

功能材料

纳米 SiO₂ 复合粒子/有机硅低聚物透明
超疏水复合涂层的制备及其性能李冀^{1,2}, 郭浩彬^{1,2}, 叶向东^{1,2*}, 郝长青¹, 王权岱³

(1. 西安建筑科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学 陕西省纳米材料与技术重点实验室, 陕西 西安 710055; 3. 西安理工大学 机械与精密仪器工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 将 Stöber 法制备的胶体 SiO₂ 粒子溶液与粉体 SiO₂ 粒子进行物理共混得到 SiO₂ 复合粒子溶液, 以三乙氧基甲基硅烷 (MTES) 与正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体制备的酸性有机硅低聚物为黏结剂, 使用 3-氨基丙基三甲氧基硅 (KH540) 与全氟癸基三甲氧基硅 (PFDT) 对其进行改性, 通过喷涂法在玻璃基底上制备出 SiO₂ 复合粒子/酸性有机硅低聚物复合透明超疏水涂层。考察了 SiO₂ 复合粒子、酸性有机硅低聚物、KH540 及 PFDT 对复合涂层的影响。结果表明, 当 SiO₂ 复合粒子溶液由粒径为 110 nm 的胶体 SiO₂ 粒子溶液与粒径为 50 nm 的粉体 SiO₂ 粒子 (其用量为胶体 SiO₂ 粒子溶液质量的 1%) 组成、SiO₂ 复合粒子溶液与酸性有机硅稀释液质量比为 4 : 1、KH540 与 PFDT 的添加量 (以混合液总质量计, 下同) 均为 1% 时, 制备的复合涂层在可见光波长范围内透光率可达 88%, 静态接触角达 155°, 在 800 目砂纸上磨损 60 cm 后仍能保持超疏水性能, 具有良好的自清洁性。

关键词: 纳米 SiO₂; 透明超疏水涂层; 有机硅低聚物; 制备; 性能; 功能材料

中图分类号: TB383; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 03-0572-08

Preparation and properties of transparent superhydrophobic composite coatings of nano SiO₂ composite particles/organosilicon oligomersLI Ji^{1,2}, GUO Haobin^{1,2}, YE Xiangdong^{1,2*}, XI Changqing¹, WANG Quandai³

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Nanomaterials and Technology, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 3. School of Mechanical and Precision Instrument Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, Shaanxi, China)

Abstract: SiO₂ composite particles solution was firstly prepared from physical blending of colloidal SiO₂ particles solution, which was obtained via Stöber method, with powder SiO₂ particles and then modified by 3-aminopropyl trimethoxysilane (KH540) and perfluoro-decyl trimethoxysilane (PFDT). SiO₂ composite particles/acidic organosilicon oligomer composite superhydrophobic coating was synthesized by spraying the modified SiO₂ composite particles solution on glass substrate using acidic organosilicon oligomer prepared from polymerization of triethoxymethylsilane (MTES) and ethyl orthosilicate (TEOS) as bonding agent. The influence of SiO₂ composite particles, acidic silicone oligomer, KH540 and PFDT on the composite coating were further investigated. The results showed that when the SiO₂ composite particles solution consisting of colloidal SiO₂ particles with a particle size of 110 nm and 50 nm powder SiO₂ particles (The dosage was 1% of the mass of colloidal SiO₂ particles solution), the mass ratio of SiO₂ composite particles solution to acidic silicone diluent was 4 : 1, and the addition amount of both KH540

收稿日期: 2023-04-18; 定用日期: 2023-06-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230319

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51775431); 陕西省教育厅重点实验室科学基金项目 (17JS072); 陕西省自然科学基金面上项目 (2019JM-566)

作者简介: 李冀 (1975—), 男, 博士, E-mail: 2217662643@qq.com。联系人: 叶向东 (1970—), 男, 教授, E-mail: 1661961898@qq.com。

and PFDT was 1% of the total mass of mixed solution, the thus prepared composite coating could achieve light transmittance of 88% in the visible light wavelength range with a static contact angle of 155° , and maintain superhydrophobicity after 60 cm abrasion on 800 mesh sandpaper, with good self-cleaning property.

Key words: nano SiO_2 ; transparent superhydrophobic coatings; organic silicon oligomer; preparation; properties; functional materials

超疏水表面具有优异的自清洁性能, 将超疏水表面应用于玻璃材料上, 能使玻璃表面具备自清洁性能, 减少对玻璃的清洗成本, 在此基础上具备玻璃原有的高透光性能的透明超疏水玻璃涂层具有广泛的应用前景。例如: 应用于车载玻璃能有效降低雨水对驾驶员的干扰; 应用于建筑玻璃能使其具备自清洁性能, 保持建筑物外端的清洁; 应用于太阳能电池板能避免灰尘的附着, 提升效率等^[1-3]。但研究人员发现, 超疏水表面的粗糙结构会加剧光线的散射^[4], 进而影响玻璃的透光性, 因此, 如何协调两者之间的关系, 制备出同时满足超疏水与高透光率两种性能的玻璃材料仍是研究难点。

