

全氢聚硅氮烷用于塑料表面硬化涂层的研究进展

梁倩影^{1,2}, 赵莉³, 孙宁³, 王丹^{1,2}, 张宗波¹, 徐彩虹^{1,2}

(1.中国科学院分子科学科教融合卓越中心 中国科学院化学研究所, 北京 100190;

2.中国科学院大学, 北京 100049; 3.广州美的厨房电器制造有限公司, 广东 佛山 528311)

摘 要: 塑料制品应用面广, 但高分子聚合物自身结构的特点导致塑料制品表面在外力作用下易产生划痕, 这既影响了美观, 又降低了材料的性能和使用寿命。目前对其进行硬化处理得到了广泛的开发和使用, 其中, 表面涂覆硬化涂层是解决这一问题较为方便的方法。主要介绍了基于全氢聚硅氮烷制备塑料表面硬化涂层的国内外研究进展, 并对不同的塑料基材已取得的研究结果进行了分类。全氢聚硅氮烷应用于 PS 表面, 通过 PHPS 改性 PS 衍生物, 在保证两种聚合物相容性良好的前提下, 获得了高硬度的有机无机杂化涂层; 应用于 PC 表面, 通过控制 PHPS/PMMA 接枝聚合物结构, 获得了透明、附着力优异、硬度高的有机无机杂化涂层, PHPS/有机硅氮烷转化后的涂层也极大地提高了 PC 表面的硬度; 应用于 PET 和 PMMA 表面, 将 PHPS 直接涂覆在基材表面即可获得致密、透明、附着力优异的高硬度涂层; 应用于其他塑料表面, 还可以提高基材的水蒸气阻隔性能、热稳定性等。最后指出随着涂层材料应用领域的不断扩大及对防护性能要求的不断提高, PHPS 转化涂层未来在塑料基材表面增硬方面发展潜力巨大, 应用前景广阔。

关键词: 全氢聚硅氮烷; 有机/无机杂化; 塑料; 表面; 硬化涂层; 透明

中图分类号: TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)05-0091-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.014

PHPS for Hardening Coating on Plastic Surface

LIANG Qian-ying^{1,2}, ZHAO Li³, SUN Ning³, WANG Dan^{1,2}, ZHANG Zong-bo¹, XU Cai-hong^{1,2}

(1.CAS Research/Education Center for Excellence in Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3.Midea Kitchen Appliances Division, Foshan 528311, China)

ABSTRACT: Plastic products are widely used in various fields. Due to the inherent features of high-molecular polymer, plastics are prone to show scratch under external forces, which not only influences the appearance, but also degrades the properties and the service life. Currently, hardening treatment technology has been widely developed and used and the hardening coating on the surface is a convenient method to solve this problem. Now, the domestic and foreign research progress of perhydropoly-silazane (PHPS) based hardening coating is summarized and the research results for different plastics are classified. When used on PS surface, organic-inorganic coatings with high hardness were achieved due to the good compatibility between PHPS and PS derivatives. When applied to PC surface, organic-inorganic coatings with good transparency, adhesion and high hardness were obtained by controlling the PHPS/PMMA structures. The hardness of PC surface was also improved by

收稿日期: 2017-11-06; 修订日期: 2018-04-04

Received: 2017-11-06; Revised: 2018-04-04

作者简介: 梁倩影 (1991—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为元素有机聚合物。

Biography: LIANG Qian-ying (1991—), Female, Master, Research focus: elemento-organic polymer materials.

通讯作者: 张宗波 (1984—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为元素有机聚合物。

Corresponding author: ZHANG Zong-bo (1984—), Male, Doctor, Associate research fellow, Research focus: elemento-organic polymer materials.

PHPS/organosilazane derived coatings. When used on PET and PMMA surface, dense, transparent, high-adhesive and hard coatings were prepared by directly painting PHPS on the substrate surface. For application in other plastics, water vapor barrier property as well as thermal stability was enhanced. As the coating application filed expands and the protection requirement improves continuously, PHPS based coatings have great potential and wide application foreground in plastic surface hardening field in future.

KEY WORDS: perhydropolysilazane; organic-inorganic hybrid; plastic; surface; hardening coating; transparent

高分子塑料制品随处可见,但普通的塑料表面硬度低,抗划伤能力差,既影响美观,又降低其性能和使用寿命。提高塑料表面硬度的方法有很多,如基体添加不同填料和助剂改性、共混改性、表面改性等^[1]。其中,表面改性成本低、工艺简单、应用面较广,尤其是其中的表面涂覆硬化涂层方法,工艺灵活性强,具有较强的适应性。表面涂覆改性涂料主要包括:有机硅烷类、游离基交联丙烯基类、热固性(氨基树脂)类、无机类等^[2]。然而这几种常用的涂料固化条件都比较苛刻,在实际应用中都存在一些问题,如有机硅烷类固化需要高温处理^[3],聚氨酯涂层固化时间长且需要高温加热^[4],丙烯基类可以使用 UV 固化^[5],但涂层与塑料间的附着力差,一般需要施加底涂。

