

超疏水聚硅氧烷涂层的制备及其性能

叶文波^{a,b} 黄世俊^{a,b} 关怀民^{a,b} 童跃进^{b,c,*}

(^a 福建师范大学材料科学与工程学院 福州 350007; ^b 福建省高分子材料重点实验室 福州 350007;

^c 福建师范大学化学与化工学院 福州 350007)

摘要 采用溶胶-凝胶法,以甲基三乙氧基硅烷(MTES)为有机硅前驱体,通过酸-碱催化水解-缩合得到聚有机硅氧烷凝胶,经浸涂-提拉成膜技术在玻璃表面制备超疏水聚硅氧烷涂层。通过红外光谱(FT-IR)、水接触角(WCA)和场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)等分析技术对涂层进行了结构表征、疏水性测试和表面形貌观察。结果表明,涂层内部形成带有甲基和残余硅羟基基团的网络结构。当 $n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ 分别为1:35:8和1:45:8时,在室温制备的涂层对水的接触角可分别高达 160° 和 162° ,滚动角均低至 7° ,并且涂层在 250°C 以下的热处理过程中,其疏水性基本保持不变。FE-SEM观察证实了涂层表面分布着许多孔径为 $0.5\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 的微孔和粒径为 $50\sim 100\ \text{nm}$ 的纳米颗粒聚集体,具有微-纳米尺寸相结合的双重结构。此外涂层还具有较高的透明性、对腐蚀性液体具有超疏水性。研制得到的超疏水涂层有望用于玻璃、织物、金属和塑料等基底表面作为保护和防腐蚀涂膜。

关键词 甲基三乙氧基硅烷,聚硅氧烷,接触角,超疏水涂层

中图分类号:O635.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)10-1123-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00529

超疏水材料是指表面的水接触角大于 150° ,并且滚动角小于 10° 的材料,在汽车和飞机等挡风玻璃、高层建筑墙玻璃、眼镜等的表面改性领域具有广阔的应用潜力。目前制备超疏水表面或涂层的途径有用低表面能的物质修饰粗糙表面^[1-4]和对疏水表面进行粗糙化处理^[5-8]两大类。制备超疏水表面的方法有等离子体刻蚀法、自组装功能梯度技术、相分离技术和溶胶-凝胶等方法。Li等^[9]通过射频技术在玻璃表面制备了具有一定粗糙度的氮化硼(BN)薄膜,再用 $-\text{CF}_4$ 等离子体处理,可以将薄膜表面的水接触角由 67° 增加至 159° 。Bravo等^[10]使用氟硅烷改性剂、 SiO_2 纳米粒子与聚苯乙烯磺酸钠等通过自组装方法制备了 160° 水接触角的透明超疏水涂膜。Xu等^[11]采用无皂乳液聚合合成了聚苯乙烯微球,再将此微球与无机 SiO_2 粒子共混,超声振荡后涂膜,在 500°C 高温下产生相分离并得到形似火山口的微观结构,经氟硅烷偶联剂表面修饰后得到可见光透过率在90%以上、水接触角达 160° 的透明超疏水涂膜。上述方法大多存在工艺过于复杂、所用设备或者原料过于昂贵、条件过于苛刻等缺点,严重制约了超疏水技术在日常生活和工业生产中大范围的推广应用。

目前常用的制备含硅超疏水涂层的溶胶-凝胶技术是以正硅酸乙酯(TEOS)或甲基硅氧烷为前驱体,长链羧酸和含甲基、较长的烷基、氟代烷基、苯基等有机基团的硅氧烷、卤化硅烷、甲硅烷基化试剂为疏水改性剂,前驱体经水解-缩聚后进行表面改性,在基底(玻璃、金属等)表面得到粗糙度可控的表面疏水基团修饰的二氧化硅超疏水涂膜^[2,12-17]。Chang等^[15]合成了由溶胶-凝胶制备的二氧化硅或有机改性二氧化硅与聚乙二醇的杂化物,涂膜后经高温裂解形成表面粗糙结构,再利用低表面能的含氟卤化甲基硅烷修饰形成超疏水的涂膜。Wen等^[16]报道了TEOS、甲基三乙氧基硅烷(MTES)和有机硅改性聚丙烯酸酯(成膜剂)乳液在氨水作用下发生水解-缩聚反应,在玻璃表面上得到接触角为 156° 的聚合物/无机杂化超疏水涂膜。以上涂膜的超疏水性能需要在先行制备的二氧化硅表面上进行疏水改性后方能得到。

