

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20180124002

## 腰果酚型聚苯并噁嗪基超疏水涂层的制备及其性能

张 鹤, 陆 馨, 姚红杰, 周长路, 辛 忠

(华东理工大学化工学院, 上海市多相结构材料化学工程重点实验室, 上海 200237)

**摘 要:** 首先合成了腰果酚型苯并噁嗪单体(C-a), 然后采用旋涂和热固化的方法制备了腰果酚型聚苯并噁嗪/SiO<sub>2</sub> (PC-a/SiO<sub>2</sub>)超疏水涂层。通过傅里叶红外光谱(FT-IR)及核磁共振(NMR)等测试手段对单体结构进行了表征, 并对 PC-a/SiO<sub>2</sub> 涂层的超疏水性能进行了研究。结果表明, 通过调控 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的掺杂量, 可制备水接触角为(166±4)°, 滚动角为 6°的“荷叶效应”型超疏水涂层和水接触角为(151±3)°的“玫瑰花效应”型超疏水涂层。该超疏水 PC-a/SiO<sub>2</sub> 涂层具有良好的热稳定性和抗紫外性能。

**关键词:** 聚苯并噁嗪; 超疏水; 耐高温; 抗紫外

**中图分类号:** TQ633

**文献标志码:** A

## Preparation and Properties of Superhydrophobic Coatings Based on Cardanol Polybenzoxazine

ZHANG He, LU Xin, YAO Hong-jie, ZHOU Chang-lu, XIN Zhong

(Shanghai Key Laboratory of Multiphase Structural Materials Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Herein, cardanol-based benzoxazine (C-a) was synthesized from cardanol, paraformaldehyde and aniline and then superhydrophobic coating combined with cardanol-based polybenzoxazine and silica nanoparticles (SiO<sub>2</sub> NPs) was produced through spinning coating technique and thermal curing method. The chemical structure of C-a benzoxazine monomer was characterized by Fourier Transform Infra-red (FT-IR) spectra and Nuclear Magnetic Resonance (NMR). Then, the polybenzoxazine coating (PC-a) was fabricated through thermal curing method and surface free energy of PC-a coating was 22.5 mJ/m<sup>2</sup> after thermal curing at 200 °C for 1 h. The wettability properties of PC-a/SiO<sub>2</sub> coating were characterized by Optical Contact Angle Meter (OCA). As a result, the water contact angle of pure PC-a coating was (104±2)°, showing a hydrophobic property. By incorporating different contents of SiO<sub>2</sub> NPs, a “lotus effect” superhydrophobic PC-a/SiO<sub>2</sub> coating with water contact angle of (166±4)° and water sliding angle of 6° and a “petal effect” superhydrophobic PC-a/SiO<sub>2</sub> coating with water contact angle of (151±3)° could be both developed. After thermal treatment at 200 °C for 1 h, the water contact angle and sliding angle of PC-a/SiO<sub>2</sub> 70 coating were (163±4)° and 7°, respectively. Therefore, the superhydrophobic PC-a/SiO<sub>2</sub> 70 coating could keep its stable superhydrophobicity with a wide range temperature. Moreover, the as-prepared hydrophobic PC-a coating still had hydrophobicity with a water contact angle of (97±1)° and

收稿日期: 2018-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(21776091, 21776080, 21506062), 中央高校基本科研业务费(22A1817025)

作者简介: 张 鹤(1993-), 女, 河南商丘人, 硕士生, 主要研究方向为功能材料。E-mail: ecustzh@163.com

通信联系人: 辛 忠, E-mail: xzh@ecust.edu.cn

superhydrophobic PC-a/SiO<sub>2</sub> 70 coating could both keep stable after UV exposure for 8 h. So the hydrophobic PC-a coating and superhydrophobic PC-a/SiO<sub>2</sub> 70 coating both had UV resistant properties. In conclusion, this superhydrophobic coating based on cardanol polybenzoxazine shows excellent thermal stability and UV resistant property, which has application prospect in the fields of oil-water separation and anti-corrosion coating.

