

功能型氟硅聚合物涂层的研究进展

李宗林^{1a,1b}, 刘杰^{1a,1b}, 郑楠^{1a,1b}, 刘军海^{1a,1b}, 李志洲^{1a,1b}, 李文戈²

(1. 陕西理工大学 a. 化学与环境科学学院 b. 陕西省催化基础与应用重点实验室, 陕西 汉中 723000; 2. 上海海事大学 商船学院, 上海 201306)

摘要: 氟硅聚合物涂层是一种以有机硅、氟改性有机硅或有机氟为基体的材料, 具有表面能低、稳定性高、易加工等特点, 广泛应用于国防军事、轻工、机械、化工、医学等领域。综述了近年来氟硅聚合物常用的合成方法, 如原子转移自由基聚合 (ATRP) 法、阴离子开环聚合法、硅烷偶联剂法、硫醇-烯点击法等, 采用上述方法合成的氟硅聚合物, 因其有序的氟/硅-碳排列, 使得制备的涂层材料具有润湿性低和稳定性高等特点, 在防污、抗菌等领域有着巨大的应用前景。同时, 综述了不同维度材料修饰的氟硅聚合物涂层的研究进展, 如一维材料 (纳米线、纳米管等)、二维材料 (片状硫化铜、石墨烯、MXene、氮化硼等) 和三维材料 (CeO₂、SiO₂、Fe₃O₄ 等颗粒及微胶囊)。对不同维度材料在防覆冰、抗菌、导电、导热、红外隐身、光催化、自修复等领域的应用和作用机制进行了分析。此外, 综述了有机链段 (聚氨酯、环氧树脂、聚甲基丙烯酸甲酯等) 改性的氟硅聚合物涂层在医学、防污、自修复等领域的应用, 并对其作用机制进行了分析。最后, 对氟硅聚合物涂层研究中存在的问题进行了归纳, 并对其发展方向进行了展望。

关键词: 氟硅聚合物; 合成方法; 微纳表面; 有机链段; 涂层

中图分类号: TQ638 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)06-0128-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.06.011

Research Progress of Functional Fluorosilicon Polymer Coating

LI Zong-lin^{1a,1b}, LIU Jie^{1a,1b}, ZHENG Nan^{1a,1b}, LIU Jun-hai^{1a,1b}, LI Zhi-zhou^{1a,1b}, LI Wen-ge²

(1. a. College of Chemical & Environmental Science b. Shaanxi Key Laboratory of Catalysis, Shaanxi University of Technology, Shaanxi Hanzhong 723000, China; 2. Merchant Marine College, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

收稿日期: 2021-06-25; 修订日期: 2021-09-26

Received: 2021-06-25; Revised: 2021-09-26

基金项目: 国家自然科学基金 (52003148); 南海海洋资源利用国家重点实验室开放基金 (MRUKF2021023); 陕西省教育厅重点科研项目 (重点实验室项目) (21JS005); 陕西理工大学人才启动项目 (SLGRCQD2004)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52003148); Open Project of State Key Laboratory of Marine Resource Utilization in South China Sea (MRUKF2021023); Key Scientific Research Project of Education Department of Shaanxi Province (21JS005); Star-up Funds of Shaanxi University of Technology (SLGRCQD2004)

作者简介: 李宗林 (1998—), 男, 硕士生, 主要研究方向为功能涂层的制备及其应用。

Biography: LI Zong-lin (1998-), Male, Postgraduate, Research focus: preparation of functionalized coating.

通讯作者: 郑楠 (1982—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能涂层的结构/功能一体化。

Corresponding author: ZHENG Nan (1982-), Female, Doctor, Associate Professor, Research focus: structure/function integration of functional coatings.

通讯作者: 李文戈 (1966—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为船舶与海洋结构物腐蚀、污损、防护。

Corresponding author: LI Wen-ge (1966-), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion, fouling and protection of ships and marine structures.

引文格式: 李宗林, 刘杰, 郑楠, 等. 功能型氟硅聚合物涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(6): 128-137.

LI Zong-lin, LIU Jie, ZHENG Nan, et al. Research Progress of Functional Fluorosilicon Polymer Coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(6): 128-137.

ABSTRACT: Fluorosilicon polymer coating is a kind of coating whose matrix contains organic silicon, fluorine-modified organic silicon or organic fluorine. With characteristics of low surface energy, high stability and easy processing, it is widely used in national defense military, light industry, machinery, chemical industry, medicine, etc. This article reviews the commonly used synthetic methods of fluorosilicone polymers in recent years, such as atom transfer radical polymerization (ATRP) method, anionic ring-opening polymerization method, silane coupling agent method, thiol-ene click method, etc. The fluorosilicone polymers synthesized by the above methods have ordered fluorine/silicon-carbon arrangement. So the prepared coatings have the characteristics of low wettability and high stability, and has great application prospects in anti-fouling, anti-bacterial and other fields. Furthermore, the article introduces the research progress of fluorosilicone polymer coatings modified by different dimensional materials, such as one-dimensional materials (nanowires, nanotubes, etc.), two-dimensional materials (sheet copper sulfide, graphene, MXene, boron nitride, etc.) and three-dimensional materials (CeO_2 , SiO_2 , Fe_3O_4 and other particles and microcapsules). The article analyzes applications and mechanisms of action of the materials with different dimensions in the fields of anti-icing, anti-bacterial, electrical conductivity, thermal conductivity, infrared stealth, photocatalysis and self-healing. In addition, this article also reviews the application of fluorosilicone polymer coatings modified by organic segments (polyurethane, epoxy resin, polymethyl methacrylate, etc.) in the fields of medicine, antifouling, and self-healing and analyzes the mechanism of action. Finally, the it summarizes problems existing in the research of fluorosilicone polymer coatings, and prospectes the development direction.

KEY WORDS: fluorosilicon polymer; synthesis method; micro-nano surface; organic chain segment; coating

在聚硅氧烷分子中 Si—O—Si 键的键能高、键角大,使其具有较好的生理惰性、耐高低温性及柔顺性^[1-2]。此外,聚硅氧烷具有较低的表面能和方便加工等特性,使其广泛应用于防污、自修复、导热、减阻等领域^[3]。由于聚硅氧烷的耐油性较差,易被非极性溶剂腐蚀,因而其应用受到了一定限制。氟原子的直径小、电负性大,且形成的 C—F 键的键能高,能够对主链上的 Si—O 键起到“屏蔽作用”。采用 F 原子改性聚硅氧烷,不仅可以有效改善聚硅氧烷不耐非极性溶剂的缺点,还能降低聚硅氧烷的表面能,使得改性后的聚硅氧烷能够适应苛刻的工业环境^[4-8]。

近年来,研究者通过对鲨鱼^[9-10]、荷叶^[11-13]等动植物表面进行研究发现,表面微观结构可以有效减小水的阻力和抵御外部污染。江雷课题组^[14-18]提出,通过调控低表面能涂层表面的微观结构,从而赋予涂层自清洁作用。研究人员通过采用不同尺度的微/纳米颗粒对氟硅涂层进行修饰,以构筑微观仿生表面,得到了功能化涂层,使其广泛应用于抑菌^[19-20]、红外屏蔽^[21-23]、耐老化^[24]、光催化^[25]等领域。

