

# 影响硅橡胶涂层疏水性的因素

王崇鑫, 刘利国, 周雯, 刘玥, 孙达云, 路宽

(江南大学 机械学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** **目的** 寻找影响硅橡胶涂层疏水性的因素, 并找到相应的提升改进方法。**方法** 以液体硅橡胶为基体, 通过燃烧橡胶条熏附、添加纳米  $\text{SiO}_2$  粉末混合和喷洒纳米  $\text{SiO}_2$  粉末附着这三种不同方式, 来制备超疏水表面涂层。通过改变纳米粉末的加入方式、加入质量, 研究疏水性的最佳条件。并通过光学显微镜测量静态接触角评价表面疏水性能, 寻找影响其疏水性的因素。**结果** 最佳的方法为熏烧的烟尘附于液体硅橡胶涂层表面, 大多数试验样本出现超疏水特性, 静态接触角最高可达  $159^\circ$ , 平均值  $150^\circ$ , 静态接触角提高  $40^\circ$  以上; 次之为均匀喷洒纳米  $\text{SiO}_2$  粉末, 部分试验样本出现超疏水特性, 静态接触角最高为  $145^\circ$ , 平均值  $135.5^\circ$ , 静态接触角提高  $30^\circ\sim 40^\circ$ ; 简单搅拌混合的提升效果最差, 没有试验样本出现超疏水特性, 静态接触角最高可达  $124^\circ$ , 平均值  $108.5^\circ$ , 静态接触角只提高  $5^\circ\sim 15^\circ$ 。**结论** 构建超疏水涂层的关键在于能否成功构建出微纳米的二级微观结构, 简单的物理混合、搅拌会使纳米粉末被覆盖掉, 无法表现出其特性。涂层的疏水能力与接触周围的实际微观长度有关。

**关键词:** 硅橡胶; 纳米粉末; 超疏水; 涂层; 微观结构; 无量纲常数

**中图分类号:** TQ333.93; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)03-0119-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.03.015

## Factors Affecting the Hydrophobicity of Silicone Rubber Coatings

WANG Chong-xin, LIU Li-guo, ZHOU Wen, LIU Yue, SUN Da-yun, LU Kuan

(School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the factors affecting the hydrophobicity of silicone rubber coatings and find out the corresponding improvement method. With liquid silicone rubber as the matrix, the superhydrophobic surface coatings were prepared in three different ways of burning rubber strips, adding nano- $\text{SiO}_2$  powder, and spraying nano- $\text{SiO}_2$  powder. The optimum conditions for hydrophobicity were studied by changing the way in which the nano-powder was added and the quality of the addition. The surface hydrophobic properties were evaluated by measuring the static contact angle with optical microscopy, and the factors affecting the hydrophobicity were obtained. The best method was that the burning smoke was attached to the surface of the liquid silicone rubber coating. Most of the test samples had super-hydrophobic properties. The static contact angle was up to  $159^\circ$ , the average value was  $150^\circ$ , and the static contact angle was increased by  $40^\circ$ . The second

收稿日期: 2019-04-02; 修订日期: 2019-06-30

Received: 2019-04-02; Revised: 2019-06-30

作者简介: 王崇鑫 (1998—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

**Biography:** WANG Chong-xin (1998—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 刘利国 (1962—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面工程与摩擦学。邮箱: liuliguo@jiangnan.edu.cn

**Corresponding author:** LIU Li-guo (1962—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering and tribology. E-mail: liuliguo@jiangnan.edu.cn

引文格式: 王崇鑫, 刘利国, 周雯, 等. 影响硅橡胶涂层疏水性的因素[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 119-123.

