

## 疏水型自清洁涂料的制备与性能研究

黄硕<sup>1</sup>, 吴仲岩<sup>1,2</sup>, 易辉<sup>3</sup>, 万晓东<sup>3</sup>, 张锐<sup>3</sup>

(1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070;

2. 污染物分析与资源化技术湖北省重点实验室, 黄石 435002;

3. 国网电力科学研究院, 武汉 430074)

**[摘要]** 采用机械共混法,通过添加疏水性纳米  $\text{SiO}_2$  对 PRTV 硅橡胶涂料进行改性,研究了纳米  $\text{SiO}_2$  的添加量对改性 PRTV 涂层表面疏水性的影响,并探讨了涂层表面的微结构与其水接触角的内在关系。结果表明:利用共混法将疏水性纳米  $\text{SiO}_2$  加入 PRTV 涂料中,可以制备出具有超疏水性的复合涂料,其涂层的水接触角可由  $106^\circ$  提高到  $150^\circ$ 。

**[关键词]** 机械共混法; 疏水性; 荷叶结构; 纳米二氧化硅; 硅橡胶涂料

**[中图分类号]** TQ637

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)01-0106-03

## Fabrication and Properties of a Self-cleaning Hydrophobic Coating

HUANG Shuo<sup>1</sup>, WU Zhong-kui<sup>1,2</sup>, YI Hui<sup>3</sup>, WAN Xiao-dong<sup>3</sup>, ZHANG Rui<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Hubei Key Laboratory of Pollutant Analysis & Reuse Technology, Huangshi 435002, China;

3. State Grid Electric Power Research Institute, Wuhan 430074, China)

**[Abstract]** A super-hydrophobic surface of compound PRTV coating coupled with the hydrophobic-modified nano-silica particles was prepared via mechanical blending method. The effect of adding amount of nano  $\text{SiO}_2$  on hydrophobic modification of PRTV coating was studied. The relations between the microstructure of sample's surface and its water contact angle were argued in this study. The results show that a super-hydrophobic compound coating can be prepared by mixing the hydrophobic-modified nano-silica particles with the PRTV coating via mechanical blending method. The maximum water contact angle of the modified PRTV coating increased from  $106^\circ$  to  $150^\circ$ .

**[Key words]** mechanical blending; super-hydrophobic modification; structure of lotus-leaf; nano-silica; silicon rubber coating

输电线路的覆冰和积雪威胁着电力及通信网络的安全运行,结冰和除冰问题引起了人们的极大重视。防冰除冰技术是世界性的技术难题,大多数防覆冰涂料是利用各种可取得的热源提高被涂覆物表面的温度,防止过冷却水在线路表面冻结成冰,另一种思路则是最大限度地降低冰与基底之间的结合力,可取得更好的效果<sup>[1-5]</sup>。在输电线路的导线、绝缘子等上涂覆具有疏水性能的涂料,可使冰或雪的附着力明显降低。用于电力系统的长效防污闪涂料(简称 PRTV 防污闪涂料)具有一定的疏水性及疏水迁移性,但不能较为有效地防止覆冰的发生,如何进一步提高此种涂层的憎水性是一个极有意义的研究课题。

有学者认为,将自成型防污闪复合材料 PRTV 与疏水型纳米  $\text{SiO}_2$  合成类似荷叶自清洁结构的突触结构,可制备出具有高疏水特性的复合材料<sup>[6-9]</sup>。文中对 PRTV 涂料进行共混改性,研究了纳米  $\text{SiO}_2$  的含量对改性 PRTV 涂层表面疏水性的影响,并考查了涂层表面的微结构与其水接触角的内在关系。

