

氟化硅溶胶和超疏水涂层的制备及性能

程秋月¹, 魏 铭^{1*}, 沈建强², 乔星明¹, 张志浩¹, 牛红让², 刘传奇²

(1. 武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 湖北 武汉 430000;

2. 浙江天女集团制漆有限公司, 浙江 嘉兴 314000)

摘要:以十三氟辛基三甲氧基硅烷(FAS-13)改性处理甲基三甲氧基硅烷(MTMS)与正硅酸四乙酯(TEOS)制备的二氧化硅溶胶凝胶,得到具有超疏水效果的氟化硅溶胶凝胶。将异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯(NDZ-201)接枝到干燥处理的氟硅烷粉末上,并作为填料加入环氧树脂(EP),制得一款防腐性强、机械性能优异的超疏水涂料。结果表明,当MTMS与FAS-13体积比为1:2时,制得的氟化硅溶胶具有一定的“桑葚”结构,粒径在40 nm左右且分散性良好;NDZ-201添加质量为氟硅烷粉末质量的2%且钛氟硅烷粉末质量分数为60%时,涂层机械性能优异且满足超疏水的要求。

关键词:溶胶-凝胶法;粉末;超疏水;二氧化硅;环氧树脂;钛酸酯偶联剂

中图分类号:TQ630.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)01-0219-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.039

Preparation and properties of fluorinated silica sol and superhydrophobic coating

CHENG Qiu-yue¹, WEI Ming^{1*}, SHEN Jian-qiang², QIAO Xing-ming¹, ZHANG Zhi-hao¹,

NIU Hong-rang², LIU Chuan-qi²

(1. School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology,

Wuhan 430000, China; 2. Zhejiang Tiannv Group Paint Co., Ltd., Jiaxing 314000, China)

Abstract: Silica sol gel is prepared through modifying methyl trimethoxysilane (MTMS) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) by tridecafluorooctyl trimethoxysilane (FAS-13), a fluorinated silica sol gel with superhydrophobic effect is therefore obtained. A kind of superhydrophobic coatings with strong corrosion resistance and excellent mechanical properties is prepared through grafting isopropyl tris (dioctyl pyrophosphate oxy) titanate (NDZ-201) onto the dried fluorosilane powder, and then being added into epoxy resin (EP) as a filler. It is shown that the prepared fluorinated silica sol has a certain “mulberry” structure, with a particle size of about 40 nm and a good dispersion when the volume ratio of MTMS to FAS-13 is 1:2. The coating exhibits excellent mechanical properties and meets the requirements of super hydrophobic when the adding mass of NDZ-201 is 2% of the mass of fluorosilane powder and the mass fraction of titanium fluorosilane powder is 60%.

Key words: sol-gel method; powder; superhydrophobic; silica; epoxy resin; titanate coupling agent

传统防污涂料采用杀虫剂、重金属盐类防污剂等方法处理海洋生物污损^[1],但大都存在海洋生态环境的破坏、防污性能不稳定、长效防污能力差、成本高等问题。而超疏水防污涂料涂层是从海洋污损生物的附着机理出发^[2-4],其低表面能的表层使海洋生物产生的有机物黏液不能得到有效地铺展和黏附,直接从“根本上”解决污损的附着问题。

超疏水表面的构建需要同时满足微纳粗糙结构及低表面能条件^[5],其常见的制备方法有模板法、气相沉积法、溶胶-凝胶法等^[6-11]。纳米SiO₂、纳米TiO₂^[12-19]、微米硅藻土^[20-22]等物质因物化性质稳定、比表面积大及具有三维网状结构^[23-26]等特点,

常被用来模拟荷叶、鲸鱼等生物的表面形态,广泛运用在超疏水表面的构建中。田甜等^[27]将改性纳米SiO₂粒子利用电沉积的方法填充在激光织构化处理的金属-铝合金基底表面,从而制备超疏水涂层^[28-29],水接触角约为158.2°;王瑞洁等^[30]将改性纳米SiO₂粒子和纳米银采用提拉法涂覆在聚酰亚胺薄膜表面,制备了超疏水抗静电透明薄膜,水接触角约为156.4°;张雪梅等^[31]将微米硅藻土和纳米Al₂O₃采用喷涂法制得硅藻土/Al₂O₃基复合超疏水涂层^[32],静态水接触角高达163.4°。近年来,超疏水涂料的研究主要集中在涂膜表面的疏水性能方面,在涂层机械性能、耐久性、防腐性等方面的研究

收稿日期:2022-08-10;修回日期:2022-10-31

作者简介:程秋月(2000-),女,硕士研究生,主要研究方向为海洋防污涂料,3110978325@qq.com;魏铭(1965-),男,学士,副教授,主要研究方向为涂料与涂装技术,通讯联系人,1760777241@qq.com。

