

# 超憎水 $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$ 复合涂层的制备

宗立君, 李辛庚, 吴亚平, 米春旭, 姜波

(国网山东省电力公司电力科学研究院, 济南 250002)

**摘要:** **目的** 制备超憎水  $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$  复合涂层。**方法** 使用物理混合方式将  $\text{SiO}_2$  填料加入到成膜物 FEVE 树脂中, 制得超憎水涂料, 并通过雾化喷涂在玻璃片上形成超憎水涂层。通过指触法测量了涂层的表干时间, 利用接触角测量仪、扫描电镜以及原子力显微镜检测了超憎水  $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$  复合涂层的憎水性能与微观形貌, 并利用划格法评价了涂层的附着力。**结果** 根据溶解度参数相近以及环保性原则选用了乙酸乙酯与乙酸丁酯的混合溶剂, 最终得出超憎水  $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$  复合涂料的配方为: 100 g FEVE 树脂、135 g 乙酸乙酯、90 g 乙酸丁酯、25 g D- $\text{SiO}_2$ 、10.5 g HDI。涂料配制完成后, 采用大雾化量与大流量结合的喷涂工艺便可完成  $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$  超憎水涂层的制备。涂层形成了含有内嵌孔洞的珊瑚状结构, 表面呈现为规律交替分布的突起和凹陷区构成的粗糙结构, 接触角可达  $152.8^\circ$ , 滚动角为  $8^\circ$ 。**结论** 调整溶剂种类与固化剂加入量并未对涂层的结合力或成膜性有所改善, 填料比例是影响涂层成膜性与憎水性能的关键工艺参数。涂层表面有序分布的微纳米级凹凸结构形成了超憎水表面所需有效的表面微观粗糙结构, 这是涂层具有优良憎水性能的主要原因。

**关键词:** 超憎水; FEVE; 复合涂层; 纳米  $\text{SiO}_2$ ; 涂料配方

中图分类号: TQ630 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2019)04-0215-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.04.031

## Preparation of Superhydrophobic $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$ Composite Coating

ZONG Li-jun, LI Xin-geng, WU Ya-ping, MI Chun-xu, JIANG Bo

(Electric Power Research Institute, State Grid Shandong Electric Power Company, Jinan 250002, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare superhydrophobic  $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$  composite coating.  $\text{SiO}_2$  filler was added into FEVE resin by physical mixing to obtain the superhydrophobic painting and then the superhydrophobic coating was formed on the glass sheet by atomized spraying. Surface drying time of the coating was measured by finger contact method and the hydrophobicity and micro-morphology of superhydrophobic  $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$  composite coatings were detected by contact angle meter, scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). In addition, the adhesion of the coating was evaluated through scratch adhesion testing. The mixed solvent of ethyl acetate and butyl acetate was chosen based on the principle of similar solubility parameters and environmental protection. The optimal formulation of superhydrophobic  $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$  composite coating was composed of 100 g FEVE resin, 135 g ethyl acetate, 90 g butyl acetate, 25 g D- $\text{SiO}_2$  and 10.5 g HDI. Spraying process combined with large atomization quality and high flow was adopted to prepare the superhydrophobic  $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$  composite coating. Coral-like micro-structures were formed in the coating and the coating surface appeared as rough microstructures constructed by alternative distribution of protuberance and concave filed. Water contact angle and sliding angle of the superhydrophobic  $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$  coating could reach  $152.8^\circ$  and  $8^\circ$  respectively. The bonding force and film-forming ability can not be

收稿日期: 2018-09-13; 修订日期: 2018-11-21

Received: 2018-09-13; Revised: 2018-11-21

作者简介: 宗立君 (1990—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为输电线路防护技术。邮箱: 459259830@qq.com

Biography: ZONG Li-jun (1990—), Male, Master, Research focus: transmission line protection technology. E-mail: 459259830@qq.com

improved by adjusting the solvents and curing agent proportion, but the filler proportion is the key parameter affecting the film-forming ability and superhydrophilicity. Superior hydrophobicity of the coating is attributed to surface micro-rough structure formed by orderly distribution of micro-nano concave-convex structure.

**KEY WORDS:** superhydrophobic; FEVE; composite coating; nano silica; coating formula

超憎水涂层是指在研究固体表面涂覆一层或多层超憎水材料,以具有高的水接触角( $>150^\circ$ )和低的滚动角( $<10^\circ$ ),实现其防腐、防水、防冰、自清洁等功能<sup>[1-3]</sup>。超憎水涂层在日常生活、工业应用以及科学研究中展现出重要的价值<sup>[4]</sup>,如涂覆超憎水涂层表面的低表面能的特点能够保持长时间不被染污,实现良好的自清洁耐玷污功能<sup>[5-6]</sup>。由于超憎水涂层具有优良的憎水性,其涂覆在金属构件外面,减少了水气环绕,实现了防腐功能<sup>[7-8]</sup>。此外,在冻雨降雪天气情况下,超憎水表面能够保持不结冰状态或降低冰层的附着力,防止或延缓输电线路覆冰等<sup>[9-10]</sup>。自然界中荷叶表面不仅具有一层充当低表面能的蜡状物质,还具有双层微观结构,即由微米尺度的细胞和细胞上的纳米尺度蜡状晶体两部分组成<sup>[11]</sup>。研究发现,超憎水表面的形成归因于两个因素,一是低表面能物质,二是表面微纳粗糙结构。随着对超憎水表面理论的探索 and 大量实验研究的深入,要想获得超憎水表面,关键是在低表面能的物质表面构建微观几何粗糙度。

