

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.09.011

一种耐久性超疏水涂层的制备及其在玻璃纤维上的应用

刘楠,周春才

(同济大学材料科学与工程学院,上海 200092)

摘要: 玻璃纤维因其轻质高强的特性在建筑、航空航天等诸多领域有着广泛应用。然而,玻璃纤维较强的亲水性使其易在潮湿环境中吸收水分,导致力学性能降低,进而缩短使用寿命。为了提高玻璃纤维的耐久性并拓展其应用范围,采用乳液聚合法,在交联剂二乙二醇二丙烯酸酯(DEGDA)的作用下,利用甲基丙烯酸甲酯(MMA)和乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)形成具有低表面能的球状聚合物交联网络结构,进而将硅烷偶联剂改性后的纳米 SiO_2 粒子通过共价键与聚合物网络相连,在玻璃纤维表面构建了耐久性超疏水涂层。当有机硅组分 VTES 质量分数为 30%,纳米 SiO_2 组分质量分数为 5% 时,该涂层在玻璃纤维表面展现出优异的超疏水性,其水接触角可达 $154.6^\circ \pm 0.8^\circ$ 。经过 10 d 的酸碱溶液浸泡,48 h 的紫外线照射和 60 次摩擦循环测试后,涂层的水接触角仍大于 150° ,表明该涂层具有良好的耐候性和机械耐久性。经过短暂的高温处理后, O_2 等离子体刻蚀的涂层可从超亲水状态恢复到超疏水状态,具有优异的自修复性能。实验结果表明,该涂层显著提高了玻璃纤维的耐久性,为玻璃纤维的长期稳定使用提供了有力保障。此外,该涂层还可应用于玻璃、泡沫铜、滤纸、海绵等多种基材,有望在更多领域得到广泛的应用。

关键词: 超疏水涂层;交联结构;纳米 SiO_2 ;玻璃纤维;耐久性;耐候性;自修复

中图分类号: TQ325.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)09-0070-09

Preparation of a durable superhydrophobic coating and its application on glass fibers

LIU Nan, ZHOU Chuncai

(School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract : Glass fibers are widely used in various fields such as construction and aerospace due to their lightweight and high-strength properties. However, the strong hydrophilicity of glass fibers makes them prone to absorb moisture in humid environments, resulting in a decrease in mechanical properties and shortening service life. To improve the durability of glass fibers and expand their application range, employing emulsion polymerization with the crosslinking agent diethylene glycol diacrylate (DEGDA), a spherical polymer crosslinked network structure with low surface energy was formed by using methyl methacrylate (MMA) and vinyl triethoxysilane (VTES). Subsequently, nano- SiO_2 particles modified by silane coupling agent were covalently bonded to the polymer network, creating a durable superhydrophobic coating on the surface of glass fibers. When the organic silicone component VTES content is 30 wt% and the nano- SiO_2 component content is 5 wt%, the coating exhibits excellent superhydrophobicity, with a water contact angle of $154.6^\circ \pm 0.8^\circ$. After immersion in acid-base solutions for 10 days, exposure to ultraviolet radiation for 48 hours, and 60 abrasion cycles, the water contact angle of the coating remains above 150° , indicating good weather resistance and mechanical durability. After a brief high-temperature treatment, the O_2 plasma-etched coating can restore from a superhydrophilic state to a superhydrophobic state, demonstrating excellent self-healing properties. The experimental results show that this coating significantly enhances the durability of glass fibers, providing a robust guarantee for their long-term stable use. In addition, the coating can be used on a variety of substrates such as glass, copper foam, filter paper, sponges, etc. It is expected to be widely used in more fields.

Keywords : superhydrophobic coating ; crosslinked structure ; nano- SiO_2 ; glass fiber ; durability ; weather resistance ; self-healing

通信作者: 周春才,博士,教授,博士生导师,研究方向为高分子化学、生物医用高分子材料

收稿日期: 2024-06-19

引用格式: 刘楠,周春才.一种耐久性超疏水涂层的制备及其在玻璃纤维上的应用[J].工程塑料应用,2024,52(9):70-78.

LIU Nan, ZHOU Chuncai. Preparation of a durable superhydrophobic coating and its application on glass fibers[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(9): 70-78.

玻璃纤维是一种广泛应用于建筑、航空航天、汽车、船舶和生物医学等多个领域的优质增强材料,以其轻质、高强、耐腐蚀等特性受到青睐^[1-4]。然而,玻璃纤维本身具有较强的亲水性,容易在潮湿环境中吸水,从而影响其力学性能和长期使用的稳定性^[5]。通过对玻璃纤维进行超疏水改性,可以显著降低玻璃纤维的表面张力,使其在极端环境下保持干燥,大大提高纤维的耐久性。此外,超疏水改性还能赋予玻璃纤维自清洁、防污染等附加功能,进一步拓宽其应用领域。因此,在玻璃纤维表面构建超疏水涂层,赋予纤维优异的防水性能,已成为当前材料科学领域的研究热点之一。

超疏水涂层是一种能在材料表面形成空气层,使其水接触角(WCA)大于 150° 的特殊涂层,在自清洁^[6-7]、防冰^[8-9]、防雾^[10-11]、防污^[12-13]、防腐^[14-15]、油水分离^[16-17]等领域展现出巨大的应用潜力。众所周知,低表面能物质与表面粗糙结构的结合是实现超疏水性能的关键因素^[18-20]。在改性过程中,低表面能物质的选择至关重要。在此前的研究中,含氟化合物因具有极低的表面能而常被用于疏水改性,但其易产生毒性,对环境有较大危害,故而选择低表面能仅次于含氟化合物的有机硅氧烷以实现更环保的表面处理。

