

EP-PDMS-PVDF-SiO₂超疏水复合涂层的制备与耐摩擦性能

姜礼华 林一凡 孙嘉进 龚梦天 涂凯 陈宇桐 肖婷 谭新玉

Preparation and abrasion resistance properties of EP-PDMS-PVDF-SiO₂ superhydrophobic composite coating

JIANG Lihua, LIN Yifan, SUN Jiajin, GONG Mengtian, TU Kai, CHEN Yutong, XIAO Ting, TAN Xinyu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220000.000000>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220000.000000

EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 超疏水复合涂层的制备与耐摩擦性能

分享本文

姜礼华^{*1,2}, 林一凡², 孙嘉进², 龚梦天², 涂凯¹, 陈宇桐¹, 肖婷¹, 谭新玉^{*1}

(1. 三峡大学材料与化工学院, 太阳能高值利用与绿色转换湖北省工程研究中心, 湖北宜昌 443002;

2. 三峡大学电气与新能源学院, 湖北宜昌 443002)

摘要: 提高超疏水涂层砂纸耐摩擦性能对其应用具有重要意义。因此, 以环氧树脂 (EP)、聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和聚偏氟乙烯 (PVDF) 为粘结剂, 以四种纳米级二氧化硅 (SiO₂) 粒子为主要填料和一种微米级 SiO₂ 粒子作为增强涂层耐摩擦性能的辅助填料制备了一种耐摩擦性能优异的超疏水涂层, 并对其砂纸耐摩擦性能进行系统地测试和分析。接触角测试结果表明涂层水滴接触角和滚动角分别保持在 156°~165°和 2°~4°之间。砂纸摩擦测试表明添加 2 或 5 μm 的 SiO₂ 粒子能使涂层耐摩擦周期提高 2-3 倍。同时, 涂层耐摩擦性能还与砂纸粒度相关。涂层被 9 或 6.5 μm 粒度砂纸摩擦失去超疏水性能后, 能通过 19 或 11 μm 粒度砂纸的摩擦而恢复其超疏水特性。然而, 涂层被 38、19 或 11 μm 粒度砂纸摩擦后其超疏水性能无法恢复。分析表明, 低粒度砂纸更易破坏涂层表面多级微纳粗糙结构, 但该结构可通过高粒度砂纸摩擦而被恢复, 高粒度砂纸则倾向于使涂层从基材表面剥离。

关键词: 涂层; 超疏水; 砂纸耐摩擦性; 二氧化硅粒子; 多级微纳粗糙结构

中图分类号: TQ311;TQ317;TQ02;TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)00-0001-12

Preparation and abrasion resistance properties of EP-PDMS-PVDF-SiO₂ superhydrophobic composite coatingJIANG Lihua^{*1,2}, LIN Yifan², SUN Jiajin², GONG Mengtian², TU Kai¹, CHEN Yutong¹,
XIAO Ting¹, TAN Xinyu¹

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Crystalline and Energy Conversion Materials, China Three Gorges university, Yichang, Hubei 443002, China; 2. College of Electrical Engineering & New Energy, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002, China)

Abstract: Improving the sandpaper abrasion resistance of superhydrophobic coating is of great significance for its application. Therefore, a superhydrophobic coating with exceptional abrasion resistance was prepared by utilizing epoxy resin (EP), polydimethylsiloxane (PDMS) and polyvinylidene fluoride (PVDF) as binders in combination with four types of nano-sized silicon dioxide (SiO₂) particles as primary fillers. Moreover, micron-sized SiO₂ particles are incorporated as auxiliary fillers to enhance the abrasion resistance of the coating. In this work, the sandpaper abrasion resistance of the coating is systematically tested and analyzed. The results of the contact angle test demonstrate that the contact angle and rolling angle of water droplets on the coating surface remain within the range of 156°-165° and 2°-4°, respectively. Sandpaper abrasion tests reveal that 2 or 5 μm SiO₂ particles can enhance the sandpaper abrasion-resistance cycles of the coating by 2-3 times. Additionally, it is observed that the grit of sandpaper also

收稿日期: 2024-01-25; 修回日期: 2024-03-14; 录用日期: 2024-03-22

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220000.000000>

基金项目: 湖北省自然科学基金联合基金重点项目 (2023AFD184)

Key Project for the Joint Funds of Hubei Provincial Natural Science Foundation (2023AFD184)

通信作者: 姜礼华, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为超疏水功能材料 E-mail: jlhual07@ctgu.edu.cn;谭新玉, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为太阳能功能材料及技术 E-mail: tanxin@ctgu.edu.cn引用格式: 姜礼华, 林一凡, 孙嘉进, 等. EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 超疏水复合涂层的制备与耐摩擦性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 42(0): 1-12.JIANG Lihua, LIN Yifan, SUN Jiajin, et al. Preparation and abrasion resistance properties of EP-PDMS-PVDF-SiO₂ superhydrophobic composite coating[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 42(0): 1-12(in Chinese).

affects the abrasion resistance of the coating. If the coating loses its superhydrophobic properties due to abrasion with 9 or 6.5 μm grit sandpaper, these properties can be restored by the abrasion of 19 or 11 μm grit sandpaper. However, if the coating was abraded by 38, 19 or 11 μm grit sandpaper, the superhydrophobic properties cannot be restored with abrasion of any grit sandpaper. The result analysis shows that small grit sandpapers are more likely to damage the hierarchical micro-nano structure on the surface of the coating. However, this structure can be recovered through the abrasion of large grit sandpapers. Meanwhile, the sandpaper with large grit tends to induce the coating to peel off from the substrate surface.

Keywords: Coating; Superhydrophobicity; Sandpaper abrasion resistance; SiO_2 particles; Hierarchical micro-nano rough structure

超疏水涂层由于其优异的水排斥特性(水滴接触角(WCA)大于 150° , 水滴滚动角(WSA)小于 10°), 在建筑、生物医药、交通、电力传输及纺织等多个领域具有广泛的应用前景, 已成为近年来研究的热点^[1-9]。研究人员发现涂层表面恰当的多级微纳粗糙结构与低表面能是实现其超疏水性能的两个关键因素^{[3][10]}。通常, 这两个关键因素在恶劣环境中容易被损伤, 由此导致涂层的超疏水性能下降甚至丧失^{[11][12]}。特别是, 涂层表面脆弱的多级微纳粗糙结构极易遭受外部摩擦而被破坏^{[11][12][13]}。为衡量和表征涂层的耐摩擦性能, 近年来人们已报道了各种测试方法。例如, 线性磨损、胶带剥离和动态冲击^[14]等。然而, 目前还没有一种统一的摩擦方式来评价涂层的耐摩擦性能。由于测试方法侧重点不同, 导致所报道的耐摩擦性能数据不易被直接对比。

在众多测试方法中砂纸耐摩擦性能测试是表征超疏水涂层耐摩擦性能的一种重要方法, 甚至有人认为线性砂纸摩擦测试是超疏水涂层耐摩擦性能测试的一种标准方法^[15]。目前, 砂纸耐摩擦性能测试方法已被研究人员广泛采用, 但也不尽相同。例如, Wang等人采用 $74\mu\text{m}$ 粒度砂纸的线性摩擦检测超疏水涂层的耐摩擦性能^[15]; Cao等人为了表明超疏水涂层优异的力学稳定性, 通过 $38\mu\text{m}$ 粒度砂纸测试了涂层的耐摩擦性能^[16]; Li等人发现他们制备的超疏水涂层表面多级微纳粗糙结构能经受 $23\mu\text{m}$ 粒度砂纸的摩擦^[17]; Zhang等人报道了一种可修复超疏水涂层能耐受 $13\mu\text{m}$ 粒度砂纸的摩擦^[13]; Wu等人采用 $9\mu\text{m}$ 粒度砂纸评估所制备F-PE/ SiO_2 泡沫材料的力学耐久性^[18]; Hou等人通过 $5\mu\text{m}$ 粒度砂纸的线性摩擦表征所制备超疏水织物的耐摩擦性能^[19]。由此可看出, 通常不同研究者采用不同粒度的砂纸进行耐摩擦性能测试。这将导致耐摩擦性能数据之间的直接对比缺乏一定的严谨性和合理性。另外, 对于大粒度砂纸和

小粒度砂纸, 哪一种类型的砂纸对涂层表面多级微纳粗糙结构更具破坏性? 它们对涂层超疏水性能产生衰减的原因是否相同? 若存在差异, 又有何不同? 这些问题的讨论对于研究超疏水涂层的耐摩擦性能至关重要。

