

【特邀稿】

硅橡胶涂料的研究进展

朱哲¹, 吴仲崙¹, 胡伟², 万小东², 王圳锟¹, 缪林辉¹, 徐兵¹, 代思雨¹

(1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070;

2. 中国电力科学研究院武汉分院, 武汉 430074)

摘要: 硅橡胶涂料是一种应用十分广泛的多功能涂料。概述了硅橡胶涂料的优点, 包括表面能低、机械性能和热性能稳定、耐腐蚀、阻燃等。同时归纳了硅橡胶涂料在改性过程中存在的问题, 包括与无机纳米粒子相容性较差, 表面处理步骤繁琐等。在此基础上, 重点综述了近年来改性硅橡胶涂料在防覆冰、自清洁、阻燃、防腐蚀领域的研究进展。防覆冰硅橡胶涂料改性方式主要有添加纳米粒子改性、添加聚合物改性、对涂层进行表面处理等, 同时介绍了表面形貌对结冰机理的影响; 自清洁硅橡胶涂料主要通过表面处理、添加纳米粒子或聚合物改性制备; 阻燃硅橡胶涂料可以与其他阻燃剂复配使用, 同时也能赋予涂覆物自清洁性能; 防腐蚀硅橡胶涂料可以通过添加聚合物形成交联网络、添加纳米粒子改性或等离子体氧化制得。针对应用于不同领域的硅橡胶涂料, 分别从改性方式的可操作性, 添加不同组分对所制备涂料结构与性能的影响, 涂料的多功能化等方面进行了归纳, 最后展望了硅橡胶涂料未来的研究方向。

关键词: 硅橡胶涂料; 防覆冰; 自清洁; 阻燃; 防腐蚀; 纳米粒子; 共混改性

中图分类号: TQ638 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)10-0118-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.10.013

Research Progress of Silicone Rubber Coatings

ZHU Zhe¹, WU Zhong-kui¹, HU Wei², WAN Xiao-dong²,
WANG Zhen-kun¹, MIAO Lin-hui¹, XU Bing¹, DAI Si-yu¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Wuhan Branch of China Electric Power Research Institute, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT: Silicone rubber coating is a kind of multifunctional coating widely used. The advantages of silicone rubber coatings were summarized, including low surface energy, much more stable mechanical and thermal properties, corrosion resistance, flame retardant, etc. At the same time, the existing problems in the modification process of silicone rubber coatings were also summarized, including poor compatibility with in-organic nanoparticles, and complicated surface treatment steps. On this basis, the research progress of modified silicone rubber coatings in anti-icing, self-cleaning, flame retardation and

收稿日期: 2019-05-28; 修订日期: 2020-05-15

Received: 2019-05-28; Revised: 2020-05-15

基金项目: 国家自然科学基金 (50973087, 51173141); 国家电网公司科技项目 (SGKJJSKF[2008]487 号)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (50973087, 51173141) and Technology Project of State Grid Corporation of China (SGKJJSKF[2008] no. 487)

作者简介: 朱哲 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为硅橡胶涂料。

Biography: ZHU Zhe (1995—), Male, Master, Research focus: silicone rubber coating.

通讯作者: 吴仲崙 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为聚合物材料的表面与界面、功能高分子材料。邮箱: zhongkuiwu@163.com

Corresponding author: WU Zhong-kui (1964—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface and interface of polymer materials, functional polymer materials. E-mail: zhongkuiwu@163.com

引文格式: 朱哲, 吴仲崙, 胡伟, 等. 硅橡胶涂料的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 118-125.

ZHU Zhe, WU Zhong-kui, HU Wei, et al. Research progress of silicone rubber coatings[J]. Surface technology, 2020, 49(10): 118-125.

anti-corrosion in recent years was reviewed. The modification methods on anti-icing silicone rubber coating mainly included addition of nanoparticle and polymer and surface treatment, etc. and the influence of surface morphology on the icing mechanism was also introduced. Self-cleaning silicone rubber coatings were mainly prepared by surface treatment, addition of nanoparticles or polymer. Silicone rubber coating with flame retardation function can be manufactured by combining silicone rubber with other flame retardants, thus endowing the coating with self-cleaning property. Anti-corrosion silicone rubber coatings can be prepared by adding polymers to form cross-linked networks, adding nanoparticles or plasma oxidation. According to the different silicone rubber coatings applied in different fields, the operability of the modification method, the effects of different components on the structure and properties of the coatings, and the multi-functionalization of the coatings were summarized. Finally, the development direction of silicone rubber coatings was prospected.

KEY WORDS: silicone rubber coating; ant-icing; self-cleaning; flame-retardant; anti-corrosion; nanoparticles; blending modification

硅橡胶主链由硅和氧原子交替构成,并呈螺旋状排列,侧基是通过硅原子与有机基团连接构成,属于半无机高分子化合物。硅橡胶主链上 Si—O 的键能 (451 kJ/mol) 比 C—C 的键能 (345 kJ/mol) 要高很多,所以硅橡胶化学性质稳定,通常能在 200 °C 下长时间使用^[1]。侧基可以连接不同的基团,易于对硅橡胶进行改性和化学修饰,制备多种符合实际应用需求的硅橡胶制品。硅橡胶的分子结构如图 1 所示, R 和 R' 代表不同的有机官能团。

