水性超疏水复合涂料的制备及其机械稳定性

徐黎黎[1]，宋子键[1,2]

（1.绵阳职业技术学院 材料工程系，四川 绵阳 621000；2.西南科技大学 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地，四川 绵阳 621010）

摘 要：目的 为了实现超疏水表面在实际生产生活中大规模应用，研制了一种具有大面积、低成本、可设计性和无有机溶剂等优点的水性超疏水涂料。**方法** 以纳米级的气相二氧化硅和水性氟碳树脂为主要原料，以水为溶剂，通过氟硅烷疏水改性后获得了一种具有自清洁效应的超疏水涂料，借助场发射扫描电子显微镜、接触角测量仪、延时拍摄等手段对其进行了表征。**结果** 该水性涂料可喷涂于各种软硬表面获得超疏水表面，其接触角均大于 150°，滚动角均小于 10°。水滴撞击实验表明，树脂增强的超疏水涂料经总体积为 600 mL 的连续水滴撞击后，其静态接触角依然大于 150°，滚动角依然保持在 10°以内。经砂纸打磨 40 周期后，水滴依然可以从其表面滚落。**结论** 研制了一种以水为主要溶剂且价格低廉的水性超疏水涂料，将其喷涂于各种软、硬基底上均可获得均匀的超疏水涂层。该涂层还可以通过添加水性树脂来有效地增强其机械稳定性。

关键词：超疏水；水性；涂料；二氧化硅；氟碳树脂；机械稳定性

中图分类号：TU56+1.6 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2018)02-0014-06

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.02.003

Preparation and Mechanical Stability of Waterborne Superhydrophobic Composite Paint

XU Li-li[1], *SONG Zi-jian*[1,2]

(1.Department of Materials Engineering, Mianyang Vocational and Technical College, Mianyang 621000, China; 2.State Key Laboratory Cultivation Base of Nonmetal Composite and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

ABSTRACT: The work aims to achieve large-scale application of superhydrophobic surface in actual production and life by developing a waterborne superhydrophobic paint featuring in large area, low cost, designability and no organic solvent. With nanoscale fumed silica and waterborne fluorocarbon resin as main raw materials, and water as solvent, a superhydrophobic paint having self-cleaning effect was fabricated based upon fluorosilane hydrophobic modification. The paint was characterized with field emission scanning electron microscope, contact angle measuring instrument, time-lapse shooting and so on. The water-

收稿日期：2017-09-14；修订日期：2017-10-26

Received：2017-09-14；**Revised**：2017-10-26

基金项目：四川省教育厅科学研究项目（15zb0411）

Fund：Supported by the Natural Science Foundation of Education Department of Sichuan Province (15zb0411)

作者简介：徐黎黎（1982—），女，硕士研究生，讲师，主要研究方向为环境科学与资源利用。

Biography：XU Li-li(1982—), Female, Master, Lecturer, research focus: environmental science and resource utilization.

通讯作者：宋子键（1982—），男，博士研究生，讲师，主要研究方向为表面工程与制造。

Corresponding author：SONG Zi-jian (1982—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: surface engineering and manufacturing.

borne paint could be sprayed on various soft and hard surfaces to obtain superhydrophobic surfaces, the contact angles were all greater than 150° while rolling angles were all less than 10°. Droplet impingement experiments showed that, for the superhydrophobic paint enhanced by resin, its static contact angle was greater than 150° while its rolling angle was below 10° after continuous impingement by 600 mL droplet (total volume). After grinding with sandpaper for 40 cycles, droplets could still fall off their surface. A cheap waterborne superhydrophobic paint with water as main solvent is developed, which can be sprayed to various soft or hard substrates to obtain uniform superhydrophobic coatings. Mechanical stability of the coatings can also be effectively enhanced by adding waterborne resin.