基于以上问题, 本工作采用EP、PDMS和PVDF为粘结剂, 以四种尺寸梯度增加的纳米级 SiO_2 粒子和一种微米级 SiO_2 粒子为填料, 设计并制备了一种耐摩擦性能优异的EP-PDMS-PVDF- SiO_2 超疏水复合涂层。其中微米级 SiO_2 粒子主要用来增强涂层的耐摩擦性能, 四种尺寸梯度增加的纳米级 SiO_2 粒子主要用来构筑涂层表面多级微纳粗糙结构。同时, 采用不同粒度砂纸对涂层进行耐摩擦性能测试, 由此探索不同粒度砂纸对涂层耐摩擦性能的影响。研究表明, 通过调控微米级 SiO_2 颗粒尺寸, 能显著提高涂层的砂纸耐摩擦性能。此外, 不同粒度砂纸对涂层超疏水性能的影响亦不相同。在相同压力下, 大粒度砂纸($\geq 11\mu\text{m}$, 表面相对粗糙)更易引起涂层材料从基底表面剥离, 而小粒度砂纸($\leq 9\mu\text{m}$, 表面相对光滑)则更易破坏涂层表面多级微纳粗糙结构。相信本工作对于耐摩擦性能优异的超疏水涂层的构筑和设计以及在涂层砂纸耐摩擦性能测试分析方面具有较好的参考意义。

1 实验材料及方法

1.1 材料

PDMS前驱体Part-A (Sylgard 184a)及其固化剂Part-B (Sylgard 184b)由道康宁公司提供。PVDF (HSV900)由阿科玛提供。环氧树脂E-44及其固化剂T-31由山东索友化工技术有限公司供应。十八烷胺(ODA)、十八烷基三甲氧基硅烷(OTMS)、平均直径为30、80、200和500 nm的小尺寸 SiO_2 颗粒, 以及平均直径为2、5、10、20和35 μm 的微米级 SiO_2 颗粒, 均由上海麦克林生物化学有限公

司提供。乙醚由成都科龙化工有限公司提供。以上物质在使用时均未做任何处理。

1.2 EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 超疏水复合涂层的制备

EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 超疏水复合涂层的制备流程图如图 1(a) 所示。EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 超疏水涂层的制备过程分为六个步骤。第一步，将 1 g 环氧树脂 E-44、0.5 g ODA 和 0.8 g PDMS 前驱体 Part-A 加入到 10 毫升乙醚中，并磁力搅拌约 10 分钟。第二步，将 1 毫升 OTMS 加入到第一步所制备的溶液中并磁力搅拌约 30 分钟，以降低环氧树脂 E-44 的亲水性。第三步，将尺寸为 30、80、200 和 500 nm 的 SiO₂ 颗粒以及 PVDF 颗粒全部加入到第二步所制备的溶液中，并磁力搅拌约 60 分钟。上述每种颗粒的质量均为 0.25 g。第四步，通过重复上述三个步骤一共制备出六份相同的浆料。然后，将尺寸为 2、5、10、20、35 和 0.5 μm (对照组) 的 SiO₂ 颗粒 (质量均为 0.35 g) 分别加入到这六份浆料中并磁力搅拌约 60 分钟，由此合成出六种不同的浆料。第五步，向第四步所制备的六种浆料中均添加 0.08 g PDMS 固化剂 Part-B 和 0.2 g 环氧树脂固化剂 T-31，并磁性搅拌约 30 分钟。第六步，对第五步所制备的六种浆料均进行约 5 分钟的超声处理，随后将它们刮涂于基材表面。刮涂结束约 2 分钟后，再将这些样品置于初始温度为 50℃ 的烘箱中，然后逐渐加热至 140℃ 并烘烤约 120 分钟。烘烤结束，便完成了六种超疏水涂层的制备。

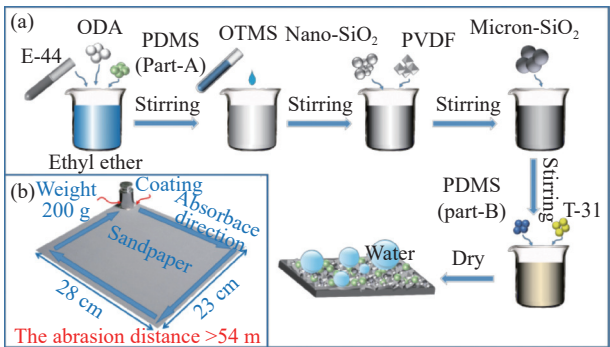


图 1 (a) EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 涂层制备流程示意图和 (b) 砂纸耐摩擦测试示意图

Fig. 1 (a) The process flow diagram of the EP-PDMS-PVDF-SiO₂ coating synthesis and (b) the schematic diagram for the sandpaper abrasion resistance test

1.3 表征与测试

涂层表面形貌、化学键信息、化学元素、WCA

和 WSA 分别采用场发射扫描电镜 (FE-SEM, JSM7100F)、傅里叶变换红外线光谱分析仪 (FTIR, NEXUS, 扫描范围: 4 000-500 cm⁻¹)、X-射线能量色谱仪 (EDS, 场发射扫描电镜附件) 以及接触角测量仪 (Sci 3000F) 进行测量。涂层与基底之间的粘附性能采用涂层附着力百格测试法进行测试^[20]。通过将样品分别浸入 pH=2 的 CH₃COOH 溶液、pH=11 的 NH₄OH 溶液和 3.5 wt% 的 NaCl 溶液中进行涂层的耐酸/碱/盐性能测试。将涂层直接暴露在波长为 340 纳米的紫外灯照射下进行耐紫外线辐射测试。通过将涂层放入 180℃ 的马弗炉和 -20℃ 的冰箱内进行耐高/低温测试。通过 200 g 砝码产生约 3.3 Kpa 的接触压强对涂层进行耐摩擦性能测试，测试时涂层沿着砂纸的四条边移动，测试示意图如图 1(b) 所示。测试所用砂纸粒度分别为 38、19、11、9 和 6.5 μm。涂层沿着砂纸四条边完成一次全摩擦记为一个摩擦周期，以摩擦痕迹最内侧边缘最小周长为统计，每个周期的总长度不小于 90 厘米。

2 结果与讨论

2.1 化学组成和超疏水性能

由于环氧树脂具有较好的黏附性能和硬度^{[21][22]}，能提高涂层的黏附性能和耐摩擦特性，而 PDMS 和 PVDF 不仅可作为黏附剂使用而且还能提供大量 -CH_n 和 -CF_n 低表面能基团以减少涂层表面能和提高其超疏水性能^[23]，此外，它们还起到包裹和连接 SiO₂ 粒子的作用，因此本文选择环氧树脂 E-44、PDMS 和 PVDF 作为涂层的粘结剂和成膜物质。为检测它们的存在，图 2(a) 和 (b) 分别给出的是添加了 2 μm SiO₂ 颗粒涂层的 EDS 光谱和 FTIR 光谱。从图 2(a) 可以看到涂层主要含有 F、O、C 和 Si 四种元素，这些元素主要源于构成涂层的原材料。从图 2(b) 可发现涂层含有 -CH₃ (~2 964 cm⁻¹), -CH₂ (~1 395 cm⁻¹) 和 -CF₂ (~1 181 cm⁻¹) 等低表面能基团。这些基团能有效减少涂层表面能和提高涂层超疏水性能^[24]。

图 3(a)-(f) 给出的是添加有不同微米级 SiO₂ 颗粒涂层表面不同静态液滴的光学图像。能清晰地看到，这些液滴在涂层表面能展示出较好的球形。通过涂层表面非润湿性能测试发现所测涂层表面水滴的接触角和滚动角分别在 156°~165°和 2°~4°之间。若考虑测量误差，这些数据相差不明显。这表明所添加微米级 SiO₂ 颗粒的尺寸对涂层超疏水

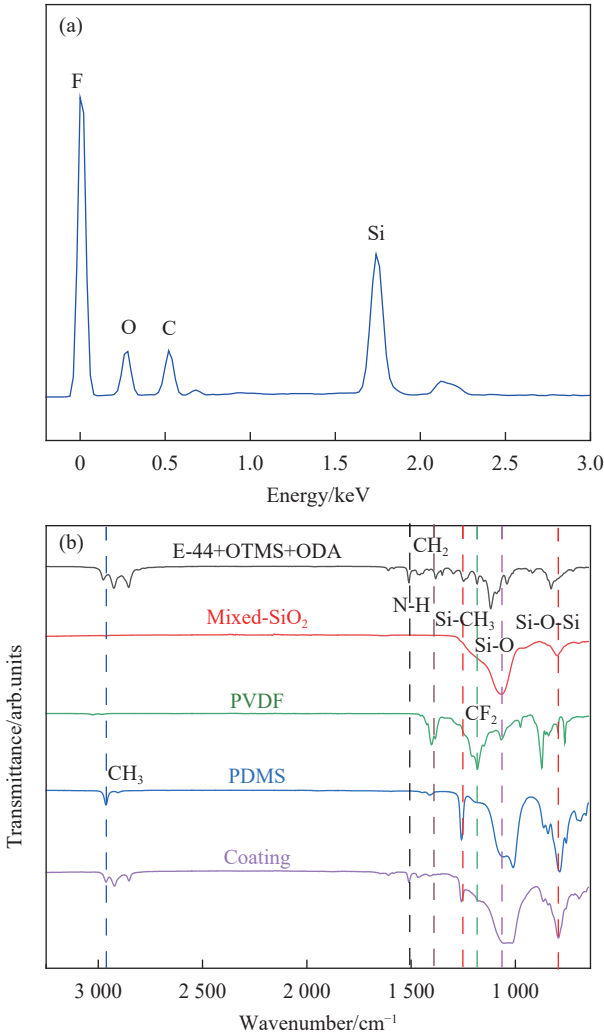


图 2 (a) EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 涂层的 EDS 光谱; (b) 不同原材料和 EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 涂层的 FTIR 图谱

