

文章编号: 1006-3080(2021)02-0147-07

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20191202002

杂化硅溶胶/有机硅低聚物复合透明超疏水涂层的制备及性能

吕 露¹, 王绍华², 易红玲¹, 公维光¹, 林 珩¹, 郑柏存^{1,2}

(1. 华东理工大学化工学院, 上海 200237; 2. 上海建筑外加剂工程研究中心, 上海 200231)

摘要:以气相纳米二氧化硅、正硅酸乙酯(TEOS)和六甲基二硅氮烷(HMDS)为原料, 采用溶胶-凝胶法制备杂化硅溶胶, 将 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH560)和烷基硅氧烷制备的有机硅低聚物与杂化硅溶胶复合得到透明超疏水涂层, 研究了气相纳米二氧化硅、HMDS和KH560用量以及烷基硅氧烷种类对复合涂层性能的影响。结果表明: 当气相纳米二氧化硅与TEOS的质量比为0.075, HMDS与TEOS的质量比为0.75, 烷基硅氧烷为甲基三乙氧基硅烷(MTES), 且KH560和MTES的物质的量之比为0.50, 有机硅低聚物与杂化硅溶胶质量比为0.100时, 制备的涂层接触角可达165°, 具有优异的超疏水性能和良好的附着力、坚固性以及高透光率。

关键词:超疏水; 透明; 硅溶胶; 有机硅低聚物; 复合涂层

中图分类号:TQ127.2

文献标志码:A

超疏水表面通常是指水的接触角大于150°且滚动角小于10°的表面^[1]。超疏水表面在自清洁、防腐蚀、油水分离、流体减阻等方面具有巨大的潜在应用价值, 因而吸引了科研工作者的广泛兴趣^[2-5]。近年来, 透明超疏水涂层因具有透光率高, 对基材外观影响小等特点, 在光学器件、太阳能面板、汽车挡风玻璃、建筑玻璃外墙等材料上具有良好的应用前景, 成为当前研究的热点^[6-9]。

构建超疏水表面通常有两个关键因素: 一是具有较低的表面能^[10], 二是表面具有一定的粗糙度^[11]。另外, 超疏水涂层还应具备较好的附着力和坚固性。如果涂层与基材的黏附不牢固, 或者表面的粗糙结构太脆弱, 则容易被冲击或磨损, 将失去超疏水性能^[12-13]。因此, 开发具有优异超疏水性能、良好附着力及坚固性的超疏水涂层成为当前研究的热点。

Li等^[14]用二甲基二乙氧基硅烷(DEDMS)修饰气相纳米二氧化硅, 采用喷涂的方式在基材表面得

到了透明超疏水涂层。Zhao等^[2]用十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)和正硅酸乙酯(TEOS)修饰纳米二氧化硅得到疏水纳米二氧化硅分散液, 交替涂覆水性聚氨酯和疏水纳米二氧化硅分散液得到具有较高机械稳定性的超疏水涂层。Xue等^[15]用含氟硅氧烷修饰纳米二氧化硅, 将其与羟基丙烯酸树脂共混, 涂布于基材表面得到具有较强附着力的超疏水涂层。Su等^[16]合成了多孔二氧化硅微球, 将其与聚二甲基硅氧烷(PDMS)共混, 涂布于基材表面, 焙烧后用含氟硅氧烷进行表面修饰, 得到了耐磨的半透明的超疏水涂层。尽管添加聚合物或树脂有助于提高涂层的附着力和坚固性, 但也会在一定程度上降低涂层的透明性。通过简单工艺制备兼具高透明度和良好耐久性的超疏水涂层材料仍是当前研究面临的重要挑战。

以TEOS和六甲基二硅氮烷(HMDS)为硅源, 通过溶胶-凝胶法制得含有气相纳米二氧化硅的杂化硅溶胶, 将其与 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷

收稿日期: 2019-12-02

作者简介: 吕 露(1994—), 男, 安徽合肥人, 硕士生, 主要研究方向为纳米功能材料。E-mail: lvlu18696205511@126.com

通信联系人: 公维光, E-mail: gongwg@ecust.edu.cn

引用本文: 吕 露, 王绍华, 易红玲, 等. 杂化硅溶胶/有机硅低聚物复合透明超疏水涂层的制备及性能[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2021, 47(2): 147-153.