2011-11-28 收稿,2012-02-02 修回

通讯联系人:童跃进,教授;Tel:0591-83431787; Fax:0591-83464353; E-mail:tongyuejin@yahoo.com.cn;研究方向:高分子功能材料

共同通讯联系人:关怀民,研究员;Tel:0591-83464353; Fax:0591-83464353; E-mail:guanht@ yahoo.com.cn;研究方向:聚合物基复合材料

本文在前人的研究基础上,提出了一种基于 MTES 制备超疏水聚甲基硅氧烷透明涂层的简单方法。此方法具有反应条件温和、溶剂基本无毒、基底表面不需要进行前处理或后处理等优点。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

甲基三乙氧基硅烷(MTES,湖北新蓝天新材料股份有限公司),纯度 $\geq 99\%$ 。无水乙醇(EtOH)、草酸(OA)、氨水(26%),均为国药集团化学试剂有限公司产品,分析纯试剂。

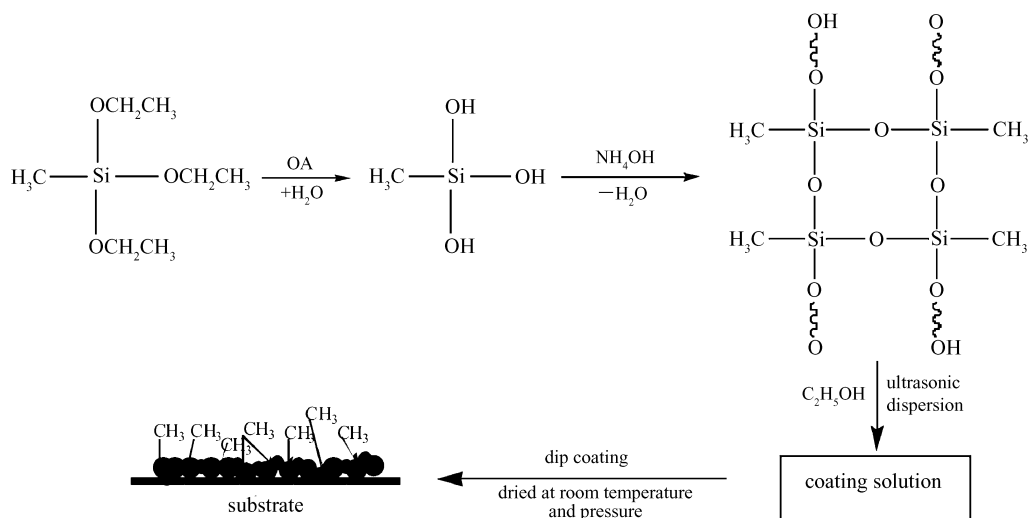
SL200B 型接触角测定仪(上海梭伦信息技术有限公司),微注射器液滴量为 $5\ \mu\text{L}$,每个样品取 5 个点的平均值; Nicolet-5700 型红外光谱仪(FT-IR,美国 Thermo Fisher 公司),KBr 压片; TGA/SDTA851e 型热重分析仪(TGA,瑞士 Mettler-Toledo 公司), N_2 气氛,升温速率 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$; JSM-7500F 型冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,日本电子公司),在载玻片上形成涂层,红外干燥后经真空镀铂金处理; U-1800PC 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis,北京普析通用仪器有限责任公司)。

