

# 无氟自清洁涂料的制备及其性能研究

丁丽萍, 朱家俊, 王艳青\*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2021年8月20日; 录用日期: 2021年9月19日; 发布日期: 2021年9月26日

## 摘要

本文通过硅烷水解缩合反应在玻璃基底表面形成了疏水无氟自清洁涂层。采用水滴角测试仪、红外光谱仪、模拟实验等对所形成的疏水自清洁涂层进行结构表征和性能测试。通过本实验方案所制备的疏水涂层达到了 $145.4^\circ$ 的水接触角, 其滑动角达到 $3.5^\circ$ , 具有优异的自清洁性能, 同时涂层能够在沙土冲击、高温以及腐蚀环境中保持良好的机械性能和稳定性, 该涂层制备方法简单, 具有较好的实用性能, 应用前景广阔。

## 关键词

疏水, 自清洁, 无氟涂层, 纳米 $\text{SiO}_2$ , 辛基三甲氧基硅烷

# Preparation and Properties of Fluorine Free Self-Cleaning Coatings

Liping Ding, Jiajun Zhu, Yanqing Wang\*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 20<sup>th</sup>, 2021; accepted: Sep. 19<sup>th</sup>, 2021; published: Sep. 26<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

In this paper, hydrophobic fluorine-free self-cleaning coatings were formed on the surface of glass substrates by silane hydrolysis condensation reaction. The hydrophobic self-cleaning coatings formed were structurally characterized and performance tested using a water drop angle tester, infrared spectroscopy, and simulation experiments. The hydrophobic coating prepared by this experimental scheme achieves a water contact angle of  $145.4^\circ$ , and its sliding angle reaches  $3.5^\circ$ , which has excellent self-cleaning performance, while the coating can maintain good mechanical properties and stability in sandy impact, high temperature and corrosive environments. The coating

\*通讯作者。

is simple to prepare, has good practical performance and has promising applications.

## Keywords

Hydrophobic, Self-Cleaning, Fluorine Free Coating, Nano-SiO<sub>2</sub>, Octyltrimethoxysilane

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

## 1. 引言

荷叶在夏天的池塘中随处可见,相比于荷花,它虽不起眼却有着许多奇怪的特性。雨水在荷叶表面并不能够像在其他材料表面一样使其润湿而是在荷叶表面四处滚动并带走污渍,这种现象被称为“荷叶效应”[1]。1997年,德国植物学家 Barthlott W 和 Neinhuis C 对荷叶的表面展开了一系列研究[2]。他们发现水珠之所以能在荷叶表面四处滚动而不是浸润是由荷叶表面的微纳米的乳突结构和蜡状的低表面能物质共同作用的结果。基于此,研究人员们利用仿生学原理研究出了一些具有特殊表面性能的涂层,这些涂层使得材料具有自清洁性[3]、抗污性[4]、抑冰性[5]、耐腐蚀性[6]和减阻性[7]等特性,这大大增加了材料的应用范围。拥有这些表面性能的材料可广泛地应用于汽车挡风玻璃及后视镜、高楼的玻璃幕墙、冷凝管、船体的表面涂装等。

由于其丰富的表面特性和广阔的应用前景,研究人员们也研究出了一系列关于该表面涂层的制备方法。现今较为常用的制备工艺是刻蚀法[8]、溶胶-凝胶法[9]、相分离法[10]、层层自组装法[11]、水热法[12]等。这些工艺虽然能制备出满足需求的成品,但都或多或少地存在着一些缺陷,如工艺复杂、成本较高、透明度差、稳定性差等问题。而且现有的制备疏水自清洁涂层的方法主要为构筑表面粗糙度和使用低表面能物质修饰,其中往往加入的为含氟的低表面能物质,虽然含氟的低表面能物质能够大幅降低涂层的表面能但其中含有的氟元素会对环境产生不可逆转的损害。因此,本文主要致力于开发一种简单且高效的无氟疏水自清洁涂料,在保持其性能的情况下,降低成本,提升经济效益并做到绿色环保,对环境无危害。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试验原料与仪器

纳米二氧化硅:纳米级,上海阿拉丁试剂有限公司;辛基三甲氧基硅烷(OTMS):分析级,上海阿拉丁试剂有限公司;浓盐酸、无水乙醇:分析级,上海凌峰化学试剂有限公司;硅酸四乙酯(TEOS):分析级,上海凇恩科技发展有限公司。

