

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190202001

改性环氧树脂基纳米氧化铝超疏水涂层的制备及其耐久性

吕家杰, 吴彬瑞, 邢素丽, 刘 钧, 杨金水, 江大志, 彭超义
(国防科技大学 空天科学学院, 长沙 410073)

摘要: 超疏水材料是一种具有防水、自清洁等功能的仿生材料, 具有广阔的应用价值, 但表面容易受到环境和机械作用影响而破坏, 导致超疏水性能失效。针对此类实际问题, 以改性环氧树脂和疏水型纳米氧化铝颗粒为原料, 采用分层制备的方式, 利用空气喷涂法制备出一种具有良好耐久性的超疏水纳米复合涂层, 其接触角可以达到 157.57° , 滚动角达到 2° 。在机械耐久性方面, 经历30次砂纸摩擦或者45次胶带黏附后, 该涂层仍能保持超疏水性能, 且与其它商业涂层相比具有更好的机械耐磨性。在化学耐久性方面, 该涂层在酸碱溶液中浸泡100 min后仍具有良好的超疏水性能。综上, 使用该体系制备的超疏水材料具有良好的耐久性性能。

关键词: 超疏水; 耐久性; 改性环氧树脂

中图分类号: TG174.442; O647.5

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)05-0144-07

Preparation and Durability of Modified Epoxy Resin-based Nano-alumina Superhydrophobic Coating

LV Jiajie, WU Binrui, XING Suli, LIU Jun, YANG Jinshui, JIANG Dazhi, PENG Chaoyi

(College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: With a wide potential application in many different fields, superhydrophobic surfaces have attracted much attention, while their surface structure can be easily damaged by environmental and mechanical effects and thereby causes superhydrophobic performance failure. To solve these practical problems, a robust superhydrophobic coating was fabricated with modified epoxy resin and oleophilic alumina NPs. Prepared by layered preparation method and air spraying method, the coating had a contact angle of 157.57° and a sliding angle of 2° . In terms of mechanical durability, the coating retained superhydrophobic properties after 30 times of sandpaper rubbing or 45 times tape peeling, exhibiting a better mechanical wear resistance than that of the commercial coatings (“Never-wet”). In terms of chemical durability, the coating still has good superhydrophobic property after being immersed in an acid or base solution for 100 min. It is concluded that superhydrophobic surfaces prepared by the materials system own good mechanical robustness.

Keywords: superhydrophobic; robustness; modified epoxy resin

0 引言

雨滴落在荷叶上会迅速滚落, 这种现象称为“荷叶效应”。超疏水材料即是一种根据该效应制备而成的仿生材料, 它与水的接触角大于 150° 、

滚动角小于 10° , 在防污、防冰冻、油水分离等领域具有广阔的应用前景, 涉及建筑、医疗卫生、工业生产、管道运输、国防建设等众多领域^[1-3]。为了制备出超疏水材料, 国内外学者分析了天然

收稿日期: 2019-02-02; 修回日期: 2019-09-20

通信作者: 邢素丽(1976—), 女(汉), 教授, 博士; 研究方向: 聚合物基复合材料; E-mail: happy_xing@nudt.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51403235)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51403235)

引用格式: 吕家杰, 吴彬瑞, 邢素丽, 等. 改性环氧树脂基纳米氧化铝超疏水涂层的制备及其耐久性[J]. 中国表面工程, 2019, 32(5): 144-150.

LV J J, WU B R, XING S L, et al. Preparation and durability of modified epoxy resin-based nano-alumina superhydrophobic coating[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(5): 144-150.

超疏水表面的宏观和微观形貌特征^[4-7],发现超疏水表面具有明显的微纳二级结构特征和低的表面能,这也是满足和保持超疏水性能的两个必要条件。但是在实际使用过程中,超疏水材料容易受到机械或外界环境作用,导致表面微纳二级结构受到破坏,或者低表面能物质性状发生改变,从而失去超疏水性能。因此,如何提高超疏水材料的耐久性,即保持低能表面及其粗糙结构,是超疏水材料发展的重要课题。彭超义等^[8]制备出一种全有机柔性超疏水纳米复合涂层,不仅具有良好的机械稳定性,还具有耐腐蚀性能和耐水流冲击性能,在35 m/s的水流冲击下仍然保持超疏水性能。Xue等^[9]采用喷涂法,在丙烯酸聚氨酯中加入二氧化硅纳米颗粒,得到接触角大于160°,滚动角约为10°的超疏水涂层,在砂纸打磨后仍然能保持150°以上的接触角。此外,在酸碱长时间浸泡后,通过热空气干燥,可以恢复超疏水性能。

