

基于聚二甲基硅氧烷和纳米 CaCO_3 的超疏水自清洁涂层的制备

黄艳芬 胡未能 石其坤 闫自豪 田长丙 刘 巍 吕早生

(武汉科技大学化学与化工学院, 武汉 430081)

摘 要 利用聚二甲基硅氧烷(PDMS)与纳米 CaCO_3 , 采用有机无机共混法制备有机无机复合涂层。向 PDMS 中引入适量的纳米 CaCO_3 粒子能显著提高复合涂层的表面接触角, 纳米 CaCO_3 粒子的引入将 PDMS 涂层的表面接触角从 113° 提高到 158° 。该复合涂层具有非常好的自清洁性能。此外, 该方法操作简单、步骤简便、无需特殊设备、适合大面积制备且生产成本低。因此, 该超疏水自清洁涂层具有实用价值。

关键词 超疏水, 纳米 CaCO_3 , 聚二甲基硅氧烷, 自清洁

Preparation of self-cleaning superhydrophobic coating based on PDMS and nano- CaCO_3

Huang Yanfen Hu Weineng Shi Qikun Yan Zihao Tian Changbing Liu Wei Lv Zaosheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract The organic-inorganic composite coatings were prepared by organic/inorganic hybrid method based on PDMS and nano- CaCO_3 . Introducing an appropriate amount of CaCO_3 nanoparticles to PDMS could significantly increase water contact angle of composite coating surface. The water contact angle increased from 113° to 158° by introducing CaCO_3 nanoparticles to PDMS. The superhydrophobic coating showed excellent self-cleaning properties. Furthermore, the coatings prepared by this method exhibited simple procedure, no need special equipment, suitable for large area preparation and low production costs. Thus, the superhydrophobic self-cleaning coatings had practical value for wide application.

Key words superhydrophobicity, nano- CaCO_3 , PDMS, self-cleaning

近来, 由于很多自然生物表面具有超疏水性, 如荷叶、蝴蝶的翅膀、玫瑰的花瓣和猪笼草的笼口等, 仿生超疏水材料的研究引起了人们极大的兴趣。超疏水表面定义为接触角大于 150° 的表面^[1-3]。超疏水材料的应用范围十分广泛, 如抗腐蚀^[4-5]、功能织物^[6-7]、抗冰^[8-9]、抗细菌^[10-11]、微流体设备^[12]以及油水分离^[13-14]等。尽管目前有很多方法能用来制备超疏水表面, 但是简单、便捷且经济的大面积制备超疏水涂层仍然充满着挑战。纳米 CaCO_3 是一种常用的无机填料, 广泛应用于橡胶、塑料、造纸、化学建材、油墨、涂料、密封胶与胶粘剂等行业, 能提高多种材料的性能。有机无机共混法制备超疏水涂层, 对设备要求低, 操作简单, 步骤简便, 成本低且适合大

面积制备。

1 实验部分

1.1 试剂

纳米 CaCO_3 , 宁波九峰纳米新能源有限公司; α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷(107 胶)、固化剂, 湖北武大有机硅新材料股份有限公司; 甲苯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 涂层的制备

称取一定质量的 107 胶、107 胶的固化剂(10%, 质量分数)、甲苯和纳米 CaCO_3 于洁净的小烧杯中, 磁力搅拌 10min。采用滴涂法在洁净的玻璃板上制备涂层, 室温下干燥 12h, 得到表面具有不

基金项目: 湖北省教育厅项目(Q20171108); 湖北省重点实验室基金(WKDM201711)

作者简介: 黄艳芬(1986-), 女, 博士, 讲师, 主要从事仿生智能涂层研究。

同粗糙程度的复合涂层。

1.3 测试

接触角测试采用接触角测试仪(DSA 100 型,德国 KRÜSS 公司),使用体积为 $5\mu\text{L}$ 水的液滴在同一样品的 6 个不同位置进行接触角测试,求取平均值;使用扫描电镜(SEM, Quanta 200 型,荷兰 FEI 公司)表征疏水材料的表面结构。

2 结果与讨论

2.1 涂层表面的疏水性分析

纳米 CaCO_3 粒子含量对涂层表面接触角的影响见图 1。由图可知,纯 PDMS 涂层的表面接触角只有 113° 。向 PDMS 中引入纳米 CaCO_3 粒子能显著提高复合涂层的表面接触角。随着纳米 CaCO_3 粒子含量的增加,复合涂层的表面接触角逐

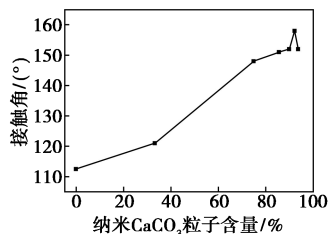


图 1 纳米 CaCO_3 粒子含量对涂层表面接触角的影响

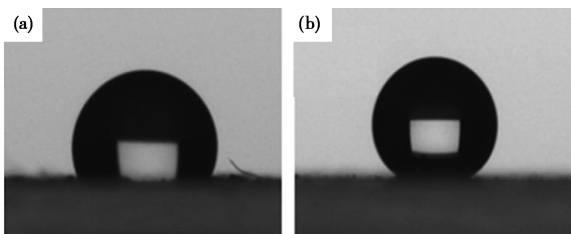


图 2 $5\mu\text{L}$ 液滴在涂层表面的轮廓图
[纳米 CaCO_3 粒子含量:(a)0%;(b)92.3%]

