

## 基于单宁酸制备可喷涂超疏水材料

廖正芳, 张 伟, 孟小琪, 王鸿月,  
阿尔普丁·艾尼娃尔, 左 芳\*

(西南民族大学 化学与环境保护工程学院, 四川 成都 610041)

**摘要:** 通过正硅酸乙酯水解合成了二氧化硅纳米粒子并形成凝胶颗粒, 加入单宁酸以优化其形貌, 以六甲基二硅氮烷为表面改性剂, 合成了具有低表面能的超疏水喷涂材料。并用动态光散射仪 (DLS) 与扫描电镜 (SEM) 对其表征。将其分散于乙醇, 并对纸张、玻璃、铝箔、木板、棉质纺织物、塑料泡沫等常见表面进行喷涂, 均在短时间内构成了超疏水表面, 水接触角均在  $150.0^\circ$  以上。随后, 考察了所制备超疏水涂层在受外力破坏后的自修复性与耐磨性。结果显示:  $1\text{ g/L}$  的喷涂液仅需喷三层即可构建超疏水表面, 得到的涂层具有良好的透明性; 超疏水涂层在受外力损坏后可用有机溶剂进行快速简易的自修复; 且喷涂后的玻璃片在砂纸上负重磨损距离达到  $1000\text{ mm}$  后, 接触角从  $153.5^\circ$  降至  $105.5^\circ$ , 再喷一层即可恢复到  $154.0^\circ$ 。

**关键词:** 单宁酸; 喷涂法; 超疏水材料; 功能材料

中图分类号: TQ630.7 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2020)05-0893-06

## Preparation of sprayable superhydrophobic materials based on tannic acid

LIAO Zhengfang, ZHANG Wei, MENG Xiaoqi, WANG Hongyue,  
A Erpuding·Ai Niwaer, ZUO Fang\*

(College of Chemistry and Environmental Protection Engineering, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, Sichuan, China)

**Abstract:** Silica gel nanoparticles were synthesized by hydrolysis of tetraethyl orthosilicate to form gel particles. Tannic acid was added to optimize the morphology of the silica gel nanoparticles. A sprayable superhydrophobic material with low surface energy was synthesized by using hexamethyldisilazane as surface modifier, and characterized by DLS and SEM. Then, the superhydrophobic material was dispersed in ethanol and the obtained dispersion was sprayed on common surfaces such as paper, glass, aluminum foil, wood board, cotton textile and plastic foam, all of which formed super hydrophobic surfaces in a short time, and the water contact angles were above  $150.0^\circ$ . Subsequently, the self-repair properties and wear resistance of the prepared superhydrophobic coating after being destroyed by external force were investigated. The results showed that the superhydrophobic surface could be constructed by  $1\text{ g/L}$  spray solution spraying with only three layers, and had good transparency. The superhydrophobic coating could be repaired by organic solvent quickly and easily after being damaged by external force. Furthermore, after the sprayed glass were rubbed with heavy on the sand paper for  $1000\text{ mm}$ , the contact angle of the sprayed glass decreased from  $153.5^\circ$  to  $105.5^\circ$ , and then sprayed one layer it was restored to  $154.0^\circ$ .

**Key words:** tannic acid; spraying method; superhydrophobic materials; functional materials

从荷叶、水黾等得到启发后, 仿生超疏水表面的构建一直是学者研究的热门课题之一<sup>[1]</sup>。超疏水

收稿日期: 2019-12-31; 定用日期: 2020-04-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20191224

基金项目: 西南民族大学研究生创新型科研项目 (CX2018SZ128)

作者简介: 廖正芳 (1993—), 女, 硕士生, E-mail: LiaoZfpolymer@163.com。联系人: 左 芳 (1980—), 女, 研究员, E-mail: polymerzf@swun.cn。