由纳米材料和树脂所制备的超疏水纳米复合材料是超疏水材料中很重要的一类,为保持超疏水纳米材料表面结构的完整性,必须要提高树脂与纳米材料的结合能力,以及表面结构本身的强度。双酚A型环氧树脂具有耐化学腐蚀性强、力学性能高、粘附力强等特点,在涂料、胶粘剂、复合材料等领域具有广泛的应用,因此选用环氧树脂作为纳米复合涂层的树脂基底。但传统的环氧树脂固化物为一种亲水性材料,为满足制备超疏水材料的要求,需要对其进行疏水改性。文中选用硅烷偶联剂KH560和1H,1H,2H,2H-全氟癸基三甲氧基硅烷制备出一种低聚物,加入到环氧树脂E-51中,得到一种改性的环氧树脂。其次,文中选用具有较高硬度和疏水性的Al₂O₃纳米颗粒作为构筑表面微纳二级结构的材料,旨在利用该材料本身的高耐磨性来提升涂层整体的机械耐磨性。并采用分层制备的方式,使用空气喷涂法在半固化树脂膜上制备得到超疏水纳米复合涂层。研究了颗粒含量对涂层疏水性能的影响,通过砂纸摩擦、胶带粘接、酸碱腐蚀等测试表征目标涂层的机械和化学耐久性。

1 试验

1.1 试验原料

环氧树脂(非溶剂型)E-51(中国石化巴陵石化

分公司);聚酰胺(D-400)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);4,4-二氨基-二苯-甲烷(DDM)(上海三爱思试剂有限公司);疏水型纳米氧化铝颗粒(上海麦克林生化科技有限公司),30 nm, α 相,分析纯;浓硫酸、浓盐酸(株洲星空化玻有限责任公司),分析纯;氢氧化钠、无水乙醇(天津恒兴化学试剂制造有限公司),分析纯;丙酮(东莞政欣化工有限公司),分析纯;1H,1H,2H,2H-全氟癸基三甲氧基硅烷(AC-FAS)(四川上氟科技有限公司),分析纯;3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷(KH560)(山东优索化工科技有限公司),分析纯。

1.2 试验仪器

接触角仪,SL200B(上海梭伦信息科技有限公司);超声波乳化分散器,VOSHIN-1500R(无锡沃信仪器有限公司);高速剪切分散乳化机,FA-25(上海弗鲁克流体机械制造公司);扫描电子显微镜,MAIA3(捷克TESCAN公司)。

1.3 改性环氧树脂制备

在100 mL玻璃烧杯中加入9.41 g硅烷偶联剂KH560,加入10 g无水乙醇作为反应溶剂,并加入1.06 g的NaOH溶液(0.25 mol/L)促进硅烷偶联剂水解。在70 °C条件下加热,搅拌速度为150 r/min。反应1 h后依次加入5.59 g氟硅烷和0.26 g的NaOH溶液(0.25 mol/L),并继续加热。45 min后,观察到烧杯中生成乳白色粘稠液体,继续反应至无显著变化。加入10 g环氧树脂E-51,5.51 g固化剂D-400和1.84 g固化剂DDM,加热搅拌至混合均匀,真空脱泡20 min后待用。

1.4 超疏水纳米复合涂层的制备

取9 g树脂胶液,加入6 g丙酮,搅拌均匀。将空气压缩机相对压力调节至1.6 bar(0.16 MPa),喷枪枪口距离底板约15 cm,均匀缓慢地在底板上喷上一层树脂膜涂料,喷涂完成后放入鼓风干燥箱中恒温80 °C固化1 h取出。取5 g改性树脂,加入不同质量分数的疏水型纳米氧化铝颗粒,再加入43.87 g乙酸乙酯,超声乳化分散30 min。加入D-400和DDM,而后高速剪切分散5 min。按照树脂膜与涂料体积比1:3的比例在树脂膜上均匀喷上配制的涂料,然后放入鼓风干燥箱中,按照“80 °C/2 h+100 °C/1 h+随炉冷却”的固化制度进行固化。所制备的超疏水涂层的厚度均约为50 μ m。

