

一种基于纳米 CaCO_3 的绿色、简便制备超疏水涂层的方法

胡建平 方 针 陆佳政 金灵华

(电网输变电设备防灾减灾国家重点实验室(国网湖南省电力公司防灾减灾中心),长沙 410129)

摘 要 以乙醇为溶剂,采用溶液聚合法合成含氟丙烯酸酯聚合物,通过纳米 CaCO_3 与含氟丙烯酸酯聚合物共混制备有机无机复合涂层。纳米 CaCO_3 的加入使复合涂层的接触角达到 150° 以上;以乙醇为溶剂,极大降低了有机溶剂挥发对生物的危害。由于有机无机共混法操作简单,无需特殊设备,因此该制备超疏水涂层的方法具有绿色、简便的显著特征。

关键词 超疏水,纳米 CaCO_3 ,含氟丙烯酸酯,有机-无机共混法

Green and facile method for fabricating superhydrophobic coating based on nano- CaCO_3

Hu Jianping Fang Zhen Lu Jiazheng Jin Linghua

(State Key Laboratory of Disaster Prevention & Reduction for Power Grid Transmission and Distribution Equipment (State Grid Hunan Electric Power Corporation of Disaster Prevention and Reduction Center), Changsha 410129)

Abstract The fluorinated acrylate copolymers were prepared through solution polymerization using ethanol as solvent. The organic-inorganic composite coatings were fabricated by mixing nano- CaCO_3 and the fluorinated acrylate copolymers. The water contact angle of the coatings could achieve 150° when introduction of an appropriate amount of nano- CaCO_3 into the fluorinated acrylate copolymers. It immensely reduced damage to organisms from solvent volatilize by using ethanol as solvent. Because the organic-inorganic blending method was simple and it did not need special equipment, it had the green and facile characteristics to fabricate superhydrophobic coatings.

Key words superhydrophobicity, nano- CaCO_3 , fluorinated acrylate copolymer, organic-inorganic blending method

仿生超疏水材料由于其广泛的实用价值而倍受关注。自然界中许多生物材料表现出优异的表面润湿性,如荷叶、水稻叶片、蝴蝶的翅膀、蚊子的眼睛、蛾眼、蝉的翅膀、玫瑰花瓣、壁虎脚、沙漠甲虫、蜘蛛丝以及鱼鳞等。超疏水表面指的是接触角大于 150° 、同时具有小于 10° 接触角滞后(或滚动角)的材料表面。自从 Barthlott 和 Neinhuis 两位科学家发现荷叶表面的超疏水性归因于荷叶表面的多尺度粗糙结构和低表面能这两个因素后,大量的仿生超疏水表面被制备^[1-3]。超疏水表面具有广泛的应用,如防腐蚀^[4-5]、功能织物^[6]、抗细菌^[7-8]、抗冰^[9-10]和油水分离^[11-12]等。尽管目前有多种制备超疏水材料的方法被报道,但对于实际应用来说,经济、快速、简便地制备超疏水材料仍然具有挑战性。此外,机械性能差是超疏水涂层普遍存

在的一个问题,这样就限制了其实际应用^[13]。

有机无机共混法由于其对设备要求低、操作步骤简单、成本低并且能大面积制备涂层而成为一种非常有前景的制备超疏水涂层的方法。目前制备有机涂料的溶剂大多为具有一定挥发性和毒性的溶剂,如:甲苯、二甲苯、硝基苯等,而采用乙醇为溶剂能大大降低溶剂挥发对生物的危害。本研究提出了一种以乙醇为溶剂,通过纳米 CaCO_3 与含氟丙烯酸酯聚合物共混制备超疏水涂层的方法,具有绿色、简便的显著特征和非常好的实用价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(BA)、

基金项目:湖南省自然科学基金(2015JJ4007);国家电网有限公司科技项目(5216A01600W3)

