

纳米复合氟改性丙烯酸树脂超疏水自清洁涂层的制备*

季金苟¹ 杨斌¹ 夏之宁¹ 蒋兴良² 舒立春²

1. 重庆大学化学化工学院 重庆 400044
2. 重庆大学电气工程学院 重庆 400044

摘要 用自由基共聚法制备氟改性丙烯酸树脂的无规共聚物并对其进行了表征,研究了合成工艺条件对涂层表面疏水性的影响。结果表明,采用粒子填充法将纳米 SiO₂、TiO₂ 与氟改性丙烯酸树脂共混后制备的超疏水自清洁涂层,水在其表面的接触角达 160° 以上,滚动角小于 5°,具有超疏水性。涂层对其表层覆盖的污物具有一定的自清洁作用。扫描电子显微镜和原子力显微镜对涂层表面观察结果表明,涂层表面具有类似荷叶表面的微米-纳米双微观结构。

关键词 材料合成与加工工艺,涂层,氟改性,纳米,超疏水,自清洁

分类号 TB324

文章编号 1005-3093(2011)04-0422-05

Preparation of Super-Hydrophobic and Self-Cleaning Coating of Nano-Composite Fluoropolyacrylate

Ji Jingou^{1**} YANG Bin¹ XIA Zhining¹ JIANG Xingliang² SHU Lichun²

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044

2. College of Electric Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044

* Supported by National Basic Research Program of China Nos.2009CB724501 & 2009CB724502.

Manuscript received April 8, 2011; in revised form June 18, 2011.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:13617607617, E-mail: 725_tiger@sina.com

ABSTRACT The fluoropolyacrylate was prepared by the free radical copolymerization. The influence of process conditions on hydrophobicity of the coating was investigated. The super-hydrophobic and self-cleaning coating was prepared by particle-filling process. The results show that the contact angle of the coating is above 160° and rolling angle is less than 5°. This coating also has self-cleaning effect on the pollutants. The coating surface processes natural lotus-like micro- and nano-hierarchical structure.

KEY WORDS synthesizing and processing techniques, coating, fluorine modified, nanometer, super-hydrophobic, self-cleaning

超疏水涂层与水的接触角大于 150° 且滚动角较小,具有防腐蚀、疏水性、防覆冰等特殊性质,在工农业生产、日常生活等方面有广阔的应用前景^[1-4]。Barthlott 和 Neinhuis^[5,6] 观察自然界中的超疏水植物叶子表面结构,发现这种效应是表面上微米及纳米级乳突和表面蜡状物共同引起的。目前超疏水表面的构建有两种途径:在表面能较低的材料表面构建粗糙结构和利用低表面能物质对粗糙表面进行

修饰。Li^[7] 等利用紫外照射的方法制备出一种含氟三嵌段叠氮共聚物的织物状表面,接触角可达 155°,Sarkar^[8] 等利用 PTFE 对表面具有粗糙结构的铝合金基底,制备出的接触角表面可达 164°。此外,制备超疏水表面的方法,还有电纺丝^[9]、自组装^[10] 等方法。但是,这些方法的制备工艺复杂或仪器成本昂贵。本文以甲基丙烯酸全氟辛烷酯为改性剂,将纳米 SiO₂ 添加到含氟丙烯酸树脂中,并辅以适量的纳米 TiO₂,制备一种基于微纳米结构超疏水自清洁涂层。

1 实验方法

1.1 实验用原料和试剂

纳米 SiO₂(工业级,原生粒径 7-40 nm); 纳米

* 国家重点基础研究发展计划项目 2009CB724501 和 2009CB724502 资助项目。

2011 年 4 月 8 日收到初稿;2011 年 6 月 18 日收到修改稿。

本文联系人:季金苟

TiO₂(工业级, P25 型, 平均原生粒径 21 nm); 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸、苯乙烯、甲苯(分析纯); 甲基丙烯酸全氟辛烷酯(工业级); 偶氮二异丁腈(化学纯)。

1.2 氟改性丙烯酸树脂的制备

在装有温度计、回流冷凝管、滴液漏斗及机械搅拌装置的四口反应瓶中加入少量甲苯溶剂。升温至预定温度后, 将一定配比的单体、溶剂和引发剂的混合物在一定时间内滴加到反应釜中。滴加完成后补加引发剂, 保温反应 4-5 h 后加入含氟单体并第二次补加引发剂, 继续反应 1-2 h 后即得到具有一定分子量的氟改性丙烯酸树脂。

