

304 不锈钢表面全氟聚醚磷酸涂层的制备与性能研究

张 焯^{1*}, 潘成军², 陈 林², 刘 洋¹, 赵 恒¹

(1. 中国石化润滑油有限公司, 北京 100085; 2. 深圳大学材料学院, 广东 深圳 518060)

摘要:为改善 304 不锈钢表面的防护性能,以 K 型全氟聚醚醇为原料,成功制备了高纯度的全氟聚醚磷酸。使用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和核磁共振氢谱(¹H-NMR)对原料及目标产物的化学结构进行表征,采用喷涂工艺在 304 不锈钢基材表面构筑全氟聚醚磷酸涂层,能量色散 X 射线谱(EDS)测试表明该聚合物分子在基材表面分散均匀。接触角测试结果表明,全氟聚醚磷酸涂层能有效地提高 304 不锈钢基材表面的拒液性,且基材表面附着的油性笔墨可由无尘布直接擦拭清除。负载 1 000 g 条件下,该涂层经牛仔布循环摩擦 1 000 次后,其水接触角仍维持在 100°以上,表现出良好的机械耐磨稳定性。此外,该涂层还具备优良的耐酸性与耐盐腐蚀性,但是由于磷酸基团特性,该涂层在碱性环境中容易发生性能失效。

关键词:全氟聚醚;磷酸;接触角;304 不锈钢;功能涂层

中图分类号:TE6;TG174.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S1-0223-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.037

Preparation and performance study of perfluoropolyether phosphate coating on 304 stainless steel surface

ZHANG Ye^{1*}, PAN Cheng-jun², CHEN Lin², LIU Yang¹, ZHAO Heng¹

(1.Sinopec Lubricant Company, Beijing 100085, China;

2.College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract:To enhance the protective properties of 304 stainless steel surfaces, high-purity perfluoropolyether phosphate was successfully synthesized using K-Type perfluoropolyether alcohol as the precursor. The chemical structures of the precursor and target product were characterized via FT-IR and ¹H-NMR. The perfluoropolyether phosphate coating was deposited on 304 stainless steel substrates through a spray-coating technique, and EDS analysis confirmed the uniform dispersion of polymer molecules on the substrate surface. Contact angle measurements indicated that the coating significantly improved the surface liquid repellency of 304 stainless steel; furthermore, oil-based ink stains adhering to the coating surface could be readily removed by wiping with a cleanroom wipe, demonstrating excellent antifouling performance. Under a 1000 g load, the water contact angle of the coating remained above 100° following 1000 cycles of rubbing with denim fabric, reflecting superior mechanical wear stability. The coating also possesses outstanding acid and salt resistance; nevertheless, attributed to the intrinsic properties of phosphate groups, it tends to undergo performance deterioration in alkaline media.

Key words:perfluoropolyether; phosphate; contact angle; 304 stainless steel; functional coatings

全氟聚醚(Perfluoropolyether,简称PFPE)是一种主链上只含有C、O、F原子和重复醚键的中低分子量聚合物^[1-2],因其独特的分子结构具有极低的表面张力(11~22 mN/m)^[3],并且具备优异的化学稳定性、润滑性、良好的疏水疏油性等特性^[4-8]。基于上述特性,PFPE相关衍生物可作为功能涂层被广泛应用于石英玻璃^[9-10]、棉织物^[11-12]和钢铁^[13-14]等不同基材表面。

根据制备方法和采用的单体原料不同,PFPE一般可以分为4种类型,即K型、Y型、Z型和D型^[15-16]。其中K型和Y型为支链型PFPE,D型和Z型为直链型PFPE^[17]。K型PFPE以六氟环氧丙