1.2 基片的准备

为了得到均匀的涂层,所有载玻片先用碱洗液浸泡 24 h,然后用蒸馏水洗干净,在无水乙醇中浸泡 15 min 后,用 N_2 气吹干备用。

1.3 超疏水聚硅氧烷涂层的制备

在反应容器中加入 1 mL MTES 和一定量的乙醇,在常温下搅拌 30 min,缓慢滴加 0.1 mL 的草酸溶液(5 mmol/L),继续搅拌 30 min,静置 24 h 后,MTES 的乙氧基全部水解形成羟基即生成甲基三羟基硅烷 $[\text{CH}_3-\text{Si}-(\text{OH})_3]$ 。随后逐滴加入 6.83 mL 氨水(1.0 mol/L),在常温下陈化一定时间后, $\text{CH}_3-\text{Si}-(\text{OH})_3$ 发生自缩聚,并通过进一步的凝胶化作用,形成 Si 原子上直接连接有机基团($-\text{CH}_3$)、以重复的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 为骨架的聚合网络凝胶体系,再添加与上述等量的乙醇,通过超声波分散 30 min 得到聚硅氧烷溶胶。反应中所需的计量水以草酸和氨水溶液的形式加入,制膜溶胶中的 $n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ 分别为 1:15:8、1:25:8、1:35:8 和 1:45:8。采用浸涂-提拉法制膜,将洁净的载玻片浸入溶胶-凝胶体系中,浸涂 20 min 后,以与浸入的相同速度(80 mm/s)提加载玻片。溶胶-凝胶涂膜在常温常压干燥 2 h 后,在载玻片上得到透明度较高的超疏水聚硅氧烷涂层。超疏水聚硅氧烷涂层的制备流程如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Schematic illustration for the formation of the superhydrophobic polysiloxane coatings

2 结果与讨论

2.1 超疏水聚硅氧烷涂层的 FT-IR 及 TG 分析

图 1 分别为 $n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ 为 1:35:8 和 1:45:8 的聚硅氧烷涂层的 FT-IR 图。从图 1 可以看到,在 1125 和 1041 cm^{-1} 处的双吸收峰是 Si—O—Si 键的反对称伸缩振动^[17-18],而在 798 和 469 cm^{-1} 处的强吸收峰分别为 Si—O—Si 键的对称伸缩振动和弯曲振动特征吸收峰^[19-20],说明涂层内形成了以 Si—O—Si 为骨架的三维网络结构。在 2950、2925 和 1400 cm^{-1} 附近的吸收峰分别是甲基中 C—H 键的对称伸缩、反对称伸缩和弯曲振动峰,而 1267 cm^{-1} 处的尖峰和 847 cm^{-1} 处的弱峰分别归属于 Si—CH₃变形的对称弯曲振动^[21]和变形的 Si—C 摇摆振动^[22]。保留的甲基基团在涂层中可以起到降低涂层表面能的作用。在 FT-IR 图中均未出现归属于乙氧基团的吸收峰(950 cm^{-1}),仅在 916 cm^{-1} 处出现硅羟基(Si—OH)的对称伸缩振动特征吸收峰^[23],这意味着涂层中含有残留的硅羟基,即聚硅氧烷没有完全缩合。以上数据证实了 Scheme 1 所显示的聚硅氧烷结构。涂层中羟基的存在使涂层具有一定的亲水性,也使得涂层在同样含硅羟基的玻璃基底表面具有良好的附着力。

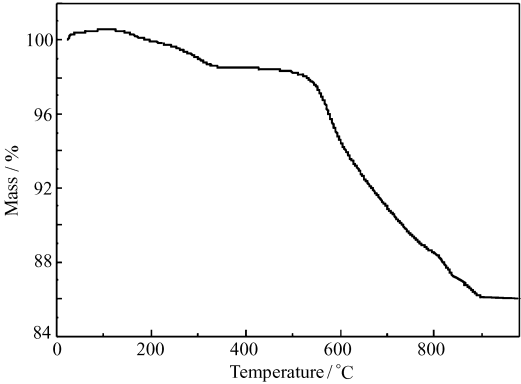
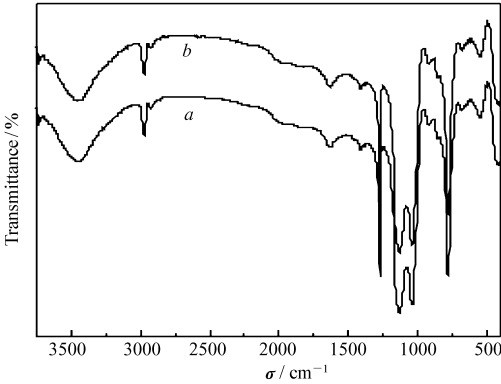