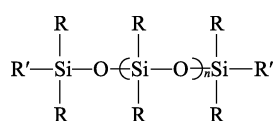


图 1 硅橡胶分子结构

Fig.1 Molecular structure of silicone rubber

硅橡胶涂料是由有机硅聚合物或有机硅改性聚合物为主要成膜物质的涂料,具有表面能低、机械性能和热性能稳定、介电性能优异、耐磨性、耐腐蚀、耐辐射、适用温度范围广等特点,近年来在产品性能改进及应用方面都得到了迅速发展。随着新型材料的不断研究、开发和改进,有机硅在防覆冰涂料、自清洁涂料、阻燃涂料和防腐涂料等方面得到了广泛的研究。

1 防覆冰硅橡胶涂料

温度低于 0 °C 时,汽车挡风玻璃、风力涡轮机/飞机叶片、电线、通讯电缆等上结冰会对生产生活造成影响,并可能随着时间的推移产生更加严重的后果。在这些表面涂上一些特殊的保护涂层,可以有效减少冰雪的积累。硅橡胶涂料和有机硅类材料表面能较低,憎水性优异,并且具有良好的憎水迁移性,在这一领域的研究已经得到了广泛的报道^[2-4]。

1.1 纳米粒子改性防覆冰硅橡胶涂料

向硅橡胶涂料中添加纳米粒子对其进行表面改

性可以降低涂料表面能,提升憎水性,是制备防覆冰涂料的常用方法。Arianpour 等^[5]用纳米颜料掺杂剂改性硅橡胶涂料,发现改性后涂层的表面和整体性能都有一定程度的增强。研究人员进一步探究了碳黑、二氧化钛和二氧化铈纳米粒子在铝基硅涂层内的自清洁性能,由于掺杂剂的加入以及涂层的“纳米结构复合表面”,涂层具有超疏水性。当温度为 -15 °C 时,涂有二氧化铈和二氧化钛的涂层样品上有 12~13 min 的水滴冻结期,明显长于裸金属上水滴的冻结时间 (5 s)。

仇伟等^[6]以端羟基聚硅氧烷 (107 硅橡胶) 为成膜树脂,添加纳米二氧化硅粒子,在室温下制备出超疏水涂层。表面形貌和疏水性测试结果显示,涂层表面具有类似荷叶的微米-纳米双重结构,其水滴静态接触角可达 165°。通过覆冰试验发现,超疏水涂层在结冰初期降低了覆冰的增长速率,具有明显的防覆冰效果。

Pan 等^[7]使用疏水性二氧化硅纳米粒子对聚甲基丙烯酸甲酯/四乙氧基硅烷涂层进行改性,并喷涂在钢的表面,研究其抗结冰和抗腐蚀能力。结果显示,在涂层表面没有观察到冰膜形成。通过动电位极化技术检测,该涂层在 3.5%NaCl 溶液中表现出抗腐蚀特性。

可以采用喷涂方法制备具有微纳米分层结构的纳米粒子-硅橡胶涂层,与其他方式相比,喷涂方法经济、简单,适用于不同形状的基材,这也是在防覆冰领域多用纳米粒子改性的原因之一。同时,使用纳米粒子改性也会在一定程度上提升涂层的抗腐蚀性。但是,无机纳米粒子与硅橡胶基底的相容性较差,如何改善相容性,从而提升涂层的粘附性能和使用寿命,是需要在改性中关注的问题。

1.2 聚合物改性防覆冰硅橡胶涂料

聚丙烯酸酯-聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物已用于合成改性有机硅涂料,用于防覆冰应用^[8]。利用万能

冰试验机测定冰附着强度与表面形貌的关系,结果显示,涂层上 PDMS 链的聚集引发了微相分离,进而减弱了水与涂料表面的相互作用,从而降低了冰的粘附强度。

Liu 等^[9]使用电喷雾方法制备了相分离的分层微结构硅橡胶涂层,并向涂层表面注入全氟聚醚润滑剂,比较了不同表面形貌涂料的防覆冰特性和耐久性,结果表明冰的积累和附着强度取决于硅橡胶表面的结构和化学性质,具有分层纳米特征的氟功能化硅橡胶表面具有最佳防冰特性;同时,涂层表面冰的附着强度随润滑剂的损失而增加。与传统的制备方式相比,该制备方法更加便捷,但是引入的润滑剂使涂层的耐久性下降,尤其不耐雨水冲刷。

Meuler 等^[10]将交联 PDMS 与不同组成的氟十二烷基多面体低聚倍半硅氧烷共混,制备了 21 种不同的混合型有机硅涂料,研究了涂料表面冰粘附强度与水润湿性之间的关系。结果显示,冰粘附强度与使用经验关系 $[1+\cos\theta_{\text{rec}}]$ 计算的从涂层表面擦去水所需的实际粘附力相关联。与裸钢基体相比,在疏水表面(即含氟十二烷基多面体低聚倍半硅氧烷的涂料表面),冰粘附强度减少了 80%以上。这种独特的界面现象与保护涂层的表面纹理有关。该研究从实验上探究了冰粘附强度与水润湿性的关系,为后续的防覆冰研究提供了表征手段。

黄硕和吴仲岩^[11]将有机金属化合物溶胶与 PRTV 涂料共混,制得遇水分解而大气环境中稳定的融冰型防覆冰涂料,并采用模拟冻雨环境装置对涂层的融冰性能进行了评价。结果表明,所制得的融冰型防覆冰涂料平均融冰速率可以达到 0.17 mm/h,而且所制得的融冰型防覆冰涂料具有长效性,经历至少 3 次覆冰融冰试验后仍具有融冰效能。防覆冰涂料融冰速率与有机金属化合物的水解速率有关,水解速率越快,其融冰速率越快。

