

## 【涂料】

## 含 POSS 含氟杂化丙烯酸酯共聚物的制备及其涂膜疏水性

王鹏, 皮丕辉\*, 廖达, 文秀芳, 徐守萍, 程江

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

**摘要:**以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(BA)、甲基丙烯酸- $\beta$ -羟乙酯(HEMA)、2-(全氟辛基)乙基甲基丙烯酸酯(FMA)、甲基丙烯酸酯基异丁基八面低聚倍半硅氧烷(MAPOSS)为单体, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 采用自由基溶液聚合法合成了含 POSS 含氟杂化丙烯酸酯共聚物。然后用二甲苯与三氟三氯乙烷的混合溶剂溶解该共聚物, 将玻璃片和不锈钢滤网浸入其中, 通过浸渍提拉法得到一层疏水涂膜。研究了 POSS 的含量对涂膜疏水性的影响。采用场发射扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)对涂膜的表面形貌和元素进行了表征。结果表明, 杂化共聚物中的 POSS 能够自发聚集在玻璃片和滤网表面, 形成特定的粗糙结构, 而随 POSS 含量增多, 其聚集带来的表面粗糙度增加, 导致涂膜的水接触角更大。当 POSS 质量分数为 20% 时, POSS 聚集表面的平均粗糙度( $R_a$ )达到 209 nm, 同时低表面能的氟在涂膜表面的质量分数为 25.70%, 结合滤网本身的微米孔结构, 三者共同作用造就了涂膜滤网表面良好的疏水性, 其水接触角达到 144°。

**关键词:**多面低聚倍半硅氧烷; 氟化丙烯酸酯; 杂化共聚物; 自由基溶液聚合; 疏水性; 浸渍提拉法; 不锈钢滤网

**中图分类号:** TQ316.333; TB332

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-227X(2015)18-1003-06

**Preparation of POSS-containing fluorinated polyacrylate hybrid copolymer and its coating's hydrophobicity**

// WANG Peng, PI Pi-hui\*, LIAO Da, WEN Xiu-fang, XU Shou-ping, CHENG Jiang

**Abstract:** A POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane)-containing fluorinated polyacrylate copolymer was synthesized via free radical solution polymerization with methyl methacrylate (MMA), *n*-butyl acrylate (BA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), 2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate (FMA), and methacrylisobutyl-POSS (MAPOSS) as monomers, and azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator. Hydrophobic coatings were formed on glass plate and stainless steel mesh by dip coating method in a mixture of xylene and trichlorotrifluoroethane dissolved with the hybrid copolymer. The effect of POSS content on coating's hydrophobicity was studied. The surface morphology and chemical compositions of the coatings were characterized by field-emission scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results revealed that POSS contained in the hybrid copolymer can self-aggregate into a defined rough structure on the surfaces of glass plate and stainless steel mesh. The surface roughness caused by the aggregation of POSS is increased with the increasing of POSS content, resulting in larger water contact angle of the coating. When the content of POSS is 20wt%, the surface average roughness ( $R_a$ ) of POSS aggregation reaches 209 nm, and the surficial mass fraction of low-surface-energy fluorine is 25.70% on the coating. The combination of the above two factors and the inherent micron-scale porous structure leads to a highly hydrophobic surface of the coated stainless steel mesh, whose water contact angle is 144°.

**Keywords:** polyhedral oligomeric silsesquioxane; fluorinated acrylate; hybrid copolymer; free radical solution polymerization; hydrophobicity; dip-coating method; stainless steel mesh

**First-author's address:** School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

近年来, 多面低聚倍半硅氧烷(POSS)作为一种新型纳米杂化材料受到了科学界的普遍关注, 并得到了广泛应用<sup>[1-5]</sup>。POSS 有着 Si—O—Si 键组成的无机笼状立体核心和连接核心的多条有机链段, 且具有单纳米尺度, 这使得其在聚合物基体中既能发生自聚集, 又保证了良好的相容性, 最终达到微相分离的状态。该聚集状态可提高聚合物薄膜的表面粗糙度, 有助于提高其疏水性。很多报道提出直接物理共混 POSS 与聚合物, 所得涂膜

