

透明超疏水疏油涂层的制备及性能*

刘朝杨¹, 程璇^{1,2}

(1. 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005; 2. 福建省特种先进材料重点实验室 厦门大学, 福建 厦门 361005)

摘要: 以纳米二氧化硅和聚合物为原料, 采用喷涂的方法, 在不同基材的复杂工件表面形成均一涂层, 并研究了二氧化硅含量对涂层性能的影响。结果表明, 所得涂层与水接触角大于 150° , 与油的接触角超过 90° , 具有超疏水性和疏油性。此外, 涂层具有很好的透明性, 涂层硬度高达 6H, 附着力达到 5B。适当添加纳米二氧化硅, 涂层的疏水性、疏油性以及透过率均得到增强。

关键词: 超疏水; 疏油; 透明; 二氧化硅; 涂层

中图分类号: O647

文献标识码: A

文章编号:

1 引言

以荷叶为代表的表面自清洁效应, 被称为“荷叶效应”^[1], 是由粗糙表面上微米-纳米复合结构的乳突以及表面疏水的蜡状物质共同引起的。这些自清洁表面具有很好的超疏水性, 以及较强的抗污染能力, 即表面污染物如灰尘等可以被滚落的水滴带走而不留下任何痕迹。自清洁涂层具有节水、节能、环保等优势, 越来越受到人们的广泛关注^[2-9], 是目前材料学科研究的热点之一。

基于“荷叶效应”的超疏水表面可以通过两种方法来制备: 一种是利用疏水材料来构建表面粗糙结构, 另一种是在粗糙表面上修饰低表面能物质。可见, 制备超疏水表面的关键是有效构筑粗糙的表面结构以及进行表面化学修饰。透明性与粗糙度是两个相互竞争的因素, 控制合适的表面粗糙度, 以达到较好的表面透明性是当前该领域的研究难点。目前报道的超疏水薄膜表面透明性很差^[10, 11], 与基材的结合力较弱^[12], 极易发生脱落, 使得其实用价值大打折扣。此外, 有些超疏水表面不疏油^[13], 而在现实生活中, 很多污染物为有机物, 疏油表面能有效阻止或减少有机污染物的附着, 从而真正达到自清洁效果。

本文以纳米 SiO_2 为原料构筑粗糙结构, 与氨基丙烯酸树脂共混, 采用喷涂方法, 在不同基材的复杂工件表面, 制备透明、附着力强且硬度高的超疏水疏油涂层, 并考察 SiO_2 含量对涂层性能的影响。

2 实验

2.1 试剂及基材

氨基丙烯酸树脂: 自制; 二甲苯、异丙醇: 工业级, 国药集团化学试剂有限公司; 纳米 SiO_2 粉末: 赢创德固赛(中国)投资有限公司; 氟硅烷: 思康新材料发展有限公司。采用玻璃、铜和铁 3 种基材, 不同基材的复杂工件由厦门市金宝源实业有限公司提供。

2.2 涂层制备

以氨基丙烯酸树脂为成膜树脂, 二甲苯为溶剂, 与 SiO_2 纳米粒子高速剪切搅拌混合, 考察纳米 SiO_2 含量分别为 0.5%、10% 和 15% (质量分数) 时对涂层性能的影响。采用喷涂的方法, 将制成的悬浮液首先喷在除水、除油的不同基材表面, 然后再喷上一层薄层氟硅烷溶液, 静置一段时间后放入烘箱, 在 150°C 固化 1h, 即制得所需涂层。

2.3 涂层表征

使用德国克吕氏有限公司 DSA100 接触角测量仪测试涂层的疏水性及疏油性, 以超纯水/食用油为疏水/疏油的探针液体, 滴液经微注射器排出, 滴量为 $4\ \mu\text{L}$ /滴, 滴液平衡时间以接触角读数基本不变为准, 每个试样取 5 次平均值。采用荷兰 FEI 公司 XL30 环境扫描电镜 (ESEM) 和日本 JEOL 公司 JEM-2100 高分辨透射电镜 (HRTEM) 对涂层的表面形貌和微观结构进行观察。涂层的透过率由日本岛津公司 UV-2550 紫外-可见分光光度计测定, 范围为 200~800nm。按照 ASTM D3363-05 和 D3359-09 操作方法, 采用铅笔硬度法和划格试验法分别测试涂层的硬度及附着力。

3 结果与讨论

3.1 涂层疏水性

涂层的疏水性可通过表面对水的静态接触角来表征。单纯使用氨基丙烯酸涂料制备的涂层在铜基材表面的水接触角仅为 80° 。添加不同纳米 SiO_2 含量时涂层在玻璃、铜和铁 3 种基材以及采用不同改性剂的水接触角如图 1 所示。

