

KCC-1/PVDF 超疏水与超滑表面的 制备及其性能研究

曹京宜¹, 张海永¹, 杨文静², 陈蓉蓉², 刘婧媛², 王君²

(1.中国人民解放军 92228 部队, 北京 100072;

2.哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: **目的** 将海胆状纳米二氧化硅 (KCC-1) 微球掺入聚偏氟乙烯 (PVDF) 中, 制备出 KCC-1/PVDF 超疏水涂层, 并在此基础上利用不同涂层修饰剂修饰, 进一步制备出超滑涂层。**方法** 以溴化十六烷基吡啶作为模板, 结合煅烧法合成了海胆状 KCC-1 微球, 分散到 PVDF 溶液中, 在镁合金表面制备 KCC-1/PVDF 涂层, 并进一步用不同修饰剂 (全氟辛基三乙氧基硅烷 (PFOTES)、十六烷基三甲氧基硅烷 (HDTES) 和二甲基硅油) 对涂层表面进行改性。**结果** 经过十六烷基三甲氧基硅烷改性, 得到水接触角为 155°的超疏水涂层, 而灌注二甲基硅油后得到滑动角为 4.5°的超滑表面。摩擦磨损实验中, 超滑表面的耐磨性优于超疏水表面, 优于空白镁合金; 防覆冰实验结果表明超疏水和超滑表面能有效延缓液滴在表面结冰。**结论** KCC-1/PVDF 超疏水与超滑涂层能有效地保护镁合金基底, 且超滑涂层的防腐蚀性优于超疏水涂层, 其腐蚀抑制效率 IE 分别为 100%和 98.28%。

关键词: 超疏水; 超滑; KCC-1; PVDF; 耐腐蚀; 防覆冰

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)06-0152-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.06.018

Preparation and Properties of KCC-1/PVDF Superhydrophobic and Ultra-slip Surfaces

CAO Jing-yi¹, ZHANG Hai-yong¹, YANG Wen-jing², CHEN Rong-rong², LIU Jing-yuan², WANG Jun²

(1. Unit 92228, People's Liberation Army, Beijing 100072, China; 2. School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare KCC-1/PVDF superhydrophobic coatings by incorporating silica (KCC-1) microspheres into polyvinylidene fluoride (PVDF) and then prepare ultra-slip coatings by using different coating modifiers on this basis. KCC-1 microspheres were synthesized by calcination with cetylpyridinium bromide as a template and dispersed in polyvinylidene fluoride (PVDF) solution to prepare KCC-1/PVDF coating on the surface of magnesium alloy. Then, the surface of KCC-1/PVDF coating was modified with different modifiers (PFOTES, HDTES and dimethicone). After the modification with

收稿日期: 2019-07-03; 修订日期: 2019-09-18

Received: 2019-07-03; Revised: 2019-09-18

基金项目: 中央高校基金

Fund: The Fundamental Research Funds of the Central University

作者简介: 曹京宜 (1972—), 女, 博士, 研究员, 主要从事功能涂层研制及检测研究。邮箱: caojy_22@163.com

Biography: CAO Jing-yi (1972—), Female, Doctor, Research professor, Research focus: development of functional coatings. E-mail: caojy_22@163.com

引文格式: 曹京宜, 张海永, 杨文静, 等. KCC-1/PVDF 超疏水与超滑表面的制备及其性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 152-158.

CAO Jing-yi, ZHANG Hai-yong, YANG Wen-jing, et al. Preparation and properties of KCC-1/PVDF superhydrophobic and ultra-slip surfaces[J]. Surface technology, 2020, 49(6): 152-158.

HDTES, a superhydrophobic coating with a water contact angle of 155° was obtained. Added with dimethicone, an ultra-slip surface with a sliding angle of 4.5° was obtained. In the friction and wear test, the wear resistance of the ultra-slip surface was better than that of the superhydrophobic surface and the blank magnesium alloy. The results of the anti-icing experiment showed that the superhydrophobic and ultra-slip surfaces could effectively delay the freezing of droplets on the surface. The KCC-1/PVDF superhydrophobic and ultra-slip surfaces can effectively protect the magnesium alloy substrate and the ultra-slip coating is superior to the superhydrophobic coating in corrosion resistance, of which the corrosion inhibition efficiency IE% is 100% and 98.28%, respectively.

KEY WORDS: superhydrophobic; ultra-slip; KCC-1; PVDF; corrosion resistance; anti-icing

超滑表面 (SLIPS) 被广泛应用于防冰、油水分离、防腐、自清洁、生物医学、减阻、防雾以及海洋防污等领域。这种表面是由在热带雨林中幸存下来的猪笼草启发而来^[1], Gaume 等人^[2]首次综合地研究了猪笼草的俘获机理, 观察得出, 猪笼草内部的蜡状结构是捕获昆虫最主要的功能区域, 这种蜡状结构由垂直于表面的片状晶体组成, 这些片状结构不仅可以将昆虫与表面的接触区域分离, 还可以与昆虫接触区域形成非晶态结构进而阻碍昆虫的粘附。2013 年美国哈佛大学 Wong^[3]研究小组就猪笼草这种特性进行了研究, 首次提出“注入液体的多孔超滑表面”的概念。猪笼草利用粗糙的微结构锁定润滑分泌液, 液膜可以排斥昆虫脚上的油分, 因此导致昆虫无法在猪笼草内壁找到固定点, 从而滑入底部的消化液, 受猪笼草的启发, 他们制备聚四氟乙烯基多孔纳米纤维网状基底, 然后在这种多孔结构中注入润滑液, 得到注入液体的多孔超滑表面^[4-5], 其主要由具有孔隙微观结构的固相基底和填充在固相结构中的润滑液两部分组成。

