

# 新型环保氟醚防指纹涂层的构建及性能研究

焦岚姣, 安秋凤\*, 秦鹏伟, 吕竹筠

(陕西科技大学, 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以全氟聚醚(PFPE)、烷氧基改性含氟聚硅氧烷(FVT)为原料,通过脱醇反应合成了环保型氟醚树脂fv-PFPE,将fv-PFPE和KH560-SiO<sub>2</sub>混合得到环保型防指纹剂,并采用喷涂技术制备防指纹涂层。利用FT-IR、<sup>1</sup>HNMR、XPS对氟醚树脂结构及涂层表面组成进行表征,考察了催化剂质量分数对固化时间的影响。结果表明,当fv-PFPE质量分数为0.8%时,涂层的接触角达到最大值(132±2)°。

**关键词:**氟硅树脂;全氟聚醚;防指纹;疏水

中图分类号:TQ630.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)02-0130-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.02.025

## Construction and properties of a new environmental-friendly fluoroether anti-fingerprint coating

JIAO Lan-jiao, AN Qiu-feng\*, QIN Peng-wei, LV Zhu-jun

(Shaanxi Key Laboratory of Additives for Light Chemical Industry, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**fv-PFPE, an environmental friendly fluoroether resin, is synthesized from perfluoropolyether (PFPE) and alkoxy modified fluorine-containing polysiloxane (FVT) through dealcoholization reaction. Environmental friendly anti-fingerprint agent is obtained by mixing fv-PFPE with KH560-SiO<sub>2</sub>, and anti-fingerprint coating is prepared by spraying technology. FT-IR, <sup>1</sup>HNMR and XPS are employed to characterize the structure of fluoroether resin and the composition of coating surface, and the influence of the mass fraction of catalyst on curing time of coating is investigated. Results show that the contact angle of the coating reaches 132±2°, being the maximum value when the content of fv-PFPE is 0.8%.

**Key words:** fluorosilicone resin; perfluoropolyether; anti-fingerprint; hydrophobic

随着智能手机、平板电脑等科技产品的迅猛发展,对触摸显示屏幕提出更高的要求,除了应保持产品原本的色彩外观以及手感舒适等性能外,还应能实现屏幕表面保持疏水疏油性、透光性良好等优异性能,保证产品表面不易残留水渍、油渍,且不易残留指纹或划痕<sup>[1]</sup>。

到目前为止,各种材料广泛应用于各种基材的疏水性涂料中,如氟硅聚合物、硅烷和硅油<sup>[2-4]</sup>。其中有机硅化合物在疏水性材料中扮演着重要角色<sup>[5]</sup>,其带功能性官能团的硅氧烷通常可以和水进行水解缩聚反应合成纳米SiO<sub>2</sub>溶胶,对表面进行疏水化处理。而有机氟化合物具备极低的表面能、耐热性高和优良的耐候性<sup>[6]</sup>。因此,将二者结合所得的新型有机氟硅树脂体系成为防指纹剂新的研究热点。但氟硅树脂中的长氟化链在环境中很难降解,

且有着生物累积性和毒性大的缺点,因此,寻找新型环保含氟聚合物势在必行。

全氟聚醚的出现打破了这一难题,从全氟聚醚链段的结构和化学性质中了解到全氟聚醚在保持低表面能、高耐热性和化学稳定性等特性的同时,更环保、易降解,不会对生物体产生潜在的致癌和致畸危害<sup>[7-9]</sup>,因此,用其取代全氟化合物作为新型环保疏水疏油涂层材料将具有良好发展前景<sup>[10]</sup>。但因其玻璃化温度极低,常温甚至低温下均为液态,所以不能单独将全氟聚醚作为防指纹剂使用,需要与其他单体进行化学或聚合反应,然后应用在防指纹涂层方面。

基于此,笔者以全氟聚醚(PFPE)、烷氧基改性含氟聚硅氧烷(FVT)为原料,通过脱醇反应合成了环保型氟醚树脂(fv-PFPE),然后将环保型氟醚树

收稿日期:2020-04-16;修回日期:2020-12-23

基金项目:国家重点研究计划(2017YFB0307702);陕西省重点研发计划(2020ZDLGY13-11)