电子天平:JJ323BC,常熟市双杰测试仪器厂;集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S,上海力辰邦西仪器科技有限公司;超声波清洗机:YM-040S,深圳市方奥微电子有限公司;水滴角测试仪:SDC-100,东莞市晟鼎精密仪器有限公司;GAOSUO 数码显微镜:1003+,深圳市高索数码有限公司;傅里叶红外光谱仪:Nicolet IS10,赛默飞世尔科技公司;集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101Z,郑州英峪领科仪器设备有限公司。

### 2.2. 疏水自清洁涂层的制备

基底采用石英玻璃片,依次使用 100 mL 无水乙醇、去离子水超声处理 10 min 以去除表面的油污等

杂质,然后置于 80℃的烘箱中烘干 30 min 备用。将称量好的 0.05 g 纳米二氧化硅倒入 20 mL 的透明玻璃样品瓶中,用量筒量取 5 mL 乙醇加入到样品瓶中,并加入搅拌子,放置在磁力搅拌器上剧烈搅拌 30 min,之后密封置于超声波清洗机中,使其超声分散 30 min,得到纳米二氧化硅的分散液。取出后,将 0.05 mL 的辛基三甲氧基硅烷逐滴加入上述分散液中,然后再逐滴加入 0.03 mL 的浓盐酸和 0.03 mL 的正硅酸乙酯,密封后再次置于超声波清洗机中超声 30 min,反应结束后,得到疏水自清洁涂料,过程如图 1 所示。采用浸涂法,将上述处理好的基底完全浸入样品液中,等待 30 s 后缓慢提出,溶液即附着在玻璃片上。将该涂有疏水自清洁涂层的玻璃片置于室温下 24 h,在室温下自然风干后可得到疏水自清洁的表面。

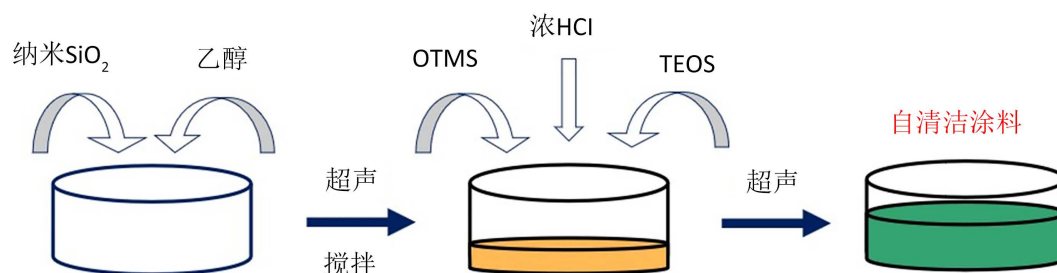


Figure 1. Schematic diagram of self-cleaning coating preparation  
图 1. 自清洁涂层制备示意图

## 2.3. 涂层的测试与表征

### 2.3.1. 表面微观结构表征

通过 1003+型 500 倍 GAOSUO 数码显微镜来观察石英玻璃片表面的自清洁涂层的微观结构。将制好的带有疏水涂层的玻璃片置于显微镜下,调节显微镜的光亮,光的颜色以及焦距,则可得到涂层表面微观形貌图。

### 2.3.2. 表面化学组成表征

采用 Nicolet IS10 型傅立叶红外光谱仪(ATR-FTIR)以 400~4000  $\text{cm}^{-1}$  的波数范围对纳米二氧化硅原样,辛基三甲氧基硅烷原样以及制得的疏水自清洁涂料成品进行扫描检测,通过红外谱图分析比较,判断自清洁涂层的化学结构。

### 2.3.3. 表面润湿性测试

采用 SDC-100 接触角测量仪,测量带有疏水自清洁涂层的石英玻璃片的接触角来确定其表面的湿润性。通过接触角测量仪可以直观地观察到涂层的疏水性,以此为基础可在实验时不断改进实验方案。

### 2.3.4. 自清洁性能测试

采用烘干筛分后的细小沙土来模拟污染环境,分别将洁净的玻璃片和涂有疏水涂层的玻璃片以一定的角度放置在培养皿内并在其上端撒下相同质量的经过筛分的细小沙土,用吸管吸取同等量的去离子水,匀速从其上端滴落,水滴对沙土进行吸附并携带着沙土在重力的影响下向下滚落,以此来模拟考察疏水玻璃表面对污染物的自清洁性能。

### 2.3.5. 机械性能测试

通过沙土磨损实验来评估石英玻璃片表面自清洁涂层的机械稳定性。将 50 g 经过筛分的细小沙土置于漏斗中使其以一定的流量在距离涂层 20 cm 的高度自由落下,将涂有疏水自清洁涂层的玻璃片以一定的角度放置在平台上,使得沙土撞击玻璃片上的涂层。通过数码显微镜观察经过冲击的涂层表面并用接触角测量仪检测其疏水程度的变化。

