

基于PP-B/EPDM热塑性硫化胶超疏水表面的构建与性能研究

张纪凯¹, 王君豪², 王兆波^{1*}

(1. 青岛科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 山东省青岛第九中学, 山东 青岛 266500)

摘要:用金相砂纸为模板, 嵌段共聚聚丙烯/三元乙丙橡胶(并用比为50/50)热塑性硫化胶(TPV)为基体, 构建模压TPV超疏水表面, 并对其超疏水性进行研究。结果表明: 模压TPV具有良好的超疏水性, 疏水层厚度约为60 μm ; W5, W7和W10砂纸模压TPV表面与水的接触角大于 150° 且滚动角小于 10° , 符合超疏水表面要求; W10砂纸模压TPV表面的超疏水性最佳; Cassie空气垫模型表明, 模压TPV表面的气-液界面的面积分数大于0.8, 具有良好的超疏水性。

关键词:嵌段共聚聚丙烯; 三元乙丙橡胶; 热塑性硫化胶; 金相砂纸; 超疏水性

中图分类号: TQ333.4; TQ334 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

超疏水表面是指材料表面与水的接触角大于 150° 且滚动角小于 10° 的表面^[1-2]。1805年T. Young^[3]对材料表面疏水性进行了开创性研究, 1936年R. N. Wenzel^[4]深入研究了材料表面粗糙度对疏水性的影响, 1944年A. B. D. Cassie等^[5]研究了气-固复合表面对疏水性的影响。在随后的半个世纪, 超疏水性的研究基本集中于理论层面。1997年W. Barthlott等^[6]提出荷叶自洁性是基于表面微尺度乳凸状的角质化蜡, 随后Lin Feng等^[7]进一步揭示了荷叶表面的微纳米结构, 并以碳纳米管阵列模仿该结构制成了超疏水表面。

研究者们已开发了多种构建超疏水表面的方法, 主要有模塑法^[8]、相分离法^[9]、电化学法^[10]、溶胶-凝胶法^[11]、刻蚀法^[12]、气相沉淀法^[13]和电纺法^[8-14]。但这些方法都存在一定局限性, 如设备昂贵、工艺复杂、制备条件苛刻、成本较高, 产品耐候和耐久性能不佳等, 不适于大范围推广。因此, 选取廉价丰富的原材料, 采用简单便捷的工艺, 制备性能稳定、成本经济的超疏水材料成为研究的重点。

热塑性硫化胶(TPV)是一种热塑性弹性体, 由完全硫化的橡胶相分散于连续的热塑性树脂相中

构成, 兼具传统橡胶的高弹性能和树脂的热塑加工性^[15-20], 且表面能较低, 适于制备超疏水材料。

本工作以金相砂纸为模板, 嵌段共聚聚丙烯(PP-B)/三元乙丙橡胶(EPDM)TPV为基体, 通过模压法在TPV上构建微米级粗糙表面, 并对其超疏水性进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

PP-B, 牌号为K8303, 乙烯基摩尔分数为0.178, 中国石化燕山石油化工股份有限公司产品; EPDM, 牌号为EP33, 日本合成橡胶公司产品; 金相砂纸, 规格为W5, W7, W10, W14, W20, W28[磨料(碳化硅)粒子粒径分别为5, 7, 10, 14, 20, 28 μm (4 000, 2 800, 1 700, 1 180, 830, 600 μm)], 上海砂轮厂股份有限公司产品。

1.2 配方

(1) EPDM母炼胶。EPDM 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1.5, 防老剂RD 1.5, 硫黄 1, 促进剂TMTD 0.5, 促进剂CZ 2。

(2) TPV。PP-B/EPDM母炼胶, 其中PP-B/EPDM并用比分别为20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40。

1.3 主要设备与仪器

X(S)K-160型双辊开炼机和50 t平板硫化机,

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2012EMM002)

