http://pmse.scu.edu.cn

疏水二氧化硅粒子的制备及超疏水改性聚氨酯树脂

刘晓庆，杨 进

（华南理工大学 轻工科学与工程学院 造纸与污染控制国家工程研究中心 制浆造纸国家重点实验室，广东 广州 510640）

摘要：为了制备具有稳定超疏水性能的改性水性聚氨酯树脂，受“荷叶效应”的启迪，以十二烷基三乙氧基硅烷（DTES）的碱性水解反应为基础，通过SiO_2粒子表面硅羟基的接枝反应，在其表面引入低表面能的长链烷烃结构，制备了微胶囊包覆型的具有疏水效应的二氧化硅粒子。通过红外光谱、X射线衍射、扫描电镜等手段表征其结构，确定了疏水改性粒子的制备方法和规律。将自制改性SiO_2粒子与水性聚氨酯树脂（WPU）进行物理共混，制备出具有超疏水性能的水性聚氨酯涂料。采用差示扫描量热分析和热重分析表征涂料的共混性能及耐热性能，采用扫描电镜和原子力显微镜量化分析涂层特征及表面形貌，采用接触角测试表征水性涂层的超疏水性能及表面能的变化。结果显示，自制疏水粒子迁移到环氧树脂表面，通过化学作用和物理缠结形成强烈的界面结合，使其表面微纳结构稳定且持久，结合长链烷烃的低表面能修饰，赋予共混树脂超疏水性能，接触角达到158°，而涂层的均方根粗糙度（R_q）由纯WPU的7.82 nm增大至101 nm，平均粗糙度（R_a）由6.24 nm增大至77.9 nm，表面粗糙度大大提升。将水性树脂的水性化制备与超疏水性能相结合，制备了绿色环保具有自清洁效应的水性聚氨酯，而形成的特殊的树脂涂层表面在苛刻环境中保持了结构的稳定性和持久性，表现出优异的耐磨和耐化学腐蚀性能。

关键词：粒子设计；水性聚氨酯；超疏水；表面能；微胶囊包覆

中图分类号：TQ323.8 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555（2024）01-0008-09

疏水材料在油气分离、油水分离、海水淡化、海洋防腐防污、抗菌、减阻、防覆冰、自清洁等[1~3]诸多领域中得到了广泛应用，其通常采用在构建表面微纳结构的同时结合低表面能的修饰作用来制备。二氧化硅（SiO_2）可以视为一种具有三维网状结构的无机粒子[4~6]，利用表面丰富的硅羟基的接枝反应，可引入低表面能物质进行微胶囊包覆改性，同时刚性粒子分布在涂层表面，具有构建超疏水表面所需要的粗糙度，从而可制备出具有特殊浸润性的超疏水材料[7~10]。

本文以十二烷基三乙氧基硅烷（DTES）对二氧化硅粒子进行微胶囊包覆改性，制备了疏水二氧化硅粒子DTES-SiO_2，通过低表面能物质的修饰和多重结构疏水粒子的设计及制备，调控树脂表面稳定的微纳结构，建立粒子设计、表面结构及超疏水性能之间的关联规律性。将自制的疏水SiO_2颗粒与自制的水性聚氨酯（WPU）进行共混，制备了超疏水性能的改性水性聚氨酯涂层，解决了树脂水性化与疏水性能之间的矛盾。该涂层表面形成可量化的表面微纳结构，具有明显的自清洁效应。刚性粒子与有机树脂相互作用、相互制约，构建的表面结构具有稳定性和持久性，赋予改性水性聚氨酯树脂优异的耐磨、耐化学腐蚀性能，有望在汽车、轮船、军工、纺织、建筑、家具、水处理等领域中获得应用[11~15]。

1 实验部分

1.1 实验材料

二氧化硅：粒径500 nm，自制[16]；乙醇：分析纯，

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0007
收稿日期：2023-03-20
基金项目：广东省自然资源厅广东省海洋经济发展(海洋六大产业)专项资金(粤自然资合2021-33)
通讯联系人：杨进，主要从事高性能树脂合成及造纸化学品研究，E-mail：yangjin@scut.edu.cn

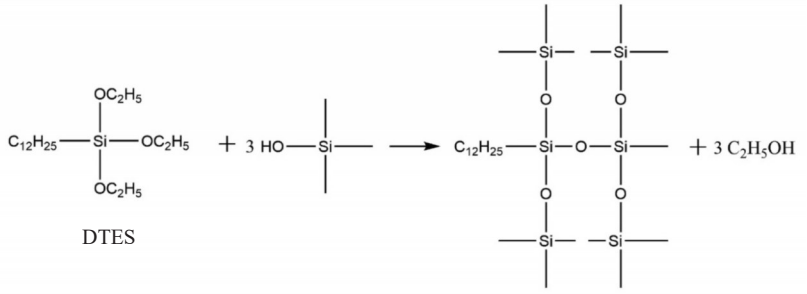


Fig. 1 Equation of DTES modified SiO_2

上海凌峰化学试剂有限公司；氨水：分析纯，广州化学试剂厂；DTES：分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；水性聚氨酯树脂：乳液，自制[17]。

