

光热超疏水碳黑粒子/碱改性聚偏氟乙烯-环氧树脂复合涂层的制备及性能

廉悦 黄杉 毛林韩 陈朝霞 张玉红

Preparation and properties of photothermal superhydrophobic carbon soot particles/alkali-modified polyvinylidene fluoride-epoxy resin composite coating

LIAN Yue, HUANG Shan, MAO Linhan, CHEN Zhaoxia, ZHANG Yuhong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230525.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

普鲁士蓝/氟化超支化聚氨酯复合涂层材料及其光热转换超疏水性能

Prussian blue/fluorinated hyperbranched polyurethane composite coating material and its photothermal conversion superhydrophobic properties

复合材料学报. 2021, 38(12): 4014–4022 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210215.002>

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

Preparation and properties of functionalized nano-TiO₂/epoxy resin superhydrophobic anticorrosive composite coating

复合材料学报. 2021, 38(12): 3971–3985 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210309.001>

超疏水表面制备方法的比较

Comparison of methods for fabricating superhydrophobic surface

复合材料学报. 2021, 38(2): 361–379 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200715.001>

微纳结构超疏水表面的浸润性及防冰性能

Wettability and anti-icing performance of micro-nano structure superhydrophobic surface

复合材料学报. 2020, 37(11): 2769–2775 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200312.001>

聚对苯二甲酸乙二醇酯滤料超疏水表面的制备及性能

Preparation and properties of polyethylene terephthalate filter material with superhydrophobic surface

复合材料学报. 2020, 37(12): 3017–3025 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200421.003>

共价功能化石墨烯超疏水防腐复合涂层材料的制备

Preparation of covalently functionalized graphene superhydrophobic anticorrosive composite coating materials

复合材料学报. 2021, 38(10): 3236–3246 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210208.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230525.001

光热超疏水碳黑粒子/碱改性聚偏氟乙烯-环氧树脂复合涂层的制备及性能



分享本文

廉悦, 黄杉, 毛林韩, 陈朝霞*, 张玉红*

(湖北大学 化学化工学院, 有机化工新材料省部共建协同创新中心, 湖北省功能化学品技术研究中心, 武汉 430062)

摘要: 碳黑粒子 (CSPS) 具有纳米级的尺寸和良好的光热性能, 是光热涂层材料的重要候选原料。本文通过不完全燃烧大豆油制得 CSPS, 以 CSPS、碱改性聚偏氟乙烯 (MPVDF) 和环氧树脂 (ER) 为主要原料构建 CSPS/MPVDF-ER 复合涂层, 并对影响复合涂层的光热性能、疏水性等各种因素进行了研究。结果发现: CSPS/MPVDF-ER 的拒水性能随着 CSPS 的加入显著提升 (水接触角 (WCA) $>163^\circ$, 水滚动角 (WSA) $<1^\circ$)。随着 CSPS 添加量增大, CSPS/MPVDF-ER 涂层的光热转化效率逐渐增强, 其接触角和抗水流冲击能力呈现出逐步增强的趋势, 在 CSPS/MPVDF-ER 质量比为 0.05 时涂层达到最大光热转化效果 (与环境的温度差 $\Delta T=88^\circ\text{C}$)。CSPS/MPVDF-ER 涂层具有较好的耐酸、碱及紫外线性。由来源广泛 CSPS 通过简单的方法制得的 CSPS/MPVDF-ER 涂层具有优良的光热转化效果和超疏水性能, 为低成本高强度超疏水防污光热涂层的制备提供了一种新的思路。

关键词: 碳黑粒子; 光热性能; 超疏水; 防污; 涂层; 碱改性聚偏氟乙烯; 环氧树脂

中图分类号: O631; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2024)01-0180-08

Preparation and properties of photothermal superhydrophobic carbon soot particles/
alkali-modified polyvinylidene fluoride-epoxy resin composite coating

LIAN Yue, HUANG Shan, MAO Linhan, CHEN Zhaoxia*, ZHANG Yuhong*

(Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials Co-constructed by the Province and Ministry, Hubei Provincial Engineering Center of Performance Chemical, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Carbon soot particles (CSPS) widely exists and is easy to collect in the production and living, with the size of the nanoscale and good photothermal properties, is one of the important candidate materials for photothermal materials. CSPS are obtained by collecting the incomplete combustion by-products of fuels such as candles and edible oils. The composite coating CSPS/MPVDF-ER was constructed with carbon soot particles, alkali modified polyvinylidene fluoride (MPVDF) and epoxy resin (ER) as the main raw materials, and various factors affecting the photothermal properties, hydrophobicity of the composite coating were studied. The results show that the water repellency of CSPS/MPVDF-ER is significantly improved with the addition of CSPS (Water contact angle (WCA) $>163^\circ$, water sliding angle (WSA) $<1^\circ$). With the addition of CSPS, the photothermal efficiency of CSPS/MPVDF-ER coating is gradually increased, and the contact angle and water impact resistance of CSPS/MPVDF-ER coating are gradually enhanced. The maximum photothermal efficiency (temperature difference with the environment $\Delta T=88^\circ\text{C}$) of the coating is reached when the mass ratio of CSPS and MPVDF-ER is 0.05, CSPS/MPVDF-ER coating has good resistance to acid, alkali and UV. The CSPS/MPVDF-ER coating prepared by a simple method from a wide

收稿日期: 2023-03-06; 修回日期: 2023-05-08; 录用日期: 2023-05-10; 网络首发时间: 2023-05-26 11:28:14

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230525.001>

基金项目: 湖北省功能化学品工程技术中心项目 (GCZX-2022-03)

Hubei Provincial Engineering Center of Performance Chemicals (GCZX-2022-03)

通信作者: 陈朝霞, 博士, 副教授, 研究方向为功能材料 E-mail: chenzhaoxia@hubu.edu.cn;

张玉红, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为功能高分子 E-mail: zhangyuhong@hubu.edu.cn

引用格式: 廉悦, 黄杉, 毛林韩, 等. 光热超疏水碳黑粒子/碱改性聚偏氟乙烯-环氧树脂复合涂层的制备及性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(1): 180-187.

