

聚苯并噁基三维超疏水涂层的制备及抗磨损腐蚀性能

曹祥康 孙晓光 肖松 蔡光义 张欣欣 董泽华

Preparation and anti-wearing and anti-corrosion properties of 3D superhydrophobic coating based on poly-benzoxazine

CAO Xiangkang, SUN Xiaoguang, XIAO Song, CAI Guangyi, ZHANG Xinxin, DONG Zehua

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210407.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

硅烷化氧化石墨烯/漆酚型苯并噁-双马来酰亚胺共聚树脂复合材料的制备与性能

Preparation and properties of silanated graphene oxide/urushiol based benzoxazine-bismaleimide copolymer resin composites

复合材料学报. 2018, 35(11): 2942-2949 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180123.002>

SiO₂-苯并噁/双马来酰亚胺树脂的固化反应动力学

Curing reaction kinetics on SiO₂ contained benzoxazine/bismaleimide composites system

复合材料学报. 2021, 38(2): 536-544 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200630.001>

本征型自修复高聚物粘结炸药的制备与损伤愈合性能

Preparation and damage healing behavior of intrinsic self-repairing polymeric bonded explosives

复合材料学报. 2021, 38(11): 3850-3860 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210107.001>

含氟聚芳醚酮超疏水涂层及其性能

Fluorinated poly(aryl ether ketone) superhydrophobic coatings and their properties

复合材料学报. 2021, 38(12): 4004-4013 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210210.005>

石墨微片/环氧复合防腐涂料的制备及防腐机制

Preparation of graphite nanosheets/epoxy anti-corrosive coating and its anti-corrosion mechanism

复合材料学报. 2018, 35(7): 1738-1744 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180529.002>

MoO₃-氧化碳纳米管改性玻璃纤维/环氧树脂复合材料的摩擦磨损性能

Friction and wear properties of MoO₃-oxide carbon nanotubes modified glass fiber/epoxy composites

复合材料学报. 2021, 38(1): 102-110 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200610.003>

聚苯并噁嗪基三维超疏水涂层的制备及抗磨损腐蚀性能



分享本文

曹祥康¹, 孙晓光², 肖松¹, 蔡光义¹, 张欣欣¹, 董泽华^{*1}

(1. 华中科技大学 化学与化工学院 材料化学与服役失效湖北省重点实验室, 武汉 430074;

2. 中车青岛四方机车车辆股份有限公司, 青岛 266111)

摘要: 以聚苯并噁嗪 (PBA) 树脂为基底, 通过调控 Al_2O_3 - ZrO_2 微纳米填料添加量及其配比, 并喷涂在碳钢表面形成了一种三维超疏水涂层。分别采用接触角测量仪、扫描电镜、摩擦磨损实验、三维超景深显微镜, 研究了 Al_2O_3 - ZrO_2 /PBA 涂层表面水滴接触角与微观表面形貌的构效关系, 考察了不同 Al_2O_3 - ZrO_2 微纳米填料添加量对涂层摩擦系数的影响。根据不同载荷下超疏水涂层质量损失与摩擦距离间的关系, 建立了一个预测涂层超疏水保持寿命的数学模型。采用不同温度、不同 UV 光照时间来模拟环境对超疏水涂层的破坏作用, 发现当 Al_2O_3 : ZrO_2 : PBA 三者质量配比为 1 : 1 : 2 时, 涂层初始水接触角可达 154° , 即使经过 5.66 kPa 载荷下总走长 180 cm 的擦伤, 涂层仍表现出超疏水性 (150°)。经过 300°C 下 1 h 高温烘烤后仍表现出超疏水性。虽然 UV 光照 30 min 后涂层失去超疏水性, 但表面磨损后随即快速恢复超疏水性。此外, 还考察了该复合超疏水涂层的抗蚀能力, 电化学测试表明该超疏水涂层具有较高的电化学阻抗, 对碳钢基体有良好的保护作用。

关键词: 三维超疏水涂层; 苯并噁嗪; 摩擦磨损; 自修复; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2022)02-0617-11

Preparation and anti-wearing and anti-corrosion properties of 3D superhydrophobic coating based on poly-benzoxazine

CAO Xiangkang¹, SUN Xiaoguang², XIAO Song¹, CAI Guangyi¹, ZHANG Xinxin¹, DONG Zehua^{*1}

(1. Hubei Key Laboratory of Material Chemistry and Service Failure, School of Chemistry and Chemical Engineering,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. CRRC Qingdao Sifang CO., LTD., Qingdao 266111, China)

Abstract: Three-dimensional superhydrophobic coating was sprayed on carbon steel by adjusting the content and mass ratio of Al_2O_3 - ZrO_2 fillers based on poly-benzoxazine (PBA) resin. Contact angle measuring, scanning electron microscope, friction and wear experiment and three-dimensional super depth of field microscope were used to study the structure-function relationship between the water contact angle on the surface of Al_2O_3 - ZrO_2 /PBA coatings and their microscopic surface morphologies. The effects of different Al_2O_3 - ZrO_2 filler contents on the friction coefficient of coatings were compared. A mathematical model was established according to the relationship between the mass loss of 3D superhydrophobic coating and the friction distance under different loads, to predict the service life of the coating. The chemical stability of 3D superhydrophobic coating was investigated by employing different temperatures and different UV illumination time as the stimulation of external environment. The obtained results show that the contact angle of the coating reaches 154° when the mass ratio of Al_2O_3 : ZrO_2 : PBA is 1 : 1 : 2. The 3D superhydrophobic coating still exhibit superhydrophobic property (150°) even after suffering 180 cm

收稿日期: 2021-02-04; 修回日期: 2021-03-31; 录用日期: 2021-03-31; 网络首发时间: 2021-04-07 15:52:42

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210407.002>

基金项目: 国家自然科学基金 (51771079); SF/JG-吕字-2020-50

通信作者: 董泽华, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为材料腐蚀与防护 E-mail: zhdong@hust.edu.cn

引用格式: 曹祥康, 孙晓光, 肖松, 等. 聚苯并噁嗪基三维超疏水涂层的制备及抗磨损腐蚀性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(2): 617-627.

CAO Xiangkang, SUN Xiaoguang, XIAO Song, et al. Preparation and anti-wearing and anti-corrosion properties of 3D superhydrophobic coating based on poly-benzoxazine[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(2): 617-627(in Chinese).

friction distance under 5.66 kPa. The surface of the coating shows super hydrophobicity even at 300℃ after 1 h, indicating that the three-dimensional superhydrophobic coating behaves good chemical stability. The coating loses its superhydrophobic property after 30 min UV irradiation, and the superhydrophobic property can be quickly recovered after friction self-repairing. Besides, the anti-corrosion performance of the 3D superhydrophobic coating was also investigated, electrochemical tests show that the superhydrophobic coating has high impedance and behaves a good protection on carbon steel substrate.

