

SiO₂/凹凸棒土复合材料自修复超疏水涂层的制备与性能

鲁滇滇 蔡俊豪 唐超

Preparation and properties of SiO₂/attapulgite composite self-healing superhydrophobic coating

LU Zhenzhen, CAI Junhao, TANG Chao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210916.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

V-N-TiO₂/凹凸棒土和V-N-TiO₂/玻璃珠复合材料的吸附及光催化性能

Adsorption and photocatalytic properties of V-N-TiO₂/attapulgite and V-N-TiO₂/glass beads composites

复合材料学报. 2019, 36(3): 693–700 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180704.001>

SiC/Al复合材料超疏水表面的制备

Preparation of superhydrophobic surface based on SiC/Al composite

复合材料学报. 2017, 34(1): 129–134 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160329.001>

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): 3866–3876 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210916.002>

改性凹凸棒土吸附剂去除水中的Cr(VI)

Removal of Cr(VI) from water by modified attapulgite adsorbent

复合材料学报. 2020, 37(8): 2029–2035 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200103.001>

改性凹凸棒土-氧化石墨烯/环氧树脂复合材料的力学性能和热电性能

Mechanical, thermal and dielectric properties of modified attapulgite-graphene oxide/epoxy composites

复合材料学报. 2020, 37(5): 1056–1062 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190918.002>

自清洁、防雾聚氨酯-SiO₂复合超亲水透明涂层的制备与表征

Preparation and characterization of polyurethane-SiO₂ composite super-hydrophilic transparent coating with self-cleaning and anti-fog

复合材料学报. 2020, 37(1): 191–197 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190505.004>



DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210916.002

SiO₂/凹凸棒土复合材料自修复超疏水涂层的制备与性能



分享本文

鲁湊湊*, 蔡俊豪, 唐超

(重庆交通大学 土木工程学院, 重庆 400074)

摘要: 在过去的几十年中, 超疏水表面由于其特殊的性能而受到极为广泛的关注, 但是在室外应用中, 受环境中各种因素的影响, 大多数超疏水表面很轻易会失去其超疏水性。采用简单的两步浸涂法制备得到一种表面坚固的可修复超疏水涂层。以聚硅氧烷与无水乙醇混合制得涂层底层; 中性硅酮玻璃胶、纳米 SiO₂、微米级凹凸棒土 (ATP) 粉末以及聚硅氧烷共混制得涂层面层。利用扫描电子显微镜 (SEM)、接触角测量仪、傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对涂层的微观形貌、润湿性、分子结构进行表征。确定了中性硅酮玻璃胶的最佳用量, 考察了涂层的耐磨性能、自清洁性能以及机械磨损与酸碱环境下的自修复性能。结果表明: 中性硅酮玻璃胶添加量在质量分数为 1wt% 时涂层疏水能力最佳, 水接触角达到 153.5°±1.5°。在 50 g 砝码 (1.03 kPa) 下经过 360 cm 的机械磨损, 涂层仍具备 140° 以上的水接触角。并且涂层在受到一定程度的机械磨损或是酸碱破坏后, 都可以通过高温加热实现涂层超疏水性能的修复, 此外涂层还具备一定的耐水稳定性以及优异的自清洁能力。

关键词: 超疏水; 自清洁; 自修复; 硅酮胶; 凹凸棒土; 纳米 SiO₂

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2022)07-3441-10

Preparation and properties of SiO₂/attapulgite composite self-healing superhydrophobic coating

LU Zhenzhen*, CAI Junhao, TANG Chao

(School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: In the past few decades, superhydrophobic surfaces have received extensive attention due to their special properties. However, in outdoor applications, most superhydrophobic surfaces easily lose their superhydrophobicity due to various factors in the environment. A simple two-step dip-coating method is used to prepare a strong and repairable superhydrophobic coating. In the first step, the coating's bottom layer was prepared by mixing polysiloxane with absolute ethanol. For the second step, neutral silicone glass glue was mixed with silicon dioxide nanoparticles, micron attapulgite powder (ATP) and polysiloxane to create the coating's upper layer. Scanning electron microscopy (SEM), contact angle measuring instrument, and fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to determine the microscopic morphology, wettability and molecular structure of the coating. Furthermore, the optimal amount of neutral silicone glass glue was specified while at the same time the coating's self-healing ability was observed under mechanical abrasion and in an acid-based environment. The results show that the hydrophobicity of the coating reaches the optimum when the amount of neutral silicone glass glue is 1% and the water contact angle reaches 153.5°±1.5°. In this way, the coating is able to maintain a water contact angle of over 140° even when 360 cm of mechanical wear with a weight of 50 g (1.03 kPa) is placed on it. In addition, after the coating has endured a certain amount of mechanical abrasion and acid-base damage, the superhydrophobic properties

收稿日期: 2021-07-06; 修回日期: 2021-08-18; 录用日期: 2021-08-27; 网络首发时间: 2021-09-16 16:16:53

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210916.002>

基金项目: 重庆市技术创新与应用发展专项面上项目 (cstc2019jscx-msxmX0209)

通信作者: 鲁湊湊, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为超疏水表面制备 E-mail: luzz@foxmail.com

引用格式: 鲁湊湊, 蔡俊豪, 唐超. SiO₂/凹凸棒土复合材料自修复超疏水涂层的制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(7): 3441-3450.

LU Zhenzhen, CAI Junhao, TANG Chao. Preparation and properties of SiO₂/attapulgite composite self-healing superhydrophobic coating[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(7): 3441-3450(in Chinese).

of the coating can be repaired by high-temperature heating. The coating also provides a certain water resistance-stability and an excellent self-cleaning ability.

Keywords: superhydrophobic; self-cleaning; self-repairing; silicone glue; attapulgitic; nano SiO₂

超疏水表面是指水接触角(WCA)大于150°且滑动角(SA)小于10°的表面。在20世纪70年代,德国植物学分类科学家威廉·巴特洛特首次基于“荷叶效应”发现了超疏水表面,并阐明不均匀的表面粗糙度、减少的颗粒粘附力和拒水能力是许多生物表面自清洁机制中的关键^[1]。在此基础上人们通过模板法^[2-3]、刻蚀法^[4-5]、溶胶-凝胶法^[6-7]、浸涂法^[8-9]等方法构造出了一系列类似于“荷叶”的超疏水表面,这些表面所具备的自清洁、防尘、防腐蚀、抗菌等特性在工程领域^[10-11]、纺织领域^[12-13]、生物领域^[14]等众多方面都具有广阔的应用前景。然而目前绝大多数超疏水表面的应用仍受到两大方面的限制,一方面大部分超疏水表面的生产工艺较为复杂,无法进行大规模的制备生产;另一方面超疏水表面本身的耐久性欠缺,在室外应用时极易受外部环境中各类因素的影响而失去超疏水性能。因此如何通过简便有效的生产工艺制备出具有优异耐久性的超疏水表面是实现其应用的关键。

