

基于硅氮陶瓷前驱体的硬韧涂层制备及性能

王文悦¹, 刘蕴钰^{1,2}, 徐彩虹^{1,2}, 张宗波¹

(1. 中国科学院化学研究所, 极端环境高分子材料实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 在聚合物薄膜表面施加硬韧涂层是实现其在保持轻质、柔性性能的同时, 提高表面硬度和耐磨性的最有效途径。采用硅氮陶瓷前驱体—有机聚硅氮烷 OPZ181 与(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(KH550)杂化的方式制备了一种有机—无机杂化硬韧涂层, 并对涂层化学结构、力学性能、微观形貌、光学透明性、耐弯折性能以及耐磨性能进行了表征。结果表明: 涂层化学结构以 Si—O—Si 为主, 并含有—CH₃ 等有机基团, CH₃SiO₃ 为杂化涂层主要结构。涂层铅笔硬度可达 6 H, 纳米压痕硬度可达 0.7 GPa, 模量可达 5.7 GPa。涂层的塑性指数(H/E)>0.1, 弹性恢复值(W_c)>60%, 具有良好的硬韧性能。涂层表面平整光滑, 且具有优异的光学透明性。涂层在弯曲半径为 1.5 mm 和 1 mm 条件下, 均可弯折 10 000 次, 表现出优异的耐弯折性能。涂层具有优异的耐磨性能, 可以有效提高 PET 薄膜的耐磨性。本工作发展了一种杂化涂层设计新策略, 为硬韧涂层的制备提供了一种新思路与方法。

关键词: 陶瓷前驱体; 聚硅氮烷; 有机—无机杂化; 硬韧涂层

中图分类号: TQ127.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-2806-09

网络出版时间: 2024-09-04



近年来, 随着柔性显示、可穿戴电子设备的迅速发展, 对电子器件的轻质和柔性等性能提出了更高的要求^[1-4]。以透明聚酰亚胺(CPI)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等为代表的系列聚合物薄膜材料, 因具有高透明度、轻质、良好的弯折性和机械强度等特点^[5-6], 在柔性光电器件领域得到了广泛关注。但因其分子结构特点, 聚合物薄膜普遍存在表面硬度低、耐磨性差的问题^[7]。因此, 在不影响聚合物薄膜透明性、轻质和柔性等特点的同时, 提高其表面硬度和耐磨性是亟待解决的问题。在已发展的各种增强策略中, 在聚合物薄膜表面施加具有耐磨、耐弯折的光学透明涂层是解决该问题最有效且最有前景的方法之一^[8-14]。

近年来, 硬韧兼备涂层材料成为满足以上要求的研究热点。所谓硬韧涂层, 是指在具有一定的硬度以起到耐磨作用的同时, 还兼备一定的柔韧性以满足弯曲、折叠等柔性要求。目前, 该类涂层主要通过有机—无机杂化的方式实现硬韧兼备。其中, 无机相作为“硬相”以实现高硬度、高耐磨性, 有机

相作为“软相”以提供一定柔韧性^[9]。以有机硅氧烷为原料的溶胶—凝胶(sol-gel)法是目前已报道的制备硬韧涂层的主要方法。Choi 等^[10]以(2-(3, 4-环氧环己基)乙基)三甲氧基硅烷为原料, 通过 sol-gel 反应后再结合紫外(UV)引发环氧开环反应的方法, 在 PET 薄膜上实现了高度交联的硅氧烷杂化硬韧涂层的制备。该涂层以环氧树脂为有机相, 硅氧烷网络为无机相构筑了有机—无机杂化结构。涂层铅笔硬度可达 9 H, 在 1 mm 的弯曲半径下可弯折 10 000 次以上, 具有良好的硬韧性能。在此基础上, Kim 等^[11]和 Lee 等^[7, 12]以环氧基硅氧烷为原料, 通过 sol-gel 反应和 UV 引发环氧开环反应相结合的方式, 分别在 PET 薄膜和 CPI 薄膜上实现了性能良好的硬韧涂层的制备。此外, 聚倍半硅氧烷(POSS)也是制备硬韧涂层的常用材料之一^[13-14]。文献[13]以 3-缩水甘油丙基多面体低聚倍半硅氧烷为原料, 利用光固化的方式在 PET 薄膜上制备了硬韧涂层, 其铅笔硬度可达到 7 H, 在 2 mm 的弯曲半径下可弯折 500 次。Lin 等^[14]以丙烯酸多面体低聚倍半硅氧烷

收稿日期: 2024-03-01。 修订日期: 2024-04-04。

基金项目: 基础科研项目(JCKY2020203B019)。

第一作者: 王文悦(1997—), 男, 硕士。

通信作者: 张宗波(1984—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-03-01. Revised date: 2024-04-04.

First author: WANG Wenyue (1997—), male, Master.

E-mail: wwy2619@163.com

Correspondent author: ZHANG Zongbo (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zongbo@iccas.ac.cn

和硫醇为原料, 通过光固化的方式在 PET 薄膜上构筑了有机-无机杂化涂层, 其铅笔硬度为 9H, 在 0.8 mm 的弯曲半径下可弯折 10 000 次。上述已报道的各类硬韧涂层虽然具有优异的硬度及柔韧性, 但涂层厚度均在几十微米以上, 不利于光学组件轻质化的发展要求。因此, 在温和条件下制备更轻薄的硬韧涂层是十分必要的。

聚硅氮烷(PSZ)是一类以 Si 原子和 N 原子交替形成的骨架结构为重复单元的元素有机聚合物, 其研究之初主要用作 SiN、SiCN 陶瓷的前驱体。因其分子结构可调、黏度可控、溶解性好、与基底附着力强等特点, 近年来 PSZ 作为涂层材料备受瞩目^[15-17]。PSZ 作为液相聚合物前驱体, 通过简单的液体涂膜技术, 再历经热氧化、紫外辐照等转化过程, 使其结构中的 Si—N、Si—H 键转化为 Si—O 键, 即可制备高质量的氧化硅涂层^[18], 在光学、电子、航空航天等领域展现出良好应用潜力^[19-21]。有机聚硅氮烷(OPSZ)作为 PSZ 中的一个分支, 除含有 Si—N 和 Si—H 键外, 其侧链通常含有—CH₃ 等有机基团, 转化后形成无机、有机的杂化结构, 为构筑硬韧涂层提供了基础。但目前尚无采用聚硅氮烷制备硬韧涂层的报道。