作者简介: 张纪凯(1991—), 男, 山东泰安人, 青岛科技大学硕士研究生, 主要从事动态硫化热塑性硫化胶的研究。

*通信联系人

上海群翼橡塑机械有限公司产品;RM-200C型转矩流变仪,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司产品;JC2000A型静滴接触角/界面张力测量仪,上海尖端光电科技有限公司产品;JSM-6700F型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),日本电子公司产品;Oxford INCA型能量分散X射线谱(EDX)仪,英国牛津仪器公司产品。

1.4 试样制备

在室温下,将EPDM与配合剂在开炼机上混炼均匀制成EPDM母炼胶,下片。将一定量的PP-B置于170℃转矩流变仪中充分熔融塑化,加入一定量EPDM母炼胶,动态硫化8 min,下片。将PP-B/EPDM共混胶置于模具中,在平板硫化机上于180℃下预热8 min,排气6次,保压6 min,冷压8 min后取出,制得片状TPV。

将片状TPV再次置于平板硫化机的平板模具中,在180℃下预热8 min,在试样下方垫上金相砂纸,在2 MPa下保压3 min后取出,在室温下冷却5 min后撕下砂纸,得到具有粗糙表面的模压TPV。

1.5 性能测试

1.5.1 润湿性

用静滴接触角/界面张力测量仪测试TPV表面与超纯水的接触角,每个试样选取5个不同位置进行测试,取平均值,测试水量为5.0 μL。

将TPV基体从0°慢慢倾斜,水滴恰好滚动时的角度为试样的滚动角,每个试样选取3个不同位置进行测试,取平均值,测试水量为20.0 μL。

1.5.2 疏水性

A. B. D. Cassie在研究织物疏水性时,提出了Cassie空气垫模型^[5](见图1),他认为材料的超疏水表面与水接触面由两部分组成:水滴与固体表面凸起的直接接触面和水滴与空气垫的接触面。

从图1可以看出,模压TPV粗糙表面的凹槽直径较小,当水滴与模压TPV疏水表面接触时,水滴无法顺利渗入凹槽中,被截留在凹槽中的残余空气与固体表面的凸起共同组成液-固、液-气接触面,水滴与固体表面发生不连续接触导致二者粘附力很小,属于Cassie态。Cassie方程如下。

$$\cos\theta_r = f_1 \cos\theta - f_2 \quad (1)$$

式中, θ_r 和 θ 分别表示平衡状态时粗糙固体表面与水的表观接触角和平滑固体表面与水的本征接触

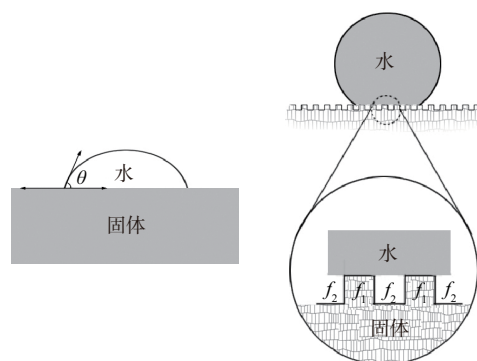


图1 Cassie空气垫模型

角; f_1 和 f_2 分别表示粗糙固体表面接触面中液-固界面和气-液界面的面积分数, $f_1 + f_2 = 1$ 。

1.5.3 微观形貌与元素分析

真空条件下在TPV表面与脆断面上喷涂一薄层铂,用FE-SEM观察形貌,用EDX仪测试试样表面元素含量。

2 结果与讨论

2.1 PP-B/EPDM并用比对片状TPV表面疏水性的影响

PP-B/EPDM并用比对片状TPV表面疏水性的影响见表1。

表1 PP-B/EPDM并用比对片状TPV表面疏水性的影响

项 目	PP-B/EPDM并用比				
	20/80	30/70	40/60	50/50	60/40
接触角/(°)	98.5	99.0	100.8	105.1	103.8
公差/(°)	±2.67	±1.67	±1.75	±1.26	±5.01

从表1可以看出:片状TPV表面与水的接触角均大于95°,表现出一定的疏水性;PP-B/EPDM并用比为50/50时,片状TPV表面与水的接触角相对较大。后续试验选取PP-B/EPDM并用比为50/50的模压TPV作为超疏水性的研究对象。

