文章编号： 1008-9357(2026)01-0061-13 DOI： 10.14133/j.cnki.1008-9357.20251217001

基于聚二甲基硅氧烷改性超支化聚硫氨酯制备紫外光固化易清洁涂层

雷啸天， 魏梦洁， 吴 静， 朱 叶， 李小杰
（江南大学化学与材料工程学院, 合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122）

摘 要： 以单羟基封端聚二甲基硅氧烷(PDMS-OH)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)(TMPMP)为原料，合成了含聚二甲基硅氧烷链段的超支化聚硫氨酯(PDMS-HBPTU)，并将其添加至聚己内酯型聚氨酯丙烯酸酯(LPUA)涂料中，经紫外光固化得到了含有不同质量分数 PDMS-HBPTU 的易清洁涂层。系统研究了 PDMS-HBPTU 质量分数对易清洁涂层润湿性、透光率、防污性及耐磨性的影响。结果表明：当 PDMS-HBPTU 质量分数为 2.0% 时，涂层的水接触角与十六烷接触角显著提高，水滑动角与涂层表面能显著降低，同时保持较高的透光率和较低的表面粗糙度。PDMS 链段在涂层表面富集，形成了低表面能界面。所制备的易清洁涂层对油性记号笔笔迹和多种常见液体表现出优异的防污与易清洁效果。经 5 000 次棉布摩擦后，涂层水接触角仅下降 6.02%，仍保持良好的防涂鸦性，显示出优异的耐磨性。超支化结构有效改善了 PDMS 与基体树脂的相容性。当 PDMS-HBPTU 质量分数为 2.0% 时，涂层在保持高透光性的同时，兼具优异的表面疏水性/疏油性、易清洁及耐磨性，表现出良好的实际应用前景。

关键词： 紫外光固化；超支化结构；低表面能；易清洁涂层；耐磨性
中图分类号： TB34 **文献标志码：** A

Preparation of UV-Curable Easy-Cleaning Coatings Based on Polydimethylsiloxane-Modified Hyperbranched Polythiourethane

LEI Xiaotian, WEI Mengjie, WU Jing, ZHU Ye, LI Xiaojie
（Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China）

Abstract: Polydimethylsiloxane (PDMS)-containing hyperbranched polythiourea (PDMS-HBPTU) was synthesized using monohydroxyl-terminated polydimethylsiloxane (PDMS-OH), isophorone diisocyanate (IPDI), and trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (TMPMP) as raw materials. The PDMS-HBPTU was then added to polycaprolactone-based polyurethane acrylate (LPUA) coatings to prepare a series of easy-cleaning coatings with different mass fractions of PDMS-HBPTU. The effects of the mass fraction of PDMS-HBPTU on the wettability, light transmittance, anti-pollution properties, and wear resistance of the coatings were systematically investigated using the optical contact angle meter, UV-Vis spectrophotometer,

收稿日期： 2025-12-17
作者简介： 雷啸天(2000—)，男，硕士生，研究方向为超支化树脂的合成及应用。E-mail：6230608042@stu.jiangnan.edu.cn
通信联系人： 李小杰，E-mail：xjli@jiangnan.edu.cn；朱 叶，E-mail：zhuye@jiangnan.edu.cn
引用格式： 雷啸天, 魏梦洁, 吴 静, 朱 叶, 李小杰. 基于聚二甲基硅氧烷改性超支化聚硫氨酯制备紫外光固化易清洁涂层[J]. 功能高分子学报, 2026, 39(1): 61-73.
Citation: LEI Xiaotian, WEI Mengjie, WU Jing, ZHU Ye, LI Xiaojie. Preparation of UV-Curable Easy-Cleaning Coatings Based on Polydimethylsiloxane-Modified Hyperbranched Polythiourethane[J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(1): 61-73.

oil-based marker ink, and the tribometer. The results indicate that when the mass fraction of PDMS-HBPTU is 2.0%, the contact angles of water and hexadecane on the coating surface are significantly increased, while the sliding angles of water and the surface energy of the coating are reduced. Additionally, the coating maintains high light transmittance and exhibits decreased surface roughness. XPS data indicates that the PDMS segments are enriched on the coating surface, forming a low-surface-energy interface. The coating demonstrates excellent anti-staining and easy-cleaning properties against oil-based marker ink as well as common liquids such as milk, cooking oil, and beverages. After 5000 rubbing cycles with cotton cloth, the water contact angle of the coating decreases by only 6.02%, retaining good anti-graffiti performance, which highlights its excellent wear resistance. The hyperbranched structure effectively improves the compatibility between PDMS and the matrix resin. When the mass fraction of PDMS-HBPTU is 2.0%, the coating not only maintains high transmittance but also possesses excellent surface hydrophobicity/oleophobicity, easy-cleaning properties, and wear resistance, showing good prospects for practical applications.

Key words: UV-curing; hyperbranched structure; low surface energy; easy-cleaning coating; wear resistance

易清洁涂层凭借其低表面能及微纳结构，赋予表面优异的疏水性、疏油性与抗污性能，可有效防止污染物黏附与渗透[1]，从而简化清洁维护过程，有利于保持表面功能与美观[2]。目前，易清洁涂层已广泛应用于建筑、汽车、家电及医疗等领域[3-9]。

易清洁涂层主要分为超疏水/超双疏涂层、液体灌注光滑多孔涂层及类液体涂层[10]。超疏水/超双疏涂层的透光率与润湿性往往相互制约[11-14]：增加表面粗糙度虽可提升疏水性/双疏性，但会因光散射导致透光率下降；同时，其微/纳结构易受粉尘、液体及紫外线等侵蚀而失效，影响耐久性[15-18]。液体灌注光滑多孔涂层虽具备低滑动角与损伤自愈合等优点，但其所依赖的填充液易因挥发或剪切作用流失，需定期补充填充液才能维持性能[19]；液体灌注光滑多孔涂层的制备工艺复杂且功能单一，这也限制了其工业应用[20]。类液体涂层表面光滑平整，无明显光反射与散射现象，因而透明度高[21]；类液体涂层的表面具有类似液体的润滑特性，对各类污染物均表现出低黏附性，污染物可在重力、风或水等作用下轻易脱离表面，展现出优异的易清洁性能[22]。此外，通过将低表面能链段引入基体树脂，可同步提升涂层的厚度与硬度，从而进一步增强其耐久性[23]。这为协同提升涂层的透光性、易清洁性与耐磨性提供了新思路。

聚二甲基硅氧烷（PDMS）因成本适中、光学性能优异且末端具有可反应官能团，被广泛用于制备易清洁涂层[24]。目前已开发出多种兼具优异防污性与力学性能的热固化类液体涂层[25-27]，然而，热固化过程限制了其在热敏性基材上的应用[28-30]。紫外光（UV）固化技术具有快速固化、基材适应性强及环境友好等优势，在易清洁类液体涂层领域展现出应用潜力[31-34]。然而，PDMS 与丙烯酸树脂及光引发剂之间的相容性较差，通常需引入丙二醇甲醚醋酸酯或甲苯等溶剂以改善其共混性能[32, 34-36]。因此，如何在无溶剂条件下实现 PDMS 与光固化树脂的良好相容性并确保其性能稳定，是光固化易清洁涂层迈向实际应用的关键挑战。

超支化聚合物凭借其丰富的端基与较小的分子尺寸[37]，可有效增强树脂相容性并降低光散射[38]。Li 等[22] 通过酸水解缩合法合成了一种含有 PDMS 和丙烯酸酯基团的高度支化有机硅树脂，显著改善了其与聚氨酯丙烯酸酯（PUA）的相容性及涂层综合性能，所制备的光固化涂层表现出高透明度，优异的疏液性、耐磨性及基材普适性。将超支化聚合物与低表面能 PDMS 结合，有望在无溶剂条件下提升 PDMS 与基体树脂的相容性，进而提升材料的整体透光性能。同时，可通过巯基-异氰酸酯加成反应构建超支化聚硫氨酯刚性骨架[39]，并在此基础上化学接枝 PDMS 链段。该设计一方面可借助超支化结构赋予聚合物良好的相容性与高官能度，另一方面也通过超支化结构增强 PDMS 链段在固化网络中的锚定作用，从而为开发无溶剂型高性能功能涂层提供新的研究思路。

