

基于有机聚硅氮烷的超疏水多层涂层的制备与性能

王 琦^{1,2}, 彭梦圆¹, 汪小鹏¹, 沙 敏¹, 张 丁^{1,3}, 姜 标^{1,3}

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 南京 210094; 2. 西安航天化学动力有限公司, 西安 710025; 3. 中国科学院上海有机化学研究所先进氟氮材料全国重点实验室, 上海 200032)

摘 要: 超疏水性赋予各种基材惊人的多功能特性, 然而, 涂层和基材之间的脆弱连接限制了超疏水涂层的应用领域和使用寿命。采用 2-(全氟己基)乙基甲基丙烯酸酯和三甲氧基氢硅烷反应生成含氟硅烷偶联剂, 与有机聚硅氮烷(OPSZ)经过机械混合得到了含氟改性的 OPSZ 涂层材料, 最后将其与微纳米 SiO₂ 颗粒掺杂后, 使用普遍适用于各种基材的喷涂法制备了一种耐久性超疏水涂层。所制备的超疏水涂层在经历 360 cm(载荷 50 g)的砂纸摩擦或者 12 次胶带剥离测试(附着力 1.75 N/cm)后, 水接触角仍在 150°以上, 水滴可如荷叶表面般自由滚动。该工作为制备具有优异耐久性的疏水/超疏水涂层提供了一种简便的方法, 在防污、防腐等方面具有潜在的应用前景。

关键词: 疏水/超疏水涂层; 有机聚硅氮烷; 锚固作用; 聚合物; 纳米二氧化硅

中图分类号: TQ630.7 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)08-2248-16

网络出版时间: 2025-05-29



超疏水表面具有优异的自清洁性^[1-5]、防雾防冰性^[6-9]以及防腐抗阻性^[10-14], 在近几十年来受到人们的广泛关注。研究表明, 构成固体表面的物质的化学组成及其物理化学性质, 以及表面的微观粗糙结构是决定固体表面的亲/疏水性及其强弱的 2 个决定性的因素^[15-18]。前者决定表面的亲/疏水性, 后者则会增强或放大这一特性。在涂层基材中加入填料形成微纳米粗糙结构, 是增加涂层表面粗糙度的常用方法, 而降低表面能最简单的方法是用低表面能物质修饰涂层基体或填料, 其中含氟类有机化合物被广泛应用于疏水改性。Zhang 等^[19]使用疏水改性的氧化锌纳米粒子, 采用喷涂法构建了超疏水涂层, 具有优异的耐腐蚀性能。Li 等^[20]使用纳秒激光烧蚀和 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三乙氧基硅烷改性的方法制备了超疏水铜表面, 可以有效保护铜基底免受碱性腐蚀。

有机聚硅氮烷(OPSZ)作为一种性能优异的锚固分子, 能够与基材表面的羟基发生缩合反应, 生成

Si—O 键, 从而在基材表面形成稳定的化学锚固层。这种锚固层显著增强了疏水改性物质在基材表面的附着力, 并大幅提升了其耐久性^[21]。例如, Furtat 等^[21]以低聚硅氮烷和 2,2,2-三氟乙醇制备了一种氟改性聚硅氮烷, 适用于通过简单的浸涂技术涂覆金属基材, 具有优异的疏水性和耐化学性。但是, Si—O—CH₂—CF₃ 的水解稳定性有待进一步研究。含氟硅烷偶联剂主要是指硅烷中含有氟烷基的一类偶联剂, 氟原子的引入赋予了含氟化合物及其聚合物优异的耐温性、耐辐射以及防水、防油等特性^[22]。氟硅烷偶联剂与 OPSZ 均属于有机硅化合物, 在固化过程中, 两者可通过硅醇基团(—SiOH)的缩合反应形成稳定的 Si—O—Si 网络结构。这种化学交联作用使得含氟硅烷偶联剂与 OPSZ 混合后能够形成均匀且稳定的复合涂层, 从而显著提升涂层的热稳定性、化学稳定性及机械耐久性。

基于现有超疏水涂层在耐久性方面不足的现状, 本工作通过 OPSZ 的锚固作用与含氟硅烷偶联

收稿日期: 2025-01-22. 修订日期: 2025-03-04.

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFC3004901-3); 国家自然科学基金(21908109); 应急管理部消防救援装备重点实验室开放项目(2020XFZB05)。

第一作者: 王 琦(1999—), 男, 硕士研究生;

彭梦圆(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张 丁(1987—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2025-01-22. Revised date: 2025-03-04.

First author: WANG Qi (1999—), male, Master candidate.

PENG Mengyuan (2000—), male, Master candidate.

E-mail: 1986520486@qq.com; 422506387@qq.com

Correspondent author: ZHANG Ding (1987—), male, Ph.D., Researcher.

E-mail: zhangdingkathy@njjust.edu.cn

剂协同增强界面结合力, 制备了一款耐久性超疏水涂层。使用 2-(全氟己基)乙基甲基丙烯酸酯和三甲氧基氢硅烷反应生成带有氟碳链的硅烷偶联剂, 再通过机械混合的方法对 OPSZ 进行含氟改性, 然后将进行了含氟改性的 OPSZ 与纳米 SiO_2 颗粒和微米 SiO_2 硅藻土混合均匀后喷涂于玻璃基材表面, 构建了一种超疏水涂层, 并研究了其化学成分、形貌、热稳定性和表面润湿性。制备的超疏水涂层通过了一系列机械耐久性、耐酸碱腐蚀性、耐老化性以及耐污性的试验。

1 实验

1.1 材料

聚甲基氢硅氮烷(KH-OPZ115)购自中国科学院化学研究所, 三甲氧基氢硅烷(TMOS, $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{Si}$)购自上海迈瑞尔生化科技有限公司, 2-(全氟己基)乙基甲基丙烯酸酯(PFMA)购自 3M 公司, α,α,α -三氟甲苯(TFT)购自上海泰坦科技股份有限公司, 氯化钠(NaCl , 99.5%)购自成都市科隆化学品有限公司, 硅藻土(DE MPs, 粒径 200 目)、氢氧化钠(NaOH , 96%)购自上海泰坦科技股份有限公司, 二氧化硅纳米颗粒(SiO_2 NPs, 粒径 4~70 nm)购自上海麦克林生化科技有限公司, 硫酸(H_2SO_4 , 98%)购自国药集团化学试剂有限公司, 载玻片(25.4 mm×76.2 mm×1.0 mm)购自南通初铭实验器材有限公司。红酒、可乐、果汁、猪血、牛奶、咖啡都是从南京当地市场购买。所有化学试剂按原样使用, 无须进一步纯化。

1.2 含氟改性三甲氧基氢硅烷的制备

利用 PFMA 与 TMOS 发生的硅氢加成反应来合成含氟硅烷偶联剂的过程如图 1 所示。在预先烘干的 25 mL 的 Schlenk 反应管中抽换气 3 次, 以排除瓶内的空气和水分, 在氮气保护下依次加入四氢呋喃(THF)(4 mL)、TMOS(1 g, 8 mmol)和 PFMA(1.75 g, 4 mmol), 在 600 r/min 下搅拌均匀; 然后加入 PFMA 单体 0.1%(质量分数)的 Karstedt 催化剂, 搅拌下反应, 反应过程中氮气保护。混合物在 80 °C 反应 48 h, 停止加热, 终止反应。旋蒸除去反应体系中的溶剂, 即得到乳白色黏稠状态的含氟改性三甲氧基硅烷, 记为 PFMA-TMOS。

喃(THF)(4 mL)、TMOS(1 g, 8 mmol)和 PFMA(1.75 g, 4 mmol), 在 600 r/min 下搅拌均匀; 然后加入 PFMA 单体 0.1%(质量分数)的 Karstedt 催化剂, 搅拌下反应, 反应过程中氮气保护。混合物在 80 °C 反应 48 h, 停止加热, 终止反应。旋蒸除去反应体系中的溶剂, 即得到乳白色黏稠状态的含氟改性三甲氧基硅烷, 记为 PFMA-TMOS。

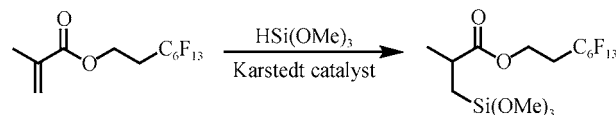


图 1 PFMA-TMOS 的合成

Fig. 1 Synthesis of PFMA-TMOS

1.3 含氟硅烷偶联剂改性有机聚硅氮烷涂层的制备

将载玻片(基材)先后置于丙酮、乙醇和蒸馏水中, 分别超声清洗 10 min 以去除表面污渍, 然后置于烘箱中烘干。将预定量的 PFMA-TMOS 与有机聚硅氮烷溶于 2 mL TFT 中, 混合均匀后, 将其加入喷枪中, 以 0.3 MPa 的压力, 在距离载玻片 15 cm 的位置处, 将 2 mL 溶液均匀地喷涂到载玻片表面。将载玻片水平静置 10 min 后, 置于 80 °C 鼓风干燥箱中 3 h, 再将温度升至 120 °C 热固化 3 h, 即制得含氟硅烷偶联剂改性有机聚硅氮烷涂层。OPSZ 与基材表面的键合机理如图 2 所示, Si—N 键打开, 最后与基材表面的羟基缩合为 Si—O 键, 从而键合到基材表面^[23]。硅烷偶联剂在固化的过程中会发生如图 3 所示的反应^[24], 首先硅烷偶联剂水解生成硅醇, 其次硅醇之间缩合成含 Si—OH 结构的低聚物, 然后低聚物与基材表面的羟基形成氢键, 最后经过热处理脱水形成共价键与基材表面键合。根据表 1 的比例, 将其他比例的含氟硅烷偶联剂改性有机聚硅氮烷也按照上述步骤制作涂层。未经改性的 OPSZ 也按照如上步骤制作涂层。