**Key words:** polybenzoxazine; superhydrophobic; thermal stability; UV resistance

超疏水涂层可以应用在自清洁涂层、防腐蚀、油水分离等领域<sup>[1-3]</sup>。超疏水涂层的构筑需要两个重要条件:低表面能化学物质的表面修饰和表面粗糙结构。作为一种无氟的新型低表面能疏水材料,聚苯并噁嗪具有分子设计灵活、耐高温性能优异、固化过程不释放副产物、固化时不需要强碱催化、收缩率小等优点<sup>[4-6]</sup>。基于聚苯并噁嗪制备的超疏水涂层已有报道,Advincula等<sup>[7]</sup>通过喷涂的方法制备橡胶改性的聚苯并噁嗪/SiO<sub>2</sub>涂层,此涂层具有“玫瑰花效应”型超疏水和超亲油性质,可达到油水分离和抗冰的目的。Liu等<sup>[8]</sup>采用硅烷化聚苯并噁嗪成功制备了“玫瑰花效应”型超疏水涂层,此涂层还具有抗紫外特性。

随着全球石化资源的日益减少,可再生能源和绿色能源受到广泛关注。苯并噁嗪单体的合成原料包括醛类、伯胺类和酚类化合物,苯并噁嗪单体的分子结构设计可通过采用不同分子结构的合成原料实现。目前,已有报道使用可再生的酚类化合物,例如:腰果酚、丁子香酚、愈创木酚、漆酚等来制备“绿色”苯并噁嗪<sup>[9-12]</sup>。腰果酚是经腰果壳油脱羧处理后得到的天然可再生资源,具有生物降解性和较低的成本。2016年,腰果壳液作为腰果的主要副产品产量高达约1 000 Mkg。腰果酚不仅化学性质活泼可发生聚合、羟醛缩合、酯化、氧化、氢化等反应,而且其C<sub>15</sub>长链结构使其具有良好的柔韧性和优异的憎水性。顾宜等<sup>[13]</sup>合成了腰果酚型苯并噁嗪,并对其固化特性进行了研究。Matjaz等<sup>[14]</sup>合成了腰果酚型苯并噁嗪,并对其固化动力学、热性能和力学性能进行了研究。目前,基于腰果酚型聚苯并噁嗪制备超疏水涂层的研究尚鲜有报道。

本文采用腰果酚、苯胺、多聚甲醛合成了生物基腰果酚型苯并噁嗪单体(C-a),同时采用旋涂方法和热固化的方法制备了超疏水聚苯并噁嗪(PC-a)/SiO<sub>2</sub>(PC-a/SiO<sub>2</sub>)涂层,通过调控SiO<sub>2</sub>含量可以得到不同黏附类型的超疏水涂层,该超疏水涂层具有良好的热稳定性和抗紫外光性能,为生物基聚苯并噁嗪材料的实际应用提供了理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

腰果酚:工业级,上海物竞化工有限公司;多聚甲醛、苯胺、氯仿、乙醇、丙酮、无水硫酸钠、氢氧化钠、四氢呋喃、正己烷:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

### 1.2 实验过程

1.2.1 单体C-a的合成 首先将多聚甲醛和苯胺溶于氯仿加入500 mL三口瓶中,再将腰果酚加入烧瓶,升温至65℃,反应15 h。反应产物用碱液萃取水洗至中性,分离有机相。再用无水硫酸钠干燥过夜,抽滤后去除氯仿溶剂,即可得到红棕液体状的C-a单体,收率为68.6%。图1是C-a的化学合成方程式。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 4.6(Ar-CH<sub>2</sub>-N), 5.3(O-CH<sub>2</sub>-N), 6.5~7.3(Ph-H), 0.5~3.0(R-CH<sub>2</sub>-), 5.0和5.4(R-CH=CH-)。