图 1 超疏水聚硅氧烷涂层的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of the superhydrophobic polysiloxane coatings with $n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ at 1:35:8(a) and 1:45:8(b)

图 2 超疏水聚硅氧烷涂层($n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})=1:45:8$)的 TG 谱图

Fig. 2 TG curve of the superhydrophobic polysiloxane coating with $n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ of 1:45:8

图 2 为 $n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})=1:45:8$ 的超疏水聚硅氧烷涂层在 25 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$ 范围的 TG 曲线。从图 2 可以看出,1000 $^{\circ}\text{C}$ 时残留物含量为 85.5%。MTES 在酸-碱催化条件下发生水解和缩合反应形成 $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5-n}(\text{OH})_{2n}$ ^[24],缩合产物的平均分子量 M 由 $M=M_{\text{SiO}_2}/85.5\%$ 计算得到为 70.27,式中, M_{SiO_2} 为涂层在 100 $^{\circ}\text{C}$ 热处理产物(SiO_2)的分子量。由平均分子量计算得到 n 为 0.18,故缩合产物的化学组成为 $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.32}(\text{OH})_{0.36}$ 。由不完全缩合的聚硅氧烷的通式可知,当 $n=0$ 时,达到完全交联;当 $n=1.5$ 时,没有发生交联。因此不完全缩合的聚硅氧烷的交联度(DC)可以用下式表示:

$$\text{DC}/\% = \frac{1.5 - n}{1.5} \times 100$$

经计算该涂层的 DC 为 88.0%。

2.2 乙醇添加量对聚硅氧烷涂层表面形貌的影响

$n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ 分别为 1:15:8、1:25:8、1:35:8 和 1:45:8 时聚硅氧烷涂层表面的 FE-SEM图如图 3 所示。从图 3 可以看到,涂层表面存在许多微孔和突出物的粗糙结构。该粗糙结构是由孔径为 0.2 ~ 1.0 μm 的微孔和粒径为 50 ~ 100 nm 的微球^[19]的聚集体(突出物)所组成,形成了微-纳米二级粗糙阶层结构的特殊形貌。随着乙醇添加量的增加,涂层表面的微孔数量增加,表面的粗糙度增加。

2.3 乙醇添加量对溶胶的凝胶化时间及稳定性的影响

表 1 列出了乙醇添加量对溶胶的凝胶化时间及稳定性的影响。从表 1 可以看出,随着乙醇添加量的增加,凝胶时间增加,溶胶的存储稳定性增强。乙醇作为共溶剂起着促进 MTES 和 H_2O 互溶、分散溶胶的作用,并增加体系的流动性。当乙醇量较小时,MTES 和 H_2O 浓度较大,水解速度较快,生成的溶胶粒子浓度大,因此胶凝缩聚较快。此时水解和缩聚反应占主导,溶剂的分散作用不明显。当乙醇量较大