1.3 超疏水涂层的制备

在室温按树脂质量的 95% 和 5% 分别将纳米 SiO₂ 和纳米 TiO₂ 加入甲苯溶剂中, 用 4791 型无极调速电动搅拌机使其混合均匀, 用 JY7114 型超声波清洗机超声振荡 30 min 使其完全分散。再加入氟改性丙烯酸树脂, 机械搅匀即得均匀分散的超疏水涂料。将上述涂料涂覆于干净的载玻片表面, 室温干燥后即得到超疏水涂层。

1.4 涂层的表征

用粘度法测量氟改性丙烯酸树脂的分子量; 用 HARKE-SPCA 型接触角测定仪测量涂层表面对水的接触角; 用 550 II 型傅里叶变换红外光谱仪分别测定氟改性丙烯酸树脂、纳米粒子及复合物涂层的光谱图; 用 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜观察涂层的表面形貌; 用 IPC-208B 型原子力显微镜观察涂层表面纳米级的微观结构。

用甲基硅油将涂层表面污染, 再将其置于 36W 低压汞灯下照射一定时间后, 测定涂层表面的接触角变化。

2 结果与讨论

2.1 含氟单体和玻璃化温度用量对涂层疏水性的影响

图 1 为含氟单体用量对涂层表面接触角的影响。从图 1 可见, 随着含氟单体用量的增加, 接触角不断增大。当含氟单体用量占到单体总量的 5% 时涂层表面的接触角达到 95° 左右, 再继续增加其用量接触角没有明显增加。这可能是因为此时在涂层表面聚集的 C-F 键已接近饱和状态, 进一步增加含氟单体用量对接触角的影响也比较小, 故其用量为总单体质量的 5% 较佳。

玻璃化温度是高分子链段能动的最低温度。在实验中, 通过调节各单体的比例设计了不同聚合物的玻璃化转变温度, 并测量了不同玻璃化温度下的聚合物涂层的疏水性。其中甲基丙烯酸甲酯的调节范围为

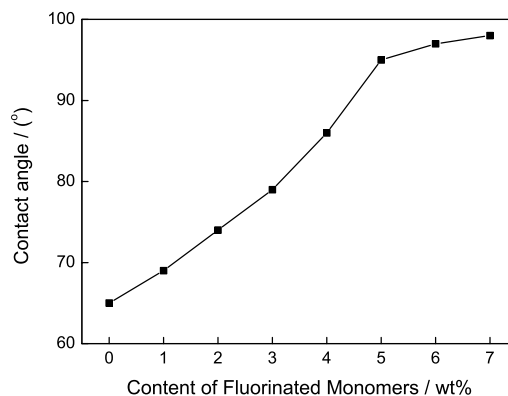


图 1 含氟单体用量对接触角的影响

Fig.1 Influence of the content of Fluorinated Monomers on the contact angle

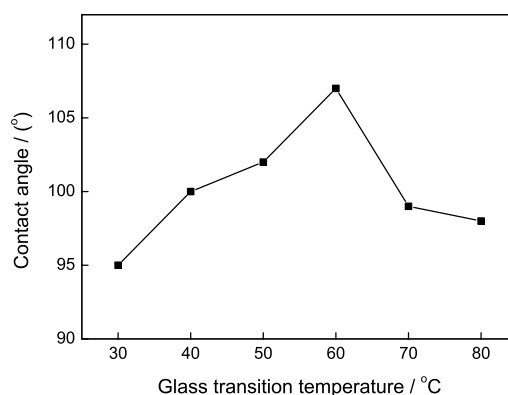


图 2 玻璃化温度对接触角的影响

Fig.2 Influence of the Glass transition temperature on the contact angle

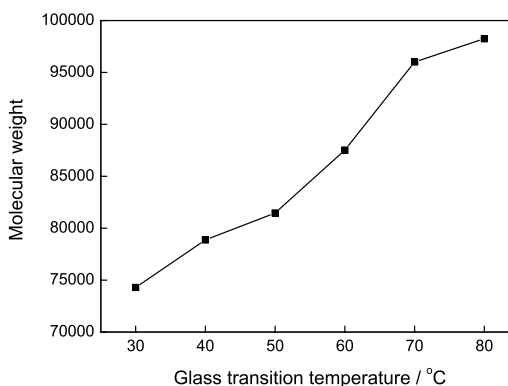


图 3 不同聚合物的分子量

Fig.3 Molecular weights of different polymers

30%-35%, 丙烯酸丁酯为 12.5%-20%, 丙烯酸为 5%-6%, 苯乙烯为 45%-48.5%。图 2 表明, 当玻璃化温度由 30 °C 向 80 °C 的转变过程中接触角呈上升趋势, 并在 60 °C 时达到 107° 为最高, 但后来随着玻璃化温度的升高反而下降。其原因是, 玻璃化温度的提高适当提高了单体中硬单体的比重, 增大了涂层的抗水性。

