

Preparation and Properties of Superhydrophobic Coating Based on Marble Powder

Zichen Shen¹, Boxu Shen², Shifeng Wang²

¹No. 1 Middle School Penglai, Penglai Shandong

²Technological and Higher Education Institute of Hong Kong, Hong Kong

Email: sfwang@vtc.edu.hk

Received: Feb. 5th, 2018; accepted: Feb. 19th, 2018; published: Feb. 27th, 2018

Abstract

A super hydrophobic PTFMS-TEOS hybrid coating was prepared after solidified silicone polymer as low surface energy material, marble powder and nano particle as inorganic filler and sprayed on different substrates. The effect of the proportion and temperature of marble stone powder and organosilicon polymer on the hydrophobicity of the coating was investigated. The surface of the superhydrophobic surface was analyzed and characterized by the contact angle measuring instrument and the scanning electron microscope respectively. The results show that when the marble powder and PTFMS-TEOS mass ratio is 1:3, the surface of the hybrid coating has super hydrophobic function, and the static contact angle can reach 153 degrees, which is mainly due to the joint action of low surface energy fluorine atoms and nano rough structure on the coating surface.

Keywords

Marble Powder, Organosilicon Polymer, Superhydrophobic Coating, Water Contact Angle

基于大理石石粉的超疏水涂层制备及性能

沈子琛¹, 沈勃旭², 王世锋²

¹山东蓬莱第一中学, 山东 蓬莱

²香港高等教育科技学院, 香港

Email: sfwang@vtc.edu.hk

收稿日期: 2018年2月5日; 录用日期: 2018年2月19日; 发布日期: 2018年2月27日

摘要

本文以固化后的有机硅聚合物为低表面能物质, 大理石石粉纳米颗粒为无机填料, 喷涂在不同基材的表面后, 制备了具有超疏水性能的PTFMS-TEOS杂化涂层。考察了大理石石粉与有机硅聚合物复合的比例及温度对涂层疏水性的影响。用接触角测量仪和扫描电子显微镜分别对超疏水表面进行了结构分析和形貌表征。结果显示, 当大理石石粉与PTFMS-TEOS质量比1:3时杂化涂层表面具有较好的超疏水功能, 静态接触角可达 153° , 这主要是涂层表面含有低表面能氟原子及具有纳米粗糙结构共同作用的结果。

关键词

大理石石粉, 有机硅聚合物, 超疏水涂层, 接触角

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

上个世纪九十年代, Barthlott 和 Neinhuis 发现荷花叶子有独特的自清洁性质。随后的十几年中, 采用不同方法制备超疏水表面的文章被大量发表。通常, 当液体滴在这种表面上, 液滴几乎呈现一种球形状态, 轻微的倾斜表面后, 液滴便会滚落下来, 对超疏水表面的大量科学研究都是因为其巨大的应用潜力[1] [2]。

构成超疏水表面需要满足两个要素: 低表面能物质和表面粗糙度。目前制备超疏水表面的方法包括溶胶凝胶法、自组装法、相分离法、模板法、刻蚀法和化学气相沉积法等[3]。上述的制备工艺不仅对于生产设备有较高的要求, 而且工艺流程也比较复杂, 设备和工艺上的局限性制约了超疏水涂层的大规模工业化生产。其中模板法需使用具有微纳孔隙结构的物质为模板, 如多孔氧化铝, 这种方法对于模板物质的选择有较高要求, 而且工艺繁琐复杂; 电纺丝法同样对设备有较高的要求, 而且其制备效率低, 适用基材范围小[4] [5] [6] [7] [8]。因此, 探索出一种对生产设备要求不高、工艺简单的制备方法就显得尤为重要。

