

聚苯硫醚超疏水复合涂层的制备与性能*

王苏浩 李梅 苏彬 路庆华**

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘要 利用工业原料聚苯硫醚微粉和疏水性二氧化硅纳米粉末,采用喷涂法在瓷砖表面制备了疏水复合涂层.研究了热处理温度、组分配比对涂层表面形貌、粗糙度和接触角的影响,发现随着热处理温度升高,涂层表面粗糙度增大,随着疏水性二氧化硅含量的增加,由于表面聚集的疏水性二氧化硅增多,涂层疏水性增强,在热处理温度为280℃、疏水性二氧化硅与聚苯硫醚质量比为1:1时,可获得超疏水涂层,涂层的接触角大于150°,滚落角小于4°,pH值为1~14的水溶液在其表面都具有很高的接触角.超疏水涂层具有良好的自清洁效果,并且经落沙法实验测定,超疏水涂层耐刮伤性能良好.

关键词 超疏水,聚苯硫醚,疏水性二氧化硅,接触角,自清洁

润湿性是固体表面的重要特征之一,其应用十分广泛,如机械的润滑、摩擦、织物的印染、涂料的涂装等等,都与润湿有着密切的关系.超疏水表面由于在无液体传输、纺织品防污、室外天线防雪、防腐蚀等领域具有广泛的应用前景,相关研究受到国内外专家学者的广泛关注^[1~4].受自然界中昆虫或植物叶子表面的超疏水和自清洁性能的启发,人们陆续开发了各种制备人工超疏水表面的方法^[5~8],在粗糙表面修饰低表面能的物质^[9]或者在疏水表面构筑合适的形貌和粗糙度^[10,11]以达到超疏水的效果.例如,Langer、Minko等研究组以及国内的江雷、张希、韩艳春等研究组利用模板复制^[6]、蚀刻^[12]、化学沉积^[13,14]、机械拉伸^[15,16]、自组装^[17]等技术制备了多种基于聚合物或无机物的超疏水仿生表面.本课题组也利用银纳米粒子自组装、模板法、一步湿化学法等方法在聚酰亚胺(PI)、聚苯乙烯(PS)、镍和不锈钢等^[18~20]基底上制备了超疏水表面,并对液体在这些表面的润湿行为进行了研究.

虽然人们开发了各种超疏水表面制备方法,但大多需要特殊的仪器或者实验过程需要特别精细的控制,难以实现超疏水表面的工业化生产,而且制备出的疏水表面容易损坏,因此目前相关研究多停留在实验室阶段,难以实用化.因此,本文采用工业原料聚苯硫醚微粉和疏水性二氧化硅纳米粉末,采用喷涂法在瓷砖表面制备了超疏水涂层,并研究了涂层的制备工艺条件对涂层性能的

影响,方法简单易行,易于工业化.

1 实验部分

1.1 原料和仪器

聚苯硫醚微粉(PPS,重均分子量为21600,平均粒径大小6 μm,上海纳源纳米材料科技有限公司),聚二甲基硅氧烷修饰的疏水性二氧化硅微粉(Aerosil® R202,Evonik Degussa,粒径约为10~20 nm,文中用H—SiO₂表示),无水乙醇.

作为基底的瓷砖(15 cm × 15 cm)或载玻片为市购产品,使用前清洗干净并在烘箱内烘干.喷涂用的喷枪和空气压缩机由瑞典阿特拉斯科普柯-博莱特公司生产.

接触角测试采用德国DataPhysics Instruments GmbH公司生产的OCA 20接触角测试仪,在室温条件下(20℃)进行测试.采用座滴法测量静态接触角,液滴体积为4 μL,所给出的接触角为同一样品表面5次测定结果的平均值.用8 μL的液滴测试滚落角(将瓷砖一端缓慢抬起,水滴刚刚开始滚落时瓷砖表面的倾斜角).不同pH的水溶液用HCl或NaOH配制.