Citation: LYU Lu, WANG Shaohua, YI Hongling, *et al.* Preparation and Properties of Hybrid Silica Sol/Organsilicon Oligomer Composite Transparent Superhydrophobic Coatings[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2021, 47(2): 147-153.

(KH560)与烷基硅氧烷制备的有机硅低聚物进行复合,制备得到具有良好附着力、坚固性以及高透明度的超疏水涂层。研究了制备工艺对复合涂层的超疏水性能、附着力及坚固性的影响,并对涂层的微观结构和透光率进行了表征。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

TEOS、甲基三乙氧基硅烷(MTES)、二甲基二甲氧基硅烷(DMDES)、正辛基三乙氧基硅烷(NOTES)、全氟辛基三乙氧基硅烷(PFOTES)及无水乙醇(EtOH)均为分析纯,购自泰坦科技有限公司;HMDS:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;KH560:分析纯,仪征天扬化工有限公司;浓盐酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;亲水气相纳米二氧化硅 AEROSIL 200:原生粒径约为 12 nm,赢创德固赛特种化学(上海)有限公司;去离子水,自制;载玻片,帆船牌。

1.2 主要仪器与设备

超声波清洗机:苏州迈弘电器有限公司 F-020 型,40 kHz,120 W;接触角测试仪:瑞典百欧林科技有限公司 Attension Theta Flex 2 型;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):美国尼高力公司 Nicolet 6700 型;场发射扫描电子显微镜(SEM):德国 ZEISS 公司 GeminiSEM 500 型;紫外-可见分光光度计(UV-Vis):美国 PerkinElmer 公司 Lambda 950 型。

1.3 实验步骤

杂化硅溶胶的制备:称取 0.15 g 亲水气相纳米二氧化硅,加入到 25.50 g 无水乙醇中,超声分散 20 min。向气相纳米二氧化硅的乙醇分散液中加入 2.00 g TEOS,在 50 °C 下搅拌 10 min,加入 1.50 g HMDS,继续搅拌 30 min,加入 6.00 g 去离子水,继续反应 6 h 得到杂化硅溶胶。

有机硅低聚物的制备:称取 28.67 g 无水乙醇,加入 2.85 g MTES、1.88 g KH560、0.20 g 1 mol/L HCl、1.40 g 去离子水,50 °C 下搅拌反应 3 h 得到有机硅低聚物。

涂层的制备:称取 3.00 g 杂化硅溶胶,加入 15.00 g 无水乙醇和 0.30 g 有机硅低聚物,室温下搅拌 30 min,得到超疏水复合涂料。将清洗干净的载玻片浸入其中,提拉成膜后放入 105 °C 烘箱中干燥 1 h,得到超疏水复合涂层。其他条件相同,涂料中不添加有机硅低聚物,得到杂化硅溶胶涂层。

1.4 性能表征

接触角及滚动角测试:以去离子水为测试液体,分别取水滴体积为 5 μL (接触角测试时)和 10 μL (滚动角测试时)。在样品的不同位置选取 5 个点,重复进行测试,取平均值作为测试值。

涂层附着力和坚固性测试^[17-18]:将涂覆了超疏水复合涂层的载玻片竖直浸没于去离子水中,超声 5 min,取出后放入 105 °C 烘箱中干燥 30 min。测试超声处理前后涂层的接触角。

透光率测试:采用紫外-可见分光光度计测试样品的透光率,波长范围为 200~800 nm,扫描间隔为 2 nm。

2 结果与讨论

2.1 气相纳米二氧化硅用量对杂化硅溶胶涂层疏水性能的影响

构造一定的表面粗糙度有助于提高涂层的超疏水性能。本文通过混合气相纳米二氧化硅和 TEOS 水解缩合获得的二氧化硅颗粒来构建涂层表面的粗糙度,研究气相纳米二氧化硅与 TEOS 的质量比对杂化硅溶胶涂层疏水性能的影响,接触角及滚动角测试结果如图 1 所示。