Fig. 2 (a) EDS spectra of the EP-PDMS-PVDF-SiO₂ coating; (b) FTIR spectra of the various raw chemical materials and the EP-PDMS-PVDF-SiO₂ coating

性能的影响较弱。由于涂层化学成分未发生变化,微米级 SiO₂ 颗粒的尺寸对涂层超疏水性能影响不明显的原因可能是其尺寸变化未对涂层表面多级微纳粗糙结构产生明显影响所引起,这将在 SEM 测试中得到论证。为进一步展示涂层的超疏水性能,图 4(a) 给出了当水滴滴落到覆有灰尘的含有 2 μm SiO₂ 颗粒涂层表面时,呈现出同步的弹跳行为及清洁效果。图 4(b) 展示的是当这种涂层被浸入水中时还呈现出类似银镜反射现象,这主要是由涂层表面形成的气膜所引起^[2]。上述现象在其它样品中亦能清晰地呈现出来。以上结果表明,制备的所有涂层对于水滴均具有较强的排斥作用及较弱的黏附性,也说明涂层表面具有优异的超疏水特性。

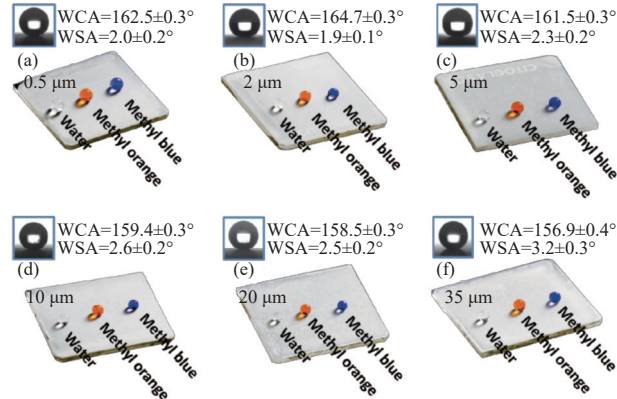


图 3 含有不同微米级 SiO₂ 颗粒的 EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 涂层表面不同液滴光学图像及其接触角 (WCA) 和滚动角 (WSA): (a) 0.5 μm, (b) 2 μm, (c) 5 μm, (d) 10 μm, (e) 20 μm, (f) 35 μm

Fig. 3 The optical images, water contact angle (WCA) and water sliding angle (WSA) of different droplets on the surface of the EP-PDMS-PVDF-SiO₂ coatings with different micron-sized SiO₂ particles: (a) 0.5 μm, (b) 2 μm, (c) 5 μm, (d) 10 μm, (e) 20 μm, (f) 35 μm

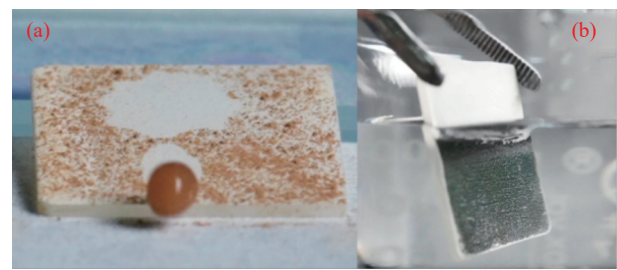


图 4 (a) EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 涂层的弹跳和自清洁性能; (b) EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 涂层银镜反射现象

Fig. 4 (a) The bouncing and self-cleaning properties of the EP-PDMS-PVDF-SiO₂ coating; (b) the silver-mirror-like reflection phenomenon of the EP-PDMS-PVDF-SiO₂ coating

2.2 表面形貌及砂纸耐摩擦性能

涂层表面形貌是影响其超疏水性能的一个关键因素。图 5(a)-(f) 给出的是含有不同尺寸微米级 SiO₂ 颗粒涂层表面 SEM 形貌。可以看出,涂层表面分布着许多不规则形状和不同大小的团簇和空隙。这些团簇和空隙为涂层表面构造出了一种多级微纳粗糙结构。此外,还能发现不同涂层表面 SEM 形貌看起来差异不大。由于所有涂层化学成分相同,这可能是微米级 SiO₂ 颗粒尺寸对涂层超疏水性能影响不明显的主要原因。然而,微米级 SiO₂ 颗粒的尺寸对涂层的砂纸耐摩擦性能却有很大影响。为了评估微米级 SiO₂ 颗粒的尺寸对涂层砂纸耐摩擦性能的影响,在相同摩擦条件下,测量了添加不同尺寸微米级 SiO₂ 颗粒涂层的 WCA 和 WSA 的变化。

图 6(a)-(e) 给出的是含有不同尺寸微米级

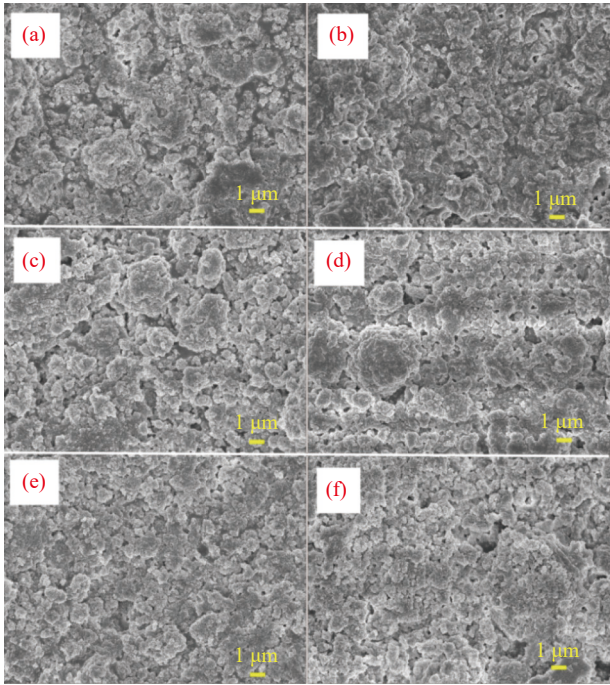


图5 含有不同尺寸微米级 SiO₂ 颗粒 EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 涂层表面 SEM 形貌: (a) 0.5 μm, (b) 2 μm, (c) 5 μm, (d) 10 μm, (e) 20 μm, (f) 35 μm

Fig. 5 The SEM images of the surface morphologies of the EP-PDMS-PVDF-SiO₂ coatings with adding different size SiO₂ particles: (a) 0.5 μm, (b) 2 μm, (c) 5 μm, (d) 10 μm, (e) 20 μm, (f) 35 μm

SiO₂ 颗粒涂层的 WCA 和 WSA 随摩擦周期变化曲线。所有含有不同尺寸微米级 SiO₂ 颗粒涂层的耐摩擦性能测试均在相同粒度砂纸和相同接触压强 (3.3 Kpa) 的条件下进行。此外, 为排除涂层厚度对涂层耐摩擦性能的影响, 测试前通过控制刮涂工艺参数使所有涂层厚度尽可能相同。从图 6(a)-(e) 能看出, 对于不同粒度砂纸的摩擦, 都呈现出一个共性特征, 即与含有 0.5 μm SiO₂ 颗粒的涂层相比, 含有 2 和 5 μm SiO₂ 颗粒涂层的摩擦周期提升最为显著。测量数据显示, 对于含有 0.5 μm SiO₂ 颗粒的涂层分别被 38、19、11、9 和 6.5 μm 粒度砂纸摩擦时摩擦周期分别约为 7、9、22、26 和 30 次。令人振奋的是, 对于含有 2 μm(或 5 μm) SiO₂ 颗粒的涂层, 对应的总摩擦周期分别约为 13、28、60、70 和 80 次。这表明通过添加 2 μm(或 5 μm) SiO₂ 颗粒能显著提升涂层的砂纸耐摩擦性能。例如, 对于 11 μm 粒度砂纸的摩擦, 添加 2 μm SiO₂ 颗粒涂层的摩擦周期为 60 次, 摩擦距离超过 54 米。