### 2.3.6. 稳定性测试

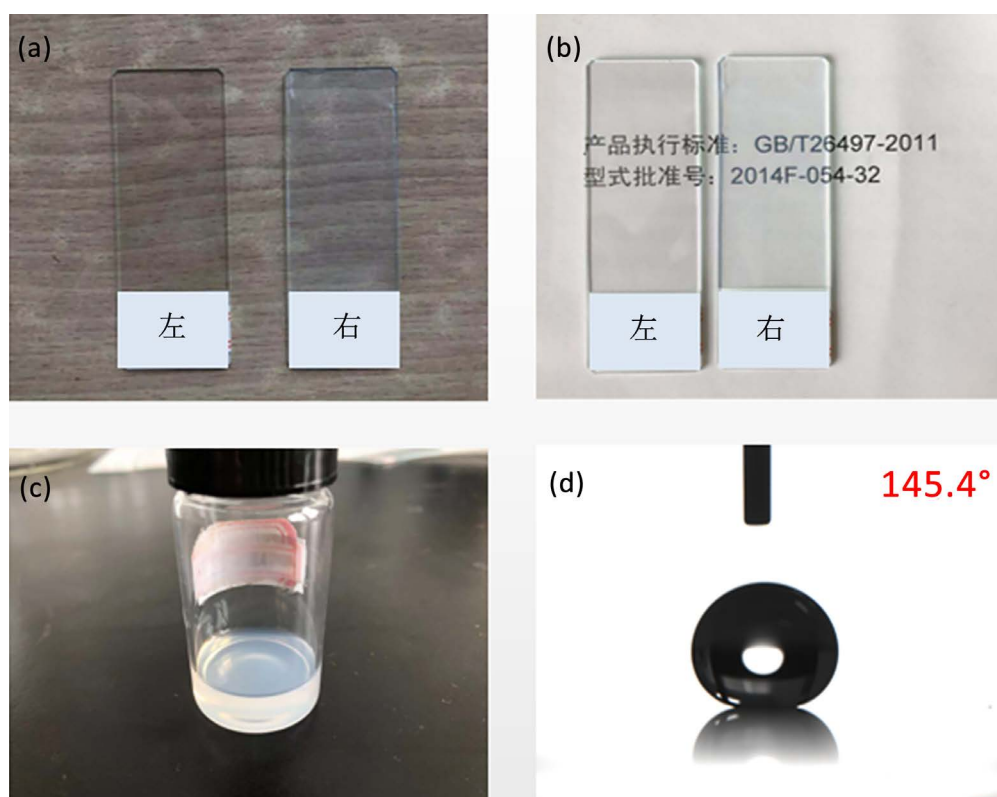
通过将涂层浸入沸水中一段时间来评估疏水自清洁涂层的表面热稳定性。不断递增在沸水中浸泡的时长，每经过 60 min 的间隔时间就取出并测量其表面涂层的接触角，通过其接触角的变化来判断其表面热稳定性。

将带有涂层的玻璃片分别浸泡在 0.1 mol/L HCl 溶液、0.1 mol/L NaOH 溶液和 0.1 mol/L NaCl 溶液中，浸泡 24 h 后取出，测量取出的带有涂层的玻璃片的接触角，通过其接触角的变化来判断其表面的耐酸、耐碱和耐盐能力。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 自清洁涂层的涂层性能

自清洁涂层的疏水性是其自清洁性能的直观体现，其疏水性可借由接触角判断。与此同时，涂层的透明度对其最终应用也有着巨大的影响，其透明度越高，应用场景就越为广泛。其所产生的价值也就越高。从图 2 可看出，本实验所研究出的自清洁涂料兼具有较好的透明度和疏水性。图 2(a)和图 2(b)所展现的为纯净的石英玻璃片与涂有自清洁涂层的玻璃片之间的对比图，可以发现虽然涂层由于漫反射会出现发白现象，但从图中可看出涂膜过后的玻璃片仍具有较好的透明度并且其涂层较为均匀，溶液的分散程度较好，这一点也可从图 2(c)看出。从图 2(d)可看出所形成的涂层具有较好的疏水性能，通过检测发现涂层的水接触角能达到  $145.4^\circ$ ，其滑动角也可达到  $3.5^\circ$ ，足以表明其优秀的自清洁性能。