本工作以硅氮陶瓷前驱体-有机聚硅氮烷 OPZ181 为主要原料, 通过与(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(KH550)杂化的方法, 在 80 °C 90%RH 的温和条件下制备了一种有机-无机杂化硬韧涂层。研究了 KH550 含量对 OPZ181 转化过程的影响, 并对硬韧涂层的结构、性能进行了系统的表征。

1 实验

1.1 试剂和药品

有机聚硅氮烷 OPZ181($M_n=580$), 实验室自制。(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(KH550, $\geq 98\%$, 质量分数)购自北京伊诺凯科技有限公司。正丁醚(99%)、氘代氯仿(99.8%)、乙酰丙酮铬(97%)购自北京百灵威科技有限公司。无水乙醇(A.R.)、丙酮(A.R.)购自天津市康科德科技有限公司。单晶 Si(100)片购自北京嘉安恒科技有限公司。

1.2 OPZ181/KH550 聚合物前驱体溶液的制备

以正丁醚为溶剂, 将 OPZ181 稀释为质量浓度为 40 wt% 的溶液, 采用高速振荡器在室温条件下将溶液振荡 30 min, 以保证 OPZ181 完全溶解。向完全溶解后的 OPZ181 溶液中加入不同量的 KH550, OPZ181 与 KH550 比例分别为 20:1、10:1、5:1、2:1、

1:1。其后, 采用高速振荡器在室温条件下振荡 4 h 以保证溶液混合均匀, 得到无色透明澄清的 OPZ181/KH550 聚合物前驱体溶液。

1.3 OPZ181/KH550 涂层样品的制备

OPZ181/KH550 涂层样品的制备采用液相涂覆法, 包括旋涂、刮涂和淋涂等多种涂覆方式。制备的涂层均在室温条件下放置 30 min 以挥发溶剂, 然后置于 DHS-30 型恒温恒湿箱中, 设定温度为 80 °C, 湿度为 90%RH, 并保持 2 h, 即可得到转化后的 OPZ181/KH550 涂层。所制备的样品根据前驱体溶液中 OPZ181 与 KH550 的比例, 分别命名为 C₂₀₁、C₁₀₁、C₅₁、C₂₁ 和 C₁₁。

1.4 样品表征

Fourier 变换红外光谱(FT-IR): 采用 ALPHA II 型红外光谱分析仪(BRUKER)对涂层样品的 FT-IR 谱进行测定, 测试范围为 500~4 000 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次, FT-IR 光谱的分辨率为 4 cm⁻¹。

核磁共振硅谱(²⁹Si NMR): 液体核磁样品以氘代氯仿为溶剂、乙酰丙酮铬为弛豫试剂, 采用 AVANCE 400 型核磁共振波谱仪(BRUKER)测试。固体核磁样品为涂层样品制备的干燥粉末, 采用 AVANCE 600 型核磁共振波谱仪(BRUKER)测试, 转子转速设定为 8 kHz。

X 射线光电子能谱(XPS): 采用 ESCALab 250Xi 型多功能光电子能谱仪(Thermo VG)进行 XPS 测试。以 C 1s 的结合能(284.8 eV)为参考位置对测试结果进行校准。为排除表面污染碳的影响, 采用团簇离子刻蚀的方法对涂层样品表面刻蚀后进行测试, 刻蚀时间为 600 s。

微观形貌: 采用 SU 8020 型扫描电子显微镜(HITACHI)对涂层样品的表面和截面的微观形貌进行测试。测试时, 工作电压为 10 kV, 电流为 10 μ A。

光学透过率: 采用 Lambda 1050+型紫外-可见光-近红外分光光度计(Perkin Elmer)进行样品光学透过率的测试。以空气为背景, 在 250~800 nm 的波长范围内进行测试。

铅笔硬度: 采用 QHQ-A 型手推式铅笔硬度计(浙江艾锐普仪器有限公司)对涂层样品的铅笔硬度进行测试。铅笔硬度的测试依据 ASTM D3363 标准, 负载重量为 750 g, 划痕距离为 1 cm。

纳米压痕硬度与模量: 采用 G200 型纳米压痕仪的连续刚度模式对涂层样品的纳米压痕硬度与模量进行测试。压头为 Berkovich 金刚石, 压入深度为 200 nm, 选取 100~110 nm 处的测量数据, 并采

用 Oliver-Pharr 方法对所选取的数据进行计算。为了消除基底效应对纳米压痕测试结果的影响, 涂层样品厚度均为 1 μm 以上。

耐弯折性能: 涂层的耐弯折性能测试采用自制的实验装置进行^[22]。通过反复进行“打开-闭合”模拟弯折过程进行耐弯折性能测试, 以评价涂层的耐弯折性能。

耐磨性能: 采用 5900 型往复式磨耗仪(Taber)对涂层的耐磨性能进行测试。磨头为 0000[#]型钢丝绒, 磨损长度为 5 cm, 负载为 1 N, 速率为 10 循环/min。

2 结果与讨论

2.1 OPZ181/KH550 杂化涂层的化学组成及结构表征

2.1.1 FT-IR 光谱分析 OPZ181/KH550 杂化涂层在湿热条件下(80 $^{\circ}\text{C}$, 90%RH)转化后的 FT-IR 测试结果如图 1 所示。由图 1 可见, 3 385 cm^{-1} 和 1 175 cm^{-1} 处为 N—H 键的吸收峰, 2 960 cm^{-1} 处为 C—H 键的吸收峰, 2 125 cm^{-1} 处为 Si—H 键的吸收峰, 1 260 cm^{-1} 和 780 cm^{-1} 为 Si—CH₃ 的吸收峰, 900 cm^{-1} 处为 Si—N 键的吸收峰, 对应着典型的 OPZ181 结构, 如式(1)所示。此外, 从转化后 OPZ181 的 FT-IR 谱中可以看出, C—H 峰和 Si—CH₃ 峰几乎不变, Si—H 和 Si—N 峰强度减弱, 并伴随着 950 cm^{-1} 处 Si—OH 吸收峰和 1 030 cm^{-1} 处 Si—O—Si 吸收峰的出现, 表明 OPZ181 结构中的 Si—H 键和 Si—N 键发生水解反应生成 Si—OH, Si—OH 再进一步发生缩合反应生成 Si—O 键, 其反应过程如式(2)、式(3)所示。从不同 OPZ181/KH550 杂化硬韧涂层样品的 FT-IR 光谱中可以看出,

