doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2011.01.014

大颗粒陶瓷聚合物三维自组装表面轮廓特征的控制与减阻性能

徐 中,仲 强,王 磊,王岳峰,徐文骥

(大连理工大学 机械工程学院, 辽宁 大连 116023)

摘 要:运用大尺寸自组装技术,以聚氨酯/环氧互穿网络(IPN)树脂液为组装液、大颗粒陶瓷聚合物为填充物及特种助剂制备一种与荷叶表面具有相似微结构的自组装涂层。通过改变聚合物颗粒的粒径和含量控制自组装涂层表面轮廓结构达到理想状态,在自制压差减阻试验平台上检验不同涂层表面的减阻效果,优化颗粒粒径和含量的选择以及最佳的轮廓表面。为大尺寸自组装技术在大面积减阻涂层中的应用提供可行性路线。

关键词: 大颗粒陶瓷聚合物; 三维自组装; 压差减阻

中图分类号: TG174.453; TH117.1 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2011)01-0061-05

Profile Characteristic Control and Anti–drag Property of Three-dimensionally Self–assembly Surface of the Large Ceramic Polymer Particles

XU Zhong, ZHONG Qiang, WANG Lei, WANG Yue–feng, XU Wen–ji (School of Mechanical Engineering, Da Lian University of Technology, Dalian Liaoning 116023)

Abstract: Using the macromolecules self–assembly, a kind of self–assembly coatings with miniature form surface similar to lotus leaf, were prepared based on polyurethane–epoxy(IPN) as binder and large ceramic polymer particles and special adjuvant as pigments. Changing the size and content of the ceramic polymer granules, the surface of coatings was made into ideal condition. In order to optimize the size and content of the ceramic polymer granules, the tests of anti–drag property of coatings with different surfaces were achieved in self–restraint differential pressure experiment table. A new viable way of preparing wide size anti–drag coatings with macromolecules self–assembly were presented.

Key words: large ceramic polymer particles; three-dimensionally self-assembly; pressure anti-drag

0 引 言

低表面能涂层是近年来快速发展的一类表面工 程涂层体系,与底材有良好的结合力,与纯水的接 触角大于120°,在减阻效用上已得到广泛认证^[1-3]。 上世纪 60 年代开始,科研工作者发现了存在于自 然界中著名的荷叶效应^[4-5],其表面特殊的多重纳米 和微米级的超微结构(如图1(a))使其与水的接触 角达到150°以上。因此在低表面能涂层上构筑与荷 叶效应相似的超微结构会使其表面减阻性能大大 提高。目前构筑具有荷叶效应表面的主要方法有等 离子处理、模板法、电化学法等^[6-7]方法,但是由于 其操作的复杂性及加工面积的局限性使其在大规 模应用上受到限制。大尺寸自组装是上世纪 80 年

收稿日期:2010-10-28;修回日期:2010-11-15 作者简介:徐中(1963—),男(汉),辽宁大连人,副教授,博士。 代新兴起的制备有序膜的一种新技术,为研究表面 和界面现象提供了大尺寸上精确控制界面性质的 理想方法,能够人为构建出理想的修饰界面,同时 具有较好的有序性和稳定性,迅速成为相关学科的 研究焦点^[8-10]。

根据蒸发自组装原理,在组装液蒸发固化的过程中,颗粒同时受表面张力、粘滞力、微重力等物理机制的综合影响,在组装液内部从表面开始逐渐堆积,最后得到具有一定微观三维结构的涂层,其中涂层的内部及表面结构在理论上可简化成以下模型,如图1(b),其表面形貌与(a)中的荷叶表面具有相似性,同时其特有的凹坑结构在以往的研究中被发现具有明显的减阻性能^[11-12]。因此,文中运用蒸发诱导自组装原理,以聚氨酯环氧互穿网络(IPN)为组装基体,以改性后的高岭土经高分子

网络凝胶法制备而得的球形聚合物颗粒为填充物, 制作一种具有一定规则表面轮廓的大颗粒陶瓷聚 合物自组装涂层,在组装环境(温度、湿度等)相 同的条件下,通过改变颗粒填充物的粒径和含量, 实现对自组装涂层表面形貌的控制,通过减阻试验 装置测试不同表面形貌的减阻性能,对陶瓷聚合物 颗粒的粒径和含量做出优化分析。