LIAN Yue, HUANG Shan, MAO Linhan, et al. Preparation and properties of photothermal superhydrophobic carbon soot particles/alkali-modified polyvinylidene fluoride-epoxy resin composite coating[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(1): 180-187(in Chinese).

range of CSPS nanoparticles has excellent photothermal conversion efficiency and superhydrophobic properties, which provides a feasible method for the preparation of low-cost and high-strength superhydrophobic antifouling photothermal coatings.

Keywords: CSPS; photothermal properties; superhydrophobic; anti-fouling; coating; MPVDF; ER

超疏水材料是指一类表面水接触角大于 150° 且滑动角小于 10° 的材料。可用于制备超疏水涂层的材料有聚偏氟乙烯 (PVDF)^[1]、乙烯基三乙氧基硅烷 (VTES)^[2]、聚二甲基硅氧烷 (PDMS)^[3]、聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP)^[4] 等。其中 PVDF 由于具有优良的延展性、耐腐蚀性^[5]、耐磨性^[6]、优越的物理化学稳定性^[7] 和自清洁能力^[8] 等, 已成为制备超疏水表面的重要材料^[5-8]。但是 PVDF 在通常情况下具有较好的稳定性和惰性, 高温时容易发生降解^[9], 因此制备具有光热性能的改性 PVDF 涂层仍是一个挑战。近 30 年, 学者们不断探索新的改进方法, 如用碳黑^[10]、碳纳米管 (CNT)^[11]、纳米颗粒^[12] 等作光热吸收剂对其改性。但较高的原料成本、复杂的合成路线及单一的性能, 使超疏水表面仍然无法大规模应用。为此, 制备出兼具经济性、合成便利性和性能多样性的超疏水表面具有实际应用意义。

碳黑粒子 (CSPS) 常常出现在锅炉等燃烧室内, 是一种不完全燃烧过程中产生的副产物。它本质上是一种碳质材料, 主要为石墨层构成, 其表面具有羟基、羧基和巯基等表面功能性化学基团^[13], 易于与活性基团发生反应从而产生交联^[14]。作为一种疏水材料, CSPS 常用于高分子材料的超疏水改性^[15]。

本文采用大豆油热解中合成的 CSPS 作为光热剂和改性剂, 与聚偏氟乙烯和环氧树脂共混制备了 CSPS/碱改性聚偏氟乙烯 (MPVDF)-环氧树脂 (ER) 复合涂层。对 CSPS/MPVDF-ER 的光热性能、疏水性等进行了表征与分析。实验结果表明, CSPS/MPVDF-ER 的拒水性能随着 CSPS 的加入显著提升 (水接触角 (WCA)>163°, 水滚动角 (WSA)<1°)。随着 CSPS 添加量增大, CSPS/MPVDF-ER 涂层的光热转化效率逐渐增强, 其接触角和抗水流冲击能力呈现一个逐步增强的过程, 在 CSPS/MPVDF-ER 质量比为 0.05 时涂层达到最大光热转化效果 (温度差 $\Delta T=88^{\circ}\text{C}$)。因此, 加入 CSPS 提高了 PVDF-ER 的拒水性、力学性能、光热性能和防覆冰防污自清洁能力, 这种燃烧废料再利用的策略为开发低成本的新型超疏水防污光热涂层提供了新思路。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

碱改性聚偏氟乙烯 (MPVDF) 为自制^[16]; 大豆油 (F) 购自益海嘉里食品股份有限公司; 环氧树脂 (ER, E51) 购自中国石化巴陵石化有限公司; 二乙烯三胺 (DETA, 99%) 购自阿拉丁化学试剂有限公司; N, N 二甲基乙酰胺 (DMAc, AR)、盐酸 (CP)、亚甲基蓝 (CP)、白蛋白 (99%)、玫瑰红 (CP)、氯化钠 (AR) 均购自国药集团化学试剂有限公司; 牛奶 (F) 购自内蒙古蒙牛乳业; 去离子水由实验室自制。

1.2 复合涂层 CSPS/MPVDF-ER 的制备

首先, 在装置中点燃灯芯, 待大豆油燃烧完全后取下收集罩, 收集罩内侧的黑色粉末, 即为 CSPS。然后将一定量的 CSPS 粉末超声分散在 DMAc 溶剂中待用。称取 DMAc-CSPS 分散液和 MPVDF 放入烧杯中, 室温下搅拌溶解 3 h, 配制 DMAc-CSPS 和 MPVDF 的混合溶液。在上述溶液中加入 ER 与 MPVDF (质量比为 1 : 1), 室温下搅拌溶解 6 h。然后, 加入 MPVDF-ER 质量的 6wt%DETA, 快速搅拌 30 min 后铺展在基材上或模具中, 在空气中固化 12 h。将固化后的凝胶样品在去离子水中浸泡 8 h, 冷冻干燥 (SCIENTZ-10N, 宁波新芝生物科技股份有限公司) 得到最终的 CSPS/MPVDF-ER 样品, 制备流程示意图见图 1。

1.3 测试与表征

1.3.1 微观结构和元素分布及含量的测试

将 CSPS/MPVDF-ER 膜材料从基材上剥离, 裁剪为一个尺寸为 0.3 cm×0.3 cm 的膜, 用镊子将膜的背面贴在带有导电胶的不锈钢测试台上, 对样品表面进行真空喷金处理, 采用场发射扫描电子显微镜 (JSM7100 F, 日本电子) 进行微观结构和元素分布及含量的分析。

1.3.2 化学结构测试

利用傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪 (Spectrum One, 美国 Perkin Elmer 公司) 测试 CSPS/MPVDF-ER 膜的化学结构。将剥离的膜材料裁剪成 1.5 cm×1.5 cm 面积的膜, 在 4 000~500 cm⁻¹ 波数范围内进行红外光谱扫描采集样品的 ATR-FTIR 光谱图。

