

功能材料

纳米杂化耐磨超疏水环氧树脂涂层的构筑及性能

许志坚^{1,2}, 安秋凤^{1,2*}, 杨博文^{1,2}, 焦岚姣^{1,2}

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 采用十八烷基胺 (C₁₈-NH₂) 对由正硅酸乙酯和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH-570) 合成的纳米粒子进行改性, 制得了长链烷基改性纳米粒子 (C₁₈-NH₂/570@SiO₂)。采用层层组合法将 C₁₈-NH₂/570@SiO₂ 引入有机硅改性环氧树脂, 制备了超疏水环氧树脂涂层 C₁₈-NH₂/570@SiO₂/DE51。采用 FTIR、XRD、XPS、TEM、AFM 对纳米粒子的结构以及涂层的形貌进行了表征。对 C₁₈-NH₂/570@SiO₂/DE51 的接触角、透光率、自清洁、耐酸碱和耐摩擦性能进行了测试。结果表明, C₁₈-NH₂/570@SiO₂ 成功引入到聚合物链段中, 且 C₁₈-NH₂/570@SiO₂/DE51 的表面粗糙度明显提高。当喷涂质量分数为 0.8% 的 C₁₈-NH₂/570@SiO₂ 丙酮分散液时, 制备的 C₁₈-NH₂/570@SiO₂/DE51-0.8 接触角可达到 150.6°±0.6°, 滚动角为 7.8°±0.4°, 透光率为 91.98%, 具有良好的自清洁、耐酸碱和耐摩擦性能, 摩擦次数可达到 1500 次以上。

关键词: 纳米粒子; 十八烷基胺; 改性环氧树脂; 超疏水性; 自清洁; 耐摩擦; 功能材料

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2023) 10-2222-09

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Construction and properties of nano-hybrid wear-resistant superhydrophobic epoxy resin coatings

XU Zhijian^{1,2}, AN Qiufeng^{1,2*}, YANG Bowen^{1,2}, JIAO Lanjiao^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Light Chemical Auxiliaries, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Long-chain alkyl-modified nanoparticles (octadecylamine C₁₈-NH₂/570@SiO₂) were synthesized by C₁₈-NH₂ modification of the nanoparticles obtained from ethyl orthosilicate (TEOS) and γ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane (KH-570), and then introduced into silicone-modified epoxy resin via layer-by-layer assembly to obtain a superhydrophobic epoxy resin coating C₁₈-NH₂/570@SiO₂/DE51 with excellent friction resistance. The structure of nanoparticles and the morphology of coatings were characterized by FTIR, XRD, XPS, TEM, AFM. The coating C₁₈-NH₂/570@SiO₂/DE51 was further tested for analyses on contact angle, light transmittance, self-cleaning performance, acid and alkaline resistance as well as friction resistance. The results showed that C₁₈-NH₂/570@SiO₂ were successfully introduced into polymer chain with the surface roughness of the coating C₁₈-NH₂/570@SiO₂/DE51 significantly improved. When the mass fraction of C₁₈-NH₂/570@SiO₂ acetone dispersion added was 0.8%, the contact angle and rolling angle of the coating C₁₈-NH₂/570@SiO₂/DE51-0.8 obtained could reach 150.6°±0.6° and 7.8°±0.4°, and the light transmittance was 91.98%. Meanwhile, the coating C₁₈-NH₂/570@SiO₂/DE51-0.8 exhibited good self-cleaning performance, acid and alkali resistance and friction resistance, with friction number over 1500 times.

Key words: nanoparticles; octadecylamine; modified epoxy resin; superhydrophobicity; self-cleaning; friction resistance; functional materials

收稿日期: 2022-12-04; 定用日期: 2023-03-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221109

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2020ZDLGY13-11)

作者简介: 许志坚 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 2993247218@qq.com。联系人: 安秋凤 (1965—), 女, 教授, E-mail: 1114593350@qq.com。

近年来, 随着对超疏水涂层的深入研究^[1-3], 研究者已经掌握了超疏水涂层的构筑方法, 主要是使其获得具有分级的微/纳米粗糙度或者低表面能^[4-6], 并且赋予了其自清洁^[7]、防腐^[8]、防污^[9]和油水分离^[10]等功能。但由于超疏水涂层表面微/纳米结构具有机械脆性^[11-13], 所以大多数超疏水材料的性能在使用中容易退化, 导致性能不稳定且成本过高^[14-16]。因此, 研制耐磨擦、低成本的超疏水涂层具有重要意义。

环氧树脂具有附着力强^[17]、化学稳定性良好^[18]以及机械性能优异^[19]等优点, 常用于工业生产中。研究者以环氧树脂涂层作为基材构筑超疏水表面^[20-22]。这些超疏水涂层的应用性能得到了众多研究团队的青睐^[23-26]。ZHU 等^[27]用硅氧烷对羟基化多壁碳纳米管 (HMWCNTs) 进行修饰, 使其具有超疏水性, 并与环氧树脂混合, 在 AH36 碳钢表面制备出优异的超疏水环氧树脂涂层。ZENG 等^[28]采用刮擦和喷涂方法制备了底部环氧树脂和顶部硅氧烷改性 SiO₂ 组成的超疏水涂层。朱文澄等^[29]使用十八烷基三甲氧基硅烷 (OTMS) 对纳米 SiO₂ 进行表面疏水改性, 并将其添加到有机硅树脂 (SI) 中, 然后采用两步法在聚乙烯 (PE) 薄膜表面固化制备出耐磨性良好的 PE 基固化超疏水复合涂层。WANG 等^[30]利用低表面能的十八胺提供疏水性长链烷基和在碱性条件下产生缩聚的多巴胺提供黏合效果形成无毒的十八胺/聚多巴胺系统。将其应用在纳米纤维素上增长了疏水长链, 增加了表面粗糙度, 从而制备出超疏水纳米纤维素薄膜。ZHANG 等^[31]受到蜗牛硬壳和软表皮理想组合的启发, 使用水凝胶底漆来黏合氟化纳米粒子表面和基质, 制备了可与各种基材快速接触黏附, 具有强而可控的黏附强度、前所未有的机械变形能力、易于去除、可重复黏附和简单回收特性, 且对水和油等液体具有极端排斥作用的超双疏表面。LIU 等^[32]设计了一种多功能聚合物, 通过向其中加入各种颜色疏水性纳米材料和选择性溶剂, 制备出拥有良好的柔韧性, 并保护基材免受腐蚀的水基超疏水涂层。韦任轩等^[33]将聚偏二氟乙烯共六氟丙烯共聚物 [P(VDF-HFP)] 和十六烷基三甲氧基硅烷 (HDTMS) 改性的 Al₂O₃ 纳米粒子进行复合, 并通过溶剂/非溶剂诱导相分离法制备了一种呈多孔微纳米复合微观结构、水接触角 (WCA) 为 155°±2°、滚动角 (SA) 为 5°±2° 的耐磨超疏水薄膜。前人通过在环氧树脂涂层中添加纳米粒子使其表面形成粗糙结构, 并且使用不同的构筑方法已经制备出耐磨超疏水涂层, 但依靠长链烷基改善疏水性依旧具有较大研究空间。将十八烷基胺纳米粒子引入环氧树脂涂层后既能拥有环氧树脂良好的机械性能, 又能拥有十八烷基胺低表面能且长碳链内部结

