

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 3 月 17 日 (17.03.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/037403 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09D 183/07 (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)
C09D 183/05 (2006.01) *C09K 3/18* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/089720
- (22) 国际申请日: 2014 年 10 月 28 日 (28.10.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410460735.2 2014 年 9 月 11 日 (11.09.2014) CN
- (71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。
- (72) 发明人: 袁晓燕 (YUAN, Xiaoyan); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 陶超 (TAO, Chao); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 朱孔营 (ZHU, Kongying); 中国天津

市河东区十三经路 3 号, Tianjin 300072 (CN)。 罗程
峰 (LUO, Chenghao); 中国天津市南开区卫津路 92
号, Tianjin 300072 (CN)。 赵蕴慧 (ZHAO, Yunhui);
中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072
(CN)。 李晓晖 (LI, Xiaohui); 中国天津市南开区卫
津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 张凯强 (ZHANG,
Kaiqiang); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin
300072 (CN)。

(74) 代理人: 天津市北洋有限责任专利代理事务所
(BEI&OCEAN); 中国天津市南开区鞍山西道时代
公寓 A 座 603, Tianjin 300193 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保
护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[见续页]

(54) Title: FLUORINATED POSS COMPOSITE ORGANOSILICON COATING, PREPARATION METHOD AND ANTI-ICING APPLICATION

(54) 发明名称: 一种氟化 POSS 复合有机硅涂层及制备方法与防覆冰应用

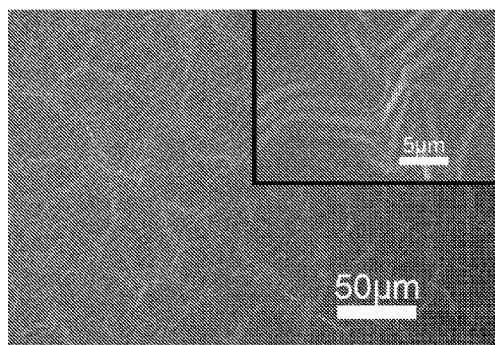


图 1 / Fig.1

(57) Abstract: Disclosed are a fluorinated POSS composite organosilicon coating, preparation method and anti-icing application. The coating is prepared by combining fluorinated POSS having eight vertices respectively containing silicon-hydrogen bonds and fluorine-containing alkyl chains with organosilicon and curing and film-forming via a silicon-hydrogen addition reaction. The fluorinated POSS is introduced into a bi-component organosilicon system, and forms the coating with hydrogenous polysiloxane and ethenyl polysiloxane. The pull of the low surface energy fluorine-containing alkyl chains causes the fluorinated POSS to become enriched at a coating surface, and regular micro-nano wrinkles are generated on the coating surface and cooperate with the lubricating action of the hydrogenous polysiloxane on the coating surface, thus reducing a water contact angle hysteresis and an ice shearing strength of the coating surface. The present invention has an easily obtained material, a simple method and a controllable condition; the water contact angle hysteresis of the prepared coating layer can be as low as 2°, and the ice shearing strength can be as low as 20kPa; thus, the anti-icing coating layer effectively reduces ice coverage.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2016/037403 A1



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW。

HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG)。

- (84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明公开了一种氟化 POSS 复合有机硅涂层及制备方法与防覆冰应用; 该涂层是通过将八个顶点分别含有硅氢键和含氟烷基链的氟化 POSS 与有机硅复合, 并通过硅氢加成反应固化成膜来实现的。将上述氟化 POSS 引入双组分有机硅体系中, 使之与含氢聚硅氧烷和乙烯基聚硅氧烷一起形成涂层, 由于低表面能含氟烷基链的牵引, 使得氟化 POSS 在涂层表面富集, 并使得涂层表面产生微纳米尺度的规则褶皱, 其与含氢聚硅氧烷在涂层表面起到的润滑作用协同, 从而减小涂层表面的水接触角滞后和冰剪切强度。本发明材料易得, 方法简便, 条件可控, 所制备的涂层水接触角滞后可低至 2°, 冰剪切强度可低至 20kPa, 作为防覆冰涂层可有效减少覆冰。

一种氟化 POSS 复合有机硅涂层及制备方法与防覆冰应用

技术领域

5 本发明涉及一种氟化多面体低聚倍半硅氧烷(氟化 POSS)与有机硅复合制备防覆冰涂层的方法。

背景技术

结冰、凝霜现象会给人类的日常生活造成极大不便和危害,如供电线路故障和飞机结冰造成的灾难等。解决这一问题有防冰(涂覆防覆冰涂层等)和除冰(通过外力、喷洒除冰剂、10 加热等方法直接除冰)两类方式。其中,防覆冰涂层是一类重要且有效的防冰方法。目前防覆冰涂层主要采取低表面能材料、超疏水表面以及润滑层防冰等手段。

有机硅材料是一类常用的低表面能防冰材料。美国专利 US 20070254170 曾提出 NuSil®R2180 是一种耐腐蚀的防覆冰涂层材料(Hoover KL, Watson CR, Putnam JW, Dolan RC, Bonarrigo BB, Kurz PL, Weisse MA. Erosion resistant anti-icing coatings. US 20070254170, 15 2007)。美国专利 US 7514017 公开了一种以有机硅等疏水材料为基体树脂,并含有有机硅相变材料的防覆冰涂层(Bhamidipati MV. Methods and compositions for inhibiting surface icing. US 7514017, 2009)。美国专利 US 6702953 中提出了一种防覆冰涂层的溶胶-凝胶制备过程,该涂层基体是有机硅交联形成的“互穿网络结构”,体系中含有多元醇等抑冰剂(Simendinger WH, Miller, SD. Anti-icing composition. US 6702953, 2004)。Dow Corning 公司20 的 Sylgard®184 有机硅树脂可作为基体树脂用作防覆冰涂层材料,它是由含氢聚硅氧烷(A 组分)和聚甲基乙基硅氧烷(B 组分)为主要组分,基于硅氢加成反应进行交联固化的有机硅产品(Alizadeh A, Bahadur V, Shang W, Zhu Y, Buckley D, Dhinojwala A, Sohal M. Influence of substrate elasticity on droplet impact dynamics. Langmuir, 2013, 29: 4520-4524)。

除了低表面能材料防冰,润滑防冰机理由于其能够有效减小冰剪切强度而引起研究人25 员的广泛关注,例如 Aizenberg 等人提出的润滑液体填充多孔表面(SLIPS)的概念。SLIPS 的原理是利用毛细作用,将一种与水不互溶的低表面能含氟有机液体封锁在表面拓扑结构中,得到分子水平的光滑表面,以减小表面的接触角滞后和冰剪切强度(Mishchenko L, Hatton B, Bahadur V, Ashley Taylor J, Krupenkin T, Aizenberg J. Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets. ACS Nano, 2010, 4:30 7699-7707)。美国专利 US 20140147627 中公布了一种制备 SLIPS 表面的方法,利用全氟有

机物或有机硅化合物作为润滑液润湿并附着在粗糙基材表面，形成一层稳定的润滑层，基材有一定拓扑结构或由多孔材料构成，基材材料的选择非常广泛，包括聚四氟乙烯、环氧树脂、聚酯等高分子材料，铝等金属材料以及无机陶瓷材料(Aizenberg J, Aizenberg M, Kang SH, Kim P, Tang KY, Wong TS. Slippery surfaces with high pressure stability, optical transparency, and self-healing characteristics. US 20140147627, 2014)。

含氟聚合物是一类低表面能材料，常用于疏水、疏油改性，在防冰方面也有应用。例如，中国专利 CN 102205680 B 公布了一种防覆冰复合涂层，共包含三层，内层为有机硅改性环氧树脂层，中间层为聚电解质盐层，外层为氟硅改性的丙烯酸酯层（黄驰，李岩，胡铭杰，赵宇明，刘兴海，黎小林，黄荣华，罗运柏. 一种防覆冰涂层及其制备方法. CN 102205680 B, 2014）。

多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)是一类有机-无机杂化分子，其中央是无机内核，八个顶点为有机基团，通过分子设计可以合成含有不同官能团的 POSS 分子。八个顶点为有机含氟基团的 POSS 分子为低表面能的、功能性的、纳米尺度的有机-无机杂化分子。

氟化 POSS 近年来引起了研究人员的广泛关注。中国专利 CN 101029137 A 中公布了一种氟化 POSS 丙烯酸酯嵌段共聚物树脂及其合成方法，该聚合物膜有一定的疏水性能，并具有一定的硬度（戴李宗，陈江枫，许一婷，邓远名，彭小亮. 一种含氟 POSS 丙烯酸酯嵌段共聚物树脂及其合成方法. CN 101029137 A, 2007）。中国专利 CN 101875707 A 公布了一种氟化 POSS 丙烯酸酯共聚物以及含有该共聚物涂层的制备方法，所得到的涂层具有低表面能和高防污能力（冷世伟，胡文，吴平. 一种含氟 POSS 丙烯酸酯共聚物及其制备方法与一种涂料. CN 101875707 A, 2010）。Mabry 等人成功合成了八个顶点均为九氟己基或十三氟辛基或十七氟癸基的氟化 POSS，并通过研究发现氟化 POSS 是一类最疏水的晶体材料(Mabry JM, Vij A, Iacono ST, Viers BD. Fluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxanes (F-POSS). Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47: 4137-4140)。Golovin 等人将十七氟癸烷基 POSS 喷涂至具有微米级柱状规则排列拓扑结构的聚二甲基硅氧烷表面，得到了超疏水且超疏油的表面(Golovin K, Lee DH, Mabry JM, Tuteja A. Transparent, flexible, superomniphobic surfaces with ultra-low contact angle hysteresis. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52: 13007-13011)。Meuler 等人将十七氟癸烷基 POSS 分别与 Tecnoflon 氟橡胶或聚甲基丙烯酸乙酯在 Asahiklin 溶剂中共混后旋涂至钢板表面，结果显示冰粘附强度分别较 Tecnoflon 氟橡胶表面或聚甲基丙烯酸乙酯表面明显下降，当共混组成为 80wt%聚甲基丙烯酸乙酯和 20wt%十七氟癸烷基 POSS 时，冰粘附强度和接触角滞后