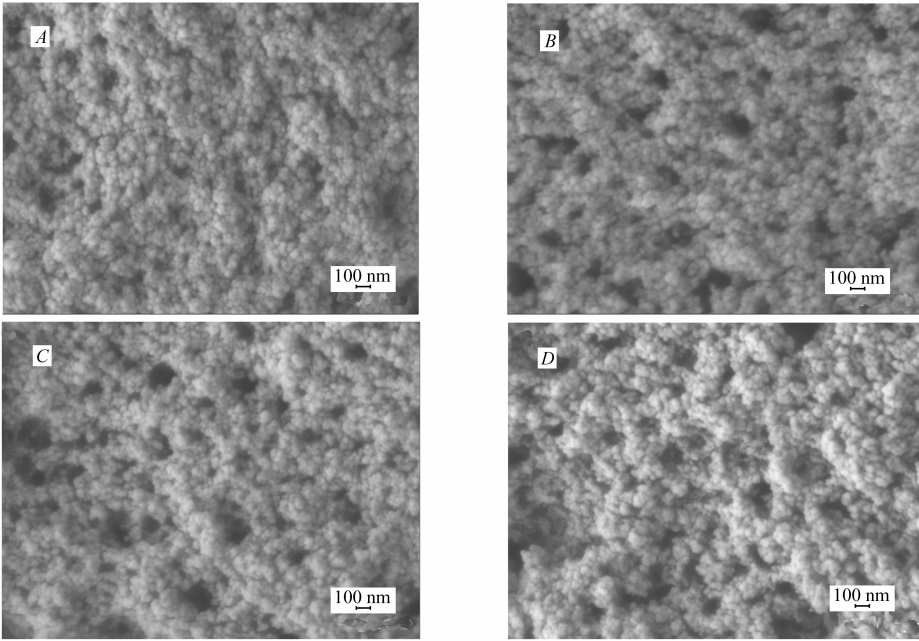


图3 $n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ 为 1:15:8(A)、1:25:8(B)、1:35:8(C) 和 1:45:8(D) 的聚硅氧烷涂层表面的 FE-SEM 图

Fig. 3 FE-SEM images of the polysiloxane coating surface of $n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ at 1:15:8(A), 1:25:8(B), 1:35:8(C) and 1:45:8(D)

时,情况正好相反,水解生成的溶胶粒子能充分地溶解在乙醇中,溶胶粒子间难以进一步缩合,溶胶体系稳定,胶凝时间延长,有较强的存储稳定性。乙醇添加量的增加,还导致溶胶的最终浓度降低,其外观由乳白色变为半透明。

表 1 乙醇添加量对溶胶的凝胶化时间及稳定性的影响

Table 1 Effect of the ethanol content on the gel time and stability of the colloidal sol

$n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$	Gel time/h	Appearance	Stability/d
1:15:8	18	milk white	2
1:25:8	48	milk white	5
1:35:8	72	translucent	12
1:45:8	96	translucent	15

2.4 乙醇添加量对涂层疏水性的影响

$n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ 为 1:15:8、1:25:8、1:35:8 和 1:45:8 的涂层对水的静态接触角值分别为 136°、144°、160°和 162°,即薄膜接触角随乙醇量的增加而增大。因为较大的乙醇用量延长了体系的凝胶化时间,因此选用的最佳 $n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:45:8$,此时所得涂层对水的接触角达到 162°,滚动角则低至 7°,而且水滴在涂层表面相当不稳定,甚至当水滴从较高处滴落到表面时会发生如在荷叶表面观察到的回弹现象。说明该聚硅氧烷涂层具有超疏水性。在涂覆有该涂层的玻璃片、塑料板和织物表面上,水珠均呈圆球状,因此该涂层有望用于玻璃、塑料板和织物等表面作为自清洁保护膜。

2.5 温度对聚硅氧烷涂层的疏水性的影响

$n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ 为 1:45:8 的超疏水聚硅氧烷涂层在室温干燥后测得对水的接触角为 162°,经过 50 ℃ 加热-冷却过程后接触角值没有变化,经过更高温度(100、150、200 和 250 ℃)处理,冷却后的接触角值不低于 161.8°。上述结果表明,在 25 ~ 250 ℃ 范围内温度对涂层表面的疏水性基本没有影响,即该涂层具有良好的热稳定性^[25]。

2.6 腐蚀性无机物水溶液和乙二醇水溶液对涂层接触角的影响

图 4 为不同质量分数的 HCl、NaOH 和 NaCl 水溶液在涂层表面的接触角数据。从图 4 可以清楚看到,酸、碱和盐溶液的质量分数增加至 10% 时,它们在超疏水涂层表面的接触角与纯水的接触角相同,均在 162°左右。说明该聚硅氧烷超疏水涂层对以上 3 种酸碱盐的低浓度溶液具有抗渗透或抗润湿能力。这对于该涂层在酸、碱和盐环境中的应用具有重要的意义。

图 4 还显示出了不同质量分数的乙二醇 (ethylene glycol, EG) 水溶液在涂层表面接触角的变化。当 $w(\text{EG}) < 3\%$ 时,溶液在涂层表面的接触角保持在 160°以上。但是随着 $w(\text{EG})$ 的增加,接触角线性下降,当 $w(\text{EG})$ 增加至 10% 时,其接触角减小至 136°。虽然乙二醇的表面张力 (50.2 mN/m, 20 °C) 小于水的表面张力 (72.8 mN/m, 20 °C),但是低浓度 ($w(\text{EG}) < 3\%$) 的溶液对涂层表面没有明显的润湿作用。但随着 $w(\text{EG})$ 的增加,溶液的表面张力下降,导致 EG 溶液对涂层的润湿或渗透程度增加。