## 1 实验

### 1.1 防覆冰涂料的制备

所用 PRTV 涂料为河北硅谷化工有限公司生产,疏水性纳米  $\text{SiO}_2$  为实验室自制。

**[收稿日期]** 2011-09-29; **[修回日期]** 2011-11-11

**[作者简介]** 黄硕(1987—),男,湖北十堰人,硕士生,主攻先进高分子材料。

**[通讯作者]** 吴仲岩(1964—),男,湖北天门人,博士,教授,主要研究方向为高分子材料。

称取设计质量的纳米  $\text{SiO}_2$ 、二甲苯、甲苯、丙酮, 搅拌使其混合均匀, 置于 KQ-100E 型超声波清洗仪中超声振荡 20 min, 之后加入设计质量的 PRTV 涂料, 再次放入超声波清洗仪中超声振荡 20 min, 最后将制作的涂料放入 QZM 型锥体磨中进行研磨, 取研磨后的涂料涂覆在载玻片表面, 得到测试样片。纳米  $\text{SiO}_2$  粉末与 PRTV 涂料的设计质量比分别为 0.83 : 10, 1 : 10, 1.25 : 10, 1.5 : 10, 所得样片依次编号为 A1, A2, A3, A4。

取各种不同编号的玻璃样片进行水接触角测试, 并选择适当的样品做 SEM 测试, 观察材料表面的微结构对覆冰速率的影响。

## 1.2 分析与表征方法

1) 利用 C201 型水接触角测量仪测量各样片的水接触角值。

2) 样片表面用酒精去污, 在 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜和 S4800 型场发射扫描电子显微镜下观察其表面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水接触角分析

如图 1 所示, PRTV 涂料的水接触角为  $106^\circ$ , 而 A1, A2, A3 和 A4 样片的水接触角分别为  $123^\circ$ ,  $140^\circ$ ,  $150^\circ$ ,  $135^\circ$ , 其中 A3 达到超疏水的临界值  $150^\circ$ 。

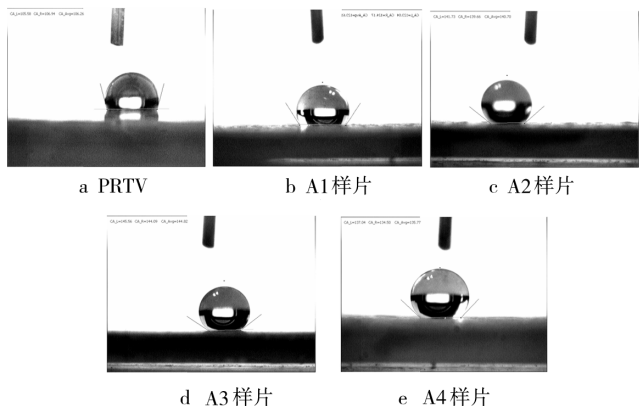


图 1 各样片的水接触角

Fig. 1 Water contact angle of different samples

由图 1 可以看出, 与 PRTV 涂料相比, 纳米  $\text{SiO}_2$ -PRTV 复合涂料的水接触角明显增大, 这表明疏水性纳米  $\text{SiO}_2$  的加入可以大幅度提高 PRTV 涂料的疏水性能。有研究表明, 纳米  $\text{SiO}_2$  的加入可能会使涂层表面形成微米-纳米复合结构, 而微米-纳米复合结构可以诱导材料表面产生超疏水性<sup>[9-13]</sup>。除此之外, 随着纳米  $\text{SiO}_2$  含量的依次递增, 水接触角先增大后减小。这说明在一定范围内(纳米  $\text{SiO}_2$  与 PRTV 质量比在

0.83 : 10 至 1.25 : 10 之间), 纳米  $\text{SiO}_2$  的含量越高, 改性 PRTV 涂层的疏水性能越好; 而当纳米  $\text{SiO}_2$  的含量超过此范围, 复合涂料的疏水性能反而下降。

### 2.2 表面微结构与疏水性的关系

为研究复合 PRTV 涂料涂层表面的微结构与其水接触角之间的关系, 对比了未添加纳米  $\text{SiO}_2$  的 PRTV 涂料与 A1, A2 样片的表面 SEM 形貌, 如图 2 所示。