聚硅氧烷是一类以重复的 Si-O 键为主体, Si 原子上连接不同有机基团的聚合物, 其具有优良的热稳定性、增水性、耐久性, 在功能涂料和流体输送等领域有大量的应用[9] [10]。在有机聚合物中加入大理石石粉颗粒, 可以提高超疏水涂层的机械强度和疏水效果, 因为加入的石粉有利于构成超疏水所需要的表面粗糙度[11] [12] [13]。

本文采用羟基封端的氟化硅油与正硅酸乙酯(TEOS)脱醇反应后, 交联固化得到的聚合物为低表面能物质, 同时加入大理石石粉纳米颗粒构造表面粗糙度, 经超声震荡与持续的搅拌后, 喷涂在玻璃表面, 制备杂化超疏水表面。讨论纳米二氧化硅的用量对静态接触角、滚动角和表面形貌的影响; 利用扫描电镜(SEM), 接触角测量仪和傅里叶红外光谱(FTIR)等手段, 对涂层的组成和表面形貌进行研究。近年来, 中国经济持续中高速发展的同时, 水污染问题频繁出现, 严重影响人们的生活质量和生活品质。工业废水中含有大量的重金属离子, 如果处理不当, 会造成严重的污染事故。从环境污染角度来说, 重金属主要包括汞、镉、铅等毒性显著的重金属元素, 也指具有一定毒性的一般重金属, 如锌、铜、钴、锰等。重金属污染的最大特点是污水中的重金属在环境中降解困难, 只能被迁移, 并且重金属容易在生物体内聚积。当重在生物体内聚积到一定量后就会使生物体致畸或导致突变, 对人体健康和自然环境都会产生

大量危害。毫无疑问，重金属是否超标与人们身心健康息息相关。

2. 实验

2.1. 样品制备

载玻片表面的预处理：用洗涤剂清洗载玻片表面，除去明显的灰尘和污渍，再将载玻片置于乙醇溶液中，利用超声波清洗器清洗 15 min 后干燥备用。聚合溶液的制备：将 1 g 双端羟基氟化聚硅氧烷、0.2 g TEOS 和 2 滴 DBTDL 溶解在 30 g 正己烷中，然后加入大理石石粉，进行超声波分散 10 min 后，置于磁力搅拌器上搅拌 2 h，得到氟化聚硅氧烷分散液。制备涂层：采用喷涂工艺，将聚合溶液均匀覆盖在预处理过的载玻片上，然后置于干燥箱中加热交联固化，得到杂化涂层。

2.2. 性能测试与表征

静态接触角与滚动角测试：室温下，将干燥固化好的载玻片样品置于接触角测量仪上。通过注射器将 5 μl 的液滴滴在载玻片上，稳定 20 s 后再测量其静态接触角，取样品上 5 个不同位置测量，其平均值记为该样品的静态接触角。每次测量静态接触角后，将载玻片由水平慢慢倾斜到一定角度后，液滴刚要滚动时载玻片的最小倾斜角记为滚动角。场发射扫描电子显微镜分析：通过扫描电镜观察样品涂层的微观形貌，加速电压设定为 10 kV，样品被切割成 5 mm \times 5 mm 正方形，进行喷金处理后置于样品台上进行观察。耐候性分析：将制备的杂化超疏水涂层涂覆于不同石材的表面上，移至室外定期观察石材形貌并测定表面的接触角。

2.3. 氟化聚硅氧烷杂化超疏水涂层的反应机理分析

将双端羟基的聚三氟丙基甲基硅氧烷与正硅酸乙酯(TEOS)分别加入到溶剂正己烷中，然后滴入有机锡催化剂(DBTDL)，氟化聚硅氧烷与正硅酸乙酯发生脱醇反应，正硅酸乙酯的分子结构可以使氟化聚硅氧烷形成网状交联结构，生成具有优良机械强度的低表面能物质，大理石石粉可以均匀分散在网状交联结构中，最后采用喷涂在载玻片上的方式，加热干燥后得到杂化超疏水涂层。