达到最小值, 分别为 165kPa 和 5.6°, 表明氟化 POSS 有利于提高涂层的防覆冰性能, 在防覆冰领域有应用前景(Meuler AJ, Smith JD, Varanasi KK, Mabry JM, McKinley GH, Cohen RE. Relationships between water wettability and ice adhesion. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2: 3100-3110)。

5 表面褶皱在薄膜表面微纳结构的引入方面有广泛应用, 因此, 对褶皱的研究受到越来越多的关注。比如, 蒋雪松课题组以含有 2 个十七氟癸基丙烯酸酯基团和 6 个巯基的 POSS (F-POSS-SH)为交联剂, 以环氧树脂为基材, 利用光固化制备薄膜。该体系中由于低表面能的 F-POSS-SH 的迁移作用产生了双层交联体系, 其表面层通过点击化学反应交联固化, 基层通过光引发 C=C 之间反应交联固化, 两层不同的交联方式使得表面产生了可控的褶皱形貌(Gan Y, Jiang X, Yin J. Self-wrinkling patterned surface of photocuring coating induced by the fluorinated POSS containing thiol groups (F-POSS-SH) as the reactive nanoadditive. Macromolecules, 2012, 45: 7520-7526)。Yagüe 等人通过化学气相沉积(iCVD)的方法在双轴预拉伸的 PDMS 表面沉积一层硬质涂层来形成表面有规律的褶皱图案(Yagüe JL, Yin J, Boyce MC, Gleason KK. Design of ordered wrinkled patterns with dynamically tuned properties. Physics Procedia, 2013, 46: 40-45)。

虽然对氟化 POSS 的合成以及应用的研究越来越多, 但低表面能的氟化 POSS 作为共交联剂, 在防覆冰涂层方面的应用却鲜有涉及, 并且, 未见将低表面能的氟化 POSS 与润滑防冰机理相结合的案例。本发明将低表面能的氟化 POSS 作为共交联剂引入到有机硅基体中, 通过交联程度的调控实现涂层表面的微纳米尺度褶皱化; 此外, 通过体系中存在的低分子量含氢聚硅氧烷实现冰层-润滑层-固体涂层表面的三相接触面, 相对减少冰体与涂层固体表面的接触面, 表面褶皱化和润滑层的结合使得涂层的冰粘附强度大大降低, 显著提高防覆冰效果。

发明内容

25 本发明的目的在于制备一种氟化多面体低聚倍半硅氧烷(氟化 POSS)复合有机硅防覆冰涂层, 本发明中材料易得, 制备方法简便, 反应条件可控。

本发明公开的一种氟化多面体低聚倍半硅氧烷(氟化 POSS)复合有机硅涂层, 是通过将八个顶点分别含有硅氢键和含氟烷基链的氟化多面体低聚倍半硅氧烷(氟化 POSS)与有机硅复合, 并通过硅氢加成反应固化成膜来实现的。将氟化多面体低聚倍半硅氧烷引入双组分有机硅体系中, 使之与含氢聚硅氧烷和乙烯基聚硅氧烷一起形成涂层, 由于低表面能含

氟烷基链的牵引,使得氟化 POSS 在涂层表面富集,并使得涂层表面产生微纳米尺度的规则褶皱,从而减小涂层表面的接触角滞后和冰剪切强度。

上述氟化多面体低聚倍半硅氧烷(氟化 POSS)复合有机硅防覆冰涂层,以乙烯基聚硅氧烷为基体材料,含氢聚硅氧烷参与交联反应并同时起润滑作用,使水/冰与固体涂层在涂层表面发生润滑。表面微纳尺度的拓扑结构能够减小水或冰与表面的接触面积,从而有利于防冰性能的提高。

本发明的目的通过以下技术方案实现,将氟化 POSS 与有机硅材料复合形成防覆冰涂层。其组成及各组成质量百分比为(各组分质量百分比之和为 100%):

氟化 POSS: 1~25%;

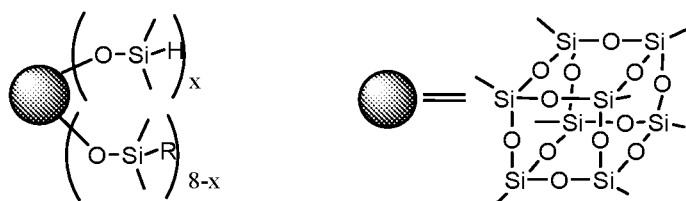
含氢聚硅氧烷: 5~30%;

乙烯基聚硅氧烷: 10~50%;

催化剂: 0.0001%;

余量为溶剂。

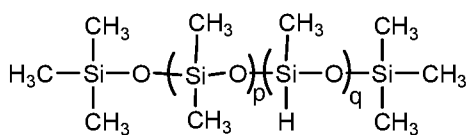
上述氟化 POSS 的结构式为:



式 1

式中, x 表示氟化 POSS 中剩余硅氢键的个数, $2 \leq x \leq 6$, 由 $^1\text{H-NMR}$ 分析得到。R 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}_f$, 其中 $y=3, 5, 7$ 或 9 , R_f 为 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CHF}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 中的一种。 x 由 $^1\text{H-NMR}$ 分析得到,即通过氟化 POSS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中 $-\text{SiH}$ 中 H 与 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 中亚甲基上两个 H 特征峰的积分面积进行计算而得,为若干氟化 POSS 分子结果的平均值。

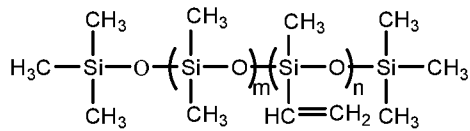
上述含氢聚硅氧烷的结构式为:



式 2

式中, $p/q=1\sim 5$ 。含氢聚硅氧烷的分子量为 $2000\sim 3000\text{g/mol}$ 。

上述乙烯基聚硅氧烷的结构式为:



式 3

式中, $m/n=5\sim 10$ 。乙烯基聚硅氧烷的分子量为 25000~30000g/mol。

上述氟化 POSS 复合有机硅防覆冰涂层, 所用催化剂为 Karstedts 催化剂或氯铂酸催化剂中的一种。

- 5 上述氟化 POSS 复合有机硅防覆冰涂层, 所用溶剂为甲苯、二甲苯、三氟甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷和四氢呋喃中的一种。

上述氟化 POSS 复合有机硅防覆冰涂层的制备方法如下:

- 将氟化 POSS 与含氢聚硅氧烷、乙烯基聚硅氧烷、催化剂和溶剂按上述质量百分比配成溶液, 超声搅拌 1~2h 使溶液呈均匀透明状; 取一定量溶液涂覆在基板表面, 室温下表
10 干, 随后放入 80~120°C 鼓风烘箱中交联 2~4h 成膜, 得到氟化 POSS 复合有机硅防覆冰涂层。

涂覆方法可以采用滴涂、利用旋涂仪旋涂、喷涂或者浸涂等。

- 对于含有硅氢键和含氟烷基链的氟化多面体低聚倍半硅氧烷(氟化 POSS)原料, 可以采用 Dutkiewicz M, Maciejewski H, Marciniec B, Karasiewicz J. New fluorocarbofunctional
15 spherosilicates: synthesis and characterization. Organometallics, 2011, 30: 2149-2153 的如下方法制备:

- 称量一定质量的二甲基硅烷基笼形聚倍半硅氧烷与全氟正烯烃或氟烷基甲基丙烯酸酯, 加入反应器中, 利用甲苯、二甲苯、三氟甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷或四氢呋喃中的一种作为溶剂溶解, 配成 10~50wt% 的溶液, 加入磁子, 打开磁力搅拌, 通 N_2 气 30min 除
20 去体系中的空气。接着加入 Karstedts 催化剂或氯铂酸催化剂在 20~100°C 下反应 36~72h, 产率 98%。待反应结束, 利用减压旋蒸的方法除去残留溶剂, 得到氟化多面体低聚倍半硅氧烷, 即氟化 POSS。

疏水、防冰性能测试以及褶皱形貌观察方法如下:

- 利用接触角测试仪测试涂层的前进角、后退角等润湿性数值, 并计算接触角滞后数值,
25 接触角测试仪型号为上海中晨仪器设备有限公司 JC2000D, 接触角计算利用五点拟合法。前进角/后退角测试方法如下: 将 5 μL 水滴固着在涂层表面, 以 0.1 $\mu\text{L/s}$ 的速度连续滴加/吸出液体, 直到液滴与涂层表面任一侧接触线移动, 此时该侧接触角数值即为前进角/后退角数值, 两者之差即接触角滞后数值。