烷(HFPO)为原料,氟离子为催化剂,通过阴离子聚合得到,K型PFPE制备成本低,高温稳定性强^[18],其相关衍生物是制备功能涂层的优选材料。

304不锈钢因其优异的加工性能和良好的韧性,在汽车制造、机械设备、食品加工及医疗器械等工业领域被广泛应用^[19]。然而,为了确保其在遭受雨水、沙子、冰等侵蚀的情况下能够长期使用,使用功能化涂层对其进行表面修饰是必不可少的^[20]。本研究以分子量为2 350的K型全氟聚醚醇(PFPE-OH)为原料,通过两步法合成了高纯度的全氟聚醚磷酸(PFPE-PO₃H₂),采用氟溶剂将其配制成涂覆液,喷涂于304不锈钢上,研究了该涂层的拒液性、

收稿日期:2026-01-08;修回日期:2026-03-10

作者简介:张焯(2000-),女,硕士,助理工程师,研究方向为含氟润滑材料的研究与开发,通讯联系人,zhangy41378.lube@sinopec.com。

防污性、机械耐磨稳定性和耐腐蚀性,最终得到了一种适用于 304 不锈钢的新型 PFPE 防护涂层。

1 试验和方法

1.1 实验试剂

K 型 PFPE-OH (分子量为 2 350) 和间二三氟甲苯由郑州阿尔法化学股份有限公司生产;四溴化碳、三苯基膦、无水氯化铝、亚磷酸三乙酯由上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;超干四氢呋喃由安徽泽升科技股份有限公司生产。

1.2 实验仪器

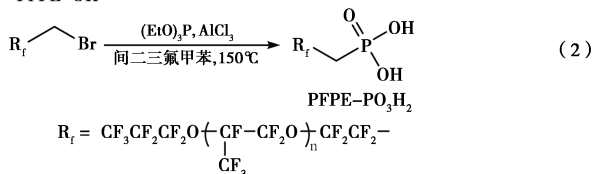
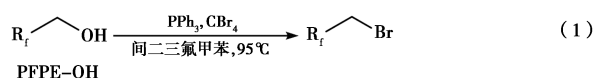
加热磁力搅拌器、旋转蒸发仪,德国 IKA 生产;电热鼓风干燥箱 (9037A),上海精宏科学工业有限公司生产;电子天平 (ES-E120BII),天津达特电子传感技术有限公司生产;循环水式真空泵 (SHB-III),郑州长城科工贸有限公司生产;机械真空泵 (G-25)、真空干燥皿 (VOM-1000A),日本 Eyela 仪器有限公司生产。

1.3 全氟聚醚溴代中间体的制备

将 K 型 PFPE-OH (1 eq, 10 mmol, 20.00 g) 和间二三氟甲苯 (80 g) 置于烧瓶中,搅拌使其充分溶解,随后称取四溴化碳 (4 eq, 40 mmol, 13.26 g) 溶解于超干四氢呋喃 (20 mL) 中,并将其转移至烧瓶中。再称取三苯基膦 (PPh₃, 3.5 eq, 35 mmol, 9.18 g) 溶解于超干四氢呋喃 (20 mL),使用注射器将其缓慢转移至烧瓶中,在 95℃ 下回流反应 12 h,萃取提纯得到透明液态全氟聚醚溴代中间体 (10.43 g, 产率为 52.15%),反应见式 (1)。

1.4 全氟聚醚磷酸 (PFPE-PO₃H₂) 的制备

氮气环境下,在烧瓶中将无水氯化铝 (1 eq, 5 mmol, 0.67 g) 溶解于超干四氢呋喃 (10 mL) 中,随后取 10 g 前述产物 (1 eq, 5 mmol) 溶解于间二三氟甲苯 (10 mL) 中,使用注射器将该溶液缓慢转移至烧瓶中,再称取亚磷酸三乙酯 (20 eq, 0.1 mol, 16.60 g) 加入至烧瓶中,在 150℃ 下,回流反应 48 h,萃取减压蒸馏得到透明液态 PFPE-PO₃H₂ (8.42 g, 产率为 84.20%),反应见式 (2)。



