http://pmse.scu.edu.cn

基于反应性含氟嵌段星形聚合物的耐磨超疏水涂料

向艳丽, 朱 俊, 孟 旭, 任 强, 汪称意

(常州大学材料科学与工程国家级实验教学示范中心 江苏省环境友好高分子材料重点实验室 常州大学材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:文中采用线型及星形含氟嵌段丙烯酸酯聚合物与含氨基硅烷偶联剂改性的纳米二氧化硅(SiO_2)共混,制备了有机-无机杂化复合超疏水耐磨涂料,探索了不同结构及组成对超疏水涂料耐磨性的影响。采用扫描电子显微镜、热失重、接触角测试等方法对漆膜形貌及性能进行了表征。结果表明,利用六臂星形聚合物比线型聚合物制备的超疏水涂料耐磨性更好,当甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)含量为 23.04% 时,超疏水漆膜在砂纸的摩擦距离达到 2.4 m,耐磨性最佳。研究为实现超疏水涂层的耐久性提升提供了新思路。

关键词:含氟嵌段聚合物;星形聚合物;超疏水涂料;耐磨

中图分类号:TQ630.7 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)02-0123-08

固体表面的润湿现象是自然界和人们生产生活中的常见现象,对其进行研究具有重要的科学和工程价值[1]。超疏水是润湿现象的一种极端性质,当材料表面静态水接触角达到 150°以上,可称为超疏水表面[2,3]。

超疏水表面具有耐腐蚀、自清洁、防覆冰、防雾、油水分离等性质[4~7],在日常生活、国防、工农业生产等领域具有潜在的应用价值[8]。超疏水表面可以通过表面材料的化学组成和物理结构两方面实现;烃类、硅烷类、氟碳化合物等物质表面能低,容易实现超疏水,若材料表面形成连续的微纳米级多层次凹凸结构,易形成与荷叶类似的超疏水性效应。Yang 等[9]以四乙氧基硅烷和甲基三乙氧基硅烷为前驱体,采用溶胶-凝胶法在不锈钢网表面制备了超疏水、超亲油二氧化硅膜,水接触角达到 157.3°,油接触角为 10°,在油水分离材料方面有一定的应用前景;Gao 等[10]采用原子转移自由基聚合法合成了聚甲基丙烯酸异冰片酯-b-全氟聚醚-b-聚甲基丙烯酸异冰片酯三嵌段聚合物,通过控制混合溶剂(1,1,2-三氟三氯乙烷、N,N-二甲基甲酰胺)的体积比和聚甲基丙烯酸异冰片酯链段长度对聚合物自组装行为进行调节,发现当溶剂体积比为 1∶1 时,自组装聚合物表面水接触角达到 155°,滚动角为 4°,在棉织物涂层中具有广阔的应用前景。此外,超疏水表面还可通过等离子蚀刻法、电化学法、模板法等方法构筑,以氟硅类低表面能聚合物为黏结剂[11],加入纳米粒子形成有机无机复合超疏水表面也是一种常见的方法。

大部分超疏水材料表面受机械磨损或暴露在溶剂、紫外照射或细菌等环境中,其疏水性能会下降,尤其是有机无机复合超疏水表面,经历反复摩擦时,会因微纳结构被破坏而失去超疏水性能。超疏水材料的稳定性及耐磨性限制了其在工业和生活中的应用,为了解决上述问题,学者进行了较多研究并取得了一定进展[12,13]。

星形聚合物是指从 1 个中心核辐射出 3 条及以上大分子链的聚合物,其独特的拓扑结构,与组成类似的线型聚合物相比有明显不同的形态和性能,其

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0017
收稿日期: 2024-12-25
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51873025)
通讯联系人: 任强, 主要从事涂料、聚合物合成及改性研究, E-mail: renqiang@cczu.edu.cn

具备较高的表面官能度、较小的流体动力学体积、较低的分子间和分子内缠绕、扩散系数和熔融黏度等特性，在药物载体、自组装、高固体份涂料等诸多领域具有应用潜力[14~16]。通过在星形支化聚合物的链段中引入含氟结构，从而得到低表面能的聚合物，将其应用于耐磨超疏水涂料的研究鲜有报道。