全氢聚硅氮烷(PHPS)以其可以实现低温甚至室温固化,固化方式灵活,制备的涂层透明度高、表面硬度强、附着力好等优势脱颖而出。以 PHPS 为无机相的

有机/无机杂化涂层材料尤其受到研究者的广泛关注^[6],无机相与有机相间通过强的化学键结合^[7-8],具有良好的相容性,从而提高材料的硬度、耐热性、附着力等性能,是一类很有发展前景的涂层材料^[9-10]。本文总结了基于 PHPS 制备塑料表面硬化涂层的研究进展,并依据不同的应用基材对研究结果进行了分类。

1 PHPS 简介

PHPS 是一种只含 Si、N、H 三种元素,以 $-(\text{SiH}_2-\text{NH})_n-$ 为重复结构单元的无机聚合物^[11-17]。PHPS 中含有大量活泼的 Si—H、Si—N 键,因此具有很高的活性,极易与羟基等活性基团发生反应。PHPS 易溶于许多有机溶剂,可以与含羟基活性基团的有机聚合物反应,从而制备有机/无机杂化涂层,其反应机理^[18-20]如图 1。

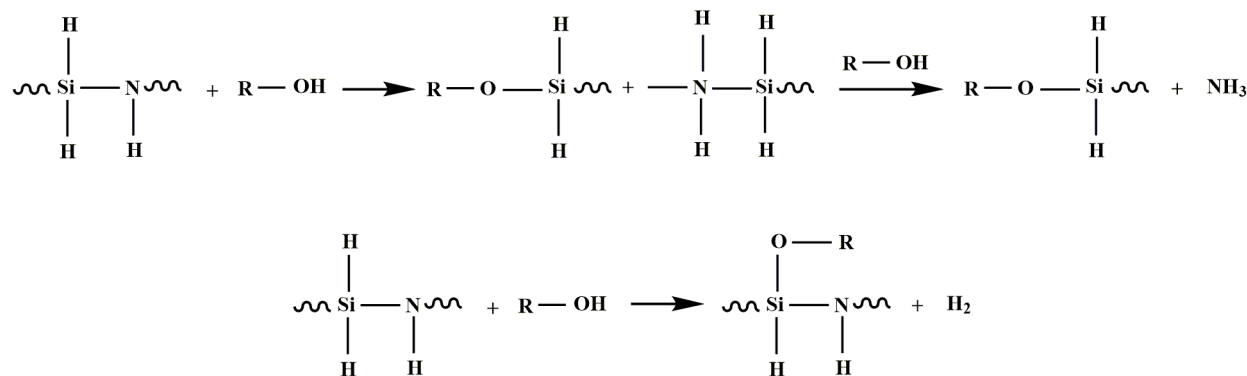


图 1 PHPS 与含羟基活性基团的有机聚合物的反应机理

Fig.1 Reaction mechanism of PHPS and organic polymers with hydroxyl groups

PHPS 固化要求低,固化方式灵活,既可以高温固化^[21],又可以低温固化,但为了提高固化速度,有时会使用一些特殊处理方法,如暴露于氨蒸气^[22]或过氧化氢蒸气环境^[23]、水处理^[24]、使用金属过氧化物或胺类催化剂^[25-26]、真空紫外灯照射^[27]等。PHPS 固化的最终产物为 SiO_2 , 涂层密度为 $2.1\sim 2.2 \text{ g/cm}^3$, 折射率为 $1.45\sim 1.46$, 电阻系数为 $10^{15} \Omega\cdot\text{cm}$, 介电常数为 4.2, 其性能与石英玻璃相似^[13]。塑料对高温敏感性强,如 PC 在高温下对微量水分敏感,生产过程中易出现透明度

低、杂质、变色、银纹、高温分解等问题^[1]。PHPS 低温固化就可以形成致密、透明的涂层,既保证塑料的正常使用,又可以减少裂纹等缺陷产生,提高涂层与基底间的附着力,并提高塑料表面硬度^[28-31]。在实际应用中,随着涂层材料应用领域的不断扩大及对防护性能要求的不断提高,往往需要涂层材料具有多功能性^[32-33]。因此,可以从有机/无机杂化角度出发,向 PHPS 中引入不同种类的有机物,从而赋予 PHPS 新的性能,进而开发出综合性能优异的涂层。