由于涂层表面粗糙度对涂层透光性能的影响较大, 因此, 透明超疏水涂层的制备对涂层厚度有较严格的要求。目前, 透明超疏水涂层的制备以气相沉积法^[5-8]、等离子刻蚀法^[9-10]、浸渍法^[11-12]、喷涂法^[13-14]为主。其中, 气相沉积法与等离子刻蚀法对设备有较高的要求且成本昂贵, 并不适用于大规模生产; 浸渍法对原材料的利用率较低, 在一定程度上会提升其制备成本。喷涂法是指将材料通过外力从容器中以雾状的形式喷出, 并附着在物体表面, 形成所需表面形貌的方法, 其设备简便、材料利用率高, 且能在大多数场景下作业, 能很好地应用于大规模生产中。ALLAHDINI 等^[15]以硅氧基硅烷为黏结剂, 通过气相 SiO_2 纳米粒子构建表面粗糙微纳结构, 并利用三乙氧基甲基硅烷 (MTES) 作为黏结剂与气相 SiO_2 纳米粒子间的偶联剂, 利用喷涂法制备出一种透明超疏水涂层, 涂层静态接触角 (CA) 为 163° , 可见光区透光率为 80%, 涂层具有良好的耐酸碱与耐磨性能。然而, 喷涂法制备的涂层中粒子密度较大, 且对涂层厚度缺乏有效的控制手段, 因此, 如何利用喷涂法制备出具备较高透光性的超疏水涂层仍有难度。LUO 等^[14]依次分别喷涂聚 (乙烯-共-丙烯酸) (EAA) 和 SiO_2 纳米颗粒制备出接触角为 160° 、透光率可达 91% 的透明超疏水涂层。然而, 多次喷涂提升了涂层制备的复杂性, 在大规模生产中, 对多次喷涂的次序与喷涂间的相隔时间的控制会提升制备成本。徐亚洲等^[16]通过向聚氨酯丙烯酸酯疏水性光固化树脂体系中引入含氟低表面能改性的笼状倍半硅氧烷 (POSS), 结合喷涂法和相

分离法在聚碳酸酯 (PC) 表面制备了一种超疏水性光固化涂层, 涂层的静态接触角可达 156.92° , 滑动角为 3.24° , 透光率为 85.63%, 具有良好的疏水性与透光性。然而, 喷涂法不利于 SiO_2 粒子间与基底之间的连接, 其表面结构易在摩擦过程中被破坏, 因此, 利用一次喷涂法制备出具备良好耐磨性及透光性的超疏水涂层仍具有一定的挑战性。

有机硅低聚物是由多种硅烷以水解缩合的方式产生的具有较低相对分子质量 (简称分子量) 的聚合物, 其以硅氧键为骨架形成主链, 烷基等有机基团链由主链向外延伸形成侧链, 具有高交联、高黏度、高沸点、低挥发等优点^[17]。姬姗姗^[18]制备了以正硅酸乙酯 (TEOS) 水解液为成膜物质的涂料, 其原理在于 TEOS 在催化剂的作用下进行水解, 当水解产物的分子量较低时, 便会相互交联形成网状结构而成膜。研究表明, 通过对 TEOS 水解工艺参数的调整, 可利用 TEOS 水解液得到性能良好的涂层, 经过测验, 原始涂层的铅笔硬度大于 6H, 可耐 160°C 的高温烘烤, 在添加偶联剂后能大幅提高涂层的结合力, 而在 80°C 环境下固化 10 min, 涂层硬度与附着力得到了提升且具有耐腐蚀性能。经水解后的有机硅低聚物为透明液体, 成膜后仍具有良好的透光性, 因此, 有机硅低聚物作为黏结剂有利于制备具有高透光性的超疏水涂层。

本文以纳米 SiO_2 复合粒子构建表面粗糙微纳结构, 以酸性有机硅低聚物为黏结剂, 利用喷涂法制备一种具备高透光性且耐磨的超疏水复合涂层, 并对复合涂层的疏水性、透光性、耐磨性、自清洁性以及耐高温性进行测试。涂层制备方法简便、成本低, 具备良好的超疏水性、透光性以及耐磨性, 适用于大规模生产, 有望大规模应用于车载玻璃、光伏玻璃以及建筑玻璃等领域。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TEOS, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 乙酸 (冰醋酸), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 全氟癸基三甲基氧硅烷 (PFDT), 分析纯, 广东翁江化学试剂有限公司; MTES (分析纯)、粉体

纳米 SiO_2 [纯度 99.5%, 粒径为 (50 ± 5) nm], 上海麦克林生化科技股份有限公司; 3-氨丙基三甲氧基硅烷 (KH540), 分析纯, 山东博升化工有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司; 3M 砂纸, 北京京东世纪贸易有限公司。

UV-3600 Plus 紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 日本 Shimadzu 公司; JSM-7610F Plus 场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 JEOL 公司; Nicolet IS5 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; OCA25 接触角测量仪, 德国 Dataphysics 公司; Dimension Icon 原子力显微镜 (AFM), 德国 Bruker 公司; W-71 喷枪, 德国 HOKIA 公司; BP-2B 烘胶机, 北京金盛微纳科技有限公司; 116V 光学显微镜 (OM), 中国 SEEPACK 公司。

1.2 实验方法

利用 Stöber 法与粉体 SiO_2 制备 SiO_2 复合粒子溶液: 将 4 mL (3.3 mmol) TEOS 与 1 mL 氨水加入装有 40 mL 无水乙醇与 3 mL 去离子水的混合溶剂的烧杯中, 在 30 °C 下搅拌 6 h, 得到胶体 SiO_2 粒子溶液; 加入占胶体 SiO_2 粒子溶液质量 1% 的粒径为 50 nm 的粉体 SiO_2 纳米粒子, 搅拌 10 min 后得到 SiO_2 复合粒子溶液 (简称复合粒子溶液)。

酸性有机硅低聚物溶液的制备: 将无水乙醇 10 g、MTES 6 g (33.6 mmol)、TEOS 2 g (7.1 mmol)、乙酸 1 g 以及去离子水 1 g 以质量比为 10 : 6 : 2 : 1 : 1 在烧杯中进行混合得到 20 g 混合液, 在室温下搅拌 4 h, 得到酸性有机硅低聚物, 取 5 g 酸性有机硅低聚物与无水乙醇按质量比为 1 : 1 进行稀释, 得到 10 g 酸性有机硅低聚物溶液。

复合涂层的制备: 将 SiO_2 复合粒子溶液与酸性有机硅低聚物溶液按质量比为 4 : 1 在烧杯中进行混合, 得到 5 g 混合液, 然后分别滴入质量均为 0.05 g 的偶联剂 KH540 与 PFDT, 搅拌 5 min 得到喷涂液。将喷涂液倒入喷枪, 在喷枪压力为 80~90 kPa 的条件下进行喷涂, 以快速来回喷涂 10 次为 1 组, 喷涂 4 组后在烘胶机以 150 °C 加热 1 h, 得到涂层。