但是玻璃化温度过高时聚合物的分子量增大,分子的柔顺性较低,因而使含氟侧链不能完全聚集在涂层表面发挥其性质,使表面疏水性有所下降。图3中则给出了对应聚合物的分子量,可见玻璃化温度选择60℃较为适宜。

2.2 反应温度和纳米填料对涂层疏水性能的影响

图4为不同反应温度对聚合物涂层接触角的影响。从图4可以看出,接触角随着反应温度的提高不断增大,反应温度为85℃时达到114°,之后继续提高反应温度接触角增大不明显。其原因是,随着反应温度的提高引发剂分解加快,生成的活性中心增多,使形成的分子链变小,运动也相对更为容易;同时,活性中心的增多也使更多的含氟侧链被连接在分子链上。温度高于85℃后继续提高反应温度,引发剂生成的活性中心增多得不明显,故而使接触角的增大也不明显。图5给出了不同反应温度下制得的聚合物的分子量,可见反应温度为85℃较佳。

按氟改性丙烯酸树脂的溶剂比例为1:1,将纳米SiO₂及TiO₂加入到溶液中制备涂层,考察纳米填料与氟改性丙烯酸树脂的比例对涂层接触角的影响,结果如图6所示。从图6可见,随着纳米填料加入量的

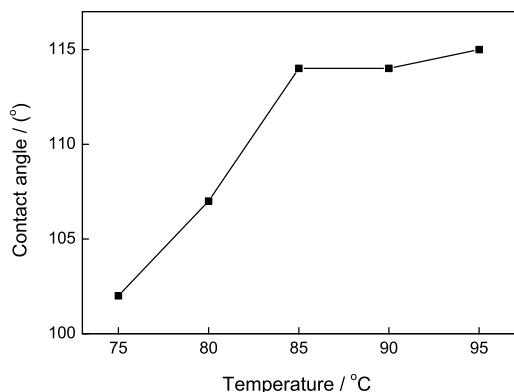


图4 反应温度对接触角的影响

Fig.4 Influence of the Temperature on the contact angle

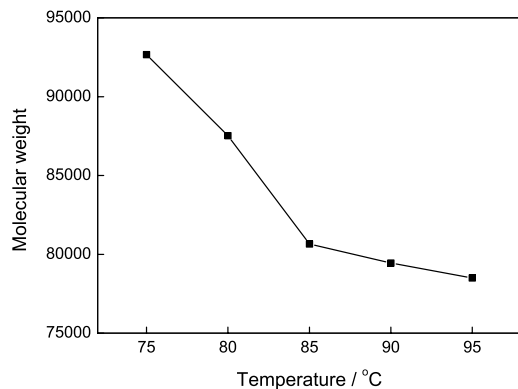


图5 不同聚合物的分子量

Fig.5 Molecular weights of different polymers

逐渐增加涂层接触角不断增大。当其比例为1~1时,接触角达到160°,滚动角小于5°。继续增加纳米材料的量接触角增加比较缓慢。其原因是,纳米颗粒的加入量较少时涂层表面的粗糙度较小,液体始终浸润固体表面,接触角变化较小;当涂层表面粗糙度增大到一定程度时,液体并不能完全浸润固体表面,液体和固体之间存在空气,接触角较大。

用甲基硅油将涂层表面污染,污染后涂层接触角与紫外灯照射时间的关系如图7所示。图7表明,超疏水涂层被甲基硅油污染后,其表面的细微粗糙结构被吸附的油污所破坏,接触角减小到85°,经紫外光照射7h其接触角上升到138°。由此可见,在涂层中加入一定量的纳米TiO₂使涂层具有明显的自清洁性能。

2.3 超疏水涂层的组成和表面形貌

分别将氟改性丙烯酸树脂、纳米粒子及两者复合后涂层的红外光谱图进行对比,如图8所示。图8a为氟改性丙烯酸树脂红外光谱,其中1188 cm⁻¹处的峰则为有机氟取代物中的C-F的伸缩振动,