利用侧推法、使用推拉力计以及冷台对涂层进行冰剪切强度测试。测试过程如下: 每

组样品取 10 个，放置于冷台上，将用 1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷进行疏水处理过的底面直径为 1cm 的玻璃圆柱放置于涂层表面，滴入 450 μ L 超纯水，水与样品接触面积为 $S=78.5\text{mm}^2$ 。在冷台上面放置有机玻璃罩，并通入 N_2 气防止结霜。将冷台以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度降温至 -15°C 并保温 2h，使得超纯水在涂层表面结冰成柱。将推拉力计固定在电移动台上，
5 推拉力计探头与涂层表面距离不大于 2mm，以 0.5mm/s 的速度向前推动，记录从开始接触玻璃圆柱到冰柱被推离涂层表面的最大剪切力 F ，并计算冰剪切强度 $\sigma = F/S$ 。推拉力计型号为日本 Imada ZP-500N，10 个样品取平均值。

利用日本日立公司的 S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)和广州本原纳米仪器有限公司的 CSPM5500 低温型原子力显微镜(AFM)检测涂层表面的褶皱形貌，其中，SEM 放大倍
10 数为 400~5000，AFM 运行模式为轻敲模式。

本发明中所制备涂层中氟化 POSS 的作用以及褶皱形成的原因如下：氟化 POSS 的引入为涂层提供了低表面能和微纳米尺度的粗糙度。而且，本发明中氟化 POSS 具有反应活性，可以作为交联剂参与交联反应。另外，氟化 POSS 中含氟烷基链由于表面能低的缘故牵引 POSS 分子迁移至表面并在表面富集，使得其在涂层内部分布较少，逐渐形成双层
15 交联结构，表面层由氟化 POSS 与乙烯基聚硅氧烷组成，基层由含氢聚硅氧烷和乙烯基聚硅氧烷组成。由于双层交联结构的形成完全依赖氟化 POSS 的自聚集，其分界线并不明显，在基层也有痕量氟化 POSS 随深度变化梯度分布。两层交联程度不同，加之 POSS 分子本身具有一定刚性，两层之间软硬程度也不同，导致两层间应力不同而产生向内收缩的内应力，最终致使表面出现微纳级别的褶皱。褶皱形貌与 POSS 分子共同为涂层提供了微纳米
20 尺度的粗糙度，使得冰与固体表面接触面积减小，且冰与涂层表面的结合力下降。

本发明中润滑作用如下：涂层内部交联不完全，其中仍含有具有流动性的低分子量聚硅氧烷被封锁在涂层内部或者储存在具有微纳结构褶皱的表面层中起润滑作用，使水/冰与固体涂层在涂层表面发生润滑，从而获得极小的水接触角滞后和冰剪切强度。其中，由于所形成的双层交联结构中，表面层中的氟化 POSS 在加热过程中迅速与乙烯基聚硅氧烷交
25 联固化，而基层的含氢聚硅氧烷由于传热过程的延迟与剩余的有机硅氧烷交联，但由于双键含量的限制会有一部分小分子含氢硅油未交联完全，其含量通过氟化 POSS、含氢聚硅氧烷和乙烯基聚硅氧烷的投料量以及官能配比进行控制。

Meuler 等人对一系列低表面能的聚合物涂层以及聚合物/POSS 复合涂层的水前进角、后退角以及冰剪切强度进行了测试，结果显示大多数涂层的冰剪切强度在 165~510kPa 之
30 间，水接触角滞后为 $5.6\sim 44.6^\circ$ (Meuler AJ, Smith JD, Varanasi KK, Mabry JM, McKinley GH,

Cohen RE. Relationships between water wettability and ice adhesion. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2: 3100-3110)。SLIPS 表面冰剪切强度可低至 40kPa (Mishchenko L, Hatton B, Bahadur V, Ashley Taylor J, Krupenkin T, Aizenberg J. Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets. ACS Nano, 2010, 4: 7699-7707)。在本发明中氟化 POSS 与有机硅材料和液体润滑剂协同作用, 使得本发明的氟化 POSS 与有机硅复合涂层拥有极小的接触角滞后和冰剪切强度。其中, 水接触角滞后可低至 2°, 冰剪切强度可低至 20kPa, 可以有效应用于疏水、防冰涂层方面。

附图说明

图 1: 实施例 1 的涂层 SEM 照片。

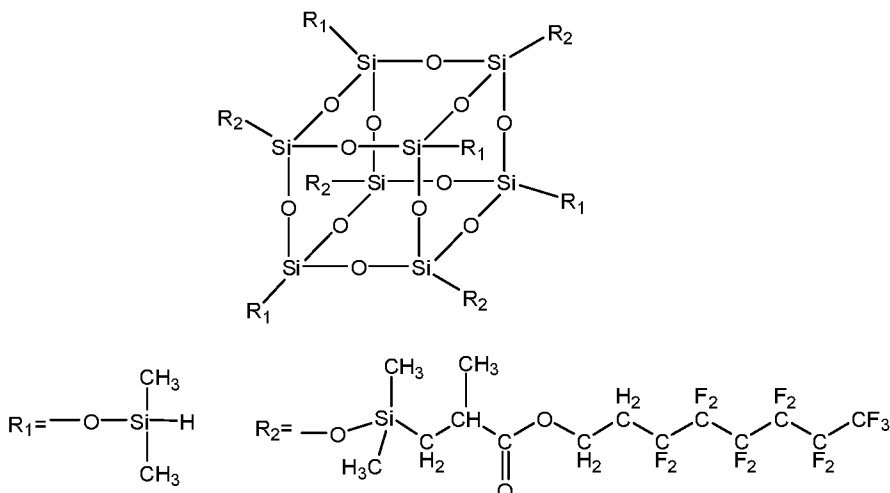
具体实施方式

下面结合具体实例进一步说明本发明的技术方案。

实施例 1:

(1) 氟化 POSS 的制备:

将 20g 二甲基硅烷基笼形聚倍半硅氧烷与 34g 甲基丙烯酸十三氟辛酯加入三口瓶中, 加入 54g 甲苯配成 50 wt% 的溶液, 加入磁子, 打开磁力搅拌, 通 N₂ 气 30min 除去体系中的空气。接着加入 50μg Karstedts 催化剂在 60°C 下反应 48h。待反应结束, 利用减压蒸馏的方法除去残留溶剂, 得到粗产物, 再将粗产物在真空干燥箱中真空干燥 24h, 得到氟化 POSS, 即四({3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛氧基羰基-甲基乙基}二甲基硅烷基)四(二甲基硅烷基)笼形聚倍半硅氧烷, 其结构式为



(2)氟化 POSS 复合有机硅防覆冰涂层的制备:

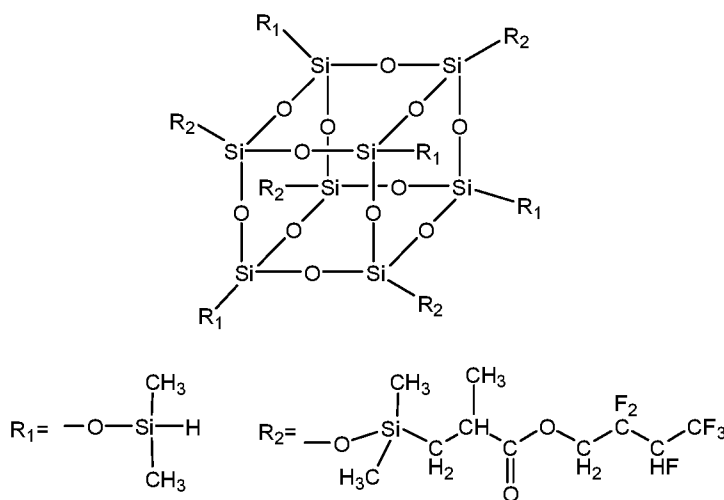
将 10g 上述得到的氟化 POSS 与 10g 聚甲基氢硅氧烷 (分子量为 2000~2500g/mol, $p/q=1$)、10g 聚甲基乙烯基硅氧烷 (分子量为 25000~28000g/mol, $m/n=5$) 加入烧杯中, 溶于 70g 三氟甲苯配成浓度为 30wt% 的溶液, 加入 100 μ g Karstedts 催化剂。超声搅拌 1h, 溶液呈均匀透明状。取 26mL 溶液滴涂至 20cm $\times$ 20cm 铝板表面。室温下表干 1h。随后, 将基板放入烘箱中交联, 设定温度为 80 $^{\circ}$ C, 交联时间为 3h, 最终获得氟化 POSS 与有机硅材料复合涂层。

所得涂层水接触角滞后为 2 $^{\circ}$, 冰剪切强度为 25kPa, 水接触角为 105 $^{\circ}$ 。利用 SEM 和 AFM 能够观察到宽度在 1.2 μ m 左右, 褶皱间距在 1.1 μ m 左右的褶皱图案。图 1 所示为该涂层的 SEM 照片。

实施例 2:

(1)氟化 POSS 的制备:

将 20g 二甲基硅烷基笼形聚倍半硅氧烷与 19.6g 甲基丙烯酸六氟丁酯加入三口瓶中, 加入 356.4g 甲苯配成 10wt% 的溶液, 加入磁子, 打开磁力搅拌, 通 N₂ 气 30min 除去体系中的空气。接着加入 50 μ g Karstedts 催化剂在 20 $^{\circ}$ C 下反应 72h。待反应结束, 利用减压蒸馏的方法除去残留溶剂, 得到粗产物, 再将粗产物在真空干燥箱中真空干燥 24h, 得到氟化 POSS, 即四({2,2,3,4,4,4-六氟丁氧基羰基-甲基乙基}二甲基硅烷基)四(二甲基硅烷基)笼形聚倍半硅氧烷, 其结构式为



(2)氟化 POSS 复合有机硅防覆冰涂层的制备:

将 25g 上述得到的氟化 POSS 与 25 g 聚甲基氢硅氧烷（分子量为 2000~2500g/mol, p/q=1）、25g 聚甲基乙烯基硅氧烷（分子量为 25000~28000g/mol, m/n=5）加入烧杯中，溶于 25g 三氟甲苯配成浓度为 75wt% 的溶液，加入 100 μ g 氯铂酸催化剂。超声搅拌 1 h，溶液呈均匀透明状。取 11mL 溶液滴涂至 20cm $\times$ 20cm 铝板表面，室温下表干 1h。随后，将

5 基板放入烘箱中交联，设定温度为 80 $^{\circ}$ C，交联时间为 4h，最终获得氟化 POSS 与有机硅材料复合涂层。

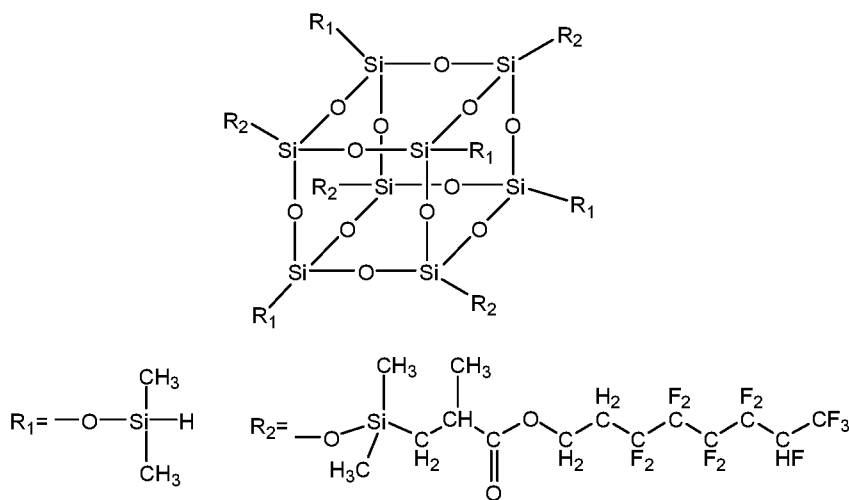
所得涂层水接触角滞后为 5 $^{\circ}$ ，冰剪切强度为 49kPa，水接触角为 103 $^{\circ}$ 。利用 SEM 和 AFM 能够观察到宽度在 600nm 左右，褶皱间距在 600nm 左右的褶皱。

10 实施例 3:

(1) 氟化 POSS 的制备:

将 20g 二甲基硅烷基笼形聚倍半硅氧烷与 31.4g 甲基丙烯酸十二氟庚酯加入三口瓶中，加入 205.6g 甲苯配成 20wt% 的溶液，加入磁子，打开磁力搅拌，通 N₂ 气 30min 除去体系中的空气。接着加入 50 μ g Karstedts 催化剂在 30 $^{\circ}$ C 下反应 72h。待反应结束，利用减压蒸馏的方法除去残留溶剂，得到粗产物，再将粗产物在真空干燥箱中真空干燥 24h，得到氟化 POSS，即四({2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚氧基羰基-甲基乙基}二甲基硅烷基)四(二甲基硅烷基)笼形聚倍半硅氧烷，其结构式为

15



20 (2) 氟化 POSS 复合有机硅防覆冰涂层的制备:

将 20 g 上述得到的氟化 POSS 与 10g 聚甲基氢硅氧烷（分子量为 2000~2500g/mol, p/q=1）、40g 聚甲基乙烯基硅氧烷（分子量为 25000~28000g/mol, m/n=5）加入烧杯中，溶于 30g 三氟甲苯配成浓度为 70wt% 的溶液，加入 100 μ g Karstedts 催化剂。超声搅拌 2h，溶

液呈均匀透明状。取 15mL 溶液滴涂至 20cm×20cm 铝板表面，室温下表干 1h。随后，将基板放入烘箱中交联，设定温度为 90℃，交联时间为 3h，最终获得氟化 POSS 与有机硅材料复合涂层。

所得涂层水接触角滞后为 4.5°，冰剪切强度为 40kPa，水接触角为 104°。利用 SEM 和 AFM 能够观察到宽度在 900nm 左右，褶皱间距在 950nm 左右的褶皱。

实施例 4:

(1)氟化 POSS 的制备:

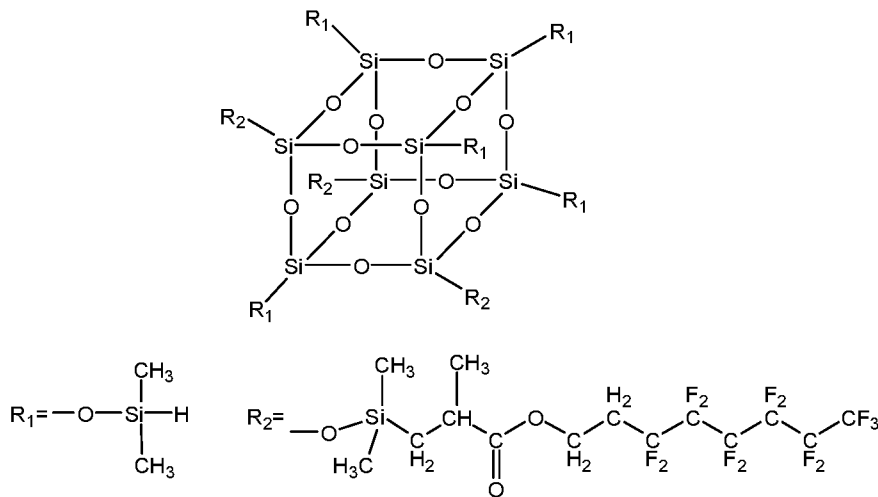
将 20g 二甲基硅烷基笼形聚倍半硅氧烷与 25.5g 甲基丙烯酸十三氟辛酯加入三口瓶中，加入 166g 甲苯配成 30wt%的溶液，加入磁子，打开磁力搅拌，通 N₂ 气 30min 除去体系中的空气。接着加入 50μg Karstedts 催化剂在 40℃ 下反应 72h。待反应结束，利用减压蒸馏的方法除去残留溶剂，得到粗产物，再将粗产物在真空干燥箱中真空干燥 24h，得到氟化 POSS，即三({3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛氧基羰基-甲基乙基}二甲基硅烷基)五(二甲基硅烷基)笼形聚倍半硅氧烷，接上含氟基团个数计算方法如下：如表 1 所示：

表 1

化学位移	化学基团	平均每个氟化 POSS 分子中 H 个数
0.17	Si(CH ₃) ₂	48H
0.83, 1.06	SiMe ₂ CH ₂	6H
1.22	CH ₃	9H
2.51	CHCO	3H
4.33	OCH ₂	6H
4.42	CH ₂	6H
4.72	SiH	5H

化学位移在 0.83 或 1.06 处特征峰的峰面积与化学位移在 4.72 处的 SiH 中 H 的特征峰的峰面积之比为两种 H 个数之比，即八个顶点中含氟基团与 SiH 基团个数之比，两种基团总数为 8，经计算可得平均每个氟化 POSS 分子八个顶点所含含氟基团的个数为 3，其他实施例中计算方法同上。

其结构式为



(2) 氟化 POSS 复合有机硅防覆冰涂层的制备:

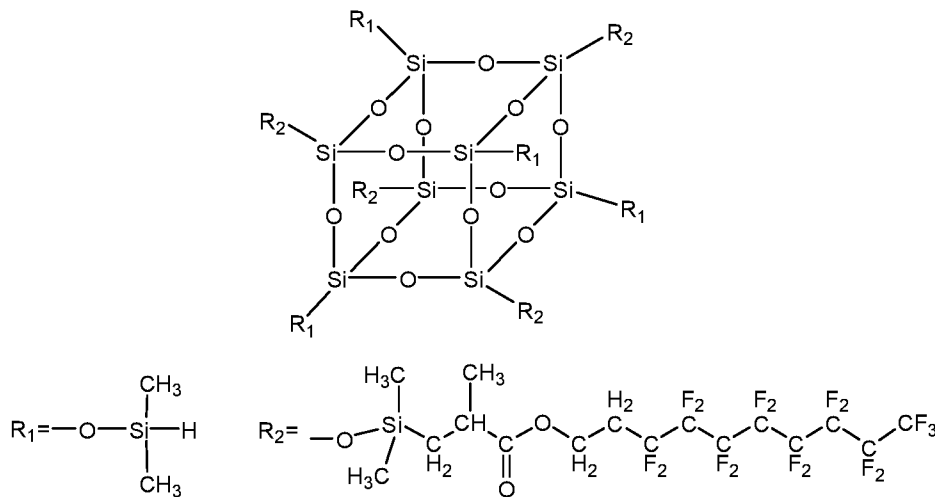
将 9g 上述得到的氟化 POSS 与 21g 聚甲基氢硅氧烷（分子量为 2000~2500g/mol, p/q=1）、30g 聚甲基乙烯基硅氧烷（分子量为 25000~28000g/mol, m/n=5）加入烧杯中，溶于 40g 二甲苯配成浓度为 60wt% 的溶液，加入 100 μ g 氯铂酸催化剂。超声搅拌 1h，溶液呈均匀透明状。取 13mL 溶液滴涂至 20cm $\times$ 20cm 铝板表面，室温下表干 1h。随后，将基板放入烘箱中交联，设定温度为 100 $^{\circ}$ C，交联时间为 3h，最终获得氟化 POSS 与有机硅材料复合涂层。