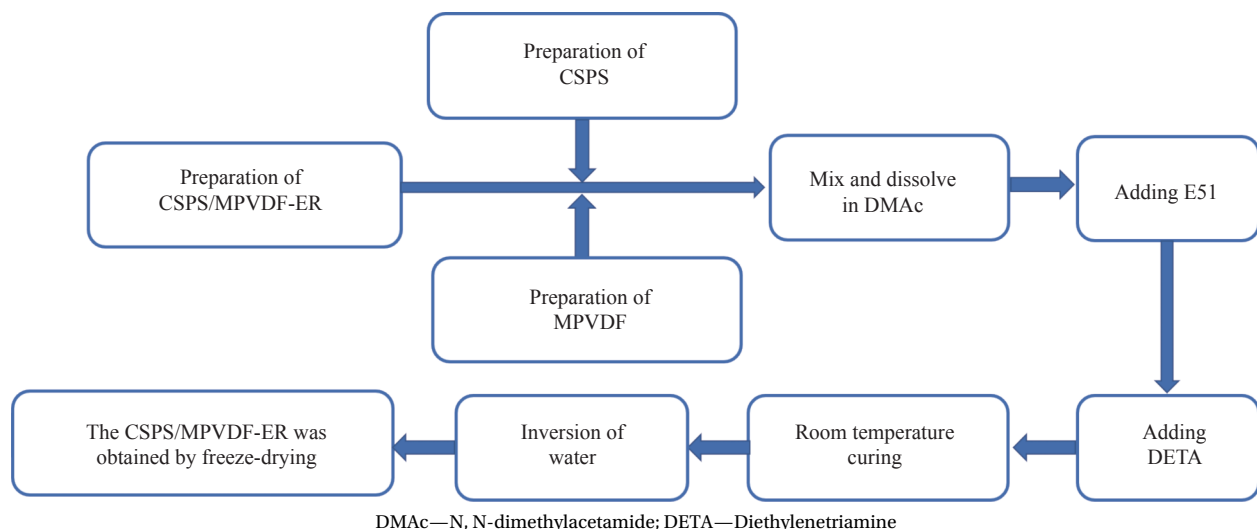


图1 超疏水炭黑粒子 (CSPS)/碱性聚偏氟乙烯 (MPVDF)-环氧树脂 (ER) 复合材料制备流程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation process for superhydrophobic carbon soot particles (CSPS)/alkali modified polyvinylidene fluoride (MPVDF)-epoxy resin (ER) composites

1.3.3 晶体结构测试

采用共焦显微拉曼光谱仪 (inVia Reflex, 英国 Renishaw) 表征 CSPS 和 CSPS/MPVDF-ER 膜的晶体结构。在 532 nm 的激发波长下, 用强度为 10% 的激光进行检测, 测试范围在 $3\,000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.4 晶相结构测试

利用 X 射线衍射仪 (D8 A25, 德国 Bruker) 对 CSPS、CSPS/MPVDF-ER 和 MPVDF 样品的晶相结构进行表征, 将 CSPS、CSPS/MPVDF-ER 和 MPVDF 样品置于样品台并用玻璃片压平, 利用 X 射线衍射仪对其晶相结构进行表征, 2θ 的范围是 $10^\circ\sim 80^\circ$, 测试速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。

1.3.5 接触角和滚动角测试

将 $5\text{ }\mu\text{L}$ 水滴滴在样品表面, 使用接触角测量仪 (JC2000D, 上海中晨数字技术设备有限公司) 对 CSPS/MPVDF-ER 样品的接触角和滚动角进行测试并记录接触角大小, 每个样品测量 5 次求平均值和标准差。

1.3.6 耐腐蚀测试

配制 1 mol/L 的 NaOH ($\text{pH}=14$) 和 HCl 溶液 ($\text{pH}=0$) 的标准腐蚀溶液, 将 CSPS/MPVDF-ER 样品整块浸入标准腐蚀溶液中, 每 24 h 测量一次水接触角和水滚动角, 每个样测试 5 次求平均值和标准差。

1.3.7 耐紫外线测试

对 CSPS/MPVDF-ER 样品进行耐紫外线测试, 将 CSPS/MPVDF-ER 样品放置在紫外灯下照射, 每 24 h 测量一次水接触角和水滚动角并记录, 每

个样测试 5 次求平均值和标准差。

1.3.8 打磨测试

将粒度为 0.025 mm 的砂纸放在 CSPS/MPVDF-ER 样品上, 200 g 砝码压在砂纸上, 来回拖动砂纸, 20 cm 为一个循环, 每 20 个循环测量一次样品的水接触角和水滚动角, 总共循环 200 次。

1.3.9 自清洁测试和防污测试

对 CSPS/MPVDF-ER 样品进行自清洁测试和防污测试, 将亚甲基蓝粉末作为污染物铺在 CSPS/MPVDF-ER 材料表面, 用去离子水冲洗被污染的表面, 观察去离子水能否带走亚甲基蓝粉末, 是否润湿材料表面。

将去离子水、盐水、牛奶、牛白蛋白、玫瑰红和亚甲基蓝这 6 种液体滴在 CSPS/MPVDF-ER 材料表面, 通过观察液滴的状态判断材料是否具有相应的防污性能。

1.3.10 光热性能测试

使用氙灯 (CEL-S500L, 北京中教金源) 模拟太阳光源。将 CSPS/MPVDF-ER 样品放置在氙灯光源下, 使用数位式照度计测量光斑照度, 控制照度在 $1.5\times 10^5\text{ lux}$, 利用数据记录温度仪 (HH306 A, 美国欧米茄工业) 和红外线摄像机 (TiS65, 美国 FLUKE) 测量不同时刻的样品温度和红外照片并绘制曲线。

2 结果与讨论

2.1 CSPS 的晶体结构

通过拉曼光谱表征 CSPS 粉末样品的石墨化程

度。如图 2 所示, CSPA 粉末样品的 Raman 光谱中在 $1\,590\text{ cm}^{-1}$ (G 波段) 和 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ (D 波段) 左右存在两个明显的特征峰值。其中 $1\,590\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰代表了碳原子的 sp^2 杂化振动, 而 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰代表了无序石墨晶格振动。G 波段和 D 波段的信号强度的相对大小 (I_D/I_G) 反映了其材料内部碳材料的石墨化程度。 I_D/I_G 值为 0.85, 表明制备的 CSPA 具有较高的石墨化程度, 无序化的碳原子和结构缺陷较少。