略有欠缺。

笔者制备了一种具有超疏水效果的氟化硅溶胶凝胶,干燥后选用异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯(NDZ-201)对其进行处理并加入到环氧树脂中,通过 C—O—Ti 键稳固的连接在一起,进一步提高填料分散性并保持稳定,增强涂层机械性能、耐候性和防腐性并提高涂层表面粗糙度,降低表面能,制得一款防腐性强、机械性能优异的超疏水涂料。

1 实验材料和方法

1.1 材料

正硅酸四乙酯(TEOS),工业级,国药集团化学试剂有限公司生产;618 环氧树脂(E51),工业级,山东齐鲁石化生产;固化剂(T31),工业级,无锡钱广化工原料有限公司生产;甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、十三氟辛基三甲氧基硅烷(FAS-13)、异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯(NDZ-201),均为化学纯,阿拉丁生化科技股份有限公司生产;甲苯、氨水、无水乙醇,消泡剂 B-458,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。所有原料均未经过进一步纯化直接使用。

1.2 实验过程

1.2.1 二氧化硅溶胶凝胶的制备

将溶解在无水乙醇中定量的 TEOS 加入到 250 mL 的四口烧瓶中,室温下磁力搅拌 15 min,之后向混合溶液内加入适量氨水,观察混合溶液的反应状态。继续磁力搅拌 5 h,使其充分反应,静置 24 h 后得二氧化硅溶胶凝胶。

1.2.2 氟化硅溶胶凝胶的制备

将溶解在无水乙醇中定量的 TEOS 加入到装有温度计、回流冷凝管、滴液漏斗和搅拌棒的 250 mL 四口烧瓶中,室温下磁力搅拌 15 min,之后通过恒压滴液漏斗向烧瓶中滴加定量的 MTMS,磁力搅拌 20 min 后,向其中加入适量的氨水,观察混合溶液的反应状态,继续磁力搅拌 5 h,使其充分反应,静置 24 h 后得硅氧烷改性溶胶凝胶。

按一定比例混合硅氧烷改性溶胶凝胶和 FAS-13,室温下磁力搅拌 1 h,之后放入超声机中超声 1 h,使其充分接触反应,制得氟化硅溶胶凝胶。

1.2.3 钛氟硅烷粉末的制备

氟化硅溶胶凝胶干燥之后与钛酸酯偶联剂 NDZ-201 按照一定质量比混合溶于无水乙醇中,室温下磁力搅拌 3 h,之后放入超声机中超声 1 h,于

80℃ 条件下烘干,得到钛氟硅烷粉末(TiFSiO₂)。

1.2.4 超疏水涂料及其涂层的制备

按一定化学计量比将钛氟硅烷粉末加入到环氧树脂中,用丙酮进行稀释,超声分散 1 h 后,用高速剪切机以 1 500 r/min 的速度搅拌得到均匀的分散液,真空旋蒸去除丙酮后向其中加入固化剂 T31 及消泡剂 B-458,室温下磁力搅拌 10 min,得到无溶剂超疏水涂料(TiFSiO₂-EP)。

选择 120 mm×50 mm×0.28 mm 的马口铁片作为基材,用 200 目和 400 目的砂纸依次打磨,无水乙醇清洗过后,干燥备用。选用 200 μm 的线棒涂布器将无溶剂超疏水涂料涂敷于打磨好的马口铁片上,置于 80℃ 的鼓风干燥机中固化,用于后续测试。

2 材料的表征

利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS5,赛默飞世尔科技(中国)有限公司生产)对材料进行化学结构表征;利用场发射扫描电镜附加 X-maxN80 能谱仪(SEM, JEM-7500F,日本电子株式会社生产)观测粒子的形貌结构并进行表面元素分析;利用转靶 X 射线衍射仪(D/MAX-RB 型,日本理学株式会社生产)对晶体结构进行表征;利用转子黏度计(DV3THB 型,美国 Brookfield 公司生产)对乳液黏度进行测试;利用接触角测试仪(JC2000CS 型,上海中晨有限公司生产)测试涂层的疏水性;利用综合热分析仪(TG-DSC, STA449F3 型,德国耐驰仪器制造有限公司生产)分析粒子表面接枝状况;利用纳米粒度仪(Zeta-sizer nanoZP 马尔文公司生产)测量粒径大小及其分布。