1.3 结构表征与性能测定

利用紫外-可见分光光度计测试样品的透光率 (非积分球测试方法), 检测波长为 300~800 nm, 扫描间隔为 1 nm; 利用接触角测量仪测试样品的接触角, 取 5 μL 去离子水分别滴在样品的 5 个不同位置, 重复进行测试, 最终选取平均值; 利用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对样本表面形貌进行测试, 测试前进行喷金处理, 时间为 60 s; 利用光学显微镜 (OM) 对样本表面的粉体 SiO_2 粒子形貌进行观察, 放大倍数为 200 倍; 利用原子力显微镜 (AFM) 对样本表面粗糙度进行测试; 将样本放置在 800 目的砂纸上, 以 100 g 的负载质量进行磨损实验。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO_2 复合粒子对复合涂层疏水性与透光性的影响

表面粗糙结构是构建超疏水表面的必要因素, 而表面粗糙结构会加剧入射光的散射效应, 从而影响涂层的透光性能, 因此纳米 SiO_2 复合粒子对涂层疏水性能与透光性能有较大的影响。通过 Stöber 法利用 TEOS 在不同的反应条件下水解, 制备出不同粒径的胶体纳米 SiO_2 粒子, 结果如表 1 所示。

表 1 胶体 SiO_2 粒子的制备条件及其粒径

Table 1 Preparation conditions and particle size of colloidal SiO_2 particles

No.	TEOS/mL	氨水/mL	反应温度/°C	粒子粒径/nm
1	2	1	60	45
2	2	1	40	80
3	4	1	30	110
4	6	2	30	150
5	6	4	30	250

按 1.2 节步骤, 分别将不同粒径的胶体 SiO_2 粒子与粒径为 50 nm 的粉体 SiO_2 粒子进行物理共混, 制备出纳米 SiO_2 复合粒子溶液, 将纳米 SiO_2 复合粒子溶液与酸性有机硅低聚物按质量比为 4 : 1 混合, 在经 KH540 与 PFDT 改性后喷涂于玻璃基底形成复合涂层, 然后探究不同粒径的胶体纳米 SiO_2 粒子所制备的纳米 SiO_2 复合粒子对复合涂层疏水性与透光性的影响。复合涂层的疏水性能 (与水接触角) 与透光性能变化如图 1、图 2 所示。

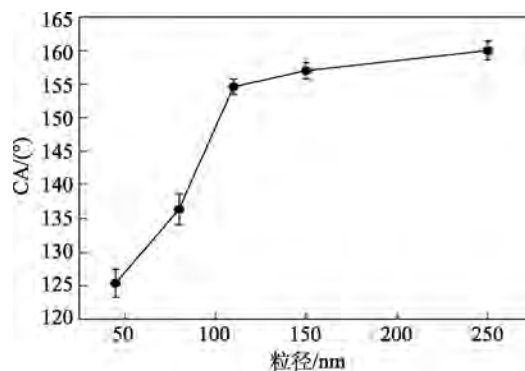


图 1 不同胶体 SiO_2 粒径的复合涂层接触角

Fig. 1 Contact angle of composite coatings with different colloidal SiO_2 particle sizes

由图 1 可以看出, 随着胶体 SiO_2 粒子粒径的增大, 复合涂层的疏水性能呈现递增的趋势, 当胶体 SiO_2 粒子粒径从 45 nm 增大至 80 nm 时, 复合涂层疏水性能出现小幅度提升; 当 SiO_2 粒子粒径进一步从 80 nm 增大到 110 nm 时, 复合涂层的疏水性能有大幅度的提升, 其接触角从 136° 增加到 155°; 当胶体 SiO_2 粒子粒径进一步增大时, 涂层表面粗糙度对涂层疏水

性能的影响能力下降,复合涂层的疏水性能上升幅度不大,稳定在 $155^\circ \sim 160^\circ$ 之间。因此,胶体 SiO_2 粒子粒径的增大能提升涂层的疏水性能。当粒径增大到 110 nm 时,复合涂层即具备超疏水性能。

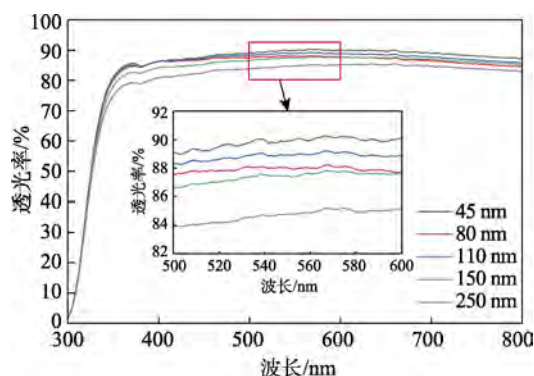


图2 不同胶体 SiO_2 粒径的复合涂层透光率

Fig. 2 Transmittance of composite coatings with different colloidal SiO_2 particle sizes

由图2可以看出,当胶体 SiO_2 粒子粒径为 45 nm 时,由于涂层表面粗糙度较小,对入射光的散射现象不明显,此时涂层的透光率较高;当胶体 SiO_2 粒子粒径为 80 和 110 nm 时,复合涂层的透光率在波长低于 500 nm 时无明显区别,达 88% 以上,当波长高于 500 nm 后,胶体 SiO_2 粒子粒径为 80 nm 的复合涂层透光率略微降到 87% 左右,说明粒径为 80 和 110 nm 的胶体 SiO_2 粒子对复合涂层透光性能影响较低。而当胶体 SiO_2 粒子粒径增大到 150 和 250 nm 时,入射光在涂层表面的散射现象加剧,复合涂层的透光率显著降低,在波长高于 500 nm 后仅约为 86% 与 84%。