1.5 涂层的制备

将 304 拉丝不锈钢板裁剪成 4 cm×8 cm 的长方形,依次采用丙酮、乙醇和去离子水对不锈钢金属材料表面进行 30 min 的超声清洗,置于真空干燥箱中 80℃ 干燥 30 min,随后使用等离子清洗仪在真空环境下对基材进行 20 min 的清洗。将 PFPE-PO₃H₂ 溶解于聚六氟丙烯三聚体中,配制成质量分数为 0.5% 的涂覆剂,置于喷涂机中将其均匀地喷涂于基材表面,置于烘箱 150℃ 烘烤 30 min,取出晾置 2 h。再依次采用聚六氟丙烯三聚体、乙醇清洗基材,室温晾干。流程图如图 1 所示。

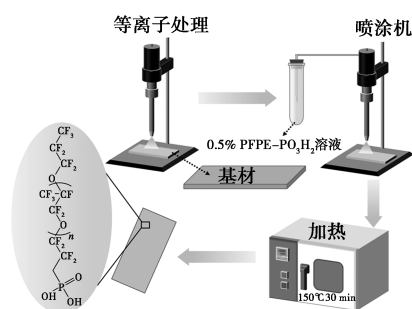


图 1 金属涂层制备流程示意图

1.6 表征与测试

傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析:采用德国 Bruker 傅里叶变换光谱仪对产物进行表征,溴化钾压片,分析范围为 300~4 000 cm⁻¹。

核磁共振氢谱 (¹H NMR) 分析:采用德国 Bruker ADVANCE III-500 核磁共振仪对产物结构进行测试,CF₃COOD 为溶剂,内标为 TMS。

表面状态分析:采用美国 FEI 公司的附有能谱分析仪 (EDS) Quanta 200 FEG 型扫描电子显微镜对样品的表面进行形貌观察以及微区成分分析。

静态接触角分析:采用德国 Dataphysics/OCA25 接触角测定仪对涂层表面不同液体的静态接触角进行测试,测试温度为 25℃,液滴体积为 5 μL,在平面内任取 5 个点进行测试,将这 5 个点接触角测试结果的平均值作为该平面的静态接触角值。

涂层的耐磨性测试:采用国产 A20-339 循环往复摩擦机对涂层的耐磨性能进行测试,在负载 1 kg 的条件下,以 60 cycles/min 和 60 mm 的行程进行加速磨损实验,每隔一段固定的循环次数进行一次接触角测试。

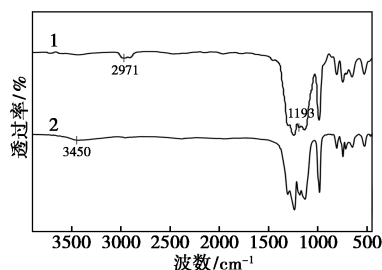
涂层的耐腐蚀性测试:采用饱和氢氧化钙水溶液、pH=2 的盐酸水溶液和饱和食盐水来模拟评估涂层的耐腐蚀性能,将基材样品浸泡在该 3 种溶液

中,每隔 12 h,测试涂层表面接触角。

2 结果与讨论

2.1 PFPE-PO₃H₂ 涂层的结构表征

图 2 展示了 PFPE-PO₃H₂ 及反应原料 K 型 PFPE-OH 的 FT-IR 谱图。通过对比分析可以看出,原料 K 型 PFPE-OH 谱图中 3 450 cm⁻¹ 处为 O—H 的伸缩振动峰。在 PFPE-PO₃H₂ 谱图中,由于 PFPE 主链在 1 100~1 350 cm⁻¹ 处具有强 C—F 伸缩振动峰,与 P=O 的伸缩振动峰(1 150~1 200 cm⁻¹) 发生重叠,因此与原料谱图相比,1 193 cm⁻¹ 处吸收峰的强度较大,且 2 971 cm⁻¹ 处出现了较宽的 P—OH 伸缩振动吸收峰。