自此之后, 超滑表面的研究成为仿生界的研究热点, 随之涌现出大量制备超滑表面的方法^[6-8]。Philseok^[9]研究组通过电化学沉积法在金属铝表面沉积一层具有纳米级粗糙结构的聚吡咯 (PPy), 然后将包覆聚吡咯的铝片经过润滑液修饰得到抗冰及防雾的超滑表面。Alexander 等人^[10]通过将多孔的聚四氟乙烯直接浸泡在全氟聚醚的润滑液中, 得到具有抗微生物附着的超滑表面。Chen^[11]课题组应用喷涂法在玻璃表面喷涂纳米多孔纤维素月桂醇酯悬浮液, 所形成的连续多孔膜层具有疏水性能, 在其表面多孔网络结构中浸入超滑液体得到的超滑表面具有更好的超滑性能及抗冰性能。一般 SLIPS 有三个设计准则: (1) 润滑液必须润湿基底并稳定地储存在基材内; (2) 润滑液与基底的粘附力要比润滑液与测试液体的粘附力大, 即固体必须先被润滑液润湿, 而不是被要排斥的液体先润湿; (3) 润滑液和外部液体必须是不混溶的^[12]。通常制备超滑表面的后两种标准很容易达到, 关键在于制备能够稳定储存润滑液的纳米粗糙结构, 如交错结构、片层多孔结构或阵列结构。因此, 研究者们致力于微/纳米多级结构制备研究, 该结构可以发挥毛细管效应将润滑液固定, 以形成稳定的润滑液

层, 且其表面积大, 结合对液体的化学亲和力, 促进润滑液的完全润湿和粘附。

KCC-1 是具有径向皱纹结构的球形二氧化硅纳米粒子, 具有高的比表面积、优异的热稳定性和机械稳定性, 可用作催化剂载体^[13]、吸附剂^[14], 这样的褶皱结构有望在涂层中充当“润滑油储存器”, 使得润滑油不易流失。本文通过模板法合成海胆状具有纳米褶皱的介孔二氧化硅, 分散到聚偏氟乙烯 (PVDF) 中, 并在镁合金表面制备 KCC-1/PVDF 复合膜, 经低表面能修饰后得到超疏水表面, 在此基础上灌注润滑油得到超滑表面。通过 SEM 对形成的超疏水膜层进行表征, 并采用摩擦磨损实验、接触角测量仪、藻液浸泡测试、电化学工作站, 对所得超疏水/超滑膜层的耐磨性、防覆冰性、耐腐蚀性、抗海藻粘附等性能进行研究。

1 实验

1.1 试剂和仪器

试验试剂包括: 正硅酸乙酯 (TEOS), 分析纯, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 六甲基二硅氮烷 (HMDS), 分析纯, 天津市新精细化工开发中心; 聚偏氟乙烯 (PVDF), 分析纯, 昆山鑫葵高分子新材料有限公司; 全氟辛基三乙氧基硅烷 (PFOTES), 分析纯, 天津基准化学试剂有限公司; 十六烷基三甲氧基硅烷 (HDTES), 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 分析纯, 天津市大茂化学有限责任公司; 二甲基硅油, 分析纯, 天津市光复精细化工有限公司; 环己烷, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 异丙醇, 分析纯, 天津市富晨化学试剂厂; 尿素, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 95% (体积分数) 乙醇, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂。

实验仪器包括: KQ118 超声清洗仪, 昆山市超声仪器有限公司; FA2004 电子天平 (精确度 0.0001 g), 上海精密仪器科学仪器有限公司; ZNCL-S 智能恒温磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司; DH-101-3 电热鼓风干燥箱, 北京市永光明医疗仪器有限公司; Data Physics OCA20 悬滴法表界面接触角仪, 德国

Dataphysics 公司; JSM-6480A 扫描电子显微镜, 日本 JEOL 公司; PGSTAT302N 电化学工作站, 德国 Autolab 公司; Spectrum 100 傅立叶变换红外光谱仪, 美国 PerkinElmer 公司; MiniTest 600 涂覆层测厚仪, 北京时代山峰科技有限公司; HP-101A 喷笔, 台湾喷笔器材股份有限公司; HT-1000 摩擦磨损试验机, 南京冉锐科技有限公司。

1.2 KCC-1 纳米颗粒和复合涂层的制备

1.2.1 镁合金表面的预处理

将 AZ31 型镁合金裁剪为 30 mm×30 mm 大小, 用 100 目、600 目及 2000 目砂纸依次将镁合金表面进行打磨, 酒精棉擦拭干净后烘干, 备用。

1.2.2 KCC-1 纳米颗粒的制备

在水、油、表面活性剂三元体系双连续微乳液相中合成具有皱纹结构的分层介孔二氧化硅纳米粒子 KCC-1。首先, 将 3 g (7.8 mmol) $C_{21}H_{38}BrN$ 、1.8 g (30 mmol) 尿素溶于 90 mL 去离子水中, 超声处理 10 min。随后, 将 90 mL 环己烷和 2.76 mL (36 mmol) 异丙醇加入到溶液中, 在室温以 900 r/min 的转速磁力搅拌下, 将 9 mL (36 mmol) 正硅酸乙酯 TEOS 逐滴滴加到混合溶液中, 接着将反应混合物油浴加热至 70 °C 并继续搅拌 16 h。反应结束冷却至室温后, 将乳白色反应混合物离心并用丙酮和水洗涤三次, 60 °C 干燥 12 h 后研磨, 放入马弗炉中 500 °C 煅烧 3 h, 得到白色 KCC-1 粉末。为改善其分散性, 用 HMDS 修饰。