在胶体 SiO_2 粒子粒径为 110 nm、偶联剂 KH540 与 PFDT 添加质量均为 SiO_2 复合粒子溶液与酸性有机硅低聚物溶液质量的 1% 的条件下对添加不同粒径(分别为 15、30、50、100 nm)粉体 SiO_2 粒子的复合涂层进行疏水性、透光性测试以及利用 OM 观察其表面形貌,结果如图 3~5 所示。

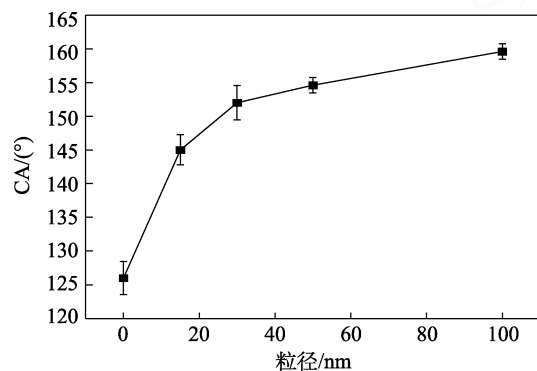


图3 添加不同粒径粉体 SiO_2 粒子的复合涂层接触角

Fig. 3 Contact angle of composite coatings with different particle sizes of SiO_2 powder

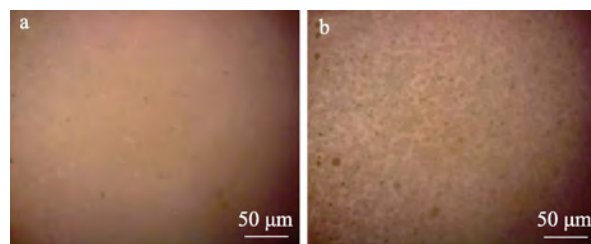


图4 50 nm 粉体 SiO_2 添加前 (a)、后 (b) 复合涂层的光学显微镜图

Fig. 4 Optical microscope images of composite coatings before (a) and after (b) addition of 50 nm SiO_2 powder

图3中 0 nm 为未添加粉体 SiO_2 粒子的复合涂层,其疏水性能较差,接触角仅为 125° ,并不具备超疏水性;当添加粉体 SiO_2 粒子后,复合涂层疏水性能得到大幅度提升;随着粉体 SiO_2 粒子粒径增大,复合涂层的疏水性能提升幅度变小;当粉体 SiO_2 粒子粒径为 30 nm 时,复合涂层的接触角为 152° ,具备了超疏水性能;随着粉体 SiO_2 粒子粒径继续增大,复合涂层的接触角小幅上升。说明随着酸性有机硅低聚物的加入,胶体 SiO_2 粒子构建的表面形貌并不能支撑涂层具备超疏水性能,粉体 SiO_2 粒子的添加有利于提升涂层的疏水性能。

由图4a可以看出,未添加粉体 SiO_2 粒子的复合涂层其表面较为光滑,并无明显的粗糙结构;图4b中的黑色斑点为粉体 SiO_2 粒子,说明粉体 SiO_2 粒子的添加能提升涂层的粗糙度,从而提升涂层的疏水性能。

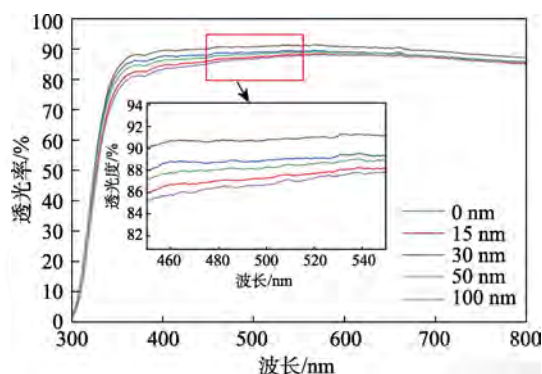


图5 不同粉体 SiO_2 粒子粒径的复合涂层透光率

Fig. 5 Transmittance of composite coatings with different particle sizes of SiO_2 powders

由图5可看出,粉体 SiO_2 粒子的加入使复合涂层的透光性明显下降;当粉体 SiO_2 粒子粒径为 15 和 100 nm 时,复合涂层的透光率低于 87%;当粉体 SiO_2 粒子粒径为 30 和 50 nm 时,复合涂层的透光率约为 88%。因此,加入粉体 SiO_2 粒子粒径为 15 和 100 nm 时,其对复合涂层的透光性能影响最为明显。

综上所述,当复合粒子中胶体 SiO_2 粒子的粒径

为 110 nm、粉体 SiO_2 粒子粒径为 50 nm 时,复合涂层的综合性能最佳,其接触角达 155° ,在可见光波长范围内的透光率达 88%。

2.2 酸性有机硅低聚物对复合涂层疏水性与透光性的影响

以 MTES 与 TEOS 为前聚物的酸性有机硅低聚物能通过硅氧键将复合 SiO_2 粒子相连接,从而提升涂层的黏附力与耐磨性。为探究复合粒子溶液与酸性有机硅低聚物溶液按不同质量比混合时,复合涂层疏水性与透光性能的变化,将复合粒子溶液与酸性有机硅低聚物溶液分别按质量比为 1:0、5:1、4:1、3:1、2:1、0:1 混合,并在玻璃基底上制备出复合涂层样本,其疏水性与透光性能变化如图 6、7 所示。

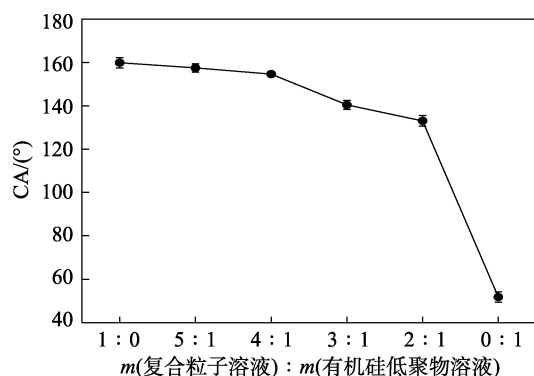


图 6 不同酸性有机硅低聚物添加量的复合涂层接触角
Fig. 6 Contact angle of composite coatings with different addition amount of acidic organosilicon oligomers

