

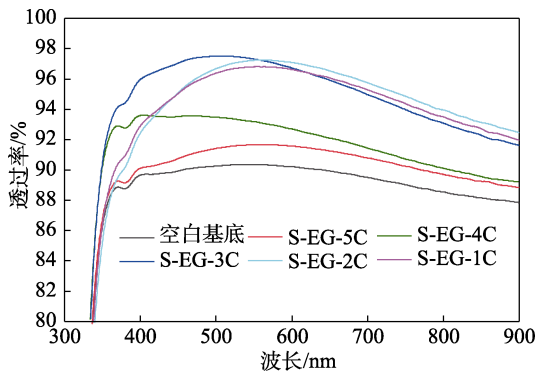


图 5 S-EG 复合涂层的透过率曲线

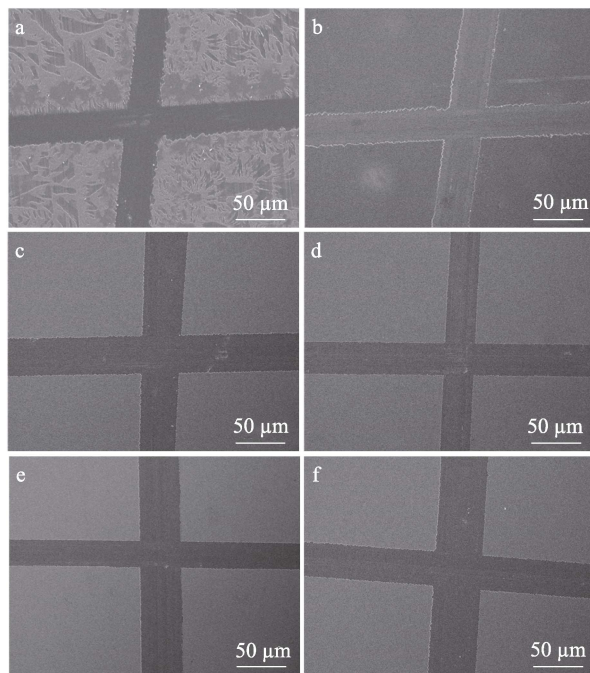
Fig. 5 Transmittance curves of S-EG composite coatings

从图 5 可以看出, S-EG 复合涂层透过率曲线形状相似, 透过率随波长增大呈现先增大后减小的趋势, 在 500 nm 左右波长处透过率达到最高; 其次, 所有涂层的透过率均明显高于空白基底的透过率。S-EG 复合涂层的平均透过率随着 EG-BPSQ 含量的增加呈现先增大后减小的趋势, 以 S-EG-3C 的透过率最高, 比空白基底高 7.3%。结合涂层的微观结构分析可知, 在 SiO₂ 涂层体系中引入适量的 EG-BPSQ, SiO₂ 颗粒堆积孔隙虽被 EG-BPSQ 填充, 但填充部分中存在由 EG-BPSQ 所稳定形成的气泡孔, 且气泡孔尺寸 < 80 nm, 产生的光散射损失可忽略不计^[32], 因此, 涂层的透过率随着 EG-BPSQ 引

入量的增加而增大, 当 EG-BPSQ 引入量进一步增加时, 形成的气泡孔较少, 涂层透过率下降。总的来说, S-EG 复合涂层均具有良好的增透效果, 且 S-EG-3C 的增透效果是最佳的。

2.5 涂层附着力分析

图 6 为经过附着力评价后涂层表面形貌。



a—SiO₂ 涂层; b—S-EG-5C; c—S-EG-4C; d—S-EG-3C; e—S-EG-2C; f—S-EG-1C

图 6 SiO₂ 涂层和 S-EG 复合涂层的附着力测试 SEM 图
Fig. 6 SEM images of SiO₂ coating and S-EG composite coatings after adhesion test

从图 6a 可以清楚地看到, 包括划痕网格角的涂层表面呈现出明暗的花纹状, 表明涂层表面大部分都已剥落, 根据 GB/T 9286—1998 的评定标准, 未添加 EG-BPSQ 涂层的附着力只达到了 4 级, 涂层附着力很差。加入 EG-BPSQ 的 S-EG 复合涂层 (图 6b~f) 切口边缘光滑, 格子边缘没有明显脱落, 涂层表面平整均匀, 无明显剥落现象, 其附着力等级均达到了 0 级。