收稿日期: 2015-05-10 修回日期: 2015-07-21

基金项目: 国家自然科学基金(21376093)。

作者简介: 王鹏(1990-), 男, 湖南湘阴人, 在读硕士研究生, 主要从事精细化工研究。

通信作者: 皮丕辉, 副教授, (E-mail) pphi@scut.edu.cn。

表现出非常低的表面能和很好的疏水性<sup>[6-9]</sup>。Ganesh 等<sup>[10]</sup>将氟化的 POSS 与聚合物混合,采用静电纺丝的方法制成涂膜,通过优化 POSS 的加入量,涂膜的疏水角最高能达 157°。POSS 的有机链段可以是反应性官能团,能通过化学键接入到聚合物中,进一步改善其在聚合物中的聚集状况。Yang 等<sup>[11]</sup>用原子转移自由基聚合法(ATRP)合成了含不同 POSS 量的双嵌段共聚物,并涂覆到玻璃片上。结果发现,随 POSS 含量增多,涂膜表面粗糙度变大,同时疏水性也越强。Gao 等<sup>[12-13]</sup>则使用含有多官能团的 POSS 合成含氟三元共聚物,POSS 在共聚物中嵌入到主链中,然后通过简单的浸渍提拉在棉布上构造了兼具超疏水性和优良疏油性的涂膜。本文运用自由基溶液聚合法,利用单官能团 POSS 作单体,合成了具有 POSS 垂悬结构的氟化丙烯酸酯共聚物(简称含 POSS 含氟杂化共聚物),以减小 POSS 聚集的空间位阻。在共聚物溶液中通过一步浸渍提拉法,分别在表面光滑的玻璃片和身具微小孔结构的滤网上构造了一层疏水涂膜进行对比,并表征了涂膜的表面结构。本论文的工作对利用 POSS 基共聚物构造超疏水表面以及最终在滤网上实现油水分离具有重要作用。

## 1 实验

### 1.1 原料及其预处理方法

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(BA)、甲基丙烯酸-β-羟乙酯(HEMA),市售化学纯,使用前用 20% 的 NaOH 水溶液洗涤数次,然后用去离子水洗至中性,加入 CaCl<sub>2</sub> 干燥后,减压蒸馏纯化 2 次。2-(全氟辛基)乙基甲基丙烯酸酯(FMA),工业级(>95%),哈尔滨雪佳氟硅公司提供,用 20% NaOH 水溶液洗涤数次,至溶液无色透明,然后用去离子水洗至中性,再用 CaH<sub>2</sub> 干燥后过滤,低温密封保存。偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,经 95% 乙醇重结晶 2 次后使用。HDI 三聚体 Desmodur N3300,分析纯, Bayer 公司;甲基丙烯酸酯基异丁基八面低聚倍半硅氧烷(Methacrylisobutyl-POSS, MAPOSS),美国 Hybrid Plastics 公司;三氟三氯乙烷(F113)、二甲苯、乙酸丁酯,分析纯,阿拉丁公司;氯仿、甲醇,分析纯,天津科密欧化学公司;玻璃片(2 cm × 2 cm)、不锈钢滤网(200 目, 2 cm × 2 cm),市售,均在丙酮溶剂中超声清洗并烘干后使用。

### 1.2 含 POSS 含氟杂化丙烯酸酯共聚物的合成

含 POSS 含氟杂化丙烯酸酯共聚物的合成如图 1 所示。将体积比为 1 : 1 的乙酸丁酯与二甲苯制成混合溶剂备用。在装有电动搅拌器、恒压滴定漏斗、冷凝回流管和 N<sub>2</sub> 导气管的 150 mL 四口烧瓶中加入 12.000 g 混合溶剂,随后通入 N<sub>2</sub>,升温至 85 °C 并冷凝回流 30 min;接着将 2.700 g MMA、4.000 g BA、2.000 g HEMA 与 0.100 g AIBN 加到恒压滴定漏斗中,在 300 r/min 的转速下 2 h 内连续滴加完;保温反应 1 h 后在滴定漏斗中加入 0.026 g AIBN、