氟碳树脂及氟碳涂料具有超耐候、重防腐、抗沾污等多种独特功能,是涂料产品中综合性能良好的品种。这是由于氟树脂中含有大量的 C—F 键, F 的原子半径较小,有极大的电负性和极小的极化率,因而 C—F 化学键键长较短,具有所有单键能中最高的键能(446 kJ/mol)和高度的化学稳定性。同时,氟碳树脂的分子间作用力很低,这使得制备的氟碳涂层具有强耐水、耐污及高度绝缘特性<sup>[12]</sup>。由于其本身具有的低表面能,很多研究以氟碳树脂来制备超憎水涂层。Wang 等人<sup>[1]</sup>通过向经化学刻蚀的铝片喷涂氟碳基涂料,获得了憎水角为  $164^\circ$ 、滚动角为  $5^\circ$  的耐磨抗腐的超憎水涂层。有研究通过砂纸在氟碳树脂基体上打磨出一定的粗糙结构,然后用氟硅烷修饰粗糙表面,憎水角可达到  $160^\circ$  以上<sup>[2]</sup>。文献[3]采用聚四氟乙烯乳液结合纳米  $\text{SiO}_2$  乳胶颗粒构造微纳粗糙结构的方法,再用低表面能氟硅烷进行修饰,并通过杂化乳液旋涂成膜法,制备出超憎水 PTFE- $\text{SiO}_2$  复合涂层。在铝导线上进行阳极氧化制备出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄层,然后注入 PTFE 悬浊液,形成的涂层具有良好疏水疏冰效果<sup>[5]</sup>。上述制备超憎水涂层的主要原理依然是利用氟硅树脂这一类低表面能物质,并在其表面通过不同方法构造微观粗糙度。尽管以氟碳类树脂为成膜物的涂料,可通过喷丸等工艺,控制喷涂距离和喷涂时间形成适宜的粗糙结构,便可获得超憎水效果<sup>[6]</sup>,然而在其他基底上制备氟碳基超憎水涂层,通常需要在高温下进行固化成膜,这严重限制了该类超憎水涂层的应用。

FEVE 树脂的主要成膜物是氟烯烃与乙烯基醚或乙烯基酯的共聚物,为了保证 FEVE 涂料的常温可固化性,FEVE 树脂中引入了大量的乙烯基链节、烷基侧基和羧基侧基,使得 FEVE 具备溶剂可溶性特点,因而其应用领域得到进一步扩展。Li 等人<sup>[7]</sup>首次制备了 FEVE/CNT 复合涂层,通过添加多种分散剂的试验,优选出能够有效改善碳纳米管在 FEVE 中的分散性能的分散剂。Gao<sup>[8]</sup>利用 FEVE 与 IPTES 的缩合反应,并将其缩合产物接枝到  $\text{ZnO}$  颗粒的表面,构造出多级分层微纳粗糙结构,分散液滴涂在玻璃片上可获得符合 Cassie-Baxter 模型的超憎水表面。Zhou 等人<sup>[9]</sup>将改性纳米  $\text{TiO}_2$  与憎水性 PTFE 微粉添加到 FEVE 树脂中,喷涂可制得接触角达  $133^\circ$  的  $\text{TiO}_2$ -PTFE/FEVE 憎水性涂层,在紫外光的照射下可有效降解涂层表面吸附的油酸,具有较好的自清洁功能。本文选用 FEVE 树脂作为成膜物,利用纳米二氧化硅作为填料,采用工艺较为简单的机械搅拌法研制了室温固化的超憎水  $\text{SiO}_2$ /FEVE 复合杂化涂层,并考察了配方中溶剂种类与比例、填料比例以及涂层喷涂工艺对涂层憎水性以及成膜性能的影响。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原料

实验所用原料为:溶剂型 FEVE 树脂 HLR-2,上海东氟化工;乙酸乙酯(EA)、乙酸丁酯(BA),分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;丙二醇甲醚醋酸酯(PMA),分析纯,山东西亚化学工业试剂;纳米二氧化硅 D- $\text{SiO}_2$ ,河南王屋纳米科技有限责任公司;固化剂 N3390,德国拜耳。

### 1.2 超憎水 $\text{SiO}_2$ /FEVE 复合涂层的制备

将微纳米填料加入溶剂中进行剪切分散,然后向预分散的填料体系中加入成膜树脂 FEVE,利用机械搅拌进行混合,得到涂料 A 组份,然后将 A 组份与一定比例的固化剂 B 组份进行混合搅拌,将涂料喷涂在玻璃片上,室温自然固化,得到 F-C 涂层。超憎水  $\text{SiO}_2$ /FEVE 涂料研制中所用的主要试验设备有: IKA T18 剪切分散机,德国 IKA 公司; EDS1000-250007 机械搅拌分散机,上海普申化工机械有限公司; W-71 小型喷枪,日本阿耐斯特岩田; GA-61X 喷涂空压机,硅莱。涂层检测所用到的仪器设备有:扫描电子显微镜(ZEISS),原子力显微镜,OCA-20 接触角测试仪,DATA Physics。

### 1.3 超憎水 SiO<sub>2</sub>/FEVE 复合涂层的表征与检测

涂层的表干时间是采用指触法进行评定。用接触角测量仪测量涂层的接触角（CA）与滚动角（SA）。涂层接触角是采用 4 μL 的水滴在样品表面所测 3 个不同点的接触角的平均值，而滚动角是采用 10 μL 的水滴在样品表面所测 3 个不同点的滚动角的平均值。涂层结合力是采用划格法进行分级评定，参照标准 GB/T 9286—1998《色漆和清漆 划格法附着力试验》。涂层表面微观形貌采用扫描电子显微镜和原子力显微镜进行表征，其中扫描电镜检测的试样应经喷金处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂加入量

