

基于硅橡胶的一种可喷涂透明超双疏涂层的制备方法

黄琨,王德辉,邓旭*

(电子科技大学 胶体与智能界面中心,四川 成都 610054)

摘要:介绍利用硅橡胶制备可喷涂透明超双疏涂层材料的新方法。收集废旧硅橡胶煅烧产生的二氧化硅(SiO_2)聚集体并氟化改性,将其加入溶剂后形成的悬浮液喷涂在固体基板上即可得到透明的超双疏涂层。通过扫描电子显微镜对 SiO_2 聚集体及涂层表面的微观形貌进行分析。利用接触角测量仪测试液滴在涂层表面的接触角和滚动角。使用高速相机观察液滴在涂层表面的撞击行为。结果表明,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的煅烧温度、 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率下煅烧 $3\sim 4\text{ h}$ 制得的 SiO_2 聚集体非常疏松和粗糙,形成多孔的交织网状结构。将改性 SiO_2 聚集体悬浮液喷涂在固体基材上,干燥后得到接触角大于 150° 、滚动角小于 1° 、透明性良好的超双疏表面。该超双疏涂层材料制备及使用简单,易于储存和运输,溶剂既便宜又环境友善,而且对废旧硅橡胶进行了有效的循环再利用,在工业领域上具有广阔的应用前景。

关键词:超双疏;涂层材料;废旧硅橡胶;二氧化硅聚集体;透明

中图分类号:TQ333.93;TQ630.6

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)07-0376-07

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.07.0376

近几十年,润湿性在胶体界面学术研究及工业领域中一直备受关注^[1-4]。超双疏材料指水和低表面能的有机液体在其表面静态接触角大于 150° ,且滚动角小于 3° 的材料,其兼具超疏水和超疏油的性质^[5]。根据杨氏方程 $\cos\theta = (r_{\text{SV}} - r_{\text{SL}}) / r_{\text{LV}}$ (其中 θ 是目标接触角, r_{SL} 是固/液界面的界面张力, r_{SV} 和 r_{LV} 分别是固体和液体的表面张力)^[6-7],有机液体因表面张力远小于水,很容易在固体表面上扩散。因此,由于形貌、表面粗糙度和低表面能复杂的相互作用,超双疏表面的制造相当困难。受到A. Tuteja等^[7]在超双疏表面的开创性工作的启发,通过设计悬臂、凸状弯曲或双凹几何结构,人工制备超双疏表面已经取得重大进展^[8-10]。根据这些研究发现,构建超疏水表面的最重要因素是分层结构,因为不同尺度比可以更有效地捕获空气。

利用硅烷化学修饰的纳米二氧化硅(SiO_2)颗粒制备超疏水或疏油表面成为主流方法。X. Deng等^[11]以蜡烛灰多孔沉积物为模板,利用化学气相

沉积法沉积了 $(20\pm 5)\text{ nm}$ 厚的 SiO_2 外壳,经过煅烧除去碳颗粒,氟化后制备透明强韧的空心 SiO_2 超双疏表面, SiO_2 由类似于Stober反应的正硅酸乙酯水解和缩合而成。然而,纳米粒子的化学合成过程较复杂,而且市场上商业化的纳米粒子价格十分昂贵,难以在工业上广泛应用。

随着硅橡胶需求量和产量的不断增长,废旧硅橡胶制品急速增加。由于缺乏合适的再利用手段,废旧硅橡胶对环境的污染问题加剧。合理回收再利用废旧硅橡胶材料对实现绿色节能可持续发展具有十分重要的现实意义。

本工作提供了一种可喷涂透明超双疏涂层材料的制备方法,对废旧硅橡胶管高温煅烧后产生的 SiO_2 聚集体进行氟化改性,再加入溶剂即可喷涂。其制备和使用方法十分简单。该涂层材料环保,具有优良的超双疏性能,成本较低,且易于储存和运输,在工业上具有广阔的应用前景。

1 实验

1.1 主要原材料

废旧硅橡胶管、无水乙醇、浓硫酸、超纯水、甘油、十六烷和1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷,