WANG Chong-xin, LIU Li-guo, ZHOU Wen, et al. Factors affecting the hydrophobicity of silicone rubber coatings[J]. Surface technology, 2020, 49(3): 119-123.

was the nano-SiO<sub>2</sub> powder sprayed evenly. Some test samples showed super-hydrophobic properties. The static contact angle was up to 145°, the average value was 135.5°, and the static contact angle was increased by 30° to 40°. The effect of simple agitation and mixing was the worst. There was no super-hydrophobic property in the test sample. The static contact angle was up to 124°, the average value was 108.5°, and the static contact angle was only increased by 5° to 15°. The key to constructing a super-hydrophobic coating is whether the secondary microstructure of micro-nano can be successfully constructed. Simple physical mixing and stirring will cause the nano-powder to be covered and fail to exhibit the characteristics. The hydrophobic ability of the coating is related to the actual microscopic length around the contact.

**KEY WORDS:** silicone rubber; nano-powder; super-hydrophobic; coating; microstructure; dimensionless constant

近年来,超疏水表面因其出色的理化性能,在工业生产、日常生活中都有着广阔的应用前景。比如,应用于玻璃外墙,可以使之具有自清洁能力;用于船舶表面,可帮助船舶减阻;用于电缆表面包裹层,可以防止积雪堆积等等<sup>[1-4]</sup>。但是,目前超疏水涂层的制备往往是通过复杂的物理或化学手段来实现,如溶胶凝胶法<sup>[5]</sup>、电沉积法<sup>[6]</sup>、相分离法<sup>[7-8]</sup>和自组装技术<sup>[9]</sup>等,这些方法操作过程复杂,设备需求高,人员培训周期长,开发一种简单易行的制备方法势在必行。纳米技术的发展为疏水涂层的研究提供了新思路。本文采用喷洒、熏附纳米粉末的方式制备超疏水涂层,并通过试验探究性能的影响因素,分析其表面疏水性机理,成功推导出超疏水涂层微观结构的理论临界数学模型。

## 1 试验

### 1.1 试验设备与原料

原料包括:184 硅橡胶,美国道康宁 SYLGARD; 184 硅胶固化剂,美国道康宁 SYLGARD; 1000048 丙酮,国药集团化学试剂有限公司;粒径 30 nm 的纳米 SiO<sub>2</sub> 粉末,上海科延实业有限公司;硅橡胶条,5 mm×5 mm,青岛纳丽雅有限公司。

主要设备及仪器包括:注射器;粉末喷洒瓶;HH-2 恒温水浴锅,金坛市顺华仪器有限公司;真空干燥箱,上海-恒科学仪器有限公司;XS205 精密电子天平;光学显微镜;75 mm×25 mm 医用载玻片。

### 1.2 试验方法

取 1 mL 液体硅橡胶于量筒,加入 60 mL 丙酮稀释,混合后倒入烧杯,用玻璃棒搅拌。将烧杯放入恒温水浴锅,设定 80 °C,加热 15 min,期间每 5 min 搅拌一次。待完全溶解后,用注射器向溶液中加入 25 滴硅胶固化剂。搅拌均匀后,以待试验:

1) 燃烧硅橡胶条(熏烧)。将溶液均匀涂抹到载玻片上,分别燃烧 5、10、15、20 mm 长度的 5 mm×5 mm 的硅橡胶条,使其烟雾熏附在涂有溶液的载玻片上。熏烧条件:①点燃 5 mm×5 mm 的硅橡胶条,将之置于载玻片下方,与竖直方向保持 45°角;②以

铁架台与镊子组合,夹持载玻片固定;③以 1 cm/s 的速度在载玻片下方做往复运动,直至所取长度橡胶条燃烧完毕;④每种长度分设两组,编号 a、b。而后放入真空干燥箱,设定 150 °C,烘烤 80 min,取出冷却,隔天滴水至载玻片,用光学显微镜观察疏水效果。

2) 混合纳米 SiO<sub>2</sub> 粉末(添加)。将溶液均匀分四组,分别混合纳米 SiO<sub>2</sub> 粉末,粉末质量分数为 4%、8%、12%、16%,搅拌后均匀涂抹到载玻片上。后续干燥等方法与分组同试验 1)。

3) 喷洒纳米 SiO<sub>2</sub> 粉末(喷洒)。将溶液均匀涂抹到载玻片上,用粉末喷洒瓶喷洒纳米 SiO<sub>2</sub> 粉末至全覆盖载玻片。后续干燥等方法与分组同试验 1)。