表面具有大于  $150^\circ$  的水接触角 (WCA) 和低于  $10^\circ$  的滑动角 (SA) 这两大特性<sup>[2,4]</sup>, 因此呈现出耐污、耐腐蚀等优异性能<sup>[5-7]</sup>。超疏水界面的构建方法有很多, 例如: 喷涂法<sup>[8-12]</sup>、溶液浸泡法<sup>[13]</sup>、层层组合法<sup>[14]</sup>、电化学法<sup>[15]</sup>、模板法<sup>[16]</sup>和气相沉积法<sup>[17]</sup>等。其中喷涂法操作简单、应用范围广泛, 是众多方法中最具简易性和普遍性的一种<sup>[8-12]</sup>。SI 等<sup>[12]</sup>设计了一种新颖的超疏水性凝胶纳米涂料, 该涂料在制备过程中添加了多巴胺 (DA) 来试图增强其与基底表面的粘附性, 所得喷涂液可应用于各种基材。

尽管由 DA 形成的聚多巴胺 (PDA) 很容易在多种材料上沉积并具有许多潜在的应用, 但 DA 产量低、价格高, 会增加材料的成本<sup>[18]</sup>。因此, 使用具有相似结构且更廉价的植物多酚来替代 DA 就显得很有必要。单宁酸 (TA) 是一种存在于多种植物中的天然多酚<sup>[19]</sup>, 中心是葡萄糖分子, 并与 10 个没食子酸单元相连<sup>[20]</sup>。TA 具有成本低, 并且降解后的产物安全无毒等优势, 使得其比 DA 有更广泛的应用范围<sup>[18]</sup>。另外, TA 也是一种低成本的致孔剂, GAO 等<sup>[21]</sup>借助 TA 制备出了分布均匀的介孔二氧化硅纳米粒子。

众所周知, 要构建一个超疏水表面, 需满足以下两点: (1) 具有微纳结构的粗糙表面; (2) 具有低的表面能<sup>[22]</sup>。基于此, 本文通过正硅酸乙酯水解来制备二氧化硅材料, 再用六甲基硅氮烷对二氧化硅材料表面包裹大量甲基以降低其表面能, 制得可喷涂疏水涂料, 利用加入 TA 的方式增强其疏水性使之成为超疏水喷涂材料。并用动态光散射仪 (DLS)、扫描电镜 (SEM) 进行表征, 随后对所制备的超疏水表面的超疏水性、透明性、自修复性及耐磨性进行表征。本文提出了一种简便的、廉价的、优质的超疏水表面构建方法, 有望应用于生活中各种表面的自清洁。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

所有试剂均为分析纯, 未经进一步处理而直接使用。正硅酸乙酯, 成都市科隆化学品有限公司; 甲醇、氨水、正己烷、正丙醇、乙醇、环己烷, 成都金山化学试剂有限公司; 单宁酸、盐酸, 成都贝斯特试剂有限公司; 六甲基二硅氮烷, 成都硕博研创科技有限公司; 实验用水为去离子水。

Zetasizer Nano-ZS90 型动态光散射仪, 英国 Malvern 公司; Apreo S 型扫描电子显微镜, 美国 Thermo Scientific 公司; JC2000D1 型接触角测量仪, 上海中晨数字技术设备有限公司。

## 1.2 材料制备

### 1.2.1 硅凝胶的制备

参考文献<sup>[12]</sup>并加以改进。首先, 向配有机械搅拌的 100 mL 三口烧瓶中依次加入 20 mL 甲醇、7.5 mL 氨水 (0.02 mol/L) 及 5 mL 正硅酸乙酯 (TEOS), 于室温下搅拌 2 h。待 TEOS 水解完全后, 用盐酸 (0.1 mol/L) 调节溶液的 pH 至 5.0。接着, 将 0.2 g TA 加入上述溶液, 继续搅拌 3 h。然后用浓氨水 (质量分数为 28%) 调节溶液的 pH 至 8.0~9.0。待溶液凝固后, 将其放置于通风橱中室温下陈化 12 h。最后, 得到棕黄色不透明的单宁酸-硅凝胶 (TA-Si-gel)。