所得涂层水接触角滞后为 3 $^{\circ}$ ，冰剪切强度为 20kPa，水接触角为 105 $^{\circ}$ 。利用 SEM 和 AFM 能够观察到宽度在 1.1 μ m 左右，褶皱间距在 1.1 μ m 左右的褶皱。

实施例 5:

(1) 氟化 POSS 的制备:

将 20g 二甲基硅烷基笼形聚倍半硅氧烷与 41.8g 甲基丙烯酸十七氟癸酯加入三口瓶中，加入 92.7g 甲苯配成 40wt% 的溶液，加入磁子，打开磁力搅拌，通 N₂ 气 30 min 除去体系中的空气。接着加入 50 μ g Karstedts 催化剂在 50 $^{\circ}$ C 下反应 72h。待反应结束，利用减压蒸馏的方法除去残留溶剂，得到粗产物，再将粗产物在真空干燥箱中真空干燥 24h，得到氟化 POSS，即四({3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸氧基羰基-甲基乙基}二甲基硅烷基)四(二甲基硅烷基)笼形聚倍半硅氧烷，其结构式为



(2) 氟化 POSS 复合有机硅防覆冰涂层的制备:

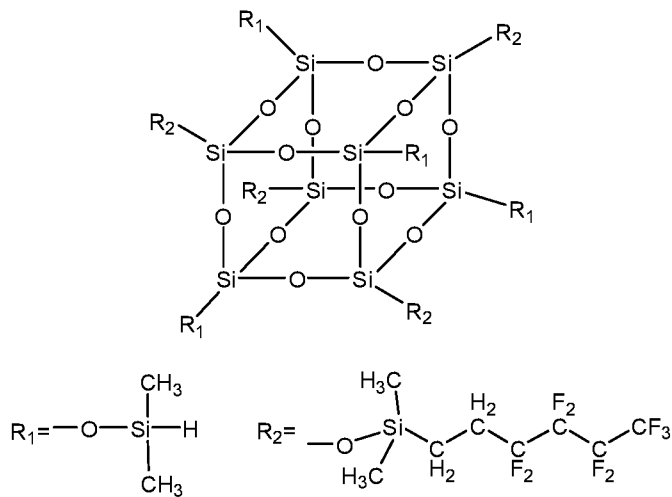
将 5g 上述得到的氟化 POSS 与 20g 聚甲基氢硅氧烷（分子量为 2000~2500g/mol, p/q=1）、25g 聚甲基乙烯基硅氧烷（分子量为 25000~28000g/mol, m/n=5）加入烧杯中，溶于 50g 二氯甲烷配成浓度为 50wt% 的溶液，加入 100 μ g Karstedts 催化剂。超声搅拌 1h，溶液呈均匀透明状。取 19mL 溶液滴涂至 20cm $\times$ 20cm 铝板表面，室温下表干 1h。随后，将基板放入烘箱中交联，设定温度为 110 $^{\circ}$ C，交联时间为 2h，最终获得氟化 POSS 与有机硅材料复合涂层。

所得涂层水接触角滞后为 7 $^{\circ}$ ，冰剪切强度为 50kPa，水接触角为 105 $^{\circ}$ 。利用 SEM 和 AFM 能够观察到宽度在 1.3 μ m 左右，褶皱间距在 1.6 μ m 左右的褶皱。

实施例 6:

(1) 氟化 POSS 的制备:

将 20g 二甲基硅烷基笼形聚倍半硅氧烷与 19.3g 全氟丁基乙烯加入三口瓶中，加入 39g 二甲苯配成 50wt% 的溶液，加入磁子，打开磁力搅拌，通 N₂ 气 30min 除去体系中的空气。接着加入 50 μ g Karstedts 催化剂在 60 $^{\circ}$ C 下反应 48h。待反应结束，利用减压蒸馏的方法除去残留溶剂，得到粗产物，再将粗产物在真空干燥箱中真空干燥 24h，得到氟化 POSS，即四({3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己烷基}二甲基硅烷基)四(二甲基硅烷基)笼形聚倍半硅氧烷，其结构式为



(2) 氟化 POSS 复合有机硅防覆冰涂层的制备:

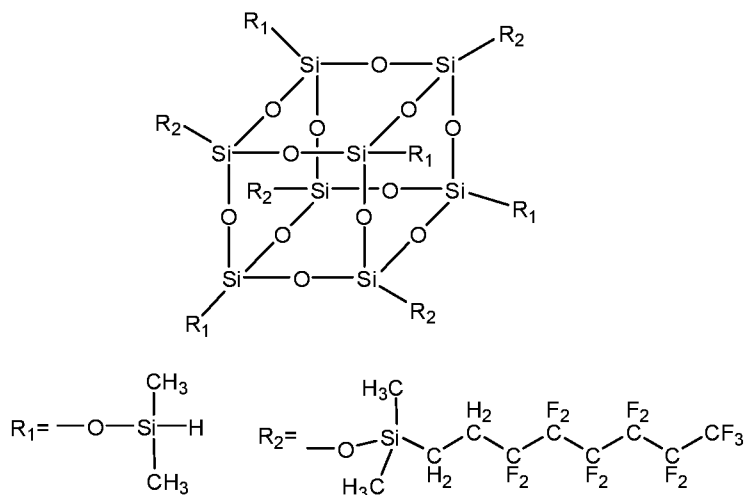
将 9g 上述得到的氟化 POSS 与 9g 聚甲基氢硅氧烷(分子量为 2000~2500g/mol, p/q=1)、
 5 36g 聚甲基乙烯基硅氧烷(分子量为 25000~28000g/mol, m/n=5) 加入烧杯中, 溶于 50g 三
 氯甲烷配成浓度为 56wt% 的溶液, 加入 100 μ g Kastedts 催化剂。超声搅拌 2h, 溶液呈均匀
 透明状。取 15mL 溶液滴涂至 20cm $\times$ 20cm 铝板表面, 室温下表干 1h。随后, 将基材放入
 烘箱中交联, 设定温度为 120 $^{\circ}$ C, 交联时间为 2h, 最终获得氟化 POSS 与有机硅材料复合
 涂层。

10 所得涂层水接触角滞后为 5.2 $^{\circ}$, 冰剪切强度为 46kPa, 水接触角为 104 $^{\circ}$ 。利用 SEM 和
 AFM 能够观察到宽度在 760nm 左右, 褶皱间距在 750nm 左右微米的褶皱图案。

实施例 7:

(1) 氟化 POSS 的制备:

15 将 20 g 二甲基硅烷基笼形聚倍半硅氧烷与 27.2g 全氟己基乙烯加入三口瓶中, 加入
 188.8g 三氟甲苯配成 20wt% 的溶液, 加入磁子, 打开磁力搅拌, 通 N₂ 气 30min 除去体系
 中的空气。接着加入 50 μ g Karstedts 催化剂在 70 $^{\circ}$ C 下反应 48h。待反应结束, 利用减压蒸
 馏的方法除去残留溶剂, 得到粗产物, 再将粗产物在真空干燥箱中真空干燥一昼夜, 得到
 氟化 POSS, 即四({3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛烷基}二甲基硅烷基)四(二甲基硅烷基)
 20 笼形聚倍半硅氧烷, 其结构式为



(2) 氟化 POSS 复合有机硅防覆冰涂层的制备:

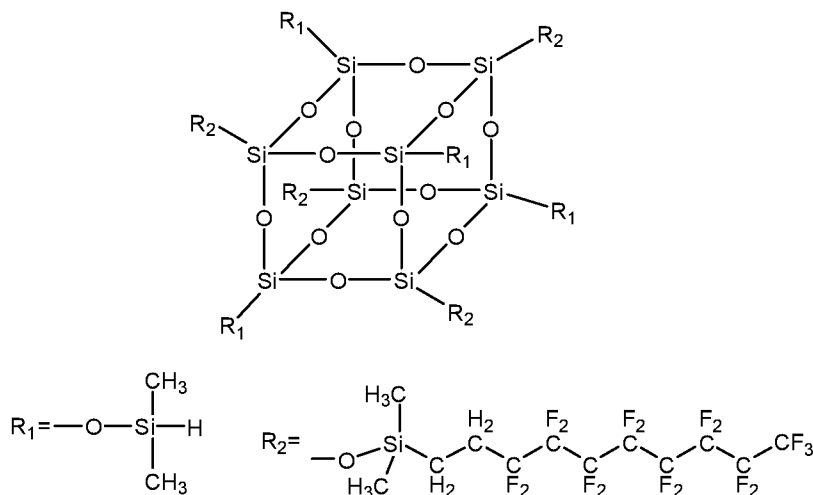
将 5g 上述得到的氟化 POSS 与 20g 聚甲基氢硅氧烷（分子量为 2000~2500g/mol, p/q=1）、50g 聚甲基乙烯基硅氧烷（分子量为 25000~28000g/mol, m/n=5）加入烧杯中，溶于 25g 四氢呋喃配成浓度为 75wt% 的溶液，加入 100μg 氯铂酸催化剂。超声搅拌 1h，溶液呈均匀透明状。取 15mL 溶液滴涂至 20cm×20cm 铝板表面，室温下表干 1h。随后，将基材放入烘箱中交联，设定温度为 80°C，交联时间为 4h，最终获得氟化 POSS 与有机硅材料复合涂层。

所得涂层水接触角滞后为 4°，冰剪切强度为 27kPa，水接触角为 105°。利用 SEM 和 AFM 能够观察到宽度在 1.0μm 左右，褶皱间距在 1.0μm 左右的褶皱图案。

实施例 8:

(1) 氟化 POSS 的制备:

将 20g 二甲基硅烷基笼形聚倍半硅氧烷与 35.1g 全氟辛基乙烯加入三口瓶中，加入 56.3g 二氯甲烷配成 40wt% 的溶液，加入磁子，打开磁力搅拌，通 N₂ 气 30min 除去体系中的空气。接着加入 50μg Karstedts 催化剂在 80°C 下反应 36h。待反应结束，利用减压蒸馏的方法除去残留溶剂，得到粗产物，再将粗产物在真空干燥箱中真空干燥一昼夜，得到氟化 POSS，即四({3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸烷基}二甲基硅烷基)四(二甲基硅烷基)笼形聚倍半硅氧烷，其结构式为



(2) 氟化 POSS 复合有机硅防覆冰涂层的制备:

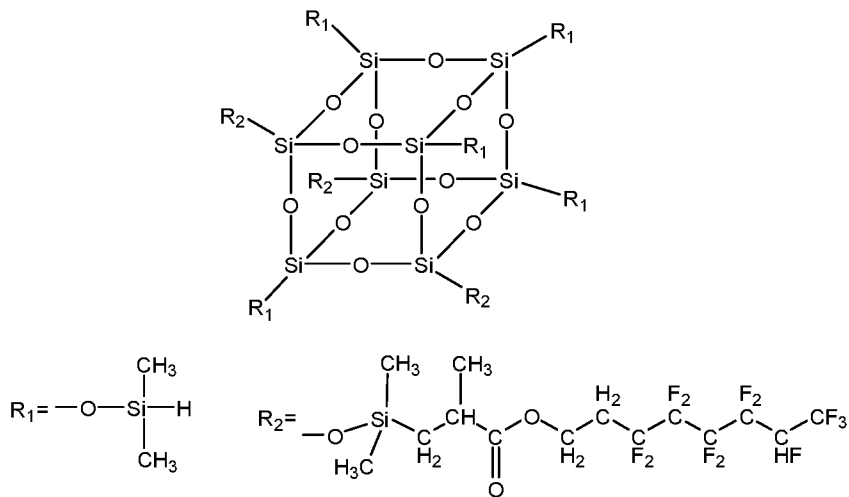
将 8g 上述得到的氟化 POSS 与 12g 聚甲基氢硅氧烷（分子量为 2500~3000g/mol, p/q=1）、20g 聚甲基乙烯基硅氧烷（分子量为 28000~30000g/mol, m/n=5）加入烧杯中，溶于 60g 二甲苯配成浓度为 40wt% 的溶液，加入 100 μ g Karstedts 催化剂。超声搅拌 1h，溶液呈均匀透明状。取 19mL 溶液滴涂至 20cm $\times$ 20cm 铝板表面，室温下表干 1h。随后，将基材放入烘箱中交联，设定温度为 90 $^{\circ}$ C，交联时间为 3h，最终获得氟化 POSS 与有机硅材料复合涂层。

所得涂层水接触角滞后为 8 $^{\circ}$ ，冰剪切强度为 52kPa，水接触角为 105 $^{\circ}$ 。利用 SEM 和 AFM 能够观察到宽度在 1.4 μ m 左右，褶皱间距在 1.7 μ m 左右的褶皱图案。

实施例 9:

(1) 氟化 POSS 的制备:

将 20g 二甲基硅烷基笼形聚倍半硅氧烷与 23.6g 甲基丙烯酸十二氟庚酯加入三口瓶中，加入 65.4g 二氯甲烷配成 40wt% 的溶液，加入磁子，打开磁力搅拌，通 N₂ 气 30min 除去体系中的空气。接着加入 50 μ g Karstedts 催化剂在 80 $^{\circ}$ C 下反应 36h。待反应结束，利用减压蒸馏的方法除去残留溶剂，得到粗产物，再将粗产物在真空干燥箱中真空干燥一昼夜，得到氟化 POSS，即三({2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚氧基羰基-甲基乙基}二甲基硅烷基)五(二甲基硅烷基)笼形聚倍半硅氧烷，其结构式为



(2) 氟化 POSS 复合有机硅防覆冰涂层的制备:

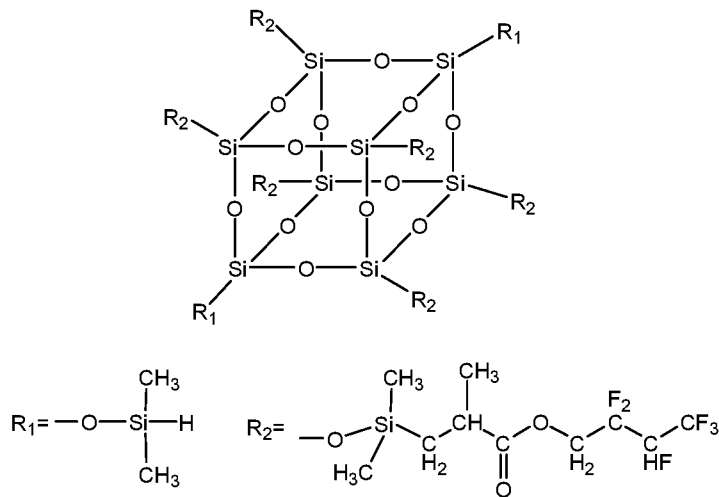
将 5g 上述得到的氟化 POSS 与 5g 聚甲基氢硅氧烷(分子量为 2000~2500g/mol, p/q=1)、
 5 10g 聚甲基乙烯基硅氧烷(分子量为 28000~30000g/mol, m/n=5) 加入烧杯中, 溶于 80g 三
 氟甲苯配成浓度为 20wt% 的溶液, 加入 100 μ g Karstedts 催化剂。超声搅拌 1h, 溶液呈均匀
 透明状。取 40mL 溶液喷涂至 20cm $\times$ 20cm 铝板表面, 室温下表干 1h。随后, 将基材放入
 烘箱中交联, 设定温度为 110 $^{\circ}$ C, 交联时间为 2h, 最终获得氟化 POSS 与有机硅材料复合
 涂层。

10 所得涂层水接触角滞后为 3.5 $^{\circ}$, 冰剪切强度为 35.7kPa, 水接触角为 104 $^{\circ}$ 。利用 SEM
 和 AFM 能够观察到宽度在 800nm 左右, 褶皱间距在 850nm 左右的褶皱图案。

实施例 10:

(1) 氟化 POSS 的制备:

15 将 20g 二甲基硅烷基笼形聚倍半硅氧烷与 29.5g 甲基丙烯酸六氟丁酯加入反应器中,
 加入 115.5g 甲苯配成 30wt% 的溶液, 加入磁子, 打开磁力搅拌, 通 N₂ 气 30min 除去体系
 中的空气。接着加入 50 μ L 氯铂酸催化剂在 80 $^{\circ}$ C 下反应 12h。待反应结束, 利用减压蒸馏
 的方法除去残留溶剂, 得到粗产物, 再将粗产物在真空干燥箱中真空干燥一昼夜, 得到氟
 化 POSS, 即六({2,2,3,4,4,4-六氟丁氧基羰基-甲基乙基}二甲基硅烷基)二(二甲基硅烷基)笼
 20 形聚倍半硅氧烷, 其结构式为



(2) 氟化 POSS 复合有机硅防覆冰涂层的制备:

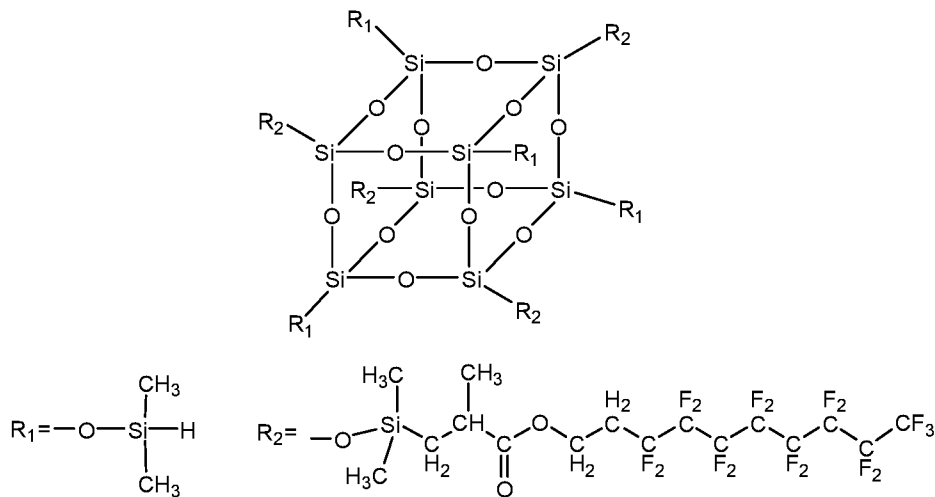
将 2g 上述得到的氟化 POSS 与 13g 聚甲基氢硅氧烷（分子量为 2500~3000g/mol, p/q=1）、15g 聚甲基乙烯基硅氧烷（分子量为 28000~30000g/mol, m/n=5）加入烧杯中，溶于 70g 三氟甲苯配成浓度为 30wt% 的溶液，加入 100 μ g 氯铂酸催化剂。超声搅拌 1h，溶液呈均匀透明状。采用浸涂的方法在 20cm $\times$ 20cm 铝板表面涂膜，室温下表干 1h。随后，将基板放入烘箱中交联，设定温度为 80 $^{\circ}$ C，交联时间为 3h，最终获得氟化 POSS 与有机硅材料复合涂层。