1.2.2 超疏水PC-a/SiO<sub>2</sub>涂层的制备 首先,称取0.5 g的C-a,配制 $w(\text{C-a})=10\%$ 的四氢呋喃(THF)溶液,将一定质量的SiO<sub>2</sub>纳米粒子分散到该溶液中,超声2 h得到均匀分散的C-a/SiO<sub>2</sub>纳米粒子混合溶液。采用旋涂法将该混合溶液涂覆在干净的玻璃基底上,旋涂速率为1 500 r/min,旋涂时间为40 s。然后,将其在60℃真空干燥箱中干燥1 h,再将其置于200℃老化箱中固化1 h,即制得PC-a/SiO<sub>2</sub>涂层。样品标记为PC-a/SiO<sub>2</sub><sub>x</sub>,其中 $x=[m(\text{SiO}_2):m(\text{C-a})]\times 100\%$ 。不掺杂SiO<sub>2</sub>纳米粒子的PC-a涂层作为空白对照。

1.2.3 仪器与表征 核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)仪:德国Bruker公司AVANCE III型,400 MHz,氘代氯仿作为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标;傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪:美国Nicolet公司iS10型,扫描次

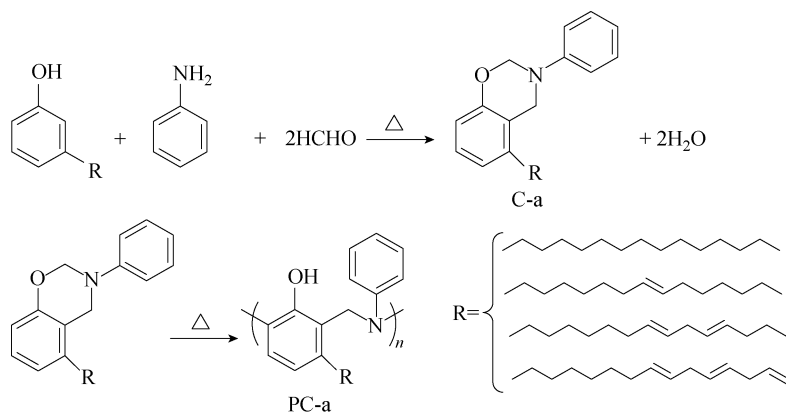


图 1 C-a 和 PC-a 的化学合成方程式

Fig. 1 Synthesis routes of C-a and PC-a

数 32 次,分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ ;场发射扫描电子显微镜:美国 FEI 公司 Nova SEM 450 型,样品喷金时间为 60 s,喷金电流为 20 mA,场发射加速电压为 3 kV;接触角测试仪:德国 Dataphysics 公司 OCA20 型,水静态接触角的测试在室温下以座滴法进行,水滴体积为  $4\text{ }\mu\text{L}$ ;水滚动角的测试在室温下以座滴法进行,水滴体积为  $10\text{ }\mu\text{L}$ 。每个试样选取 5-6 个点进行测试,取平均值。

1.2.4 热稳定性测试 将涂覆 PC-a/ $\text{SiO}_2$  涂层的玻璃基底分别放置在 25、50、100、150、200  $^\circ\text{C}$  下 1 h 后,测试其静态水接触角。

1.2.5 抗紫外光照性能测试 将涂覆 PC-a 和 PC-a/ $\text{SiO}_2$  70 涂层的玻璃基底在 365 nm 的紫外光下分别照射 2、4、6、8 h 后,测试其水静态接触角和滚动角,紫外光源是 250 W 汞灯,测试温度为  $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ ,湿度为  $(60\pm 2)\%$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PC-a 红外光谱表征

图 2 为 C-a 和 PC-a 的 FT-IR 曲线。由单体 C-a 的 FT-IR 曲线可见, $752\text{ cm}^{-1}$  处为 C-a 的脂肪族侧链中的 C—C 振动吸收峰, $961\text{ cm}^{-1}$  处为噁嗪环的特征峰, $1031\text{ cm}^{-1}$  处为 Ar—O—C 的对称伸缩振动吸收峰, $1257\text{ cm}^{-1}$  处为 Ar—O—C 的反对称伸缩振动吸收峰, $1620\text{ cm}^{-1}$  处对应 C-a 中的 C=C 双键振动吸收峰。由单体 C-a 在 120、140、160、180、200  $^\circ\text{C}$  下分别固化 1 h 后的红外谱图可以看到: $961\text{ cm}^{-1}$  处峰强随着固化温度的升高不断减弱,在固化温度为 180  $^\circ\text{C}$  时减弱明显; $1031\text{ cm}^{-1}$  和  $1257\text{ cm}^{-1}$  处的 C—O—C 对称和反对称伸缩振动峰也随着固化温度的升高明显减弱,说明 C-a 的确已经发生了部分开环聚合;在于 200  $^\circ\text{C}$  时  $961\text{ cm}^{-1}$  处的峰趋向消失, $1031\text{ cm}^{-1}$  和  $1257\text{ cm}^{-1}$  处的峰也趋向消失,说明此时 C-a 趋于完全开环聚合。