扫描电子显微镜(SEM)采用日本日立公司的Hitachi-S4500,加速电压15 kV,样品经JEOL-JFC-1100离子溅射仪在5 mA电流下喷金5 min,在样品表面形成一层金导电层.SEM附带EDS(energy dispersive X-ray spectrometer)能谱为GENESIS,EDAX公司.

* 2009-05-08 收稿,2009-06-12 修稿;国家自然科学基金(基金号 20874059)、上海市基础研究重点项目(项目号 08JC1412300)和上海-联合利华研究发展基金(基金号 09520715100)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: qhlu@sjtu.edu.cn

原子力显微镜 (AFM) 采用美国 Digital Instruments 公司的 NanoScope III a 型原子力显微镜, 以轻敲模式 (tapping mode) 观察涂层表面纳米结构的形貌, 并用该仪器公司的软件 Nanoscope 5.30b4 计算得到均方根 (root-mean-square, RMS) 粗糙度。

马弗炉, 采用合肥日新高温技术有限公司的 XRL (D) 型低温马弗炉对表面进行固化处理。

耐刮伤测试实验装置, 参考 ASTM D968 标准中的落沙法自行搭制, 如图 1 所示。图中的玻璃漏斗用来盛装消防用沙; 样品与出沙口之间距离为 10 cm, 样品和水平面夹角为 30°; 样品的尺寸为 20 mm × 20 mm。每次测试时, 称取一定质量的消防用沙, 并让沙从漏斗中以自由下落、撞击到样品表面。测试结束时, 先用清水冲洗样品表面, 再用氮气吹干后, 测量样品表面的静态接触角。测试中消防用沙的质量分别为 50、100、150、200、和 300 g。

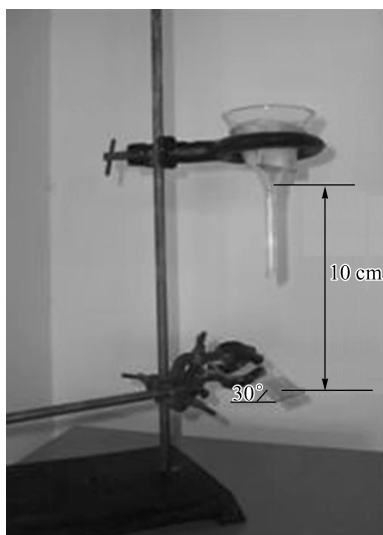


Fig. 1 Abrasion test setup

1.2 超疏水表面的制备

首先利用超声分散的方法配制固含量为 0.1 g/mL 的聚苯硫醚的乙醇分散液和固含量为 0.1 g/mL 的疏水性二氧化硅的乙醇分散液; 其次将这两种分散液以一定比例混合均匀; 然后采用喷枪在 0.6 MPa 的压强下将混合液均匀喷涂至事先清洗并干燥过的瓷砖或玻片上; 最后将喷涂过的基底先在 60℃ 的环境下处理 0.5 h, 再在 160 ~ 300℃ 的温度下热处理 1.5 h, 冷却后得到均匀的涂层, 用去离子水冲洗并干燥后测量接触角, 并用 SEM 观察表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 热处理温度对涂层表面润湿性的影响