1 氟硅聚合物的合成

阴离子开环聚合法^[26-27]是现阶段制备氟硅聚合物常规的方法,除此以外还有原子转移自由基聚合(ATRP)法^[28]、硅烷偶联剂法^[29-30]、硫醇-烯点击法^[31-34]等。Zheng 等^[26]以三氟丙基甲基环三硅氧烷(F_3)和八甲基环四硅氧烷(D_4)单体为原料,以四甲基氢氧化铵(TMAH)为引发剂,经阴离子开环聚合反应制备出主链为硅氧硅键、侧链含氟的氟硅嵌段

共聚物(见图 1)。Dong 等^[28]采用 2-溴代异丁酰溴对 2-全氟辛基乙醇的端羟基进行酯化处理,得到氟化引发剂(F—Br),然后采用 ATRP 法分步与甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFHM)聚合,得到主链为碳碳键、支链侧链含氟的二嵌段共聚物。采用阴离子开环聚合法与 ATRP 法得到的聚合物分子量分布较窄,常用来控制聚合物的分子量,由于它的反应条件较为苛刻,因此不利于工业化生产。Zheng 等^[29]将 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(TMPMA)作为偶联剂,对端羟基聚二甲硅氧烷(HT-PDMS)进行修饰,通过硅甲氧基与羟基的水解缩合反应,得到主链为硅氧硅键、侧链含甲基丙烯酰氧基的聚硅氧烷共聚物,赋予了该共聚物可光固化的特性。硅烷偶联剂法使用的原料价格较低,反应条件较为温和,工业化应用前景较好。同时,根据不同偶联剂所具有的特殊基团,可赋予氟硅聚合物多种特殊功能。Zhang 等^[31]以二甲基苯基磷(DMPPH)为催化剂,以丙烯酸(N-甲基全氟己基磺酰胺基)乙酯(FSA)、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)和四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯(PETMP)为原料,通过硫醇-烯点击反应得到新型支链氟硅氧烷。硫醇-烯点击反应具有光化学反应的快速、简单、氧阻聚影响小及反应产率高等优点,使其在制备氟硅聚合物基体上具有巨大的应用前景,同时存在单体合成复杂、生产成本低、气味较大等问题。经上述方法合成的氟硅聚合物,因其有序的氟/硅-碳排列,所获得的涂层材料具有低润湿性和高稳定性等特点,在防污、抗菌等领域有着巨大的应用前景。

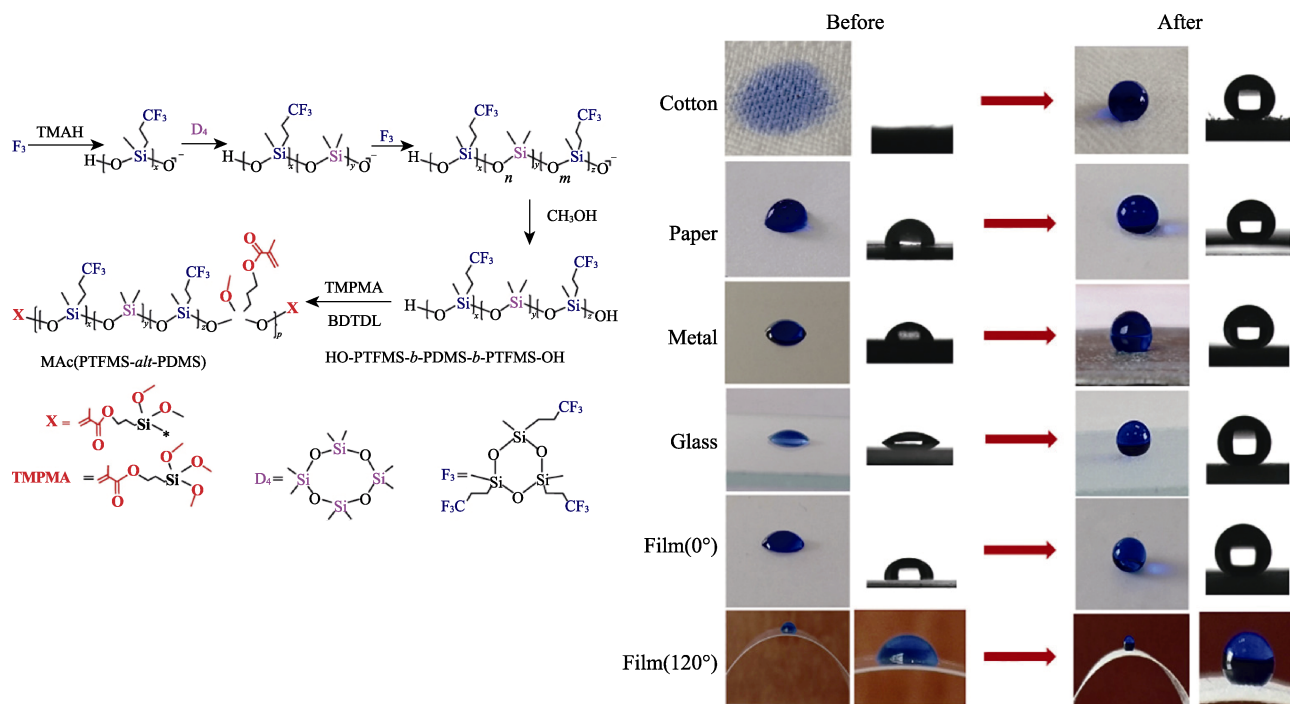


图1 MAC(PTFMS-*alt*-PDMS)的合成路线及使用MAC(PTFMS-*alt*-PDMS)涂层处理前后在不同基材的水滴状态^[26]
Fig.1 Synthesis route of MAC(PTFMS-*alt*-PDMS) and water droplet state on different substrates surfaces before and after treating with MAC(PTFMS-*alt*-PDMS) coating^[26]

2 微纳材料修饰氟硅聚合物

研究者通过观察自然界生物受到启发,以氟硅聚合物为基体,引入一维材料(纳米线、纳米管等)、二维材料(片状硫化铜、石墨烯、MXene、氮化硼等)和三维材料(CeO_2 、 SiO_2 、 Fe_3O_4 等颗粒及微胶囊)构筑微纳表面结构,以提高材料的防污性。此外,利用微纳材料本身的特性,赋予氟硅聚合物不同的性能,拓宽了氟硅聚合物在防覆冰、抗菌、导电、导热、红外隐身、光催化、自修复等领域的应用。

2.1 一维材料

通过引入金属或金属氧化物纳米线、碳纳米管等,可赋予氟硅材料防覆冰、防污、导电等功能。Wang等^[35]将聚二甲基硅氧烷(PDMS)预聚体涂敷于荷叶表面,复制出荷叶表面的微结构,通过浸涂和热处理工艺,在微结构上构筑ZnO纳米线,最终采用十七氟癸基三丙氧基硅烷(FAS-17)进行低表面能处理,得到了仿生微纳复合结构涂层。由于PDMS在低温下具有优异的弹性,易发生形变,利于液滴反弹,增加了液滴冻结过程的体积,因此该涂层在低温下仍能保持优异的疏水性、防覆冰性(见图2)。