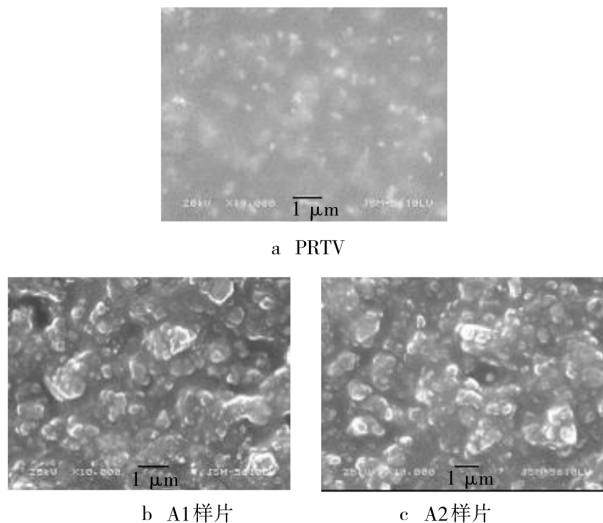


图 2 不同涂层表面的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of different samples

在图 2a 中可以看到, PRTV 样品表面较为光滑, 未发现纳米、微米级的突触, 将图 2b 和 c 与之进行对比, 可发现纳米  $\text{SiO}_2$  的添加改变了涂层表面的形貌, A1 和 A2 样片的涂层表面均出现了纳米-微米级的仿荷叶结构。对比 A1 和 A2 样片, 可以看出在 A1 样片上以纳米级分散的  $\text{SiO}_2$  颗粒较少, 较多的  $\text{SiO}_2$  颗粒团聚在一起, 呈微米级分布且分散较为稀疏, 涂层表面未形成较均匀的微米-纳米阶层结构。而在疏水性能更好的 A2 样片表面(水接触角达到  $140^\circ$ ), 形成的仿荷叶结构更优异, 大部分  $\text{SiO}_2$  颗粒以纳米、微米级较为均匀地分散其中, 且形成了较均匀的微米-纳米阶层结构。

涂层表面纳米-微米结构的差异可能是由于纳米  $\text{SiO}_2$  的添加量不同导致的。如果作为分散相的  $\text{SiO}_2$  添加量较小, 会造成纳米、微米级的  $\text{SiO}_2$  颗粒分散较为稀疏, 且不均匀, 从而导致涂层表面的纳米结构不够密集, 难以形成非常均匀的纳米-微米阶层结构。而随着  $\text{SiO}_2$  添加量的增加, 纳米级突触的密度增大, 纳米-微米结构的构成更加均匀, 因此涂层的水接触角增加。纳米  $\text{SiO}_2$  添加量最高的 A4 样片的水接触角反而下降, 可能是由于添加量过高时, 纳米  $\text{SiO}_2$  在涂层表面团聚形成了较大尺寸的颗粒, 不能形成较为均匀的微

米-纳米阶层结构。这表明,纳米  $\text{SiO}_2$  的添加量可能对微米-纳米复合结构的均一程度及形状有着重要的影响。

为了进一步观察、分析样品的表面形貌,将疏水效果最好的 A3 样片做更高分辨率的 SEM 观察。图 3 为 A3 样片的场发射 SEM 图,3 个图的放大倍数不同。从图 3b 中可以发现,A3 样片表面的纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒分散得更为均匀,形成的微米-纳米荷叶结构中,纳米级别的突起更多,这些纳米级的突起和微米级突起使表面形成带有凹陷孔隙的荷叶结构,这种荷叶结构使得材料表面具备优良的疏水性能<sup>[9,14-15]</sup>。