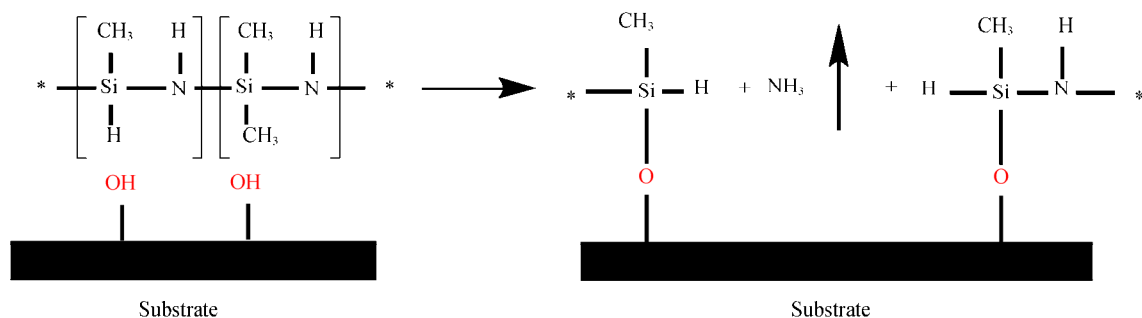


图 2 有机聚硅氮烷与基材表面的键合机理

Fig. 2 Bonding mechanism between organic polysilazane and substrate surface

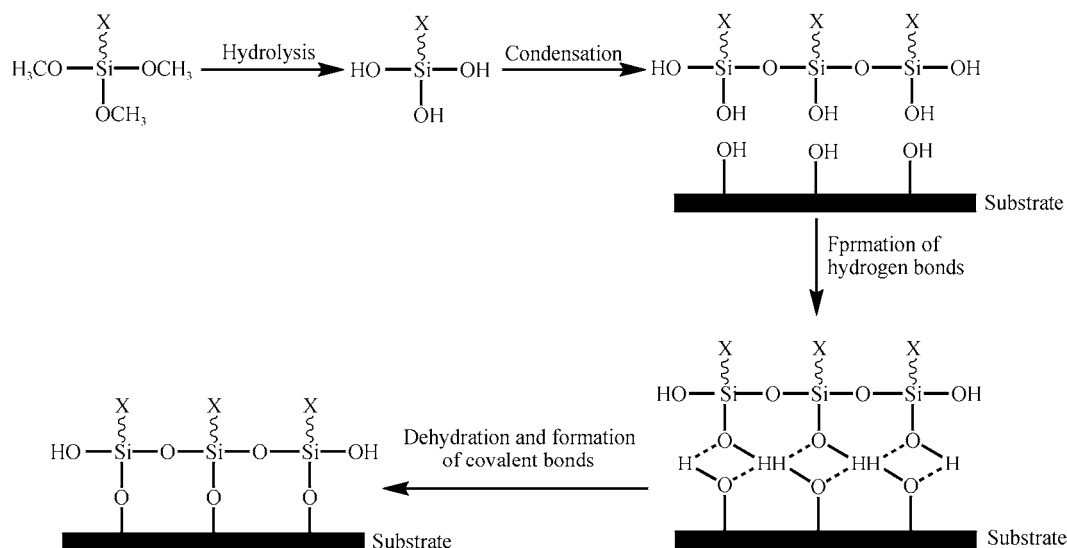


图3 硅烷偶联剂和基材表面羟基的键合机理

Fig. 3 Bonding mechanism of silane coupling agent and hydroxyl groups on the surface of the substrate

表1 不同 PFMA-TMOS 比例改性聚硅氮烷涂层的组成
Table 1 Composition of modified polysilazane coatings with different PFMA-TMOS ratios

Sample	Dosage/g		Solvent/mL
	PFMA-TMOS	OPSZ	
OPSZ-PFMA-TMOS-1%@Glass	0.000 99	0.099 01	2
OPSZ-PFMA-TMOS-5%@Glass	0.004 80	0.095 20	2
OPSZ-PFMA-TMOS-10%@Glass	0.009 10	0.090 90	2
OPSZ-PFMA-TMOS-20%@Glass	0.017 00	0.083 00	2
OPSZ-PFMA-TMOS-30%@Glass	0.023 00	0.077 00	2
OPSZ-PFMA-TMOS-40%@Glass	0.029 00	0.071 00	2
OPSZ@Glass	0	0.1	2

PFMA-TMOS is fluorinated silane coupling agent. OPSZ is organic polysilazane. TFT is benzonitrile.

1.4 含氟硅烷偶联剂改性有机聚硅氮烷涂层/无机材料复合涂层的制备

将载玻片先后置于丙酮、乙醇和蒸馏水中，各自超声清洗 10 min 以去除表面污渍，然后置于烘箱中烘干。将预定量的 PFMA-TMOS 与有机聚硅氮烷溶于 6 mL TFT 中，加入预定质量的 SiO₂ NPs 和 DE MPs，经超声分散 10 min 后将其加入喷枪中，以 0.3 MPa 的压力，在距离载玻片 15 cm 的位置处，将 6 mL 溶液均匀地喷涂到载玻片表面。将载玻片水平静置 10 min 后，置于 80 °C 鼓风干燥箱中 3 h，再将温度升至 120 °C 热固化 3 h，即制得含氟硅烷偶联剂改性有机聚硅氮烷/无机材料复合涂层。根据表 2 所列比例制作一系列含氟硅烷偶联剂改性有机聚硅氮烷/无机材料复合涂层。

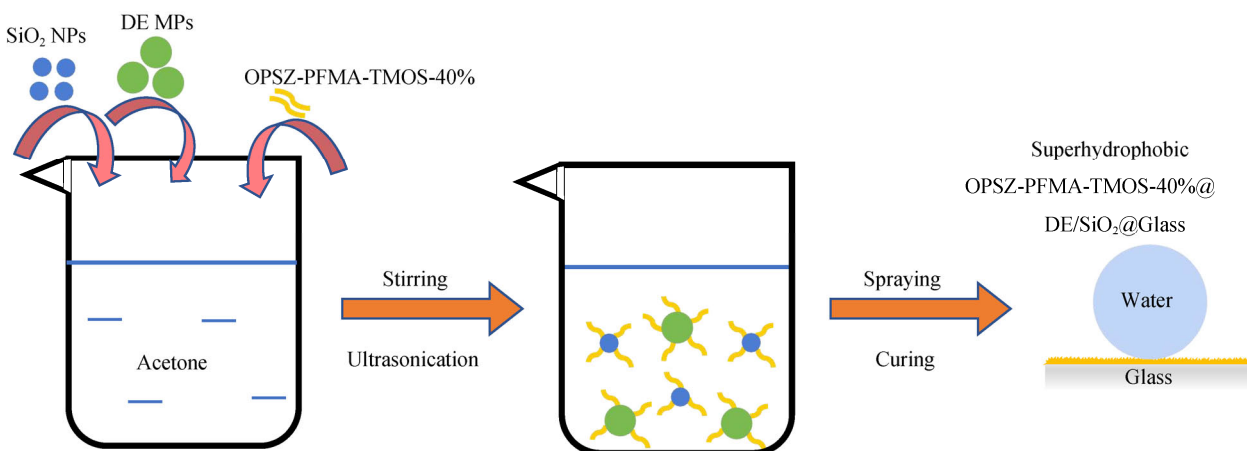
图4 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂@Glass 涂层的制备过程Fig. 4 Preparation process of OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂@Glass coatings

表 2 不同比例改性 OPSZ-PFMA-TMOS 复合涂层的组成

Table 2 Composition of OPSZ-PFMA-TMOS composite coatings with different ratios of modified polysilazane

Sample	Dosage/g				Solvent/mL
	PFMA-TMOS	OPSZ	DE MPs	SiO ₂ NPs	TFT
OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO ₂ -1@Glass	0.057	0.143	0.060	0	6
OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO ₂ -2@Glass	0.057	0.143	0.050	0.010	6
OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO ₂ -3@Glass	0.057	0.143	0.030	0.030	6
OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO ₂ -4@Glass	0.057	0.143	0.010	0.050	6
OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO ₂ -5@Glass	0.057	0.143	0	0.060	6
OPSZ@DE/SiO ₂ -1@Glass	0	0.200	0.060	0	6
OPSZ@DE/SiO ₂ -4@Glass	0	0.200	0.010	0.050	6
OPSZ@DE/SiO ₂ -5@Glass	0	0.200	0	0.050	6
DE/SiO ₂ -4@Glass	0	0	0.010	0.050	6

DE MPs is diatomite. SiO₂ NPs is silica nanoparticles.

1.5 表征和测试

接触角测量仪(SDC-100, 东莞晟鼎精密仪器有限公司)用于测量水接触角和滚动角。实验中的液滴体积为 5 μL , 通过测量涂层表面随机的 5 个位置, 计算出水接触角和滚动角。扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F PRIME, 日本)用于表征表面形态。通过 FT-IR(NICOLETIS10, 美国)和 $^1\text{H-NMR}$ (AVANCE III 500MHz, 瑞士)分析化学结构。通过 X 射线光电子能谱仪(XPS, PHI QUANTERA II, 日本)分析表面元素组成, 进行定性和半定量分析。通过原子力显微镜(AFM, Bruker Dimension Icon, 德国)分析涂层表面微观形貌。通过热重分析仪(TGA5500, 美国)分析涂层的热化学性能, 在 N_2 气氛下, 升温范围为 50~800 $^\circ\text{C}$, 升温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。将制得的涂层置于马弗炉中以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度, 在空气气氛下加热至 400 $^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 待涂层冷却后, 观察涂层表面形貌是否发生变化, 并测试疏水性能, 以验证涂层的耐热性。

依据国家标准 GB/T 9286—2021《色漆和清漆划格试验》, 以漆膜划格试验测定涂层对基材的附着力。依据国家标准 GB/T 6739—2022《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》, 用 QHQ-A 型铅笔硬度计测定所制备涂层的铅笔硬度。依据国家标准 GB/T 23989—2009《涂料耐溶剂擦拭性测定法》, 测定所制备涂层的耐丁酮擦拭性能。采用胶带剥离和砂纸磨蚀的方法测试了超疏水性 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂@Glass 涂层的机械稳定性。在完全剥离之前, 将 3M 胶带(黏性, 1.75 N/m)以 100 g 负载压在涂层表面 30 s, 然后取下负载, 在 0.5~1.0 s 内以 60 $^\circ$ 角撕开胶带。本实验中将压剥过程指定为一个测试周期, 每隔 2 次压剥

循环, 监测涂层的水接触角(WCA)和滚动角(SA), 以评估涂层与基体之间的涂层/基体界面粘接强度。将 25 mm $\times$ 25 mm 的涂层负载 50 g 砝码与砂纸(1500 目)面对面放置, 将透明胶带贴于样品背面, 通过胶带以 5 mm/s 的速度在砂纸上水平拖动样品。在每隔 40 cm 的磨损距离后, 测量涂层的 WCA 和 SA, 以证明其机械稳定性。

使用 H_2SO_4 和 NaOH 配置 pH=1、4、7、10、13 的水溶液, 将涂层置于其中 48 h 和 3.5%(质量分数) NaCl 溶液中 48 h, 以测量 WCA 和 SA 值并评估其抗酸碱腐蚀性和耐盐性。将样品暴露于紫外光 48 h 以评估其耐候性。