超疏水涂层的耐久性可以概括为两个方面:一是涂层是否可以抵抗可能发生的机械磨损;二是涂层在各种极端环境的影响下是否仍然能够维持它的超疏水性。长期处于外界环境影响下的涂层,其表面结构的损坏往往不可避免,为了弥补这一缺陷人们从自然界的生物得到启发——天然的超疏水植物叶片或昆虫的翅膀由于其表面不断的更新修复可以长期保持超疏水性^[15]。因此将自修复引入到超疏水涂层当中,就可以很好地解决涂层耐久性不足的问题。低表面能物质在损耗后是否能够得以补充是构造自修复型超疏水表面的关键^[16-17]。比如Chen等^[18]通过细乳液聚合合法制备出了可以储存氟烷基硅烷的微胶囊,把微胶囊、二氧化钛纳米颗粒、纳米SiO₂以及水性树脂混合,得到了具有双重刺激响应的自修复超疏水涂料。当涂层受到破坏后,微胶囊在紫外光的照射下或者在pH=1的强酸环境刺激下可以释放出储存的氟烷基硅烷,重新为表面补充低表面能物质,实现涂层超疏水性能的修复。再如Sahoo等^[19]通过喷涂聚二甲基硅氧烷与樟脑灰的复合溶液同样得到了可修复的超疏水涂层,当表面在经过浓硝酸(HNO₃)或是氧(O₂)离子刻蚀破坏后,可以通过加热使聚二甲基硅氧烷/樟脑灰聚合物链分子发生旋

转和运动,在加热后较低表面能链会暴露于表面,从而重新为表面提供所需的低表面能。此外Puretskiy等^[20]通过高温混合疏水化全氟化蜡与经3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)改性的SiO₂粒子,也得到了类似的自修复涂层。虽然目前已有的自修复涂层在许多方面都展现出了较好的自修复能力,但是大多数自修复技术存在以下问题:一是自修复涂层的制备技术相对繁琐;二是涂层本身的结构脆弱,并不具备良好的机械耐磨性,而优异的耐久性表面应该同时具备良好的耐磨性与自修复能力。

聚二甲基硅氧烷是一种最为常用且环保的低表面能物质同时也可以作为表面改性剂以产生自我修复的表面。中性硅酮胶是以聚二甲基硅氧烷为主要原料所制备的有机硅弹性体,能够与空气中的水汽反应,从而形成交联的三维网状结构^[21]。其主要化学成分包含了聚二甲基硅氧烷以及SiO₂的聚合物^[22],与聚二甲基硅氧烷相比中性硅酮胶具备了更好的经济性与交联能力;同时中性硅酮胶克服了酸性胶会对金属材料造成腐蚀以及会与碱性材料发生反应的特点^[23],拥有更为广泛的应用范围。因此在本研究中选用中性硅酮玻璃胶作为低表面能修饰物质,利用纳米SiO₂与凹凸棒土(ATP)粉末构建表面粗糙度,再结合聚硅氧烷作为主要粘合剂,采用简单的两步浸涂法制备得到了稳定的SiO₂/ATP超疏水涂层。首先,聚硅氧烷以及纳米SiO₂与ATP粉末所构建的坚固表面结构使涂层的机械耐磨性得到了保证;其次,中性硅酮玻璃胶在加热后其内部的低表面能分子会向表面迁移重排^[19],使涂层具有一定的自修复能力,因此所制备的超疏水涂层兼具了耐磨与自修复性能。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

纳米SiO₂(R972疏水型),德国Evonik Degussa公司;ATP粉末(煅烧5 μm),燕新矿产有限公司;中性硅酮玻璃胶,鹤山市宏华实业有限公司;聚硅氧烷(硅烷改性环氧树脂),广州市犀力化工有限公司;无水乙醇,AR,重庆川东化工(集团)有限公司;帆船牌载玻片,南通叠泰实验仪器有限

公司;去离子水,实验室自制。

1.2 制备方法

首先将 10 g 聚硅氧烷溶于 40 g 无水乙醇中,磁力搅拌 20 min 形成均匀溶液 A;然后将相应质量分数的纳米 SiO₂、ATP 粉末、聚硅氧烷溶液(质量分数分别为 Xwt%、Ywt%、Zwt%)、以及 1wt%

的中性硅酮胶混合溶于 60 g 无水乙醇中,充分搅拌 12 h 形成溶液 B;在载玻片上浸涂溶液 A,置于室温下待表面乙醇挥发后,再将上述载玻片缓慢倾斜地浸入溶液 B 中,取出载玻片待表面乙醇挥发后置于 130℃ 烘箱中加热 24 h 即可。SiO₂/ATP 超疏水涂层的制备流程图如图 1 所示。

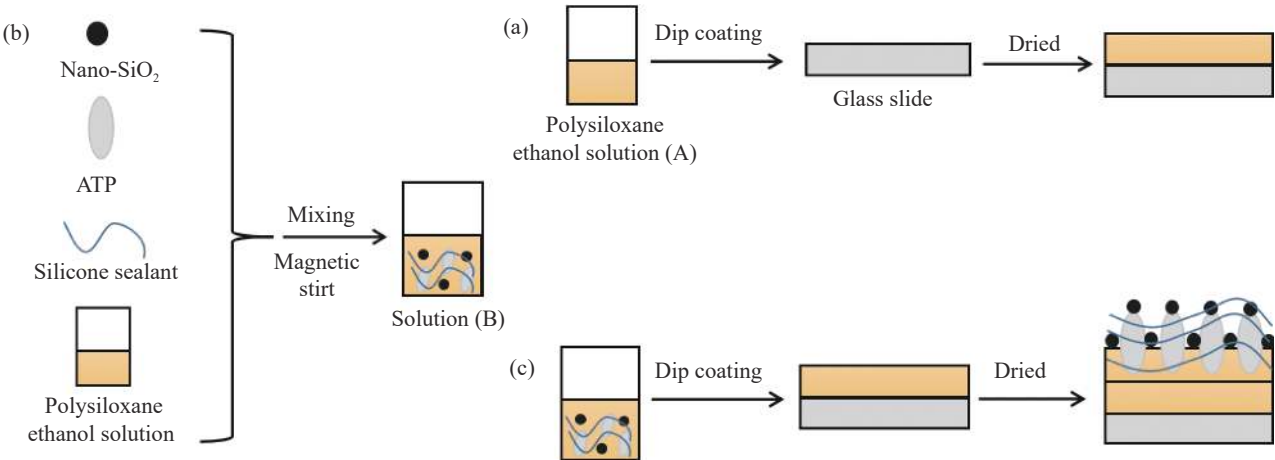


图 1 SiO₂/凹凸棒土 (ATP) 超疏水涂层制备流程图: (a) 底层的制备; (b) SiO₂/ATP 超疏水溶液的制备; (c) 表层的制备

Fig. 1 SiO₂/attapulgite powder (ATP) superhydrophobic coating preparation process: (a) Preparation of the bottom layer; (b) Preparation of SiO₂/ATP superhydrophobic solution; (c) Preparation of the surface layer

