

复合 SiO₂ 粒子涂膜表面结构及超疏水性能

曲爱兰* 文秀芳 皮丕辉 程 江 杨卓如

(华南理工大学化工与能源学院, 广州 510640)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备不同粒径 SiO₂ 粒子, 通过表面改性得到不同形状复合粒子, 并利用氟硅氧烷的表面自组装功能制备了具有“荷叶效应”的超疏水涂膜。通过原子力显微镜、扫描电镜和水接触角的测试对膜结构及性能进行了表征, 探讨了 SiO₂ 粒子的粒径和形状与表面微观结构、表面粗糙度和表面疏水性能的关系。结果表明含单一粒径粒子涂膜表面水接触角符合 Wenzel 模型, 而复合粒子构成了符合 Cassie 模型的非均相界面; 单纯的粗糙度因子不能反映水接触角的变化, 复合粒子在膜表面的无规则排列赋予涂膜表面不同等级的粗糙度, 使得水滴与涂膜表面接触时能够形成高的空气捕捉率和较小的粗糙度因子; 其与在涂膜表面能形成自组装分子膜的氟硅氧烷共同作用赋予了涂膜超疏水性能, 而这种超疏水性能与复合粒子的粒径大小和形状基本无关。

关键词: 复合二氧化硅粒子; 溶胶-凝胶法; 双微观结构; 超疏水

中图分类号: O613.75; O647.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1711-06

Effects of Dual-size Structure Formed by Composite Silica Particles on Wettability of Film Surface

QU Ai-Lan* WEN Xiu-Fang PI Pi-Hui CHENG Jiang YANG Zhuo-Ru

(School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract: Superhydrophobic surfaces originated from composite silica particles modified with fluorosiloxane were obtained. Different sizes of silica particles and fluorosiloxane were used for controlling surface morphology and chemistry, respectively. The dual size particles were obtained by utilizing the graft of different modified silica particles with epoxy functional group and amine functional group. This makes the surface of film formed a composite interface with irregular binary structure. The structure plays an essential role in trapping air between the substrate surface and the liquid droplets which is necessary for high contact angle and low contact angle hysteresis. The surface morphologies, roughness and the wettability on the surface of films containing different structural silica particles were compared. It is shown that the hierarchical irregularly structure with a low roughness factor and high air-trapped ratio makes superhydrophobic surface stable. The differences of shape and sizes of composite particles have little effect on hydrophobicity. The maximum contact angle for water on the hybrid film is about 174°±2° and the contact angle hysteresis is close to 0°.

Key words: composite silica particle; sol-gel method; micro-nano-binary structure; superhydrophobicity

近年来, 植物叶子表面的超疏水性和自清洁效果引起了人们的很大兴趣, Barthlott 和 Neinhuis^[1,2]通过观察植物叶面的微观结构, 认为这种自清洁的特

征是由粗糙表面上微米结构的乳突以及表面蜡状物的存在共同引起的。研究结果^[3-7]表明超疏水性表面可以通过两种途径来制备, 一种是在疏水材料表

收稿日期: 2007-05-28。收修改稿日期: 2007-07-30。

国家自然科学基金资助项目(No.20506005)。

*通讯联系人。E-mail: qal67@163.com

第一作者: 曲爱兰, 女, 40 岁, 博士, 高级工程师; 研究方向: 超疏水表面结构研究和制备。

面改变材料表面的粗糙度和表面形态;另一种是在具有一定粗糙度的表面上修饰低表面能的物质。超疏水性材料具有许多独特的表面性能,如自清洁、防腐蚀、疏水性等,在很多领域具有潜在的应用价值。但是,目前报道的许多制备方法工艺过程复杂,需要使用复杂而昂贵的设备和条件,并且不适用于大面积疏水表面及涂层的制备,从而制约了该类超疏水涂膜的应用^[9]。同时,对于影响表面超疏水性能的主要因素还存在着不同的观点。Hazlett^[9]提出分形结构是超疏水表面的最佳结构,Nakajima 等^[10]却认为复杂的分形结构不是必要的而不同等级粗糙度却是非常重要的,而 Ren 等^[11]提出决定超疏水表面的主要参数是粗糙表面上与液体的实际接触面积而不是粗糙度因子。本文采用简单的溶胶凝胶法及表面改性制备了不同大小的复合 SiO₂ 粒子,利用该粒子制备了具有双微观结构的超疏水性涂膜,并对其表面结构及性能进行了探讨。