2.2 砂纸对模压TPV表面疏水性的影响

砂纸对模压TPV表面疏水性的影响见表2。

从表2可以看出:模压TPV表面与水的接触角均大于150°,疏水性良好;其中,W5,W7和W10砂纸模压TPV滚动角小于10°,符合超疏水表面要求;W10砂纸模压TPV表面与水的接触角最大,滚动角最小,疏水性最好。

从表2还可以看出:模压TPV表面的 f_1 均小于0.2;其中W10模压TPV表面的 f_1 最小, f_2 最大。根

表2 砂纸对模压TPV表面疏水性的影响

项 目	W5砂纸	W7砂纸	W10砂纸	W14砂纸	W20砂纸	W28砂纸
接触角/(°)	151.80±1.10	152.00±1.32	153.10±1.32	151.80±0.29	150.20±0.76	151.80±3.50
滚动角/(°)	7.53±0.31	4.83±0.85	3.07±0.35	10.43±1.12	10.43±1.12	10.45±2.87
f_1	0.160 7	0.158 5	0.147 6	0.160 8	0.179 1	0.160 8
f_2	0.839 3	0.841 5	0.852 4	0.839 2	0.820 9	0.839 2

据Cassie空气垫模型与公式,增大 f_2 可提高固体材料表面的超疏水性,说明W10模压TPV表面的超疏水性最好。

2.3 砂纸及其模压TPV表面的微观形态

砂纸及其模压TPV表面的FE-SEM照片见图2。
从图2可以看出:不同砂纸表面磨料粒子的尺寸存在明显差异,且磨料粒子形状不规则、分布杂乱,在砂纸表面形成了具有微米尺度的粗糙结构;砂纸模压TPV表面具有高保真度、与砂纸表面对应的粗糙结构,TPV中的树脂相在砂纸撕下时能形成柔性撕裂带,这有助于增加模压TPV表面粗糙度、提高疏水性。

从图2(a)和(b)可以看出,W5砂纸表面磨料粒子分布不均匀,部分区域缺少磨料粒子,使得W5砂纸模压TPV表面存在粗糙度较低的平坦区。

从图2(c)一(f)可以看出,与W5砂纸模压TPV表面相比,W10和W28砂纸模压TPV表面具有与砂

纸形貌互补、更精细的高保真度粗糙结构,因此其超疏水性更好。

2.4 模压前后砂纸与TPV表面元素分析

为验证模压过程中砂纸与TPV基体分离时是否有砂纸磨料粒子残留,用EDX仪在面扫描模式下对模压前后的砂纸与TPV表面进行元素分析,结果见表3。

从表3可以看出:模压后砂纸的元素与模压前砂纸一致,没有出现橡胶相中的锌和硫;模压后TPV表面也不含有砂纸中的碳化硅。这说明金相砂纸不仅具有良好的模压成型效果,且与TPV基体

表3 模压前后砂纸与TPV表面元素分析

试 样	元素质量分数×10 ²				
	锌	硫	碳	氧	硅
模压前砂纸	0	0	31.11	50.17	18.72
模压后砂纸	0	0	33.22	47.84	18.95
模压前TPV	1.84	0.72	93.08	4.35	0
模压后TPV	1.90	0.61	91.64	5.85	0