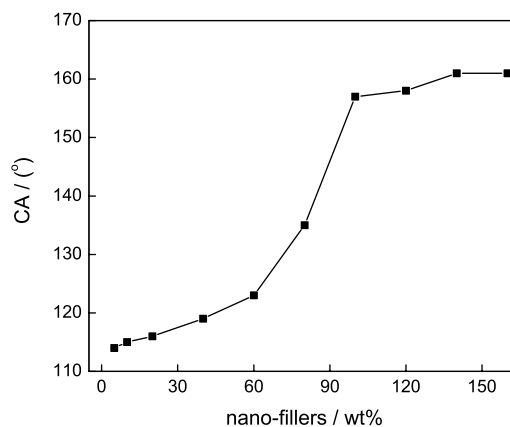


图6 纳米填料的含量对涂层接触角的影响

Fig.6 The influence of the content of nanometer filler on the contact angle

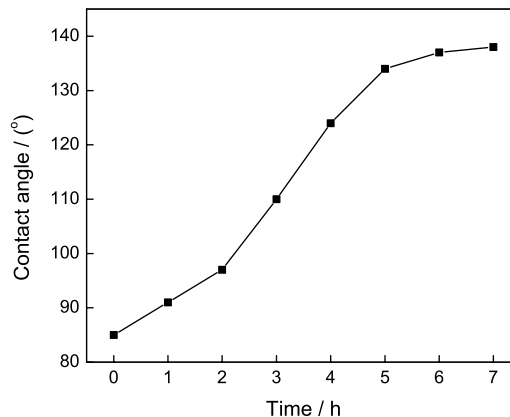


图7 紫外光照时间对被污染涂层接触角的影响

Fig.7 The influence of UV irradiation time on contact angle for a polluted coating

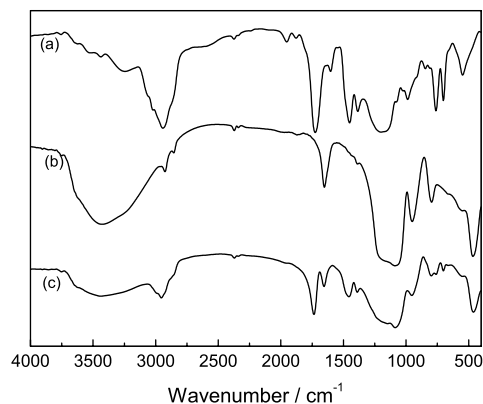


图 8 氟改性丙烯酸树脂、纳米粒子及两者复合后涂层的红外光谱图

Fig.8 FTIR spectrum of fluoropolyacrylate (a), nanoparticles (b) and composite coating (c)

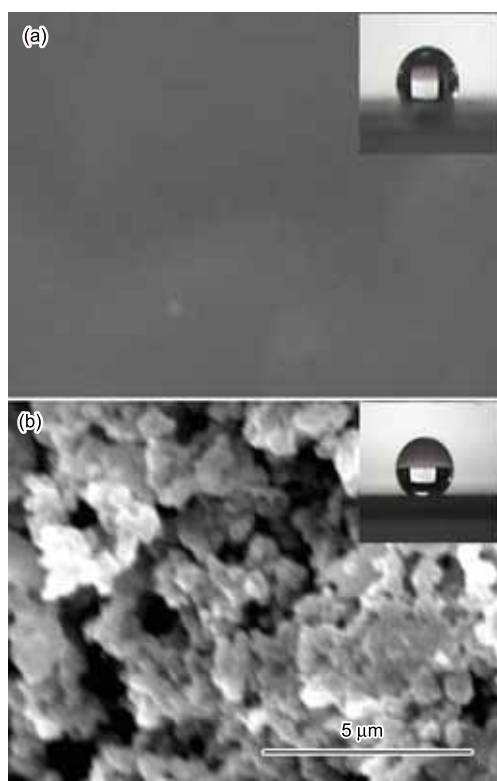


图 9 超疏水涂层表面的 SEM 图

Fig.9 SEM photos of super-hydrophobic coating (a) SEM photos of coating without nanometer filler; (b) SEM photos of coating with nanometer filler

700 cm^{-1} 处则为 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 的特征吸收峰; 而在 1620 cm^{-1} – 1680 cm^{-1} 处无明显的吸收, 该处是 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收, 说明该反应进行的较为彻底, 含氟单体参加了聚合反应并与其它单体进行了聚合。图 8b 为纳米粒子红外光谱, 其中在 3437 cm^{-1} 处出现了 $-\text{OH}$ 较强的伸缩振动峰, 而在 1112 cm^{-1} ,