首先探索了工艺条件对所制备涂层表面性能的影响。保持聚苯硫醚与疏水性二氧化硅的质量比为 1:1 不变的情况下, 改变热处理温度, 分别在 160、200、240、280 和 300℃ 下处理 1.5 h, 得到的各种涂层的 SEM 图如图 2 所示。在热处理温度为 160℃ (图 2a) 和 200℃ (图 2b) 时, 疏水性二氧化硅只覆盖了局部表面, 所以疏水效果不好, 接触角分别只有 100° 和 132°; 当热处理温度达到 240℃ (图 2c) 时, 疏水性二氧化硅在表面的分布较为均匀, 所以超疏水效果也相应提高, 接触角达到 141°; 当热处理温度达到 280℃ 以上 (图 2d 和 2e) 时, 由于此温度已接近或超过 PPS 的熔融温度 (284℃, 图 3), PPS 具有一定的流动性, 因而使疏水性二氧化硅均匀分布在表面, 接触角达到了 158°, 而 8 μL 水滴的滚落角为 4° (图 2f, 为图 2d 对应的水滴滚落照片)。用 EDS 能谱分析了图 2 (d) 对应的表面的元素组成 (图 4), 发现表面 Si 相对含量可达到 57.5 wt%, O 相对含量达 37.9 wt%, S 相对含量只有 4.6 wt%。通过 AFM 观察了样品的表面形貌, 图 5、7 为图 2 (d) 对应样品的形貌图, 图 6 为图 5 中扫描线对应的轮廓曲线, 可以明显看出, 由于疏水性二氧化硅纳米粒子的聚集, 不但形成了纳米级的形貌结构, 而且形成了微米级的聚集结构, 这种微纳米复合结构对于最终获得超疏水特性具有非常重要的作用^[20]。利用 AFM 图计算了各涂层的表面粗糙度, 如表 1 所示, 可以看出, 随着热处理温度的提高, 涂层的表面粗糙度明显增大, 说明粗糙度对于最终的表面疏水性能具有重要影响。在我们的体系中, 超疏水性涂层表面的粗糙度大于 319 nm。因为 PPS 在更高的温度下容易发生分解 (见图 3), 所以我们选择最佳温度为 280℃。

2.2 聚苯硫醚和疏水性二氧化硅配比

对表面润湿性的影响在热处理温度固定为 280℃ 的条件下, 我们研究了聚苯硫醚和疏水性二氧化硅的配比对涂层表面形貌和润湿性的影响。纯的 PPS 表面接触角只有 94° (图 8a); 当疏水性二氧化硅与聚苯硫醚的质量比为 1:10 (图 8b) 和 1:5 (图 8c) 时, 由于疏水性二氧化硅含量不足, 表面的疏水性二氧化硅粒子分布比较稀疏, 所以疏水效果不好, 接触角分别只有 100° 和 131°; 当疏

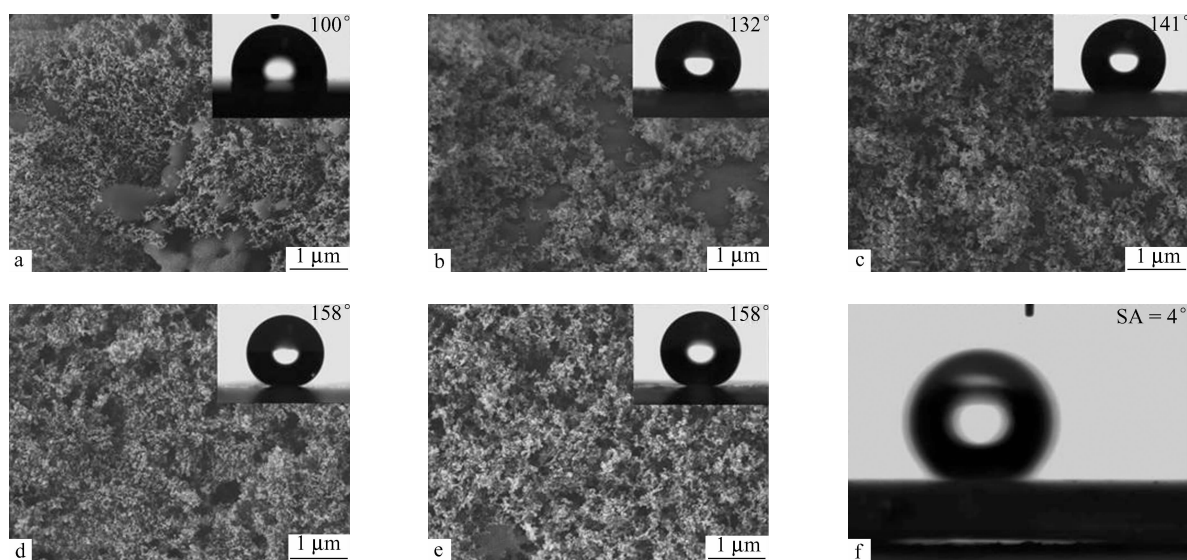


Fig. 2 (a ~ e) SEM images of PPS—H—SiO₂ composite coatings cured at different temperatures: (a) $T = 160^{\circ}\text{C}$; (b) $T = 200^{\circ}\text{C}$; (c) $T = 240^{\circ}\text{C}$; (d) $T = 280^{\circ}\text{C}$; (e) $T = 300^{\circ}\text{C}$. Insets are corresponding profiles of a water droplet. (f) A water droplet sliding off the surface (corresponding to 2d)