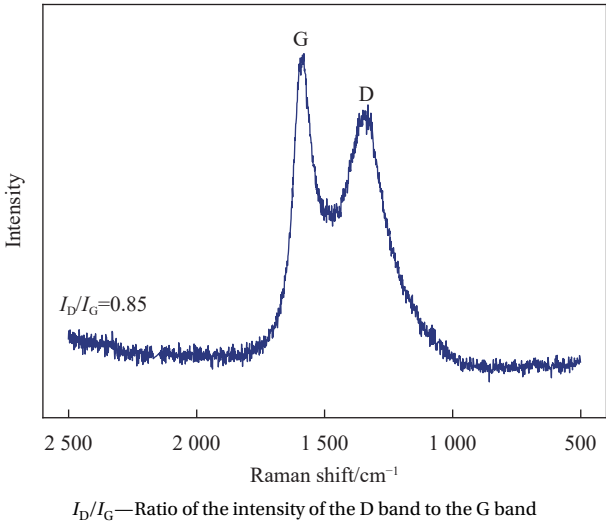


图 2 CSPA 的 Raman 图谱

Fig. 2 Raman spectrum of CSPA

2.2 CSPA/MPVDF-ER 材料的化学结构

ATR-FTIR 分析得到的 CSPA/MPVDF-ER 的化学结构见 图 3。CSPA/MPVDF-ER 保留原有的吸收峰并产生了新的吸收峰。其中, 在 $3\,500\sim3\,100\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应饱和羟基的伸缩振动峰; 在 $3\,000\sim$

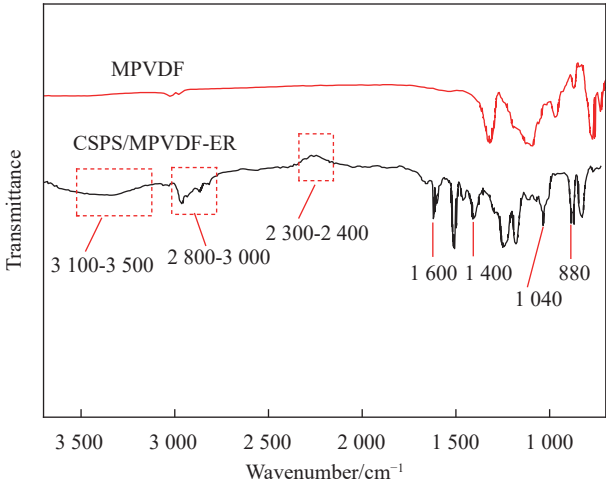


图 3 CSPA/MPVDF-ER 和 MPVDF 的 ATR-FTIR 图谱

Fig. 3 ATR-FTIR spectra of CSPA/MPVDF-ER and MPVDF

$2\,800\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应饱和 C—C 键的振动峰; $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应 C=C 键的伸缩振动峰; $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应 C—F 单键的伸缩振动峰^[17]; 在 $1\,040\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰对应于 C—O—C 键, 证明 ER 和 MPVDF 发生了化学交联^[18]; 880 cm^{-1} 处的吸收峰对应 β 相的 PVDF。 $2\,400\sim2\,300\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应 CO_2 的特征峰, 由于在 MPVDF 粉末的 ATR-FTIR 中不存在该特征峰, 推测为 CSPA/MPVDF-ER 的粗糙多孔表面吸附的空气气膜中 CO_2 的吸收峰^[19], 从侧面证明了 CSPA/MPVDF-ER 表面较粗糙, 其结构符合 Wenzel 模型^[20-21]。

2.3 CSPA 和 CSPA/MPVDF-ER 材料的晶相结构

利用 XRD 分析了 CSPA 纳米粒子和 CSPA/MPVDF-ER 材料的晶相结构。如图 4 所示, CSPA 的 XRD 图谱中, 出现两个强衍射峰 ($2\theta=29.4^\circ$ 、 30.7°) 及一个弱衍射峰 ($2\theta=25.0^\circ$)。其中 29.4° 的衍射峰对应石墨化程度较低的有序碳球颗粒, 30.7° 的衍射峰则对应石墨化程度较高的有序层状结构炭黑, 而 25° 左右的衍射峰通常被认为是无序化的碳的衍射峰^[22]。CSPA/MPVDF-ER 衍射图谱中的强衍射峰 ($2\theta=20.2^\circ$) 与 MPVDF 和 ER 的交联形成的新 β 相关^[1]; 原料 CSPA 具有的 $2\theta=30.7^\circ$ 的衍射峰在 CSPA/MPVDF-ER 中消失, 意味着原有的石墨化程度较高的层状炭黑经过化学交联、相反转等过程转变为了其他形态的炭黑, 这一结果从侧面证明 CSPA 参与了交联反应。

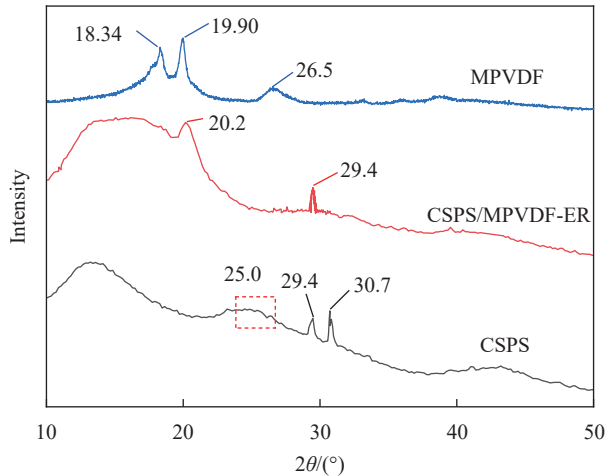


图 4 CSPA、MPVDF 和 CSPA/MPVDF-ER 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of CSPA, MPVDF and CSPA/MPVDF-ER

2.4 CSPA/MPVDF-ER 材料中各组分分布情况

采用 EDS 和 Mapping 成像表征 CSPA/MPVDF-

ER 中元素的分布情况。由图 5 可知, CSPS/MPVDF-ER 的主要组成元素为 C、N、O 和 F。如图 5(b)~5(e) 所示, C、N、O、F 在图像视野中分布均匀, 与材料的微观形貌的分布 (图 5(a)) 高度重合。由于体系中添加的 DETA 与 ER 发生亲核加成反应, N 元素的分布代表了 ER 在材料中的分布情况。因此, N 元素分布表明 ER 均匀分布在 CSPS/MPVDF-ER 体系中 (图 5(c))。元素分布的结果与 FESEM 图像分析一致, 说明 ER 均匀包裹于 MPVDF 表面。