构不易被破坏提供的超疏水以及耐摩擦性能。

在上述研究基础上, 本文拟向双酚 A 型环氧树脂中加入有机硅改性, 并引入长链烷基胺纳米粒子 C₁₈-NH₂/570@SiO₂, 使其具有粗糙结构, 采用层层组装法制备兼具耐摩擦、柔韧性于一身的超疏水环氧树脂涂层。通过 FTIR 表征纳米粒子的结构, SEM 和 AFM 观察涂层表面的粗糙程度, 使用视频接触角测量仪测试涂层与水的接触角与滚动角, 从而对所制备超疏水环氧树脂涂层进行深入分析研究, 为耐磨超疏水涂层的构筑提供新思路。

1 实验部分

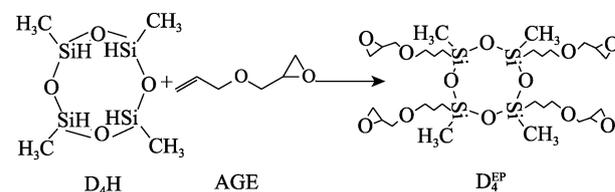
1.1 试剂与仪器

双酚 A 型环氧树脂 (E51), 工业纯, 天元合成有限公司; 正硅酸乙酯 (TEOS), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 十八烷基胺 (C₁₈-NH₂), 分析纯, 西安瑞禧生物科技有限公司; 聚醚胺 (D230), 工业纯, 亨斯曼 (中国) 有限公司; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH-570)、2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷 (D₄H), 工业纯, 南京经天纬化工有限公司; 无水乙醇、氨水, AR, 天津市天力化学试剂有限公司; 烯丙基缩水甘油醚 (AGE), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; KP22 催化剂, AR, 上海中子星化工科技有限公司。

RE-201D 型旋转蒸发仪, 西安太康生物有限公司; DHG-9247A 型鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司; 金俊虹 C-10S 型等离子刻蚀机, 上海茂虹等离子技术有限公司; Vector-22 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; Zetasizer Nano ZS 90 纳米粒度及 Zeta 电位分析仪, 英国马尔文帕纳科有限公司; Ultima IV 型广角 X 射线粉末衍射仪 (XRD), 日本理学株式会社; AXIS SUPRA 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 英国岛津公司; S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本日立公司; SPI3800N/SPA400 型原子力显微镜 (AFM), 日本精工电子有限公司; JC-2000C1 型视频接触角测量仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; Model339 型摩擦试验机, 深圳市致佳仪器设备有限公司; Cary 5000 型紫外-可见分光光度计, 美国 Varian 公司。

1.2 合成方法

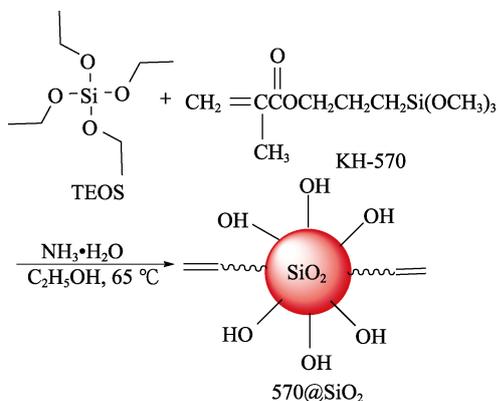
1.2.1 1,3,5,7-四(2,3-环氧丙基)-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷 (D₄^{EP}) 的合成



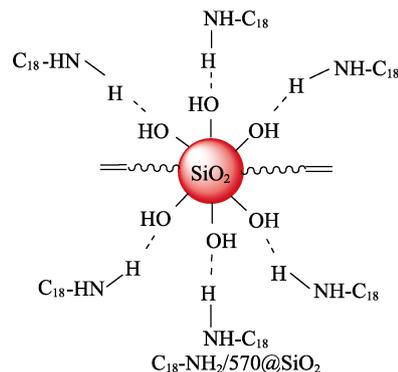
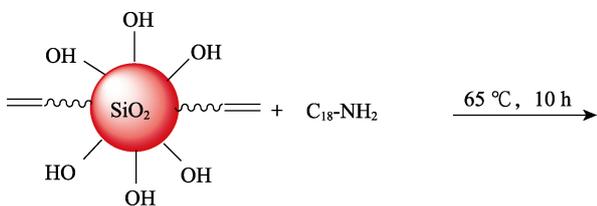
参照文献[34]的方法。向装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的 250 mL 三口瓶中加入 24.05 g (0.1 mol) D₄H 及 45.6 g (0.4 mol) AGE, 升温至体系内温度达到 60 °C 后, 搅拌 5 min 待温度计示数稳定。滴加 1 滴 (0.5 mL) KP22 催化剂。体系内温度骤升至 120~140 °C。加速搅拌至温度降回 60 °C 后, 持续反应 4 h, 得到淡黄色透明液体 D₄^{EP}, 产率为 76%。¹HNMR (600 MHz, CDCl₃), δ: 3.66~3.58 (m, 8H), 3.34 (dddd, J=32.0、17.3、8.2、4.0 Hz, 8H), 2.72 (dt, J=15.8、4.6 Hz, 4H), 2.54 (ddd, J=26.9、5.1、2.6 Hz, 8H), 0.55~0.40 (m, 8H), 0.13~0.04 (m, 12H)。

1.2.2 C₁₈-NH₂/570@SiO₂ 的合成

将 12.42 g (0.05 mol) KH-570、41.67 g (0.20 mol) TEOS 混合备用, 记为单体 I, 其中, n(KH-570) : n(TEOS)=1 : 4。将 27.04 g 无水乙醇和 10.80 g 去离子水混合, 加入装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中, 搅拌加热至温度达到 65 °C 后滴加氨水调整体系 pH=6~7。随后, 以 6~8 s/滴的速率向上述体系中滴加单体 I。滴加结束后, 恒温搅拌 8 h, 即得到泛蓝色荧光的半透明状硅溶胶, 记为 570@SiO₂。将其在 80 °C 鼓风干燥箱中干燥 30 min 除去制备 570@SiO₂ 中生成的甲醇、乙醇, 反应路线如下所示。