2 PHPS 增硬塑料表面研究进展

2.1 应用于 PS 表面增硬

利用 PHPS 可以与有机聚合物上的羟基反应(如图 2 所示), 接枝到有机聚合物上, 可开发出系列性能可

控的 SiO_2 /有机聚合物纳米复合材料。由于 PHPS 转化为 SiO_2 后, 溶解度参数由 $8.44 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2}$ 降低到 $3.74 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2}$, 而 SiO_2 的溶解度参数与许多有机聚合物的溶解度参数差距较大, 因而在溶液中可以产生有序的微相分离。当热处理温度低于有机聚合物的玻璃化转变温度时, 其微相分离形态不会受到温度的影响。

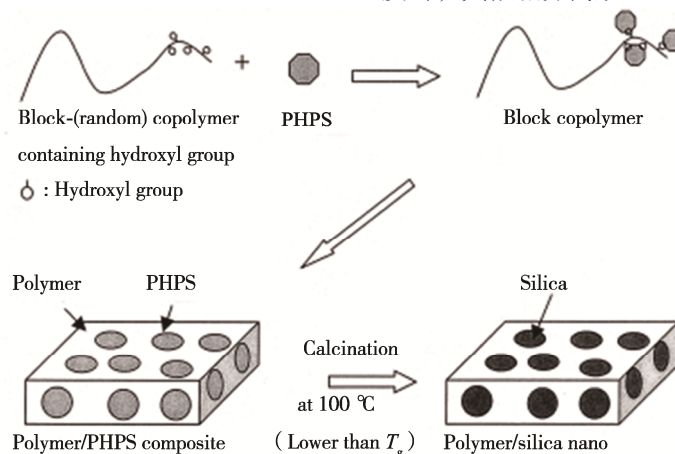


图 2 PHPS/有机聚合物复合材料制备方法示意图^[9]

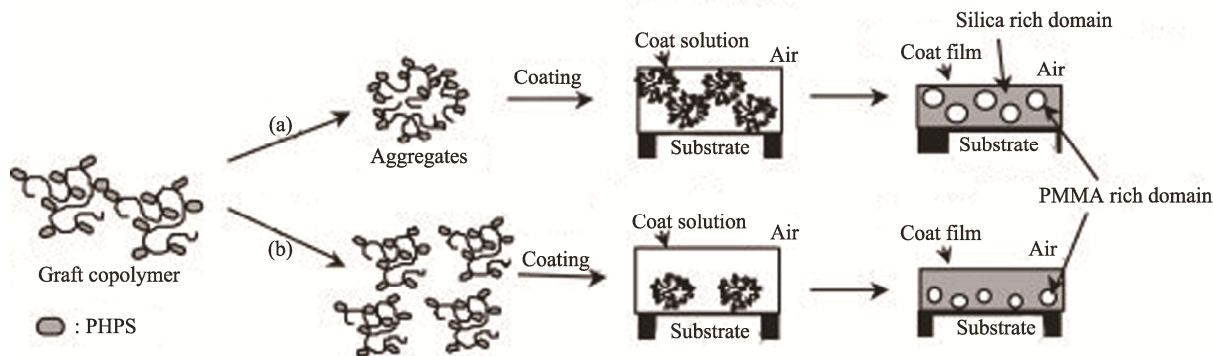
Fig.2 Diagram for preparation method of PHPS/organic polymer composites

这一发现最初用于提高 PS 表面硬度^[9]。由于 PS、 SiO_2 不相容, 会产生宏观相分离, 因此很难获得透明的 SiO_2 /PS 复合材料, SiO_2 含量也只能控制在很小的范围内。为了避免产生宏观相分离, 选用的 PS 衍生物既要求 PS 与其共聚单体相容性好, 又要保证 PS 衍生物含有羟基活性基团与 PHPS 反应, 且反应速率不能太剧烈。因此, 研究者分别选用含酚羟基和醇羟基的 4-乙烯基苯酚(VPh)、对乙烯基苯甲醇(HMS), 与 PS 形成嵌段共聚物 P(S-co-VPh)-block-PSs、P(S-co-HMS)-block-PSs 和无规共聚物 P(S-co-VPh)s、P(S-co-HMS)s, 再与 PHPS 常温反应 24 h, 由此得到的涂层在三乙胺蒸气中放置 3 min, 再经 100 °C 处理 3 h。研究发现: 涂层表面硬度随着 SiO_2 含量的增加而增大, 当 SiO_2 体积分数达到 28.6% 时, P(S-co-VPh)-block-PSs/ SiO_2 独立复合薄膜硬度可达 0.66 GPa, 涂覆在玻璃上的硬度达到了 0.74 GPa。这与未添加 PHPS、PS 衍生物的涂层硬度 (0.25 GPa) 相比, 有了大幅提高。

2.2 应用于 PC 表面增硬

PC 以其机械强度高、生物降解性好、透光率高、质轻等特点应用于许多领域, 但其表面硬度差强人意, 在提高其表面硬度上的研究已经数不胜数。等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 是其中一种应用比较广泛的改性方法, 它可以保证低温处理环境, 在 PC 表面形成无定型 SiO_2 涂层, 并使 PC 表面硬度提升至 6 GPa^[34], 但不适用于大型设备的涂覆。