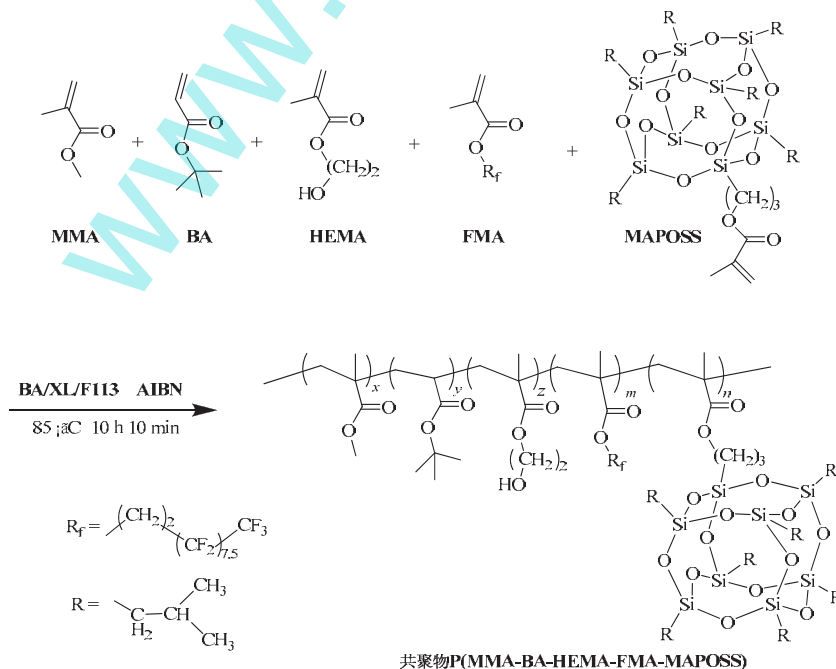


图 1 自由基溶液聚合法合成含 POSS 含氟共聚物的示意图

Figure 1 Scheme of synthesis of POSS-containing fluorinated hybrid copolymer via free radical solution polymerization

1.300 g FMA 和 2.600 g F113, 10 min 内匀速滴完; 继续保温 1 h, 在漏斗中加入一定量的 MAPOSS、相应量的引发剂 AIBN 和混合溶剂(MAPOSS 的加入量分别占总反应单体质量的 0%、5%、10%、15%、20% 和 25%, MAPOSS 溶液质量分数为 20%, AIBN 的加入量占 POSS 质量的 1%); 保温 2 h 后补加所有反应单体质量 2% 的引发剂 AIBN 和 2.000 g 混合溶剂, 继续反应 4 h 后停止搅拌并降温至 25 °C。在剧烈搅拌的条件下将反应溶液逐滴滴加到 5 倍于其体积的氯仿-甲醇溶剂[V(氯仿):V(甲醇)=1:30]中, 然后离心收集沉淀。在 35 °C 下将沉淀真空干燥 48 h, 得到最终产物—含 POSS 含氟杂化共聚物。

### 1.3 涂膜的制备

F113 为含氟单体的良溶剂, 二甲苯为不含氟丙烯酸酯单体的良溶剂, 且两者均可溶解 MAPOSS。将它们按体积比 1:1 制成混合溶剂, 溶解含 POSS 含氟杂化共聚物, 配制成质量分数 0.5% 的溶液。以杂化共聚物中 OH 基团和固化剂 N3300 中 NCO 基团按  $n(\text{NCO}):n(\text{OH})=1.1:1.0$ , 分别称取 N3300 加到对应的溶液中, 在 100 Hz 频率下超声 20 min, 溶解均匀后静置 12 h, 得到共聚物溶液, 然后采用浸渍提拉法在金属滤网和玻璃片上制得一层均匀涂膜。具体操作: 用镊子夹住底材平缓地浸入溶液 5 s 后再平缓地提拉出来, 连续反复操作 3~4 次, 然后将滤网和玻璃片置于 100 °C 烘箱中反应 2 h, 获得完全交联固化的涂膜。