本文采用引发剂连续再生原子转移自由基聚合（ICAR-ATRP）制备了含环氧基团的反应性线型和星形含氟嵌段共聚物[15]，将线型、星形共聚物分别与 KH550 改性的纳米 SiO_2 共混改性制备有机-无机杂化复合超疏水耐磨涂料，对比了不同结构对超疏水涂料耐磨性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

甲基丙烯酸丁酯（BMA）、甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）：化学纯，上海凌峰化学试剂有限公司，碱性氧化铝柱除去阻聚剂后使用；甲基丙烯酸十二氟庚酯（DFHMA）：化学纯，哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司，碱性氧化铝柱除去阻聚剂后使用；苯甲醚（化学纯）、三乙胺（化学纯）、无水乙醇（分析纯）：上海凌峰化学试剂有限公司；溴化铜（$CuBr_2$，分析纯）、五甲基二乙烯基三胺（PMDETA，分析纯）、偶氮二异丁腈（AIBN，分析纯）、γ-氨丙基三乙氧基硅烷（KH550，分析纯）、α-溴代异丁酰溴（化学纯）、丙二醇甲醚醋酸酯（化学纯）、α-溴代异丁酸乙酯（EbiB，纯度 99.7%）：阿拉丁试剂有限公司；甲苯、四氢呋喃（THF）、中性氧化铝、纳米二氧化硅（SiO_2，D = 30 nm）：国药集团化学试剂有限公司；4，4′-二氨基二环已基甲烷（DDCM）：工业级，上海麦克林生化科技有限公司；叔碳酸缩水甘油酯（E-10P）：工业级，常州博纳化工科技有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 聚合物和固化剂的合成：参照笔者前期发表的研究成果[17]。采用引发剂连续再生原子转移自由基聚合，分别以 EbiB 和自制的六官能团引发剂，分别合成相对分子质量为 5 万的含 BMA，GMA 和 DFHMA 的线型（Linear）及星形共聚物（6-arms A，6-arms B）。星形共聚物 6-arms 的结构如 Fig.1 所示的 PBGD，线型聚合物的结构为 PBGD 的一条线型臂，每条臂均为两嵌段聚合物，第 1 段为 BMA 和 GMA 的无规共聚链段，第 2 段为 DFHMA 链段。所有聚合物的相对分子质量及共聚组成如 Tab.1 所示，固化剂为文献中合成的 DDCM 与叔碳酸缩水甘油酯（E-

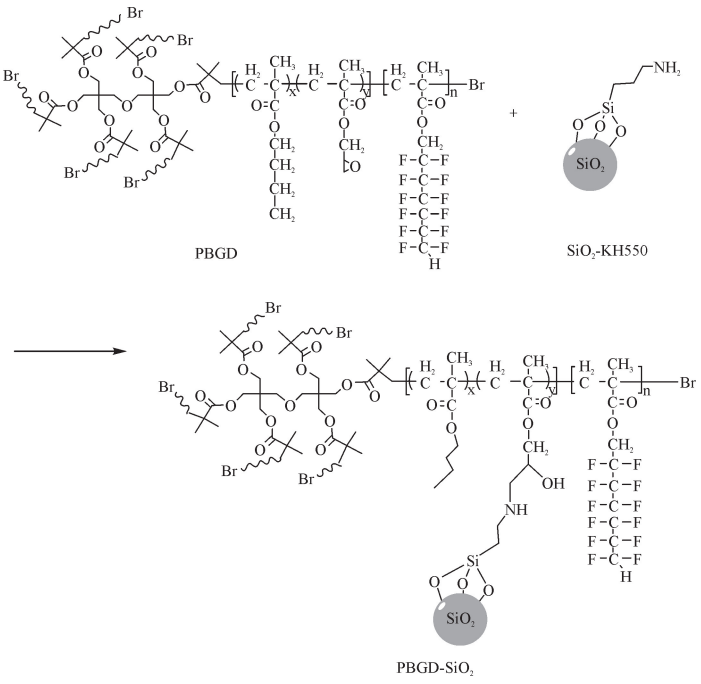


Fig. 1 Process for the preparation of organic-inorganic composite coating

10P)摩尔比 1∶1 的加成物(M-DDCM)[17]。

1.2.2 纳米 SiO_2 的改性:向烧瓶中加入 20 g 纳米 SiO_2、200 g 混合溶剂(无水乙醇与蒸馏水质量比为 9∶1)真空密封后超声分散 1.5 h,然后在 50 ℃搅拌时向体系中缓慢滴加 5 g KH-550,再用 5% NaOH 溶液调节 pH 为 9,反应 12 h 后抽滤,用上述混合溶剂反复洗涤至滤液的 pH 值为 7;最后将产物充分研磨,冷冻干燥 24 h,得到改性纳米 SiO_2(SiO_2-KH550)。