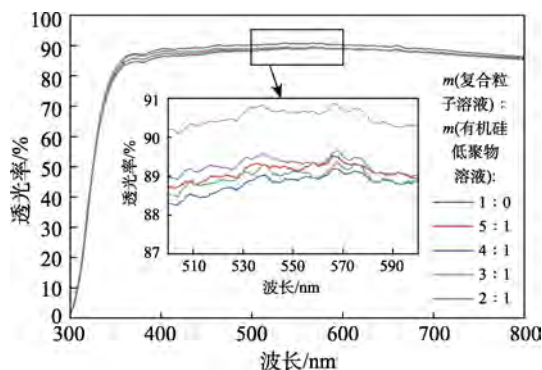


图 7 不同酸性有机硅低聚物添加量的复合涂层透光率
Fig. 7 Transmittance of composite coatings with different addition amount of acidic organosilicon oligomer

由图 6 可以看到,随着酸性有机硅低聚物溶液质量比的增加,复合涂层的疏水性随之下降;当质量比低于 4:1 时,复合涂层具备超疏水性能;当质量比为 2:1 时,复合涂层的疏水性能大幅下降,其接触角仅为 132° ,失去了超疏水性能;当由单独的酸性有机硅低聚物形成涂层时,其接触角仅为 50° 。其原因有两点:一是因为酸性有机硅低聚物质量比

增加导致涂层颜基比下降;二是酸性有机硅低聚物虽含甲基,但其仍具备较高的表面能,因此,当其质量比过高时,会导致复合涂层表面能提升,从而导致其疏水性能下降。

由图 7 可以看到,当加入酸性有机硅低聚物时,复合涂层的透光性下降,这是由于酸性有机硅低聚物将不同的粒子黏附在一起,一定程度上提升了涂层的表面粗糙度,从而导致涂层透光率的下降,而随着复合涂层中酸性有机硅低聚物质量分数增加,涂层透光率稳定在 88%~89%,这说明酸性有机硅低聚物含量的提升对涂层透光性能的影响不大。

因此,当复合粒子溶液与酸性有机硅低聚物溶液按质量比为 4:1 混合时,所制备的复合涂层静态接触角能达 155° ,可见光波长范围内的透光率可达 88%。

2.3 偶联剂 KH540 及氟化剂 PFDT 对复合涂层疏水性与透光性的影响

为探究偶联剂 KH540 对复合涂层的影响,保持其他条件不变,偶联剂 KH540 添加量分别为 0、1%、2%、3% 和 4% 制备出复合涂层样本,并对样本的 pH 和疏水性能进行测试,结果如图 8 所示。

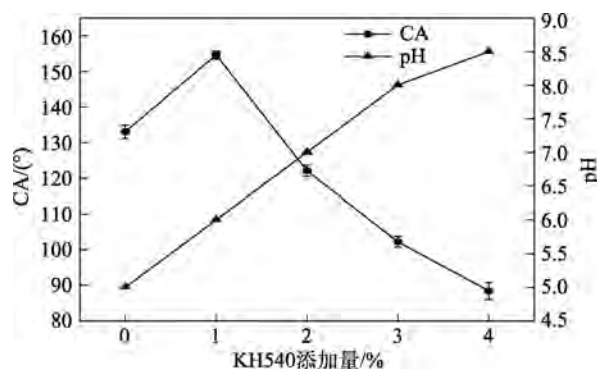


图 8 KH540 添加量对复合涂层接触角与 pH 的影响
Fig. 8 Effect of addition amount of KH540 on contact angle and pH of composite coatings

从图 8 中可以看出,偶联剂 KH540 对复合涂层的疏水性能有较大的影响,无 KH540 时,复合涂层的接触角仅为 133° ;随着 KH540 的添加,复合涂层接触角提升至 155° ,具备了超疏水性能;而当 KH540 添加量增大时,复合涂层的接触角大幅度下降。这是由于 KH540 中的氨基为碱性基团,随着 KH540 添加量的增加,复合涂层的 pH 随之增加。DARMAWAN 等^[19]通过对 MTES 涂层在不同 pH 下疏水性能的变化进行研究并发现,MTES 水解生成的链状低聚物在酸性 pH 下延展性不强,此时涂层薄膜表面较为光滑,而随着 pH 的提高,链状低聚物出现高度分支现象,导致涂层表面三维结构增多,从而提升了涂层的粗糙度。因此,KH540 的添加会提高涂料的

pH, 提升涂层表面粗糙度, 从而使涂层疏水性能得到提升。由于 KH540 中的氨基是亲水性基团, 具有较高的表面能, 因此, KH540 添加量过多, 会导致涂层表面能大幅提升, 掩盖了涂层粗糙度提升对疏水性能的提升, 导致复合涂层疏水性能大幅度下降。

