开发与应用

超疏水自清洁涂料的研究与应用现状

黄启舒[1] 许里杰[2*]

(1.贵州省质安交通工程监控检测中心有限责任公司,贵阳 550000;
2.重庆交通大学土木工程学院,重庆 400074)

摘 要 “自清洁”概念于上世纪 90 年代提出,此后越来越多的学者在实验室条件下制备出多种超疏水自清洁表面,并取得了良好的效果。超疏水自清洁涂料具有防污、防腐蚀和节能环保的优点,在高层建筑外墙、汽车和道路桥梁等多个领域具有广泛的应用前景。主要基于超疏水表面润湿基本原理,介绍了超疏水自清洁涂料的研究现状和应用领域,最后对超疏水自清洁涂料的发展趋势进行了展望。

关键词 自清洁涂料,自清洁表面,超疏水

Research and application situation of superhydrophobic self-cleaning coating

Huang Qishu[1] Xu Lijie[2]

(1.Guizhou Province Zhian Traffic Engineering Monitor and Testing Center Co.,Ltd.,Guiyang 550000;2.School of Civil Engineering,Chongqing Jiaotong University,Chongqing 400074)

Abstract The concept of “self-cleaning” was proposed in the 1990s and since then various superhydrophobic self-cleaning surfaces have been prepared under laboratory conditions by more and more scholars, who obtained good results. Superhydrophobic self-cleaning coatings have advantages of antifouling, anticorrosion, energy saving and environmental protection, and have a wide application prospect in many fields, like exterior walls of high-rise buildings, vehicles, roads and bridges, etc. Based on the theoretical foundations of superhydrophobic self-cleaning surface, the research status and application area in self-cleaning coatings were mainly introduced. Finally, an outlook of the development of superhydrophobic self-cleaning coatings was provided.

Key words self-cleaning coating, self-cleaning surfaces, superhydrophobicity

随着工业化和城镇化进程的加快以及各类车辆的快速增加,大气环境污染日益严重,其中油性烟雾、废气及粉尘等污染物越来越多,这些污染物容易粘附并侵蚀高层建筑、桥梁、汽车等交通工具外表面,日积月累使得其外观性、耐久性和功能性大打折扣,这也无形中增加了清洁和维护成本。“自清洁”是指能够在雨水冲刷等自然外力下长期维持物体表面洁净,既避免了高空作业风险,减少了清洁成本,又安全环保。因此,超疏水自清洁涂料以其独特的优势,在建筑、玻璃、电力设备和汽车等行业中展现出广阔的应用前景。

1 超疏水自清洁理论

润湿性是固体表面重要性质之一,可由水滴接触角或滚动角表征,其中接触角>150°(滚动角<10°)的表面称为超疏水表面。经典理论中的超疏水模型主要分为 3 种,即:Young's 模型、Wenzel 模型以及 Cassie 模型。Young[1]最早提出了平坦光滑表面的本征接触角与三相界面张力的定量关系,认为接触角越大,表面疏水性越强,反之则越弱。Wenzel[2]描述了一种液滴完全填充粗糙表面凹槽的模型,提出了接触角与粗糙度之间的关系,认为粗

基金项目:贵州省科技计划支持([2017]2035);贵州省交通厅科技项目(2016-123-040);重庆交通大学研究生教育创新基金(2018S0108)
作者简介:黄启舒(1982-),男,硕士,副研究员,主要研究方向为新型功能材料。
联 系 人:许里杰(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为自清洁材料。

糙因子放大了润湿效应。在 Wenzel 理论的基础上,Cassie 等[3]讨论了粗糙表面化学性质不均一与表面润湿性的关系,认为液滴与粗糙表面接触为三相接触,并能够在表面自由滚动表现出超疏水状态。此外,后来还发展出过渡态模型、接触线模型、多尺度效应等理论[4]。