4) 自制纳米粉末(混合)。将溶液均匀分四组,分别混合自制纳米粉末(充分完全燃烧 5 mm×5 mm 硅橡胶条熏附在玻璃片上,玻璃片上的粉末即为自制的纳米粉末),粉末质量分数为 4%、8%、12%、16%,搅拌后均匀涂抹到载玻片上。后续干燥等方法与分组同试验 1)。

## 2 结果分析

根据图 1 和图 2 可以得出,当固化剂滴入量在 20~30 滴时,涂层的接触角最大,即 20~30 滴时疏水性最好,但是由于 20 滴时的固化效果较差,所以选择滴加 25 滴固化剂为最佳方案。

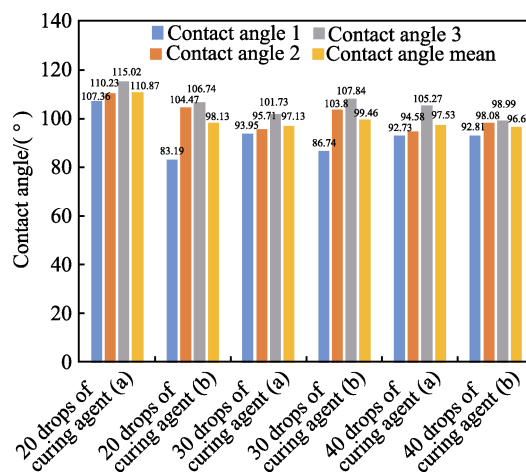


图 1 不同固化剂含量下的静态接触角

Fig.1 Static contact angle of different curing agent contents

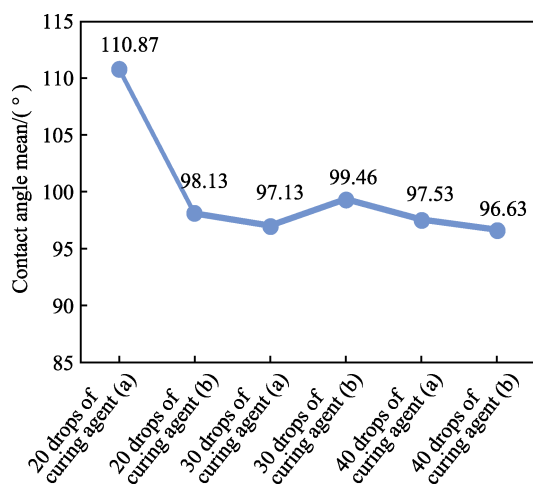


图 2 不同固化剂含量疏水角均值曲线  
Fig.2 Hydrophobic angle mean curve of different curing agent contents

对比图 1 和图 2, 接触角提高不大, 混合与添加组的疏水性有所提高, 但提升效果极其微小, 由图 3 与图 4 所示, 提升只有  $5^{\circ}\sim 15^{\circ}$ 。可以判定, 简单的物

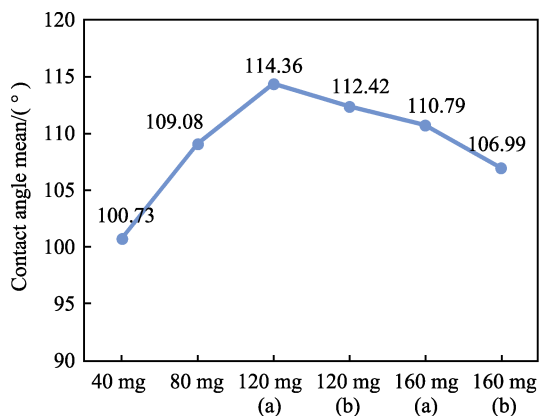


图 3 不同纳米 SiO<sub>2</sub> 含量疏水角均值曲线  
Fig.3 Hydrophobic angle mean curve of different nano-SiO<sub>2</sub> contents