对照组所有实验条件均一致, 只是不加 TA, 最后得到白色的无单宁酸-硅凝胶 (Si-gel)。

### 1.2.2 硅凝胶的改性

首先, 将 TA-Si-gel 分散于 50 mL 正己烷中, 然后, 向上述分散液中加入 7.5 mL 六甲基二硅氮烷 (HMDS), 置于聚四氟乙烯反应釜中于  $80^\circ\text{C}$  下反应 10 h。反应结束后自然冷却至室温, 对溶液进行抽滤, 滤饼用 30 mL 正丙醇洗涤。最后, 置于通风橱中室温下干燥 6 h, 即得改性后的 TA-硅凝胶 (m-TA-Si-gel)。

改性后的无 TA 硅凝胶 (m-Si-gel) 的制备条件与 m-TA-Si-gel 的制备条件一致。

### 1.2.3 喷涂液的制备

将 m-TA-Si-gel 和 m-Si-gel 分别置于玛瑙研钵中充分研磨, 分别得到淡黄色和白色粉末, 将其分别超声分散于乙醇中, 制得质量浓度为 1 g/L 的超疏水喷涂液, 后续可用于喷涂各种表面。

## 1.3 结构表征与性能测试

### 1.3.1 材料形貌表征

采用动态光散射仪对乙醇分散的两种喷涂液进行水合粒径的测量, 采用场发射扫描电镜对 m-TA-Si-gel 粉末进行微观形貌表征, 加速电压为 15.00 kV。

### 1.3.2 接触角测量

先将待测表面置于已调平的平台, 10  $\mu\text{L}$  水自然滴于表面, 采用量角法测定其接触角 (WAC), 每个样品至少测定 5 遍, 求取平均值。

### 1.3.3 涂层自修复性测试

在喷涂后的玻璃片上滴两滴亚甲基蓝水溶液, 左边一滴作为对照组, 将右边一滴吸去, 并用小刀在原地用力划“井”字型划痕来模拟磨损, 再将一滴亚甲基蓝水溶液滴在此处观测接触角情况, 将液滴吸去后, 取 1~2 滴乙醇 (环己烷、丙酮等有机溶剂皆可) 滴在磨损处, 待有机溶剂挥发干后, 再将一滴亚甲基蓝水溶液滴在此处, 观察现象。

### 1.3.4 耐磨性测试

对玻璃片用 1 g/L 的喷涂液进行喷涂, 使得其 WAC 在 150.0° 以上。然后将玻璃片倒扣在粒度为 2000 目的砂纸上, 并在玻璃片上放置质量为 50 g 的砝码。将玻璃片沿着直尺在砂纸上水平推移 100 mm, 再次测量该玻璃片的 WAC。然后用同样的方式在砂纸上再次推移 100 mm, 重复上述操作至玻璃片在砂纸上的摩擦距离达到 1000 mm, 测量完 WAC 后, 在玻璃片上重新喷涂一层喷涂液 (1 g/L), 再次测量 WAC。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌表征

首先, 为了探究本实验中 TA 在制备超疏水硅胶中的作用, 分别对 m-TA-Si-gel 和 m-Si-gel 粉末的乙醇分散液做了 DLS 分析, 结果如图 1。