OPZ181 与 KH550 的比例超过 2:1 时, KH550 明显促进了 OPZ181 向 Si—O 结构的转化。相较于未添加 KH550 以及 KH550 含量较少的样品, C₂₁ 样品的 Si—H 键和 Si—N 键的吸收峰的强度明显减弱, Si—O 键的吸收峰的强度明显增强, 且随着 KH550 含量的进一步增加, 这一趋势更为明显, 这是因为 KH550 中的—NH₂ 具有很强的亲核性, 在湿气存在条件下, —NH₂ 亲核攻击 Si—H 和 Si—N 键, 加速其水解缩合反应^[23], 促进了 OPZ181 向 Si—O 结构的转化。FT-IR 测试结果及分析表明, 当杂化涂层中 OPZ181 与 KH550 比例超过 2:1 时, 其在湿热条件下向 Si—O 结构的转化效率提高, 转化后的涂层结构以 Si—O 键为主。

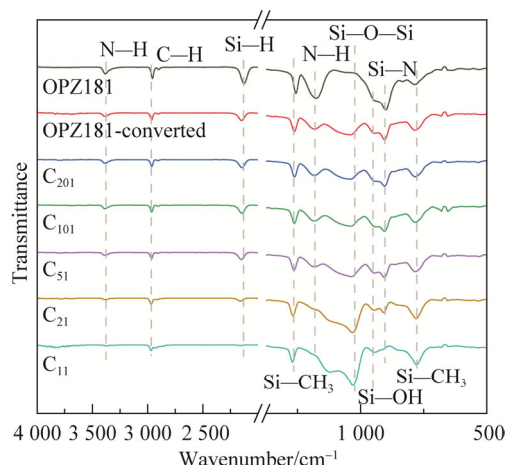
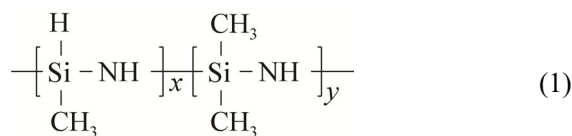
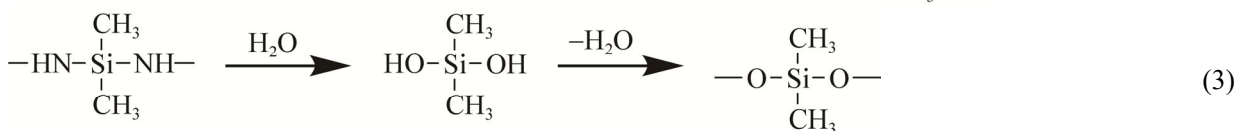
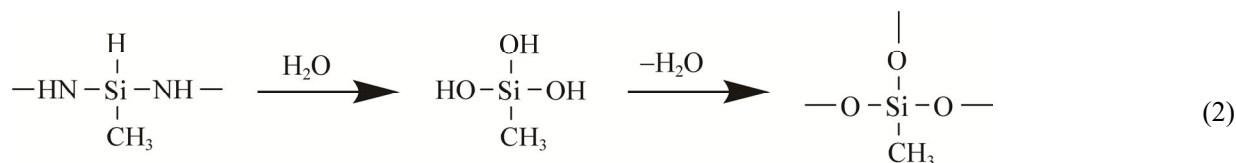


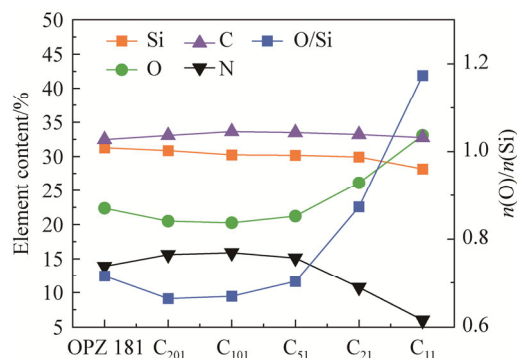
图 1 不同 OPZ181/KH550 杂化涂层的 FT-IR 谱
Fig. 1 FT-IR spectra of different OPZ181/KH550 hybrid coatings



2.1.2 XPS 分析 图 2 为不同样品中 Si、O、C、N 元素的含量以及 O/Si 摩尔比的差异。由图 2 可以看出, 随着 KH550 含量的增加, 尤其是当 OPZ181 与 KH550 的比例高于 2:1 时, N 元素的含量明显降低, 而 O 元素的含量明显增加, 同时 O/Si 摩尔比也大幅度增加, 这说明 KH550 含量较高时, 对 OPZ181

的转化有着明显的催化作用, KH550 会促进 OPZ181 中 Si—N 键的水解缩合, 使其交联度提高, 形成以 Si—O—Si 结构为主的交联网络, 且这种催化作用随着 KH550 含量的增加而进一步增强。C 元素的含量几乎不随着 KH550 的含量发生变化, 在转化过程中, OPZ181 中的—CH₃ 等有机基团可以保留在涂层

中。XPS 结果表明, KH550 在含量较高时可以有效地促进 OPZ181 向 Si—O 结构的转化, 且—CH₃ 在转化后可以保留在涂层中, 与 FT-IR 谱的分析结果一致。



n is molar.