1.3 表征和测量

利用 SU-80 型场发射扫描电子显微镜 (日本 Hitachi 公司) 对涂层表面形貌进行表征, 加速电压 3 kV, 测试前对样品进行喷金处理。利用 JC2000C1 型接触角测量仪 (上海中晨数字技术设备有限公司) 对涂层润湿性进行表征, 测量时通过微量进样器量取约 5 μL 去离子水滴在样品表面, 结果采用 5 次平行测量的平均值。利用 IR-960 型傅里叶变换红外光谱仪 (天津瑞岸科技有限公司) 表征涂层的化学结构。耐磨性测试通过砂纸磨损试验进行, 测试方法: 将样品表面与 10 μm 砂纸贴合, 放置 50 g 砝码于样品之上, 以 4~5 mm·s⁻¹ 匀速拖动样品, 采用接触角测量仪测量磨损后水接触角的变化。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂/ATP 涂层的表面形貌

通过扫描电子显微镜对含有不同中性硅酮玻璃胶的 SiO₂/ATP 涂层的表面形貌进行了分析 (如图 2 所示)。图 2(a1)~2(a2) 为未添加硅酮胶的涂层表面, 其整体呈现出堆叠的连续块状形貌。通过放大可以观察到涂层表面具备了一定微-纳结构的粗糙度, 这主要是由微米级的 ATP 颗粒与填充在

其中的纳米 SiO₂ 粒子共同构建的。在图 2(a2) 中还可以发现表面分布着许多裸露的 ATP 颗粒同时也存在着较多的粗孔隙。当硅酮胶添加量为 1wt% 时, 如图 2(b1)~2(b2) 所示, 涂层表面颗粒排列开始趋于紧密, 整体呈现出连续多孔的网状结构。在高放大倍数下可以发现添加硅酮胶后, 纳米 SiO₂ 粒子能够更加均匀的分布在以 ATP 颗粒构建的骨架结构表面, 同时还在表面形成了更多的纳米级凸起与孔隙凹槽。如图 2(c1)~2(c2) 所示当加入过量的硅酮胶, 涂层表面的颗粒发生进一步交叠, 整体形貌趋于平整。在高放大倍数下, 表面颗粒呈现出不均匀的分布规律, 部分凸起处的面积增大, 而孔隙凹槽数量减少, 导致涂层表面整体的粗糙程度下降。由此可知不同硅酮胶的用量在一定程度上会影响涂层表面形貌的构成, 随着硅酮胶用量的从少到多, 纳米 SiO₂ 粒子在表面的分布也从稀疏趋向于密集, 然而过多过少的用量都会造成其分布的不均匀性, 对其疏水能力造成影响。Cassie-Baxter^[24] 模型很好地对这一现象作出了解释, 当液体与固体表面接触时由于表面的孔隙凹槽内截有空气, 水无法渗透到凹槽内部, 因此会在表面凹陷处形成一个“空气垫”, 当孔隙凹槽在表面所占的面积百分比越大, 表面

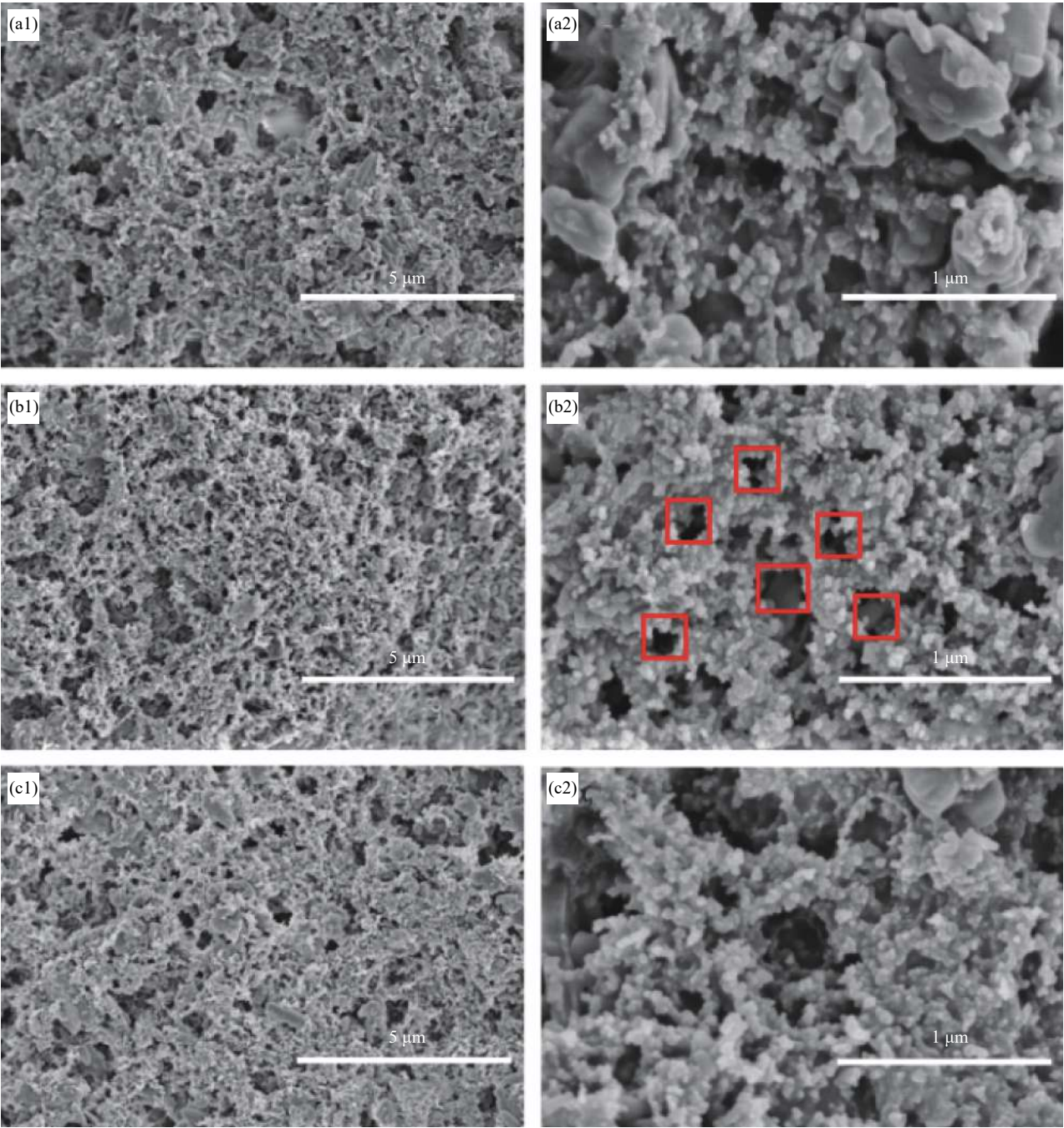


图2 不同中性硅酮玻璃胶含量下 SiO₂/ATP 涂层的 SEM 图像, 5 μm 放大倍数下中性硅酮玻璃胶的含量: (a1) 0wt%; (b1) 1wt%; (c1) 2wt%; 1 μm 放大倍数下中性硅酮玻璃胶的含量: (a2) 0wt%; (b2) 1wt%; (c2) 2wt%