为验证上述说法, 分别对 KH540 添加量为 0 与 1% 的样本进行实物拍摄与 AFM 测试, 结果如图 9、10 所示。

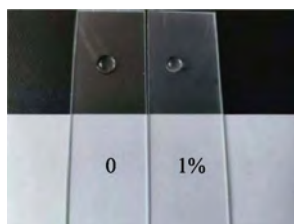


图 9 KH540 添加前后样品的照片

Fig. 9 Photo of samples before and after addition of KH540

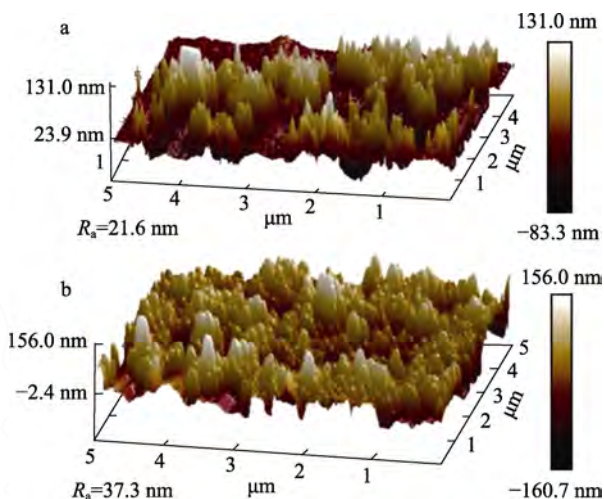


图 10 KH540 添加量 0 (a)、1% (b) 时复合涂层的 AFM 图

Fig. 10 AFM images of composite coatings with 0 (a), 1% (b) KH540 addition

由图 9 可见, 添加了 KH540 的复合涂层样本表面有明显的泛白现象, 存在粗糙结构。从图 10 中可以看到, 随着 KH540 的加入, 涂层表面三维结构数量提升, 表面凸起明显增多, 复合涂层表面的粗糙度 (R_a) 从 21.6 nm 上升到 37.3 nm, 疏水性能有较大幅度上升, 验证了上述说法。

在酸性有机硅低聚物中, MTES 中的甲基在一定程度上降低了复合涂层的表面能, 但仍不足以满足超疏水表面对于低表面能的要求, 因此, 加入氟硅烷 PFDT, 进一步降低复合涂层的表面能。考察 PFDT 添加量分别为混合液质量的 0、0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 时对复合涂层疏水性能的影响, 结果如图 11 所示。

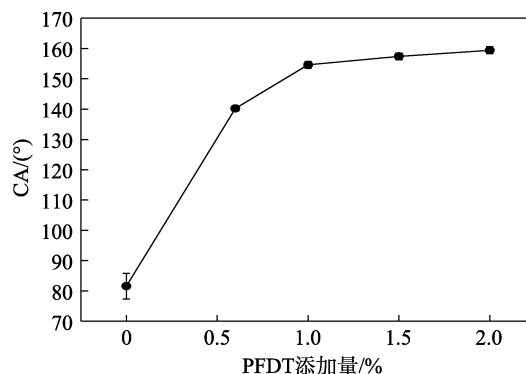


图 11 氟硅烷 PFDT 添加量对复合涂层接触角的影响

Fig. 11 Effect of addition amount of fluorosilane PFDT on contact angle of composite coatings

由图 11 可见, 当未添加氟硅烷 PFDT 时, 复合涂层并不具备疏水性能; 当加入 0.5% 的氟硅烷时, 复合涂层疏水性能有大幅度提升, 说明氟硅烷能有效降低涂层表面能, 从而提升涂层的疏水性能; 当氟硅烷添加量为 1% 时, 复合涂层具备超疏水性能; 当氟硅烷添加量进一步增加时, 复合涂层的疏水性能提升不明显。

综上所述, 当偶联剂 KH540 与氟硅烷 PFDT 的添加量分别为混合液质量的 1% 时, 所制备的复合涂层接触角可达 155° , 疏水性能最佳。

2.4 复合涂层的 SEM 分析

分别对未添加和添加酸性有机硅低聚物的复合涂层进行 SEM 测试, 其 SEM 图如图 12 所示。

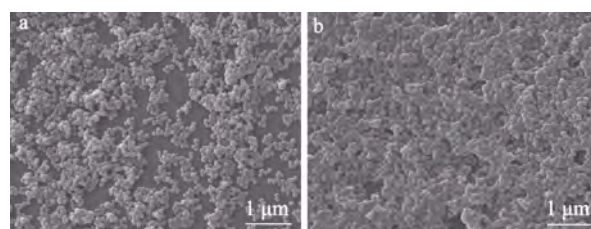


图 12 未添加 (a) 和添加 (b) 酸性有机硅低聚物的复合涂层的 SEM 图

Fig. 12 SEM images of composite particle coatings without (a) and with (b) addition of acidic organosilicon oligomer

从图 12a 中可以看出, 粒子分布比较松散, 粒子间存在较多孔隙且不存在明显的堆叠现象, 而图 12b 中粒子相互密集连接, 粒子间的孔隙消失, 粒子间层层堆叠, 具有明显的层次感。这说明酸性有机硅低聚物能将不同粒子相连团聚在一起, 从而提升涂层的机械性能, 也进一步证实了酸性有机硅低聚物的添加会导致涂层表面粗糙度提升, 从而降低了涂层的透光性。

2.5 复合涂层的耐磨性能分析

对复合涂层进行耐磨性能测试, 分别将样本放置在 800 目的 3M 砂纸上, 在样本上放置质量为 100 g 的砝码, 以在砂纸上磨损 15 cm 为磨损 1 次进行摩擦测试。分别对摩擦次数为 2、4、6、8、10 次时复合涂层的接触角进行测量, 其结果如图 13 所示。

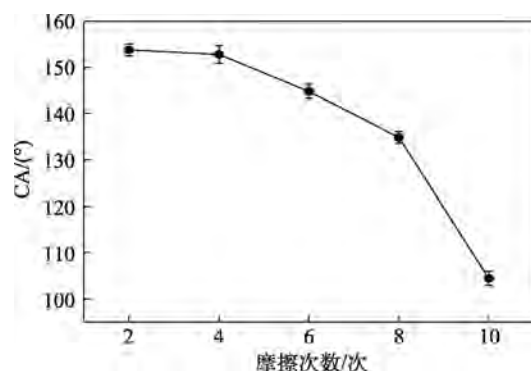


图 13 不同摩擦次数下复合涂层的接触角

Fig. 13 Contact angle of composite coating under different friction times

由图 13 可知, 随着摩擦次数的提升, 复合涂层的接触角下降, 当摩擦次数为 4 次 (磨损 60 cm) 时, 复合涂层尚具备超疏水性能; 当摩擦次数提升到 6 次时, 涂层接触角下降到 143°, 此时涂层已不具备超疏水性能; 当摩擦次数达到 10 次时, 涂层的疏水性能大幅度下降, 接触角下降至 105°。