Reiko Saito 等研究者在 PHPS 增硬 PC 上进行了一系列的研究^[10,35-37]。因 PHPS 与 PC 的溶解度参数、热膨胀系数相差太大, 因此他们向 PHPS 中引入有机聚合物 P(MMA-co-HEMA), 并通过调整 PHPS、P(MMA-co-HEMA)、溶剂的比例来控制接枝聚合物的结构, 从而控制微相分离形态, 进而控制涂层的性能。研究表明: 随着涂层中 SiO_2 含量的增加, 涂层表面硬度不断上升, 当涂料中 SiO_2 体积分数达到 76.4% 时, 涂层表面硬度可达到 2.7 GPa (基底为玻璃)。但实验中选用 THF 为溶剂, 会腐蚀 PC 基底, 在实际应用中没有可行性, 于是他们将不同比例的 P(MMA-co-HEMA)、PHPS 搅拌混合 24 h 后, 加入不同比例的二甲苯、乙酸乙酯、环己烷溶剂 (其中, 环己烷是 PMMA 和 PC 的不良溶剂), 将所得涂料浇铸于 PC 表面, 在相对湿度为 $(32 \pm 10)\%$ 、温度为 $(20 \pm 2.5)^\circ\text{C}$ 的条件下固化 24 h。PMMA 与 PC 的溶解度参数相当, 改善了 PHPS 与 PC 相容性差的问题, 进而使涂层的附着力增加。PHPS 固化使 SiO_x 涂层致密, 保证了涂层具有足够高的硬度。另外, 涂层性质随环己烷含量变化而变化: 环己烷体积分数低于 21.7% 时, PC 被溶解; 环己烷体积分数大于 23.1% 时, 共聚物核心-PMMA 的溶解性、活动性变差, 使接枝共聚物的聚集数量增多, 体积增大, 最后形成聚集体 (如图 3 所示); 当环己烷体积分数高于 32.3% 时, 接枝共聚物会变成沉淀析出; 当环己烷体积分数为 21.7%~32.3% 时, 获得的涂层在波长为 400~1000 nm 范围内透明。两种 SiO_2 含量相同的涂层, 因环己烷

图3 不同溶剂体系下 SiO_2/PMMA 涂层形成机理^[36]Fig.3 Formation mechanism of silica/PMMA coating in different solvent systems^[36]

含量不同,其硬度有所不同。含 21.7% 环己烷涂层的硬度为 0.93 GPa,而环己烷体积分数为 32.3% 的涂层硬度达到了 1.07 GPa。相比之下,离子注入方法仅能使 PC 硬度从 0.283 GPa 升至 0.712 GPa (注入 2×10^{15} ions/cm² C)、1.032 GPa (注入 1×10^{16} ions/cm² Ni)^[38],并且离子注入也使 PC 的透明性下降。

Frank 等^[39]在 PHPS 改性 PC 表面硬度方面也有所研究。他们以 PHPS 为无机相,有机聚硅氮烷为有机相,将 PHPS 分别与聚甲基硅氮烷 (PMS)、聚甲基/聚二甲基硅氮烷 (PMDMS)、聚甲基/聚甲基乙烯基硅氮烷 (PMVS)、三烷氧基甲硅烷基取代聚甲基/聚二甲基硅氮烷 (subPMDMS) 以 1:1 比例混合后浸涂在 PC 上,经 100 °C 干燥 10 min,然后在 50 °C 氨气气氛下固化 1 h (相对湿度为 90%),而后再在 150 °C 空气气氛下热处理 1 h,最终得到有机/无机杂化涂层。纳米压痕测试中,以玻璃为基底,PHPS/PMS、PHPS/subPMDMS 制备的涂层硬度在 500 N/mm² 以上,PHPS/PMVS 制备的涂层硬度在 450 N/mm² 以上,PHPS/PMDMS 制备的涂层硬度在 350 N/mm² 以上。考虑到基底效应,这些 PHPS/有机聚硅氮烷溶液涂覆在 PC 上与涂覆在玻璃上相比,涂层硬度可能有所下降,但仍然高于没有涂层的 PC 硬度 (180 N/mm²)。另外,通过调节 PHPS 与有机聚硅氮烷的含量比,可以改变涂层硬度等性能,从而满足不同的需求。

2.3 应用于 PET 表面增硬

Yasuhiro 等^[40]将 PHPS 直接旋涂在 PET 基底上,40 °C 干燥 10 min 后,在相对湿度低于 2%、流量为 1 L/min 的条件下,采用疝准分子灯产生的真空紫外线照射 1 h,形成均匀、致密的透明涂层。对接触深度为 10~70 nm 的未涂覆、涂覆的 PET 硬度进行对比可知,随着接触深度的增加,由于受 PET 基底的影响,涂覆的 PET 硬度大幅下降,但涂覆的 PET 硬度始终大于未涂覆的。众所周知,为了数据精确,纳米压痕测试硬度的压入深度应小于涂层厚度的 10%,因此在 50 nm 处对未涂覆的 PET 进行压痕试验,测得硬度为