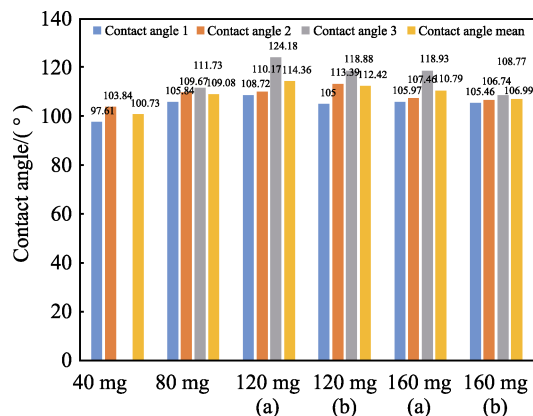


图 4 不同纳米 SiO<sub>2</sub> 含量 (25 滴固化剂) 下的静态接触角柱状图

Fig.4 Static contact angle histogram under different nano-SiO<sub>2</sub> content (25 drop curing agent)

理混合对涂层疏水性能的提高不足, 无法实现超疏水的目标。

### 3 疏水机理分析

超疏水涂层要求静态接触角大于等于  $150^{\circ}$ <sup>[10]</sup>。若要达到此目的, 要在微观层面构建出微纳米复合结构<sup>[11]</sup>, 即在微米结构上形成纳米突触。如图 1、图 2 所示, 添加组和混合组对疏水性的提升微小, 静态接触角只提高  $5^{\circ}\sim 15^{\circ}$ , 达不到超疏水的目标。如图 5 所示, 喷洒和熏烧的提高非常明显, 接触角提高  $40^{\circ}\sim 50^{\circ}$ , 基本达到超疏水的标准。

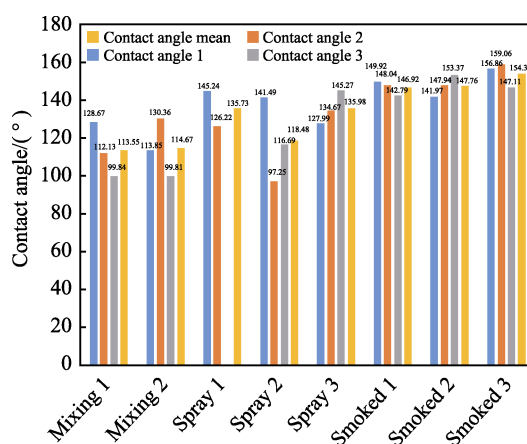


图 5 不同纳米 SiO<sub>2</sub> 添加方式下的静态接触角  
Fig.5 Static contact angle histogram of different nano-SiO<sub>2</sub> addition methods

简单的混合会将更微观的纳米粉末覆盖掉, 使纳米粉末的添加低效化, 因此简单的混合、搅拌对疏水性提高微弱。因液体硅橡胶的粘黏性, 逐层覆盖使纳米二氧化硅粉末吸附其上, 构成微纳米二级微观结构, 使得涂层的疏水性能大幅提升。

对比图 5、图 6、图 7 和图 8 可以看出, 熏附的提升效果更为显著且稳定, 同时熏烧产生的白烟不含有毒烟气, 主要为无定形 SiO、SiO<sub>2</sub><sup>[12]</sup>, 与喷洒的纳米粉末成分一致, 但喷洒的效果则极不稳定。因此两者疏水性能的不同主要与纳米突触的构建结果有关, 而不是表面纳米粉末成分。

熏烧相比于喷洒, 纳米结构更加均匀, 密度更大。由图 6 和图 7 可明显看出, 喷洒的接触角波动性远超熏烧, 这是纳米粉末分布不均匀造成的。同时, 如图 7 和图 8 所示, 在喷洒组中, 纳米粉末分布相对密集的位置, 其疏水角往往更大, 熏烧组的纳米粉末密度高于喷洒组, 因此疏水性能必然和纳米粉末的分布密度有着重要关系。超疏水以静态疏水角  $150^{\circ}$  为分水岭, 纳米粉末的密度也必然存在一个标准, 可使涂层达到超疏水。