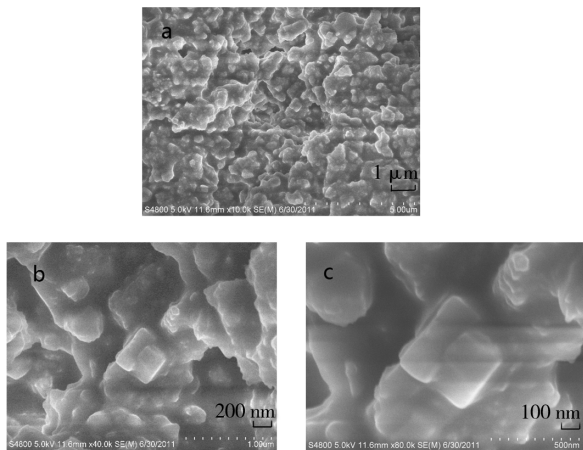


图 3 A3 样片的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of sample A3

### 3 结论

1) 运用机械共混法,通过添加疏水性纳米  $\text{SiO}_2$  对 PRTV 硅橡胶涂料进行改性,可制备出具有超疏水表面的复合涂料,水接触角可达  $150^\circ$ 。

2) 纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒的填充量会影响涂层表面微结构的构成,继而影响其疏水性能。在一定范围内,纳米  $\text{SiO}_2$  在涂料中的添加量越高,涂层表面的纳米-微米结构分散越均匀,疏水性能越好。

3) 改性得到的复合涂料具有超疏水性能,涂层表面的污染物,如灰尘等可以被滚落的水滴带走,具有较好的自清洁功能。此外,该新型复合涂料降低了冰与基底表面的附着力,预计可以获得比未改性 PRTV 涂料更优良的防覆冰性能。

### [ 参 考 文 献 ]

[1] EN Y C. Free Convection Heat Transfer Characteristics in

a Melt Water Layer[J]. Journal of Heat Transfer, 1980, 100:550—556.

[2] BHATNAGAR B S, CARDON S, PIKAL M J, et al. Reliable Determination of Freeze-concentration Using DSC [J]. Thermochimica Acta, 2005, 425:149—163.

[3] ZOBRIST B, WEERS U, KOOP T. Ice Nucleation in Aqueous Solutions of Poly(Ethylene Glycol) with Different Molar Mass [J]. Chem Phys, 2003, 118:10254—10261.

[4] ZACHARIASSEN K E, KRISTIANSEN E. Ice Nucleation and Antinucleation in Nature [J]. Cryobiology, 2000, 41:257—279.

[5] DORMIDONTOVA E E. Role of Competitive PEO-water and Water-water Hydrogen Bonding in Aqueous Solution PEO Behavior [J]. Macromolecules, 2002, 35:987—1001.

[6] POHLMAN L. Modeling of Ice Atmospheric Ice Accretion on Stationary Structure[J]. App Met, 1982, 34:113—116.

[7] HALL James W. Ice Storm Management on an Electrical Utility System [C]//Proceedings of the 7th. Canada: IWAIS, 1996:225—230.

[8] HASS Loughborough. Ice Accretion on Fixed Cylinders [J]. Quart Journ Roy Met Soc, 2002, 112:1091—1109.

[9] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces [J]. Planta, 1997, 202 (1):1—8.

[10] NEINHUIS C, BARTHOLOTT W. Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces [J]. Annals of Botany, 1997, 79:667.

[11] PATANKAR N A. Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars [J]. Langmuir, 2004, 20:8209.

[12] FENG L, LI S H J, ZHANG L J, et al. Super-hydrophobic Surfaces: from Natural to Artificial [J]. Adv Mater, 2002, 14:1857.

[13] KENNEDY R. Pattern of Regional Metamorphism Suggests a Sinistral Displacement of 160 km along the Great Glen Fault [J]. Nature, 1970, 227:736.

[14] WANG H, TANG L M, WU X M, et al. Brication and Anti-frosting Performance of Super Hydrophobic Coating Based on Modified Nano-sized Calcium Carbonate and Ordinary Polyacrylate [J]. Applied Surface Science, 2007, 253:8818—8824.

[15] KARKIK A. Preparation of a Waterproof Coating: U S, 4123591[P]. 1978-10-31.