### 1.4 测试及表征

采用 PerkinElmer 公司的傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 分析共聚物结构, 将样品与适量的 KBr 充分研磨, 制成压片后在  $(25 \pm 5)$  °C 下测试, 扫描次数为 32 次。采用美国 Agilent 公司的 1100 series 凝胶色谱仪 (GPC) 测定共聚物的分子量及其分布, 以四氢呋喃作淋洗剂, 聚苯乙烯标样校正色谱柱。采用英国 Kratos 公司的 Axis Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测涂膜表面的元素组成。用德国 LEO 1530VP 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察表面形貌, 测试前对涂膜表面做喷金处理。使用本原公司 CSPM5000 扫描探针显微镜 (AFM) 分析涂膜表面粗糙度, 用接触模式扫描。采用德国 DataPhysics 公司的 OCA20 表面接触角测定仪表征涂膜的水接触角。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共聚物的表征

#### 2.1.1 红外谱图分析

图 2 是纯 MAPOSS 和含 POSS 含氟杂化共聚物的红外光谱图。其中 MAPOSS 特有的 Si—O—Si 键的伸缩振动吸收峰在  $1109 \text{ cm}^{-1}$  处;  $2953 \text{ cm}^{-1}$  附近的宽峰是由甲基、亚甲基的伸缩振动造成的;  $1735 \text{ cm}^{-1}$  处是酯基中 C=O 的伸缩振动峰。在共聚物的红外谱图中, 除了上述几个峰外,  $3530 \text{ cm}^{-1}$  附近的峰为 HEMA 中羟基 (—OH) 的伸缩振动造成的;  $738 \text{ cm}^{-1}$  和  $1244 \text{ cm}^{-1}$  处是 FMA 中的 —CF<sub>2</sub> 和 —CF 的特征吸收峰; 另外, 位于  $1635 \text{ cm}^{-1}$  的碳碳双键吸收峰在 MAPOSS 的谱图中出现, 而在共聚物的谱图中消失, 这说明单体 MMA、BA、HEMA、FMA 和 MAPOSS 发生了共聚, 证实最终得到的产物为含 POSS 含氟杂化共聚物。

#### 2.1.2 凝胶色谱分析

图 3 所示为不同 POSS 含量共聚物的凝胶渗透色谱, 其中  $M_w$  表示重均分子量,  $M_n$  表示数均分子量, PDI 表示分散指数 ( $\text{PDI} = M_w/M_n$ )。所有的谱图都显示出单峰, 并且共聚物的 PDI 在 1.5 ~ 1.7 之间, 这表明制备的共聚物

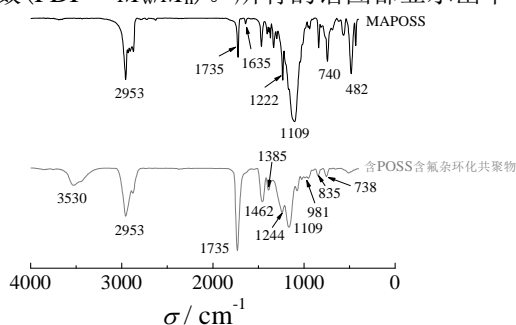


图 2 MAPOSS 和含 POSS 含氟杂化共聚物的红外光谱图  
Figure 2 FT-IR spectra for MAPOSS and the POSS-containing fluorinated hybrid copolymer

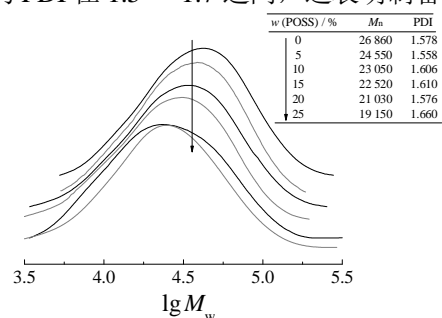


图 3 不同 POSS 含量的杂化共聚物的凝胶色谱图  
Figure 3 Gel permeation chromatogram of the hybrid copolymers with different POSS contents

比较均匀,符合溶液自由基聚合的特征。当不含 POSS 时,聚合物的数均分子量为 26 860;而随 POSS 的用量增多,杂化共聚物的数均分子量呈现逐渐减小的趋势;加入 25% 的 POSS 时,分子量降到了 19 150 g/mol。这可能是因为随 POSS 用量增加,参与反应的 POSS 数量也增多,由于 POSS 分子本身体积较大,且分子间聚集产生了强烈的空间位阻效应,使得含有自由基的共聚物链很难再通过碰撞聚合反应增加聚合度,因此出现了共聚物分子量降低的趋势。