以亚甲基蓝为污染物, 通过在涂层表面的污染物清除实验来测试涂层的自清洁性。此外还测试了涂层对红酒、可乐、果汁血药、牛奶、咖啡的自清洁性能。

2 结果和讨论

2.1 化学结构及表面化学成分

通过 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 研究了 PFMA-TMOS 的化学结构。图 5 为 PFMA-TMOS 及其反应物 PFMA、TMOS 的 FT-IR 谱。在 FT-IR 谱中可以观察到 TMOS 结构中 $\nu(\text{—OCH}_3)$ 伸缩振动峰对应于 2845 cm^{-1} , PFMA 结构中 $\nu(\text{C=O})$ 伸缩振动峰对应于 1732 cm^{-1} [25]。而在 PFMA-TMOS 的 FT-IR 谱中, 并未发现 2204 cm^{-1} 处归属于 $\nu(\text{Si—H})$ 的峰, 以及 1638 cm^{-1} 处归属于 $\nu(\text{C=C})$ 伸缩振动峰 [25], 这是由于硅氢加成反应的发生, 会同时消耗 C=C 和 Si—H 键。同时观察到 PFMA-TMOS 在 $\nu(\text{C—F})$ 伸缩振动峰 1140 cm^{-1} 处存在特征吸收峰, 证明硅氢加成反应的发生以及 TMOS 改性成功。

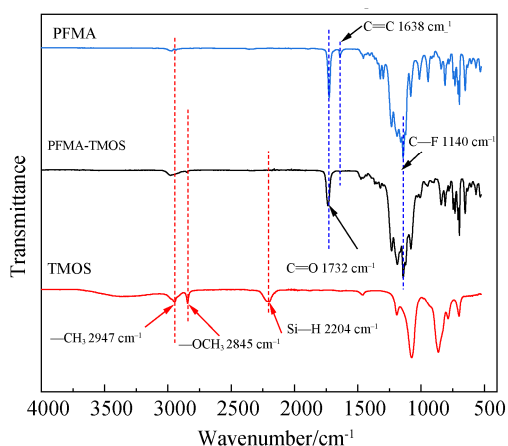


图5 PFMA-TMOS 及其反应物 PFMA 和 TMOS 的 FT-IR 谱
Fig. 5 FT-IR spectra of PFMA-TMOS and its reactants PFMA and TMOS

图6为PFMA-TMOS及其反应物PFMA、TMOS的 ^1H -NMR谱。在PFMA-TMOS的 ^1H -NMR谱可以观察到, 2.39~2.60处出现了因硅氢加成而产生的叔碳($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)上的氢原子的峰, 在1.15~1.19处出现了丙烯酸酯($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)结构中甲基的氢, 在0.77~0.91处出现了因硅氢加成而产生的($\text{Si}-\text{CH}_2-$)结构中的氢。其他的峰皆出现在PFMA-TMOS的 ^1H -NMR谱中, 证明含氟丙烯酸酯改性三甲氧基氢硅烷成功。

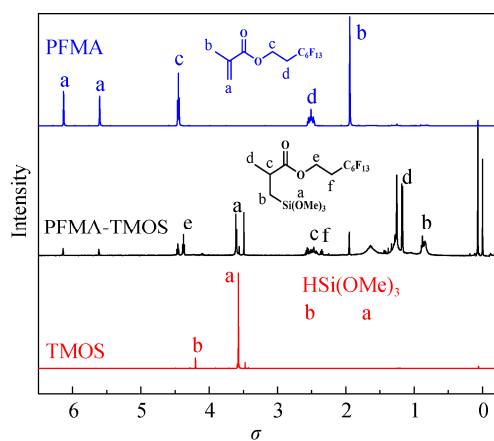


图6 PFMA-TMOS 及其反应物 PFMA 和 TMOS 的 ^1H -NMR 谱
Fig. 6 ^1H -NMR spectra of PFMA-TMOS and its reactants PFMA and TMOS

表3为OPSZ涂层和OPSZ-PFMA-TMOS-40%涂层的表面各元素含量的分析, 从中可知, OPSZ-PFMA-TMOS-40%涂层的F元素含量显著高于原液, 且与PFMA-TMOS涂层接近。这表明含氟组分已充分向表面迁移并富集, 达到了上限。考虑是氟

碳链由于仅受到单个Si原子的弱束缚作用, 倾向于向涂层表面迁移并富集, 同时朝涂层外侧(即大气侧)排列分布, 从而导致涂层表面的F元素含量显著增加^[26-28]。

表3 OPSZ涂层和OPSZ-PFMA-TMOS-40%涂层的表面各元素含量分析

Table 3 Analysis of the content of each element on the surface of OPSZ coating and OPSZ-PFMA-TMOS-40% coating

Sample	Mole fraction of element/%				
	F 1s	O 1s	N 1s	C 1s	Si 2p
OPSZ coating	0	44.1	3.2	29.2	23.4
PFMA-TMOS coating	50.1	6.9	0	41.8	1.2
OPSZ-PFMA-TMOS-40% stock solution	12.2	4.7	21.4	40.8	21.0
OPSZ-PFMA-TMOS-40% coating	47.9	8.0	0.7	41.2	2.2

对制备的OPSZ涂层和OPSZ-PFMA-TMOS-40%涂层进行了XPS光谱分析, 以确定其化学成分。OPSZ涂层和OPSZ-PFMA-TMOS-40%涂层的完整XPS光谱如图7所示。

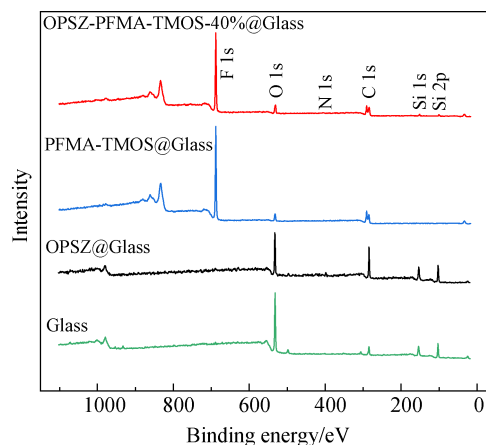


图7 Glass、OPSZ涂层和OPSZ-PFMA-TMOS-40%涂层的XPS谱

Fig. 7 XPS spectra of Glass, OPSZ coating and OPSZ-PFMA-TMOS-40% coating

与OPSZ涂层相比, OPSZ-PFMA-TMOS-40%涂层不仅在532.0、398.5、284.8、153.2、102.5 eV处具有对应于OPSZ涂层中的O 1s、N 1s、C 1s、Si 2s、Si 2p的特征信号峰, 还可发现位于688.3 eV处对应于PFMA-TMOS涂层中的F 1s的特征信号峰, 这表明PFMA-TMOS通过和OPSZ机械混合的方法, 共同组成了新的含氟涂层。

图8a为PFMA-TMOS涂层表面在C 1s区域的

高分辨率 XPS 谱。由图 8a 可见, 在 286.36、284.8、283.26 eV 处分别出现了归属于 C—O、C—C/C—H、C—Si 的信号峰^[29-30], 还在 294.32、291.00 eV 和 288.45 eV 处出现了归属于 PFMA-TMOS 结构中 C—F₃、C—F₂ 和 C=O 的信号峰^[31], 说明 PFMA-TMOS 合成成功, 氟碳链成功接枝到硅原子上。图 8b 为 OPSZ 涂层表面在 C 1s 区域的高分辨率 XPS 谱, OPSZ 涂层在固化后也出现了 C—O、

C—C/C—H 和 C—Si 的信号峰。图 8c 是 OPSZ-PFMA-TMOS-40%涂层表面在 C 1s 区域的高分辨率 XPS 谱, 对比图 8a 与图 8b, OPSZ-PFMA-TMOS-40%涂层的各个信号峰, 均可与图 8a 与图 8b 一一对应, 证明二者的机械混合在固化后的涂层中仍然存在。因此, 基于图 5~图 8 和表 3 的分析结果, 可表明 PFMA-TMOS 的合成成功以及涂层表面 C—F 键的存在。

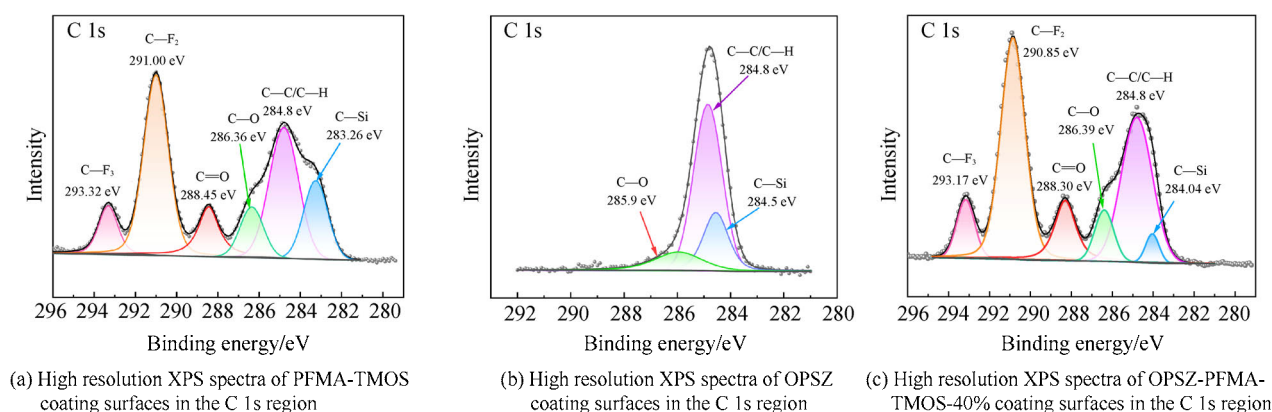


图 8 PFMA-TMOS、OPSZ 和 OPSZ-PFMA-TMOS-40%涂层表面在 C 1s 区域的高分辨率 XPS 谱

Fig. 8 High resolution XPS spectra of PFMA-TMOS coating, OPSZ coating, and OPSZ-PFMA-TMOS-40% coating surfaces in the C 1s region

2.2 涂层的表面形态

2.2.1 OPSZ-PFMA-TMOS@Glass 涂层的表面微观形貌 图 9 为空白 Glass、OPSZ@Glass、OPSZ-PFMA-TMOS-5%@Glass、OPSZ-PFMA-TMOS-40%@Glass 的涂层表面微观形貌测试所得的 AFM 图片。由图 9 可见, 空白 Glass 表面的均方根粗糙度 R_q 值为 3.33 nm, 表面较为粗糙, 涂覆上 OPSZ 后, OPSZ@Glass 涂层的 R_q 值为 0.47 nm, 表面粗糙度有所降低。涂覆上 OPSZ-PFMA-TMOS 后, OPSZ-PFMA-TMOS-5%@Glass 的 R_q 值升高到 1.61 nm, OPSZ-PFMA-TMOS-40%@Glass 的 R_q 值增至 4.15 nm。OPSZ-PFMA-TMOS@Glass 涂层的 R_q 值大于未改性的 OPSZ@Glass 涂层, 且随着 PFMA-TMOS 添加量的增加, 涂层表面粗糙度也会相应地增大。