### 2.2 PC-a/ $\text{SiO}_2$ 涂层的表面性能

PC-a/ $\text{SiO}_2$  涂层水接触角与  $x$  之间的关系如图 3 所示。当  $x=0$  时,涂层的水接触角为  $(104\pm 2)^\circ$ ,具有疏水性。随着  $x$  的增加,PC-a/ $\text{SiO}_2$  涂层的水接触角呈现先增大后减小的趋势。当  $x$  为 70% 时,水接触角最大为  $(166\pm 4)^\circ$ 。当  $x$  为 30%~80% 时,PC-a/ $\text{SiO}_2$  涂层的水接触角均大于  $150^\circ$ ,具有超疏水性能。

表 1 为 PC-a/ $\text{SiO}_2$  涂层的水静态接触角和水滚动角数据。将  $10\text{ }\mu\text{L}$  的水滴滴在 PC-a/ $\text{SiO}_2$  30 涂层表

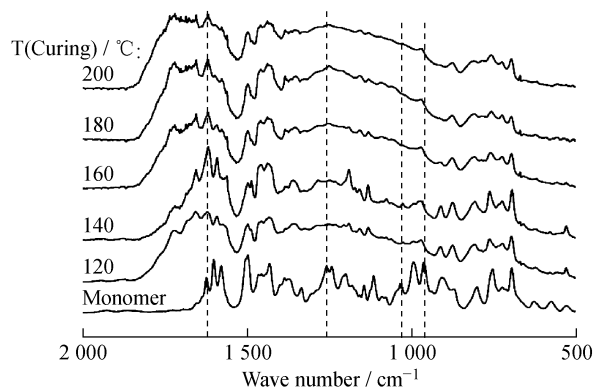


图 2 C-a 和 PC-a 的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of C-a and PC-a

面,当涂层由水平旋转至  $90^\circ$  和  $180^\circ$  时水滴均不会滚落,水滴与涂层表面之间的黏附力放大,具有“玫瑰花效应”的超疏水特性。而 PC-a/ $\text{SiO}_2$  70 涂层的水滚动角最小为  $(6 \pm 1)^\circ$ 。当  $x = 60\% \sim 80\%$  时,PC-a/ $\text{SiO}_2$  涂层的水滚动角均小于  $10^\circ$ ,是具有“荷叶效应”的超疏水涂层。结果表明,水接触角最大  $(166 \pm 4)^\circ$  的 PC-a/ $\text{SiO}_2$  70 涂层具有最小的水滚动角  $(6 \pm 1)^\circ$ 。