KEY WORDS: superhydrophobicity; waterborne; coating; silica; fluorocarbon resin; mechanical stability

通过仿生自然界中荷叶、蝴蝶、蚊子等的超浸润现象，在材料表面构建超浸润界面，可以有效地提高其防污、自洁等特性[1-3]。超浸润现象一般被定义为当液体与固体接触时，液体沿着固体表面铺展或收缩，当接触角低于 5°时称为超亲水，当接触角高于 150°且滚动角小于 10°时称为超疏水。在过去的几十年里，超疏水表面的制备与应用被国内外专家学者主要关注。目前，其应用已经拓展至防水防潮、防污自洁、油水分离、冷凝传热、微流运动等领域[4-8]。但是，超疏水表面的规模化应用一直备受其自身的弱机械耐磨性、高成本、难维护等限制。

近年来，为了克服这一问题，人们开始考虑使用有机-无机结合的方式，将无机超疏水纳米粒子粘结在有机树脂上，以提高其耐磨性，从而拓展其应用。如 Lu 等人[9]采用一种商业胶为粘结剂，以二氧化钛超疏水涂料为功能化面漆，所制备的超疏水涂层可用于各种软硬基底而获得耐磨的超疏水表面。虽然该方法可通过选择适合的树脂及疏水粒子来提高超疏水表面的机械稳定性[10-11]，但是，就目前所报道的文献来看，如何使用水性涂料来获得耐磨的超疏水表面还缺乏研究[12-13]。本文首先以水为溶剂，以气相二氧化硅为功能化纳米粒子，经氟硅烷改性后，再添加水性氟碳树脂作为增强体，将制备的涂料一步喷涂于热表面即可获得具有机械耐磨性的超疏水涂层。该研究有望为超疏水涂料在实际生产生活中的大面积应用提供相应的技术支持。

1　试验

1.1　涂料制备

涂料制备步骤如下：1）量取 10 mL 全氟癸基三乙氧基硅烷和 0.1 g 氟碳表面活性剂分散于 90 mL 无水乙醇中，超声处理 10 min 后备用（称为 A 溶液）；2）称取 1 g 气相二氧化硅分散于 200 mL 去离子水中，超声处理 10 min；3）通过氨水调节气相二氧化硅分散液的 pH 值至 9 左右；4）在快速搅拌下，逐滴添加 10 mL A 溶液到气相二氧化硅分散液中，继续搅拌 24 h 后，即可获得水性超疏水涂料（命名为 FS 涂料）；5）量取 10 mL 水性氟碳树脂分散于上述 FS 涂料中，快速搅拌 2 h 后即可获得水性超疏水复合涂料（命名为 FSF 涂料）。

1.2　性能测试

样品表面形貌采用 JEOL JSE-7500F 型场发射扫描电子显微镜（FESEM）进行观察。采用视频光学接触角测量仪 OCA 15pro 对试样表面润湿特性进行表征，其中水静态接触角（SCA）采用 5 μL 水滴测量，滚动角（RA）采用 10 μL 水滴测量，每个样品选取 3—5 个区域测量后取平均值。水滴撞击实验采用直径为 2.1 mm 的液滴，从 50 mm 的高度以自由落体的运动方式撞击样品表面，其光学照片采用 Photron FASTCAM Mini UX100 型高速相机采集。其他光学照片采用佳能 EOS 700D 相机拍摄。

2　结果及分析

2.1　超疏水涂层的制备与表征

如图 1 所示，为了使水性涂料在基底上快速均匀成膜，采用一个热台首先将基底预热至 60 ℃（为了方便，可先将如布和水泥板等难预热的基底置于 60 ℃烘箱中进行预热），然后再通过喷笔将水性涂料喷涂于热基底上。其中，FS 涂料直接在 60 ℃热台上放置 1~3 min 即可获得稳定的超疏水表面。FSF 涂料喷涂在热基底成膜后，再放置于 80 ℃烘箱中固化 4~12 h 即可获得稳定的超疏水表面。表 1 分别列出了 FS 和 FSF 涂料在玻璃、铝片、水泥板、纸和布基底上的静态水接触角和滚动角。结果表明，其静态水接触角均稳定在 150°以上，且滚动角低于 10°。由此可见，以水为溶剂、气相二氧化硅为功能化粒子、氟硅烷为修饰剂、水性氟碳树脂为增强体所制备的水性涂料，可在各种软硬基底上稳定地获得超疏水涂层。