作者简介:黄琨(1993—),男,安徽安庆人,电子科技大学在读硕士研究生,主要从事胶体与表界面研究。

*通信联系人(dengxu2003647@hotmail.com)

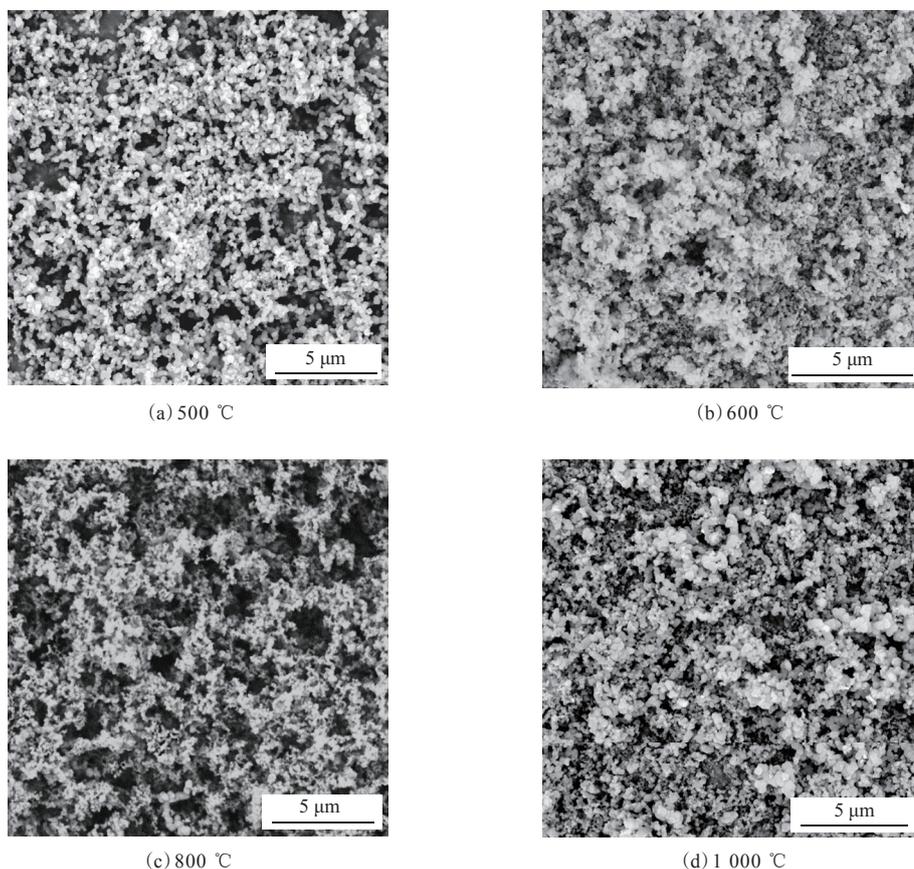


图1 硅橡胶管在不同温度下煅烧制备的 SiO_2 聚集体的微观形貌

结构,但在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下颗粒孔隙较少,氟化后难以超疏油;在 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 下生成的 SiO_2 颗粒粒径为 400 nm 左右,结构过于紧密,有的团聚在一起,孔隙少,且 SiO_2 聚集体产量较小。

光束在粗糙表面上发生散射而导致表面透明度下降。散射主要分为米氏散射和瑞利散射。当入射光的波长小于粗糙表面的颗粒粒径时,散射主要为米氏散射。当入射光的波长大于粗糙表面的颗粒粒径时,散射主要为瑞利散射。可见光的波长为 $400\sim 760\text{ nm}$,而煅烧生成的 SiO_2 聚集体的粒径小于可见光的波长,因此影响喷涂表面的透明性的主要因素为瑞利散射。瑞利散射强度与入射光的强度、角度、波长、粗糙表面颗粒粒径及折射率等因素有关,其中,颗粒粒径对瑞利散射强度有显著影响,瑞利散射强度与颗粒粒径的6次方成正比,因此为了提高喷涂表面的透明性,应尽量选择小的颗粒。此外,瑞利散射强度还在一定程度上受到折射率的影响,随着折射率的减小而减

