

一种多尺度仿生超疏水表面制备

栗常红 肖 怡 崔 喆 刘承果 王庆军 陈庆民*

(南京大学化学化工学院, 高分子科学与工程系, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: 多尺度; 超疏水; 仿生; 纳米二氧化硅

中图分类号: O614.3⁺; O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0785-04

A Simple Way to Fabricate Multi-Dimension Bionic Super-hydrophobic Surface

SU Chang-Hong XIAO Yi CUI Zhe LIU Cheng-Guo WANG Qing-Jun CHEN Qing-Min*

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Department of Polymer Science and Engineering,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: A multi-dimension bionic super-hydrophobic surface was prepared by embedding nano-silica on the sandblasted aluminum surface. After surface modification by perfluoroalkyltriethoxysilane, the surface shows the similar capability and structure of lotus leaves. the super-hydrophobic surface shows static contact angle as high as 173° and tilt angle as low as 2.5° for 6.5 μ L water droplet.

Key words: multi-dimension; super-hydrophobic; bionic; nano-silica

0 引 言

具有自清洁功能的防污表面在日常生活与工业中有广泛的应用前景。植物叶如荷叶、水稻叶表面具有自清洁效果已引起人们极大的兴趣^[1]。研究表明荷叶表面的超疏水性能来自于两个原因: 荷叶表面的蜡状物和表面的特殊结构。荷叶表面有序分布有平均直径为 5~9 μ m 的乳突, 并且每个乳突表面分布有直径 124 nm 的绒毛, 荷叶表面的特殊的微—纳米的多尺度结构和低表面能的蜡质物使得荷叶水接触角达到 160°, 其倾角只有 2°。目前制备类荷叶表面的方法有: 相分离或自组装机法^[2,3]、化学沉积或电沉积法^[4,5]、溶胶-凝胶法^[6,7]、电纺丝法^[8,9]、碳纳米管法^[10,11]等。以上方法可得到粗糙表面, 通过低表面能物质表面修饰后得到超疏水表面。纳米二氧化硅是

一种大规模生产的纳米填料, 在塑料、橡胶制品中广泛应用于提高机械性能。本文通过传统的机械处理和分散纳米二氧化硅的方法在金属表面制备具有微-纳米二级结构的类荷叶的超疏水表面。

1 实验部分

1.1 原料与药品

纳米气相二氧化硅(直径为 10~20 nm, 由德国 Cabot 公司提供); γ -丙胺基二甲氧基甲基硅烷(偶联剂 YDH-660, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 南京裕德恒偶联剂厂提供); 1H, 1H, 2H, 2H-全氟烷基三乙氧基硅烷($(\text{PFO}, \text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3, n=6, 7, 8)$ Fluorochem 公司提供); 双酚 A 环氧 E-44 环氧树脂(无锡树脂厂提供); 2,5-二甲硫基-3-甲基对苯二胺(E-300, 美国 Albemarle 公司提供); 无水乙醇(A.R.

收稿日期: 2006-02-23。收修改稿日期: 2006-04-10。

*通讯联系人。E-mail: Chenqm@nju.edu.cn; Tel: (025)-83593048

第一作者: 栗常红, 男, 33 岁, 博士研究生; 研究方向: 超疏水表面。

级,国药基团化学试剂公司);丙酮(A.R.级,国药基团化学试剂公司);2,4,6-三(二甲胺基,甲基)-苯酚(DMP-300,促进剂,南洋化工厂)。

1.2 实验步骤

1.2.1 表面微米级构造的制备

将 20 mm × 20 mm 的铝片进行干法喷砂粗糙化处理,所用砂丸为 120 目棕刚玉,气压为 0.8 MPa,时间为 30 s。将粗糙化处理后的铝片置于蒸馏水中超声清洗 30 min,室温下干燥。

1.2.2 纳米二氧化硅分散和环氧树脂溶液配制

称取纳米气相二氧化硅 1.0 g 置于三角烧瓶,量取 100 mL 无水乙醇与 1 g 纳米气相二氧化硅混合后滴加 0.5 g 偶联剂 YDH-660,然后进行超声分散 1 h 后搅拌 3 h,其中纳米二氧化硅表面的羟基与 YDH-660 分子的甲氧基发生脱水缩合反应,从而分散于乙醇溶剂中。将二氧化硅分散液稀释成二氧化硅浓度为:5 g·L⁻¹、2.5 g·L⁻¹、1.0 g·L⁻¹、0.5 g·L⁻¹、0.1 g·L⁻¹ 的二氧化硅分散液。称取 5 g 环氧树脂 E-44 与 1.0 g E-300 固化剂及 0.1 g DMP-300 促进剂溶于 50 g 丙酮配制成环氧树脂溶液。