**Figure 2.** Transparency and hydrophobicity of hydrophobic self-cleaning coating: (a) Comparison chart of clean glass sheet (left) and sample glass sheet (right); (b) Comparison chart of transparency of clean glass sheet (left) and sample glass sheet (right); (c) Sample solution diagram; (d) Sample contact angle diagram  
**图 2.** 疏水自清洁涂层的透明度与疏水性效果图: (a) 洁净玻璃片(左)与样品玻璃片(右)的对比图; (b) 洁净玻璃片(左)与样品玻璃片(右)的透明度对比图; (c) 样品涂料照片; (d) 样品接触角图

### 3.2. 自清洁涂层的表面化学组成

疏水自清洁涂层的极佳润湿性与其化学组成中的疏水基团密切相关。从图 3 中可以看到, 未经反应的纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒在  $3446 \text{ cm}^{-1}$  处出现了一个较宽的吸收峰, 这是由于  $-\text{OH}$  基的伸缩振动引起的, 同时其在  $1100 \text{ cm}^{-1}$  范围处出现很强的峰, 说明未经反应的纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒表面存在  $\text{Si}-\text{OH}$  键。从 OTMS 的图谱看, 其在  $1100 \text{ cm}^{-1}$  范围处也有很强的出峰, 应为其  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  的振动峰。从最终样品的图谱来看, 其在  $3424 \text{ cm}^{-1}$  处只有微小的出峰, 强度明显减弱, 说明纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒表面所携带的  $-\text{OH}$  已参与了反应转而生成了新的官能团, 而其在  $1100 \text{ cm}^{-1}$  范围处出峰说明纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒上的  $\text{Si}-\text{OH}$  键与 OTMS 水解所形成的硅醇上的  $\text{Si}-\text{OH}$  键脱水缩合形成新的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键,  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键所形成的基团为疏水基团, 这表明了纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒与 OTMS 发生了反应, 其形成的为疏水基团使得涂层具有疏水自清洁能力。

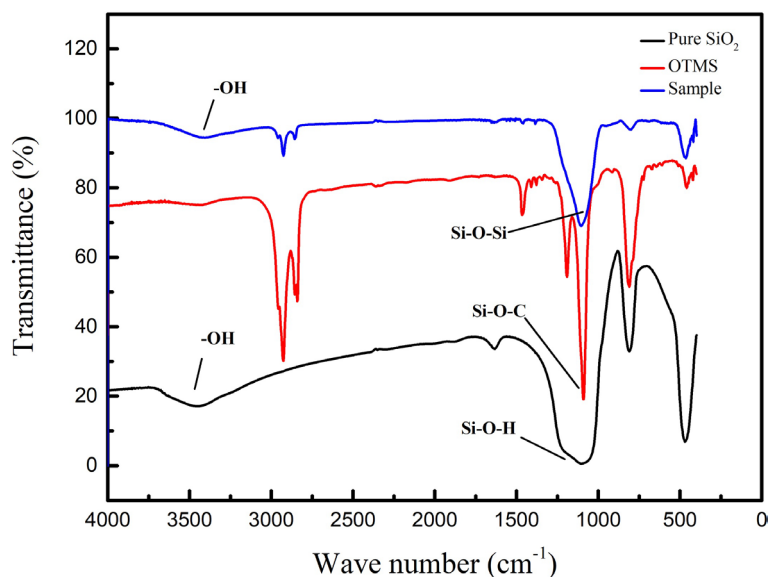


Figure 3. Infrared spectra of nano- $\text{SiO}_2$ , OTMS and sample  
图 3. 纳米  $\text{SiO}_2$ 、OTMS 和成品样的红外光谱图