图 2 不同 OPZ181/KH550 杂化涂层的 XPS 分析结果
Fig. 2 XPS elemental analysis results of different OPZ181/KH550 hybrid coatings

为了进一步明确 OPZ181/KH550 杂化涂层结构组成, 对 C₂₁ 样品的 XPS 谱中的 Si 2p 轨道的能谱进行分峰处理, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 图中主要包含(102.0±0.1) eV 和(102.8±0.1) eV 2 个峰, 分别对应(CH₃)₂SiO₂(D 结构)、CH₃SiO₃(T 结构)^[24]。通过对分峰后各结构的峰面积进行积分计算可得, T 结构占含 Si 化学成分的 71.94%, D 结构仅为 28.06%, 表明 C₂₁ 以 T 结构为主, 有着较高的 Si—O—Si 结构交联度。

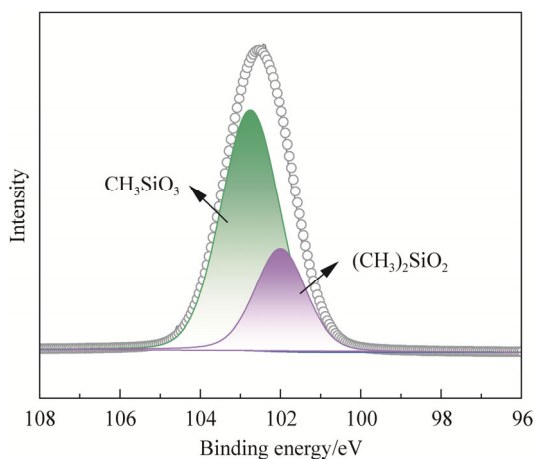


图 3 C₂₁ 样品的 XPS Si 2p 轨道分峰后的能谱
Fig. 3 Deconvolution of Si 2p peak of C₂₁

2.1.3 ²⁹Si NMR 分析 OPZ181 以及 OPZ181/KH550 杂化涂层的 ²⁹Si NMR 谱如图 4 所示。由图 4 可以看出, OPZ181 在化学位移为-13 和-23 处有 2 个峰, 分别对应的结构为—N—Si(CH₃)₂N—和—N—Si(H)(CH₃)N—^[25], 与其化学结构相对应; 湿热

转化后, 化学位移-13 和-23 处的峰强度减弱, 且在-20、-37 和-66 处分别出现了对应结构为—O—Si(CH₃)₂O—(D)、—O—Si(H)(CH₃)O—和 CH₃SiO₃(T) 的峰^[26]。上述结果表明湿热转化后, OPZ181 由 Si—N 键为主的聚合物链状结构转化为 Si—O—Si 网络结构。此外, 由图 4 还可以看出, 随着 KH550 在体系中含量的增加, —O—Si(H)(CH₃)O—的峰强度减弱, CH₃SiO₃ 的峰强度增强, 说明涂层的转化程度提高, 交联度增加, CH₃SiO₃ 成为杂化涂层的主要结构, 与 XPS 分析结果一致。上述结果表明, OPZ181 在湿热条件下会向 Si—O—Si 网络结构转化, —CH₃ 在转化后仍保留在涂层中。此外, 随着 KH550 在 OPZ181 中含量的增加, 转化程度提高, Si—O—Si 结构交联度提高, CH₃SiO₃ 为杂化涂层的主要结构。

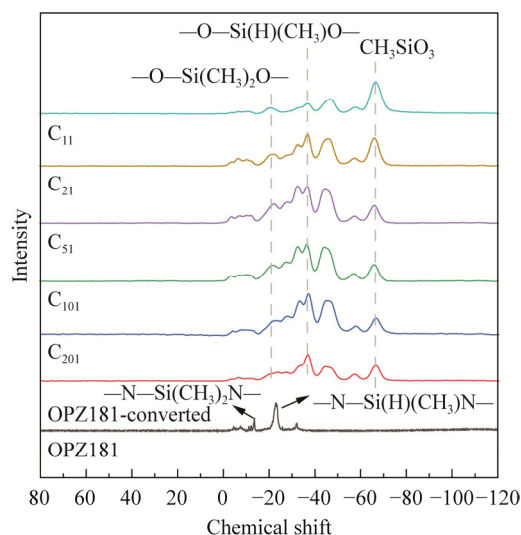


图 4 不同 OPZ181/KH550 杂化涂层的 ²⁹Si NMR 谱
Fig. 4 ²⁹Si NMR analysis results of different proportions of OPZ181/KH550 hybrid coatings

2.2 OPZ181/KH550 杂化涂层的性能表征

2.2.1 涂层的力学性能 为了研究涂层的力学性能, 首先测试了 OPZ181/KH550 杂化涂层的铅笔硬度, 测试结果如图 5 所示。由图 5a 可以看出, 以硅片为基底的杂化涂层, 其铅笔硬度随着涂层中 KH550 含量的增加而增大, 涂层在硅片上的铅笔硬度最高达到 6 H。这是由于随着杂化涂层中 KH550 含量的增加, OPZ181 转化程度增加, 杂化涂层由以 Si—N 键为主的聚合物链状结构转化为 Si—O—Si 无机网络结构, 因此具有较高的硬度。此外, 从 XPS 及 ²⁹Si NMR 分析结果可知, KH550 含量较高时, 涂层结构以 CH₃SiO₃(T) 为主, 相比于 KH550 含量

较低的杂化涂层样品, 有更为密集的 Si—O—Si 网络, 从而使涂层硬度更高。以 PET 作为基底的铅笔硬度测试结果如图 5b 所示。图 5b 中可以观察到一致的涂层硬度变化规律。空白 PET 薄膜样品的铅笔硬度仅为 6B, 涂覆涂层后, 硬度显著增大, 最高可达 2H。涂层在 PET 薄膜和 Si 片上测试的铅笔硬度不同, 前者明显低于后者。这是因为涂层厚度较薄($<1\ \mu\text{m}$), 涂层的铅笔硬度测试存在基底效应。以上实验结果及分析表明 OPZ181/KH550 杂化涂层可以有效地提高柔性薄膜的硬度。