Kang等^[21]选择聚多巴胺(PDA)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为改性材料,先利用PDA在碱性条件下的自聚合性质使其在玻璃纤维表面沉积,再进一步通过化学气相沉积的方式在PDA表面涂覆PDMS。通过上述方法制备的改性玻璃纤维膜具有较高的超疏水性,WCA为 152° ,具有出色的耐酸、耐碱和防火性能,在油水分离领域具有较高的应用价值。然而,这类化学沉积方法难以获得大尺寸样品,且合成的成本高昂,难以在大规模工业化生产中得到应用。相比之下,表面涂覆改性技术几乎完全克服了上述方法的限制,采用简单的浸涂、喷涂等手段,可以在不同基材表面快速形成大面积、均一的改性涂层,快速高效且成本低廉。在表面涂覆改性中,涂层的成分和性质直接影响超疏水涂层的性能,其关键在于选用合适的基体材料,并对基体进行低表面能改性以构建超疏水表面^[22-24]。常用的基体材料包括环氧树脂、聚氨酯、聚丙烯酸酯等。与前两种基体材料相比,聚丙烯酸酯具有固化快、耐候性强、耐化学介质腐蚀性好等优点,且聚合物

涂膜韧性好、耐老化性能强^[25-26],被广泛应用于皮革涂饰、建筑涂料、塑料包装等领域。故而通过调整表面结构和改变化学组成赋予聚丙烯酸酯材料超疏水性,扩大其应用范围。然而,传统的聚丙烯酸酯涂层制备过程中往往使用大量的挥发性有机溶剂,对环境和人体健康都有极大危害^[27-29]。因此,使用水代替有机溶剂,通过乳液聚合法制备超疏水涂层,可以显著减少对环境的污染,符合绿色环保的要求。

Ma等^[30]通过共混法合成了一种侧链具有氢键和双键的有机硅,并利用其对丙烯酸酯进行改性得到有机硅/丙烯酸酯复合乳液。将复合乳液与有机硅改性的 Al_2O_3 混合并喷涂在基材上得到超疏水涂层,涂层的WCA约为 155.3° ,具有优异的耐高温性和自清洁性能。但改性后的 Al_2O_3 纳米颗粒本质上与水不相溶,在水中的分散性不稳定,不利于涂层的实际生产与应用。因此,以绿色环保的方式制备出稳定的无氟水性涂料用以构建超疏水涂层,实现大规模的生产和应用,成为目前超疏水涂层研究与开发面临的一种挑战。

笔者制备了一种有机硅改性丙烯酸酯乳液,并将其涂覆在玻璃纤维表面以构建耐久性超疏水涂层。在交联剂二乙二醇二丙烯酸酯(DEGDA)的作用下,甲基丙烯酸甲酯(MMA)和具有低表面能的乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)通过乳液聚合形成了球状聚合物网络结构,再将硅烷偶联剂改性后的纳米 SiO_2 粒子与球状聚合物网络结构通过共价键相连,在玻璃纤维表面简单地涂覆烘干后即可得到具有优异耐久性的超疏水涂层。首先,该涂层是由具有交联结构的球形乳胶粒子堆积而成,具有良好的机械耐磨性和耐化学腐蚀性,即使材料表面受到破坏,暴露出来的新鲜表面依旧具有超疏水性质。其次,有机硅氧烷在热力学的驱动下可以迁移到涂层表面,使涂层在受到破坏后可以快速恢复超疏水性,间接提高了涂层的使用寿命。最后,连接在聚合物表面的两种尺寸的纳米 SiO_2 粒子不仅提高了表面粗糙度,还提升了涂层的耐磨性能和耐腐蚀性能。结果表明,该涂层在玻璃纤维表面表现出优异的热稳定性、化学稳定性、机械稳定性和自修复性。综上所述,笔者开发了一种有机硅改性丙烯酸酯乳液,为以绿色环保的方式在玻璃纤维表面构建坚固耐久的超疏水涂层提供了一种新的研究策略。

1 实验部分

1.1 主要原材料

VTES, DEGDA: 98%, 上海泰坦科技股份有限公司;

MMA: 99%, 上海泰坦科技股份有限公司;

脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES): 工业级, 上海泰坦科技股份有限公司;

正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇、氨水、十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)、过硫酸铵(APS): 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司;

亲水性气相纳米 SiO_2 : 99.8%, 郑州阿尔法化工有限公司;

玻璃纤维无纺布: 平均孔径 $0.45\ \mu\text{m}$, 上海泰坦科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

数显电动搅拌器: D2010W, 上海梅颖浦仪器仪表有限公司;

数显恒温水浴锅: HH-1, 江苏科研仪器有限公司;

电子分析天平: YHC-A5, 上海舜宇恒平科技仪器有限公司;

循环水式多用真空泵: SHZ-D (III), 河南省予华仪器有限公司;

旋转蒸发器: RE-2000B, 上海亚荣生化仪器厂;

WCA测量仪: DSA100, 德国 KRÜSS 公司;

扫描电子显微镜(SEM): GeminiSEM 300, 德国 ZEISS 公司;

真空冷冻干燥机: FD-1A-50, 北京博医康公司;

热重(TG)分析仪: TGA 4000, 美国 Perkin Elmer 公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet 5700, 美国 Thermo Nicolet 公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪: K-Alpha, 美国 Thermo Scientific 公司;

等离子刻蚀机: Diener Electronic, 上海德竹芯源科技有限公司。

1.3 改性纳米 SiO_2 的制备

在 500 mL 三颈烧瓶中加入 200 mL 浓度 90% 的乙醇溶液、8 mL 氨水、20 mL TEOS, 在 $40\ ^\circ\text{C}$ 水浴加热条件下磁力搅拌 4 h, TEOS 水解生成粒径为 250 nm 左右的 SiO_2 粒子, 再加入 3.0 g 粒径为 7~30

nm 的亲水性气相纳米 SiO_2 , 搅拌 30 min 后, 依次加入 2.5 g HDTMS 和 2.5 g KH-570 (HDTMS 侧重于与纳米 SiO_2 表面的羟基反应, 形成稳定的化学键, 使纳米 SiO_2 表面带有长链烃, 从而达到良好的疏水效果; KH-570 因其含有不饱和双键, 可与聚合物发生接枝反应), 继续加热搅拌 6 h, 常温静置过夜。最后, 将溶液在 5 000 r/min 的转速下离心 6 min, 用无水乙醇洗涤 3 次, 将分离出的样品在 $60\ ^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 24 h 后取出, 用玛瑙研钵研磨得到样品粉末。具体改性过程如图 1 所示。

