

· 研究论文 ·

室温湿气快速固化聚硅氮烷的合成及涂层性能研究

牛勇超^{1,2,3} 李天昊^{2,3*} 卢莹^{2,3} 刘丽洁^{2,3} 余波⁴ 文贞玉⁴ 何邦友⁴ 陈军¹ 宋育杰^{2,3*}

(¹江西理工大学材料科学与工程学院 赣州 341000)

(²中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201)

(³宁波杭州湾新材料研究院 宁波 315336)

(⁴浙江欣世辰新材料有限公司 衢州 324000)

摘要 开发室温湿气快速固化高性能涂层, 对于多种基材适配和应用场景拓展具有重要意义. 本研究以有机聚硅氮烷(OPSZ)为基础树脂, 通过使用3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH-550)进行修饰, 制备了一种室温湿气快速固化的有机聚硅氮烷涂层材料(OPSZ/KH-550). 实验表明, KH-550的引入显著加速了OPSZ在潮湿环境下的水解缩合反应, 提高了涂层的固化速度, 完全固化时间最快可达到8 h. 涂层在固化过程中形成了一Si—N—和一Si—O—的混合交联网络结构, 随着KH-550含量的增加, 涂层交联密度提升, 力学性能得到提升. 固化后的OPSZ/KH-550涂层仍然保持了OPSZ优异的综合性能, 具有高硬度、强附着力、疏水以及防腐蚀的特性.

关键词 聚硅氮烷, 湿气固化, 快速固化, 交联网络结构, 高性能涂层

引用: 牛勇超, 李天昊, 卢莹, 刘丽洁, 余波, 文贞玉, 何邦友, 陈军, 宋育杰. 室温湿气快速固化聚硅氮烷的合成及涂层性能研究. 高分子学报, 2025, 56(11), 2050–2057

Citation: Niu, Y. C.; Li, T. H.; Lu, Y.; Liu, L. J.; Yu, B.; Wen, Z. Y.; He, B. Y.; Chen, J.; Song, Y. J. Synthesis and coating performance of rapid room temperature moisture curing polysilazane. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(11), 2050–2057

涂层作为材料表面改性的重要手段, 在提升材料综合性能方面发挥着不可替代的作用. 随着现代工业对材料性能要求的不断提高, 市场对涂层的多功能性、极端环境适应性以及加工工艺高效性等提出了更高的要求. 在众多涂层材料中, 硅基聚合物具有优异的热稳定性、耐化学性以及良好的可加工性, 已成为当前涂层材料研究的热点方向^[1]. 其中, 聚硅氮烷具有独特的一Si—N—主链结构, 其结构致密度更高, 附着强度、防渗透、抗老化性能更好. 同时, 通过引入不同反应性侧基进行分子层面的结构调控, 可以满足耐高温、防腐蚀、防污及抗粘附等多功能涂层的需求^[2–5].

聚硅氮烷涂层的性能与其固化交联程度密切相关, 一般通过热固化^[6,7]、紫外固化^[8–10]或湿气固化^[11,12]等方式实现交联. 尽管高温热固化可显著提升固化速度, 但许多热敏感基材因耐热性不足, 在热固化过程中容易发生变形或降解, 限制了其应用. 紫外固化是利用紫外光引发交联反应, 在基材表面产生固化薄膜层. 这项技术需要特殊设备来实施, 成本较高. 湿气固化无需高温或复杂设备, 在室温下即可完成, 是最具成本效益和工业化潜力的固化方式. 开发具有室温快速固化的聚硅氮烷涂层体系, 可有效拓宽基材适配性和应用场景, 具有广阔的应用前景.

2025-05-07 收稿, 2025-06-19 录用, 2025-09-26 网络出版; 中国科学院宁波材料技术与工程研究所海洋关键材料重点实验室和浙江欣世辰新材料有限公司资助.

* 通信联系人, E-mail: litianhao2057@nimte.ac.cn; songyujie@nimte.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25116; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7442

聚硅氮烷中 Si-N、N-H 和 Si-H 键的反应活性较高, 在特定条件下可以发生水解、醇解、缩合偶联反应等^[12-14]. 在这些反应过程中, 部分 Si-N、N-H 和 Si-H 键会发生断裂, 并形成 -Si-N- 和 -Si-O- 重复单元, 导致聚硅氮烷在固化过程中发生结构上的转变, 即由 -Si-N- 线性链状结构转化为以 -Si-N- 和 -Si-O- 为重复单元的三维网状结构^[15-17]. 研究发现, 聚硅氮烷在潮湿环境中可通过水解缩合反应实现交联^[18], 然而其侧基为惰性或低反应性基团时湿气固化速度极低, 往往需要借助外部条件(如高温或催化剂)加速反应^[19].

近年来, 硅烷偶联剂的独特功能引起广泛关注, 其分子中兼具可水解的烷氧基团与有机反应性官能团(如胺基), 既能与基材表面羟基形成共价键, 又能通过官能团反应参与聚硅氮烷的交联网络构建^[4]. 这一特性为同步实现聚硅氮烷的室温快速固化与界面强化提供了新思路.