1.2 DTES-SiO_2的合成

将二氧化硅粒子分散在一定量的无水乙醇中，加入定量的去离子水与氨水，剧烈搅拌30 min，再加入一定量的改性剂DTES，以一定的温度反应若干时间。产物经过无水乙醇离心洗涤3次，除去残留的改性剂及氨水等杂质，最后将产物于60 ℃真空干燥12 h，得到疏水改性二氧化硅粒子，记为DTES-SiO_2。

1.3 WPU/DTES-SiO_2超疏水涂料的制备

DTES-SiO_2粒子以质量分数30%的比例与WPU共混，在高速搅拌状态下，混合均匀，得到共混树脂，记作WPU/ DTES-SiO_2。

1.4 测试与表征

1.4.1 化学结构分析：采用VERTEX 70型傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）对样品进行表征分析。测量范围为400~4000 cm^{-1}，扫描次数为16次，分辨率为4 cm^{-1}。

1.4.2 结晶结构分析：采用D8ADVANCE型X射线衍射仪（XRD，德国 Bruker 公司）对样品进行物性分析。连续记录扫描，扫描范围2θ=5°~60°，电压40 kV, 电流40 mA，扫描速率为2(°)/min。

1.4.3 稳定性表征：取疏水涂料于离心管中，放入离心机内，在常温经过3000 r/min离心30 min后，观察共混树脂的形态，用以表征涂料的离心稳定性。

1.4.4 接触角测试：采用表面接触角测试仪（德国Dataphysics公司，OCA40 Micro型）进行接触角测试（WCA）来表征样品的润湿性能。

1.4.5 热性能分析：采用德国耐驰公司214 Polymer差示扫描量热分析仪（DSC）进行分析。升温速率为10 ℃/min，N_2气氛；采用TG209F1型热重分析仪（TGA，德国耐驰公司）对样品进行热重分析，N_2气氛，升温速率为10 ℃/min。

1.4.6 形貌表征：采用场发射扫描电子显微镜（SEM，德国蔡司公司，Merlin），将样品粘于导电胶带上，测试前在真空镀膜仪中喷金处理3 min，对样品进行表征分析，加速电压为10 kV；采用Nanoscope3a型原子力显微镜（AFM，德国Bruker公司）表征材料表面的粗糙度结构。

1.4.7 自清洁效果表征：滴管吸取一定体积的水滴在涂有超疏水涂料的载玻片上，观察载玻片上碳粉的残留情况，用来表征涂料的自清洁效果。

1.4.8 耐磨性能测试：采用800 mesh的砂纸，放上50 g的砝码压住薄膜，外加一个力使薄膜的超疏水一面在砂纸上水平移动，移动20 cm后，将薄膜旋转90°，再水平移动20 cm，以此为1个周期，重复10个周期，每个周期结束后，对薄膜进行表面接触角测试，用以表征耐磨性能。

1.4.9 耐化学腐蚀性能分析：将薄膜涂层分别浸泡在不同pH的酸性、碱性、中性溶液中，24 h后取出，干燥后测量其表面接触角，用以表征其耐化学腐蚀性能。

1.4.10 表面能计算：采用Neumann状态方程（联立杨氏方程而改进的Berthelot规则）计算物质的表面能，公式如式(1)所示[17]

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}}\left[1 - \beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2\right] \tag{1}$$

式中：θ——表面接触角；γ_{sv}——固体表面能；γ_{lv}——液体表面能（本文测试液体为水，取其值为72.75 m^2/mJ）；β——经验常数，取1.057×10^{-4} m^2/mJ。

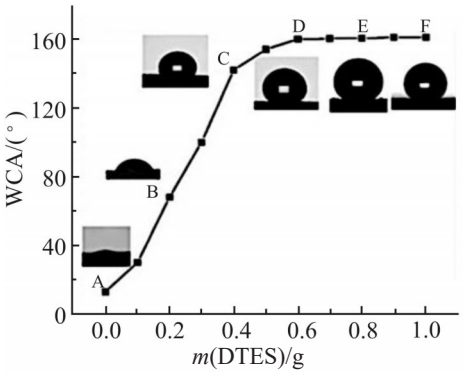


Fig. 2 Surface contact angle of SiO_2 modified by different amounts of modifier

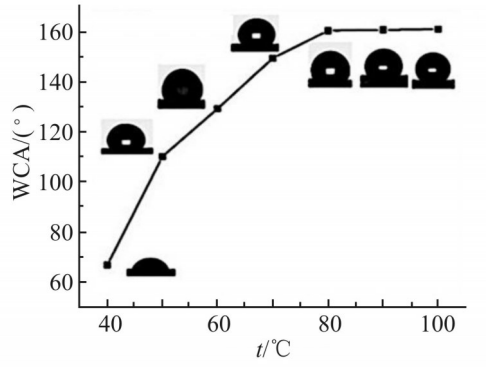


Fig. 3 Surface contact angle of SiO_2 modified at different temperatures

2 结果与讨论

2.1 DTES-SiO_2的制备

2.1.1 DTES添加量:探究DTES不同添加量对二氧化硅疏水性的影响。反应的实验条件为二氧化硅1 g(粒径500 nm),乙醇15 g,氨水3 g,去离子水2 g,反应温度80 ℃,反应时间6 h。随着DTES添加量的增大,表面接触角逐渐增大,当DTES添加量增加到0.6 g时,表面接触角提高至160°,之后继续添加DTES,表面接触角变化不大。这是因为DTES水解得到的—$SiC_{12}H_{25}$基团接枝到SiO_2表面上,减少了SiO_2表面—OH的含量,降低了其表面能,表面接触角增大。当DTES添加量增加到一定时,SiO_2表面大部分—OH被消耗,达到饱和状态,同时表面存在的空间位阻使得—$SiC_{12}H_{25}$无法与SiO_2表面—OH接枝。所以DTES最佳添加量为0.6 g。