聚合物改性有机硅涂料具有可以综合改性组分和硅橡胶的优点,同时,组分之间的相容性较好,涂层具有优异的力学性能。但在改性过程中,因聚合物结构及组成的复杂性,难以调控所得共混物或共聚物的不同组分的比例以及结构,需要经过多次试验才能制得所需材料,使得制备工艺相对复杂。

1.3 涂层表面形貌的影响与结冰机理

涂层表面形貌对冰的形成与积累具有重要影响。Yin 等^[12]认为表面形貌是决定异相成核结冰的关键因素。在所有污染程度相同的涂料表面,水的结冰速率都较高。但是,超疏水表面与其他涂层相比,延长了过冷水的冻结时间,在冰形成的初期具有防结冰能力,可以有效地减少积冰。

Brassard 等^[13]通过电沉积工艺将锌薄膜沉积在钢基材上,并进一步用硅橡胶超薄薄膜进行功能化,

以获得超疏水性能。涂层独特的纳米微结构表面使涂层具有超疏水性(接触角高达 155°),同时使镀锌钢在人造海水中的耐腐蚀性能优于裸钢。使用离心粘附力测试(CAT)测得超疏水表面的冰粘附强度比裸钢低 86.3%。该涂层在海上环境中具有广阔的应用前景,可减轻腐蚀并减少冰粘附。

近年来有报道有机硅涂层表面水滴冻结过程的研究^[14]。Hu 等以硅氧烷丙烯酸酯树脂和六甲基二硅氧烷为主要前体和疏水性增强剂合成了该涂料。在保持低温高湿的人工气候室内,将水滴连续喷洒在涂料表面。研究人员观察到,在模拟条件下,水滴的结冰过程始于气液界面的均质成核,其次是由表面粗糙度和温度控制的冰结晶。

涂料表面的结冰机理对防覆冰涂料的研究至关重要。从抑制结冰角度来看,改善表面形貌,从而抑制冰的形成;从抑制冰的粘附角度来看,改善涂料表面润湿性,从而减少冰的粘附。这是防覆冰涂料的两个基本研究方向。

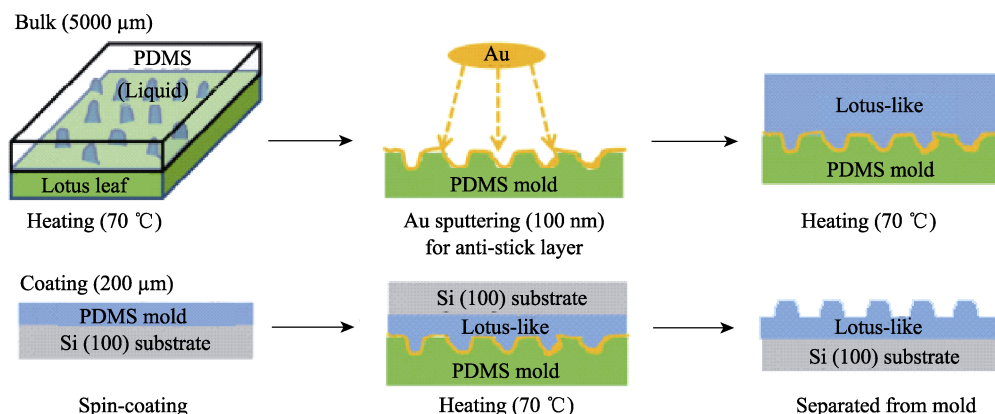
单组分的硅橡胶涂料具有较低的表面能,但是对于使用环境的耐受性较差。例如容易受到腐蚀而破坏,或者涂料的力学性能不足,限制了其使用范围。所以需要在此基础上进行改性,以获得适用范围更广泛的防覆冰涂料。

2 自清洁硅橡胶涂料

荷叶因表面丰富的纳米微观结构^[15]而具有高疏水性,水滴在其上滑过时,可带走附着在表面的污染物,展现出良好的自清洁性能。研究者对诸多涂料表面进行改性,期望获得类似“荷叶效应”的表面。涂有长链全氟化合物的表面具有超低的表面能^[16],但是大多数有机氟有毒性,因此现在的研究方向主要是使用更加环保的替代品进行表面改性^[17]。PDMS 光学透明性优异,表面化学性质稳定,并且很容易与增强表面性能的化学基团结合,已成为制备超疏水表面材料的重要化学前体^[18]。

2.1 表面处理制备自清洁涂料

对涂料实施特殊处理可以制得具有疏水微结构的表面,不需要其他处理,制备过程简单,在制备过程中同时可以实施涂覆,进一步简化工艺。Ryu 和 Kim^[19]以荷叶为灵感制备了具有高耐久性和相对低摩擦系数的新型微结构(莲花状)PDMS 涂层。与先前开发的类生物涂层不同,微结构 PDMS 样品可以以涂层的形式制造,并且可以直接涂覆在固体表面(图 2)。与光滑 PDMS 涂层相比,微结构 PDMS 涂层表面的摩擦系数低 2.5 倍。在 5000 次滑动循环摩擦试验后,光滑 PDMS 涂层表面损伤严重,但莲花状 PDMS 表面没有明显磨损的迹象。

图 2 莲花状表面和涂层制作工艺^[19]Fig.2 Fabrication process of lotus-like surfaces and coating^[19]

通过将硅油(三甲基硅氧烷封端的 PDMS)喷涂到加热至 550 °C 的玻璃板上,可直接获得具有超疏水性和优异通透性的自清洁涂料,该过程不需要额外的溶剂和表面处理。涂层在约 450 °C 的温度下保持稳定,在盐溶液和 pH 值为 4~10 的溶液中仍旧不被破坏,并且涂料具有防雾能力^[20]。