(0.46±0.03) GPa,在 10 nm 处对涂覆的 PET 进行测试,其硬度可达 (2.45±0.08) GPa。

Kozuka 等^[13]分别以 PHPS、TMOS 为涂料主要成分,采用 PMMA、PET 基底,对比了两种涂层的表面硬度、附着力。以 PMMA 为基底,PHPS 涂层放置在氨水气氛中 24 h, TMOS 涂层放置 72 h 后,发现无论旋涂转速多少,PHPS、TMOS 涂层铅笔硬度均可达到 3~4 H,但使用 10 H 铅笔进行测试时,PHPS 涂层没有碎片产生,仅有犁伤痕迹,而 TMOS 涂层产生了碎片。这说明 TMOS 涂层对 PMMA、PET 基材的附着力比 PHPS 转化的涂层低。在涂层划格法测试中也印证了这一结论:经划格测试后,PHPS 涂层没有脱落,而 TMOS 涂层有大片脱落现象。同时,对涂覆在 PET 基底上的 PHPS 涂层 (氨水气氛固化 24 h) 和 TMOS 涂层 (室温固化 8 天) 进行对比,发现 PHPS 涂层完美地贴服于 PET 表面,而 TMOS 涂层有很大的弯曲度,说明后者在固化过程中体积变化大,且对基材的附着力低。需要指出的是:涂层在塑料表面的附着力决定了其应用价值^[24],附着力差,涂层易脱落,起不到增硬的作用。例如,许亮等^[41]以官能度为 5 的聚氨酯丙烯酸酯为预聚物,添加活性稀释剂季戊四醇六丙烯酸酯,获得的涂层 (基底为 PET) 硬度高达 6 H,但涂层脆,附着力差,实际应用价值较低。

2.4 应用于 PMMA 表面增硬

PHPS 改性 PMMA 一般采用两种方法,一是在 PMMA 表面涂覆 PHPS,一是在 PMMA 中加入 PHPS。PMMA 表面直接涂覆 PHPS 在上文中已经有所提及。部分 SiO_2 /有机聚合物表面涂覆改性塑料表面硬度,是采用 PMMA 衍生物与 PHPS 反应,生成接枝共聚物溶液,再涂覆于塑料表面。这是因为 PMMA 的透光率高 (PMMA 的折光指数为 1.49),对塑料基底的透明性影响小,并且涂料中 PMMA 的存在可以使涂层的柔韧性增加。PHPS/PMMA 涂层 (PET 基底) 两次弯曲基底,PMMA 含量高时 (PMMA/PMMA+

PHPS >0.6), 涂层表面不会出现裂痕; PMMA 含量低时 (PMMA/PMMA+PHPS <0.4), 两次弯曲涂层表面均产生裂纹^[42]。正如上文中提到的, PHPS/PMMA 涂层已经应用于 PC、PET 表面增硬^[10,34-36,42]。

Hiromitsu 等^[42]以 PHPS、TEOS、PMMA 为原料, 分别制备不同比例的 PHPS/PMMA、TEOS/PMMA 涂层, 并将二者性能进行对比。氨蒸气 24 h 处理前, PMMA 自身硬度为 F, 随着涂料中 PHPS 含量的增加, 涂层硬度上升; 固化后, PHPS/PMMA 硬度可达 3 H, 与 PHPS 转化涂层硬度相当, 且随着 PHPS 含量的增加, 涂层硬度上升, 最高可达到 9 H。分析 TEOS/PMMA 涂层, 经 300 °C 处理后最高硬度只能达到 5 H, 且随着 TEOS 含量的增加, 涂层硬度持续下降。此外, 由于 PHPS 转化制备的涂层密度大、分散性好, PHPS 转化涂层的化学稳定性也比 TEOS 涂层好。