Fig. 2 SEM images of different neutral silicone glass glue contents of SiO₂/ATP coating: Under 5 μm magnification: (a1) 0wt%; (b1) 1wt%; (c1) 2wt%; Under 1 μm magnification: (a2) 0wt%; (b2) 1wt%; (c2) 2wt%

所体现出来的疏水能力就越强。因此在适量硅酮胶含量下所形成的连续多孔网状结构最有利于超疏水表面的构造。

2.2 润湿性分析

表1 进一步通过涂层的静态接触角对含有不同质量分数硅酮胶的涂层进行了润湿性对比。未添加硅酮胶的涂层其静态接触角大小在 147.99°左

右; 添加了硅酮胶的涂层在加热固化后, 涂层的静态接触角明显上升。这是因为硅酮胶的成分中所含有的聚二甲基硅氧烷, 是一种较为常见的低表面能物质, 随着硅酮胶含量的增大, 颗粒与颗粒之间的粗孔隙逐渐被填充, 更多的硅酮胶开始覆盖于涂层的表面, 涂层开始具备超疏水性能。而当硅酮胶的添加量达到 1wt% 时, 涂层静态接

表 1 不同质量分数中性硅酮胶对 SiO₂/ATP 涂层水接触角的影响

Table 1 The influence of different mass fractions of neutral silicone glue on the water contact angle of SiO₂/ATP coating

Silicone glue content	0wt%	0.5wt%	1wt%	1.5wt%	2wt%
Water drop photo					
Contact angle/(°)	147.99±0.5	149.49±1.5	153.49±1.5	152.49±1.5	151.99±1.5

触角达到最佳为 153.49°; 继续增大用量静态接触角则呈现出下降趋势。这是因为, 当硅酮胶含量过大时, 大量微米级结构在包覆表面颗粒的同时也填充了涂层的孔隙导致涂层表面整体的粗糙程度下降, 反而影响了涂层的疏水性能。

超疏水涂层的润湿性还可以通过涂层的自清洁性能来反映。如图 3 所示, 将碳粉放置在只略微倾斜的超疏水玻璃样品表面, 将水滴通过注射器缓慢滴落。可以发现当水滴接触到样品表面上的碳粉时, 由于超疏水表面拥有比水珠表面更低的表面能, 碳粉被迅速吸附在水珠表面并随之滚落, 如图 3(b)~3(d) 所示。持续滴落水滴, 表面的碳粉很容易就被水珠带走, 直至全部清理, 说明涂层具备了优异的自清洁性能。

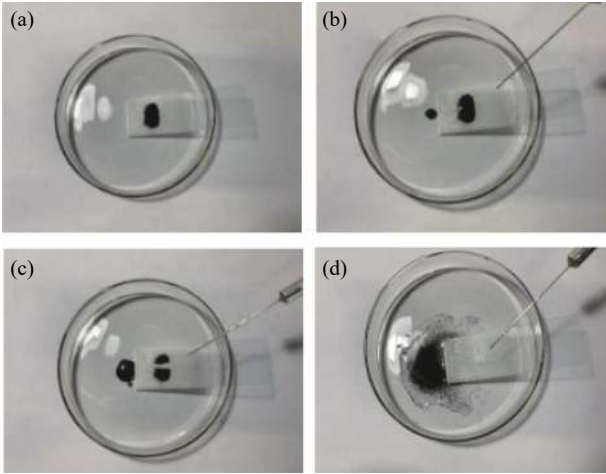
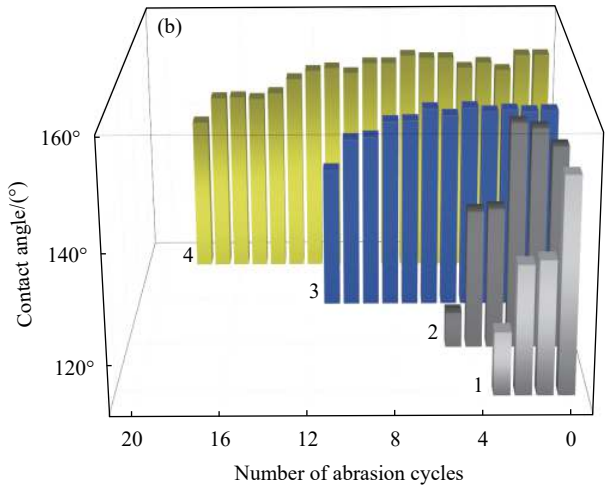
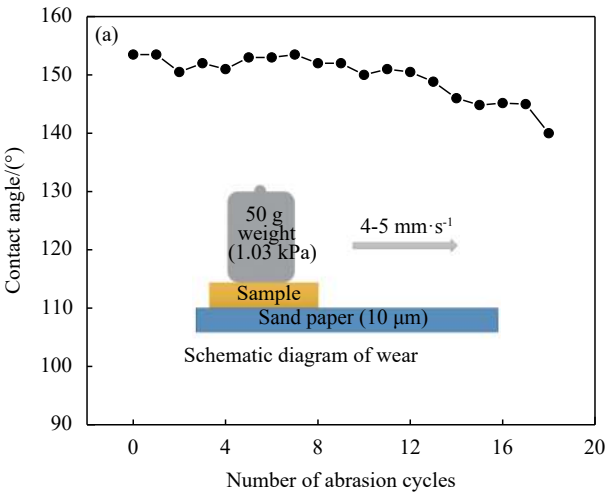


图 3 SiO₂/ATP 超疏水涂层的自清洁效应

Fig. 3 Self-cleaning effect of SiO₂/ATP superhydrophobic coating

2.3 耐磨性

超疏水涂层的耐磨性作为涂层耐久性的一部分是实现涂层实际应用的关键。本文通过传统的砂纸磨损实验对涂层的耐磨性能进行了测试, 如图 4(a) 示意图所示: 首先将超疏水样品表面与 10 μm 砂纸贴合, 然后将 50 g 砝码 (相应压强为 1.03 kPa) 放置在样品上, 匀速拖动样品以 20 cm



1—SiO₂; 2—SiO₂ with attapulgite; 3—SiO₂ with attapulgite and polysiloxane; 4—SiO₂ with attapulgite, polysiloxane and silicone glue

图 4 (a) SiO₂/ATP 超疏水涂层水接触角随磨损周期的变化规律; (b) 不同表层构造的涂层水接触角随磨损周期的变化规律

Fig. 4 (a) Change of water contact angle of SiO₂/ATP superhydrophobic coating with abrasion cycles; (b) Variation of water contact angle of different coatings with wear cycles:

为一个循环周期进行记录, 研究了超疏水涂层静态接触角随磨损周期的变化关系。图 4(a) 曲线表明超疏水涂层在经历 12 个磨损周期 (240 cm) 后, 水接触角依旧能够保持在 150°以上, 并且在 18 个周期 (360 cm) 后仍然具备 140°的高疏水角, 说明

该涂层具备了优异的耐磨性能。

在这里还通过另外三组不同表层构造的涂层作为对照，对 SiO₂/ATP 超疏水涂层的耐磨机制进行了分析。如图 4(b) 所示，表层只有 SiO₂ 的涂层 1 仅在 3 个磨损周期 (60 cm) 后，水接触角就下降到 130° 以下，完全失去了疏水性能；涂层 2 在涂层 1 的基础上增加了 ATP 粉末，耐磨效果得到了小幅度的提升，这是因为微米级的 ATP 粉末与纳米级的 SiO₂ 颗粒在表面相互交错，构成了更为耐磨的多重微-纳结构 [25-26]，但是在 5 个磨损周期 (100 cm) 后由于表层颗粒与基底的粘附力不足，ATP 粉末与纳米 SiO₂ 颗粒开始大量脱落而导致涂层水接触角迅速下降；涂层 3 在涂层 2 的基础上又进一步掺入了聚硅氧烷，聚硅氧烷作为粘合剂使表面颗粒与基底粘结成为了牢固的整体，很好地解决了涂层粘附力不足的问题。此时的涂层已经具备了初步的耐磨性能，在 10 个磨损周期 (200 cm) 后水接触角依然能够维持在 140° 以上；而涂层 4 在涂层 3 的基础上加入了中性硅酮玻璃胶，得到了最终的耐磨超疏水涂层表面，其耐磨性在一开始已经阐述。在这里中性硅酮玻璃胶对涂层耐磨性的贡献主要体现在两个方面：首先中性硅酮玻璃胶在一定程度上作为低表面能物质对涂层表面进行修饰，使得涂层在磨损过程中的水接触角整体得到了大幅度的提升；其次中性硅酮玻璃胶作为交联剂，也使得涂层整体的稳定性进一步得到了增强。因此超疏水涂层的耐磨性是表面多重微-纳结构、良好基底粘附力与良好整体稳定性的共同作用。

2.4 自修复性

2.4.1 机械磨损下的自修复性

自然界中的超疏水表面如荷叶、昆虫的翅膀等由于其本身具备的自我再生能力，可以在机械损坏后实现自我修复而时刻保持其非湿润性。优异的自修复性能同样可以延长超疏水涂层的使用寿命。因此在机械磨损的基础上进一步对涂层的自修复性能进行了研究。如图 5(a) 将上述经砂纸磨损后的超疏水涂层重新放置在 130℃ 的烘箱内加热 24 h，涂层的水接触角从磨损后的 140° 重新恢复到 151.5°，表明涂层表面磨损的低表面能物质在加热后又得到了补充。此时继续磨损使涂层水接触角再次下降，当水接触角达到 145° 以下时重复加热进行修复；即使在三次磨损循环后涂层

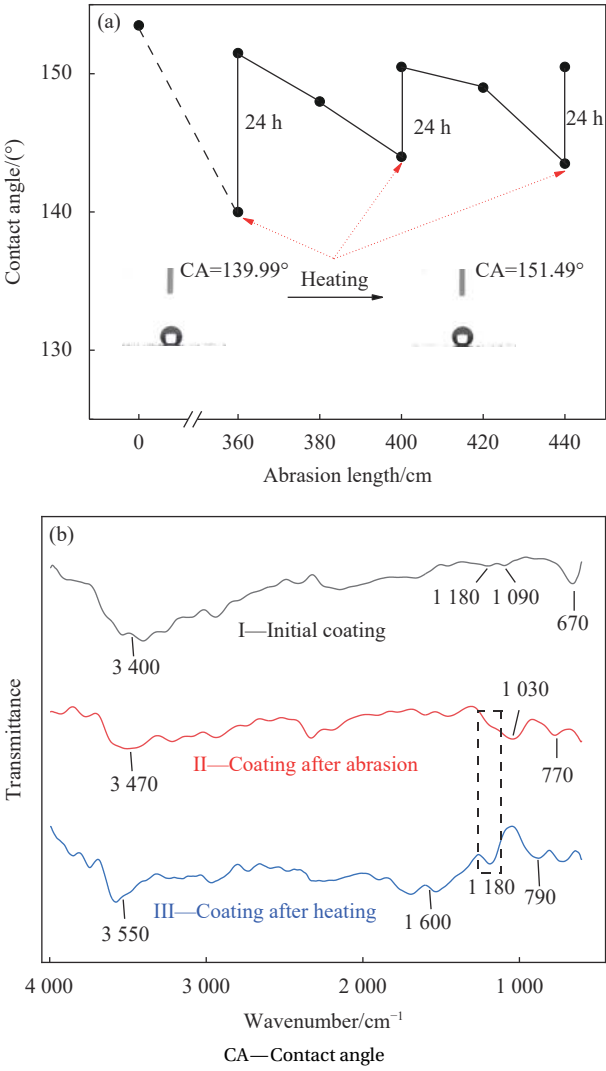


图 5 (a) 机械磨损下 SiO₂/ATP 超疏水涂层的自修复规律；
(b) SiO₂/ATP 超疏水涂层的 FTIR 图谱：初始涂层 I；
磨损后涂层 II；加热修复后涂层 III

Fig. 5 (a) Self-healing law of SiO₂/ATP superhydrophobic coating under mechanical abrasion; (b) FTIR spectra of SiO₂/ATP superhydrophobic coating: Initial coating I; Coating after abrasion II; Coating after heating repair III

的水接触角依旧可以恢复到 150° 以上。这是因为原有的表面在机械磨损后虽然遭到破坏但是却仍保留一定程度的粗糙度，通过加热，硅酮胶中所含有的低表面能分子向空气界面迁移重排，使表面重新获得了超疏水所需的低表面能。图 5(b) 分别为 SiO₂/ATP 超疏水涂层在初始、磨损以及加热修复后三种状态下的红外光谱测试结果。初始涂层的红外光谱如图 5(b) 中 I 曲线所示，在 3400 cm⁻¹ 附近的特征峰是—OH 的伸缩和弯曲振动，说明样品可能吸收了空气中的水分。在 1180 cm⁻¹ 和 670 cm⁻¹ 附近分别出现了 Si—O—Si