1.2.3 KCC-1/PVDF 超疏水涂层的制备

称取 20 g PVDF 到烧杯中, 加入 40 mL N,N-二甲基甲酰胺后用玻璃棒搅拌使其溶解, 然后将一定质量的 KCC-1 加入 PVDF 溶液中, 超声处理 15 min 形成均质的乳白色涂料。配制一系列 KCC-1 质量浓度不同的涂料, KCC-1 与 PVDF 质量比分别为 0.65 : 1、0.7 : 1、0.75 : 1 和 0.8 : 1。喷涂结束后, 将试样置于 60 °C 的烘箱中干燥 24 h。

为探究不同低表面能修饰剂对涂层润湿性的影响, 本文选择 PFOTES 和 HDTES 作为修饰剂。用移液枪量取 1.43 mL PFOTES 加入到 120 mL 无水乙醇中, 室温下以 600 r/min 速度搅拌 15 min 后倒入装有样品片的培养皿中, 用保鲜膜密封, 水平放置在通风橱中 15 min, 然后取出样品于室温下干燥 24 h。称取 0.8 g HDTES 十六烷基三甲氧基硅烷, 加入 53.33 mL 95%乙醇, 滴加冰乙酸调节 pH 至 4~5, 室温下以 600 r/min 的转速搅拌 1 h, 然后加入到装有样品片的培养皿中, 密封放置 15 min 后取出样品, 室温下干燥 24 h, 以备后续测试。

1.2.4 KCC-1/PVDF 超滑涂层的制备

为制备超滑涂层, 选择二甲基硅油作为润滑油, 将 5 mL 二甲基硅油直接滴到超疏水涂层上, 水平放

置 1 h 使润滑油浸入涂层, 用滤纸从边缘吸收过量的二甲基硅油, 以备后续测试。

1.3 性能测试与表征

利用接触角测试仪, 将 4 μ L 去离子水滴在涂层表面, 随机取 3 个以上不同试点, 测定静态接触角, 并取平均值作为最终静态接触角测量值。KBr 压片法在 500~4000 cm^{-1} 范围内测定样品颗粒的官能团组成。利用日本 JEOL 公司 JSM-6480A 扫描电子显微镜观察涂层的微观形貌。

将样品放在玻璃培养皿中, 探头贴紧涂层, 记录显示的数据; 将样品翻转, 再次把探头贴紧样品并记录数据, 涂层厚度为两个数据的差值。每个涂层测试 5 次后取平均值。

在室温条件下(约 20 °C), 将样品固定在 HT-1000 摩擦磨损试验机测试台上, 在 170 g 摩擦体(滚钢 15)的作用下对样品进行摩擦, 摩擦半径为 3 mm, 以 5 Hz 的频率摩擦 10 min, 通过测量摩擦系数和摩擦前后涂层的磨损量, 来判断涂层的耐磨性。

采用经典的三电极体系, 甘汞电极作参比电极, 铂片作对电极, 样品作为工作电极, 测试样品的 Nyquist 图、Bode 图和极化曲线。将样品浸泡在 3.5%NaCl 溶液中组装成电解池, 设置扰动电压为 5 mV, 稳定时间为 5 min, 电化学阻抗扫描频率范围为 10 mHz~100 kHz。

通过接触角测试仪联合低温系统测试样品的防覆冰性, 将 4 μ L 的液滴滴到涂层表面, 设定温度为 -10 °C。

2 结果与讨论

2.1 KCC-1 比例及修饰剂对涂层表面润湿性的影响

KCC-1 修饰前后的红外光谱图如图 1 所示, 1100 cm^{-1} 附近的峰对应于 Si—O—Si, 改性后的图谱中, 在 2969 cm^{-1} 处出现的峰对应—CH₃ 弯曲振动峰, 967 cm^{-1} 处为 Si—OH 伸缩振动吸收峰, 1630 cm^{-1} 处为—OH 弯曲振动峰, 3440 cm^{-1} 处为—OH 反对称伸缩振动峰且强度减弱, 证明 KCC-1 修饰成功^[15]。

为探究 KCC-1 的比例、低表面能修饰剂及润滑油对涂层润湿性的影响, 采用静态接触角测量仪对样品的接触角进行测试, 相应的接触角测试结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 当 KCC-1:PVDF 的质量比为 0.65 : 1、0.7 : 1、0.75 : 1、0.8 : 1 时, 涂层表面的静态接触角分别为 138°、141°、143°、147°, 随着 KCC-1 比例的增大, 涂层表面的接触角逐渐增大, 但并未达到超疏水状态, 而且当 KCC-1 添加量为 80% 时, 涂层表面的固体颗粒出现自动脱落的现象。