涂料中应选择合适的混溶性良好的溶剂，以能够溶解成膜树脂，有效降低涂料黏度。还应保证合适的挥发速度，过快的挥发速度会降低涂膜的流平性，反之易使涂膜流挂或干燥太慢，不利于现场施工。根据溶解度参数相近原则，选择氟碳树脂的良性溶剂，FEVE 溶剂型氟碳树脂的溶解度参数的计算值为 8.8，能够溶于酯类、酮类及芳香烃类溶剂，常用溶剂的溶解度参数如表 1 所示。可知，与氟碳树脂的溶解度参数最为相近的是二甲苯与乙酸丁酯（二甲苯与乙酸丁

酯的溶解力较强，是 FEVE 树脂或涂料理想的溶剂）。但随着对职业健康的逐渐重视，涂料行业更倾向于选择低毒或无毒溶剂，而二甲苯属于典型的有害气体污染物。由于乙酸乙酯与乙酸丁酯的性能相近，但其挥发速度要比乙酸丁酯快得多。因此本文选用环保型的乙酸乙酯与乙酸丁酯的混合溶剂。图 1 所示为乙酸乙酯与乙酸丁酯的配比对涂层表干时间的影响，随着乙酸丁酯比例的提高，涂层的表干所需时间逐渐增加。为获得相对较快的表干时间，适当提高乙酸乙酯的比例，将乙酸乙酯与乙酸丁酯的质量比定为 1.5 : 1。所用乙酸乙酯与乙酸丁酯混合溶剂的溶解度参数可按照公式（1）进行计算：

$$\delta_{\text{mix}} = \varphi_1 \delta_1 + \varphi_2 \delta_2 \tag{1}$$

式（1）中， $\varphi_1$  和  $\varphi_2$  分别表示乙酸乙酯与乙酸丁酯的体积分数， $\delta_1$  和  $\delta_2$  是乙酸乙酯与乙酸丁酯的溶解度参数。根据选用混合溶剂的质量比，可得出溶剂体系溶解度参数的计算公式，如（2）所示：

$$\delta_{\text{mix}} = \frac{m_1 \rho_2}{m_1 \rho_2 + m_2 \rho_1} \delta_1 + \frac{m_2 \rho_1}{m_1 \rho_2 + m_2 \rho_1} \delta_2 \tag{2}$$

式（2）中， $m_1$ 、 $\rho_1$  分别为乙酸乙酯的质量与密度， $m_2$ 、 $\rho_2$  分别为乙酸丁酯的质量与密度，将各个数值代入，可得  $\delta_{\text{mix}}$  值约为 8.796，与 FEVE 树脂的 8.8 相近，因而此种配比的乙酸乙酯与乙酸丁酯的混合溶剂可有效溶解稀释 FEVE 树脂，是本研究中 FEVE 涂料体系的良性溶剂。

表 1 常用溶剂的溶解度参数  
Tab.1 Solubility parameters of commonly used solvents

Solvent	Solubility parameter	Relative density	Boiling point/℃	Evaporation rate (butyl acetate =100)	Flash point/℃
Tert-butyl acetate	7.7	0.86	98	280	4.4
Xylene	8.8	0.87	138	73	17
Butyl acetate	8.5	0.88	125	100	23
Ethyl acetate	9.0	0.90	77	480	-4.4
Pma	9.9	0.97	140	34	43

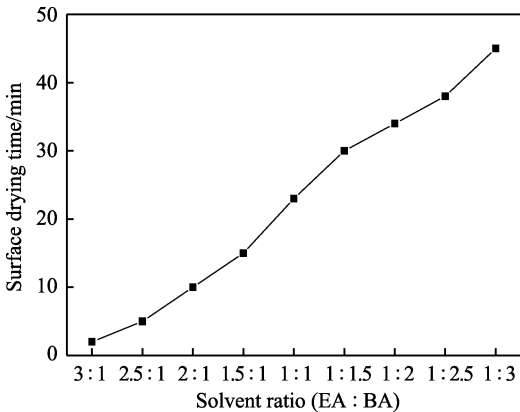


图 1 乙酸乙酯与乙酸丁酯比对涂层表干时间影响  
Fig.1 Effect of the ratio of ethyl acetate to butyl acetate on the drying time of coating

利用纳米二氧化硅 D-SiO<sub>2</sub> 作为主填料，将其与氟碳树脂进行混合，制备氟碳涂料，以涂层的水接触角作为考察指标，探讨了溶剂加入量的影响。首先，将 D-SiO<sub>2</sub> 的质量固定为树脂质量的 30%，在保证纳米 SiO<sub>2</sub> 能够分散形成悬浊液的情况下，将混合溶剂的质量按照树脂质量的 1.5、2.25、3.15 倍进行配制涂料组分 A，将涂料组分 A 与固化剂混合搅拌后，喷涂在玻璃片上，待涂层完全固化后，观察涂层的成膜性与接触角变化情况。溶剂加入量对制备涂层接触角的影响如图 2 所示。可知在溶剂加入量为树脂质量的 1.5 倍时，制得涂层的水接触角仅能达到 130°；当提高溶剂的加入量为树脂质量的 2.25 倍与 3.15 倍时，制得氟碳涂层的水接触角能够超过 150°；溶剂加入量