(a) 荷叶表面 SEM 图



(b) 大尺寸陶瓷聚合物颗粒自组装模型

图 1 荷叶表面形态 (a) 与自组装模型表面 (b) 对比 Fig.1 Contrast of surface between lotus leaf (a) and selfassembly model (b)

1 涂层的制备与观测

1.1 涂层的组装制备

大尺寸自组装是一个复杂的物理化学过程,对 环境因素的要求是相对苛刻的,因此必须在相应的 试验平台内实现,如图 2。以聚氨酯环氧互穿网络 (IPN)为组装液,加入相应的固化剂、表面活性 剂^[13-14]等助剂,以及不同质量分数的微米级陶瓷聚 合物颗粒(主要成分为 Al₂O₃•2(SiO₂)•2(H₂O),粒 径为 20 µm、50 µm)。试验前,对环境参数进行初 设定:温度45 ℃,相对湿度40 % rh,振动频率50 Hz, 滴定速度 10 mL/min,组装液粘度 800 mPa·s。陶瓷 聚合物颗粒的粒径和含量进行分别设置如表 1,组 装开始后,由控制中心对各个参数进行反馈调节使 其维持的所规定的范围内,组装结束,静止冷却一 定时间。



图 2 大颗粒陶瓷聚合物三维自组装试验平台示意图 Fig.2 Experimental facility sketch map of large ceramic polymer particles three-dimensionally self-assembly

	表1 组装因素设定值
Table 1	Numerical value of assbmely factor

加壮杂教			试	片		
组装参数	a	b	c	d	e	f
陶瓷颗粒粒径D/μm	20	20	20	50	50	50
陶瓷聚合物含量 P / %	15	10	5	15	10	5

1.2 自组装涂层表面轮廓结构与控制

涂层的表面轮廓形状主要是由不同粒径的陶 瓷聚合物球形颗粒以及它们之间的间隙构成如图 3(b)中所示,陶瓷聚合物颗粒的粒径和含量直接影 响了组装涂层表面的轮廓结构和尺寸。图 3 为相同 组装环境下不同粒径(D)和陶瓷聚合物颗粒质量 分数(P)自组装涂层表面 SEM 图。图中不同颗粒 的粒径和含量所制备的自组装表面形貌有着明显 区别,含量为 15 %和 5 %的两种质量分数所组装而 得的表面结构属于密集型和离散型,与图 1(b)中模 型所描述的相差较大,而质量分数为 10 %的两种 不同粒径的自组装表面所形成的排列分布符合模 型中的形式,且与图 1(a)荷叶表面微结构的照片对 比,也存在着相似性。

由此可知在其它环境因素(温度、湿度等)在 固定值情况下,控制陶瓷聚合物颗粒的含量可以实



图 3 不同粒径及质量分数陶瓷聚合物颗粒的自组装涂层表面SEM图

Fig.3 SEM pictures of self-assembly surfaces with different size and content of large ceramic polymer particles

现对组装涂层表面颗粒分布情况的控制,当陶瓷聚 合物颗粒含量适当(10%左右)时,组装涂层表面 达到理论上最优状态。同时,由图1(b)可以看出, 组装体表面凹坑尺寸主要由半球颗粒围绕形成,因 此改变陶瓷聚合物颗粒的粒径,直接实现了对组装 体表面凹坑尺寸的控制如表2(*R*—相邻颗粒球体 间空隙所能容下的球体的最大曲率半径,*F*—自组 装表面颗粒球体间空隙所占比表面积)。在不同的 组装因素(粒径、质量分数)下,所得表面凹坑的 尺寸和分布率有着明显的差别。

表 2 不同陶瓷聚合物颗粒自组装表面凹坑形貌规格 Table 2 Pit size of different ceramic polymer particles self-assembly surfaces

凹坑参数		试 片							
		b	c	d	e	f			
凹坑最大尺寸 R/μm	3	8	10	15	20	>25			
分布率 F / %	42	24	<10	42	24	<10			

2 涂层减阻性能测试

压差流阻测试法是一种基于流阻降低流体压

力原理的流阻测试方法^[15]。图4表示流体在均匀直 管中作定态流动, $u_1=u_2$;截面1/2之间为加入机械 能, $h_e=0$ 。

由机械能守恒公式^[17-18]:
$$\frac{\vartheta_1}{\rho} + \frac{u_1^2}{2} + h_e = \frac{\vartheta_2}{\rho} + \frac{u_2^2}{2} + h_f$$
(1)