1.5 性能测试

接触角的测试: 在试样表面取 5 个不同位置滴上体积为 $5\ \mu\text{L}$ 的水滴, 通过椭圆拟合法对接触角照片进行测量并取平均值。**滚动角的测试:** 将试样放在斜坡上, 在试样随机位置上方约 $1\ \text{cm}$ 处滴下 $7\sim 10\ \mu\text{L}$ 液滴, 调整斜坡倾斜角度至滴下的液滴恰好不再滚落, 该倾斜角度即滚动角大小。

采用砂纸摩擦法和胶带黏附法对涂层的机械耐磨性进行测试。砂纸摩擦法的测试过程为: 将 $500\ \text{g}$ 砝码的底部粘上 $30\ \text{mm}\times 30\ \text{mm}$ 大小的 600 目 (平均粗糙度 $0.1\ \mu\text{m}$) 砂纸, 从试样一端单向水平拉动至另一端, 速度保持为约 $0.1\ \text{m/s}$ 。每拉动 5 次, 测试和记录一组涂层试样的接触角和滚动角, 直到涂层失去超疏水性能为止。胶带黏附法的测试过程为: 将涂层试样用胶带固定在操作台上, 贴上 3M 公司产“VHB 4910”胶带, 将 $2\ \text{kg}$ 砝码缓慢滚过胶带上部, 将胶带与涂层压实。随后快速将胶带撕下, 完成一次粘接。每粘接 5 次, 测试和记录一组试样的接触角和滚动角。采用化学液体浸泡法测试样品的化学耐久性, 具体过程为将试样分别浸没在物质的量浓度为 $1\ \text{mol/L}$ 的硫酸、盐酸和氢氧化钠溶液中, 每隔 $25\ \text{min}$ 将试样取出, 并测试和记录试样的接触角和滚动角。

2 结果与讨论

2.1 纳米氧化铝颗粒含量对超疏水性能的影响

图 1 为不同纳米氧化铝颗粒含量对涂层疏水性能的影响。当纳米 Al_2O_3 颗粒的质量分数低于 55% 时, 复合涂层的接触角低于 150° , 滚动角大于 10° , 未达到超疏水要求。继续增加到 60% 时, 复合涂层接触角大于 150° , 滚动角在 3° 以下, 达到超疏水要求。当纳米 Al_2O_3 颗粒的质量分数为 65% 时, 涂层接触角为 157.57° , 滚动角为 2° 。

各组涂层表面的微观形貌如图 2 所示。利用

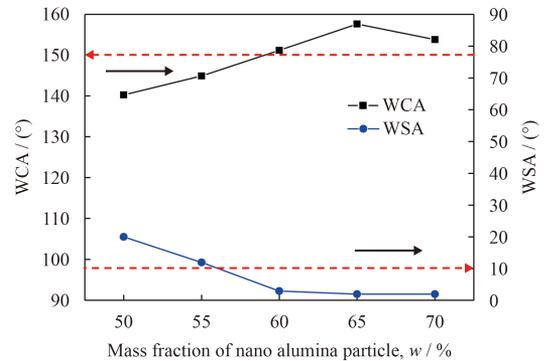


图 1 不同纳米氧化铝颗粒质量分数下复合涂层的接触角和滚动角

Fig.1 WCAs and WSAs of composite coatings with various mass fractions of nano-alumina particles