Zhang等^[36]以十八胺功能化的多壁碳纳米管(f-MWCNTs)为模板,以PDMS为硅源和低表面能处理剂,采用喷涂工艺在玻璃基材上制备出f-MWCNTs@PDMS层,随后经高温煅烧得到分布均匀的硅纳米管(SNT)涂层,最终采用CVD法进行

低表面能处理,得到了透明的防污涂层。均匀分布的SNT的低吸光率与低表面能的PDMS结合,赋予该涂层高透光性和防污性能,使其有望应用于光学材料领域。

Sun等^[37]使用微流体通道技术在硅基板上创建电路模具,随后采用浇注法在PDMS表面制备出凹形通路结构,通过聚乙烯醇/甘油(PVA/Gly)进行亲水改性,并将银纳米线(AgNWs)旋涂沉积,得到柔性透明电路(TFCs)。PVA/Gly的亲水改性增强了AgNWs与PDMS的附着力,AgNWs优异的导电性能与PDMS的柔韧性、高透明度相结合,使得该薄膜在可穿戴电子设备等领域有着巨大的应用前景。

2.2 二维材料

在氟硅聚合物基体里引入金属纳米片,利用金属纳米片的等离子体共振效应,赋予氟硅聚合物涂层热屏蔽性能。引入石墨烯、MXene、氮化硼等二维材料,可赋予氟硅聚合物涂层抗菌、导电、导热等功能。

Zhong等^[21]通过水热法制备出CuS纳米板,并使用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对其进行改性,使CuS能够均匀分散在PDMS中,通过刮涂法在玻璃基材上制备出CuS/PDMS涂层。由于CuS纳米板局部表面产生了等离子体共振效应,使其对近红外光(780~2500 nm)的吸收率可达78.1%,对可见光(400~780 nm)的透过率达到63%,具有较好的热屏蔽性能,且Cu的价格低廉,使得该涂层在现代建筑和车辆节能窗等领域有着巨大的应用潜力。

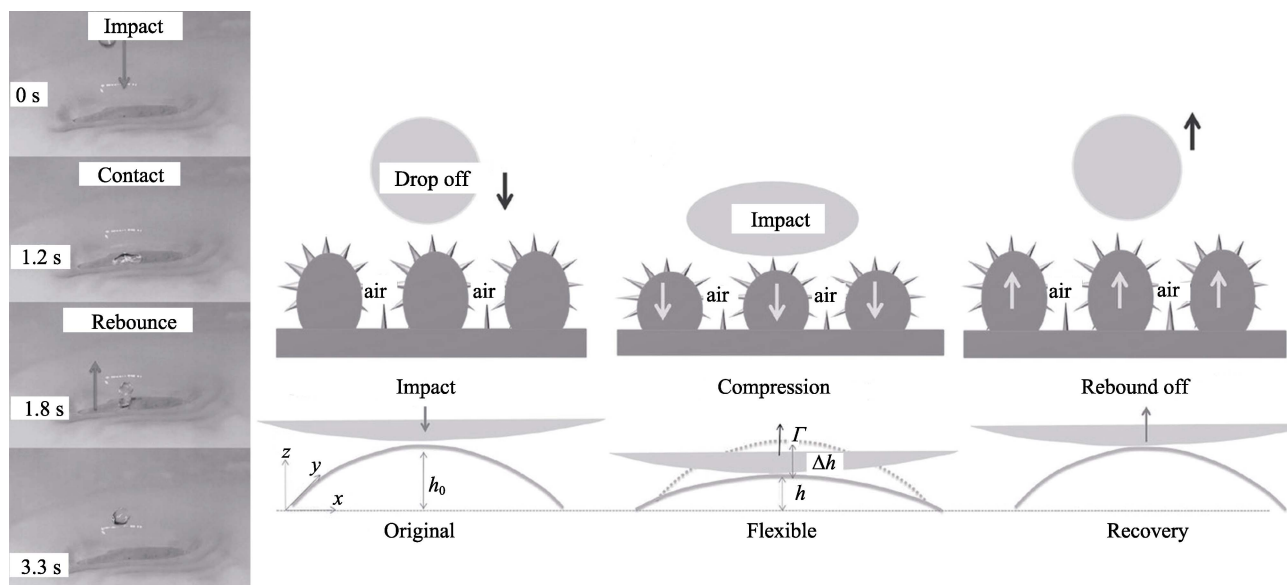


图 2 在温度 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 90% 的环境下水冲击超疏水表面俯视图及柔性微观结构界面分析图示^[35]

Fig.2 Top view of superhydrophobic surface of water impact in environment with temperature $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and relative humidity 90% and diagram of flexible microstructure interface analysis^[35]

Tu 等^[38]使用氧等离子体处理 PDMS 板, 得到亲水性 PDMS-OH 表面, 随后分别用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (γ -APS) 和 1-苄基丁酸对其进行改性, 得到了 PDMS-PA 涂层, 最终通过 π - π 堆叠作用将氧化石墨烯-多巴胺 (GO-DMA) 吸附在 PDMS 表面, 得到了 PDMS-GO-DMA 涂层。GO-DMA 具有优异的抑菌性, 且其与 PDMS 的生物相容性良好, 可用于制造生物医学微器件的抗菌和功能表面。

Luo 等^[39]采用浸涂法依次将聚多巴胺 (PDA)、MXene (Ti_3AlC_2)、PDMS 附着在纺织品表面, 得到了 PM/PDMS 纺织物。PDA 为 MXene 提供了大量的结合位点, 通过氢键作用紧密相连, 而 MXene 包裹在纺织物表面形成了导电网络 (见图 3), 赋予了纺织物优异的导电性能。PDMS 降低了涂层的表面能, 得到了透气、超疏水的智能纺织品, 使其在可穿戴电

子设备领域有着广阔的应用前景。

Zhao 等^[40]将氮化硼纳米片 (BN) 分散在双马来酰胺封端的聚甲基硅氧烷 (M-PDMS-M) 和咪唑甲酰氯功能化的聚二甲基硅氧烷 (AMS-F) 的混合物中, 经加热固化后得到自修复导热涂层。BN 作为高导热且绝缘的填料, 有效提升了该涂层的导热率, M-PDMS-M 与 AMS-F 的改性基团易发生 Diels-Alder 可逆反应, 可提供自修复基团。当 BN 的质量分数为 50% 时, 涂层的导热率为 544%, 修复效率为 90%。

2.3 三维材料

Ag、 CeO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 等纳米粒子, 以及近年来出现的微米级胶囊是涂层中应用较多的三维材料, 三维粒子的加入不仅能够能够在涂层表面构筑微纳结构, 提