小。根据洛伦兹公式可知,折射率大小与孔隙率密切相关,孔隙率越大,则折射率越小,微观多孔结构可以使表面透明度增大。因此 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 是较合适的烧结温度,生成的 SiO_2 颗粒粒径为数百纳米,堆叠形成微纳米分层多孔的粗糙结构。

2.3 不同升温速率下煅烧制备的 SiO_2 聚集体形貌

硅橡胶管在不同升温速率下煅烧制备的 SiO_2 聚集体的微观形貌见图2(煅烧温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$)。

从图2可以看出:在低升温速率($2.5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)下制备的 SiO_2 颗粒连接紧密,孔隙率低,且加热升温时间较长,生产效率低;在高升温速率($10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)下出现数十微米级的大颗粒,不符合微纳米分层结构要求;在 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下,数十到数百纳米级的 SiO_2 颗粒连接形成了纤维状和网状微纳米分层结构。因此, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的煅烧温度及 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率是较为理想的烧结参数。

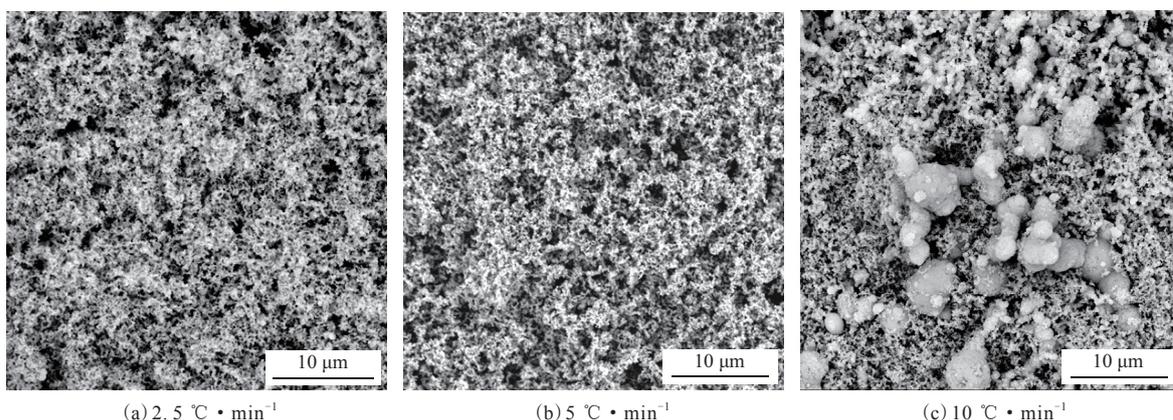


图2 硅橡胶管在不同升温速率下煅烧制备的 SiO_2 聚集体的微观形貌

2.4 喷涂后的涂层表面形貌

以 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的烧结参数煅烧3~4 h生成的 SiO_2 聚集体制备悬浮液,喷涂干燥后超双疏涂层表面的扫描电子显微镜照片如图3所示。玻璃基板厚度为1 mm,喷涂气压为0.24 MPa,喷射流量为 $4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

从图3可以看出,喷涂后涂层的孔隙率稍微小于刚制备出来的聚集体,但整体上满足疏松多孔的微纳米分层粗糙结构,能够有效地捕获空气,具备良好的超双疏效果。

2.5 涂层润湿性

超双疏涂层表面的润湿效果如图4所示。水滴在超双疏涂层表面上弹跳的时间分辨图像在如图5所示。

在图4(a)中,3种液滴在有涂层的玻璃基板表面上都呈现为高接触角($>150^\circ$)的球形状态;涂层玻璃基板下方的字母(CCSI)清晰可见,反映了涂层的高透明性。图4(b)展示出玻璃基板上3种