3. 结果与讨论

3.1. 大理石石粉含量对涂层疏水性的影响

构成超疏水表面的两个决定性因素是低表面能物质和表面粗糙度，本实验基于有机硅聚合物为低表面能物质，通过调节无机填料石粉的含量，探究表面粗糙度对杂化涂层疏水效果的影响；水滴在载玻片上的静态接触角和滚动角，可以用来表征杂化涂层在基材上的疏水性。

图 1 是不同的大理石石粉与 PTFMS-TEOS 质量比下杂化涂层的接触角。石粉的含量分别是 0 g、0.18 g、0.36 g 和 0.54 g，相对应的样品分别是(a)、(b)、(c)和(d)。静态接触角随着大理石石粉的质量增加而变大，当其质量为 0.54 g 时，静态接触角为 153°，石粉质量继续增加后接触角没有较大变化，维持超疏水状态。这是因为表面粗糙度是影响接触角变化的重要因素，当质量大于 0.54 g 时，涂层表面开始形成大量的微纳米的凸起结构，正是这种微纳复合结构，在固液界面间截留了空气，形成固液气界面三相复合接触，是杂化涂层达到超疏水状态。

3.2. 固化温度对润湿性的影响

正硅酸乙酯(TEOS)的分子结构中含有四乙氧基，可以很好的交联氟化聚硅氧烷，形成三位网状的交联结构。固化过程中温度对成膜性有很大的影响，如果温度过高，涂层表面的稳定性会受到影响，可能