可知:

$$h_{f} = (\frac{P}{\rho} + z_{1}g) - (\frac{P}{\rho} + z_{2}g) = \frac{\vartheta_{1} - \vartheta_{2}}{\rho}$$
(2)

由公式 2 可知,对于通常的管路,无论是直管 阻力还是局部阻力,也不论是层流或是湍流,阻力 损失主要表现为流体势能的降低,及Δθ/ρ。该式同 时表明,水平管道时,可以用ΔP(即进出口压力差)



图 4 阻力损失原理示意图 Fig.4 Sketch map of resistance lost

表达压力损失。由此可知,对不同的组装涂层表面 减阻试验来说,只要能测出测试段间的压强差值 ΔP,就可以评价其表面减阻效果—减阻率DR。减 阻率定义为:

$$DR = (\Delta P_{\rm x} / \Delta P_{\rm H}) \times 100 \%$$
 (3)

式中: DR为减阻率 (%); ΔP_x 为不同陶瓷聚合物颗粒涂层的压差值 (Pa); ΔP_x 为不含陶瓷聚合物颗粒的光滑表面涂层的压差值 (Pa)。

运用自制的流阻测试装置及其数据采集系统 如图 5,在不同入口压强下,分别测定无涂层和带 有大颗粒陶瓷聚合物自组装涂层时测试管路进、出 口测试面上的压强值,并计算出压差值ΔP,进而计 算出减阻率 DR。

所有试验在环境温度 20 ℃条件下进行,流体 介质为水,流速为 1 m/s,流量为 50 L/min,通过控 制截流阀将入口压强分别设定为:5kPa、10kPa、 15kPa和20kPa。对图3(a)~(e)中各个涂层表面进 行减阻率测定,试验结果如图6。



图 5 压差法流阻测试平台示意图

Fig.5 Sketch map of pressure anti-drag experimental facility





由图 6 中(a)、(b)对比可知: 在相同陶瓷颗粒 质量分数下,粒径(D)为 20 μm 的涂层表面比粒径 为 50 μm 的涂层表面的减阻性能要更优;在相同粒 径尺寸的自组装涂层之间,含量为 10 %的涂层表 面的减阻效果均为最优,这说明含量为 10 %、颗 粒粒径为 20 μm 的陶瓷聚合物自组装涂层表面具 有最优的减阻性能。

3 结果与讨论

(1)在其它环境因素(如表1)确定时,大颗 粒陶瓷聚合物自主装表面轮廓形态主要由陶瓷聚 合物颗粒的粒径和含量决定。改变陶瓷聚合物的含 量可以实现对颗粒在自组装表面的分布控制。含量 过高(15%)或过低(5%)时,由于组装颗粒之 间的相互作用力及干扰,组装达不到理想状态,只 有当聚合物颗粒为10%时,自组装涂层表面陶瓷聚 合物颗粒的分布情况达到最优,与设计模型见图1 中(a)状态相一致。因此,陶瓷聚合物颗粒的含量是 影响自组装表面凹坑分布形态的决定因素。

(2)图1(b)中模型显示,大尺寸陶瓷聚合物颗粒自组装表面的凹坑结构尺寸主要由颗粒的分布和粒径决定,表2中相同质量分数下的涂层表面,凹坑的尺寸大小有着明显的差别,因此当聚合物颗粒分布确定时,粒径的变化直接控制了自组装涂层表面凹坑的尺寸。

(3)荷叶的表面疏水性能主要由其表面的微凹 坑构尺寸所决定,由以往的凹坑减阻性能研究中也 不难发现,凹坑的尺寸和分布是决定其表面减阻性 能的主要因素。图6中不同组装涂层表面的减阻数 据显示,只有当陶瓷颗粒的分布达及粒径到理想状 态,即陶瓷聚合物含量为10%、粒径为20μm时, 其表面所具有的凹坑形貌(*R*=8μm,*F*=24%)在 入口压强为10kPa~15kPa条件下,涂层的减阻性能 达到最优,最高可达18%左右。