将 10.00 g 干燥后的 570@SiO₂ 和 10.00 g C₁₈-NH₂ 加入到 100 mL 三口烧瓶中搅拌混合, 并将体系升温至 65 °C, 恒温保持 10 h, 制备得到 C₁₈-NH₂/570@SiO₂, 在 0.1 MPa、30 °C 下旋蒸 5 min 后得到产物备用。反应路线如下所示。



1.3 超疏水环氧树脂涂层的制备

1.3.1 基材的处理

将大小为 25.4 mm×76.2 mm、厚度为 1~2 mm 的 5 块玻璃板采用 50 mL 食人鱼溶液 [V(质量分数为 95%~98%的 H₂SO₄) : V(质量分数为 30%的 H₂O₂)=3 : 1] 浸泡去除基材上的有机残留物, 并在 70 °C 鼓风干燥箱中干燥 30 min, 得到处理的玻璃板, 备用。

1.3.2 超疏水环氧树脂涂层的制备

1.3.2.1 底涂

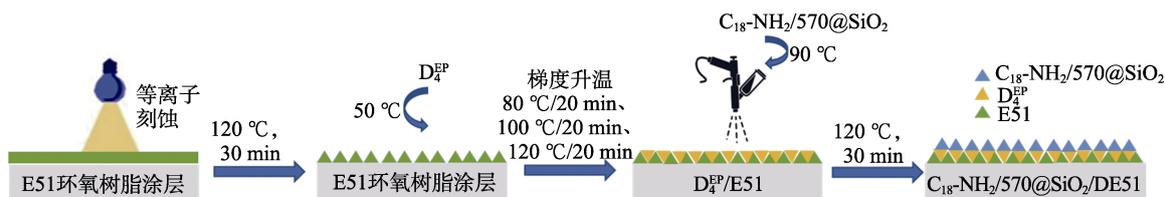
取 10.00 g E51 与 3.00 g D230 在 10.00 g 甲苯中分散均匀, 刷涂于处理的玻璃板上, 室温表干 15 min 后, 于鼓风干燥箱 120 °C 干燥 30 min, 得到 E51 环氧树脂涂层。

1.3.2.2 中层

将经过底涂处理的玻璃板置于等离子刻蚀机中, 于真空下对涂层表面进行 60 s 的空气刻蚀; 将 10.00 g D₄^{EP} 和 5.00 g D230 混合并取 1.00 g 用丙酮稀释至质量分数 1% 的混合溶液, 设置鼓风干燥箱温度为 50 °C, 将刻蚀好的环氧树脂涂层在烘箱中通过提拉法在混合溶液中提拉成膜。梯度升温, 程序分别设置为 80 °C/20 min、100 °C/20 min、120 °C/20 min, 得到有机硅改性环氧树脂涂层, 记为 D₄^{EP}/E51。

1.3.2.3 面层

待中层表干后, 维持鼓风干燥箱温度 90 °C, 使用压力约为 0.5 MPa、口径为 0.8 mm 的 F2-B 型喷枪 (喷涂速率为 8 g/30 s) 将 5 g 不同质量分数的 C₁₈-NH₂/570@SiO₂ 的丙酮分散液均匀喷涂于经中层处理后的玻璃板表面, 室温表干 15 min 后, 于鼓风干燥箱 120 °C 干燥 30 min。获得涂层厚度约为 60 μm 的疏水型纳米杂化环氧涂层, 记为 C₁₈-NH₂/570@SiO₂/DE51。图 1 为该涂层制备过程示意图。将 5 g 质量分数分别为 0.4%、0.8%、1.2% 和 1.6% 的 C₁₈-NH₂/570@SiO₂ 的丙酮分散液均匀喷涂在玻璃板表面, 得到的对应涂层分别命名为 C₁₈-NH₂/570@SiO₂/DE51-0.4、C₁₈-NH₂/570@SiO₂/DE51-0.8、C₁₈-NH₂/570@SiO₂/DE51-1.2 和 C₁₈-NH₂/570@SiO₂/DE51-1.6。

图 1 $C_{18}\text{-NH}_2/570@\text{SiO}_2/\text{DE51}$ 制备过程示意图Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of $C_{18}\text{-NH}_2/570@\text{SiO}_2/\text{DE51}$

$570@\text{SiO}_2/\text{DE51}$ 的制备方法同上, 该涂层仅喷涂 5 g 质量分数为 0.8% 的 $570@\text{SiO}_2$ 的丙酮分散液, 命名为 $570@\text{SiO}_2/\text{DE51-0.8}$ 。

1.4 表征方法和性能测试

1.4.1 FTIR 测试

测试波数设置为 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。将 2 mg 样品及 300 mg 光谱级 KBr 粉末于玛瑙研钵中充分研磨, 保证样品在 KBr 粉末中分散均匀后, 将其转至压片机模具中制样并进行 FTIR 测试。

1.4.2 纳米粒度测试

将待测样品使用甲苯稀释为质量分数 0.1% 的分散液, 将分散液倒至比色皿的 2/3 处采用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪进行纳米粒径测试。

1.4.3 XRD 测试

取定量的样品, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 30 min, 研磨成粉末状, 置于样品槽压成片状。以 $\text{Cu K}\alpha$ 作为辐射光源, $\lambda=0.154\text{ nm}$, 管电流为 20 mA, 管电压为 40 kV; 2θ 的扫描范围为 $5^\circ\sim 85^\circ$, 扫描速率为 $2.5\text{ (}^\circ\text{)}/\text{min}$ 。

1.4.4 XPS 测试

取经样品处理的单晶硅片, 表干 5 min, 置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 30 min, 使其在单晶硅片上固化成膜, 之后用导电胶将其固定于样品托上进行测试, X 射线源为 $\text{Al K}\alpha$, 在 12 kV、6 mA、真空度为 $1\times 10^{-6}\text{ Pa}$ 下进行 XPS 测试。

1.4.5 SEM 测试

为增加样品表面的导电性, 提高 SEM 图的质量, 所有样品测试前在真空环境下进行低温喷金(黄金)溅射 60 s, 使其表面沉积一层约 4 nm 厚的黄金膜。SEM 检测器的工作距离调至 5.0 mm, 加速电压选择 5 kV 观察样品表面形貌。