作者简介:焦岚姣(1997-),女,硕士研究生,研究方向为氟硅树脂,405637146@qq.com;安秋凤(1965-),女,博士,教授,博士生导师,研究方向为有机氟硅化学,通讯联系人,anqf@sust.edu.cn。

脂 fv-PFPE 和环氧改性纳米硅溶胶 (KH560-SiO<sub>2</sub>) 混合得到环保型防指纹剂,采用喷涂技术制备了防指纹涂层,并将其应用于触摸屏表面。

## 1 实验部分

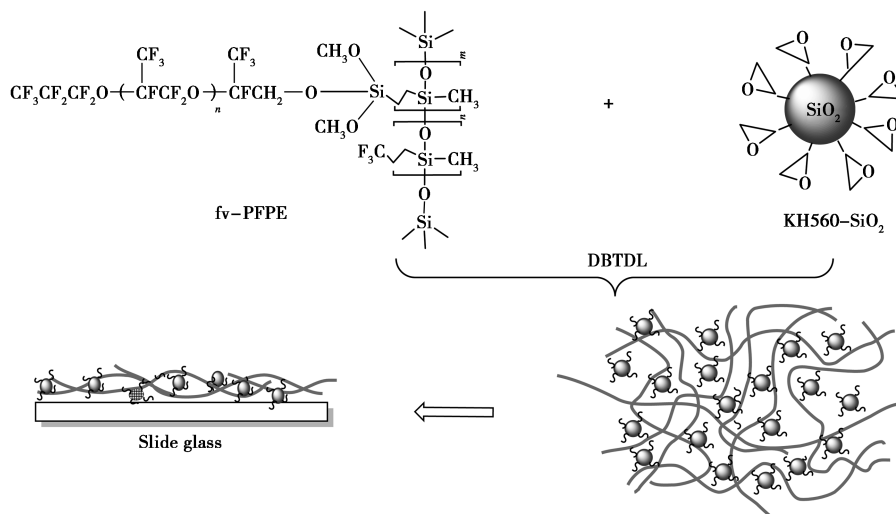
### 1.1 实验试剂与仪器

全氟聚醚醇 (PFPE-OH),工业级,湖南有色郴州氟化学有限公司生产;烷氧基改性含氟聚硅氧烷 (FVT),工业级,实验室自制<sup>[11]</sup>;二月桂酸二丁基锡 (DBTDL),分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司生产;环氧改性纳米硅溶胶 (KH560-SiO<sub>2</sub>),工业级,实验室自制;氟醚溶剂 (MX-056),工业级,常熟市科宇氟化工有限公司生产。

VECTOR-22 傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司生产;AXIS SUPRA X-光电子能谱仪,英国生产;JC-2000C1 静态接触角测量仪,上海中晨数字设备有限公司生产;Cary 5000 紫外-可见分光光度计,美国安捷伦公司生产;D8 QUEST X-射线单晶衍射仪,德国布鲁克 AXS 有限公司生产;Advance III 400 MHz 核磁共振波谱仪,德国布鲁克公司生产;TGAQ500 热重分析仪,美国 TA 公司生产。

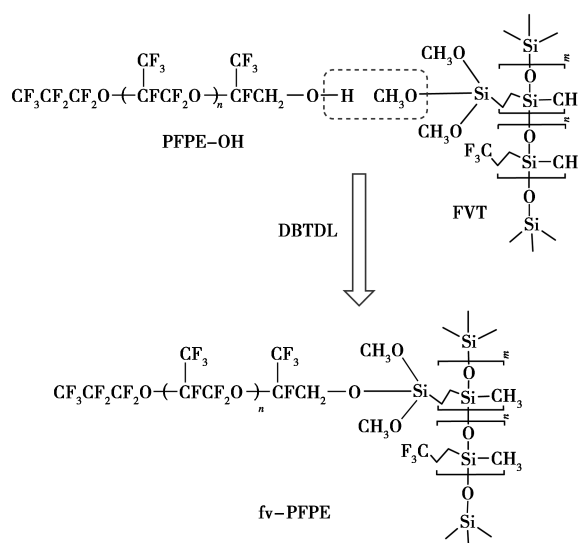
### 1.2 环保型氟醚树脂 (fv-PFPE) 的制备

在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的三口烧瓶中,按计量比依次加入 FVT、PFPE-OH 和氟醚溶剂 (MX-056),搅拌混匀,升温至 48~53℃。再加入适量二月桂酸二丁基锡 (DBTDL) 催化剂,反应 2 h,得透明黏稠状液体,即环保型氟醚树脂 (fv-PFPE)。其反应式如下:



### 1.4 氟醚树脂结构及涂层结构性能测试及表征

红外光谱 (FT-IR) 测试:将每一步合成的样品涂覆于 KBr 压片表面,利用 VECTOR-22 型傅里叶



### 1.3 fv-PFPE/SiO<sub>2</sub> 涂层的制备

取玻璃片并将其浸泡在  $m(\text{H}_2\text{SO}_4) : m(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 0.5$  的混合溶液中 30 min 左右,尽量除去表面的油污,然后用蒸馏水超声清洗 15 min,反复操作 3 次。最后,将玻璃片放入烘箱,70℃ 烘干备用。

配置质量分数分别为 10%、8%、6%、4%、2% 的 KH560-SiO<sub>2</sub> 溶液,再用氟醚溶剂将 fv-PFPE 稀释到 0.8%,将分别配置的 KH560-SiO<sub>2</sub> 溶液与稀释后的 fv-PFPE 混合,超声分散 15 min,使其分散均匀,得到不同浓度的溶液。采用喷涂技术,将不同浓度的混合树脂装入喷枪内,与洁净玻璃片垂直保持 15 cm 距离,快速按压阀门使混合树脂一次性均匀地平铺到玻璃片表面,表干时间为 5 min,将处理后的玻璃样品放入 120℃ 的真空干燥箱中 1 h,使其充分固化,得环保型防指纹涂层。其反应式如下:

红外光谱仪在 500~4 000 cm<sup>-1</sup> 的范围内对 fv-PFPE 与 PFPE-OH 进行结构测试。

X-光电子能谱 (XPS) 测试:取经样品处理的单

晶硅片,表干 5 min,置于 80℃ 真空干燥箱干燥,使其在单晶硅片上固化成膜,之后用导电胶将其固定于样品托上,利用 X 光电子能谱仪对样品进行元素分析。

核磁共振(NMR)测试:用  $^1\text{H}$ NMR 核磁共振仪进行测试,溶剂为氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ ),内标物为四甲基硅烷(TMS)。

X-射线单晶衍射(XRD)测试:取一定量的 KH560-SiO<sub>2</sub> 与 fv-PFPE 样品,150℃ 下烘干,研磨成粉末状,置于样品槽压成片状,利用 X-射线单晶衍射仪对制好的样品进行测试,扫描范围为 5~60°。

静态接触角测试:利用静态接触角测量仪(JC-2000C1)测试涂层的疏水、疏油性,以纯净水/食用油为探针液体,液滴大小为 5  $\mu\text{L}$ 。同一涂层取不同 5 个位置分别进行接触角测试,取平均值。

透过率测试:利用 Cary 5000 型紫外-可见分光光度计分别对质量分数为 8% 的 KH560-SiO<sub>2</sub> 与不同质量分数(0.6%、0.8%、1.0%) 的 fv-PFPE 混合所得防指纹剂样品进行透过率测试。

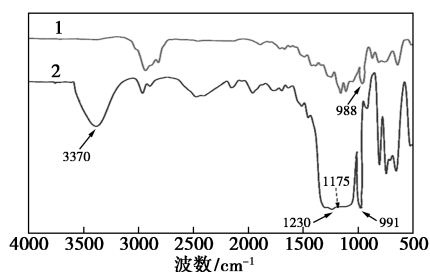
耐油性测试:取 fv-PFPE 质量分数分别为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1% 的 fv-PFPE/SiO<sub>2</sub> 防指纹涂层,在玻璃涂层中间取两点,间距为 5 cm,用黑色油笔在两点之间画直线,根据油笔收缩情况判断其疏油性。