1 实验部分

1.1 原料

十三氟辛基三乙氧基硅烷(F8261)为美国 Acros Organic 公司产品,甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)、氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-560)、正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇(C₂H₅OH)、氨水(NH₄OH,30%)均为国产化学纯试剂,以上试剂均直接使用。

1.2 不同粒径溶胶-凝胶液的制备

根据 Stöber 法^[12]制备不同粒径的 SiO₂ 分散液。37.5 mL 30% 的 NH₄OH 溶液加到 500 mL 无水乙醇中,在 70 °C 搅拌,滴加 15 mL 的正硅酸乙酯(TEOS)继续搅拌 19 h,可得到平均粒径约为 50 nm 的 SiO₂ 醇溶液。按此程序调整温度分别为 63、60、55 和 30 °C,可分别得到粒径约为 80、100、170 和 500 nm 的 SiO₂ 醇溶液。

1.3 SiO₂ 粒子的表面改性

1.3.1 在 500、170 和 80 nm 的 SiO₂ 醇溶液中分别加入硅烷偶联剂 KH-560,室温搅拌 12 h,加入量为 SiO₂ 量的 80%,得到表面具有环氧基团的 SiO₂。

1.3.2 在 170、100、80 和 50 nm 的 SiO₂ 醇溶液中分别加入硅烷偶联剂 KH-550,室温搅拌 12 h,加入量为 SiO₂ 量的 40%,得到表面具有氨基基团的 SiO₂。

1.3.3 在 500、170 和 100 nm SiO₂ 醇溶液中分别加入硅烷偶联剂 KH-570,加入量为 SiO₂ 量的 30%,得到表面具有不饱和双键的 SiO₂。

1.4 涂膜的制备

1.4.1 具有单一微观结构粗糙涂膜的制备

将 1.3.3 中制备的 SiO₂ 醇溶液浓缩抽真空让部分乙醇挥发, SiO₂ 的含量浓缩为 5%。将该分散液均匀地涂敷在表面干净的载玻片上,室温下干燥 6 h。

1.4.2 具有表面双微观结构粗糙涂膜制备

将 1.3.1 中制备的具有环氧基团的 SiO₂ 醇溶液和 1.3.2 中制备的具有氨基基团的 SiO₂ 醇溶液按质量比 1:1 混合搅拌,升温至 80 °C,维持 4 h,得到不同大小及形状的复合粒子的 SiO₂ 醇溶液。将此醇溶液浓缩抽真空让部分乙醇挥发, SiO₂ 的含量浓缩为 5%。将该分散液均匀地涂敷在表面干净的载玻片上,室温下干燥 6 h。

1.5 膜的表面修饰

把 1.4 节中制备好的薄膜浸涂氟代烷基硅氧烷[CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OCH₃)₃],在 100 °C 烘干 1 h,氟硅氧烷通过自组装(Self-assembled)在涂膜表面形成一层低表面能薄膜。