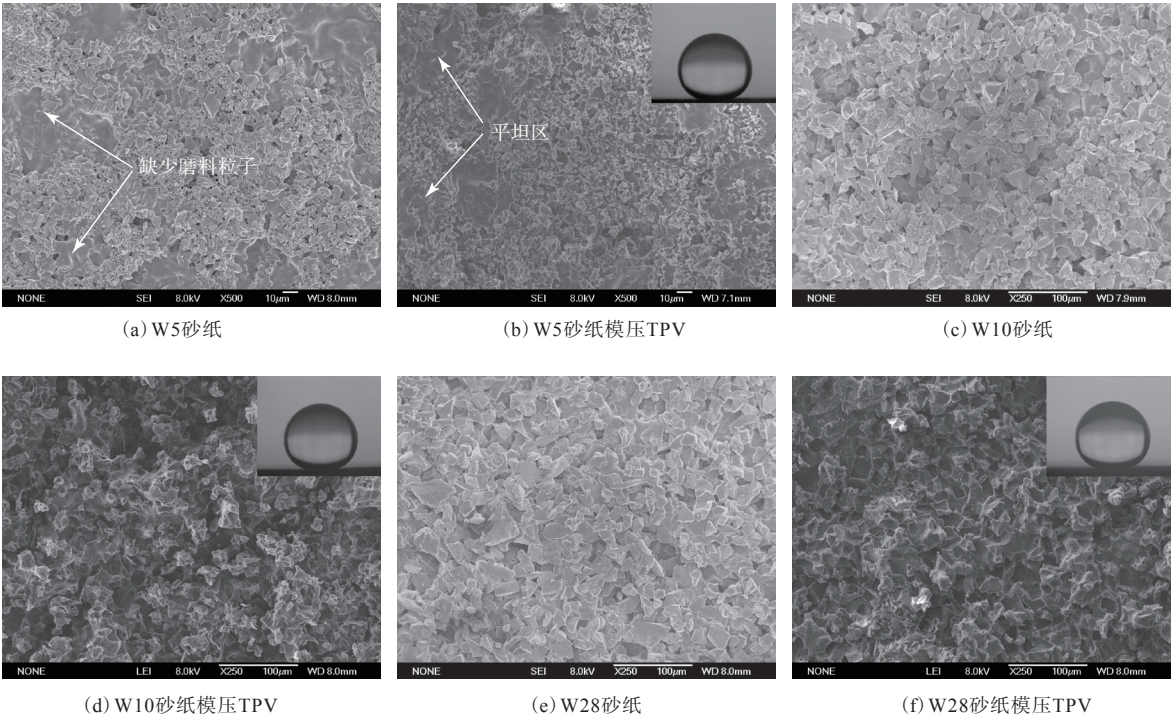


图2 砂纸及其模压TPV表面的FE-SEM照片

分离彻底,具有良好的可靠性和可重复使用性。

2.5 W10砂纸模压前后TPV表面与脆断面的微观结构

W10砂纸模压前后TPV表面与脆断面的FE-SEM照片见图3。

从图3(a)和(b)可以看出:W10砂纸模压前TPV表面较平坦,与水的接触角不大;W10砂纸模压TPV表面获得了粗糙结构,与水的接触角急剧增大。

从图3(c)可以看出:W10砂纸模压TPV表面具有微米级粗糙结构,超疏水层厚度约为60 μm ,形成了很多微小空隙, f_2 增大,使模压TPV表面具有超疏水性;超疏水层含有一些纤维状撕裂带,这是模压后砂纸与TPV分离时撕扯产生的,这些纤维状物的存在进一步提高了模压TPV表面的粗糙度,增强了疏水性。可见,采用适当的金相砂纸为模板,可使模压TPV表面获得符合Cassie空气垫模型的

超疏水微观粗糙结构。

2.6 水滴在模压TPV表面的动态粘附行为

超疏水表面不仅具有较大的接触角,同时具有较小的滚动角,而滚动角正是由材料表面的粘附力决定的。超疏水表面通常具有极低的粘附力,即不沾水现象。水滴在模压TPV表面的动态粘附行为见图4。

从图4可以看出,将水滴与模压TPV表面的超疏水层接触、挤压、提起后,水滴很容易从TPV表面脱离,这充分表明模压TPV表面的超疏水层具有极小的粘附力。这是由于模压TPV表面的粗糙结构可有效截留空气,从而降低粘附力。这也印证了表2中W14,W20和W28砂纸模压TPV表面与水的滚动角大于 10° 是因为这些砂纸的磨料粒子过于细密,使模压TPV表面凹坑较多,部分水滴易渗入,从而使粘附力增大。