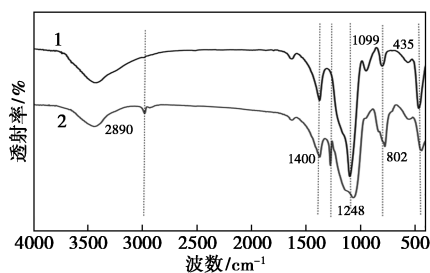
参照 GB/T 1720—1979《漆膜附着力测定法》、GB/T 1731—1993《漆膜柔韧性测定法》、GB/T 1732—1993《漆膜耐冲击测定法》、GB/T 6739—2006《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》对涂层进行附着力、柔韧性、耐冲击性能、硬度测试;采用电化学工作站(CS2350,武汉科斯特仪器股份有限公司生产)进行 EIS 阻抗测试。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析

以 TEOS 为前驱体水解缩合生成的 SiO₂ 及复合改性之后 SiO₂ 的红外谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,两谱线中均出现了 Si—O—Si 的特征吸收峰,分别为 1 099 cm⁻¹ 处反对称伸缩振动吸收

峰、 802 cm^{-1} 处伸缩振动吸收峰和 435 cm^{-1} 处弯曲振动吸收峰。 1400 cm^{-1} 与 2890 cm^{-1} 处为 C—H 键的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰,表明 MTMS 的成功接枝,大量的—CH₃基团出现在 SiO₂的表面。 1248 cm^{-1} 处 C—F 键的伸缩振动吸收峰代表着 FAS-13 的成功接枝。

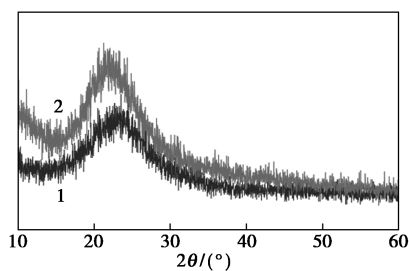


1—SiO₂;2—复合改性后 SiO₂

图 1 红外光谱图

3.2 X-射线粉末衍射分析(XRD)

复合改性前后 SiO₂ 的 XRD 分析结果如图 2 所示。从图 2 中可以看到,未改性 SiO₂ 只有 1 个馒头特征峰,在 $2\theta=23^\circ$ 处符合 SiO₂ 标准卡片特征峰,且该峰强度逐渐减弱直至平滑。因此,未改性纳米 SiO₂ 粉末是非晶态物质,在衍射角 23° 之后衍射强度起伏很小,属于平滑区。复合改性后的 SiO₂ 的 XRD 谱图仍为宽峰,说明也为非定型结构,即 MTMS 和 FAS-13 复合改性的硅溶胶并没有改变硅溶胶的无定型结构。



1—SiO₂;2—复合改性后 SiO₂

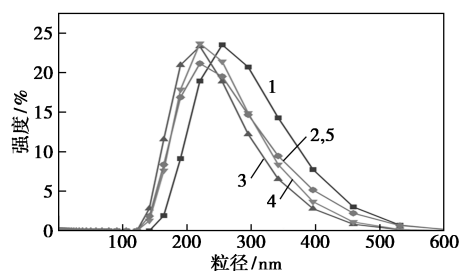
图 2 XRD 分析

3.3 溶胶粒径分析

3.3.1 反应条件对溶胶粒径的影响

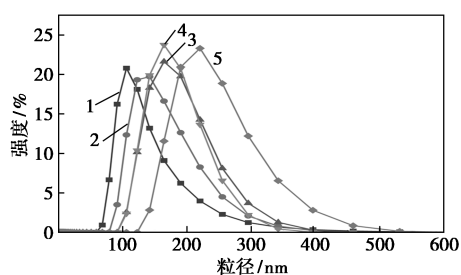
溶胶粒径越小、分散越均匀,涂膜表面微纳粗糙结构越致密,结构凹陷处储存的“气垫”越多,疏水效果越好。对溶胶粒径和分散性进行测定及评估,确定最适合的实验条件:反应温度为 25°C 、催化剂氨水用量为 4.5 mL 、TEOS 用量为 5 mL 、反应时间为 5 h ,此时,得到的 SiO₂ 溶胶粒径为 220 nm ,且溶胶

分散性、稳定性最好。不同反应条件对纳米 SiO₂ 粒径的影响如图 3 所示。



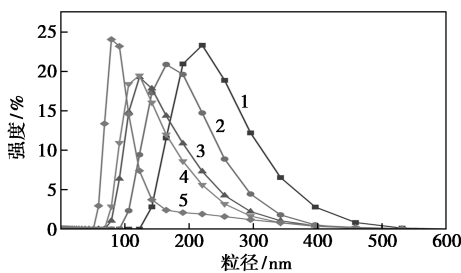
1—2 h;2—3 h;3—5 h;4—6 h;5—7 h

(a) 反应时间对纳米 SiO₂ 粒径的影响



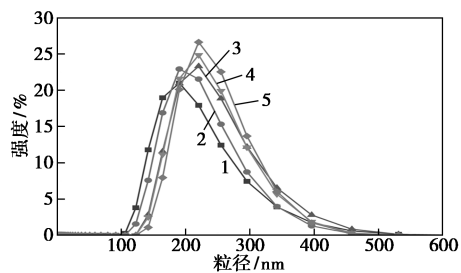
1—1.5 mL;2—2.5 mL;3—3.5 mL;4—4.5 mL;5—5.5 mL