为探究在摩擦过程中涂层表面变化, 利用 OM 对经过不同摩擦次数后的复合涂层表面进行观察, 其表面变化如图 14 所示。

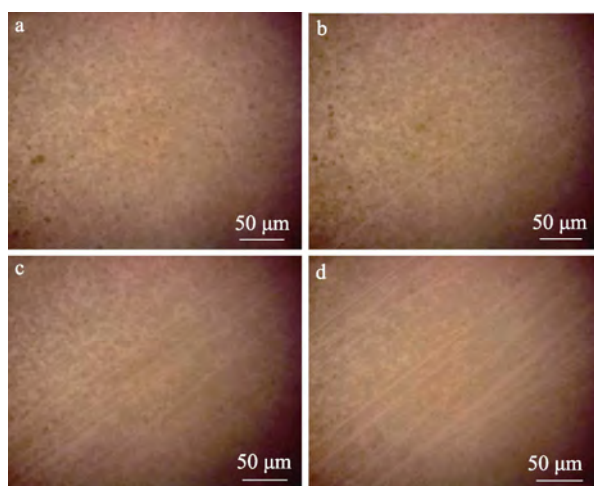


图 14 摩擦次数为 0 次 (a)、4 次 (b)、6 次 (c)、10 次 (d) 时涂层表面光学显微镜照片

Fig. 14 Optical microscope images of composite coating after friction 0 time (a), 4 times (b), 6 times (c) and 10 times (d)

由图 14 可见, 摩擦次数为 4 次时涂层表面划痕

数量较少, 且涂层无明显脱落现象, 此时涂层尚具备超疏水性能; 摩擦次数为 6 次时涂层表面划痕数量明显提升, 但尚无明显的脱落现象, 此时涂层疏水性能下降幅度不大; 摩擦次数为 10 次时涂层表面划痕数量进一步增多, 涂层颜色变浅, 涂层表面的粗糙结构被磨损, 但涂层仍未出现大面积脱落现象, 此时涂层的接触角下降至 105°。这说明酸性有机硅低聚物通过 Si—O—Si 结构将 SiO₂ 粒子连接在一起, 从而大幅提升了涂层的耐磨性能。

为进一步观察复合涂层的耐磨性能, 利用 AFM 分别对摩擦前与摩擦 10 次后的复合涂层进行表面粗糙度测试, 其粗糙度及 AFM 图如图 10b 和图 15 所示。

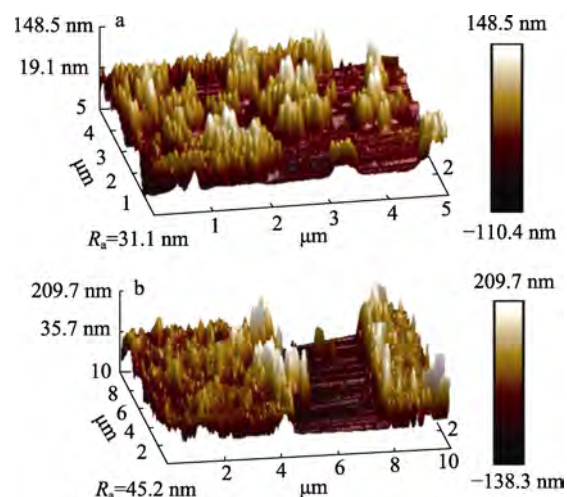


图 15 复合涂层摩擦 10 次后 (a) 及表面磨痕 (b) 的 AFM 图

Fig. 15 AFM images of composite coating after friction 10 times (a); AFM image of surface abrasion marks of composite coating (b)

由图 15 可见, 由于摩擦会带走涂层表面粒子, 因此, 经过摩擦后复合涂层的表面粗糙度下降了 6.2 nm, 这是导致复合涂层摩擦后疏水性能下降的主要原因。由复合涂层摩擦后表面磨痕的 AFM 图可见, 由于磨痕的存在, 复合涂层表面局部粗糙度有所上升, 但磨痕较大且其表面涂层残留量较低, 表面能较高, 因此, 当水滴与磨痕接触时, 水滴的接触模型为 Cassic-Baxter 模型^[20], 此时涂层并不具备超疏水性能。

综上所述, 酸性有机硅低聚物能提升涂层的耐磨性能。复合涂层的摩擦次数 < 4 次时具备超疏水性能; 当 4 次 ≤ 摩擦次数 < 6 次时, 涂层疏水角为 140°~150°之间, 仍具备良好的疏水性能; 当摩擦次数 > 10 次后, 涂层疏水性能会大幅下降, 但仍具备疏水性能, 因此, 复合涂层具有良好的耐磨性能。

2.6 复合涂层的自清洁性测试

在喷有复合涂层(最佳制备条件)的载玻片上放置黑色粉末, 然后通过滴管向其表面滴水, 测试涂层的自清洁性能, 结果如图 16 所示。

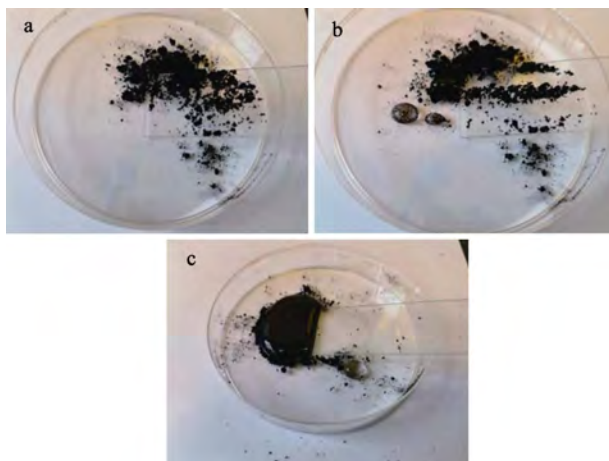


图 16 滴水前(a)、滴水中(b)和滴水后(c)复合涂层的自清洁效果

Fig. 16 Self cleaning effect of composite coating before dripping (a), in dripping water (b) and after dripping water (c)

