

新型多功能防雾材料研究进展

杨铄冰¹ 贾睿¹ 李婷¹ 张乐兴¹ 东为富^{1*} 明伟华²

(1.江南大学合成与生物胶体教育部重点实验室,化学与材料工程学院,无锡 214122;

2.美国乔治亚南方大学化学与生物化学系,佐治亚州 斯泰茨伯勒 30460)

摘 要 透明材料用途广泛,但其在使用过程中会因结雾带来不便甚至经济损失,因此解决透明材料防雾问题具有重要意义。结合防雾的基本原理,综述了防雾材料的制备及近年来多功能防雾材料的研究现状和应用进展,指出了存在的问题,并对防雾材料的发展前景进行了展望。

关键词 防雾材料,亲水,疏水,多功能

中图分类号 TQ317.9

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0011-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.003

Research advance in multifunctional antifogging polymeric material

Yang Shuobing¹ Jia Rui¹ Li Ting¹ Zhang Lexing¹ Dong Weifu¹ Ming Weihua²

(1.Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids,Ministry of Education,School of Chemical and Material Engineering,Jiangnan University,Wuxi 214122;2.Department of Chemistry and Biochemistry,Georgia Southern University,Statesboro,Georgia 30460)

Abstract Transparent materials are widely used,but it will bring inconvenience and even economic loss due to fogging in the use process,so it is of great significance to solve the problem of antifogging of transparent materials. Based on the basic principle of antifogging,the preparation of antifogging materials,the research status and application progress of multifunctional antifogging materials in recent years were reviewed.The existing problems were pointed out,and prospected the development prospect of the materials.

Key words antifogging polymeric material,hydrophilicity,hydrophobicity,multifunction

随着生活水平的提高,透明材料已成为人们日常生活中不可分割的一部分,但是透明材料如眼镜、面罩、浴室玻璃、汽车前挡玻璃、相机镜头等由于环境中其他因素的影响,在使用过程中会结雾,给人们带来很多困扰,给生活造成不便,甚至造成重大的经济损失,因此研究如何解决透明材料防雾问题具有非常重要的作用^[1-3]。

传统的防雾手段主要有电热法^[4]和化学材料涂覆法^[5]。电热法主要依靠物理手段维持材料表面温度,应用局限性较大且造价高;化学材料涂覆法可控性高,造价较低,应用范围广,但材料涂覆表面与基材粘附力有限,存在涂覆层脱落的问题。近年来,在基材表面进行化学改性修饰如进行亲水型和疏水型改性,使其具有防雾性能发展迅速,引起了研究者广泛关注。同时,在对防雾材料进行改性的同时赋予

材料其他特殊功能,如易清洁、防霜、抗菌、自修复^[6-8]等功能,这不仅方便人们的日常生活,且能创造较大的经济效益。

笔者从亲水和疏水机理等方面,介绍了具有易清洁、抗菌、防霜、自修复等功能新型防雾材料的研究现状,并对其发展前景进行了展望。

1 防雾机理

当透明基材的表面温度小于周围水蒸汽的露点时,饱和的水蒸汽会骤冷并凝结成水珠落在基材表面,入射到基材表面的光线经过水珠发生折射和反射,导致透明基材的透光率降低。透明基材表面结雾有 2 个条件:

(1)外部环境及基材表面存在温差:外部环境存在一定量的水蒸汽且基材表面的温度低于环境中水

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51373070)

作者简介:杨铄冰(1998-),女,本科生,主要研究方向为高分子材料。

联系人:东为富(1976-),男,教授,从事功能高分子材料研究工作。

蒸汽的露点时,饱和水蒸汽会骤冷结成水珠。

(2)与基材表面的润湿性相关:固态、气态、液态三相之间的表面张力决定基材表面是否雾化。

当水滴与基材表面接触角在 $0\sim 30^\circ$ 之间时,水滴在基材表面可以完全浸润铺展为均一的水膜,这样就消除了分散的水滴对光的漫反射,不会影响视线。在这种情况下,虽然冷凝仍旧发生,但透明基材表面可以保持光学透明性,并且从垂直方向上观察,无法观测到表面形成的水膜。