本研究以有机聚硅氮烷(OPSZ)为主体材料, 通过反应接枝硅烷偶联剂 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH-550), 制备一种室温湿气快速固化的有机聚硅氮烷(OPSZ/KH-550). 利用红外光谱、核磁共振氢谱、热重分析仪、示差扫描量热仪、铅笔硬度仪、接触角测量仪以及盐雾试验等测试手段, 阐明硅烷偶联剂对聚硅氮烷固化机理和涂层性能的影响机理.

1 实验部分

1.1 原料

含氢聚硅氮烷 OPSZ (自制, XSC-N2501), 硅烷偶联剂 KH-550 (山东海偶有机硅科技有限公司, 98%), 乙酸丁酯(上海麦克林生化科技股份有限公司, 99.5%), 无水乙醇(上海麦克林生化科技股份有限公司, 99.8%), 丙酮(国药集团化学试剂有限公司, 99.5%), 去离子水(自制), 正十六烷(上海迈瑞尔生化科技有限公司, 98%).

1.2 聚硅氮烷树脂的合成

将 OPSZ 和 KH-550 按照 1/0.5、1/1、1/1.5、1/2、1/3、1/4 的摩尔比分别混合均匀, 在氮气氛围下将温度升至 70 °C, 充分搅拌, 反应至无气泡产生. 冷却至室温, 得到无色透明的液体 OPSZ/KH-550, 根据 OPSZ 和 KH-550 的摩尔比, 分别命名为: OPSZ/KH550(1/0.5)、OPSZ/KH550(1/1)、

OPSZ/KH550(1/1.5)、OPSZ/KH550(1/2)、OPSZ/KH550(1/3)、OPSZ/KH550(1/4). 核磁共振氢谱 (¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃, δ): 0~0.35 (Si-CH₃), 0.45~1.05 (N-H, CH₂), 1.23 (CH₃), 1.60 (CH₂), 2.65~2.80 (CH₂), 3.78~3.86 (O-CH₂), 4.30~4.70 (Si-H). 傅里叶变换红外光谱(FTIR): 3400 cm⁻¹ (N-H 伸缩振动峰), 2950 cm⁻¹ (C-H 伸缩振动峰), 2160 cm⁻¹ (Si-H 伸缩振动峰), 1260 cm⁻¹ (Si-CH₃ 伸缩振动峰), 1120 cm⁻¹ (Si-OEt 伸缩振动峰), 900 cm⁻¹ (Si-N 伸缩振动峰).

1.3 涂层制备

以 OPSZ/KH-550 为溶质, 乙酸丁酯为溶剂, 配制不同浓度梯度(40 wt%、50 wt%、60 wt%、70 wt%)的溶液. 将溶液以 500 r/min 转速旋涂在 304 不锈钢基底或铝基底(20 mm × 20 mm × 0.5 mm)上, 再将其放入湿度为 80% 的恒湿箱中进行室温湿气固化, 制备 OPSZ/KH-550 涂层.

1.4 测试与表征

核磁共振氢谱(¹H-NMR): 采用瑞士 Bruker 公司 AVANCE III 400 MHz 核磁共振谱仪测定, 以氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂.

傅里叶变换红外光谱(FTIR): 采用美国 Thermo 公司 NICOLET 6700 红外光谱仪分析, 测试条件为波数范围 4000~400 cm⁻¹, 扫描 32 次, 分辨率 4 cm⁻¹.

热重分析(TG): 采用德国耐驰公司 STA449F5 热重分析仪测定, 测试条件: 样品质量 3~5 mg, 氩气或空气气氛(50 mL/min), 升温速率 10 °C/min.

示差扫描量热分析(DSC): 使用美国 TA 公司 DSC250 示差扫描量热仪测定, 测试条件: 氮气气氛(50~100 mL/min), 升温速率 5 °C/min, 温度 25~300 °C.

附着力测试: 依据 ASTM D3359 标准(Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test), 采用划格法评估涂层附着力. 使用刀具制备 1 mm 间距的 10 × 10 方格, 施加标准胶带后剥离, 通过光学显微镜观察剥落情况进行等级评定.

铅笔硬度测试: 依据 ASTM D3363 标准(Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test), 使用鑫衡森仪器设备公司 XHS-DDQ-Y3 自动铅笔硬度仪测定, 负载 750 g, 划痕距离 1 cm.

接触角测试: 采用上海选准仪器有限公司 SZ-CAMC33 接触角测量仪测定水接触角(去离子

水)和油接触角(正十六烷),测试液体体积5 μL ,测量3次取平均值,采用椭圆法($\theta < 90^\circ$)或圆环法($\theta \geq 90^\circ$)计算.

中性盐雾测试:在盐雾试验箱中进行,测试条件:5%的NaCl溶液(pH=6.5~7.2),通过定期观察涂层表面起泡、锈蚀等腐蚀形貌,评估其耐腐蚀性能.