1.4.6 AFM 测试

制备大小为 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的单晶硅片。使用丙酮超声清洗其表面。用待测样品在未成膜前浸润单晶硅片, 置于水平处, 待其流平后, 固化成膜。采用接触式观察, 测量涂层表面微纳米级的粗糙程度。

1.4.7 接触角测试

用视频接触角测量仪测试涂层的疏水性, 以超纯水为探针液体, 滴量大小为 $5\text{ }\mu\text{L}$, 采用成膜玻璃

表面的静态接触角和滚动角进行疏水性评价, 在不同位置测定 5 次, 取其平均值。

1.4.8 自清洁测试

参照文献[35]的方法, 用双面胶将 $5.0\text{ cm}\times 2.5\text{ cm}$ 大小的样品固定在长 7.5 cm 的玻璃片上并放置在培养皿中, 使玻璃片顶部到底部距离为 1 cm, 倾斜角大约为 8° 。

1.4.9 附着力测试

按照 GB/T 1720—1979 进行测定, 其等级分为 1~7 级, 1 级最佳, 7 级最差。

1.4.10 铅笔硬度测试

按照 GB/T 6739—2006 进行测定, 分为 9B~6H 多个等级, 其中 9B 最软, 6H 最硬。

1.4.11 透光率测试

将待测样品按照同一条件制备成厚度为 $60\text{ }\mu\text{m}$ 的涂层涂于处理的玻璃板上进行测试。

1.4.12 耐摩擦性能测试

采用摩擦试验机对涂膜后的玻璃表面进行耐摩擦次数测定, 取同一区域(标记)、固定摩擦距离和固定次数(100 次)的阶段摩擦, 每摩擦 100 次对此区域 3 个不同位置进行接触角测试, 取平均值, 摩擦探头负重为 200 g。

1.4.13 耐酸碱性能测试

按照 GB/T 9274—1988 进行测试, 分别在质量分数为 5% 的 H_2SO_4 水溶液和 5% 的 NaOH 水溶液中浸泡, 取出后观察漆膜表面是否变色、脱落、失光、起皱。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 2 为 $570@\text{SiO}_2$ 及 $C_{18}\text{-NH}_2/570@\text{SiO}_2$ 的 FTIR 谱图。由图 2 可以发现, $570@\text{SiO}_2$ 及 $C_{18}\text{-NH}_2/570@\text{SiO}_2$ 均在 1070 cm^{-1} 处出现了较强的特征吸收峰, 归属于 Si—O 键的伸缩振动, 表明 TEOS 水解后形成了 Si—O—Si 的内核, 即 SiO_2 。 $570@\text{SiO}_2$ 在 3666 cm^{-1} 处有明显的羟基吸收峰, 表明其表面仍有部分因水解不完全产生的羟基; 而 $C_{18}\text{-NH}_2/570@\text{SiO}_2$ 的 FTIR 谱图中并没有出现羟基吸收峰, 说明在二次反应时, 残存的羟基继续被水解, 羟基被消耗, 因此羟基峰消失。同时 $C_{18}\text{-NH}_2/570@\text{SiO}_2$ 位于 2927 cm^{-1} 处的

甲基（亚甲基峰）要比 570@SiO₂ 更为明显，进一步说明 C₁₈-NH₂/570@SiO₂ 的成功合成。

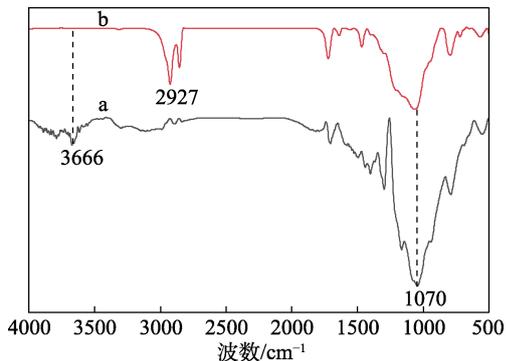


图 2 570@SiO₂ (a) 及 C₁₈-NH₂/570@SiO₂ (b) 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of 570@SiO₂ (a) and C₁₈-NH₂/570@SiO₂ (b)

2.2 粒径分析

图 3 为 570@SiO₂、C₁₈-NH₂/570@SiO₂ 的粒径分布曲线。

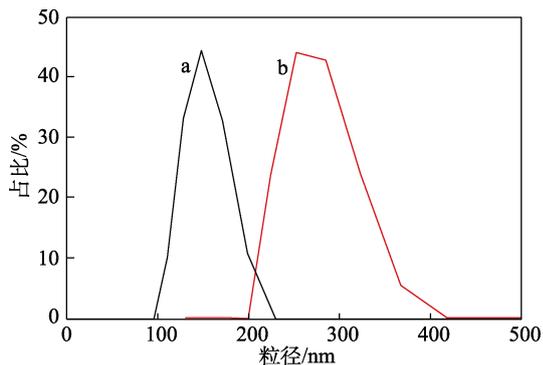


图 3 570@SiO₂ (a) 和 C₁₈-NH₂/570@SiO₂ (b) 的粒径分布曲线

Fig. 3 Particle size distribution curves of 570@SiO₂ (a) and C₁₈-NH₂/570@SiO₂ (b)

由图 3 可知，570@SiO₂ 的平均粒径约为 150 nm，C₁₈-NH₂/570@SiO₂ 的平均粒径约为 300 nm。C₁₈-NH₂/570@SiO₂ 的平均粒径增大归因于含有长链烷基的新物质 C₁₈-NH₂ 的引入，但整体纳米粒子大小均一且粒径分布集中。

2.3 XRD 分析

图 4 为 570@SiO₂、C₁₈-NH₂/570@SiO₂ 的 XRD 谱图。

由图 4 可知，570@SiO₂ 在 2θ=21.5° 处出现了明显的尖锐峰，说明此时纳米粒子中以无机组分为主，呈现为无机纳米 SiO₂ 晶体结构；而 C₁₈-NH₂/570@SiO₂ 则在 2θ=23.6° 处出现了较宽的弥散峰，说明 C₁₈-NH₂ 的引入使 C₁₈-NH₂/570@SiO₂ 有机组分增多，C₁₈-NH₂/570@SiO₂ 属于无定形结构，结构偏向于有机硅树脂。