基于上述研究，本文首先以单羟基封端聚二甲基硅氧烷（PDMS-OH）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）和三羟甲基丙烷三（3-巯基丙酸酯）（TMPMP）为原料，制备了一种 PDMS 链段的超支化聚硫氨酯（PDMS-HBPTU）。所制备的 PDMS-HBPTU 兼具超支化聚合物的良好相容性和 PDMS 链段的低表面能特性，可在无溶剂的条件下实现 PDMS 与聚己内酯型聚氨酯丙烯酸酯（LPUA）树脂的良好相容性。将 PDMS-HBPTU 添加至 LPUA 涂料中，经紫外光固化后得到易清洁涂层。本文系统探究了涂层中 PDMS-HBPTU 的质量分数对涂层润湿性、

透光率、防污性、自清洁性及耐磨性的影响, 并深入研究了超支化结构与涂层易清洁性能之间的内在关联与作用机制。

1　实验部分

1.1　主要原料及试剂

LPUA: 工业级, 八禾新材料科技有限公司; PDMS-OH: MCR-C12 型, M_n = 1 000, 分析纯, 上海迈瑞尔化学技术有限公司; IPDI、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、环己烷、十六烷: 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; TMPMP: 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 乙酸乙酯、乙醇、四氢呋喃(THF)、甲苯、乙二醇、甘油和二甲基甲酰胺: 分析纯, 中国医药集团有限公司; 1, 6-己二醇双丙烯酸酯(HDDA)和 1-羟基环己基苯基酮(光引发剂 184): 工业级, 江苏三木集团有限公司。

1.2　PDMS-HBPTU 的合成

在配备磁力搅拌子和冷凝回流装置的三口烧瓶中加入 4.000 g PDMS-OH(4 mmol)、2.668 g IPDI(12 mmol)、6.500 g 乙酸乙酯与 0.003 g 催化剂 DBTDL, 在氮气氛围下加热到 50 °C 后反应 1 h 至－OH 消失, 得到中间产物 PDMS-NCO。等体系冷却到室温后, 向烧瓶内加入 3.188 g TMPMP(8 mmol)、30.000 g 乙酸乙酯与 0.002 g 催化剂 DBTDL, 反应至体系内－NCO 消失。反应结束后, 使用旋转蒸发仪去除产物中的溶剂, 得到 PDMS-HBPTU。PDMS-HBPTU 的合成示意图见图 1。

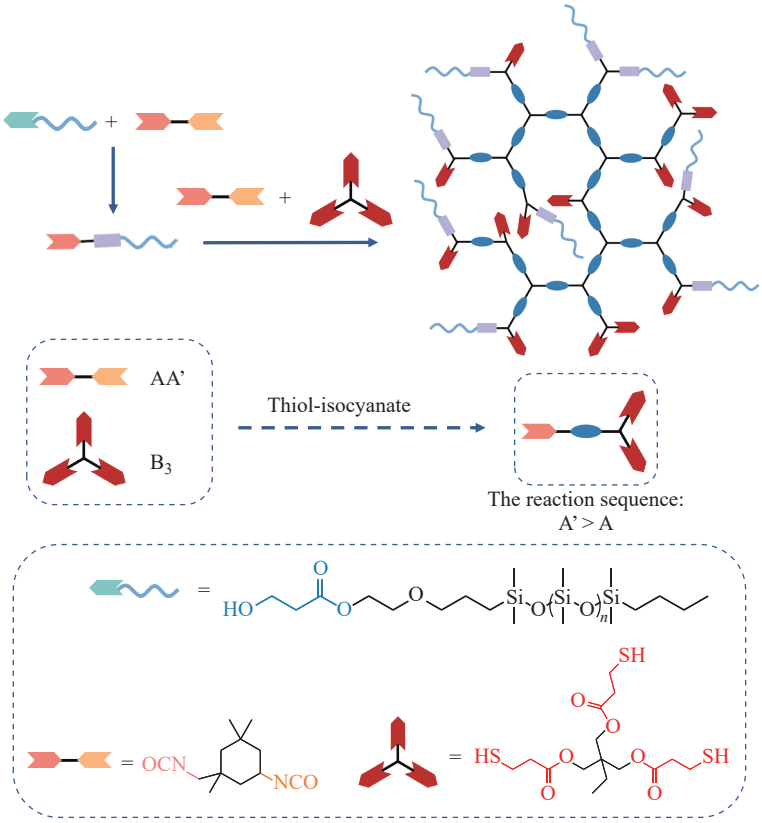


图 1　PDMS-HBPTU 的合成示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the synthesis of PDMS-HBPTU

1.3　光固化涂层的制备

将 LPUA 与 PDMS-HBPTU((*w*(PDMS-HBPTU)分别为 0, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%)混合组成主体树脂, 加入活性稀释剂 HDDA 使树脂的质量分数为 70%, 接着加入占总体系质量 4% 的光引发剂 184, 混合均匀。在避光条件下, 使用球磨机(2 500 r/min, 5 min)将涂料混合均匀。采用线棒涂布器, 将涂料均匀涂布于 PC 板基材表面, 在室温下放置 0.5 h 后, 用高压汞灯(1 kW)在距基材 20 cm 处照射 120 s(波长 250～410 nm,

能量密度约为 2600 mJ/cm²), 最终得到 PDMS-HBPTU 改性的光固化涂层(图 2)。当 w(PDMS-HBPTU)为 0, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 3.0%时, 制得的涂层分别命名为 LPUA, 0.5%PDMS-HBPTU/LPUA, 1.0%PDMS-HBPTU/LPUA, 1.5%PDMS-HBPTU/LPUA, 2.0%PDMS-HBPTU/LPUA, 2.5%PDMS-HBPTU/LPUA, 3.0%PDMS-HBPTU/LPUA。所制备涂层的厚度通过螺旋测微计测得约为 40.0 μm。

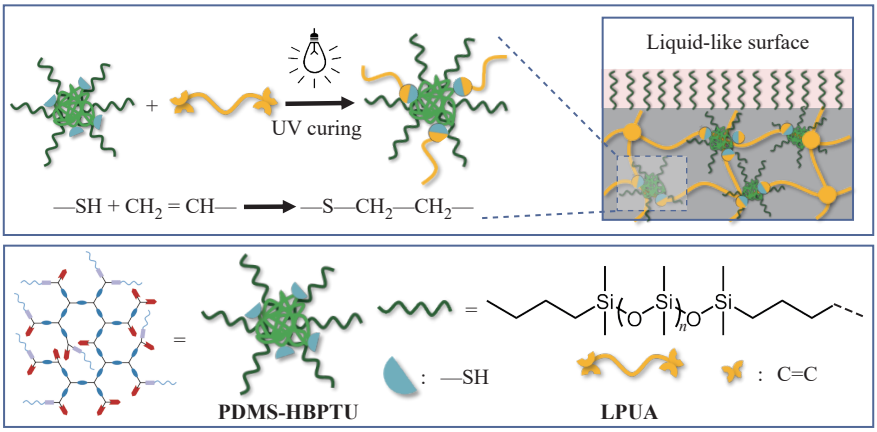


图 2 PDMS-HBPTU 改性聚氨酯丙烯酸树脂的固化示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the curing process for PDMS-HBPTU modified polyurethane acrylic resin

1.4 测试与表征

1.4.1 *傅里叶变换红外光谱(FT-IR)* 使用傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司 Nicolet Is50 型)对反应原料与产物进行红外表征, 扫描 16 次, 波数扫描范围为 4000～500 cm^{-1}。

1.4.2 *核磁共振氢谱(¹H-NMR)* 利用全反射核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司 AVANCE NEO 600 MHz 型)表征聚合物的¹H-NMR 谱, 将产物溶解在氘代氯仿中, 然后对特征峰进行积分并分析其结构。

1.4.3 *凝胶渗透色谱(GPC)* 使用凝胶色谱仪(日本岛津公司 LC-20 ADXR 型)测定提纯后产物的相对分子质量及其分布, THF 为流动相, 测试样品的质量浓度为 5～10 mg/mL。

1.4.4 *实时红外测试* 使用全反射傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司 Nicolet 6700 型)测试双键转化率。将测试样品均匀涂覆在 KBr 盐片上, 紫外固化灯辐照强度为 10 mW/cm², 设置扫描次数为 4 次, 图谱分辨率为 4 cm^{-1}, 根据辐照前后双键特征峰的峰面积变化来量化双键转化率。

1.4.5 *凝胶质量分数测试* 以丙酮为溶剂, 称取 1.5～2 g 固化膜, 用滤纸包裹并置于索氏提取器中回流提取 24 h, 然后将提取后的固化膜放入 50 °C 的真空烘箱中干燥 24 h, 通过提取前后固化膜的质量计算凝胶质量分数(w_{Gel})。

1.4.6 *涂层的润湿性能测试* 使用视频光学接触角测量仪(瑞典 Biolin 公司 Theta Flow 型)测量涂层在 5 个不同位置的水和十六烷的接触角与滑动角。接触角测试中水和十六烷的滴加体积分别为 5 μL 和 4 μL, 滑动角测试中水和十六烷的滴加体积分别为 40 μL 和 10 μL。