热稳定性测试:将 PFPE-OH 和 fv-PFPE/SiO<sub>2</sub> 样品分别在 120℃ 下烘干研磨成固体粉末,利用 TGAQ500 型热重分析仪进行产品热稳定性测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

fv-PFPE 与 PFPE-OH 的红外光谱图如图 1 所示。



1—fv-PFPE; 2—PFPE-OH

图 1 fv-PFPE 与 PFPE-OH 的红外光谱

从图 1 中谱线 1 可以看到属于聚合物分子间氢键的—OH 伸缩振动宽强峰,位于 3 370  $\text{cm}^{-1}$  附近。而在图 1 谱线 2 中这一宽强峰基本消失,说明羟基

和烷氧基在催化剂的作用下成功地进行了脱醇反应。1 230  $\text{cm}^{-1}$  附近为伯醇的面内弯曲振动峰。991  $\text{cm}^{-1}$  和 988  $\text{cm}^{-1}$  处出现又尖又强的峰,为氟醚链—C—O—C—的伸缩振动峰,1 230、1 170、1 305  $\text{cm}^{-1}$  处出现—CF—、—CF<sub>2</sub>—、—CF<sub>3</sub> 的伸缩振动吸收峰。综上所述,脱醇反应成功进行。

### 2.2 fv-PFPE 树脂的表面元素分析

为了研究环保型氟醚树脂(fv-PFPE)防指纹作用机制,对 fv-PFPE 进行 X-射线光电子能谱分析。fv-PFPE 的 XPS 谱图如图 2 所示。

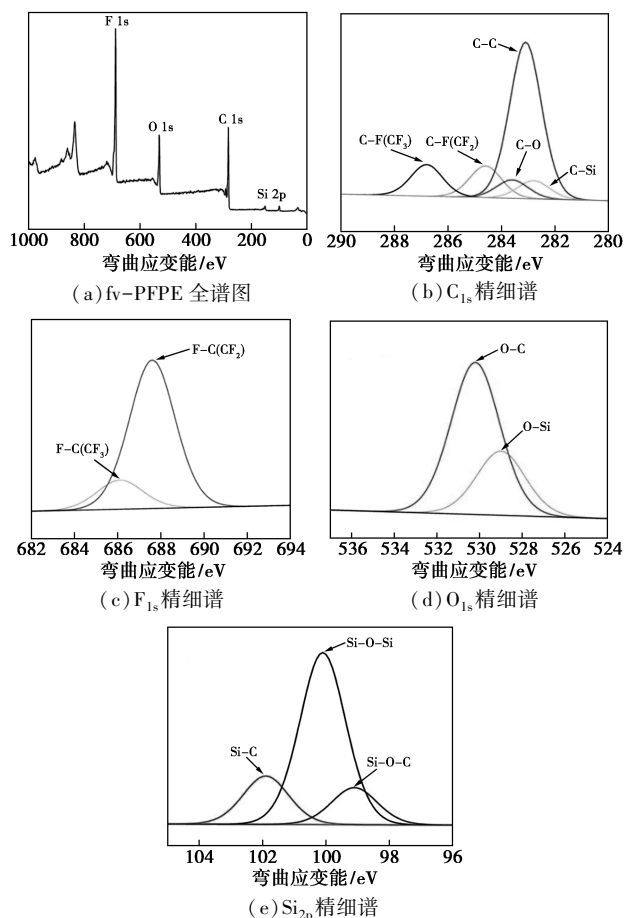


图 2 fv-PFPE 的 XPS 全谱图及其分峰图

由图 2(a) 中可以看出, fv-PFPE 涂层表面的 F<sub>1s</sub> 峰强度较大,出现在结合能为 688 eV 处,原子占比为 29.15%。这是涂层产生憎水憎油的根本原因,因为氟原子在元素周期表中原子半径小,电负性最大,有机氟聚合物中氟原子间相互排斥作用将 C 链周围包围形成稳定的 F 原子堆,致使有机氟树脂具有很低的表面性能、化学惰性以及超强的憎水憎油性。C<sub>1s</sub>、O<sub>1s</sub>、Si<sub>2p</sub> 的原子占比分别为 52.86%、14.68%、3.31%。其中 Si<sub>2p</sub> 的峰强度较弱,根据推测是由于涂层表面被大量有机氟链段覆盖所致。从 C<sub>1s</sub> 的分峰图可以看出,结合能为 283.00 eV 处归属