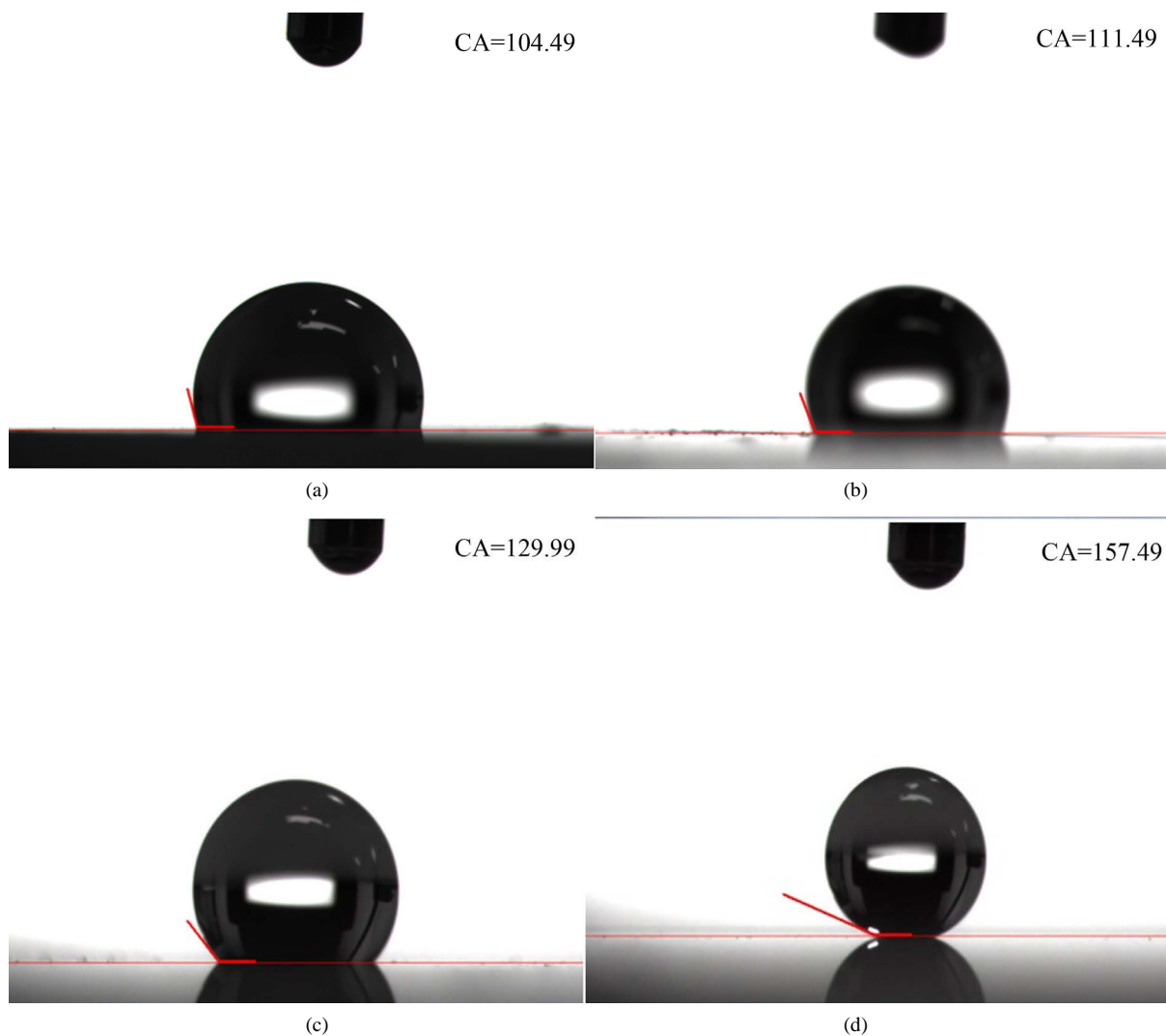


Figure 1. WCA of hybrid coatings with different mass ratio of marble powder to PTFMS-TEOS(a); (b); (c); (d)
图 1. 大理石石粉与 PTFMS-TEOS 不同质量比下的接触角图片(a); (b); (c); (d)

会出现裂痕导致疏水性能的下降。

表 1 是不同固化温度下形成超疏水表面所需要的时间，固化温度的升高可以缩短固化时间。当固化温度接近室温时，涂层表面达到超疏水状态所需要的时间为 35~40 min，固化温度达到 60℃时，所对应的固化时间为 10~15 min，继续升高固化温度超过 75℃时，固化时间缩短到 5~6 min。正硅酸乙酯可以在有机锡催化剂的作用下与氟化聚硅氧烷迅速交联固化，而所使用的溶剂正己烷沸点是 68℃，所以所以当固化温度超过 75℃固化时间最短，但是固化的速度太快，可能会引起涂层表面出现裂痕，所以固化温度为 60℃是比较合适的。