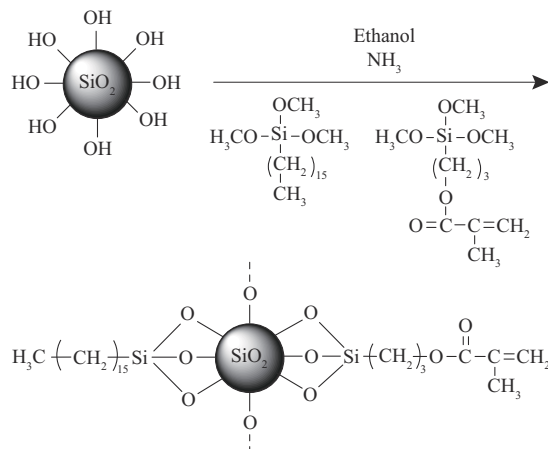


图1 纳米 SiO_2 的改性过程示意图

Fig. 1 Modification process diagram of nano- SiO_2

1.4 SiO_2 /VTES/MMA 复合乳液的制备

SiO_2 /VTES/MMA 复合乳液的制备过程如图 2 所示。将 14.0 g 反应单体 MMA 和 6.0 g VTES, 以及 0.35 g 交联剂 DEGDA, 0.105 g 乳化剂 AEO-9 与

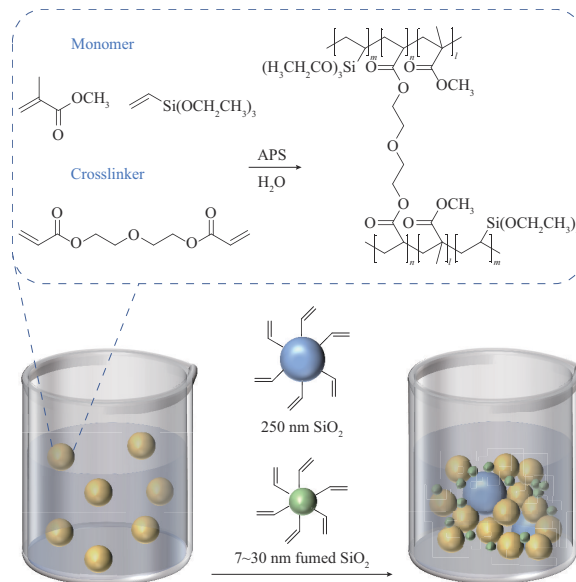


图2 SiO_2 /VTES/MMA 复合乳液的制备过程

Fig. 2 Preparation process of SiO_2 /VTES/MMA composite emulsion

0.045 g AES 溶解于 40.0 g 去离子水中,常温下磁力搅拌一段时间直至得到均质乳液,将分散均匀的乳液加入装有球形回流冷凝器的 250 mL 三颈烧瓶中,加入 80 mg APS 作为引发剂,在 80 °C 下机械搅拌 3 h,加入 1 g 制备的改性纳米 SiO_2 ,继续加热搅拌 2 h,使纳米粒子表面双键与聚合物发生反应,最终制得复合乳液。

1.5 在玻璃纤维表面构建 SiO_2 /VTES/MMA 超疏水涂层

将合成的 SiO_2 /VTES/MMA 复合乳液稀释 10 倍后涂覆在玻璃纤维无纺布表面,在 120 °C 的烘箱中烘烤 1 h,冷却至室温后得到玻璃纤维表面上的 SiO_2 /VTES/MMA 超疏水涂层。

1.6 测试与表征

1.6.1 结构表征、性能与形貌分析

采用真空冷冻干燥机将 SiO_2 /VTES/MMA 复合乳液进行冷冻干燥,制得 SiO_2 /VTES/MMA 复合材料,呈白色粉末状。

采用 FTIR 仪对偶联剂改性前后的纳米 SiO_2 粒子和 SiO_2 /VTES/MMA 复合材料进行结构表征,利用 KBr 压片法制样,扫描范围为 4 000~400 cm^{-1} 。

采用 TG 分析仪对偶联剂改性前后的纳米 SiO_2 粒子和 SiO_2 /VTES/MMA 复合材料进行表征。样品在氮气环境下以 10 °C/min 的加热速率从 30 °C 升温至 700 °C。

采用离子溅射仪在涂层样品表面喷金(真空度为 10 Pa、电流为 20 mA、时间为 6 min)赋予涂层样品导电性,利用 SEM 观察喷金后的涂层样品表面形貌。

1.6.2 WCA 测定

采用 WCA 测量仪表征样品的润湿性能,控制水滴大小为 5 μL ,表征样品表面的 WCA 与滚动角,每个样品随机选取 5 个不同位置进行测试,取其算术平均值作为最终结果。

1.6.3 机械耐久性测试

取一张 1 000 目的砂纸,使超疏水涂层面向砂纸的粗糙面,将 100 g 的砝码置于样品上,从而增大基底与砂纸间的摩擦力,将样品沿着尺子来回移动 10 cm,将这两次移动过程定义为一个摩擦测试循环,每次摩擦测试之后,测试样品的 WCA。

1.6.4 自修复性能测试

使用等离子刻蚀机对超疏水涂层进行 20 s 的 O_2 等离子体刻蚀,将超疏水表面转变为超亲水表

面,然后在 130 °C 下加热样品 2 min,观察表面 WCA 的变化,表征超疏水性能。

采用 XPS 仪对样品表面的化学成分进行检测,表征样品元素组成和含量。

1.6.5 耐候性测试

将涂层样品分别浸入强酸(pH=2 的 HCl 溶液)和强碱(pH=13 的 NaOH 溶液)溶液中,每隔一天记录一次样品的 WCA。

采用 20 W 紫外线照射涂层样品,每隔 6 h 记录一次样品的 WCA。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO_2 粒子与 SiO_2 /VTES/MMA 的结构表征

