

# 疏水涂层的制备及性能

雷 辉 卢 鸫 郭家胜 曾一兵 李 颖

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 涂层的疏水效果不仅取决于涂料自身表面自由能的大小,还与其表面粗糙度有密切的关系。通过向涂料中添加疏水助剂降低表面能,控制喷涂工艺提高涂层表面粗糙度,制备了疏水涂层。研究了疏水剂的种类、用量以及表面粗糙度对涂层疏水性能的影响。结果表明:当疏水剂的用量为5wt%,表面略微粗糙时,接触角达到 $139^\circ$ ,具有良好的疏水效果。

**关键词** 疏水剂,表面自由能,表面粗糙度,接触角

## Preparation and Properties of Hydrophobic Coating

Lei Hui Lu Wu Guo Jiasheng Zeng Yibing Li Ying

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** Hydrophobic effect of coating depends not only on its own surface energy, but also the surface roughness. The hydrophobic coating was prepared by adding hydrophobic additives to the coating to reduce the surface energy, and controlling spraying process to improve the surface roughness. The effects of types and amounts of hydrophobic additive and surface roughness to hydrophobic property of coating were studied. The results show that the contact angle can reach  $139^\circ$  with good hydrophobic effect when the amount of hydrophobic additive is 5%, and the coating has slightly rough surface.

**Key words** Hydrophobic additives, Surface energy, Surface roughness, Contact angle

### 0 引言

疏水涂层具有独特的表面性能,如自洁性,防污性,疏水性等,并在水下飞行器减阻等众多领域具有重要的应用价值<sup>[1-3]</sup>。近些年来,具有超疏水性的界面材料引起了人们的广泛关注,研究者通过多种方法来制备超疏水表面,其中在低表面能材料的表面构筑粗糙表面是获得超疏水性能的有效途径<sup>[4-9]</sup>。Feng等人<sup>[10]</sup>利用冷喷涂技术,在具有丝网结构的不锈钢表面上制备均匀的聚四氟乙烯涂层,获得超疏水表面,但需要在基材表面预先构筑微结构。Wang等人<sup>[11]</sup>在聚苯乙烯涂层中添加 $\text{SiO}_2$ 微粒,增加了聚苯乙烯涂层的表面粗糙度,提高了其疏水性。但由于现有超疏水技术大多工艺复杂,无法在常温条件下大面积制备出超疏水涂层表面,同时所制备的超疏水表面力学性能较差,极大地制约了其在实际生产中的应用。

本文优选了丙烯酸树脂基体和功能颜料、填料,

通过向涂料中添加疏水剂和控制涂层的喷涂工艺技术,制备了疏水涂层,研究了涂料配方和喷涂工艺对涂层疏水性能的影响规律。

### 1 实验

#### 1.1 原材料

丙烯酸树脂,江苏三木公司;酞青蓝,市售;白炭黑,沈阳化工股份有限公司;膨润土,天津华联有机陶土化工福利厂;钛白粉,杜邦公司;导电粉、疏水剂,市售。

#### 1.2 试样制备

将一定量的树脂、各种颜填料按比例混合后加入适量疏水剂及其他助剂,搅拌均匀后放入球磨瓶中球磨6~8 h后得到涂料,将涂料过滤后加入固化剂,通过控制涂料的喷涂工艺在马口铁、铝合金试板上制备疏水涂层,于室温下干燥固化。

#### 1.3 性能

涂层的接触角采用上海中晨数字技术设备有限

收稿日期:2011-02-16

作者简介:雷辉,1984年出生,硕士,主要从事功能涂料的研制与开发。E-mail:jlbelh@sina.com

公司的 JC2000C1 接触角测量仪测量,测试标准为 GB/T24368—2009;涂层的表面粗糙度采用 VEECO 公司的探针式表面轮廓分析仪测量,测试标准为 GB/T10610—1998。

## 2 结果与讨论

### 2.1 疏水剂种类对涂层接触角的影响

疏水剂的加入可以改变涂料自身的表面能,从而改变涂层的疏水性能。表 1 列出了在添加量一定,喷涂工艺条件一样的条件下,不同的疏水剂对涂层接触角大小的影响。

表 1 疏水剂种类对涂层接触角的影响

Tab.1 Effect of types of hydrophobic additive on contact angle

疏水剂种类	接触角/(°)
含氟丙烯酸共聚物	112
聚甲基硅氧烷低聚物	98
小分子量氟硅助剂	89
不加疏水剂	76

从表 1 可以看出,涂层接触角的大小与疏水剂的种类有很大关系,这可能是由于疏水剂的分子量和分子结构所导致的。其中,含氟丙烯酸酯共聚物与涂料中丙烯酸树脂基体相容性好,侧链的含氟基团向涂层表面迁移,使涂层的表面能大大降低,故接触角大,疏水性好。聚甲基硅氧烷低聚物,由于含硅量较少,含硅基团迁移效果不明显,接触角提高不大。小分子量氟硅助剂,添加到涂料中,可能被大分子树脂及其他填料所包裹,使得涂层的表面能降低不明显,接触角较小。综上可知,疏水剂的添加能够降低涂层的表面能,提高其接触角,但疏水效果还和疏水剂的种类有关。