不同表面张力的液滴的轮廓,水、甘油、十六烷接触角分别为 160° , 156° , 153° ;当轻轻挪动玻璃基板时,液珠随即滚落,表面没有残留液体。图4(c)~(f)展示了悬挂在注射器针头的 $4\text{ }\mu\text{L}$ 水滴与涂层的接触、压缩、变形、离开的过程,水滴与表面接触后压缩变形,然而将涂层向下移动后,水滴可以与涂层表面分离,并且仍然悬挂在注射器针头上,表明涂层和水滴之间的粘附力极小;涂层对液滴表现出极小的滚动角(小于 1°) [见图4(g)],而接触角达到 160° [见图4(f)],表明该涂层具有显著的超双疏特性。图4(h)中涂层上十六烷和水的喷射反弹行为也充分证明了这一点。

图5中, $10\text{ }\mu\text{L}$ 水滴下落高度为1 cm,撞击之前液滴的动能是其界面能的36倍,即韦伯数(惯性力与表面张力之比) $W_e = \rho R v^2 / \sigma = 36$ 。式中,水的密度 $\rho = 1\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,液滴的半径 $R = 1.34\text{ mm}$,液滴撞击前的速度 $v = 0.44\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,水的表面张力 $\sigma = 72\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

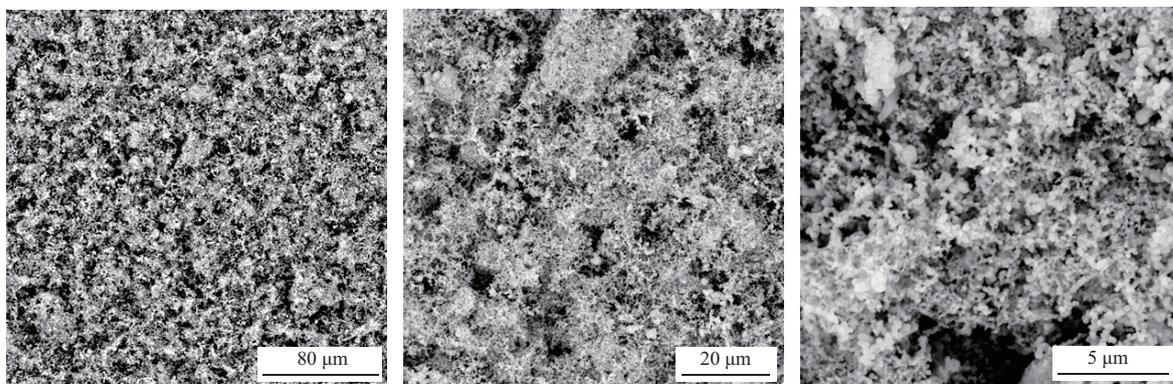
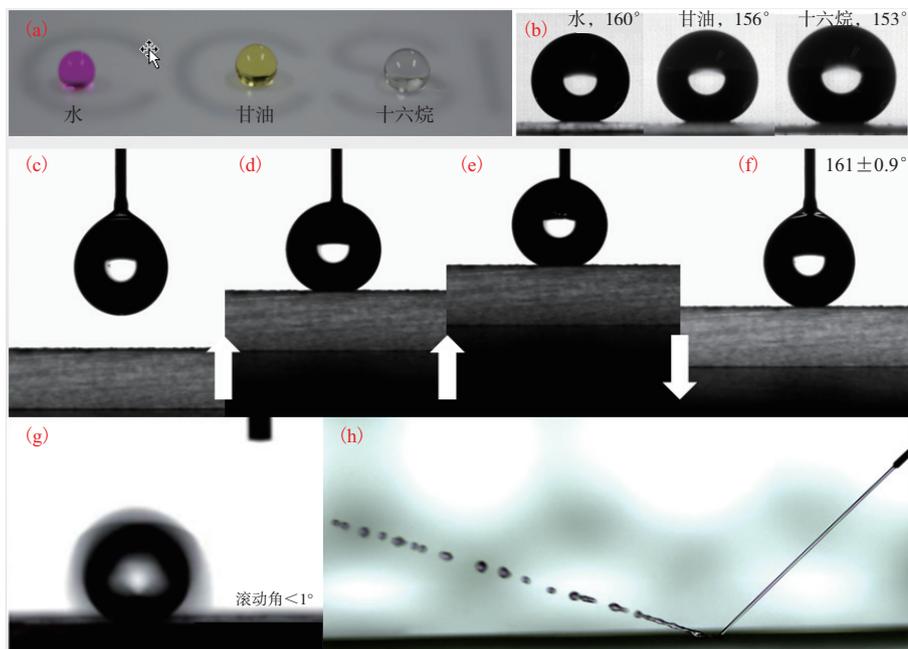