为 3.15 倍时,配制的涂料制备涂层的水接触角值稍微有所提升。这是由于在不同的溶剂加入量下,制得涂层的表面微观结构不同导致的。图 3 所示为不同的溶剂加入量下的涂料体系分散、喷涂及形成涂层的结构示意图。当溶剂加入量较少时,尽管溶剂能够将纳米二氧化硅完全包容、形成分散液,然而悬浊液的浓度偏大,纳米二氧化硅在有限溶剂空间内相互碰撞,形成较大的颗粒团聚体,并不能得到充分分散。溶剂加入量的提高意味着纳米二氧化硅的分散空间加大,在机械搅拌力的作用下能够得到更加有效地分散,如图 3a、b 所示。此外,在固化过程中,伴随着溶剂的挥发与树脂长链的交联,溶剂的蒸发能够使得纳米二氧化硅颗粒趋向于涂层表面分布,而树脂的交联固化可将纳米二氧化硅颗粒交缠固定,最终形成将纳米二氧化硅包覆、穿插在其中的网状结构。

图 3c 为涂料喷涂示意图,图 3d、e 分别对应 a、b 所示涂料喷涂形成的涂层。在较小的溶剂加入量时,涂料体系中的纳米二氧化硅的颗粒团簇在自身的重力以及树脂交错纠缠牵引力的双重作用下,并不能依靠溶剂的挥发将涂料体系内填料颗粒的分布进行重组,意即填料颗粒在涂料体系中的分散状态决定了涂层固化后的表面结构,如图 3d 所示。此时涂层由纳米二氧化硅的颗粒团聚体堆砌而成,表面结构高度变化较为平缓,并未构造出超憎水涂层所需的微观粗糙结构。超憎水表面的构造必须具备两个条件,一是低

表面能物质,二是微观粗糙结构,两个条件缺一不可,而且微观粗糙结构对超憎水性能的实现起到了不容忽视的作用。当提高溶剂的加入量时,由于纳米二氧化硅的高度分散性导致小粒径的分散体能够克服自身重力与树脂固化过程产生的阻力,使得部分纳米二氧化硅的分散性颗粒可在溶剂的挥发作用下重新分布,如图 3e 所示。此时涂层表面逐渐形成规整的微观粗糙结构。正是由于固体表面的这种微纳复合二元结构可形成大量的凹槽,能够有效地截留空气,为超憎水表面的形成提供结构粗糙度,这种特殊的结构赋予 F-C 涂层表面优异的超憎水性能。

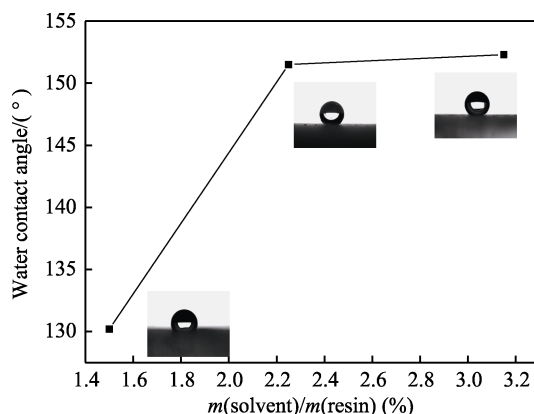


图 2 溶剂加入量对制备涂层接触角的影响  
Fig.2 Effect of solvent addition amount on contact angle of coatings

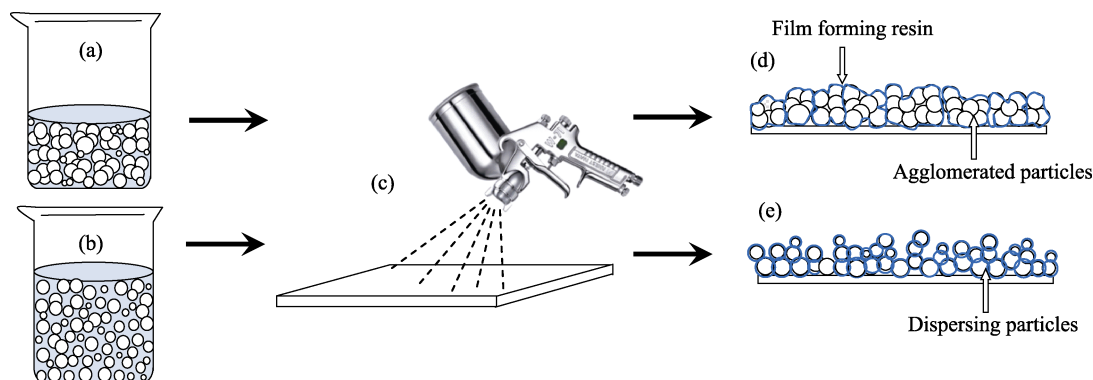


图 3 溶剂加入量的调整对涂层制备的影响示意图  
Fig.3 Schematic diagram of influence of solvent addition amount on coating preparation

## 2.2 溶剂种类

尽管通过调整溶剂的加入量可以使涂层获得  $150^\circ$  以上的水接触角,然而溶剂加入量的调整并未对涂层的成膜性有所改善,图 4 为溶剂加入量为 2.25 倍时制得的涂层照片,涂层上滴有亚甲基蓝液滴,可以看出涂层具有较好的疏水效果,但局部容易掉粉脱落,成膜性较差。考虑涂层成膜性差、结合力弱的特点,设想可能是由于选择的溶剂挥发速度过快,而导致涂层容易开裂,因而希望通过更换混合溶剂种类或加入成膜助剂,以改善成膜性。