1.2.3 超疏水涂料的制备

(1)A 组分的制备:如 Fig.1 所示,取 5 g 含氟嵌段丙烯酸酯聚合物和 5 g 混合溶剂(二甲苯和正丁醇体积比 7∶3)于烧瓶中,70 ℃搅拌冷凝回流至聚合物完全溶解;将 2 g SiO_2-KH550 在 18 g 混合溶剂中超声分散 1 h,再加入到上述聚合物溶液中继续搅拌回流 5 h,即得到有机-无机复合涂料 A 组分(固含量为 23.3%),对应的涂料分别命名为 Linear-CC,6AA-CC 和 6AB-CC。没有加入 SiO_2-KH550 的纯聚合物清漆涂料命名为 Linear-C,6AA-C 和 6AB-C。

(2)超疏水涂层的制备:以线型聚合物为例,取 6 g 上述涂料 A 组分和与环氧基团等摩尔胺氢量的 B 组分即固化剂 M-DDCM 混合均匀,用 100 μm 线棒刮涂于打磨后的马口铁片上,室温固化 7 d 即得到对应涂层。

1.3 测试及表征

1.3.1 相对分子质量及其分布测定:采用美国 Waters 公司 GPC-MALLS-Viscometer(凝胶渗透色谱-多角度激光光散射-特性黏数仪)三联表征技术对线型、星形聚合物进行相对分子质量和特性黏数的表征。以聚苯乙烯为标样,四氢呋喃为流动相。

1.3.2 核磁分析:利用瑞士 Bruker 公司的 ARX-400 ^{1}H-NMR 核磁共振仪进行表征,以氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂,内参为四甲基硅烷(TMS)。

1.3.3 红外分析:使用美国尼高力公司的 Nicolet Avatar 370 型傅里叶变换红外光谱仪对改性前后的纳米 SiO_2 进行红外表征。测定范围为 400 ~ 4000 cm^{-1},扫描 16 次,分辨率为 0.4 cm^{-1}。

1.3.4 交联度测试:称取固化后的漆膜样品,用滤纸包好置于不锈钢网袋中称取质量,采用索氏抽提器以四氢呋喃为溶剂回流 12 h,将不锈钢网袋放入 80 ℃真空干燥箱 4 h,取出放入干燥器中冷却 30 min,称量,按式(1)计算交联度

$$X = 1 - \frac{m_1 - m_2}{m} \quad (1)$$

式中:X——交联度;m_1——回流前网包的质量;m_2——回流后网包的质量;m——涂层样品的质量。

1.3.5 热失重分析:采用德国耐驰公司 TG 209 F3 热重分析仪对改性纳米 SiO_2 的接枝量进行分析。测试气氛为 N_2,温度范围为 0 ~ 800 ℃,升温速率为 10 ℃/min。

1.3.6 接触角测试:采用广东达因特接触角测量仪 JC2000D 进行接触角测试。标准液体为去离子水,液滴体积为 4 μL,选取涂层表面的 5 点进行测试取平均值。

1.3.7 扫描电子显微镜表征:采用德国蔡司 SUPRA-55 型场发射扫描电子显微镜对喷金后的超疏水涂层表面形貌进行微观表征,加速电压为 15 kV。

1.3.8 耐磨性测试:将涂层置于 800 目(15 μm)砂纸正面,并在涂层样板背面施加 200 g 载荷,以 1 cm/s 速度正向水平拉动位移 10 cm,再反向位移 10 cm,然后测试水接触角,该过程为 1 个循环,如此往复直至涂层失去疏水效果,示意图如 Fig.2 所示。