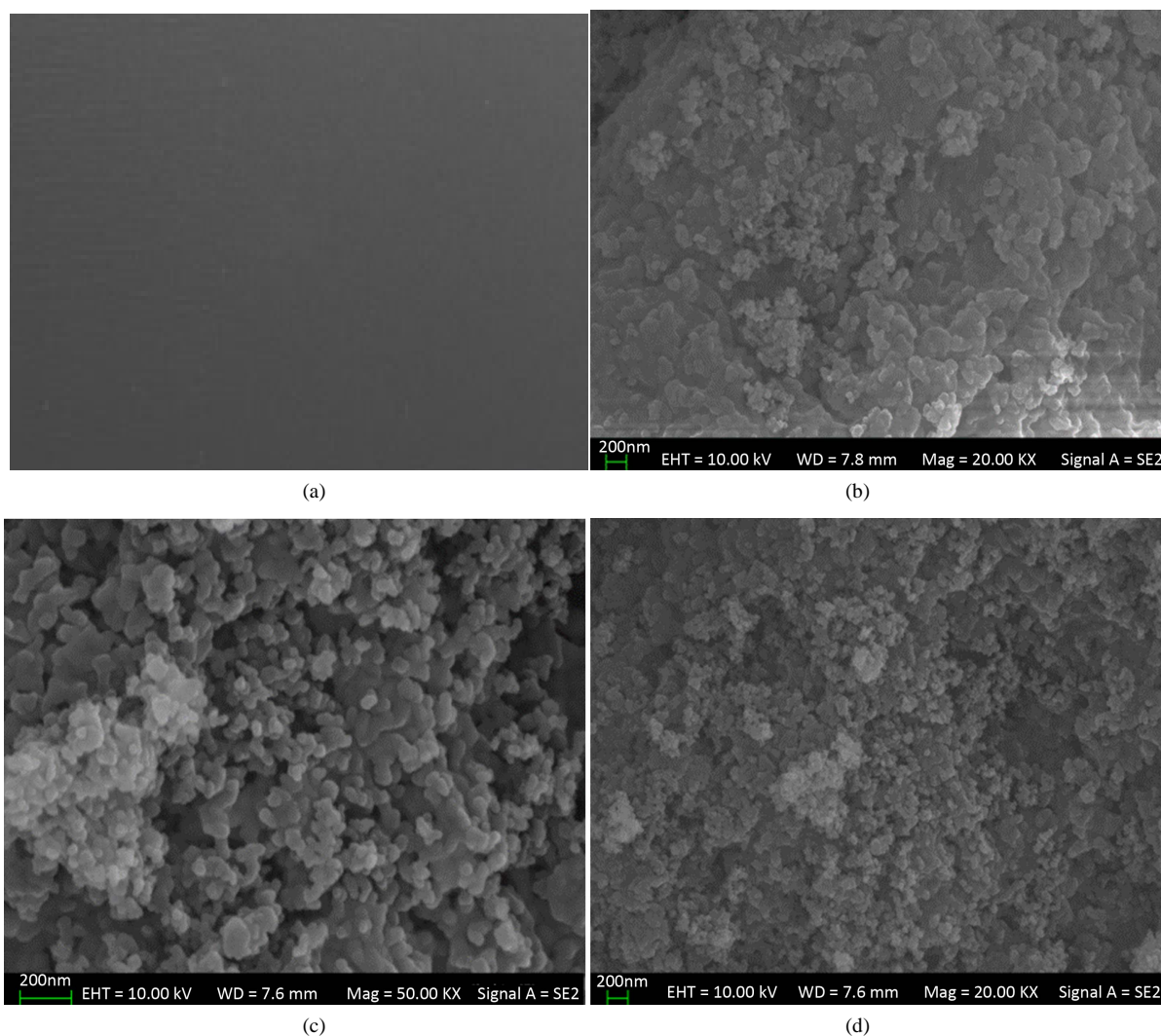
3.3. 表面形貌分析

大理石石粉的含量对表面形貌有显著的影响。图 2 为不同含量石粉的表面 SEM 照片。

从图(a)可知，不含有大理石石粉的 PTFMS-TEOS 涂层的表面平整光滑。当加入 0.18 g 的大理石石粉时，由图(b)可以观察到杂化涂层表面有很少的小颗粒突起，因为纳米大理石石粉与 PTFMS-TEOS 有很好的兼容性，纳米石粉被包裹在里面，表面开始形成粗糙结构。当大理石石粉的含量为 0.36 g 时，图(c)中

Table 1. Effects of curing temperature on the wetting behavior of hybrid coating**表 1.** 固化温度对杂化涂层润湿性的影响

固化温度/ °C	时间/min	接触角/°
25	>30	154
40	30-40	153
50	25-30	153
60	10-15	152
75	5-6	150

**Figure 2.** SEM of hybrid coatings with different mass ratio of marble powder to PTFMS-TEOS (a);(b);(c);(d)**图 2.** 不同石粉 PTFMS-TEOS 与质量比下的 SEM 图片(a); (b); (c); (d)

的涂层表面开始变得明显粗糙起来, 形成许多凸起的小颗粒, 涂层的静态接触角达到 130° 。当加入 0.54 g 的大理石粉时, 此时涂层的表面开始形成乳突状的微纳复合结构, 静态接触角也达到了超疏水的状态, 将电镜图片放大后可以观察到, 凸起的结构是由纳米大理石粉共聚堆积形成的, 杂化涂层的这种微纳结构的间隙可以“捕捉”空气, 从而阻止水滴润湿表面形成固液气复合接触, 使涂层具有超疏