表面能(γ)依据 Owens-Wendt-Kaelble 公式(式(1))进行计算:

$$\gamma_L(\cos\theta+1) = 2[(\gamma_S^d\gamma_L^d)^{1/2}+(\gamma_S^p\gamma_L^p)^{1/2}] \quad (1)$$

式中: θ 为测试液体的接触角, 下标 L、S 分别表示液体、固体, 上标 d、p 分别表示色散、极性分量。本实验选用水与十六烷作为测试液体, 其中水的 γ_L、γ_L^d、γ_L^p 分别为 72.8、21.8、51.0 mJ/m², 十六烷的 γ_L、γ_L^d、γ_L^p 分别为 27.6、27.6、0 mJ/m²。

1.4.7 *涂层透光率测试* 使用紫外可见分光光度计(日本岛津公司 UV-1900 i 型)测定光固化涂层的透光率, 空白对照组选择未涂布涂层的 PC 板, 每个样品在不同的位置进行多次测试, 选取波长 500 nm 处的平均值作为涂层透光率。

1.4.8 *涂层的表面形貌测试* 使用匀胶仪在 PC 板(1.0 cm×1.0 cm)表面旋涂光固化涂料并固化成涂层, 通过原子力显微镜(AFM, 美国布鲁克道尔顿公司 Multimodel 8 型)和场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司 S-4800 型)对涂层的表面形貌进行表征。同时使用 SEM 与能量色散 X 射线能谱仪和 X 射线多功能光电

子能谱仪(XPS, 美国赛默飞世尔科技公司 ESCALAB Qxi 型)对涂层表面的元素进行分析。

1.4.9　涂层的易清洁性能测试　使用油性记号笔(得力)在涂层表面均匀地画一条 2 cm 长的笔迹, 观察笔迹是否收缩, 以此评价涂层的防涂鸦性能。同时参照建筑工业行业标准 JG/T304—2011 对涂层表面涂鸦的可清洗级别进行评定。另外使用油墨(得力 7521)涂覆在涂层表面, 观察油墨的收缩行为以评价涂层的防污性能。

1.4.10　涂层的耐磨性测试　使用摩擦试验机(标格达精密仪器有限公司 BGD 525)对涂层进行耐磨性测试, 磨损介质选用美国纺织化学师与印染师协会(AATCC)规定的标准棉布, 负载质量为 200 g 砝码, 经计算摩擦压力为 10.0 kPa, 来回摩擦一次作为一个磨损周期, 接着通过测定水接触角与水滑动角, 以评定涂层的耐磨性。

1.4.11　涂层的基本性能测试　使用铅笔硬度仪(上海天辰现代环境有限公司 OCA15 EC)以 GB/T 6739—2006 为标准测试涂层的铅笔硬度; 使用划格器(上海普申化工有限公司 HGQ)以 GB/T 9286—1998 为标准测试涂层的附着力。

2　结果与讨论

2.1　PDMS-HBPTU 结构表征

TMPMP、IPDI、PDMS 与 PDMS-HBPTU 的 FT-IR 光谱图如图 3(a)所示。PDMS-HBPTU 在 791、1 257 cm^{-1} 和 1 014、1 084 cm^{-1} 处出现了来自 PDMS 的 Si－CH_3 和 Si－O－Si 的特征吸收峰, 在 2 242 cm^{-1} 处未出现－NCO 基团特征吸收峰, 在 2 554 cm^{-1} 处存在较弱的巯基特征吸收峰。PDMS-HBPTU 的 ^{1}H-NMR 谱图如图 3(b)所示, 化学位移 0.06、0.55 和 3.66 处分别对应于 PDMS 中与硅相连的甲基、亚甲基以及与醚键相连的亚甲基质子峰; 1.13～0.91 范围的特征峰归属于 PDMS、IPDI 及 TMPMP 中的甲基质子峰; 2.65 ～ 2.80 范围的特征峰对应于 TMPMP 中与巯基相连的亚甲基质子峰; 2.94～3.10 范围的特征峰归属于与氨基甲酸酯相邻的亚甲基质子峰; 4.10 处的特征峰则对应于 TMPMP 中与季碳相连的亚甲基质子峰。上述红外和核磁表征结果证明了 PDMS-HBPTU 的成功合成。对 PDMS-HBPTU 进行 GPC 表征, 结果如图 4 所示。测得 PDMS-HBPTU 数均分子量(M_n)与重均分子量(M_w)分别为 2.3×10^3 与 2.7×10^3, M_w/M_n 为 1.16。PDMS-HBPTU 的 GPC 流出曲线呈单一尖峰, 表明分子量分布较窄。

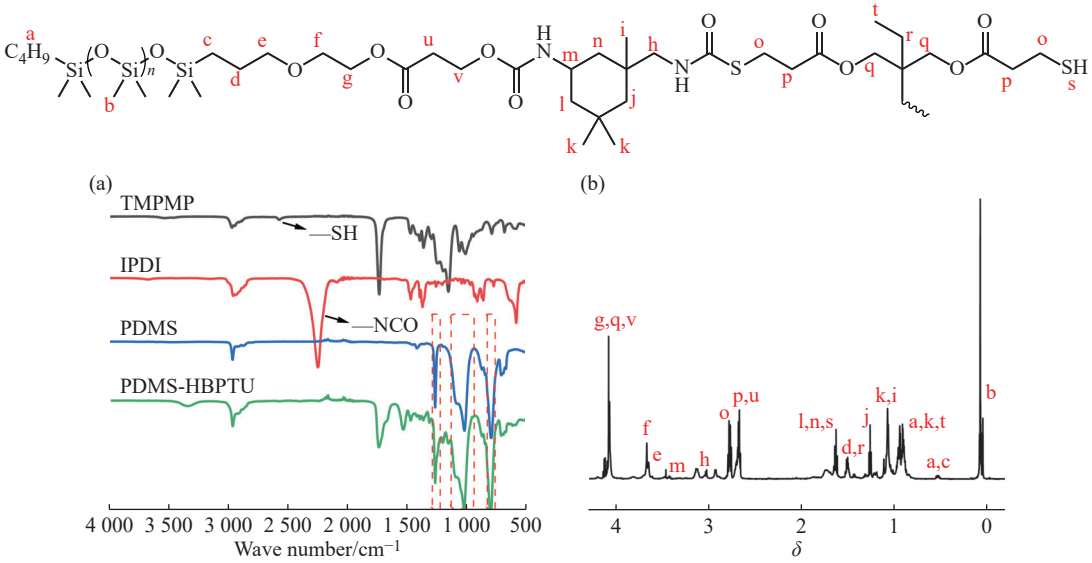


图 3　(a)TMPMP、IPDI、PDMS 及 PDMS-HBPTU 的 FT-IR 谱图; (b)PDMS-HBPTU 的 ^{1}H-NMR 谱图

Fig. 3　(a) FT-IR spectra of TMPMP, IPDI, PDMS and PDMS-HBPTU; (b) ^{1}H-NMR spectrum of PDMS-HBPTU

2.2　光固化动力学

为了探究 PDMS-HBPTU 质量分数对光固化行为的影响, 通过红外光谱仪实时监测涂层在不同光照时间下的双键转化率, 结果如图 5(a)所示。所有体系的双键转化率在 20 s 内均迅速增加至 60% 以上, 表明反应初期光固化快速进行。其中 1.5%PDMS-HBPTU/LPUA 与 2.0%PDMS-HBPTU/LPUA 的双键转化率达到 80% 左

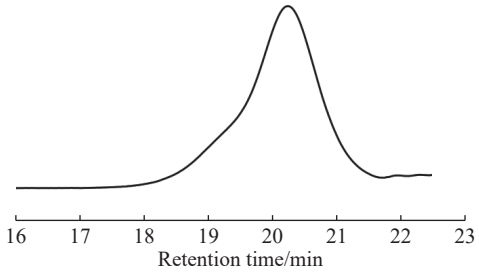


图 4 PDMS-HBPTU 的 GPC 流出曲线

Fig. 4 GPC curve of PDMS-HBPTU

右。经过 300 s 紫外光辐照，各体系的双键转化率趋于稳定。值得注意的是，2.0%PDMS-HBPTU/LPUA 的最终双键转化率最高，达到 89%，而纯 LPUA 涂层的最终双键转化率仅为 79%。这是因为 LPUA 仅依赖丙烯酸酯均聚，受氧阻聚和链终止的影响较大。随着 PDMS-HBPTU 质量分数增加到 2.0%，引入的巯基在紫外光辐照和光引发剂作用下快速生成硫醇自由基，可与双键迅速发生“巯基-烯”点击反应，加速双键消耗，减少氧阻聚，从而提高双键转化率。当 PDMS-HBPTU 质量分数超过 2.0% 时，过量 PDMS-HBPTU 导致体系发生微相分离，影响紫外光穿透和光引发剂有效引发，导致双键转化率下降。对不同 PDMS-HBPTU 质量分数下固化物的凝胶质量分数进行研究，结果如图 5(b)所示。随着 PDMS-HBPTU 质量分数增加至 2.0%，w_{Gel} 达到 98.97%，这是因为巯基参与形成的共价交联点增强了网络完整性，并将 PDMS 链段化学锚定于体系中，有利于形成致密、稳定的三维网络。当 PDMS-HBPTU 质量分数超过 2.0% 时，双键转化率逐渐下降，固化反应不完全，凝胶质量分数降低。