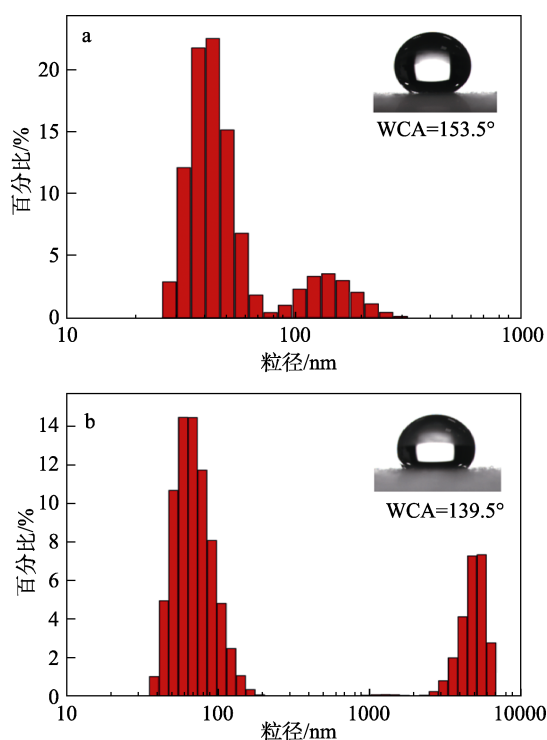


图 1 m-TA-Si-gel (a) 与 m-Si-gel (b) 粉末的水合粒径分布图, 插图是 10  $\mu$ L 水滴在喷涂后载玻片上的接触角图片

Fig. 1 Particle size distribution of m-TA-Si-gel (a) and m-Si-gel (b) hydrated particles (The insert pictures are WCA of 10  $\mu$ L water droplets on the coated slide.)

从图 1a 可见, m-TA-Si-gel 粉末所有粒子的水合粒径均在 300 nm 以下, 大部分粒子在 25~80 nm, 整体粒径分布较窄。而 m-Si-gel 粉末的粒径分布图如图 1b 所示, 其中较多一部分粒子在 30~110 nm,

较少一部分粒子在 2~7  $\mu$ m, 整体粒径分布很宽, 粒子尺寸相差很大。插图是浓度相同的两种粉末喷涂液在载玻片喷涂后的接触角图片, 接触角分别为 153.5° 和 139.5°。由此可见, m-TA-Si-gel 更容易构建一个超疏水表面。

对于以上结果, 我们推测, 当 TEOS 水解后形成的二氧化硅在碱性条件下聚合时, 由于有 TA 这个致孔剂的存在, 使其形成了介孔二氧化硅纳米粒子, TA 可以在孔内自组装为支化形的超分子结构<sup>[21]</sup>。相对于实心的二氧化硅纳米粒子, 介孔型的二氧化硅纳米粒子结构更疏松, 所以更易被研磨成更小的纳米粒子; 而且比表面积更大, 能与更多的 HMDS 反应, 接枝更多的甲基。另外, TA 含有大量的酚羟基, 也可与 HMDS 反应生成三甲基芳氧基硅烷, 从而进一步提高了改性效率, 降低了粒子的表面能。

采用 SEM 对 m-TA-Si-gel 粉末进行进一步的表征, 如图 2 所示。可以看出, m-TA-Si-gel 由尺寸较为均匀的二氧化硅纳米球组成较大的粒子, 所以使得材料具有粗糙的微纳结构, 这也与 DLS 数据相一致。

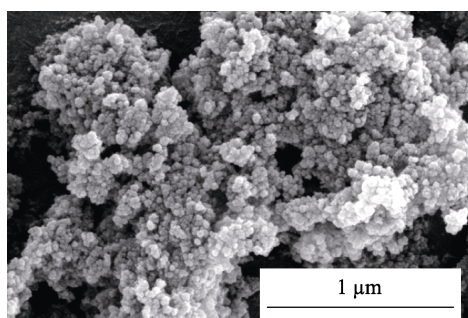


图 2 m-TA-Si-gel 粉末的场发射扫描电镜图像  
Fig. 2 SEM image of m-TA-Si-gel powders

### 2.2 涂层性能表征

首先以玻璃为喷涂表面, 探究了喷涂液 (1 g/L) 的喷涂层数与疏水性之间的关系, 结果如图 3a 所示。玻璃片的疏水性随着喷涂层数的增大而明显增大, 喷涂三层以后即可达到 153.0° 成为超疏水表面, 并且不再随着喷涂层数的增加而发生明显的变化。若将喷涂液浓度增大为 4 g/L, 喷涂一层即可达到 153.5°, 但受喷涂工具影响, 一次喷涂构成的超疏水表面涂层分布不均, 因此, 使用多次喷涂的方法。图 3b 显示, 玻璃片上具有 6 层喷涂液 (1 g/L) 表面 (左) 和未处理表面 (右) 的透明性几乎没有差别, 丝毫不影响阅读纸上的图案。该涂层的良好透明性, 不仅是因为涂层薄, 还在于所合成的超疏水喷涂材料本身颜色浅。