1.6 表征

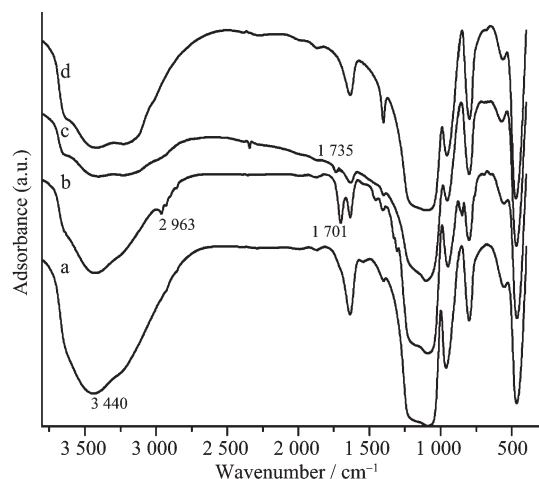
将不同改性剂改性后的 SiO₂ 醇溶液离心分离,倒出上层清液,再用无水乙醇反复洗涤下层沉淀物 3 次,最后将沉淀物在 70 °C 下干燥,采用 FTIR 红外光谱仪进行红外光谱分析 SiO₂ 粒子表面改性;采用 Tecnai 10 (荷兰飞利浦公司)透射电镜观察粒子形状;采用 LEO 1530VP(德国 LEO 公司)场发射扫描电子显微镜(SEM)分析观察薄膜表面的微观结构;用 MultiMode 型原子力显微镜(AFM,美国 Veeco 公司)分析薄膜表面形貌和粗糙度;采用 OCA15 型(德国 Dataphysics 公司)接触角测定仪测定薄膜的水接触角,对于每个样品至少选取 5 个不同点进行测量,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 粒子表面性能

改性后带有不同功能基团的 SiO₂ 粒子傅立叶红外分析谱图与未改性 SiO₂ 粒子谱图(图 1a)对比, SiO₂ 粒子经偶联剂 KH-570 表面处理后(图 1b),在 1701 cm⁻¹ 附近有 C=O 伸缩振动峰,这是因为 KH-570 中 C=O 与 SiO₂ 粒子表面羟基产生氢键作用使峰位从 1720 cm⁻¹ 移到 1701 cm⁻¹[13]。同时,也可以

看到在 2963 cm⁻¹ 附近由于 -CH₃ 的引入而出现了一个新的吸收峰, 这一吸收峰在 KH-550 和 KH-560 改性的粒子谱图中没有出现。在经 KH-550 改性的图中(图 1c), 在 1735 cm⁻¹ 附近出现了 -NH₂ 的伸缩振动吸收峰, 同时由于 -NH₂ 的另一吸收峰与 3440 cm⁻¹ 附近 -OH 强吸收峰发生重叠, 使得在 3300 cm⁻¹ 和 3500 cm⁻¹ 之间形成较宽的双峰分布。在经 KH-



a: unmodified; b, c, d: modified with KH-570, KH-550, KH-560, respectively

图 1 不同表面改性的 SiO₂ 粒子表面 FTIR 谱图
Fig.1 FTIR adsorption spectra of silica

560 改性的 SiO₂ 粒子吸收光谱图中(图 1d), 也同样出现了类似的在 3300 cm⁻¹ 和 3500 cm⁻¹ 的双峰分布现象, 但是环氧基团在 920 cm⁻¹ 附近的吸收峰被 SiO₂ 的特征吸收带覆盖。另一方面, 所有改性后的粒子其亲水性降低, 也表明不同硅烷偶联剂都成功接枝到 SiO₂ 粒子表面。同时, 从 FTIR 谱图中也可以看到改性后的 SiO₂ 粒子表面仍有部分的羟基存在, 这有利于在表面修饰过程中与氟硅氧烷吸收空气中的水分发生水解产生的 Si-OH 进一步发生缩聚, 利用氟硅氧烷的表面自组装功能赋予涂膜低表面能。

2.2 粒子形貌

不同形状的复合粒子制备如图 2 所示。对单一粒径和复合 SiO₂ 粒子分散液做透射电镜观察其粒子形态, 如图 3 所示。溶胶-凝胶法制备的单一粒径的粒子形态比较均匀规整, 图 a 显示的为粒径 170 nm; 图 b、c 为由 50 和 170、100 和 500 nm 经不同改性得到的复合粒子, 可以看到一个大的粒子周围接枝了很多小的粒子, 形成了类似草莓形状的结构(由于粒径大小的差异和位置重叠导致透光率不同, 使得粒子呈现不同深度的颜色)。图 d、e 为由同一粒径 80、170 nm 的粒子分别经不同改性制得的类似雏菊状复合粒子。