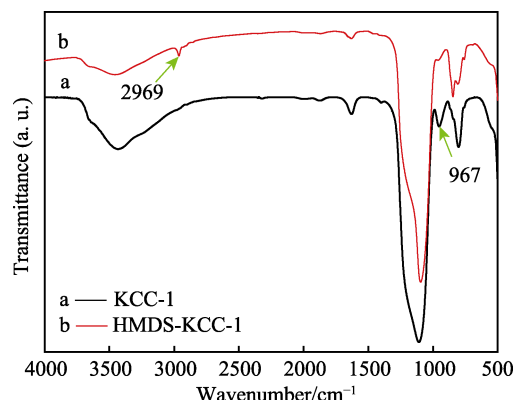
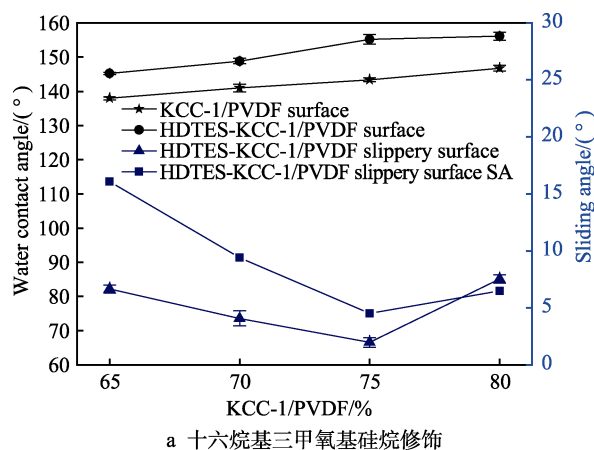


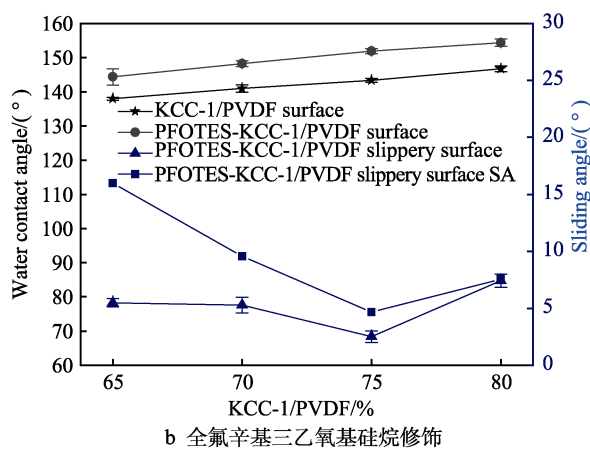
图 1 KCC-1 改性前后的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrum of of KCC-1 before (a) and after (b) modification

从图 2a 中经 HDTES 修饰后的 KCC-1/PVDF 表面接触角可以看出, 经 HDTES 修饰后涂层的接触角有所上升, KCC-1 与 PVDF 质量比为 0.75、



a 十六烷基三甲氧基硅烷修饰



b 全氟辛基三乙氧基硅烷修饰

图 2 不同 KCC-1 添加量和低表面能修饰剂的复合涂层接触角和滑动角对比图

Fig.2 Effect of KCC-1 addition and low surface energy modifier on the wettability of the coating (a) Cetyltrimethoxysilane; (b) Perfluorooctyltriethoxysilane

2.2 KCC-1/PVDF 超疏水涂层表面形貌的探究

无机颗粒在连续相 PVDF 中形成均匀的悬浮液, 不同质量比的悬浮液在基底表面形成不同的微结构。图 3 为 KCC-1 纳米颗粒的 SEM 照片、TEM 照片及 KCC-1/PVDF 超疏水涂层的 SEM 照片。图 3a—d 分别为不同放大倍数下的 KCC-1 的扫描电镜照片和透射电镜照片, 从图中可以看出, KCC-1 粒径约为 500 nm, 尺寸均匀, 样品具有均匀的放射状介孔通道。

图 3e—g 为不同放大倍数下 KCC-1 添加量为 75% 的 KCC-1/PVDF 超疏水复合涂层的扫描电镜照片。由图可看出, 纳米颗粒聚集形成微米团簇, 并与团簇表面暴露的纳米颗粒形成微纳米分级结构, 符合 Wenzel 模型, 这种粗糙结构能捕捉一层空气层, 由于空气是一种疏水性较强的介质, 因此空气层可以充当阻挡层以阻止液体到达镁合金基底, 这大大减少了

0.8 时, 涂层的接触角分别为 155°、156°, 达到超疏水状态。经 PFOTES 修饰后的 KCC-1/PVDF 表面接触角如图 2b 所示, KCC-1 与 PVDF 质量比为 0.75、0.8 时, 涂层经修饰后的接触角分别为 151°、154°。当 KCC-1 与树脂的质量比达到 0.75 时, 经低表面能修饰剂修饰后的涂层能达到较稳定的超疏水状态。

复合涂层在灌注润滑油后接触角有所下降, 且随着 KCC-1 添加量的增加, SLIPS 的接触角先减小后增大, 滑动角的变化趋势与接触角一致。当 KCC-1 添加量为 75% 时, HDTES 修饰的超疏水涂层的接触角低至 67°, 滑动角为 4.5°; 全氟辛基三乙氧基硅烷修饰的涂层的接触角为 68°, 滑动角为 4.8°。基于水接触角测试结果, 确定 KCC-1 最佳添加量为 75%, 从成本及润滑油和修饰剂的相似相容原理考虑, 低表面能修饰剂选择十六烷基三甲氧基硅烷。