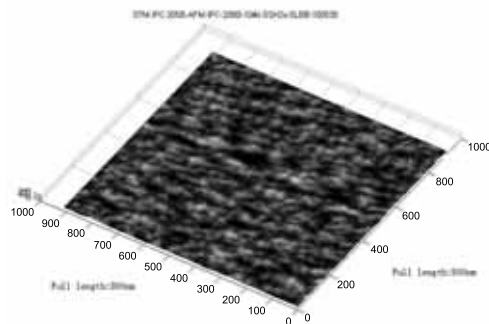


图 10 超疏水涂层表面的 AFM 图像

Fig.10 AFM image of the super-hydrophobic coating

471 cm^{-1} 处则分别出现了 $\text{Si}-\text{O}$ 和 $\text{Ti}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。在两者复合后制备超疏水涂层的红外光谱 (图 8c) 中并未出现新的特征吸收峰, 说明聚合物与纳米粒子之间并未发生化学作用。

未添加纳米填料时, 涂层的表面较平滑, 此时接触角小于 120° (图 9a)。添加纳米填料的涂层后, 涂层表面的粗糙度明显增大, 由 500 nm 左右的颗粒聚合而形成了较均匀的微米级突起和孔洞, 具有类似火山的形貌结构 (图 9b), 此时接触角大于 160° 。图 10 给出了用 AFM 对涂层的观察结果。从图 10 可见, 涂层颗粒表面均匀地分布高低不平的微小突起, 其尺寸约为 20 nm , 与无机填料粒子的粒径相当。这种在微米级结构上分布着纳米粒子的双微观结构, 使涂层表面具有类似荷叶表面的性能, 限制了液滴在其表面的铺展, 是接触角极高的原因。

3 结 论

1. 当含氟单体用量为 5% 、反应温度为 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 、玻璃化温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 疏水涂层表面接触角最大为 114° (理论值为 120°)。

2. 在以纳米 SiO_2 和 TiO_2 为主要填料的氟改性丙烯酸树脂为粘接剂的体系中, 用粒子填充法可制备出接触角在 160° 以上、滚动角小于 5° 的超疏水性涂层, 具有微米及纳米级的类似荷叶表面的双微观结构。

3. 纳米 TiO_2 的加入使涂层具有较好的光催化自清洁性能, 可明显提高涂层超疏水性的持久性 (经紫外光照射 7 h 后, 被油渍污染后的涂层的接触角由 85° 上升到 138° 左右)。

参 考 文 献

- 1 N.J.Shirtcliffe, G.Mchale, M.I.Newton, G.Chabrol, Dual-scale roughness produces unusually water-repellent surfaces, *Advanced Materials*, **16**(21), 1929(2004)
- 2 D.Y.Ryu, K.Shin, E.Drockenmuller, C.J.Hawker, T.P.Russell, A generalized approach to the modification of solid surfaces, *Science*, **308**(5719), 236(2005)

- 3 H.Y.Erbil, A.L.Demirel, Y.Avcz, O.Mert, Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface, *Science*, **299**(5611), 1377(2003)
- 4 A.Nakajima, K.Hashimoto, T.Watanabe, Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties, *Langmuir*, **16**(17), 7044(2000)
- 5 W.Barthlott, C.Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, **202**(1), 1(1997)
- 6 C.Neinhuis, W.Barthlott, Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surface, *Annals of botany*, **79**(6), 667(1997)
- 7 LI Guang, ZHENG Haiting, WANG Yanxue, A facile strategy for the fabrication of highly stable superhydrophobic cotton fabric using amphiphilic fluorinated triblock azide copolymers, *Polymer*, **51**(9), 1940(2010)
- 8 D.K.Sarkar, M.Farzaneh, R.W.Paynter, Superhydrophobic properties of ultrathin rf-sputtered Teflon films coated etched aluminum surfaces, *Materials letters*, **62**(8), 1226(2008)
- 9 CHEN Yingbo, K. Hem, Preparation of superhydrophobic membranes by electrospinning of fluorinated silane functionalized poly(vinylidene fluoride), *Applied surface science*, **255**(15), 7073(2009)
- 10 ZHANG Ling, SUN Junqi, Layer-by-layer codeposition of polyelectrolyte complexes and free polyelectrolytes for the fabrication of polymeric coating, *Macromolecules*, **43**(5), 2413(2010)