(b) 氨水用量对纳米 SiO₂ 粒径的影响



1— 25°C ;2— 40°C ;3— 50°C ;4— 60°C ;5— 75°C

(c) 反应温度对纳米 SiO₂ 粒径的影响



1—2 mL;2—4 mL;3—5 mL;4—6 mL;5—8 mL

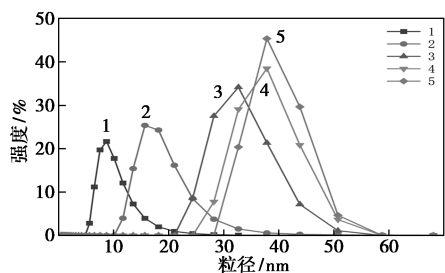
(d) TEOS 用量对纳米 SiO₂ 粒径的影响

图 3 不同反应条件对纳米 SiO₂ 粒径的影响

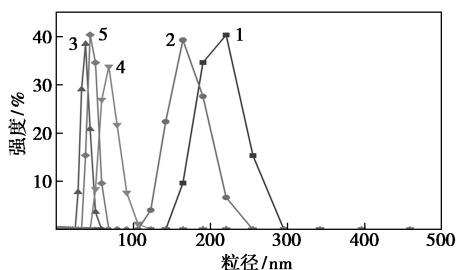
3.3.2 反应条件对硅氧烷改性溶胶粒径的影响

不同反应条件对硅氧烷改性 SiO₂ 粒径的影响如图 4 所示。随着氨水用量的逐渐增加,溶液中 OH⁻浓度增大,整个体系水解缩合速率加快,促进 SiO₂ 晶核的形成和长大,溶胶粒径增大。从图 4(a)中可以看出,不同氨水用量下,分布曲线都呈单峰分

布,且分布范围较窄,生成的 SiO₂ 溶胶分散性较好。



1—1.5 mL;2—2.5 mL;3—3.5 mL;4—4.5 mL;5—5.5 mL
(a) 氨水用量对硅氧烷改性 SiO₂ 粒径的影响



1—5:2;2—5:4;3—5:5;4—5:6;5—5:8
(b) TEOS 与 MTMS 体积比对硅氧烷改性 SiO₂ 粒径的影响

图 4 不同反应条件对硅氧烷改性 SiO₂ 粒径的影响

从图 4(b)中可以看出,烷基硅烷加入反应体系后,影响原来体系中 SiO₂ 晶核的形成,随着硅氧烷用量的增加,体系中 Si—(OH)₄ 和 CH₃—Si—(OH)₃ 的浓度增大,缩合反应速率增大,生成的 SiO₂ 晶核表面接枝有很多的一Si—CH₃ 基团,且一Si—CH₃ 基团的空间位阻较 Si—OH 基团大,阻止了 SiO₂ 晶核的继续长大,使得粒径减小。当 TEOS 与 MTMS 体积比 1:1 时,得到的改性溶胶 PDI 最小,分布曲线呈单峰分布且分布范围较窄,分散性最好。

3.4 润湿性能分析

超疏水表面的构建中纳米 SiO₂ 溶胶提供粗糙结构,FAS-13、MTMS 起到降低表面自由能的作用。不同 FAS-13 含量的硅氧烷改性 SiO₂ 薄膜水接触角如表 1 所示。由表 1 中可以看出,复合溶胶中反

TEOS/ mL	MTMS/ mL	氨水/ mL	无水乙醇/ mL	FAS-13/ mL	接触角/ (°)	水滴 图片
5.0	5.0	4.5	40.0	0.0	122.0	
5.0	5.0	4.5	40.0	3.0	130.0	
5.0	5.0	4.5	40.0	5.0	135.0	
5.0	5.0	4.5	40.0	8.0	146.0	
5.0	5.0	4.5	40.0	10.0	156.0	
5.0	5.0	4.5	40.0	12.0	162.0	

应物的浓度对涂层表面的疏水性能有着重要的影响,当 TEOS、MTMS、FAS-13 的体积比达到 1:1:2 时,接触角超过 150°,涂层表面满足超疏水性能要求。