### 2.2 不同 POSS 添加量对涂膜疏水性的影响

图 4 展示了不同 POSS 含量的共聚物在玻璃片和滤网上所制涂膜的疏水性。因为相比玻璃片平滑的表面,滤网本身就存在微米孔,结构粗糙,所以涂膜在滤网上的疏水性都要强于在玻璃片上的。不含 POSS 时,涂膜在玻璃片和滤网上的水接触角分别为 112°和 127°。而含 POSS 的杂化共聚物膜的疏水性均好于相应的不含 POSS 的涂膜,并且随 POSS 含量增加,静态水接触角不断增大。在 POSS 含量达到 20% 时,滤网上得到最大水接触角(见图 5),为 144°。当 POSS 含量为 25% 时,滤网上的水接触角出现减小的情况。

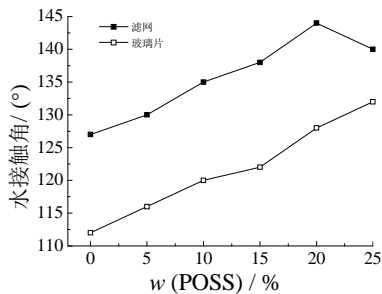
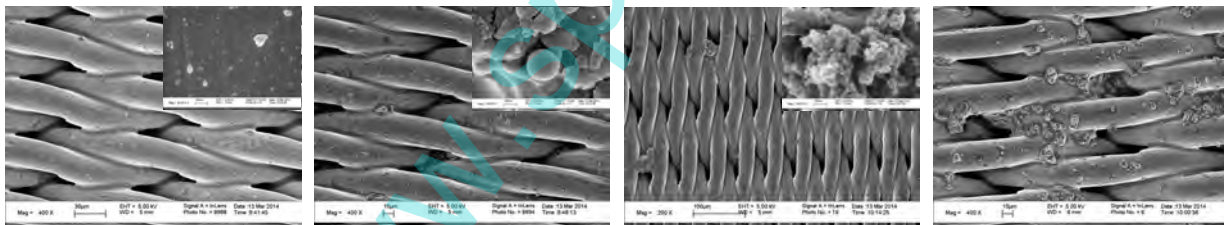


图 4 POSS 含量对涂膜在滤网和玻璃片上水接触角的影响  
Figure 4 Effect of POSS content on water contact angle of the coating on stainless steel mesh and glass plate

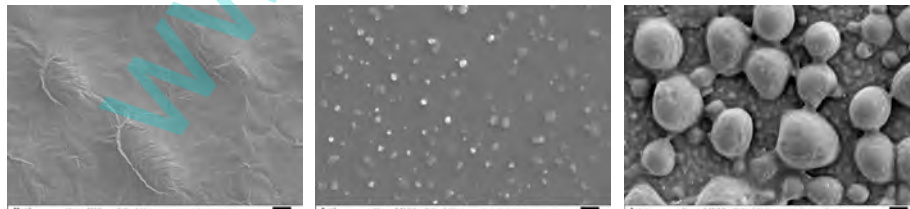
图 5 滤网上最大水接触角的照片  
Figure 5 Photo showing the biggest water contact angle on stainless steel mesh

### 2.3 不同 POSS 添加量对涂膜表面形貌的影响

为了探究这种变化规律,分析了不同 POSS 含量的共聚物所制涂膜的表面形貌。图 6 为其在滤网和玻璃片上的 SEM 照片。



(a) 滤网, 0% POSS (b) 滤网, 10% POSS (c) 滤网, 20% POSS (d) 滤网, 25% POSS  
(a) Stainless steel mesh, 0% POSS (b) Stainless steel mesh, 10% POSS (c) Stainless steel mesh, 20% POSS (d) Stainless steel mesh, 25% POSS



(e) 玻璃片, 0% POSS (f) 玻璃片, 10% POSS (g) 玻璃片, 25% POSS  
(e) Glass plate, 0% POSS (f) Glass plate, 10% POSS (g) Glass plate, 25% POSS