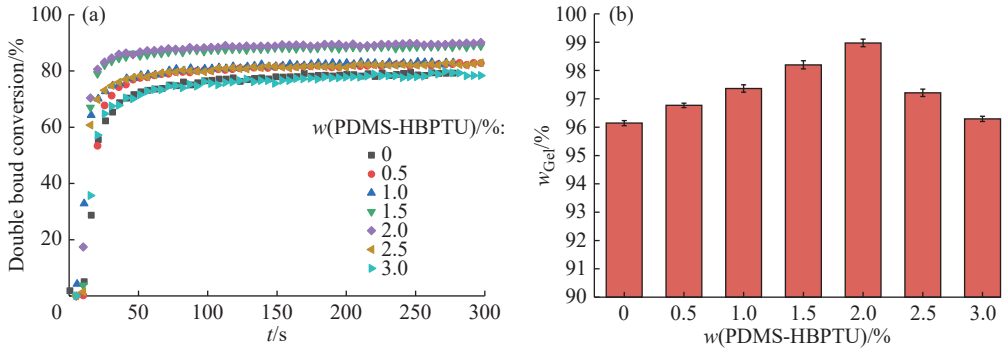


图 5 PDMS-HBPTU 质量分数对涂层(a)双键转化率和(b)凝胶质量分数的影响

Fig. 5 Effect of PDMS-HBPTU mass fraction on (a) double bond conversion and (b) gel mass fraction of the coatings

2.3 表面形貌

涂层的表面形貌如图 6 所示，当 PDMS-HBPTU 质量分数不超过 2.0% 时，涂层表面保持平整光滑，粗糙度(R_q)随 PDMS-HBPTU 质量分数的增大仅轻微增加。当 PDMS-HBPTU 质量分数增至 3.0% 时，涂层表面的粗糙度显著增大至 0.457 nm，此时 AFM 图像中可见明显孔洞。这是由于过量的 PDMS-HBPTU 发生团聚并引发微相分离，在表面形成缺陷，从而导致涂层疏水、疏油性与透光率的下降[40]。

SEM 与 EDS 表征结果(图 7)共同表明 PDMS-HBPTU 与基体树脂之间具有良好的相容性。2.0% PDMS-HBPTU/LPUA 涂层的表面形貌均匀平整，与纯 LPUA 涂层无明显差异，说明 PDMS-HBPTU 的引入并未引起微观结构劣化。此外，EDS 分析显示 Si 元素在涂层表面分布均匀，这表明 PDMS-HBPTU 凭借其超支化结构及丰富的极性基团，有效降低了其与树脂之间的极性差异。

通过 XPS 测试来定量分析涂层表面与底面的元素分布差异，结果如图 8 所示。2.0% PDMS-HBPTU/LPUA 涂层表面的 Si 元素质量分数(9.88%)显著高于底部的 Si 元素质量分数(4.87%)，说明 PDMS 链段在成膜过程中发生了表面迁移。该迁移促使涂层表面形成以 PDMS 为主的低表面能界面，从而赋予涂层优异的疏水、疏油性能。在 C 1s 能谱的拟合结果中检测到 O═C－O、C－N 和 C－Si 等化学键，明确了表面的交联化学结构[41]。同时，底部检测到的 Si 元素表明：基于超支化结构与基体树脂良好的相容性，部分 PDMS-HBPTU 可以均匀分

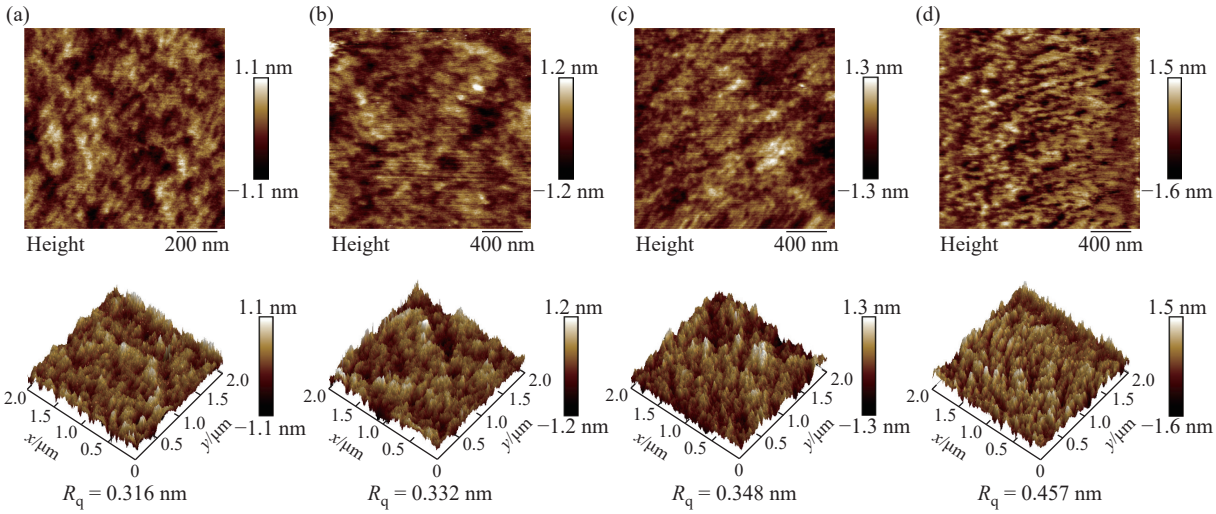


图 6　(a)纯 LPUA、(b)1.0% PDMS-HBPTU/LPUA、(c)2.0% PDMS-HBPTU/LPUA 与(d)3.0% PDMS-HBPTU/LPUA 涂层的 AFM 图像

Fig. 6　AFM images of (a) pure LPUA, (b) 1.0% PDMS-HBPTU/LPUA, (c) 2.0% PDMS-HBPTU/LPUA and (d) 3.0% PDMS-HBPTU/LPUA coatings