自然界中很多动植物表面具有超疏水自清洁能力,包括荷叶[5]、沙漠甲虫背部[6]、蝴蝶翅膀[7]和水稻叶[8]等,这些自清洁现象又被称为"荷叶效应"。大量研究表明,动植物实现疏水自清洁效果的关键在于其表面微纳分层粗糙结构和低表面能物质的协同作用[9]。这一重要研究成果开创了超疏水自清洁仿生表面新的研究领域,成为今后材料科学研究的前沿和热点。超疏水表面达到自清洁效果的原因如下:表面能大的污染物难以稳定附着在低表面能的超疏水表面上;水滴比超疏水表面表面能高,无法铺展开来,形成类球形;当类球形水滴与污染物接触时,通过吸附作用将污染物粘附于自身表面,进而裹挟污染物并滚动脱离表面达到清洁目的。

2 超疏水表面的制备途径

超疏水表面的制备通常可以利用有机硅氧烷等或表面能更低的含氟聚合物对粗糙表面进行修饰,也可在疏水表面上构造类似荷叶表面结构的微/纳分层粗糙结构。常用构造粗糙结构的方法有:模板法[10]、溶胶-凝胶法[11]、刻蚀法[12]、模板沉积法[13]、相分离法[14]、自组装法[15]、静电纺丝法[16]等。然而多数超疏水自清洁表面制备工艺复杂,制备条件要求苛刻,同时设备价格也十分昂贵,制约了它的推广应用。但通过喷涂、浸涂或刷涂方式制备超疏水表面,简便易行,成本较低,适合现场大面积施工,故有较好的应用潜力[17]。

3 超疏水自清洁涂料的研究

3.1 低表面能成膜物质

利用有机硅、有机氟的低表面能特性,将硅树脂和氟树脂作为成膜物质可以有效地降低涂料表面能,从而增强涂膜的耐沾污自清洁性。对以丙烯酸、聚氨酯等为成膜物质的涂料进行有机硅、有机氟改性,在保证涂料原有性能的基础上还能够提高其疏水性、耐候性、机械性能等。

由于氟碳树脂中 C—F 键能比其他类型树脂的键能大,分子间作用力小,因此氟碳类涂料具有高耐候性、低表面能和耐沾污性能优异的特点,但是因为挥发性有机化合物(VOC)含量高、重涂性差、含有对人体有害的异氰酸酯、每平米单价高昂等劣势,仅在大型钢结构桥梁、油气管道、变电站等重要建筑物上有所应用。聚氨酯涂料由于本身价格较高、不环保且保光保色性能差,已逐渐被市场所淘汰。丙烯酸树脂以丙烯酸酯以及其他烯基类不饱和单体共聚而成,其分子链主要呈线型分布,在耐水、耐热、耐沾污等方面存在不足[18],常用含氟聚合物进行改性,但价格较高,不够经济。聚硅氧烷树脂作为一类综合性能良好的低表面能有机硅聚合物,是超疏水涂料的理想成膜物质。但纯聚硅氧烷树脂也存在机械强度低、不耐有机溶剂以及附着力差等缺点,通常需在分子主链或侧链上引入特殊基团实现化学改性以提高综合性能。例如,Li 等[19]将纳米硅溶胶和氨基改性的端羟基聚二甲基硅氧烷(SA-HTPDMS)混合,按照一定的配比构筑出类似荷叶表面结构的微纳粗糙结构。该涂层有较好的耐热性,能长期维持超疏水自清洁性。

3.2 无机纳米粒子填料

作为填料的 TiO_2、SiO_2、ZnO 等纳米粒子由于自身独特的物理化学性能广泛应用于涂料的改性。由于填料填充效应和尺寸效应的存在使得基体树脂的分子链在一定程度上被固定住,分子链在树脂界面的运动受限[20],因而涂层的力学性能和稳定性可得到显著改善。但是无机纳米粒子往往比表面积大、表面能高,易趋向于团聚,导致涂料使用性能下降,涂层的平整度降低,表面产生裂纹、气泡等缺陷,同时无机纳米粒子与树脂相容性较差,混合后易产生相分离现象[21],因此有必要对其进行表面功能化改性,特别是经过疏水改性的无机纳米粒子能够进一步降低涂料的表面能,并且与基体可以形成微纳二元粗糙结构,使涂层获得超疏水自清洁能力。无机纳米粒子对树脂改性有多种方法,包括物理共混法、原位聚合法、原位还原法、溶胶-凝胶法和气相法等[22-24]。其中共混法由于制备条件要求不高,并且能够控制粒子的形态和尺寸,被研究者广泛采用[25]。