PHPS/PMMA 涂层在光致变色涂层上也有所应用。光致变色涂层对成分提出三点基本要求: 光致变色性、高硬度和高化学稳定性。溶胶-凝胶法以其工艺简单、成本低等优势在光致变色涂层制备方法中应用最广泛, 但由于光致变色染料呈疏水性, 在硅醇盐衍生无机溶胶中的溶解性差, 导致薄膜过薄, 光致变色很难观察到。解决这一问题的方法一般有三种: 提高溶胶中染料的浓度, 使光致变色染料粒子或纳米晶粒结合到 SiO₂ 凝胶薄膜中, 增加疏水性含硅物质。然而这几种方法获得的薄膜硬度低, 化学稳定性差, 实际应用性不好。Akihiro 等^[43-46]将 PHPS 应用于光致变色薄膜的制备, PHPS 具有疏水性, 可以使染料充分溶解在溶液中, 但是最终得到的薄膜化学稳定性较差。这主要是因为: (1) 由 PHPS 固化得到的 SiO₂ 亲水, 导致染料更易溶解在溶剂中而被滤出; (2) 染料与基质间发生纳米级相分离, 这为染料分子提供了连续通道, 使其更易析出。因此在可见光照射下, 薄膜在二甲苯中浸泡 1 d, 染料就溶解在二甲苯中。为了提高其化学稳定性, 引入疏水性有机聚合物 PMMA, 通过调节涂料中各成分的比例, 发现 PHPS、PMMA、SP、xylene 质量比为 0.8:0.2:0.25:3.6 时, 通过旋涂后暴露在氨蒸气中室温放置 18 h, 再放置黑暗环境 72 h, 最终得到的 SP 掺杂光致变色薄膜具有机械性能强、化学稳定性好、表面硬度高等性能。随着 PMMA/(PMMA+PHPS) 质量比 r 的增加, 涂层表面硬度下降, 当 $r \leq 0.4$ 时, 涂层硬度始终大于 9 H; r 降至 0.2 时, 光照老化也依然没有 SP 析出, 说明了该光致变色薄膜具有良好的稳定性。

2.5 应用于其他塑料表面改性

PHPS 在其他种类塑料表面改性上也有所应用, 这不仅利用其硬度大的特点, 还利用了透明性好、耐高温等优势。例如, 利用 PHPS 与含羟基的有机物共

聚制备有机/无机杂化涂层, 应用于 PVA 薄膜上, 既可以保证 PVA 薄膜的硬度、透明性, 又可以增强其水蒸气阻隔性能^[46]。另外, 将 PHPS/PMMA 涂覆于 PBT 基底上, 经固化可明显提高 PBT 的热稳定性^[47]。

3 结语

塑料消费水平是衡量国家发达的指标之一, 采用涂层技术提高塑料的表面硬度, 延长塑料的使用寿命, 将对塑料工业产生很大的贡献。随着科学技术的飞速发展, 人们对涂层材料的要求越来越高, 单一组成制备的材料很难同时满足各种需要。PHPS 作为一种新型化工原料, 以其固化简单、附着力优异、耐腐蚀、抗氧化、长期耐候性、耐高低温、透明、耐划伤等特点, 在塑料薄膜表面增硬方面表现出很大的优势。以 PHPS 为基础的有机/无机杂化材料由于兼具有机材料和无机材料的优点, 又可克服两者的不足, 必将在塑料增硬方面崭露头角。

参考文献:

- [1] 邱蝶, 刘斌. PC 抗划伤的改性性能[J]. 塑料, 2010, 39(4): 30-33.
QIU Die, LIU Bin. Scratch Resistance of Modified Polycarbonate[J]. Plastics, 2010, 39(4): 30-33.
- [2] 实生治郎, 张治华. 塑料的表面高硬化化及其应用[J]. 国外聚烯烃塑料, 1982(4): 56-67.
SANENARI J T, ZHANG Zhi-hua. Application of Hard Coatings[J]. World Plastics, 1982(4): 56-67.
- [3] YANG W S, BIAMINO S, PADOVANO E, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Short Carbon Fibre/SiC Multilayer Composites Prepared by Tape Casting[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(6): 675-680.
- [4] 杜彦飞. 薄膜表面硬化涂层的研究和应用[J]. 信息记录材料, 2012, 13(6): 32-40.
DU Yan-fei. Research and Application of Hard Coating[J]. Information Recording Materials, 2012, 13(6): 32-40.
- [5] SEPEUR S, KUNZE N, WERNER B, et al. UV Curable Hard Coatings on Plastics[J]. Thin Solid Films, 1999, 351(1-2): 216-219.
- [6] SOKRI M N M, ONISHI T, DAIKO Y, et al. Hydrophobicity of Amorphous Silica-based Inorganic-Organic Hybrid Materials Derived from Perhydropolysilazane Chemically Modified with Alcohols[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2015, 215: 183-190.
- [7] LIU Z W, CHUANG C N, CHANG W Y, et al. Multi-functional Urethane Epoxy Acrylates (UEAs) and Their Visible-light Cured UEA/MSMA-colloid Silica Nanocomposite Films as Reinforcement on Polycarbonate Matrix[J]. Colloids & Surfaces A: Physico-