作者简介:胡建平(1987-),男,硕士,工程师,主要研究方向为输电线路防冰材料和疏水性涂层材料。

丙烯酸(AA)、无水乙醇(分析纯)、偶氮二异丁腈(AIBN),国药集团化学试剂有限公司;甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFMA),哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司;纳米 CaCO_3 ,武汉申试化工仪器网络有限公司。

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;扫描电镜(SEM,Quanta 200 型),荷兰 FEI 公司;热重分析仪(TG,Setsys Evolution 16 型),法国 Setaram 公司;红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 60-SXB 型),美国 Thermo fisher 公司。

1.2 涂层的制备

将 12.00g BA、4.00g MMA、0.60g AA、4.00g DFMA、0.16g AIBN 和 80.00g 乙醇加入到带有机械搅拌、温度计、冷凝管和氮气入口的 250mL 四口圆底烧瓶中,在 75°C 下搅拌 8h,然后停止加热,冷却至室温,得到固含量 20% 的含氟丙烯酸酯聚合物。

按照一定比例向洁净的小烧杯中加入含氟丙烯酸酯聚合物和纳米 CaCO_3 ,磁力搅拌 15min,采用滴涂法在玻璃板上制备涂层,室温干燥 12h,得到具有不同表面粗糙程度的涂层。

2 结果与讨论

2.1 复合涂层表面疏水性分析

纳米 CaCO_3 含量对复合涂层接触角的影响见图 1。由图可知,纯含氟丙烯酸酯聚合物涂层表面的接触角较小,仅有 96.9° ,这说明纯含氟丙烯酸酯聚合物只是疏水涂层。当向含氟丙烯酸酯聚合物中加入纳米 CaCO_3 后,复合涂层表面的接触角逐渐增加。当纳米 CaCO_3 含量增至 75% 时,复合涂层表面接触角已经达到 150° 。当纳米 CaCO_3 含量增至 80% 时,复合涂层表面接触角为 154.6° 并达到最大值。继续增加纳米 CaCO_3 用量,复合涂层表面接触角略有下降。

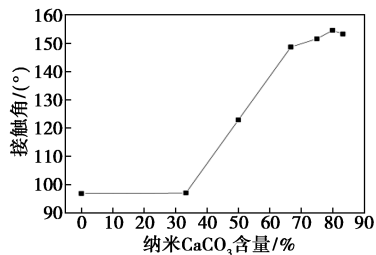


图 1 纳米 CaCO_3 含量对复合涂层接触角的影响

图 2 显示了 $5\mu\text{L}$ 水滴在不同涂层上的轮廓图,其中纳米 CaCO_3 含量分别为 33.3%、50%、

66.7%、75%、80% 和 83.3%。由图可见,纳米 CaCO_3 含量为 80% 时,疏水性最好。因此,优选最佳纳米 CaCO_3 含量为 80%。

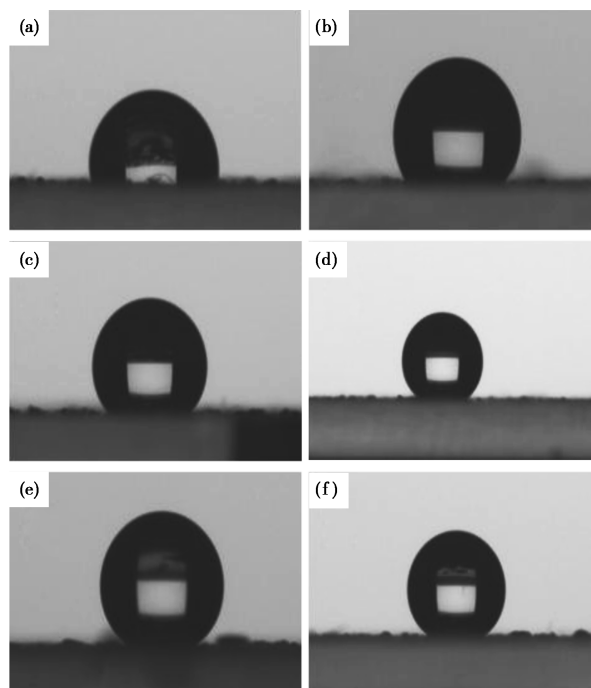


图 2 $5\mu\text{L}$ 水滴在不同涂层上的轮廓图
[纳米 CaCO_3 含量:(a)33.3%;(b)50%;(c)66.7%;
(d)75%;(e)80%;(f)83.3%]