与文献^[2]列举的数据相比, 本工作样品展示出了较好的耐摩擦性能。然而, 这里需要注意的是, 9 和 6.5 μm 粒度砂纸的摩擦方法和过程与 38、

19 和 11 μm 粒度的砂纸不同, 这些将在后续内容中讨论。对于不同粒度砂纸的摩擦, 基于上述数据对比可以发现含有 2 或 5 μm SiO₂ 颗粒涂层的总摩擦周期数几乎是含有 0.5 μm SiO₂ 颗粒涂层的 2-3 倍。然而, 当 SiO₂ 颗粒尺寸大于或等于 10 μm 时, 与含有 0.5 μm SiO₂ 颗粒的涂层相比, 涂层的摩擦周期数不能显著增加。这表明, 涂层耐摩擦性能与所添加的微米级 SiO₂ 颗粒的粒径密切相关。此外, 图 7(a)-(f) 还给出了含有相同尺寸微米级 SiO₂ 颗粒的涂层被不同粒度砂纸摩擦后 WCA 和 WSA 的变化曲线图。同时, 图 8(a) 和 (b) 也给出了含有 2 和 20 μm SiO₂ 颗粒的涂层在摩擦测试前的厚度, 均在 80 μm 左右。实际上, 这些涂层的厚度在相同制备条件下没有较大差异。从图 7(a)-(f) 可以观察到所有样品都显示出砂纸粒度越小, 摩擦周期数越多。这里需要特别指出的是, 所有样品被 9 或 6.5 μm 粒度砂纸摩擦 3-5 个周期后, WCA 将降低到大约 (140 ± 5)°, WSA 将增加到大约 (20 ± 3)°, 即均失去超疏水性能。有趣的是, 失去超疏水性能的涂层再被 38、19 或 11 μm 粒度砂纸摩擦 1-2 个周期后其超疏水性能又能再次恢复。这样, 当涂层被 9 或 6.5 μm 粒度砂纸摩擦失去超疏水性能后通过不断重复 38、19 或 11 μm 粒度砂纸的摩擦能使涂层的总摩擦周期数显著增加。

为了便于绘图, 对于 9 或 6.5 μm 粒度砂纸的摩擦, 图 6 和图 7 未计入涂层失去超疏水性能后再次恢复的过程。因此, 在图 6 和图 7 中, 对于 9 或 6.5 μm 粒度砂纸, 涂层的摩擦周期数是通过大粒度砂纸多次摩擦使其超疏水性能恢复后的总摩擦周期数, 即摩擦周期数是直到涂层的超疏水性能不能再次恢复后的总摩擦周期数。通过大粒度砂纸的摩擦能恢复涂层超疏水性能的现象在文献^[25]中也进行了报道。由于在本文中砂纸摩擦改变涂层表面能的可能性较小, 这说明涂层超疏水性能的恢复可能源于大粒度砂纸的摩擦能重构涂层表面多级微纳粗糙结构。这种推论将在接下来的分析中被进一步论证。这也表明, 与 38、19 和 11 μm 粒度砂纸相比, 9 或 6.5 μm 粒度砂纸的摩擦可能对涂层表面多级微纳粗糙结构更具破坏性。这样, 涂层被 9 或 6.5 μm 粒度砂纸仅摩擦 3-5 个周期后便迅速失去超疏水性能。

另外, 本工作还发现, 对于含有 10、20 或 35 μm SiO₂ 颗粒的涂层, 当被 9 或 6.5 μm 粒度砂纸摩擦

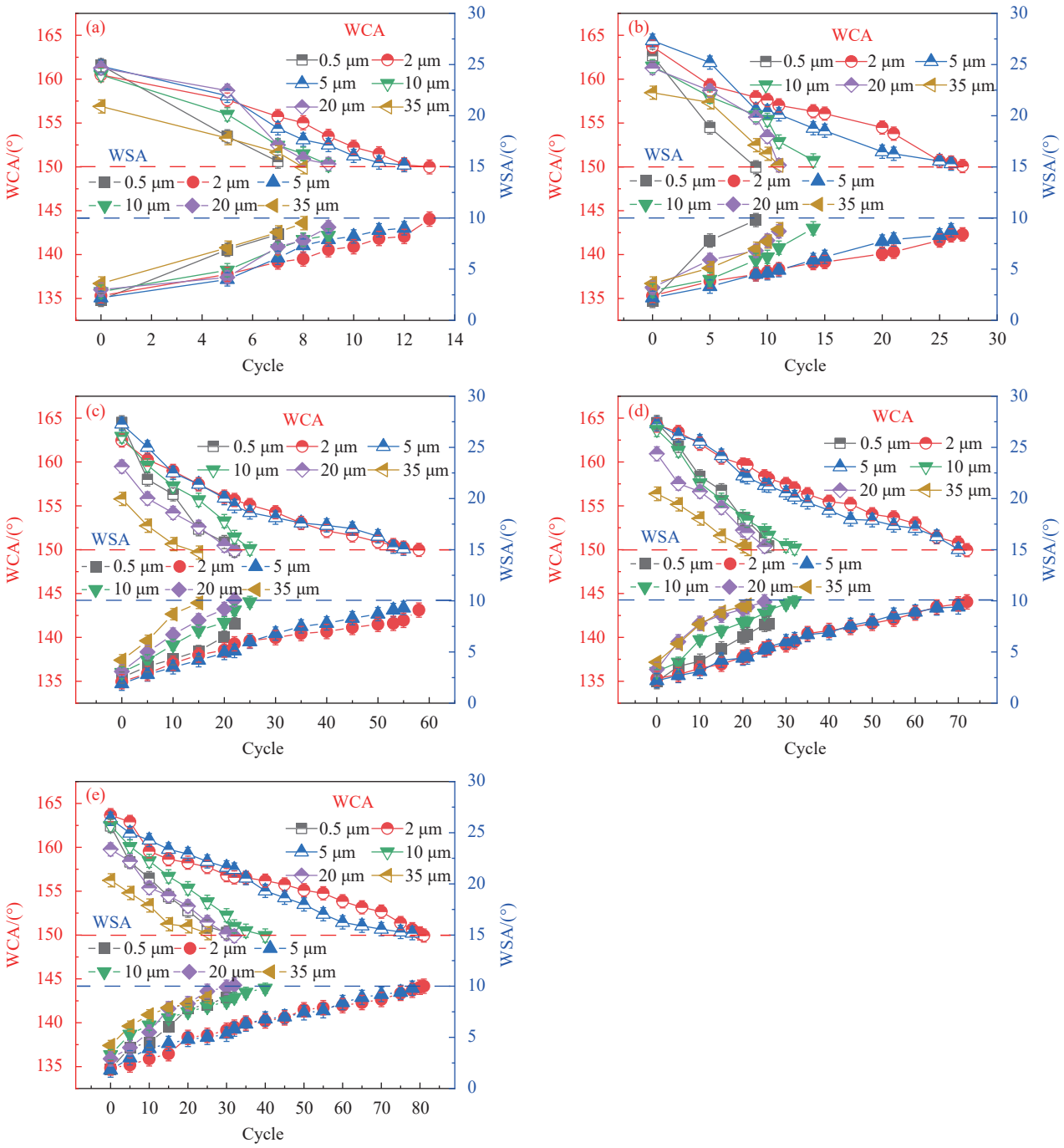


图6 (a)-(e) EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 涂层 WCA 和 WSA 随摩擦周期次数的变化曲线图。所有含有不同尺寸微米级 SiO₂ 颗粒的 EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 涂层均被相同粒度的砂纸摩擦: (a) 38 μm , (b) 19 μm , (c) 11 μm , (d) 9 μm , (e) 6.5 μm

Fig. 6 (a)-(e) The changes of the WCAs and WSAs with the abrasion cycles. All the EP-PDMS-PVDF-SiO₂ coatings with adding different size SiO₂ particles were abraded by the same grit sandpaper: (a) 38 μm , (b) 19 μm , (c) 11 μm , (d) 9 μm , (e) 6.5 μm

到其超疏水性能不能通过大粒度砂纸多次摩擦而被恢复时，基底表面仍有一定厚度的涂层材料存在。然而，对于含有 2 或 5 μm SiO₂ 颗粒的涂层，超疏水性能不能被恢复时基底表面上的涂层材料几乎完全丧失。这也可能是含有 2 或 5 μm SiO₂ 颗粒涂层的摩擦周期数显著增加的原因之一。即，

对于 9 或 6.5 μm 粒度砂纸摩擦，含有 2 或 5 μm SiO₂ 颗粒的涂层越厚，涂层的总摩擦周期数越多。因此，有理由相信涂层超疏水性能的恢复特性也受微米级 SiO₂ 颗粒尺寸的影响。