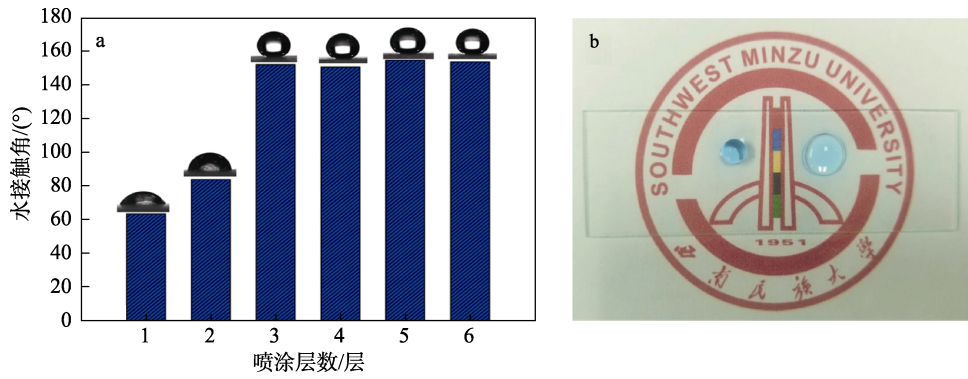


图 3 喷涂液喷涂层数与水接触角之间的关系 (a) 以及玻璃喷涂前后透明性的对比 (b)

Fig. 3 Relationship between the number of spraying layer of spray solution and WCA (a) and comparison of transparency before and after glass spraying (b)

如前所述, 喷涂法是众多方法中最具普适性的一种, 因此, 将制备的喷涂液对生活中常见的表面, 如纸张、塑料泡沫、棉质纺织物、铝箔、木板及玻

璃片等做喷涂。结果如图 4 所示, 水滴均能“站立”在各种被喷涂后的表面上, 对应接触角均大于 150.0°, 仅由于材料本身粗糙度的不同而略有微小差异。

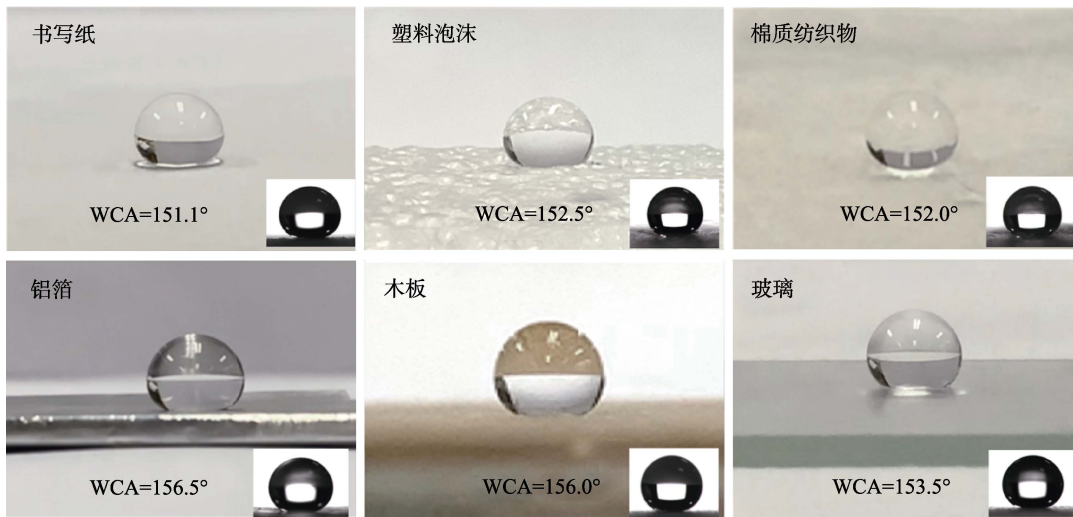


图 4 水滴在各种被喷涂后的表面的照片, 插图为对应 WCA 图片

Fig. 4 Photographs of water droplets on various sprayed surfaces (the insert pictures are WCA of water droplets on various sprayed surfaces)