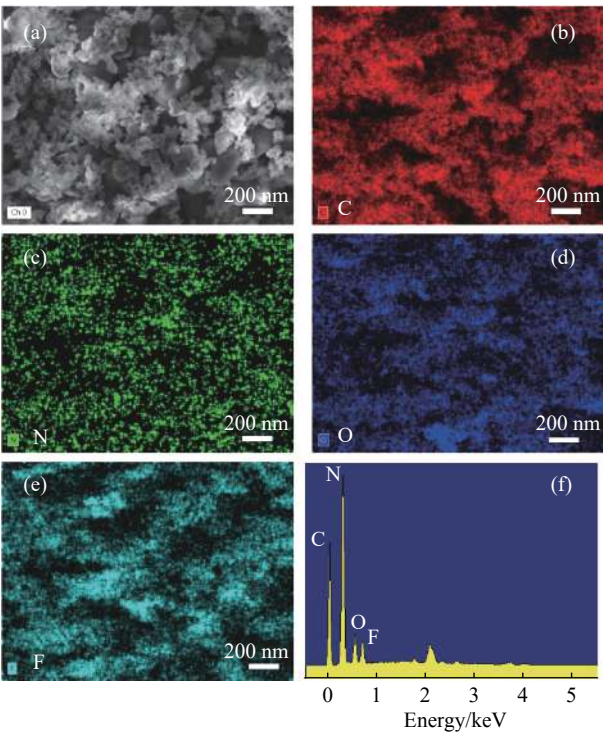


图 5 CSPS/MPVDF-ER 的微观形貌 (a) 及对应的 C (b)、N (c)、O (d) 和 F (e) 的空间分布情况和元素种类情况 (f)

Fig. 5 Microscopic morphology of CSPS/MPVDF-ER (a), the corresponding spatial distribution of C (b), N (c), O (d) and F (e) and the type of elements (f)

2.5 CSPS/MPVDF-ER 材料的光热性能

使用氙灯模拟太阳光, 红外摄像机和数据记录温度仪测试了 CSPS/MPVDF-ER 材料的光热性能。由图 6(a) 可知, CSPS/MPVDF-ER 表面在模拟太阳光的照射下, ΔT 在 9 min 左右上升了 88℃ 并保持动态平衡。图 6(b)~6(d) 为升温过程中 60 s、120 s 和 240 s 时使用红外摄像机拍摄的画面。随着时间的增加, 样品的红外辐射逐渐增强, 样品的温度逐渐升高, 证明了 CSPS/MPVDF-ER 具有光热效应。

2.6 CSPS 的含量对 CSPS/MPVDF-ER 疏水性能的影响

图 7 为不同 CSPS 含量的 CSPS/MPVDF-ER 的

接触角和滚动角。由图 7(a) 可知, 随着 CSPS 添加量增加, CSPS/MPVDF-ER 体系的拒水性也逐渐增加。当质量比 $m_{\text{CSPS}} : m_{\text{MPVDF-ER}} = 0.05$ 时, 材料的拒水性能十分优越 ($\text{WCA} > 165^\circ$ 和 $\text{WSA} < 0.9^\circ$)。本实验使用的 CSPS 来自油脂的不完全燃烧, 表面包裹有大量的脂肪链, 具有亲油性和憎水性, CSPS 是疏水性物质, 有很好的憎水性^[13]。因此, CSPS 的加入增强了体系整体的拒水性, 从而提高了 CSPS/MPVDF-ER 涂层的拒水性。图 7(b1)~7(b4) 直观地说明了 CSPS/MPVDF-ER 上发生的水滴滚动行为, 水滴在近乎平坦的 CSPS/MPVDF-ER 表面滚动, 有力证明了 CSPS/MPVDF-ER 具有优异的拒水性能。

2.7 CSPS/MPVDF-ER 材料的耐受性能

为了测试材料的耐受性能, 将 CSPS/MPVDF-ER 样品分别浸泡在强酸、强碱中, 暴露在强紫外线下及进行循环摩擦测量其接触角, 如图 8 所示。CSPS/MPVDF-ER 浸泡盐酸溶液 (图 8(a)) 或氢氧化钠溶液 (图 8(b)) 中, 接触角的波动幅度不大, 没有明显上升或下降趋势。特别地, 酸溶液浸泡的 CSPS/MPVDF-ER 接触角变化在 1° 以内, 这是由于各材料 (CSPS、PVDF 和 ER) 的耐酸性和低表面能。碱溶液浸泡的 CSPS/MPVDF-ER 接触角变化在 1.5° 以内, 我们认为这主要是由于 PVDF 在强碱改性过程中, 活性位点已反应完全, 不会与碱溶液发生化学反应所致。此外, 如图 8(c) 所示, 经紫外灯照射 72 h 后, CSPS/MPVDF-ER 水接触角和滚动角几乎没有变化, 得益于 ER 和 PVDF 稳定的化学结构。同时, CSPS 是常用的抗紫外线添加剂^[14, 23-24], 提高了 CSPS/MPVDF-ER 的抗紫外线能力。如图 8(d) 所示, 在循环打磨 80 次后, CSPS/MPVDF-ER 的 WCA 从 163° 下降到 155° , 在 140 次后保持相对稳定。经 200 次循环打磨, MPVDF、CSPS 和 ER 的相对含量趋于平衡, 因此, 打磨对 WCA 和 WSA 几乎没有影响。

2.8 CSPS/MPVDF-ER 拒水防污和自清洁性能

图 9 为 CSPS/MPVDF-ER 材料的防污性能。选择代表性的玫瑰红水溶液、纯水、牛白蛋白、盐水、牛奶和亚甲基蓝水溶液为污染物。如图 9(a) 所示, 在 CSPS/MPVDF-ER 表面, 6 种污染物液滴均呈现圆球状, 接触角较大, 证明 CSPS/MPVDF-ER 表面具有一定的防污能力。从图 9(b)~9(g) 中观察到, 在被相同量的污染物覆盖和等量的水冲