作为对比实验, 考察了 S-MA-3C 和 S-MP-3C 的附着力, 结果如图 7 所示。

划格法评价实验结果表明, 两对照组的复合涂层划痕边缘有明显的涂层脱落, 附着力比 S-EG-3C 涂层差。原因在于, 同一个 EG-BPSQ 水解预聚物分子可以同时连接两个或多个 SiO₂ 纳米颗粒形成空间位阻, 与常规的硅烷偶联剂相比, 每一个 EG-BPSQ 水解预聚物分子中含有 6 个 Si—OH 基团, 活性位点多, 较长的有机桥连链结构可减小上述空间位阻, 因此, EG-BPSQ 在 SiO₂ 纳米颗粒之间可以起到很

好的黏结作用，与此同时，也可以增强涂层与玻璃基底之间的黏结作用，这种双重作用大大提高了涂层的附着力性能^[33]。

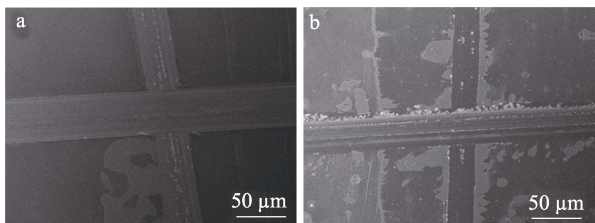


图 7 附着力测试后 S-MA-3C (a) 和 S-MP-3C (b) 的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of S-MA-3C (a) and S-MP-3C (b) after adhesion test

2.6 涂层浸润性分析

图 8 为 SiO₂ 涂层和 S-EG-C 涂层的静态水接触角测试结果。

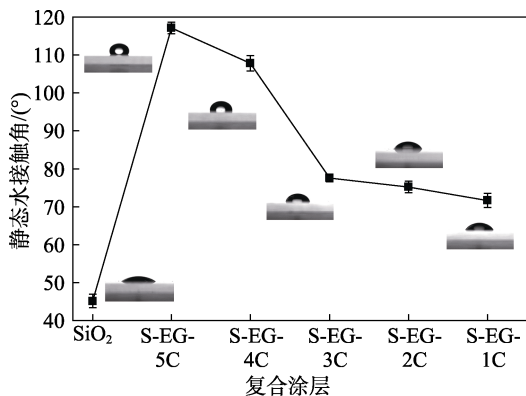


图 8 SiO₂ 涂层和 S-EG 复合涂层的静态水接触角

Fig. 8 Static water contact angle of SiO₂ coating and S-EG composite coatings

从图 8 可以看出，SiO₂ 涂层的静态水接触角为 45°，表明 SiO₂ 涂层是亲水的。随着 EG-BPSQ 的加入并逐渐增多，S-EG 复合涂层的静态水接触角呈先骤然增大（117°）而后缓慢减小（69°）的趋势。这是因为，当加入少量 EG-BPSQ 时，EG-BPSQ 仅包覆在 SiO₂ 颗粒表面，形成的涂层表面微观形貌接近未添加 EG-BPSQ 的涂层表面，但涂层表面能降低，致使涂层呈疏水性，接触角最大。随着 EG-BPSQ 含量的增多，涂层表面颗粒堆积产生的空隙逐渐被填满，涂层表面更加平整，SiO₂ 颗粒之间的空隙不足以捕获更多空气，涂层疏水性减弱，接触角随之减小。