图3 喷涂干燥后超双疏涂层表面的扫描电子显微镜照片



(a) 置于超双疏涂层表面液滴状的染色液体:水(紫色, $r_{LV}=72.1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$);甘油(黄色, $r_{LV}=61.9 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$);十六烷(透明无色, $r_{LV}=27.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$),喷涂层的玻璃基板放在有字母的标签纸上。(b) 3个不同表面张力的液滴在涂层表面的轮廓图,水、甘油、十六烷液滴的接触角分别为 $160^\circ, 156^\circ, 153^\circ$ 。(c) — (f) 悬挂在注射器针头上 $4 \mu\text{L}$ 的水滴与透明超双疏涂层表面接近,接触,变形和离开过程,箭头方向为涂层表面运动方向。(g) 滚动角 $< 1^\circ$ 。(h) 注射水流反弹。

图4 超双疏涂层表面的润湿效果

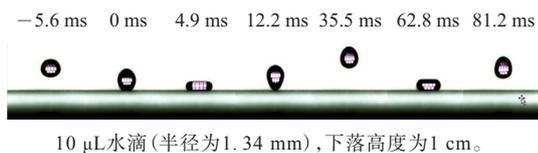
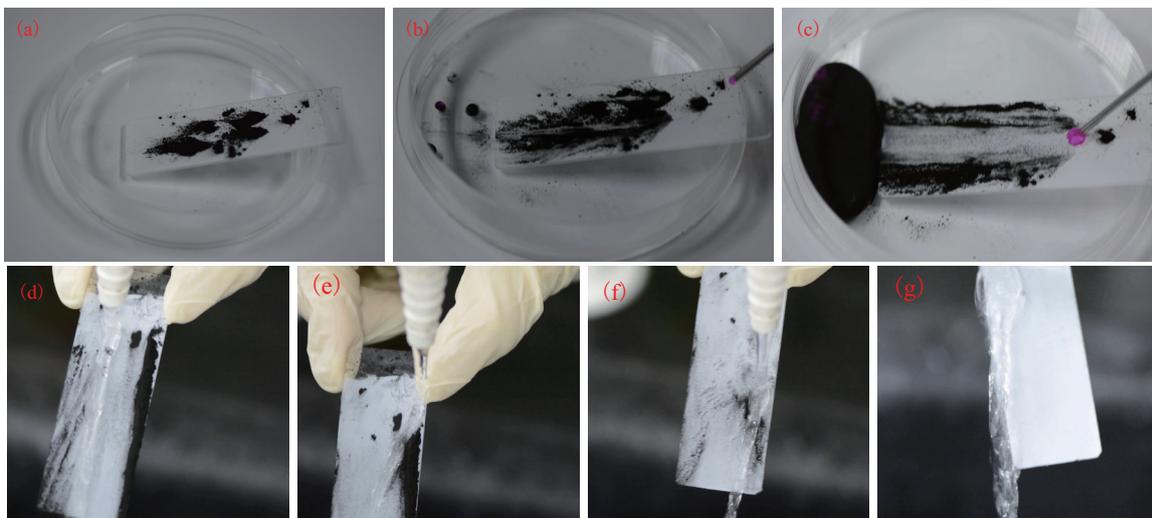