于 C—C 键; 284.60 eV 和 287.10 eV 处归属于 C—F(CF<sub>2</sub>) 和 C—F(CF<sub>3</sub>); 282.80 eV 处归属于 C—Si 键。发生在结合能为 100.52 eV 处的特征峰 Si<sub>2p</sub> 峰归属于 Si—O 键。

### 2.3 全氟聚醚醇 (PFPE-OH) 的核磁表征

PFPE-OH 的核磁共振氢谱如图 3 所示。

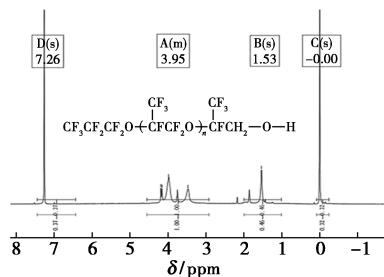
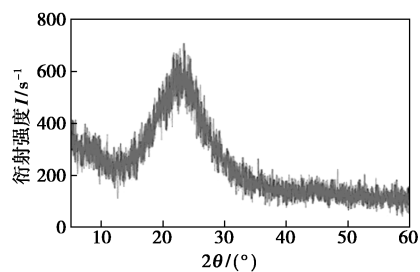


图 3 PFPE-OH 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图

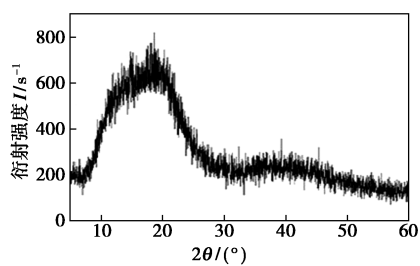
由图 3 中可以看出,  $\delta = 1.53$  ppm 属于甲基上 H 的位移;  $\delta = 3.95$  ppm 属于羟基上 H 的位移。除此之外再没有其他 H 位移, 其他地方全部被 F 原子所占据, 因此全氟聚醚醇的憎水憎油性较强。

### 2.4 KH560-SiO<sub>2</sub> 与 fv-PFPE 树脂的 XRD 表征

KH560-SiO<sub>2</sub> 与 fv-PFPE 的 XRD 谱图如图 4 所示。



(a) KH560-SiO<sub>2</sub>



(b) fv-PFPE

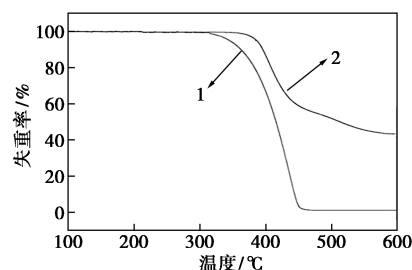
图 4 KH560-SiO<sub>2</sub> 与 fv-PFPE XRD 谱图

从图 4 中可以看出, 曲线中没有尖锐的晶型衍射峰, 说明 KH560-SiO<sub>2</sub> 溶胶和 fv-PFPE 树脂都不是晶型结构。由图 4(a) 中可以看出, 改性纳米硅溶胶在 15~30° 范围内有 1 个宽峰, 峰值在 24° 左右, 所得产物为硅氧四面体的无规则网络结构, 属于无定型二氧化硅。而由图 4(b) 中可以看出, 由于涂层是直接玻璃片裁定后测试, 所以在 12~25° 的范围内