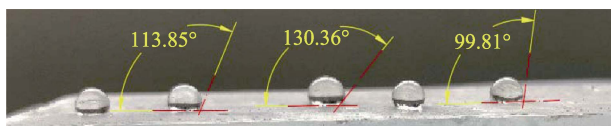


图6 混合 120 mg 自制纳米粉末样例  
Fig.6 Mixed 120 mg homemade nano powder sample

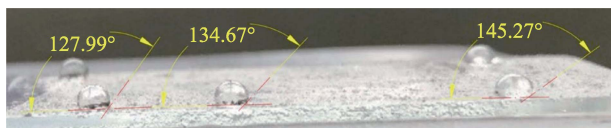


图7 喷洒样例  
Fig.7 Spraying sample

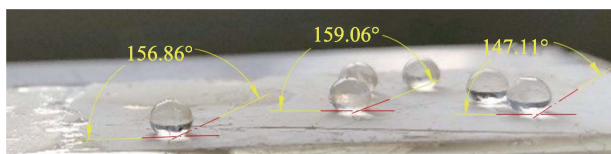


图8 熏烧 15 mm 硅橡胶条样例  
Fig.8 Smoked 15 mm silicone rubber strip sample

纳米尺度存在明显的“表面效应”和“尺度效应”<sup>[13]</sup>。对连续介质力学理论进行适当修正,方可在纳米尺度应用。“表面效应”包括在纳米尺度时重要的分子力(如 Vander Waals 力、Casimir 力<sup>[14]</sup>、水合力、分离压力等)、表面能以及表面弛豫和表面重构等相应对连续介质模型学<sup>[15]</sup>的修正。所以要分析硅橡胶纳米粉末的分布密度对于超疏水性能的影响,要借助无量纲常数。无量纲常数可以使理论具有更高的概括性和更广泛的通用性,因为其既反映物理本质,又是单纯的数字,不受尺寸、单位制、工程性质、实验装置类型的牵制。因此借用 Bond 数<sup>[16]</sup>来研究喷洒和熏烧两种方案的超疏水性能是否与纳米粉末的分布密度有关。

液滴 Bond 数  $Bo = \frac{\rho g l^2}{\gamma}$  (液滴重力  $\rho g l^3$  和表面张力  $\gamma l$  之比),由  $Bo=1$  可定义毛细特征尺度  $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ 。对水滴而言,该毛细尺度<sup>[17]</sup>在 2.7 mm 量级。可以靠无量纲常数清楚地了解达到超疏水时对于纳米硅橡胶粉末分布密度的要求。

水珠超疏水的条件是  $Bo = \frac{F}{\gamma L} \leq 1$ , 式中  $\gamma$  为水表面张力,  $L$  是与水接触的表面周围长度 (wetted perimeter)。0 °C 左右,水表面张力<sup>[18]</sup>为 2 dyn/cm,当温度升高,表面张力下降。

$$\text{经过单位计算 } Bo = \frac{N}{\frac{g \cdot cm}{cm \cdot s^2} \cdot m} = \frac{kg \cdot \frac{1}{10} \cdot m/s^2}{\frac{g \cdot cm}{cm \cdot s^2} \cdot m} = 10,$$

所以  $L \geq \frac{F}{\gamma} = \frac{100x}{72}m$ ,  $x$  为力的大小。从而可得,临

界状态下的表面周围长度与其受力大小成正比。以实验中的水珠为例,液滴宏观状态下形状如图 9、图 10,微观示意图如图 11,水珠的体积可以近似为球的体积减去球缺的体积。即:

$$V_{\text{球}} = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad (1)$$

$$V_{\text{球缺}} = \frac{\pi}{3}(3R-H)H^2 (H=R-L) \quad (2)$$

$$V_{\text{水珠}} = V_{\text{球}} - V_{\text{球缺}} = \frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{\pi}{3}\{3R-R[1-\cos(\pi-\theta)]\}\{R[1-\cos(\pi-\theta)]\}^2 \quad (3)$$