Zhou 等^[21]利用模具制备了对水滴具有高附着力的大型超疏水 PDMS 涂料。模具采用标准成形工艺,通过微流体和 n-异丙基丙烯酰胺光聚合制备表面。这种增强的超疏水表面具有可控的表面形貌和润湿特性,可用于表面化学运输。

通过分析涂料的使用环境,采用受控的表面处理是制备自清洁涂层简便有效的方法,不需要添加额外的改性剂,也不需要复杂的后处理步骤。但是表面处理需要在微观尺度上进行操作,需要为此选择相匹配、行之有效的处理手段。在未来,采用量子化学和理论模拟或许可以为微观表面处理提供新工具。

2.2 聚合物改性自清洁硅橡胶涂料

将 PDMS 与其他聚合物共混改性制备涂料,既能赋予涂层自清洁性能,也能根据聚合物所拥有的特殊官能团赋予涂料其他方面的性能。Roppolo 等^[22]向光固化树脂中加入 IR 反射填料(Iriotec 9870 型)和硅氧烷环氧树脂,混合后涂覆在太阳能电池板上,经过紫外光固化,可以直接得到太阳能电池用红外反射自清洁涂料。涂层显著地降低了电池表面的热量积累,同时,接触角测量显示,涂料的疏水性显著增加,显示出自清洁性能。

Yu 等^[23]使用不同的有机烷氧基硅烷前体对 PDMS 改性,制备多种聚硅氧烷涂料。结果显示,用 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷改性的涂料与基材粘合力最强。即使在长时间紫外光(UV)老化后,涂层表面仍保持疏水性(接触角为 92°),透射率值超过 98.5%。

2.3 纳米粒子改性自清洁硅橡胶涂料

黄硕等^[24]运用物理共混法,通过添加疏水性纳米

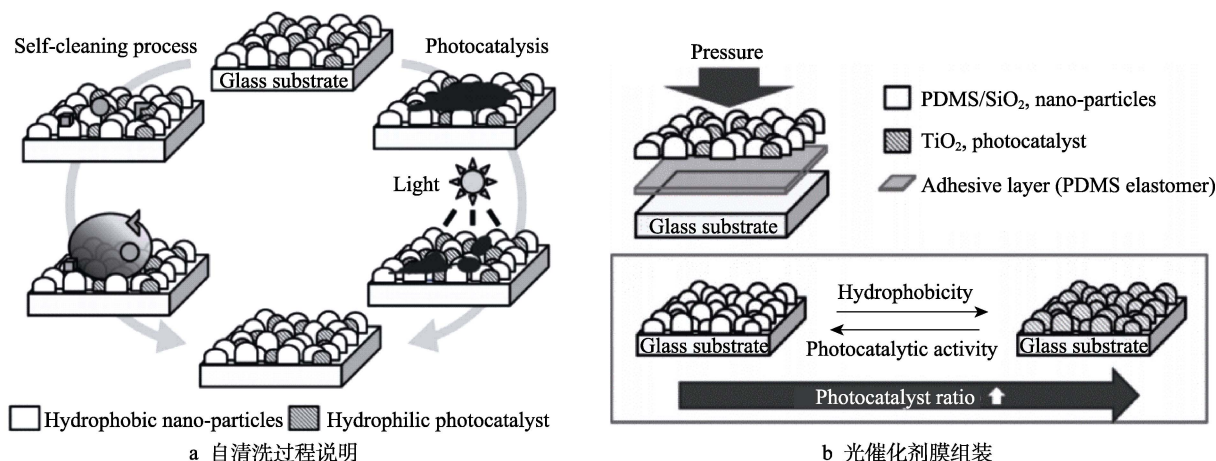
SiO₂, 对 PRTV 硅橡胶涂料进行改性,制备出具有超疏水表面的复合涂料,水接触角可达 150°。实验结果表明,纳米 SiO₂ 颗粒的填充量会影响涂层表面微结构的构成,继而影响其疏水性能。在一定范围内,纳米 SiO₂ 在涂料中的添加量越高,涂层表面的纳米-微米结构分散越均匀,疏水性能越好。

Mokarian 等^[25]将多壁碳纳米管掺入硅橡胶,制备了复合超疏水涂料。在碳基添加剂的存在下,涂层表面疏水,接触角为 159°,自由能为 26 mJ/m²,且易于水珠滑落。该涂层还显示出优异的防结冰和抗腐蚀能力,在 5%NaCl 溶液和浓盐酸中仍保持稳定。

Park 等^[26]通过化学气相沉积将聚二甲基硅氧烷(PDMS)薄膜沉积在 SiO₂ 纳米颗粒上,制备 TiO₂ 和 PDMS 涂覆的 SiO₂ 纳米颗粒相对比例不同的混合物,并分布在玻璃表面(如图 3 所示),研究这些表面的水接触角和光催化活性。TiO₂ 和 PDMS 涂覆的 SiO₂ 比例为 7:3 时,在紫外线照射下显示出高度稳定的超疏水性,水接触角为 165°,紫外驱动的光催化活性使亚甲基蓝和苯酚在水溶液中分解。该工艺可用于制造具有超疏水性和光催化活性双重功能的自清洁表面。

Tavares 等^[27]在 PDMS 涂层中掺入不同份数的纳米二氧化钛,制备了功能化涂料,该涂料具备自清洁性能,并且能对水溶液中亚甲基蓝的分解产生光催化活性。Kapridaki 等^[28]使用乙氧基硅烷(TEOS)和端羟基 PDMS 合成有机硅涂料,并通过纳米二氧化钛对其进行改性,涂料涂敷在大理石表面后不改变大理石表面的颜色和水蒸气渗透性;此外,涂层对亚甲基蓝染料的去除效果证明了其具有净化能力。