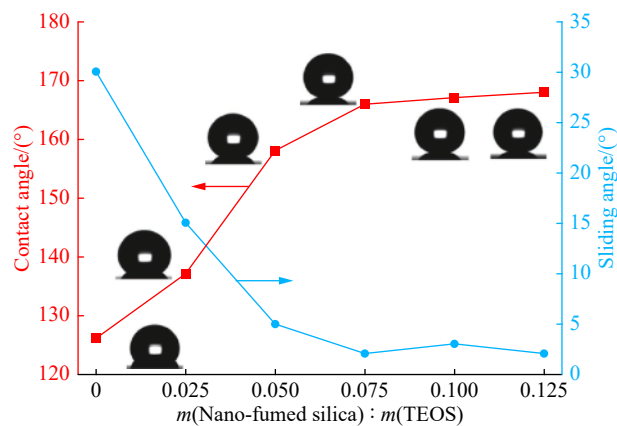


图 1 气相纳米二氧化硅与 TEOS 质量比对杂化硅溶胶涂层疏水性能的影响

Fig. 1 Effect of mass ratios of nano-fumed silica to TEOS on hydrophobic properties of hybrid silica sol coatings

从图 1 中可以看出,未添加气相纳米二氧化硅时,制备的杂化硅溶胶涂层的接触角为 126°,滚动角为 30°。随着气相纳米二氧化硅与 TEOS 的质量比的增加,涂层的接触角呈现先增大后平稳的趋势,涂层的滚动角总体上逐渐减小直至平稳。这可能是由于气相纳米二氧化硅加入后,溶胶中不同粒径的二氧化硅堆积导致成膜后的表面粗糙度增大,使得涂层的接触角上升,滚动角下降。从图 1 中还可以看出,

当气相纳米二氧化硅与 TEOS 的质量比为 0.075 时,涂层的接触角达到 166° ,滚动角小于 3° ,达到超疏水状态;继续增加气相纳米二氧化硅与 TEOS 的质量比,接触角变化幅度变小。

2.2 HMDS 用量对杂化硅溶胶涂层疏水性能的影响

保持气相纳米二氧化硅与 TEOS 的质量比为 0.075,其他工艺条件不变,研究了 HMDS 与 TEOS 的质量比对杂化硅溶胶涂层疏水性能的影响,接触角和滚动角测试结果如图 2 所示。

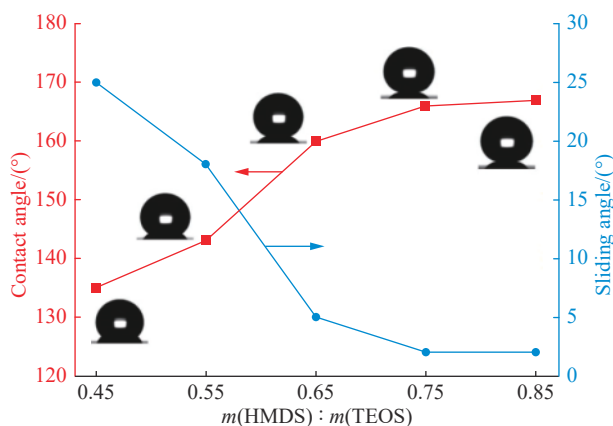


图2 HMDS 与 TEOS 质量比对杂化硅溶胶涂层疏水性能的影响

Fig. 2 Effect of mass ratio of HMDS to TEOS on hydrophobic property of hybrid silica sol coatings

从图 2 可以看出,随着 HMDS 与 TEOS 的质量比的增加,涂层的接触角先增大后趋于稳定,滚动角先减小后趋于平缓,当 HMDS 与 TEOS 的质量比为 0.75 时,涂层的接触角达到 166° 。这是因为 HMDS 作为疏水改性剂能将二氧化硅表面羟基修饰为甲基,降低涂层的表面能,使得涂层的接触角升高,滚动角下降。随着 HMDS 与 TEOS 的质量比增加,二氧化硅表面的硅羟基大部分被甲基取代,涂层的表面自由能变化较小,对涂层接触角和滚动角的影响减小,此后再继续增加 HMDS 与 TEOS 的质量比,对超疏水性能影响不大,因此, HMDS 与 TEOS 的质量比为 0.75 时较为合适。

2.3 KH560 用量对复合涂层性能的影响

虽然杂化硅溶胶涂层达到了超疏水性能,但是二氧化硅表面羟基大部分被甲基取代,与玻璃基材的附着力较差,不利于实际的应用。因此,采用 KH560 和烷基硅氧烷制备的有机硅低聚物来提高涂层的附着力。烷基硅氧烷首先选用 MTES,固定 MTES 的物质的量不变,研究 KH560 与 MTES 物质的量之比不同时制备的有机硅低聚物对复合涂层性能的影响。用超声波对涂层接触角的影响来评价涂层与基材间