1—PFPE-PO₃H₂; 2—PFPE-OH

图 2 原料与产物的 FT-IR 谱图

为了进一步验证产物结构的正确性,图 3 展示了 K 型 PFPE-OH 和 PFPE-PO₃H₂ 的 ¹H NMR 谱图(500 MHz),PFPE-OH 谱图中氢原子的峰位为:δ=4.61~4.68 ppm(m, 2H), a 位置的多重峰为 PFPE-OH 中亚甲基的质子信号峰,谱图结果验证了原料结构正确。PFPE-PO₃H₂ 谱图中氢原子的峰位为:δ=5.21 ppm(dt, J=12.0, 5.9 Hz, 2H)、δ=1.99 ppm(t, J=7.1 Hz, 2H)。多重峰 a 为磷酸基团中羟基上的质子信号峰;多重峰 b 为存在于 PFPE 主链与磷酸基团之间的亚甲基的质子信号峰。测试结果表明产物 PFPE-PO₃H₂ 的结构正确。

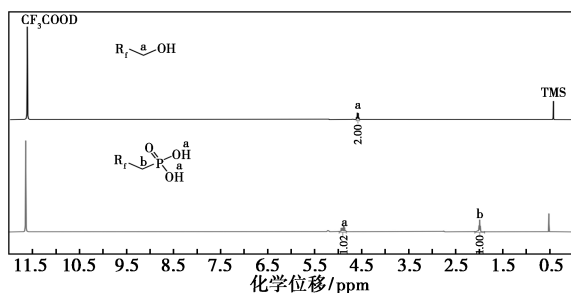
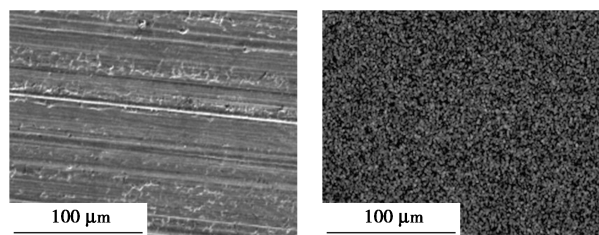


图 3 原料与产物的 ¹H NMR 谱图

2.2 PFPE-PO₃H₂ 涂层的表面状态分析

图 4 为 PFPE-PO₃H₂ 涂层在 304 拉丝不锈钢表

面的 SEM 图以及相同位置的 EDS 元素面分析图。



(a) SEM 图

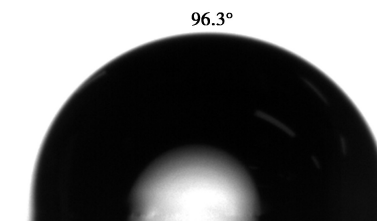
(b) EDS 元素分布图

图 4 涂覆有 PFPE-PO₃H₂ 涂层的 304 不锈钢的 SEM 和 EDS 元素分布图

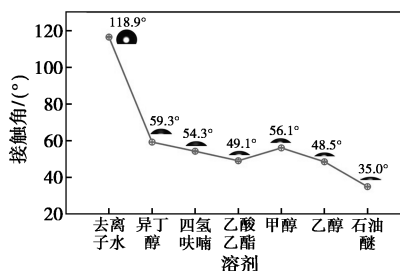
从图 4(a) 的 EDS 元素面分布图可以看出, F 元素(黄色)在整个区域内分布均匀,具有良好的分散性,证明该涂层以均一的状态分布于 304 拉丝不锈钢表面。