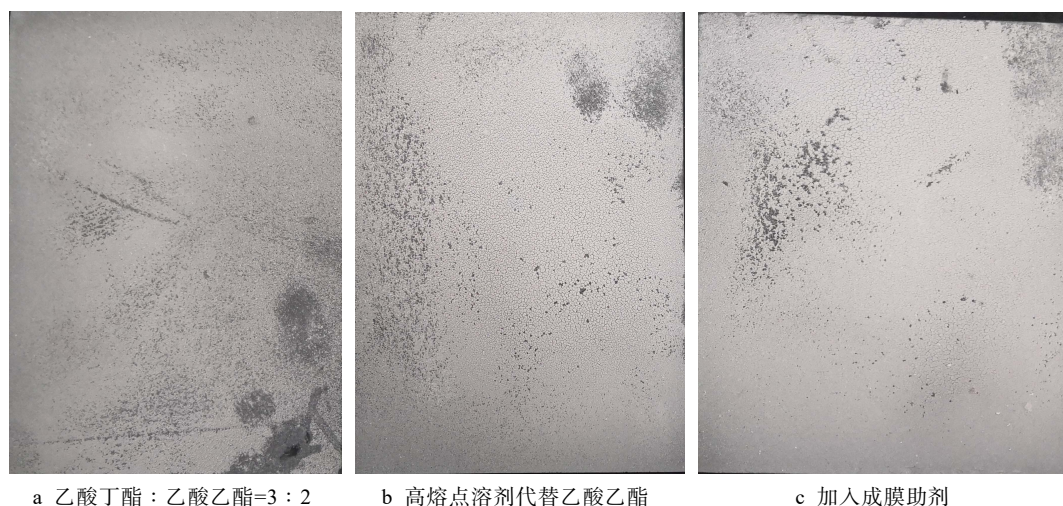


图 4 涂层照片  
Fig.4 Picture of coatings



将 D-SiO<sub>2</sub> 的质量固定为树脂质量的 30%，将混合溶剂的质量按照树脂质量的 2.25 倍，通过按照乙酸丁酯与乙酸乙酯的质量比为 3 : 2，提高乙酸丁酯的比例；或用高沸点的丙二醇甲醚醋酸酯取代乙酸乙酯；以及加入成膜助剂等进行配制涂料，观察涂层的成膜开裂情况，得到涂层照片如图 5 所示。可知当将乙酸丁酯与乙酸乙酯调整为 1.5 时，涂层的成膜性差，用手指轻触涂层便有掉粉脱落现象，涂层

与玻璃基底之间的结合力较差。当采用 PMA 替换溶剂中的乙酸乙酯时，喷涂涂层成膜性同样没有得到改善，反而产生较多裂纹。成膜助剂的加入也未对涂层的掉粉、结合力差的状态有所改变。因此通过更换溶剂种类改变挥发速率或加入成膜助剂，并不能阻止氟碳涂层开裂，改善氟碳涂层的成膜性。这说明，溶剂的配比与种类并不是影响涂层成膜性能的主导因素。



a 乙酸丁酯:乙酸乙酯=3:2

b 高熔点溶剂代替乙酸乙酯

c 加入成膜助剂

图 5 溶剂种类对涂层的影响

Fig.5 Effect of solvents on coating: a) BA : EA = 3 : 2; b) high boiling point solvent replacing EA; c) added film forming aids

## 2.3 固化剂添加量

FEVE 涂料属于双组分涂料，其固化成膜是依靠 FEVE 树脂中的羟基（—OH）与固化剂 HDI 多异氰酸酯中的异氰酸酯基（—NCO）发生的接枝聚合反应。合适的固化剂添加量是保证 FEVE 树脂与 HDI 三聚体能够实现充分交联固化的前提。过多或过少的固化剂均会使得涂膜产生缺陷，降低涂层的性能。涂层与基材表面或涂层之间通过物理化学作用相互粘结的能力，称之为附着力。附着力差的涂层容易脱落、开裂，作为涂层机械性能表征的一项基本指标，附着力能够在一定程度上反应涂层的成膜性能的优劣。

试验期望通过调整固化剂的添加量，增加树脂交联固化密度，从而改善涂层的成膜性能。通过涂层附着力的检测，确定 FEVE 涂料体系所需的固化剂添加量。图 6 所示为固化剂添加量对涂层附着力分级的影响。可知随着固化剂加入量的提高，涂层结合力呈现先升高后降低的趋势。少量提高固化剂的加入量时，结合力可得到稍微增强，然而固化剂加入量多时，由于涂料固化速度提高明显，从而使涂料本身的流动性降低，导致涂层局部厚度大，裂纹明显。因而，调整固化剂的加入量并未使涂层成膜性获得明显改善。

当 FEVE 树脂中的 —OH 与 HDI 固化剂中的 —NCO 当量比为 1 时，FEVE 树脂与三聚体能够充分交联固化<sup>[22-23]</sup>。为提高涂层本身的性能，应尽可能降低游离

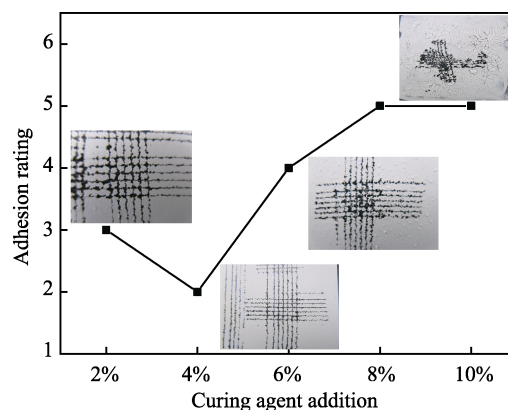


图 6 固化剂添加量对氟碳涂层附着力的影响

Fig.6 Effect of curing agent dosage on adhesion of fluorocarbon coatings

的 —OH 或 —NCO 基团，保证配制涂料中的 —OH/—NCO 当量比接近于 1。HDI 固化剂与 FEVE 氟碳树脂的配比计算如公式（3）所示：

$$m_{\text{HDI}} = \frac{m_{\text{FEVE}} \times a \times b \times 42}{\text{NCO}\% \times 56.1 \times c \times 1000} \quad (3)$$