图 3 为改性前后的纳米 SiO_2 粒子和 SiO_2 /VTES/MMA 复合材料的 FTIR 谱图。图 4 为改性后的纳米 SiO_2 粒子和 SiO_2 /VTES/MMA 涂层的微观形貌 SEM 照片。由图 3 可以看出,470 cm^{-1} 处为纳米 SiO_2 中 Si—O—Si 键弯曲振动引起的吸收峰^[31-32]; SiO_2 经硅烷偶联剂 HDTMS 和 KH-570 改性后,3 444 cm^{-1} 处代表硅羟基吸收峰的强度明显减弱,这是由于 HDTMS 和 KH-570 水解产生的硅醇与纳米 SiO_2 粒子表面的硅羟基发生了缩合反应;羰基 C=O 的伸缩振动吸收峰出现在 1 724 cm^{-1} 处,表明 KH-570 成功改性了纳米 SiO_2 粒子;亚甲基上的 C—H 的伸缩振动吸收峰出现在 2 855 cm^{-1} 处,进一步证明了 HDTMS 和 KH-570 成功改性了纳米 SiO_2 粒子。由图 4a 可以看出改性后的纳米 SiO_2 有两种尺寸:一种是通过 TEOS 水解生成的球状粒子,直径约为 250 nm;一种是 7~30 nm 的气相纳米粒子,团聚分布在其中。在 SiO_2 /VTES/MMA 复合材料中,3 444 cm^{-1} 处为—OH 的伸缩振动,表明存在未反应的羟基;2 996 cm^{-1} 和 2 952 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于甲基和亚甲基上 C—H 键的特征伸缩振动,1 724 cm^{-1} 处的吸收峰对应于羰基 C=O 的伸缩振动;1 449 cm^{-1} 处的吸收峰则归因于—COO—的畸变振动,这表明 MMA 单体已经通过聚合反应形成了聚合物链;1 385 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 C—H 的伸缩振动;而 753 cm^{-1} 处的吸收峰指示了 Si—C 键的伸缩振动;470 cm^{-1} 处的吸收峰是由纳米 SiO_2 中 Si—O—Si 键弯曲振动引起的。值得注意的是,在 1 500~1 700 cm^{-1} 范围内未观察到碳碳双键的特征吸收峰,这表明复合材料中的所有双键均已通过共聚反应转化为聚合物链,从而证实了聚合反应的完

成。在图4b红框标注的地方可以看到,纳米 SiO_2 与聚合物相连,乳胶粒子包裹在250 nm的 SiO_2 粒子外面,7~30 nm的气相 SiO_2 粒子在机械搅拌的作用下分散,随机分布在乳胶粒子表面或缝隙中。

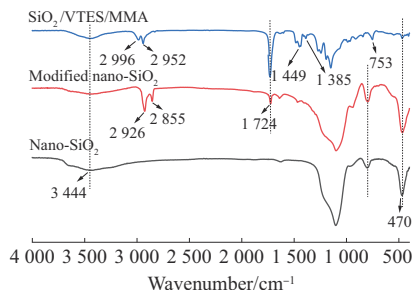
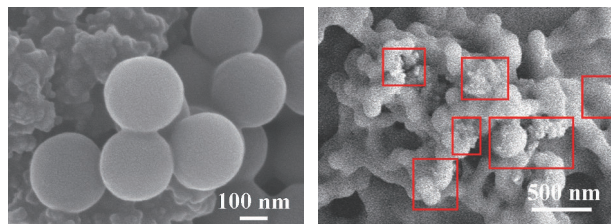


图3 纳米 SiO_2 、改性纳米 SiO_2 及 SiO_2 /VTES/MMA复合材料的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of nano- SiO_2 , modified nano- SiO_2 and SiO_2 /VTES/MMA composite



(a) Modified nano- SiO_2

(b) SiO_2 /VTES/MMA coating

图4 改性纳米 SiO_2 和 SiO_2 /VTES/MMA涂层试样的微观形貌

Fig. 4 Micro-morphology of modified nano- SiO_2 and SiO_2 /VTES/MMA coating sample

2.2 纳米 SiO_2 粒子与 SiO_2 /VTES/MMA复合材料的热稳定性

图5显示了纳米 SiO_2 、改性纳米 SiO_2 、VTES/MMA和 SiO_2 /VTES/MMA的TG曲线。由图5可见,纳米 SiO_2 具有优异的热稳定性,在700℃下仍能存在。经硅烷偶联剂改性的纳米 SiO_2 热稳定性有所降低,这是因为偶联剂并不具有优异的热稳定

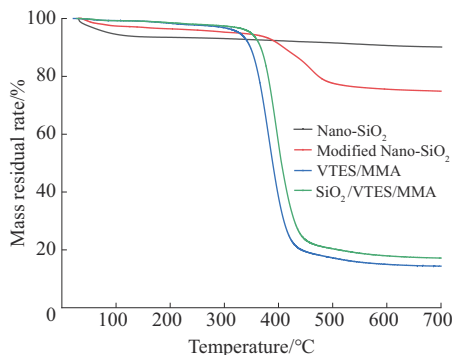


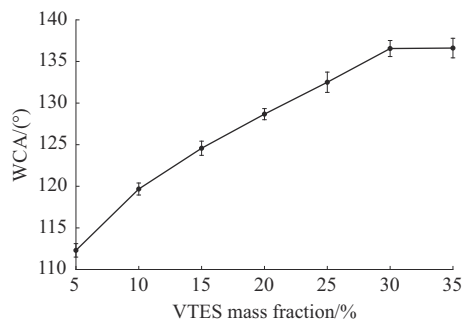
图5 纳米 SiO_2 、改性纳米 SiO_2 、VTES/MMA和 SiO_2 /VTES/MMA复合材料的TG曲线

Fig. 5 TG curves of nano- SiO_2 , modified nano- SiO_2 , VTES/MMA and SiO_2 /VTES/MMA composite