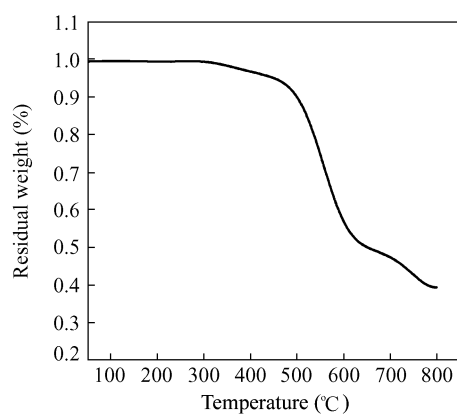


Fig. 3 TG curve of PPS

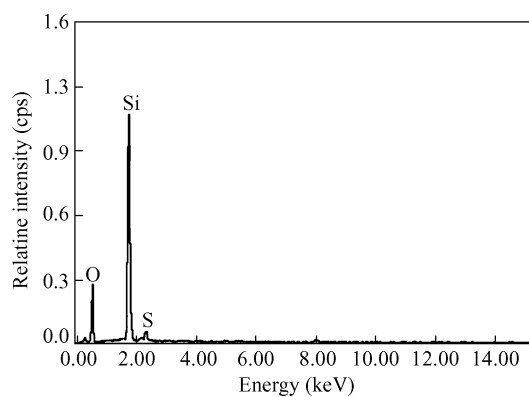


Fig. 4 EDS spectrum of the surface corresponding to Fig. 2(d)

水性二氧化硅与聚苯硫醚的质量比提高到 1:2 (图 8d) 时, 表面的二氧化硅含量明显提高, 因而表面疏水性也相应提高, 接触角达到 140° ; 当疏

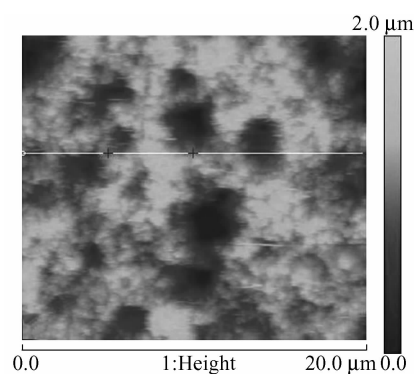


Fig. 5 AFM image of the surface corresponding to Fig. 2(d)

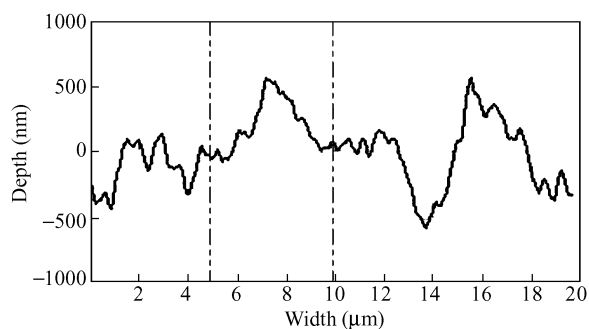


Fig. 6 Height profile corresponding to the scanning line in Fig. 5

水性二氧化硅与聚苯硫醚的质量比达到 1:1 (图 2d) 时, 疏水性二氧化硅在表面聚集, 因而疏水性进一步提高, 接触角达到 158° ; 当疏水性二氧化硅与聚苯硫醚的质量比继续提高到 2:1 (图 8e) 时, 接触角保持在 158° , $8 \mu\text{L}$ 水滴的滚落角为 4° (图 8f 为图 8e 对应的水滴滚落照片). 由此可以