3.3 疏水助剂

涂膜表面通常富含亲水基团,表面张力大,易被雨水润湿,同时其表面存在很多微细的孔隙,在毛细作用下,夹杂污染颗粒的雨水渗进这些孔隙中造成表面污染。如果能够在涂料中引入适量的疏水助剂,在涂膜固化过程中会从涂膜内部迁移至表面,进而形成一定的粗糙结构,同时也降低了涂层表面的

张力,从而表现出疏水性、耐沾污性能得到增强。

疏水助剂主要有 4 类,即有机硅类、蜡类以及其聚合物、有机氟类以及生物质材料。以赢创公司研发的 TEGO® Phobe1659 为代表的有机硅树脂疏水剂为例,硅树脂中的 Si—OH、Si—H 能与涂膜表面—OH 发生缩合反应,紧密结合于表面并形成特定的疏水粗糙结构,从而降低了表面的沾尘性,但有机硅类疏水剂往往因表面能较低导致漆膜的重涂性下降,还会产生缩孔等问题,因此在一定程度上限制了其应用。蜡类等烷烃类的疏水剂可在水中或乳液中形成稳定的分散体,复配成"荷叶疏水剂",如国产的 AD3105 荷叶疏水剂[26],然而这类疏水剂也存在一些缺点,比如在成膜过程中会过分填充涂膜表面空隙,导致透气性下降。因此李玉平等[27]研制出一种有机硅和石蜡的混合物与乳化剂复配形成疏水剂,克服了单一组分的缺点,加入乳胶漆中显著地提高了耐沾污性和耐候性。有机氟类疏水剂以聚四氟乙烯(PTFE)、全氟乙烯丙烯共聚物(FEP)为代表,多用于质子膜燃料电池中气体扩散介质的疏水改性,从而增强脱水性、反应物运输效率以及导电性。生物质疏水剂包括生物原油、木质素等天然疏水剂,原料来源广泛,技术上经济成熟,通常由快速热解技术和有机溶剂提取技术分别制得,在木材的防腐涂料开发方面具有重要的价值。近年来,市场上涌现出一类适用于水性涂料的水性非离子型疏水剂,主要是由各种经过表面改性的无机纳米粒子混合物组成,适量的添加量即可在涂膜表面构成一种双亲结构,具有良好的疏水自清洁性、耐污耐擦洗性,同时也保证了涂膜的透气性和重涂性,在疏水助剂的应用领域中大有后来居上之势。

3.4　其他添加剂

超疏水自清洁涂料除上述主要成分以外,有时为提高涂料的综合应用性能以适应不同场合要求,还需要添加其他助剂,比如分散剂、消泡剂、流平剂、成膜助剂等。

4　超疏水自清洁涂料的应用

4.1　自清洁外墙涂料

用于装饰与保护的传统外墙涂料由于普遍存在防污能力差的缺点,较大限制了其应用的拓展[28],而制备出用于建筑外墙、高层建筑玻璃幕墙上的超疏水自清洁涂料,可以有效地防止大气中污染颗粒堆积和侵蚀,提高表面的耐沾污性能。鲁俊杰等[29]通过在机硅乳液和含氟丙烯酸乳液复合液中添加 SiO_2 纳米粒子,得到了水接触角大于 150°的耐沾污自清洁外墙涂料。朱传瑾[30]以氟碳改性丙烯酸乳液为基料,探究了聚氯乙烯(PVC)含量、成膜助剂以及消泡剂类型对涂料性能的影响,最后制备出满足实用要求的疏水外墙乳胶涂料。