液滴与样品表面的接触面积, 疏水性较强。涂层的孔洞结构及 KCC-1 的介孔褶皱结构有利于润滑油的浸入储存, 可使表面长时间保持超滑状态。

2.3 KCC-1/PVDF 超疏水及超滑涂层的耐磨性

为了验证 KCC-1/PVDF 超疏水与超滑涂层的耐磨性, 对空白镁合金、KCC-1/PVDF 超疏水涂层以及灌注润滑油后的超滑涂层进行摩擦磨损实验, 其耐磨性通过摩擦系数以及磨损量来评估。摩擦系数测试结果如图 4a 所示, 空白镁合金在整个实验过程中摩擦系数很不稳定, 变化幅度较大, 涂覆 KCC-1/PVDF 超疏水涂层的镁合金片相对于空白片平均摩擦系数较小, 变化幅度小, 而灌注润滑油的涂层减磨性能更优异, 涂覆超滑涂层的镁合金不但摩擦系数小, 在整个实验过程中变化幅度也最小。

不同涂层磨损量如图 4b 所示, 空白镁合金、

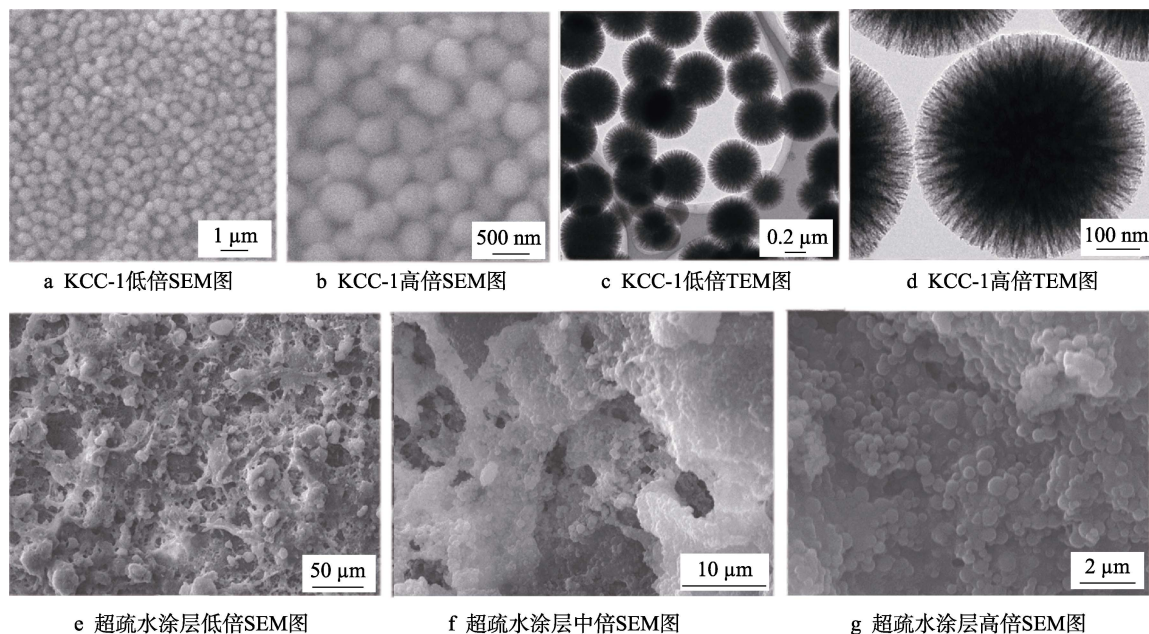


图3 KCC-1 纳米颗粒及 KCC-1/PVDF 超疏水涂层的形貌图

Fig.3 Micrographs of KCC-1 nanoparticles and KCC-1 / PVDF superhydrophobic coating: The SEM (a,b) and TEM (c,d) images of KCC-1 at 1 μm , 500 nm, 0.2 μm and 100 nm scales. The SEM of superhydrophobic coating at 50 μm (e), 10 μm (f) and 2 μm (g) scales

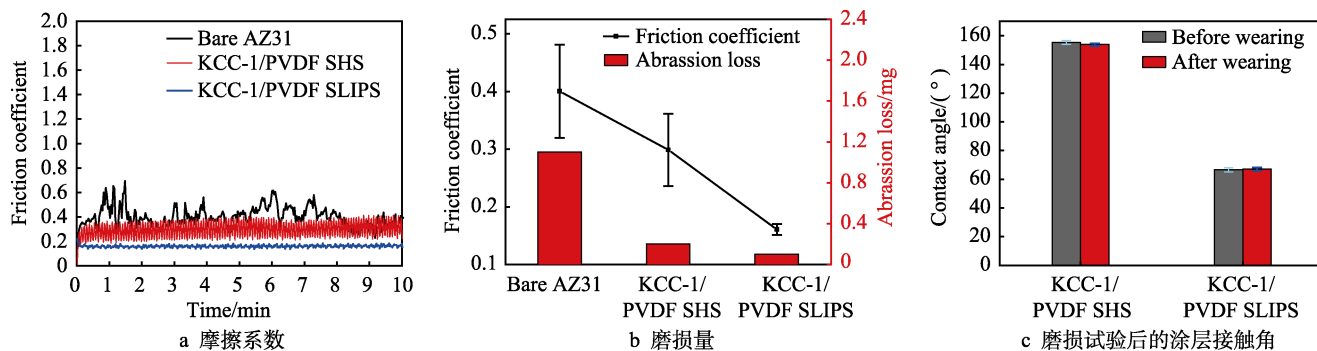


图4 镁合金及 KCC-1 / PVDF 超疏水/超滑涂层的耐磨性结果图

Fig.4 Coefficient of friction (a), amount of wear (b), and contact angle of the coating of magnesium alloy and coating (c)