- chemical and Engineering Aspects, 2017, 514: 178-184.
- [8] RASHTI A, YAHYAEI H, FIROOZI S, et al. Development of Novel Biocompatible Hybrid Nanocomposites Based on Polyurethane-Silica Prepared by Sol Gel Process[J]. Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications, 2016, 69: 1248-1255.
- [9] SAITO R, KOBAYASHI S I, HOSOYA T. Effects of Hydroxyl Groups and Architecture of Organic Polymers on Polystyrene/Silica Nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(5): 1835-1847.
- [10] SAITO R. Synthesis and Properties of Organic-Silica Nanocomposites with Perhydropolysilazane[J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2006, 44(17): 5174-5181.
- [11] AKUTSU K, NIIZEKI T, NAGAYAMA S, et al. Investigation of Structure of a Thin SiO₂ Layer as an Anti-fouling and Corrosion-resistant Coating[J]. Journal Ceramic Society Japan, 2016, 124(2): 172-176.
- [12] HU Long-fei, LI Mei-shuan, XU Cai-hong, et al. Perhydropolysilazane Derived Silica Coating Protecting Kapton from Atomic Oxygen Attack[J]. Thin Solid Films, 2011, 520(3): 1063-1068.
- [13] KOZUKA H, NAKAJIMA K, UCHIYAMA H. Superior Properties of Silica Thin Films Prepared from Perhydropolysilazane Solutions at Room Temperature in Comparison with Conventional Alkoxide-derived Silica Gel Films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5: 8329-8336.
- [14] SUZURIKAWA J, NAKAO M, TAKAHASHI H. Surface Passivation of the Thin-film LAPS with Perhydropolysilazane-derived Silica Treated by O₂ Plasma[J]. IEEE Transactions on Electrical & Electronic Engineering, 2011, 6(4): 392-393.
- [15] BLANKENBURG L, SCHRODNER M. Perhydropolysilazane Derived Silica for Flexible Transparent Barrier Foils Using a Reel-to-Reel Wet Coating Technique: Single- and Multilayer Structures[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 275: 193-206.
- [16] PARK K S, KO P S, KIM S D. Effects of N₂O Plasma Treatment on Perhydropolysilazane Spin-on-dielectrics for Inter-layer-dielectric Applications[J]. Thin Solid Films, 2014, 551(2): 57-60.
- [17] WANG K, GUNTNER M, MOTZ G, et al. Control of Surface Energy of Silicon Oxynitride Films[J]. Langmuir, 2013, 29(9): 2889-2896.
- [18] LEE J Y, TAKEICHI T, SAITO R. Study on Synthesis and the Reaction Mechanism of Polybenzoxazinesilica Nanocomposites Provided from Perhydropolysilazane[J]. Polymer, 2016, 99: 536-543.
- [19] LEE J Y, SAITO R. Transparency and Water Vapor Barrier Properties of Polybenzoxazine Silica Nanocomposites Provided with Perhydropolysilazane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 44: 238.
- [20] SOKRI M N M, ONISHIN T, DAIKO Y, et al. Hydrophobicity of Amorphous Silica-based Inorganic Organic Hybrid Materials Derived from Perhydropolysilazane Chemically Modified with Alcohols[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2015, 215: 183-190.
- [21] MARTIN G, TOBIAS K, WALTER K, et al. Particle-filled PHPS Silazane-based Coatings on Steel[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2009, 6(3): 373-380.
- [22] FUNAYAMA O, TASHIRO Y, KAMO A, et al. Conversion Mechanism of Perhydropolysilazane into Silicon Nitride-based Ceramics[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(18): 4883-4888.
- [23] TANAKA T, HANAOKA K, YAMAGUCHI M, et al. Silica Film Coating Method for Veneering Resin Composite[J]. Dental Materials Journal, 2011, 30(2): 170-175.
- [24] KUBO T, TADAOKA E, KOZUKA H. Preparation of Hot Water-resistant Silica Thin Films from Polysilazane Solution at Room Temperature[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2004, 31(1-3): 257-261.
- [25] PENG Z, FU X, ZHU N, et al. Preparation and Growth Mechanism of Clustered One-dimensional SiO_x Amorphous Nanowires by Catalytic Pyrolysis of a Polymer Precursor[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2009, 355(43): 2156-2159.
- [26] MONTI M, BIANCO B D, BERTONCELLO R, et al. New Protective Coatings for Ancient Glass: Silica Thin-films from Perhydropolysilazane[J]. Journal of Cultural Heritage, 2008, 9(1): 143-145.
- [27] PRAGER L, DIERDORF A, LIEBE H, et al. Conversion of Perhydropolysilazane into a SiO_x Network Triggered by Vacuum Ultraviolet Irradiation: Access to Flexible, Transparent Barrier Coatings[J]. Chemistry, 2007, 13(30): 8522-8529.
- [28] ZHANG Zong-bo, SHAO Zhong-hua, LUO Yong-ming, et al. Hydrophobic, Transparent and Hard Silicon Oxynitride Coating from Perhydropolysilazane[J]. Polymer International, 2015, 64(8): 971-978.
- [29] 张宗波, 肖凤艳, 罗永明, 等. 全氢聚硅氮烷的应用及产业化[J]. 精细与专用化学品, 2013, 21(7): 25-28. ZHANG Zong-bo, XIAO Feng-yan, LUO Yong-ming, et al. Application and Industrialization of Perhydropolysilazane[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2013, 21(7): 25-28.
- [30] 张宗波, 肖凤艳, 罗永明, 等. 全氢聚硅氮烷(PHPS)涂层材料研究进展[J]. 涂料工业, 2013, 43(4): 74-79. ZHANG Zong-bo, XIAO Feng-yan, LUO Yong-ming, et al. Research Progress in Perhydropolysilazane Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(4): 74-79.
- [31] 张宗波, 王丹, 徐彩虹. 全氢聚硅氮烷转化法制备氧化硅气体阻隔涂层[J]. 涂料工业, 2016, 46(8): 82-87. ZHANG Zong-bo, WANG Dan, XU Cai-hong. Perhydropolysilazane Derived Silica Coatings with Gas Barrier Performance[J]. Paint & Coatings Industry, 2016, 46(8): 82-87.