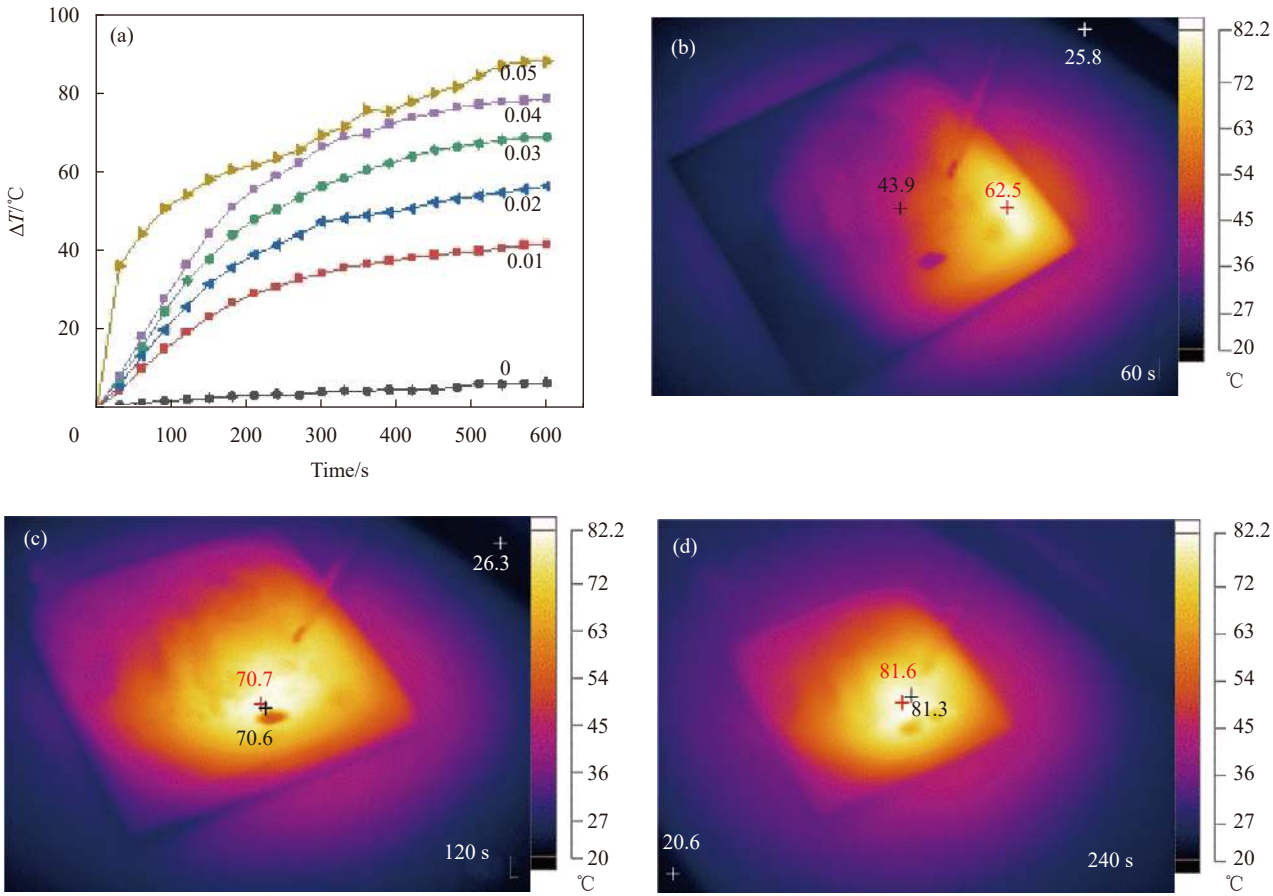


图 6 不同含量 CS/MPVDF-ER 在人造太阳光照射下与环境的温度差 ΔT -照射时间曲线 (a) 和 CS/MPVDF-ER 质量比为 0.05 时涂层升温过程中的红外照片 ((b)-(d))

Fig. 6 Temperature difference ΔT -time curves (a) of different contents of CS/MPVDF-ER under artificial sunlight and infrared photographs ((b)-(d)) of coating heating process when CS/MPVDF-ER mass ratio was 0.05

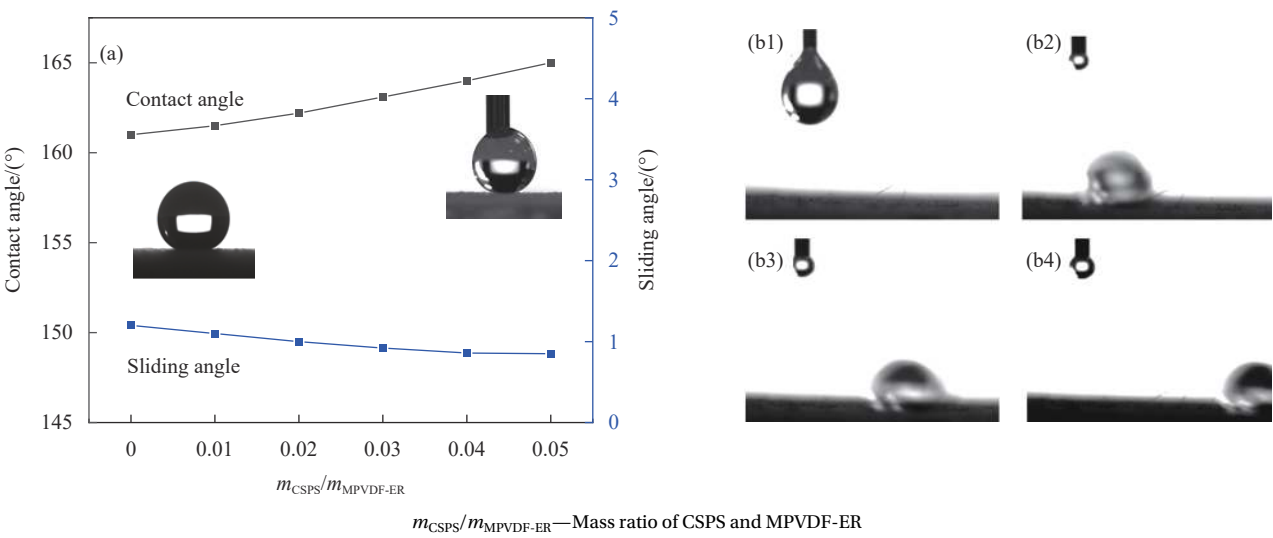


图 7 不同 CS 含量的 CS/MPVDF-ER 的接触角 (a) 和滚动角 ((b1)-(b4))