图 6 不同 POSS 含量的涂膜在滤网和玻璃片上的 SEM 照片

Figure 6 SEM images of the coatings with different POSS contents on stainless steel and glass plate

POSS 含量为 0% 时,滤网表面被一层均匀的聚合物包裹着(见图 6a),此时涂膜的疏水性主要来源于滤网本身微米级的孔结构和涂膜表面氟元素带来的低表面能的共同作用。而研究发现,相比微米级,纳米级的粗糙度才是表面获得优良疏水性或者超疏水的主要因素<sup>[14-15]</sup>,因此滤网的水接触角较小。当共聚物中含有 POSS 时,POSS 的无机部分与共聚物中有机部分的极性差异较大,POSS 在成膜过程中会自发地在表面聚集,从而增大表面粗糙度。从 SEM 照片可观察到,随 POSS 含量增多,滤网表面的粗糙颗粒越来越明显。当 POSS 含量为 10% 时,

单纳米尺度的 POSS 首先会聚集成 50 ~ 400 nm 的球型或者块状聚集体(见图 6b 内插图), 这些聚集体无规律地分布在滤网金属丝上, 大大增加了滤网的纳米粗糙度, 因此水接触角能增大到 136°。值得注意的是, 在图 6b 中可发现少量 1 ~ 5 μm 的颗粒, 这些颗粒应该是 POSS 的纳米级别聚集体自发进一步团聚形成的。从图 6c 可知, 当 POSS 的含量达到 20% 时, 在滤网上的微米团聚体越来越多, 从图 6c 的内插图可知, 纳米聚集体已由简单的分布排列变为叠加垂直生长, 这种形态类似于荷叶表面的乳突结构, 50 nm 左右均匀尺度的聚集体在几微米的区域内叠加生长, 形成纳米粗糙凸起, 这与滤网的微米金属丝复合构建出了良好的微纳米粗糙结构, 此时涂膜的静态水接触角达到 144°(见图 5)。然而, 当 POSS 含量达到 25% 时(见图 6d), 进一步增多的 POSS 团聚成更大的 10 μm 左右的颗粒, 这些颗粒并未分布在滤网金属丝上, 而是聚集在网孔边缘, 有堵塞孔洞的趋势。POSS 的这种微米级别的团聚结构以及整体在滤网上的形貌不能与滤网微孔结构很好地结合起来, 体现在其水接触角开始下降, 为 140°。

POSS 在玻璃片上的聚集情况与在滤网上大体相同。相对于有 POSS 时, 无 POSS 的涂膜表面较平整(见图 6e)。在 POSS 含量为 10% 时(见图 6f), 可明显看到 POSS 在涂膜表面聚集成 300 ~ 450 nm 的结晶颗粒, 使表面变得粗糙, 增强了涂膜的疏水性。而当含量达到 25% 时(见图 6g), 可以看到不仅有纳米级别的 POSS 聚集体, 而且明显存在 2 ~ 5 μm 大小的团聚颗粒。这些不同尺寸的颗粒交错紧密分布, 并且复合粗糙度很好, 使得涂膜表面更粗糙, 因此涂膜在玻璃片上的水接触角会随 POSS 含量增加而一直逐渐增大。

#### 2.4 滤网涂膜的 AFM 分析

从之前的讨论可知, 含 POSS 的共聚物可提高涂膜表面的粗糙度, 而随其含量在共聚物中增加, POSS 在滤网上的聚集尺寸和聚集形貌也会改变。为进一步定量分析增加 POSS 给涂膜表面形貌和粗糙度带来的变化, 采用 AFM 分别扫描 POSS 含量为 5% 和 20% 的涂膜, 结果如图 7 所示。