3.5 冷场发射扫描电镜及附加 X 射线能谱分析 (EDS) 测试分析

纳米 SiO₂ 的 SEM 图及 EDS 图如图 5 所示。从图 5(a)中可看出,TEOS 经溶胶-凝胶法制备出的 SiO₂ 粒子呈颗粒状且分散均匀,没有团聚的情况,尺寸均一。从图 5(b)、图 5(c)中可以看出,经 FAS-13 和 MTMS 复合改性的 SiO₂ 粒子呈“桑葚”状,主要由于 SiO₂ 晶核表面包裹着有机物形成核-壳结构,粗糙度增加,颗粒之间较大的孔隙,这也是改性后的复合溶胶涂在基材表面上具有超疏水性能的原因。从图 5(d)中可以看出,复合溶胶中 F 的质量分数为 11.26%,表明 FAS-13 的成功接枝。

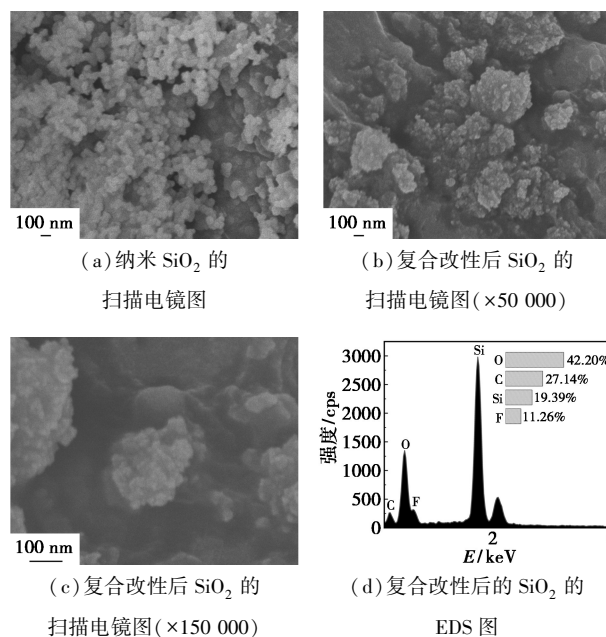
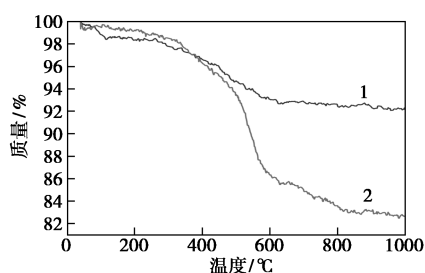


图 5 纳米 SiO₂ 的 SEM 图及 EDS 图

3.6 综合热测试分析

通过溶胶-凝胶法制备出的 SiO₂ 以及复合改性后的 SiO₂ 的热失重曲线如图 6 所示。从图 6 中可以看出,在 30~300°C 之间,曲线 1 与曲线 2 失重的主要原因是 SiO₂ 表面吸附的水以及残留溶剂的挥发;在 300~600°C 之间,曲线 2 相比于曲线 1 有明显的失重台阶,主要是由于接枝在 SiO₂ 表面上的 Si—CH₃ 被氧化成 Si—OH;在 600~800°C 之间,曲线 2 失重是由于接枝在 SiO₂ 表面的氟碳链受热分解而引起。表明制备出的 SiO₂ 已成功改性。

1—SiO₂; 2—复合改性后 SiO₂图6 纳米 SiO₂ 以及复合改性后的 SiO₂ 的热失重曲线

3.7 黏度及离心稳定性测试分析

异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯(NDZ-201)可以改善氟化硅粉末加入主体树脂中出现的团聚现象,使粉末均匀分散在环氧树脂中的同时提高超疏水涂层的机械性能。用黏度测定法求得 NDZ-201 最适当的用量。不同 NDZ-201 质量分数的乳液黏度变化情况如图 7 所示。由图 7 中可以看出,当 NDZ-201 质量为氟硅烷粉末质量的 2% 时,钛酸酯偶联剂分子中的全部烷氧基与改性 SiO₂ 表面所提供的羟基发生反应,乳液黏度下降最大,为最佳用量。

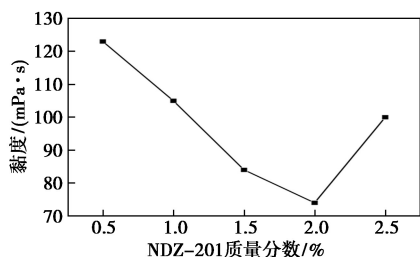
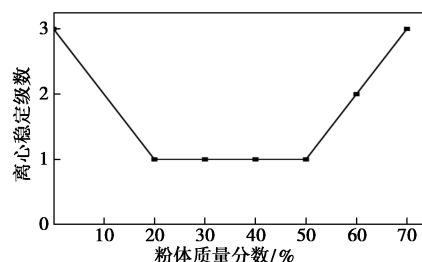