为了观察由 FS 和 FSF 涂料制备的超疏水涂层的

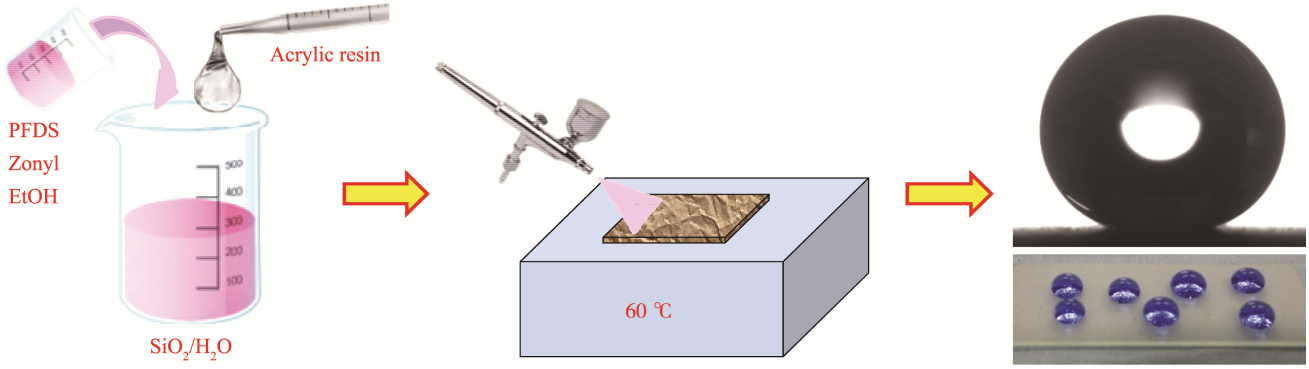


图 1　超疏水涂层制备示意图

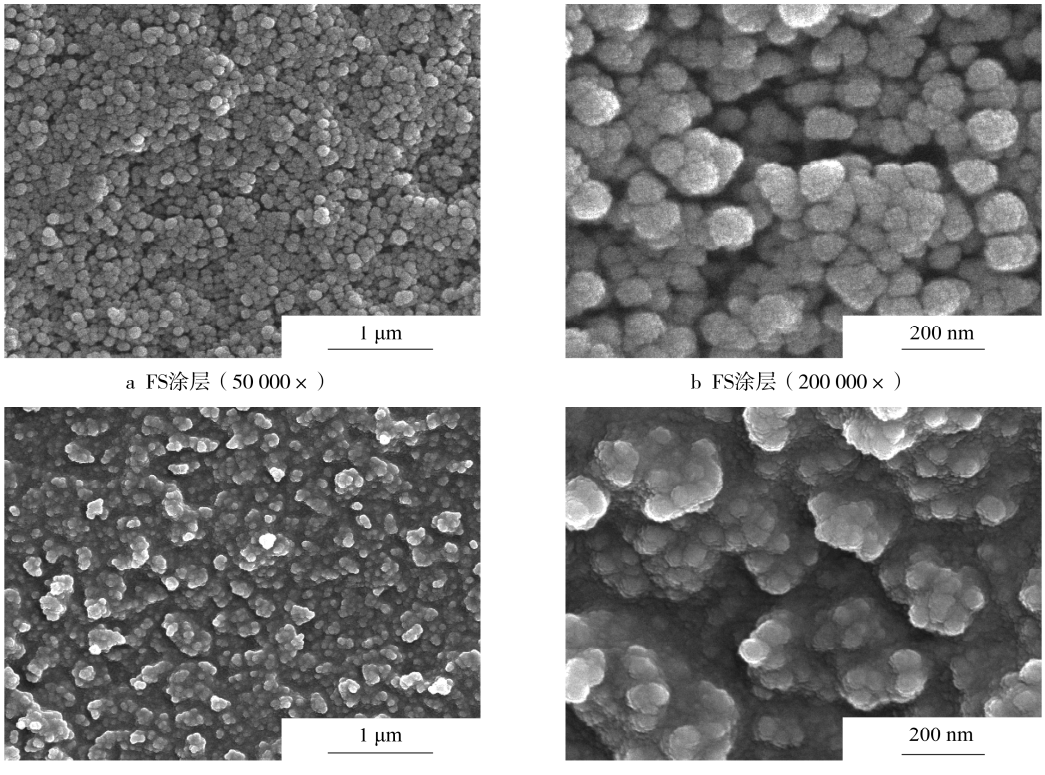
Fig.1 Schematic diagram of superhydrophobic coating preparation