为探索引起上述现象的可能原因，图 9(a) 和 (b) 给出了 38 和 6.5 μm 粒度砂纸的表面形貌。通常，

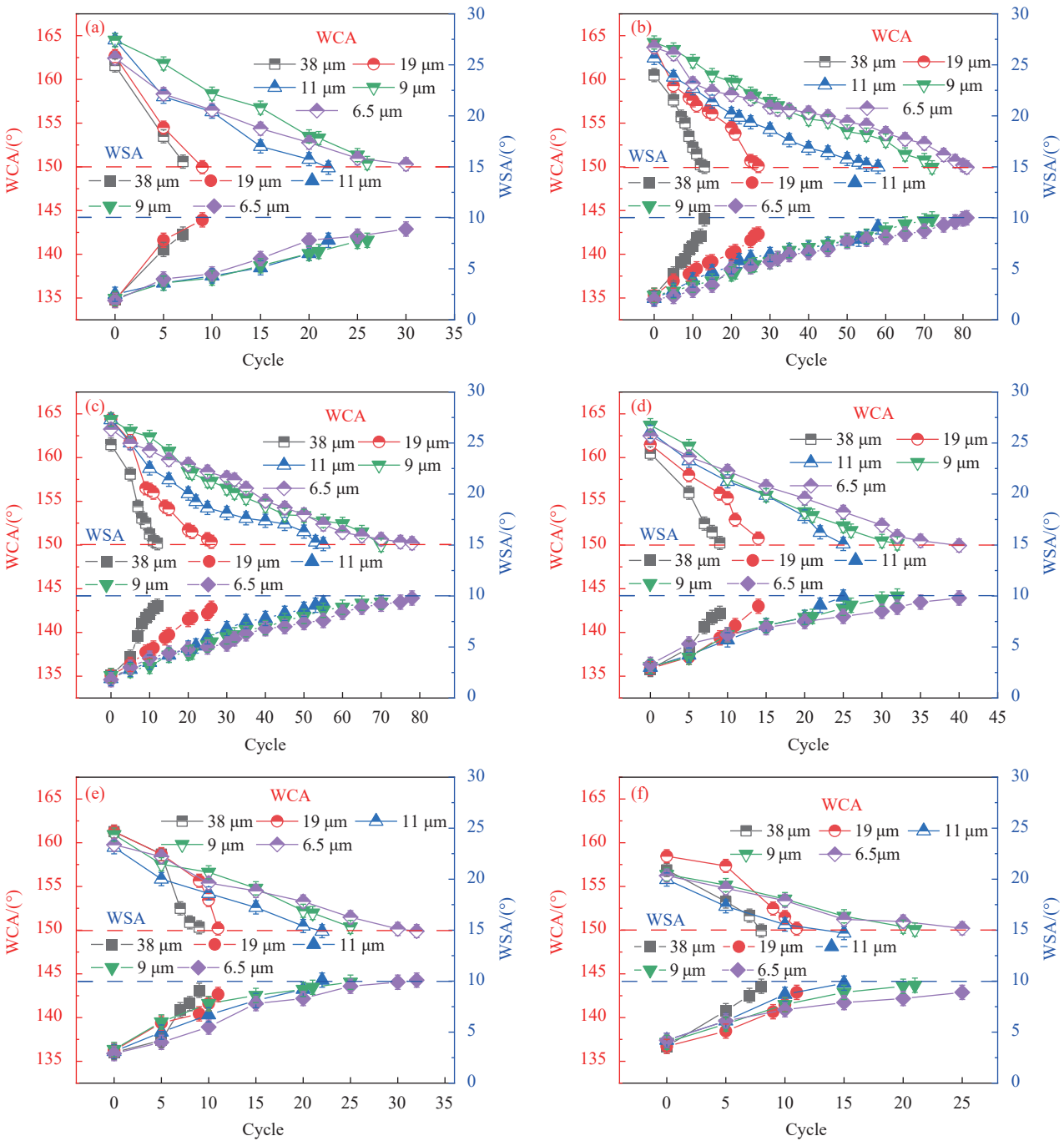


图7 含有相同尺寸微米级 SiO₂ 颗粒的 EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 涂层被不同粒度砂纸摩擦后 WCA 和 WSA 随摩擦周期数的变化曲线: (a) 0.5 μm, (b) 2 μm, (c) 5 μm, (d) 10 μm, (e) 20 μm, (f) 35 μm

Fig. 7 The changes of the WCA and WSA after that the EP-PDMS-PVDF-SiO₂ coatings with the same micron-sized SiO₂ particles were abraded by the different grit sandpaper, (a) 0.5 μm, (b) 2 μm, (c) 5 μm, (d) 10 μm, (e) 20 μm, (f) 35 μm

小粒度砂纸表面的颗粒尺寸较小，颗粒间隔较窄。大粒度砂纸则相反，即大粒度砂纸表面的颗粒尺寸较大，颗粒间隔较大。从图 9(a) 和 (b) 可以得到，38μm 粒度砂纸表面的颗粒平均颗粒间隔约为 64 μm，而 6.5 μm 粒度砂纸表面颗粒平均颗粒间隔约为 13 μm。此外，与 38 μm 粒度砂纸表面

形貌相比，6.5 μm 粒度砂纸表面形貌看起来更加平滑和精细。因此，两种砂纸的摩擦对涂层表面形貌的损伤将明显不同。

由前面讨论可知，在相同摩擦条件下，含有 2 和 5 μm SiO₂ 颗粒的涂层耐摩擦性能相当，而含有 10、20 和 35 μm SiO₂ 颗粒的涂层耐摩擦性能也

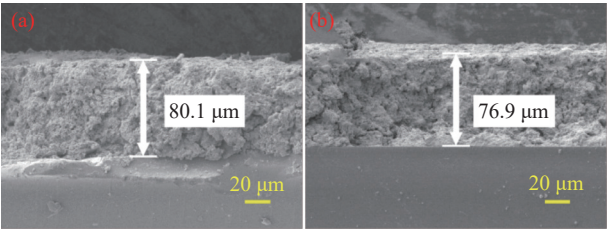


图8 含有 (a) 2 μm 和 (b) 20 μm SiO_2 颗粒的 EP-PDMS-PVDF- SiO_2 涂层厚度

Fig. 8 The thickness of the EP-PDMS-PVDF- SiO_2 coating with the addition of (a) 2 μm and (b) 20 μm micron-sized SiO_2 particles

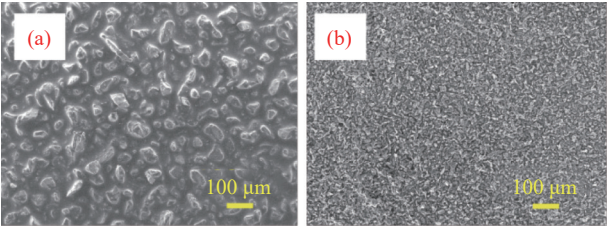


图9 (a) 38 μm 粒度和 (b) 6.5 μm 粒度砂纸表面 SEM 形貌

Fig. 9 The surface SEM morphologies of (a) 38 μm grit and (b) 6.5 μm grit sandpaper

基本一致。因此，这里以含有 2 和 20 μm SiO_2 颗粒的涂层为例，讨论 38 和 6.5 μm 粒度砂纸摩擦对涂层表面形貌的影响，并由此分析超疏水性能变化的可能原因。图 10(a) 和 (b) 分别给出的是含有 2 μm 和 20 μm SiO_2 颗粒的涂层被 38 μm 粒度砂纸摩擦 3-5 个周期后的表面形貌，图 10(c) 和 (d) 分别给出的是这两种涂层被 6.5 μm 粒度砂纸摩擦 3-5 个周期丧失超疏水性能后的表面形貌，图 10(e) 和 (f) 分别给出的是这两种涂层被 6.5 μm 粒度砂纸摩擦 3-5 个循环丧失超疏水性能后再通过 11 μm 粒度砂纸摩擦

使其超疏水性能被恢复后相应表面形貌。在图 10(a) 和 (b) 中，可以观察到当含有 2 和 20 μm SiO_2 颗粒的涂层被 38 μm 粒度砂纸摩擦 3-5 个周期后，尽管表面存在明显划痕，但划痕之间的多级微纳粗糙结构并没有被损坏，如图中插图所示。对于 38 μm 粒度砂纸，可能由于存在许多大的“耙齿”以及它们之间的间距足够大，导致它们无法损坏划痕之间涂层表面上存在的多级微纳粗糙结构。因此，涂层被 38 μm 粒度砂纸摩擦 3-5 个周期后其超疏水性能并不会丧失。相反，在图 10(c) 和 (d) 中可以观察到，当这些涂层被 6.5 μm 粒度砂纸摩擦 3-5 个周期而丧失超疏水性能后，涂层表面不仅没有明显的划痕，而且涂层表面看起来更加平坦光滑。因此，由于 6.5 μm 粒度砂纸

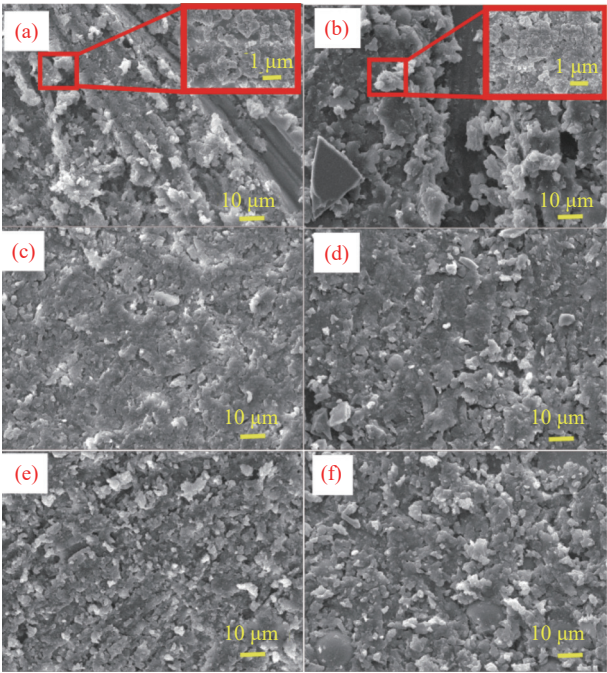


图10 含有 2 μm (a) 和 20 μm (b) SiO_2 颗粒的 EP-PDMS-PVDF- SiO_2 涂层被 38 μm 粒度砂纸摩擦 3-5 个周期后的表面形貌；含有 2 μm (c) 和 20 μm (d) SiO_2 颗粒的 EP-PDMS-PVDF- SiO_2 涂层被 6.5 μm 粒度砂纸摩擦 3-5 个周期丧失超疏水性能后的表面形貌；含有 2 μm (e) 和 20 μm (f) SiO_2 颗粒的 EP-PDMS-PVDF- SiO_2 涂层被 6.5 μm 粒度砂纸摩擦 3-5 个循环丧失超疏水性能后再通过 11 μm 粒度砂纸摩擦使其超疏水性能被恢复后相应表面形貌