图7 不同 NDZ-201 质量分数的乳液黏度变化情况

将不同粉体质量分数的 TiFSiO₂-EP 悬浮液取 10 mL 置于离心管中,4 000 r/min 转速下分离








10 min, 借鉴国标 GB/T 11543—2008 评定其稳定性级别。不同粉体质量分数的 TiFSiO₂-EP 悬浮液的离心稳定性如图 8 所示。由图 8 中可以看出,相比于未添加偶联剂 NDZ-201 的 3 级,当粉体质量分数达到 50% 时,粉体与环氧树脂依旧可以均匀分散,且稳定性达到 1 级。粉体质量分数为 60% 时初步可见稠度不匀,70% 时向不均匀清晰转化。

图8 不同粉体质量分数的 TiFSiO₂-EP 悬浮液的离心稳定性

3.8 涂膜力学性能和接触角分析

选用环氧树脂为主体树脂,利用钛酸酯偶联剂(NDZ-201)将两者通过 C—O—Ti 键稳固地连接在一起,制成机械性能优异的超疏水涂层。复合改性 TiFSiO₂-EP 涂膜的力学性能和接触角如表 2 所示。由表 2 中可以看出,随着粉体质量分数的增大,涂层接触角呈现出增大的趋势,当粉体质量分数为 60% 时,水接触角为 154°,达到超疏水的要求。相比纯 EP 涂层,当 SiO₂ 质量分数为 50% 时,硬度增加到 3H,归因于 SiO₂ 有较高的力学强度,在树脂中分散较为均匀,当涂层受到外部刮擦和冲击时,能够有效分散分子间作用力。当 SiO₂ 质量分数为 70% 时,涂层附着力、柔韧性、耐冲击性均下降,这是由于 SiO₂ 粉体添加过多时容易出现团聚现象,在涂层中难以分散,破坏了涂层完整性。综合比较,当粉体质量分数为 60% 时,涂层机械性能相对良好且满足超疏水要求。

表2 复合改性 TiFSiO₂-EP 涂膜的力学性能和接触角

样品名	E51 质量/g	T31 质量/g	TiFSiO ₂ 粉末质量/g	附着力/级	硬度	柔韧性/mm	耐冲击/cm	接触角/(°)	水滴图片
EP	2.00	0.44	0.000	1	2H	0.5	50	69.5	
20% TiFSiO ₂ -EP	2.00	0.44	0.488	1	2H	0.5	50	112.0	
30% TiFSiO ₂ -EP	2.00	0.44	0.732	1	2H	0.5	50	123.0	
40% TiFSiO ₂ -EP	2.00	0.44	0.976	2	2H	0.5	50	138.0	
50% TiFSiO ₂ -EP	2.00	0.44	1.220	2	3H	1	50	145.0	
60% TiFSiO ₂ -EP	2.00	0.44	1.464	2	3H	1	50	154.0	
70% TiFSiO ₂ -EP	2.00	0.44	1.708	3	3H	1	45	162.0	

3.9 涂层耐酸碱测试分析

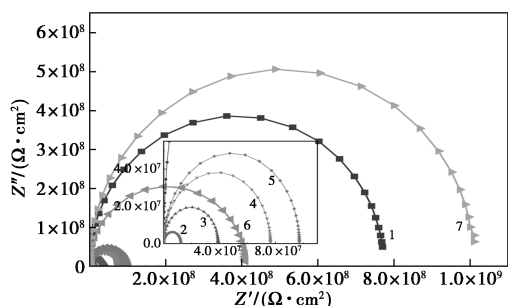
60% TiFSiO₂-EP 涂层在不同酸碱性的溶液中浸泡 12 h 后的涂膜接触角如表 3 所示。由表 3 中可以看出,水接触角均大于 150°, 依旧保持着超疏水性。主要是由于涂层表面微纳粗糙结构的凹陷位置储存着空气,形成了一层空气保护层,阻止腐蚀介质中的氧气和氯离子等与涂层表面接触,无法破坏涂层,因而可以抵抗一定程度的酸碱液腐蚀。

表 3 不同 pH 的溶液中浸泡 12 h 后涂膜接触角

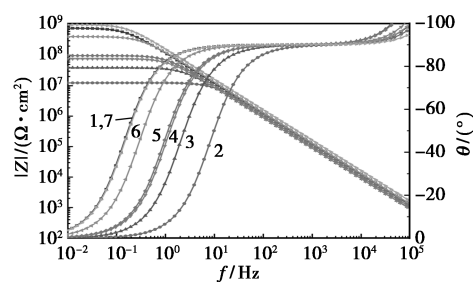
E51 质量/ g	T31 质量/ g	TiFSiO ₂ 粉末 质量/g	溶液 pH	接触角/ (°)	水滴 图片
2.00	0.44	1.464	3	152.5	
2.00	0.44	1.464	5	153.2	
2.00	0.44	1.464	7	156.5	
2.00	0.44	1.464	9	155.5	
2.00	0.44	1.464	11	153.5	