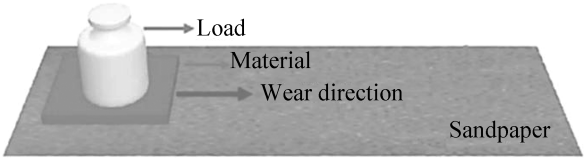


Fig. 2　Schematic diagram of the abrasion resistance test

1.3.9 漆膜性能测试:依据国标 GB/T 9754—2007,GB/T 6739—2006,GB/T 9286—1998 和 GB/T 1732—1993 分别测试漆膜的光泽、硬度、附着力和耐冲击性。

2 结果与讨论

2.1 聚合物相对分子质量及结构分析

Tab.1 为采用 GPC-MALLS-Viscometer 联用技术表征的聚合物的相对分子质量。可以看出,3 种聚合物的实际相对分子质量相近,且与设计理论值基本一致。Linear 和 6-arms A 的组成一致,6-arms B

Tab. 1 Polymer molecular weight parameters

Samples	$\overline{M}_{n,th}\times10^{-4}$	$\overline{M}_{n}\times10^{-4}$	PDI	α	Theoretical composition (F_{BMA}∶F_{GMA}∶F_{DFHMA})/%	Calculated composition (F_{BMA}∶F_{GMA}∶F_{DFHMA})/%
Linear	5.00	5.01	1.16	0.758	74.44∶12.41∶13.15	74.60∶12.39∶13.01
6-Arms A	5.00	4.70	1.32	0.326	74.44∶12.41∶13.15	75.34∶12.52∶12.14
6-Arms B	5.00	5.16	1.18	0.343	61.88∶24.75∶13.37	61.98∶23.04∶14.98

的 GMA 含量提高到 23%,DFHMA 含量基本保持不变。从反映分子结构的 Mark-Houwink 常数 α 值来看,线型共聚物 α 值为 0.758,而六臂星形共聚物 α 值分别为 0.326 和 0.343,表明多臂星形聚合物更接近于球形结构,这有利于降低体系黏度[16,18]。

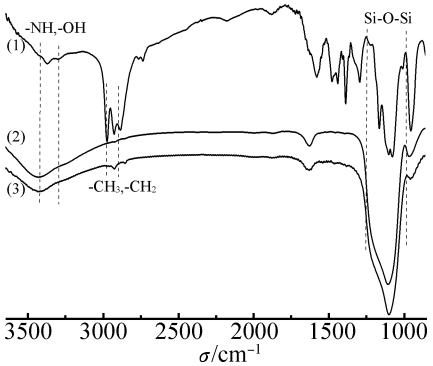


Fig. 3 Infrared spectra of (1) KH-550, (2) unmodified nano-SiO_2 and (3) modified nano-SiO_2

2.2 改性纳米 SiO_2 的表征

Fig.3 为改性前后纳米 SiO_2 及 KH550 表征的红外光谱图。由图可以看出,2900~3000 cm^{-1} 和 3400 cm^{-1} 为曲线(1)KH550 中 —CH_2 , —CH_3 和其末端 —NH 的特征吸收峰;曲线(2)为改性前的纳米 SiO_2,在 3400 cm^{-1} 处出现的峰对应于无机粒子上 Si—OH 的特征吸收峰;改性后 SiO_2-KH550 对应于曲线(3),3000~3400 cm^{-1} 处的特征吸收峰变宽,1000~1100 cm^{-1} 对应于 Si—O—Si 基团的特征吸收峰也变得更宽,更强,说明 SiO_2 改性成功。

Fig.4 为 SiO_2 与 SiO_2-KH550 热重分析曲线。可以看出,改性前 SiO_2 在 800 ℃仅失重 5.52%,残余质量为 94.48%,失去部分为纳米 SiO_2 中的 Si—OH 受热缩合生成 Si—O—Si 时产生的水。SiO_2-KH550 在 800 ℃损失质量 18.40%,残余质量为 81.60%。质量损失部分主要为 KH-550 中的碳、氢和氮元素,剩下的为原来的二氧化硅及 KH-550 分解产生的二氧化硅,这些二氧化硅也会发生一定程度的脱水,包含在损失的 18.40% 中。SiO_2 和 SiO_2-KH550 在 800 ℃的质量差即为 SiO_2-KH550 中 KH-550 中的碳、氢和氮元素总和,占比为 12.88%,而 KH-550 分子中碳、氢和氮占比可以计算得到为