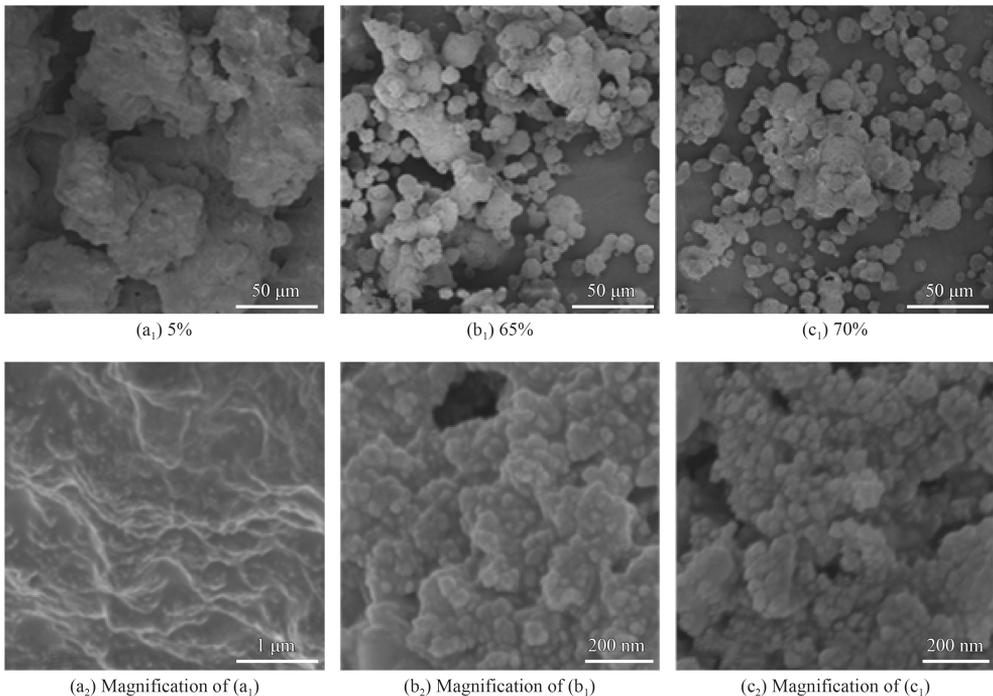


图 2 含不同质量分数纳米氧化铝颗粒的复合涂层 SEM 照片

Fig.2 SEM images of composite coatings with different mass fraction of nano-alumina particles

空气喷涂法可以在基板上形成微米级的粗糙表面。纳米 Al_2O_3 颗粒质量分数为 50% 时, 可见复合涂层表面已有结构尺寸约 $50\ \mu\text{m}$ 的粗糙微球结构 (见图 2(a)), 但颗粒被树脂基体包覆住, 缺乏所必须的纳米结构 (见图 2(b)), 未形成微纳二级结构, 因此表面不具有超疏水性能。纳米 Al_2O_3 颗粒质量分数为 65% 时, 疏水型纳米氧化铝颗粒作为涂料中的增强材料以及表面微结构构筑材料, 其纳米级别的粒径可以在涂层表面微米级颗粒上形成纳米级的凸起, 起到构筑微纳二级结构的作用 (见图 2(d)(f)), 因此该涂层具有良好的超疏水特性。观察质量分数为 70% 的复合涂层表面, 其微观形貌与图 2(c)(d) 中类似, 但纳米氧化铝颗粒质量分数过高时, 树脂含量减少, 微米级颗粒不能很好地黏合在一起, 从而出现喷涂后掉粉现象, 导致结构变得疏松。

对于超疏水材料, 表面的化学结构也至关重要。对于颗粒质量分数为 65% 的表面, 其红外测试结果如图 3 所示。图中振动频率 2966 和 $2871\ \text{cm}^{-1}$ 是 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰; 1100 和 $1030\ \text{cm}^{-1}$ 是 $\text{Si}-\text{O}$ 的吸收峰; $1240\ \text{cm}^{-1}$ 是 $-\text{CF}_2-$ 的吸收峰。这些峰在低聚物红外光谱中都有相应的特征峰, 说明低聚物与环氧树脂能够充分共混参加反应, 同时该改性方法能成功将低表面能元素 F 引入到结构中, 从而降低表面的表面能。