### 3.3. 自清洁涂层的疏水性能

使用未涂膜的洁净玻璃片与涂有自清洁涂层的玻璃片作对照, 在去离子水中加入甲基蓝染色剂使所

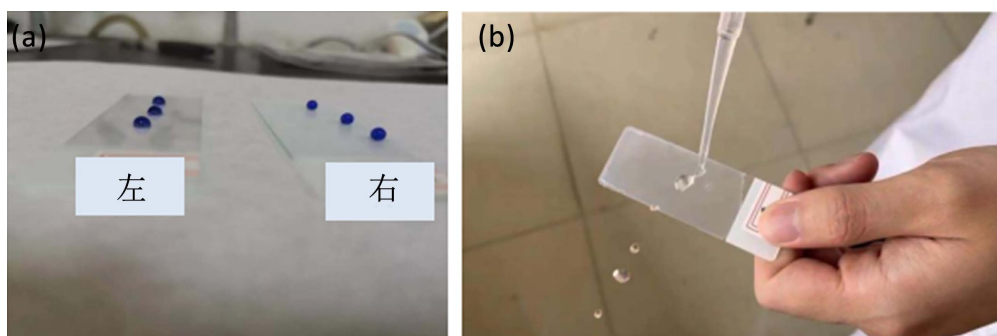
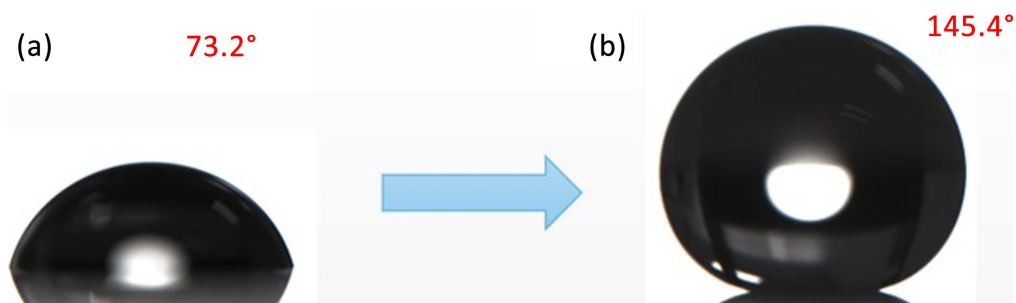


Figure 4. Hydrophobic photos of self-cleaning coatings: (a) Static hydrophobicity diagram of clean glass sheet (left) and sample glass sheet (right); (b) Dynamic hydrophobicity diagram of sample glass sheet

图 4. 自清洁涂层的疏水性照片: (a) 洁净玻璃片(左)与样品玻璃片(右)的静态疏水性图; (b) 样品玻璃片的动态疏水性图



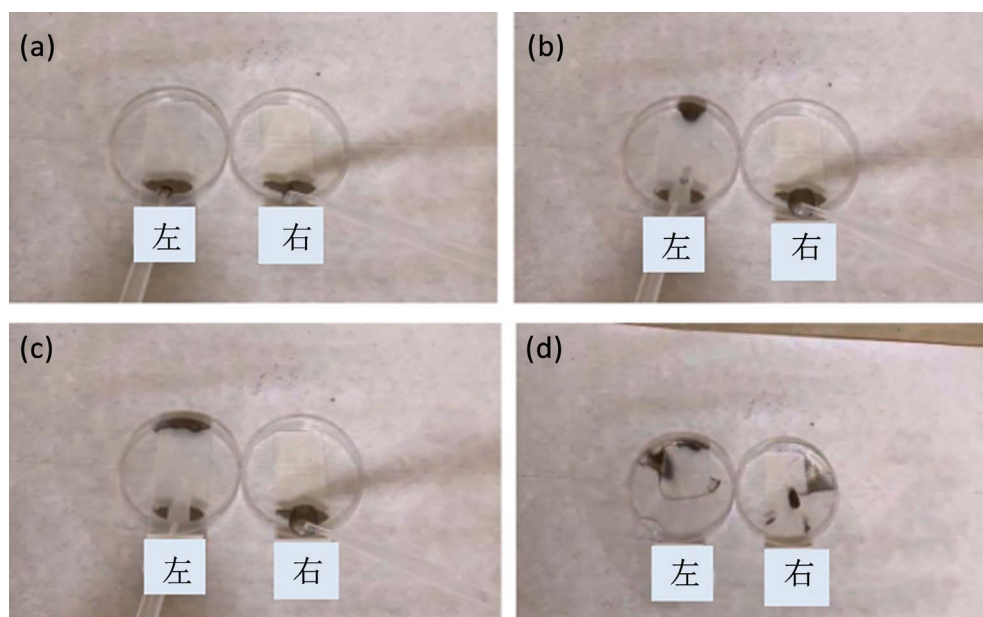
形成的水滴效果更明显。从图 4(a)中可看出,涂有涂层的玻璃片上的水珠几乎为圆形而普通玻璃片则为半圆。此外,从图 4(b)中可看出,涂层还表现出了特殊的耐水性,因为它可以使水从涂层上连续反弹,而不会留下任何残留的水渍。从图 5 中可以明显的发现,未经涂膜的洁净玻璃片的接触角只有  $73.2^\circ$ ,而涂有自清洁涂层的玻璃片的接触角达到了  $145.4^\circ$ ,足以证明所制得的涂层具有优异的疏水性。



**Figure 5.** Comparison of contact angle between clean glass sheet (a) and sample glass sheet (b)  
**图 5.** (a) 洁净玻璃片与(b) 样品玻璃片的接触角对比图