的附着力以及涂层结构的坚固性。超声波的空化作用会对涂层进行撞击、剥离,使得涂层被剥离或结构被破坏,导致涂层的疏水性下降和接触角减小^[17]。超声处理前后的接触角测试结果如图 3 所示。

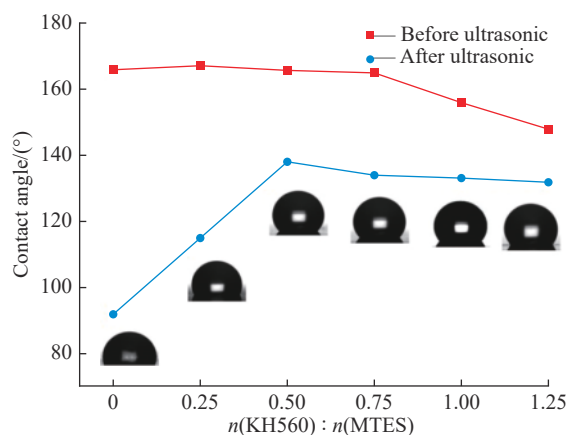


图3 KH560 与 MTES 的物质的量之比对复合涂层性能的影响

Fig. 3 Effect of molar ratio of KH560 to MTES on properties of composite coatings

从图 3 可以看出,当不加入 KH560 时,单纯的 MTES 在酸催化下得到的有机硅低聚物制备的复合涂层的初始接触角为 166° ,超声后的接触角降为 92° ,说明绝大部分的涂层被超声剥离或破坏,复合涂层的附着力和坚固性较差。随着 KH560 物质的量的增加,超声前,复合涂层的接触角变化不大;超声后接触角逐渐增大,这说明有机硅低聚物对复合涂层的附着力和坚固性有明显提高。当 KH560 与 MTES 的物质的量之比达到 0.75 时,超声前,接触角开始明显下降,超声后接触角也有所下降。这可能是 KH560 用量过多时导致制备的有机硅低聚物环氧官能团含量较高,亲水性增加导致复合涂层接触角下降。从图 3 还可以看出,当 KH560 与 MTES 的物质的量之比为 0.50 时,超声前接触角为 165° ,超声后接触角为 138° ,相对于不加入 KH560 时超声后的接触角 (92°) 提高了 50%,该复合涂层不仅能保持较高的接触角,而且附着力和坚固性也较好。

2.4 烷基硅氧烷种类对复合涂层性能的影响

保持 KH560 与烷基硅氧烷 (TEOS、MTES、DMDDES、NOTES、PFOTES) 的物质的量之比为 0.50,在其他工艺条件不变的情况下,研究了烷基硅氧烷种类对复合涂层性能的影响,涂层超声处理前后的接触角测试结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出,当烷基硅氧烷为 TEOS 时,制备的复合涂层初始接触角低于其他烷基硅氧烷制备的复合涂层的初始接触角,其原因可能是 TEOS 为四

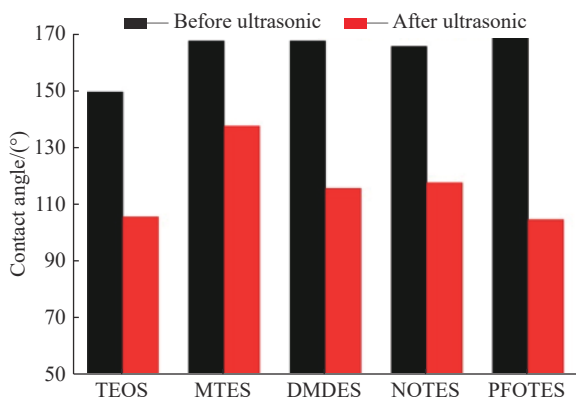


图 4 烷基硅氧烷种类对复合涂层性能的影响

Fig. 4 Effect of different alkyl siloxanes on properties of composite coatings

官能度硅氧烷,水解得到的有机硅低聚物羟基较多,提高了复合涂层的亲水性,导致初始接触角有所降低。PFOTES 制备得到的复合涂层初始接触角最高达到 169° ,这是因为含氟硅氧烷能够进一步降低复合涂层的表面能,提升疏水性,但是超声后其接触角最小,因为 PFOTES 的长链烷基不利于其与基材的结合。MTES 制备的复合涂层初始接触角较高,说明复合涂层的附着力和坚固性较好。因此,选择 MTES 与 KH560 合成有机硅低聚物。