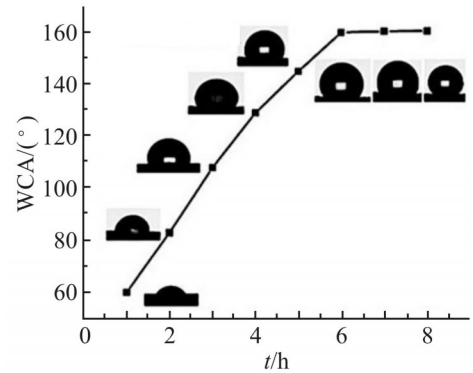


Fig. 4 Surface contact angle of SiO_2 modified with different modification time

2.1.2 反应温度:探究DTES在不同温度对二氧化硅疏水性的影响。反应的实验条件为二氧化硅1 g(粒径500 nm),改性剂DTES的添加量为0.6 g,乙醇15 g,氨水3 g,水2 g,反应时间6 h。随着反应温度的提高,表面接触角增大,当温度升高到80 ℃时,表面接触角提升至160°,再继续升高温度,表面接触角不再

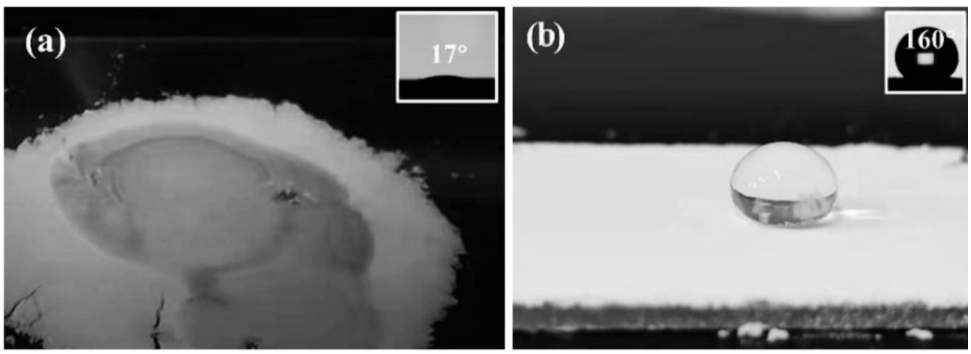


Fig. 5 Surface contact angle of SiO_2 prepared with different modifiers
(a): SiO_2; (b): DTES-SiO_2

变化,达到稳定状态。在反应初期,温度较低时,DTES水解速率较为缓慢,此时较少的水解产物与SiO_2表面—OH进行反应,表现为接触角较小,随着温度升高,DTES水解速率加快,此时较多的水解产物与SiO_2进行反应,表面接枝越来越多的—$SiC_{12}H_{25}$疏水基团,表现为接触角增大,当反应达到一定温度时,反应速率达到最大,此时反应达到平衡状态,SiO_2表面也达到饱和状态,由于存在空间位阻效应,再升高温度,接触角变化不大。所以DTES改性二氧化硅的最佳温度是80 ℃。

2.1.3　反应时间:探究DTES在不同反应时间对二氧化硅疏水性的影响。反应的实验条件为二氧化硅1 g(粒径500 nm),改性剂的添加量为0.6 g,乙醇15 g,氨水3 g,水2 g,反应温度80 ℃。随着反应时长的延长,表面接触角逐渐增大,当反应时间达到6 h时,表面接触角达到160°,再增加时长,接触角波动较小。这是由于在反应前期,DTES水解生成$C_{12}H_{25}Si(OH)_3$的数量较少,较少的—$SiC_{12}H_{25}$疏水基团接枝在二氧化硅表面,表现出接触角较小,随着反应时长的增大,DTES水解越来越充分,越来越多的—$SiC_{12}H_{25}$疏水基团接枝在二氧化硅表面,表面接触角增大,当反应时间达到一定时,DTES完全水解,二氧化硅表面与水解产物的接枝反应达到饱和状态,空间位阻效应使得—$SiC_{12}H_{25}$基团无法再进行接枝,接触角达到最大值,最终确定DTES- SiO_2的最佳反应时间为6 h。

2.2　DTES-SiO_2的表征

2.2.1　WAC分析:以DTES作为改性剂,先由DTES水解得到$C_{12}H_{25}$—Si—OH,然后与SiO_2表面—OH反应,将脂肪族长链硅烷烃$C_{12}H_{25}Si$—接枝到其表面,减少表面—OH的含量,疏水性增强。

2.2.2　FT-IR分析:从Fig.6可以看到,SiO_2的特征峰包括3440 cm^{-1}处—OH的伸缩振动峰,1627 cm^{-1}处H—OH的弯曲振动峰,1100 cm^{-1}和802 cm^{-1}处Si—O—Si键的伸缩振动峰,470 cm^{-1}处Si—O—Si键的弯曲振动峰。DTES—SiO_2除了SiO_2的特征峰外(1100 cm^{-1},810 cm^{-1}和472 cm^{-1}),在2860 cm^{-1}附近出现了甲基的对称伸缩振动峰,在2930 cm^{-1},1470 cm^{-1}和720 cm^{-1}附近分别出现了亚甲基的伸缩振动峰、面内弯曲振动峰和面外弯曲振动峰[18],由此说明DTES改性SiO_2已成功制备。