Fig. 10 The surface morphologies of the EP-PDMS-PVDF- SiO_2 coatings with adding 2 μm (a) and 20 μm (b) SiO_2 particles which were abraded for 3-5 cycles by 38 μm grit sandpaper; the surface morphologies of the EP-PDMS-PVDF- SiO_2 coatings with adding 2 μm (c) and 20 μm (d) SiO_2 particles which were abraded for 3-5 cycles by 6.5 μm grit sandpaper; after abrasion of 3-5 cycles with 6.5 μm grit sandpaper, for the EP-PDMS-PVDF- SiO_2 coatings with adding 2 μm (e) and 20 μm (f) SiO_2 particles, the corresponding EP-PDMS-PVDF- SiO_2 coating surface morphologies with the simple re-abrasion of 11 μm grit sandpaper

表面分布着许多小而密集的颗粒和缺乏类似 38 μm 粒度砂纸那样大且间距宽的“耙齿”，导致涂层多级微纳粗糙结构很容易被破坏，因此涂层被摩擦 3-5 个周期后便失去超疏水性能。然而，当涂层被 6.5 μm 粒度砂纸摩擦并失去超疏水性能后，再通过 11 μm 粒度砂纸的摩擦，涂层表面多级微纳粗糙结构可能会被重构。如图 10(e) 和 (f) 所示，与图 10(c) 和 (d) 相比，当这两种涂层被 11 μm 粒度砂纸摩擦使其超疏水性能被恢复后，可以观察到涂层表面似乎更加粗糙。这表明，涂层表面多级微纳粗糙结构可能已被重建。因此，涂层的超疏水性能得以被恢复。

然而，当涂层被 38 或 19 或 11 μm 粒度砂纸摩擦丧失超疏水性能后，不能再通过其它任何粒

度砂纸的摩擦而恢复其超疏水性能。为探索其原因，图 11(a) 和 (b) 分别给出了含有 2 和 20 μm SiO_2 颗粒的涂层被 38 μm 粒度砂纸摩擦并失去超疏水性能后的表面形貌。相应地，图 11(c) 和 (d) 分别给出了这两种丧失超疏水性能的涂层再被 11 μm 粒度砂纸摩擦 1-2 个周期后的表面形貌。与图 11(a) 和 (b) 相比，较粗糙的划痕仍然存在。这些较粗糙的划痕可能会阻碍涂层表面多级微纳粗糙结构的重建，从而导致涂层失去超疏水性能后不能再通过其它粒度砂纸的摩擦而恢复其超疏水性能。

砂纸摩擦不仅对涂层表面形貌有影响，而且对基底表面涂层剥离的质量也有很大影响。这里定义涂层单位基底面积损失的质量表达式为：

$$R = (m_b - m_a) / S \tag{1}$$

其中： R 为涂层单位基底面积损失的质量， m_b 是砂纸摩擦前基底和涂层的总质量， m_a 是砂纸摩擦后基底和涂层的总质量， S 是基底的面积。

图 12(a)-(f) 给出的是添加相同尺寸微米级 SiO_2 颗粒涂层被不同粒度砂纸摩擦后 R 随摩擦周期数的变化曲线图。从所有图中可以观察到一个共同规律，即当砂纸摩擦周期数相同时，砂纸粒度越大， R 越大，这表明大粒度砂纸的摩擦更容易使涂层从基底表面剥离。这样，当涂层被大粒度砂纸摩擦时由于质量损失更多，因而快速失去其超疏水性能，从而减少了涂层的摩擦周期数。

2.3 黏附力、耐酸碱盐性能、耐紫外辐射性能及耐高低温性能

涂层不仅具有良好的耐摩擦性能，而且还展现出优异的黏附力、出色的耐酸碱盐性能、耐紫外辐射性能和较强的高低温稳定性。图 13(a)-(c)

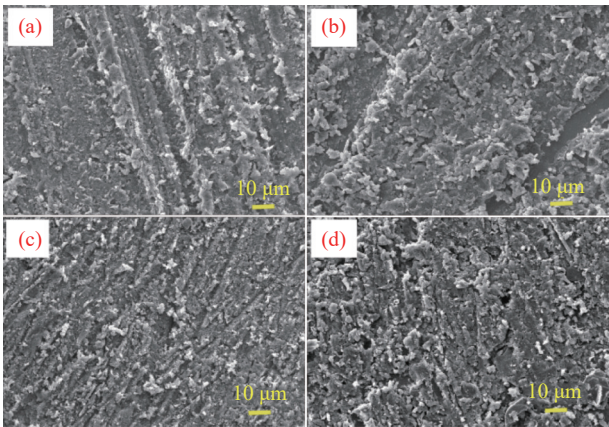
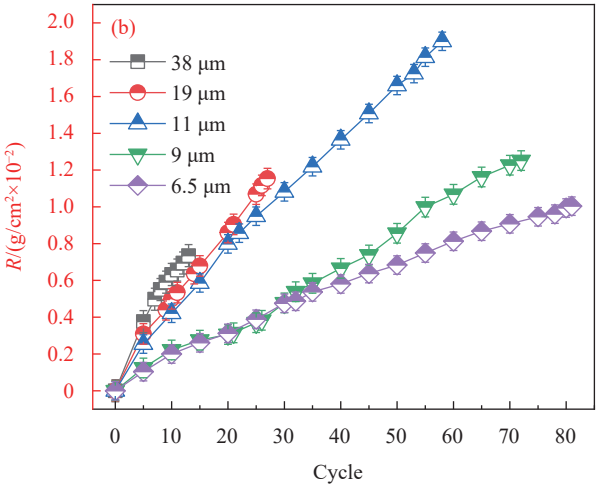
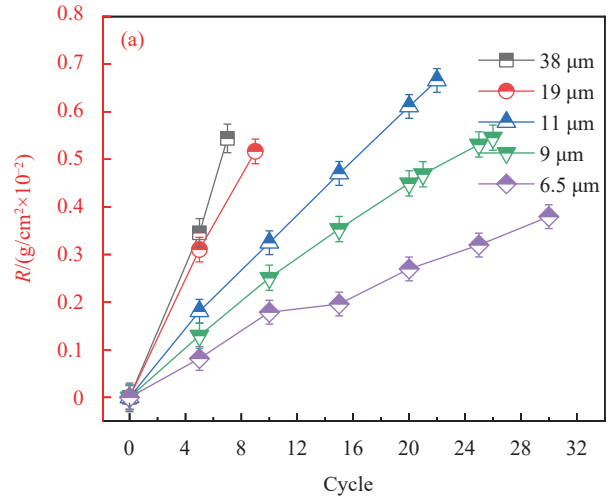


图 11 含有 2 μm (a) 和 20 μm (b) SiO_2 颗粒的 EP-PDMS-PVDF- SiO_2 涂层被 38 μm 粒度砂纸摩擦失去超疏水性能后的表面形貌；含有 2 μm (c) 和 20 μm (d) SiO_2 颗粒的 EP-PDMS-PVDF- SiO_2 涂层丧失超疏水性能后再次被 11 μm 粒度砂纸摩擦 1-2 个周期后的表面形貌

Fig. 11 The surface morphologies of the EP-PDMS-PVDF- SiO_2 coatings with the addition of 2 μm (a) and 20 μm (b) SiO_2 particles which lose their superhydrophobic performance by the abrasion of 38 μm grit sandpaper; after being re-abraded by 11 μm grit sandpaper, the surface morphologies of the two EP-PDMS-PVDF- SiO_2 coatings which have been abraded by the 400 grit sandpaper with the addition of (c) 2 and (d) 20 μm SiO_2 particles

分别给出了含有 0.5、2 和 20 μm SiO_2 颗粒涂层的黏附力测试结果。从图中可看出，对于这三个样品，黏附力测试结束后，均只有面积不足 5% 的涂层被剥离掉。根据文献 [20]，涂层的黏附力等级均达到 1 级，这表明涂层和基底间具有较强的黏附力。此外，这些结果也表明微米级 SiO_2 颗粒的尺寸对涂层黏附力的影响较弱。图 13(d)-(f) 还给出了含有 2 μm SiO_2 颗粒涂层的耐酸 (pH=2)/碱 (pH=11)/盐 (3.5 wt%)、耐紫外线辐照和耐 180/-20 $^{\circ}\text{C}$ 高低温测试结果。可以看到，在酸碱盐溶液中浸泡 216 小时、紫外线辐照 60 天或 180 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 48 小