Keywords: three-dimensional superhydrophobic coating; benzoxazine; friction and wear; self-repairing; anti-corrosion

由于对水优异的排斥性能,超疏水表面在自清洁^[1]、防覆冰^[2]、油水分离^[3]、防腐^[4]等领域具有广阔的应用前景。制备超疏水表面需要两大要素:(1)表面具有微纳米粗糙结构;(2)二是具有低的表面能^[5]。而在实际应用过程中,超疏水表面不可避免地会受到外界机械损伤或污染,从而破坏表面的微纳米结构或表面受污染而使表面能升高,最终导致超疏水特性下降或丧失。因此如何提高超疏水表面的力学和化学稳定性^[6-7],成为超疏水技术实现大规模应用的关键^[8]。

目前关于强化超疏水表面机械和化学稳定性的研究主要集中在三个方面:(1)将树脂作为疏水性纳米颗粒与基底之间的粘结剂,Lu等^[9]首次提出“超疏水表面+粘结剂+基底”的概念,先用商业化粘结剂作为底漆,再将全氟硅烷低表面能改性后的纳米TiO₂喷涂在粘结剂上,提高超疏水颗粒的耐磨性。超疏水表面在100 g负载条件下,240#砂纸循环40周磨损后,表面接触角仍能稳定在160°以上。Wu等^[10]采用类似思路,将全氟硅烷改性的环氧树脂作为底漆进行预固化处理,再将氟化环氧树脂/纳米Al₂O₃喷涂到底漆表面,获得具有良好机械稳定性的超疏水表面。磨损实验表明,在预固化20 min时,纳米Al₂O₃既能保证与基底有效结合又能构筑微纳米粗糙表面,在磨损120周次后仍能保持超疏水特性;(2)利用硬质材料对脆弱的纳米结构进行保护。Wang等^[11]提出铠装超疏水表面的概念,将脆弱的纳米结构填充到相互连接的耐磨微米级结构之间,结果表明铠装超疏水涂层具有优异的机械稳定性,在商业应用方面具有巨大的潜力。Li等^[12]在脆弱的微纳米结构表面浸渍涂敷一层磷酸二氢铝(ADP),并进行热处理。ADP可以作为保护铜纳米结构的铠甲,即使在长时间高温和沙子冲击试验后,其超疏水特性基本维持稳定;(3)对受损的微纳米结构和低表面能物质进行自修复。Qian等^[13]从微纳米结构的自修复入手,用平整的荷叶做模板,以双

酚A-二缩水甘油醚作为基体,Jeffamine D230和*n*-癸胺为固化剂,得到形状记忆聚合物(SMP)。结果表明,在磨损或划伤条件下,SMP在60℃下加热20 min即可恢复原有的微纳米形貌,恢复超疏水性能。Wang等^[14]则是聚焦低表面能物质的自修复,用聚二甲基硅氧烷(PDMS)在荷叶表面制备倒模,将PDMS/石蜡共混浇铸后获得超疏水表面。由于石蜡的低沸点和PDMS的三维网络,石蜡可在室温下快速迁移至表面,恢复表面的低表面能状态和超疏水特性。Jiang等^[15]采用微弧氧化与氟化硅油实现合金表面的超疏水涂层的高耐腐蚀性和损伤快速修复。

除了上述三种策略外,近年来提出了一种三维超疏水涂层概念,这种涂层不仅表面呈现超疏水,当表面微纳米结构或低表面能物质被破坏后,暴露出的新表面仍能自动形成超疏水性,即材料本体能对受损微纳米结构和低表面能物质进行自我修复,大大延长了超疏水涂层的服役寿命^[16-18]。Liu等^[19]用PDMS和环氧丙烯酸酯作为基底,用硅烷偶联剂连接基体树脂和纳米SiO₂,在紫外光照下共聚得到三维超疏水涂层,在经过较长时间磨损后其表面形貌及低表面能物质成分基本不变,仍能维持超疏水性。

制备超疏水表面往往需要氟硅烷进行低表面能改性,而氟硅烷成本高,环境不友好,因此发展无氟低表面能涂层甚至无需低表面能涂层的超疏水表面引起了学者的广泛关注^[20]。聚苯并噁嗪(PBA)是一种含氮杂环酚醛的热固型树脂,具有吸水率低、抗磨损、耐高温、阻燃等诸多特性。PBA单体开环聚合后产生的活泼酚羟基可与其分子内的氮原子形成分子内氢键,从而大大降低膜层表面能,最低可达15.1 mJ/m²^[21]。因此将本征低表面能的PBA树脂作为基体,即使其表面不涂低表面能物质,仅靠添加微纳米颗粒来构筑粗糙表面就可以得到三维超疏水结构。尽管有这些优势,有关PBA涂层的研究还是相对较少^[22],对其

摩擦磨损机制研究也不够深入。

本文以 PBA 树脂为基底，添加微米级 ZrO_2 和纳米级 Al_2O_3 作为填料构筑粗糙结构，无需涂覆低表面能氟化物，制备了一种三维超疏水涂层。通过对填料质量比及 ZrO_2 - Al_2O_3 的配比进行优化，获得了最佳的填料添加量及微纳米颗粒配比。在此基础上，根据三维超疏水涂层的质量损失与摩擦负荷之间的关系构建了一个简单数学模型，用于预测涂层在模拟工况条件下的使用寿命。此外还分别研究了三维超疏水涂层在高温、酸碱、UV 光照条件下的化学稳定性和耐蚀性，并考察了超疏水涂层的抗蚀能力，以期三维超疏水涂层的工程应用提供理论依据。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

双酚 A 苯并噁嗪单体 (Bisphenol A benzoxazine, BA), 平均粒径为 180 μm ，购自成都科宜高分子公司；微米级 ZrO_2 ，纯度为 99.9%，平均粒径 1 μm ，

购自上海肴戈合金材料公司；纳米 Al_2O_3 ，纯度为 99.9%， γ 相，平均粒径 20 nm，购自阿拉丁试剂公司；无水乙醇，丙酮，分析纯，均购自国药集团化学试剂公司；去离子水，实验室自制。

1.2 三维超疏水涂层制备

先将 1 g BA 加入到 20 mL 丙酮溶剂中，常温搅拌 0.5 h，然后依次加入适量 ZrO_2 和 Al_2O_3 ，先超声搅拌 0.5 h，再在 40℃ 下磁力搅拌 6 h，最后超声搅拌 0.5 h，得到乳白色混合悬浮液。用 180 $^\circ$ SiC 砂纸打磨碳钢金属片，除去金属片表面氧化层和油污，接着用乙醇超声 5 min 后吹干，放入 60℃ 鼓风干燥箱中进行 30 min 预热。将得到的混合悬浮液刷涂到预热后的碳钢表面，并在鼓风干燥箱中 60℃ 干燥 1 h，再放入马弗炉内进行 100℃、140℃、160℃、180℃、200℃ 和 220℃ 各 1 h 的梯度升温固化，固化完成后将试样炉冷至室温取出，用涂层测厚仪 (Elcometer415) 测量其涂层厚度。表 1 为不同填料质量比及配比的涂层试样及其简称。

表 1 不同填料添加量及配比的 Al_2O_3 - ZrO_2 /聚苯并噁嗪 (PBA) 复合涂层配方及简称

Table 1 Al_2O_3 - ZrO_2 /poly-benzoxazine (PBA) composite coatings with different filler contents and filler mass ratios and corresponding abbreviations of coatings					
Abbreviation	BA/g	Al_2O_3 /g	ZrO_2 /g	Filler content/%	Coating thickness/ μm
PBA	1	0	0	0	280±10
1 Al_2O_3 -1 ZrO_2 /15PBA	1	0.09	0.09	15	280±10
1 Al_2O_3 -1 ZrO_2 /30PBA	1	0.3	0.3	30	280±10
1 Al_2O_3 -1 ZrO_2 /50PBA	1	0.5	0.5	50	280±10
1 Al_2O_3 -1 ZrO_2 /55PBA	1	0.6	0.6	55	280±10
1 Al_2O_3 -2 ZrO_2 /50PBA	1	0.33	0.67	50	280±10
2 Al_2O_3 -1 ZrO_2 /50PBA	1	0.67	0.33	50	280±10

Note: BA—Bisphenol A benzoxazine.