Fig. 7 Contact angle (a) and rolling angle ((b1)-(b4)) of CS/MPVDF-ER with different content of CS

洗后, 基材上涂覆了 CS/MPVDF-ER 涂层的玻璃板比原始玻璃板更容易冲洗干净, 残留污物更少, 材料表面干燥无残留水分, 表明 CS/MPVDF-ER 涂层有良好的自清洁性能。

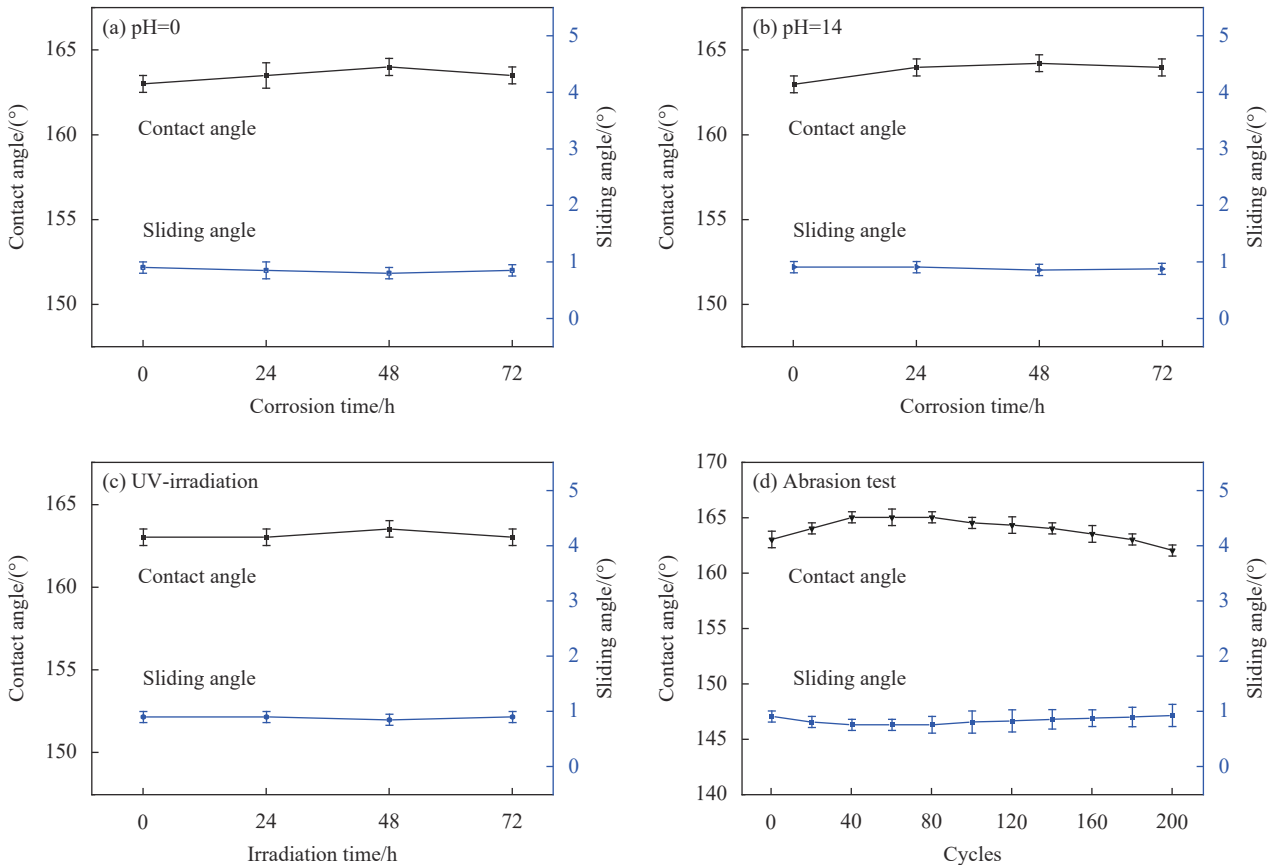


图 8 CSPS/MPVDF-ER 在酸处理 (a)、碱处理 (b)、紫外线照射 (c) 和打磨 (d) 后的接触角与滚动角

Fig. 8 Contact angles and sliding angles of CSPS/MPVDF-ER after acid treatment (a), alkali treatment (b), ultraviolet irradiation (c) and polishing (d)

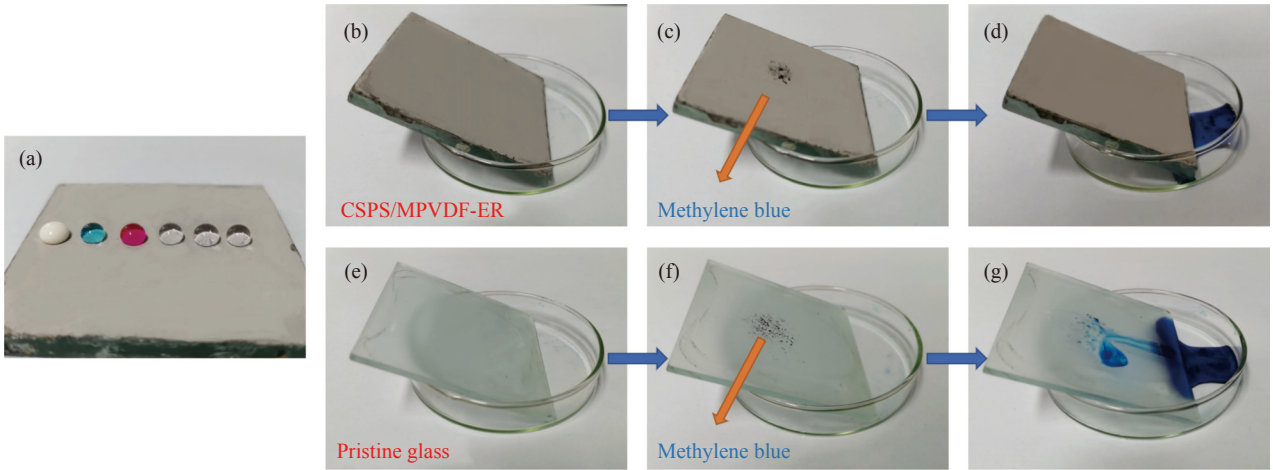


图 9 CSPS/MPVDF-ER 的拒水防污性能 (a) 和自清洁性能 ((b)-(g))