水效果。

3.4. 耐候性

超疏水涂层的应用范围广泛，在户外条件下，涂层很容易遭受到雨水、灰尘、油污及紫外线等影响，进而导致涂层疏水性能的下降，因此涂层对气候耐受能力的试验是评价涂层耐候性的重要指标。

图 3 是户外放置时间对不同基材涂层的静态接触角的影响。选用的两种基材分别大理石和花岗岩。两种基材上的涂层，在户外条件放置四个月后，仍然具有超疏水状态。这是因为 PTFMS-TEOS 交联结构的主体是大量 Si-O 键，而 Si-O 键的化学性质非常稳定，而且-CF₃ 基团具有良好的疏水性与耐候性，所以涂层有良好的耐候性。

图 4 是喷涂了杂化涂层的大理石和花岗岩，均在户外条件下放置了 4 个月后拍摄的照片。分割线左侧为喷涂超疏水涂层的区域，右侧均没有进行喷涂。将蓝色液滴滴在两种基材上，可以观察到左侧区域的水滴仍然可以维持球状，说明杂化涂层在户外条件下长时间放置后仍具有良好的疏水效果。

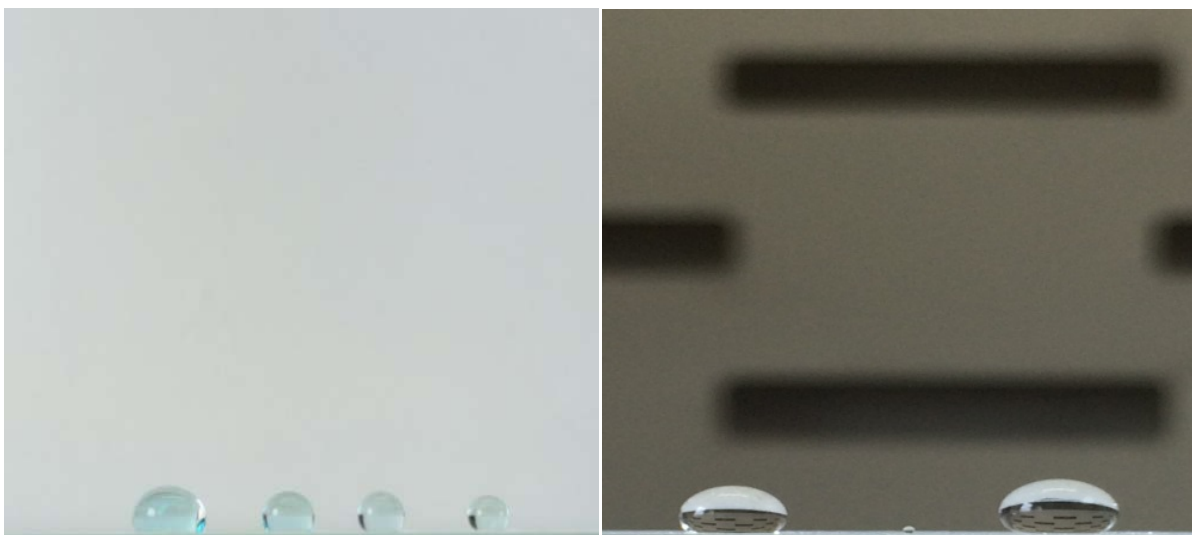


Figure 3. WCA of hybrid coatings with different substance

图 3. 不同基材杂化涂层的接触角图片



Figure 4. Digital photos of superhydrophobic coating after exposing to outdoor for 4 months