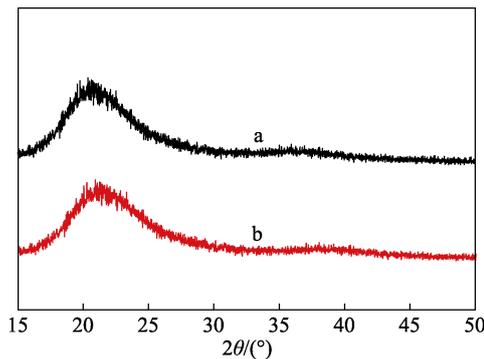
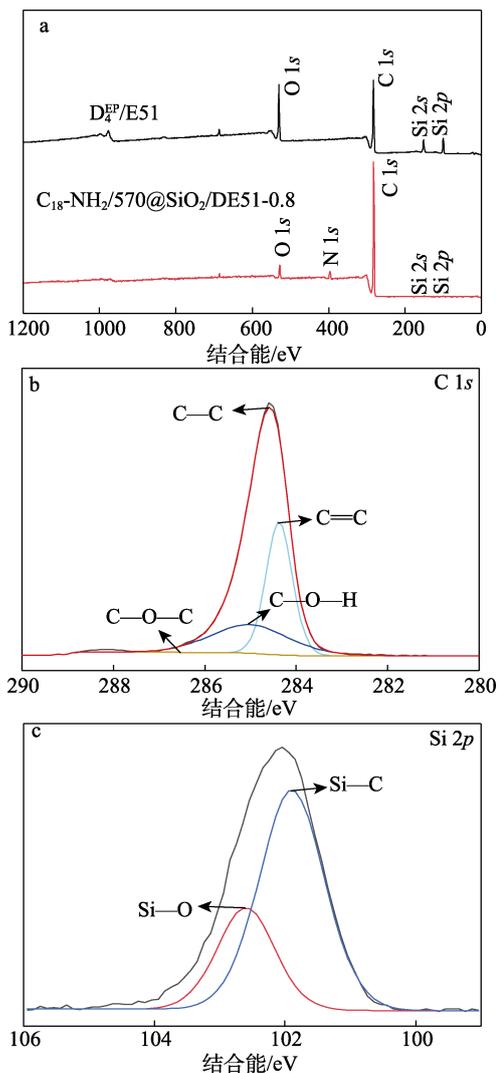


图 4 570@SiO₂ (a) 和 C₁₈-NH₂/570@SiO₂ (b) 的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of 570@SiO₂ (a) and C₁₈-NH₂/570@SiO₂ (b)

2.4 XPS 分析

图 5 为 D₄^{EP}/E51 和 C₁₈-NH₂/570@SiO₂/DE51-0.8 的 XPS 谱图，其对应元素质量分数见表 1。



a—全谱；b—C 1s；c—Si 2p

图 5 D₄^{EP}/E51 和 C₁₈-NH₂/570@SiO₂/DE51-0.8 的 XPS 谱图
Fig. 5 XPS spectra of D₄^{EP}/E51 and C₁₈-NH₂/570@SiO₂/DE51-0.8

表 1 $D_4^{EP}/E51$ 和 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51$ 中元素的质量分数

Table 1 Mass fraction of elements in $D_4^{EP}/E51$ and $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$

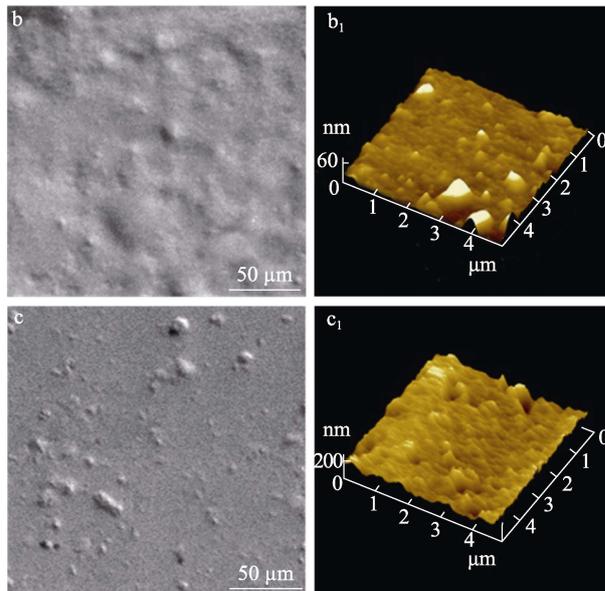
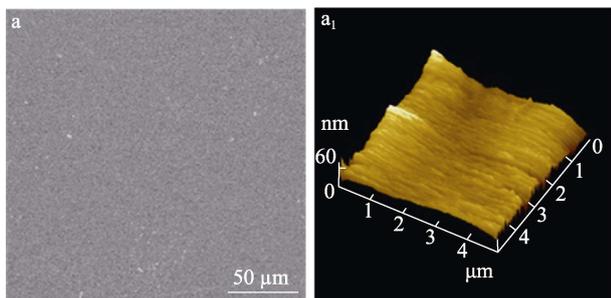
样品	质量分数/%			
	C	O	N	Si
$D_4^{EP}/E51$	48.13	26.64	0	25.23
$C_{18}\text{-NH}_2@SiO_2/DE51-0.8$	60.48	16.36	14.15	9.01

由图 5a 以及表 1 可知, $D_4^{EP}/E51$ 表面含有 Si、C、O 元素, 而 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$ 表面含有 Si、C、N、O 元素, C 1s 轨道的结合能升高以及 C 元素的质量分数由 48.13% 上升到 60.48%; N 1s 轨道的出现以及 N 元素的质量分数由 0 上升到 14.15%; Si 2s 与 Si 2p 的结合能下降以及 Si 元素的质量分数从 25.23% 下降到 9.01%。此现象归因于 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 制备过程中提供的长链烷基 $C_{18}\text{-NH}_2$ 通过分子间作用力均匀分布在纳米粒子表层, 并且在形成超疏水涂层过程中面层与中层紧密结合, 从而覆盖住有机硅改性的环氧树脂涂层表面。从图 5b 可以看到, C 1s 轨道的高分辨谱出峰为位于 284.6 eV 的 C—C 键和位于 284.3 eV 的 C=C 键, 结合能 286.8 和 285.1 eV 对应 C—O—C 和 C—O—H 键。从图 5c 可以看到, Si 2p 轨道的高分辨谱出峰为位于 101.8 eV 的 Si—C 键和位于 102.6 eV 的 Si—O 键, 进一步证明了改性后的纳米粒子成功镶嵌在环氧树脂涂层表面。