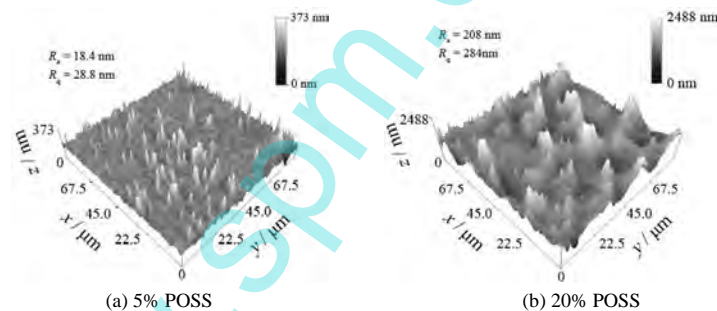


图 7 滤网上不同 POSS 含量的涂膜的 AFM 图

Figure 7 AFM images of the coatings with different POSS contents on stainless steel mesh

图 7a 和 7b 中均出现大量相互交错排列的凸起(山峰), 从 SEM 分析可知这些凸起是 POSS 聚集引起的, 而整个表面的粗糙形貌均由这些凸起构成。图 7a 中标尺的范围为 0 ~ 373 nm, 图 7b 中标尺的范围为 0 ~ 2 488 nm, 这说明在不同 POSS 含量的共聚物膜中, 聚集尺寸明显不同。在 5% 的情况下, POSS 是在纳米尺度内聚集; 而到 20% 时, 既存在进一步团聚而成的微米级凸起, 又有大量纳米级别的凸起, 这与 SEM 图的观察结果一致。通过 AFM 软件计算得知: POSS 含量为 5% 时, 表面平均粗糙度( $R_a$ )和表面均方根粗糙度( $R_q$ )分别为 18.4 nm 和 28.8 nm, 增加到 20% 时,  $R_a$  和  $R_q$  也相应增大到 209 nm 和 284 nm。因此, 随 POSS 含量增多, 由 POSS 聚集带来的表面粗糙度增加, 水接触角也会增大。

#### 2.5 滤网涂膜的 XPS 分析

大量研究表明, 微纳米复合粗糙结构和低表面能是表面能够具有高疏水性甚至超疏水性的 2 个基本条件<sup>[16-18]</sup>。当 POSS 含量为 20% 时, 在滤网上的涂膜有较好的微纳米复合粗糙结构。为进一步探究疏水性, 有必要对表面元素进行定量分析。图 8 是该涂膜的光电子能谱图。从图 8 可知, 涂膜表面含有 C、O、F 和 Si 元素(H 元素不在 XPS 的检测范围内), 其中 Si 元素来源于 POSS, F 元素则来自于共聚物中的含氟丙烯酸酯链段。由元素响应峰的积分面积和灵敏度因子计算出各元素的质量分数分别为: C 47.50%, O 20.40%, F 25.70%, Si 6.40%。而根据共聚物的组成计算出整个膜层中各元素的质量分数分别为: C 58.00%, O 27.20%, F 9.90%, Si 4.90%。对比可见, XPS 测得的涂膜低表面能元素 F 的含量要比膜层的平均值高很多, 这是由于氟元素具有低表面能性, 在成膜过程中

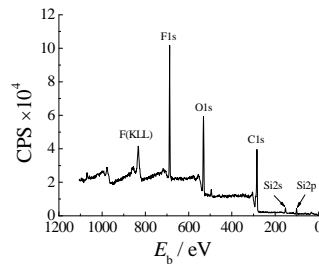


图 8 滤网上涂膜的 XPS 谱图

Figure 8 XPS spectrum of the coating on stainless steel mesh

会自发迁移富集到涂膜表面,也因此降低整体的吉布斯表面自由能,增强了涂膜的疏水性。另外, Si 元素的表面含量要大于整体值,这可能是由于 POSS 具有一定的趋向表面聚集的能力<sup>[11, 19]</sup>。

### 3 结论

采用自由基溶液聚合法成功合成了含 POSS 含氟杂化丙烯酸酯共聚物,并在玻璃片和滤网上通过浸渍提拉制备出一层交联固化且疏水性较好的涂膜。POSS 在共聚物中的含量对其聚集形态以及涂膜表面形貌都有重要影响。相比不含 POSS 的情况,含 POSS 杂化共聚物会因 POSS 在涂膜表面聚集而给表面带来粗糙度,而随 POSS 含量增加,涂膜的表面粗糙度增大,水接触角也越来越大。但是,更多的 POSS 聚集会阻塞滤网网孔,使水接触角减小。滤网上 POSS 的聚集形态和涂膜表面氟含量对疏水性具有决定性作用。当 POSS 含量为 20% 时,滤网金属丝因为 POSS 聚集,平均粗糙度为 209 nm,同时表面氟元素的含量达 25.70%,这与滤网本身的微米粗糙度有机复合,使涂膜的水接触角达到 144°。