2.2 FT-IR 分析

不同纳米 CaCO_3 含量所制复合涂层的 FT-IR 谱图见图 3。由图可知,在 1726cm^{-1} 附近的吸收峰为酯基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰。在 1065cm^{-1} 和 1160cm^{-1} 附近的吸收峰为 $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 的 $\text{C}-\text{F}$ 伸缩振动峰。随着纳米 CaCO_3 含量的增加,酯基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰的强度逐渐减小。

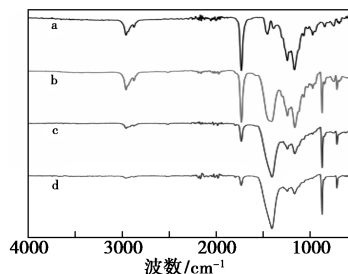


图 3 不同纳米 CaCO_3 含量所制复合涂层的 FT-IR 谱图
(a:0%;b:33.3%;c:50%;d:66.7%)

2.3 SEM 分析

纳米 CaCO_3 含量对所制复合涂层形貌的影响见图 4。由图可知,没有加入纳米 CaCO_3 时,纯含氟丙烯酸酯聚合物涂层表面是非常平整的,当加入 66.7% 的纳米 CaCO_3 时,复合涂层表面已经具有比

较精细的多尺度粗糙结构,此时接触角达到 148.7° ,接近超疏水表面。当纳米 CaCO_3 加入量为 80% 时,复合涂层表面具有更加精细的粗糙结构,此时复合涂层表面已经达到超疏水标准。

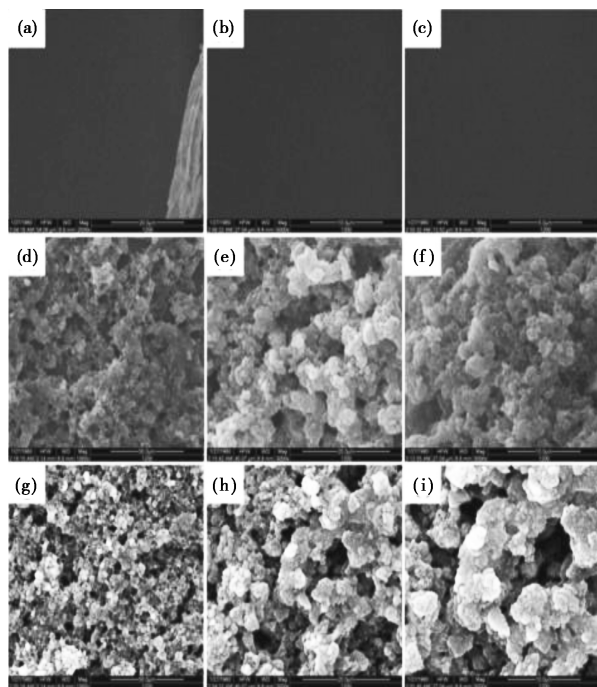


图 4 不同分辨率下纳米 CaCO_3 含量对所制复合涂层形貌的影响

[纳米 CaCO_3 含量:(a)–(c)0%;(d)–(f)66.7%;(g)–(i)80%]

2.4 TG 分析

纳米 CaCO_3 含量对所制复合涂层热稳定性的影响见图 5。由图可知,在 N_2 氛围下,纯含氟丙烯酸酯聚合物涂层的热分解温度在 260°C 左右,说明纯含氟丙烯酸酯聚合物涂层的热稳定性好,具有实用价值。与此同时,纳米 CaCO_3 的加入能小幅度地提高复合涂层的热稳定性,满足使用要求。