1.3 性能测试与表征

接触角测试：采用光学接触角测试仪 (JC2000DM, 上海中晨数字技术公司) 记录不同涂层表面的浸润性，将约 3 μL 去离子水滴到涂层表面，待液滴稳定 1 min 后开始拍照记录，测量液滴在涂层表面的接触角，随机取 5 个点重复测量，最终结果取平均值。

形貌表征：采用 SEM (Nova Nano SEM 450, 美国赛默飞) 在 5 000 倍下观察不同涂层形貌，并用 EDS 面扫描表征涂层中的元素分布；采用超景深体式显微镜 (VHX-5000, 日本基恩士) 在放大 1 000 倍下观察磨损前后表面三维变化，记录涂层表面的粗糙度。

摩擦实验：向直径 15 mm 的圆形涂层试样分别施加 2.83 kPa、5.66 kPa、11.32 kPa 载荷，分别对应砝码质量为 50 g、100 g、200 g，在 320 $^\circ$ 砂纸表面每直线摩擦 10 cm 后开始涂层表面接触角测量。涂层试样摩擦后用吹风机吹去表面浮屑，再用电子分析天平 (精度 0.1 mg) 称量涂层质量，并用涂层测厚仪测量摩擦后的涂层厚度，并根据摩擦前后涂层试样质量差计算涂层质量损失。实验采用磨擦磨损试验仪 (MS-ECT3000, 兰州华汇仪器公司) 在 100 g 载荷和转速 50 r/min 条件下，分别测试干燥环境和去离子水中涂层的摩擦系数，测试时间为 600 s，摩擦副为 SiC。

化学稳定性测试：用 HCl 溶液和 NaOH 溶液

与去离子水分别配制不同 pH 值的溶液，测试这些溶液在涂层表面的接触角。将涂层试样放入马弗炉中，以 40℃ 为区间，从 100℃ 升温到 300℃ 均保温 1 h 后测试涂层的接触角。用紫外汞灯 (250 W、365 nm) 照射样品，测试涂层的抗紫外性能，涂层表面与 UV 灯距离为 5 cm，每 10 min 测一次接触角，共 6 次。

耐蚀性测试：用电化学工作站 (CS350H，武汉科思特) 来评价 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层的防腐性能。对碳钢基体和涂层在相对于开路电位±0.5 V 范围内进行动电位扫描，扫描速度为 0.5 mV/s。对不同时间中性盐雾 (5wt% NaCl、35℃) 测试后的涂层试样进行电化学阻抗谱 (EIS) 测量，扫频范围为 10⁵~10⁻² Hz，振幅为 10 mV。以工作面积为 1 cm² 的涂层试样做工作电极，饱和甘汞电极 (SCE) 用作参比电极，Pt 片电极作为辅助电极，在 3.5wt% NaCl 溶液中测试。用 PosiTestAT 附着力测试仪 (DeFelsko，美国) 测量盐雾前后涂层的附着力。

2 结果与讨论

2.1 填料添加量及配比对 Al₂O₃-ZrO₂/PBA 涂层超疏水性的影响

超疏水涂层中微纳米填料添加量直接影响超疏水效果^[23]，图 1 为在填料质量比 Al₂O₃ : ZrO₂=1 : 1 条件下，不同填料添加量下复合涂层的表面接触角。可知，接触角随填料添加量的增加先增后减。PBA 的接触角为 91°，在添加 15% 的 Al₂O₃-ZrO₂ 复合填料后，接触角变化不大；当填料添加

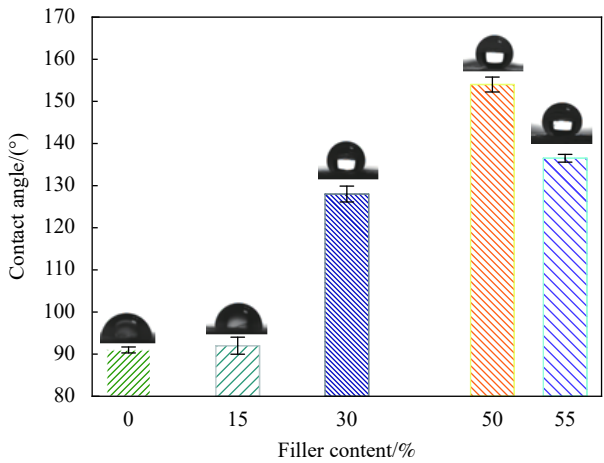


图 1 质量比 Al₂O₃ : ZrO₂ 质量比为 1 : 1 条件下不同填料添加量对 Al₂O₃-ZrO₂/PBA 复合涂层的接触角
Fig. 1 Contact angles of Al₂O₃-ZrO₂/PBA composite coatings with different filler contents at mass ratio Al₂O₃ : ZrO₂=1 : 1

量为 30% 时，接触角快速升到 128°；当添加量为 50% 时，涂层接触角为 154°，达到超疏水效果；当继续增加填料量到 55%，涂层接触角降低到 136°。这可能是当微纳米填料添加量<50% 时，涂层表面的填料不足以构筑微纳米分级结构，难以产生足够的气穴而获得超疏水效果；而当填料质量比>50% 时，涂层表面的填料过多，容易产生填料团聚，导致气穴减少，且有限的 PBA 树脂基料无法为过多的微纳米填料提供低表面能，导致涂层疏水性降低。

在填料添加量为 50% 时，进一步考察了填料中 Al₂O₃-ZrO₂ 质量比对涂层接触角的影响。图 2 为不同 Al₂O₃/ZrO₂ 质量比的涂层表面微观形貌及接触角，并给出了涂层表面的元素组成及分布。可知，纯 PBA 表面光滑平整，局部出现凹坑但未形成孔洞缺陷；当 Al₂O₃ : ZrO₂ 质量比为 1 : 2 时，用高倍 SEM 观察表面时，由于涂层导电性差，出现局部放电现象，但仍可以清晰看出表面有微米级块状颗粒堆积；当 Al₂O₃ : ZrO₂ 质量比为 2 : 1 时，表面以纳米级颗粒为主，少量微米级块状颗粒；当 Al₂O₃ : ZrO₂ 质量比降为 1 : 1 时，表面以微米级和纳米级颗粒弥散分布为主。将图 2(d) 放大 20 000 倍观察，见图 2(e)，可见微米颗粒间出现大量纳米颗粒，组成了典型的微纳米分级结构。通过对该区域进行元素面扫描，如图 2(e)~2(i) 所示，可见主要存在 Zr、Al、O、N 等，且 Al 元素分布最弥散，这与 Al₂O₃ 颗粒的纳米尺寸有关，N 元素则来自于 PBA，说明 Al₂O₃-ZrO₂ 微纳米填料与 PBA 已形成有效掺杂。根据表面微纳米结构与宏观的疏水性之间的构-效关系可知，当 Al₂O₃ : ZrO₂ 质量比为 1 : 2 时，微米级的块状颗粒形成的气穴较少，接触角在三者中最小；而当 Al₂O₃ : ZrO₂ 质量比为 2 : 1 时，接触角达到 147°，接近超疏水状态，但过多的纳米颗粒导致形成的气穴不稳定而限制了其疏水性；而当 Al₂O₃ : ZrO₂ 质量比为 1 : 1 时，表面形成微纳米分级结构，进而形成较多稳定的气穴^[24]，使接触角达到 154°，宏观上表现出超疏水性。

2.2 三维超疏水 Al₂O₃-ZrO₂/PBA 涂层的摩擦磨损性能

摩擦系数是摩擦学研究中重要的物理量，与接触表面的粗糙度有关，而与接触面积无关。图 3 为不同填料添加量复合涂层的摩擦系数随时间的变化曲线，进一步对比了 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA

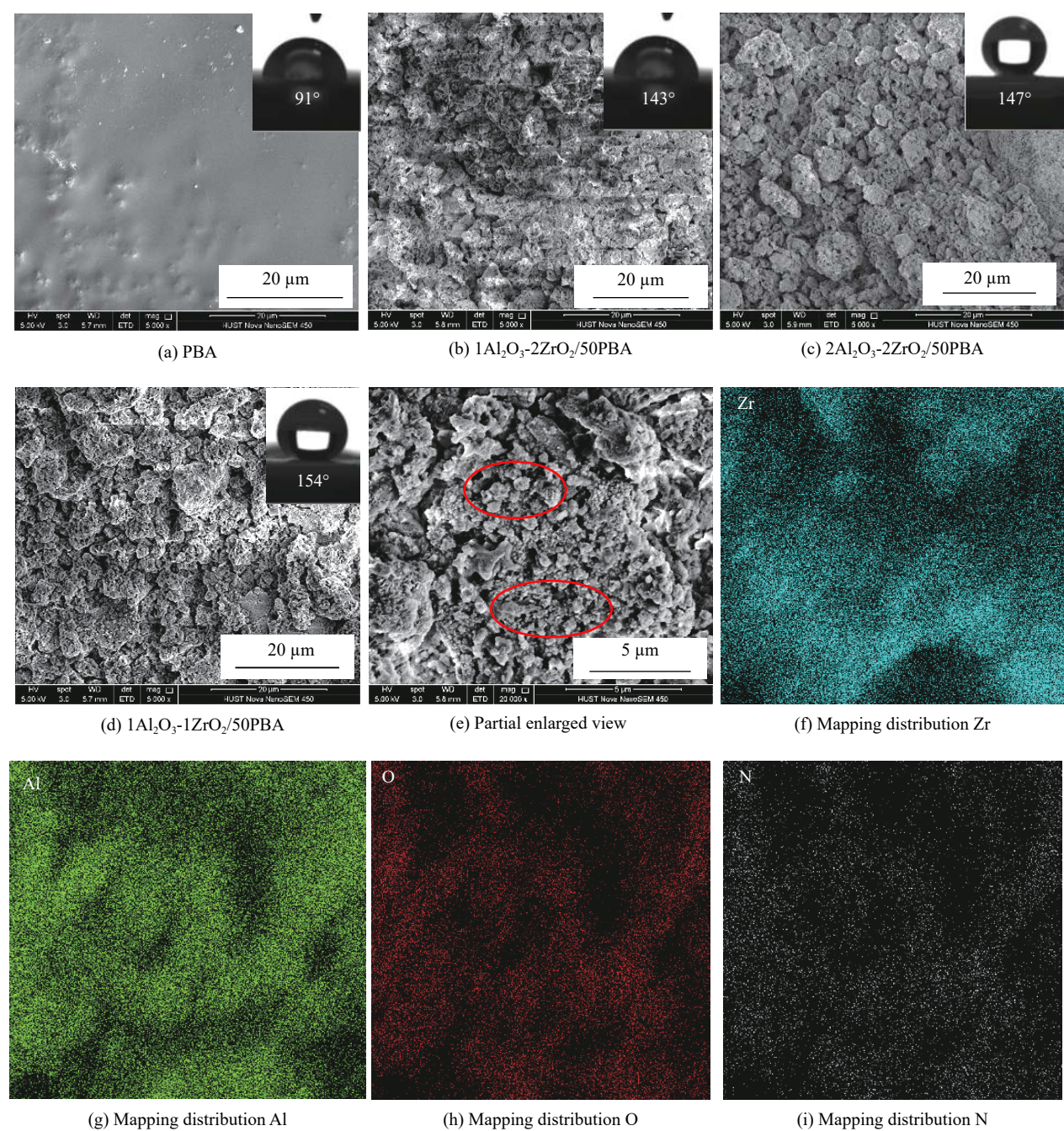


图2 填料含量为50%、不同 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 质量比时 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{PBA}$ 复合涂层的微观形貌、元素分布和接触角变化

Fig. 2 Micromorphologies, element distributions and contact angle of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{PBA}$ composite coatings with different mass ratios of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ at 50% filler content

涂层在干燥和去离子水中的摩擦系数，并对原始曲线进行同参数 Savitzky-Golay 平滑去噪 (见粗实线)。可知，各涂层摩擦系数均存在上升和稳定两个阶段，且填料质量分数越高，涂层摩擦系数越大。对于 PBA 涂层，摩擦系数在摩擦 105 s 后稳定在 0.43；而 $1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{ZrO}_2/15\text{PBA}$ 涂层在摩擦 60 s 后开始稳定，最终稳定在 0.58；对于 $1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$

$1\text{ZrO}_2/30\text{PBA}$ 涂层，摩擦系数快速上升，在 30 s 后稳定在 0.65； $1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{ZrO}_2/50\text{PBA}$ 涂层摩擦系数的变化较为特殊，先在 30 s 快速上升至峰值 0.82，后缓慢下降，最终摩擦系数稳定在 0.72，而在去离子水中进行测试时， $1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{ZrO}_2/50\text{PBA}$ 涂层摩擦系数的变化趋势与 $1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{ZrO}_2/30\text{PBA}$ 涂层类似，且噪声振幅更低，最终摩擦系数稳定

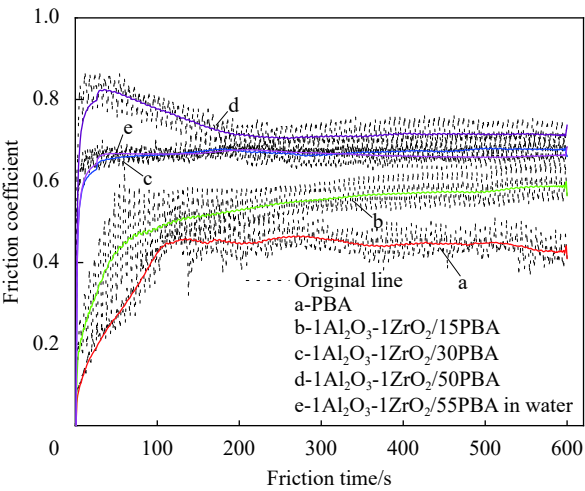


图3 Al₂O₃ : ZrO₂ 质量比为 1 : 1 时不同填料添加量对 Al₂O₃-ZrO₂/PBA 复合涂层摩擦系数的影响

Fig. 3 Friction coefficients of Al₂O₃-ZrO₂/PBA composite coatings with different filler contents at mass ratio Al₂O₃ : ZrO₂=1 : 1

在 0.64。为了定性表征涂层表面的粗糙度，用体式显微镜测量涂层表面的高度差，高度差越大则表面越粗糙，结果如表 2 所示，可见随着填料质量比增加，表面高度差也随之增大。PBA 的表面高度差为 1.08 μm，与图 2(a) 结果吻合；当填料添加量为 50% 时，1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层的高度差值达到 69.61 μm。据此可知 PBA 表面光滑平整，摩擦阻力较小，因而摩擦系数最小。随着 Al₂O₃/ZrO₂ 微纳米硬质填料含量增加，表面粗糙度随之增加，剥离的硬质颗粒能够粘附到摩擦副表面，抑制了摩擦转移膜的滑动，从而增大了摩擦系数。对于 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层，表面裸露出大量的微纳米硬质颗粒，初期摩擦阻力最大，短时间内达到峰值，而后硬质颗粒被逐渐磨平，粗糙度逐渐降低，摩擦系数也随之缓慢下降并最终稳定^[25]；而当在水中进行摩擦测试时，涂层表面与摩擦副