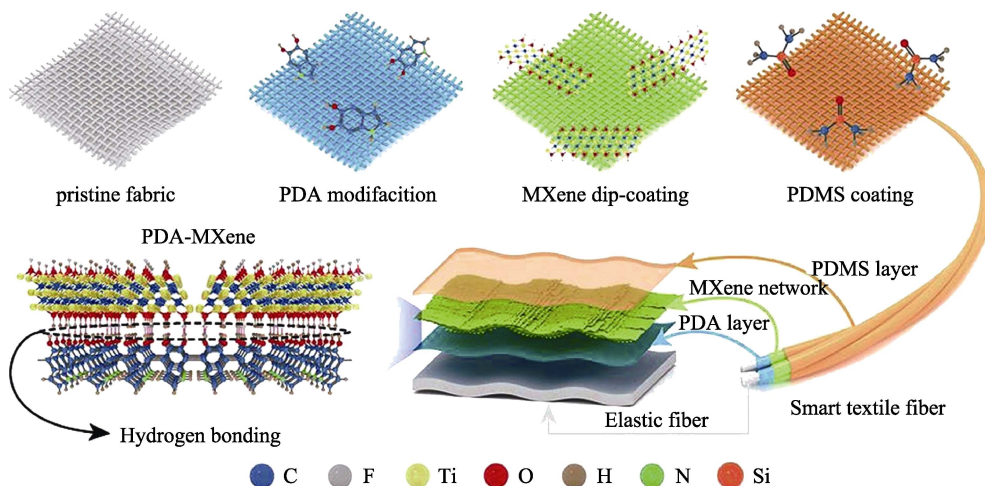


图 3 PM/PDMS 纺织物的制备过程和结构^[39]

Fig.3 Schematic illustration of the preparation process and structure of the PM/PDMS textile^[39]

高材料的疏水防污性,同时根据粒子本身的特性,可赋予氟硅聚合物涂层新的功能,如光催化、抗菌、抗老化、红外隐身等。

Liu 等^[25]采用聚多巴胺(PDA)对棉织物(CF)进行改性,随后通过静电吸附作用将 Ag/AgCl 纳米粒子附着在 CF 表面,最后采用 PDMS 进行低表面能化处理,得到了 PDMS-Ag/AgCl@CF 薄膜。Ag/AgCl 纳米粒子赋予了涂层良好的抗菌活性和光催化活性,在连续的太阳光照射和加热处理下能够自行处理油污,提高了油水分离效率。

Upton 等^[41]将纳米 CeO_2 和 TiO_2 粒子分散在 PDMS 中,采用喷涂法在玻璃基材上制备有色自清洁涂层。 TiO_2 在光照下释放出光生空穴(h^+)和电子(e^-),它迁移至表面与表面吸附的有机物发生了氧化还原反应,实现了有机物的分解。 CeO_2 会促进 h^+ 和 e^- 复合,与 PDMS 协同作用下会降低 TiO_2 释放 h^+ 和 e^- 的速率,延长涂层的光催化寿命,使其在较强的紫外线(365 nm, 8 W)下照射 250 h 后,仍能表现出优异的自清洁防污性。

Wu 等^[42]使用含氟聚硅氧烷对纳米 SiO_2 颗粒进行了氟化改性,得到了 F- SiO_2 纳米颗粒,并逐步将 PDMS 和 F- SiO_2 喷涂在玻璃基材表面,得到了 F- SiO_2 @PDMS 涂层。由于 PDMS 具有良好的机械延展性和黏结性,将 F- SiO_2 黏接在涂层表面参与微观结构的构建,进一步提高了涂层的防污性,满足对耐久性、耐腐蚀、防污等性能日益增长的需求。

Liu 等^[43]以 GO 与 1,1-二苯乙烯封端的水解聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(D-PGMA)为乳化剂及成壳材料,以石蜡(Wax)为芯材,通过乳液聚合法,得到了相变储能微胶囊(PCM MCs),随后将其均匀地分散在 PDMS 中,在玻璃基材上制得红外热伪装复合涂层。GO 层的高导热性能使得热量可以快速导入 PCM MCs 中,而 Wax 通过相变吸收大量热量,有效减缓了复合涂层温度的升高,赋予该材料优异的红外隐身特性。

2.4 多维度材料

将 2 种或多种维度的颗粒物引入氟硅聚合物基体中,通过构筑微纳多级表面结构,进一步提升了涂层防污性能。由于引入了多种不同功能的颗粒物,可进一步拓展涂层在油水分离、医学、光催化等领域的应用。

Barthwal 等^[44]通过将一维多壁碳纳米管(MWCNTs)及三维 ZnO 微粒均匀地分散在 PDMS 中,采用浸涂法得到了超疏水铜网。纳米尺度的 MWCNTs 均匀分布在 ZnO 微球及铜网表面,与 PDMS 低表面能特性相结合,有效提高了涂层的疏水亲油性能,能够高效地进行油水分离,这种简单、低成本、环保的超疏水涂层的生产工艺有着广阔的应用前景。

Wu 等^[45]采用旋涂法将二维多层石墨烯(FLG)/三维 Fe_3O_4 微粒/PDMS 混合溶液涂敷在 Ti 基体表面,得到了耐久超疏水涂层。由于 Fe_3O_4 与石墨烯的强偶极相互作用,增强了 FLG 的片层作用力,并构筑了微纳结构。PDMS 作为黏结剂和低表面能处理剂,进一步加强了涂层的稳定性,有效提高了涂层的耐久性,拓宽了其在各个行业和日常生活中的潜在应用。

Tavakoli 等^[46]将 CuO 纳米粒子和 SiO_2 纳米粒子均匀地分散在 PDMS 乳液中,在不锈钢基材上采用浸涂工艺制备出复合涂层。 CuO 纳米粒子会产生活性氧,对细胞结构产生氧化损伤,并在 SiO_2 协同作用下增加涂层的表面粗糙度。PDMS 的低表面能和生理惰性降低了不锈钢基体释放毒性粒子的速率,使其在植入式医疗材料领域有着较大的应用前景。

Zhu 等^[47]通过热沉积法在玻璃基材上制备出 PDMS 纳米粒子(PDMS NPs),随后采用喷涂工艺将 P25(TiO_2 NPs)-PDMS 的混合溶液涂于其表面,得到了自清洁、超疏水涂层(见图 4)。P25 在 UV 光照下可催化有机污染物的降解,赋予涂层可逆润湿性能。通过热沉积得到的 PDMS NPs 经 PDMS 固化后,被赋予了稳定结构,使得该涂层在极端环境下仍能保持超疏水性。

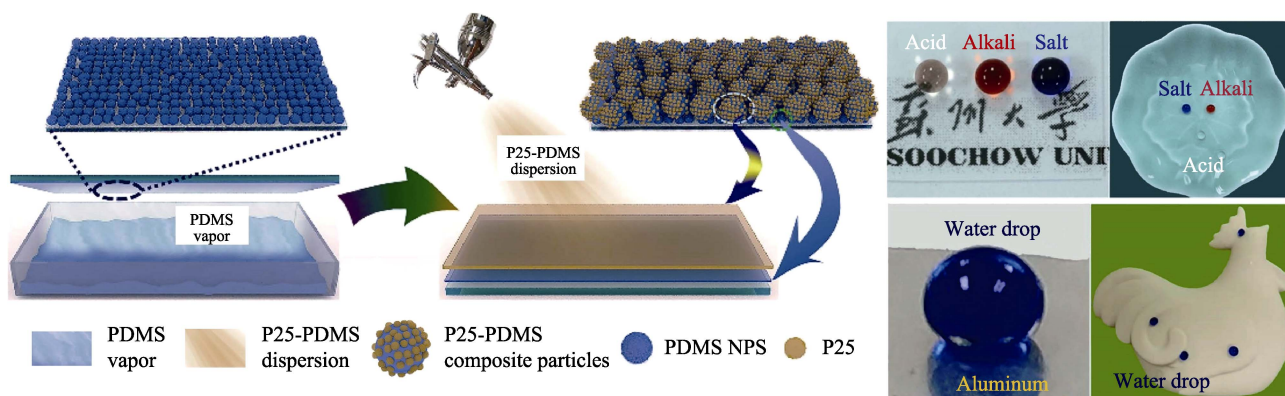


图 4 超疏水玻璃的制备工艺及不同基材超疏水表面的液滴状态^[47]