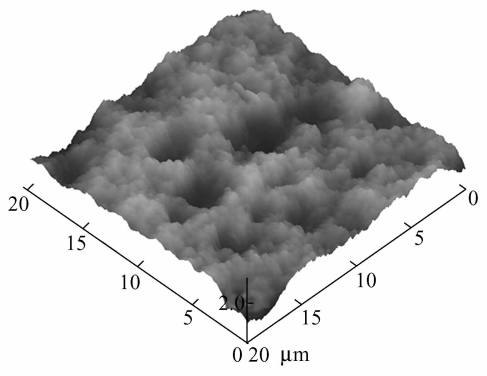


Fig. 7 AFM 3-D image of the surface corresponding to Fig. 2(d)

看出,随着疏水性二氧化硅相对含量增大,其在表面富集的量逐渐增多,使涂层表面的粗糙度增大,

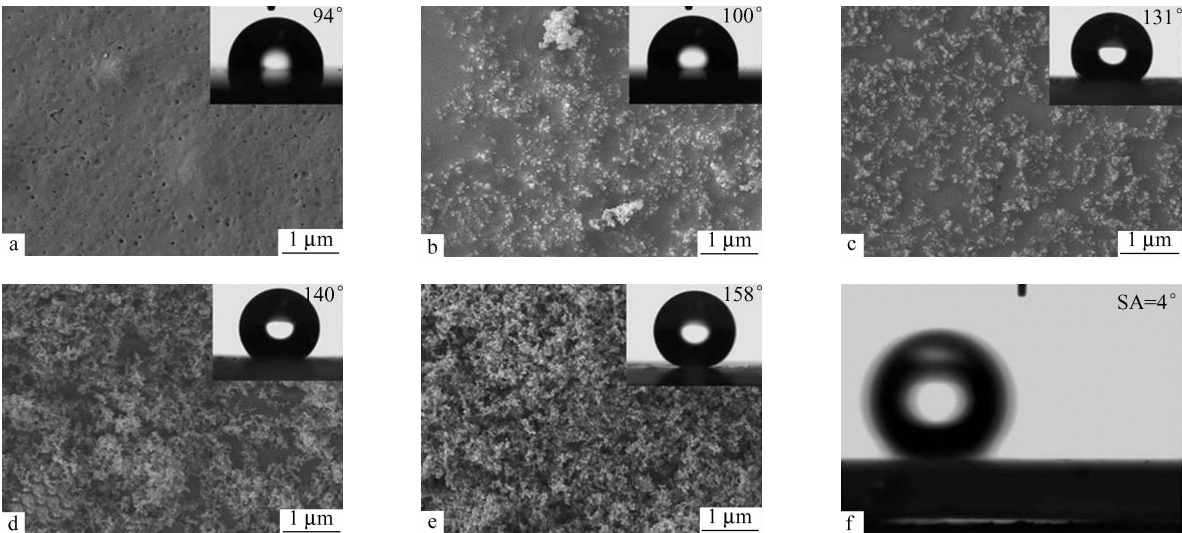


Fig. 8 SEM images of PPS—H—SiO₂ composite coatings under different ingredient weight ratios: (a) pure PPS; (b) H—SiO₂ : PPS = 1:10; (c) H—SiO₂ : PPS = 1:5; (d) H—SiO₂ : PPS = 1:2; and (e) H—SiO₂ : PPS = 2:1. Insets are corresponding profiles of a water droplet. (f) A water drop sliding off the surface (corresponding to 8e)

Table 2 RMS roughness of PPS—H—SiO₂ composite coatings prepared at different ingredient weight ratios

Ingredient weight ratio (H—SiO ₂ : PPS)	Roughness (nm)
1:10	77.5
1:5	125
1:2	241
1:1	319
2:1	359

2.3 不同 pH 溶液的润湿性

为了研究所制备表面对酸碱溶液的润湿性,我们测定了不同 pH 值(1~14)的水溶液在超疏水表面(图 2d 对应样品)的接触角,结果如图 9 所示.从图中可以看出,pH 接近于 7 的溶液接触

Table 1 RMS Roughness of PPS—H—SiO₂ composite coatings cured at different temperatures

Temperature (°C)	Roughness (nm)
160	255
200	290
240	292
280	319
300	323

由 H—SiO₂ : PPS 质量比为 10:1 时的 77.5 nm 增大到 H—SiO₂ : PPS 质量比为 2:1 时的 359 nm (表 2),因而表面疏水性显著提高.综上所述,H—SiO₂ 在表面聚集,一方面提供了粗糙表面,另一方面又提供了低表面能,而 PPS 主要起聚合物基底成膜的作用.