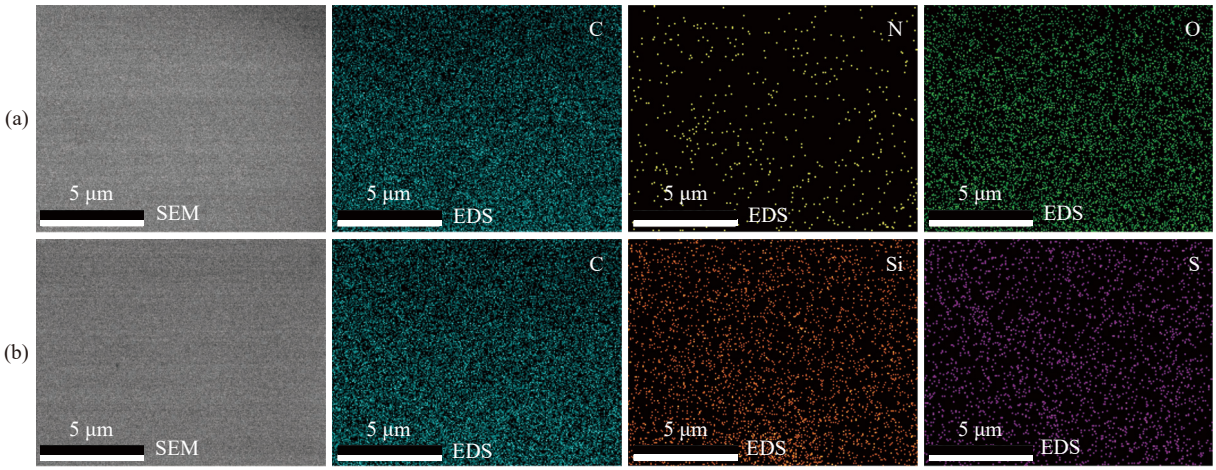


图 7　(a)纯 LPUA 与(b)2.0% PDMS-HBPTU/LPUA 涂层的 SEM 和 EDS 图

Fig. 7　SEM and EDS images of (a) pure LPUA and (b) 2.0% PDMS-HBPTU/LPUA coatings

散在涂层内部。

2.4　表面润湿性

表面润湿性是评价涂层疏水、疏油性能的关键指标。由图 9(a, b)可以看出, 纯 LPUA 涂层水接触角(WCA)和十六烷接触角(HCA)分别为 80.28°和 20.38°, 表面能为 32.82 mJ/m^2。当 PDMS-HBPTU 质量分数增加到 2.0%时, 涂层的 WCA 提高至 103.47°, HCA 增至 31.35°, 表面能降至 24.24 mJ/m^2。继续增加 PDMS-HBPTU 质量分数则导致 HCA 下降、表面能上升。这是由于少量添加 PDMS-HBPTU 时, PDMS 链段在表面均匀富集, 有利于降低表面能。PDMS-HBPTU 质量分数过高时, 聚硅氧烷易团聚, 使涂层表面均匀性下降、缺陷增多, 从而影响润湿性能[42]。从图 9(c, d)的滑动角测试结果可以看出, PDMS-HBPTU 的添加显著改善了涂层的液滴滑落性能。纯 LPUA 涂层的水滑动角(WSA)和十六烷滑动角(HSA)分别为 41.04°和 10.14°。0.5%PDMS-HBPTU/LPUA 涂层的 WSA 和 HSA 分别下降至 32.84°和 4.45°, 这归因于类液体表面的形成降低了液固界面的黏附力。2.0%PDMS-HBPTU/LPUA 涂层的表面润湿性最佳, HSA 进一步降低至 1.98°。然而, 3.0%PDMS-HBPTU/LPUA 涂层的 HSA 回升至 6.10°, 这是因为涂层表面的硅氧烷聚集而出现了缺陷[43]。动态滑落测试直观表明: 与纯树脂涂层相比, 2.0%PDMS-HBPTU/LPUA 涂层的表面可以使水滴和十六烷液滴快速、完全地滑落, 显示出优异的易清洁性能。

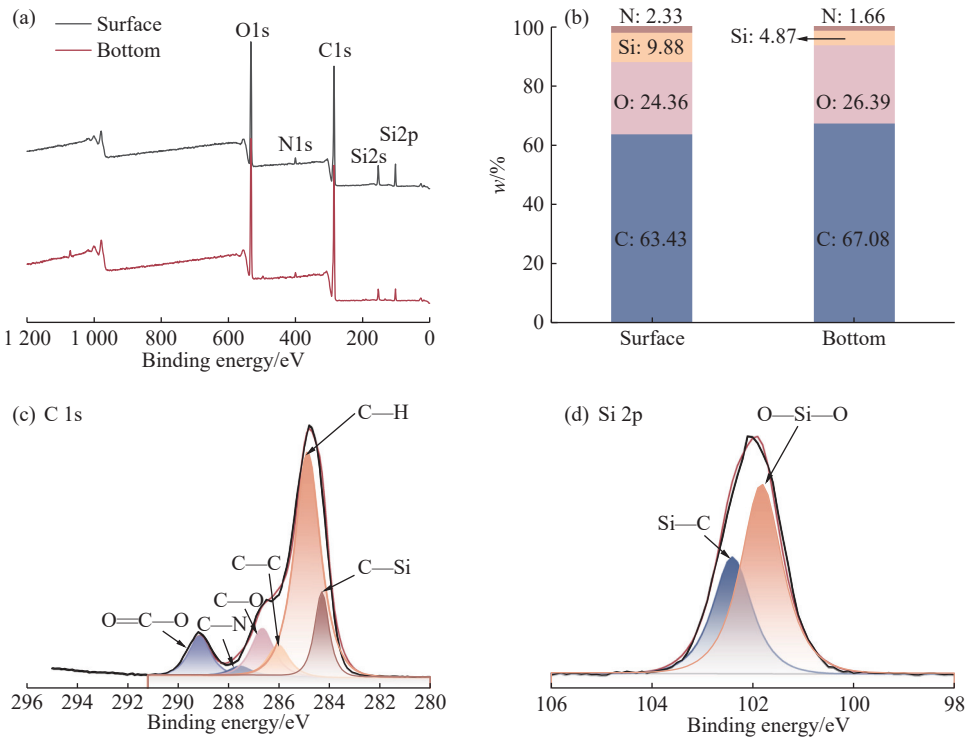


图 8 2.0% PDMS-HBPTU/LPUA 涂层表面与底部的(a)XPS 全谱与(b)元素质量分数；表面的(c)C 1s 与(d)Si 2p 高分辨谱

Fig. 8 (a) XPS wide-scan spectra and (b) elemental mass fractions of the surface and bottom; high-resolution (c) C 1s and (d) Si 2p spectra on the surface of 2.0% PDMS-HBPTU/LPUA coating

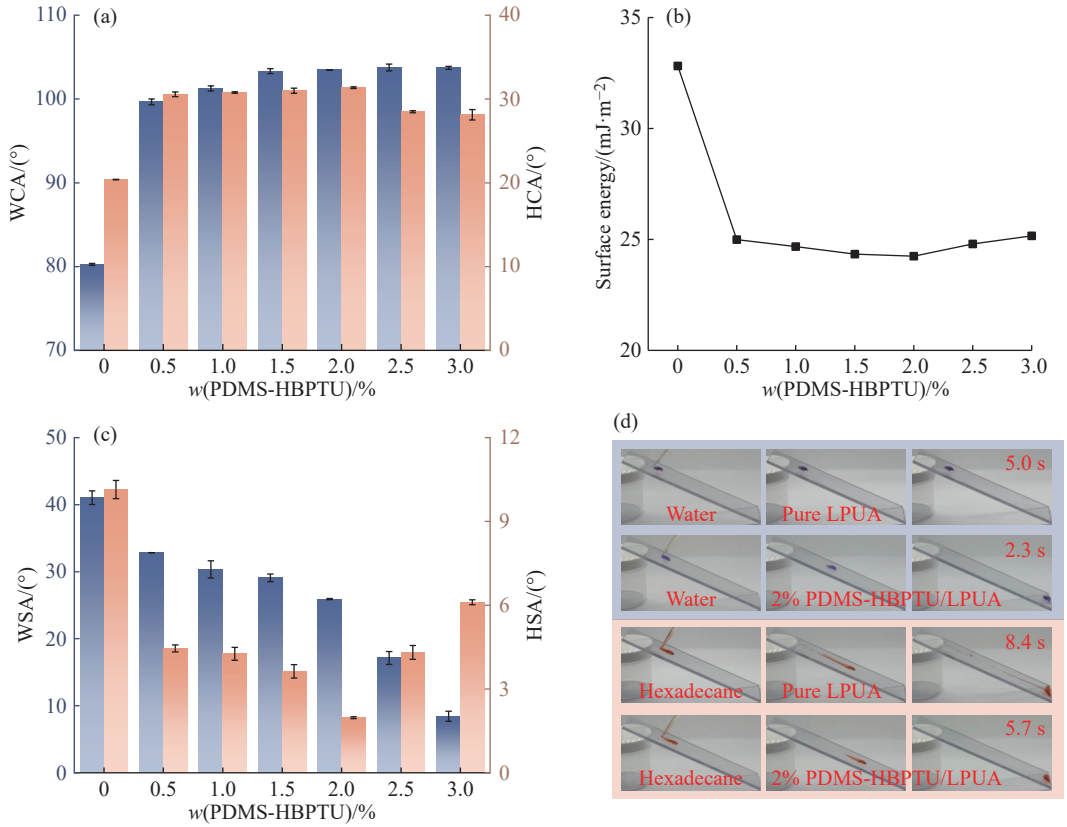


图 9 PDMS-HBPTU 质量分数对涂层(a)接触角、(b)表面能、(c)滑动角的影响；(d)2.0% PDMS-HBPTU/LPUA 涂层表面液滴滑落的数码照片

Fig. 9 Effect of PDMS-HBPTU mass fraction on (a) contact angle, (b) surface energy, (c) sliding angle of the coating; (d) Digital photos of droplet run-off on the 2.0% PDMS-HBPTU/LPUA coating surface