2.5 有机硅低聚物的添加量对涂层性能的影响

保持 KH560 与 MTES 的物质的量之比为 0.50,在其他工艺条件不变的情况下,研究了有机硅低聚物的添加量(以有机硅低聚物与杂化硅溶胶质量比表示)对复合涂层性能的影响,涂层超声前后的接触角测试结果如图 5 所示。

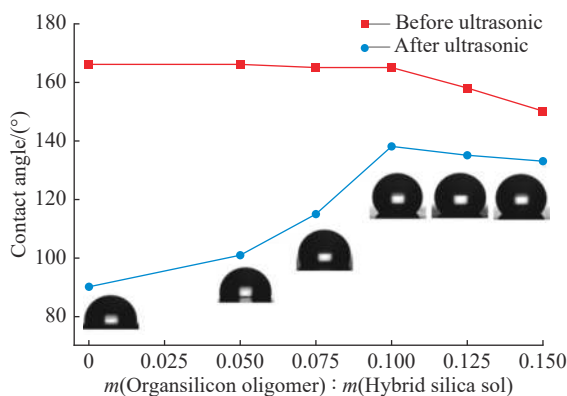


图 5 有机硅低聚物添加量对复合涂层性能的影响

Fig. 5 Effect of adding amount of organosilicon oligomer on properties of composite coatings

从图 5 可以看出,当有机硅低聚物的添加量为 0 时,涂层的初始接触角为 166° ,涂层经过超声后接触角仅有 90° 。随着有机硅低聚物添加量的增加,在

一定范围内,涂层的初始接触角基本不变,但超声后接触角显著增加,这说明有机硅低聚物明显提高了复合涂层的附着力和坚固性。当有机硅低聚物与杂化硅溶胶质量比为 0.100 时,涂层的初始接触角变化不大,超声后接触角达到最高。继续提高有机硅低聚物的添加量,初始接触角和超声后接触角都有所下降。因此,有机硅低聚物与杂化硅溶胶的最佳质量比为 0.100。

2.6 红外光谱分析

气相纳米二氧化硅、杂化硅溶胶、有机硅低聚物和复合涂层的红外光谱分析结果如图 6 所示。

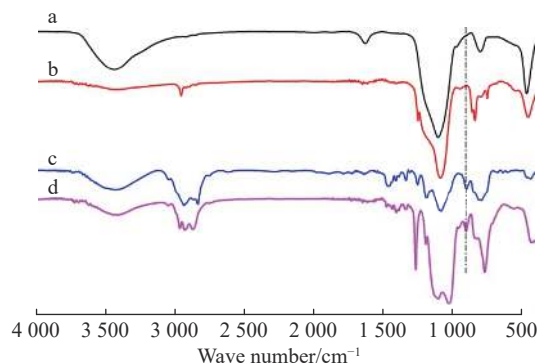


图 6 气相纳米二氧化硅(a)、杂化硅溶胶(b)、KH560(c)和有机硅低聚物(d)的红外光谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of nano-fumed silica (a), hybrid silica sol (b), KH560 (c) and organosilicon oligomer (d)

从图 6 可以看出,与气相纳米二氧化硅谱线(a)相比,经过 HMDS 修饰的杂化硅溶胶谱线(b)在 3401 cm^{-1} 处的 —OH 吸收峰明显减少,且在 2961 cm^{-1} 和 1254 cm^{-1} 处出现了属于 —CH_3 中 C—H 的伸缩振动吸收峰,在 846 cm^{-1} 处出现了 Si—CH_3 键的振动吸收峰,这说明杂化硅溶胶中的二氧化硅表面成功修饰了 —CH_3 [18]。在 KH560 的谱线(c)中, 910 cm^{-1} 处出现了明显的环氧基团特征吸收峰 [19], 2961 cm^{-1} 附近的吸收峰为 C—H 的伸缩振动吸收峰, 1196 cm^{-1} 处吸收峰为 Si—O—CH_3 中的 Si—O 振动吸收峰。相比于谱线 c,谱线 d 中 1093 cm^{-1} 附近出现了宽而强的 Si—O—Si 键的吸收峰, 1196 cm^{-1} 处 Si—O—CH_3 中的 Si—O 振动吸收峰明显减弱,说明 KH560 和 MTES 发生了水解缩聚反应,得到了含有环氧基团的有机硅低聚物 [20-21]。