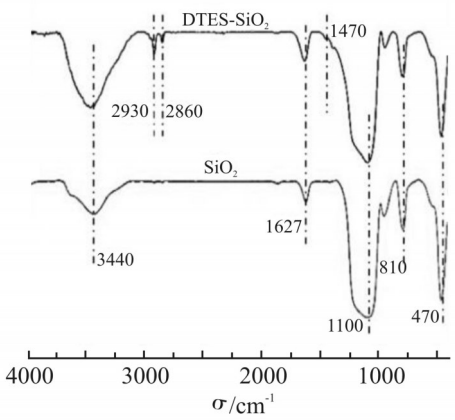


Fig. 6 Infrared spectra of various SiO_2

2.2.3　XRD分析:从Fig.7可以看出,各类粒子的X射线衍射谱中没有出现结晶衍射峰,仅在2θ=23°附近出现了弥散的馒头峰,由此说明二氧化硅通过DTES改性剂改性后,仅仅在SiO_2表面进行包覆,并未改变SiO_2分子的堆砌方式,仍然保留非晶态结构。

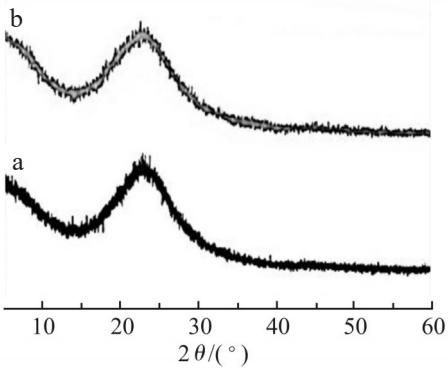


Fig. 7 XRD patterns of different types of SiO_2
(a): SiO_2; (b): DTES-SiO_2

2.2.4　SEM分析:由Fig.8可以看出,当DTES对二氧化硅粒子进行微胶囊改性后,改性粒子的表面形貌没有变化,仍然是大小均一、表面光滑、形状规整的球形粒子,且包覆改性后粒径大小及分布保持一致,说明改性剂在二氧化硅粒子表面形成疏水基团,以纳米层结构包覆在二氧化硅粒子表面,使改性粒子的接触角获得较大提高,大大提升了疏水性能。

2.2.5　TGA分析:从Fig.9可以看出,在40~800 ℃范围内,纯SiO_2有2个质量损失阶段:第1阶段发生在60~160 ℃,主要为SiO_2表面吸附的结晶水的脱除,质量损失2.78%;第2阶段发生在160~800 ℃,为SiO_2表面羟基间的脱水缩合反应,这一阶段降解较为平缓,质量损失仅为1.86%,最终的残留质量为

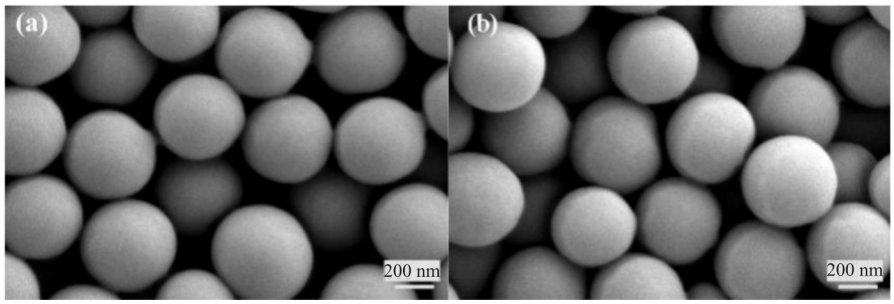


Fig. 8 SEM images of modified SiO_2
(a): SiO_2; (b): DTES-SiO_2

95.35%。DTES-SiO_2的热降解模式为典型的平台式2段分解：第1阶段发生在40~220 ℃，为表面结晶水的脱除，以及部分残留的羟基之间的脱水缩合反应，

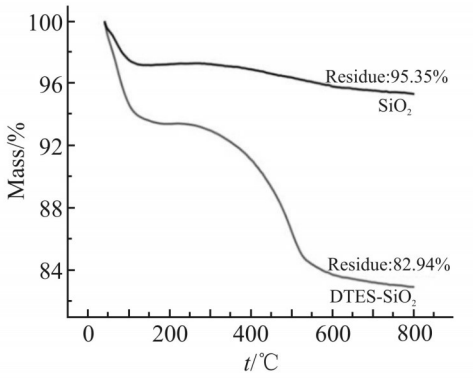


Fig. 9 Thermogravimetric curves of particles

质量损失6.56%；第2阶段发生在220~800 ℃，为二氧化硅表面接枝的长链烷烃的分解，质量损失10.51%，最终的残留质量为82.94%，通过残留质量计算可以得到DTES-SiO_2的接枝率为12.67%。相对而言，DTES-SiO_2由于具有长链脂肪烃结构，耐热性有所下降。