1.2.3 表面纳米级构造的制备

将环氧树脂溶液滴涂在粗糙化的铝片上,室温下干燥 30 min,将不同浓度的二氧化硅分散液滴涂在涂有环氧树脂的铝片上,置于 100 °C 烘箱中 5 h 进行固化,其中 YDH-660 分子的胺基可与环氧基反应,环氧树脂中的羟基又可与硅甲氧基脱水缩合生成交联结构。以同样的方法在载玻片上滴涂环氧树脂溶液后植入浓度为 10.0 g·L⁻¹ 纳米二氧化硅用来作对比试验。

1.2.4 表面修饰

将质量浓度为 0.5% 的 PFO 乙醇溶液滴涂在铝片表面,置于 100 °C 烘箱中 5 h。

1.2.5 表征

用扫描电镜(LEO1530VP, Germany)对铝片表面的形貌进行表征,并在室温下用接触角仪(CAM 200, KSV Instrument Ltd. Finland)测得水在铝片上的静止接触角、动态接触角和滚动角。

2 结果与讨论

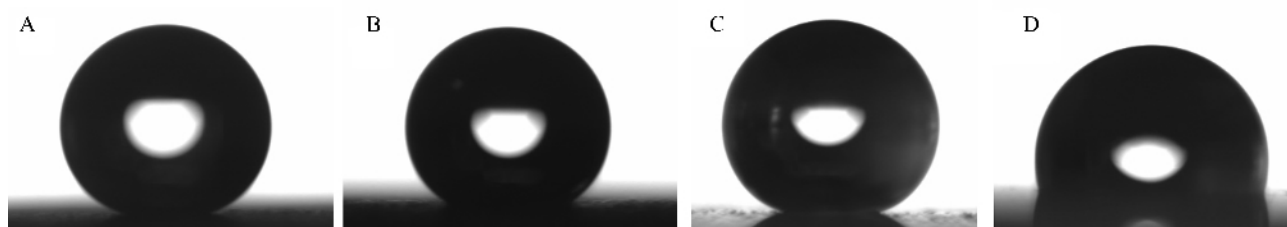
表 1 为不同浓度的二氧化硅制备的超疏水表面的静止接触角、动态接触角。尽管喷砂粗糙化的铝片的静止接触角可达到 152°(图 1B),同样植入二氧化硅的平整的玻璃表面接触角也可达 155°(图 1C),属于超疏水表面,但这两种表面缺少微-纳米二级结构,后退角很小(84°、95°),水滴在表面几乎不滚动(图 2C、图 2D)。在喷砂后的表面再植入纳米二氧化硅后,表面的静止接触角、后退接触角比具有单一结构的铝片要高,尤其后退接触角大幅度提高。并且由浓度为 10.0 g·L⁻¹ 的二氧化硅分散液制备的超疏水表面静止接触角可达到 173°(图 1A),对于 6.5 μL 的水滴不仅滚动角只有 2.5°(图 2A 系列),而且 6.5 μL 的水滴从空中落下可以在表面弹起(图 2E 系列)。

图 3A 为经过喷砂粗糙化的铝片表面 SEM 图。经过喷砂处理可在表面产生 20 μm 突起和凹坑,这些表面经 PFO 表面修饰后水接触角达到 152°,而 PFO 处理的平整表面接触角为 110°(图 1D)。根据 Cassie 方程 $\cos\theta_r = f_1\cos\theta - f_2^{[12]}$ (式中 θ_r 和 θ 分别为粗糙和平整表面的水接触角, f_1 和 f_2 分别为水滴与固体

表 1 不同表面的静止接触角、动态接触角与滚动角

Table 1 Static contact angles and dynamic contact angle on the surfaces of different samples