KCC-1/PVDF 超疏水镁合金以及超滑镁合金片的磨损量分别为 1.1、0.2、0.1 mg。与空白镁合金相比,涂覆超疏水和超滑涂层的镁合金的磨损量非常小。测量涂层摩擦实验后的水接触角结果如图 4c 所示,超疏水涂层的水接触角降低了 1.5° ,而超滑涂层的接触角几乎没有变化。其原因可能是因为镁合金本身较硬,喷涂超疏水涂层后,表面变柔软,二氧化硅纳米球的加入起到“球轴承”作用,避免摩擦副直接接触,在摩擦条件下,纳米粒子在摩擦副表面形成一层保护膜来降低摩擦磨损。灌注润滑油后,涂层特殊的多孔结构能够很好地储存润滑油,低载荷条件下在摩擦副接触面上形成一层连续的润滑油膜,这时边界润滑起主要作用,纳米粒子与润滑油表现出协同作用,使得涂层的摩擦系数更小,磨损量随之降低^[16]。

2.4 KCC-1/PVDF 超疏水及超滑涂层的防覆冰性能

固体表面的冰粘附对道路、机翼、电线、船只和

其他能源设备会造成严重损坏,而传统的除冰手段往往伴随着能源的消耗及污染的产生。超疏水和超滑表面的抗冰有两种方式:其一是延长液滴的结冰时间,其二是降低冰的附着力,使其很容易被刮除。本文通过计量液滴在表面的结冰时间,以此评估其抗冰性。图 5 为水滴在光滑镁合金表面、超疏水表面和超滑表面的结冰过程,可以看出,经过 54 s 后,水滴在镁合金表面形成冰晶,超疏水表面经过 544 s 出现结冰,结冰时间延长了 10.1 倍,而在超滑表面上,结冰时间为 615 s,相对于空白镁合金,结冰时间延长了 11.4 倍。超疏水表面水接触角大,液滴在其表面有更低的结冰点,冰晶在材料表面形成过程受到了抑制。另外,由于液滴与超疏水表面的接触面积更小,冰与基底的粘附力更小,容易脱落。对于超滑涂层,由于在粗糙表面上注入了润滑油,粗糙结构空隙被润滑油占据,消除了水在多孔结构中凝结的可能性,大大抑制了冰晶的形成。此外,由于润滑油具有超低凝固点且与水相或冰相之间的相互作用非常弱,因而能够轻易脱落。

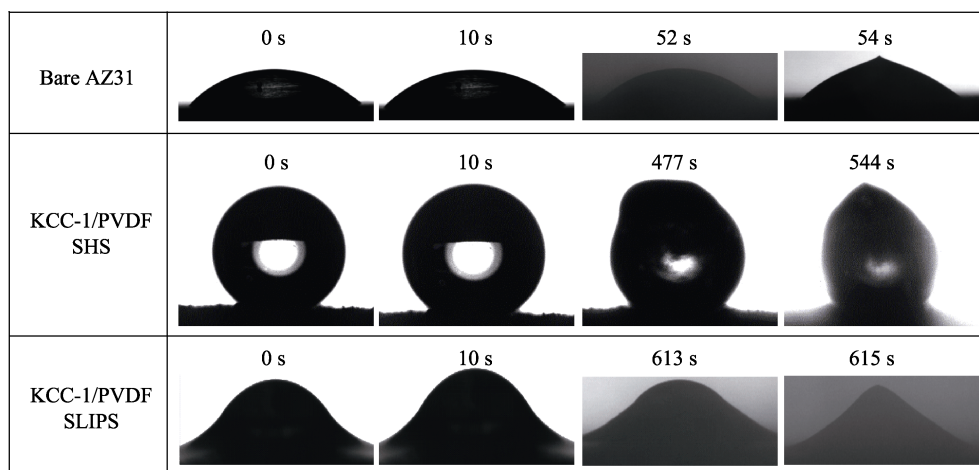


图 5 水滴在镁合金 AZ31、超疏水及超滑表面上的结冰过程

Fig.5 Icing process of water droplets on magnesium alloy AZ31, superhydrophobic and ultra-slip surfaces

2.5 KCC-1/PVDF 超疏水及超滑涂层的耐腐蚀性

通过电化学工作站测试样品的 EIS 及动电位极化曲线来评估样品的耐腐蚀性。从图 6a—d 的 Nyquist 图和 Bode 图可以看出, 空白镁合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 3 h 后阻抗弧半径约为 $1300 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 超疏水涂层的镁合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 1 d 后的阻抗弧半径比空白镁合金约大 5 个数量级, 阻抗模值 $|Z|$ 为 $4.9 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 涂覆超滑涂层的镁合金浸泡 1 d 后

的阻抗模值 $|Z|$ 为 $1.31 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明该超滑涂层的腐蚀速率低, 具有较好的耐腐蚀性。中频区有一个明显的时间常数, 这是因为在抗腐蚀的过程中, 夹杂空气的复合膜起主导作用, 而不是电荷转移产生的阻抗^[17]。随着浸泡时间的延长, 超疏水和超滑镁合金的阻抗弧半径逐渐减小, 然而浸泡至 14 d 时, 超疏水涂层的阻抗半径仍远远大于空白镁合金, 此时超疏水涂层的阻抗降至 $1.13 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而超滑涂层容抗半径降至 $1.02 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 比空白镁合金的阻抗高 6 个数量级。无论是超疏水还是超滑表面, 其高频相位