4.2　金属防腐蚀

暴露于大气环境中的金属构件因长期接触腐蚀性的介质常常发生锈蚀,给人类生产、生活带来极大的危害和损失,因此寻求高效的防腐方法是金属防腐领域的重要议题,而金属表面涂覆是一种十分有效且广为应用的手段之一。研究表明,超疏水表面由于其独特的疏水性能够阻止水分的渗透以及腐蚀离子、自由电子的转移,从而起到保护金属表面的作用,提高金属基体的耐久性。因此将超疏水自清洁涂料用于金属的腐蚀防护领域具有重要的研究价值。周建伟等[31]通过共混无机疏水纳米粒子和含氟丙烯酸树脂,再加入适量的助剂得到一种耐久性良好的超疏水涂料,可望解决站场管道的冷凝水腐蚀问题。

4.3　电力、通信设备防覆冰

冰、雪等自然天气会给高压输电线线路、变电站、基站、通信线缆等电力、通信设备带来覆冰现象,轻则会使得电力及信号的传输变得不稳定,重则导致设施的大面积倒塌损毁,短时间内出现集中的断线、断电事故,对航空、铁路、交通运输等行业造成严重的影响。相比涂撒除冰盐、人工除冰、热力除冰、微波除冰等传统的除冰技术[32],涂覆超疏水自清洁涂料形成的抗冰涂层能够有效地减少覆冰量以及降低冰雪对基底的附着力[33],同时具有施工方便、节省大量人力物力资源等优势,引起了研究者越来越多的关注。Zhu 等[34]研究了一种基于不同硅油含量的含氢乙烯基聚二甲基硅氧烷(PDMS)疏水自清洁涂料。低温结冰实验发现在涂覆有该涂料的绝缘子表面形成的冰层十分松散,而在普通绝缘子表面的冰层致密,测试结果表明冰对疏水涂层的附着力(0.03MPa)只有普通绝缘子表面的 3%,因此能够在风力、重力、振动等自然外力下带走表面的冰层。

4.4　高透光减反射涂层

太阳能电池板、玻璃幕墙以及电子屏幕等光学器件长期使用表面容易被污染,不仅会影响美观,还会降低其使用性能。而将透明减反射的超疏水自清洁涂层应用于其表面能够很好地解决这一问题,在提高表面防污能力的同时,高可见光透射比也不会

对其应用性能造成不利影响。汪海燕等[35]在聚乙烯(PE)表面沉积了一层疏水 SiO_2 得到透光率达到92.5%的超疏水 PE 薄膜。

4.5 文物古迹表面防护

文物古迹是一个地区、国家的历史根基和文化底蕴的代表,也是人类智慧最为直接的体现,具有重要的研究价值。由于文物古迹不可再生的特点,因而其合理的保护对于延续和传承民族传统文化至关重要。考古出土的文物以多孔的石质文物居多,而因长年埋于地下发生各种物理和化学变化诸如毛细作用、盐结晶作用以及生物作用,导致其产生粉化、变色、破裂等问题,超疏水涂层能够隔绝水分、盐离子以及各种微生物的侵入,在文物古迹的后期保护方面具有潜在的应用价值。Aslanidou 等[36]将含有 SiO_2 纳米粒子的烷氧基硅烷和含氟聚合物分散液喷涂于大理石和砂岩表面,沉积得到一种超双疏涂层。该涂层对大理石和砂岩颜色未产生影响,同时在一定程度上减少了其孔隙,因此能够防止毛细渗透作用而导致的冻胀破坏。