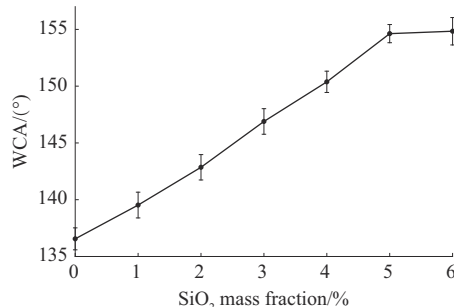
性。由文献可知聚甲基丙烯酸甲酯的分解温度为270℃^[32],低于制备的VTES/MMA和 SiO_2 /VTES/MMA复合材料。这是因为,一方面,交联网络延缓了聚合物的热分解过程,提高了复合材料的热稳定性;另一方面,纳米 SiO_2 的存在可以形成一层热阻隔层,减少热量向聚合物内部的传递,进一步提高复合材料的热稳定性。

2.3 不同组分用量对玻璃纤维表面 SiO_2 /VTES/MMA涂层润湿性的影响

图6为VTES和纳米 SiO_2 用量对 SiO_2 /VTES/MMA涂层润湿性的影响。如图6a所示,在未加入纳米 SiO_2 的情况下,随着低表面能物质VTES用量的增加,涂层的WCA逐渐增大,从112.3°增大到136.6°。但随着VTES用量的增加,体系的凝胶含量逐渐增大,聚合物稳定性随之下降。对疏水性和聚合物稳定性综合考虑,取VTES质量分数为30%。如图6b所示,设定VTES最佳质量分数为30%,发现随着纳米 SiO_2 用量的增加,涂层的WCA也继续增大,当纳米 SiO_2 质量分数达到5%时,WCA可达 $154.6^\circ \pm 0.8^\circ$ 。纳米 SiO_2 在硅烷偶联剂改性后,表面引入大量疏水基团,并且在涂层制备过程中形成微纳粗糙结构,增加了涂层表面的粗糙度,使涂层达



(a) VTES (without SiO_2)



(b) SiO_2 (VTES mass fraction is 30%)

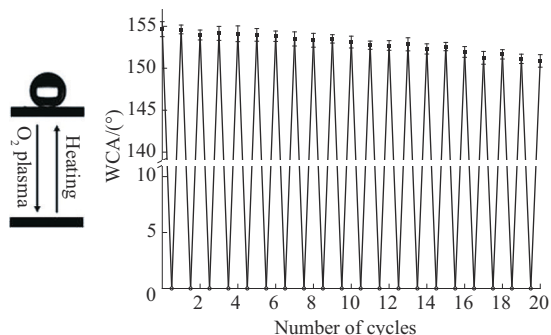
图6 不同组分用量对 SiO_2 /VTES/MMA涂层润湿性的影响

Fig. 6 Effects of different component contents on wettability of SiO_2 /VTES/MMA coating

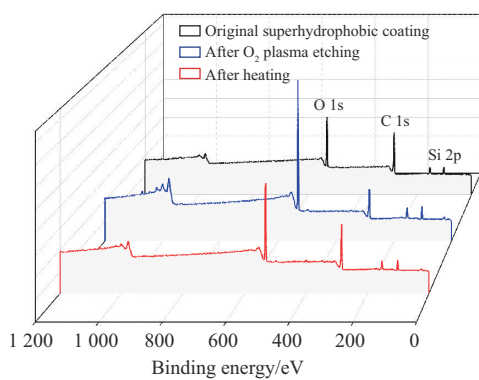
到超疏水效果。加入过量的纳米 SiO_2 会使乳胶粒子团聚,不利于复合材料的稳定性,故纳米 SiO_2 的理想质量分数为 5%。

2.4 玻璃纤维表面 SiO_2 /VTES/MMA 涂层的自修复性能

为了对 SiO_2 /VTES/MMA 涂层的自修复性能进行研究,先对涂层进行 O_2 等离子体刻蚀,然后再对涂层进行加热,由此循环 20 次,获得了涂层超疏水和超亲水可逆转变的自修复循环曲线,如图 7a 所示。由图 7a 看出,由于刻蚀处理后的涂层表面产生大量亲水性含氧极性基团($-\text{OH}$),涂层从超疏水状态转变为超亲水状态,其与水滴接触即可立即润湿;随后将涂层在 130°C 下加热 2 min,发现涂层超疏水性可迅速恢复。



(a) Self-healing cycles process for reversible transformation of superhydrophobic and superhydrophilic



(b) XPS analysis results

图 7 SiO_2 /VTES/MMA 涂层的自修复循环曲线和 XPS 分析结果

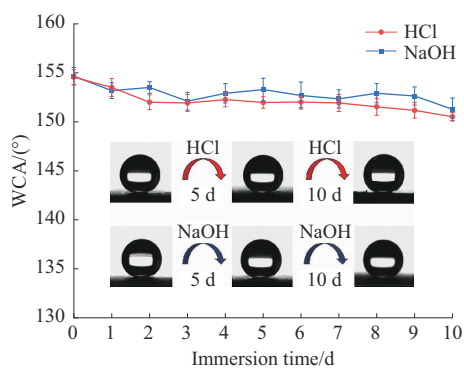
Fig. 7 Self-healing cycles and XPS analysis results of SiO_2 /VTES/MMA coating

利用 XPS 仪对涂层的化学成分进行分析,如图 7b 所示,加热后, C/O 原子比显著增加,这表明疏水性碳组分提高。这是由于高温加热可以促进 VTES 中提供疏水性的 C—H 链迁移到最上层,并在表面积聚^[33-34]。因此,加热后,涂层恢复了超疏水性能。然而,随着刻蚀处理-加热循环次数的增加,热力学