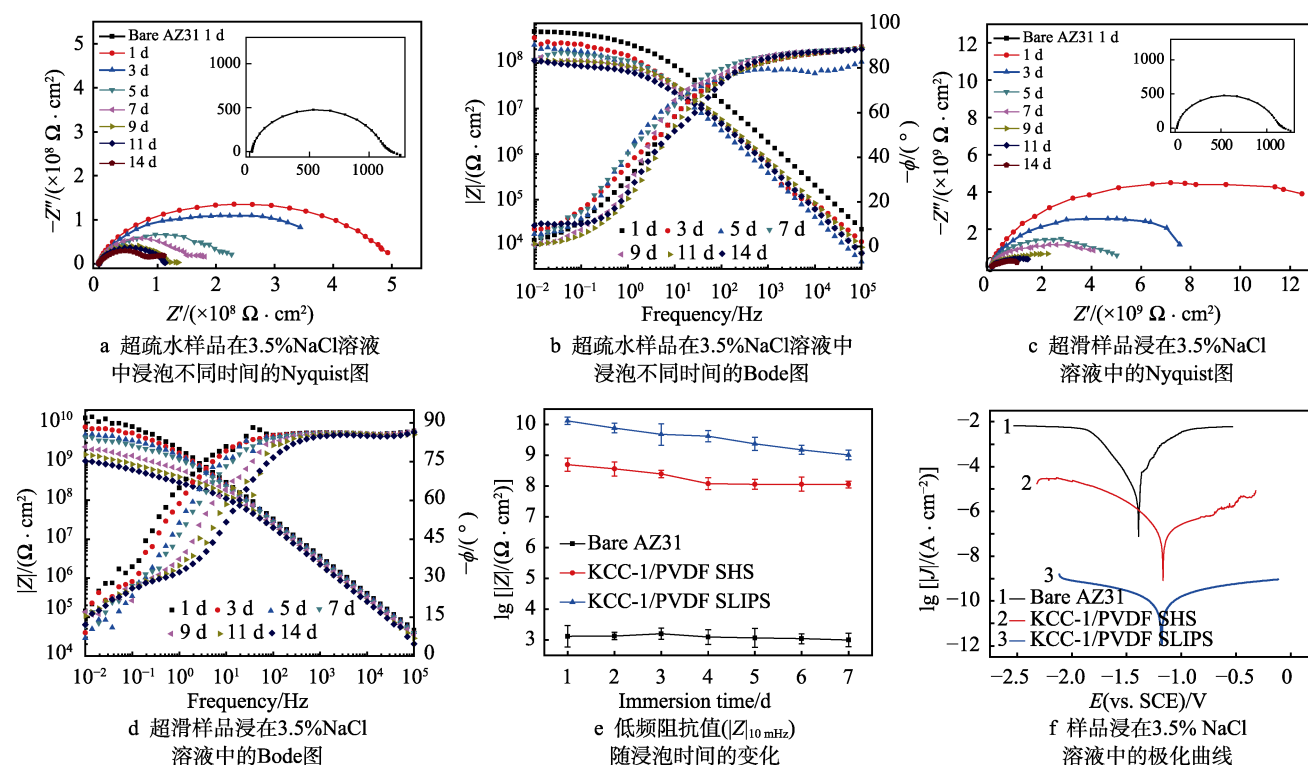


图 6 KCC-1 / PVDF 超疏水/超滑涂层的电化学腐蚀性能测试图

Fig.6 Nyquist (a) and Bode diagram (b) of superhydrophobic sample immersed in 3.5wt% NaCl solution for different times, polarization curve Nyquist (c) and Bode diagram (d) of ultra-slip sample immersed in 3.5wt% NaCl solution, low-frequency impedance value ($|Z|_{10 \text{ mHz}}$) as a function of immersion time (e) and polarization curve of sample immersed in 3.5wt% NaCl solution (f)

角均接近 90°。从低频阻抗 $|Z|_{10\text{ mHz}}$ 与浸泡时间的曲线可知,超滑涂层阻抗值始终高于超疏水涂层并远远高于空白镁合金。以上结果表明,该超疏水与超滑表面在 3.5%NaCl 溶液中具有高稳定性和耐久性。

在极化曲线中,未处理的镁合金对应更大的电流密度和更小的腐蚀电位,而超滑表面的腐蚀电流密度最小,电化学参数见表 1。涂层的腐蚀抑制速率根据式(1)计算^[18]。

$$IE = \frac{J_{\text{corr,bare}} - J_{\text{corr,coated}}}{J_{\text{corr,bare}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $J_{\text{corr,bare}}$ 为空白镁合金腐蚀电流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$); $J_{\text{corr,coated}}$ 为超疏水镁合金腐蚀电流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)。计算出 KCC-1/PVDF 超疏水涂层的腐蚀抑制速率为 98.28%, KCC-1/PVDF 超滑涂层的腐蚀抑制速率为 100%,表明超疏水及超滑层有效地降低了腐蚀速率,保护了镁合金免受腐蚀。