2.7 超疏水聚硅氧烷涂层的透明性分析

$n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ 为 1:35:8 (a) 和 1:45:8 (b) 涂层的 UV-Vis 图谱如图 5 所示。从图 5 可以清楚看到,在波长大于 600 nm 时,曲线 a 可见光透过率大于 90%,具有良好的可见光透光性。图 6 为涂层上水滴的状态,透过有涂层的玻璃片表面,可以清楚看到玻璃片下面的文字。由于可见光的波长范围在 360 ~ 800 nm 之间,涂层表面 50 ~ 100 nm 的聚集体不会对可见光产生较大的散射。因此,该涂层在汽车和轻轨列车等的挡风玻璃、高层建筑墙玻璃及其它对透明性要求较高的材料表面的防雾和防污方面均具有潜在的应用前景。

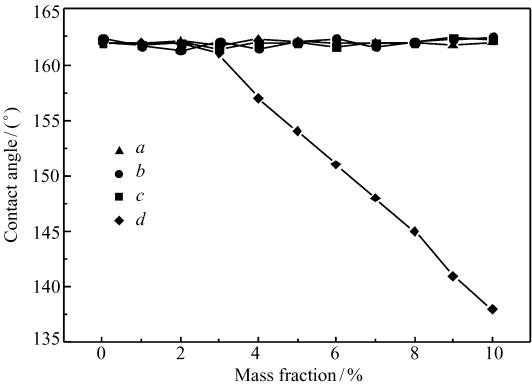


图 4 $n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ 为 1:45:8 的超疏水涂层对低浓度的 HCl (a)、NaOH (b)、NaCl (c) 和乙二醇 (d) 水溶液的接触角

Fig. 4 The contact angle on the coating of $n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ at 1:45:8 for HCl (a), NaOH (b), NaCl (c) and EG (d) aqueous solutions with low concentration

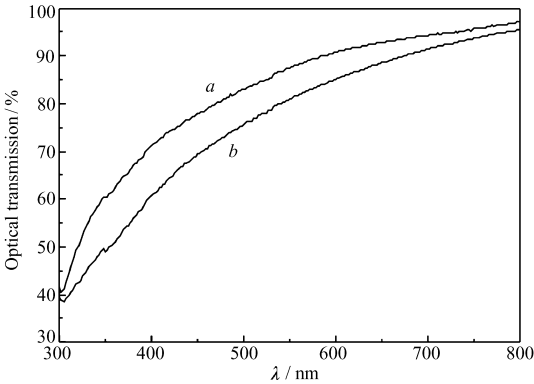


图 5 超疏水聚硅氧烷涂层的 UV-Vis 图谱

Fig. 5 Optical transmission spectra of the polysiloxane coating

$n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$: a. 1:35:8; b. 1:45:8

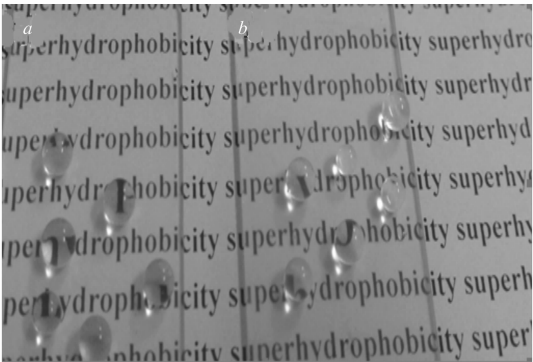


图 6 水滴落在涂层 $n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ 为 1:35:8 (a) 和 1:45:8 (b) 的表面状况

Fig. 6 Photograph of the coatings of $n(\text{MTES}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ at 1:35:8 (a) and 1:45:8 (b) after dropping water droplets