图5 水滴在超双疏涂层表面上弹跳的时间分辨图像

2.6 涂层耐久性

实现良好的超双疏效果后,其实际应用价值的关键因素在于稳定性和耐久性。因此对喷涂超双疏涂层的玻璃基板进行水流冲击稳定性及耐久性测试(如图6所示)。



(a) — (c) 水滴滴在涂层表面除去油性的打印机碳粉; (d) — (g) 打印机碳粉在高压水流下被冲洗。

图6 涂层表面的水流冲击稳定性及耐久性试验

将10 μL 水滴以高达 $0.44 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度冲击有涂层的玻璃基板,涂层没有被刺穿。液滴的动能转化为振动能量,允许液滴在经历阻尼振荡之前反弹两次甚至多次,最终停留在表面上维持Cassie状态^[14-16]。即使再用水冲洗涂层数小时或者以更快的速度侵入数千个水滴,涂层仍保持超疏水特性,耐久性优异。

图6显示了涂层表面的自清洁性能。喷墨打印机的油性碳粉粉末粘性极强,在普通固体上吸附后难以清除,而水滴即可除去有涂层玻璃基板上的油性碳粉。这是由于涂层表面与喷墨打印机碳粉和液滴的弱相互作用以及液滴在涂层表面上的滚动作用。喷墨打印机碳粉粉末能被高压高流速的水流冲洗干净,而且涂层未被破坏,说明涂层具有良好的稳定性,涂层表面可以适应恶劣使用条件。

3 结论

(1) 硅橡胶在马弗炉中高温煅烧可得到粒径为数十到数百纳米的 SiO_2 颗粒,随着煅烧的进行,粒径不同的 SiO_2 颗粒堆积成簇,形成疏松多孔的微米结构。

(2) 硅橡胶较为理想的烧结参数为:煅烧温度 $800 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,煅烧时间 $3\sim 4 \text{ h}$ 。

(3) 收集硅橡胶煅烧产生的 SiO_2 聚集体并氟化改性,加入溶剂后形成悬浮液,喷涂在固体基材上得到的超双疏涂层透明性好,其接触角大于 150° ,滚动角小于 1° ,超双疏性优异,且具有良好的水流冲击稳定性和耐久性。

(4) 通过煅烧、改性、喷涂制备超双疏涂层材料的方法快速简单,生产效率高,涂层材料易于储存和运输,溶剂价格低且对环境友善,对废旧硅橡胶进行了很好的循环再利用。

参考文献:

[1] Blosser R. Self-cleaning Surfaces—Virtual Realities[J]. Nature Materials, 2003, 2(5): 301–306.

- [2] Erbil H Y, Demirel A L, Avci Y, et al. Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface[J]. Science, 2003, 299(5611): 1377–1380.
- [3] Zhu Z, Zheng S, Peng S, et al. Superlyophilic Interfaces and Their Applications[J]. Advanced Materials, 2017, 29(45): 1703120.
- [4] Deng X, Mammen L, Zhao Y, et al. Transparent, Thermally Stable and Mechanically Robust Superhydrophobic Surfaces Made from Porous Silica Capsules[J]. Advanced Materials, 2011, 23(26): 2962–2965.
- [5] Xie Q, Xu J, Feng L, et al. Facile Creation of a Super Amphiphobic Coating Surface with Bionic Microstructure[J]. Advanced Materials, 2004, 16(4): 302–305.
- [6] Joly L, Biben T. Wetting and Friction on Superoleophobic Surfaces[J]. Soft Matter, 2009, 5(13): 2549–2557.
- [7] Tuteja A, Choi W, Ma M, et al. Designing Superoleophobic Surfaces[J]. Science, 2007, 318(5856): 1618–1622.
- [8] Steele A, Bayer I, Loth E. Inherently Superoleophobic Nanocomposite Coatings by Spray Atomization[J]. Nano Letters, 2009, 9(1): 501–505.
- [9] Rajendra Kumar R T, Mogensen K B, Boggild P. Simple Approach to Superamphiphobic Overhanging Silicon Nanostructures[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(7): 2936–2940.
- [10] Cao L, Price T P, Weiss M, et al. Super Water- and Oil- Repellent Surfaces on Intrinsically Hydrophilic and Oleophilic Porous Silicon Films[J]. Langmuir, 2008, 24(5): 1640–1643.
- [11] Deng X, Mammen L, Butt H J, et al. Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating[J]. Science, 2012, 335(6064): 67–70.
- [12] Camino G, Lomakin S M, Lazzari M. Polydimethylsiloxane Thermal Degradation Part 1. Kinetic Aspects[J]. Polymer, 2001, 42(6): 2395–2402.
- [13] Camino G, Lomakin S M, Lagueard M. Thermal Polydimethylsiloxane Degradation. Part 2. The Degradation Mechanisms[J]. Polymer, 2002, 43(7): 2011–2015.
- [14] Bartolo D, Bouamirrene F, Verneuilé, et al. Bouncing or Sticky Droplets: Impalement Transitions on Superhydrophobic Micropatterned Surfaces[J]. Europhysics Letters (EPL), 2006, 74(2): 299–305.
- [15] Tuteja A, Choi W, Mabry J M, et al. Robust Omniphobic Surfaces[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008, 105(47): 18200–18205.
- [16] Richard D, Clanet C, Quéré David. Surface Phenomena: Contact Time of a Bouncing Drop[J]. Nature, 2002, 417(6891): 811.