2.3 PFPE-PO₃H₂ 涂层的拒液性分析

利用去离子水和实验室常见的有机溶剂的接触角测试 PFPE-PO₃H₂ 涂层的拒液性,结果如图 5 所示。



(a) 去离子水在纯 304 不锈钢表面



(b) 不同溶剂在涂覆有 PFPE-PO₃H₂ 涂层的 304 不锈钢表面

图 5 接触角测试

由图 5(a) 可知,纯 304 不锈钢表面的去离子水接触角仅为 96.3°,将其表面涂覆 PFPE-PO₃H₂ 涂层后,表面的去离子水接触角可升高至 116.4°。据文献[21]报道,即使是对于规则排列且最接近六方堆积的一CF₃ 基团表面,其表面能最低(6.7 mJ/m²),水接触角也仅为 120°左右,因此该 PFPE-PO₃H₂ 涂层具有良好的拒液性。实验发现,常见的有机溶剂在未经改性的纯 304 不锈钢表面呈现铺展状态,接触角趋近于 0°。图 5(b) 展示了实验室常见的有机溶剂在该涂层表面的接触角大小,分析发现液滴在

涂层表面均呈现出收缩状态,这表明 PFPE 独特的分子结构能够赋予 304 不锈钢基材较低的表面能特性,进而提高了其拒液性。

2.4 PFPE- PO_3H_2 涂层的防污性分析

采用油性记号笔在基材表面画线条,观察油墨在基材表面的形状,评估其防污性能。

由图 6 可以观测到,红色油性墨在未经处理的 304 不锈钢表面不收缩,呈线状;在涂覆有 PFPE- PO_3H_2 涂层的基材表面呈现出聚集收缩和断墨的效果。而且涂覆有 PFPE- PO_3H_2 涂层的 304 不锈钢表面在使用无尘布擦拭后基本无残留,呈现出优秀的防污特性。

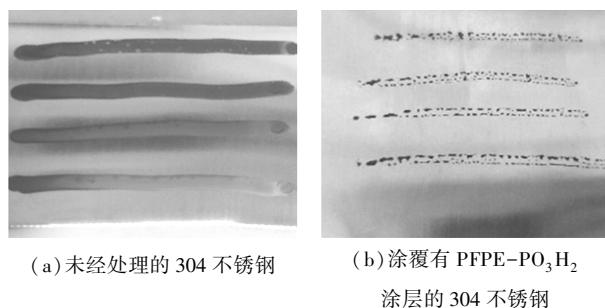


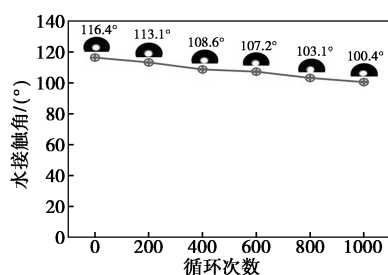
图 6 红色油性记号笔在不同不锈钢表面的效果

2.5 PFPE- PO_3H_2 涂层的机械耐磨稳定性分析

为了测试本研究所制备的 PFPE- PO_3H_2 涂层的机械稳定性,使用循环摩擦机进行机械耐磨稳定性测试。将尺寸为 10 mm×10 mm 的牛仔布牢固黏附至摩擦机的四边形压力头上,作为摩擦副来模拟实际应用中的摩擦条件,每摩擦循环 200 次记录一次涂层表面水接触角数据,数据总结于图 7(b)中。



(a) 循环往复摩擦机示意图



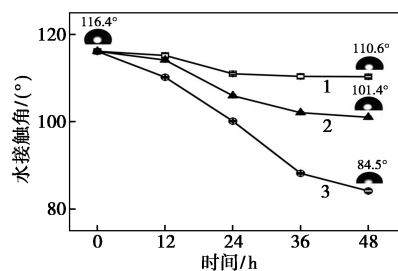
(b) PFPE- PO_3H_2 涂层耐磨测试水接触角折线图

图 7 涂层的耐磨性测试

由图 7 可以看出,随着摩擦次数的增加,PFPE- PO_3H_2 涂层表面的水接触角缓慢减小。摩擦 1 000 次后,水接触角仍然大于 100° ,展现出较好的机械耐磨稳定性。有研究表明^[22],磷酸基团中的氧具有孤对电子,是优良电子给体,与金属离子配位,可作为“桥梁”有效地连接 PFPE 与 304 不锈钢基材,使 PFPE 基聚合物在基材表面发生化学吸附,因而呈现出良好的机械耐磨稳定性。