3 结 论

以有机硅 MTES 为前驱体,通过溶胶-凝胶法制备得到表面带—CH₃疏水基团的溶胶,所制得的涂层表面具有由 0.5 ~ 1.0 μm 的微孔和 50 ~ 100 nm 的聚集体组成的微-纳米相结合的双重结构,使制得的聚硅氧烷涂层的水接触角高达 162°,滚动角低至 7°。该涂层不但在室温下具有超疏水性,在 25 ~ 250 °C 范围内的热处理对涂层的超疏水性基本没有影响,即涂层具有良好的疏水热稳定性;该超疏水涂层还具有较高的透明性,对低浓度的腐蚀性液体(如 NaOH)溶液也具有超疏水性。该超疏水涂层中硅羟基的存在,使得涂层与玻璃、织物、塑料或不锈钢和金属合金基底表面结合而具有良好的附着力。

参 考 文 献

- [1] Zhang F, Chen S G, Dong L H, *et al.* Preparation of Superhydrophobic Films on Titanium as Effective Corrosion Barriers [J]. *Appl Surf Sci*, 2011, **257**(7):2587-2591.
- [2] Xu Q F, Wang J N, Sanderson K D. Organic-inorganic Composite Nanocoatings with Superhydrophobicity, Good Transparency, and Thermal Stability[J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(4):2201-2209.
- [3] Joong T H, Dae H L, Chang Y R, *et al.* Fabrication of Superhydrophobic Surface from a Supramolecular or Ganosilane with Quadruple Hydrogen Bonding[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(15):4796-4797.
- [4] Yue L, Xing J H, Sung H H, *et al.* Superhydrophobic Bionic Surfaces with Hierarchical Microsphere/SWCNT Composite Arrays[J]. *Langmuir*, 2007, **23**(4):2169-2174.
- [5] Zhu S J, Li Y F, Zhang J H, *et al.* Biomimetic Polyimide Nanotube Arrays with Slippery or Sticky Superhydrophobicity[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2010, **344**(2):541-546.
- [6] Wang B B, Li B, Xiong J, *et al.* Hierarchically Ordered Polymer Nanofibers *via* Electrospinning and Controlled Polymer Crystallization[J]. *Macromolecules*, 2008, **41**(24):9516-9521.
- [7] Shirtcliffe N J, McHale G, Newton M I, *et al.* Intrinsically Superhydrophobic Organosilica Sol-gel Foams[J]. *Langmuir*, 2003, **19**(14):5626-5631.
- [8] Furstner R, Barthlott W. Wetting and Self-cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic Surfaces[J]. *Langmuir*, 2005, **21**(3):956-961.
- [9] Li G X, Liu Y, Wang B, *et al.* Preparation of Transparent BN Films with Superhydrophobic Surface[J]. *Appl Surf Sci*, 2008, **254**(17):5299-5303.
- [10] Bravo J, Zhai L, Wu Z Z, *et al.* Transparent Superhydrophobic Films Based on Silica Nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2007, **23**(13):7293-7298.
- [11] Xu Q F, Wang J N, Smith I H, *et al.* Superhydrophobic and Transparent Coatings Based on Removable Polymeric Spheres [J]. *J Mater Chem*, 2009, **19**:655-660.
- [12] Karunakaran R G, Lu C H, Zhang Z H, *et al.* Highly Transparent Superhydrophobic Surfaces from the Coassembly of Nanoparticles(≤100 nm)[J]. *Langmuir*, 2011, **27**(8):4594-4602.
- [13] Sheen Y C, Chang W H, Chen W C, *et al.* Non-fluorinated Superamphiphobic Surfaces through Sol-gel Processing of Methyltriethoxysilane and Tetraethoxysilane[J]. *Mater Chem Phys*, 2009, **114**(1):63-68.
- [14] Bharathibai J, Basu V, Hariprakash S, *et al.* Effect of Microstructure and Surface Roughness on the Wettability of Superhydrophobic Sol-gel Nanocomposite Coatings[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2010, **56**(3):278-286.
- [15] Chang K C, Chen Y K, Chen H. Fabrication of Superhydrophobic Silica-based Surfaces with High Transmittance by Using Polypropylene and Tetraethoxysilane Precursors[J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, **107**(3):1530-1538.
- [16] Wen X F, Wang K, Pi P H, *et al.* Organic-inorganic Hybrid Superhydrophobic Surfaces Using Methyltriethoxysilane and Tetraethoxysilane Sol-gel Derived Materials in Emulsion[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, **258**(3):991-998.
- [17] Rao A V, Lathe S S, Nadargi D Y, *et al.* Preparation of MTMS Based Transparent Superhydrophobic Silica Films by Sol-gel Method[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2009, **332**(2):484-490.
- [18] Olejniczak Z, Leczka M, Cholewa-Kowalska K, *et al.* ²⁹Si MAS NMR and FTIR Study of Inorganic-Organic Hybrid Gels [J]. *J Mol Struct*, 2005, **744**:465-471.
- [19] Barthel H. Surface Interactions of Dimethylsiloxy Group-modified Fumed Silica[J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 1995, **101**(2):217-226.
- [20] Wang S A, Li Y P, Fei X L, *et al.* Preparation of a Durable Superhydrophobic Membrane by Electrospinning Poly(vinylidene fluoride) Mixed with Epoxy-siloxane Modified SiO₂ Nanoparticles; A Possible Route to Superhydrophobic Surfaces with Low Water Sliding Angle and High Water Contact Angle[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2011, **359**:380-388.
- [21] Hering N, Schreiber Ki, Riedel R, *et al.* Synthesis of Polymeric Precursors for The Formation of Nanocrystalline Ti-C-N/