收稿日期: 2019-02-26

Preparation of Sprayable Transparent Superamphiphobic Coating Based on Silicone Rubber

HUANG Kun, WANG Dehui, DENG Xu

(University of Electronic Science and Technology, Chengdu 610054, China)

Abstract: A novel method to fabricate a sprayable transparent superamphiphobic coating using silicone rubber was presented. The waste silicone rubber was firstly calcined to form SiO_2 aggregates which were then fluorinated and dispersed in solvent, and the fluorinated SiO_2 suspension was sprayed on the substrate to form the transparent superamphiphobic coating. The morphology of SiO_2 aggregates and coatings were analyzed by scanning electron microscopy. The contact angle and sliding angle of droplets on the coating surface were measured by contact angle measuring instrument. High-speed camera was used to record the impact behavior of droplets on the coating surface. The results showed that the SiO_2 aggregates obtained under the calcining temperature of $800\text{ }^\circ\text{C}$, temperature increase rate of $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and calcining time of 3~4 h were extremely loose and rough, possessing a highly porous interweaving network. The superamphiphobic coating was transparent with a contact angle larger than 150° and a sliding angle below 1° . This coating material was easy to prepare, store, transport and use, and the solvents used were cheap and environmentally friendly. It provided a new way to effectively re-use the waste silicone rubber and had broad application prospects in the industrial field.

Key words: superamphiphobic; coating; waste silicone rubber; SiO_2 aggregate; transparent

安徽圣奥化学等入选工业和信息化部

第1批专精特新“小巨人”企业

为进一步推动民营经济和中小企业高质量发展,提高企业专业化能力和水平,工业和信息化部在各省级中小企业主管部门认定的“专精特新”中小企业及产品基础上培育一批专精特新“小巨人”企业,促进其在创新能力、国际市场开拓、经营管理水平、智能转型等方面得到提升发展。

2019年6月13日,工业和信息化部公布了第1批专精特新“小巨人”企业名单,共有248家企业入选。橡胶行业中的安徽圣奥化学科技有限公司、云南震安减震科技股份有限公司、陕西科龙能源科技股份有限公司3家企业上榜。安徽圣奥化学科技有限公司主要生产防老剂6PPD和RT培司,云南震安减震科技股份有限公司主要生产隔震减震装置,陕西科龙能源科技股份有限公司主要生产

橡胶密封制品。

专精特新“小巨人”企业是“专精特新”中小企业中的佼佼者,是坚持专业化发展战略、专注于细分市场、创新能力强、市场占有率高、掌握关键核心技术、质量效益优的排头兵企业。评选对经济效益、专业化程度、创新能力、经营管理水平专项指标要求较高。企业的主导产品应符合《工业“四基”发展目录》所列重点领域,从事细分产品市场属于制造业核心基础零部件、先进基础工艺和关键基础材料;或符合制造强国战略明确的十大重点产业领域,属于重点领域技术路线图中有相关产品;或属于国家和省份重点鼓励发展的支柱和优势产业。

公布的专精特新“小巨人”企业有效期为3年,有效期满当年可再次申报。

(本刊编辑部)