2.6 PFPE- PO_3H_2 涂层的耐腐蚀性分析

将涂覆有 PFPE- PO_3H_2 涂层的 304 不锈钢分别浸泡在 3 种不同溶液中 48 h,每隔 12 h 取出,使用乙醇冲洗烘干,测试涂层表面水接触角。通过监测涂层水接触角在不同浸泡时间下的变化,可以获得 PFPE- PO_3H_2 涂层的耐酸、耐碱和耐盐性能相关折线图。实验结果如图 8 所示。



1—pH=2 稀硫酸水溶液;2—饱和氢氧化钙水溶液;
3—饱和食盐水

图 8 PFPE- PO_3H_2 涂层耐腐蚀测试水接触角折线图

由图 8 可知,PFPE- PO_3H_2 涂层对于强酸和高盐环境都有较好的抵抗能力,经过 48 h 的浸泡后,其水接触角仍然大于 100° ,然而在碱液浸泡实验中,浸泡 36 h 其水接触角已经低于 100° 。这主要是因为磷酸基团中的酸性氢离子比羧酸基团更容易被碱性环境中的氢氧根离子去除,尤其在强碱的作用下,磷酸基团的去质子化会导致其产生较高的负电荷密度,增加了其对碱的敏感性^[23],因此该涂层在碱性环境下更易失效。

3 结论与展望

以 K 型 PFPE-OH 和亚磷酸三乙酯为原料,制备的高纯度 PFPE- PO_3H_2 涂层材料,采用喷涂法实现其在 304 不锈钢表面的均匀覆盖,有效降低了性能测试的偶然误差。性能表征结果表明,该涂层可显著提升 304 不锈钢的表面拒液性能,水接触角较纯不锈钢基材提升至 116.4° ,多种有机溶剂在涂层表面均呈现收缩状态;同时具备优异的防污特性,油

性笔墨在其表面易聚集断墨,可通过无尘布轻松擦拭去除。机械稳定性测试显示,经过1 000次往复摩擦后,涂层水接触角仍保持在 100° 以上,表现出良好的耐磨性能;此外,该涂层还具有优良的耐酸性与耐盐性。值得注意的是,受磷酸基团的结构特性影响,PFPE- PO_3H_2 涂层耐碱性较弱,经碱液浸泡36 h后,水接触角已降至 100° 以下。综上,PFPE- PO_3H_2 涂层作为操作简便的304不锈钢表面防护手段,在拒液、防污及耐磨等方面表现突出,但其耐碱性短板需在后续研究中进一步优化。

涂层修饰作为一种操作简单且有效的防护手段,被广泛应用于304不锈钢表面。为了提升PFPE衍生物涂层在304不锈钢表面的综合作用能力,未来应从304不锈钢自身特性出发,采用激光、化学修饰等手段对基材表面进行预处理,随后采用分子结构设计方案,优化PFPE衍生物化学结构,增强涂层分子与304不锈钢之间的化学键合,并在涂层材料中添加功能材料,例如咪唑类缓蚀剂等,相互作用,共同提升基材表面特性,构建复合防护体系,多重屏障协同保护。总体来看,PFPE衍生物在功能化涂层领域应用前景广阔,具有重要的研究价值和发展潜力,可为PFPE在精细化工领域的应用提供新思路。