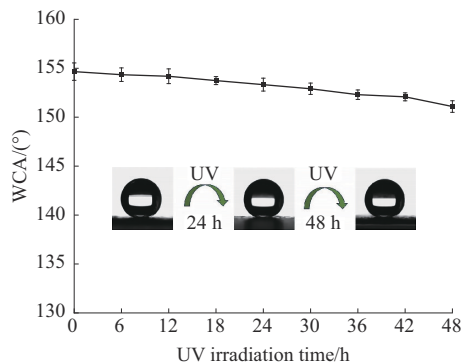
驱动的硅烷链的迁移速率逐渐降低^[35-36],恢复超疏水性能所需的时间逐渐增加。尽管如此,如图 7a 所示,经过 20 次自修复循环后,涂层的 WCA 依旧保持在 150° 以上,表明涂层在自修复方面具有出色的循环稳定性。

2.5 玻璃纤维表面 SiO_2 /VTES/MMA 涂层的耐候性

超疏水涂层的耐候性在实际应用中至关重要。将构建了超疏水涂层的玻璃纤维无纺布分别浸入强酸溶液和强碱溶液中,以此测试涂层的化学稳定性。此外,还将其置于 20 W 紫外线的近距离照射下,以此测试涂层的耐紫外老化性,结果如图 8 所示。



(a) Immersion in acid and alkali solution



(b) UV irradiation

图 8 SiO_2 /VTES/MMA 涂层的耐候性

Fig. 8 Weatherability of SiO_2 /VTES/MMA coating

由图 8 看出,涂层表面在 HCl 和 NaOH 溶液中浸泡 10 d 后,或是经过 48 h 的紫外线照射后, WCA 均保持在 150° 以上,未见明显下降,展现了稳定的疏水性能。 SiO_2 /VTES/MMA 涂层具有良好的耐候性是其聚合物交联结构与纳米 SiO_2 粒子的掺杂导致的。首先,交联结构使得聚合物分子链的活动能力下降,不易受到外界化学物质或紫外线的侵蚀。同时,交联结构中的化学键具有较高的键能,使得涂层在面临侵蚀时更加难以被破坏。此外,复合材料中的纳米 SiO_2 粒子也能在一定程度上增强涂层

的耐候性。

2.6 玻璃纤维表面 $\text{SiO}_2/\text{VTES}/\text{MMA}$ 涂层的机械耐久性

超疏水表面粗糙结构的破坏会对超疏水性能造成致命的损害,制备坚固的超疏水涂层是解决这一问题的关键。图9显示了砂纸磨损测试对玻璃纤维无纺布上 $\text{SiO}_2/\text{VTES}/\text{MMA}$ 涂层表面润湿性的影响。经过数十次的负重摩擦循环,涂层表面的 WCA 仅在很小的范围内波动,且 60 次循环之后 WCA 仍在 150° 以上,说明了此涂层具有非常优异的机械耐久性。交联结构使分子间相互作用力得到显著增强,形成稳定的三维网络结构,在受到外力作用时能够更好地抵抗形变和破坏,提高了涂层的耐疲劳性和耐磨性。此外,纳米 SiO_2 粒子通过共价键连接在聚合物中,能显著提升涂层的耐磨性

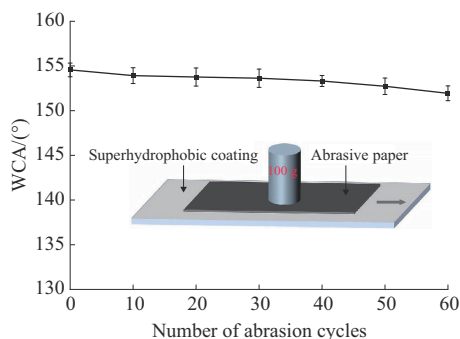


图9 $\text{SiO}_2/\text{VTES}/\text{MMA}$ 涂层机械耐久性测试中 WCA 随磨损次数的变化

Fig. 9 Variation of WCA with number of abrasion cycles in mechanical durability tests of $\text{SiO}_2/\text{VTES}/\text{MMA}$ coating

能,从而延长了涂层的使用寿命^[37],进而为玻璃纤维的长期稳定使用提供了有力保障。

2.7 不同基材上的 $\text{SiO}_2/\text{VTES}/\text{MMA}$ 涂层的形貌分析

本次实验中,盖玻片、泡沫铜、滤纸、海绵和玻璃纤维被用作基材。图10显示了不同原始基材及其对应的 $\text{SiO}_2/\text{VTES}/\text{MMA}$ 涂层样品的 SEM 图像。表1总结了不同基材表面涂层前后的 WCA 和滚动角。盖玻片、泡沫铜与海绵、滤纸和玻璃纤维的原始形态分别为光滑状(图10a)、多孔状(图10b、图10d)和纤维状(图10c、图10e)。经测量,未涂覆的盖玻片、滤纸、海绵和玻璃纤维均为亲水性,而泡沫铜则表现为疏水性, WCA 约为 119.8° 。

在基材上构建涂层后,其表面变得粗糙(图10f~图10j),出现大量球状突起(图10k~图10m)。一是因为低表面能物质 VTES 的疏水性质;二是因为交联结构使得乳胶粒子在烘干过程中能够保持球形粒子的形貌,形成紧密堆积的球状结构,并在表面连接了不同尺寸的纳米 SiO_2 粒子,有效地增大了表面粗糙度,使涂层达到超疏水效果。横向 SEM 图显示该涂层厚度约为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。所有涂层后的样品均表现出超疏水性能, WCA 大于 150° , 滚动角小于 10° , 这表明无论基材是平整的还是多孔的、亲水的还是疏水的、硬质的还是软质的,都能通过这种方法成功构建超疏水表面。其中,构建了超疏水涂层的玻璃纤维在油水分离方面表现出良好的效果,为玻璃纤维的广泛应用提供了有力支持。