2 结果与讨论

2.1 OPSZ/KH-550结构表征

OPSZ/KH-550系列快速固化聚硅氮烷通过OPSZ与KH-550按照不同摩尔比反应制备(图1).该反应是可逆反应,反应生成OPSZ/KH-550系列化合物和小分子氨气,反应体系通过加热促进

小分子氨气的挥发,从而使反应持续向生成OPSZ/KH-550的方向进行,直到无气体放出结束反应.随着KH-550添加量的增加,核磁氢谱中 CH_3 ($\delta=1.23$)和 CH_2 ($\delta=3.78\sim 3.86$)的峰面积比逐渐增大(图2(a)),表明结构中乙氧基含量不断上升.N-H出峰位置被 CH_2 包裹,且低化学位移一侧极强的 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 峰也会影响N-H的积分,故无法计算出准确的接枝量.同时,红外光谱显示, $\text{Si}-\text{OEt}$ 的特征峰(1120 cm^{-1})强度增强,而N-H的特征峰(3400 cm^{-1})减弱(图2(b)),进一步证实乙氧基含量增加和氮氢减少.这些结果共同证明KH-550成功反应接枝到OPSZ分子结构中,而非物理混合.

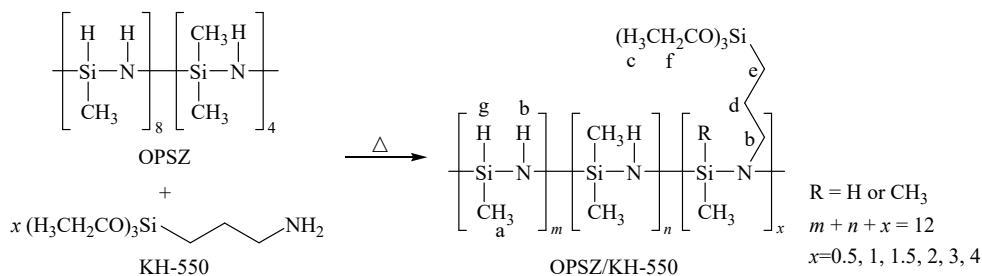


Fig. 1 Synthesis of OPSZ/KH-550.

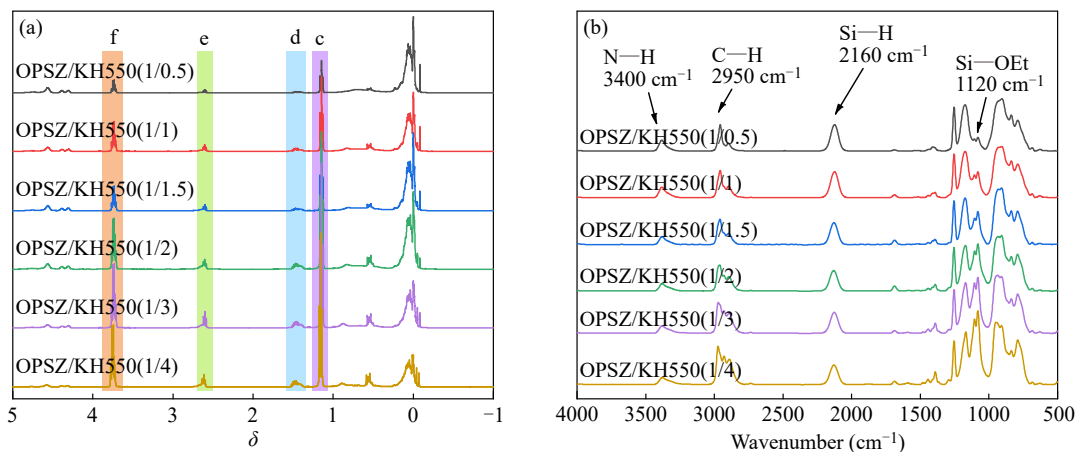


Fig. 2 (a) $^1\text{H-NMR}$ and (b) FTIR spectra of OPSZ/KH-550.

2.2 KH-550接枝量对热力学性质的影响

聚硅氮烷树脂在高温热解过程中,会经历从有机物到无机物的转变,同时伴随着热量释放和质量变化.采用TG和DSC对OPSZ/KH-550的热力学性质进行表征.在空气氛围下,TG失重曲线主要包括两个阶段:300 $^\circ\text{C}$ 以前,主要是分子结构氧化重排及小分子燃烧挥发;400~600 $^\circ\text{C}$ 为无机化过程导致的分子裂解挥发;600 $^\circ\text{C}$ 以后基

本没有失重,KH-550添加量越大,残重越低,这是由于KH-550提供的交联基团只起提高固化速度的作用,加热到一定温度后会挥发逸散,从而降低残重(图3(a)).整个加热过程中,失重主要集中在300 $^\circ\text{C}$ 以前,随着KH-550含量增加,这部分失重由17 wt%升至62 wt%,是最主要的失重变化阶段.在该温度下,C-C键和C-N键发生断裂,导致了KH-550部分几乎完全逸散.