的伸缩振动和弯曲振动吸收峰^[27], 在 1 090 cm⁻¹附近出现的小峰属于 ATP 粉末中的 Si—OH 键^[28], 说明涂层表面仍以 Si—O—Si 为主链结构。磨损后的红外曲线如图 5(b) 中 II 曲线所示, 3 470 cm⁻¹ 处的特征峰仍为 —OH 的振动吸收峰, 此时在 1 180 cm⁻¹ 和 670 cm⁻¹ 附近的 Si—O—Si 吸收峰大幅度减弱, 而在 1 030 cm⁻¹ 处 Si—OH 键的吸收峰增强, 说明涂层在磨损后表面的疏水物质脱落, 同时裸露出更多的 ATP 骨架。加热修复后的红外光谱如图 5(b) 中 III 曲线所示, 在 3 550 cm⁻¹ 和 1 600 cm⁻¹ 附近都出现了较为明显的 —OH 振动吸收峰, 1 180 cm⁻¹ 处的 Si—O—Si 吸收峰增强, 同时在 790 cm⁻¹ 附近出现了 Si—C 的对称伸缩振动峰, 这归属于中性硅酮玻璃胶中聚二甲甲基硅氧烷的特征吸收峰^[22], 说明涂层在加热后内部的低表面能分子迁移至涂层表面并在表面生成了更多的 Si—O—Si 键。

2.4.2 酸碱环境下的自修复性

超疏水涂层在实际应用中还应该考虑极端环境对涂层稳定性的影响。如图 6(a) 所示, 酸性环境下涂层静态接触角随浸泡时间的变化情况。将 SiO₂/ATP 超疏水样品浸泡在 pH=3 的醋酸水溶液中, 每隔 10 min 对其静态接触角进行测量。结果表明浸泡后的涂层静态接触角明显下降, 超疏水性遭到破坏。然而只经过 5~10 min 的加热, 样品的超疏水性就能得到恢复。这是因为经酸化后, 涂层中的 ATP 会吸附大量的 H⁺^[29], 同时也使部分醋酸水溶液残留在了样品表面。通过加热可以加速表面酸性溶液的挥发, 从而实现涂层性能的恢复, 并且该过程可以实现至少 5 个以上的循环。碱性环境下涂层静态接触角随浸泡时间的变化情况如图 6(b) 所示, 分别将含有硅酮胶的样品与不含硅酮胶的样品浸泡在 pH=12 的 NaOH 水溶液中, 每隔 10 min 分别对它们的静态接触角进行测量。经 40 min NaOH 水溶液浸泡后, 不含硅酮胶的样品静态接触角下降至 109°, 而含有硅酮胶的样品静态接触角虽然下降, 但是仍保持了 134° 的疏水角, 说明硅酮胶的加入在一定程度上减缓了碱性溶液对涂层的破坏。此时将两组样品取出, 用去离子水对表面简单清理后放置于 130℃ 的烘箱中加热, 经过 3 h 的加热后, 含硅酮胶的样品静态接触角逐渐恢复至 150.5°, 不含硅酮胶的样品在表面完全干燥后静态接触角有一定的回升, 最后保持在 133° 附近。涂层在碱性环境下被破坏是因

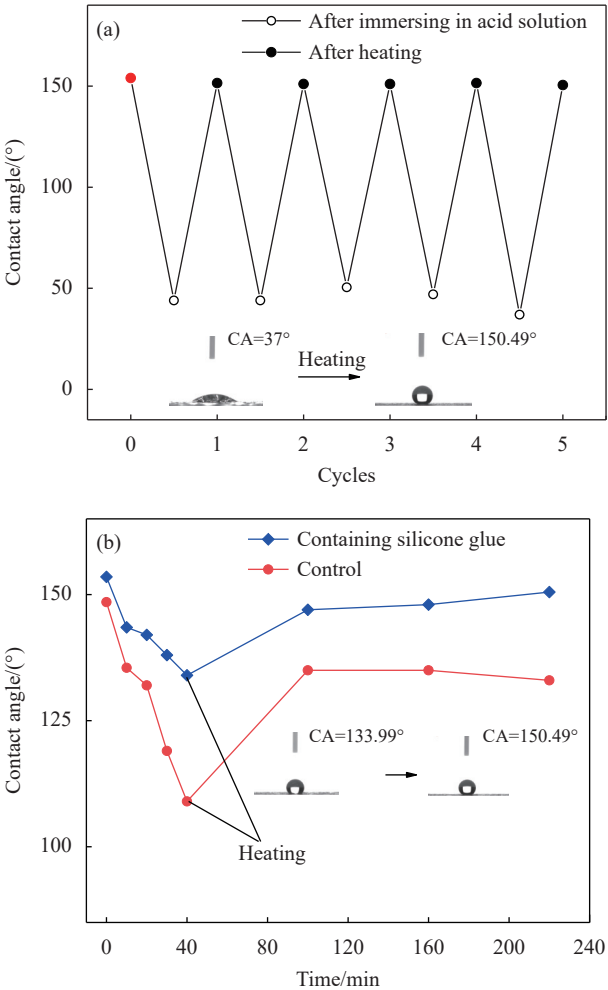


图 6 (a) 酸性环境下 SiO₂/ATP 超疏水涂层的修复规律; (b) 碱性环境下 SiO₂/ATP 超疏水涂层的修复规律

Fig. 6 (a) Repair law of SiO₂/ATP superhydrophobic coating in an acidic environment; (b) The repair law of SiO₂/ATP superhydrophobic coating in an alkaline environment

为碱性溶液会与涂层表面的二氧化硅反应, 导致涂层表面的低表面能物质被破坏。在 3 h 的高温加热后, 含有硅酮胶的样品在其内部低表面能物质的迁移下重新组织降低了表面能。说明该涂层还具备碱性环境下的自修复能力。

2.4.3 自修复机制分析

超疏水表面的实现通常都需要满足两个条件: 一是表面要具备足够的粗糙度; 二是表面要有足够低的表面能。同理超疏水涂层的修复同样基于这两个方面: 一方面由 ATP 粉末、纳米 SiO₂ 颗粒, 以及聚硅氧烷所构造形成的坚固的多重骨架结构为超疏水涂层的粗糙度提供了保障; 另一方面以 α,ω-二羟基聚二甲甲基硅氧烷为主要成分的硅酮胶进一步为涂层提供了所需的低表面能修复物质,

在高温加热的驱动下能够促使疏水性 C—H 链向涂层表面的迁移与聚集^[30-31]。因此当涂层表面结构受到损坏时，通过加热使涂层内部的中性硅酮胶进一步固化，同时部分硅氧烷会向表面挥发释放，而含有的聚二甲基硅氧烷聚合链分子则会发生旋转和运动^[19]，使低表面能链重新暴露于表面，结合涂层原有的骨架结构使涂层的超疏水性能得到恢复。SiO₂/ATP 超疏水涂层的自修复机制如图 7 所示，当涂层处于酸碱环境下时，表层的低表面物质虽然遭到了一定程度的损坏，但是涂层表面的结构相对完整，仍然保留了足够的粗糙度。