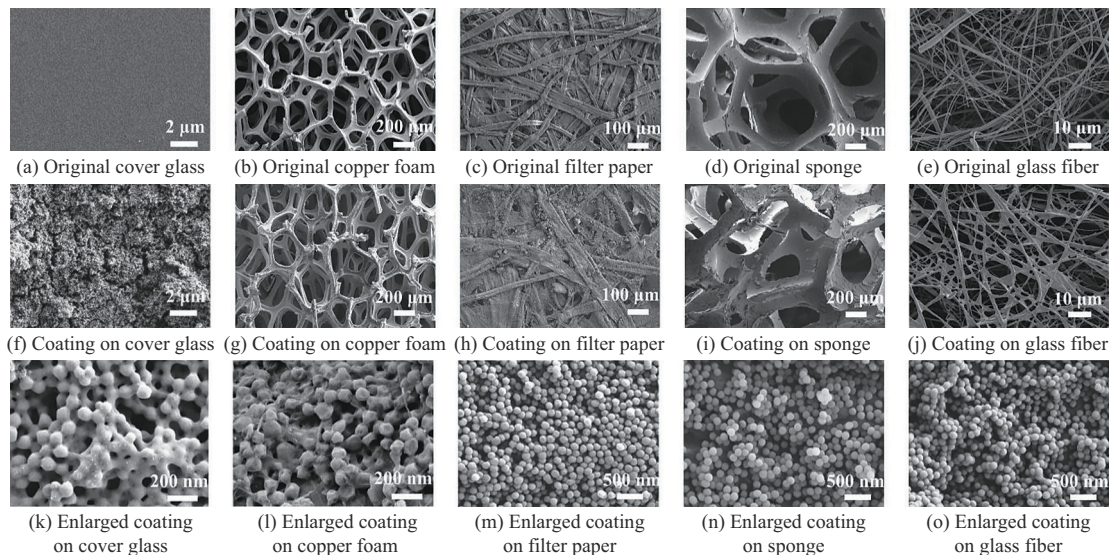


图10 不同基材上的 $\text{SiO}_2/\text{VTES}/\text{MMA}$ 涂层的形貌分析

Fig. 10 Morphological analysis of $\text{SiO}_2/\text{VTES}/\text{MMA}$ coatings on different substrates

表1 不同基材涂层前后的润湿性

Tab. 1 Wettability of various uncoated and coated substrates

Items	Substrates				
	Cover glass	Copper foam	Filter paper	Sponge	Glass fiber
Uncoated WCA/(°)	68.5	119.8	0	0	0
Coated WCA/(°)	152.6	152.8	155.7	153.2	154.6
Coated SA/(°)	4.9	4.8	3.8	5.7	4.2

Note: SA is slide angle.

3 结论

将具有交联结构的球状乳胶粒子网络与纳米SiO₂粒子通过共价键连接,制备了一种有机硅改性丙烯酸酯乳液,以绿色环保的方式在玻璃纤维表面构建了坚固耐久的超疏水涂层。根据研究结果得出以下结论。

(1)当有机硅组分VTES质量分数为30%,纳米SiO₂组分质量分数为5%时,制备的涂层在玻璃纤维表面展现出最佳的超疏水性,其接触角可达154.6°±0.8°。

(2)玻璃纤维表面的超疏水涂层在自修复方面具有出色的循环稳定性。对涂层进行O₂等离子体刻蚀使其转变为超亲水状态后,只需在130℃下加热2 min,即可恢复超疏水性,20次循环后涂层依旧可以保持超疏水性能。

(3)玻璃纤维表面的超疏水涂层在强酸、强碱溶液中浸泡10 d,或是经过48 h的紫外线照射,依旧可以展现稳定的超疏水性能,呈现出优异的耐候性。

(4)砂纸磨损试验表明玻璃纤维表面的超疏水涂层具有优异的机械耐久性。涂层在100 g负重(1 000目砂纸)的60次循环摩擦下依旧能够保持稳定的超疏水性能。

(5)该涂层还可应用于盖玻片、泡沫铜、滤纸、海绵等多种基材,均表现出超疏水性能,WCA大于150°,滚动角小于10°,有望在更多领域得到广泛的应用。

实验结果表明,该超疏水涂层显著提高了玻璃纤维的耐久性,可应用于多种基材,在众多领域具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] DICKSON A N, BARRY J N, MCDONNELL K A, et al. Fabrication of continuous carbon, glass and Kevlar fibre reinforced polymer composites using additive manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2017, 16: 146–152.
- [2] SATHISHKUMAR T, SATHEESHKUMAR S, NAVEEN J. Glass fiber-reinforced polymer composites – a review[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2014, 33(13): 1 258–1 275.
- [3] THOMASON J L. Glass fibre sizing: A review[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 127. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105619.
- [4] COUSINS D S, SUZUKI Y, MURRAY R E, et al. Recycling glass fiber thermoplastic composites from wind turbine blades[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 209(1): 1 252–1 263.
- [5] 龚梦晴, 武金龙. 环境吸湿对玻璃纤维增强尼龙66材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(5): 140–145.
- [6] GONG Mengqing, WU Jinlong. Effect of environmental hygroscopicity on properties of GF reinforced nylon 66 materials[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5): 140–145.
- [7] WANG X, DING H, WANG C H, et al. Self-healing superhydrophobic A-SiO₂/N-TiO₂@HDTMS coating with self-cleaning property[J]. Applied Surface Science, 2021, 567. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150808.
- [8] SHAO W F, LIU D Q, CAO T S, et al. Study on favorable comprehensive properties of superhydrophobic coating fabricated by polytetrafluoroethylene doped with graphene[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 4(3): 521–533.
- [9] XIAO X, WEI X P, WEI J, et al. Multifunctional Fe₃O₄-based photothermal superhydrophobic composite coating for efficient anti-icing/deicing[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2023, 256. DOI: 10.1016/j.solmat.2023.112313.
- [10] FAN L, XIA M Y, LIU J, et al. Fabrication of superhydrophobic coatings by using spraying and analysis of their anti-icing properties[J]. Coatings, 2023, 13(10). DOI: 10.3390/coatings13101792.
- [11] HUANG L, WANG T, LI X X, et al. UV-to-IR highly transparent ultrathin diamond nanofilms with intriguing performances: Anti-fogging, self-cleaning and self-lubricating[J]. Applied Surface Science, 2020, 527. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146733.
- [12] LI W X, CHEN Y, JIAO Z B. Efficient anti-fog and anti-reflection functions of the bio-inspired, hierarchically-architected surfaces of multiscale columnar structures[J]. Nanomaterials, 2023, 13(9). DOI: 10.3390/nano13091570.
- [13] YIN X L, YU S R, WANG K, et al. Fluorine-free preparation of self-healing and anti-fouling superhydrophobic Ni₃S₂ coating on 304 stainless steel[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 394. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124925.
- [14] SHI S, MENG S L, ZHAO P Q, et al. Underwater adhesion and curing of superhydrophobic coatings for facile antifouling applications in seawater[J]. Composites Communications, 2023, 38. DOI: 10.1016/j.coco.2023.101511.
- [15] RIUS-AYRA O, LLORCA-ISERN N. A robust and anticorrosion non-fluorinated superhydrophobic aluminium surface for microplastic removal[J]. Science of the Total Environment, 2021, 760. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144090.
- [16] ZHANG Z C, ZHAO N, QI F G, et al. Reinforced superhydrophobic anti-corrosion epoxy resin coating by fluorine-silicon-carbide