处于疏水状态的基材表面对液体的润湿性较差或不润湿,此时表面接触角大于 90° ,疏水型防雾材料表面张力足够小,水珠易滚落,无法在材料表面停留,从而起到防雾作用。

2 防雾材料的类型

2.1 亲水型防雾材料

材料表面静态接触角小于 90° 时通常认为是亲水表面,当静态接触角小于 5° 时则为超亲水表面。水滴在亲水型材料表面可以完全浸润铺展为均一的水膜,消除了分散的水滴对光的漫反射,使光的透过率尽可能增大,从而起到防雾效果。亲水型防雾材料包括层层自组装材料、聚合物/无机复合材料、功能化聚合物材料等。

2.1.1 层层自组装材料

层层自组装材料主要通过层与层之间的静电作用力、氢键等相互作用,同时在沉积过程中可以控制层层自组装的沉积次数、厚度从而控制材料的透光率。

Hu 等^[9]使用丙烯酰胺改性壳聚糖和海藻酸醛,通过层层自组装的方法,制备一种新型防雾薄膜材料。采用该方法制备的多糖薄膜具有优异的生物降解性,安全无毒,亲水型的特点使得多糖薄膜在食品防雾包装领域有巨大的潜在应用价值。

2.1.2 聚合物/无机复合材料

Liu 等^[10]采用软模板法在玻璃基板上原位生长 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米球制备出防雾涂层,因含有大量无机 SiO_2 和 TiO_2 微球,因此涂层具有优异的亲水性和硬度,防雾性能优良。

Chang 等^[11]研制了一种具有特殊亲水/疏水双层结构的新型塑料基防水防雾涂料。该涂料的底层是由含双键的硅氧烷水解缩聚后与改性二氧化硅复合形成的有机-无机杂化材料,顶层使用由乳化剂 Tween-20、异佛尔酮二异氰酸酯和甲基丙烯酸羟乙酯合成的超亲水化合物,2 层之间依靠双键聚合,通

过紫外光固化,表现出优良的防雾性能。

2.1.3 功能化聚合物材料

Wang 等^[12]以含香豆素的光敏单体为原料,在紫外光下通过无规自由基溶液共聚合成两亲共聚物,然后在混合溶剂中自组装形成共聚物胶束,使用共聚物胶束作为乳化剂制备了耐水性防雾涂料。涂料的防雾性能源于共聚物之间疏水和亲水的平衡作用,以及共聚物链间交联网络之间的溶胀平衡。香豆素单体可以在紫外光照射下进行光交联以形成链间网络,从而有效避免使用化学交联剂,操作简单且环保。

Yao 等^[13]以丙烯酸、异佛尔酮二异氰酸酯、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、丙烯酸羟乙酯和 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙烯-2-甲基-2-甲基丙烯酸酯为单体,通过自由基聚合合成了双固化亲水丙烯酸酯聚合物,加入新型交联剂正硅酸四乙酯合成防雾涂层。当正硅酸四乙酯质量分数为 5.5% 时,大分子链段之间会形成一些 SiO_2 微球,并且发生微相分离,使得制备的涂层性能最佳。

杨钰冰等^[14]使用由叔胺硅氧烷与磺酸内酯开环制备得到的两性离子硅氧烷改性聚乙烯醇,通过聚合物层、粘合剂层、改性两性离子聚乙烯醇层复合得到亲水型防雾薄膜材料。此外,杨钰冰等^[15]还使用正硅酸四乙酯在聚乙烯醇的乙醇-水溶液中水解制备正硅酸四乙酯改性的聚乙烯醇,再由聚合物层、粘合剂层、正硅酸四乙酯改性聚乙烯醇层复合得到亲水型防雾薄膜材料。