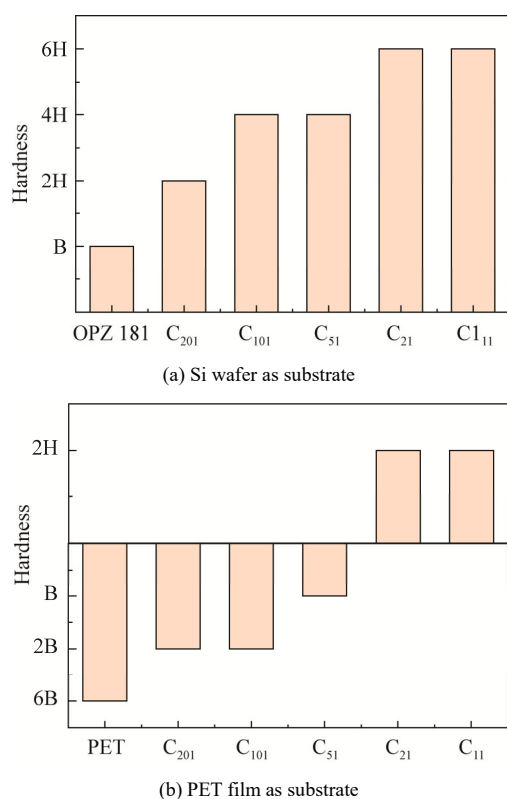


图 5 不同 OPZ181/KH550 杂化涂层的铅笔硬度测试结果
Fig. 5 Pencil hardness test results of different proportions of OPZ181/KH550 hybrid coatings

图 6 为不同 OPZ181/KH550 杂化涂层的载荷位移曲线以及硬度和模量。由图 6a 所示的载荷位移曲线可计算出涂层的硬度和模量, 如图 6b 所示。由图 6b 可以看出, 所测得纳米压痕硬度与模量随着涂层中 KH550 含量的增加而增大, 这与铅笔硬度测得数据变化趋势相一致。涂层的硬度最高达到 0.7 GPa, 模量达到 5.7 GPa, 高于传统的高分子材料涂层($H<0.3\ \text{GPa}$, $E<5\ \text{GPa}$)^[27]。根据纳米压痕测试所得的载荷位移曲线对涂层的塑性指数和弹性恢复值进行计算, 其中塑性指数的计算公式如下所示:

$$\alpha = H/E \quad (4)$$

其中: α 为涂层的塑性指数; H 为涂层的纳米压痕硬度; E 为涂层的纳米压痕模量。弹性恢复值的计算公式如下所示:

$$W_e = W_w/W_p \times 100\% \quad (5)$$

其中: W_e 为涂层的弹性恢复值; W_w 为压头压入材料时压头对材料所做的功; W_p 为压头从材料中取出时压头所做的功。通过计算得到, 比例为 2:1 和 1:1 的 OPZ181/KH550 杂化涂层的 H/E 分别为 0.11 和 0.12, W_e 分别为 79.62% 和 76.99%, 二者计算结果所得值均符合作为硬韧涂层的标准($H/E \geq 0.1$, $W_e \geq 60\%$)。从以上实验结果可知, OPZ181/KH550 杂化硬韧涂层具有良好的力学性能, 且具有在柔性基底上实现硬化保护的潜力。

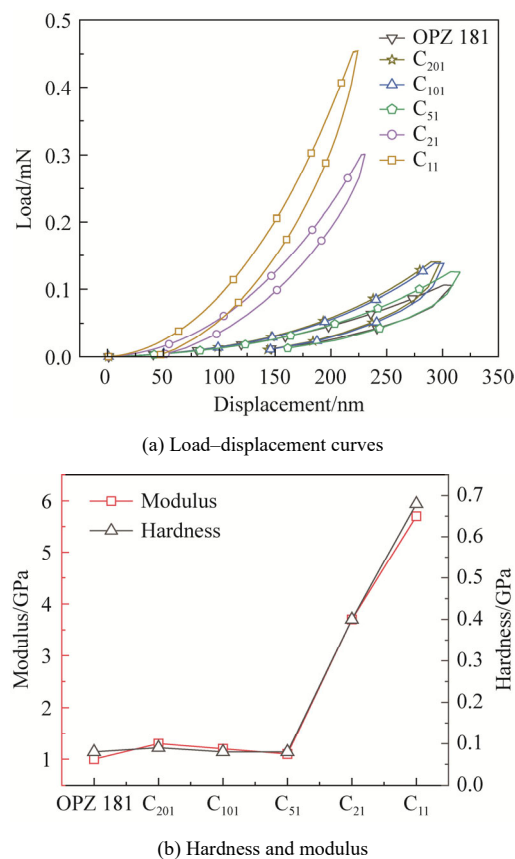


图 6 不同 OPZ181/KH550 杂化涂层的载荷位移曲线以及硬度和模量

Fig. 6 Load-displacement curves, hardness and modulus of different proportions of OPZ181/KH550 hybrid coatings

2.2.2 微观形貌和光学透明性 图 7 为空白 PET 薄膜以及涂覆了 C_{21} 涂层的 PET 薄膜的紫外-可见光透过率曲线。由图 7 可以看出, 在可见光范围内, 涂覆 C_{21} 涂层的 PET 薄膜透过率相对于空白 PET 薄

膜几乎没有变化, 都可以保持在 90% 以上, 说明涂层具有较高的可见光透过率。因此, 根据紫外-可见光透过率的实验结果及分析可知, OPZ181/KH550 杂化涂层在可见光范围内具有良好的光学透明性。

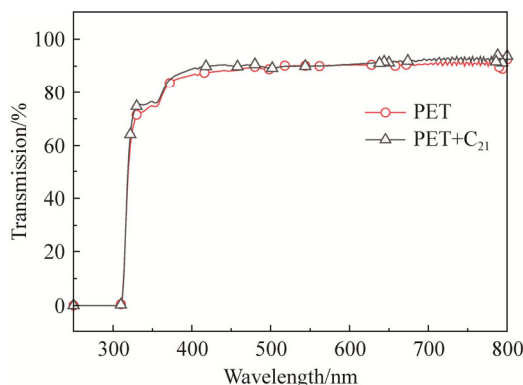


图 7 空白 PET 薄膜和涂覆 C_{21} 涂层的 PET 薄膜的紫外-可见光透过率曲线

Fig. 7 UV-visible transmittance curves of blank PET film and PET film coated with C_{21}

图 8 为空白 PET 薄膜和涂覆 C_{21} 涂层的 PET 薄膜的表观照片以及 C_{21} 涂层的表面和断面的 SEM 微观形貌。图 8a 中空白 PET 薄膜以及涂覆了 C_{21} 涂层的 PET 薄膜的表观照片可以更为直观地观察到其良好的透明性。由图 8b 和图 8c 可以看出, 涂层的表面和截面均平整光滑, 在转化过程中没有明显的孔洞、裂纹等缺陷产生, 涂层与基底结合良好。