### 3.4. 自清洁涂层的自清洁性能

从图 6 中可看出,涂有疏水涂层的玻璃片表面的水滴快速滚落并迅速的将沙土带走,而普通玻璃片表面的水滴则很难滚落。在滴完全部水后,涂有疏水涂层的玻璃片表面洁净,没有留下尘土或水滴而普通玻璃片表面则残留有黏附着沙土的水滴。以上可以说明与普通的玻璃表面相比,涂有疏水涂层的玻璃具有优秀的自清洁性能。



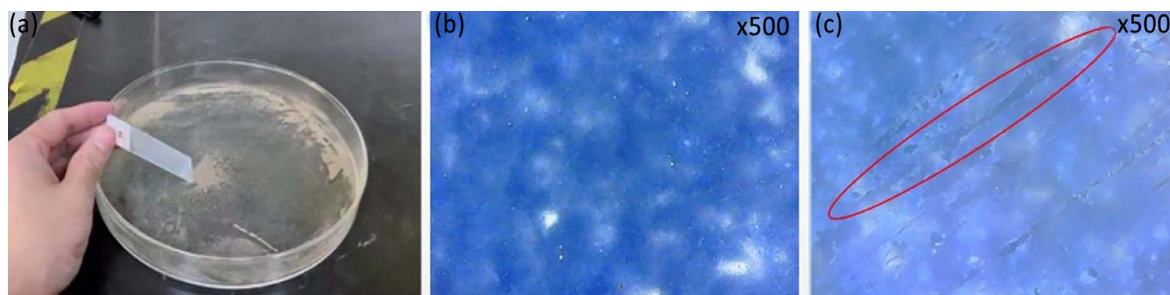
**Figure 6.** Flow chart of self-cleaning performance comparison between sample glass sheet (left) and clean glass sheet (right)

**图 6.** 样品玻璃片(左)与洁净玻璃片(右)的自清洁性能对比流程图

### 3.5. 自清洁涂层的机械性能

如图 7(a)所示,通过砂粒磨损试验来评估所制备的疏水涂层的机械稳定性。从图 7(b)和图 7(c)可以看

出, 与原始涂层相比, 在低倍率下可以观察到一些冲击痕迹, 通过测量其接触角可以发现, 虽然其接触角为  $137^\circ$ , 有一定的降低, 但仍能保持其疏水性, 仍具有较好的自清洁性能。以上实验表明, 本实验所制备的疏水自清洁涂层具有良好的机械稳定性能。

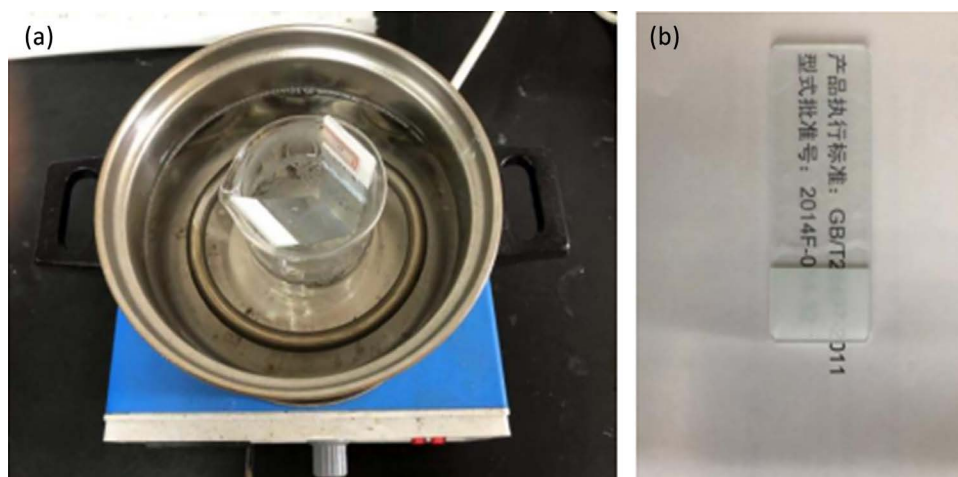


**Figure 7.** Characterization of mechanical properties of hydrophobic self-cleaning coatings: (a) Mechanical property test chart; (b) 500 times microscope chart of the coating before test; (c) 500 times microscope chart of the coating after test