- composites[J]. *Coatings*, 2020, 10(12). DOI: 10.3390/coatings10121244.
- [16] CAI Y H, YU Y, WU J F, et al. Durable, flexible, and superhydrophobic wood membrane with nanopore by molecular cross-linking for efficient separation of stabilized water/oil emulsions[J]. *Ecomat*, 2022, 4(6). DOI:10.1002/eom2.12255.
- [17] PAL S, MONDAL S, PAL P, et al. Fabrication of durable, fluorine-free superhydrophobic cotton fabric for efficient self-cleaning and heavy/light oil-water separation[J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2021, 44. DOI: 10.1016/j.colcom.2021.100469.
- [18] FENG L, LI S, LI Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1 857–1 860.
- [19] LIU K S, TIAN Y, JIANG L. Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application[J]. *Progress in Materials Science*, 2013, 58(4):503–564.
- [20] ZHU T X, CHENG Y, HUANG J Y, et al. A transparent superhydrophobic coating with mechanochemical robustness for anti-icing, photocatalysis and self-cleaning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399. DOI:10.1016/j.cej.2020.125746.
- [21] KANG H X, ZHANG X L, LI L X, et al. Polydopamine and poly(dimethylsiloxane) modified superhydrophobic fiberglass membranes for efficient water-in-oil emulsions separation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 559:178–185.
- [22] SHEN Y Z, LI K L, CHEN H F, et al. Superhydrophobic F-SiO₂@PDMS composite coatings prepared by a two-step spraying method for the interface erosion mechanism and anti-corrosive applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 413. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127455.
- [23] LIU X L, GU Y C, MI T F, et al. Dip-coating approach to fabricate durable PDMS/STA/SiO₂ superhydrophobic polyester fabrics[J]. *Coatings*, 2021, 11(3). DOI: 10.3390/coatings11030326.
- [24] YANG M P, LIU W Q, JIANG C, et al. Facile preparation of robust superhydrophobic cotton textile for self-cleaning and oil-water separation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(1):187–194.
- [25] KESKIN D, MOKABBAR T, PEI Y, et al. The relationship between bulk silicone and benzophenone-initiated hydrogel coating properties[J]. *Polymers*, 2018, 10(5). DOI: 10.3390/polym10050534.
- [26] NAJAFI F, HADAVAND B S, POURNAMDAR A. Trimethoxysilane-assisted UV-curable urethane acrylate as clear coating: From synthesis to properties[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2017, 295(9):1 717–1 728.
- [27] WANG P, WEI W D, LI Z Q, et al. A superhydrophobic fluorinated PDMS composite as a wearable strain sensor with excellent mechanical robustness and liquid impalement resistance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(6):3 509–3 516.
- [28] LIU J, YE L J, SUN Y L, et al. Elastic superhydrophobic and photocatalytic active films used as blood repellent dressing[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(11). DOI: 10.1002/adma.201908008.
- [29] WANG F, PI J, SONG F, et al. A superhydrophobic coating to create multi-functional materials with mechanical/chemical/physical robustness[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122539.
- [30] MA C P, LI Y Z, ZHAN S Y, et al. Synthesis and characterization of polyacrylate composite and its application in superhydrophobic coating based on silicone-modified Al₂O₃[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 79(7):5 279–5 303.
- [31] NIKJE M M A, TEHRANI Z M. Thermal and mechanical properties of polyurethane rigid foam/modified nanosilica composite[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2010, 50(3):468–473.
- [32] GONG Y L, SHAO T T, CHEN X L, et al. Silicone acrylate dispersion based on semi-continuous seed emulsion polymerization using polymerizable emulsifiers[J]. *Chemical Papers*, 2020, 74(9):2 875–2 882.
- [33] XUE C H, ZHANG Z D, ZHANG J, et al. Lasting and self-healing superhydrophobic surfaces by coating of polystyrene/SiO₂ nanoparticles and polydimethylsiloxane[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(36):15 001–15 007.
- [34] 沈伟, 赵博文, 刘佳莉, 等. 自修复高分子材料研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(2):128–131.
- SHEN Wei, ZHAO Bowen, LIU Jiali, et al. Research progress of self-healing polymer materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(2):128–131.
- [35] WANG S L, YU X Q, ZHANG Y F. Large-scale fabrication of translucent, stretchable and durable superhydrophobic composite films[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(45):23 489–23 496.
- [36] WANG L M, URATA C, SATO T, et al. Self-healing superhydrophobic materials showing quick damage recovery and long-term durability[J]. *Langmuir*, 2017, 33(38):9 972–9 978.
- [37] LEE J, HWANG H S, LO T N H, et al. Effect of silica size and content on superamphiphobic properties of silica-fluoropolymer core-shell coatings[J]. *Polymers*, 2020, 12(12). DOI: 10.3390/polym12122864.