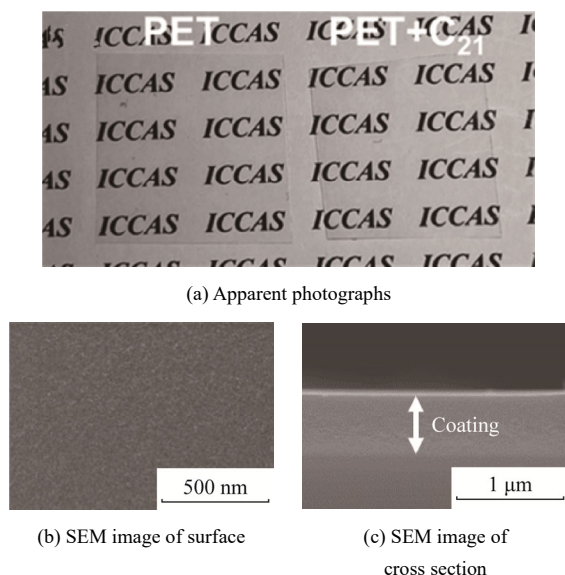
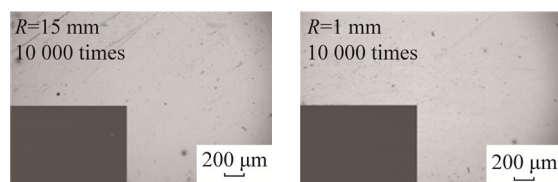


图 8 空白 PET 薄膜和涂覆 C_{21} 涂层的 PET 薄膜的表观照片以及 C_{21} 涂层的表面和断面的 SEM 微观形貌

Fig. 8 Photo of the blank PET film and the PET film coated with C_{21} , and the SEM image of the surface and cross section of the C_{21}

2.2.3 耐弯折性能 以 PET 薄膜为基底对 C_{21} 涂层进行了耐弯折性能测试, 测试结果如图 9 所示。由图 9 弯折测试后的显微镜照片以及 SEM 表面微观形貌可以看出, 以弯曲半径(R)为 1.5 mm 和 1 mm 分别弯折 10 000 次后的涂层样品均保持平整光滑, 没有因为弯折造成涂层出现裂痕或剥离的现象。以上结果表明, OPZ181/KH550 杂化涂层柔性良好, 具有优异的耐弯折性能。由 2.1 节杂化涂层的结构表征部分可知, 杂化涂层中含有一定量的有机基团, 因此推测有机基团的存在是杂化涂层具有优异柔性的主要原因。



(a) Bending radius $R=1.5$ mm (b) Bending radius $R=1$ mm

图 9 以 PET 薄膜为基底的 C_{21} 涂层的耐弯折性能测试结果
Fig. 9 Bending resistance test results of the PET film coated with C_{21}

2.2.4 耐磨性能测试 图 10 为以 PET 薄膜为基底的 C_{21} 涂层的耐磨性能测试结果。由图 10 可见, 空白 PET 薄膜在使用 0000[#] 钢丝绒磨损 20 次后, 其表面便出现了明显的划痕, 随着磨损次数增加到 200 次以后, 其磨损程度更为严重。而与之相比, 施加 C_{21} 涂层的 PET 薄膜, 在经历 200 次磨损以后, 其表面仍旧平整光滑, 没有出现任何磨损。以上实验结果表明, OPZ181/KH550 杂化涂层具有优异的耐磨性能。通常, 铅笔硬度高的薄膜相较于铅笔硬度低的薄膜具有更好的耐磨性能^[28]。由图 5b 铅笔硬度的测试结果可以看出, 相较于空白的 PET 薄膜, 施加了杂化涂层的 PET 薄膜的铅笔硬度由 6B 增加到了 2H, 较高的铅笔硬度是其具有优异耐磨性能的主要原因。此外, 薄膜的耐磨性能与其分子结构直接相关^[28]。由 2.1 节中对杂化涂层的化学组成及结构表征可知, 杂化涂层的分子结构中大量的无机 Si—O—Si 结构, 使其具有优异的耐磨性能。

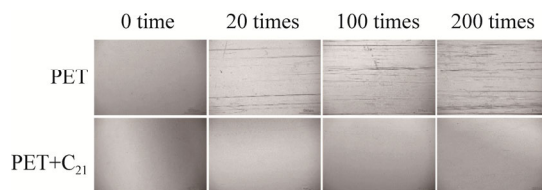


图 10 以 PET 薄膜为基底的 C_{21} 涂层的耐磨性能测试结果
Fig. 10 Wear resistance test results of the PET film coated with C_{21}

3 结论

以硅氮陶瓷前驱体—有机聚硅氮烷 OPZ181 为主要原料, 通过与(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(KH550)杂化的方法, 在 80 °C、90%RH 的温和条件下实现了有机—无机杂化硬韧涂层的制备。KH550 促进了 OPZ181 在湿热条件下的水解缩合反应, 提高了其转化程度。杂化硬韧涂层以 Si—O—Si 网络结构为主, 并含有—CH₃ 等有机基团。涂层中 Si—O—Si 网络交联程度随着 KH550 含量的增加而提高, 因此, 涂层的力学性能也随之增强。涂层的铅笔硬度可达 6 H, 纳米压痕硬度可达 0.7 GPa, 模量可达 5.7 GPa。涂层的 $H/E > 0.1$, $W_e > 60\%$, 具有良好的硬韧性能。涂层表面平整光滑, 在转化过程中没有缺陷产生且具有优异的光学透明性。涂层耐弯折性能优异, 在弯曲半径为 1.5 mm 和 1 mm 时, 均可弯折 10 000 次。涂层具有优异的耐磨性能, 可以有效提高 PET 薄膜的耐磨性。上述实验结果表明, 有机聚硅氮烷是制备有机—无机杂化硬韧涂层的潜力材料之一, 有望应用于柔性显示器、可穿戴电子设备等柔性器件的保护。

参考文献:

- [1] 李荣荣, 赵晋津, 司华燕, 等. 柔性薄膜太阳能电池的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(7): 878–885.
LI Rongrong, ZHAO Jinjin, SI Huayan, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(7): 878–885.
- [2] KOO J H, KIM D C, SHIM H J, et al. Flexible and stretchable smart display: Materials, fabrication, device design, and system integration[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(35): 1801834.
- [3] 郭星, 陈人杰, 吴锋. 薄膜材料在柔性锂离子电池中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(10): 1386–1395.
GUO Xing, CHEN Renjie, WU Feng. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1386–1395.
- [4] KIRMANI A R, OSTROWSKI D P, VANSANT K T, et al. Metal oxide barrier layers for terrestrial and space perovskite photovoltaics[J]. Nat Energy, 2023, 8: 191–202.
- [5] 柳敬涵, 徐勇, 赵明, 等. 无色透明聚酰亚胺薄膜的研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2021, 33(5): 55–58.
LIU Jinghan, XU Yong, ZHAO Ming, et al. Mod Plast Process Appl, 2021, 33(5): 55–58.
- [6] ABDELHAMIED M M, MOHAMED MOHAMADY GHOBASHY, HADIA N M A, et al. Chemical deposition of Ag and Ag₂O on grafting film of PET-COOH by photografting polymerization for optoelectronic application[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2023, 34: 41.
- [7] LEE Y, LEE H, IM H G, et al. Transparent and flexible hybrid cover window film: Hard coating/substrate all-in-one composite film for reliable foldable display[J]. Compos Part B Eng, 2022, 247: 110336.
- [8] YUN H W, CHOI G M, WOO H K, et al. Superhydrophobic, antireflective, flexible hard coatings with mechanically ultra-resilient moth-eye structure for foldable displays[J]. Curr Appl Phys, 2020, 20(10): 1163–1170.
- [9] ZHANG Y S, CHEN Z X, ZHENG H, et al. Multifunctional hard yet flexible coatings fabricated using a universal step-by-step strategy[J]. Adv Sci, 2022, 9(14): e2200268.
- [10] CHOI G M, JIN J, SHIN D, et al. Flexible hard coating: Glass-like wear resistant, yet plastic-like compliant, transparent protective coating for foldable displays[J]. Adv Mater, 2017, 29(19): 1700205.
- [11] KIM K H, JUNG B, JEONG Y C. Foldable hard coating materials based on reaction-controlled polysilsesquioxane resin for flexible electronic devices[J]. Prog Org Coat, 2020, 143: 105639.
- [12] LEE H, LEE Y, LEE S W, et al. Elongation improvement of transparent and flexible surface protective coating using polydimethylsiloxane-anchored epoxy-functionalized siloxane hybrid composite for reliable out-foldable displays[J]. Compos Part B Eng, 2021, 225: 109313.
- [13] BENDER D N, ZHANG K K, WANG J D, et al. Hard yet flexible transparent omniphobic GPOSS coatings modified with perfluorinated agents[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(8): 10467–10479.
- [14] LIN X, LI H T, NIE M X, et al. Engineering the properties of transparent hybrid coating toward high hardness, excellent flexibility, and multifunction[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(34): 39432–39440.
- [15] 张宗波, 曾凡, 罗永明, 等. 聚硅氮烷的应用研究进展[J]. 有机硅材料, 2013, 27(3): 216–222.
ZHANG Zongbo, ZENG Fan, LUO Yongming, et al. Silicone Mater, 2013, 27(3): 216–222.
- [16] 张宗波, 罗永明, 徐彩虹. 聚硅氮烷基耐高温涂层材料[J]. 涂料技术与文摘, 2014, 35(8): 28–32.
ZHANG Zongbo, LUO Yongming, XU Caihong. Coat Technol Abstr, 2014, 35(8): 28–32.
- [17] 孙晨薇, 王丹, 邹铭, 等. 聚硅氮烷防护涂层材料的研究进展[J]. 涂料工业, 2021, 51(9): 81–88.
SUN Chenwei, WANG Dan, ZOU Ming, et al. Paint Coat Ind, 2021, 51(9): 81–88.
- [18] 王丹, 郭香, 李鹏飞, 等. 全氢聚硅氮烷—氧化硅的转化过程研究[J]. 化学学报, 2022, 80(6): 734–740.
WANG Dan; GUO, Xiang; LI, Pengfei et al. Acta Chim Sin, 2022, 80(6): 734–740.
- [19] LI P F, WANG D, ZHANG Z B, et al. Room-temperature, solution-processed SiO_x via photochemistry approach for highly flexible resistive switching memory[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(50): 56186–56194.
- [20] NAGANUMA Y, HORIUCHI T, KATO C, et al. Low-temperature synthesis of silica coating on a poly(ethylene terephthalate) film from perhydropolysilazane using vacuum ultraviolet light irradiation[J]. Surf Coat Technol, 2013, 225: 40–46.
- [21] WANG D, MA J S, LI P F, et al. Flexible hard coatings with self-evolution behavior in a low earth orbit environment[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(38): 46003–46014.
- [22] 王文悦. 聚硅氮烷低温催化转化及涂层性能研究[D]. 哈尔滨: 哈

- 尔滨工程大学, 2023.
- WANG Wenyue. Study on low temperature catalytic conversion and coating performance of polysilazane[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2023.
- [23] WANG W Y, ZHANG Y L, GUO X, et al. Rapid conversion of perhydropolysilazane into thin silica coating at low temperature[J]. *Chin J Polym Sci*, 2023, 41(8): 1198–1205.
- [24] O'HARE L A, HYNES A, ALEXANDER M R. A methodology for curve-fitting of the XPS Si_{2p} core level from thin siloxane coatings[J]. *Surf Interface Anal*, 2007, 39(12/13): 926–936.
- [25] BAHLOUL D, PEREIRA M, GERARDIN C. Pyrolysis chemistry of polysilazane precursors to silicon carbonitride[J]. *J Mater Chem*, 1997, 7(1): 109–116.
- [26] KINTZINGER J P, MARSMANN H. Oxygen-17 and Silicon-29[M]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1981.
- [27] BRISCOE B J, FIORI L, PELILLO E. Nano-indentation of polymeric surfaces[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 1998, 31(19): 2395–2405.
- [28] LIU H T, CAO H L, HUANG Y D, et al. Robust and flexible transparent protective film fabricated with an ambient-curable hybrid resin[J]. *J Coat Technol Res*, 2021, 18(4): 1065–1073.