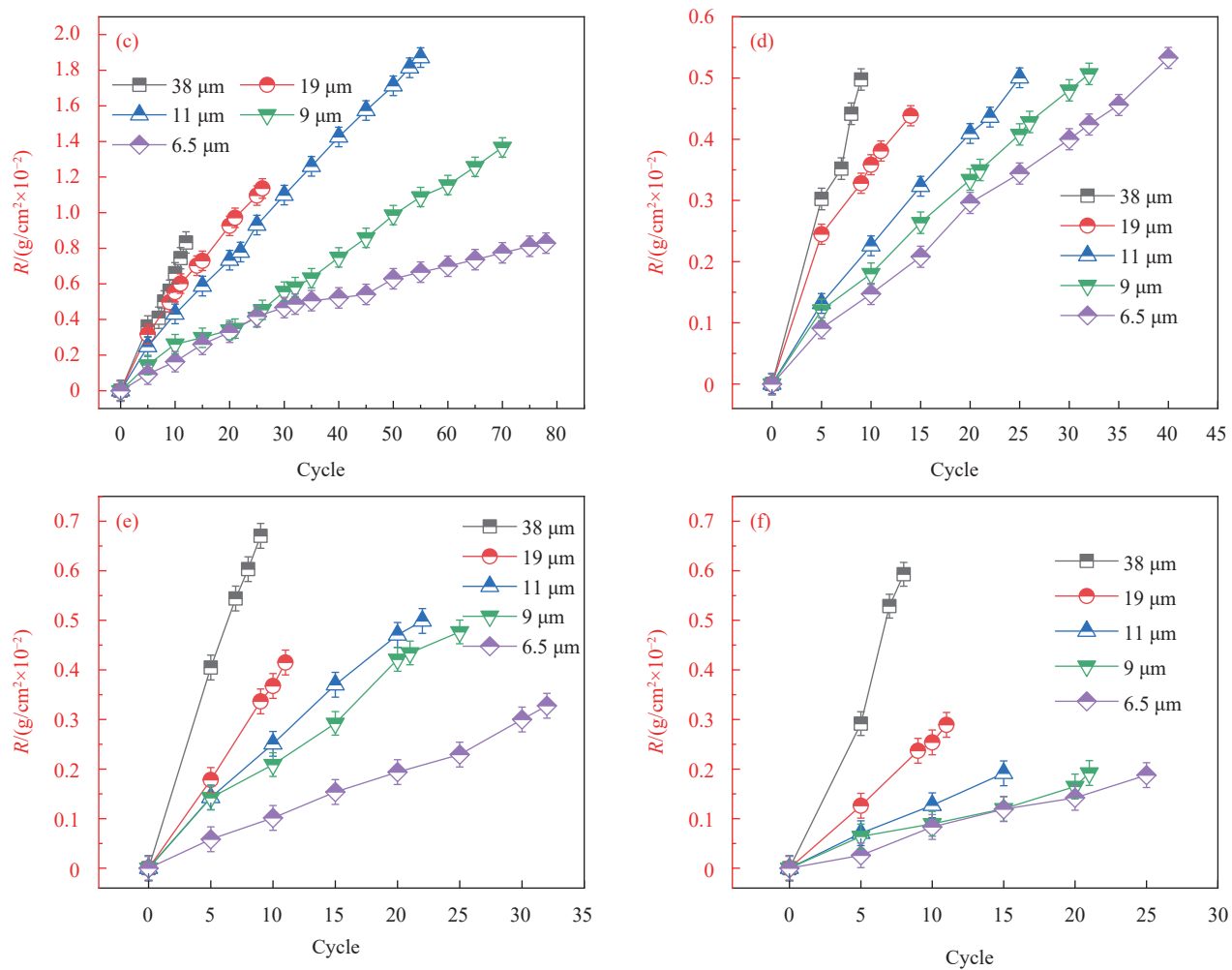
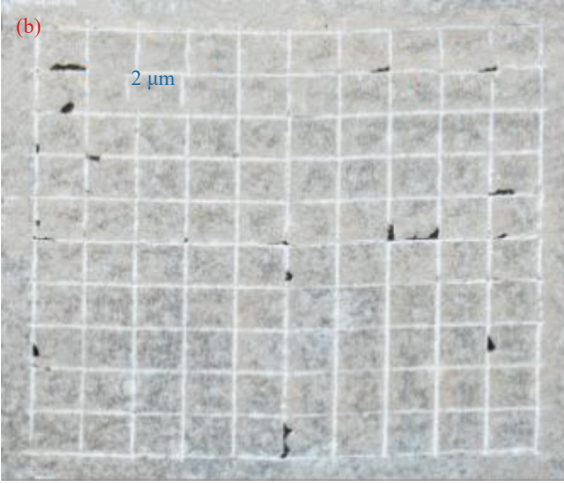
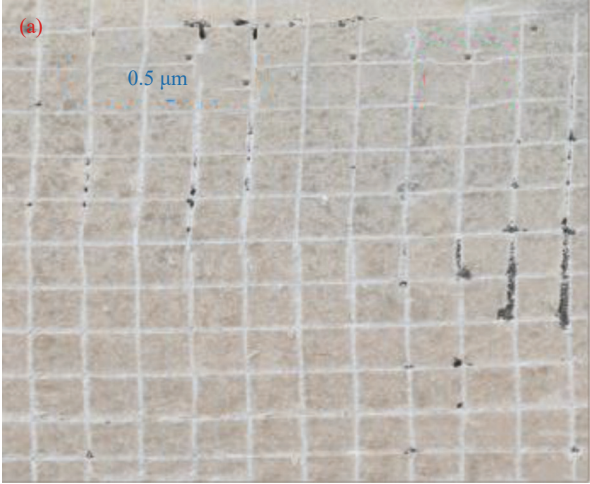


图 12 含有不同尺寸微米级 SiO₂ 颗粒的 EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 涂层被不同粒度数砂纸摩擦后单位基底面积损失的涂层质量 R 随摩擦周期数的变化曲线: (a) 0.5 μm, (b) 2 μm, (c) 5 μm, (d) 10 μm, (e) 20 μm, (f) 35 μm

Fig. 12 The changes of the R of the EP-PDMS-PVDF-SiO₂ coatings with different micron-sized SiO₂ particles which were abraded by the different grit sandpaper: (a) 0.5 μm, (b) 2 μm, (c) 5 μm, (d) 10 μm, (e) 20 μm, (f) 35 μm