2.7 涂层防雾性能分析

图 9a 为 S-EG-3C 在不同温度下处理后的静态水接触角。

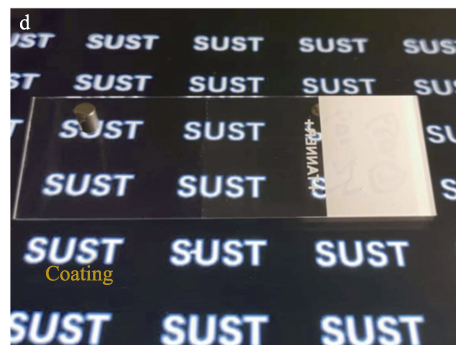
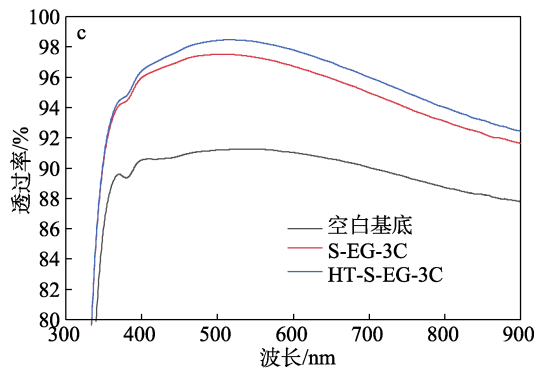
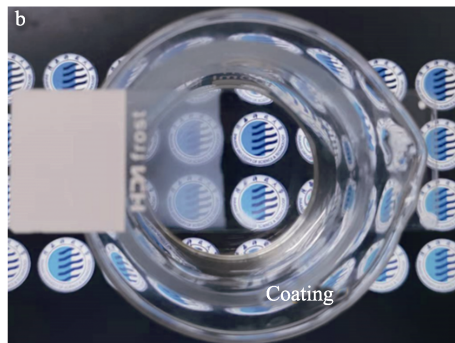
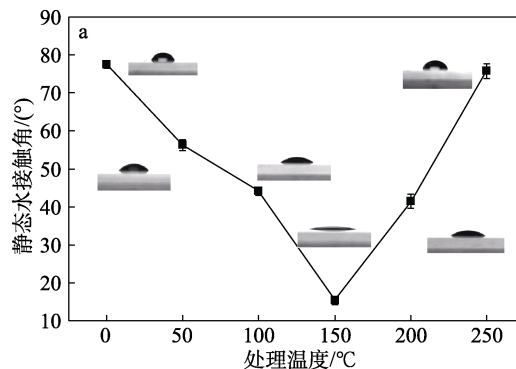


图 9 S-EG-3C 经不同热处理温度后的静态水接触角 (a)，HT-S-EG-3C 的防雾照片 (b)、透过率 (c) 和增透照片 (d)

Fig. 9 Static water contact angle of S-EG-3C with different post-treatment temperature (a), antifogging photograph (b), transmittance spectra (c) and transparency photographs (d) of HT-S-EG-3C

根据防雾涂层的设计原则，防雾涂层一般为超亲水或超疏水。对于超亲水涂层来说，亲水性越强，防雾性能越优异，而静态水接触角是评价涂层亲水性的重要指标之一。从图 9a 可以看出，S-EG-3C 经

不同温度热处理后,水接触角有明显变化。随着热处理温度的升高,涂层的静态水接触角呈现先减小后增大的趋势,也就是说,涂层的亲水性呈现先增强后减弱的趋势。当热处理温度为 150 °C 时,复合涂层 (HT-S-EG-3C) 的静态水接触角最小,亲水性最强,静态水接触角为 15°。

图 9b 为 HT-S-EG-3C 的防雾测试图。从图 9b 可以看出,HT-S-EG-3C 具有良好的防雾性能。在水蒸气环境下,空白载玻片上出现明显水雾,已无法看清背后图案,而有 HT-S-EG-3C 的载玻片仍能够识别背后的图案。这是因为,雾气会以小水珠的形式依附在空白载玻片基底上,使入射光线发生严重散射影响视线,而 HT-S-EG-3C 的亲水性可以使凝结的小水珠铺展成水膜,减少光线散射带来的影响^[34],从而实现防雾效果。图 9c 为 HT-S-EG-3C 的透过率测试,其在 300~900 nm 的光透过率高达 98.5%,比未处理前复合涂层 (S-EG-3C) 提高约 1%,比空白基底提高约 8%。图 9d 为 HT-S-EG-3C 减反射光学照片。从图 9d 可以明显看出,HT-S-EG-3C 具有优异的减反射性能。

3 结论

本文采用简单、经济的溶胶-凝胶法制备了高附着力防雾减反射复合涂层。

(1) 通过将 EG-BPSQ 作为“黏结剂”引入到 SiO₂ 涂层中,提高了涂层的附着力,涂层附着力均达到 0 级。经过适当的热处理,复合涂层的 300~900 nm 光透过率最高可达 98.5%,比空白基底提高约 8%,并具备防雾性能。

(2) 复合涂层的性能主要得益于 EG-BPSQ,其不仅可以起到连接 SiO₂ 纳米颗粒的作用,还可以利用其表面活性剂的稳泡作用在涂层中制造“气泡孔”,在增强 SiO₂ 纳米涂层附着力的同时仍具有优异的减反射性能。

这种“黏结-造孔”的设计理念为未来制备强附着力且高透过率的减反射涂层具有一定的理论指导作用。

参考文献:

- [1] LI Z Z, SONG C, LI Q, *et al.* Hybrid nanostructured antireflection coating by self-assembled nanosphere lithography[J]. *Coatings*, 2019, 9(7): 453-462.
- [2] PFEIFFER K, GHAZARYAN L, SCHULZ U, *et al.* Wide-angle broadband antireflection coatings prepared by atomic layer deposition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(24): 21887.
- [3] XIAO Y (肖尧), CHEN S (陈烁), QIAO X S (乔旭升), *et al.* Progresses of anti-reflective coating prepared by sol-gel methods[J]. *Journal of Materials Science and Engineering (材料科学与工程学报)*, 2016, 34(5): 836-842.
- [4] WANG Y, NIE L F, LIU J C. Preparation of hydrophobic SiO₂ film with high transmittance by sol mixing method[J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 747: 137331.
- [5] DOU W W, WANG P, ZHANG D, *et al.* An efficient way to prepare hydrophobic antireflective SiO₂ film by sol-gel method[J]. *Materials Letters*, 2016, 167: 69-72.
- [6] LIU B T, YE H W D, WANG W H. Preparation of low refractive index fluorinated materials for antireflection coatings[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(3): 1615-1619.
- [7] CHENG K (程轲), WANG S J (王书杰), FU D W (付冬伟), *et al.* Antireflection and photovoltaic properties of microstructures design on the single crystalline silicon surface[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2010, 31(8): 1647-1650.
- [8] YUAN Y, YAN G H, HUANG S H, *et al.* Preparation of hydrophobic SiO₂/PMHS sol and ORMOSIL antireflective films for solar glass cover[J]. *Solar Energy*, 2016, 130: 1-9.
- [9] CAI S, ZHANG Y L, ZHANG H L, *et al.* Sol-gel preparation of hydrophobic silica antireflective coatings with low refractive index by base/acid two-step catalysis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(14): 11470-11475.
- [10] GU Y J, LIU H Y, YANG J L, *et al.* Surface-engraved nanocomposite coatings featuring interlocked reflection-reducing, anti-fogging, and contamination-reducing performances[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 127: 366-374.
- [11] ZHANG C, MA C, YAO X W, *et al.* Transparent thioether-ester-bridged polysilsesquioxane coating with enhanced water vapor barrier performance[J]. *Colloids Surf: A*, 2022, 651: 129739.
- [12] FAN W, JENSEN L R, CECCATO M, *et al.* Flexible inorganic-organic hybrids with dual inorganic components[J]. *Materials Today Chemistry*, 2021, 22: 100581.
- [13] VERET-LEMARINIER A V, GALAUP J P, RANGER A, *et al.* High temperature spectral hole burning on porphyrins grafted to sol-gel matrices[J]. *Journal of Luminescence*, 1995, 64(1/6): 223-229.
- [14] SU Q, PU X M, BAI H, *et al.* Improvement of thermosensitive liposome stability by cerasome forming lipid with Si—O—Si network structure[J]. *Current Drug Delivery*, 2017, 15(4): 585-593.
- [15] LIU P G, SONG J X, HE L H, *et al.* Alkoxysilane functionalized polycaprolactone/polysiloxane modified epoxy resin through sol-gel process[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 40: 40-951.
- [16] WU P F, GUO X X, ZHONG Y W, *et al.* How the Si—O—Si covalent bond interface affects the electrochemical performance of the silicon anode[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 44(3): 940-951.
- [17] HOU Y, ZHU G D, CUI J, *et al.* Superior hard but quickly reversible Si—O—Si network enables scalable fabrication of transparent, self-healing, robust, and programmable multifunctional nanocomposite coatings[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 144(1): 436-455.
- [18] KANG T M, TANG L Y, QU J Q. Preparation and properties of high hardness ultraviolet curable polyethylene terephthalates surface coatings modified with octavinyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *Coatings*, 2018, 8(11): 411-423.
- [19] ZHANG C, MA C, YAO X W, *et al.* Transparent and flexible vesicles/lamellae mixed matrix organic-bridged polysilsesquioxane coatings as water vapor barrier[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 174: 107236.
- [20] YAN F, JIANG J G, CHEN X J, *et al.* Synthesis and characterization of silica nanoparticles preparing by low-temperature vapor-phase hydrolysis of SiCl₄[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(30): 11884-11890.
- [21] WILSON M, MADDEN P A, HEMMATI M, *et al.* Polarization effects, network dynamics, and the infrared spectrum of amorphous SiO₂[J]. *Physic Review Letter*, 1996, 77(19): 4023-4026.
- [22] ZHANG X L, FAN Y L. Preparation of spherical silica particles in reverse micro emulsions using silicon tetrachloride as precursor[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2012, 385(2): 337-341.