表 2 Al₂O₃ : ZrO₂ 质量比为 1 : 1 时不同填料添加量 Al₂O₃-ZrO₂/PBA 复合涂层表面的高度差

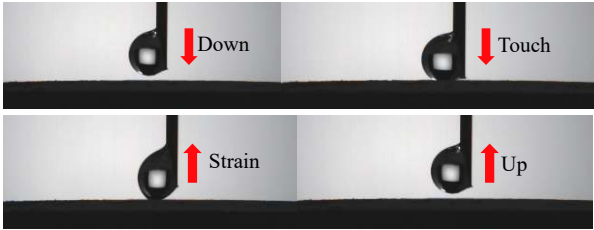
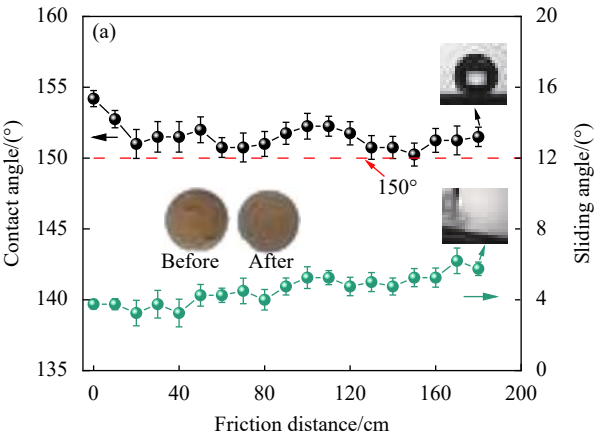
Table 2 Height differences of Al₂O₃-ZrO₂/PBA composite coatings with different filler contents at mass ratio Al₂O₃ : ZrO₂=1 : 1

	PBA	1Al ₂ O ₃ -1ZrO ₂ /15PBA	1Al ₂ O ₃ -1ZrO ₂ /30PBA	1Al ₂ O ₃ -1ZrO ₂ /50PBA
Height difference of coating surface/μm	1.08±0.3	3.71±1.1	31.68±1.2	69.61±0.8

Note: Height difference—Value between the highest and the lowest points of coating surface.

之间形成水膜，减少了两者之间的实际接触面积且可以起到润滑作用^[26]，因此与干燥摩擦条件相比，1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层在水中的摩擦系数降低。

由 2.1 节结果可知，1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层表现出超疏水特性。因此后续主要针对 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层进行砂纸摩擦测试，图 4(a) 为经过不同摩擦距离后涂层表面接触角的变化，可见在整个摩擦过程中接触角先下降后水平波动，但涂层表面接触角均超过 150°，滚动角小于 7°，呈现出良好的超疏水状态。摩擦 180 cm 后的试样宏观形貌可看出明显划痕，相较于原始涂层更平整。为了定性描述水滴在涂层表面的黏附力大小，用接触角测量仪记录了水滴在经过 180 cm 摩擦后的涂层表面先接触后分离的动态过程，可以看到测试针头将水滴下压到涂层表面后再上升针头，水滴随针头一起上升并发生轻微拉伸变形，直到完全脱离涂层表面，说明在经过 180 cm 的摩擦后，涂层表面对液滴的黏附力依旧很小，表现出良好的 Cassie 状态^[27]，与滚动角结果相吻合。表 3 为经不同摩擦距离后的涂层剩余厚度值，可见在摩



(b) Images of water droplet adhesive force test

图 4 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层接触角随摩擦距离的变化及在 180 cm 摩擦走长后水滴在涂层表面的附着力测试过程

Fig. 4 Contact angle evolution of 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA coating versus friction distance and the process of water droplet adhesive force test after suffering 180 cm friction distance

表 3 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层厚度在不同摩擦走长后的
涂层剩余厚度

Friction distance/cm	0	60	120	180
Coating thickness/ μm	280 $\pm$ 10	202 $\pm$ 10	126 $\pm$ 10	32 $\pm$ 10

擦过程中涂层厚度从初始值 280 μm 逐步减薄至 32 μm 。结合图 4(a) 可知，涂层不仅表面表现出超疏水特性，表面磨损后暴露出的本体依旧维持超疏水性，表明 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层整体上表现出三维连续的超疏水特性。这是由于涂层表面的 Al₂O₃/ZrO₂ 微纳米结构和低表面能的 PBA 的协同作用，可以有效捕捉和储存空气，抑制水滴与涂层表面的直接接触和水分渗入。

为了进一步探究不同载荷下 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层的质量损失，分别向涂层试样施加 2.83 kPa、5.66 kPa、11.32 kPa 载荷后进行摩擦测试，图 5 为不同载荷下涂层的质量损失 M 与载荷和摩擦距离之间的关系。可见在固定载荷下，随着摩擦距离的增加，质量损失呈线性增加；而在相同摩擦距离下，载荷越大，涂层质量损失量加速增大。为此可采用指数方程描述了涂层质量损失与载荷和摩擦距离的关系，如下式：

$$M = (Ae^{-P_L/T} + R) \times D \tag{1}$$

其中： M 为涂层质量损失 (mg)； A 为指前因子； P_L 为载荷 (kPa)； D 为摩擦距离 (cm)； T 、 R 为系数。

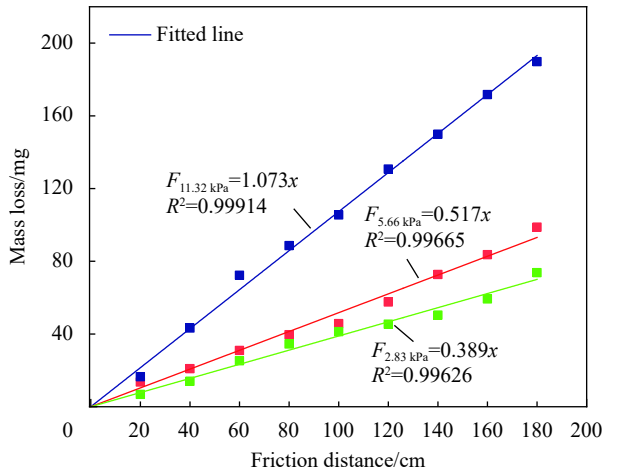


图 5 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层质量损失在不同载荷下随摩擦距离的变化及线性拟合结果

Fig. 5 Mass loss rate change of 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA coating versus friction distance and linear fitting results

图 5 显示不同载荷 P_L 下涂层质量损失 M 与摩擦距离 D 之间具有较好的线性相关性。由指数拟合结果可知式 (1) 中的 $A=0.126$ ， $T=-5.80$ ， $R=0.18$ ，即在相同摩擦距离下，随着载荷增加，磨损量呈缓慢的指数增加。根据涂层质量损失与载荷和摩擦距离的关系式，可以对三维超疏水涂层在不同载荷下的磨损寿命进行简单预测，作为耐磨涂层施工的工程参考。

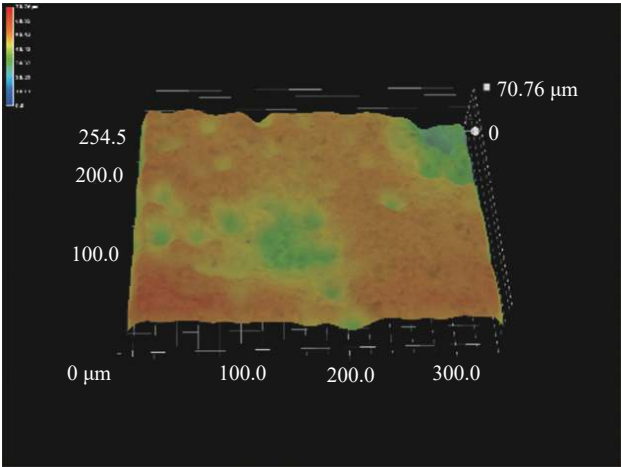
图 6 为 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层表面的原始和在不同载荷下摩擦 180 cm 后的三维形貌。可见摩擦前涂层表面的高度差达到 70.76 μm ，粗糙度较大，摩擦后涂层表面的高度差明显降低。对于载荷为 2.83 kPa 和 5.66 kPa 的摩擦表面，两者的高度差接近，均在 32 μm 左右，而载荷为 11.32 kPa 摩擦后的表面，高度差下降到 22.84 μm ，说明载荷越大磨损后涂层磨损越平整，这与式 (1) 的描述基本一致。