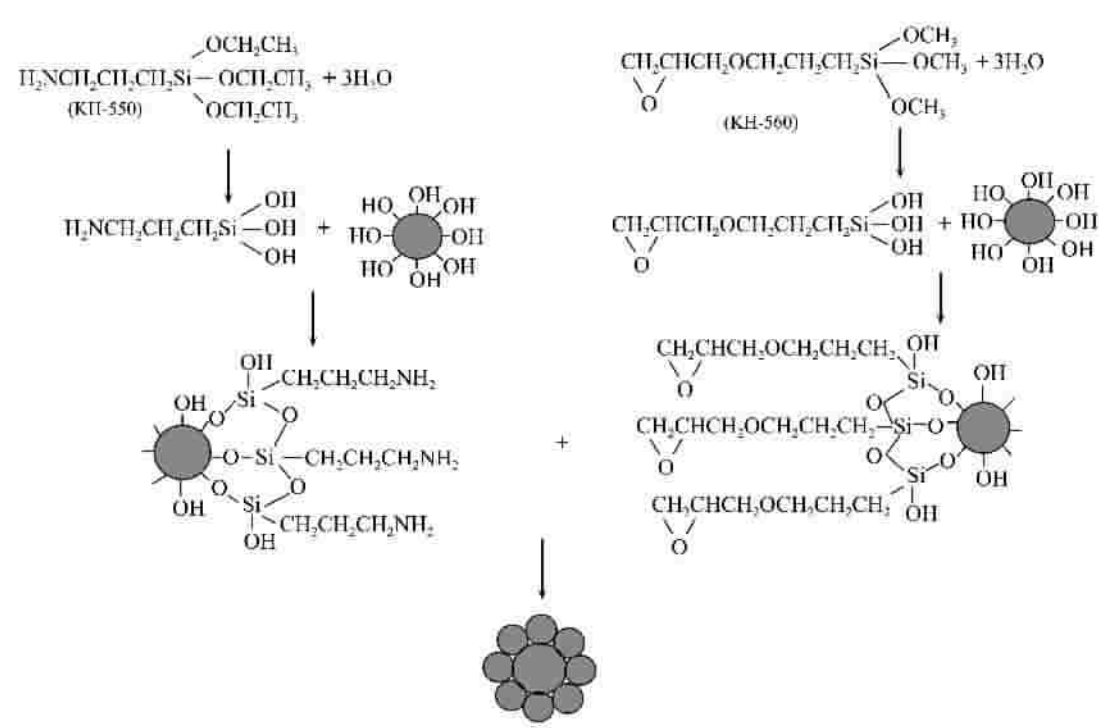
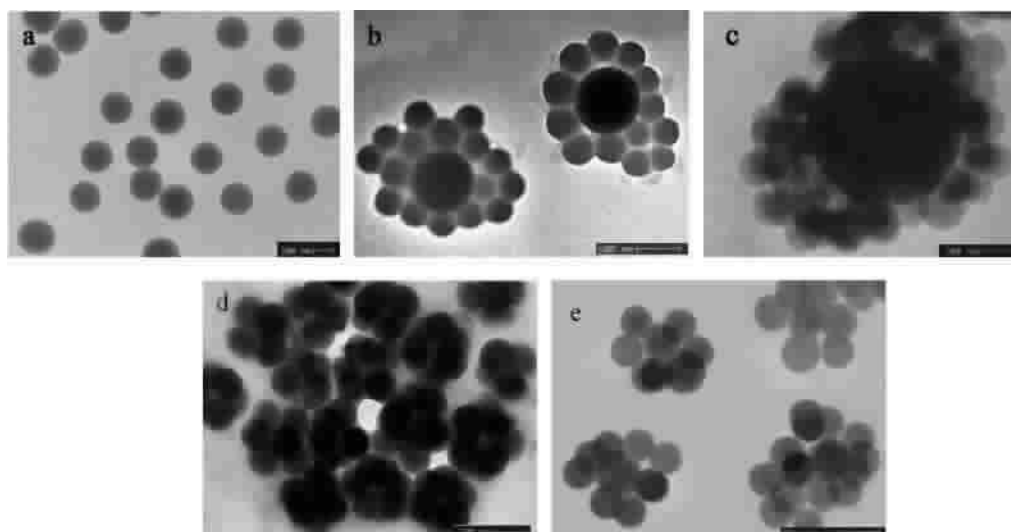