研究表明, OPSZ 经固化后可在基材表面上形成具有大量 Si—O—Si 结构且较为致密、平整的涂层^[32-33], 所以 OPSZ@Glass 涂层相对平整。而在 OPSZ-PFMA-TMOS@Glass 涂层的固化过程中, PFMA-TMOS 中的氟碳侧链会产生一定的相分离效应; 而且 PFMA-TMOS 中含 Si 的一侧固定在涂层底层, 另一端氟碳链则较为自由, 相分离效应可使

氟碳链段的舒展程度增加, 则又可增强相分离效应, 因而, 相对于 OPSZ@Glass 涂层, OPSZ-PFMA-TMOS@Glass 涂层表面的粗糙度增大; 且随着 PFMA-TMOS 含量的提高, 相分离效应也有所增强。

图 10 为 OPSZ-PFMA-TMOS- n @Glass($n=10\%$ 、 20% 、 30% 和 40%)的 SEM 照片, 可以观察到, 随着 PFMA-TMOS 添加量的增加, 涂层表面开始出现越来越多的微米级突起, 增加了涂层表面的粗糙度, 这是由于 PFMA-TMOS 是一种黏稠膏状液体。PFMA-TMOS 混合溶解于溶剂中以后, 将其喷涂到基材上时, 随着裹挟着 PFMA-TMOS 的溶剂液滴的挥发, PFMA-TMOS 会暴露在基材表面形成点状突起结构, 固化后使涂层变得粗糙。

2.2.2 OPSZ-PFMA-TMOS@DE/SiO₂@Glass 涂层的表面微观形貌 图 11 为 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂- m @Glass($m=1、3、4、5$)和未添加 OPSZ 的 DE/SiO₂-4@Glass 复合涂层的 SEM 照片。由图 11a 可见, 未添加 OPSZ 的 DE/SiO₂-4@Glass 复合涂层出现涂层脱落的现象, 这是由于没有 OPSZ 的锚固作用, SiO₂ NPs 与 DE MPs 构成的微观粗糙结构仅靠物理吸附作用难以稳定的存在于 Glass 表面,

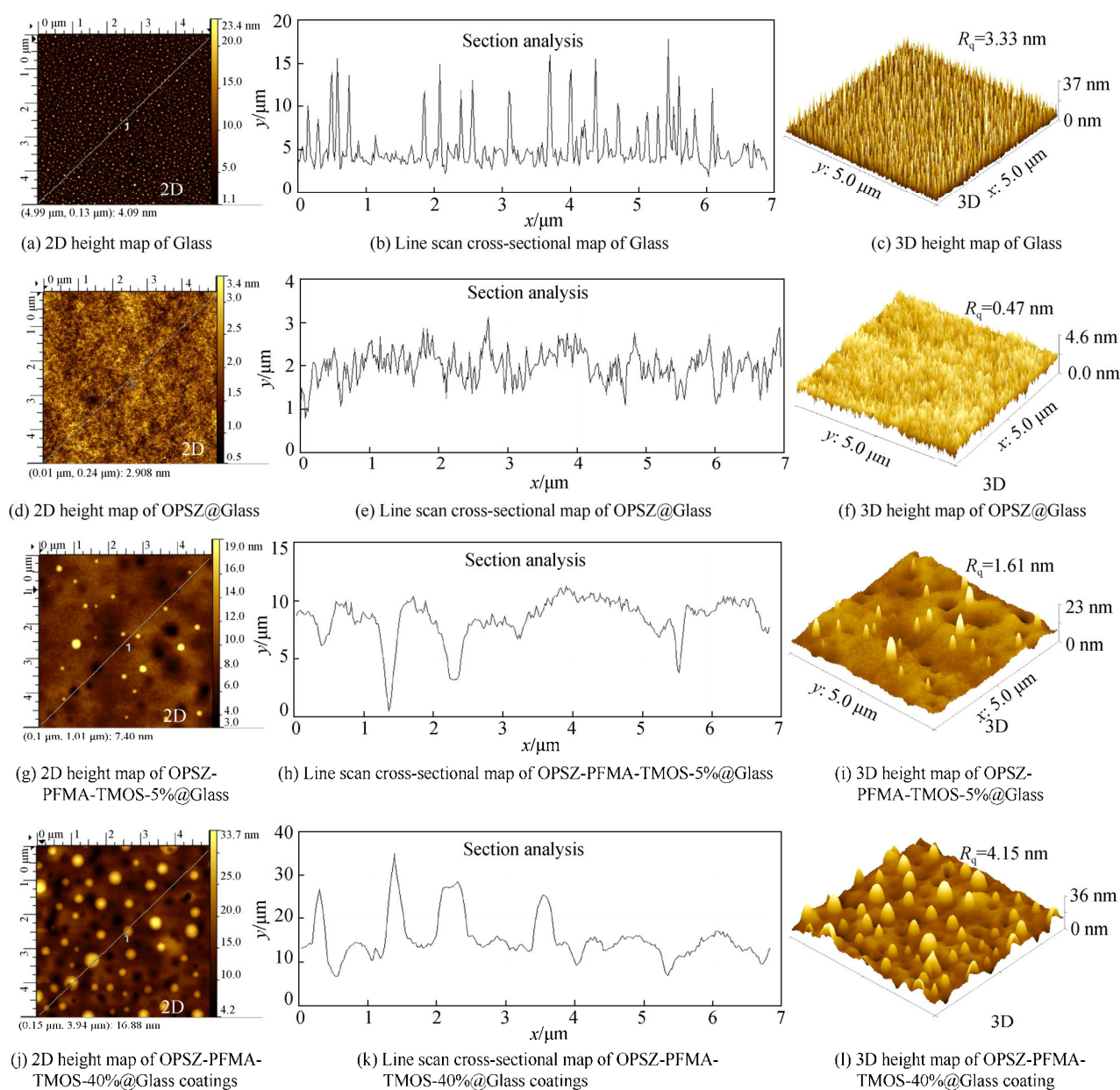


图9 Glass、OPSZ@Glass、OPSZ-PFMA-TMOS-5%@Glass 和 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@Glass 涂层的 AFM 图
Fig. 9 AFM images of Glass, OPSZ@Glass, OPSZ-PFMA-TMOS-5%@Glass, and OPSZ-PFMA-TMOS-40%@Glass coatings

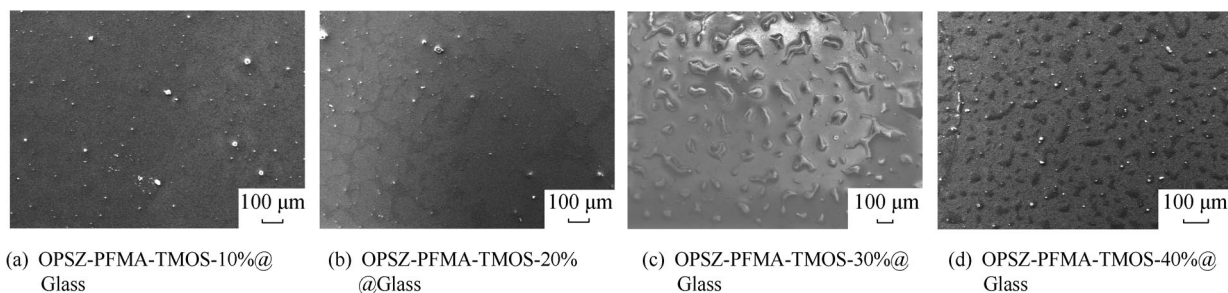


图10 OPSZ-PFMA-TMOS-10%@Glass、OPSZ-PFMA-TMOS-20%@Glass、OPSZ-PFMA-TMOS-30%@Glass 和 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@Glass 涂层的低倍 SEM 照片
Fig.10 Low magnification SEM images of OPSZ-PFMA-TMOS-10%@Glass, OPSZ-PFMA-TMOS-20%@Glass, OPSZ-PFMA-TMOS-30%@Glass and OPSZ-PFMA-TMOS-40%@Glass coatings

很容易从 Glass 表面脱落。由 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-*m*@Glass(*m*=1、3、4、5)复合涂层表面的低倍 SEM 照片(图 11b、图 11d、图 11f 和图 11g)可见, 当 DE MPs 的含量较大时, 由 DE MPs 堆叠而成的微米突起结构在基材表面呈无序、聚集分布, 且所形成的粗糙结构高度、大小均存在较大的差异, 规整性较差。当 SiO₂ NPs 的比例增加时, OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-*m*@Glass 复合涂层表面开始出现微纳米级的突起和微米级孔洞结构, 同时微米粗糙结构的大小和高度也在减小, 且表面粗糙结构的规整性有所增强。由

3、4、5)复合涂层表面的高倍 SEM 照片(图 11c、图 11e 和图 11i)可见当 SiO₂ NPs 的含量较大时, SiO₂ NPs 对 DE MPs 的包埋和包覆作用较为明显, DE MPs 被其周围大量的 SiO₂ NPs 包覆甚至包埋, 使二者结合得更为紧密的同时, 也使得表面形成分布相对较为稀疏的突起结构, 以及孔径不一且排列紧密的空腔结构, 涂层整体粗糙结构的规整性也有所增加。由以上分析可表明, 随着 SiO₂ NPs 含量的增加, 涂层表面粗糙结构的有序性得以增强, 且具有的亚微米或纳米粗糙结构也随之增多, 制备的涂层表面会倾向于形成更为规整且密集的孔洞粗糙结构, 为实现涂层的超疏水提供了良好的粗糙度。