2.5 表面形貌分析

图 6 为不同环氧树脂涂层的 SEM 和 AFM 图。

由图 6a、 a_1 可见, 环状有机硅结构“镶嵌”在 $D_4^{EP}/E51$ 涂层表面, 出现类似“鳞片”状的形貌, 归因于四周相连的环氧基团提高了环氧树脂交联密度。由图 6b 可见, $570@SiO_2/DE51-0.8$ 涂层表面出现凹凸不平的粗糙结构。结合图 $6b_1$ 可以发现, 纳米粒子在环氧涂层中分散得较为均匀。由图 6c 可以看到, $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$ 涂层中的纳米粒子分散性强, 结合图 $6c_1$ 可以看出, 纳米粒子的凸触明显增多, 这归因于 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 与 $D_4^{EP}/E51$ 环氧涂层更好的互溶性。



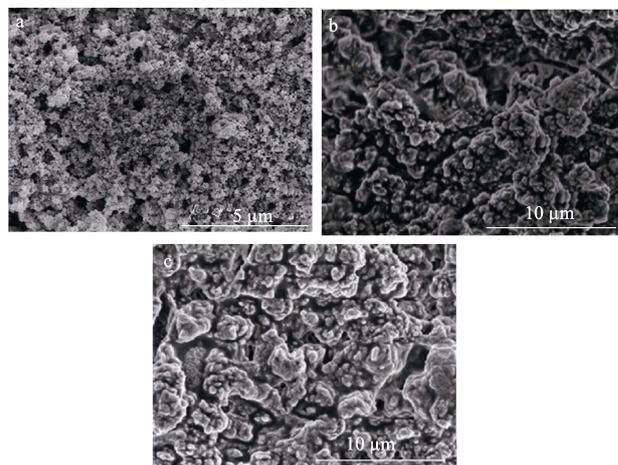
a、 a_1 — $D_4^{EP}/E51$; b、 b_1 — $570@SiO_2/DE51-0.8$; c、 c_1 — $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$

图 6 不同环氧树脂涂层的 SEM (a、b、c) 和 AFM 图 (a_1 、 b_1 、 c_1)

Fig. 6 SEM (a, b, c) and AFM (a_1 , b_1 , c_1) images of different epoxy coatings

2.6 疏水性能分析

由不同质量分数 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 丙酮分散液喷涂得到的 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51$ 涂层的 SEM 图见图 7。



a—质量分数 0.8%; b—质量分数 1.2%; c—质量分数 1.6%

图 7 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51$ 涂层的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51$ coatings

由图 7 可以看到, 纳米粒子均匀喷涂在表层后外部延伸出来的长碳链可以将水滴支撑在涂层表面, 从而提供了超疏水性能, 图 7a 进一步证实该结论。当喷涂纳米粒子的质量分数再次增加时纳米粒子之间的间距减小, 覆盖的层数增加, 使其分布不均匀, 在再次升温的过程中多余的纳米粒子会发生

团聚现象,使得本应在表层的疏水基团交错在一起,难以裸露在表面,如图 7b、c 所示。此现象导致疏水性能降低,但涂层表面仍然存在大量纳米粒子构成的粗糙结构,使其疏水效果仍优于未喷涂之前。

图 8 为质量分数为 0、0.4%、0.8%、1.2%、1.6% 的 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 丙酮分散液对环氧树脂涂层疏水性的影响。

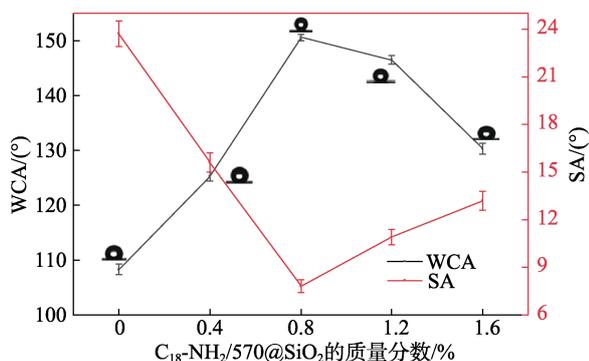
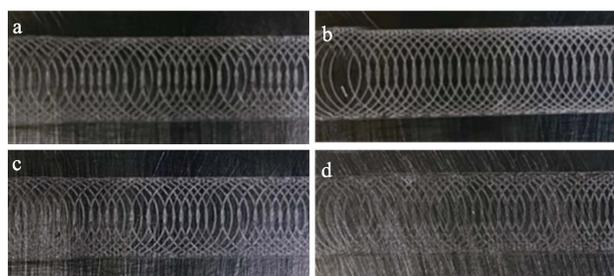


图 8 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 质量分数对环氧树脂涂层疏水性的影响
Fig. 8 Effect of mass fractions of $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ on hydrophobicity of epoxy resin coatings

由图 8 可知,随着 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 丙酮分散液质量分数的增加,环氧涂层与水的接触角先增大后减小,而滚动角呈相反趋势。当喷涂质量分数为 0.8% 的 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51$ 丙酮分散液时,制得的 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$ 的水接触角达到 $150.6^\circ \pm 0.6^\circ$,滚动角为 $7.8^\circ \pm 0.4^\circ$,达到超疏水效果; $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-1.6$ 的水接触角已降至 $130.3^\circ \pm 1.0^\circ$,滚动角增加到 $13.2^\circ \pm 0.6^\circ$,但水接触角依然高于未喷涂前的 $108.3^\circ \pm 1.0^\circ$,滚动角依旧小于未喷涂前的 $23.7^\circ \pm 0.8^\circ$ 。

2.7 附着力与铅笔硬度分析

图 9 为不同质量分数的 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 丙酮分散液所得涂层的附着力测试图,所对应的附着力等级以及铅笔硬度等级测试结果见表 2。



a—质量分数 0.4%; b—质量分数 0.8%; c—质量分数 1.2%; d—质量分数 1.6%

图 9 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51$ 涂层的附着力测试

Fig. 9 Photos of adhesion test of $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51$ coatings

表 2 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 质量分数对涂层的附着力以及铅笔硬度的影响

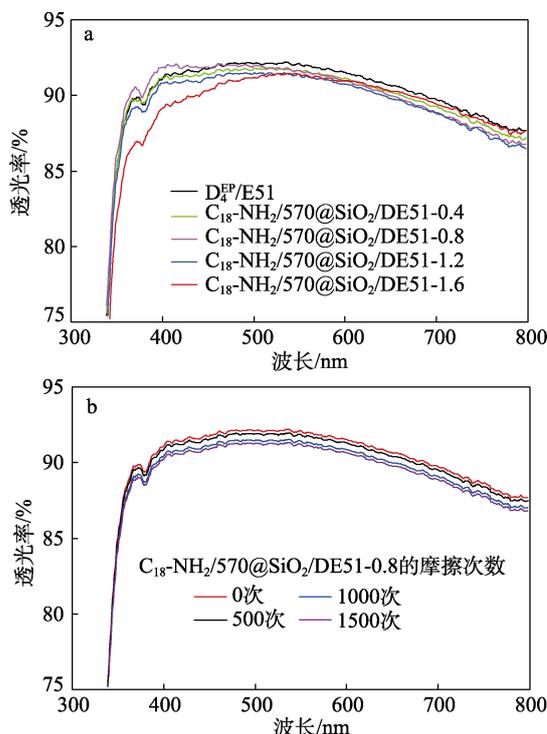
Table 2 Effect of different mass fractions on adhesion and pencil hardness of coatings