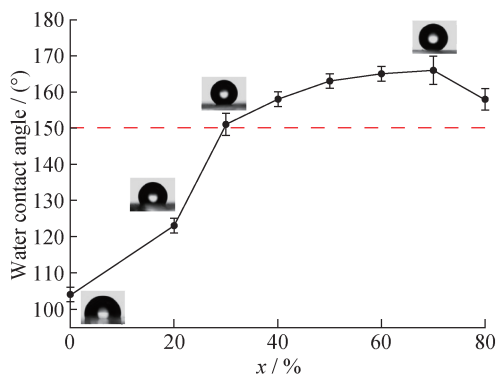


图 3 PC-a/ $\text{SiO}_2$  涂层的水接触角与  $x$  关系曲线

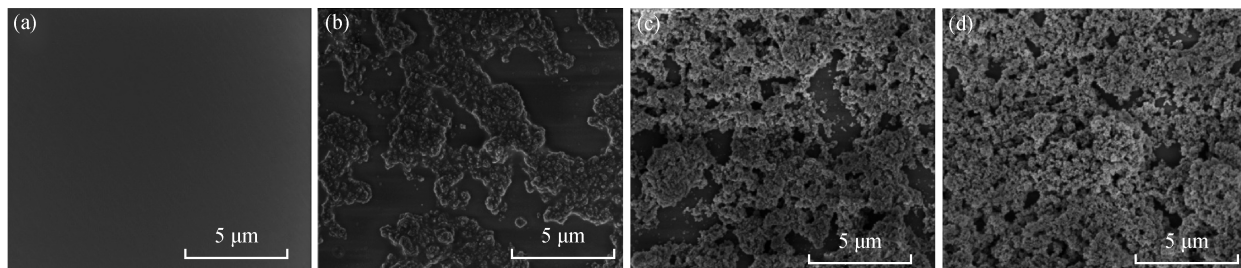
Fig. 3 Water contact angles of PC-a/ $\text{SiO}_2$  coatings vs  $x$

表 1 PC-a/ $\text{SiO}_2$  涂层的水静态接触角和水滚动角

Table 1 Water contact angles and sliding angles of PC-a/ $\text{SiO}_2$  coatings

Sample	Water contact angle/ $^\circ$	Water sliding angle/ $^\circ$
PC-a	$104 \pm 2$	—
PC-a/ $\text{SiO}_2$ 20	$123 \pm 2$	—
PC-a/ $\text{SiO}_2$ 30	$151 \pm 3$	—
PC-a/ $\text{SiO}_2$ 40	$158 \pm 2$	$20 \pm 3$
PC-a/ $\text{SiO}_2$ 50	$163 \pm 2$	$15 \pm 3$
PC-a/ $\text{SiO}_2$ 60	$165 \pm 2$	$7 \pm 1$
PC-a/ $\text{SiO}_2$ 70	$166 \pm 4$	$6 \pm 1$
PC-a/ $\text{SiO}_2$ 80	$158 \pm 3$	$8 \pm 1$

图 4 为 PC-a 涂层和 PC-a/ $\text{SiO}_2$  涂层的 SEM 照片。相对 PC-a 涂层表面,PC-a/ $\text{SiO}_2$  20 涂层的表面出现粗糙结构,相应地水接触角从  $(104 \pm 2)^\circ$  增加到  $(123 \pm 2)^\circ$ ,由于其微米粗糙结构之间有很多表面空隙,水滴一接触涂层表面就浸入空隙中,仍只具有疏水性能。与 PC-a/ $\text{SiO}_2$  20 涂层相比 PC-a/ $\text{SiO}_2$  30 涂层表面粗糙结构之间的空隙明显减少,由于  $\text{SiO}_2$  纳米粒子用量的增加使之产生了团聚,表面粗糙度增大,在水滴和粗糙结构之间存在截留空气,水滴不能完全润湿粗糙的涂层表面,宏观上开始呈现超疏水性能。具有“玫瑰花效应”的超疏水 PC-a/ $\text{SiO}_2$  30 涂层, $\text{SiO}_2$  纳米粒子的用量相对较少,水滴可能渗进 PC-a/ $\text{SiO}_2$  30 涂层的微米结构之间,但并没有完全浸湿纳米结构,便有空气“存储”在内,当涂层翻转甚至倒置时这些空气囊会产生负压从而对水滴产生一定的“吸引力”,使此涂层具有高黏附型超疏水性能<sup>[8,15-16]</sup>。“荷叶效应”型的超疏水 PC-a/ $\text{SiO}_2$  70 涂层, $\text{SiO}_2$  纳米粒子的用量相对较多,表面形成相对小且窄的沟壑,水滴难以浸润涂层,所以水滴在此涂层表面容易滚动,呈现低黏附型超疏水性能<sup>[17]</sup>。