由图 16 可以看到, 当水滴在复合涂层表面滚落时, 会将复合涂层表面黑色污染物带走; 当足够多的水滴从复合涂层表面滚落时, 表面的黑色污染物便被全部带走, 说明复合涂层具有良好的自清洁性能。

综上所述, 涂层表面具有良好的自清洁性, 能通过水滴的滚动带走表面存在的污染物。

3 结论

(1) 通过一步喷涂法在玻璃基底上制备了一种耐磨的 SiO₂ 复合粒子/酸性有机硅低聚物复合透明超疏水自清洁涂层, 其中复合粒子为以 Stöber 法制备的胶体 SiO₂ 粒子溶液与粉体 SiO₂ 粒子共混而成, 酸性有机硅低聚物以 MTES 与 TEOS 作为前聚物在乙酸的催化下水解而成, 两者经偶联剂 KH540 以及氟硅烷 PFDT 修饰后在玻璃基底上喷涂而成, 涂层具有良好的透光性、疏水性以及耐磨性, 其在可见光波长下透光率可达 88%, 水静态接触角为 155°, 在 3M 砂纸上磨损 60 cm 仍能保持超疏水性能。

(2) 探究了复合粒子、酸性有机硅低聚物以及偶联剂 KH540 对复合涂层的影响, 结果表明, 当 SiO₂ 复合粒子为粒径 110 nm 胶体 SiO₂ 粒子、粒径 50 nm 粉体 SiO₂ 粒子两种粒子所组成, SiO₂ 复合粒子溶液与酸性有机硅低聚物溶液的质量比为 4 : 1, 添加偶联剂 KH540 与氟硅烷 PFDT 的添加量均为 1% 时, 复合涂层的综合性能最佳。

参考文献:

- [1] FEI L, HE Z Z, LACOSTE J, *et al.* A mini review on superhydrophobic and transparent surfaces[J]. The Chemical Record, 2020, 20(11): 1257-1268.
- [2] SHEN K K (沈可可), JIA Y (贾瑛), LYU X M (吕晓猛), *et al.* Research progress on transparent superhydrophobic surfaces[J]. Surface Technology(表面技术), 2021, 50(9): 108-119.
- [3] BAI Y, ZHANG H, SHAO Y, *et al.* Recent progresses of superhydrophobic coatings in different application fields: An overview[J]. Coatings, 2021, 11(2): 116-146.
- [4] TANG H (唐宏), DONG B H (董兵海). Research progress in the preparation technology of transparent superhydrophobic coatings[J]. Materials Reports (材料导报), 2021, 35(Z1): 156-159.
- [5] ZHAO X, SOPER S A, MURPHY M C. A high-adhesion binding strategy for silica nanoparticle-based superhydrophobic coatings[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 625: 126810.
- [6] ZHENG J, YANG J, CAO W, *et al.* Fabrication of transparent wear-resistant superhydrophobic SiO₂ film via phase separation and chemical vapor deposition methods[J]. Ceramics International, 2022, 48(21): 32143-32151.
- [7] HUANG X, SUN M, SHI X, *et al.* Chemical vapor deposition of transparent superhydrophobic anti-icing coatings with tailored polymer nanoarray architecture[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 139981.
- [8] YUAN Y, WANG Y, LIU S, *et al.* Direct chemical vapor deposition synthesis of graphene super-hydrophobic transparent glass[J]. Vacuum, 2022, 202: 111136.
- [9] GUPTA N, KAVYA M V, SINGH Y R G, *et al.* Superhydrophobicity on transparent fluorinated ethylene propylene films with nanoprotusion morphology by Ar+O₂ plasma etching: Study of the degradation in hydrophobicity after exposure to the environment[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114(16): 164307.
- [10] EBERT D, BHUSHAN B. Transparent, superhydrophobic, and wear-resistant surfaces using deep reactive ion etching on PDMS substrates[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 481: 82-90.
- [11] HAMDI A, CHALON J, LAURENT P, *et al.* Facile synthesis of fluorine-free, hydrophobic, and highly transparent coatings for self-cleaning applications[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2021, 18(3): 807-818.
- [12] TAN H W (谭皓文). High transmittance superhydrophobic SiO₂ design and preparation of 2 antireflective films[D]. Beijing: Beijing Nonferrous Metals Research Institute (北京有色金属研究总院), 2019.
- [13] LI Y (李玥). Preparation and dustproof performance of a sturdy transparent superhydrophobic coating[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University (北京交通大学), 2021.
- [14] LUO H, YANG M, LI D, *et al.* Transparent super-repellent surfaces with low haze and high jet impact resistance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(11): 13813-13821.
- [15] ALLAH DINI A, JAFAR R, MOMEN G, *et al.* Transparent non-fluorinated superhydrophobic coating with enhanced anti-icing performance[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 165: 106758.
- [16] XU Y Z (徐亚洲), HE J X (何瑾馨), ZHU W B (朱卫彪), *et al.* Preparation of transparent superhydrophobic coatings based on fluorinated modified cage like sesquioxane one-step method[J]. Surface Technology (表面技术), 2022, 51(10): 336-343.
- [17] XIAO J P (肖俊平), FENG Q H (冯琼华), LI S J (李胜杰), *et al.* Mechanism of silane hydrolysis/condensation and application of oligomers in resins[J]. Silicone Material (有机硅材料), 2018, 32(S1): 67-73.
- [18] JI S S (姬姗姗). Development of coatings using ethyl orthosilicate hydrolyzate as film-forming material[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2011.
- [19] DARMAWAN A, HANDAVANI D L, SAPUTRA R E. Hydrophobic silica films derived from methyltriethoxysilane (MTES): Effect of pH and calcination temperature[J]. Applied Physics A, 2021, 127: 1-8.
- [20] CASSIEA B D, BAXTTER S. Wettability of porous surfaces[J]. Transaction of the Faraday Society, 1944, 40: 552-562.