图 4. 室外暴露四个月涂覆杂化涂层不同基材的数码照片

4. 结论

本文以 PTFMS 与 TEOS 为固化后得到的聚硅氧烷为低表面能材料, 利用大理石石粉构造粗糙度, 采用喷涂工艺, 在玻璃表面成功的制备接触角超过 150° , 滚动角小于 10° 的杂化超疏水涂层。大理石石粉用量对涂层表面粗糙结构和疏水性具有很大的影响。随着石粉用量的增加, 表面粗糙度越高, 接触角越大。当大理石石粉与 PTFMS-TEOS 质量比为 0.3 时, 涂层表面出现多层次的微纳米结构, 接触角达到了 153.4° 。涂层在户外曝露 4 个月后超疏水性能不变, 而且对 pH 为 1-14 的水滴保持超疏水性能。

参考文献 (References)

- [1] Roach, P., Shirtcliffe, N.J. and Newton, M.I. (2008) Progress in Superhydrophobic Surface Development. *Soft Matter*, **4**, 224-240. <https://doi.org/10.1039/B712575P>
- [2] Zhang, X., Shi, F., Niu, J., et al. (2008) Superhydrophobic Surfaces: From Structural Control to Functional Application. *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 621-633. <https://doi.org/10.1039/B711226B>
- [3] Yuan, Z.Q., Chen, H., Tang, J.X., et al. (2007) A Novel Preparation of Polystyrene Film with a Superhydrophobic Surface Using a Template Method. *Journal of Physics D-Applied Physics*, **40**, 3485-3489. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/11/033>
- [4] Xiu, Y.H., Zhu, L.B., Hess, D.W., et al. (2007) Hierarchical Silicon etched Structures for Controlled Hydrophobicity/Superhydrophobicity. *Nano Letters*, **7**, 3388-3393. <https://doi.org/10.1021/nl0717457>
- [5] Lin, J.Y., Cai, Y., Wang, X.F., et al. (2011) Fabrication of Biomimetic Superhydrophobic Surfaces Inspired by Lotus Leaf and Silver Ragwort Leaf. *Nanoscale*, **3**, 1258-1262. <https://doi.org/10.1039/c0nr00812e>
- [6] Shang, Y.W., Si, Y., Raza, A., et al. (2012) An *In Situ* Polymerization Approach for the Synthesis of Superhydrophobic and Superoleophilic Nanofibrous Membranes for Oil-Water Separation. *Nanoscale*, **4**, 7847-7854. <https://doi.org/10.1039/c2nr33063f>
- [7] Han, D. and Steckl, A.J. (2009) Superhydrophobic and Oleophobic Fibers by Coaxial Electrospinning. *Langmuir*, **25**, 9454-9462. <https://doi.org/10.1021/la900660v>
- [8] 罗运军, 桂红星, 编著. 有机硅树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [9] Hanu, L.G., Simon, G.P. and Cheng, Y.B. (2006) Thermal Stability and Flammability of Silicone Polymer Composites. *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 1373-1379. <https://doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2005.07.021>
- [10] Ramesh, K., Osman, Z. and Arof, A.K. (2007) Studies on the Properties of Silicone Resin Blend Materials for Corrosion Protection. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **54**, 99-102. <https://doi.org/10.1108/00035590710733593>
- [11] Zimmermann, J., Rabe, M., Artus, G.R.J., et al. (2008) Patterned Superfunctional Surfaces Based on a Silicone Nanofilament Coating. *Soft Matter*, **4**, 450-452. <https://doi.org/10.1039/b717734h>
- [12] Miwa, M., Nakajima, A., Fujishima, A., et al. (2000) Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*, **16**, 5754-5760. <https://doi.org/10.1021/la991660o>
- [13] Nosonovsky, M. (2007) Multiscale Roughness and Stability of Superhydrophobic Biomimetic Interfaces. *Langmuir*, **23**, 3157-3161. <https://doi.org/10.1021/la062301d>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2161-086X，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：nat@hanspub.org