amorphous Si-C-N Composites[J]. *Appl Organomet Chem*, 2001, **15**(10):879-886.

- [22] Lim H S, Baek J H, Park K, *et al.* Multifunctional Hybrid Fabrics with Thermally Stable Superhydrophobicity[J]. *Adv Mater*, 2010, **22**:2138-2141.
- [23] Rao A V, Latthe S S, Mahadika S A, *et al.* Mechanically Stable and Corrosion Resistant Superhydrophobic Sol-gel Coatings [J]. *Appl Surf Sci*, 2011, **257**(13):5772-5776.
- [24] Chen R G, Zhang X G, Su Z H, *et al.* Perfectly Hydrophobic Silicone Nanofiber Coatings: Preparation from Methyltrialkoxysilanes and Use as Water-Collecting Substrate[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(19):8350-8356.
- [25] Budunoglu H, Yildirim A, Bayindir M, *et al.* Highly Transparent, Flexible, and Thermally Stable Superhydrophobic ORMOSIL Aerogel Thin Films[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, **3**(2):539-545.

Preparation and Properties of Superhydrophobic Polysiloxane Coatings

YE Wenbo^{a,b}, HUANG Shijun^{a,b}, GUAN Huaimin^{a,b}, TONG Yuejin^{b,c*}

(^aCollege of Materials Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China;

^bFujian Key Laboratory of Polymer Materials, Fuzhou 350007, China;

^cCollege of Chemistry and Chemical Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract Using methyltriethoxysilane (MTES) as precursor, the polysiloxane gels were obtained by a sol-gel approach based on the acid-base catalysis mechanisms. Subsequently, the superhydrophobic polysiloxane coatings were fabricated on a glass at room temperature by a simple dip coating technique. The chemical composition, hydrophobicity and morphology of the resultant coatings were investigated by Fourier transform infrared spectrum (FT-IR), water contact angle and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). It was confirmed that the polysiloxane network had partially end-capped methyl and residual silanol groups formed inside the coatings. The water contact angles reached as high as 160° and 162°, the water sliding angle as low as 7° for two coatings with the molar ratios of MTES, EtOH and H₂O at 1:35:8 and 1:45:8, respectively. Their superhydrophobicities could be retained even heat-treated up to 250 °C. FE-SEM showed that the coating surface displayed a micro-nano-sized structure composed of micropore with diameter of 0.5 ~ 1.0 μm. The aggregates of nano particles were composed of primary smaller particles with diameter in the range of 50 ~ 100 nm. Meanwhile, the coatings possessed higher transparency, superhydrophobic properties for the corrosive liquid. It was expected that these superhydrophobic coatings may be attached on surfaces of glass, textile, metal substrates and so on for protecting and corrosion resistant layers.

Keywords methyltriethoxysilane, polysiloxane, contact angle, superhydrophobic coating