参考文献

- [1] 刘超.基于全氟聚醚的低表面能抗油污材料的制备与应用[D].上海:东华大学,2025.
- [2] Jellali R, Duval J L, Leclerc E. Analysis of the biocompatibility of perfluoropolyether dimethacrylate network using an organotypic method[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 65: 295-302.
- [3] Ma Z, Wu Y, Xu R, et al. Robust hybrid omniphobic surface for stain resistance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(12): 14562-14568.
- [4] Demir T, Wei L, Nitta N, et al. Toward a long-chain perfluoroalkyl replacement: Water and oil repellency of polyethylene terephthalate (PET) films modified with perfluoropolyether-based polyesters[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(28): 24318-24330.
- [5] 马雅松,曹悦,孙志城.全氟醚类化合物稳定性的研究[J].广州化工,2025, 53(14): 83-85.
- [6] 梁先文,刘国海,杨乐庭,等.九碳全氟聚醚三乙氧基硅烷防指纹易清洁涂层的制备、性能与应用研究:2025年中国家用电器技术大会[C].2025:226-229.
- [7] 白艳艳,吕宏宇,王珂,等.全氟聚醚型超分子凝胶润滑材料的空间环境效应及其性能演化研究[J].中国科学:技术科学, 2025, 55(12): 2014-2030.
- [8] 刘洋,赵恒,李倩,等.全氟聚醚聚合物及其功能复合材料的研究进展[J].化工进展,2023, 42(1): 321-335.
- [9] Liu C, Qing F L, Huang Y. Transparent and anti-fouling perfluoropolyether coating with superior wear resistance[J]. Applied Surface Science, 2023, 620: 156813.
- [10] Shen X, Qiao Z, Hou R, et al. Facile preparation of perfluoropolyether functionalized transparent superhydrophobic composite coatings[J]. Surfaces and Interfaces, 2025, 76: 107867.
- [11] Li Z, Yang X, Li Z. Superhydrophobic finishing of cotton fabric via nonsolvent-induced phase separation of polystyrene-perfluoropolyether block copolymer[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 192: 108482.
- [12] Kang J, Wang X, He X, et al. Preparation of hydrophobic block copolymer PCL-b-PFPE: The microsphere-coated fabrics via direct electrostatic spraying and its super-hydrophobicity[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 176: 107395.
- [13] Lei F, Feng M, Liu P, et al. Artificially cultivated diatom frustule as oil reservoir toward anti-corrosion and anti-wear lubricant-infused surface[J]. Progress in Organic Coatings, 2025, 207: 109401.
- [14] Liu X, Ru J, Zhang A, et al. Surface etching-reconstruction effectively suppresses icing in jet fuel pipeline[J]. Applied Surface Science, 2025, 681: 161406.
- [15] 张文,刘波,张鸣,等.Z型全氟聚醚的合成及应用研究进展[J].有机氟工业,2024(2): 17-22.
- [16] 姜单单,辛虎,李杏涛.全氟聚醚空间润滑剂[J].合成润滑材料,2021, 48(3): 37-40.
- [17] 辛虎,张春辉,王铁峰.全氟聚醚合成工艺及性能分析[J].现代化工,2025, 45(S2): 39-42, 47.
- [18] 王刚.全氟聚醚应用概述[J].浙江化工,2025, 56(6): 1-8.
- [19] 王德志,孔鹤,潘雄,等.304不锈钢激光重熔-阴极沉积处理及其性能[J].电镀与涂饰,2025, 45(2): 103-111.
- [20] Piscitelli F, Volpe A. Superhydrophobic coatings for corrosion protection of stainless steel[J]. Aerospace, 2023, 11(1): 3.
- [21] Gao Y, Huang Y, Feng S, et al. Novel superhydrophobic and highly oleophobic PFPE-modified silica nanocomposite[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(2): 460-466.
- [22] Masuko M, Takeshita N, Okabe H. Evaluation of anti-wear performance of PFPE-Soluble additives under sliding contact in high vacuum[J]. Tribology Transactions, 1995, 38(3): 679-685.
- [23] Melchior J P, Kreuer K D, Maier J. Proton conduction mechanisms in the phosphoric acid-water system ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_3\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$): A ^1H , ^{31}P and ^{17}O PFG-NMR and conductivity study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(1): 587-600. ■