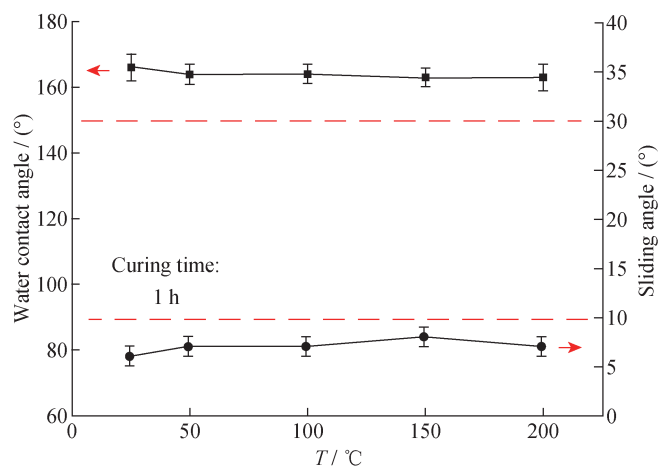
a—PC-a; b—PC-a/ $\text{SiO}_2$  20; c—PC-a/ $\text{SiO}_2$  30; d—PC-a/ $\text{SiO}_2$  70

图 4 PC-a 与 PC-a/ $\text{SiO}_2$  涂层的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of PC-a and PC-a/ $\text{SiO}_2$  coatings

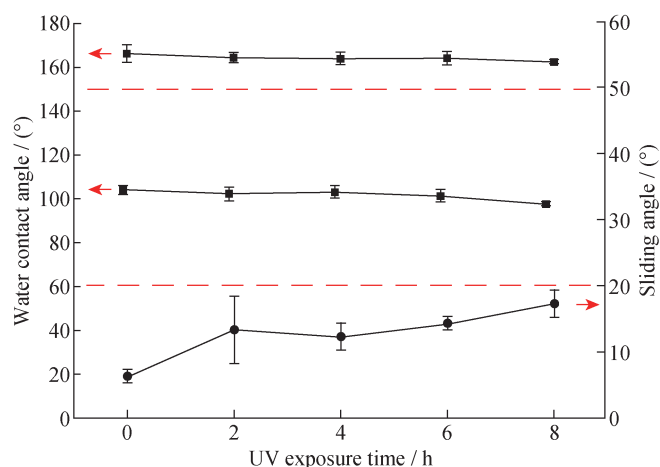
### 2.3 PC-a/ $\text{SiO}_2$ 70 涂层的热稳定性

图 5 是 PC-a/ $\text{SiO}_2$  70 涂层的水静态接触角和滚动角与热处理温度之间的关系曲线。PC-a/ $\text{SiO}_2$  70 涂层在  $200^\circ\text{C}$  放置 1 h 后仍能保持超疏水的性能,与水接触角为  $(163 \pm 4)^\circ$ ,水滚动角为  $(7 \pm 1)^\circ$ 。在  $25 \sim 200^\circ\text{C}$  热处理 1 h 后的 PC-a/ $\text{SiO}_2$  70 涂层,水接触角均大于  $150^\circ$ ,水滚动角均小于  $10^\circ$ ,涂层的润湿性能在该温度范围均能保持稳定,具有实际应用价值。

图 5 PC-a/SiO<sub>2</sub> 70 涂层不同温度下的水接触角和水滚动角Fig. 5 Water contact angles and sliding angles of PC-a/SiO<sub>2</sub> 70 coatings

## 2.4 PC-a/SiO<sub>2</sub> 70 涂层的抗紫外光性能

图 6 为 PC-a 涂层和 PC-a/SiO<sub>2</sub> 70 涂层的水接触角和滚动角随紫外光照射时间变化的曲线。紫外光照前后, PC-a 涂层的水接触角分别为  $(104 \pm 2)^\circ$ 、 $(97 \pm 1)^\circ$ , 紫外光照 8 h 后的 PC-a 涂层的水接触角略有下降。PC-a/SiO<sub>2</sub> 70 涂层紫外光照 8 h 后, 静态水接触角为  $(162 \pm 2)^\circ$ , 水滚动角略有上升, 达到  $(17 \pm 2)^\circ$ , PC-a/SiO<sub>2</sub> 70 涂层具有良好的抗紫外性能。

图 6 在不同紫外光照时间下 PC-a 涂层和 PC-a/SiO<sub>2</sub> 70 涂层的水接触角和水滚动角Fig. 6 Water contact angles and sliding angles of PC-a/SiO<sub>2</sub> 70 coatings and PC-a coatings vs UV exposure time