2.5　透光率

PDMS-HBPTU 质量分数对涂层透光率的影响如图 10(a)所示。当 PDMS-HBPTU 质量分数低于 2.0% 时, 涂层透光率均高于 92.7%, 表现出优异的透明度, 这归因于 PDMS-HBPTU 的超支化结构有效抑制了宏观相分离。然而, 当 PDMS-HBPTU 超过 2.0% 时, 透光率显著下降, 这是因为过量的 PDMS-HBPTU 发生团聚, 导致其与基体树脂的相容性降低。涂层的数码照片(图 10(b))进一步显示, 适量添加 PDMS-HBPTU 对涂层透明度的影响很小, 表明该涂层在光伏或能源等对透光性要求较高的领域具有潜在应用价值。

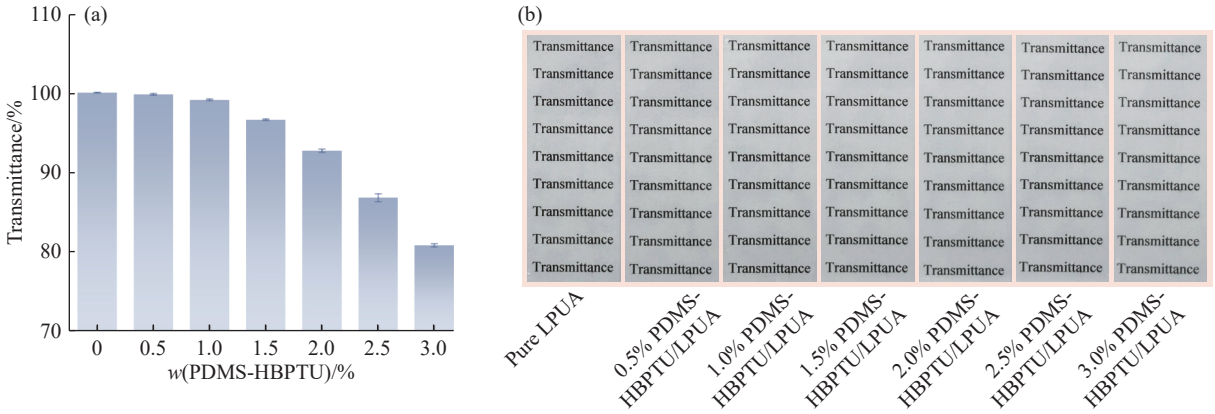


图 10　(a)PDMS-HBPTU 质量分数对涂层透光率的影响; (b)LPUA 和 PDMS-HBPTU/LPUA 涂层的数码照片

Fig. 10　(a) Effect of PDMS-HBPTU mass fraction on the transmittance of the coatings; (b) Digital photos of the LPUA and PDMS-HBPTU/LPUA coatings

2.6　易清洁性

本文通过防涂鸦测试直观验证了涂层的易清洁性。如图 11(a)所示, 纯 LPUA 涂层表面的油性记号笔笔迹无收缩且难以被无绒(Lint-free)棉布擦除; 而添加 PDMS-HBPTU 后, 笔迹出现收缩并可被无绒棉布轻易擦除。笔迹收缩程度随 PDMS-HBPTU 质量分数的增加呈现先增大后减小的趋势, 与疏水、疏油性能的变化规律一致。超过最佳 PDMS-HBPTU 质量分数后, 涂层性能的下降归因于表面过量 PDMS 链段团聚形成的缺陷, 这些缺陷削弱了涂层的防污能力。油墨收缩测试进一步验证了涂层的易清洁性能。如图 11(b)所示, 纯 LPUA 表面的油墨无收缩; 0.5% PDMS-HBPTU/LPUA 涂层表面的油墨发生收缩, 表明表面已形成 PDMS 聚合物刷, 具备抵抗油墨润湿的能力。2.5%PDMS-HBPTU/LPUA 涂层表面的油墨进一步聚集成团, 反映出表面 PDMS 聚合物刷密度增加, 防污性能增强。3.0%PDMS-HBPTU/LPUA 涂层表面的油墨收缩行为略有减弱, 这是由于过量 PDMS-HBPTU 发生团聚, PDMS 链段缠结导致表面聚合物刷密度降低。

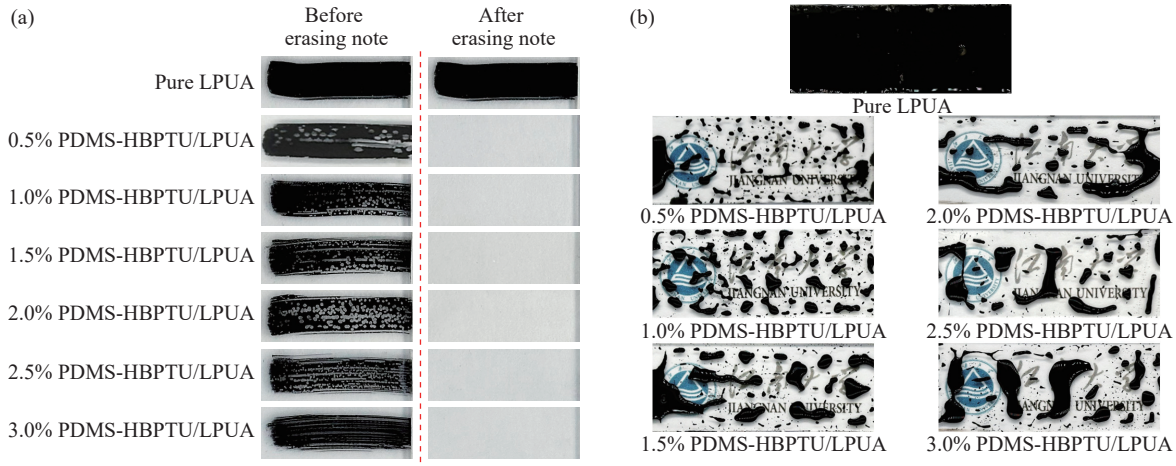


图 11　涂层表面的(a)记号笔收缩现象与(b)油墨收缩行为

Fig. 11　(a) Marker pen ink shrinkage phenomena and (b) ink shrinkage behaviors on the coating surface

2.0% PDMS-HBPTU/LPUA 涂层对牛奶、辣椒油、酒等常见液体同样表现出优异的防污性能。如图 12(a)所示, 液体润湿行为与其极性相关: 低极性液体(如辣椒油和酒)的接触角和滑动角均较小, 而高极性液体(如

牛奶)的滑动角显著增大。尽管如此,在 30°倾斜角下,所有液滴均能无残留快速滑落(图 12(b)),证实所制备的涂层在实际应用中具备优异的防污性能[44]。

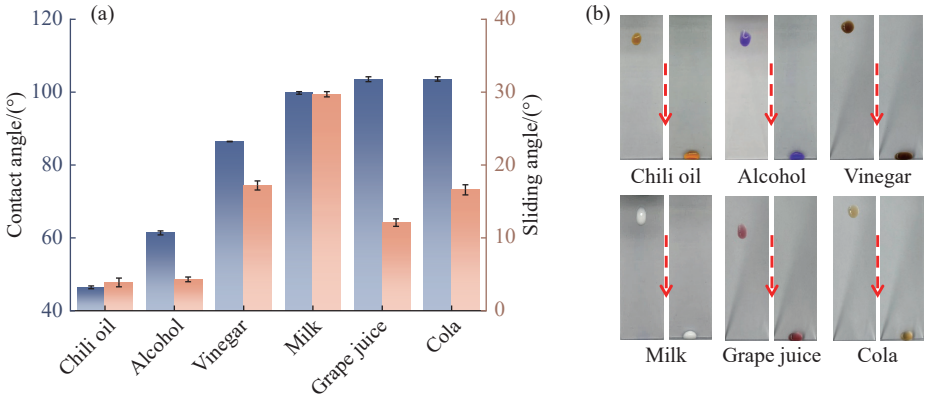


图 12 常见液体在 2.0% PDMS-HBPTU/LPUA 涂层表面的(a)接触角与滑动角以及(b)实物滑动数码照片

Fig. 12 (a) Contact angles and sliding angles, and (b) digital photos of the sliding behavior of common liquids on the surface of 2.0% PDMS-HBPTU/LPUA coating

2.7 涂层的耐磨性

为了探究 PDMS-HBPTU 质量分数对涂层力学性能的影响,对易清洁涂层的铅笔硬度和附着力进行测试,结果如表 1 所示。在低 PDMS-HBPTU 质量分数(小于 1.5%)下,涂层的铅笔硬度保持 2H 水平;随着 PDMS-HBPTU 质量分数增加到 2.0%,涂层的铅笔硬度下降至 H;当 PDMS-HBPTU 质量分数大于 2.0% 时,涂层的铅笔硬度下降到 HB。这是因为随着 PDMS-HBPTU 质量分数增加至 2.0%,柔性 PDMS 链段会均匀地分布在涂层表面,对涂层的表面硬度带来不利影响。然而,所有改性涂层附着力均保持最优 1 级,与纯 LPUA 涂层相同。这是因为 PDMS 链段迁移至涂层表面未影响涂层与基材的黏附能力,同时 PDMS-HBPTU 丰富的端基参与固化保证了交联网络致密性。