2.2 疏水型防雾材料

处于疏水状态的基材表面对液体的润湿性较差或不润湿,此时表面接触角大于 90° 。构造疏水表面主要有 2 种方法:一种是构建规整的粗糙结构并对这些结构进行必要的化学修饰;另一种是引入低表面能的物质并使低表面能化合物朝基材的表面迁移。常见的低表面能物质主要包括含氟、硅的化合物。疏水型防雾材料表面张力足够小,水珠易滚落,无法在材料表面停留起到防雾效果。

2.2.1 氟硅改性防雾材料

王兵^[16]通过化学刻蚀法,首先用盐酸对铝片进行刻蚀,得到微米级的粗糙表面后在刻蚀表面浸涂纳米 SiO_2 粒子,得到微纳复合粗糙结构,再喷涂低表面能的氟硅改性聚酯树脂,得到超疏水表面。测试结果表明,该超疏水表面具有优良的抗结雾、抗结冰、抗结霜性能,同时机械稳定性良好。

王维等^[17]以正硅酸乙酯为原料,在酸性条件下

水解得到硅溶胶,然后用有机硅氧烷改性丙烯酸树脂,再用有机氟改性气相 SiO_2 ,最后与 TiO_2 等物质混合得到防雾材料。结果表明该材料不仅防雾效果显著,且防雾时效长。由于 TiO_2 具有自清洁作用,因此该防雾材料还具有良好的自清洁性能。

2.2.2 表面粗糙的防雾材料

Du 等^[18]在碱石灰玻璃表面通过一步水热法碱蚀刻工艺制备均匀的多孔抗蚀涂层,最佳蚀刻条件下,涂层最大透光率由 90.5% 提高到 98.5%。将 TiO_2 组分引入多孔涂层后,蚀刻玻璃具有自清洁(超亲水、光催化)和抗雾化性能。

张锋^[19]利用模板辅助化学气相沉积法分别在玻璃和铜网上构建了多孔状和纤维网状 SiO_2 薄膜。采用不同的基底,经过六甲基硅氧烷修饰后,得到超疏水表面,超疏水表面水接触角在 $158\sim 166^\circ$ 之间,水滚动角为 1° ,还具有较好的机械稳定性,能够抵挡 12L 的水流冲击和 40g 沙粒冲击。

2.2.3 仿生学防雾材料

最近越来越多的研究涉及仿生疏水材料,该类材料具有优良的防雾性能。Han 等^[20]以自然界中具有超疏水表面的典型生物(荷叶及飞蛾眼)为灵感,采用传统的紫外光刻技术,结合软复制技术和后续的喷涂技术,成功地设计和制备了具有超疏水表面的生物感生防雾薄膜。

Han 等^[21]借鉴典型地冰清绢蝶(Butler, 1866)翅膀鳞片的无雾特性,通过采用优化的生物模板辅助技术,设计并制备了一种单层 SiO_2 薄膜,这种薄膜具有基于玻璃基板的多尺度分层宝塔结构。由于亲水性化学成分(纳米 SiO_2)和仿生多尺度层次塔结构的协同作用,该薄膜在强雾条件下甚至保持了高透光率(95%),并能够几乎瞬间($<5\text{s}$)恢复到无雾状态。

3 多功能型防雾材料

3.1 易清洁防雾材料

王军军^[22]利用溶胶-凝胶法在玻璃基底上旋涂 SiO_2 和掺有聚乙二醇(PEG)的 TiO_2 -PEG 2000 溶胶,再通过退火处理制备了多孔 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜,该薄膜接触角在 0.16s 内即可降低到 5° 以下,可见光下具有稳定的超亲水特性和优良的自清洁效应,防雾性能优异。

Chen 等^[23]采用低成本的一步化学气相沉积法,在不作任何化学修饰的情况下,制备了具有超亲水性、高透明性、抗反射和自清洁性能的多功能涂

层,乳头状 SiO_2 纳米粒子良好的超亲水性和抑制反射性使涂层具有优异的防雾性能和透明性能,而且超亲水性赋予涂层自清洁功能。

Thompson 等^[24]制备了一种可用于太阳能电池装置的超亲水 SiO_2 纳米粒子,在不依赖光催化材料的条件下,超亲水 SiO_2 纳米粒子表现出自清洁效果,降低了因环境污染造成的损失和设备的维护成本。Gao 等^[25]采用溶胶-凝胶法将 TiO_2 涂覆到单壁碳纳米管网络结构上,成功制备了在紫外光照射下具有超亲水性和水下超疏油性能的单壁碳纳米管/ TiO_2 纳米复合薄膜,超亲水性使复合薄膜具备了防雾性能,纳米 TiO_2 光催化剂的应用赋予了防雾薄膜优异的抗污染和自清洁性能。