Fig. 9 Water repellency and antifouling properties (a) and self-cleaning properties ((b)-(g)) of CSPS/MPVDF-ER

3 结论

使用廉价的大豆油燃烧制得了碳黑粒子 (CSPS), 以碳黑粒子、碱改性聚偏氟乙烯 (MPVDF) 和环氧树脂 (ER) 为主要原料构建 CSPS/MPVDF-ER 复合涂层, 并研究了其表面浸润性、光热性及耐环境性。

(1) 对 CSPS 进行的 Raman 表征和 XRD 表征, 证明了其球状结构包括石墨化碳和无定形碳, 碳的结构在整个反应过程中会发生转化。CSPS 赋予了 CSPS/MPVDF-ER 材料较好的光热性能, 在 1.5×10^5 lux 照度的人造太阳光照射下, 材料表面可以达到 108℃ (温度差 $\Delta T=88^\circ\text{C}$)。

(2) 使用溶胶-凝胶法和相反转制得的 CSPS/MPVDF-ER 具有微纳米级的粗糙表面且材料分布均匀, 极强的超疏水性能 (水接触角 (WCA)>165°, 水滚动角 (WSA)<1°), 优异的光热性能、较好的耐酸、碱、紫外线和打磨性能及良好的防污自清洁性能。

参考文献:

- [1] MUNIRASU S, BANAT F, DURRANI A A, et al. Intrinsically superhydrophobic PVDF membrane by phase inversion for membrane distillation[J]. *Desalination*, 2017, 417: 77-86.
- [2] WU Y, JIA S, QING Y, et al. A versatile and efficient method to fabricate durable superhydrophobic surfaces on wood, lignocellulosic fiber, glass, and metal substrates[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(37): 14111-14121.
- [3] LI Y, SHAO H, LYU P, et al. Fast preparation of mechanically stable superhydrophobic surface by UV cross-linking of coating onto oxygen-inhibited layer of substrate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 440-449.
- [4] WANG X, XIAO C, LIU H, et al. Fabrication and properties of PVDF and PVDF-HFP microfiltration membranes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(40): 46711.
- [5] WANG H, LIU Z, WANG E, et al. Facile preparation of superamphiphobic epoxy resin/modified poly(vinylidene fluoride)/fluorinated ethylene propylene composite coating with corrosion/wear-resistance[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 229-235.
- [6] ZHANG Y, LI F, YU Q, et al. Fabrication of PLLA with high ductility and transparency by blending with tiny amount of PVDF and compatibilizers[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(11): 1900316.
- [7] ZHANG S, WANG R, ZHANG S, et al. Development of phosphorylated silica nanotubes (PSNTs)/polyvinylidene fluoride (PVDF) composite membranes for wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 230: 260-271.
- [8] KAR E, BOSE N, DUTTA B, et al. Ultraviolet- and microwave-protecting, self-cleaning e-skin for efficient energy harvesting and tactile mechanosensing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(19): 17501-17512.
- [9] LIU F, HASHIM N A, LIU Y, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375: 1-27.
- [10] LI Y, JIN X, ZHENG Y, et al. Tunable water delivery in carbon-coated fabrics for high-efficiency solar vapor generation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(50): 46938-46946.
- [11] JIANG G, LIU Z, HU J, et al. Superhydrophobic and photo-thermal PVDF/CNTs durable composite coatings for passive anti-icing/active de-icing[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(2): 2101704.
- [12] EBERT K, FRITSCH D, KOLL J, et al. Influence of inorganic fillers on the compaction behaviour of porous polymer based membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 233(1-2): 71-78.
- [13] ESMERYAN K D, CASTANO C E, BRESSLER A H, et al. Rapid synthesis of inherently robust and stable superhydrophobic carbon soot coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 369: 341-347.
- [14] KIMURA Y, SATO T, KAITO C. Production and structural characterization of carbon soot with narrow UV absorption feature[J]. *Carbon*, 2004, 42(1): 33-38.
- [15] ZHAO J, GAO X, CHEN S, et al. Hydrophobic or superhydrophobic modification of cement-based materials: A systematic review[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 243: 110104.
- [16] HUANG S, ZHANG Y, CHEN D, et al. Fabrication of mechanochemically robust superhydrophobic coating based on MPVDF/epoxy resins composites[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 163: 106651.
- [17] DHEVID M, PRABU A A, KIM K J. FTIR studies on polymorphic control of PVDF ultrathin films by heat-controlled spin coater[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(7): 3619-3627.
- [18] LAURIEN M, DEMIR B, BIITTEMEYER H, et al. Atomistic modeling of the formation of a thermoset/thermoplastic interphase during co-curing[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(11): 3983-3993.
- [19] MAAYAN M, MANI K, YAAKOV K, et al. Fluorine-free superhydrophobic coating with antibiofilm properties based on pickering emulsion templating[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 37693-37703.
- [20] BHUSHAN B. Bioinspired materials and surfaces for green science and technology[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2019, 377(2138): 20180336.
- [21] LOMGA J, VARSHNEY P, NANDA D, et al. Fabrication of durable and regenerable superhydrophobic coatings with excellent self-cleaning and anti-fogging properties for aluminium surfaces[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 702: 161-170.
- [22] SHEN L, LI Y, ZHAO W, et al. Tuning F-doped degree of rGO: Restraining corrosion-promotion activity of EP/rGO nanocomposite coating[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 44: 121-132.
- [23] LIU M, HORROCKS A R. Effect of carbon black on UV stability of LLDPE films under artificial weathering conditions[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 75(3): 485-499.
- [24] HE S, BAI F, LIU S, et al. Aging properties of styrene-butadiene rubber nanocomposites filled with carbon black and rectorite[J]. *Polymer Testing*, 2017, 64: 92-100.