表 1　不同基底上的静态水接触角和滚动角

Tab.1 SCAs and RAs on different substrates

Substrate	FS coating		FSF coating	
	SCA/(°)	RA/(°)	SCA/(°)	RA/(°)
Glass	153.2	2.3	153.8	1.9
Aluminum	155.3	1.9	154.9	2.5
Cement	151.6	6.3	155.3	3.2
Paper	156.8	2.5	157.1	4.3
Cloth	153.4	7.8	155.7	6.9

微观形貌，以铝片为基底，在其表面制备 FS 和 FSF 涂层后，再进行 FESEM 图片拍摄。如图 2 所示，被氟化的纳米级二氧化硅（直径约 20~40 nm）在铝片表面构成了高度的粗糙结构。如文献[14]所述，这种由低表面自由能纳米粒子组成的粗糙表面正是其呈现出超疏水特性的主要因素。比较图 2 中的 a、b 和 c、d 可知，没有树脂增强体的 FS 涂层中的纳米粒子以团簇形式在表面堆积，而以氟碳树脂为增强体的 FSF 涂层中的纳米粒子被树脂相互粘结，在表面形成较为稳定的突起，这将会使得该涂层在实际使用中具备较稳定的机械稳定性[15]。



a FS涂层（50 000×）　b FS涂层（200 000×）

c FSF涂层（50 000×）　d FSF涂层（200 000×）

图 2　FS 和 FSF 涂层的 SEM 图

Fig.2 SEM images of (a, b) FS and (c, d) FSF coatings

2.2　机械稳定性

机械稳定是超疏水表面使用寿命的关键因素之一，为了获得稳定的超疏水表面，采用树脂作为涂层增强体近年来被广为关注。很明显，没有树脂增强体的 FS 涂层在受到外力作用(如摩擦)时容易被破坏[9]。以纸和铝片分别作为软硬基底来探讨 FSF 涂层在外力作用下的承受能力。图 3 为采用延时拍摄技术记录的水滴在样品表面的撞击和弹跳过程。由图 3 可知，水滴在接触超疏水表面后快速分散，7.8 ms 时形成直径约为 6 cm 的圆饼状，由于水具有足够的表面张力，27 ms 时又收缩成大水滴从基底弹起。在这一过程中，水滴的撞击并没有对基底造成任何的渗透、损坏或沾染，充分表明了水滴在 FSF 涂层表面以 Cassie 状态存在。值得注意的是，在水滴撞击基底的过程中，部分小水滴被分散开并迅速脱离基底，这表明了即使是非常微小的液滴也是以 Cassie 态的形式存在于 FSF 涂层表面。