### 2.2 疏水剂用量对涂层接触角的影响

考察了含氟丙烯酸共聚物在涂料中不同添加量(占涂层总量的百分比)对涂层接触角大小的影响,结果见表 2。

表 2 疏水剂用量对涂层接触角的影响

Tab.2 Effect of amounts of hydrophobic additive on contact angle

疏水剂用量/wt%	接触角/(°)
3	96
5	112
10	113
15	115

从表 2 可以看出,随着涂料中疏水剂的用量不断增加,涂层的接触角越来越大。说明疏水剂的添加量越大,涂层的表面能越低,疏水效果越明显。但是当其添加量超过 5wt% 后,接触角增加幅度不明显,而

且当添加量超过一定程度后,会影响到涂层的力学性能。故综合考虑,低浓度含氟丙烯酸共聚物的最佳添加量为 5wt%。

### 2.3 喷涂工艺对涂层接触角的影响

通过控制涂料的喷涂工艺,可以制备出不同粗糙度的涂层。表 3 和图 1 ~ 图 4 显示了在含氟丙烯酸共聚物添加量相同的情况下,不同喷涂工艺对涂层表面粗糙度和接触角的影响。

表 3 不同喷涂工艺对涂层表面粗糙度和接触角的影响

Tab.3 Effect of spraying process on contact angle and surface roughness of coating

粗糙度/ $\mu\text{m}$	涂层表面状态	接触角/(°)
2.15	表面平整,光滑	112
13.2	表面略粗糙,有微突结构	139

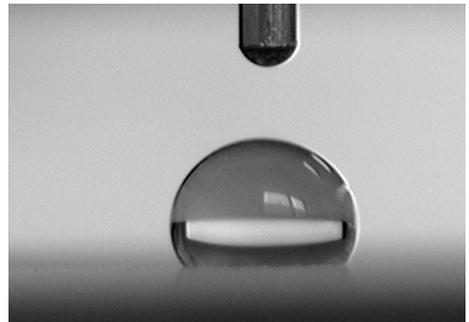


图 1 平面涂层(接触角 112°)

Fig.1 Smooth coating(contact angle = 112°)

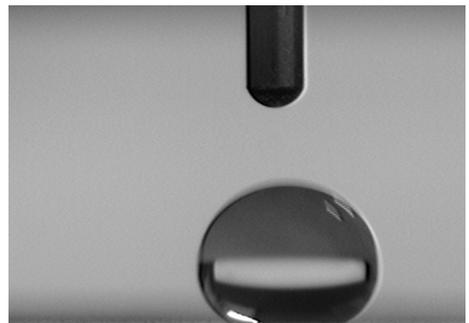
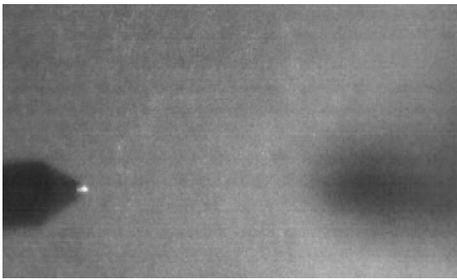


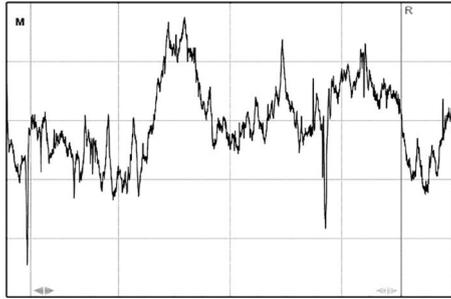
图 2 粗糙面涂层(接触角 139°)

Fig.2 Rough coating(contact angle = 139°)