表 1 不同 PDMS-HBPTU 质量分数下涂层的基本性能

Table 1 Basic properties of coatings with different PDMS-HBPTU mass fractions

w(PDMS-HBPTU)/%	Double bond conversion/%	w_{Gel}/%	Adhesion	Pencil hardness
0	79.2	96.1	1	2H
0.5	82.1	96.8	1	2H
1.0	83.2	97.4	1	2H
1.5	88.7	98.2	1	H
2.0	89.8	98.9	1	H
2.5	82.7	97.2	1	HB
3.0	78.5	96.3	1	HB

棉布摩擦测试结果(图 13(a))表明,2.0% PDMS-HBPTU/LPUA 涂层的疏水、疏油性随摩擦次数增加而缓慢下降。用棉布摩擦 5000 次后,WCA 与 HCA 分别降至 97.24°和 29.79°,较初始值仅下降 6.02% 和 4.98%,且涂层仍保持防涂鸦功能。涂层展现的优异耐磨性主要归因于两大机制:一方面,PDMS-HBPTU 通过端基巯基参与固化,使 PDMS 链段稳定接枝于涂层表面;另一方面,内部未迁移的 PDMS-HBPTU 链段可在表面受损时流动到被磨损部位[45]。选择钢丝绒进行摩擦测试结果如图 13(c)所示,涂层经 400 次摩擦后仍保持疏水(WCA=90.16°)与疏油(HCA=18.88°)性能。随着摩擦次数的增加,接触角下降显著,这主要是因为钢丝绒对表面 PDMS 刷的剧烈磨损,导致涂层耐久性变差。尽管如此,摩擦 500 次后的涂层仍具备防涂鸦能力,表明即使表面仅存少量类液体聚合物刷,涂层依然能维持较佳的防污性能[40]。

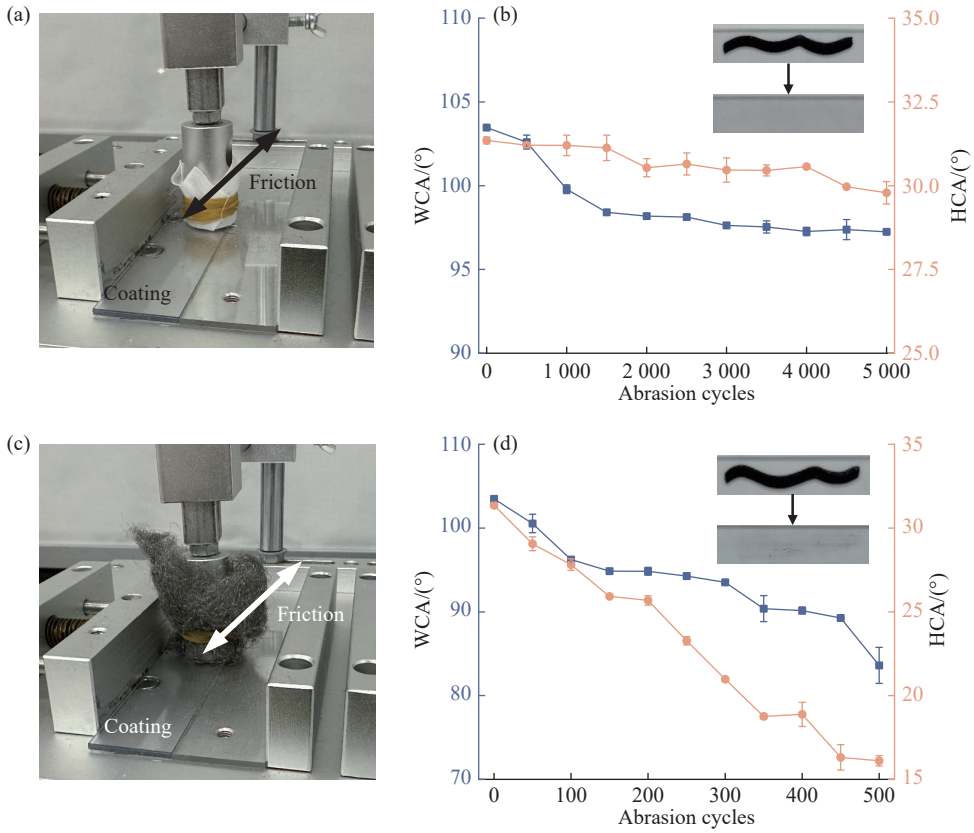


图 13　(a)棉布摩擦测试图及(b)摩擦次数对 2.0% PDMS-HBPTU/LPUA 涂层的影响; (c)钢丝绒摩擦测试图及(d)摩擦次数对 2.0% PDMS-HBPTU/LPUA 涂层的影响

Fig. 13　(a) Photo of the cotton cloth rubbing test and (b) effect of cotton cloth rubbing cycles on the 2.0% PDMS-HBPTU/LPUA coating; (c) Photo of the steel wool rubbing test and (d) effect of steel wool rubbing cycles on the 2.0% PDMS-HBPTU/LPUA coating

3　结　论

(1) 通过合成含 PDMS 链段的超支化聚硫氨酯, 可有效改善 PDMS 与 LPUA 基体的相容性, 并显著增强涂层的易清洁性能。

(2) 当添加的 PDMS-HBPTU 质量分数为 2.0% 时, 涂层综合性能最优, 透光率达 92.7% 以上, 并具备优异的疏水、疏油性(水接触角 103.47°、十六烷接触角 31.35°)和极低的液滴滑动角(水滑动角 10.25°、十六烷滑动角 1.98°)。

(3) 所制备的涂层对油性笔迹及多种液体均表现出优异的防污与自清洁性能, 且经 5000 次棉布摩擦后水接触角仅下降 6.02%, 显示出卓越的耐磨持久性, 具有广泛的应用潜力, 特别适用于需要高透光率与持久易清洁性能领域。

参考文献:

[1] LIANG H, SHI X L, LI Y Z. Technologies in marine antifouling and anti-corrosion coatings: A comprehensive review [J]. Coatings, 2024, 14(12): 1487.

[2] WANG D G, YANG J L, GUO J C, DUAN Z J, WANG D H, XIA F, DENG F, DENG X. Liquid-like polymer lubricating surfaces: Mechanism and applications [J]. Nano Research, 2023, 17(2): 476-491.

[3] ZHOU W, MA X, LIU M, NIU J, WANG S, LI S, WANG W, FAN Y. Superhydrophobic composite coatings can achieve durability and efficient radiative cooling of energy-saving buildings [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2024, 16(35): 46703-46718.

[4] LIU G Y, ZHAO T Z, FEI H L, LI F, GUO W Y, YAO Z L, FENG Z. A review of various self-cleaning surfaces, durability and functional applications on building exteriors [J]. Construction and Building Materials, 2023, 409: 134084.

[5] ZHU G Y, TIAN Y T, WU J, YANG G, HUA Z. Renewable plant oil-based polysiloxane coatings with efficient frost resistance and anti-icing properties [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(10): 7626-7633.

[6] AHN H S, KIM K M, LIM S T, LEE C H, HAN S W, CHOI H, KOO S, KIM N, JERNG D W, WONGWISES S. Anti-fouling performance of chevron plate heat exchanger by the surface modification [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 144: 118634.

[7] XUE S, YANG S, LI X, LI Q, HU B. A comprehensive review on self-cleaning glass surfaces: Durability, mechanisms, and functional applications [J]. RSC Adv, 2024, 14(46): 34390-34414.

[8] LI H, BAO F, LAN X Q, LI S E, ZHU H R, LI Y D, WANG M L, ZHU C Z, XU J. Fluorinated polyimide with triphenyl pyridine structure for 5G communications: Low dielectric, highly hydrophobic, and highly transparent [J]. European Polymer Journal, 2023, 197: 112327.

[9] WU Q, YANG C, SU C, ZHONG L, ZHOU L, HANG T, LIN H, CHEN W, LI L, XIE X. Slippery liquid-attached surface for robust biofouling resistance [J]. ACS Biomater Sci Eng, 2020, 6(1): 358-366.

[10] 吕朝龙. 紫外光固化易清洁涂层的制备及性能研究 [D]. 江苏无锡: 江南大学, 2022.
LYU Z L. Preparation and properties of UV light curing easy-cleaning coatings [D]. Wuxi, Jiangsu: Jiangnan University, 2022.