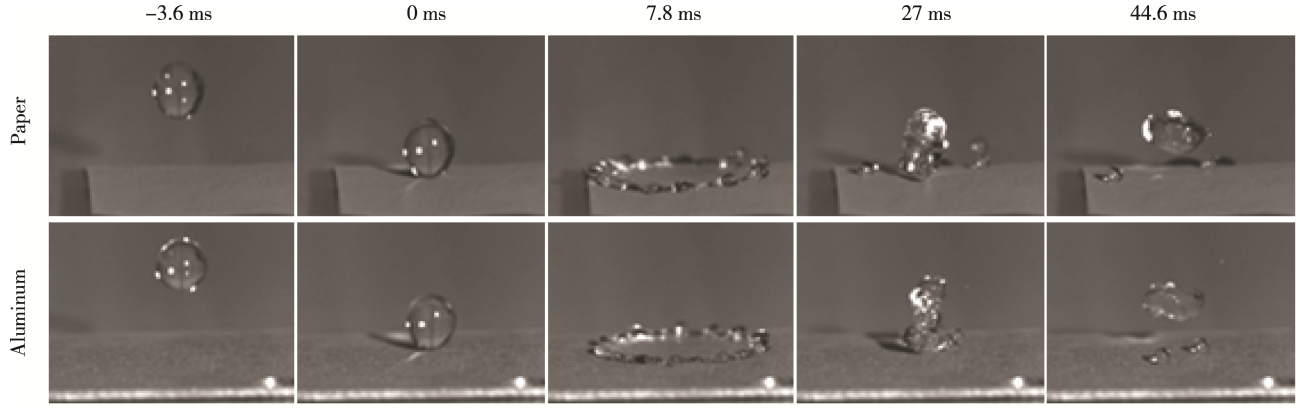


图 3　水滴撞击过程的延时拍摄照片
Fig.3 Time-lapse photograph of droplet impact process

为了进一步探索 FSF 涂层表面的机械稳定性，采用梨形分液漏斗来实现连续水滴撞击试验，以探讨 FSF 涂层表面的耐水滴撞击特性（图 4）。如图 5 所示，随着水滴体积的增加，涂层表面的静态水接触角变化不大，但是其滚动角呈现出一定的上升趋势。这表明在连续的水滴撞击过程中，当水撞击总体积低于 600 mL 时，其滚动角依然保持在 10°以内；当总体积达到 1000 mL 时，其水静态接触角依然大于 150°，滚动角达到 15°左右。这表明 FSF 涂层具有非常好的机械稳定性，在建筑及户外设备等表面的应用具有潜力。图 6 列出了 FSF 涂层表面在经受总体积为 1000 mL 的水撞击后的相貌，可知虽然涂层表面粗糙结构依然存在，但其粗糙突起的均匀性相对变差，这是导致其水静态接触角变化不大但滚动角增加的主要因素。

砂纸打磨是表征超疏水表面机械稳定性的重要手段之一。为了进一步探索 FSF 涂层的切向稳定性，将 FSF 涂层处理后的样品倒扣于 240#砂纸上，并在 100 g 砝码负重的条件下进行打磨试验，打磨距离为 10 cm，纵横两次为一个周期。如图 7 所示，经砂纸打磨 40 周期后，虽然其水静态接触角依然大于 150°，但其滚动角已超过 60°，这表明砂纸打磨对涂层表面具有一定程度的损伤。但是值得注意的是，当采用