- [32] DAS A, DEKA J, RAIDONGIA K, et al. Robust and Self-healable Bulk-superhydrophobic Polymeric Coating[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(20): 8720-8728.
- [33] HOSHIAN S, JOKINENO V, SOMERKIVI V, et al. Robust Superhydrophobic Silicon without a Low Surface-energy Hydrophobic Coating[J]. *ACS Applied materials & Interfaces*, 2015, 7(1): 941-949.
- [34] JIN S B, CHOI Y S, KIM Y J, et al. Effect of RF Bias (Ion Current Density) on the Hardness of Amorphous Silicon Oxide Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(7): S139-S143.
- [35] SAITO R, KOBAYASHI S I, SHIMO T, et al. Surface Hardness of Organic Polymer-Silica Nanocomposites Prepared with Perhydropolysilazane[J]. *Budapest*, 2005, 56: 13-16.
- [36] SAITO R, KOBAYASHI S I, HAYASHI H, et al. Effect of Solvent Composition on Transparency and Surface Hardness of Poly(Methyl Methacrylate)-Silica Nanocomposites Provided on Polycarbonate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(3): 1498-1504.
- [37] SAITO R S, KOBAYASHI S I, HAYASHI H, et al. Surface Hardness and Transparency of Poly(Methyl Methacrylate)-Silica Coat Film Derived from Perhydropolysilazane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 104(5): 3388-3395.
- [38] SAN J F, ZHU B L, LIU J J, et al. Mechanical Properties of Ion-implanted Polycarbonate[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2001, 138(2-3): 242-249.
- [39] BAUER F, DECKER U, DIERDORF A, et al. Preparation of Moisture Curable Polysilazane Coatings Part I. Elucidation of Low Temperature Curing Kinetics by FT-IR Spectroscopy[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 53(3): 183-190.
- [40] 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]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 225: 40-46.
- [41] 许亮, 张希堂, 秦长喜, 等. PET 薄膜抗划伤涂层的研究[J]. *信息记录材料*, 2012, 13(5): 22-26.
- XU Liang, ZAHNG Xi-tang, QIN Chang-xi, et al. Study on Anti-scratch Coating of PET Film[J]. *Information Recording Materials*, 2012, 13(5): 22-26.
- [42] KOZUKA H, FUJITA M, TAMOTO S. Polysilazane as the Source of Silica: The Formation of Dense Silica Coatings at Room Temperature and the New Route to Organic-Inorganic Hybrids[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, 48(1-2): 148-155.
- [43] YAMANO A, KOZUKA H. Preparation of Silica Coatings Heavily Doped with Spiropyran Using Perhydropolysilazane as the Silica Source and Their Photochromic Properties[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(17): 5769-5776.
- [44] YAMANO A, KOZUKA H. Polymethylmethacrylate-Silica Hybrid Thin Films Heavily Doped with Spiropyran and Exhibiting Visual Photochromism and High Mechanical and Chemical Durability[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, 53(3): 661-665.
- [45] YAMANO A, KOZUKA H. Perhydropolysilazane-derived Silica Polymethylmethacrylate Hybrid Thin Films Highly Doped with Spiropyran: Effects of Polymethylmethacrylate on the Hardness, Chemical Durability and Photochromic Properties[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(6): 1772-1779.
- [46] SAITO R, HOSOYA T. Water Vapor Barrier Property of Organic-silica Nanocomposite Derived from Perhydropolysilazane on Polyvinyl Alcohol Substrate[J]. *Polymer*, 2008, 49(21): 4546-4551.
- [47] HORIKAWA H, OGIHARA T, SHIMOMURA A, et al. Preparation and Characterization of Silica Film on PBT Substrate by Sol-Gel Method Using Perhydropolysilazane[J]. *Key Engineering Materials*, 2014, 421-422(1): 161-164.