[11] PENG J W, YE P, XU F, GENG H L, WANG R T, JIANG Y X, ZHU Y J, WANG H Y. Highly transparent, durable, and omniphobic liquid-like coatings for efficient dynamic de-wetting and self-cleaning applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 477: 147090.

[12] CHERUPURAKAL N, MOZUMDER M S, MOURAD A H I, LALWANI S. Recent advances in superhydrophobic polymers for antireflective self-cleaning solar panels [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 151: 111538.

[13] LIU Y, XU Q F, LYONS A M. Durable, optically transparent, superhydrophobic polymer films [J]. Applied Surface Science, 2019, 470: 187-195.

[14] PARK J J, KIM D Y, LEE J G, KIM D, OH J H, SEONG T Y, VAN HEST M F A M, YOON S S, JOHNSON D. Superhydrophilic transparent titania films by supersonic aerosol deposition [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(5): 1596-1601.

[15] WANG P, YAN X L, ZENG J Y, LUO C Y, WANG C L. Anti-reflective superhydrophobic coatings with excellent durable and self-cleaning properties for solar cells [J]. Applied Surface Science, 2022, 602: 154408.

[16] SYAFIQ A, PANDEY A K, ADZMAN N N, RAHIM N A. Advances in approaches and methods for self-cleaning of solar photovoltaic panels [J]. Solar Energy, 2018, 162: 597-619.

[17] CHEN K L, ZHOU S X, YANG S, WU L M. Fabrication of all-water-based self-repairing superhydrophobic coatings based on UV-responsive microcapsules [J]. Advanced Functional Materials, 2014, 25(7): 1035-1041.

[18] CHEN K, ZHOU S, WU L. Facile fabrication of self-repairing superhydrophobic coatings [J]. Chem Commun (Camb), 2014, 50(80): 11891-11894.

[19] TONG Z, GAO F, CHEN S, SONG L, HU J, HOU Y, LU J, LEUNG M K H, ZHAN X, ZHANG Q. Slippery porous-liquid-infused porous surface (SPIPS) with on-demand responsive switching between "defensive" and "offensive" antifouling modes [J]. Adv Mater, 2024, 36(9): e2308972.

[20] YAN W, XUE S, BIN X, ZHAO X, ZHANG W, MU P, LI J. Recent advances of slippery liquid-infused porous surfaces with anti-corrosion [J]. Chem Commun (Camb), 2023, 59(16): 2182-2198.

[21] BUDDINGH J V, HOZUMI A, LIU G J. Liquid and liquid-like surfaces/coatings that readily slide fluids [J]. Progress in Polymer Science, 2021, 123: 101468.

[22] LI Z G, WEI M J, ZHU Y, LIU J C, WEI W, LI X J. Fabrication of photocurable liquid-like easy-cleaning coatings based on a polydimethylsiloxane-modified silicone resin [J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 187: 108169.

[23] JI J J, LIU N, TIAN Y, LI X Y, ZHAI H J, ZHAO S H, LIU Y, LIU G J, WEI Y, FENG L. Transparent polyurethane coating with synergistically enhanced antibacterial mechanism composed of low surface free energy and biocide [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 445: 136716.

[24] HOODA A, GOYAT M S, PANDEY J K, KUMAR A, GUPTA R. A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 142: 105557.

[25] GU Y J, ZHOU H, LIU F H, ZHOU S X, WU W P. A fluffy all-siloxane bottlebrush architecture for liquid-like slippery surfaces [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(41): 22167-22177.

[26] ZHANG J B, FENG M J, WU X T, YU Q L, WANG D A, FENG L B, LIU Y H, YANG W F, PEI X W, ZHOU F. A bio-inspired liquid-like smooth copolymer coating with superior biofouling resistance and drag reduction [J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 494: 131547.

[27] WU S F, CHENG Y, ZHENG W W, DENG Y J, ZHU T X, ZHANG W Y, LI H Q, HUANG J Y, LAI Y K. Judiciously designed dual cross-linked networks for highly transparency, robustness and flexibility in liquid-repellent coatings [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2025, 206: 53-61.

[28] ZHONG X M, SHENG J, FU H Q. A novel UV/sunlight-curable anti-smudge coating system for various substrates [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 345: 659-668.

[29] CHEN Q, DAI J Y, CAO P Z, LU G M, LIU X Q. Light-settable polybenzoxazines for marine antifouling coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 183: 107813.

[30] SZOCIŃSKI M, DAROWICKI K. Performance of organic coatings upon cyclic mechanical load [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 146: 105718.

[31] ZHONG X M, HONG Y, MIN W C, CHEN C, LIANG G W, ZHANG X Z, XU H, ZHOU H J, ZHOU X H. Biobased cationically photocurable coatings with omniphobicity and their applications [J]. ACS Applied Engineering Materials, 2025, 3(2): 586-596.

[32] ZHENG W, LIN S J, NI Y, GOU Y, HUANG J Y, LAI Y K. Transparent liquid-like slippery coating with excellent photothermal performance and durability for anti-/de-icing applications [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(43): 17701-17710.

[33] LI Q, YANG Q, CAO Z, LE X, MENG F D, REN Y Y, LIU Q, ZHANG Q H. Enhanced antifouling performance with a synergistic effect of self-renewal antifouling and contact bacteriostasis via the ionic exchange [J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 192: 108471.

[34] GUO G X, YOU T L, YANG X G, LI W B. Ultraviolet-cured polyurea-polyurethane acrylate/polysiloxane hybrid anti-fouling coatings with superior mechanical properties, transparency, and durability [J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 197: 108832.

[35] LAI Z R, WANG J, LIU G J. Poly(dimethyl siloxane) bimodal brush: Simple method of preparation and performance enhancement of omniphobic coatings [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 503: 158417.

[36] LIU H, HUANG Y W, ZHANG Y D, XIE Z C, WANG B Z, WANG B. A UV-curable silicone acrylate anti-smudge coating containing tertiary amines and Ti with the ability to prevent oxygen inhibition [J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 195: 108686.

[37] 朱玉玲, 王丽颖, 沈勇. 基于 δ-己内酯的多臂星形热塑性弹性体的合成和性质 [J]. 功能高分子学报, 2024, 37(3): 196-204.
ZHU Y L, WANG L Y, SHEN Y. Praperation and properties of thermoplastic elastomers with multi-arm star architecture from δ-caprolactone [J]. Journal of Functional Polymers, 2024, 37(3): 196-204.

[38] WANG K Y, WANG C Y, DONG Q, WANG K L, QIAN J H, LIU Z Z, HUANG F R. Enhancing corrosion and abrasion resistances simultaneously of epoxy resin coatings by novel hyperbranched amino-polysiloxanes [J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 196: 108680.

[39] WU Y, HUANG S M, LIU X, JIANG Y, ZHANG D H. Preparation of high-performance polyurethane-polyacrylate coatings based on hyperbranched structure and application in anti-ultraviolet film [J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 182: 107614.

[40] LIU C Y, JIAO S Z, SUN Z C, WANG T, LIU Y B, MENG X Y, ZHANG B B, HAN L, LIU R P, LIU Y Y, ZHOU Y. Development of a hyperbranched oxazolidinone dynamic omniphobic liquid-like coating with high hardness and flexibility [J]. Applied Surface Science, 2024, 654: 159351.

[41] XU J Y, QI Y H, ZHANG Z P. Effects of 3, 3, 3-trifluoropropyl content in poly (dimethyl-methylphenyl-methyltrifluoropropyl) siloxane coating on its antifouling performance [J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 197: 128777.

[42] AI X Q, XIE Q Y, MA C F, ZHANG G Z. Fouling release coating consisting of hyperbranched poly(ε-caprolactone)/siloxane elastomer [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2020, 2(4): 1429-1437.

[43] HAO X Q, SUN Z R, WU S W, WANG T W, LIU Y B, WU Y, HE X M, LIU Q Z, ZHOU F. Self-lubricative organic-inorganic hybrid coating with anti-icing and anti-waxing performances by grafting liquid-like polydimethylsiloxane [J]. Adv Mater Interfaces, 2022, 9(18): 13.

[44] ZHAO S D, WU L M, ZHOU S X. Transparent and durable antismudge polyurethane coatings with octadecyl chlorosilane-enhanced bihydroxypropyl PDMS polymer brushes [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(4): 2349-2358.

[45] GEE E, LIU G, HU H, WANG J. Effect of varying chain length and content of poly(dimethylsiloxane) on dynamic dewetting performance of NP-GLIDE polyurethane coatings [J]. Langmuir, 2018, 34(34): 10102-10113.

（责任编辑：刘亚萍）