2.3 WPU/DTES-SiO_2涂膜表征

2.3.1 WAC分析：由Fig.10可以看出，纯WPU的表面接触角为81°，为亲水状态，通过疏水粒子DTES-SiO_2的引入，其接触角提高至158°。对于滚动角（SA）而言，由于水滴无法在膜表面稳定停留，稍加振动即滚落，无法进行精准测试，因此对于3种超疏水的涂料而言，其滚动角都远远小于5°，具有自清洁效应。

2.3.2 表面能分析：采用Neumann状态方程（联立杨氏方程而改进的Berthelot规则）计算，未包覆改性SiO_2的表面能为69.81 mJ/m^2，而DTES-SiO_2的表面能降低为0.25 mJ/m^2，说明二氧化硅经过DTES改性后，表面能有了大幅度的降低。通过低表面能DTES-SiO_2粒子与自制的水性聚氨酯树脂复配后，表面能由34.87 mJ/m^2降低到0.36 mJ/m^2，达到了超疏水的效果。

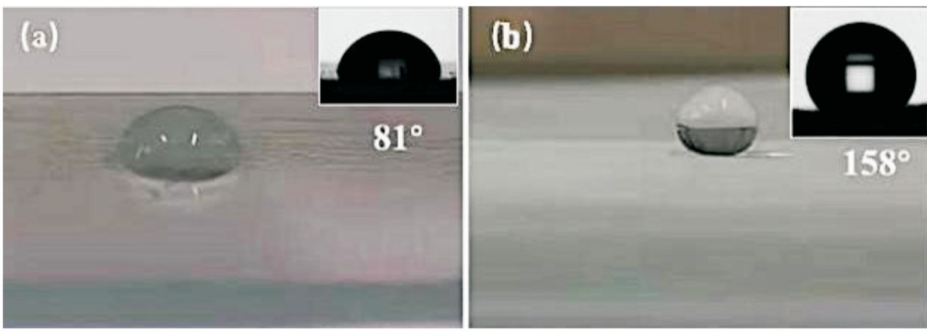


Fig. 10 Surface contact angle of paint
(a): WPU; (b): WPU/DTES-SiO_2

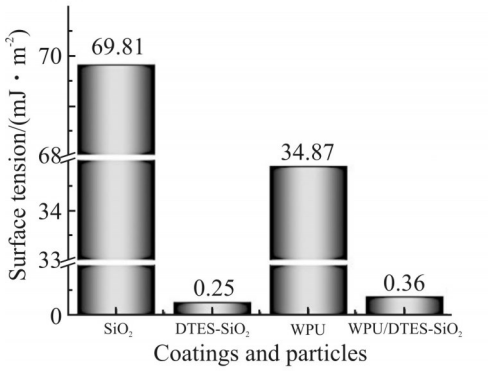


Fig. 11 Surface energy of each particle and coating

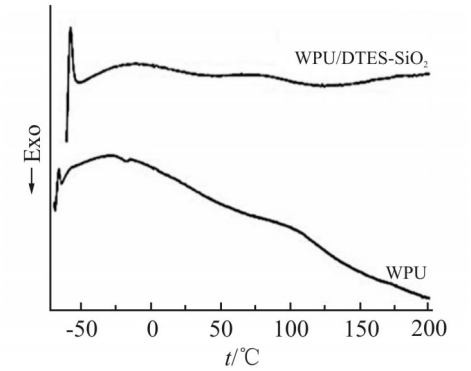


Fig. 12 DSC diagrams of hydrophobic coating

2.3.3 DSC 分析：从Fig.12可以看到，纯WPU有2个玻璃化转化温度，对应软段（T_{gs}）和硬段（T_{gh}），分别为－18.2 ℃和88 ℃，WPU与DTES-SiO_2共混后，WPU/ DTES-SiO_2软段的T_{gs}提高至－10 ℃，硬段的T_{gh}提高至102.5 ℃，这是由于无机粒子的Si—OH和长链烷烃与聚氨酯链段发生了相互作用和物理缠结，桎梏了分子链段的运动，使得玻璃化转变温度提高，进一步说明DTES-SiO_2粒子与WPU树脂有着较强的界面作用，可以使两者之间紧密结合在一起，保持其结构稳定性。