图 5 显示了各种液体 (如牛奶、咖啡、亚甲基蓝水溶液和罗丹明 B 水溶液等)在喷涂后的棉质纺织物 (如图 5a) 和纸张上 (如图 5b) 的接触情况。

它们均能与水滴一样保持很大的接触角。这说明经过喷涂处理的表面不仅可以防水, 还可以防止生活中常见的其他液体浸湿。

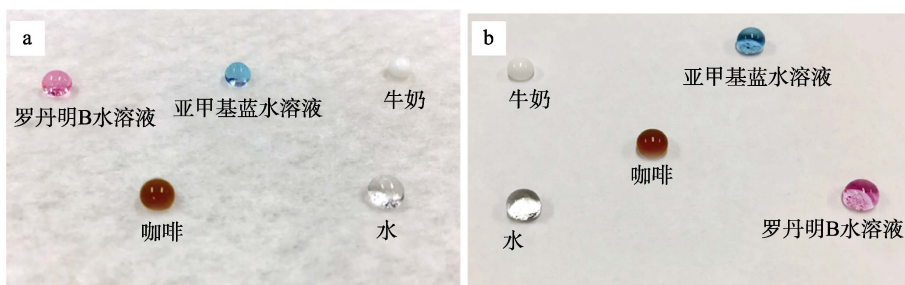


图 5 各种液体在喷涂后的棉质纺织物 (a) 和纸张 (b) 上的照片

Fig. 5 Photographs of various liquids on the sprayed cotton fabric (a) and paper (b)

表面的涂层在使用中很容易受到刮擦、碰撞等外界作用而使其完整性受到影响, 进而影响涂层的

超疏水性能。因此, 在实际应用中需要涂层能在受损后被方便、快速地修复。如图 6a 所示, 在一片喷



涂后的玻璃片上滴两滴亚甲基蓝水溶液, 均有较大的接触角。用小刀在原地用力划“井”字型划痕来模拟磨损 (如图 6b) 后, 接触角明显小于  $90.0^\circ$  (如图 6c)。将液滴吸去, 取 1~2 滴乙醇 (环己烷、丙酮等有机溶剂皆可) 滴在磨损处 (如图 6d), 待有机溶剂挥发完以后, 再滴水溶液上去, 表面已自修复为疏水表面, 如图 6e 所示, 液滴的接触角与左边的对照液滴几乎无异。基于以上结果, 可以推测, 磨损使部分表面的 m-TA-Si-gel 粒子缺失, 从而使表面接触角降低, 由于有机溶剂可以将部分涂层粒子重新溶解分散, 并重新附着在被磨损处, 从而又再一次构建出了具有 m-TA-Si-gel 粒子附着的超疏水表面。

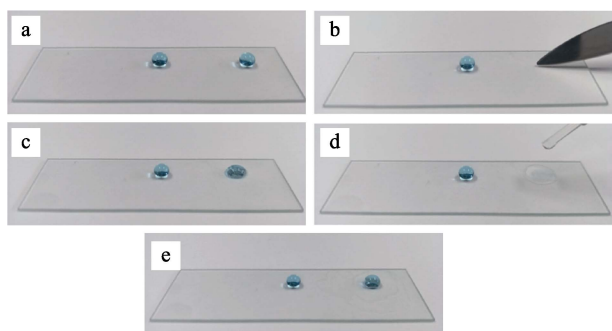


图 6 超疏水表面被磨损与自修复过程的照片

Fig. 6 Photographs of the abraded and self-repair process of superhydrophobic surface