#### 参考文献:

- [1] HARRY R A. Inorganic-organic polymers [J]. *Advanced Materials*, 1994, 6 (2): 106-115.
- [2] KAWAKAMI Y, KAKIHANA Y, MIYAZATO A, et al. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes with controlled structure: formation and application in new Si-based polymer systems [J]. *Advances in Polymer Science*, 2011, 235: 185-228.
- [3] PIELICHOWSKI K, NJUGUNA J, JANOWSKI B, et al. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)-containing nanohybrid polymers [J]. *Advances in Polymer Science*, 2006, 201: 225-296.
- [4] 郭晓冉, 王文平, 费明, 等. POSS/PS 复合材料的制备及其热性能[J]. *复合材料学报*, 2009, 26 (6): 31-36.
- [5] HUSSAIN H, SHAH S M. Recent developments in nanostructured polyhedral oligomeric silsesquioxane-based materials via 'controlled' radical polymerization [J]. *Polymer International*, 2014, 63 (5): 835-847.
- [6] XUE Y H, WANG H X, YU D S, et al. Superhydrophobic electrospun POSS-PMMA copolymer fibres with highly ordered nanofibrillar and surface structures [J]. *Chemical Communication*, 2009 (42): 6418-6420.
- [7] MISRA R, FU B X, MORGAN S E. Surface energetics, dispersion, and nanotribomechanical behavior of POSS/PP hybrid nanocomposites [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2007, 45 (17): 2441-2455.
- [8] KUO S W, CHANG F C. POSS related polymer nanocomposites [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36 (12): 1649-1696.
- [9] MAMMERI F, BONHOMME C, RIBOT F, et al. New monofunctional POSS and its utilization as dewetting additive in methacrylate based free-standing films [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21 (18): 4163-4171.
- [10] GANESH V A, NAIR A S, RAUT H K, et al. Superhydrophobic fluorinated POSS-PVDF-HFP nanocomposite coating on glass by electrospinning [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 (35): 18479-18485.
- [11] YANG S, PAN A Z, HE L. POSS end-capped diblock copolymers: synthesis, micelle self-assembly and properties [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 425: 5-11.
- [12] GAO Y, HE C L, QING F L. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based fluoroether-containing terpolymers: synthesis, characterization and their water and oil repellency evaluation for cotton fabric [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011, 49 (24): 5152-5161.
- [13] GAO Y, HE C L, HUANG Y G, et al. Novel water and oil repellent POSS-based organic/inorganic nanomaterial: Preparation, characterization and application to cotton fabrics [J]. *Polymer*, 2010, 51 (25): 5997-6004.
- [14] ZHAO H, PARK K C, LAW K Y. Effect of surface texturing on superoleophobicity, contact angle hysteresis, and "robustness" [J]. *Langmuir*, 2012, 28 (42): 14925-14934.
- [15] ZHANG B, WANG J J, ZHANG X R. Effect of the hierarchical structure of rough solid surfaces on the wetting of microdroplets [J]. *Langmuir*, 2013, 29 (22): 6652-6658.
- [16] RAGESH P, GANESH V A, NAIR S V, et al. A review on 'self-cleaning and multifunctional materials' [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (36): 14773-14797.
- [17] PI P H, MU W, FEI G, et al. Superhydrophobic film fabricated by controlled microphase separation of PEO-PLA mixture and its transparency property [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 273: 184-191.
- [18] 杨浩, 张杏娟, 王希波, 等. 含氟丙烯酸酯共聚物涂膜表面润湿性的研究[J]. *电镀与涂饰*, 2010, 29 (1): 41-45.
- [19] MYA K Y, LIN E M J, GUDIPATI C S, et al. Time-dependent polymerization kinetic study and the properties of hybrid polymers with functional silsesquioxanes [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114 (28): 9119-9127.

[ 编辑: 杜娟娟 ]