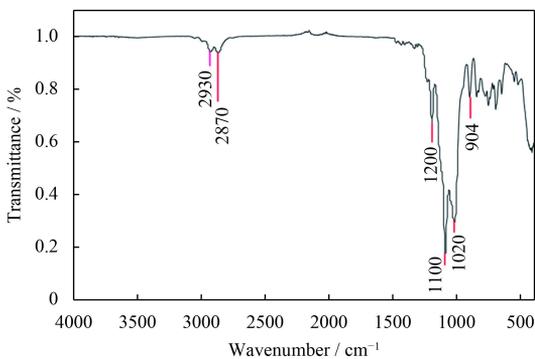


图3 超疏水涂层红外测试结果

Fig.3 IR test result of prepared superhydrophobic sample

2.2 耐久性测试

超疏水材料的机械耐久性以及化学耐久性是该类材料在实际应用过程中必须要考虑的性能。文中采用砂纸摩擦法、胶带黏附法对含有 65% 纳米三氧化铝颗粒的超疏水纳米复合涂层的机械耐磨性进行测试, 采用酸碱浸泡法对涂层的化学

耐久性进行测试。并同时与商用“NeverWet”超疏水涂层与文中所制备涂层在机械耐久性上进行比较。

2.2.1 机械耐久性测试

文中采用砂纸摩擦和胶带黏附法分别测试超疏水表面微结构的耐磨性能以及纳米颗粒与树脂基底的结合性能。

利用砂纸摩擦法对纳米复合涂层和商用“NeverWet”涂层进行机械耐久性测试 (压力为 $5\ \text{KPa}$), 两种涂层的疏水性能随拉动砂磨次数的变化规律如图 4 所示。“NeverWet”涂层美国 Ross 公司所生产的一种超疏水涂层, 具体制备方法与文中所采用的方法相似, 即首先在基板上喷涂底漆, 而后再将面漆喷涂在底漆上, 待固化完全后即得到超疏水涂层。在砂纸摩擦作用下两种涂层与水的接触角和滚动角变化趋势基本一致, 都保持在超疏水范围内。

但是观察两种涂层砂磨 30 次后的宏观形貌 (见图 5), 复合涂层表面平整, 无明显划痕, 无涂

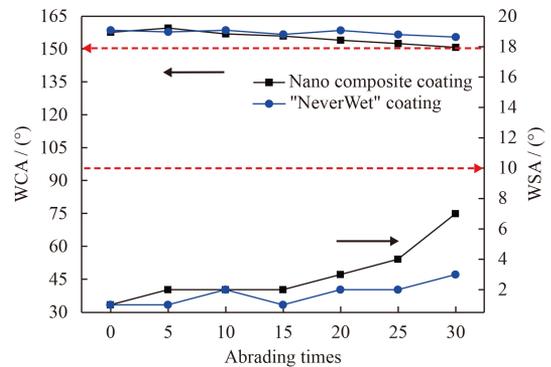


图4 接触角和滚动角随砂纸摩擦次数变化

Fig.4 WCAs and WSAs of surfaces varied with sanding

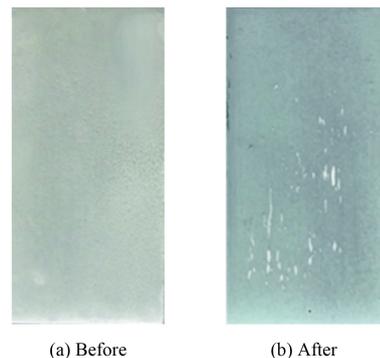


图5 砂磨 30 次前后的涂层表面光学照片

Fig.5 Optical photos of surfaces after 30 times friction

层脱落, 可以继续使用; 而商业涂层表面出现了明显砂纸摩擦痕迹, 有部分铝板裸露出来, 裸露部分不具有超疏水性能, 已经失去了实际使用条件。对比可知, 文中制备的涂层与该种商业涂层在砂磨 30 次后都仍具有超疏水性能, 但是使用性能更好, 因此具有更好的耐砂磨性能。

观察砂磨 30 次后的微观形貌 (见图 6), 超疏水纳米复合涂层的微纳二级结构部分受到了破坏, 表面微米级的珊瑚状突起结构变成了山丘状的突起结构, 粗糙度降低; 纳米级的突起结构分

布仍能保持一定的规整性, 微米级突起上仍密集分布有粒径 30 nm 左右的颗粒, 所以表面仍具有明显的微纳结构, 能保持表面的超疏水性能。

耐摩擦性能弱是制约超疏水涂层实际应用的关键因素之一。涂层中添加了大量的三氧化二铝颗粒, 它具有极高的硬度以及与树脂有较好的界面结合能力。因此, 颗粒与树脂复合后, 形成较好的微米级颗粒增强纳米复合材料。在摩擦条件下, 坚固的微米级结构能够在一定程度上保护纳米结构, 从而实现超疏水涂层耐磨性能的提高。