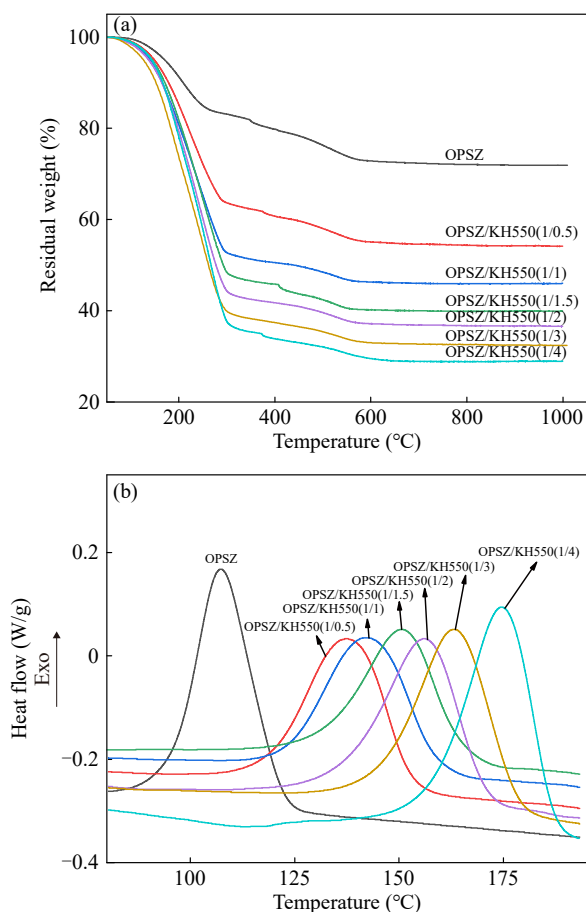


Fig. 3 (a) TG and (b) DSC thermograms of OPSZ/KH-550.

400~600 °C失重较少, 失重是硅甲基和氢原子的氧化产生的 CO_2 、 CO 和 H_2O , 主要来源是主链聚硅氮烷部分, 不同KH-550含量的聚硅氮烷失重基本相同, 这是由于KH-550提供的交联基团增加了高分子主链之间的距离, 小分子低温下就可以完成比较完全的逸散^[20]. 在氮气氛围下, DSC曲线在137~174 °C处出现一个吸热峰, 随着KH-550添加量的增加, 该吸热峰对应的固化温度逐渐升高(图3(b)). 这表明KH-550对OPSZ分子链的接枝作用梯度增强. KH-550分子结构中的烷氧基团能够提供更多的活性交联位点, 在固化过程中与聚硅氮烷体系发生反应, 显著提高交联密度. 这种增强的交联网络使分子链排列更加紧密, 分子间作用力增强, 会有效提升涂层的相关性能.

2.3 KH-550接枝量对固化时间的影响

为探究KH-550对OPSZ/KH-550固化动力学的调控机制, 采用FTIR实时监测涂层固化过程中Si-H (2100 cm^{-1})、Si-OEt (1120 cm^{-1})和Si-N (900 cm^{-1})特征峰的强度变化, 通过半定

量分析官能团转化率来确定最优固化时间. 随着固化反应的进行, 交联程度提高, 反应越来越困难, Si-N键及Si-OEt键反应位阻大于Si-H键, Si-N键及Si-OEt键不继续反应交联时, Si-H键仍继续反应. Si-CH₃键不参与固化反应, 可作为内标参考. 同时, 在FTIR图谱中Si-H与Si-CH₃基团具有明显的特征吸收峰, 便于准确识别与半定量分析. 因此选择Si-H与Si-CH₃特征峰强度比作为固化反应进程的定量评价指标. 图4显示了室温80%湿度下不同时间的OPSZ/KH550(1/2)涂层的FTIR光谱. Si-CH₃峰几乎不变, Si-H、N-H和Si-N峰强度不断减弱, 并伴随着Si-O吸收峰出现并不断增强, 表明OPSZ/KH550(1/2)结构中的Si-H键和Si-N键发生水解反应生成Si-OH, Si-OH再进一步发生缩合反应生成Si-O-Si键(图5).

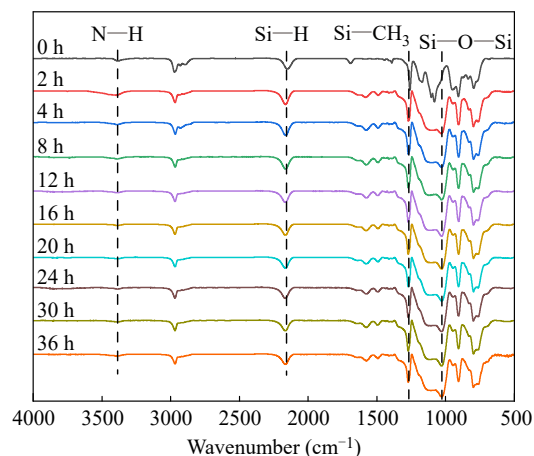


Fig. 4 FTIR spectra of OPSZ/KH550(1/2) cured at room temperature with moisture.

在同一固化时间下不同比例OPSZ/KH-550涂层样品的FTIR光谱中(图6(a))可以看出, 随着KH-550的比例不断提高, Si-O-Si结构的生成速度加快. 不同比例OPSZ/KH-550涂层样品完全固化实验结果如图6(b)所示, 未接枝KH550固化进程较为缓慢, 大约需要15天才能完全结束, 这在一定程度上限制了其在实际应用中的时效性和高效性. OPSZ/KH-550体系固化时间出现了显著降低, 最快可缩短至8 h. 这一优点使其在多个领域展现出广泛应用前景.