出现玻璃的宽峰, 在其他位置也没有明显的衍射峰, 说明 fv-PFPE 树脂涂层属于无定型结构。

### 2.5 涂层热稳定性分析

在空气气氛下对 PFPE-OH 和 fv-PFPE/SiO<sub>2</sub> 进行 TGA 测试分析, 结果如图 5 所示。



1—PFPE-OH; 2—fv-PFPE/SiO<sub>2</sub>

图 5 PFPE-OH 和 fv-PFPE/SiO<sub>2</sub> 的 TGA 曲线

由图 5 中可以看出, PFPE-OH 的起始分解温度  $T_i$  为 316°C, 失重停止温度为 450°C, 且 450°C 以后残余量几乎为零。而 fv-PFPE/SiO<sub>2</sub> 的起始分解温度  $T_i$  为 390°C, 失重停止温度为 580°C, 说明通过脱醇反应将 Si—O—Si 柔性链节引入体系, 提高了样品的热稳定性; 且体系中引入的 KH560-SiO<sub>2</sub> 具有纳米尺寸和表面界面效应, 提高了体系的增韧效果, 同时对 fv-PFPE 的分解也起着阻碍作用, 故热稳定性提高。fv-PFPE/SiO<sub>2</sub> 在 600°C 以后还保留着 42% 左右的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子, 比理论质量分数 30% 要高, 这是由于 fv-PFPE 在空气氛围下发生氧化分解产生 SiO<sub>2</sub> 所导致。由此说明, 在应用温度 25~200°C 内, 涂层有着良好的热稳定性。

### 2.6 fv-PFPE 质量分数对涂层接触角的影响

fv-PFPE 质量分数对涂层接触角影响如图 6 所示。

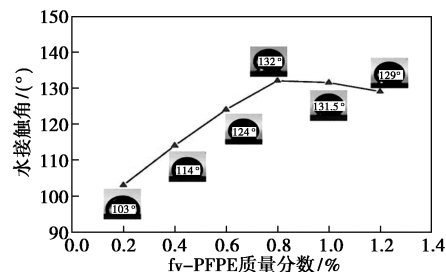


图 6 fv-PFPE 质量分数对涂层接触角影响

由图 6 中可以看出, 随着 fv-PFPE 质量分数的增加, 涂层接触角和硬度呈先增后减的趋势。当 fv-PFPE 质量分数为 0.8% 时, 涂层的接触角(取同一涂层不同区域进行 5 次测试的平均值)为  $(132 \pm 2)^\circ$ , 达到最大值; 当 fv-PFPE 质量分数增加到 1%、1.2% 时, 涂层的接触角不但没有继续增加反而有所

降低,这是由于 fv-PFPE 质量分数太大,一方面将纳米粒子覆盖,导致涂层表面粗糙度降低;另一方面导致涂层交联固化速度变慢,不能够完全固化。

### 2.7 fv-PFPE 质量分数对涂层耐污性的影响

依照油笔耐污性评判标准<sup>[12]</sup>对玻璃涂层进行油笔耐污性和油笔擦除程度测试,结果如表 1 所示。

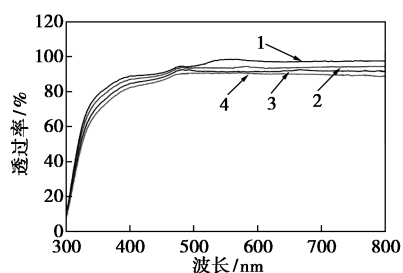
表 1 涂层耐污性测试表

w(fv-PFPE)/%	空白玻璃	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
油笔耐污性	1 级	1 级	2 级	2 级	3 级	3 级
油笔擦除度	1 级	2 级	2 级	3 级	3 级	3 级

从表 1 中可以看出,没有经过任何处理的空白玻璃表面的油笔耐污性和油笔擦除度都是 1 级,几乎没有耐污性。随着 fv-PFPE 质量分数的增加,玻璃涂层油笔耐污性和油笔擦除容易度等级也在不断变大。fv-PFPE 质量分数与涂层接触角、油笔耐污性呈平行关系,接触角越大,耐污性越强。

### 2.8 防指纹剂透光率分析

质量分数 8% 的 KH560-SiO<sub>2</sub> 分别与不同质量分数(0.6%、0.8%、1.0%) 的 fv-PFPE 混合所得防指纹剂的 UV-Vis 透过率曲线如图 7 所示。