3.2 抗菌防雾材料

Zhao 等^[26-27]设计并制备了具有优异防雾、抗菌性能的聚合物涂层,利用部分季铵化的线性共聚物聚二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯和聚合的二醇二甲基丙烯酸酯形成半互穿网络结构,季铵化合物赋予涂层抗菌性能,雾滴在半互穿网络结构共聚物中快速地铺展开,而进入涂层的水分子在聚合物氢键的作用下形成结合水,从而避免了雾滴造成的光散射影响。这种聚合物涂层由于具有抗菌和防雾的双重功效,有望作为医疗设备中的透镜和透明食品包装材料。

TiO_2 是一种重要的高性能和高功能材料,其电学、光学及光化学特性非常突出, TiO_2 薄膜材料具有许多独特的性能,如高的光催化性、还原性,强杀菌抗菌性,表面超亲油、亲水性等,在水处理、气体净化、抗菌自洁等方面有着广阔的应用前景。

张欣宇等^[28]总结了多种 TiO_2 功能薄膜制备方法,如简单的活性纳米 TiO_2 粉末制膜法、基于溶胶-凝胶技术的制膜方法、物理或化学气相沉积法、电沉积法等等。

3.3 自修复防雾材料

Xu 等^[29]将透明质酸和支化聚乙烯亚胺逐层组装,然后浸入全氟辛酸磺酸的水溶液中,制备防油防雾膜。全氟辛酸磺酸涂层赋予透明质酸/支化聚乙烯亚胺薄膜防油性,同时薄膜能保持原有的亲水性,因此该薄膜具有出色的防雾能力。通过全氟辛酸磺酸和聚电解质的辅助迁移,防油防雾薄膜能够重复并自动修复由等离子刻蚀、切割或刮擦引起的损坏,从而保持防油性和透明性,延长薄膜使用寿命。

Zhang 等^[6]受到有效的氢键可以重组修复脱氧核糖核酸(DNA)的启发,使用一种基于部分交联的

聚乙烯醇(PVA)和聚丙烯酸(PAA)构建了自修复防雾薄膜,通过设计羟基与羧基的摩尔比,使得防雾薄膜保持丰富的游离羟基以及亲水性和吸湿性。研究表明,该薄膜具有优异的防雾和自修复性能。

3.4 防雾防霜材料

王凤平等^[30]研制了一种长效、无毒、经济实用的 BHJ-1 型绿色玻璃防雾剂,使用玻璃棒将防雾剂涂在普通玻璃表面。研究结果表明,BHJ-1 型防雾剂可以连续防雾 12d 以上,在 -20℃ 以下能保持玻璃表面不结霜。与此同时,涂有该防雾剂的玻璃透光性良好。

徐欢等^[31]通过硝酸-过氧化氢法制备纳米氧化铈(CeO_2)颗粒,以纳米 CeO_2 为原料制备了新型玻璃防雾防霜剂。纳米 CeO_2 粒径较小,能均匀地分散在溶剂中,不产生团聚现象。防雾剂不仅制备简单,而且防雾时间长达 20d 以上,防雾防霜效果好。

赵镛一等^[32]制备了一种涂料组合物,其具有优异的防雾性(温差 50℃ 饱和蒸汽可防雾 2min)、良好的耐磨性(铅笔硬度 2H、Taber 磨损率为 10% 左右)和防霜性能,且与基材具有良好的粘结性。这种涂料组合物包括:含环氧官能团的有机硅烷或其水解产物或其缩合产物;含氨基官能团有机硅烷或其水解产物或其缩合产物,甲基丙烯酸酯类单体;或丙烯酰胺类,含丙烯酸酯的有机硅烷的二元或三元共聚物;多官能团的丙烯酸酯以及自由基聚合引发剂、催化剂等。