从图 1(a) 可知, 经过六甲基二硅氮烷 (HMDS) 改性, 3 种基材的水接触角都随着纳米 SiO_2 含量的增加而增大。当添加 15% (质量分数) 的 SiO_2 时, 铜和玻

* 基金项目: 福建省特种先进材料重点实验室基金资助项目 (2006L2003)

收到初稿日期: 2012-08-15

收到修改稿日期: 2012-10-20

通讯作者: 程璇

作者简介: 刘朝杨 (1987-), 男, 福建永定人, 在读硕士, 师承程璇教授, 主要从事超疏水材料的制备及性能研究。

璃基材涂层的水接触角超过 150° , 为超疏水表面, 而铁基材涂层的水接触角接近 150° , 表面接近超疏水。这是因为引入纳米 SiO_2 产生的粗糙表面, 极大地提高了涂层的疏水性。

此外, 铜基材涂层的水接触角与添加纳米 SiO_2 所使用的改性剂有很大关系, 如图 1(b) 所示, 改性剂 HMDS 的效果明显比 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH-550) 好。当添加 15% (质量分数) 的 SiO_2 时, HMDS 改性的纳米 SiO_2 涂层表面达到了超疏水。这是因为六甲基二硅氮烷上的 6 个甲基为疏水基团, 所以能显著增加涂层的疏水性。

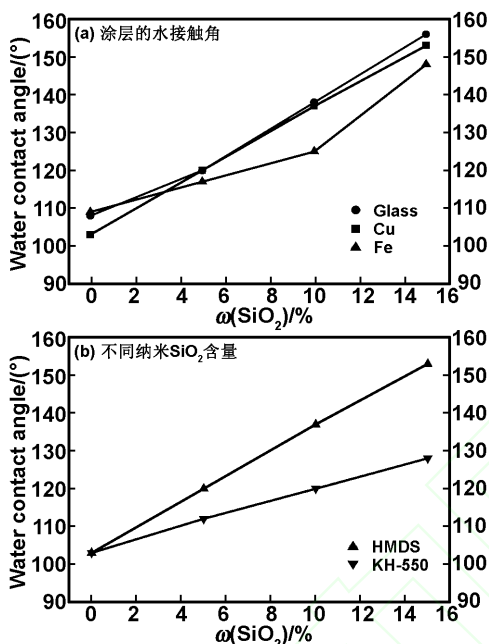


图 1 涂层的水接触角不同纳米 SiO_2 含量不同改性剂

Fig 1 Static contact angles of water measured at various silica particle concentrations different modifiers

3.2 涂层疏油性

涂层的疏油性可通过表面对食用油的静态接触角来表征。单纯使用氨基丙烯酸涂料制备的涂层在铜基材表面的油接触角仅为 24° 。涂层在玻璃、铜和铁 3 种基材的油接触角随纳米 SiO_2 含量的变化关系如图 2 所示。

由图可见, 3 种基材涂层的油接触角都随着纳米 SiO_2 含量的增加而增大。当添加 15% (质量分数) 的 SiO_2 时, 3 种基材涂层的油接触角均超过 90° , 具有疏油性。以铜基材为例, 未添加 SiO_2 时, 油接触角仅为 75° ; 添加 15% (质量分数) 的 SiO_2 时增大到 94° , 达到了疏油。引入纳米 SiO_2 产生的粗糙表面, 不但能提高涂层的疏水性, 而且也能提高疏油性, 这种特殊的“双疏”表面具备很好的自清洁功能。

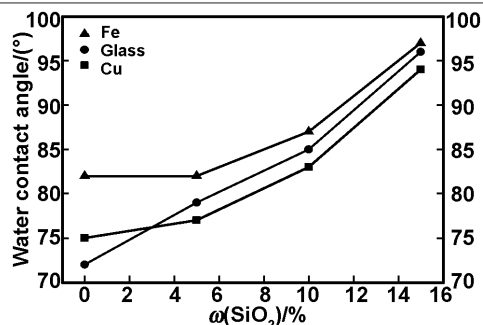


图 2 不同纳米 SiO_2 含量制备涂层的油接触角

Fig 2 Static contact angles of oil measured at various silica particle concentrations

3.3 涂层透明性

将不同纳米 SiO_2 含量的涂料涂覆在玻璃上, 固化后使用紫外-可见分光光度计测试透过率, 并与空白玻璃表面的测试结果进行比较, 结果见图 3。其中, 插图为添加 15% (质量分数) 的 SiO_2 时水滴在其表面上的照片。