角最大,可以达到 158°,随着溶液酸、碱性的增强,接触角略有下降,但是在 pH 为 1~14 的范围内,接触角均维持在 150°以上.说明所获得的超疏水表面可以在不同酸碱条件下保持良好的疏水性.

2.4 超疏水涂层的耐刮伤性能

要实现超疏水表面在实际生产中的应用,就必须保证其具有良好的耐刮伤性能.我们将所制备的超疏水涂层(图 2d 对应样品)和涂覆在玻片表面的商业抗污内墙涂料(antidirting coating),置于室外自然干燥 7 天,然后测试涂层的耐刮伤性能,实验结果如图 10 所示.抗污内墙涂料和超疏水涂层的初始接触角分别为 102°和 158°.抗污内

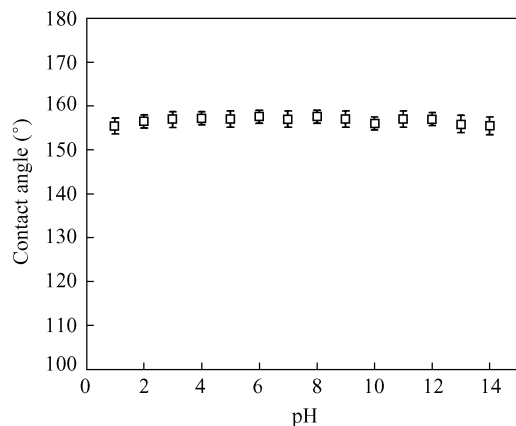


Fig. 9 Water contact angles of aqueous solutions with different pH

墙涂料经过 50 g 沙子的冲击后其表面接触角急剧下降至 57° ; 当沙子下落量达到 200 g 时, 抗污内墙涂料的表面接触角减小到 37° ; 此后, 抗污内墙涂料表面的接触角基本维持在这一数值, 表明抗污内墙涂料表面已经被完全破坏. 但我们所制备的超疏水涂层在经过 50 g 沙子的冲击后接触角仅由 158° 减小至 151° , 接触角的下降程度远远小于抗污内墙涂料; 此后超疏水表面的接触角随着沙子用量的增加而缓慢减小; 当沙子用量为 300 g 时, 涂层表面接触角仍保持在 142° . 我们采用 SEM 对超疏水涂层和商业抗污内墙涂料落沙前后的形貌进行了观察 (图 10 中的插图), 发现落沙后商业抗污内墙涂料的表面形貌发生了明显变化, 说明其表面结构已经遭到严重破坏, 而我们的超疏水涂层表面基本没有明显变化. 结合其接触角的改变量很小, 说明我们制备的超疏水涂层具有较好的耐刮伤性能.