纳米粒子改性硅橡胶涂料可以极大地提升复合涂层的疏水性,同时,也会改善涂料的其他性能。例如:提升涂层的稳定性,使其在紫外光或者盐溶液中保持稳定;赋予涂层光催化活性,使沉积在表面的有机污染物可以光催化分解。但是纳米粒子与有机硅涂料的相容性始终是需要关注的问题,除此之外,纳米粒子在涂层中的排列方式一般是随机排布,如果要

图3 超疏水表面光催化剂膜^[26]Fig.3 Photocatalyst film on superhydrophobic surface: a) self-cleaning process; b) photocatalyst film assembly^[26]

得到规整排布的纳米粒子, 需要进一步处理, 使涂料制备更加复杂。

3 阻燃硅橡胶涂料

由于含卤素阻燃剂对人类健康和生态环境具有破坏性, 世界范围内开展了大量的研究, 寻找卤素阻燃剂的替代品^[29-31], 其中研究最多的主要是无机填料和有机硅类。无机填料的缺点主要是与基体的相容性较差, 容易使材料的力学性能下降。而有机硅与芳香族热塑性塑料(如聚酰胺、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚磺酸盐等)共混制备的复合材料具有更加稳定的机械性能、优异的加工性能、热/电绝缘和热稳定性^[32]。有机硅的阻燃机理如下: 1) 有机硅及其衍生物耐热性良好(PDMS在300℃以下仍然稳定)^[33]; 2) 有机硅分解的副产物(如环硅氧烷)不参与燃烧; 3) 有机硅分解的最终产物(SiO_2)可以隔绝氧气, 阻止燃烧。

以有机硅为原料, 与其他类型阻燃剂共混制备的阻燃有机硅涂料, 可以显著防止所涂覆材料的燃烧。Gardelle等^[34]以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为交联剂、钛为催化剂、羟基化PDMS为原料, 合成了有机硅涂料。将这种涂料分别与有机粘土以及石墨混合, 测试所得涂料的阻燃性能, 结果表明, 这两种填充物均提高了涂料的耐热性, 但是有机粘土对涂料阻燃性能的提升更大。作者认为主要有以下原因: 1) 粘土颗粒在硅树脂涂层基体中的均匀分布; 2) 硅酸盐片晶嵌入硅树脂基体中; 3) 有机粘土上的羟基化学基团与PDMS基团的交联。

硅系阻燃剂和磷系阻燃剂复配使用, 具有协同阻燃效用。Liu^[35]研究了硅源对硅磷协同阻燃机理和效率的影响, 研究的体系包括纳米级胶体二氧化硅(CS)、四乙氧基硅烷(TEOS)和端接二缩水甘油醚的聚二甲基硅氧烷(PDMS-DG)。纳米级二氧化硅不能迁移到降解残留物的表面, 所以在阻燃性方面未

能显示出与磷的协同作用, 但是硅烷化合物的加入对固化环氧树脂的热稳定性和炭化率有显著的提升。以TEOS作为环氧树脂的添加剂, 通过溶胶-凝胶反应形成环氧-硅杂化结构, 是实现磷硅协同阻燃的有效途径。

在另一项研究^[36]中, 采用自交联聚丙烯酸酯乳液和有机硅乳液为粘结剂, 制备了水性膨胀防火涂料。测试结果表明, 有机硅乳液的使用提高了涂层的热稳定性和抗氧化能力, 提高了炭化层在高温下的残留量。此外, 适量的硅乳液可以改善混合粘结剂的流变性能, 有利于提高涂料的膨胀系数, 从而显著提高涂料的防火性能。

Nodera的研究小组^[37-38]使用PC-PDMS(PC为聚碳酸酯)嵌段共聚物合成了阻燃材料。PC和PDMS在燃烧中可以形成大量的细小气泡, 起到良好的热绝缘体的作用。添加适度分散度的PDMS(约50nm)或少量的纳米二氧化硅可以提升PC-PDMS嵌段共聚物的阻燃性, 并且当纳米二氧化硅质量分数为0.5%时, PDMS质量分数为1.0%的PC-PDMS嵌段共聚物具有最高的极限氧指数值(40%)。

硅橡胶涂料不仅可以给予所涂覆材料阻燃保护, 同时其表面的疏水性也赋予了材料自清洁性能。Przybylak等^[39]将碳酸胍/磷酸二氢铵混合在氨基丙基三乙氧基硅烷中, 对织物进行阻燃改性, 制备了一种疏水阻燃棉织物。该织物表面水接触角高达143°。与未改性织物相比, 热释放率降低了90%, 并且在多次干洗后仍具有优异的阻燃性能。

4 抗腐蚀硅橡胶涂料

金属以及合金制品广泛应用于生产生活, 但在大多数使用环境中, 由于环境的影响, 金属材料极易因腐蚀而失效。众多研究者通过在金属材料表面涂敷耐腐蚀、化学性能稳定的涂料来提升合金的抗腐蚀能力^[40-41]。聚硅氧烷主链存在连续的Si—O键和不同的附着基团, 使得聚硅氧烷很难与水混溶。并且一些