Zhao 等^[26-27]设计并制备了具有防雾、抗菌功能的聚合物涂层,在 -16℃ 放置 24h 后,聚合物涂层表现出优异的防霜性能。

4 结语

根据防雾机理,防雾材料主要分为亲水型和疏水型。在对防雾材料进行改性的同时赋予材料其他特殊功能,如自清洁、防霜、抗菌、自修复等功能,这不仅方便人们的日常生活,而且可以创造较大的经济效益。防雾材料具有广阔的应用前景,未来防雾材料仍面临挑战,在保证材料优异防雾性能的同时,进一步提高材料的机械强度和防雾长期有效性十分必要。克服精细化实验带来的造价昂贵、条件苛刻的问题,将产品放大投入工业化生产以及后续的市场应用也是目前需要面对的重要挑战。

参考文献

[1] Zhao J, Song L, Ming W. Antifogging and frost-resisting poly-

meric surfaces[J]. *Advances in Polymer Science*, 2017, 42: 1-30.

[2] 李永月, 闫坤, 马敬红, 等. MAA-HEMA-APEG 共聚物的合成及其涂层性能[J]. *功能高分子学报*, 2016, 29(2): 227-232.

[3] 张刚, 崔占臣, 杨柏. 透明材料的表面改性与防雾防霜性[J]. *功能高分子学报*, 2000, 13(1): 97-102.

[4] Zhang T, Yu Q, Wang J, et al. Design and fabrication of a renewable and highly transparent multilayer coating on poly (lactic acid) film capable of UV-shielding and antifogging[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(13): 4577-4584.

[5] Kengo M, Chie T, Yukari M, et al. Chitin-nanofibers extracted from crab shells in broadband visible anti-reflection coatings with controlling layer-by-layer deposition and the application for durable anti-fog surfaces[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 31951-31958.

[6] Zhang X, He J. Hydrogen-bonding-supported self-healing antifogging thin films[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 9227-9231.

[7] Lee H, Alcaraz M L, Rubner M F, et al. Zwitter-wettability and antifogging coatings with frost-resisting capabilities[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(3): 2172-2185.

[8] Huang K T, Yeh S B, Huang C J. Surface modification for superhydrophilicity and underwater superoleophobicity: applications in anti-fog, underwater self-cleaning and oil-water separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7: 21021-21029.

[9] Hu B, Chen L Z, Lan S, et al. Layer-by-layer assembly of polysaccharide films with self-healing and anti-fogging properties for food packaging applications[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1: 3733-3740.

[10] Liu F, Shen J, Zhou W, et al. In situ growth of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanospheres on glass substrates via solution impregnation for antifogging[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(26): 15992-15996.

[11] Chang C C, Huang F H, Chang H H, et al. Preparation of water-resistant antifog hard coatings on plastic substrate[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2012, 28(49): 17193-17201.

[12] Wang F, Yang X W, Zhang L L. Novel macromolecular emulsifiers as coatings with water - tolerant antifogging properties based on coumarin - containing copolymeric micelles[J]. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2017, 302: 1700173-1700178.

[13] Yao Bolong, Zhao Haiping, Wang Likui, et al. Synthesis of acrylate-based UV/thermal dual-cure coatings for antifogging[J]. *Journal of Coatings Technology & Research*, 2018: 149-158.

[14] 杨砾冰, 贾睿, 东为富, 等. 一种长效防雾防霜薄膜及其制备方法: 中国, 2018111200029[P]. 2018-09-26.

[15] 杨砾冰, 东为富, 李婷, 等. 一种长久防雾薄膜及其制备方法: 中国, 2018111185368[P]. 2018-09-26.

[16] 王兵. 氟硅改性聚酯低表面能涂层的制备与应用性能[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.

(下转第 18 页)