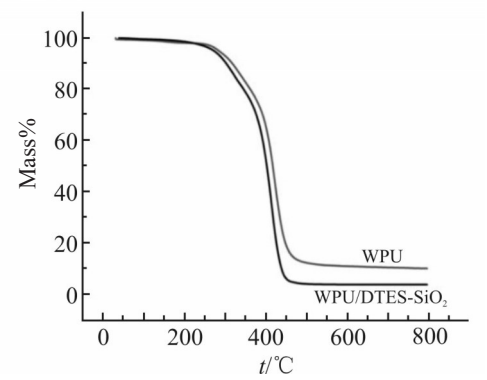


Fig. 13 Thermogravimetric analysis of hydrophobic coating

2.3.4 TGA 分析：从Fig.13可以看出纯WPU为3段式失重，第1阶段主要发生在40~105 ℃，质量损失为0.42%，为表面结合水的脱除；第2阶段主要发生在105~340 ℃，质量损失为17.04%，为WPU分子链上硬段的热分解；第3阶段主要发生在340~460 ℃，质量损失为78.64%，为WPU分子链上软段的热分解，其中最大热分解速率发生在415.2 ℃，为27.57% min^{-1}，在800 ℃时，最终的残留质量为3.90%。WPU和DTES-SiO_2共混后的热重曲线也为3段式：第1阶段主要发生在60~210 ℃，质量损失为1.90%，为表面水的脱除以及低聚物的损失；第2阶段主要发生在210~350 ℃，质量损失为16.47%，为聚氨酯的分解，以及聚氨酯上的官能团与二氧化硅表面的羟基发生的反应；第3阶段主要发生在350~480 ℃，质量损失为71.37%，为改性二氧化硅和残余聚氨酯的分解，其中最大热分解速率发生在423.3 ℃，为25.99% min^{-1}，在800 ℃时，最终的残留质量为10.26%。DTES-SiO_2在聚氨酯中分散性较好，且DTES-SiO_2具有较大的刚性及高温稳定性，共混树脂与纯聚氨酯相比，分解温度向更高的温度转移，同时DTES-SiO_2与聚氨酯

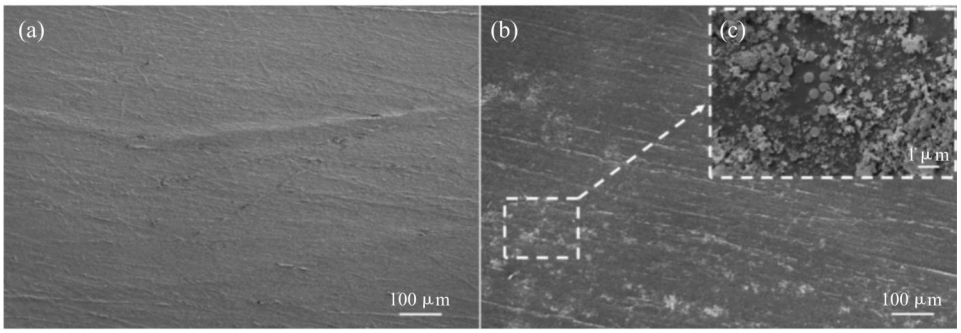


Fig.14 Coating SEM of (a)WPU and (b)WPU/ DTES-SiO_2

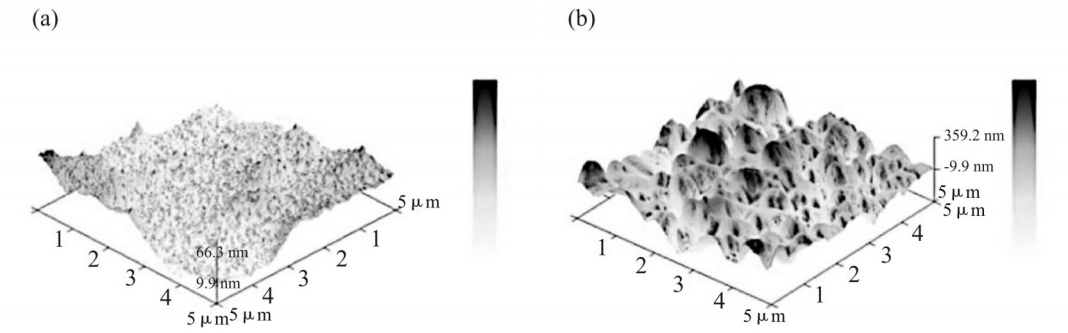


Fig. 15 AFM diagrams of (a)WPU and (b)WPU/ DTES-SiO_2

在一定条件下能发生化学反应，限制了聚氨酯分子链段的运动，使其热稳定性能得到了大幅度提升。

2.3.5 SEM分析：Fig.14为WPU/ DTES-SiO_2成膜后的形态，与WPU成膜相比较，涂膜存在大量粒子镶嵌在表面，增大了涂层的表面粗糙度。疏水粒子DTES-SiO_2与聚氨酯共混后，形成较为稳定的共混树脂，经过干燥后，粒子热迁移到涂层表面，牢牢镶嵌在树脂中，形成“海岛结构”，一方面使得涂料膜层由亲水状态变为疏水状态，另一方面，也能提高其力学性能和耐摩擦性能。

2.3.6 AFM分析：通过DTES-SiO_2疏水粒子的引入，WPU/ DTES-SiO_2均方根粗糙度（R_q）由纯WPU的7.82 nm增大至101 nm，平均粗糙度（R_a）由6.24 nm增大至77.9 nm，表面粗糙度大大提升。具有粗糙表面的涂层，能有效阻止水分子在表面的扩散，结合低表面能修饰作用，表现为超疏水特性。

2.4 WPU/DTES-SiO_2的性能

2.4.1 稳定性：WPU/ DTES-SiO_2经过离心后，未出现分层以及产生沉淀等现象，表明改性粒子与水性聚氨酯能形成稳定的复配涂料。这是由于疏水粒子与树脂在高速搅拌下，形成类似于水包油的Pickering乳液，是一种固体颗粒稳定的乳液体系；另一方面，粒子表面包覆的有机物成分，一定程度上作为偶联剂或相容剂，提高了有机-无机杂化材料的界面相容性。