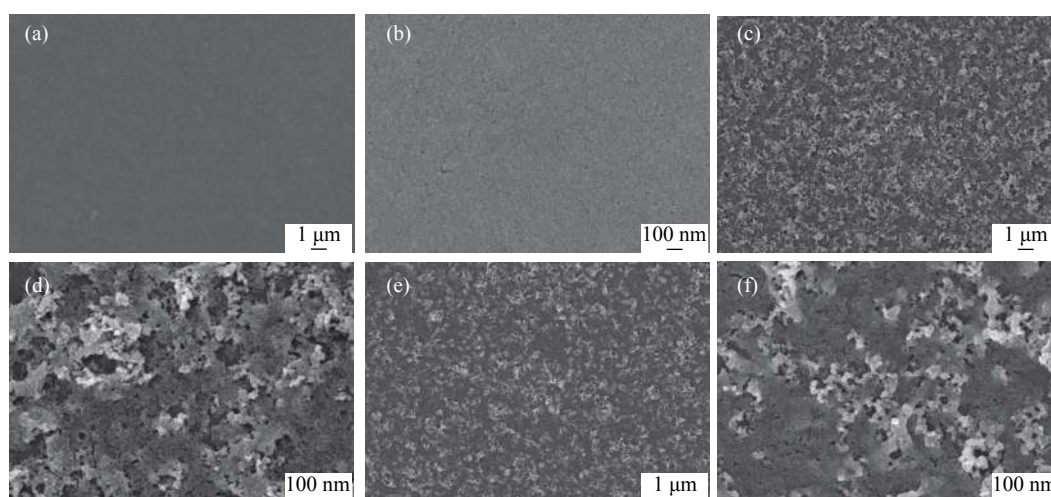
2.7 涂层表面形貌分析

分别对未添加气相纳米二氧化硅、气相纳米二氧化硅与 TEOS 质量比为 0.075 时的杂化硅溶胶涂层、有机硅低聚物与杂化硅溶胶质量比为 0.100 时的

复合涂层进行了扫描电镜测试,涂层表面微观形貌测试结果如图7所示。

由图7(a)~(b)可以看出,未添加气相纳米二氧化硅的杂化硅溶胶涂层表面均匀平整,颗粒尺寸较为均一,没有明显的粗糙结构。由图7(c)~(d)可以看出,杂化硅溶胶涂层表面存在大量气相纳米二氧化硅和 TEOS 水解缩合生成的纳米二氧化硅堆叠形成的微-纳米复合的突起阶层结构,且存在一定的孔隙结构。当液滴与涂层接触时,由于液体表面张力的存在,液体难以渗入微小的孔隙中,因此孔隙中可

以截留一定量的空气,接触界面由气-液-固三相界面构成,符合 Cassie-Baxter 模型^[22]。这种复合的微-纳米阶层结构提高了表面的粗糙度,同时杂化硅溶胶的二氧化硅表面被甲基化修饰,具有较低的表面能从而实现超疏水性能。如图7(e)~(f)所示,添加了有机硅低聚物的复合涂层,由于聚合物的包裹填充,表面微-纳米复合的阶层结构比单纯杂化硅溶胶涂层的阶层结构有所减少,但仍然具有较多的孔隙结构和微-纳米阶层结构来满足超疏水性能所需的粗糙度。



a, b—Hybrid silica sol coating without nano-fumed silica; c, d— $m(\text{Nano-fumed silica}) : m(\text{TEOS}) = 0.075$; e, f— $m(\text{Organsilicon oligomer}) : m(\text{Hybrid silica sol}) = 0.100$

图7 杂化硅溶胶涂层和复合涂层的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of hybrid silica sol coatings and composite coatings

2.8 透光率测试

对杂化硅溶胶涂层和复合涂层的透光率进行了测试,结果如图8所示。

由图8(a)可以看出,随着有机硅低聚物添加量的增加,复合涂层的透光率降低;在 550 nm 波长下,未添加有机硅低聚物的杂化硅溶胶涂层的透光率为

89.6%;有机硅低聚物与杂化硅溶胶质量比为 0.100 的样品透光率为 85.4%,后者相对于前者仅下降了 4.2%。从图8(b)可以直观地看到,水滴在未处理的载玻片上基本完全铺展;涂有复合涂层的载玻片有明显的超疏水效果,水滴在玻璃上呈球状,且玻璃仍然具有良好的透明度。