2.4 OPSZ/KH-550涂层性能

2.4.1 铅笔硬度和附着力

对OPSZ/KH550(1/2)不同浓度的304不锈钢

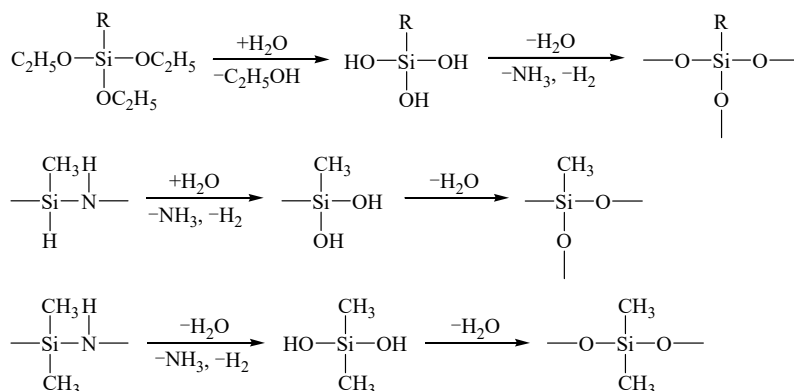


Fig. 5 Curing mechanism of OPSZ/KH550.

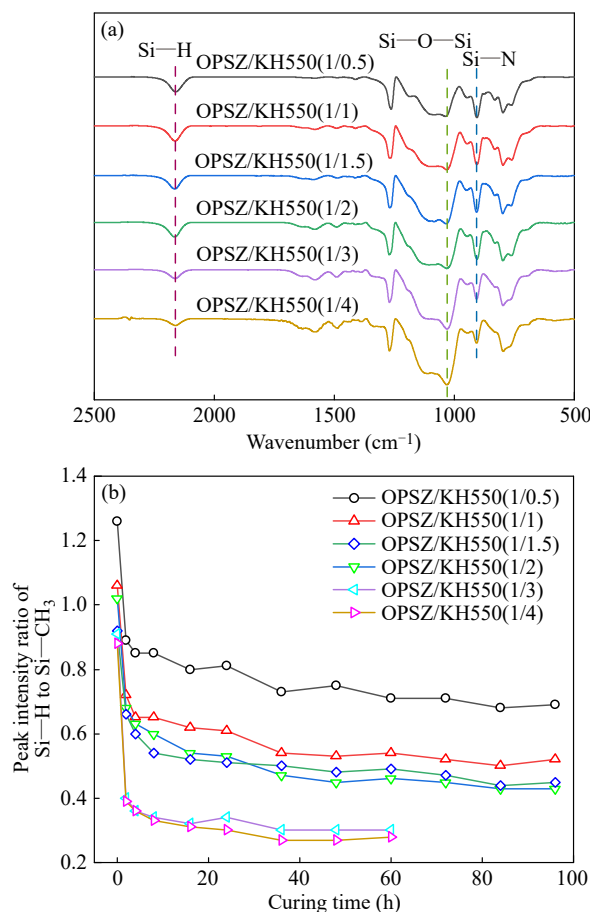


Fig. 6 (a) FTIR spectra of OPSZ/KH-550 cured at room temperature with moisture and (b) room temperature moisture curing time of OPSZ/KH550.

基底旋涂涂层进行铅笔硬度和附着力测试, 其结果如表 1 所示. 随着 OPSZ/KH550(1/2) 质量分数的升高, 涂层的铅笔硬度和附着力未发生明显改变, 分别维持在 7H 和 5B. 涂层厚度不断上升, 从 1.2 μm 提升至 3.1 μm . 以上结果证明 OPSZ/KH-550 浓度只影响涂层厚度, 不影响力学性能.

对不同比例 OPSZ/KH-550 的 304 不锈钢基底

Table 1 Pencil hardness, adhesion and film thickness of OPSZ/KH550(1/2) coatings.

Content of OPSZ/KH550(1/2)	Pencil hardness	Adhesion	Thickness
40 wt%	7H	5B	1.2 μm
50 wt%	7H	5B	2.1 μm
60 wt%	7H	5B	2.4 μm
70 wt%	7H	5B	3.1 μm

涂层进行铅笔硬度和附着力测试, 其结果如表 2 所示. KH-550 含量的增大, 涂层的铅笔硬度由 5H 提升至 7H, 附着力维持在 5B. 这是因为涂层中 KH-550 含量的升高, 涂层内部形成 Si-O-Si 网状结构增多, 提高了涂层的交联程度, 赋予了涂层较好的力学性能. 基材表面存在的羟基与 OPSZ/KH-550 中的 Si-N、Si-OEt 键均发生反应形成 Si-O 共价键, 赋予了 OPSZ/KH-550 涂层优异的附着力^[21,22].

Table 2 Pencil hardness and adhesion of OPSZ and OPSZ/KH-550 coatings.

Sample	Pencil hardness	Adhesion
OPSZ	5H	5B
OPSZ/KH550(1/0.5)	6H	5B
OPSZ/KH550(1/1)	6H	5B
OPSZ/KH550(1/1.5)	7H	5B
OPSZ/KH550(1/2)	7H	5B
OPSZ/KH550(1/3)	7H	5B
OPSZ/KH550(1/4)	7H	5B

2.4.2 表面浸润性

对不同比例 OPSZ/KH-550 的 304 不锈钢基底涂层的浸润性进行评价, 其结果如表 3 所示. OPSZ 涂层的水接触角为 106°, 油接触角为 23°.