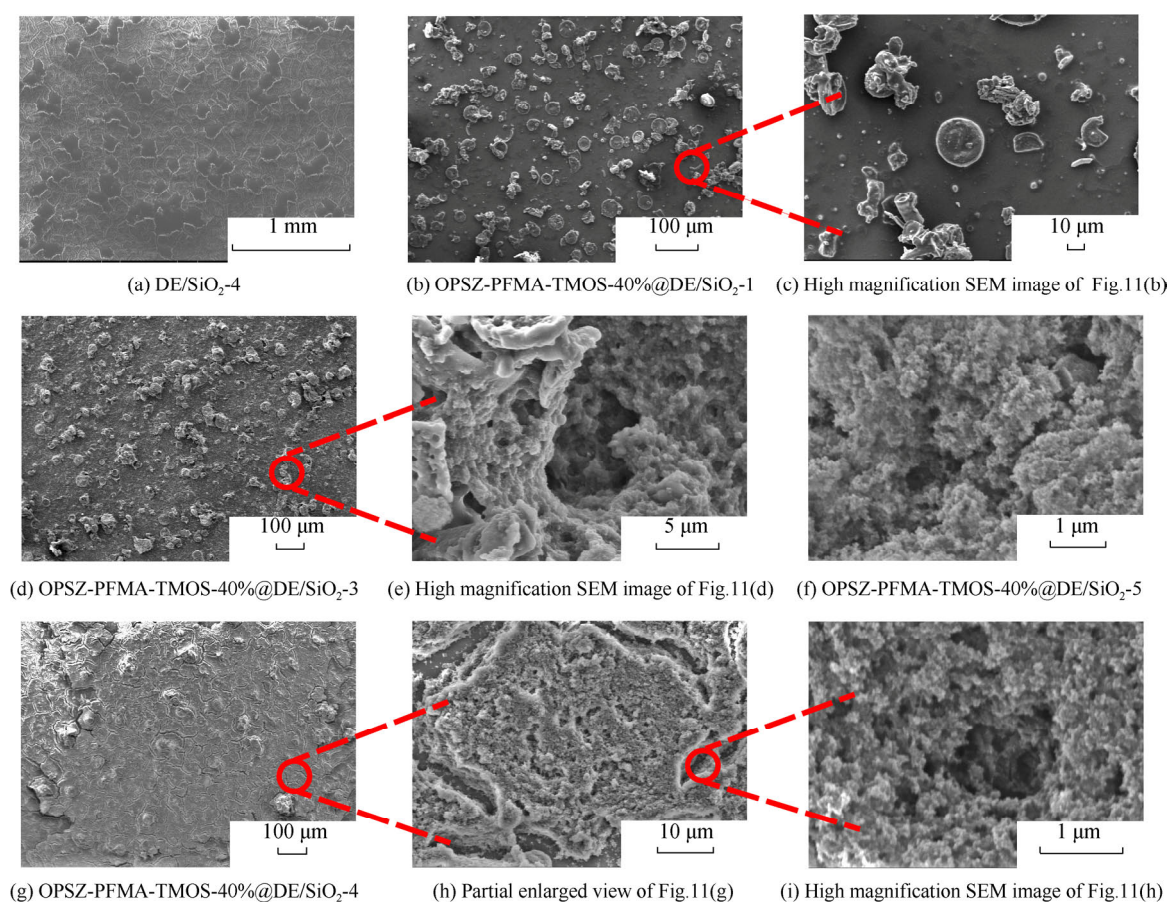


图 11 表 2 中部分复合涂层的 SEM 照片

Fig. 11 SEM images of some of the composite coatings in Table 2

2.3 表面润湿性变化

图 12 为表 1 中不同质量比的 PFMA-TMOS 改性的聚硅氮烷涂层的 WCA。由图 12 可见, 空白 Glass 表面的 WCA 为 $(48.8 \pm 2.7)^\circ$, 而未经改性的 OPSZ@Glass 涂层表面的 WCA 为 $(90.2 \pm 2.0)^\circ$, 疏水性较差。经过改性的 OPSZ-PFMA-TMOS-1%@Glass~OPSZ-PFMA-TMOS-40%@Glass 涂层的

WCA 在 $(105.9 \pm 1.0)^\circ \sim (115.1 \pm 0.9)^\circ$ 之间, 比未经改性的 OPSZ@Glass 涂层具有更高的疏水性。

对于 OPSZ 涂层, 由于其主体 OPSZ 侧链中含有甲基, 可使涂层的表面能减少, 提高涂层的疏水性。对于 OPSZ-PFMA-TMOS@Glass 涂层, 由于添加的 PFMA-TMOS 含有氟碳链, 在涂层的形成过程中, 氟碳链会朝向大气侧排列分布, 氟元素在涂层

表面聚集,使涂层的表面能大幅度降低。此外氟碳链会发生一定的相分离现象,PFMA 紧密、规整且长的氟碳链会增加涂层的表面粗糙度,进一步增强涂层的疏水性能^[26–28]。

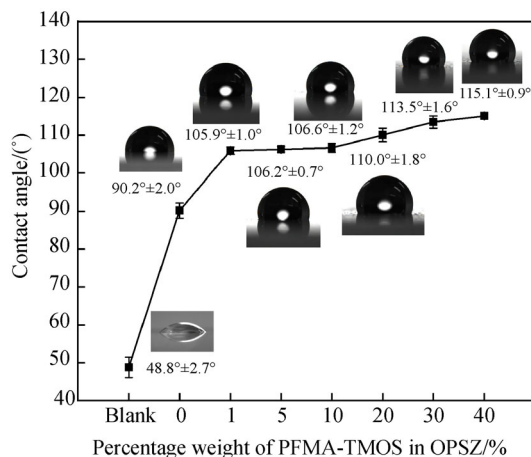


图 12 不同质量比的 PFMA-TMOS 改性的聚硅氮烷涂层的 WCA

Fig. 12 WCA of PFMA-TMOS modified polysilazane coatings with different mass ratios

图 13 为表 2 中各涂层的 WCA 和 SA。图 13a

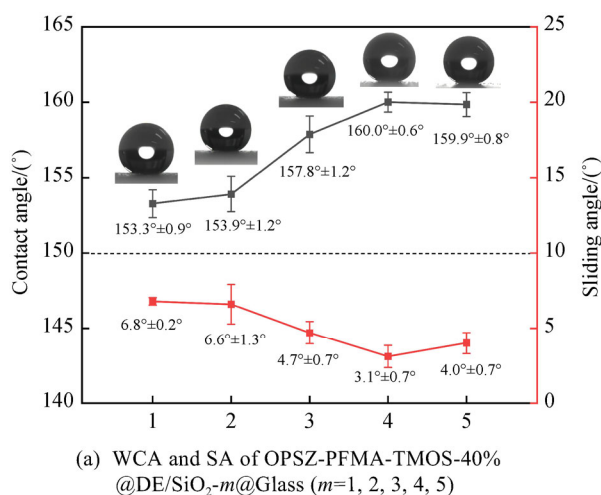


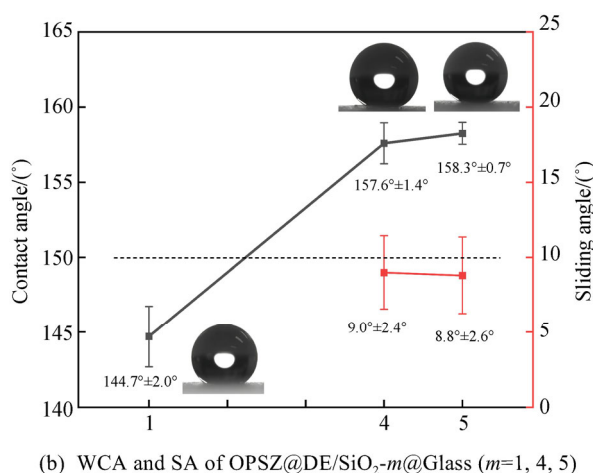
图 13 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-m@Glass 涂层和 OPSZ@DE/SiO₂-m@Glass 涂层的 WCA 和 SA

Fig. 13 WCA and SA of OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-m@Glass and OPSZ@DE/SiO₂-m@Glass coating

基于以上分析,可表明对于 OPSZ-PFMA-TMOS 涂层而言,低表面能物质 PFMA-TMOS 的加入,可使涂层表面表现出更强的疏水性;此外,DE/SiO₂ 的总量一定的复合涂层 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂@Glass 能够很轻易地实现表面的超疏水,且随 SiO₂ 含量的增加,涂层表面的 WCA 呈增大的趋势,其 SA 则呈减小的趋势。

反映的是当 OPSZ-PFMA-TMOS-40% 的含量一定时,OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-m@Glass 涂层的 WCA 与 SA 随着无机物 DE/SiO₂ 比例的变化而变化的情况。由图 13a 可见,OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-m@Glass 表现出优异的疏水性,且随着 SiO₂ NPs 含量的增加,其 WCA 和 SA 在总体上分别呈增加和下降的趋势,由(153.3±0.9°)增加至(160.0±0.6°),由(6.8±0.2°)减小至(3.1±0.7°)。图 13b 为未经改性的 OPSZ@DE/SiO₂-m@Glass 涂层也随着 SiO₂ NPs 含量的增加显现超疏水性。但是单纯的 DE/SiO₂-4@Glass 涂层在测试水接触角的时候出现了铺展的现象,说明疏水性物质的添加对构建超疏水涂层至关重要。

值得注意的是,当用于构建超疏水涂层微观结构的物质全部由 DE MPs 组成时,涂层的疏水效果都不好,证明单纯依靠微米级别的粗糙结构是很难构成超疏水涂层的,但是当 SiO₂ NPs 逐渐参与到微观结构的构成时, SiO₂ NPs 对亲水 DE MPs 产生包覆或包埋作用逐渐增强,会使涂层表面逐渐形成规整的微纳米粗糙结构,涂层在接触水滴时会在表面形成大量的微纳米级气腔结构,使涂层实现超疏水。



2.4 OPSZ 涂层和 OPSZ-PFMA-TMOS-40%涂层的热分析

图 14 为 PFMA-TMOS 以及经热固化后的 OPSZ 固化物和 OPSZ-PFMA-TMOS-40% 固化物的 TG 曲线。由图 14 可见,OPSZ 固化物在 357.6 °C 时有 1.4% 的质量损失,OPSZ-PFMA-TMOS-40% 固化物在 335.9 °C 时有 3.4% 的质量损失;二者在 800 °C 后仍具有较高的残留质量,分别为 81.2% 和 71.4%。