所得涂层水接触角滞后为 6 $^{\circ}$ ，冰剪切强度为 50kPa，水接触角为 103 $^{\circ}$ 。利用 SEM 和 AFM 可以观察到宽度在 550nm 左右，褶皱间距在 580nm 左右的褶皱图案。

实施例 11:

(1) 氟化 POSS 的制备:

将 20g 二甲基硅烷基笼形聚倍半硅氧烷与 20.9g 甲基丙烯酸十七氟癸酯加入反应器中，加入 95.4g 甲苯配成 30wt% 的溶液，加入磁子，打开磁力搅拌，通 N₂ 气 30min 除去体系中的空气。接着加入 50 μ L 氯铂酸催化剂在 80 $^{\circ}$ C 下反应 12h。待反应结束，利用减压蒸馏的方法除去残留溶剂，得到粗产物，再将粗产物在真空干燥箱中真空干燥一昼夜，得到氟化 POSS，即二({3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸氧基羰基-甲基乙基}二甲基硅烷基)六(二甲基硅烷基)笼形聚倍半硅氧烷，其结构式为



(2) 氟化 POSS 复合有机硅防覆冰涂层的制备:

将 5g 上述得到的氟化 POSS 与 30g 聚甲基氢硅氧烷（分子量为 2000~2500g/mol, p/q=3）、35g 聚甲基乙烯基硅氧烷（分子量为 25000~28000g/mol, m/n=8）加入烧杯中，溶于 30g 三氟甲苯配成浓度为 70wt% 的溶液，加入 100 μ g 氯铂酸催化剂。超声搅拌 1 h，溶液呈均匀透明状。采用浸涂的方法在 20cm $\times$ 20cm 铝板表面涂膜，室温下表干 1h。随后，将基板放入烘箱中交联，设定温度为 80 $^{\circ}$ C，交联时间为 3h，最终获得氟化 POSS 与有机硅材料复合涂层。

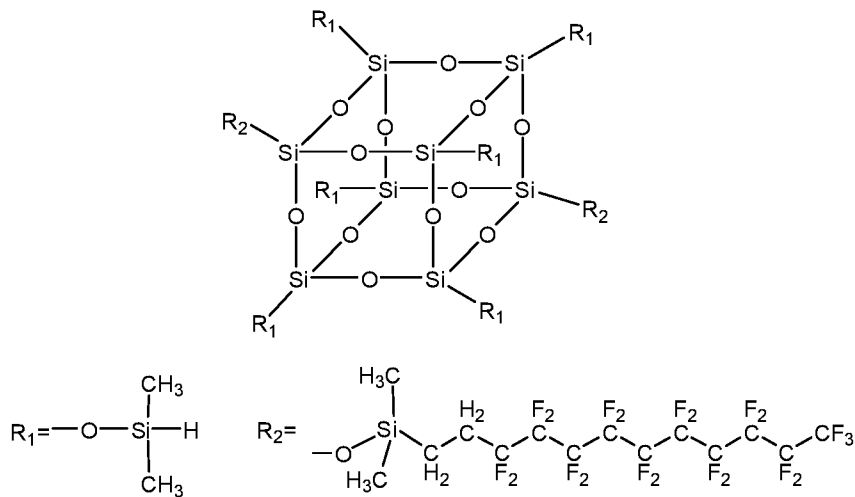
所得涂层水接触角滞后为 7.2 $^{\circ}$ ，冰剪切强度为 55kPa，水接触角为 105 $^{\circ}$ 。利用 SEM 和 AFM 可以观察到宽度在 1.2 μ m 左右，褶皱间距在 1.6 μ m 左右的褶皱图案。

实施例 12:

(1) 氟化 POSS 的制备:

将 20g 二甲基硅烷基笼形聚倍半硅氧烷与 21.5g 全氟癸基乙烯加入反应器中，加入 96.8g 甲苯配成 30wt% 的溶液，加入磁子，打开磁力搅拌，通 N₂ 气 30min 除去体系中的空气。接着加入 50 μ L 氯铂酸催化剂在 80 $^{\circ}$ C 下反应 12h。待反应结束，利用减压蒸馏的方法除去残留溶剂，得到粗产物，再将粗产物在真空干燥箱中真空干燥一昼夜，得到氟化 POSS，即

二({3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-二十一氟十二烷基}二甲基硅烷基)六(二甲基硅烷基)笼形聚倍半硅氧烷，其结构式为



(2) 氟化 POSS 复合有机硅防覆冰涂层的制备:

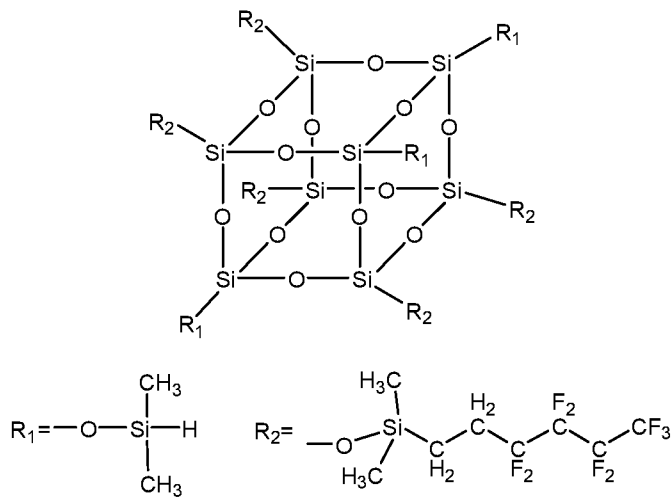
将 1g 上述得到的氟化 POSS 与 6g 聚甲基氢硅氧烷(分子量为 2500~3000g/mol, p/q=5)、
 5 10g 聚甲基乙基硅氧烷(分子量为 28000~30000g/mol, m/n=10) 加入烧杯中, 溶于 83g 三氟甲苯配成浓度为 17wt% 的溶液, 加入 100 μ g 氯铂酸催化剂。超声搅拌 1h, 溶液呈均匀透明状。采用浸涂的方法在 20cm $\times$ 20cm 铝板表面涂膜, 室温下表干 1h。随后, 将基板放入烘箱中交联, 设定温度为 80 $^{\circ}$ C, 交联时间为 3h, 最终获得氟化 POSS 与有机硅材料复合涂层。

10 所得涂层水接触角滞后为 12.5 $^{\circ}$, 冰剪切强度为 60kPa, 水接触角为 106 $^{\circ}$ 。利用 SEM 和 AFM 可以观察到宽度在 1.6 μ m 左右, 褶皱间距在 1.9 μ m 左右的褶皱图案。

实施例 13:

(1) 氟化 POSS 的制备:

15 将 20g 二甲基硅烷基笼形聚倍半硅氧烷与 24.2g 全氟丁基乙烯加入三口瓶中, 加入 71.6g 三氯甲烷配成 30wt% 的溶液, 加入磁子, 打开磁力搅拌, 通 N₂ 气 30min 除去体系中的空气。接着加入 50 μ g Karstedts 催化剂在 90 $^{\circ}$ C 下反应 36h。待反应结束, 利用减压蒸馏的方法除去残留溶剂, 得到粗产物, 再将粗产物在真空干燥箱中真空干燥一昼夜, 得到氟化 POSS, 即五({3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己烷基}二甲基硅烷基)三(二甲基硅烷基)笼形聚倍半
 20 硅氧烷, 其结构式为



(2) 氟化 POSS 复合有机硅防覆冰涂层的制备:

将 6g 上述得到的氟化 POSS 与 12g 聚甲基氢硅氧烷（分子量为 2500~3000g/mol, p/q=1）、11g 聚甲基乙烯基硅氧烷（分子量为 25000~28000g/mol, m/n=5）加入烧杯中，溶于 71g 二氯甲烷配成浓度为 29wt% 的溶液，加入 167μg 氯铂酸催化剂。超声搅拌 1h，溶液呈均匀透明状。取 10mL 溶液旋涂至 20cm×20cm 铝板表面，旋涂时，先利用 600 转/分旋涂 6s，使液滴铺展均匀，再利用 3000 转/分旋涂 10s 室温下表干 1h。随后，将基材放入烘箱中交联，设定温度为 100°C，交联时间为 3h，最终获得氟化 POSS 与有机硅材料复合涂层。

所得涂层水接触角滞后为 5°，冰剪切强度为 44kPa，水接触角为 104°。利用 SEM 和 AFM 能够观察到宽度在 790nm 左右，褶皱间距在 800nm 左右的褶皱图案。

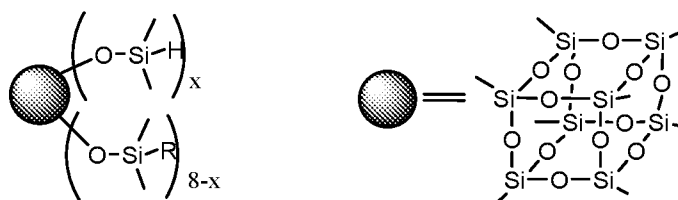
以上对本发明做了示例性的描述，应该说明的是，在不脱离本发明的核心的情况下，任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。

权利要求

1. 氟化多面体低聚倍半硅氧烷复合有机硅防覆冰涂层, 其特征在于, 组成及各组成质量百分比为:

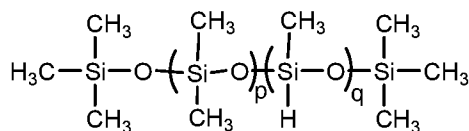
- 5 氟化多面体低聚倍半硅氧烷: 1~25%;
含氢聚硅氧烷: 5~30%;
乙烯基聚硅氧烷: 10~50%;
催化剂: 0.0001%;
余量为溶剂。