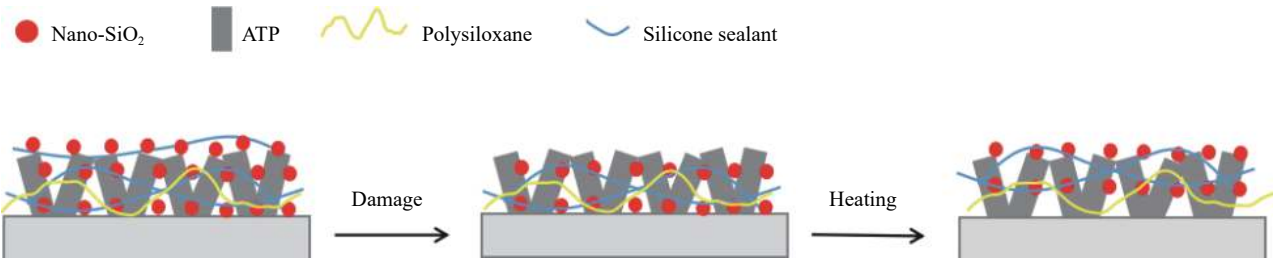


Fig. 7 Schematic diagram of the self-healing mechanism of SiO₂/ATP superhydrophobic coating

2.5 稳定性

超疏水涂层虽然具备极好的表面疏水能力，但是即使是在清水中经过长时间的浸泡也会随着表面疏水物质的脱落而造成破坏。SiO₂/ATP 超疏水涂层中的 ATP 粉末虽然极好的构造了表面的粗糙结构，然而棒土相应的特性也在一定程度上削弱了涂层的耐水能力，因此还应该对涂层的耐水稳定性进行适当考量。如图 8(a) 所示，样品在去离子水的浸泡下随着时间的推移水接触角呈现出

略微的下降趋势，滑动角升高，但即使经过了 48 h 的浸泡涂层样品表面依旧完整，同时仍然保持了水接触角大于 150°、滑动角小于 10°的超疏水性。由此进一步对涂层在高盐环境下的稳定性也进行了研究，如图 8(b) 所示采用同样的方法将涂层样品浸泡在 5% 的 NaCl 水溶液中 12 h，观察发现在 12 h 的高盐水溶液环境中浸泡后，涂层仍然具备超疏水性。这完全是因为中性硅酮玻璃胶对超疏水涂层表面的保护作用，使超疏水涂层具备

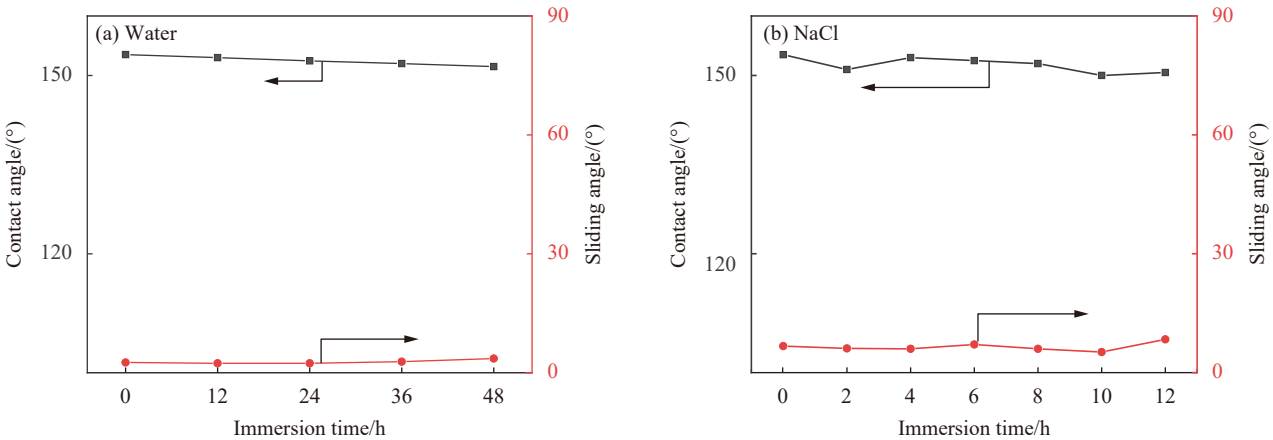


图 8 (a) 水中浸泡时间对 SiO₂/ATP 超疏水涂层接触角与滑动角的影响; (b) 5%NaCl 水溶液浸泡时间对 SiO₂/ATP 超疏水涂层接触角与滑动角的影响

Fig. 8 (a) Effect of immersion time in water on the contact angle and sliding angle of SiO₂/ATP superhydrophobic coating; (b) Influence of 5%NaCl solution immersion time on the contact angle and sliding angle of SiO₂/ATP superhydrophobic coating

了耐水稳定性与耐盐稳定性。

3 结论

(1) 采用两步浸涂法成功制备出耐磨可修复的 SiO₂/ATP 超疏水涂层。适量的中性硅酮玻璃胶有利于疏水颗粒在表面构造出均匀的多孔网状结构以提升涂层的疏水性能, 当其质量分数为 1wt% 时, 涂层的超疏水性能达到最佳。

(2) 制备的 SiO₂/凹凸棒土 (ATP) 超疏水涂层具备一定的耐磨性与机械磨损后的自修复能力。在 50 g 砝码下磨损 360 cm 后涂层仍具备 140° 的静态接触角, 通过 130℃ 的高温加热, 可以实现涂层超疏水性能的恢复。

(3) 制备的 SiO₂/ATP 超疏水涂层具备酸碱环境下的自修复能力。在 pH=3 的醋酸水溶液破坏下, 通过加热, 涂层可以实现 5 个循环的修复; 在 pH=12 的 NaOH 水溶液破坏下经过 40 min 的浸泡涂层仍具备疏水性能, 通过加热同样可以实现超疏水性能的恢复。复。

参考文献:

[1] BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.

[2] WANG F P, WANG L, WU H P, et al. Lotus-leaf-like SiO₂ superhydrophobic bamboo surface based on soft lithography[J]. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 520: 834-840.

[3] SUN M H, LUO C X, XU L P, et al. Artificial lotus leaf by nanocasting[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2005, 21(19): 8978-8981.

[4] 吴忠灿, 刘亮亮, 唐伟, 等. 强稳定性超疏水F-DLC涂层的制备与性能研究[J]. *真空*, 2019, 56(6): 38-43.

WU Zhongcan, LIU Liangliang, TANG Wei, et al. Preparation and performance of strong and stable superhydrophobic F-DLC coating[J]. *Vacuum*, 2019, 56(6): 38-43(in Chinese).

[5] XUE C H, LI Y R, ZHANG P, et al. Washable and wear-resistant superhydrophobic surfaces with self-cleaning property by chemical etching of fibers and hydrophobization[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6(13): 10153-10161.

[6] 顾晓茵, 徐丽慧, 张旋宇, 等. 基于SiO₂气凝胶的超疏水功能棉织物的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(2): 260-263.