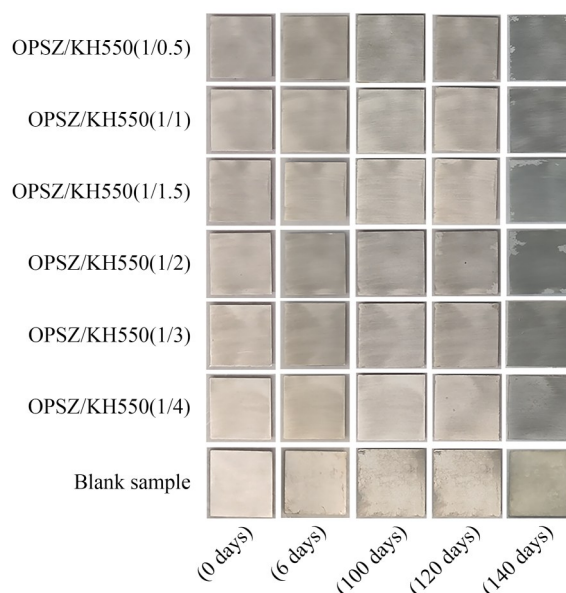
Table 3 Static water/oil contact angles of OPSZ and OPSZ/KH-550 coatings.

Sample	Water contact angle	Oil contact angle
OPSZ	106°	23°
OPSZ/KH550(1/0.5)	110°	22°
OPSZ/KH550(1/1)	110°	20°
OPSZ/KH550(1/1.5)	111°	21°
OPSZ/KH550(1/2)	110°	20°
OPSZ/KH550(1/3)	110°	21°
OPSZ/KH550(1/4)	111°	22°

OPSZ/KH-550 涂层的水接触角提高到 110° 左右, 油接触角变化不大, 随着 KH-550 含量提高, 其水接触角无明显变化. 当 KH-550 含量达到一定水平后, 表面性质趋于稳定, 继续增加含量不会显著提升接触角. 这一现象表明, 针对 OPSZ/KH-550 涂层的表面浸润性, KH-550 的影响存在一个浓度范围, 超过该范围后, 接触角的提升效果不再显著.

2.4.3 抗腐蚀性

将不同比例 OPSZ/KH-550 的 60 wt% 溶液旋涂在铝基底上形成涂层, 涂层厚度介于 2~3 μm 之间, 采用中性盐雾试验评估涂层的耐腐蚀性能, 实验结果如图 7 所示. 铝基底空白样品在 6 天后发生腐蚀, 而涂层样品在 120 天后出现局部脱落, 140 天后脱落面积显著增大. 这是因为在氯离子(Cl⁻)渗透作用下, 涂层微孔和裂纹成为 Cl⁻ 扩散通道, 导致 Cl⁻ 在涂层/铝基体界面富集. 由于 Cl⁻ 的强腐蚀性, 与铝基体接触后引发阳极氧化反应和阴极氧还原反应, 形成电化学腐蚀电池. Cl⁻ 不仅加速铝基体腐蚀, 还会通过生成可溶性氯化物破坏表面氧化层, 降低涂层结合力. 当 Cl⁻ 在基体表面局部区域达到临界浓度时, 会诱发点蚀形核并扩展, 最终导致涂层剥落失效^[23,24]. 聚硅氮烷通过水解缩合反应形成 -Si-O- 和 -Si-N- 有机-无机杂化交联网络结构, 其致密的特性可有效阻隔 Cl⁻ 渗透^[25]. 此外, 该涂层在湿气环境中可发生表面的二次交联反应, 实现微裂纹自修复, 从而延缓腐蚀进程, 提升涂层使用寿命. 涂层从边缘部分开始脱落, 中间部分附着力

**Fig. 7** Neutral salt spray tests of OPSZ/KH-550 aluminum substrate coatings.

保持 5B, 仍保持较好的抗腐蚀性. 基底侧边并未进行涂层防护, 这可能是导致涂层部分脱落的主要原因, 而涂层中间部分并未发生脱落, 附着力较强, 证明该涂层具有优异的抗腐蚀性.

3 结论

以有机聚硅氮烷为基础树脂, 使用 KH-550 进行修饰, 制备了一种室温湿气快速固化的有机聚硅氮烷涂层材料体系, 并系统研究了 KH-550 接枝量对涂层结构和性能的影响. 固化后的涂层呈现 -Si-N- 和 -Si-O- 重复单元混合的交联网状结构, 随着 KH-550 含量增加, 交联密度显著提高, 这种结构转变显著提升了涂层的相关性能. 同时, KH-550 显著促进室温湿气固化反应动力学, 固化时间随其含量增加得到大幅度缩短, 最快 8 h 就可以实现涂层完全固化. OPSZ/KH-550 涂层展现出优异的综合性能, 铅笔硬度达 7H, 附着力为 5B, 水接触角达 110°, 中性盐雾环境中抗腐蚀效果持续 120 天. 本研究验证了聚硅氮烷在快速固化涂层领域的应用潜力, 对进一步探索该聚硅氮烷涂层体系的多功能化设计 and 应用前景拓宽提供了重要参考.