2.4.2 自清洁效应：涂料在实际应用过程中，其表面往往受到一些粉尘、尘土等污染，若不及时处理，将会沉积在表面降低其疏水性能，同时也会对设备造成不良影响，缩短其使用寿命，所以涂料的自清洁效果是衡量涂料性能的重要因素之一。将自制疏水粒子与WPU树脂共混形成具有超疏水性能的涂层，这种具有较低表面能的涂层起初就能减小尘土与涂层间的黏附作用，同时表面粗糙度导致存在一些空气气穴，构成Cassie-Baxter状态。当水滴在具有特殊浸润性的表面时，由于水的表面张力较大，无法在其表面润湿，在滚落过程中，能够将存在于涂层表面的尘土吸附起来并带走，构成自清洁表面。

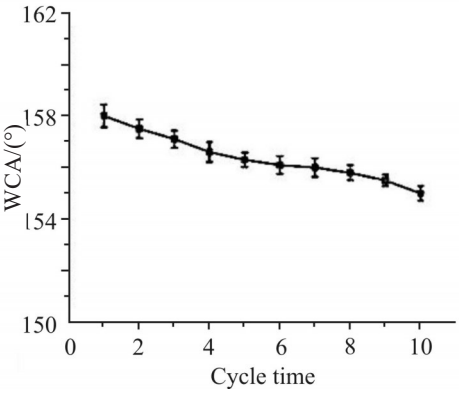


Fig. 16 Abrasion resistance of WPU/DTES-SiO_2

2.4.3 耐磨性能分析：WPU/DTES-SiO_2经过10个周期的摩擦后，表面接触角有一定程度的降低，从158°降低到154.8°。这是因为，经过砂纸的摩擦后，其表面的粗糙结构及成分遭到破坏，表面凸起的疏水粒子被部分损耗，使得疏水性能降低，但重新裸露的粒子仍能构成一定的表面粗糙度，所以仍能保持疏水状态。同时在干燥过程中，粒子表面的硅羟基与树脂进行化学反应形成化学键或者氢键作用，使得粒子牢牢嵌入树脂中，这也是涂层具有较好耐磨性的原因。

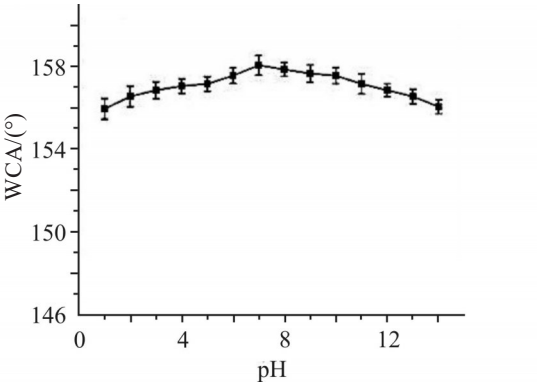


Fig. 17 Acid and alkali corrosion resistance of WPU/DTES-SiO_2

2.4.4 耐酸碱腐蚀性能分析:Fig.17为WPU/DTES-SiO_2在不同pH溶液中浸泡24 h后的表面接触角,结果变化不大,上下浮动都在0°~3°左右,且都能保持超疏水状态,说明制备的涂料有较强的耐酸碱腐蚀性能以及优异的稳定性能,具有广泛的应用前景。树脂中存在有耐腐蚀无机SiO_2粒子,并能迁移到树脂表面,起到屏蔽阻隔作用。同时,无机粒子在树脂表面形成粗糙结构,产生大量的空气空穴,形成一道保护层,使得酸性或碱性的液体难以浸润到树脂内部,从而赋予WPU/DTES-SiO_2优异的耐化学腐蚀性能。

3　结论

(1)将制备的疏水粒子DTES-SiO_2与WPU共混,得到的复配树脂具有良好的共混稳定性能,成功制备出了接触角为158°的超疏水涂层的涂料。以绿色环保的水性树脂为研究对象,通过构建粗糙表面结合低表面能修饰手段,解决水性树脂与超疏水性能之间的矛盾问题,揭示其制备、结构及性能的关联规律性。通过SEM表征,制备的超疏水涂料具有类似于"荷叶效应"的表面形貌,隆起的粒子构成"海岛结构"用来增加其表面粗糙度,同时利用AFM等表征手段,验证了超疏水性能与表面粗糙结构及表面能之间的关系;

(2)通过DSC、TGA、自清洁测试、耐磨性能测试、耐酸碱腐蚀性能测试等表征手段,显示出制备的超疏水涂料具有优异的耐高温、耐磨、耐化学腐蚀性能,同时还具有较好的自清洁效应,有望在汽车、轮船、军工、纺织、建筑、家具、水处理等领域中获得应用。

参考文献:

[1] He J, Zhao Y, Yuan M, *et al*. Fabrication of durable polytetrafluoroethylene superhydrophobic materials with recyclable and self-cleaning properties on various substrates[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2020, 17: 755-763.

[2] Ren S, Chen J, Jiang M, *et al*. The effect of drop volume on the apparent contact angle of hierarchical structured superhydrophobic surfaces[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 611: 125849.