## 3 结 论

- (1) 采用腰果酚、多聚甲醛和苯胺合成腰果酚型苯并噁嗪单体 (C-a), 采用旋涂和热固化法成功制备了掺杂 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的聚苯并噁嗪涂层。
- (2) 通过调控纳米粒子 SiO<sub>2</sub> 用量, 可以制备出“玫瑰花效应”和“荷叶效应”型超疏水涂层。
- (3) 超疏水 PC-a/SiO<sub>2</sub> 70 涂层具有良好的抗紫外光性能和热稳定性能。

## 参考文献:

- [1] ZHANG W, LU X, XIN Z, *et al.* Development of a superhydrophobic polybenzoxazine surface with self-cleaning and

- reversible water adhesion properties[J]. RSC Advances, 2016, 6(108): 106054-106063.
- [2] ZHANG W F, LU X, XIN Z, *et al.* A self-cleaning polybenzoxazine/TiO<sub>2</sub> surface with superhydrophobicity and superoleophilicity for oil/water separation[J]. Nanoscale, 2015, 7(46): 19476-19483.
- [3] 张雪英, 陆馨, 张芮, 等. 二胺型聚苯并噁嗪涂层在低碳钢表面的防腐蚀性能[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2017, 43(5): 614-619.
- [4] 周长路, 辛忠. 聚苯并噁嗪功能表面的构筑、性能与应用[J]. 化学进展, 2018(1): 1-15.
- [5] ISHIDA H, LOW H Y. A study on the volumetric expansion of benzoxazine-based phenolic resin[J]. Macromolecules, 1997, 30(4): 1099-1106.
- [6] KIM H, BRUNOVSKA Z, ISHIDA H. Dynamic mechanical analysis on highly thermally stable polybenzoxazines with an acetylene functional group[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73: 857-862.
- [7] CALDONA E B, de LEON A C C, THOMA P G, *et al.* Superhydrophobic rubber-modified polybenzoxazine/SiO<sub>2</sub> nanocomposite coating with anticorrosion, anti-ice, and superoleophilicity properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(6): 1485-1497.
- [8] LIU J, LU X, XIN Z, *et al.* Preparation and surface properties of transparent UV-resistant “petal effect” superhydrophobic surface based on polybenzoxazine[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 1137-1142.
- [9] CHIOU K, ISHIDA H. Incorporation of natural renewable components and waste byproducts to benzoxazine based high performance materials[J]. Current Organic Chemistry, 2013, 17(9): 913-925.
- [10] SINI N K, BIJWE J, VARMA I K. Renewable benzoxazine monomer from vanillin: Synthesis, characterization, and studies on curing behavior[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2014, 52(1): 7-11.
- [11] THIRUKUMARAN P, SHAKILA A, MUTHUSAMY S. Synthesis and characterization of novel bio-based benzoxazines from eugenol[J]. RSC Advances, 2014, 4(4): 7959-7966.
- [12] WANG C, SUN J, LIU X, *et al.* Synthesis and copolymerization of fully bio-based benzoxazines from guaiacol, furfurylamine and stearylamine[J]. Green Chemistry, 2012, 14(10): 2799-2806.
- [13] 张程夕, 凌鸿, 顾宜. 腰果酚型苯并噁嗪的固化特性[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(5): 92-95.
- [14] AMBROZIC R, SEBENIK U, KRAJNC M. Synthesis, curing kinetics, thermal and mechanical behavior of novel cardanol-based benzoxazines[J]. Polymer, 2015, 76: 203-212.
- [15] FENG L, ZHANG Y, XI J, *et al.* Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force[J]. Langmuir, 2008, 24(8): 4114-4119.
- [16] 邱宇辰, 刘克松, 江雷. 花生叶表面的高粘附超疏水特性研究及其仿生制备[J]. 中国科学(化学), 2011(2): 403-408.
- [17] WANG G, GUO Z, LIU W. Interfacial effects of superhydrophobic plant surfaces: A review[J]. Journal of Bionic Engineering, 2014, 11(3): 325-345.