Fig.4 Schematic illustration of the preparation process of superhydrophobic glass and different droplet states on the superhydrophobic surface of different substrates^[47]

氟硅聚合物具有表面能低、加工方便等特点,在防污、防覆冰、抗菌、导电、导热、光催化、热屏蔽等领域有着广阔的应用前景。通过向氟硅聚合物中引入不同维度的微纳材料,不仅能够提高氟硅涂层的防污性,还会赋予涂层特殊功能,极大地拓宽了涂层的应用领域。依靠微纳材料的引入,难以形成大尺度均一化的微观结构,这主要是因无机粒子与氟硅聚合物的相容性较差,需通过改性及特殊方法才能解决此问题,增加了制备难度;同时,微纳结构易被外力破坏,影响其性能。

3 有机链段改性氟硅聚合物

氟硅聚合物材料的表面能低、结构稳定,但其机械强度不高,与基材的黏结性较差,使得其应用受限。采用高强度、高黏结性的有机链段(聚氨酯、环氧树脂、聚甲基丙烯酸甲酯等)对其进行改性,在提高其力学性能和黏结性的同时,赋予其在医学、防污、自修复等领域的应用。

3.1 聚氨酯

聚氨酯链段具有很强的设计性,通过将聚氨酯结构引入氟硅聚合物,可有效提高氟硅聚合物的机械强度、耐磨性^[48],可应用于医学、防覆冰、防污、自修复等领域^[49]。

Kim 等^[50]以双端醇羟基封端的 PDMS 和双端氨基封端的 PDMS 为原料,在 N-甲基二乙醇胺(MDEA)催化下与 4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)(MDI)反应,得到 PDMS-MDEA-UU 共聚物,并经 1,3-丙烷磺内酯(PS)改性后得到两亲性 PDMS-SB-UU 共聚物。该材料将聚氨酯的力学性能与 PDMS 的生物稳定性相结合,两亲性的共聚物具有抗血栓特性,使得该材料在医疗设备中有着巨大的应用潜力。

Tian 等^[51]采用硫代内酯与单端乙烯基 PDMS,在二胺化合物催化下,通过多组分点击反应,得到具有酰胺基和柔性 PDMS 链的二醇,随后与异氰酸酯反应,并采用溶剂气相退火工艺得到了稳固型自清洁涂层。疏水柔性 PDMS 链端被迁移至表面,赋予其防污性,聚氨酯端与基材紧密相连,形成了锁钩型的链式结构,被赋予较高的机械强度。

Chen 等^[52]将端氨基丙基 PDMS (AP-PDMS) 依次与 4,4'-二异氰酸酯二环己基甲烷(HMDI)和间苯二甲醛(IPAL)交联,得到了具有自修复性能的有机硅弹性体(见图 5)。由于该材料中具有大量的动态亚胺键和强韧的脲基,因此赋予了该涂层材料快速自修复性能及较高的机械强度,使得该材料在金属防护领域有着巨大的应用前景。

3.2 环氧树脂

环氧树脂(EP)具有黏结性高、机械强度高、耐

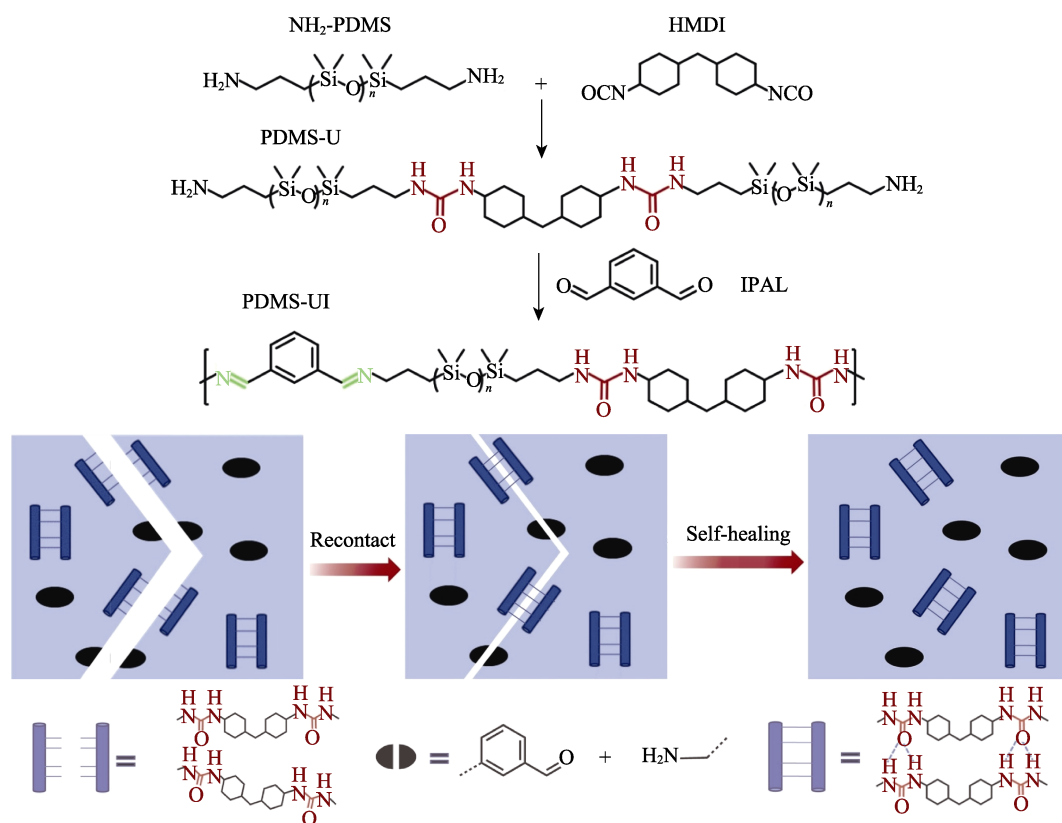


图 5 聚合物的合成工艺及自修复机理^[52]

Fig.5 Schematic of polymer synthesis and schematic diagram of the self-healing mechanism^[52]

非极性溶剂性好等特点,通过对氟硅聚合物进行改性后可兼顾两者优点,有效克服了氟硅聚合物黏结性和机械强度差等缺点,在自修复、耐腐蚀、抑菌等领域有着巨大的应用前景^[53-54]。

Zheng 等^[29]以聚乙烯醇(PVA)和 D-PGMA 为乳化剂,以聚硅氧烷为芯材,以 GO 和壳聚糖(CS)为壳材,采用乳液聚合法得到了 CS-RGO 微胶囊,随后将其包埋在 EP 改性有机硅树脂中,得到了 UV/湿气双重修复机制的自修复防腐涂层。EP 改性有机硅基体有利于自修复防腐涂层获得较好的机械强度及黏接强度,而 UV/湿气双固化机制赋予涂层优异的自修复能力,使其有望在水上施工环境中得到广泛的应用。