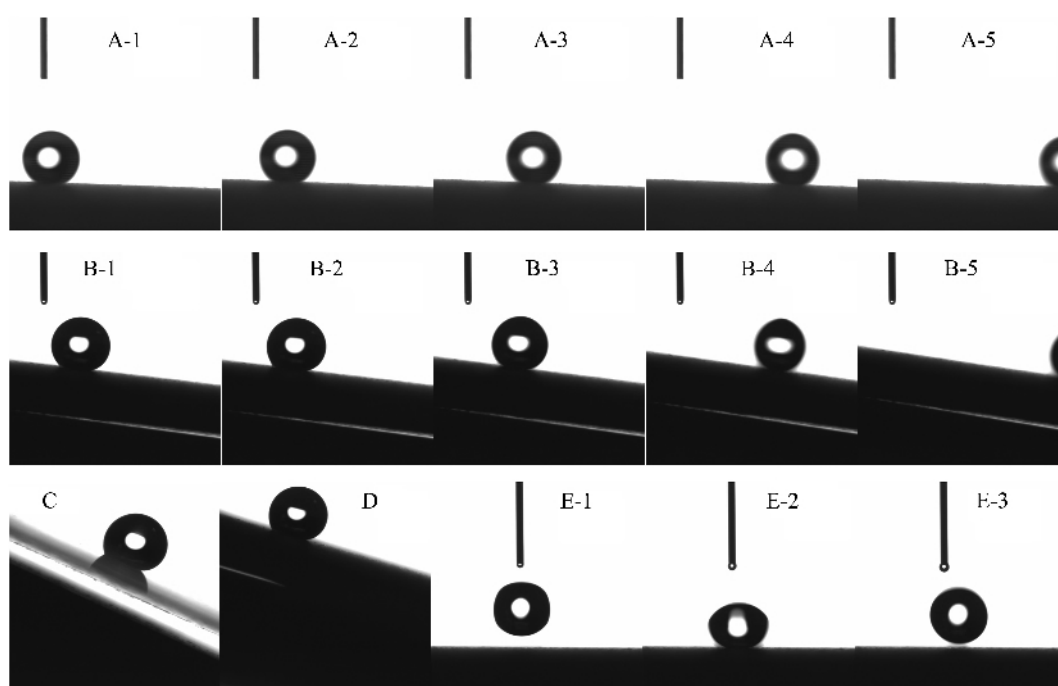
Concentration of nano-silica / (g·L ⁻¹)	Static angle / (°)	Advancing angle / (°)	Receding angle / (°)	Hysteresis of contact angle / (°)	Tilt angle / (°) (6.5 μL)
10.0 (on glass)	155	157	95	62	>30
Without silica	152	153	84	69	>25
0.1	147	160	103	57	>25
0.25	151	160	105	55	>25
0.5	155	162	118	44	>25
1 (on the aluminum surface)	165	168	139	29	>25
2.5	168	169	145	24	>25
5	171	172	156	16	9
10	173	174	168	6	2.5



A: sandblasted aluminum surface on which nano-silica was embedded (the concentration of nano-silica is $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), contact angle (CA) is 173° ; B: sandblasted aluminum surface without nano-silica, CA is 152° ; C: the glass surface on which nano-silica was embedded (the concentration of nano-silica is $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), CA is 155° ; D: the fluorinated glass surface, CA is 110° .

图 1 水滴($5 \mu\text{L}$)在不同表面的形状

Fig.1 Images of water droplets ($5 \mu\text{L}$) on the surfaces of samples



Series. A and Series. E: water droplet ($6.5 \mu\text{L}$) roll and bounce on the sandblasted aluminum surface on which nano-silica was embedded (the concentration of nano-silica is $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ and the tilt angle is 2.5°); Series. B: water droplet ($6.5 \mu\text{L}$) roll on the sandblasted aluminum surface on which nano-silica was embedded (the concentration of nano-silica is $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ and the tilt angle is 9°); C: water droplet ($6.5 \mu\text{L}$) on the glass surface on which nano-silica was embedded (the concentration of nano-silica is $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, tilt angle is 30° , the water droplet don't roll); D: water droplet ($6.5 \mu\text{L}$) on sandblasted aluminum surface without nano-silica (tilt angle is 25° , the water droplet don't roll).

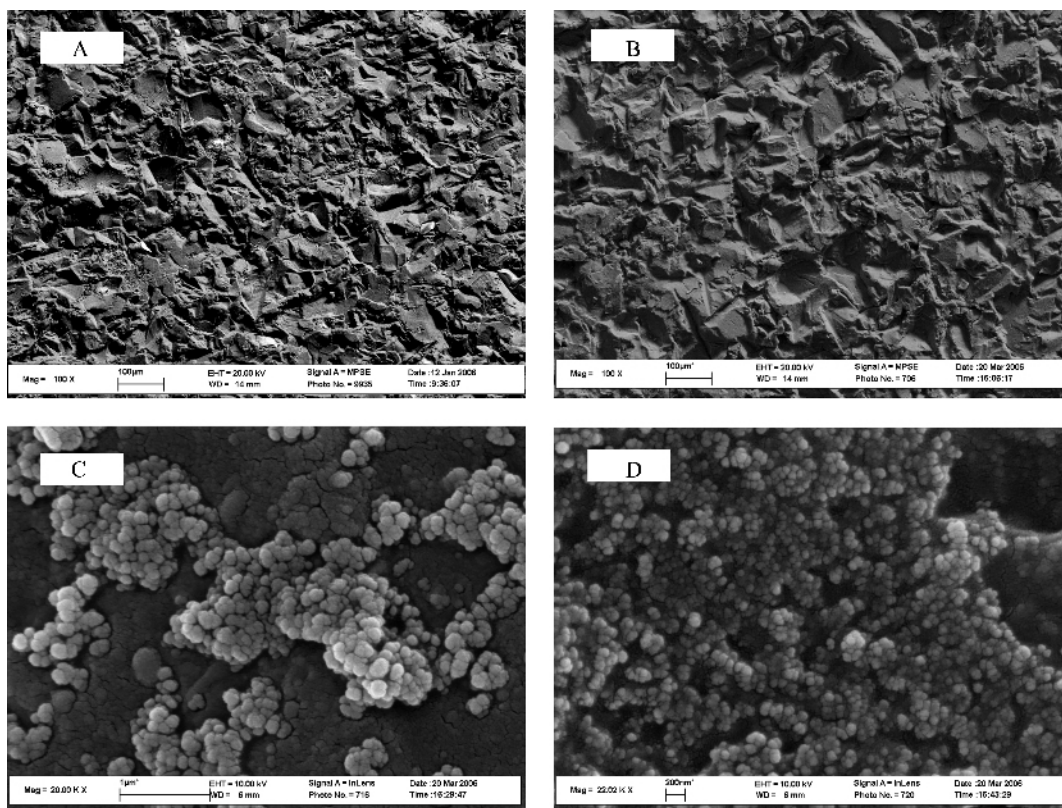
Note: the interval between every two photos is 40 ms.