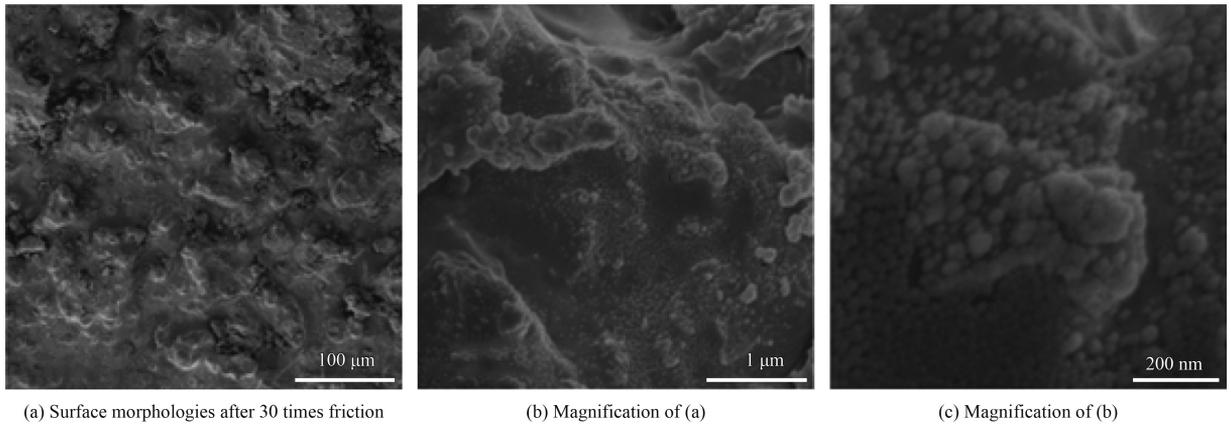


图 6 砂磨 30 次后制备涂层的 SEM 形貌

Fig.6 SEM images of surfaces after sanding of 30 times

除砂纸摩擦外, 采用胶带粘接法对考察文中制备的超疏水纳米复合涂层和商用“NeverWet”涂层两种涂层的机械耐久性。该方法旨在考察颗粒和树脂之间的粘接能力。两涂层的疏水性能随胶带粘接次数的变化规律如图 7 所示。

商业涂层在粘接 20 次以后滚动角开始增加, 接触角开始降低, 且幅度逐渐增大, 在粘接 30 次

时接触角降至 145.4° , 滚动角上升至 12° , 失去超疏水能力。对比可知, 文中制备的超疏水纳米复合涂层在经过更多次数的胶带粘接作用后仍然能保持良好的超疏水性能, 具有更好的耐粘接性能。

观察胶带粘接 20 次后超疏水纳米复合涂层的 SEM 微观形貌 (见图 8), 仅有粒径较小的突出结构被胶带粘离, 未观察到明显的结构破坏。由于在材料中添加了大量的颗粒, 如果两者界面结合能力差或者涂层与基板之间的黏附能力较差, 则在胶带黏附测试中超疏水性能会很快丧失。涂层选择环氧树脂作为主要成分, 它具有黏附能力强、力学能力优异等特点。且三氧化二铝颗粒与树脂界面结合良好, 因此该涂层与商用涂层相比, 具有良好的耐胶带黏附能力。