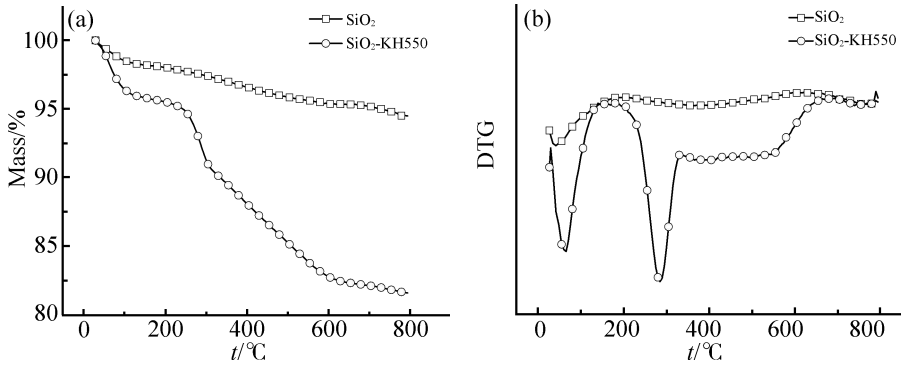


Fig. 4 (a) TGA and (b) DTG curves of SiO_2 and SiO_2-KH550

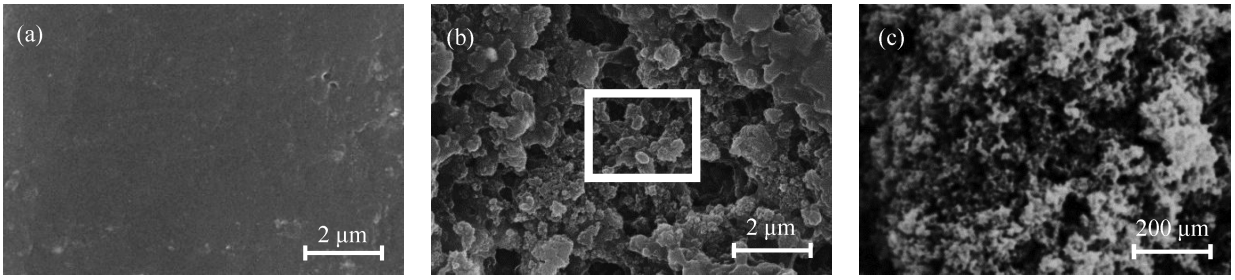


Fig. 5　Surface morphology of (a) 6AB-C and (b, c) 6AB-CC coatings



Fig. 6　Water contact angle of different coating films

65.63%,因此,SiO_2-KH550 中 KH550 的总占比为 12.88%/65.63%即 19.63%。说明 KH-550 对 SiO_2 进行了充分的接枝改性。改性 SiO_2 表面的 KH-550 分子中的氨基可以与嵌段聚合物分子中的 GMA 结构单元发生反应,从而使 SiO_2 与聚合物产生化学键结合。

2.3　超疏水表面形貌分析

Fig.5 为以 6-arms B 为树脂基体,加入 SiO_2-KH550 改性前后对应的 6AB-C 和 6AB-CC 漆膜对应的 SEM 表面形貌。由图可以看出,不含 SiO_2-KH550 的含氟丙烯酸酯漆膜表面平整;加入 SiO_2-KH550 的复合涂层在低放大倍数下,表面出现了明显的微米级凹凸结构,在高放大倍数下出现了明显的纳米级颗粒,且分散较为均匀。证明改性后的含氟丙烯酸酯不仅保证了漆膜的连续性,同时也较好地保留了纳米 SiO_2 的纳米尺寸,漆膜的表面形貌达到了预期的超疏水效果。

2.4　涂层超疏水及耐磨性分析

Fig.6 为加入 SiO_2-KH550 前后不同涂层的水接触角测试结果。清楚展现了加入 SiO_2-KH550 后,复合涂层的水接触角均大于 150°,达到了超疏水效果,与 SEM 测试结果相互映证,说明成功制得超疏水涂层。