2.3 三维超疏水 Al₂O₃-ZrO₂/PBA 涂层的环境稳定性

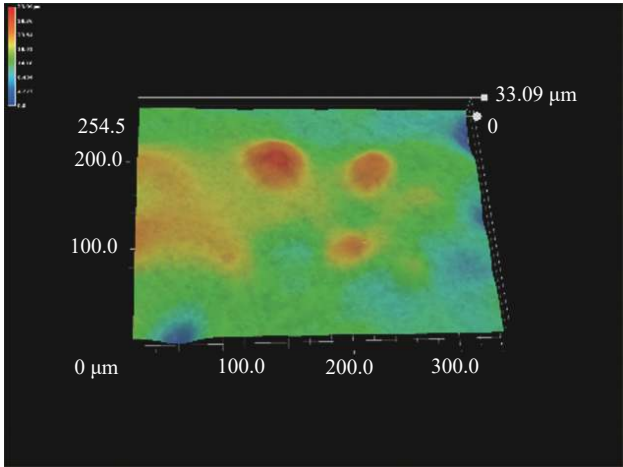
由 2.2 节可知 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层具备可自修复的超疏水特性，但超疏水涂层的环境稳定性是保证其长效服役的关键。为此，首先观察了 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层在不同温度下保温 1 h 后的表面接触角，结果如图 7 所示。在 100~300℃ 整个温度区间内，涂层接触角均在 150° 以上，说明 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层具有良好的耐热性。这是由于 PBA 的热稳定性高 (分解温度 >300℃)^[28]，而 Al₂O₃-ZrO₂ 填料是陶瓷材料，熔点均在 2 000℃ 以上。

图 8 为 PBA 超疏水涂层的酸碱耐受性，随着液滴 pH 值从 1~13 的变化，液滴在涂层表面的接触角呈先增大后减小的趋势。在强酸条件下 (pH=1)，液滴接触角为 144°；在中性条件下 (pH=7)，液滴接触角为 154°；在强碱性条件下 (pH=13)，液滴接触角为 141°。原因是 Al₂O₃ 是一种典型的两性氧化物，在强酸和强碱性条件下，Al₂O₃ 纳米填料发生轻微溶解，尤其是纳米 Al₂O₃ 颗粒，其比表面积大，更易被强酸溶液腐蚀，使涂层表面微气垫受损，宏观上表现出涂层疏水性降低。

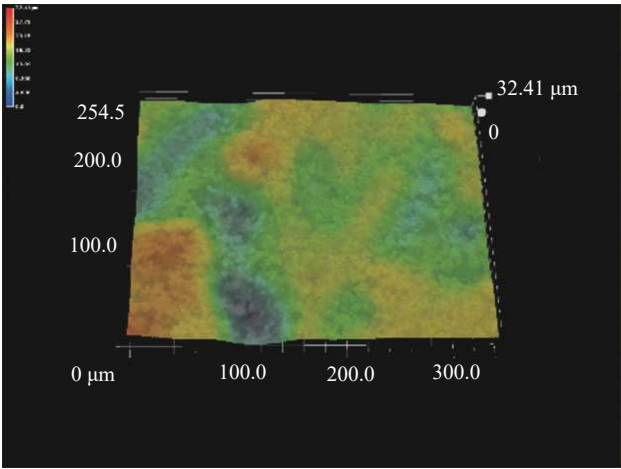
1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层的耐紫外辐射性能测试结果见图 9，随着 UV 光照时间的延长，涂层表面的接触角不断降低，从初始的 153°，到 UV 光照 30 min 后的 142°，辐照 1 h 后接触角仍在 140° 以上，说明涂层具有一定的耐紫外能力。在 60 min UV 辐照结束后，将涂层放在 320# 砂纸上，于



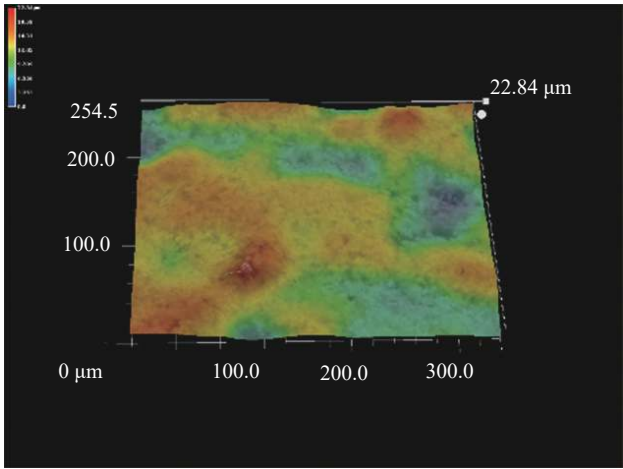
(a) Original coating surface



(b) Under 2.83 kPa load



(c) With 5.66 kPa load



(d) With 11.32 kPa load

图 6 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层初始和在不同载荷下摩擦 180 cm 后的表面三维形貌

Fig. 6 3D morphologies of original 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA coating and suffering 180 cm long friction under different loads

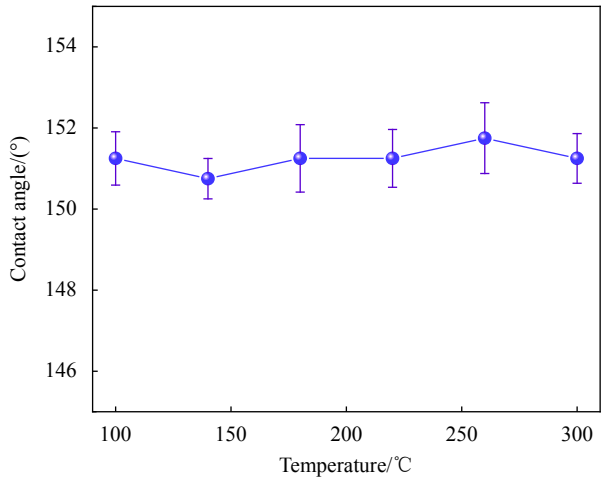


图 7 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层表面接触角随温度的变化

Fig. 7 Contact angle change of 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA coating versus temperature

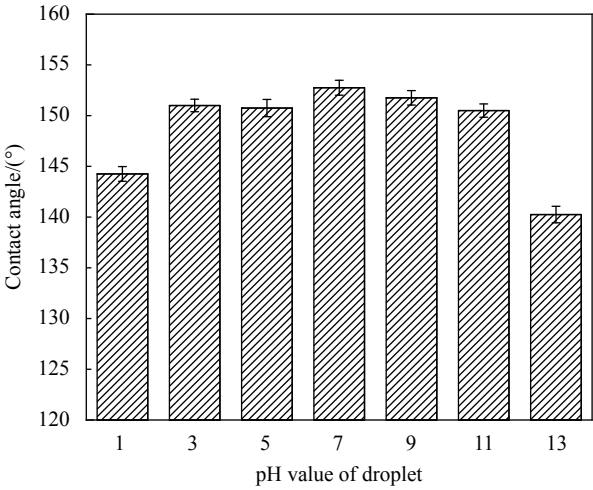


图 8 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层表面接触角随液滴 pH 值的变化

Fig. 8 Contact angle change of 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA coating versus pH value of droplet