1—空白玻璃;2—fv-PFPE 质量分数=0.6%;  
3—fv-PFPE 质量分数=0.8%;4—fv-PFPE 质量分数=1.0%

图 7 防指纹剂的 UV-Vis 透过率曲线

由图 7 中可以看出,在可见光区域内,空白玻璃的透过率为 96.8%。随着 fv-PFPE 质量分数的增加,防指纹剂的透过率有所下降,但差别不是很大。质量分数为 1.0% 防指纹剂的透过率仍为 89.4%,具有良好的透过性。在之前涂层各项性能考察中,质量分数为 0.8% 的防指纹涂层具有较优的性能,此时其透过率为 91.7%,透光性良好。

## 3 结论

通过脱醇反应合成了环保型氟醚树脂 fv-PFPE,将其与纳米硅溶胶混合后,应用于触摸屏防指纹剂;通过对树脂结构形貌及玻璃涂层性能研究,得出以下结论:

(1) 氟醚树脂 fv-PFPE 主链中的—CF<sub>2</sub>—O—

CF<sub>2</sub>—醚链构成很容易降解,起到了环保的作用,利用 FT-IR 对样品结构进行表征,结果表明成功地进行了脱醇反应。

(2) 涂层表面的 F<sub>1s</sub> 峰强度较大,原子占比为 29.15%;KH560-SiO<sub>2</sub> 溶胶和 fv-PFPE 树脂都是不定型非晶型结构;在应用温度 25~200℃ 内,涂层有着良好的热稳定性。且当 fv-PFPE 质量分数为 0.8% 时,涂层的接触角(取同一涂层不同区域进行 5 次测试的平均值)为(132±2)°。

(3) 当 fv-PFPE 质量分数为 0.8% 时,涂层的接触角为(132±2)°,达到最大值;fv-PFPE 质量分数与涂层接触角、油笔耐污性呈平行关系,接触角越大,耐污性越强。经过反复摩擦涂层仍具备疏水性且有较好的透光性。

环保型氟醚防指纹涂层在保证涂层所具备的一些特性下又符合人类的发展理念。因此,在今后的触摸屏电子产品上有着良好的应用前景。

### 参考文献

- [1] 缪慧,陈磊,王晨,等.含氟超支化聚合物的 UV 耐指纹涂层研究[J].涂料工业,2015,(2):6-11.
- [2] Singh B P, Jena B K, Bhattacharjee S, et al. Development of oxidation and corrosion resistance hydrophobic graphene oxide-polymer composite coating on copper[J].Surface and Coatings Technology,2013,232:475-481.
- [3] Cheng X W, Liang C X, Guan J P, et al. Flame retardant and hydrophobic properties of novel sol-gel derived phytic acid/silica hybrid organic-inorganic coatings for silk fabric[J].Applied Surface Science,2018,427(Part A):69-80.
- [4] Viechineski F N, Kubaski E T, Schmidt S, et al. Preparation of transparent hydrophobic polymeric films spray-deposited on substrates[J].Surface Engineering,2018,34(2):121-127.
- [5] 王贺之.有机氟化合物的合成和氟/硅改性水性聚氨酯的性能研究[D].太原:太原理工大学,2018.
- [6] 于世长.低表面能自清洁防污涂层的制备、结构与性能的研究[D].青岛:青岛科技大学,2015.
- [7] 张恒,崔若辉,朱继伟,任鹤.全氟聚醚的合成与性能[J].有机氟工业,2008,(1):31-34.
- [8] 王蕾.侧链短氟烷基聚醚型拒水整理剂的合成及性能研究[D].苏州:苏州大学,2018.
- [9] Figoli A, Ursino C, Galiano F, et al. Innovative hydrophobic coating of perfluoropolyether (PFPE) on commercial hydrophilic membranes for DCMD application[J].Journal of Membrane Science,2016,522:192-201.
- [10] Chen S, Li X, Li Y, et al. Intumescent flame-retardant and self-healing superhydrophobic coatings on cotton fabric[J].ACS Nano,2015,9(4):4070-4076.
- [11] 秦鹏伟,安秋风,吕竹筠,等.氟硅防指纹透明涂层的构建及性能[J].精细化工,2019,36(1):12-16,23.
- [12] 张驭.间隔基结构对全氟聚醚疏水疏油性能的影响[D].合肥:合肥工业大学,2016.■