根据式(1)计算出 Linear-C, Linear-CC, 6AA-C, 6AA-CC, 6AB-C 和 6AB-CC 的交联度分别为 90.55%, 90.67%, 91.02%, 90.94%, 90.73% 和 91.11%。可见,在控制体系中固化剂的总胺氢物质的量和环氧基物质的量相等的情况下,线型和星形聚合涂层的固化程度相差不大,加入反应型纳米二氧化硅后涂层的交联度变化不大。纳米二氧化硅上的少量氨基参与反应,对于固化剂和树脂上环氧基团的反应没有造成明显影响。为了进一步研究不同聚合物对应超疏水复合涂层的耐磨性,采用固定载荷的砂纸对漆膜进行摩擦测试,以保持疏水性能的摩擦距离来表示耐磨性能。Fig.7 为 Linear-CC, 6AA-CC 和 6AB-CC 超疏水涂层随磨擦距离变化的水接触角图,Fig.8 为对应接触角数据与摩擦距离的关系图。可以看出,相同化学组成的含氟丙烯酸酯超疏水涂层,星形聚合物比线型聚合物的耐磨距离更长。这是由于与线型聚合物相比,星形聚合物具有多条支链结构,相当于多条“爪子”,可以与 SiO_2-KH550 表面氨基反应的 GMA 结构单元也分布在这些“爪子上”。相对于只有 1 条分子链的线型聚合物,多“爪子”的星形聚合物分子链上的 GMA 结构单元可以有更多机会与 SiO_2-KH550 表面的氨基反应,从而将 SiO_2 纳米粒子固定得更牢,提高耐磨性。同时,当星形聚合物分子中 GMA 结构单元含量更高时,6AB-CC 相对于 6AA-CC 具有更好的耐磨性。

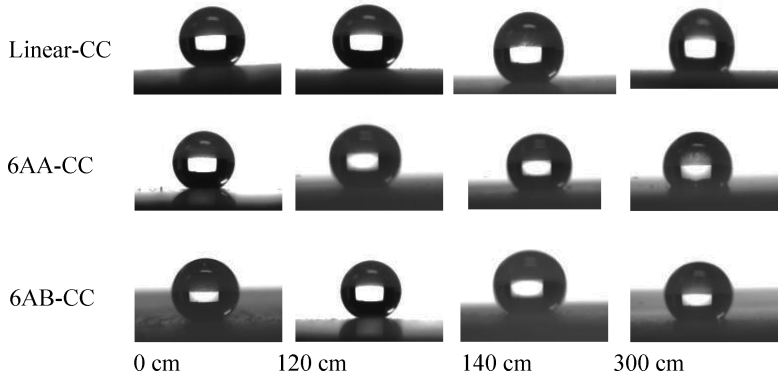


Fig. 7 Variation diagram of water contact angle for the abrasion test

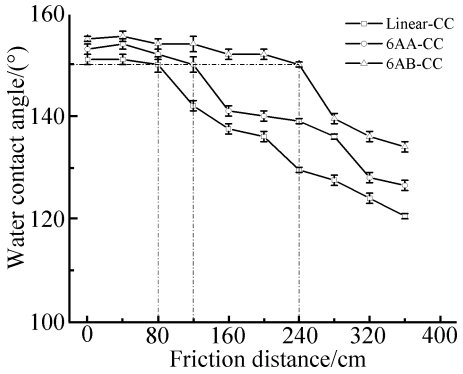


Fig. 8 Change of water contact angle with the abrasion test distance

从 Fig.8 的变化规律来分析,对所有的漆膜,在砂纸摩擦的初始阶段,即摩擦距离小于 40 cm 时,水接触角变化不大,说明所有漆膜都有一定的耐磨性。对于以星形聚合物为基体的 6AA-CC 和 6AB-CC 涂料,40 cm 摩擦距离后水接触角还略有提升,说明轻微摩擦后得到的表面微纳结构更加丰富,漆膜厚度方向的有机无机杂化结构较为均一。当摩擦持续进行,漆膜表面结构遭到明显破坏,水接触角下降。但星形聚合物制备的超疏水涂层的耐磨性更好,以保持 150°接触角为判断标准,Linear-CC,6AA-CC 和 6AB-CC 可以保持超疏水性能的摩擦距离分别为 0.8 m,1.2 m 和 2.4 m。