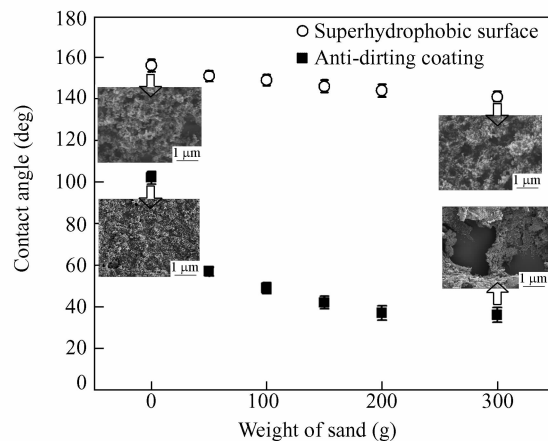


Fig. 10 Abrasion resistant property of superhydrophobic surface coating

Insets are SEM images of surface coatings before and after abrasion

2.5 超疏水涂层的自清洁性能

为了测试超疏水复合表面的自清洁性能, 将表面涂覆有超疏水涂层的瓷砖以 10° 的倾斜角放置, 并在其表面撒上一层粉笔灰, 并将未处理过的瓷砖作为对比. 当水滴在未处理的瓷砖表面时, 水滴沿着瓷砖表面铺开, 并且与粉笔灰混合形成污渍粘滞于瓷砖表面 (见图 11a ~ c); 而当将水滴在超疏水瓷砖表面时, 由于超疏水表面具很强的疏水性和极小的滚落角, 水滴沿着表面快速滚落, 同时也带走了表面上的粉笔灰, 使得表面重新恢复到洁净的状态 (图 11a* ~ c*). 这表明该超疏水涂层具有良好的自清洁性能.

3 结论

利用喷涂法制备了由聚苯硫醚和疏水性二氧

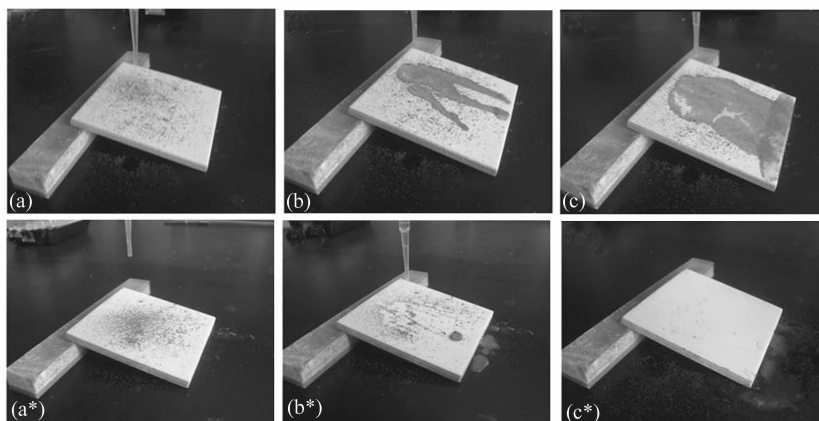


Fig. 11 (a ~ c) Chalk powder on the unmodified tile surface, water droplets spreading on the surface, and mixing with chalk powder; (a* ~ c*) Chalk powder on superhydrophobic tile surface, water droplets rolling off the surface, and removing chalk powder

化硅纳米粉末组成的超疏水复合涂层,其接触角大于 150° ,滚落角小于 4° . 研究了热处理温度和原料配比对涂层表面润湿性能的影响,得到了最佳制备条件,热处理温度 280°C 、疏水性二氧化

硅与聚苯硫醚质量比为 1:1. 所制备的超疏水涂层对 pH 值 1 ~ 14 的水溶液都具有超疏性,并且具有良好的耐刮伤性和自清洁效应,有望应用于防油污领域.