式中， $m_{\text{HDI}}$  为 HDI 固化剂加入量（kg）； $m_{\text{FEVE}}$  为 FEVE 氟碳树脂质量（kg）；NCO% 为 —NCO 的质量百分含量； $a$  为氟碳树脂固含量（50%）； $b$  为氟碳树脂羟值（50 mg KOH/kg）； $c$  为固化剂的固含量（90%）；42 为 NCO 基团的摩尔质量；56.1 为 KOH 的摩尔质

量。将各数值代入,可得 (FEVE 氟碳树脂质量 (kg)) / (HDI 固化剂加入质量 (kg)) =  $(56.1 \times 1000 \times 19.5\% \times 90\%) / (50 \times 50\% \times 42) = 9.4$ , 因此涂料中每 9.4 份质量的 FEVE 树脂需要 1 份质量的 HDI 固化剂。根据配制涂料中 FEVE 氟碳树脂所占比例,便可计算出涂料所需加入固化剂的比例。经计算,1 g 配制涂料,应加入 0.03 g 配比的 HDI 三聚体固化剂。

## 2.4 填料

纳米  $\text{SiO}_2$  能够赋予涂层良好的机械性能,并且其形貌易于控制,因而通常利用纳米  $\text{SiO}_2$  构造超憎水涂层的微观粗糙结构。本研究工作使用的 D- $\text{SiO}_2$  的 SEM 形貌如图 7 所示。从图中可以看出,纳米二氧化硅 D- $\text{SiO}_2$  的团聚现象比较明显,大部分呈絮状团聚体形态,基本不存在单独的纳米二氧化硅粒子。

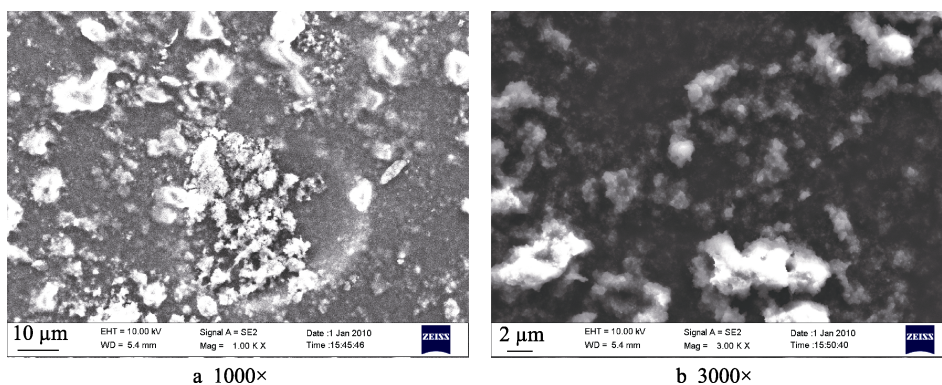


图 7 纳米二氧化硅 D- $\text{SiO}_2$  的 SEM 照片  
Fig.7 SEM images of nano- $\text{SiO}_2$

由前面溶剂体系试验讨论可知,溶剂不是影响涂层成膜性的主导因素,因而通过改变 D- $\text{SiO}_2$  的加入量 (将 D- $\text{SiO}_2$  的加入量由最初树脂质量的 30% 逐渐降低为 20%、10%),观察氟碳涂层的憎水性与成膜性变化。图 8 所示为减少填料加入量对制备涂层的影响,图 8a、b 为填料比例分别为 10% 与 20% 时的涂层照片,图 8c、d 分别对应 10% 与 20% 填料比例的涂层的水接触角。可知,当降低 D- $\text{SiO}_2$  的加入量时,涂

层的成膜性得到改善,加入比例为 20% 时,涂层没有掉粉现象,水接触角相对 30% 的涂层试样有所降低,为  $143.9^\circ$ ;继续降低加入比例为 10% 时,涂层致密,表现出更佳成膜特性,然而此时水接触角明显降低,仅为  $105.1^\circ$  左右。由此可知,填料 D- $\text{SiO}_2$  的加入量确实是影响涂层成膜性与憎水性能的关键因素。当纳米二氧化硅的加入量过多时,成膜树脂并不能将大量  $\text{SiO}_2$  颗粒充分包裹,过量的纳米  $\text{SiO}_2$  会对树脂

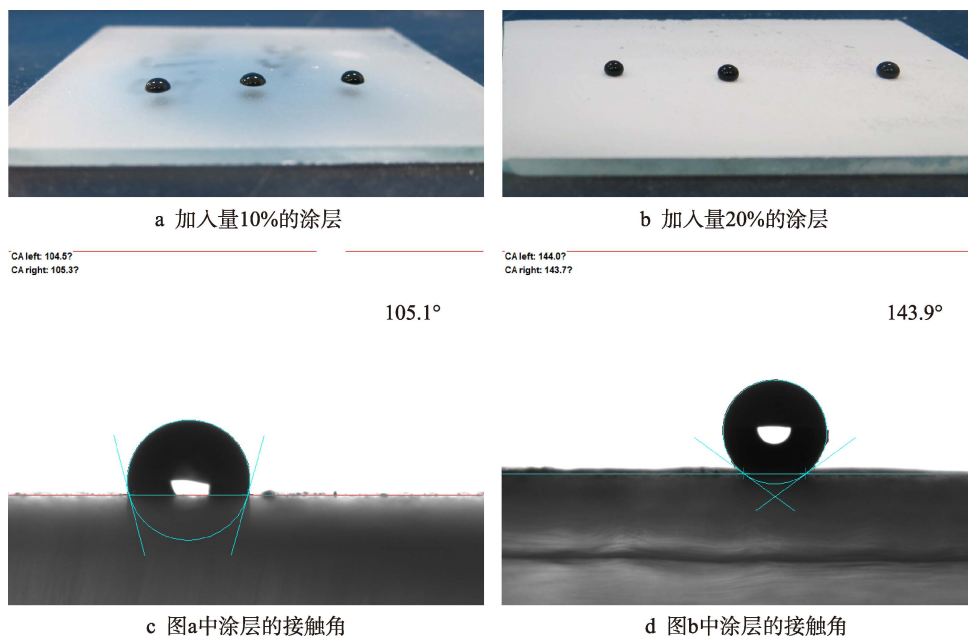


图 8 填料的加入量对涂层的影响

Fig.8 Effect of filler content on coating: a) coating with D- $\text{SiO}_2$  addition content of 10% mass fraction; b) coating with D- $\text{SiO}_2$  addition content of 20% mass fraction; c) contact angle of a; d) contact angle of b