**图 7.** 疏水自清洁涂层的机械性能表征图片: (a) 机械性能测试图; (b) 测试前涂层的 500 倍显微镜图; (c) 测试后涂层的 500 倍显微镜图

### 3.6. 自清洁涂层的稳定性

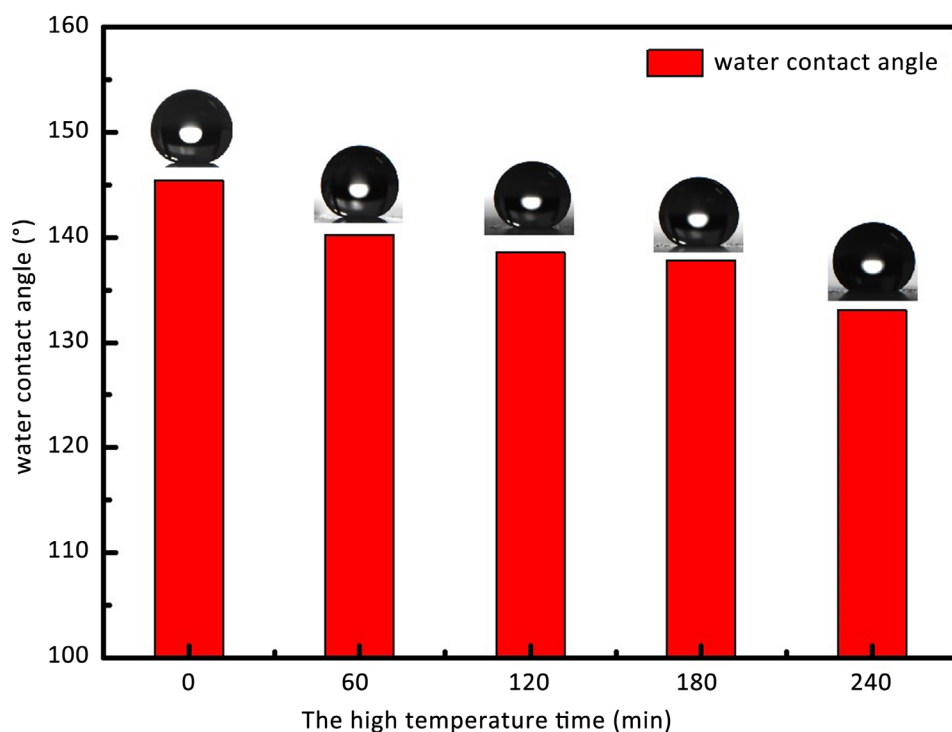
如图 8(a)所示, 通过将涂层浸入沸水中一段时间来评估疏水自清洁涂层的热稳定性。从图 9 可以看出, 虽然涂层接触角随着受热时间的增加而出现递减的趋势, 但接触角减小的幅度并不大, 其涂层仍具有  $130^\circ$  以上的接触角, 仍具有较好的疏水自清洁效果, 且如图 8(b)所示, 涂层经 240 min 的煮沸测试后仍具有较好的透明度。以上实验说明该涂层拥有较好的热稳定性, 具有较好的实用性能。



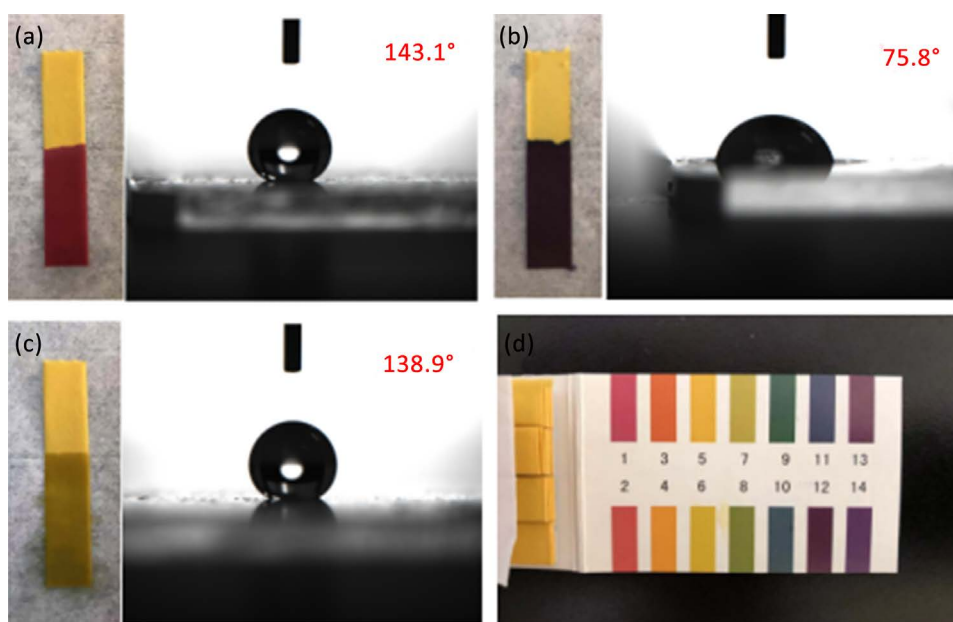
**Figure 8.** Characterization of thermal stability of hydrophobic self-cleaning coatings: (a) Thermal stability test chart; (b) Transparency chart of the sample after high temperature treatment