图 2 水滴($6.5 \mu\text{L}$)在不同表面上的动态行为

Fig.2 Water droplet's ($6.5 \mu\text{L}$) movement on the surfaces of samples

表面接触面积分数和与空气接触面积分数)推算出粗糙化的铝片表面 f_1 和 f_2 的值分别为 0.178 和 0.822。图 3B 为滴涂环氧树脂的粗糙化的铝片 SEM 图。与图 3A 比较可知:经环氧树脂表面滴涂后,铝片本身的微米结构没有被覆盖。图 3D 为由浓度为 $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二氧化硅分散液制备的超疏水表面 SEM 图。由图可见铝片微米形貌上又增添了直径为

100 nm 的二氧化硅团聚体,形成微-纳米多尺度的类荷叶表面结构。这种表面由 Cassie 方程推算水滴与表面接触面积分数仅有 0.011,与空气接触面积分数达到 0.989。与粗糙化的铝片相比空气接触面积分数大大提高,水滴在这种表面滚动时,仅仅在纳米突起的尖端之间滚动,比较容易滚动^[13],因此有较低的滚动角和较高的后退接触角。



A: sandblasted aluminum surface; B: sandblasted aluminum surface coated by epoxy resin, C: sandblasted aluminum surface on which nano-silica was embedded (the concentration of nano-silica is $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$); D: sandblasted aluminum surface on which nano-silica was embedded (the concentration of nano-silica is $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the average diameter of conglomeration of nano-silica is 100 nm)

图 3 不同表面的 SEM 图

Fig.3 SEM images of the surfaces of samples

3 结 论

喷砂粗糙化处理的铝片经过植入纳米二氧化硅和表面修饰后能获得与荷叶表面结构、性能相似的超疏水表面:静止接触角高达 173° ,对于 $6.5 \mu\text{L}$ 的水滴倾斜 2.5° 即可滚动,本方法简单、易于实现大面积制品的制作。

参考文献:

- [1] Sun T L, Lin F, Jiang L. *Acc. Chem. Res.*, **2005**,**38**:644~652
- [2] Xie Q D, Fan G Q, Zhao N, et al. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**:1830~1833
- [3] Lu X Y, Zhang J L, Zhang C C, et al. *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**,**26**:637~642
- [4] Eiji H, Shinobu F, Itaru H. *J. Amer. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:13458~13459
- [5] Feng X J, Feng L, Jin M H, et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, **2005**,**126**:62~67
- [6] Shirtcliffe N J, Mchale G, Newton M I, et al. *Langmuir*, **2003**,**19**:5626~5631
- [7] Kiyoharu T, Koaori K, Atsunori M, et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2003**,**26**:705~708
- [8] Ma M L, Mao Y, Rutledge G C, et al. *Macromolecules*, **2005**,**38**:9742~9748
- [9] Shang H M, Wang Y, Takahashi K, et al. *Journal of Materials Science*, **2005**,**40**:3587~3591
- [10] Huang L, Lau S P, Yang H Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:7746~7748
- [11] Sun T L, Wang G J, Liu H, et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:14996~14997
- [12] Adamson A W, Gast A P. *Physical Chemistry of Surface*. Wiley New York Press, **1997**:358
- [13] Masashi M, Wantanble T. *Langmuir*, **2000**,**16**:5754~5760