5 存在问题及展望

综上所述,超疏水自清洁涂料的研发对整个社会的可持续发展具有划时代的意义,对于自清洁技术的推广与发展也起到积极的推动作用。超疏水自清洁表面具有无需专门维护、低碳环保和节省资源等一系列优势,因而在很多领域中具有很大的应用潜力,也具有广阔的市场潜力与吸引力。尽管如此,目前超疏水自清洁的研究仍处于实验室阶段,其实用化仍然存在很多技术上亟待解决的问题,主要集中在以下 4 个方面。

(1)制备工艺繁杂,成本高昂,需要大型精密设备,难以在实际中大面积应用。

(2)超疏水微纳粗糙结构机械性能脆弱,很容易在磨损作用下破坏,导致自清洁功能下降甚至丧失。

(3)空气中的颗粒污染物不断沉积并填充暴露于户外环境中自清洁表面的粗糙结构中,降低了粗糙度,也会使表面疏水能力下降。

(4)超疏水自清洁涂料通常具有亲油性,如果长期接触空气中的油污,会使其附着力下降以及表面耐久性降低。

针对上述存在的问题,需要研究人员从原料的选取、制备工艺的优化、制备方法的创新以及超疏水自清洁机理的深入研究方面着手,从而研发出经济耐久的自清洁涂料。

参考文献

[1] Young T.An essay on the cohesion of fluids[J].Philosophical Transactions of the Royal Society of London,1805,95:65-87.

[2] Wenzel R N.Resistance of solid surfaces to wetting by water[J].Ind Eng Chem,1936,28(8):988-994.

[3] Cassie A,Baxter S.Wettability of porous surfaces[J].Transactions of the Faraday Society,1944,40:546-551.

[4] 柯清平,李广录,郝天歌,等.超疏水模型及其机理[J].化学进展,2010,22(2/3):284-290.

[5] Barthlott W,Neinhuis C.Purity of the sacred lotus,or escape from contamination in biological surfaces[J].Planta,1997,202(1):1-8.

[6] Shin S,Seo J,Han H,et al.Bio-inspired extreme wetting surfaces for biomedical applications[J].Materials,2016,9(2):116.

[7] 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.

[8] Wu D,Wang J,Wu S,et al.Three-level biomimetic rice-leaf surfaces with controllable anisotropic sliding[J].Advanced Functional Materials,2011,21(15):2927-2932.

[9] 江雷.从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J].科技导报,2005,23(2):60-65.

[10] Zhu Y,He Y,Zhang J F,et al.Preparation of large-scale,durable,superhydrophobic PTFE films using rough glass templates[J].Surface & Interface Analysis,2017,49(13):1422-1430.

[11] Jiang Z,Fang S,Wang C,et al.Durable polyorganosiloxane superhydrophobic films with a hierarchical structure by sol-gel and heat treatment method[J].Applied Surface Science,2016,390:993-1001.

[12] Zhao W,Zhang X,Tian C,et al.Analysis of wetting characteristics on microstructured hydrophobic surfaces for the passive containment cooling system[J].Science and Technology of Nuclear Installations,2015,2015:1-6.

[13] 费婷,陈洪龄.超疏水透明涂层的模板沉积法制备及表征[J].南京工业大学学报(自科版),2014,36(1):13-18.

[14] 刘建峰,肖新颜,蔡锡松.相分离法制备多孔聚合物超疏水涂层[J].高分子材料科学与工程,2013,29(10):113-117.

[15] Jiang B,Zhang H,Sun Y,et al.Covalent layer-by-layer grafting (LBLG) functionalized superhydrophobic stainless steel mesh for oil/water separation[J].Applied Surface Science,2017,406:150-160.

[16] Ren L F,Fan X,Shao J,et al.Experimental investigation of the effect of electrospinning parameters on properties of superhydrophobic PDMS/PMMA membrane and its application in membrane distillation[J].Desalination,2017,404:155-166.

[17] 刘萍,林益军,艾陈祥,等.自清洁表面研究进展[J].涂料工业,2016,46(5):76-80.

[18] 于胜楠,王新.含氟丙烯酸涂料制备技术的研究进展[J].染料与染色,2018(3):14-19.

(下转第 228 页)