3.10 涂层 EIS 测试分析

EP 涂层和 TiFSiO₂-EP 涂层经盐水浸泡 24 h 后,采用等效电路图拟合后得到的 Nyquist 图和 Bode 图如图 9 所示。从图 9 中可以看出,通常 Nyquist 图中圆弧半径越大,相应的 Bode 图中相位角保持在较宽的频率内,涂层的防腐性能越好。当改性二氧化硅添加量较少时,涂层表面疏水性能一般,溶液渗透进表面粗糙结构的空隙中,使涂层具有一定的导电能力,防腐性能相比未添加改性二氧化硅的环氧树脂来说有所下降;随着添加量的增大,表面形成了具有超疏水性能的粗糙结构,在这些粗糙结构的空隙中易储存大量的空气形成“气垫”,阻止了溶液的渗透,抑制了电解质与基材之间的电子转移,从而提高防腐性能,表明该涂层可以抑制基材腐蚀,具有一定保护作用。



(a) 不同粉体质量分数的 TiFSiO₂-EP 涂层的 Nyquist 图



(b) 不同粉体质量分数的 TiFSiO₂-EP 涂层的 Bode 图

1—EP; 2—20% TiFSiO₂-EP; 3—30% TiFSiO₂-EP;
4—40% TiFSiO₂-EP; 5—50% TiFSiO₂-EP;
6—60% TiFSiO₂-EP; 7—70% TiFSiO₂-EP

图 9 不同粉体质量分数的 TiFSiO₂-EP 涂层阻抗谱图

4 结论

制备的 TiFSiO₂-EP 涂层不仅具有良好的超疏水效果,且机械性能优异、防腐性强,可长时间应用于海上施工设备、远洋船舶等基材上,达到疏水防污效果。

(1) 纳米 SiO₂ 溶胶为超疏水表面的构建提供粗糙结构, FAS-13、MTMS 起到降低表面自由能的作用。通过实验研究发现,当 TEOS、MTMS、FAS-13 的体积比达到 1:1:2 时, SiO₂ 薄膜水接触角超过 150°, 满足超疏水性能要求。

(2) FAS-13 中的 Si—O 键和 C—F 键的高键能、低表面能特性, 显著提升 EP 涂层的疏水性和耐酸性。

(3) 钛酸酯偶联剂 NDZ-201 的质量为粉体质量的 2% 时, 氟硅烷粉末在环氧树脂中分散性能最好, 且离心稳定性达到 1 级。

(4) 钛氟硅烷粉末质量分数为 60% 时, TiFSiO₂-EP 涂层具有优异的机械性能、疏水性和耐腐蚀性能。涂层附着力为 2 级, 硬度为 3H, 柔韧性为 1 mm, 耐冲击为 50 cm, 实部阻抗达到 4.1 × 10⁸ Ω·cm², 水接触角超过 150°, 满足超疏水性能要求。

参考文献

- [1] 牛雪明. 介孔二氧化硅和超疏水抗菌生物膜两种药物控制释放体系制备的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [2] 艾孝青, 谢庆宜, 潘健森, 等. 天然产物基海洋防污涂料的研究进展[J]. 涂料工业, 2019, (6): 42-48, 55.
- [3] 杨建新, 董苗, 王雪梅, 等. 绿色海洋防污涂料技术及其研究进展[J]. 化学研究与应用, 2019, (10): 1723-1731.
- [4] 张治财, 齐福刚, 赵锦, 等. 海洋防污涂料/层技术研究现状及发