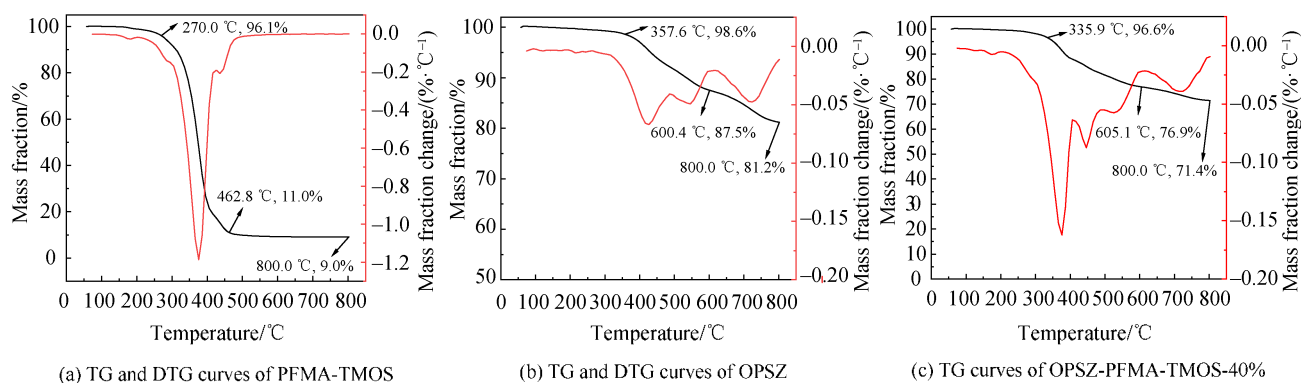


图 14 PFMA-TMOS 固化物、OPSZ 固化物和 OPSZ-PFMA-TMOS-40% 的 TG 曲线

Fig. 14 TG curves of PFMA-TMOS cures, OPSZ cures and OPSZ-PFMA-TMOS-40%

从 PFMA-TMOS 的 TG 曲线(见图 14a)可以观察到位于 375 °C 的失重峰,这是 PFMA-TMOS 中氟碳链结构热解的温度,温度升高到 462.8 °C 后,PFMA-TMOS 中的氟碳链基本完全分解。从 OPSZ 的 TG 曲线(见图 14b)可以观察到在 50~357 °C 的升温过程中,固化物所吸附的水分会因受热而挥发,使其质量有所减少。在 357~600 °C 的升温过程中,出现较大质量损失,是因为固化物中的 OPSZ 通常难以固化完全,导致其中仍存在少量未完全固化的 OPSZ 结构,在二次受热时会进一步地固化,发生转氨化反应、脱氢偶联反应如图 15 所示,导致 NH_3 和 H_2 的产生与释放,而使其质量减少^[32]。在 710 °C 出现的失重峰是因为 OPSZ 的侧链中存在与固化无关的甲基,在升高到一定温度时,甲基会开始出现化学键断裂进而被分解成小分子物质并释放的现象^[34],从而使质量进一步损失。PFMA-TMOS 的失重峰和 OPSZ 的失重峰均可和 OPSZ-PFMA-TMOS 的失重峰一一对应。

另外,PFMA-TMOS 在 800 °C 仅有 9% 的质量剩余,而添加了 0.4 倍 OPSZ 质量的 PFMA-TMOS 后,按照理论计算 OPSZ-PFMA-TMOS 在 800 °C 的质量剩余应该为 60.6%,但是实际上却与 OPSZ 在 800 °C 的质量剩余差距不大,这是由于 PFMA-TMOS 在热固化的过程中,会先发生水解失去甲氧基生成硅醇结构,硅醇相互缩合成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 结构导致质量损失,而且反应生成的 PFMA-TMOS 未经过提纯操作,仍有未参与反应的反应物残留其中,热固化后原料丧失导致质量损失。而 OPSZ 在热固化后, $\text{Si}-\text{N}$ 键会被 $\text{Si}-\text{O}$ 键取代,质量增加,使其与 PFMA-TMOS 的质量差距进一步拉大,实际参

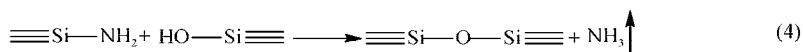
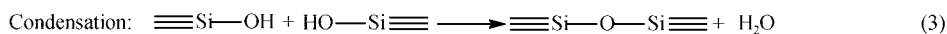
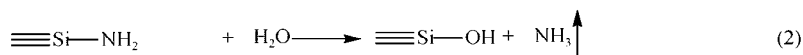
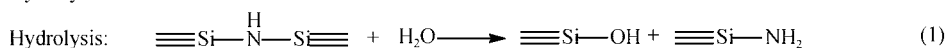
与热重测试的 OPSZ-PFMA-TMOS 中的 PFMA-TMOS 质量与 OPSZ 质量的比值远不足 40%,所以 OPSZ-PFMA-TMOS-40% 的剩余质量和 OPSZ 相差不多。

2.5 机械和化学耐久性

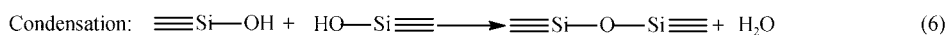
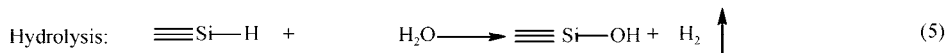
通过对 OPSZ-PFMA-TMOS@Glass 涂层的附着力、硬度、耐溶剂性来评估涂层的耐久性和稳定性。表 4 为 OPSZ@Glass、OPSZ-PFMA-TMOS- n @Glass($n=1\%$, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%)和 PFMA-TMOS@Glass 涂层的附着力等级、硬度和耐丁酮擦拭次数。

由表 4 可知,OPSZ@Glass 和 OPSZ-PFMA-TMOS@Glass 涂层的附着力等级均为最优的 0 级,表现出优异的附着力,改性后的 OPSZ-PFMA-TMOS 涂层,继承了 OPSZ 作为锚固分子优异的附着力。涂层硬度随着 PFMA-TMOS 添加量的增加逐渐下降至 4H,这是因为 PFMA-TMOS@Glass 涂层本身硬度很低,仅为 6B,当 PFMA-TMOS 在 OPSZ 中的添加量增加后,会使涂层变软,但 OPSZ-PFMA-TMOS@Glass 还是保留了 OPSZ@Glass 涂层质硬的特点,4H 的硬度也远高于一般的高分子涂层。涂层的耐丁酮擦拭次数随着 PFMA-TMOS 添加量的增加,从 125 次逐渐降低至 25 次,耐丁酮擦拭性大幅降低,这是由于 PFMA-TMOS@Glass 涂层本身耐溶剂性差,10 次丁酮擦拭就已露出涂层基材,当 PFMA-TMOS 在 OPSZ 中的添加量逐渐增加后,OPSZ-PFMA-TMOS@Glass 涂层整体的耐溶剂擦拭性就会下降。以上分析表明,OPSZ 中添加 PFMA-TMOS 后,涂层硬度和耐溶剂性都有所下降,且随着添加量的增加而不断降低。

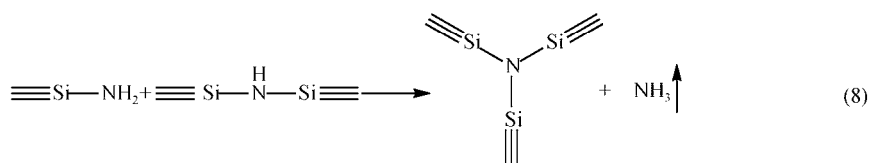
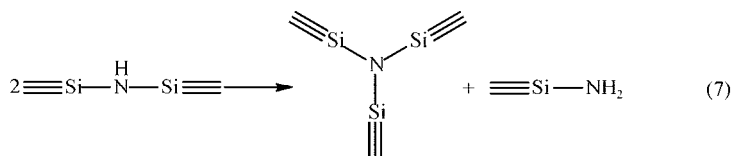
Hydrolysis and condensation of Si—N



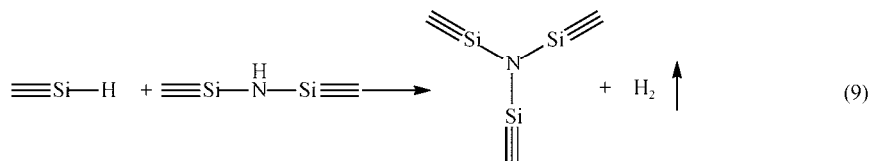
Hydrolysis and condensation of Si—H



Transamination



Dehydrogenation(Si—H with N—H)



Dehydrogenation(Si—H with Si—H)

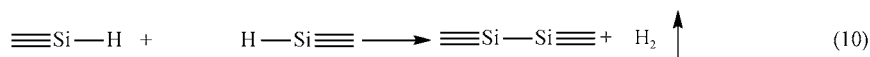


图 15 聚硅氮烷固化过程中发生的反应

Fig. 15 Reactions occurring during the curing of polysilazane

表 4 OPSZ@Glass、OPSZ-PFHE-TMOS-*n*@Glass(*n*=1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%)和 PFMA-TMOS@Glass 涂层的附着力等级、硬度和耐丁酮擦拭次数Table 4 Adhesion ratings, hardness and resistance to butanone wiping of OPSZ@Glass, OPSZ-PFMA-TMOS-*n*@Glass (*n*=1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%) and PFMA-TMOS@Glass coatings

Sample	Adhesion ^①	Hardness ^②	Resistant to butanone wiping
OPSZ@Glass	0	6H	125
OPSZ-PFMA-TMOS-1%@Glass	0	6H	100
OPSZ-PFMA-TMOS-5%@Glass	0	6H	100
OPSZ-PFMA-TMOS-10%@Glass	0	5H	100
OPSZ-PFMA-TMOS-20%@Glass	0	5H	75
OPSZ-PFMA-TMOS-30%@Glass	0	5H	50
OPSZ-PFMA-TMOS-40%@Glass	0	4H	25
PFMA-TMOS@Glass	0	6B	10

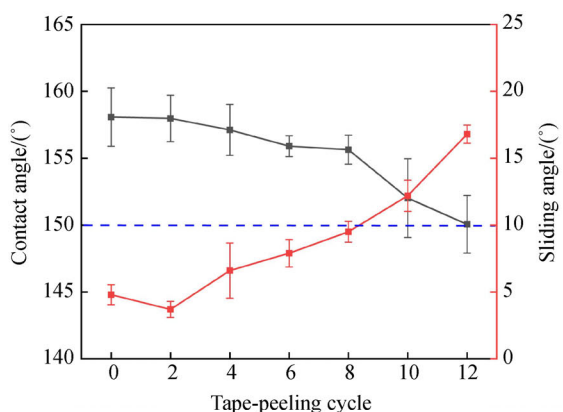
① According to GB/T 9286—2021, there are a total of 0–5 levels, with level 0 having the strongest adhesion and level 5 having the weakest. ② According to GB/T 6739—2022, the hardness level gradually increases from 9B-HB-9H, and the higher the level, the greater the hardness.