2.5 漆膜基本性能分析

漆膜的基本性能对涂料的应用至关重要。Tab.2 为样品的漆膜性能测试结果。可见,线型聚合物对应的漆膜附着力仅为 1 级,加入 SiO_2-KH550 后下降为 2 级。这是由于线型聚合物与 SiO_2-KH550 混合后黏度较大,对基材的润湿效果不好,导致附着力下降。含有星形聚合物的漆膜附着力良好。所有聚合物清漆的硬度较高,均为 4H。加入 SiO_2-KH550 后表面粗糙程度提高,对铅笔的阻力增大,容易被铅笔划穿,因此,硬度有一定下降,但是仍然保持为 2H。星形聚合物漆膜对应的抗冲击强度较高,这是因为星形聚合物分子链间缠结较少,本身具有更大的自由体积[15,16],同时纳米粒子的加入进一步提高了漆膜的抗冲击性能,这来源于均匀分散的纳米粒

Tab. 2 Mechanical properties of cured coating films

Samples	Adhesion/level	Pencil hardness	Impact strength/cm	Gloss(60°)/Gs
Linear-C	1	4 H	40	70.6
6AA-C	0	4 H	45	96.1
6AB-C	0	4 H	49	94.2
Linear-CC	2	2 H	50	1.0
6AA-CC	1	2 H	58	1.1
6AB-CC	0	3 H	70	0.9

子可以促使漆膜受冲击后产生的裂纹偏转,增加裂纹传播路径,从而消耗冲击能量,提高韧性。从光泽变化来看,星形聚合物对应清漆的光泽较高,这与其黏度较低、流平性较好有关。同时可以注意到,加入 SiO_2-KH550 后,所有复合漆膜的光泽都很低,成为消光漆膜。这与 SiO_2-KH550 的引入使得漆膜表面产生了均匀的微米凹凸结构的结论一致,使得照射到其上的光线主要发生漫反射,从而消光。

3　结论

利用氨基硅烷偶联剂改性纳米 SiO_2,与环氧化含氟嵌段丙烯酸酯共聚物复合制备了超疏水涂料。化学组成相同的星形共聚物比线型共聚物制备的超疏水漆膜的耐磨性更好,其中 GMA 含量更高时,其耐磨性更好,保持水接触角为 150°的最大耐磨距离达到 2.4 m。该研究揭示了聚合物的多臂拓扑结构可以更好地促进与纳米 SiO_2 的结合,保护涂层的微纳结构在摩擦过程中不被破坏,为实现超疏水涂层的耐久性提升提供了新的思路。

参考文献:

[1] 杨立凯, 吴林森, 杨旭, 等. 超疏水涂层的制备、性能及应用研究进展[J]. 复合材料学报, 2024, 41(8): 3950-3967.
Yang L K, Wu L S, Yang X, *et al*. Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic coatings[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(8): 3950-3967.

[2] 黄云, 黄建超, 肖贵坚, 等. 超疏水表面加工技术及耐磨性能研究进展[J]. 中国机械工程, 2024, 35(1): 2-26.
Huang Y, Huang J C, Xiao G J, *et al*. Research progresses of superhydrophobic surface processing technology and abrasion resistance[J]. China Mechanical Engineering, 2024, 35(1): 2-26.

[3] 陈健君, 易帆, 邱培华, 等. 类水黾脚部“凹凸沟壑”结构仿生超疏水涂层的制备与性能[J]. 精细化工, 2024, 41(7): 1519-1525.
Chen J J, Yi F, Qiu P H, *et al*. Preparation and properties of bionic superhydrophobic coating with “concave and convex gully” structure like foot of water strider[J]. Fine Mechanical, 2024, 41(7): 1519-1525.

[4] Chu H, Liu Z, Ji T, *et al*. Recent advances in the preparation of superhydrophobic coatings based on low-surface-energy modifiers: diversified properties and potential applications[J]. Applied Thermal Engineering, 2024, 251: 123591.

[5] Rao Q, Lu Y, Song L, *et al*. Highly efficient self-repairing slippery liquid-infused surface with promising anti-icing and anti-fouling performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 40032-40041.

[6] Tao J, Wu H, Chen S, *et al*. High-durable and photothermal self-healing properties of a silicon-polyaniline superhydrophobic composite network inspired by worms[J/OL]. Nano Materials Science, 2024. https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2024.12.001.