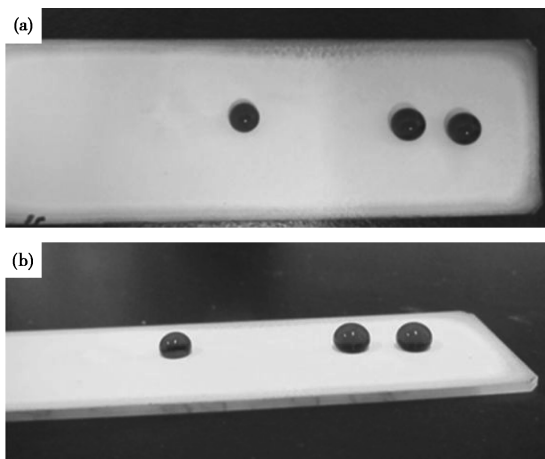


图 3 $5\mu\text{L}$ 液滴(亚甲基蓝染色)在复合涂层表面的示意图
[纳米 CaCO_3 粒子含量为 92.3%;(a)俯视图;(b)平视图]

渐增加。当纳米 CaCO_3 粒子含量为 92.3% 时,复合涂层的表面接触角达到了 158° ,该涂层表面的疏水性趋于稳定。

图 2 为 $5\mu\text{L}$ 液滴在涂层表面的轮廓图。图 3 为 $5\mu\text{L}$ 液滴(亚甲基蓝染色)在复合涂层表面的示意图。从图 2 和图 3 可知,当纳米 CaCO_3 粒子含量为 92.3% 时,复合涂层显示出超疏水性且涂层表面均匀完整。

2.2 涂层表面的结构分析

涂层表面的 SEM 图见图 4。由图可知,纯 PDMS 涂层表面光滑平整,只有一些由于聚合物在干燥过程中收缩产生的纹路。当纳米 CaCO_3 粒子含量为 33.3% 时,在图 4(b)中可以见到少量的纳米 CaCO_3 团聚体,复合涂层表面粗糙度不大。随着纳米 CaCO_3 粒子含量的增加,复合涂层表面的粗糙程度增加。当纳米 CaCO_3 粒子含量为 92.3% 时,复合涂层表面呈现大量的 CaCO_3 团聚体,使得涂层表面具有非常精细的多尺度粗糙结构,此时复合涂层表面的接触角达到最大值。SEM 结果与接触角结果是一致的。

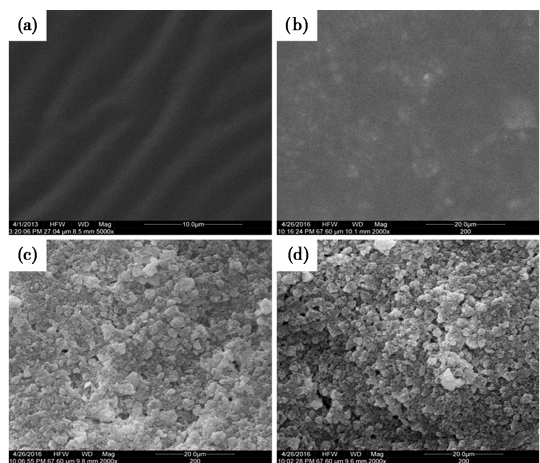


图 4 复合涂层表面的 SEM 图

[纳米 CaCO_3 粒子含量:

(a)0%;(b)33.3%;(c)85.7%;(d)92.3%]

2.3 涂层的自清洁性分析

接触角的测试过程中,液滴与复合涂层表面显示出不沾性,滴到涂层表面的液滴很容易滚动,说明该复合涂层具有很好的自清洁性。图 5 为复合涂层表面自清洁性能示意图。将碳粉撒在复合涂层的表面(纳米 CaCO_3 粒子含量为 92.3%),然后通过滴管向其表面滴水,污染物碳粉随液滴滚动被带走,使得复合涂层表面显示出类似荷叶表面的自清洁性。

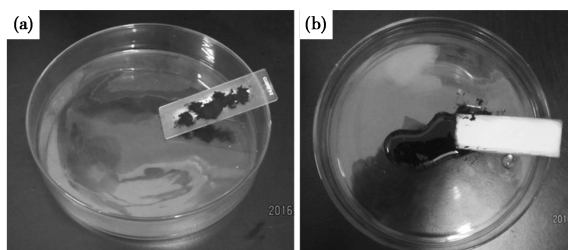


图 5 复合涂层表面自清洁示意图

(纳米 CaCO_3 粒子含量为 92.3%)