为了评估制备 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass 超疏水涂层的机械稳定性, 进行

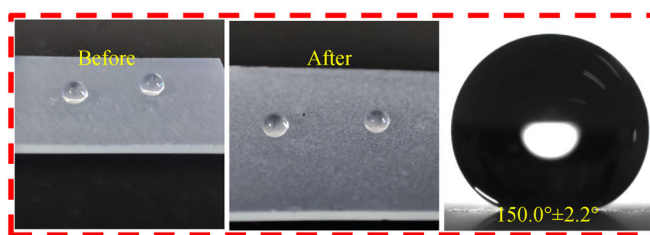
了胶带剥离和砂纸摩擦实验, 分别如图 16a~图 16f 所示。胶带剥离测试结果表明, OPSZ-PFMA-TMOS-

40%@DE/SiO₂-4@Glass 超疏水涂层在经历 10 次胶带剥离循环后, 水接触角为(152.0°±2.9°), 仍然维持高疏水性。图 16c 是涂层经过胶带剥离测试后的 SEM 照片, 从图中可以看到玻璃基材上仍然存在未被剥离的涂层, 表明本工作制备的超疏水涂层具有显著提高涂层/基材界面结合力的特点。砂纸摩擦实验表明, OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass 超疏水涂层在 320 cm 磨损距离后仍保持超疏水特性, 水

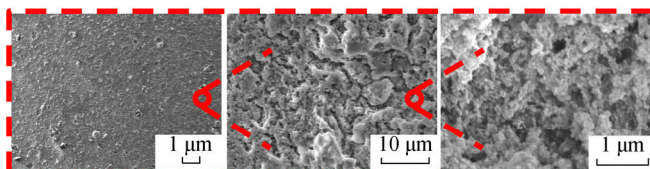
接触角为(152.2°±3.4°), 滚动角为(9.4°±1.7°)。Liu 等^[35]在超疏水 PET 织物上进行磨损循环时, 当进行了 30 次磨损循环(300 cm)时, 涂层失去超疏水性。与之相比, 本工作的超疏水材料的机械稳定性有所提高。图 16f 是涂层经过砂纸摩擦测试后的 SEM 照片, 虽然涂层被砂纸上的突起划出划痕, 但玻璃基材上仍然存在许多未脱落的涂层, 表明涂层抗外部磨损性能优异。



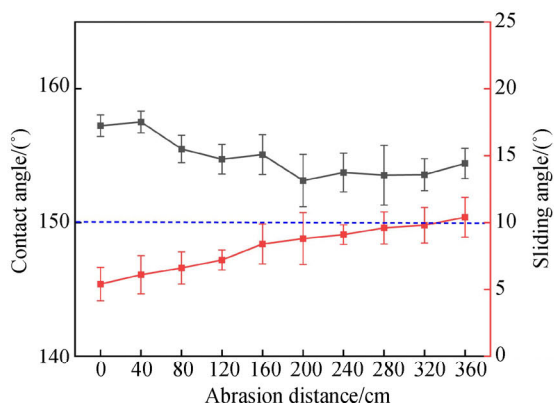
(a) Variation of contact angle with the number of tape peeling cycles



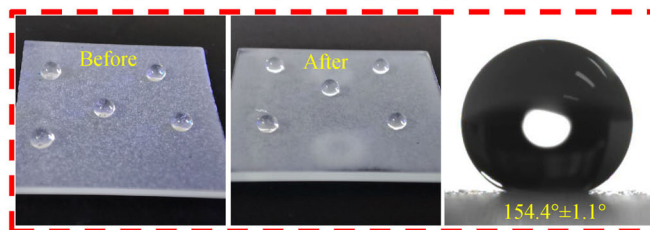
(b) Contact angles of before and after tape peeling cycles(12 times)



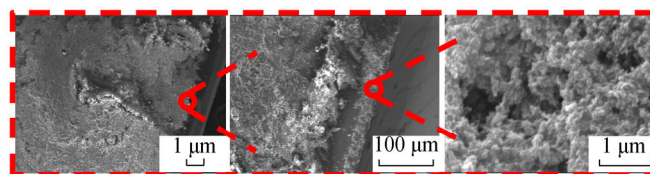
(c) SEM of coating after 12 tape peeling cycles



(d) Variation of contact angle with the abrasion distance



(e) Contact angles of before and after sandpaper wear (320 cm)



(f) SEM of coating after 320 cm sandpaper wear

图 16 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass 涂层经胶带剥离测试和砂纸摩擦测试后的接触角和 SEM 照片

Fig. 16 Contact angle and SEM images of OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass coating after tape stripping test and sandpaper friction test

为了测试超疏水涂层的耐酸碱性能, 将 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass 涂层分别浸泡在 pH 值为 1、4、7、10、13 的溶液中 24 h 后, 测试其接触角, 如图 17 所示, 涂层在 pH=1 的溶液中浸泡 24 h 后, 水接触角为(124.4°±2.1°), 失去超疏水性, 考虑是因为覆盖在微纳米结构上的改性 OPSZ-PFMA-TMOS 被酸水解, 涂层表面的低表面能物质流失。这一过程进一步破坏了涂层的微纳

米结构, 使其表面粗糙度降低, 表面能显著升高, 最终导致涂层失去超疏水性能。但在其他的 pH 值溶液中, 涂层仍然可以保持较高的水接触角, 展示出较好的耐酸碱能力, 在自然环境中可以保证涂层不被酸碱破坏。

如图 18 所示, 测试了涂层在 3.5%(质量分数) NaCl 溶液中浸泡 72 h 后的水接触角为(133.9°±2.2°), 仍然维持高疏水性。为了测试涂层在紫外光中的稳定性,

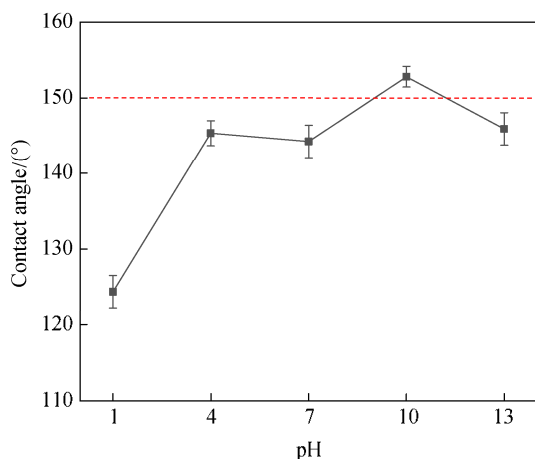
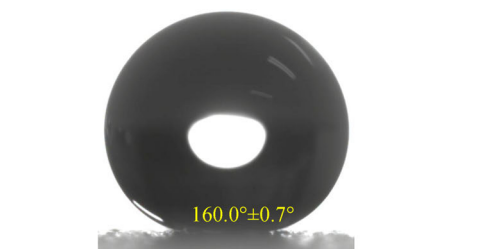


图 17 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass 涂层在不同酸碱度溶液中浸泡 24 h 后的 WCA

Fig. 17 WCA of OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass coating after 24 h immersion in different pH solutions



(a) WCA of OPSZ-PFMA-TMOS-40% @DE/SiO₂-4@Glass coating



(b) WCA of OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass coating immersed in 3.5 % NaCl for 72 h



(c) WCA of OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass coating after UV irradiation for 72 h

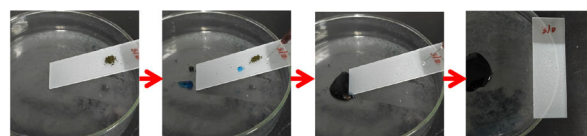
图 18 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass 涂层的水接触角、3.5% NaCl 浸泡 72 h 后的水接触角，和紫外光照射 72 h 后的水接触角

Fig. 18 WCA of OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass coating, WCA after 3.5% NaCl immersion for 72 h, and WCA after UV irradiation for 72 h

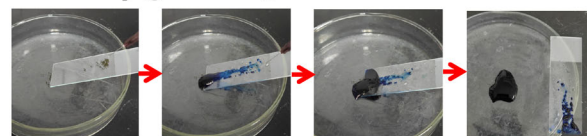
将 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass 置于距离 365 nm 紫外光 150 mm 的位置处 72 h 后测试其 WCA 和 SA，发现其 WCA 为(152.3°±2.7°)，SA 为(8.2°±2.0°)，仍然保持超疏水性，证明超疏水涂层可以有效抵抗室外太阳紫外线。

2.6 自清洁性和防污性能

验证了 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass 涂层对亚甲基蓝的自清洁性能和防污性能如图 19a 所示。水滴从亚甲基蓝覆盖的涂层上滚落，将亚甲基蓝从涂层上带走，仅用少量的水就可以使其表面保持干燥清洁。然而从图 19b 可见，无涂层的对照组表面没有看到这样的效果。进一步验证了涂层对生活中其他可能的污染物的自清洁性如图 19c 所示，红酒、可乐、果汁、血液、牛奶、咖啡在涂层上均呈现球形，表明涂层对这些污染物有很强的耐污性能。



(a) Self-cleaning of methylene blue by OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass coating



(b) Self-cleaning of methylene blue by uncoated control group



(c) Graphical representation of various droplets coated with OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass coating

图 19 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass 涂层对亚甲基蓝的自清洁，无涂层对照组对亚甲基蓝的自清洁，各种涂覆于 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass 涂层上液滴的图示

Fig. 19 Self-cleaning of methylene blue by OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass coating, self-cleaning of methylene blue by uncoated control, graphical

3 结论

通过一步合成法和喷涂工艺设计并实现了一种基于含氟硅烷偶联剂改性 OPSZ 的高疏水性涂层，水接触角可达(115.1°±0.9°)，涂层的硬度在 4H 以上，高于一般聚合物涂层的硬度，且附着力优异。通过向其中添加微纳米 SiO₂ 粒子成功制备了一种超疏水

涂层, WCA 为 $(156.3^{\circ} \pm 1.2^{\circ})$, SA 为 $(5.6^{\circ} \pm 1.1^{\circ})$ 。高疏水性超疏水 OPSZ-PFMA-TMOS-40%@DE/SiO₂-4@Glass 涂层在经受 12 次胶带剥脱循环(附着力 1.75 N/cm)或 360 cm 砂纸摩擦试验(载荷 50 g)后, 水接触角仍在 150°以上, 涂层具有良好的耐久性, 除此之外, 超疏水涂层虽然在强酸(pH=1)环境下稳定性较弱, 但具有优异的耐碱性、耐候性以及自清洁性。本涂层具有工艺成本低、操作方便等优点, 可用于大规模开发高实用价值的超疏水涂层, 如可以作为防腐/防污涂料应用在船舶与海洋工程结构中, 包括近海工程(海洋平台、钻井、采油、储运)、海岸工程(钢结构、钢筋混凝土)和舰船等。综上所述, 本工作为开发新型高疏水/超疏水涂层提供了新的解决方案。

参考文献:

- [1] XU C L, SONG F, WANG X L, et al. Surface modification with hierarchical CuO arrays toward a flexible, durable superhydrophobic and self-cleaning material[J]. *Chem Eng J*, 2017, 313: 1328–1334.
- [2] WATSON G S, GREEN D W, SCHWARZKOPF L, et al. A gecko skin micro/nano structure—A low adhesion, superhydrophobic, anti-wetting, self-cleaning, biocompatible, antibacterial surface[J]. *Acta Biomater*, 2015, 21: 109–122.
- [3] LIU S H, LATTHE S S, YANG H T, et al. Raspberry-like superhydrophobic silica coatings with self-cleaning properties[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(9): 11719–11725.
- [4] WANG F J, SHEN T H, LI C Q, et al. Low temperature self-cleaning properties of superhydrophobic surfaces[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 317: 1107–1112.
- [5] ZHANG M Q, FENG S L, WANG L, et al. Lotus effect in wetting and self-cleaning[J]. *Biotribology*, 2016, 5: 31–43.
- [6] SHIBRAEN M H M A, YAGOUR H, ZHANG X J, et al. Anti-fogging and anti-frosting behaviors of layer-by-layer assembled cellulose derivative thin film[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 370: 1–5.
- [7] LATURKAR S V, MAHANWAR P A. Superhydrophobic coatings using nanomaterials for anti-frost applications - review[J]. *Nanosystems: Phys Chem Math*, 2016: 650–656.
- [8] CHEN J J, ZHANG L, ZENG Z X, et al. Facile fabrication of antifogging, antireflective, and self-cleaning transparent silica thin coatings[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2016, 509: 149–157.
- [9] WEN M X, WANG L, ZHANG M Q, et al. Antifogging and icing-delay properties of composite micro- and nanostructured surfaces[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(6): 3963–3968.
- [10] WANG H Y, HU Z Y, ZHU Y X, et al. Toward easily enlarged superhydrophobic materials with stain-resistant, oil–water separation and anticorrosion function by a water-based one-step electrodeposition method[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(4): 933–941.
- [11] QIAN H C, XU D K, DU C W, et al. Dual-action smart coatings with a self-healing superhydrophobic surface and anti-corrosion properties[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(5): 2355–2364.
- [12] ZHANG Z Z, GE B, MEN X H, et al. Mechanically durable, superhydrophobic coatings prepared by dual-layer method for anti-corrosion and self-cleaning[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2016, 490: 182–188.
- [13] PAN S, WANG N, XIONG D S, et al. Fabrication of superhydrophobic coating via spraying method and its applications in anti-icing and anti-corrosion[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 389: 547–553.
- [14] WANG Z W, SU Y L, LI Q, et al. Researching a highly anti-corrosion superhydrophobic film fabricated on AZ91D magnesium alloy and its anti-bacteria adhesion effect[J]. *Mater Charact*, 2015, 99: 200–209.
- [15] MA Z, AI J W, SHI Y S, et al. A superhydrophobic droplet-based magnetoelectric hybrid system to generate electricity and collect water simultaneously[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(50): 2006839.
- [16] LI L H, BAI Y Y, LI L L, et al. A superhydrophobic smart coating for flexible and wearable sensing electronics[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(43): 1702517.
- [17] ELZAABALAWY A, MEGUID S A. Development of novel superhydrophobic coatings using siloxane-modified epoxy nanocomposites[J]. *Chem Eng J*, 2020, 398: 125403.
- [18] ZHANG Y Q, YANG S, WANG S L, et al. Engineering high-performance MoO₂-based nanomaterials with supercapacity and superhydrophobicity by tuning the raw materials source[J]. *Small*, 2018, 14(25): 1800480.
- [19] ZHANG B B, YAN J Y, XU W C, et al. Robust, scalable and fluorine-free superhydrophobic anti-corrosion coating with shielding functions in marine submerged and atmospheric zones[J]. *Mater Des*, 2022, 223: 111246.
- [20] LI H Y, TIAN Y L, YANG Z. Stability mechanism of laser-induced fluorinated super-hydrophobic coating in alkaline solution[J]. *J Bionic Eng*, 2022, 19(1): 113–125.
- [21] FURTAT P, LENZ-LEITE M, IONESCU E, et al. Synthesis of fluorine-modified polysilazanes via Si–H bond activation and their application as protective hydrophobic coatings[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(48): 25509–25521.
- [22] 陈贵军, 程远志, 张晨, 等. 含氟硅烷偶联剂的合成及其应用研究进展[J]. *有机硅材料*, 2023, 37(2): 68–72.
CHEN Guijun, CHENG Yuanzhi, ZHANG Chen, et al. *Silicone Mater*, 2023, 37(2): 68–72.
- [23] 万耀明, 李静, 梁璐, 等. 聚硅氮烷/BN 耐热复合涂层的制备及性能[J]. *材料工程*, 2021, 49(10): 116–122.
WAN Yaoming, LI Jing, LIANG Lu, et al. *J Mater Eng*, 2021, 49(10): 116–122.
- [24] Arkles B. Tailoring surfaces with silanes[J]. *Chemtech*, 1977, 7: 766–778.
- [25] BOUTEVIN B, GUIDA-PIETRASANTA F, RATSIMIHETRY A. Synthesis of photocrosslinkable fluorinated polydimethylsiloxanes: Direct introduction of acrylic pendant groups via hydrosilylation[J]. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2000, 38(20): 3722–3728.
- [26] CUI X J, ZHONG S L, WANG H Y. Emulsifier-free core-shell polyacrylate latex nanoparticles containing fluorine and silicon in shell[J]. *Polymer*, 2007, 48(25): 7241–7248.
- [27] DREHER W R, SINGH A, URBAN M W. Effect of perfluoroalkyl chain length on synthesis and film formation of fluorine-containing colloidal dispersions[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(11): 4666–4672.

- [28] DREHER W R, JARRETT W L, URBAN M W. Stable nonspherical fluorine-containing colloidal dispersions: synthesis and film formation[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(6): 2205–2212.
- [29] WANG Z H, YAO D D, HE Z J, et al. Fabrication of durable, chemically stable, self-healing superhydrophobic fabrics utilizing gellable fluorinated block copolymer for multifunctional applications[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(42): 48106–48122.
- [30] VENNE C, VU N N, LADHARI S, et al. One-pot preparation of superhydrophobic polydimethylsiloxane-coated cotton *via* water/oil/water emulsion approach for enhanced resistance to chemical and bacterial adhesion[J]. *Prog Org Coat*, 2023, 174: 107249.
- [31] ZHU P C, MENG W D, HUANG Y G. Synthesis and antibiofouling properties of crosslinkable copolymers grafted with fluorinated aromatic side chains[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(6): 3179–3189.
- [32] 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.
- [33] KWON I M, SONG I H, PARK Y J, et al. Pore characterization of a microporous SiON membrane derived from polysiloxazane *via* thermal pyrolysis: Prospects for hydrogen separation[J]. *Res Chem Intermed*, 2010, 36(6): 767–774.
- [34] CHOONG KWET YIVE N S, CORRIU R J P, LECLERCQ D, et al. Silicon carbonitride from polymeric precursors: Thermal cross-linking and pyrolysis of oligosilazane model compounds[J]. *Chem Mater*, 1992, 4(1): 141–146.
- [35] LIU G Y, WANG J J, WANG W, et al. A novel PET fabric with durable anti-fouling performance for reusable and efficient oil-water separation[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2019, 583: 123941.

Preparation and Performance Study of Superhydrophobic Multilayer Coating Based on Organopolysiloxane

WANG Qi^{1,2}, PENG Mengyuan¹, WANG Xiaopeng¹, SHA Min¹, ZHANG Ding^{1,3}, JIANG Biao^{1,3}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Xi'an Aerospace Chemical Propulsion Co., Ltd., Xi'an 710025, China; 3. Key Laboratory of Fluorine and Nitrogen Chemistry and Advanced Materials, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

Extended Abstract

Introduction Fluorinated silane coupling agent was generated by reacting 2-(perfluorohexyl) ethyl methacrylate with trimethoxysilane, and then mechanically mixed with organic polysilazane (OPSZ) to obtain fluorinated modified OPSZ coating material. Finally, it was doped with micro nano SiO₂ particles and a durable superhydrophobic coating was prepared using a spray coating method that is widely applicable to various substrates. The prepared superhydrophobic coating still has a water contact angle of over 150° after undergoing 360 cm (load of 50 g) sandpaper friction or 12 tape peeling tests (adhesion of 1.75 N/cm), and water droplets can roll freely like lotus leaf surfaces. This work provides a simple method for preparing hydrophobic/superhydrophobic coatings with excellent durability, and has potential applications in anti fouling, anti-corrosion, and other aspects.

Methods According to the National Standard of China GB/T 9286—1998 “Cross cut test for film of paint and varnish”, the adhesion of the coating to the substrate was determined by cross-cutting the film. According to the National Standard of China GB/T 6739—2006 “Determination of film hardness by pencil method for paint and varnish”, the pencil hardness of the prepared coating was determined using a QHQ-A pencil hardness meter. According to the National Standard of China GB/T 23989—2009 “Determination of solvent resistance wiping resistance of coatings”, the resistance to MEK wiping off the prepared coating was determined. Tape peeling and sandpaper abrasion were used to test the mechanical stability of the coating. The 3M tape (adhesive, 1.75 N/m) was pressed onto the coated surface for 30 s with a 100 g loading before being entirely peeled off. In this experiment, we designated the press-peeling procedure as one testing cycle. Every two press-peeling cycles, the WCAs and SAs of the coating were monitored to evaluate the coating/substrate interfacial adhesive strength between the coating and the substrate. A 25 mm × 25 mm coating loaded with 50 g weights was placed face-to-face with sandpaper (1500 grit) and pulled horizontally at a uniform speed for the sandpaper abrasion test. The WCAs and SAs of the coatings were measured to demonstrate mechanical stability after each 40 cm abrasion distance.

Aqueous solutions of pH = 1, 4, 7, 10, 13 were configured using H₂SO₄ and NaOH, in which the coatings were placed for 24 h and 3.5% NaCl solution for 72 h to measure the WCA and SA values and to assess their resistance to acid and alkali corrosion and salt. The samples were exposed to UV light for 48 hours to assess weathering resistance.

The self-cleaning properties of the coatings were tested by contaminant removal experiments on the coated surfaces using carbon black nanoparticles as contaminants. In addition, it was evaluated how well the coatings cleaned themselves after exposure to red wine, cola, fruit juice, tea, milk, and coffee.

Results and discussion A durable high-hydrophobic coating based on Fluorinated silane coupling agent-modified OPSZ was

designed and realized through a one-step synthesis method and spraying process, with a water contact angle of up to 115° and the coating hardness of up to 4H and excellent adhesion. By adding micro-nano SiO_2 particles, a superhydrophobic coating with a water contact angle of 156.3° and a rolling angle of 5.6° was successfully prepared. The superhydrophobic coating still had excellent hydrophobic properties after undergoing 12 cycles of tape stripping or 360 cm sandpaper rubbing test. This was due to the excellent anchoring characteristics of polysilazane and the excellent low surface energy of modified OPSZ, which resulted in good coating durability. After being doped with micro-nano SiO_2 particles, a durable superhydrophobic coating was prepared using a spraying method commonly applicable to various substrates.

Conclusions This coating has the advantages of low process cost and convenient operation and can be used to develop large-scale, durable superhydrophobic coatings with broad application prospects and practical value. In conclusion, this study provides a new solution for developing new superhydrophobic coatings.

Keywords hydrophobic/superhydrophobic coating; organic polysilazane; anchoring effect; polymers; nano-silica