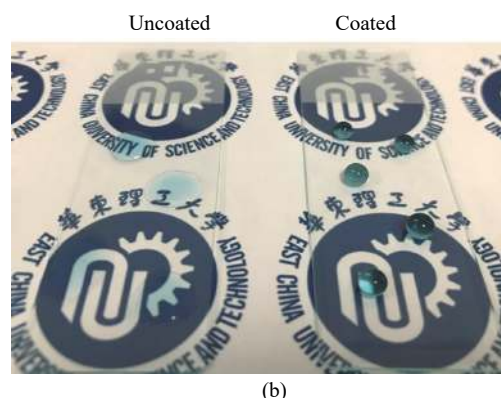
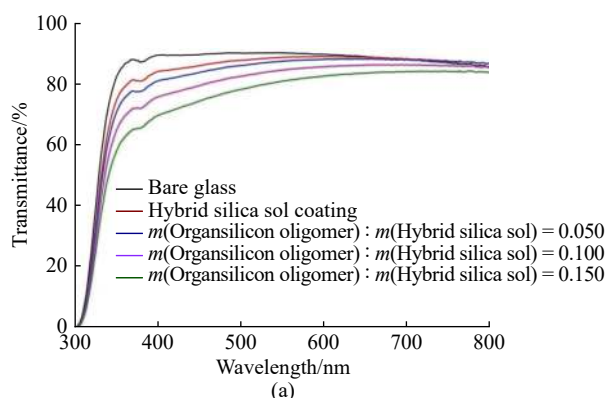


图8 涂层 UV-Vis 光谱图(a);普通载玻片和涂有复合涂层的载玻片的照片(b)

Fig. 8 UV-Vis spectra of coatings (a); Photograph of the bare glass and the coated glass (b)

3 结 论

(1)采用溶胶-凝胶法,以气相纳米二氧化硅、TEOS 和 HMDS 为原料制备杂化硅溶胶,当气相纳米二氧化硅与 TEOS 的质量比为 0.075, HMDS 与 TEOS 的质量比为 0.75 时,杂化硅溶胶涂层接触角为 166° ,滚动角小于 3° ,达到超疏水性能。

(2)采用 KH560 和烷基硅氧烷制备有机硅低聚物以提高复合涂层的附着力和坚固性。当烷基硅氧烷采用 MTES,且 KH560 与 MTES 的物质的量之比为 0.50 时,复合涂层的效果最好,接触角达到 165° ,涂层的接触角受超声处理的影响最小。

(3)制备的杂化硅溶胶涂层和复合涂层表面具有大量微-纳米复合的阶层结构,且存在一定的孔隙;当有机硅低聚物与杂化硅溶胶的质量比为 0.100 时,制备的复合涂层仍具有较高的透明度,在 550 nm 波长下的透光率达 85.4%。

参考文献:

- [1] NEINHUIS W B. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.
- [2] ZHAO X, LI Y, LI B, *et al.* Environmentally benign and durable superhydrophobic coatings based on SiO_2 nanoparticles and silanes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 542: 8-14.
- [3] XIE J, HU J, LIN X D, *et al.* Robust and anti-corrosive PDMS/ SiO_2 , superhydrophobic coatings fabricated on magnesium alloys with different-sized SiO_2 nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 457: 870-880.
- [4] SRIRAM S, KUMAR A. Separation of oil-water via porous PMMA/ SiO_2 nanoparticles superhydrophobic surface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 563: 271-279.
- [5] LYU S, NGUYEN D C, KIM D, *et al.* Experimental drag reduction study of super-hydrophobic surface with dual-scale structures[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 286: 206-211.
- [6] MULRONEY A T, GUPTA M C. Optically transparent superhydrophobic polydimethylsiloxane by periodic surface microtexture[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 325: 308-317.
- [7] LIANG Z, LI W, DONG B, *et al.* Double-function SiO_2 -DMS coating with antireflection and superhydrophobic surface[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 716: 211-214.
- [8] LIU X, WANG Y, CHEN Z, *et al.* A self-modification approach toward transparent superhydrophobic glass for rainproofing and superhydrophobic fiberglass mesh for oil-water separation[J]. *Applied Surface Science: Part B*, 2016, 360: 789-797.
- [9] GE D, YANG L, ZHANG Y, *et al.* Transparent and super-amphiphobic surfaces from one - step spray coating of stringed silica nanoparticle/sol solutions[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, 31(7): 763-770.
- [10] LIN J, CHEN H, FEI T, *et al.* Highly transparent superhydrophobic organic-inorganic nanocoating from the aggregation of silica nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces: A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 421: 51-62.
- [11] LI Y, MEN X, ZHU X, *et al.* One-step spraying to fabricate nonfluorinated superhydrophobic coatings with high transparency[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(5): 2411-2419.
- [12] FEI T, CHEN H, LIN J. Transparent superhydrophobic films possessing high thermal stability and improved moisture resistance from the deposition of MTMS-based aerogels[J]. *Colloids and Surfaces: A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 443: 255-264.
- [13] LIU X, XU Y, BEN K, *et al.* Transparent, durable and thermally stable PDMS-derived superhydrophobic surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 339: 94-101.
- [14] LI Y, ZHANG Z, WANG M, *et al.* Environmentally-safe, substrate-independent and repairable nanoporous coatings: Large-scale preparation, high transparency and antifouling property[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 38(5): 20277-20288.
- [15] XUE F, JIA D M, LI Y, *et al.* Facile preparation of a mechanically robust superhydrophobic acrylic polyurethane coating[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 26(3): 13856-13863.
- [16] SU Q, WEN F, HUANG Y, *et al.* Abrasion resistant semitransparent self-cleaning coatings based on porous silica microspheres and polydimethylsiloxane[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(1): 401-408.
- [17] HUANG W H, LIN C S. Robust superhydrophobic transparent coatings fabricated by a low-temperature sol-gel process[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305: 702-709.
- [18] HU C, CHEN W H, LI T, *et al.* Constructing non-fluorinated porous superhydrophobic SiO_2 -based films with robust mechanical properties[J]. *Colloids and Surfaces: A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 551: 65-73.
- [19] YANG X F, LIU J, CHEN Q, *et al.* A low temperature vulcanized transparent silane modified epoxy resins for led filament bulb package[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36: 649-654.

- [20] 黎强科, 曾显华, 赵燕, 等. 羟基封端的有机硅低聚物的合成[J]. 化工新型材料, 2012(8): 33-35.
- [21] 李鹏浩, 李培礼, 朱广军. 有机硅改性水性醇酸树脂的制备及性能研究[J]. 现代化工, 2016, 36(4): 137-140.
- [22] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.

Preparation and Properties of Hybrid Silica Sol/Organsilicon Oligomer Composite Transparent Superhydrophobic Coatings

LYU Lu¹, WANG Shaohua², YI Hongling¹, GONG Weiguang¹, LIN Heng¹, ZHENG Baicun^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Shanghai Engineering Research Center of Construction Admixtures, Shanghai 200231, China)

Abstract: Transparent superhydrophobic coatings have potential applications in optical devices, solar panels, automobile windshields and glass building facade. However, their real-world applications are restricted by low transparency, poor durability, and the complex preparation processes. Hybrid silica sol is commonly prepared by the sol-gel process using fumed silica, tetraethoxysilane (TEOS) and hexamethyl-disilazane (HMDS) as raw materials. In this study, transparent superhydrophobic composite coatings were obtained via incorporating the hybrid silica sol with organosilicon oligomer synthesized from 2,3-epoxypropoxy propyltrimethoxysilane (KH560) and alkyl siloxane as precursors. The influence of loading of fumed silica and HMDS on the hydrophobic property of the hybrid silica sol coatings was investigated, and the effects of KH560, organosiloxane diversity and organosilicon oligomer loading on the properties of composite coatings were studied. The optimal performance of hybrid silica sol coatings was obtained with a water contact angle (CA) of 166° and sliding angle (SA) of less than 3° when the mass ratio of nano-fumed silica to TEOS was 0.075, and the mass ratio of HMDS to TEOS was 0.75, respectively. When the molar ratio of KH560 to MTES was up to 0.50, and the mass ratio of organosilicon oligomer to hybrid silica sol was 0.100, the composite coating remained superhydrophobic with water contact angle being 138° even after ultrasonic treatment for 5 min. Scanning electron microscopic showed a continuous porous network with a large amount of micro-nano composite rough structures on the surface of the composite coating. Furthermore, the optical transmittance of the hybrid silica superhydrophobic composite coating reached 85.4% at 550 nm.

Key words: superhydrophobic; transparency; silica sol; organosilicon oligomer; composite coating