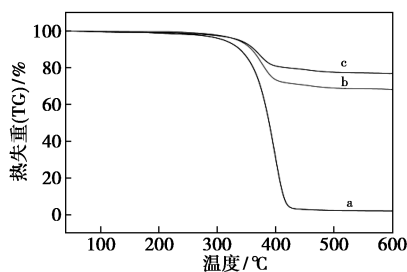


图 5 纳米 CaCO_3 含量对所制复合涂层热稳定性的影响
(a:0%;b:66.7%;c:80%)

3 结论

以乙醇为溶剂,采用溶液聚合法合成含氟丙烯酸酯聚合物,通过纳米 CaCO_3 与含氟丙烯酸酯聚合

物共混制备有机无机复合涂层。当纳米 CaCO_3 含量增至 80% 时,复合涂层表面接触角为 154.6° ,以乙醇为溶剂还能极大降低溶剂挥发对生物的危害。此外,复合涂层具有良好的热稳定性,可满足室外使用要求。又由于有机无机共混法对设备要求低、操作步骤简单、成本低并且能大面积制备涂层,因此本研究中制备超疏水涂层的方法绿色、简便,具有非常好的实用价值。

参考文献

- [1] Zhu T, Cai C, Duan C, et al. Robust polypropylene fabrics super-repelling various liquids: a simple, rapid and scalable fabrication method by solvent swelling[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(25): 13996-14003.
- [2] Li X, Shen J. A facile two-step dipping process based on two silica systems for a superhydrophobic surface[J]. Chem Commun, 2011, 47(38): 10761-10763.
- [3] Huang Y F, Huang C, Zhong Y L, et al. Preparing superhydrophobic surfaces with very low contact angle hysteresis[J]. Surf Eng, 2013, 29(8): 633-636.
- [4] Wang C, Tang F, Li Q, et al. Spray-coated superhydrophobic surfaces with wear-resistance, drag-reduction and anti-corrosion properties[J]. Colloids Surf, A, 2017, 514: 236-242.
- [5] Qian H, Xu D, Du C, et al. Dual-action smart coatings with a self-healing superhydrophobic surface and anti-corrosion properties[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(5): 2355-2364.
- [6] Zhang H, Hou C, Song L, et al. A stable 3D sol-gel network with dangling fluoroalkyl chains and rapid self-healing ability as a long-lived superhydrophobic fabric coating[J]. Chem Eng J, 2018, 334: 598-610.
- [7] Suryaprabha T, Sethuraman M G. Design of electrically conductive superhydrophobic antibacterial cotton fabric through hierarchical architecture using bimetallic deposition[J]. J Alloys Compd, 2017, 724: 240-248.
- [8] Suryaprabha T, Sethuraman M G. Fabrication of copper-based superhydrophobic self-cleaning antibacterial coating over cotton fabric[J]. Cellulose, 2017, 24(1): 395-407.
- [9] Nguyen T B, Park S, Lim H. Effects of morphology parameters on anti-icing performance in superhydrophobic surfaces[J]. Appl Surf Sci, 2018, 435: 585-591.
- [10] Zhan Y L, Ruan M, Li W, et al. Fabrication of anisotropic PTFE superhydrophobic surfaces using laser microprocessing and their self-cleaning and anti-icing behavior[J]. Colloids Surf A, 2017, 535: 8-15.
- [11] Yu M, Wang Q, Zhang M, et al. Facile fabrication of raspberry-like composite microspheres for the construction of superhydrophobic films and applications in highly efficient oil-water separation[J]. RSC Adv, 2017, 7(63): 39471-39479.
- [12] Zhang L, Li H, Lai X, et al. Thiolated graphene-based superhydrophobic sponges for oil-water separation[J]. Chem Eng J, 2017, 316: 736-743.
- [13] Huang Y, Yi S, Lv Z, et al. Facile fabrication of superhydrophobic coatings based on two silica sols[J]. Colloid Polym Sci, 2016, 294(9): 1503-1509.

收稿日期: 2018-06-05