10 2. 根据权利要求 1 所述的氟化多面体低聚倍半硅氧烷复合有机硅防覆冰涂层, 其特征在于, 氟化多面体低聚倍半硅氧烷的结构式为



式中, $2 \leq x \leq 6$, R 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}_f$, 其中 $y=3, 5, 7$ 或 9 , R_f 为 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CHF}\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 中的一种;
15 x 由 $^1\text{H-NMR}$ 分析得到, 即通过氟化 POSS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中 $-\text{SiH}$ 中 H 与 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 中亚甲基上两个 H 特征峰的积分面积进行计算而得, 为若干氟化 POSS 分子结果的平均值。

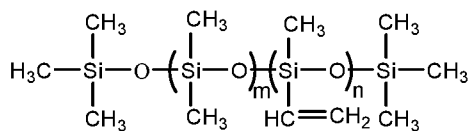
3. 根据权利要求 1 所述的氟化多面体低聚倍半硅氧烷复合有机硅防覆冰涂层, 其特征在于, 含氢聚硅氧烷的结构式为:



20 式中, $p/q=1\sim 5$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的氟化多面体低聚倍半硅氧烷复合有机硅防覆冰涂层, 其特征在于, 含氢聚硅氧烷的分子量为 2000~3000g/mol。

5. 根据权利要求 1 所述的氟化多面体低聚倍半硅氧烷复合有机硅防覆冰涂层, 其特征在于, 乙烯基聚硅氧烷的结构式为:



25 式中, $m/n=5\sim 10$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的氟化多面体低聚倍半硅氧烷复合有机硅防覆冰涂层, 其特征在于, 乙烯基聚硅氧烷的分子量为 25000~30000g/mol。

7. 根据权利要求 1 所述的氟化多面体低聚倍半硅氧烷复合有机硅防覆冰涂层，其特征在于，所用催化剂为 Karstedts 催化剂或氯铂酸催化剂中的一种。

8. 根据权利要求 1 所述的氟化多面体低聚倍半硅氧烷复合有机硅防覆冰涂层，其特征在于，所用溶剂为甲苯、二甲苯、三氟甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷或四氢呋喃中的一种。

5 9. 根据权利要求 1 所述的氟化多面体低聚倍半硅氧烷复合有机硅防覆冰涂层的制备方法如下：

10 将氟化多面体低聚倍半硅氧烷与含氢聚硅氧烷、乙烯基聚硅氧烷、催化剂和溶剂按一定质量百分比配成溶液，超声搅拌 1~2h 使溶液呈透明状；取一定量溶液涂覆在基板表面，室温下表干，随后放入 80~120°C 鼓风烘箱中交联 2~4h 成膜，得到氟化多面体低聚倍半硅氧烷复合有机硅防覆冰涂层。

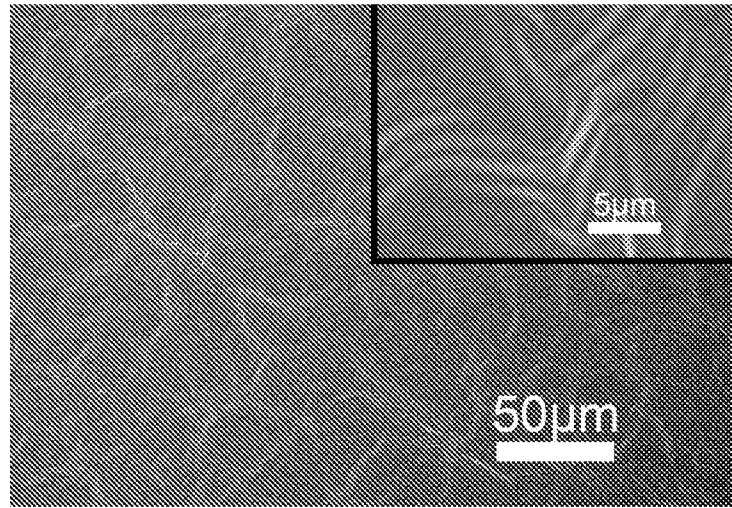


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/089720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 183/07 (2006.01) i; C09D 183/05 (2006.01) i; C09D 7/12 (2006.01) i; C09D 5/00 (2006.01) i; C09K 3/18 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D; C08L 83/-; C08G 77/-; C09K 3/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNKI, CNPAT, ISI Web of science +fluor+, polyhedral oligomeric silsesquioxane?, POSS, +silsesquioxane?, vinyl, alkylene, hydrogen, +siloxane?, Si-H, addition, coat+, anti ic+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013072609 A1 (HAFFAD TIMOTHY S et al.) 21 March 2013 (21.03.2013) the whole document	1-9
A	CN 101657473 A (HADDAD T S) 24 February 2010 (24.02.2010) the whole document	1-9
A	CN 103725199 A (UNIV JILIN) 16 April 2014 (16.04.2014) the whole document	1-9
A	US 2007135602 A1 (CHISSO CORP.) 14 June 2007 (14.06.2007) the whole document	1-9
A	CN 101875707 A (BYD CO., LTD.) 03 November 2010 (03.11.2010) the whole document	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 May 2015	Date of mailing of the international search report 03 June 2015
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer TANG, Dongmei Telephone No. (86-10) 62084436

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2014/089720

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102775567 A (UNIV TIANJIN) 14 November 2012(14.11.2012) the whole document	1-9
A	CN 103435742 A (UNIV SOUTH CHINA TECHNOLOGY) 11 December 2013(11.12.2013) the whole document	1-9
A	CN 101024751 A (UNIV XIAMEN) 29 August 2007(29.08.2007) the whole document	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/089720

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2013072609 A1	21 March 2013	None	
CN 101657473 A	24 February 2010	TW 200904843 A	01 February 2009
		US 7897667 B2	01 March 2011
		WO 2008137209 A1	13 November 2008
		RU 2009138338 A	27 April 2011
		EP 2125908 A1	02 December 2009
		EP 2125908 A4	10 November 2010
		US 2008221262 A1	11 September 2008
		CN 101657473 B	02 January 2013
		KR 20090129475 A	16 December 2009
		JP 2010522264 A	01 July 2010
CN 103725199 A	16 April 2014	None	
US 2007135602 A1	14 June 2007	JP 5050473 B2	17 October 2012
		JP 2008050549 A	06 March 2008
		US 7687593 B2	30 March 2010
CN 101875707 A	03 November 2010	CN 101875707 B	26 September 2012
CN 102775567 A	14 November 2012	None	
CN 103435742 A	11 December 2013	None	
CN 101024751 A	29 August 2007	CN 101024751 B	21 April 2010

A. 主题的分类		
C09D 183/07(2006.01)i; C09D 183/05(2006.01)i; C09D 7/12(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
C09D, C08L83/-, C08G77/-, C09K3/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
WPI, EPODOC, CNKI, CNPAT, ISI Web of science 氟, 多面体, 倍半硅氧烷, 乙烯, 链烯, 氢, 硅氧烷, 加成, 涂料, 涂层, 防冰, 防覆冰, 防冻 +fluor+, polyhedral oligomeric silsesquioxane?, POSS, +silsesquioxane?, vinyl, alkylene, hydrogen, +siloxane?, Si-H, addition, coat+, anti ic+		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2013072609 A1 (HADDAD TIMOTHY S等) 2013年 3月 21日 (2013 - 03 - 21) 全文	1-9
A	CN 101657473 A (杂混复合塑料公司) 2010年 2月 24日 (2010 - 02 - 24) 全文	1-9
A	CN 103725199 A (吉林大学) 2014年 4月 16日 (2014 - 04 - 16) 全文	1-9
A	US 2007135602 A1 (CHISSO CORP) 2007年 6月 14日 (2007 - 06 - 14) 全文	1-9
A	CN 101875707 A (比亚迪股份有限公司) 2010年 11月 3日 (2010 - 11 - 03) 全文	1-9
A	CN 102775567 A (天津大学) 2012年 11月 14日 (2012 - 11 - 14) 全文	1-9
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2015年 5月 11日		2015年 6月 3日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国		汤冬梅
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62084436

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 103435742 A (华南理工大学) 2013年 12月 11日 (2013 - 12 - 11) 全文	1-9
A	CN 101024751 A (厦门大学) 2007年 8月 29日 (2007 - 08 - 29) 全文	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/089720

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
US	2013072609	A1	2013年 3月 21日	无			
CN	101657473	A	2010年 2月 24日	TW	200904843	A	2009年 2月 1日
				US	7897667	B2	2011年 3月 1日
				WO	2008137209	A1	2008年 11月 13日
				RU	2009138338	A	2011年 4月 27日
				EP	2125908	A1	2009年 12月 2日
				EP	2125908	A4	2010年 11月 10日
				US	2008221262	A1	2008年 9月 11日
				CN	101657473	B	2013年 1月 2日
				KR	20090129475	A	2009年 12月 16日
				JP	2010522264	A	2010年 7月 1日
CN	103725199	A	2014年 4月 16日	无			
US	2007135602	A1	2007年 6月 14日	JP	5050473	B2	2012年 10月 17日
				JP	2008050549	A	2008年 3月 6日
				US	7687593	B2	2010年 3月 30日
CN	101875707	A	2010年 11月 3日	CN	101875707	B	2012年 9月 26日
CN	102775567	A	2012年 11月 14日	无			
CN	103435742	A	2013年 12月 11日	无			
CN	101024751	A	2007年 8月 29日	CN	101024751	B	2010年 4月 21日