化简得:

$$V_{\text{水珠}} = \frac{1}{3}\pi R^3 \{4 - [2 + \cos(\pi-\theta)][1 - \cos(\pi-\theta)]^2\} \quad (4)$$

取  $\theta = 150^\circ$ , 解得  $V_{\text{水珠}} = \frac{1}{3}\pi R^3 \left(2 + \frac{9\sqrt{3}}{8}\right)$ , 所以

$$F = \rho V g = 1000 \times \frac{1}{3}\pi R^3 \left(2 + \frac{9\sqrt{3}}{8}\right) \times 10, \text{ 即:}$$

$$L \geq \frac{F}{\gamma} = \frac{100x}{72}m = \frac{\frac{1}{3}\pi R^3 \left(2 + \frac{9\sqrt{3}}{8}\right) \times 10^6}{\gamma} \quad (5)$$

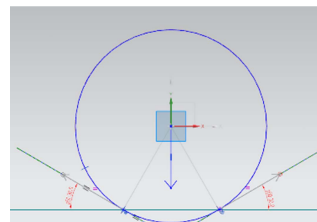


图9 水滴在涂层上的状态模型  
Fig.9 State model of water droplets on the coating

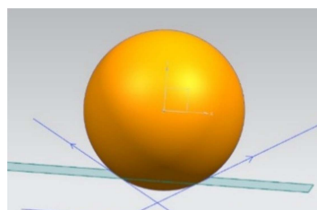
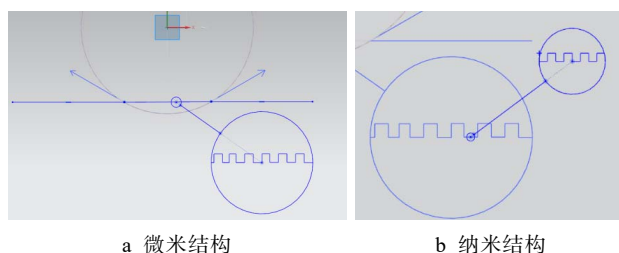


图10 水滴在涂层上的状态模型 (3D)  
Fig.10 State model of water droplets on the coating (3D)



a 微米结构 b 纳米结构

图11 涂层的微纳米两级结构示意图

Fig.11 Schematic diagram of the two-stage micro-nano structure of the coating: a) microstructure; b) nanostructures