**图 8.** 疏水自清洁涂层的热稳定性表征图: (a) 热稳定性测试图; (b) 经过高温处理后的样品透明度图

为了评估疏水自清洁涂层在复杂环境中的使用性能, 需测试其耐酸碱盐的能力。图 10 显示, 经过酸、盐浸泡过的涂层其接触角几乎不变, 说明其具有较好的耐酸和耐盐能力, 但经过碱浸泡的涂层接触角锐减, 与普通玻璃片的接触角相当, 应为碱破坏了涂层中的 Si-O-Si 键所致, 使其丧失了原本的疏水能力。以上实验说明该涂层耐酸耐盐不耐碱, 考虑到其主要应对雨水的冲刷, 而雨水的 PH 一般为 5.6 为弱酸性, 说明该涂层能够应用于实际环境中, 具有实际应用能力。



**Figure 9.** Contact angle diagram of thermal stability test for hydrophobic self-cleaning coating  
**图 9.** 疏水自清洁涂层热稳定性测试的接触角变化图



**Figure 10.** Contact angle diagram of hydrophobic self-cleaning coating soaked in acid, alkali and salts: (a) Acid immersion; (b) Alkali immersion; (c) Salt immersion; (d) pH value colorimetric card  
**图 10.** 疏水自清洁涂层经酸碱盐浸泡后的接触角图: (a) 酸浸泡; (b) 碱浸泡; (c) 盐浸泡; (d) pH 值比色卡

#### 4. 结论

本论文通过硅烷的水解反应制备无氟自清洁涂层。利用红外光谱、接触角测试、热稳定和化学稳定



性测试研究了该涂层的结构和性能。该涂层的制备方法简单, 无需复杂设备, 成本低廉, 展现优异的热稳定性和机械稳定性, 特别是在酸和盐环境表现出良好的使用性能, 绿色环保, 具有广阔的应用前景。

## 参考文献

- [1] Kota, A.K., Li, Y.X., Mabry, J.M., *et al.* (2012) Hierarchically Structured Superoleophobic Surfaces with Ultra-low Contact Angle Hysteresis. *Advanced Materials*, **24**, 5838-584. <https://doi.org/10.1002/adma.201202554>
- [2] Barthlott, W. and Neinhuis, C. (1997) Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces. *Planta*, **202**, 1-8. <https://doi.org/10.1007/s004250050096>
- [3] 刘萍, 林益军, 艾陈祥, 等. 自清洁表面研究进展[J]. 涂料工业, 2016, 46(5): 76-80.
- [4] 李连惠, 郑晨. 我国耐沾污自清洁涂料的发展现状[J]. 涂料技术与文摘, 2014, 35(7): 23-28.
- [5] 冯杰, 卢津强, 秦兆倩. 超疏水表面抗结冰性能研究进展[J]. 材料研究学报, 2012, 26(4): 337-343.
- [6] Liu, H.Q., Szunerits, S. and Xu, W.G. (2009) Preparation of Superhydrophobic Coatings on Zinc as Effective Corrosion Barriers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **1**, 1150-1153. <https://doi.org/10.1021/am900100q>
- [7] 任刘珍, 胡海豹, 宋保维, 等. 超疏水表面水下减阻研究进展[J]. 数字海洋与水下攻防, 2020, 3(3): 204-211.
- [8] Qian, B.T. and Shen, Z.Q. (2005) Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation-Selective Chemical Etching on Aluminum, Copper, and Zinc Substrates. *Langmuir*, **21**, 9007-9009. <https://doi.org/10.1021/la051308c>
- [9] Mahadik, S.A., Kavale, M.S., Mukherjee, S.K., *et al.* (2010) Transparent Superhydrophobic Silica Coatings on Glass by Sol-Gel Method. *Applied Surface Science*, **257**, 333-339. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.06.062>
- [10] 侯和峰, 陈玉清, 綦晓峰. 利用相分离制备透明超疏水纳米二氧化硅薄膜[J]. 化学工业与工程技术, 2007, 28(4): 1-4.
- [11] Wu, M.C., An, N., Li, Y., *et al.* (2016) Layer-by-Layer Assembly of Fluorine-Free Polyelectrolyte Surfactant Complexes for the Fabrication of Self-Healing Superhydrophobic Films. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, **32**, 12361-12369. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02607>
- [12] 王芳, 周宝玉, 冯伟, 等. 耐磨铝基超疏水材料的制备及其动态冷凝行为[J]. 材料研究学报, 2020, 34(4): 277-284.