GU Xiaoyin, XU Lihui, ZHANG Xuanyu, et al. Preparation and performance study of superhydrophobic functional

cotton fabric based on SiO₂ aerogel[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(2): 260-263(in Chinese).

[7] 许瑞, 赵莉芝, 吴迪昊, 等. 溶胶-凝胶法制备仿猪笼草润滑表面[J]. *山东化工*, 2019, 48(9): 10-13.

XU Rui, ZHAO Lizhi, WU Dihao, et al. Preparation of the lubricated surface of nepenthes imitation by sol-gel method[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2019, 48(9): 10-13(in Chinese).

[8] LI K Q, ZENG X R, LI H Q, et al. Facile fabrication of superhydrophobic filtration fabric with honeycomb structures for the separation of water and oil[J]. *Materials Letters*, 2014, 120: 255-258.

[9] EBERT D, BHUSHAN B. Transparent, superhydrophobic, and wear-resistant coatings on glass and polymer substrates using SiO₂, ZnO, and ITO nanoparticles[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2012, 28(31): 11391-11399.

[10] SONG J L, LI Y X, XU W, et al. Inexpensive and non-fluorinated superhydrophobic concrete coating for anti-icing and anti-corrosion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 541: 86-92.

[11] WANG F J, XIE T, OU J F, et al. Cement based superhydrophobic coating with excellent robustness and solar reflective ability[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 823: 153702.

[12] ZHANG G W, LIN S D, WYMAN L, et al. Robust superamphiphobic coatings based on silica particles bearing bifunctional random copolymers[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5(24): 13466-13477.

[13] ZOU H, LIN S, TU Y, et al. Simple approach towards fabrication of highly durable and robust superhydrophobic cotton fabric from functional diblock copolymer[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 11246-11260.

[14] 梁伟欣, 张亚斌, 王奔, 等. 仿生超疏水性表面的生物应用[J]. *化学学报*, 2012(23): 2393-2403.

LIANG Weixin, ZHANG Yabin, WANG Ben, et al. Biological application of biomimetic superhydrophobic surface[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012(23): 2393-2403(in Chinese).

[15] VERHO T, BOWER C, ANDREW P, et al. Mechanically durable superhydrophobic surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(5): 673-678.

[16] 周莹, 肖利吉, 姚丽, 等. 自修复型超疏水材料研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 033(007): 1234-1242.

ZHOU Ying, XIAO Liji, YAO Li, et al. Research progress of self-healing superhydrophobic materials[J]. *Materials Review*, 2019, 033(007): 1234-1242(in Chinese).

[17] 乔燕芳, 王利强, 刘晓伟. 自修复超疏水多功能协同作用涂层研究进展[J]. *涂料工业*, 2018, 48(11): 84-92.

QIAO Yanfang, WANG Liqiang, LIU Xiaowei. Research pro-

- gress of self-healing super-hydrophobic multifunctional synergistic coatings[J]. *Paint Industry*, 2018, 48(11): 84-92(in Chinese).
- [18] CHEN K L, GU K, QIANG S Y, et al. Environmental stimuli-responsive self-repairing waterbased superhydrophobic coatings[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(1): 543-550.
- [19] SAHOO B N, NANDA S, KOZINSKI J A, et al. PDMS/camphor soot composite coating: Towards a self-healing and a self-cleaning superhydrophobic surface[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(25): 15027-15040.
- [20] PURETSKIY N, STOYCHEV G, SYNYTSKA A, et al. Surfaces with self-repairable ultrahydrophobicity based on self-organizing freely floating colloidal particles[J]. *Langmuir*, 2012, 28(8): 3679-3682.
- [21] 韦远怡, 陈炳耀, 彭小琴, 等. 硅酮胶在工业领域的应用研究[J]. *粘接*, 2021(6): 21-24.
- WEI Yuanyi, CHEN Bingyao, PENG Xiaoqin, et al. Application research of silicone glue in industrial field[J]. *Adhesive*, 2021(6): 21-24(in Chinese).
- [22] 许里杰, 鲁焱焱, 周建庭. 透明超疏水 SiO_2 /硅酮胶复合涂层的制备及性能[J]. *精细化工*, 2019, 36(7): 1334-1339.
- XU Lijie, LU Zhenzhen, ZHOU Jianting. Preparation and properties of transparent superhydrophobic SiO_2 /silicone sealant composite coatings[J]. *Fine Chemicals*, 2019, 36(7): 1334-1339(in Chinese).
- [23] 张莉, 张东, 但贵萍. 中性硅酮胶的性能研究和在氟防护中的应用[J]. *广州化工*, 2010(2): 115-116+124.
- ZHANG Li, ZHANG Dong, DAN Guiping. Research on the performance of neutral silicone rubber and its application in tritium protection[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2010(2): 115-116+124(in Chinese).
- [24] 李小兵, 刘莹. 固体表面润湿性机理及模型[J]. *功能材料*, 2007, 038(A10): 3919-3924.
- LI Xiaobing, LIU Ying. Mechanism and model of solid surface wettability[J]. *Functional Materials*, 2007, 038(A10): 3919-3924(in Chinese).
- [25] 方京男, 洪碧圆, 童威, 等. 基于 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 复合粒子的超疏水表面制备[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 2011, 38(2): 189-193.
- FANG Jingnan, HONG Biyuan, TONG Wei, et al. Preparation of superhydrophobic surface based on $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ composite particles[J]. *Journal of Zhejiang University (Science Edition)*, 2011, 38(2): 189-193(in Chinese).
- [26] KE Q P, FU W Q, ZHANG L, et al. Fabrication of mechanically robust superhydrophobic surfaces based on silica micro-nanoparticles and polydimethylsiloxane[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(21): 4910-4914.
- [27] YANG H, CHEN F. Superhydrophobic modification of silica with VTMO[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, 44(9): 2597-2605.
- [28] 余楠林. 有机-无机杂化耐摩擦超疏水涂层的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- YU Nanlin. Preparation and properties of organic-inorganic hybrid anti-friction superhydrophobic coating [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019(in Chinese).
- [29] 化全县, 郝志远, 张凯, 等. 水热酸处理解离凹凸棒土晶束的研究[J]. *应用化工*, 2020, 49(8): 1904-1908.
- HUA Quanyuan, HAO Zhiyuan, ZHANG Kai, et al. Hydrothermal acid treatment of dissociated attapulgite crystal bundles[J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(8): 1904-1908(in Chinese).
- [30] LI D W, WANG H Y, LIU Y, et al. Large-scale fabrication of durable and robust super-hydrophobic spray coatings with excellent repairable and anti-corrosion performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 367: 169-179.
- [31] 梁婷, 范振忠, 刘庆旺, 等. 超疏水/超双疏表面自修复方式的研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(7): 3185-3193.
- LIANG Ting, FAN Zhenzhong, LIU Qingwang, et al. Research progress on self-repairing methods of super-hydrophobic/super-biphobic surfaces[J]. *Progress in Chemical Industry*, 2019, 38(7): 3185-3193(in Chinese).