从表 3 和图 1 ~ 图 4 可以看出,同一种配方涂料在不同的喷涂工艺条件下得到的涂层疏水性能有很大区别。在正常喷涂条件下,所制备的涂层表面平整、光滑;改变喷涂工艺,所制备的涂层表面粗糙,有一定的微突结构。这是由于,在特殊的喷涂条件下,漆料像雾状一样飘落而下,非常小的胶粒粘在试样上,慢慢堆积成微粒突起的粗糙表面,类似荷叶表面的乳突结构,接近“荷叶效应”,疏水效果较好。可见,涂层的疏水效果不仅取决于涂料自身表面自由能的大小,还与其表面粗糙度有关。



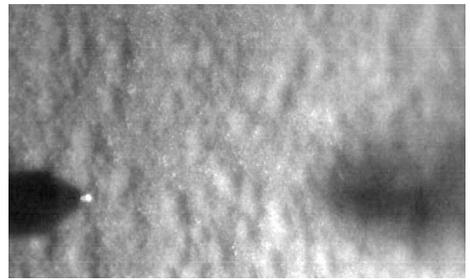
(a) 表面状态显微照片



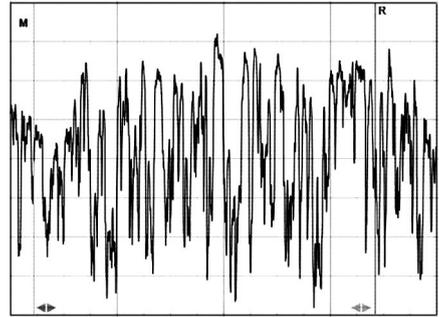
(b) 粗糙度曲线(粗糙度=2.15 μm)

图3 平面疏水涂层

Fig.3 Smooth hydrophobic coating



(a) 表面状态显微照片



(b) 粗糙度曲线(粗糙度=13.2 μm)

图4 粗糙面疏水涂层

Fig.4 Rough hydrophobic coating

## 2.4 疏水涂层的综合性能

除了疏水效果外,考察了涂层的其他性能,如表

表4 疏水涂层的性能

Tab.4 Properties of hydrophobic coating

测试	表干时间/h	接触角/(°)	附着力	柔韧性/cm	耐冲击性/cm
标准	GB/T 1728—1979	静态	GB/T 1720—1979	GB/T 1731—1993	GB/T 1732—1993
结果	≤0.5	139	2级	1	45

## 3 结论

低表面能和粗糙结构是涂层具有超疏水效果的两大重要因素。通过在涂料中添加疏水剂,涂层表面制造粗糙的微突结构,二者的协和作用得到疏水涂层,接触角能够大面积范围达到 139°,具有良好的疏水效果。

### 参考文献

[1] Dennis R, Strauss, Ventura. Self-cleaning superhydrophobic surface[P]. US2006/0147631 A1

[2] Watanabe Keizo, Udagawa Hiroshi. Drag reduction of Newtonian fluid in a circular pipe with a highly water-repellent wall[J]. Journal of Fluid Mechanics, 1999, 381: 225-238

[3] PTTR, Herveth, Legerl. Direct experimental evidence of slip in hexadecane solid inter faces[J]. Physical Review Letters, 2000, 85(5): 980-983

[4] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces [J]. Planta, 1997, 202: 1-8

[5] Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces [J]. Annals Botany, 1997, 79: 667-677

4所示。可以看出,该涂层既具有疏水效果,还具有良好的力学性能。

[6] Morra M, Occhiello E, Garbassi F. Contact angle hysteresis in oxygen plasma treated poly(tetrafluoroethylene) [J]. Langmuir, 1989, 5: 872-876

[7] Youngblood J P, McCarthy T J. Ultrahydrophobic polymer surfaces prepared by simultaneous ablation of polypropylene and sputte-ring of poly(tetrafluoroethylene) using radio frequency plasma[J]. Macromolecules, 1999, 32: 6800-6806

[8] Notsu H, Kubo W, Shitanda I, et al. Super-hydrophobic/super-hydrophilic patterning of gold surfaces by photocatalytic lithogra-phy [J]. J. Mater. Chem. ,2005, 15: 1523-1527

[9] Luo Z Z, Zhang Z Z, Hu L T, et al. Stable bionic super-hydrophobic coating surface fabricated by a conventional curing process [J]. Adv. Mater. , 2008, 20: 970-974

[10] Feng L, Zhang Z Y, Mai Z H, et al. A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water[J]. Angew. Chem. Int. Ed. ,2004, 43: 2012-2014

[11] Hou W X, Wang Q H. From super-hydrophilicity to super-hydrophobicity: the wetting behavior of a methylsilicone/phenolic/silica composite surface[J]. Langmuir, 2007, 23: 9695-9698

(编辑 任涛)