Preparation and Properties of Polysilazane Derived Hard Flexible Coatings

WANG Wenyue¹, LIU Yunyu^{1,2}, XU Caihong^{1,2}, ZHANG Zongbo¹

(1. Key Laboratory of Science and Technology on High-tech Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 10004, China)

Extended Abstract

Introduction In recent years, with the rapid development of the flexible displays and wearable electronic devices, higher requirements have been placed on the performance of electronic devices, such as lightweight and flexible. Polymer films such as transparent polyimide (CPI) and polyethylene terephthalate (PET) have gained widespread attention in the field of flexible optoelectronic materials owing to their high transparency, light weight, good bendability and high mechanical strength. However, due to the characteristics of their molecular structure, polymer films generally have the problems of low surface hardness and poor abrasion resistance. Therefore, enhancing the surface hardness and abrasion resistance of polymer films without compromising their characteristics such as transparency, light weight and flexibility become an urgent problem to be solved. Among the various enhancement strategies that have been developed, applying optically transparent coatings with abrasion and bending resistance to the surface of polymer films is one of the most effective and promising approaches. Hard flexible coatings are mainly achieved by organic–inorganic hybridization to achieve both hardness and flexibility. Organic polysilazanes can retain their organic groups while forming the Si—O—Si network structure by hydrolysis condensation reaction, which can realize organic-inorganic hybridization and providing a basis for constructing hard flexible coatings. In this work, an organic–inorganic hybrid hard flexible coating was prepared at 80 °C 90%RH by hybridizing organic polysilazane OPZ181 with triethoxysilane (KH550). The effect of KH550 content on the conversion process of OPZ181 was investigated, and the structure and properties of the hard flexible coatings were systematically characterized.

Methods Using n-butyl ether as solvent, OPZ181 and KH550 were mixed homogeneously at room temperature to obtain a colorless, transparent and clarified OPZ181/KH550 polymer precursor solution. OPZ181/KH550 hybrid coatings were prepared by liquid-phase coating methods, including spin-coating, scraping and drenching. The chemical structure and compositions of the coatings were characterized by using FT-IR, ²⁹Si NMR and XPS. The micro-morphology of the surface and cross-section of the coatings was observed by SEM. The optical transmittance of the samples was tested using a UV-Vis-NIR spectrophotometer. The mechanical properties of the coatings were characterized using a pencil hardness tester and nano-indenter. The bending test was carried out using a homemade experimental setup. The abrasion resistance of the coatings was tested on the reciprocating abrasion meter using 0000[#] type steel wool.

Results and discussion The experimental results and analysis of FT-IR test show that when the ratio of OPZ181 to KH550 in the hybrid hard flexible coating is more than 2:1, the coatings conversion efficiency to Si—O structure under hygrothermal conditions is increased, and the converted coating structure is dominated by Si—O bonds. The XPS results show that KH550 can effectively promote the conversion of OPZ181 to the Si—O structure at higher content, and —CH₃ can be retained in the coating after the conversion, which is consistent with the results of the FT-IR. Further deconvolution of Si 2p data shows that the coating is dominated by the CH₃SiO₃(T) structure with a high degree of crosslinking by the Si—O—Si structure. The ²⁹Si NMR results similarly show that OPZ181 transforms to the Si—O—Si network structure under hygrothermal conditions, and —CH₃ remains in the coating after the transformation. In addition, as the content of KH550 in OPZ181 increases, the degree of conversion and cross-linking of the Si—O—Si structure increases, and CH₃SiO₃ is the main structure of the hybrid coating. The pencil hardness as well as the nanoindentation hardness and modulus of the coatings increased with the increase of KH550 content, which is attributed to the fact that the coatings are dominated by the CH₃SiO₃ structure with a denser Si—O—Si network at the higher content of KH550. The coating has a pencil

hardness up to 6 H, a nanoindentation hardness up to 0.7 GPa, and a modulus up to 5.7 GPa, indicating that the coating has good mechanical properties. Calculated from the load-displacement curves, the H/E of the coating is >0.1 and $W_c > 60\%$, indicating that the coating has good hard flexible properties. In the visible light range, the transmittance of the coated PET film is almost unchanged relative to that of the blank PET film, which can be kept above 90%, indicating that the coating has good optical transparency. From the SEM image, it can be observed that the surface and cross-section of the coating are flat and smooth, and there are no obvious defects such as holes and cracks produced during the transformation process. From the microscopic photographs and SEM surface morphology of the coatings after bending test 10,000 times with a bending radius (R) of 1.5 mm and 1 mm, respectively. The surface is kept flat and smooth, and there is no damage, which indicates that the coating is flexible and has excellent bending resistance. Blank PET film shows visible scratches on its surface after 20 abrasions cycles with 0000[#] steel wool. In contrast, the surface of the coated PET film remained flat and smooth after 200 abrasion cycles without any scratches. This shows that the OPZ181/KH550 hybrid coatings have excellent abrasion resistance.

Conclusions In this work, an organic-inorganic hybrid hard flexible coating was prepared at 80 °C 90% RH by hybridizing organic polysilazane OPZ181 with triethoxysilane (KH550). KH550 promotes the hydrolysis condensation reaction of OPZ181 under hygrothermal conditions and improves its degree of conversion. The hybrid hard flexible coatings are dominated by Si—O—Si network structure and contain organic groups such as—CH₃. The degree of cross-linking of the Si—O—Si network in the coatings increases with the increase of KH550 content, resulting in the mechanical properties of the coatings enhanced. The coating has a pencil hardness up to 6 H, nanoindentation hardness up to 0.7 GPa, and a modulus up to 5.7 GPa. The H/E of the coating is >0.1 and $W_c > 60\%$, indicating that the coating has good hard flexible properties. The surface of the coating is flat and smooth, and has excellent optical transparency. The coating has excellent bending resistance over 10 000 times under the bending radius of 1.5 mm and 1 mm. The coating can effectively improve the abrasion resistance of PET film. The above experimental results show that organic polysilazane is one of the potential materials for the preparation of organic-inorganic hybrid hard flexible coatings, which is expected to be applied to the protection of flexible devices such as flexible displays and wearable electronic devices.

Keywords ceramic precursor; polysilazane; organic-inorganic hybridization; hard flexible coating