	$C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 质量分数/%				
	0	0.4	0.8	1.2	1.6
附着力/级	2	1	1	1	2
铅笔硬度/级	4H	5H	5H	5H	4H

由表 2 以及图 9 可知,所制备出的超疏水环氧树脂涂层具有良好的附着力以及铅笔硬度,附着力可以达到 1 级,铅笔硬度可以达到 5H。这是因为,喷涂纳米粒子后经历了 30 min 的 120°C 高温,使表层与下层产生化学键合,纳米粒子牢固地镶嵌在有机硅改性环氧涂层的表面,从而以化学方式提高了涂层的机械性能。

2.8 透光率分析

图 10 为 $D_4^{EP}/E51$ 及由质量分数为 0、0.4%、0.8%、1.2%、1.6% 的 $C_{18}\text{-NH}_2@SiO_2$ 丙酮分散液所得 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51$ 以及摩擦 0、500、1000、1500 次的超疏水涂层 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$ 的透光率。



a—喷涂不同质量分数的 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 丙酮分散液制得的环氧树脂涂层的透光率;b— $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$ 不同摩擦次数后的透光率

图 10 $D_4^{EP}/E51$ 及 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51$ 的透光率
Fig. 10 Light transmittance of $D_4^{EP}/E51$ and $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51$

由图 10a 可知,因为涂层中纳米粒子的添加量偏少,并且 D_4^{EP} 与 E51 互溶性极好,而且为透明状,

所以透光率均达到 85% 以上。以波长 450 nm 作为基准, $D_4^P/E51$ 的透光率为 91.87%; 随着 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 丙酮分散液质量分数的增加, $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51$ 的透光率也随之改变, $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$ 透光率达到 91.98%; 此后由于纳米粒子团聚影响了涂层透光性, 透光率逐渐下降, $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-1.6$ 透光率为 91.06%。如图 10b 所示, 超疏水涂层 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$ 随着摩擦次数的增多, 涂层表面的平整性不断被破坏, 透光率也逐渐下降, 但由于此涂层本身具有较好的机械性能使其下降幅度极小, 仅下降 0.87%。

2.9 耐摩擦性能分析

图 11 为不同摩擦次数对超疏水涂层 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$ 的接触角以及滚动角产生的影响。

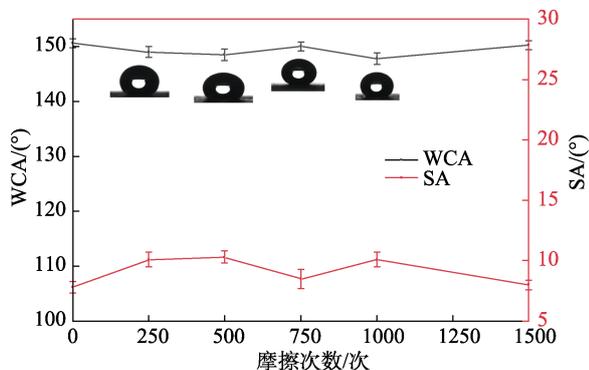


图 11 摩擦次数对 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$ 涂层接触角及滚动角的影响

Fig. 11 Effect of friction times on contact angle and rolling angle of $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$ coating

由图 11 可知, $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$ 涂层的疏水性能在不同摩擦次数时都有变化, 这是因为, 涂层表面在摩擦过程中纳米粒子的含量以及粗糙度不断变化。摩擦 500~750 次时, 由于涂层表面的粗糙度逐渐升高, 疏水性能不断提高; 摩擦 1000 次后接触角又有略微升高, 这是因为, 越摩擦到底层纳米粒子裸露得越多, 与环氧树脂涂层接触的面积越大。并且 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 喷涂时仍存在部分氨基活性基团, 这些氨基基团在喷涂过程中与环氧树脂表面发生化学反应, 使纳米粒子与环氧树脂涂层之间建立强化学键合, 有效减缓了摩擦过程中纳米粒子脱落的现象。摩擦 1500 次后接触角仅下降了 0.4° , 仍保持超疏水性能, 说明表面的长碳链降低了摩擦系数, 减少了摩擦对涂层的破坏, 提供了良好的耐摩擦性能。

2.10 自清洁性能分析

涂层具备超疏水性能, 而超疏水涂层可以实现自清洁效果。为了测试涂层的自清洁性能, 使用炭

黑作为污染介质, 将其粉末均匀地洒在涂有 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$ 涂层的玻璃板上, 然后在被污染的表面滴水进行清洗, 图 12 为涂层自清洁的全过程照片, 整个过程大约 6 s, 每隔 2 s 记录一次。

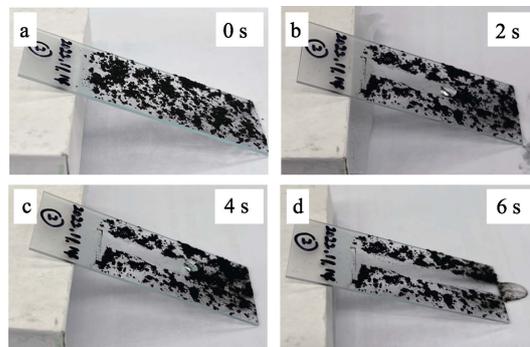


图 12 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$ 的自清洁性能
Fig. 12 Self-cleaning properties of $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$

由图 12 可见, 在清洗前涂层表面已完全污染, 水滴从涂层表面滚落时去除了涂层表面的污染物。结果表明, 制备的超疏水涂层具有优异的拒水能力和较低的水附着力, 体现出优异的自清洁性能。

2.11 耐酸碱性能分析

按照 1.4.13 节实验方法, 考察喷涂不同质量分数 $C_{18}\text{-NH}_2@SiO_2$ 丙酮分散液制备的涂层的耐酸碱性能, 结果见表 3。

表 3 不同质量分数 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 丙酮分散液对涂层耐酸碱性能的影响