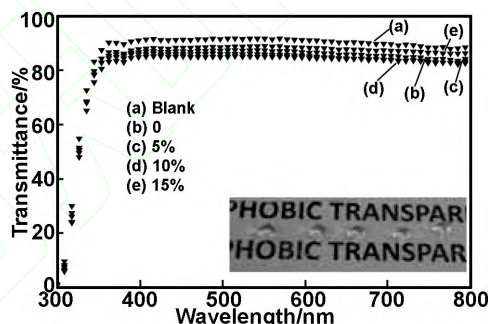


图 3 不同 SiO_2 添加量时涂层与空白玻璃表面透过率比较。插图为添加 15% (质量分数) 的 SiO_2 时水滴在涂层表面上的照片

Fig 3 Ultraviolet-visible transmittance spectra of pristine glass and hydrophobic surfaces modified with different amounts of SiO_2 . The inset shows the photograph of water droplets on the coating surface modified with 15wt% of SiO_2

由图 3 可知, 在可见光波长范围内 ($380 \sim 780\text{nm}$), 空白玻璃的透过率最好, 虽然未添加或添加量 $< 15\%$ (质量分数) 的 SiO_2 的涂层表面透过率明显减小, 但都保持在 83% 以上, 具有很好的透明性。添加 15% (质量分数) 的 SiO_2 的涂层表面透过率超过 87% , 透明性最好。

3.4 涂层微观形貌

图 4 给出了不同 SiO_2 添加量涂层的表面形貌和微观结构图片。由图 4(a)~(d) 可知, 随着 SiO_2 含量的增加, 表面形貌从低粗糙度向高粗糙度过渡。当 SiO_2 含量为 15% (质量分数) 时, 涂层出现了类似于荷叶表面的微米-纳米复合结构, 使涂层具备超疏水和疏油性 (如图 4(d) 所示)。由图 4(e) 可知, 涂层表面的 SiO_2 原生粒径约为 10nm , 分散比较均匀。

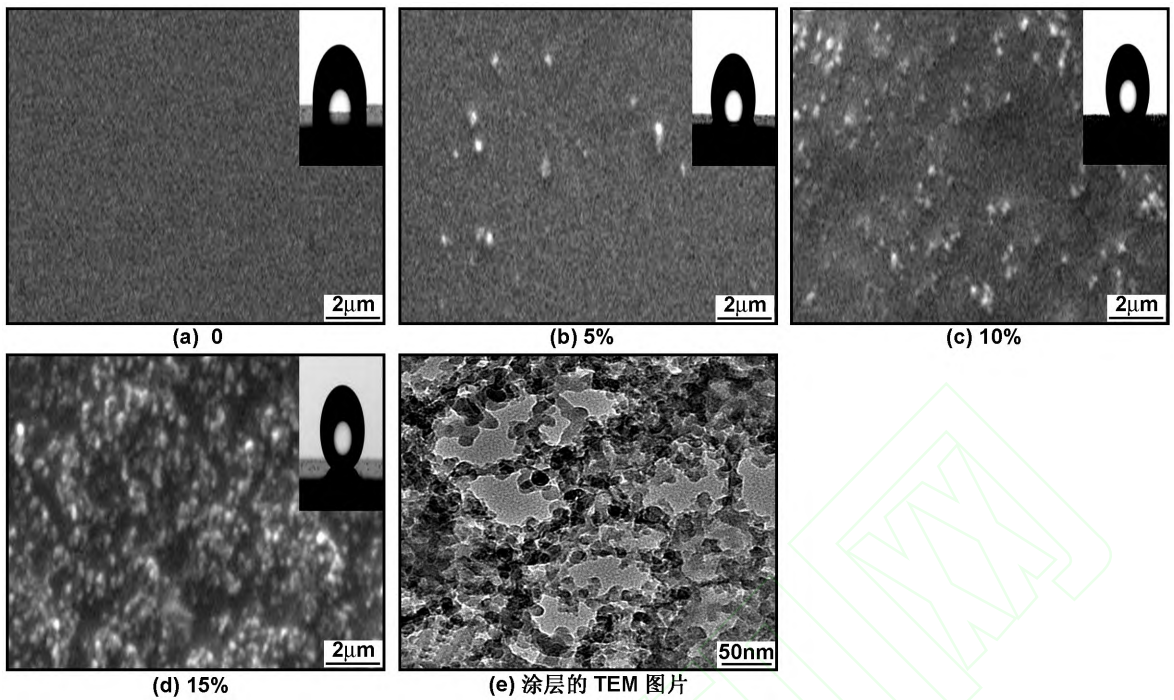
图4 不同 SiO₂ 含量的 ESEM 图片和涂层的 TEM 图片

Fig 4 ESEM images of surface coatings at various silica particle concentrations, TEM micrograph of surface coating