目前, 关于耐磨超疏水表面的制备已经有较多报道, 部分工作与文中所制备涂层的性能测试值已整理于表 1。可以发现文中所制备涂层具有良好的表现。

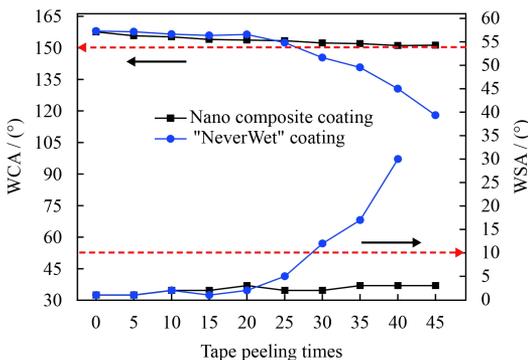


图 7 接触角和滚动角随粘接次数变化

Fig.7 WCAs and WSAs of surfaces varied with tape peeling times

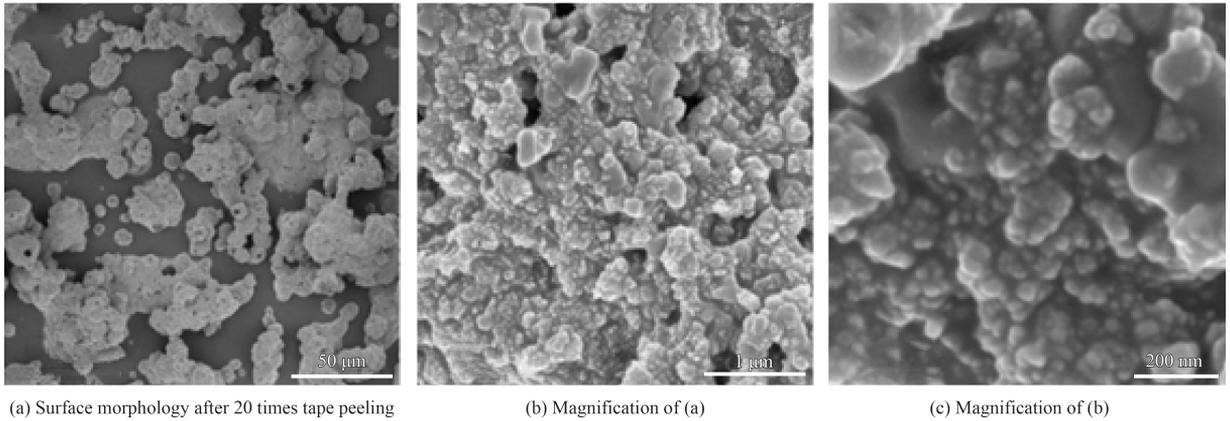


图 8 粘接 20 次后制备涂层的 SEM 形貌

Fig.8 SEM images of surfaces after tape peeling of 20 times

表 1 不同表面机械耐磨性能测试结果

Table 1 Mechanical tests results for different surfaces

Surface	Abrasion cycles	Tape-peeling cycles	Reference
PTFE, PVA	30		[10]
Al		14	[11]
PU, modified SiO ₂	150	20	[12]
PU, PAL@M-POS	40	100	[13]
NeverWet	30	10	
Our work	30	45	

2.2.2 化学耐久性测试

将超疏水纳米复合涂层试样浸泡入稀盐酸溶液 (1 mol/L)、稀硫酸溶液 (1 mol/L) 和氢氧化钠溶液 (1 mol/L) 中, 每隔 25 min 将试样取出测试, 并记录试样疏水性能的变化情况, 结果如图 9 所示。在 3 种溶液腐蚀 100 min 内, 接触角降至约 152°, 但该涂层一直保持了 4°以内的小滚动角, 满足超疏水条件。超疏水复合涂层在氢氧化钠溶液中浸泡腐蚀 100 min 后仍能保持良好的超疏水

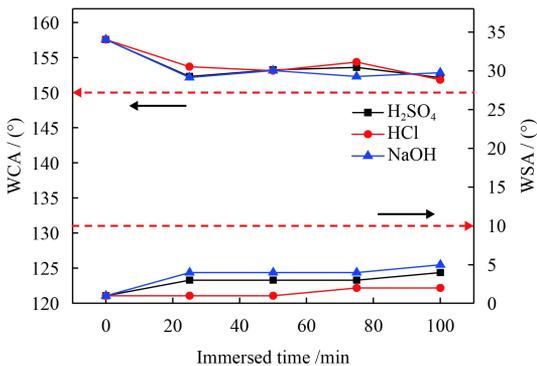


图 9 接触角和滚动角随浸泡时间变化曲线

Fig.9 WCAs and WSAs of surfaces varied with immersing time

性能。低表面能和一定的粗糙结构是保持超疏水性能的关键。如果表面结构在腐蚀条件下遭到破坏则性能就会难以保持。虽然此涂层在制备时使用了两性氧化物-三氧化二铝, 但是颗粒在涂层中主要起增强和提高粗糙度的作用, 涂层表面的化学环境主要由改性的树脂所决定。通过将大量的 C—F 键引入到环氧树脂中, 树脂成功由亲水变为疏水, 降低了表面能并提高涂层的耐腐蚀能力, 因此在强腐蚀条件下, 该涂层也能保持良好的超疏水性能。