大尺寸自组装过程是一个复杂的物理--化学过 程,组装环境因素如温度、组装液粘度等,对自组 装涂层表面的轮廓结构及涂层的硬度、附着力等性 能参数都有影响。本文将大尺寸自组装技术应用于 减阻涂层表面的制备,在涂层表面构建出与荷叶表 面相似的凹坑形结构,通过对陶瓷聚合物颗粒含量 和粒径的改变,实现对其表面轮廓的控制。在减阻 试验中优化分析出最优的轮廓表面及其对应参数。 为大尺寸自组装技术在功能性涂层制备中的应用 提供了新的试验依据。在日后研究中若实现该自组 装减阻涂层在高压、高流速状态下的优良减阻性 能,将为建设发展低碳节能型社会做出巨大贡献。

参考文献:

- 刘秀生,高万振. 低表面能涂层技术发展现状 [J]. 表面工程资讯, 2005, 3(5): 6.
- [2] 田军,徐锦芬. 低表面能涂层的减阻实验研究 [J].水动力学研究与进展(A 辑),1997,12(1):27-32.
- [3] 郭志光, 刘维民. 仿生超疏水表面的研究进展 [J]. 化学进展, 2006, 18(6): 721-726.
- [4] Miwa M, Nakajima A. Fujishima A, et al. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surface. [J]. Langmuir, 2000, 16: 5 754-5 760.
- [5] 江雷.从自然到仿生的超疏水纳米界面材料 [J].新 材料产业,2003,3(112):60-69.
- [6] Chen W, Oner D, Yonghlood J, et al. Ultrahydrophobic and Ultralyo-phobic Surfaces:Some Comments and Examples [J]. Langmuir 1999, 15: 3395-3399.
- [7] Youngblood J E, McCarthy T J. Ultrahydrophobic polymer surfaces prepared by simultaneous ablation of polypropylene and sputtering of poly(tetrafluorethylene) using radio frequency plasma [J]. Macromolecules 1999, 32: 6800-6806.
- [8] Cranford Steven, Yao Haimin, Ortiz Christine. A single degree of freedom 'lollipop' model for carbon nanotube bundle formation [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2010, 58: 409-427.
- [9] Seo Myungeun.Kim Jung Hak.Kim Jisung. Selfassociation of bis-dendritic organogelators: The effect

of dendritic architecture on multivalent cooperative interactions [J]. Chemistry A European Journal, 2010, 16: 2427-2441.

- [10] 周倩, 董鹏, 程丙英. SiO₂胶体颗粒的三维有序自组装
 [J]. 化学通报, 2009, 4(1): 290-294.
- [11]徐中,赵军,吴正华,等. 凹坑形非光滑表面的减阻性能分析 [J]. 航空精密制造技术, 2008, 1(45): 33-34.
- [12] 徐中,徐宇,王磊,等. 凹坑状表面在空气介质中的 减阻性能研究 [J]. 摩擦学报, 2009, 29: 579-583.
- [13] Atkin R, Carig V S J, Wanless E J, et al. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface [J]. Adv. Colloid Interface Sci., 2003, 103: 219-304.
- [14] Holsen T M, Taylor E R, Seo Y C, et al. Removal of sparingly soluble organic chemicals from aqueous solutions with surfactant–coated ferrihydrite [J]. Sci. Technol., 1991, 25(9): 1585-1589.
- [15] 闻德荪,李兆年,等. 工程流体力学(水力学)(第2 版)[M].北京:高等教育出版社,2004.

作者地址: 辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号 116023 大连理工大学机械工程学院

- [3] 生駒宗久, 高橋収, 坪井良治, et al. 電気化学, 1993, 61: 972.
- [4] Sandrock G D, Suda S, et al. Hydrogen in intermetallic compounds II [J]. Top. Appl.Phys. 1992, 67: 200.
- [5] Suda S, Sandrock G. Three decades of intermetallic hydrides what happened to the applications. Phys. Chem., 1994, 149: 183.
- [6] 須田精二郎. 日経マテリアル&テクノロジ [J]. 1994, 71: 142.
- [7] Sun Y M, Suda S. Study on the fluorination method for improving surface properties and characteristics of AB₅-types of hydrides [J]. Alloys and Compounds, 2002, 330-332: 627-631.
- [8] Gao X P, Sun Y M, et al. Electrochemical properties and characteristics of the fluorinated Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{0.2}Mn_{0.6} Ni_{1.3}La_{0.05} electrode. [J]. Alloys and Compounds, 1999, 293-295, 707-711.

作者地址:常州市科教城科教会堂南楼 2207 室 213100 Tel: (0519) 8633 9991

E-mail: sun66jp@hotmail.com