表 1 空白镁合金、超疏水镁合金、
超滑镁合金极化曲线电化学参数

Tab.1 Electrochemical parameters of polarization curves of blank magnesium alloy, superhydrophobic magnesium alloy and ultra-slip magnesium alloy

Sample	Time/h	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
Bare AZ31	3	-1.391	2.939
KCC-1/PVDF SHS	3	-1.167	5.061×10^{-2}
KCC-1/PVDF SLIPS	3	-1.182	2.437×10^{-5}

3 结论

1) 通过接触角测试结果可知,随着 KCC-1 添加量的增大,涂层接触角逐渐增大,当添加量为 75%时,涂层经修饰后达到超疏水状态,灌二甲基硅油后得到超滑涂层。对比分析摩擦系数和磨损量可知,耐磨性顺序为超滑涂层>超疏水涂层>空白镁合金,说明样品具有较好的耐磨性。

2) 对比水滴样品表面结冰所用时长,发现超疏水和超滑表面的结冰时间分别是空白镁合金的 8.9 倍和 11.4 倍,证明该超疏水和超滑表面有良好的防覆冰性。

3) 用 3.5%NaCl 溶液浸泡制备的涂层,分析 Nyquist 图、Bode 图和极化曲线证明超疏水及超滑涂层的耐腐蚀性远远大于空白镁合金,超疏水涂层对基底的腐蚀抑制效率达 98.28%,超滑涂层对基底的腐蚀抑制效率达 100%;持续浸泡至 14 d,涂层的阻抗值仍比空白镁合金大 5~6 个数量级,表明该超疏水与超滑涂层有长期有效的耐腐蚀性。

参考文献:

- [1] PRASAD S Z J. Lubricants: Super slippery solids[J]. Nature, 1997, 387(6635): 761-763.
- [2] GAUME L, GORB S, ROWE N. Function of epidermal

surfaces in the trapping efficiency of *Nepenthes alata* pitchers[J]. New phytol, 2002, 156: 479-489.

- [3] WONG T, KANG S H, TANG S K Y, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity[J]. Nature, 2011, 477(7365): 443-447.
- [4] BOHN H F, FEDERLE W, HÖLLDOBLER B. Insect aquaplaning: *Nepenthes* pitcher plants capture prey with the peristome, a fully wettable water-lubricated anisotropic surface[J]. PNAS, 2004, 101(39): 14138-14143.
- [5] FEDERLE W, RIEHLE M, CURTIS A S, et al. An integrative study of insect adhesion: Mechanics and wet adhesion of pretarsal pads in ants[J]. Integr comp biol, 2002, 42(6): 1100-1106.
- [6] 陆洲. 氧化铝基超疏水/超滑表面对海洋环境腐蚀的影响[D]. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2015.
- [7] LU Zhou. Effect of alumina-based superhydrophobic/super-slip surface on marine environmental corrosion[D]. Qingdao: Graduate School of Chinese Academy of Sciences (Marine Institute), 2015.
- [8] YANG S, QIU R, SONG H, et al. Slippery liquid-infused porous surface based on perfluorinated lubricant/iron tetradecanoate: Preparation and corrosion protection application[J]. Appl surf sci, 2015, 328: 491-500.
- [9] MCHALE G. Cassie and Wenzel: Were they really so wrong?[J]. Langmuir, 2007, 23(15): 8200-8205.
- [10] PHILSEOK K, WONG T S, ALVARENGA J, et al. Liquid-infused nanostructured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance[J]. ACS nano, 2012, 6: 6569-6577.
- [11] ALEXANDER K E, WONG T S, REBECCA A B, et al. Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance[J]. PNAS, 2012, 109: 13182-13187.
- [12] CHEN L Q, GEISLER A, BONACCURSO E, et al. Transparent slippery surfaces made with sustainable porous cellulose lauroyl ester films[J]. ACS appl mater interfaces, 2014, 6: 6969-6976.
- [13] COURBIN L, DENIEUL E, DRESSAIRE E, et al. Imbibition by polygonal spreading on microdecorated surfaces[J]. Nat mater, 2007, 6(9): 661-664.
- [14] HUTCHINGS G J. Heterogeneous catalysts: Discovery and design[J]. J mater chem, 2009, 19(9): 1222-1235.
- [15] YU K, ZHANG X, TONG H, et al. Synthesis of fibrous monodisperse core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{KCC-1}$ [J]. Mater lett, 2013, 106: 151-154.
- [16] MAHADIK D B, RAO A V, RAO A P, et al. Effect of concentration of trimethylchlorosilane (TMCS) and hexamethyldisilazane (HMDZ) silylating agents on surface free energy of silica aerogels[J]. J colloid interface sci, 2011, 356(1): 298-302.
- [17] 赵晓琴, 安宇龙, 陈建敏. 等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 陶瓷涂层在液态石蜡润滑下的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2009, 29(2): 97-102.
- [18] ZHAO Xiao-qin, AN Yu-long, CHEN Jian-min. Friction and wear properties of plasma sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ceramic coatings under liquid paraffin lubrication[J]. J tribol, 2009, 29(2): 97-102.
- [19] ZHANG J K Z. Effect of different liquid-solid contact models on the corrosion resistance of superhydrophobic magnesium surfaces[J]. Corros sci, 2014, 87: 452-459.
- [20] CUI M, SHEN Y, TIAN H, et al. Influence of water adhesion of superhydrophobic surfaces on their anti-corrosive behavior[J]. Surf coat technol, 2018, 347: 38-45.