PDMS 型有机硅在加热时易交联固化,形成的交联网络结构之间存在强烈的相互作用,使聚硅氧烷具有强的化学稳定性和耐腐蚀性^[42]。

Wang 等^[43]制备了用于钢板的硅氧烷-环氧树脂和聚氨酯型保护涂料,通过差示扫描量热法(DSC)得知,硅氧烷-环氧树脂聚合物的玻璃化转变温度(T_g)比聚氨酯聚合物高 7.7 °C。在模拟海水飞溅的环境中对两种涂料进行加速老化测试后发现,硅氧烷-环氧树脂涂料的光泽度损失和色差远低于聚氨酯涂料;同时,硅氧烷-环氧树脂涂料的表面没有腐蚀斑点和氧化降解,仍可保持良好的形态结构和耐老化性。

Ammar 等^[44]使用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷作为交联剂,二月桂酸二丁基锡和聚酰胺分别作为催化剂和固化剂,制备了环氧/PDMS 型保护涂料,并通过溶液插层技术在涂料上负载质量分数 2%~8%的纳米氧化锌。接触角测量和电化学阻抗谱(EIS)测试结果表明,纳米 ZnO 粒子加入到聚合物基体中,提高了复合体系的耐水性和耐腐蚀性,但耐水性和耐腐蚀性随加入的纳米 ZnO 的量的变化并不同步。添加质量分数 6% ZnO 时,接触角最大,添加质量分数 2% ZnO 时,涂料的耐腐蚀性最好。

Wang 等^[45]研究了 SUS304 不锈钢和涂刷了纳米 Ti/有机硅涂层的 SUS304 不锈钢在 400~600 °C 的固体 NaCl 沉积物和水蒸气环境下的腐蚀行为。结果显示,水蒸气和 NaCl 显著加速了钢的腐蚀。在 400~500 °C 时,涂层有效抑制了 SUS304 不锈钢的腐蚀,不锈钢只受到轻微腐蚀,但大部分涂层在 600 °C 时被破坏。纳米 Ti/有机硅涂层的良好耐腐蚀性是由于涂层中有机组分分解,产生的 SiO₂ 和纳米 Ti 粉末在实验中快速氧化生成的 TiO₂ 重新混合形成新涂层,对钢起到了保护作用。

等离子体氧化是近年来应用于材料表面处理的最有效的方法之一,等离子体氧化后,样品表面铬和铁氧化物的出现使样品的表面化学成分发生明显变化。Latifi 等^[46]在等离子体处理过的不锈钢表面喷涂硅橡胶涂料,扫描电镜(SEM)结果显示,氧化表面形成了均匀的涂层,聚合物-金属界面没有分层现象。拉伸试验表明,未处理试样涂层与基体的粘结强度最低(0.12 MPa),等离子体氧化试样粘结强度最高(0.89 MPa)。

改性后的硅橡胶防腐涂料具有良好的阻隔性,能够有效阻止金属的腐蚀。但对于纳米粒子改性防腐涂料,无机粒子的不均匀分散容易引发微相分离,在涂料固化过程中分离会更加严重,阻碍涂料的应用。对于聚合物改性防腐涂料,需要的处理步骤多(开环、交联、固化等),反应周期长,并且无法完全按照设计的步骤进行,制备过程繁琐。以上都是研究人员在研究抗腐蚀硅橡胶涂料中所面临的问题,需要进一步改善。

5 展望

5.1 改善涂层/基材界面的粘接性能

防护涂层通过物理/化学粘附作用附着在基材上,如果这些界面没有牢固的粘结,涂层表面在低强度磨损或冲击下很容易受到破坏,使涂层产生划痕或者与基体完全分层,这样即使最有效的防护涂层最终也可能失效^[47]。对于一些混合 PDMS 涂层,在涂装之前,可以通过相关分析技术判断金属-硅氧烷键(Si—O—M)的强度,选择界面与界面粘接力强的基材。也可以对基材进行预清键洗/预处理,防止由于膨胀、分层导致涂层形成缺陷,进一步提升涂层强度。

5.2 涂层应用技术的改进和多功能涂层系统的使用

具有潜在工业应用价值的涂层系统应该处于流体状态,以便在不使用任何先进方法和仪器的情况下方便应用。任何应用的硅橡胶防护涂层的最新发展可以集中在自固化或光固化机制上,在这种情况下,涂料干燥和与基材结合所需的时间能够缩短 40%^[48]。由于防护涂层所处的服役环境是不均匀的,且受多种指标的影响,因此有必要开发多功能涂层材料。例如应用在海洋船舶表面的涂料,既要有优良的抗腐蚀能力,也要能防止海洋生物污染,需要具备多功能特性^[49]。

5.3 纳米技术的应用和理论模拟

纳米技术的应用对保护涂层的未来具有潜在的贡献。然而,对材料中添加剂相互作用的微观问题、涂层/基材表面的界面现象以及加工过程中前体的化学性质,只能通过实验来解释。在未来的研究中,量子化学理论的使用可以在分子水平上促进对这些方面的理解,而不必在实际实验中经历一系列繁琐的试错步骤。通过在涂层材料合成中应用理论模拟,可以计算出制备特定质量涂层所需的起始材料的准确化学计量数^[50],使用密度泛函理论(DFT)等强大的工具也可以帮助基于模型的理论计算,用于解决表面粘附问题。通过微观模型数据的研究,可以正确理解腐蚀分子和添加剂在涂层表面的吸附和相互作用,有助于新型涂料的开发和应用。

参考文献:

- [1] 王修行. 高温硫化硅橡胶的制备与耐热性能的提高[D]. 天津: 天津大学, 2007.
WANG Xiu-xing. Preparation and heat resistance of high temperature vulcanized silicone rubber[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [2] YANG C, WANG F, LI W, et al. Anti-icing properties of