耐磨性不强一直都是喷涂法的一大弱势<sup>[8]</sup>, 对喷涂后玻璃片耐磨性测试, 结果如图 7 所示。

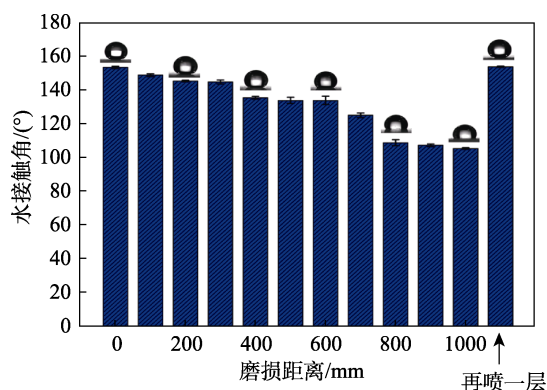


图 7 喷涂后玻璃片的负重磨损距离与接触角关系

Fig. 7 Relationship between abrasion length and WCA of the sprayed glass

接触角随着磨损距离的增长而逐渐减小。当玻璃片在砂纸上负重磨损了 600 mm 以后, 接触角仍在  $130.0^\circ$  以上。当磨损距离达到 1000 mm 后, 玻璃片仍表现出疏水状态, 接触角降至  $105.5^\circ$ 。以上结果表明, 喷涂液在玻璃片上的耐磨性欠佳, 即该喷涂材料的粒子与玻璃片的粘附力不强, 这也是之后工作的方向。此时在磨损表面再喷涂一层喷涂液 (1 g/L), 接触角立即恢复至  $154.0^\circ$ 。这表明当表面被大面积严重磨损后,

再喷一层就可以简单快速地使表面恢复为超疏水表面。

### 3 结论

(1) 通过 TEOS 水解合成二氧化硅纳米粒子并形成凝胶颗粒, 以六甲基二硅氮烷为表面改性剂接枝甲基来降低表面能, 合成了超疏水喷涂材料。此外, 单宁酸参与合成的喷涂材料能构建出疏水性能更强的表面。

(2) 通过喷涂可对纸张、玻璃、铝箔、木板、棉质纺织物、塑料泡沫等常见表面进行超疏水改性, 速度快, 方法简单。

(3) 在涂层受到损伤后, 滴加有机溶剂或者再次喷涂均可使表面快速恢复为超疏水表面。

(4) 加强该喷涂材料与基底的粘附性, 增强涂层的耐磨性是我们未来工作的方向。

### 参考文献:

- [1] ZHANG X, SHI F, NIU J, *et al.* Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(6): 621-633.
- [2] ZHANG X M (张雪梅), LI J H (李金辉), ZHANG J Y (张家银), *et al.* Preparation of a magnetically driven superhydrophobic sponge for oil and water separation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(4): 622-626
- [3] FENG L, LI S, LI Y, *et al.* Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [4] ONDA T, SHIBUICHI S, SATOH N, *et al.* Super-water-repellent fractal surfaces[J]. *Langmuir*, 1996, 12(9): 2125-2127.
- [5] NAKAJIMA A, HASHIMOTO K, WATANABE T, *et al.* Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties[J]. *Langmuir*, 2000, 16(17): 7044-7047.
- [6] LIU T, CHEN S G, CHENG S, *et al.* Corrosion behavior of superhydrophobic surface on copper in seawater[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(28): 8003-8007.
- [7] ZHANG H, LAMB R, LEWIS J. Engineering nanoscale roughness on hydrophobic surface-preliminary assessment of fouling behaviour[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005, 6(3/4): 236-239.
- [8] XU L J (许里杰), LU Z Z (鲁滨滨), ZHOU J T (周建庭). Preparation and properties of transparent superhydrophobic  $\text{SiO}_2$ /silicone sealant composite coatings[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(7): 1334-1339.
- [9] CAO C Y, YI B, ZHANG J Q, *et al.* Sprayable superhydrophobic coating with high processibility and rapid damage-healing nature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124834.
- [10] WANG F, ZHOU Y L, YANG W B, *et al.* Anti-frosting performance of sprayable superhydrophobic coating suitable for outdoor coil of air source heat pump[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 169: 114967.
- [11] SCHUTZIUS T M, BAYER I S, QIN J, *et al.* Water-based, nonfluorinated dispersions for environmentally benign, large-area, superhydrophobic coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(24): 13419-13425.
- [12] SI Y F, ZHU H, CHEN L W, *et al.* A multifunctional transparent superhydrophobic gel nanocoating with self-healing properties[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(94): 16794-16797.
- [13] TADANAGA K, KATATA N, MINAMI T. Super-water-repellent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating films with high transparency[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80(4): 1040-1042.