Yang 等^[55]将 EP、聚酰胺(PAMAM)及单缩水甘油醚封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS^{ME})共混,经喷涂后在玻璃基板上制备出稳固型超疏水涂层。通过共价键将 EP 和 PDMS^{ME} 引入 PAMAM 交联骨架,利用 EP 交联骨架之间的强分子间作用力,赋予涂层优异的物理和化学稳定性。PDMS 链段的低表面能和高迁移率使该涂层对水性液体的滑动接触角小于 3°,EP 与 PDMS 链段的协同作用使得该涂层在室外环境放置 7 个月仍能保持超疏水性。

Guo 等^[56]通过气溶胶辅助化学气相沉积将 PDMS 和 EP 复合在玻璃表面,得到了自修复超疏水表面。在气相沉积过程中,PDMS 与 EP 发生微相分离,PDMS 转移至表面,得到了大量的微纳米级粗糙结构。EP 作为形状记忆材料,当微结构被破坏后,经 85 °C 加热 5 min 能够恢复涂层的原有表面形态,使

大规模制备自修复超疏水表面成为可能。

Liang 等^[57]以 PDMS 为基材,采用浸涂的方法将偶氮二异丁腈(AIBN)包埋在 EP 中,随后通过表面引发聚合得到聚丙烯酸(PAA)涂层,最终通过 Debus-Radziszewsk 反应,得到阳离子聚咪唑鎓盐(PIMS)涂层。EP 优异的黏接性能使 AIBN 牢固地固定在 PDMS 表面,从而引发聚合,而 PIMS 赋予了该涂层抗菌性能和较小的血液相容性,且该涂层具有优异的生物相容性,使得该涂层在医疗器械应用领域有着巨大的潜力。

3.3 其他有机链段

除以上有机链段外,还会使用一些特殊的有机化合物对涂层表面进行处理,得到功能化氟硅聚合物涂层。Liu 等^[58]将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与 PDMS 共混,通过喷涂法在玻璃基材上制备出 PMMA/PDMS 涂层(见图 6)。PDMS 和 PMMA 在喷涂过程中产生微相分离,在其表面形成了大量的微尺度粗糙结构,且 PMMA 能够有效提高与基材的黏结性,与 PDMS 的低表面能相结合,可得到稳固型自清洁性能的透明超疏水表面。

Alves 等^[59]通过 PDA 将两性霉素 B 脂质体(LAmB)固定在 PDMS 上,得到了抗真菌涂层。PDA 结构存在大量醌官能团,与游离 LAmB 的伯胺基进一步通过共价键将其固定,LAmB 为 PDMS 表面提供了较好的抗真菌和生物相容性,使得该类材料在植入式医疗材料领域有着巨大的应用潜力。

Wang 等^[60]通过巯基-烯点击反应,相继将 N-(4-

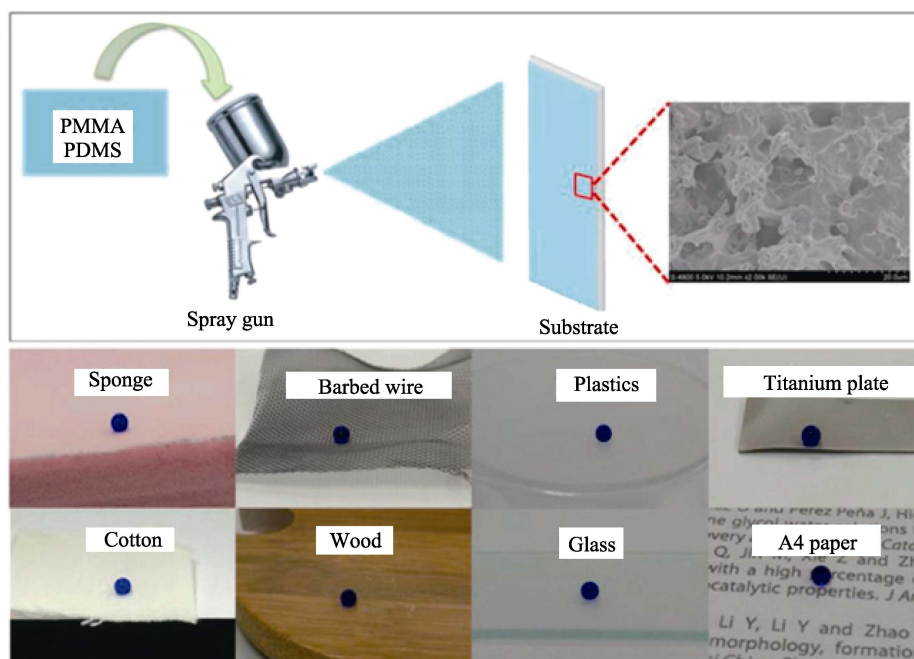


图 6 超疏水表面制备过程及水滴在多种超疏水基材上的状态^[58]

Fig.6 Schematic illustration of the preparation procedure for the superhydrophobic surface and water droplet states on the superhydrophobic surface of different substrates^[58]

羟基-3-甲氧基苄基)-丙烯酸胺 (HMBA) 和聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA) 引入 (巯基丙基) 甲基硅氧烷均聚物 (MSHP) 中, 得到了新型光固化的三元聚合物涂层。PEGDA 链段的引入有效提高了涂层的抗蛋白吸附性能, 而 HMBA 链段的引入, 改善了涂层的抗菌防污特性, 使得该涂层在海洋防污领域有着巨大的应用潜力。

经聚氨酯、环氧、聚甲基丙烯酸甲酯等有机链段改性的氟硅聚合物, 不仅能够保持其低表面能、生理惰性等特点, 还会赋予其特殊的功能。由于存在有机链段结构、性质的差异及与氟硅聚合物相容性差等问题, 因此合成工艺复杂, 且引入的有机链段大多会增大基体的黏度, 从而增加施工难度。

4 结语

近年来, 氟硅基聚合物材料在纺织、海事、电子、航空航天等行业具有广泛的应用, 并在柔性电子、可穿戴、水下探测器、空间站等高精尖领域崭露头角, 但其原料成本较高, 合成制备工艺较为复杂, 离大规模生产及应用还有一定差距。同时, 在该涂层体系研究中还存在一些问题, 如功能性评价缺少统一的衡量标准, 导致不同体系材料之间难以比较与评价; 难以获得长期有效的大尺度、均一化的涂层微观结构; 多种功能性集成不佳, 涂层适用领域较窄等。由此, 可从以下几方面进一步拓展氟硅聚合物涂层材料的研究工作。

1) 加大对能满足工业应用、耗时少、环保、长效的氟硅基聚合物涂层材料研究的投入, 推进行业内对涂层性能衡量标准的统一, 满足不同领域的应用需求。

2) 加大对涂层微观结构耐久性的研究, 实现涂层疏水防污性、力学性能、黏结性能等的有效兼顾。

3) 设计具有可降解或可循环利用的环境友好型氟硅聚合物材料。

4) 进一步开发新型多功能氟硅聚合物涂层, 或将多种功能性有效集成。引入负载或包裹相变材料、修复剂、海洋防污剂、缓蚀剂等功能性外援材料, 如微纳米胶囊、有机金属框架化合物 (MOFs)、气凝胶等。增加涂层的导电、导热、抗菌、催化、隐身等特性, 有效地实现涂层的多种功能性, 扩大其应用领域。

参考文献:

- [1] 贺娅丹. 液体氟硅橡胶的合成研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2018: 3-5.
HE Ya-dan. Synthesis of Liquid Fluorosilicone Rubber[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2018: 3-5.
- [2] 刘景先. 热硫化氟硅橡胶[J]. 合成橡胶工业, 1989, 12(4): 261-268.
- [3] 赵陈超, 章基凯. 有机硅树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 68-211.
ZHAO Chen-chao, ZHANG Ji-kai. Silicone and Its Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 68-211.
- [4] 李战雄, 唐松青, 陈国强. 含氟硅油合成研究及其应用[J]. 高分子通报, 2004(6): 79-82.
LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, CHEN Guo-qiang. A Review on the Synthesis and Application of Fluorosilicone Oil[J]. Polymer Bulletin, 2004(6): 79-82.
- [5] LI Zhan-xiong, DU Li-ping, TANG Song-qing, et al. Synthesis and Characterization of Novel Trifluoromethylphenyl Silane Monomers[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2009, 27(12): 2429-2432.
- [6] 王传萍. 含氟聚硅氧烷及功能性有机硅化合物的研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2017: 2-11.
WANG Chuan-ping. Study on Fluorosilicone Polymer and Functional Organosilicone Compounds[D]. Yantai: Yantai University, 2017: 2-11.
- [7] 宋圆. 新型氟硅材料的制备及疏水疏油性研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2012: 2-5.
SONG Yuan. Study on Preparation of New Fluorosilicone Materials and Hydrophobic&Oleophobic Properties[D]. Wuhan: Hubei University, 2012: 2-5.
- [8] 强秀, 马晓燕, 侯宪冰, 等. 新型氟硅高分子材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2012(12): 22-30.
QIANG Xiu, MA Xiao-yan, HOU Xian-bing, et al. Research Advances of Novel Fluorosilicone Polymer Materials[J]. Polymer Bulletin, 2012(12): 22-30.
- [9] BECHERT D W, BRUSE M, HAGE W. Experiments with Three-Dimensional Riblets as an Idealized Model of Shark Skin[J]. Experiments in Fluids, 2000, 28(5): 403-412.
- [10] LIU Yi-bin, GU Hui-min, JIA Yu, et al. Design and Preparation of Biomimetic Polydimethylsiloxane (PDMS) Films with Superhydrophobic, Self-Healing and Drag Reduction Properties via Replication of Shark Skin and SI-ATRP[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 318-328.
- [11] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces[J]. Planta, 1997, 202(1): 1-8.
- [12] CHENG Y T, RODAK D E. Is the Lotus Leaf Superhydrophobic? [J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(14): 144101.
- [13] CHENG Y T, RODAK D E, ANGELOPOULOS A, et al. Microscopic Observations of Condensation of Water on Lotus Leaves[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(19): 194112.
- [14] ZHENG Yong-mei, HAN Dong, JIANG Lei, et al. In Situ Investigation on Dynamic Suspending of Microdroplet on Lotus Leaf and Gradient of Wettable Micro- and Nanostructure from Water Condensation[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(8): 084106.

- [15] LIU Ke-song, JIANG Lei. Bio-Inspired Design of Multi-scale Structures for Function Integration[J]. *Nano Today*, 2011, 6(2): 155-175.
- [16] SU Bin, GUO Wei, JIANG Lei. Learning from Nature: Binary Cooperative Complementary Nanomaterials[J]. *Small* (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany), 2015, 11(9/10): 1072-1096.
- [17] 江雷. 仿生智能纳米材料[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 116-171.
JIANG Lei. Bionic Nano-Materials[M]. Beijing: Science Press, 2015: 116-171.
- [18] LIU Ke-song, TIAN Ye, JIANG Lei. Bio-Inspired Superoleophobic and Smart Materials: Design, Fabrication, and Application[J]. *Progress in Materials Science*, 2013, 58(4): 503-564.
- [19] FERREIRA T P M, NEPOMUCENO N C, MEDEIROS E L G, et al. Antimicrobial Coatings Based on Poly (dimethyl siloxane) and Silver Nanoparticles by Solution Blow Spraying[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 133: 19-26.
- [20] TRIPATHY A, KUMAR A, CHOWDHURY A R, et al. A Nanowire-Based Flexible Antibacterial Surface Reduces the Viability of Drug-Resistant Nosocomial Pathogens[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(6): 2678-2688.
- [21] ZHONG Wen-jun, YU Nuo, ZHANG Li-sha, et al. Synthesis of CuS Nanoplate-Containing PDMS Film with Excellent Near-Infrared Shielding Properties[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(23): 18881-18890.
- [22] WANG Yu-xiang, SHANG Song-min, CHIU K L, et al. Mimicking Saharan Silver Ant's Hair: A Bionic Solar Heat Shielding Architextile with Hexagonal ZnO Micro-rods Coating[J]. *Materials Letters*, 2020, 261: 127013.
- [23] ZHANG Wei-gang, JIANG Sheng-nan, LV Dan-dan. Fabrication and Characterization of a PDMS Modified Polyurethane/Al Composite Coating with Super-Hydrophobicity and Low Infrared Emissivity[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 143: 105622.
- [24] RAHMAN M M, SULEIMAN R, ZAHIR M H, et al. Multi Self-Healable UV Shielding Polyurethane/CeO₂ Protective Coating: The Effect of Low-Molecular-Weight Polyols[J]. *Polymers*, 2020, 12(9): 1947.
- [25] LIU Hong-yu, YANG Lin, ZHAN Yi-fei, et al. A Robust and Antibacterial Superhydrophobic Cotton Fabric with Sunlight-Driven Self-Cleaning Performance for Oil/Water Separation[J]. *Cellulose*, 2021, 28(3): 1715-1729.
- [26] ZHENG Nan, ZHANG Xuan, MIN Xin, et al. Design of Robust Superhydrophobic Coatings Using a Novel Fluorinated Polysiloxane with UV/Moisture Dual Cure System[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 143: 104329.
- [27] YI Ling-min, HUANG Chuan-xia, ZHOU Wei. Synthesis, Surface Properties, and Morphologies of Poly [Methyl (3,3,3-Trifluoropropyl)Siloxane]-b-Polystyrene-b-Poly(tert-butyl acrylate) Triblock Copolymers by a Combination of Anionic ROP and ATRP[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, 50(9): 1728-1739.
- [28] DONG Xia, HE Ling, WANG Na, et al. Diblock Fluoroacrylate Copolymers from Two Initiators: Synthesis, Self-Assembly and Surface Properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(43): 23078-23090.
- [29] ZHENG Nan, LIU Jie, WANG Yu-hang, et al. Preparation of Chitosan-Reduced Graphene Oxide (CS-RGO) Microcapsules and Its Application in UV/Moisture-Induced Self-Healing Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 151: 106055.
- [30] CHEN Yi-fei, WANG Rui-xing, WANG Hao-chuan, et al. Study on PVA-Siloxane Mixed Emulsion Coatings for Hydrophobic Cement Mortar[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 147: 105775.
- [31] ZHANG Hao, MA Yong, TAN Jiao-jun, et al. Robust, Self-Healing, Superhydrophobic Coatings Highlighted by a Novel Branched Thiol-Ene Fluorinated Siloxane Nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 137: 78-86.
- [32] ZHANG Hao, TAN Jiao-jun, LIU Yi-bin, et al. Design and Fabrication of Robust, Rapid Self-Healable, Superamphiphobic Coatings by a Liquid-Repellent "Glue + Particles" Approach[J]. *Materials & Design*, 2017, 135: 16-25.
- [33] ZHANG Hao, LIU Yi-bin, HOU Chun-ping, et al. Low-Maintenance Superamphiphobic Coating Based on a Smart Two-Layer Self-Healing Network[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 331: 97-106.
- [34] ZHANG Hao, HOU Chun-ping, SONG Li-xun, et al. A Stable 3D Sol-Gel Network with Dangling Fluoroalkyl Chains and Rapid Self-Healing Ability as a Long-Lived Superhydrophobic Fabric Coating[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 598-610.
- [35] WANG Lei, GONG Qi-hua, ZHAN Shi-hui, et al. Robust Anti-Icing Performance of a Flexible Superhydrophobic Surface[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(35): 7729-7735.
- [36] ZHANG Lei, XUE Chao-hua, CAO Min, et al. Highly Transparent Fluorine-Free Superhydrophobic Silica Nanotube Coatings[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 244-252.
- [37] SUN Jing, ZHOU Wen-hui, YANG Hai-bo, et al. Highly Transparent and Flexible Circuits through Patterning Silver Nanowires into Microfluidic Channels[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(39): 4923-4926.
- [38] TU Qin, ZHANG Qing-miao, WANG Yi-lei, et al. Antibacterial Properties of Poly(Dimethylsiloxane) Surfaces Modified with Graphene Oxide-Catechol Composite[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 129: 247-253.
- [39] LUO Jun-chen, GAO Shi-jie, LUO Hui, et al. Superhydrophobic and Breathable Smart MXene-Based Textile for Multifunctional Wearable Sensing Electronics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126898.
- [40] ZHAO Li-wei, SHI Xiang-rong, YIN Yue, et al. A Self-Healing Silicone/BN Composite with Efficient Healing