3 结论

文中利用改性环氧树脂与疏水型纳米三氧化二铝颗粒制备出具有良好机械耐久性和化学耐久性的超疏水涂层。当纳米三氧化二铝颗粒的质量分数大于 60% 时, 涂层具备超疏水性能。质量分数为 65% 时, 具有最优的疏水性能, 接触角可以达到 157.57°, 滚动角为 2°。使用砂纸摩擦法和胶带黏附法对涂层的机械耐久性进行测试, 在经历 30 次砂纸摩擦或者 45 次胶带黏附后, 涂层仍能保持超疏水性能, 且其机械耐久性优于商用“NeverWet”涂层。使用酸碱浸泡法对涂层的化学耐久性进行测试, 浸泡 100 min 后, 涂层仍具有超疏水性能。

参考文献

[1] 张娟芳, 吴永民, 余江龙. 超疏水材料的应用状况和市场前景分析[J]. 经济师, 2014(10): 265-266.
ZHANG J F, WU Y M, YU J L. Analysis of application status and market prospects of superhydrophobic

- materials[J]. *China Economist*, 2014(10): 265-266 (in Chinese).
- [2] 高雪峰, 江雷. 天然超疏水生物表面研究的新进展[J]. *物理*, 2006, 35(7): 559-564.
GAO X F, JIANG L. Recent studies of natural superhydrophobic bio-surfaces[J]. *Physics*, 2006, 35(7): 559-564 (in Chinese).
- [3] 涂港. 电力系统中超疏水材料的防覆冰应用[J]. *信息记录材料*, 2018, 2: 014.
TU G. Anti-icing application of superhydrophobic materials in power systems[J]. *Information Recording Materials*, 2018, 2: 014 (in Chinese).
- [4] 孔祥清, 吴承伟. 蚊子腿表面多级微纳结构的超疏水特性[J]. *科学通报*, 2010, 55(16): 1589-1594.
KONG X Q, WU C W. Superior water repellency of mosquito legs with hierarchical micro-nano structures[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(16): 1589-1594 (in Chinese).
- [5] 房岩, 孙刚, 王同庆, 等. 蝴蝶翅膀表面非光滑形态疏水机理[J]. *科学通报*, 2007, 52(3): 354-357.
FANG Y, SUN G, WANG T Q, et al. Hydrophobic mechanism of non-smooth shape of butterfly wing surface[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(3): 354-357 (in Chinese).
- [6] WAGNER T, NEINHUIS C, BARTHLOTT W. Wettability and contaminability of insect wings as a function of their surface sculptures[J]. *Acta Zoologica*, 1996, 77(3): 213-225.
- [7] GUO Z G, LIU W. Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure[J]. *Plant Science*, 2007, 172(6): 1103-1112.
- [8] PENG C Y, CHEN Z Y, TIWARI M K. All-organic superhydrophobic coatings with mechanochemical robustness and liquid impalement resistance[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(4): 355-360.
- [9] XUE F, JING X L, JIA D M, et al. Facile preparation of a mechanically robust superhydrophobic acrylic polyurethane coating[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(26): 13856-13863.
- [10] QING W, SHI X, DENG Y, et al. Robust superhydrophobic-superoleophilic polytetrafluoroethylene nanofibrous membrane for oil/water separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 540: 354.
- [11] LOMGA J, VARSHNEY P, NANDA D, et al. Fabrication of durable and regenerable superhydrophobic coatings with excellent self-cleaning and anti-fogging properties for aluminum surfaces[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 702: 161.
- [12] LI Y, LI B, ZHAO X, et al. Totally waterborne, nonfluorinated, mechanically robust, and self-healing superhydrophobic coatings for actual anti-icing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 39391.
- [13] ZHANG J, GAO Z, LI L, et al. Waterborne nonfluorinated superhydrophobic coatings with exceptional mechanical durability based on natural nanorods[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4: 1700723.