5.66 kPa 载荷下摩擦移动 10 cm，可以看到接触角又重新上升到 151°表明该三维涂层具有较好的自修复能力。由于 PBA 在 UV 照射下会发生分子内氢键的断裂，生成分子间的苯醌结构，使表面能上升，导致涂层的表面接触角减小^[29]。但 UV 光对涂层表面的微纳米结构破坏较小，在较短时间内依旧可以保持良好的疏水性能。涂层打磨后，表面损伤层被去除，裸露出新鲜涂层依旧可以保持超疏水性，从而实现了超疏水性的快速修复，这无疑会延长三维超疏水涂层的使用寿命。

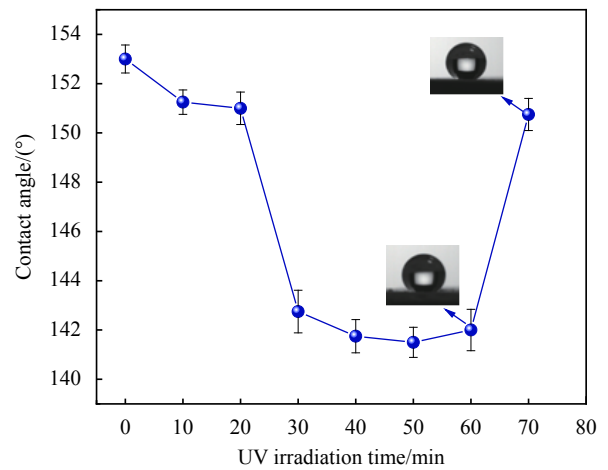


图9 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层表面接触角随 UV 辐照时间的变化及自修复展示

Fig.9 Contact angle change of 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA coating versus UV irradiation time and friction healing

2.4 三维超疏水 Al₂O₃-ZrO₂/PBA 涂层的耐蚀性能

作为防腐涂层，1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 的抗蚀性十分重要。图 10 为表面有超疏水涂层的碳钢电极在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线和电化学阻抗谱 (EIS)，其中图 10(a) 中的极化曲线采用 Tafel 拟合。计算表明：裸碳钢电极的自腐蚀电位 E_{corr} 为 -0.624 V，腐蚀电流 I_{corr} 为 80.54 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ；表面喷涂涂层后其 E_{corr} 升至 -0.385 V， I_{corr} 降至 0.398 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。可见涂层电极的自腐蚀电位显著正移，且腐蚀电流密度下降 200 倍左右，说明涂层能为碳钢基体提供良好保护。图 10(b) 为不同盐雾时间后涂层的 EIS，其中 EIS 中的低频阻抗 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 可用于评价涂层的屏蔽能力^[30]。盐雾试验前，裸钢基体在盐溶液中的 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 为 134 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，而涂层的 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 为 $1.18\times10^6\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，表明涂层将碳钢的耐蚀性提升了 4 个数量级。

经过 72 h 盐雾试验后，涂层的 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 降至

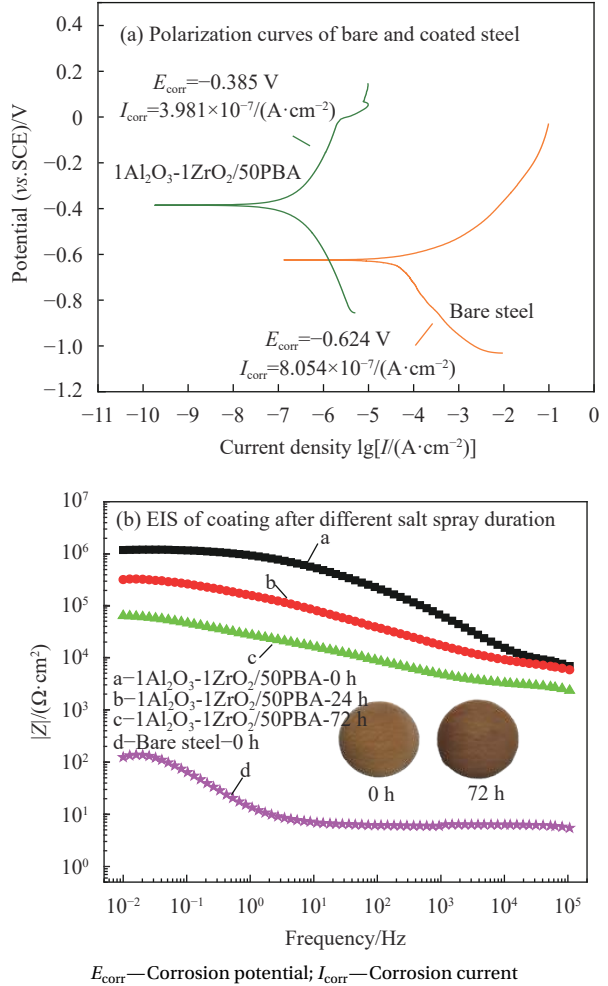


图 10 裸钢和 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层电极在 3.5wt% NaCl 溶液中的极化曲线和电化学阻抗 (不同盐雾时间)

Fig. 10 Polarization curves of bare and 1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA coated steel electrodes and EIS of coated electrode (enduring salt spraying test) in 3.5wt% NaCl solution after salt spray tests

$6.47\times10^4\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。盐雾试验前，三维超疏水涂层表面完整，微结构中储存的空气垫可有效抑制 H₂O、Cl⁻、O₂ 等腐蚀介质渗入，因而表现出良好耐蚀性^[31]。盐雾 72 h 后，盐水逐步取代微纳结构中的空气层，降低了涂层耐蚀性。此外，1Al₂O₃-1ZrO₂/50PBA 涂层中的填料质量比达到 50%，填料难以被树脂完全包裹^[32]，易形成孔洞缺陷，如图 10(b) 中涂层试样宏观形貌所示。正是通过这些缺陷，腐蚀介质可突破空气垫和超疏水涂层本体到达碳钢基体，而基体的腐蚀进一步弱化了涂层与基体的结合力。如图 11 所示，72 h 盐雾试验使涂层附着力从 3.93 MPa 下降到 3.28 MPa，这就限制了超疏水涂层的耐蚀性提升。可见三维超疏水涂层尽管具有很好的超疏水自修复能力和一定的防腐蚀效果，但由于在强腐蚀性介质中空气垫不稳定，

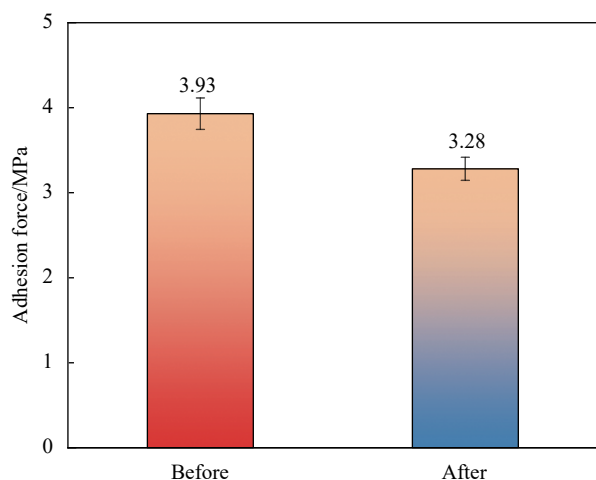


图 11 盐雾试验前后 $1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{ZrO}_2/50\text{PBA}$ 超疏水涂层的附着力

Fig. 11 Bonding strength of $1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{ZrO}_2/50\text{PBA}$ coating on mild steel before and after salt spray test