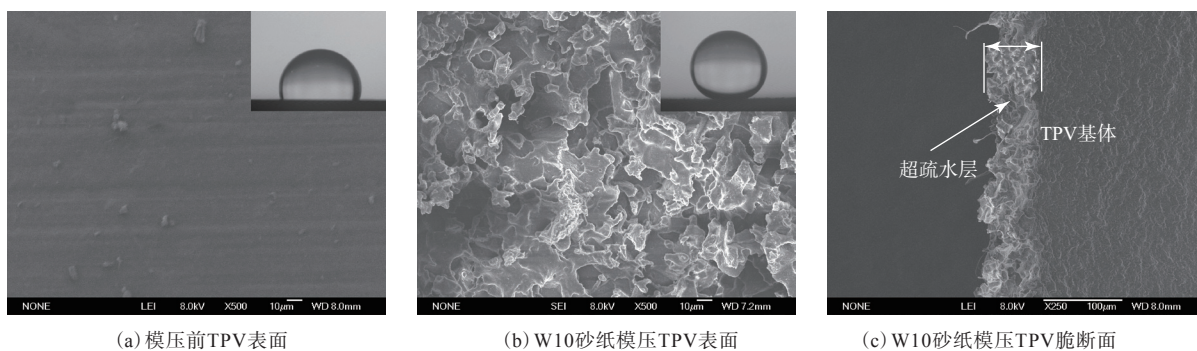


图3 W10砂纸模压前后TPV表面与脆断面的FE-SEM照片

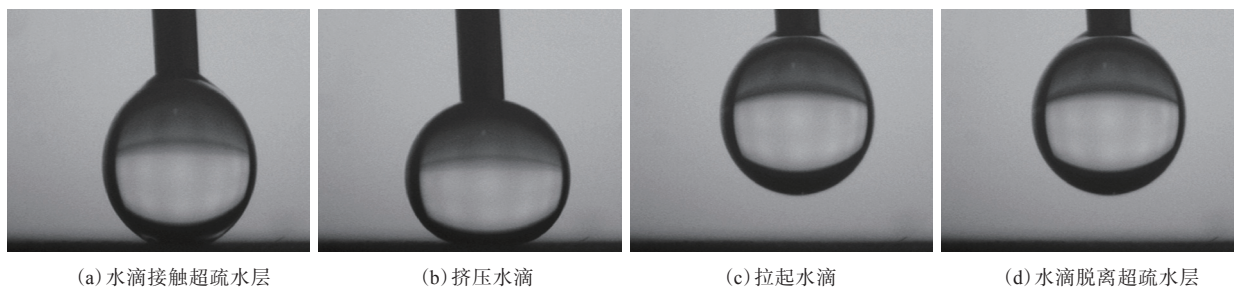


图4 水滴在模压TPV表面的动态粘附行为

3 结论

(1) 以金相砂纸为模板,采用PP-B/EPDM(并用比为50/50)的TPV为基体,通过模压法构建了具有高保真度的柔性微米级超疏水表面,疏水层厚度约为60 μm 。

(2) W5,W7和W10砂纸模压TPV表面与水的接触角均大于 150° 且滚动角小于 10° ,符合超疏水表面要求;W10砂纸模压TPV表面的疏水性最佳。

(3) 用Cassie空气垫模型对疏水性进行量化表征,模压TPV表面的 f_2 大于0.8,因此具有良好的超疏水性。

(4) 金相砂纸与TPV基体分离彻底, 具有良好的模压成型效果, 可重复使用。

参考文献:

- [1] Wang G Y, Wang H R, Guo Z G. A Robust Transparent and Anti-fingerprint Superhydrophobic Film[J]. Chemical Communications, 2013, 49 (66) : 7310–7312.
- [2] Ensikat H J, Ditsche-Kuru P, Neinhuis C, et al. Superhydrophobicity in Perfection: The Outstanding Properties of the Lotus Leaf[J]. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2011, 2 (1) : 152–161.
- [3] Young T. An Essay on the Cohesion of Fluid[J]. Philos. Tran. R. Soc. London, 1805, 95: 65–87.
- [4] Wenzel R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. Ind. Eng. Chem. 1936, 28 (8) : 988–994.
- [5] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of Porous Surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546–551.
- [6] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surface[J]. Planta, 1997, 202 (1) : 1–8.
- [7] Lin Feng, Li Shuhong, Li Huanjun, et al. Super-hydrophobic Surfaces: From Nature to Artificial[J]. Adv. Mater. 2002, 14 (24) : 1857–1860.
- [8] Manhui Sun, Chunxiong Luo, Luping Xu, et al. Artificial Lotus Leaf by Nanocasting[J]. Langmuir, 2005, 21 (19) : 8978–8981.
- [9] Ning Zhao, Qiongdan Xie, Lihui Weng, et al. Superhydrophobic Surface from Vapor-induced Phase Separation of Copolymer Micellar Solution[J]. Macromolecules, 2005, 38 (22) : 8996–8999.
- [10] Mei Li, Jin Zhai, Huan Liu, et al. Electrochemical Deposition of Conductive Superhydrophobic Zinc Oxide Thin Films[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107 (37) : 9954–9957.
- [11] 胡小娟, 刘岚, 罗远芳, 等. 溶胶-凝胶法制备超疏水PMHS-SiO₂涂膜[J]. 材料研究学报, 2010, 24 (3) : 266–272.
- [12] Baitai Qian, Ziqiu Shen. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation-selective Chemical Etching on Aluminum, Copper, and Zinc Substrates[J]. Langmuir, 2005, 21 (20) : 9007–9009.
- [13] Woodward I, Schofield W C E, Roucoules V, et al. Super-hydrophobic Surfaces Produced by Plasma Fluorination of Polybutadiene Films[J]. Langmuir, 2003, 19 (8) : 3432–3438.
- [14] Minglin M A, Randal M Hill, Joseph L Lowery, et al. Electrospun Poly-(Styrene-block-Dimethylsiloxane) Block Copolymer Fibers Exhibiting Superhydrophobicity[J]. Langmuir, 2005, 21 (12) : 5549–5554.
- [15] 赵洪玲, 王兆波, 程相坤, 等. SBR/HIPS TPV的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2009, 56 (10) : 593–597.
- [16] 于文娟, 张艺馨, 王兆波. BR/EVA TPV的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2011, 58 (9) : 535–538.
- [17] 魏东亚, 赵静, 杜芳林, 等. 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物/丁腈橡胶热塑性硫化胶的相容及Mullins效应研究[J]. 橡胶工业, 2015, 62 (5) : 267–272.
- [18] 张鹏, 徐萌萌, 宗成中. 三元乙丙橡胶/聚1-丁烯热塑性硫化胶的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63 (1) : 18–21.
- [19] 魏东亚, 何宁, 王兆波. ABS/NBR热塑性硫化胶压缩Mullins效应及其可逆恢复的研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63 (11) : 655–660.
- [20] 赵静, 何宁, 王兆波. 增容高抗冲聚苯乙烯/高乙烯基聚丁二烯橡胶热塑性硫化胶的形态演变及增容机制. 橡胶工业, 2017, 64 (2) : 74–78.

收稿日期: 2017-08-16

Construction and Properties of Superhydrophobic Surfaces Based on PP-B/EPDM Thermoplastic Vulcanizate

ZHANG Jikai¹, WANG Junhao², WANG Zhaobo¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Qingdao No.9 Middle School, Shandong Province, Qingdao 266500, China)

Abstract: Superhydrophobic surfaces on molded TPV were constructed by using polypropylene block copolymer/ethylene propylene diene monomer (blending ratio was 50/50) thermoplastic vulcanizate (TPV) as base material and metallographic sandpaper as molding template, and superhydrophobicity of the molded TPV was studied. The results showed that, molded TPV had good superhydrophobicity and the thickness of superhydrophobic layer was about 60 μm . The contact angles with water of TPV surface molded by W5, W7 and W10 type sandpapers were more than 150° and the rolling angles were less than 10°, which met the requirement of superhydrophobic surface. The TPV surface molded by W10 type sandpaper had the best hydrophobicity. Cassie air cushion mat mode showed that molded TPV surface on which the area fraction of gas-liquid interface was more than 0.8 had good superhydrophobicity.

Key words: polypropylene block copolymer; ethylene propylene diene monomer; thermoplastic vulcanizate; metallographic sandpaper; superhydrophobicity