时、-20℃ 冷冻 60 天后，涂层仍能保持出色的超疏水性能。涂层在经历上述极端环境处理后，仍

维持其卓越的超疏水性能，这些特性对于涂层在工程中的应用至关重要。



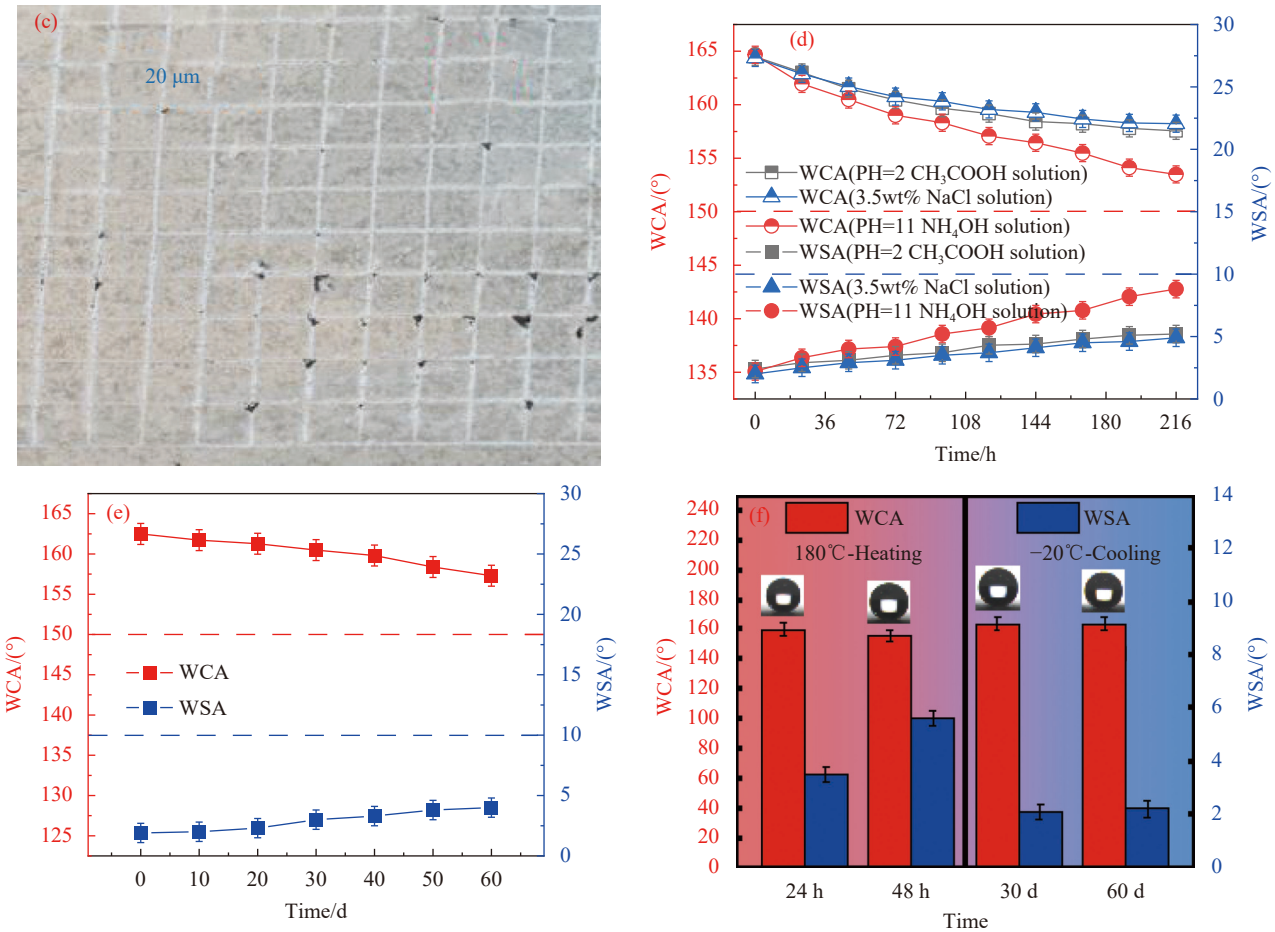


图 13 含有不同尺寸 (a) 0.5 μm、(b) 2 μm 和 (c) 20 μm SiO₂ 颗粒的 EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 涂层黏附力测试结果; (d) EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 涂层耐酸/碱/盐性能; (e) EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 涂层耐紫外线性能; (f) EP-PDMS-PVDF-SiO₂ 涂层耐高低温性能

Fig. 13 The adhesion test results of the EP-PDMS-PVDF-SiO₂ coatings with the addition of (a) 0.5, (b) 2 and (c) 20 μm SiO₂ particles; the changes of the WCAs and WSAs of the EP-PDMS-PVDF-SiO₂ coating after (d) the immersion in acid/alkali/salt solution, (e) the ultraviolet radiation and (f) the treatments at 180 / -20℃ ambient environment, respectively

3 结论

以环氧树脂、聚二甲基硅氧烷、聚偏氟乙烯为粘结剂，以四种纳米级二氧化硅粒子为主要填料和一种微米级二氧化硅粒子为增强涂层耐摩擦性能骨料，制备了一种砂纸耐磨性能优异的超疏水涂层。

(1) 添加 2 或 5 μm SiO₂ 颗粒能使涂层耐摩擦性能得到显著提升，其总耐摩擦周期数为未添加微米级 SiO₂ 颗粒涂层的 2-3 倍。添加 SiO₂ 颗粒的尺寸大于或等于 10 μm 时，涂层的耐摩擦性能改善不明显。

(2) 涂层的耐摩擦性能与砂纸粒度有关。9 或 6.5 μm 粒度砂纸更容易破坏涂层表面多级微纳粗糙结构，而 38、19 和 11 μm 粒度砂纸更容易使涂层从基底表面剥落。涂层被 9 或 6.5 μm 粒度砂纸摩擦丧失超疏水性能后能通过 19 或 11 μm 粒度砂

纸的再次摩擦得以恢复。但涂层被 38、19 和 11 μm 粒度砂纸摩擦后，涂层的超疏水性能不能通过任何粒度砂纸的摩擦得以恢复。

(3) 涂层还展示出优异的黏附力、耐酸、碱、盐特性、耐紫外线辐射特性以及较好的耐高低温性能。

参考文献:

[1] SU C Z, ZHOU L, YUAN C Y, et al. Robust superhydrophobic composite fabricated by a dual-sized particle design[J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 231: 109785.

[2] JIANG L H, HAN M M, SUN J J, et al. Strong mechanical and durable superhydrophobic photothermal MWCNTs/SiO₂/PDMS/PVDF composite coating for anti-icing and de-icing[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 174: 107282.

[3] JIANG L H, HOU P P, HE S, et al. The robust superhydro-

- phobic SiO₂/Diatomite/PDMS/KH-570/Me-MQ composite coating for self-cleaning application of building surface[J]. *Colloids and Surfaces*, 2022, A 634: 127936.
- [4] LI G Q, MAI Z H, SHU X, et al. Superhydrophobic/superoleophilic cotton fabrics treated with hybridcoatings for oil/water separation[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2019, 2: 254-265.
- [5] MAI Z H, XIONG Z W, SHU X, et al. Multifunctionalization of cotton fabricswith polyvinylsilsesquioxane/ZnO composite coatings[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 199: 516-525.
- [6] WU J X, LI J Y, DENG B, et al. Self-healing of the superhydrophobicity by ironing for the abrasion durable superhydrophobic cotton fabrics[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3:2951.
- [7] DAN Z, ZHENG G L, CHUANG Z, et al. Preparation and characterization of wear-resistant superhydrophobic cotton Fabrics[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 134: 226-233.
- [8] GUO W W, WANG X, HUANG J L, et al. Construction of durable flame-retardant and robust superhydrophobic coatings on cotton fabrics for water-oil separation application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398:125661.
- [9] WANG Y, ZHANG Q, LI P P, et al. A durable and sustainable superhydrophobic surface with intertwined cellulose/SiO₂ blends for anti-icing and self-cleaning applications[J]. *Materials & Design*, 2022, 217: 110628.
- [10] WANG Z H, YUAN L, LIANG G Z, et al. Mechanically durable and self-healing superhydrophobic coating with hierarchically structured KH-570 modified SiO₂-decorated aligned carbon nanotube bundles[J]. *chemical engineering journal*, 2021, 408: 127623.
- [11] FAN X Q, SONG S J, SHI Y T, et al. Mechanochemical stable superhydrophobic coating toward lasting corrosion protection[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 178: 107478.
- [12] ZHANG C J, LIANG F H, ZHANG W, et al. Constructing mechanochemical durable and self-healing superhydrophobic surfaces[J]. *ACS Omega*, 2020, 5: 986-994.
- [13] ZHANG Y F, ZHANG L Q, XIAO Z, et al. Fabrication of robust and repairable superhydrophobic coatings by an immersion method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 1-7.
- [14] 赵亚梅, 霍梦丹, 曹婷婷, 等. 提升超疏水材料力学耐久性的研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(4): 2004-2014.
ZHAO Yamei, HUO Mengdan, CAO Tingting, et al. Progress in improving the mechanical durability of superhydrophobic materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(4): 2004-2014 (in Chinese).
- [15] WANG N, TANG L L, TONG W, et al. Fabrication of robust and scalable superhydrophobic surfaces and investigation of their anti-icing properties[J]. *Materials & Design*, 2018, 156: 320-328.
- [16] CAO Y, CHENG H D, GU N, et al. Excellent mechanical durability of superhydrophobic coating by electrostatic spraying[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 301: 127658.
- [17] LI R Q, LI M Q, WU X, et al. A pine needle-like superhydrophobic Zn/ZnO coating with excellent mechanochemical robustness and corrosion resistance[J]. *Materials & Design*, 2023, 225: 111583.
- [18] WU T, XU W H, GUO K, et al. Efficient fabrication of lightweight polyethylene foam with robust and durable superhydrophobicity for self-cleaning and anti-icing applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127100.
- [19] HOU K, ZENG Y C, ZHOU C L, et al. Facile generation of robust POSS-based superhydrophobic fabrics via thiolene click chemistry[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 150-159.
- [20] 常州涂料化工研究院. 色漆和清漆漆膜的划格试验: GB/T 9286—1998[S]. 北京: 国家质量技术监督局, 1998.
Changzhou Coatings Chemical Research Institute. Test method for resistance of paint films to cracking (grid method): GB/T 9286—1998[S]. Beijing: State Bureau of Quality and Technical Supervision, 1998(in Chinese).
- [21] LI Y W, SHI X T, BAI W X, et al. Robust superhydrophobic materials with outstanding durability fabricated by epoxy adhesive-assisted facile spray method[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 664: 131109.
- [22] 汪雨微, 欧宝立, 鲁忆, 等. 功能化纳米 TiO₂/环氧树脂超疏水防腐复合涂层的制备与性能 [J]. *复合材料学报*, 2021, 38(12): 3971-3985. WANG Yuwei, OU Baoli, LU Yi, et al. Preparation and properties of functionalized nano-TiO₂/epoxy resin superhydrophobic anticorrosive composite coating[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(12): 3971- 3985 (in Chinese).
- [23] JIANG L H, GONG M T, SUN J J, et al. The design and performance research of PTFE/PVDF/PDMS superhydrophobic radiative cooling composite coating with high infrared emissivity[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 38: 108406.
- [24] ZHANG Z B, ZHAO J W, LEI Y Q, et al. Preparation of intricate nanostructures on 304 stainless steel surface by SiO₂-assisted HF etching for high superhydrophobicity[J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 586: 124287.
- [25] LI K Q, XIANG J M, ZHOU J L, et al. Self-healing and wear resistance stable superhydrophobic composite coating with electrothermal and photothermal effects for anti-icing[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 177: 107415.