- superhydrophobic ZnO/PDMS composite coating[J]. *Applied physics A*, 2016, 122(1): 1-10.
- [3] YAN X, LI J, LI L, et al. An OH-PDMS-modified nano-silica/carbon hybrid coating for anti-icing of insulators part ii: anti-icing performance[J]. *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, 2016, 23(4): 2165-2173.
- [4] LI X, YANG B, ZHANG Y, et al. A study on superhydrophobic coating in anti-icing of glass/porcelain insulator[J]. *Journal of sol-gel science and technology*, 2014, 69(2): 441-447.
- [5] ARIANPOUR F, FARZANEH M, KULINICH S A. Hydrophobic and ice-retarding properties of doped silicone rubber coatings[J]. *Applied surface science*, 2013, 265: 546-552.
- [6] 仇伟, 刘见祥, 曾舒, 等. 超疏水涂料的制备及其防覆冰性能[J]. *表面技术*, 2012, 41(6): 108-110.
QIU Wei, LIU Jian-xiang, ZENG Shu, et al. Preparation of superhydrophobic coatings and their anti-icing properties[J]. *Surface technology*, 2012, 41(6): 108-110.
- [7] PAN S, WANG N, XIONG D, et al. Fabrication of superhydrophobic coating via spraying method and its applications in anti-icing and anti-corrosion[J]. *Applied surface science*, 2016, 389: 547-553.
- [8] YU D, ZHAO Y, LI H, et al. Preparation and evaluation of hydrophobic surfaces of polyacrylate-polydimethylsiloxane copolymers for anti-icing[J]. *Progress in organic coatings*, 2013, 76(10): 1435-1444.
- [9] LIU Q, YANG Y, HUANG M, et al. Durability of a lubricant-infused Electrospray Silicon Rubber surface as an anti-icing coating[J]. *Applied surface science*, 2015, 346: 68-76.
- [10] MEULER A J, SMITH J D, VARANASI K K, et al. Relationships between water wettability and ice adhesion[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2010, 2(11): 3100-3110.
- [11] 吴仲岗, 易辉, 黄硕, 等. 金属有机化合物溶胶、有机硅复合防覆冰涂料及其制备方法: 中国, ZL201110047278.0 [P]. 2011-08-17.
WU Zhong-kui, YI Hui, HUANG Shuo, et al. Metal-organic compound sol, organosilicon composite anti-icing coating and their preparation method: China, ZL201110047278.0 [P]. 2011-08-17.
- [12] YIN L, XIA Q, XUE J A, et al. In situ investigation of ice formation on surfaces with representative wettability[J]. *Applied surface science*, 2010, 256(22): 6764-6769.
- [13] BRASSARD J D, SARKAR D K, PERRON J, et al. Nano-micro structured superhydrophobic zinc coating on steel for prevention of corrosion and ice adhesion[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2015, 447: 240-247.
- [14] HU J, XU K, WU Y, et al. The freezing process of continuously sprayed water droplets on the superhydrophobic silicone acrylate resin coating surface[J]. *Applied surface science*, 2014, 317: 534-544.
- [15] LAFUMA A, QUÉRÉ D. Superhydrophobic states[J]. *Nature materials*, 2003, 2(7): 457-460.
- [16] YANG J, ZHANG Z, MEN X, et al. A simple approach to fabricate superoleophobic coatings[J]. *New journal of chemistry*, 2011, 35(3): 576-580.
- [17] XU B, DING J, FENG L, et al. Self-cleaning cotton fabrics via combination of photocatalytic TiO₂ and superhydrophobic SiO₂[J]. *Surface and coatings technology*, 2015, 262: 70-76.
- [18] LAMBERTI A. Microfluidic photocatalytic device exploiting PDMS/TiO₂ nanocomposite[J]. *Applied surface science*, 2015, 335: 50-54.
- [19] RYU B H, KIM D E. Development of highly durable and low friction micro-structured PDMS coating based on bio-inspired surface design[J]. *CIRP annals*, 2015, 64(1): 519-522.
- [20] SEO K, KIM M, SEOK S. Transparent superhydrophobic surface by silicone oil combustion[J]. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2016, 492: 110-118.
- [21] ZHOU B, TIAN J, WANG C, et al. A Facile and cost-effective approach to engineer surface roughness for preparation of large-scale superhydrophobic substrate with high adhesive force[J]. *Applied surface science*, 2016, 389: 679-687.
- [22] ROPPOLO I, SHAHZAD N, SACCO A, et al. Multifunctional NIR-reflective and self-cleaning UV-cured coating for solar cell applications based on cycloaliphatic epoxy resin[J]. *Progress in organic coatings*, 2014, 77(2): 458-462.
- [23] YU M, LIU F, DU F. Synthesis and properties of a green and self-cleaning hard protective coating[J]. *Progress in organic coatings*, 2016, 94: 34-40.
- [24] 黄硕, 吴仲岗, 易辉, 等. 疏水型自清洁涂料的制备与性能研究[J]. *表面技术*, 2012, 41(1): 106-108.
HUANG Shuo, WU Zhong-kui, YI Hui, et al. Preparation and properties of hydrophobic self-cleaning coatings[J]. *Surface technology*, 2012, 41(1): 106-108.
- [25] MOKARIAN Z, RASULI R, ABEDINI Y. Facile synthesis of stable superhydrophobic nanocomposite based on multi-walled carbon nanotubes[J]. *Applied surface science*, 2016, 369: 567-575.
- [26] PARK E J, YOON H S, KIM D H, et al. Preparation of self-cleaning surfaces with a dual functionality of superhydrophobicity and photocatalytic activity[J]. *Applied surface science*, 2014, 319: 367-371.
- [27] TAVARES M T S, SANTOS A S F, SANTOS I M G, et al.