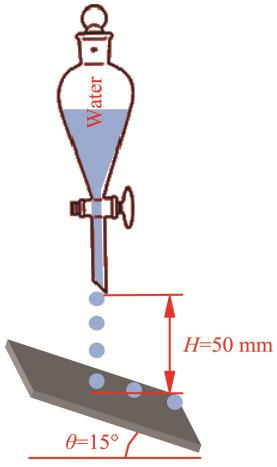


图 4　连续水滴撞击示意图
Fig.4 Schematic diagram of continuous droplet impingement

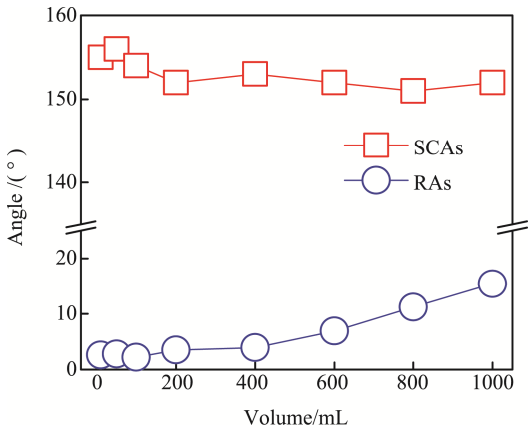


图 5　不同体积水撞击后的 SCAs 和 RAs
Fig.5 SCAs and RAs after impingement by different volume of water

40 μL 大水滴对涂层表面进行滚动角测量时，滚动角降低到 10°左右。如图 8 所示，将砂纸打磨 40 周期后的样品放置形成 10°的斜坡，再采用 3 mL 滴管在其表面滴水滴。结果表明，FSF 涂层在经受砂纸打磨 40 周期后仍然具备良好的疏水效果，在实际应用中具有潜在价值。

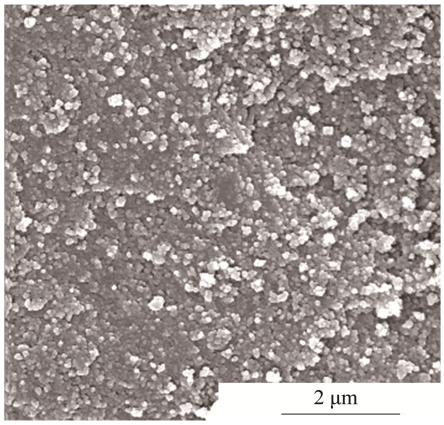


图 6　水撞击总体积为 1000 mL 时的 SEM 图

Fig.6 SEM image of coating after impingement by 1000 mL water (total volume)

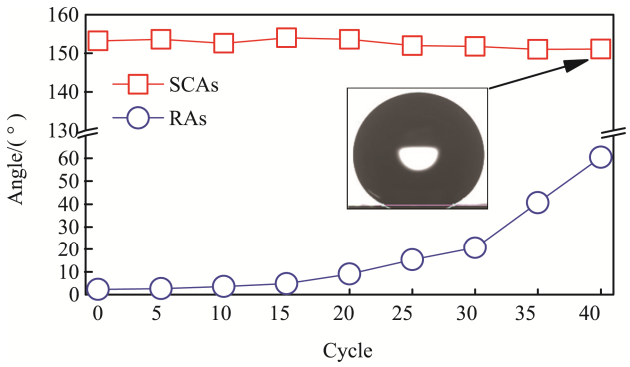


图 7　砂纸打磨不同周期后的 SCAs 和 RAs

Fig.7 SCAs and RAs after sanding for different cycles

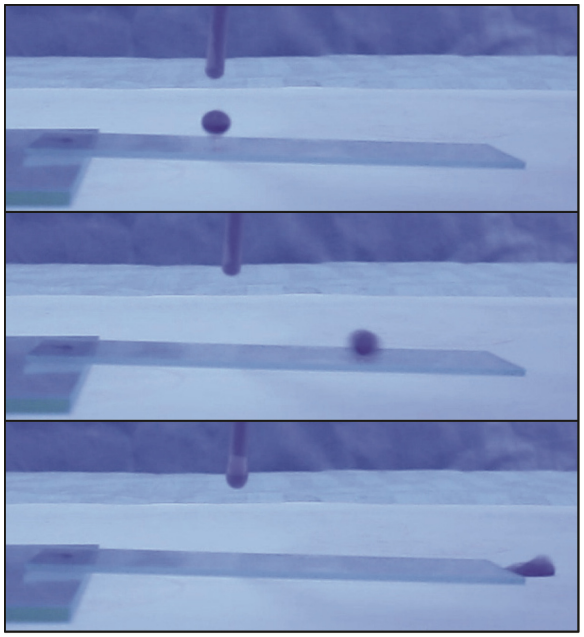


图 8　水滴滚落测试

Fig.8 Droplet rolling test

3　结论

1）FS 和 FSF 水性涂料均可喷涂于玻璃、铝片、水泥板、纸或者布等软、硬基底上而获得超疏水涂层。

2）FSF 超疏水涂层在经受总体积为 600 mL 的水撞击后，依然保持水接触角高于 150°，滚动角低于 10°，经受总体积为 1000 mL 的水撞击后，其滚动角依然低于 20°，体现了良好的超疏水性。