[(a)滴水前;(b)滴水后]

3 结论

利用纳米 CaCO_3 粒子和 PDMS,采用有机无机共混法制备出超疏水复合涂层。当纳米 CaCO_3 粒子含量为 92.3% 时,复合涂层表面的接触角达到 158° 。此外,复合涂层显示出很好的自清洁性。本研究中制备超疏水涂层的方法操作简单、步骤简便、无需特殊设备、适合大面积制备且生产成本低。因此,该超疏水自清洁涂层具有实用价值。

参考文献

- [1] Falah Toosi S, Moradi S, Kamal S, et al. Superhydrophobic laser ablated PTFE substrates[J]. Appl Surf Sci, 2015, 349: 715-723.
- [2] Seyfi J, Hejazi I, Jafari S H, et al. On the combined use of nanoparticles and a proper solvent/non-solvent system in preparation of superhydrophobic polymer coatings[J]. Polymer, 2015, 56: 358-367.
- [3] Huang Y, Liu X, Zhang F, et al. Living anionic polymerization of a block copolymer and the preparation of superhydrophobic surfaces based on the method of phase separation[J]. Polym J, 2013, 45(2): 125-128.
- [4] Huang Y, Sarkar D K, Grant Chen X. Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process

and their corrosion resistance properties[J]. Appl Surf Sci, 2015, 356: 1012-1024.

- [5] Zhang Z, Ge B, Men X, et al. Mechanically durable, superhydrophobic coatings prepared by dual-layer method for anti-corrosion and self-cleaning[J]. Colloids Surf A, 2016, 490: 182-188.
- [6] Zhang M, Zang D, Shi J, et al. Superhydrophobic cotton textile with robust composite film and flame retardancy[J]. RSC Adv, 2015, 5(83): 67780-67786.
- [7] Wang L, Zhang X, Li B, et al. Superhydrophobic and ultraviolet-blocking cotton textiles[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3(4): 1277-1281.
- [8] Brassard J D, Sarkar D K, Perron J, et al. Nano-micro structured superhydrophobic zinc coating on steel for prevention of corrosion and ice adhesion[J]. J Colloid Interface Sci, 2014, 447: 240-247.
- [9] Yang C, Wang F, Li W, et al. Anti-icing properties of superhydrophobic ZnO/PDMS composite coating[J]. Appl Phys A Mater Sci Process, 2016, 122(1): 1-10.
- [10] Song K, Gao A, Cheng X, et al. Preparation of the superhydrophobic nano-hybrid membrane containing carbon nanotube based on chitosan and its antibacterial activity[J]. Carbohydr Polym, 2015, 130: 381-387.
- [11] Wu M, Ma B, Pan T, et al. Silver-nanoparticle-colored cotton fabrics with tunable colors and durable antibacterial and self-healing superhydrophobic properties[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(4): 569-576.
- [12] Wang M, Chen C, Ma J, et al. Preparation of superhydrophobic cauliflower-like silica nanospheres with tunable water adhesion[J]. J Mater Chem, 2011, 21(19): 6962-6967.
- [13] Hou Y, Wang Z, Guo J, et al. Facile fabrication of robust superhydrophobic porous materials and their application in oil/water separation[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(46): 23252-23260.
- [14] Zhang L, Li L, Dang Z M. Bio-inspired durable, superhydrophobic magnetic particles for oil/water separation[J]. J Colloid Interface Sci, 2016, 463: 266-271.

收稿日期: 2017-01-17

(上接第 241 页)

- [7] 杨月峰, 任强, 李坚, 等. ARGET ATRP 合成双亲性嵌段共聚物及对二氧化钛分散效率的影响[J]. 化工学报, 2011, 62(6): 1756-1762.
- [8] Jakubowski W, Matyjaszewski K. Activators regenerated by electron transfer for atom-transfer radical polymerization of (meth) acrylates and related block copolymers[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2006, 45(27): 4482-4486.
- [9] Erbil H Y, Demirel A L, Avc Y, et al. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface[J]. Science, 2003, 299(5611): 1377-1380.
- [10] Kripa K V, Hsu M, Nitin B, et al. Spatial control in the heterogeneous nucleation of water[J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(9): 94-101.

- [11] Jiang L, Zhao Y, Zhai J. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: a porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics[J]. Angew Chem, 2004, 116: 4438-4441.
- [12] 李欢军, 王贤宝, 宋延林, 等. 超疏水多孔阵列碳纳米管薄膜[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(5): 759-761.
- [13] 朱冠南, 孙建平, 任强, 等. 甲基丙烯酸环氧丙酯-b-甲基丙烯酸十二氟庚酯嵌段共聚物的合成及其在疏水涂层中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(4): 11-16.
- [14] Samson A, Jenekhe X, Chen Linda. Self-assembled aggregates of rod-coil block copolymers and their solubilization and encapsulation of fullerenes[J]. Science, 1998, 279(5358): 1903-1907.

收稿日期: 2017-01-09

修稿日期: 2017-02-27