[7] Xu Z, Yin H, Jiang Y, *et al*. Enhanced stability and durability of Cassie-Baxter state inaluminum-based superhydrophobic surfaces fabricated via nanosecond laser ablation[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 33: 7586-7595.

[8] 刘晓庆, 杨进. 疏水二氧化硅粒子的制备及超疏水改性聚氨酯树脂[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(1): 8-16.
Liu X Q, Yang J. Preparation of hydrophobic silica particles for superhydrophobic modified waterborne polyurethane resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(1): 8-16.

[9] Yang H, Pi P, Cai Z Q, *et al*. Facile preparation of super-hydrophobic and super-oleophilic silica film on stainless steel mesh via sol-gel process[J]. Applied Surface Science, 2010, 256: 4095-4102.

[10] Gao T, Gu X, Guo S, *et al*. Synthesis, self-assembly of perfluoropolyether based ABA-triblock copolymers for superhydrophobic surface applications[J]. Polymer, 2020, 205: 122732.

[11] 李国滨, 刘海峰, 李金辉, 等. 超疏水材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(12): 142-150.
Li G B, Liu H F, Li J H, *et al*. Progress in research of preparation of superhydrophobic[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(12): 142-150.

[12] 姚思雨, 朵永超, 牛家嵘, 等. 提高超疏水表面耐久性的研究进展[J]. 化工新型材料, 2025, 53(1): 62-66.
Yao S Y, Duo Y C, Niu J R, *et al*. Research progress in improving the durability of superhydrophobic surfaces[J]. New Chemical Materials, 2025, 53(1): 62-66.

[13] 郑果林, 苏青春, 刘帅, 等. 棉织物表面的超疏水功能改性整理与性能表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(7): 158-162.
Zheng G L, Su Q C, Liu S, *et al*. Superhydrophobic functional modification and characterization of cotton fabric surface[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(7): 158-162.

[14] Ren Q, Xiang Y, Huang C, *et al*. Epoxy-functionalized star-shaped polymers as novel toughens for epoxy resin[J]. Polymer Bulletin, 2015, 72: 2949-2965.

[15] Xiang L, Qiu M, Shang M, *et al*. Continuous synthesis of star polymers with RAFT polymerization in cascade microreactor

systems[J]. Polymer, 2021, 222: 123669.

[16] Ren Q, Chen J, Chu F, *et al*. Graphene/star polymer nanocoating[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 103: 15-22.

[17] 朱俊, 李天, 陈瑶, 等. 星形含氟嵌段丙烯酸酯聚合物的合成及涂料性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(2): 8-16.
Zhu J, Li T, Chen Y, *et al*. Synthesis of star blosk fluorinated polyacrylates and their coating properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(2): 8-16.

[18] 方雪, 苏桂明, 姜海健, 等. N, N-二甲基乙酰胺体系均苯型聚酰胺酸的 Mark-Houwink 方程参数测定[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(11): 137-140.
Fang X, Su G M, Jiang H J, *et al*. Diethylene glycol monobutyl ether adipate as an environmentally friendly plasticizer for poly (vinyl chloride)[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(11): 137-140.

Abrasion-Resistant Superhydrophobic Coatings Based on Reactive Fluorinated Block Star Polymers

Yanli Xiang, Jun Zhu, Xu Meng, Qiang Ren, Chenyi Wang

(*National Experimental Demonstration Center for Materials Science and Engineering, Jiangsu Key Laboratory of Environmentally Friendly Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China*)

ABSTRACT: Organic-inorganic hybrid superhydrophobic abrasion-resistant coatings were prepared by blending linear or star-shaped fluorinated block acrylate polymers with nano-silica modified with KH550. To explore the influence of different structures and compositions on the abrasion resistance of superhydrophobic coatings. The morphology and properties of coatings were characterized by SEM, TGA, water contact angle and other methods. The results indicate that the superhydrophobic coating prepared with 6-arms star polymer exhibits better abrasion resistance than that prepared with linear polymer. When the content of glycidyl methacrylate (GMA) is 23.04%, the friction distance of the superhydrophobic coating reaches 2.4 m on the sandpaper, demonstrating the best abrasion resistance. This founding provides a new approach for enhancing the durability of superhydrophobic coatings.

Keywords: fluorinated block polymer; star polymer; superhydrophobic coating; abrasion resistance