REFERENCES

- Barroso, G.; Li, Q.; Bordia, R. K.; Motz, G. Polymeric and ceramic silicon-based coatings-a review. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(5), 1936-1963.

- 2 Zhan, Y.; Li, W.; Grottenmüller, R.; Minnert, C.; Krasemann, T.; Wen, Q. B.; Riedel, R. Rapid curing of polysilazane coatings at room temperature *via* chloride-catalyzed hydrolysis/condensation reactions. *Prog. Org. Coat.*, **2022**, 167, 106872.
- 3 张宗波, 罗永明, 徐彩虹. 聚硅氮烷基耐高温涂层材料. *涂料技术与文摘*, **2014**, 35(8), 28–32.
- 4 赵金榜. 聚硅氮烷的制备及其在涂料中的应用实例. *上海涂料*, **2015**, 53(4), 24–28.
- 5 李强, 王业飞, 陈密发, 张楚晗, 陈五花. 聚硅氮烷涂层用于改性注塑管耐腐蚀抗堵塞性能可行性研究. *涂料工业*, **2023**, 53, 13–20.
- 6 Lu, S. W.; Shao, J. P.; Martin, D. C.; Li, Z. L.; Schwendeman, I. G. Commercialization of Sol-gel based transparent functional coatings. *J. Sol Gel Sci. Technol.*, **2018**, 87(1), 105–112.
- 7 Le Bail, N.; Benayoun, S.; Toury, B. Mechanical properties of Sol-gel coatings on polycarbonate: a review. *J. Sol Gel Sci. Technol.*, **2015**, 75(3), 710–719.
- 8 Choi, G. M.; Jin, J.; Shin, D.; Kim, Y. H.; Ko, J. H.; Im, H. G.; Jang, J.; Jang, D.; Bae, B. S. Flexible hard coating: glass-like wear resistant, yet plastic-like compliant, transparent protective coating for foldable displays. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(19)1700205.
- 9 Wei, D. D.; Liao, B.; Yong, Q. W.; Wang, H. Y.; Li, T.; Huang, J. H.; Pang, H. Castor oil-based waterborne hyperbranched polyurethane acrylate emulsion for UV-curable coatings with excellent chemical resistance and high hardness. *J. Coat. Technol. Res.*, **2019**, 16(2), 415–428.
- 10 Chang, C. C.; Chen, L.; Cheng, L. P. Preparation of UV-cured spironaphthooxazine/silica/polyacrylate photochromic hard coatings on plastic substrates. *J. Coat. Technol. Res.*, **2018**, 15(2), 325–332.
- 11 Müller, S.; de Hazan, Y.; Penner, D. Effect of temperature, humidity and aminoalkoxysilane additive on the low temperature curing of polyorganosilazane coatings studied by IR spectroscopy, gravimetric and evolved gas analysis. *Prog. Org. Coat.*, **2016**, 97, 133–145.
- 12 Zhan, Y.; Grottenmüller, R.; Li, W.; Javaid, F.; Riedel, R. Evaluation of mechanical properties and hydrophobicity of room-temperature, moisture-curable polysilazane coatings. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(21), 50469.
- 13 Marceaux, S.; Bressy, C.; Perrin, F. X.; Martin, C.; Margailan, A. Development of polyorganosilazane-silicone marine coatings. *Prog. Org. Coat.*, **2014**, 77(11), 1919–1928.
- 14 Fedel, M.; Rossi, S.; Deflorian, F. Polymethyl (hydro)/polydimethylsilazane-derived coatings applied on AA1050: effect of the dilution in butyl acetate on the structural and electrochemical properties. *J. Coat. Technol. Res.*, **2019**, 16(4), 1013–1019.
- 15 孙晨薇, 王丹, 邹铭, 徐彩虹, 张宗波, 陈文义. 聚硅氮烷防护涂层材料的研究进展. *涂料工业*, **2021**, 51(9), 81–88.
- 16 鲍艳, 付娆. 聚硅氧烷在金属防腐领域的研究进展. *精细化工*, **2023**, 40(8), 1636–1644.
- 17 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. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5(17), 8329–8336.
- 18 Dargère, N.; Bounor-Legaré, V.; Boisson, F.; Cassagnau, P.; Martin, G.; Sonntag, P.; Garois, N. Hydridosilazanes hydrolysis-condensation reactions studied by ^1H and ^{29}Si liquid NMR spectroscopy. *J. Sol Gel Sci. Technol.*, **2012**, 62(3), 389–396.
- 19 Bauer, F.; Decker, U.; Dierdorf, A.; Ernst, H.; Heller, R.; Liebe, H.; Mehnert, R. Preparation of moisture curable polysilazane coatings Part I. Elucidation of low temperature curing kinetics by FT-IR spectroscopy. *Prog. Org. Coat.*, **2005**, 53(3), 183–190.
- 20 张潇, 陈建军, 李晓鸿, 张梦娜, 陆俊冲. 聚硅氮烷热裂解过程中的有机-无机转化特性. *浙江理工大学学报(自然科学)*, **2025**, 50(1), 34–41.
- 21 Barroso, G.; Döring, M.; Horcher, A.; Kienzle, A.; Motz, G. Polysilazane-based coatings with anti-adherent properties for easy release of plastics and composites from metal molds. *Adv. Mater. Interfaces*, **2020**, 7(10), 1901952.
- 22 Amouzou, D.; Fourdrinier, L.; Maseri, F.; Sporcken, R. Formation of Me-O-Si covalent bonds at the interface between polysilazane and stainless steel. *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, 320, 519–523.
- 23 Li, N.; Man, C.; Wei, J. J.; Yao, J. Z.; Dong, C. F. Corrosion and surface electrochemical behaviors of aluminum alloy 2A12-T3 during long-term exposure at dry-hot climate of Turpan (China). *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2019**, 14(2), 1163–1177.
- 24 Liu, P.; Hu, L. L.; Zhang, Q. H.; Yang, C. P.; Yu, Z. S.; Zhang, J. Q.; Hu, J. M.; Cao, F. H. Effect of aging treatment on microstructure and corrosion behavior of Al-Zn-Mg aluminum alloy in aqueous solutions with different aggressive ions. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2021**, 64, 85–98.
- 25 Fedel, M.; Rodríguez Gómez, F. J.; Rossi, S.; Deflorian, F. Characterization of polyorganosilazane-derived hybrid coatings for the corrosion protection of mild steel in chloride solution. *Coatings*, **2019**, 9(10), 680.