- TiO₂/PDMS nanocomposites for use on self-cleaning surfaces[J]. *Surface and coatings technology*, 2014, 239: 16-19.
- [28] KAPRIDAKI C, MARAVELAKI-KALAITZAKI P. TiO₂-SiO₂-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection[J]. *Progress in organic coatings*, 2013, 76(2-3): 400-410.
- [29] HORNSBY P R. Fire retardant fillers for polymers[J]. *International materials reviews*, 2001, 46(4): 199-210.
- [30] HAMDANI S, LONGUET C, PERRIN D, et al. Flame retardancy of silicone-based materials[J]. *Polymer degradation and stability*, 2009, 94(4): 465-495.
- [31] LI J, PAN F, XU H, et al. The flame-retardancy and anti-dripping properties of novel poly (ethylene terephthalate)/cyclotriphosphazene/silicone composites[J]. *Polymer degradation and stability*, 2014, 110: 268-277.
- [32] DONG W, ZHANG X, LIU Y, et al. Flame retardant nanocomposites of polyamide 6/clay/silicone rubber with high toughness and good flowability[J]. *Polymer*, 2006, 47(19): 6874-6879.
- [33] CAMINO G, LOMAKIN S M, LAZZARI M. Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1: kinetic aspects[J]. *Polymer*, 2001, 42(6): 2395-2402.
- [34] GARDELLE B, DUQUESNE S, VANDEREECKEN P, et al. Resistance to fire of intumescent silicone based coating: the role of organoclay[J]. *Progress in organic coatings*, 2013, 76(11): 1633-1641.
- [35] LIU Y L, CHOU C I. The effect of silicon sources on the mechanism of phosphorus—silicon synergism of flame retardation of epoxy resins[J]. *Polymer degradation and stability*, 2005, 90(3): 515-522.
- [36] DONG Y, WANG G, YANG J. Influences of silicone emulsion on fire protection of waterborne intumescent fire-resistant coating[J]. *Journal of coatings technology and research*, 2014, 11(2): 231-237.
- [37] NODERA A, KANAI T. Flame retardancy of a polycarbonate-polydimethylsiloxane block copolymer: the effect of the dimethylsiloxane block size[J]. *Journal of applied polymer science*, 2006, 100(1): 565-575.
- [38] NODERA A, KANAI T. Flame retardancy of polycarbonate-polydimethylsiloxane block copolymer/silica nanocomposites[J]. *Journal of applied polymer science*, 2006, 101(6): 3862-3868.
- [39] PRZYBYLAK M, MACIEJEWSKI H, DUTKIEWICZ A, et al. Multifunctional, strongly hydrophobic and flame-retarded cotton fabrics modified with flame retardant agents and silicon compounds[J]. *Polymer degradation and stability*, 2016, 128: 55-64.
- [40] YUAN X, YUE Z F, CHEN X, et al. Effect of mixture ratio on water uptake and corrosion performance of silicone-epoxy hybrid coatings coated 2024 Al-alloy[J]. *Progress in organic coatings*, 2015, 78: 168-175.
- [41] CHANG S H, NIU L, SU Y, et al. Effect of the pretreatment of silicone penetrant on the performance of the chromium-free chemfilm coated on AZ91D magnesium alloys[J]. *Materials chemistry and physics*, 2016, 171: 312-317.
- [42] HONG I K, LEE S. Cure kinetics and modeling the reaction of silicone rubber[J]. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2013, 19(1): 42-47.
- [43] WANG Z Y, LIU F C, HAN E H, et al. Ageing resistance and corrosion resistance of silicone-epoxy and polyurethane topcoats used in sea splash zone[J]. *Materials and corrosion*, 2013, 64(5): 446-453.
- [44] AMMAR S, RAMESH K, VENGADAESVARAN B, et al. Amelioration of anticorrosion and hydrophobic properties of epoxy/PDMS composite coatings containing nano ZnO particles[J]. *Progress in organic coatings*, 2016, 92: 54-65.
- [45] WANG C, JIANG F, WANG F. Corrosion inhibition of 304 stainless steel by nano-sized Ti/silicone coatings in an environment containing NaCl and water vapor at 400–600 °C[J]. *Oxidation of metals*, 2004, 62(1-2): 1-13.
- [46] LATIFI A, IMANI M, KHORASANI M T, et al. Plasma surface oxidation of 316L stainless steel for improving adhesion strength of silicone rubber coating to metal substrate[J]. *Applied surface science*, 2014, 320: 471-481.
- [47] EDUOK U, SULEIMAN R, KHALED M, et al. Enhancing water repellency and anticorrosion properties of a hybrid silica coating on mild steel[J]. *Progress in organic coatings*, 2016, 93: 97-108.
- [48] YUAN X, YUE Z F, CHEN X, et al. The protective and adhesion properties of silicone-epoxy hybrid coatings on 2024 Al-alloy with a silane film as pretreatment[J]. *Corrosion science*, 2016, 104: 84-97.
- [49] SETH A, VANOOIJ W J, PUOMI P, et al. Characterization of one-step, chromate-free, primer systems using liquid-state ²⁹Si and ¹³C NMR[J]. *Progress in organic coatings*, 2007, 60(3): 170-177.
- [50] SPERGER T, SANHUEZA I A, SCHOENEBECK F. Computation and experiment: a powerful combination to understand and predict reactivities[J]. *Accounts of chemical research*, 2016, 49(6): 1311-1319.