3.5 涂层力学性能

涂层的力学性能是实际应用中非常重要的性质。按照 ASTM D3363-05 和 D3359-09 国际标准,采用铅笔硬度计和划格试验分别测得涂层的铅笔硬度和附着力结果见表 1。

表 1 涂层的铅笔硬度与附着力

Table 1 The pencil hardness and adhesion of coatings

涂层组成	铅笔硬度(H)	附着力(B)
0%(质量分数)SiO ₂	3	5
0%(质量分数)SiO ₂ +氟硅烷	3	5
5%(质量分数)SiO ₂ +氟硅烷	6	5
10%(质量分数)SiO ₂ +氟硅烷	6	5
15%(质量分数)SiO ₂ +氟硅烷	6	5

采用氨基丙烯酸树脂作为成膜物质,可赋予涂层较高的铅笔硬度和较强的附着力。由表 1 可知,未添加 SiO₂ 时涂层的铅笔硬度只有 3H。添加 SiO₂ 后涂层的铅笔硬度达到该标准的最高硬度 6H,可见纳米 SiO₂ 粒子对涂层硬度的提高具有显著作用。所有涂层的附着力都达到了该标准的最高级别 5B,说明所制备的涂层与基材表面具有良好的结合力,可以满足使用要求。

4 结论

本文采用喷涂的方法,以氨基丙烯酸树脂为成膜树脂,与 SiO₂ 纳米粒子复合制成悬浮液,先喷涂在基材上,再喷上一薄层氟硅烷溶液,制得透明性好、结合力强以及硬度高的超疏水疏油表面涂层,具备自清洁特性。纳米 SiO₂ 用量对调控涂层的粗糙度和透过率

起到关键作用,添加 15% 的 SiO₂ 涂层效果最好。本方法简单易行,不受基材性质和形状的限制,可直接应用于制备复杂工件的表面涂层。

参考文献:

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces [J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.
- [2] Deng X, Mammen L, Butt H J, et al. Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating[J]. *Science*, 2012, 335(6064): 67-70.
- [3] Yao X, Song Y L, Jiang L. Applications of bio-inspired special wettable surfaces[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(6): 719-734.
- [4] Zheng Y M, Bai H, Huang Z B, et al. Directional water collection on wetted spider silk [J]. *Nature*, 2010, 463(7281): 640-643.
- [5] Ganesh V A, Raut H K, Nair A S, et al. A review on self-cleaning coatings[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(41): 16304-16322.
- [6] Guo Z G, Liu W M, Su B L. Superhydrophobic surfaces: from natural to biomimetic to functional[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 353(2): 335-355.
- [7] Zhang Y B, Chen Y, Shi L, et al. Recent progress of double-structural and functional materials with special wettability[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(3): 799-815.
- [8] Gao N, Yan Y Y. Characterisation of surface wettability based on nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(7): 2202-2218.
- [9] Wang C Q, Jiang D Z, Xiao J Y. Fabrication of superhydrophobic surface on ZnO/E-51 composite coating [J].

- Journal of Functional Materials, 2012, 43 (14): 1955-1959.
- [10] Zhu X T, Zhang Z Z, Xu X H, et al. Facile fabrication of a superamphiphobic surface on the copper substrate [J]. J Colloid Interface Sci, 2012, 367: 443-449.
- [11] Illescas J F, Mosquera M J. Surfactant-synthesized PDMS/silica nanomaterials improve robustness and stain resistance of carbonate stone [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(30): 14624-14634.
- [12] Zhang H, Zeng X F, Gao Y F, et al. A facile method to prepare superhydrophobic coatings by calcium carbonate [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(6): 3089-3094.
- [13] Su B, Wang S T, Song Y L, et al. A miniature droplet reactor built on nanoparticle-derived superhydrophobic pedestals [J]. Nano Res, 2011, 4(3): 266-273.

Synthesis and properties of transparent superhydrophobic and oleophobic coatings

LIU Chao-yang¹, CHENG Xuan^{1,2}

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The uniform coatings were obtained by spraying nanosilica particles and polymer suspensions into surfaces of different substrates based parts with complicated shapes. The effects of SiO₂ amounts on properties of surface coatings were investigated. It was shown that the water contact angles measured on the surface of coatings were larger than 150°, while the oil contact angles were higher than 90°, implying the superhydrophobic and oleophobic surface coatings. In addition, the coatings showed excellent transparencies. The hardness and adhesion of the coatings reached the highest levels of 6H and 5B, respectively, under the international standards of ASTM D3363-05 and D3359-09. The hydrophobicity, oleophobicity, and transmittance of surface coatings were enhanced by the additions of appropriate amounts of nanosilica particles.

Key words: superhydrophobic; oleophobic; transparent; silica; coating