- 展趋势[J].材料导报,2019,(A2):116-120.
- [5] Sahar Tasleem, A S M T. Alkyl silica hybrid nanowire assembly in improved superhydrophobic membranes for RO filtration [J]. ACS Omega, 2022, (5):3940-3948.
- [6] Luo, X L X, *et al.* Superhydrophobic and oleophobic textiles with hierarchical micro-nano structure constructed by sol-gel method [J]. Journal of Sol-Gel Science And Technology, 2019, (3):820-829.
- [7] Zhang X X, Wang Y Y, Gu L. Superhydrophobic surface modified by sol-gel silica nanoparticle coating [J]. Materials Science Forum, 2019, (6):155-160.
- [8] Vidal, K K V T, *et al.* The synthesis of a superhydrophobic and thermal stable silica coating via sol-gel Process [J]. Coatings, 2019, (10):627-635.
- [9] Jiang, C J C, *et al.* Fabrication of durable superhydrophobic and superoleophilic cotton fabric with fluorinated silica sol via sol-gel process [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, (4):47005-47012.
- [10] 송세연, Song, *et al.* Dispersion stability and mechanical properties of ZrO₂/high-temp composite resins by nano- and micro-particle ratio for stereolithography 3D printing [J]. Korean Journal of Materials Research, 2019, (4):221-227.
- [11] 寇新秀. 氟碳/二氧化硅复合超疏水涂层的制备及性能研究 [D]. 青岛:山东科技大学, 2020.
- [12] 周枫. 基于纤维结构的纳米二氧化钛超疏水织物的制备与耐久性研究 [D]. 苏州:苏州大学, 2020.
- [13] 青勇权, 郑燕升, 何易, 等. 纳米二氧化钛/氧化锌超疏水涂层的制备及其性能 [J]. 电镀与涂饰, 2013, (4):55-58.
- [14] 石燕花, 杜西领, 张明, 等. 抗菌-超疏水性载银纳米二氧化钛-聚氨酯复合纤维素纸膜制备及油水乳化液分离的应用 1 [J]. 东北林业大学学报, 2022, (1):116-122.
- [15] Zhou, S Z S S, *et al.* Facile fabrication of hybrid PA6-decorated TiO₂ fabrics with excellent photocatalytic, anti-bacterial, UV light-shielding, and super hydrophobic properties [J]. RSC Advances, 2017, (83):52375-52381.
- [16] Sup, Y Q S, *et al.* Preparation of fluorine-free and stable superhydrophobic paper for packaging [J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2022, (4):222-234.
- [17] Esfandiari Pakdel Sup Class Affiliation-links Sup, J W S C. Advances in photocatalytic self-cleaning, superhydrophobic and electromagnetic interference shielding textile treatments [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, (3):116-134.
- [18] Banerjee, S B S S, D D D D D, S P S C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2015, (3):396-428.
- [19] Hosseini-Zori, Maryam. Study on the hydrophobized changes in wettability of sol-gel synthesized nano titanium dioxide films [J]. Ultra-fine Grained And Nano-Structured Materials Iv, 2014, (5):362-365.
- [20] Sup, 王广, 杨杰, 等. 喷涂法制备硅藻土/Al₂O₃ 超疏水涂层 [J]. 精细化工, 2022, (2):255-260.
- [21] 王巧玲. 天线罩表面超疏水涂层的制备及性能研究 [D]. 南京:东南大学, 2020.
- [22] 谢华. 环境友好型超疏水涂层的制备及其防结冰性能研究 [D]. 兰州:兰州理工大学, 2021.
- [23] Xi, R S A S, *et al.* A facile strategy to form three-dimensional network structure for mechanically robust superhydrophobic nano-coatings with enhanced transmittance [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, (3):42-53.
- [24] Yu Yang Sup, Aemail, *et al.* Robust superhydrophobic composite featuring Three-Dimensional porous metal rubber with an embedded carbon nanofiber network for emulsion separation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, (13):6172-6182.
- [25] 袁小铃, 徐丽慧, 万晶, 等. 基于疏水型二氧化硅气凝胶制备无氟自清洁超疏水棉织物 [J]. 印染, 2021, (2):40-44.
- [26] Sup, 金小婷, 史诗, 等. 釉质表面超疏水凝胶纳米涂层的制备及其性能研究 [J]. 口腔医学研究, 2020, (6):585-590.
- [27] 田甜. 玻璃、铝合金表面 SiO₂ 基超疏水涂层的制备与性能研究 [D]. 南京:南京理工大学, 2020.
- [28] 黄茜, 曾宪光, 曹琨, 等. 电沉积法制备 Co-LDH 超疏水膜及性能研究 [J]. 表面技术, 2022, (7):314-323.
- [29] 于会珠, 崔假假, 白子龙, 等. 微纳分级结构超疏水金属表面的电沉积构筑及性能 [J]. 中国表面工程, 2021, (5):181-187.
- [30] Sup, 王瑞洁, 焦小雨, 等. 透明抗静电多功能超疏水薄膜的制备 [J]. 高等学校化学学报, 2022, (3):166-172.
- [31] Sup, 张雪梅, 杨杰, 等. 喷涂法制备硅藻土/Al₂O₃ 超疏水涂层 [J]. 精细化工, 2022, (2):255-260.
- [32] Li, S L S S, *et al.* Facile preparation of diverse alumina surface structures by anodization and superhydrophobic surfaces with tunable water droplet adhesion [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2019:219-228. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿, 投稿系统: <http://www.xdhg.com.cn>