3）FSF 超疏水涂层在经受砂纸打磨 15 周期后，依然保持水接触角高于 150°，滚动角低于 10°；经受砂纸打磨 40 周期后，其滚动角高于 60°。

参考文献：

[1] NOSONOVSKY M, BHUSHAN B. Roughness-induced Superhydrophobicity: A Way to Design Non-adhesive Surfaces[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008(20): 225009.

[2] FENG L, LI S, LI Y, et al. Super-hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial[J]. Advanced Materials, 2002 (14): 1857-1860.

[3] ZHANG W, WANG S, YU X, et al. Fabrication of Non-modified Metallic Superhydrophobic Surfaces with Temperature Insensitivity and Self-healing Ability[J]. Applied Physics Letters, 2016(109): 043702.

[4] ZHANG J, GU C, TU J. Robust Slippery Coating with Superior Corrosion Resistance and Anti-icing Performance for AZ31B Mg Alloy Protection[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017(9): 11247-11257.

[5] WONG W, LIU G, NASIRI N, et al. Omnidirectional Self-assembly of Transparent Superoleophobic Nanotextures[J]. ACS Nano, 2017(11): 587-596.

[6] TIAN X, SHAW S, LIND K, et al. Thermal Processing of Silicones for Green, Scalable, and Healable Superhydrophobic Coatings[J]. Advanced Materials, 2016, 28: 3677-3682.

[7] WANG S, ZHANG J, YU X, et al. Condensed Dewdrops Self-ejecting on Sprayable Superhydrophobic CNT/SiO_2 Composite Coating[J]. RSC Advances, 2017 (7): 27574-27577.

[8] ZANG D, WU C, ZHU R, et al. Porous Copper Surfaces with Improved Superhydrophobicity under Oil and Their Application in Oil Separation and Capture from Water[J]. Chemical Communications, 2013(49): 8410-8412.

[9] LU Y, SATHASIVAM S, SONG J, et al. Robust Self-cleaning Surfaces that Function When Exposed to Either Air or Oil[J]. Science, 2015(347): 1132-1135.

[10] ZHI D, LU Y, SATHASIVAM S, et al. Large-scale Fabrication of Translucent and Repairable Superhydrophobic Spray Coatings with Remarkable Mechanical, Chemical Durability and UV Resistance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017(5): 10622-10631.

[11] RATHER A, MANNA U. Stretchable and Durable Superhydrophobicity that Acts Both in Air and under Oil[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017(5): 15208-15216.

[12] CHEN K, ZHOU S, YANG S, et al. Fabrication of All-water-based Self-repairing Superhydrophobic Coatings Based on UV-responsive Microcapsules[J]. Advanced Functional Materials, 2015(25): 1035-1041.

[13] ZHOU H, WANG H, NIU H, et al. A Waterborne Coating System for Preparing Robust, Self-healing, Superamphiphobic Surfaces[J]. Advanced Functional Materials, 2017(27): 1604261.

[14] WANG S, ZHANG W, YU X, et al. Sprayable Superhydrophobic Nano-chains Coating with Continuous Self-jumping of Dew and Melting Frost[J]. Scientific Reports, 2017(7): 40300.

[15] XUE C, ZHANG Z, ZHANG J, et al. Lasting and Self-healing Superhydrophobic Surfaces by Coating of Polystyrene/SiO_2 Nanoparticles and Polydimethylsiloxane[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014(2): 15001.