REFERENCES

- 1 Yu Yibing(于毅冰), Liu Lianying(刘莲英), Sun Yufeng(孙玉凤), He Chenfeng(何辰凤), Yang Wantai(杨万泰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (3): 455 ~ 460
- 2 Gao X F, Jiang L. Nature, 2004, 432: 36 ~ 36
- 3 Chen T H, Chuang Y J, Chieng C C, Tseng F G. J Micromech Micro Eng, 2007, 17: 489 ~ 495
- 4 Gras S L, Mahmud T, Rosengarten G, Mitchell A, Kalantar-zadeh K. Chem Phys Chem, 2007, 8: 2036 ~ 2050
- 5 Gu Guotuan(谷国团), Zhang Zhijun(张治军), Dang Hongxin(党鸿辛). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (6): 770 ~ 774
- 6 Xi J M, Jiang L. Ind Eng Chem Res, 2008, 47: 6354 ~ 6357
- 7 Tu C W, Tsai C H, Wang C F. Macromol Rapid Commun, 2007, 28: 2262 ~ 2266
- 8 Xu W G, Liu H Q, Lu S X. Langmuir, 2008, 24: 10895 ~ 10900
- 9 Sun T L, Feng L, Gao X F, Jiang L. Acc Chem Res, 2005, 38: 644 ~ 652
- 10 Zhao N, Xu J, Xie Q D, Weng L H, Guo X L, Zhang X L, Shi L H. Macromol Rapid Commun, 2005, 26: 1075 ~ 1080
- 11 Shiu J Y, Kuo C W, Chen P L, Mou C Y. Chem Mater, 2004, 16: 561 ~ 564
- 12 Minko S, Müller M, Motornov M, Grundke K, Stamm M. J Am Chem Soc 2003, 125: 3896 ~ 3900
- 13 Dhindsa M S, Smith N R, Heikenfeld J, Rack P D, Fowlkes J D, Doktycz M J, Melechko A V, Simpson M L. Langmuir, 2006, 22: 9030 ~ 9034
- 14 Yu X, Wang Z Q, Jiang Y G, Shi F, Zhang X. Adv Mater, 2005, 17: 1289 ~ 1293
- 15 Zhang J L, Han Y C. Macromol Rapid Commun, 2004, 25: 1105 ~ 1108
- 16 Zhang J L, Lu X Y, Huang W H, Han Y C. Macromol Rapid Commun, 2005, 26: 477 ~ 480
- 17 Lahann J, Mitragotri S, Tran T N, Kaido H, Sundaram J, Choi I S, Hoffer S, Somorjai G A, Langer R. Science, 2003, 299: 371 ~ 374
- 18 Zhao Y, Lu Q H, Chen D S. J Mater Chem, 2006, 16: 4504 ~ 4509
- 19 Xu J H, Li M, Zhao Y, Lu Q H. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2007, 302: 136 ~ 140
- 20 Li M, Xu J H, Lu Q H. J Mater Chem, 2007, 17: 1 ~ 6

PREPARATION AND PROPERTIES OF SUPERHYDROPHOBIC POLYPHENYLENE SULFIDE COMPOSITE COATINGS

WANG Suhao, LI Mei, SU Bin, LU Qinghua

(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract A simple spray approach to fabricate superhydrophobic coatings on tile and glass substrates is presented. Commercial available polyphenylene sulfide (PPS) and hydrophobic silica (H-SiO_2) powder were suspended in ethanol and the mixed suspensions were spray on substrates. After dried at different temperatures, surface coatings with different hydrophobicity were obtained. By observing the surface morphologies with scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM), and measuring water contact angles with a contact angle system, factors affecting the morphology, roughness and contact angle of the surface coatings, such as thermal treatment temperature and the weight ratio of H-SiO_2 to PPS, were investigated in detail. With the increase of the thermal treatment temperature, both the surface roughness and the contact angle increased when the temperature was lower than 280°C . As the weight ratio of H-SiO_2 to PPS rose from 1:10 to 1:1, more H-SiO_2 powders accumulated on the surface, leading to a significant increase of hydrophobicity. The surface coating obtained at 280°C with the weight ratio of H-SiO_2 to PPS 1:1 showed a water contact angle higher than 150° and a sliding angle lower than 4° , exhibiting fascinating superhydrophobic properties. The surface coating could remain superhydrophobicity upon a further increase in thermal treatment temperature or the amount of H-SiO_2 powder. Moreover, the surface coatings showed high contact angles, larger than 150° , for all the solutions with pH ranging from 1 to 14. The abrasion resistant property of the as-prepared superhydrophobic surface coating was tested using a homemade setup. Being scraped by freely-falling sands, the superhydrophobic coating could keep its high hydrophobicity, while a commercial hydrophobic coating transformed from hydrophobicity to hydrophilicity. This result implied our superhydrophobic surface coating was very stable. Moreover, chalk powders on the superhydrophobic surface coatings could easily be washed off with water, indicating good self-cleaning properties. The presented approach is convenient and can be potentially applied in fabrication of superhydrophobic surfaces in large scale.

Keywords Superhydrophobicity, Polyphenylene sulfide (PPS), Hydrophobic silica powder, Contact angle, Self-cleaning