[3] Yang H, Wang S, Wang X, *et al*. Wood-based composite phase change materials with self-cleaning superhydrophobic surface for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2020, 261: 114481.

[4] Yu X, Liu X, Shi X, *et al*. SiO_2 nanoparticle-based superhydrophobic spray and multi-functional surfaces by a facile and scalable method[J]. Ceramics International, 2019, 45: 15741-15744.

[5] Qi Y, Yang Z, Huang W, *et al*. Robust superhydrophobic surface for anti-icing and cooling performance: application of fluorine-modified TiO_2 and fumed SiO_2[J]. Applied Surface Science, 2021, 538: 148131.

[6] Liu X, Gu Y, Mi T, *et al*. Dip-coating approach to fabricate durable PDMS/STA/SiO_2 superhydrophobic polyester fabrics[J]. Coatings, 2021, 11: 326.

[7] Jiang S, Zhou S, Du B, *et al*. Preparation of superhydrophobic paper with double-size silica particles modified by amino and epoxy groups[J]. AIP Advances, 2021, 11:025127.

[8] Wang T, Yang J, Yan J, *et al*. Preparation of modified ammonium polyphosphate and its application in flame retardant air filter paper[J]. Polymer Bulletin, 2021,79:3085-3098.

[9] Gao H, Jian Y, Yan Y. The effects of bio-inspired micro/nano scale structures on anti-icing properties[J]. Soft Matter, 2021, 17: 447-466.

[10] Taskin N U, Ordu F. Effect of etching duration on roughness and wettability of different carbon steel substrates[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 257: 123746.

[11] Ansari A, Nouri N M, Sekhavat S, *et al*. A large-scale approach for superhydrophobic coating fabrication[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 2021, 235: 1109-1119.

[12] Ghosh S, Das P, Ganguly S, *et al*. 3D - enhanced, high - performing, super-hydrophobic and electromagnetic-interference shielding fabrics based on silver paint and their use in antibacterial applications[J]. ChemistrySelect, 2019, 4: 11748-11754.

[13] Yan J, Yang J, Sun L L, *et al*. Preparation, structure and application of styrene-acrylic emulsion/ modified ammonium polyphosphate in flame-retardant air filter paper[J]. Journal of Industrial Textiles, 2022,51:7223S-7238S.

[14] He J, Zhang Y, Wang J, *et al*. Eco-friendly, magnetic-driven,

superhydrophobic sponge for oil/water separation and emulsion purification[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55: 6708-6720.

[15] Ren S, Chen Y, Xu K, *et al*. Maintenance of superhydrophobic concrete for high compressive strength[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56: 4588-4598.

[16] 鄢俊. 改性二氧化硅粒子的制备及其对水性树脂的超疏水改性[D]. 广州:华南理工大学,2022.
Yan J. Preparation of modified silica particles and superhydrophobic modification of water- based resins[J]. Guangzhou: South China University of Technology,2022.

[17] Shi M, Yang J, Wang X. Preparation castor oil-modified high bio-based waterborne polyurethane and its application[J]. Journal of Polymer Research, 2021, 28: 351.

[18] Le D, Kongparakul S, Samart C, *et al*. Preparing hydrophobic nanocellulose- silica film by a facile one- pot method[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 153: 266-274.

Preparation of Hydrophobic Silica Particles for Superhydrophobic Modified Waterborne Polyurethane Resin

Xiaoqing Liu, Jin Yang

(*School of Light Industry and Engineer, National Engineering Research Center of Papermaking and Pollution Control，State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

ABSTRACT: In order to prepare the modified waterborne polyurethane resin with stable superhydrophobic properties, inspired by the “Lotus Effect” and based on the alkaline hydrolysis reaction of dodecyltriethoxysilane (DTES), a long-chain alkane structure with low surface energy was introduced on the surface of SiO_2 particles through the grafting reaction of hydroxyl groups on the surface. Thus, microcapsule coated silica particles with hydrophobic effect were prepared. To determine the preparation method and law of hydrophobic modified particles, the structures of the particles were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and other testing methods. Then aqueous polyurethane coatings with superhydrophobic properties were prepared by physical blending of self-made modified SiO_2 particles and waterborne polyurethane resin (WPU). Using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) to characterize the blending properties and heat resistance of the coatings, using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force test (AFM) to quantitatively analyze the characteristics and surface morphology of the coatings, and using water absorption capacity (WAC) to characterize super hydrophobic properties and surface energy of the waterborne coatings. The results show that the self-made hydrophobic particles migrated to the surface of the epoxy resin and formed a stably rough surface structure through chemical action and physical entangling. Combined with the low surface energy modification of the long chain alkane, the resin is superhydrophobic and the contact angle reaches 158°. Moreover, compared with pure WPU, the root mean square roughness(R_q)of the product coating increases from 7.82 nm to 101 nm, and the average roughness(R_a) increases from 6.24 nm to 77.9 nm, which greatly improves the surface roughness. By combining the water-based resin preparation with superhydrophobic properties, the water-based polyurethane with green environmental protection and self-cleaning effect was prepared. The special resin coating’s surface maintains the stability and durability of the structure in harsh environment, and shows excellent wear and chemical corrosion resistance.

Keywords: particle design; waterborne polyurethane; super hydrophobic; surface energy; microcapsule coating