的固化交联产生割裂作用, 破坏氟碳树脂成膜的连续性, 从而降低涂层的结合力, 使其容易掉粉、脱落。

## 2.5 涂层喷涂工艺

涂料的配方成分或组成取决于涂料的配制工艺, 涂层结构形貌或构造则取决于涂层的制备工艺。喷涂工艺是利用空气压力通过喷枪将一定流量的涂料形成雾化液滴, 涂料与空气的混合流体被撞击到玻璃基底上形成液膜, 交联固化后形成涂层。因而利用喷涂工艺制备涂层时, 除了喷涂压力的参数, 喷枪本身的流量与雾化量大小的调整也非常关键。涂膜结构与涂料流量与雾化量的大小紧密相关: 当雾化量偏大时, 涂层容易形成颗粒的堆积, 制备涂层的粗糙度较大, 长时间保持大的雾化量喷涂容易导致涂层的结合力较差; 长时间的大流量喷涂形成的涂膜表面比较光滑, 会将喷涂工艺的优势掩盖, 而且涂层厚度不易控制, 涂层容易开裂。因此喷涂工艺应将流量与雾化量进行有效结合, 首先采用大雾化量的喷涂方式构造粗糙结构, 然后调整为大流量喷涂, 将粗糙结构固定。

## 2.6 超憎水 $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$ 复合涂层

按照前文的讨论工艺, 得出超憎水  $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$  复合涂料的配方为: 100 g FEVE 树脂、135 g 乙酸乙酯、90 g 乙酸丁酯、25 g D- $\text{SiO}_2$ 、10.5 g HDI。涂料配制完成后, 采用大雾化量与大流量结合的喷涂工艺进行涂层制备, 根据上述配方制得的涂层及其微观结构如图 9 所示。涂层成膜良好, 与基底结合力可达 1 级, 接触角为  $152.6^\circ$ , 滚动角为  $8^\circ$ , 如图 9a 所示。SEM 照片可以直观地显示出此时涂层形成了含有内嵌孔洞的珊瑚状结构, 并且呈现规律交替分布的突起和凹陷区构成的粗糙结构, 涂层的 3D-AFM 照片也证实了涂层表面是由微米级凹凸结构组成, 凸凹有序分布, 在较大的凸起结构上还分布着小的凸起结构, 构成了超憎水表面所需的有效表面微观粗糙结构。涂层表面的这种微观凹槽结构能够被空气充斥, 形成 Cassie 模型的超憎水表面, 当水滴滴落在涂层上时, 水滴难以渗入到涂层的凹陷结构中, 水滴与涂层的实际接触面积要小于平整光滑的涂层, 而且水滴并不以润湿接触状态停留在表面, 容易在涂层表面滚动。

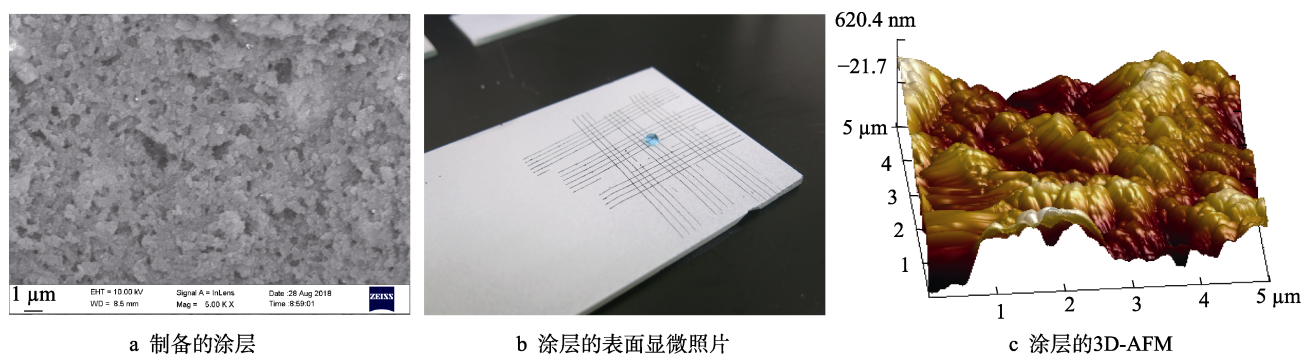


图 9  $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$  超憎水涂层及其微观结构

Fig.9 Superhydrophobic coating and microstructure: a) prepared coating; b) SEM image of the coating; c) 3D-AFM of coating

## 3 结论

1) 选用 FEVE 树脂作为成膜物, 利用纳米二氧化硅作为填料, 研制出常温固化超憎水  $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$  复合杂化涂层, 其结构为内嵌孔洞的珊瑚状, 表面呈现为规律交替分布的突起和凹陷区构成的粗糙结构, 接触角可达  $152.8^\circ$ , 滚动角为  $8^\circ$ 。