抗蚀能力不够, 后续还需进一步优化涂层的填料组成, 或通过梯度层设计, 采用高耐蚀性底漆+超疏水自修复面漆协同来提高其耐蚀性和超疏水性。

3 结论

(1) 通过优化 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 微纳米填料在聚苯并噁嗪 (PBA) 树脂中的质量比及两者的配比, 尤其当 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2 : \text{PBA}$ 质量比为 $1 : 1 : 2$ 时, 制得了一种三维超疏水耐磨涂层 $1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{ZrO}_2/50\text{PBA}$, 其水接触角达到 154° , 并具有良好的超疏水自修复能力。 $1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{ZrO}_2/50\text{PBA}$ 涂层在 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 温度区间内均表现出超疏水性, 在 pH 值 $=1\sim 13$ 范围内, 涂层表面接触角均在 140° 以上, 表现出良好的化学稳定性; 在 UV 光照 60 min 后, 尽管接触角初期有所下降, 但一直维持为 142° , 表明该涂层具有良好的环境稳定性。

(2) $1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{ZrO}_2/50\text{PBA}$ 三维超疏水涂层具有较好的抗磨性, 即使由于环境降解导致疏水性下降, 但通过服役过程中的主动或被动磨损, 该涂层可以快速修复表面的微纳米结构, 恢复超疏水性。与裸碳钢电极相比, $1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{ZrO}_2/50\text{PBA}$ 涂层保护的碳钢电极自腐蚀电流下降两个数量级, 屏蔽性能提高 4 个数量级, 表明该涂层对碳钢有一定的防腐效果。但由于在强腐蚀性介质中空气垫不稳定, 其耐蚀性还需进一步通过优化涂层填料组成来改善, 或采用高耐蚀性底漆+超疏水自修复面漆协同来提高其耐蚀性和超疏水性。

参考文献:

- [1] LI H, YU S, HAN X. Fabrication of CuO hierarchical flower-like structures with biomimetic superamphiphobic, self-cleaning and corrosion resistance properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 1443-1454.
- [2] 武壮壮, 马国佳, 崔向中, 等. 微纳结构超疏水表面的浸润性及防冰性能[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(11): 2769-2775.
WU Zhuangzhuang, MA Guojia, CUI Xiangzhong, et al. Wettability and anti-icing performance of micro-nano structure superhydrophobic surface[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(11): 2769-2775(in Chinese).
- [3] 魏倩, 林韶晖, 冯献社, 等. 超疏水石墨烯/甲醛-三聚氰胺-亚硫酸氢钠共聚物海绵的制备及其在油水分离中的应用[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(7): 1728-1736.
WEI Qian, LIN Shaohui, FENG Xianshe, et al. Synthesis of superhydrophobic graphene/formaldehyde-melamine-sodium bisulfite copolymer sponge and its application as absorbent for oil water separation[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(7): 1728-1736(in Chinese).
- [4] YAO W, LIANG W, HUANG G, et al. Superhydrophobic coatings for corrosion protection of magnesium alloys[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 52: 100-118.
- [5] KOBINA SAM E, KOBINA SAM D, LV X, et al. Recent development in the fabrication of self-healing superhydrophobic surfaces[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 531-546.
- [6] JIANG D, XIA X, HOU J, et al. Enhanced corrosion barrier of microarc-oxidized mg alloy by self-healing superhydrophobic silica coating[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 58(1): 165-178.
- [7] JIANG D, ZHOU H, WAN S, et al. Fabrication of superhydrophobic coating on magnesium alloy with improved corrosion resistance by combining micro-arc oxidation and cyclic assembly[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 339: 155-166.
- [8] BARATI DARBAND G, 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.
- [9] LU Yao, SATHASIVAM Sanjayan, SONG Jinlong, et al. Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil[J]. *Science*, 2015, 347(6226): 1132-1135.
- [10] WU B, LYU J, PENG C, et al. Inverse infusion processed hierarchical structure towards superhydrophobic coatings with ultrahigh mechanical robustness[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124066.

- [11] WANG D, SUN Q, HOKKANEN M J, et al. Design of robust superhydrophobic surfaces[J]. *Nature*, 2020, 582(7810): 55-59.
- [12] LI C, LAI H, CHENG Z, et al. Coating “nano-armor” for robust superwetting micro/nanostructure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123924.
- [13] QIAN H, XU D, DU C, et al. Dual-action smart coatings with a self-healing superhydrophobic surface and anti-corrosion properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(5): 2355-2364.
- [14] WANG Y, LIU Y, LI J, et al. Fast self-healing superhydrophobic surfaces enabled by biomimetic wax regeneration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124311.
- [15] JIANG D, XIA X, HOU J, et al. A novel coating system with self-reparable slippery surface and active corrosion inhibition for reliable protection of Mg alloy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 285-297.
- [16] QING Y, SHI S, LV C, et al. Microskeleton-nanofiller composite with mechanical super-robust superhydrophobicity against abrasion and impact[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(39): 1910665.
- [17] ZHANG X, ZHI D, SUN L, et al. Super-durable, non-fluorinated superhydrophobic free-standing items[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(2): 357-362.
- [18] LIU M, LUO Y, JIA D. Facile, solvent-free fabrication of a robust 3-dimensional continuous superhydrophobic coating with wettability control and abrasion healing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 18-28.
- [19] LIU M, LUO Y, JIA D. Fabrication of a versatile composite material with three-dimensional superhydrophobic for aquatic show[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125362.
- [20] YIN X, YU S, WANG K, et al. Fluorine-free preparation of self-healing and anti-fouling superhydrophobic Ni_3S_2 coating on 304 stainless steel[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124925.
- [21] 周长路, 辛忠. 聚苯并噁嗪功能表面的构筑、性能与应用[J]. *化学进展*, 2018, 30(1): 112-123.
- ZHOU Changlu, XIN Zhong. Fabrication, properties and applications of functional surface based on polybenzoxazine[J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(1): 112-123(in Chinese).
- [22] LI X, ZHAO S, HU W, et al. Robust superhydrophobic surface with excellent adhesive properties based on benzoxazine/epoxy/mesoporous SiO_2 [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 374-378.
- [23] LI M, LI Y, XUE F, et al. A robust and versatile superhydrophobic coating: Wear-resistance study upon sandpaper abrasion[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 738-748.
- [24] LAFUMA A, QUERE D. Superhydrophobic states[J]. *Nature Material*, 2003, 2(7): 457-460.
- [25] 杨浩, 卞达, 郭永信, 等. Al_2O_3 改性聚四氟乙烯复合涂层的摩擦磨损特性[J]. *材料保护*, 2020, 53(10): 43-46.
- YANG Hao, BIAN Da, GUO Yongxin, et al. Friction and wear characteristics of Al_2O_3 modified polytetrafluoroethylene composite coatings[J]. *Materials Protection*, 2020, 53(10): 43-46(in Chinese).
- [26] ZHOU S, LI W, ZHAO W, et al. Tribological behaviors of polyimide composite films enhanced with fluorographene[J]. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 580: 123707.
- [27] WANG F, PI J, SONG F, et al. A superhydrophobic coating to create multi-functional materials with mechanical/chemical/physical robustness[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122539.
- [28] HU W, HUANG J, ZHANG X, et al. A mechanically robust and reversibly wettable benzoxazine/epoxy/mesoporous TiO_2 coating for oil/water separation[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 507: 145168.
- [29] MACKO J A, ISHIDA H. Structural effects of phenols on the photooxidative degradation of polybenzoxazines[J]. *Polymer*, 2001, 42: 227-240.
- [30] CAO X, HUANG F, HUANG C, et al. Preparation of graphene nanoplate added zinc-rich epoxy coatings for enhanced sacrificial anode-based corrosion protection[J]. *Corrosion Science*, 2019, 159: 108120.
- [31] ZANG D, ZHU R, ZHANG W, et al. Corrosion-resistant superhydrophobic coatings on Mg alloy surfaces inspired by lotus seedpod[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(8): 1605446.
- [32] ELZAABALAWY A, MEGUID S A. Development of novel superhydrophobic coatings using siloxane-modified epoxy nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125403.