综上所述,水滴接触的宏观长度为 $R$ ,而微观长度为 $L$ ,两者的关系如(5)式所示。所以,构建超疏水涂层对纳米粉末的分布密度有明确要求。

## 4 结论

1) 构建超疏水涂层的关键在于成功构建出微纳米的二级微观结构。简单的物理混合、搅拌会使纳米粉末被覆盖掉,表现不出其特性,需要逐层吸附。

2) 由喷洒组和熏烧组的试验数据对比分析得出,涂层的疏水能力与接触周围的实际微观长度有关,当宏观长度与实际微观长度满足(5)式时,可实现超疏水。

### 参考文献:

- [1] XUE C H, MA J Z. Long-lived superhydrophobic surfaces[J]. Journal of materials chemistry A, 2013, 1(13): 4146.
- [2] KIM H I, KIM S, KANG J K, et al. Graphene oxide embedded into  $\text{TiO}_2$  nanofiber: Effective hybrid photocatalyst for solar conversion[J]. Journal of catalysis, 2014, 309(6): 49-57.
- [3] 刘迪, 吴国民, 孔振武. 疏水性自清洁涂料的研究进展[J]. 涂料工业, 2015, 45(10): 82-87.  
LIU Di, WU Guo-min, KONG Zhen-wu. Research progress on hydrophobic self-cleaning coatings[J]. Coating industry, 2015, 45(10): 82-87.
- [4] LIAU C K, CHOU W W. Investigation of field-effect transistors fabricated by metal-ion-doped nano-titania using sol-gel technique[J]. Microelectronic engineering, 2009, 86(3): 361-366.
- [5] FAN Y, LI C, CHEN Z, et al. Study on fabrication of the superhydrophobic sol-gel films based on copper wafer and its anti-corrosive properties[J]. Applied surface science, 2012, 258(17): 6531-6536.
- [6] 代学玉, 汪永丽, 高兰玲. 化学沉积法制备超疏水表面的研究进展[J]. 山东化工, 2017, 46(18): 57-58.  
DAI Xue-yu, WANG Yong-li, GAO Lan-lin. Research progress in preparation of superhydrophobic surface by chemical deposition[J]. Shandong chemical industry, 2017, 46(18): 57-58.
- [7] LIU J, XIAO X, SHI Y, et al. Fabrication of a superhydrophobic surface from porous polymer using phase separation[J]. Applied surface science, 2014, 297(4): 33-39.
- [8] 王英, 杨声. 水玻璃的有机化改性及超疏水涂层的制备[J]. 涂料工业, 2013, 43(4): 58-60.  
WANG Ying, YANG Sheng. Organic modification of water glass and preparation of superhydrophobic coating[J]. Coating industry, 2013, 43(4): 58-60.
- [9] 李杰, 张会臣, 连峰, 等. 基于激光加工和自组装技术硅基底超疏水表面的制备[J]. 功能材料, 2010, 41(9): 1618-1622.
- LI Jie, ZHANG Hui-chen, LIAN Feng. Preparation of super-hydrophobic surface of silicon substrate based on laser processing and self-assembly technology[J]. Journal of functional materials, 2010, 41(9): 1618-1622.
- [10] GOOD R J. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review[J]. Journal of adhesion science and technology, 1992, 6(12): 34.
- [11] 沈一洲, 汤文馨, 陶海军, 等. 喷砂-阳极氧化法构建分形超疏水  $\text{Ti6Al4V}$  表面及性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46(19): 19033-19036.  
SHEN Yi-zhou, TANG Wen-xin, TAO Hai-jun, et al. Surface and properties of fractal superhydrophobic  $\text{Ti6Al4V}$  fabricated by sandblasting-anodic oxidation method[J]. Journal of functional materials, 2015, 46(19): 19033-19036.
- [12] 孟盼, 王雁冰, 魏冲, 等. 硅藻土/硅橡胶可陶瓷化复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(1): 53-59.  
MENG Pan, WANG Yan-bing, WEI Chong, et al. Preparation and properties of diatomite/silicone rubber ceramizable composites[J]. Journal of composite materials, 2017, 34(1): 53-59.
- [13] 孙玉刚. 计及尺度效应的碳纳米管若干力学问题研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.  
SUN Yu-gang. Study on some mechanical problems of carbon nanotubes considering scale effect[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [14] INTRAVALIA F, KOEV S, JUNG I W, et al. Strong casimir force reduction through metallic surface nanostructuring[J]. Nature communications, 2013, 4: 2515-2519.
- [15] PAJÓN-SUÁREZ P, RUBAYO-SONEIRA J, HERNÁNDEZ-LAMONEDA R. A new ab initio potential energy surface for studying vibrational relaxation in  $\text{NO(v)} + \text{NO}$  collisions[J]. The journal of physical chemistry A, 2011, 115(13): 2892-2899.
- [16] 沈超群, 陈永平, 施明恒. 悬滴与卧滴合并行为特性[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2015, 45(1): 74-78.  
SHEN Chao-qun, CHEN Yong-ping, SHI Ming-heng. Combined behavior of hanging drop and lying drop[J]. Journal of Southeast University (natural science edition), 2015, 45(1): 74-78.
- [17] 郑晓欢, 王野, 李红传, 等. 微纳尺度毛细芯吸液特性[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2016, 21(3): 488-495.  
ZHENG Xiao-huan, WANG Ye, LI Hong-chuan, et al. Micro-nano scale capillary wicking characteristics[J]. Powder metallurgy materials science and engineering, 2016, 21(3): 488-495.
- [18] HOSOKAWA K, SHIMOYAMA I, MIURA H. Two-dimensional micro-self-assembly using the surface tension of water[C]//IEEE International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems. [s. l.]: IEEE, 1996.