2) 探讨了  $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$  超憎水涂料配方研制过程中的溶剂种类与比例、固化剂加入量、填料比例以及涂层喷涂工艺对涂层憎水性以及成膜性能的影响, 制定了  $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$  超憎水涂层所需的溶剂、填料以及合适的涂层喷涂工艺。

3) 超憎水  $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$  复合涂料的配方为: 100 g FEVE 树脂、135 g 乙酸乙酯、90 g 乙酸丁酯、25 g D- $\text{SiO}_2$ 、10.5 g HDI。涂料配制完成后, 采用大雾化量与大流量结合的喷涂工艺便可完成  $\text{SiO}_2/\text{FEVE}$  超憎水涂层的制备。

## 参考文献:

- [1] ZHANG X, SHI F, NIU J, et al. Superhydrophobic surfaces: From structural control to functional application[J]. Journal of materials chemistry, 2008, 18(6): 621-633.
- [2] KHOJASTEH D, KAZEROONI N M, SALARIAN S, et al. Droplet impact on superhydrophobic surfaces: A review of recent developments[J]. Journal of industrial & engineering chemistry, 2016, 42: 1-14.
- [3] SEDAI B R, KHATUWADA B K, MORTAZAVIAN H, et al. Development of superhydrophobicity in fluorosilane-treated diatomaceous earth polymer coatings[J]. Applied surface science, 2016, 386: 178-186.
- [4] ZHANG Xin, MO Ji-liang, SI Yi-fan, et al. How does substrate roughness affect the service life of a superhydrophobic coating[J]. Applied surface science, 2018, 441: 491-499.
- [5] BHUSHAN B, JUNG Y C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low

- adhesion, and drag reduction[J]. Applied surface science, 2011, 56: 1-108.
- [6] BLOSSEY R. Self-cleaning surfaces-virtual realities[J]. Nature materials, 2003, 2(5): 301-306.
- [7] MOHAMED A M A, ABDULLAH A M, YOUNAN N A. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review[J]. Arabian journal of chemistry, 2015, 8(6): 749-765.
- [8] HUANG Y, SARKAR D K, GALLANT D, et al. Corrosion resistance properties of superhydrophobic copper surfaces fabricated by one-step electrochemical modification process[J]. Applied surface science, 2013, 282(5): 689-694.
- [9] ZUO Z, LIAO R, GUO C, et al. Fabrication and anti-icing property of coral-like superhydrophobic aluminum surface[J]. Applied surface science, 2015, 331: 132-139.
- [10] 仇伟, 刘见祥, 曾舒, 等. 超疏水涂料的制备及其防覆冰性能[J]. 表面技术, 2012, 41(6): 108-110.  
QIU Wei, LIU Jian-xiang, ZENG Shu, et al. Preparation and anti-icing properties of superhydrophobic coating[J]. Surface technology, 2012, 41(6): 108-110.
- [11] ARTHLOTT W, NEINHUIS C. The purity of sacred lotus or escape from contamination in biological surface[J]. Planta, 1997, 202: 1-8.
- [12] 倪玉德. FEVE 氟碳树脂与氟碳涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.  
NI Yu-de. FEVE fluorocarbon resin and fluorocarbon coatings[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [13] WANG H, LIU Z, WANG E, et al. A robust superhydrophobic PVDF composite coating with wear/corrosion-resistance properties[J]. Applied surface science, 2015, 332: 518-524.
- [14] WANG F J, LI C Q, TAN Z S, et al. PVDF surfaces with stable superhydrophilicity[J]. Surface & coatings technology, 2013, 222(19): 55-61.
- [15] 王冠, 张德远, 陈华伟. SiO<sub>2</sub>-PTFE 超疏水复合涂层的制备与分析[J]. 功能材料, 2014, 45(22): 22013-22016.
- WANG Guan, ZHANG De-yuan, CHEN Hua-wei. Preparation and analysis of SiO<sub>2</sub>-PTFE superhydrophobic composite coatings[J]. Functional materials, 2014, 45(22): 22013-22016.
- [16] WANG H, CHEN E, JIA X, et al. Superhydrophobic coatings fabricated with polytetrafluoroethylene and SiO<sub>2</sub> nanoparticles by spraying process on carbon steel surfaces[J]. Applied surface science, 2015, 349: 724-732.
- [17] MENINI R, FARZANEH M. Elaboration of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PTFE icephobic coatings for protecting aluminum surfaces[J]. Surface & coatings technology, 2009, 203(14): 1941-1946.
- [18] MENGA N, MUNDO R D, CARBONE G. Soft blasting of fluorinated polymers: The easy way to superhydrophobicity[J]. Materials & design, 2017, 121: 414-420.
- [19] LI Yun-de, LIU Yun-fang, YU Zuo, et al. Effects of dispersants on dispersion of carbon nanotubes and properties of fluorocarbon resin nanocomposites[J]. Journal of materials science, 2008, 43(10): 3738-3741.
- [20] GAO D, JIA M. Hierarchical ZnO particles grafting by fluorocarbon polymer derivative: Preparation and superhydrophobic behavior[J]. Applied surface science, 2015, 343: 172-180.
- [21] ZHOU Y, LI M, ZHONG X, et al. Hydrophobic composite coatings with photocatalytic self-cleaning properties by micro/nanoparticles mixed with fluorocarbon resin[J]. Ceramics international, 2015, 41(4): 5341-5347.
- [22] 胡玮华. 常温固化 FEVE 涂料的制备与性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.  
HU Wei-hua. Study on the synthesis and properties of room temperature cured FEVE coatings[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [23] 管从胜, 王威强. 氟树脂涂料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 156.  
GUAN Cong-sheng, WANG Wei-qiang. Fluorocarbon coatings and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 156.