- Property and Improved Thermal Conductivities[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 186: 107919.
- [41] UPTON R L, CRICK C R. Pigmented Self-Cleaning Coatings with Enhanced UV Resilience via the Limitation of Photocatalytic Activity and Its Effects[J]. *Molecular Systems Design & Engineering*, 2020, 5(4): 876-881.
- [42] WU Yu, SHEN Yi-zhou, TAO Jie, et al. Facile Spraying Fabrication of Highly Flexible and Mechanically Robust Superhydrophobic F-SiO₂@PDMS Coatings for Self-Cleaning and Drag-Reduction Applications[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(22): 18208-18216.
- [43] LIU Jin, CHEN Zhi-cong, LIU Yi-bin, et al. Preparation of a PCM Microcapsule with a Graphene Oxide Platelet-Patched Shell and Its Thermal Camouflage Applications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(41): 19090-19099.
- [44] BARTHWAL S, BARTHWAL S, SINGH B, et al. Multifunctional and Fluorine-Free Superhydrophobic Composite Coating Based on PDMS Modified MWCNTS/ZnO with Self-Cleaning, Oil-Water Separation, and Flame Retardant Properties[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 597: 124776.
- [45] WU Mu-qiu, AN Rong, YADAV S K, et al. Graphene Tailored by Fe₃O₄ Nanoparticles: Low-Adhesive and Durable Superhydrophobic Coatings[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(28): 16235-16245.
- [46] TAVAKOLI S, NEMATI S, KHARAZIHA M, et al. Embedding CuO Nanoparticles in PDMS-SiO₂ Coating to Improve Antibacterial Characteristic and Corrosion Resistance[J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2019, 28: 20-28.
- [47] ZHU Tian-xue, CHENG Yan, HUANG Jian-ying, et al. A Transparent Superhydrophobic Coating with Mechanochemical Robustness for Anti-Icing, Photocatalysis and Self-Cleaning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125746.
- [48] 夏杰. 聚氨酯改性有机硅船舶防污涂料研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020: 7-9.
- XIA Jie. Research of Silicone Modified Polyurethane Marine Antifouling Coatings[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020: 7-9.
- [49] 崔璐娟, 王彦斌, 耿天奇, 等. 有机硅改性聚氨酯的性能研究[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(4): 162-163.
- CUI Lu-juan, WANG Yan-bin, GENG Tian-qi, et al. Study on the Properties of Organosilicon-Modified Polyurethanes[J]. *New Chemical Materials*, 2013, 41(4): 162-163.
- [50] KIM S, YE S H, ADAMO A, et al. A Biostable, Anti-Fouling Zwitterionic Polyurethane-Urea Based on PDMS for Use in Blood-Contacting Medical Devices[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, 8(36): 8305-8314.
- [51] TIAN Y, LIU Y, SU Z, et al. Biomimetic Brushlike Slippery Coatings with Mechanically Robust, Self-Cleaning, and Icephobic Properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(48): 54041-54052.
- [52] CHEN Guang-meng, SUN Zhi-yong, WANG Ya-meng, et al. Designed Preparation of Silicone Protective Materials with Controlled Self-Healing and Toughness Properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 140: 105483.
- [53] 汪雨微, 欧宝立, 鲁忆, 等. 功能化纳米 TiO₂/环氧树脂超疏水防腐复合涂层的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(12): 3971-3985.
- WANG Yu-wei, OU Bao-li, LU Yi, et al. Preparation and Properties of Functionalized Nano-TiO₂/Epoxy Resin Superhydrophobic Anticorrosive Composite Coating[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(12): 3971-3985.
- [54] HILL D, BARRON A R, ALEXANDER S. Comparison of Hydrophobicity and Durability of Functionalized Aluminium Oxide Nanoparticle Coatings with Magnetite Nanoparticles-Links between Morphology and Wettability[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 555: 323-330.
- [55] YANG Jin, LI Jia-yu, JIA Xiao-hua, et al. Fabrication of Robust and Transparent Slippery Coating with Hot Water Repellency, Antifouling Property, and Corrosion Resistance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(25): 28645-28654.
- [56] GUO Xiao-jing, XUE Chao-hua, SATHASIVAM S, et al. Fabrication of Robust Superhydrophobic Surfaces via Aerosol-Assisted CVD and Thermo-Triggered Healing of Superhydrophobicity by Recovery of Roughness Structures[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(29): 17604-17612.
- [57] LIANG Jing-shi, SHE Jue-qin, HE Hao, et al. A New Approach to Fabricate Polyimidazolium Salt (PIMS) Coatings with Efficient Antifouling and Antibacterial Properties[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 770-778.
- [58] LIU Hui, HUANG Jian-ying, CHEN Zhong, et al. Robust Translucent Superhydrophobic PDMS/PMMA Film by Facile One-Step Spray for Self-Cleaning and Efficient Emulsion Separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 26-35.
- [59] ALVES D, VAZ A T, GRAINHA T, et al. Design of an Antifungal Surface Embedding Liposomal Amphotericin B through a Mussel Adhesive-Inspired Coating Strategy[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 431.
- [60] WANG Hai-ye, JASENSKY J, ULRICH N W, et al. Capsaicin-Inspired Thiol-Ene Terpolymer Networks Designed for Antibiofouling Coatings[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2017, 33(47): 13689-13698.

责任编辑: 彭颖