Table 3 Effect of different mass fraction $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ acetone dispersion on acid and alkaline resistance of coatings

	$C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 丙酮分散液质量分数/%				
	0	0.4	0.8	1.2	1.6
耐酸性/168 h	轻微起泡	变色	无异常	失光	变色
耐碱性/168 h	轻微起泡	失光	无异常	变色	轻微起泡

由表 3 可知, $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 丙酮分散液质量分数对涂层耐酸碱性能的影响较大, 随着 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 丙酮分散液质量分数的增加, H_2SO_4 和 $NaOH$ 溶液对涂层的破坏逐渐减小; 当喷涂的 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 丙酮分散液质量分数达到 0.8% 时, $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51$ 涂层在 168 h 的耐酸碱测试中均表现为无异常, 证明超疏水涂层 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$ 的耐酸碱性能最优; $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 丙酮分散液的质量分数 $>0.8\%$ 后, 涂层在浸泡过程中会发生纳米粒子的脱落, 从而使其耐酸碱性能降低, 显现出变色、轻微起泡。

不同摩擦次数对超疏水涂层 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51-0.8$ 耐酸碱性能的影响见表 4 和图 13。

表 4 不同摩擦次数对超疏水涂层 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51\text{-}0.8$ 耐酸碱性能的影响

Table 4 Effect of different friction times on acid and alkali resistance of superhydrophobic coating $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51\text{-}0.8$

	摩擦次数/次			
	0	500	1000	1500
耐酸性/168 h	无异常	变色	失光	无异常
耐碱性/168 h	无异常	失光	变色	无异常



a、b—分别放置在质量分数为 5% 的 H_2SO_4 水溶液和 $NaOH$ 水溶液中 168 h; c、d—摩擦 1500 次后放置在质量分数为 5% 的 H_2SO_4 水溶液和 $NaOH$ 水溶液中 168 h

图 13 超疏水涂层 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51\text{-}0.8$ 的耐酸碱测试照片

Fig. 13 Photos of acid and alkali resistance test of superhydrophobic coating $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51\text{-}0.8$

根据图 13 和表 4 可知, 由质量分数为 0.8% 的 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 丙酮分散液制得涂层出现变色、失光现象, 这是由于 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 纳米粒子喷涂过厚在酸碱溶液中脱落导致的。不同摩擦次数对所制备的超疏水涂层耐酸碱性能影响甚微, 在摩擦 1000 次时涂层短暂失去超疏水性能, 出现失光、变色现象。超疏水涂层在摩擦 1500 次时, 又恢复至原始的耐酸碱性能。

3 结论

采用层层组装法通过 $C_{18}\text{-NH}_2$ 、TEOS、KH-570 合成出长链烷基改性纳米粒 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$, 将其引入到有机硅改性环氧树脂中, 制备了耐摩擦性能优异的超疏水环氧树脂涂层 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51$, 并得到以下结论:

(1) 喷涂 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 丙酮分散液的质量分数为 0.8% 时, 制备的环氧树脂复合涂层具备超疏水性, 接触角达到 $150.6^\circ \pm 0.6^\circ$, 滚动角达到 $7.8^\circ \pm 0.4^\circ$;

(2) $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2$ 的加入对复合涂层的外

观影响甚微, $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51\text{-}0.8$ 透光率达到 91.98%, 并且赋予了其优异的附着力、铅笔硬度、自清洁以及耐酸碱性能;

(3) 制备的 $C_{18}\text{-NH}_2/570@SiO_2/DE51\text{-}0.8$ 具有良好的耐摩擦性。当摩擦次数达到 1500 次时仍处于超疏水状态, 透光率仅下降 0.87%, 接触角仅下降 0.4° , 经过 168 h 质量分数为 5% H_2SO_4 和 $NaOH$ 水溶液浸泡后, 仍具有良好的耐酸碱性能。

本文为耐摩超疏水材料的研究提供了参考。

参考文献:

- [1] JISHNU A, JAYAN J S, SARITHA A, *et al.* Superhydrophobic graphene-based materials with self-cleaning and anticorrosion performance: An appraisal of neoteric advancement and future perspectives[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 606: 125395.
- [2] ZHANG C J, LIANG F H, ZHANG W, *et al.* Constructing mechanochemical durable and self-healing superhydrophobic surfaces[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(2): 986-994.
- [3] RAMAN A, JAYAN J S, DEERAJ B D S, *et al.* Electrospun nanofibers as effective superhydrophobic surfaces: A brief review[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 24: 101140.
- [4] SHADMANI S. Super-hydrophobicity through coatings prepared by chemical methods[M]. Oxford: Superhydrophobic Surfaces-Fabrications to Practical Applications, IntechOpen, 2020: 79-120.
- [5] YANG H T, DENG Y L. Preparation and physical properties of superhydrophobic papers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 325(2): 588-593.
- [6] DARBAND G B, ALIOFKHAZRAEI M, KHORSAND S, *et al.* Science and engineering of superhydrophobic surfaces: Review of corrosion resistance, chemical and mechanical stability[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(1): 1763-1802.
- [7] NISHIMOTO S, BHUSHAN B. Bioinspired self-cleaning surfaces with super-hydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(3): 671-690.
- [8] XIANG T F, HAN Y, GUO Z Q, *et al.* Fabrication of inherent anticorrosion superhydrophobic surfaces on metals[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(4): 5598-5606.
- [9] NOSONOVSKY M, BHUSHAN B. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2009, 14(4): 270-280.
- [10] LATTHE S S. Superhydrophobic surfaces for oil-water separation[M]. England: Superhydrophobic Polymer Coatings, Elsevier, 2019: 339-356.
- [11] WANG M C, WANG W W, LI S Q, *et al.* A fly ash-derived polybenzoxazine/zeolite A bilayer coating with excellent superhydrophobicity and corrosion resistance[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 171: 107043.
- [12] LI Y S, REN M, LV P F, *et al.* A robust and flexible bulk superhydrophobic material from silicone rubber/silica gel prepared by thiol-ene photopolymerization[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(12): 7242-7255.
- [13] LU C X, GAO Y, YU S J, *et al.* Non-fluorinated flexible superhydrophobic surface with excellent mechanical durability and self-cleaning performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(3): 4750-4758.
- [14] WANG P, WEI W D, LI Z Q, *et al.* A superhydrophobic fluorinated PDMS composite as a wearable strain sensor with excellent mechanical robustness and liquid impalement resistance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(6): 3509-3516.
- [15] 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.

(下转第 2248 页)