Research Article

Synthesis and Coating Performance of Rapid Room Temperature Moisture Curing Polysilazane

Yong-chao Niu^{1,2,3}, Tian-hao Li^{2,3*}, Ying Lu^{2,3}, Li-jie Liu^{2,3}, Bo Yu⁴, Zhen-yu Wen⁴,
Bang-you He⁴, Jun Chen¹, Yu-jie Song^{2,3*}

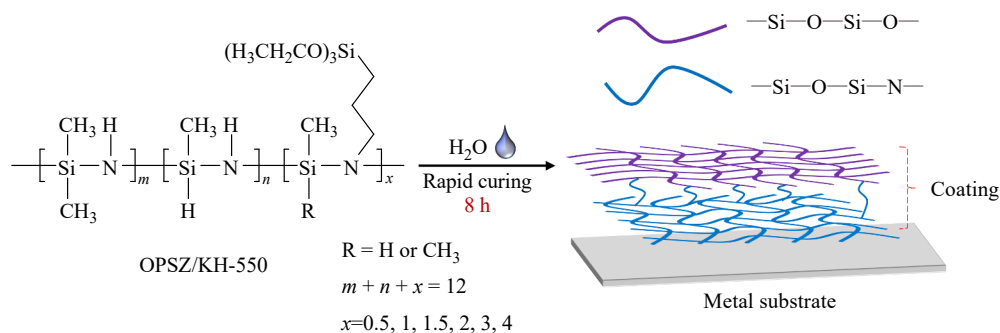
⁽¹⁾School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000)

⁽²⁾Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201)

⁽³⁾Qianwan Institute of CNITECH, Ningbo 315336)

⁽⁴⁾Zhejiang X-SiliCon Advanced Materials Co., Ltd., Quzhou 324000)

Abstract Polysilazane coatings exhibit high crosslinking density, strong adhesion, good anti-aging and anti-permeation performances due to its unique $-\text{Si}-\text{N}-$ main chain structure. However, the coating process of high-temperature curing and prolonged curing time limits its practical applications. The development of high-performance coatings capable for rapid room-temperature moisture curing is importance for adapting to diverse substrates and expanding application scenarios. In this work, organic polysilazane coating materials (OPSZ/KH-550) with rapid room temperature moisture curing properties were prepared by chemically modifying organic polysilazane (OPSZ) with 3-aminopropyltriethoxysilane (KH-550). The curing processes were monitored and analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimeter (DSC). By analyzing the relative contents of $\text{Si}-\text{H}$ groups using methyl as an internal standard, the progression of the curing reaction was evaluated. Experimental results demonstrated that the introduction of KH-550 accelerated the hydrolysis and condensation reactions of OPSZ in moisture environment, which could significantly enhance the curing rate of the coatings. The complete curing time could be reduced to as short as 8 h. During the curing process, the $\text{Si}-\text{H}$, $\text{Si}-\text{N}$ and $\text{Si}-\text{OEt}$ bonds initially underwent hydrolysis reactions to form $\text{Si}-\text{OH}$ groups. Subsequently, these $\text{Si}-\text{OH}$ groups participated in condensation reactions to generate $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ bonds, ultimately forming a hybrid crosslinked network structure containing both $-\text{Si}-\text{N}-$ and $-\text{Si}-\text{O}-$ bonds. With the increase of KH-550 contents, the crosslinking density improved, leading to better mechanical properties. The cured OPSZ/KH-550 coating showed good comprehensive performance characteristics, including high hardness, strong adhesion, hydrophobicity, and corrosion resistance. These properties endow the rapid room temperature moisture curing polysilazane coating materials with wild application prospects in the field of protective coatings.



Keywords Polysilazane, Moisture curing, Rapid curing, Crosslinked network structure, High performance coating

* Corresponding authors: Tian-hao Li, E-mail: litianhao2057@nimte.ac.cn

Yu-jie Song, E-mail: songyujie@nimte.ac.cn