图 2 SiO₂ 复合粒子的制备原理示意图

Fig.2 Scheme for preparing composite silica particles



a: singular diameters of 100 nm modified with KH-570; b, c: strawberry-like composite particles resulting from 50 nm with amine groups and 170 nm with epoxy groups, 100 nm with amine groups and 500 nm with epoxy groups, respectively; d, e: quincunx-shaped particles from the same diameter of 80 nm, 170 nm with epoxy and amine groups, respectively

图 3 不同结构粒子形貌的透射电镜图

Fig.3 TEM images of different silica particles

2.3 膜的表面结构和粗糙度对膜润湿性能的影响

对于平整光滑的表面,其润湿性可以利用接触角通过 Young 氏方程来评价,当水接触角大于 90° 时表现为疏水性质,小于 90° 时表现为亲水性质。水接触角小于 5° 的表面称之为超亲水性表面,水接触角大于 150° 的表面称之为超疏水性表面。由于表面存在的微细粗糙结构能够改变固体表面的润湿性能。对于粗糙的固体表面,则必须考虑粗糙度对疏水性能的影响。Wenzel 认为:粗糙表面的存在,使得实际上固液相的接触面要大于表观几何上观察到的面积,从而对亲(疏)水性产生了增强的作用,考虑表面粗糙度因子对疏水角的影响,给出了如下关系式:

$$\cos\theta_r^w = r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (1)$$

式中 r 为固体表面的粗糙因子,定义为粗糙表面的实际表面积与表观面积的比值,由于 $r > 1$,根据 Wenzel 方程可知,亲水膜在增加粗糙度后将更亲水,疏水膜则更疏水^[14]。Wenzel 模型描述的是液滴在粗糙表面全润湿,形成单一的均相界面,水接触角随着表面粗糙的增大而增加。

将 1.3 中制备的不同粒径粒子的涂膜经表面修饰后测其水接触角,并与其表面形貌和表面粗糙度表征相结合如图 4。根据 AFM 分析软件 (NanoscopeV530r3sr3) 可得到相应表面的粗糙度和表面形貌的有关参数,见表 1。由图 4a 可以看出,由单一粒子制备的复合乳液膜,表面粒子排列比较紧密平滑。由表 1 可知,粒径为 100 和 170 nm 的涂膜,其粗糙度均方根 S_q 值、粗糙度因子 R 值和相应

表 1 不同粒子涂膜表面的粗糙度参数和水接触角

Table 1 Various roughness parameters and WCAs for different films

	S_q / nm	R_a / nm	R	Found WCA ($\pm 2^\circ$)	Calculated CA (Wenzel)	WCAH ($\pm 1.0^\circ$)
100 nm	161 ± 18	123 ± 7	1.32 ± 0.06	120	111.3	21.0
170 nm	171 ± 16	136 ± 10	1.35 ± 0.05	134	111.8	33.0
500 nm	147 ± 5	124 ± 8	1.28 ± 0.03	113	110.6	19.5
50 nm + 170 nm	306 ± 28	239 ± 8	1.52 ± 0.04	168	114.8	1.0
100 nm + 500 nm	298 ± 35	255 ± 18	1.42 ± 0.02	174	113.0	1.0
80 nm + 80 nm	334 ± 22	245 ± 20	1.49 ± 0.07	170	114.2	1.0
170 nm + 170 nm	323 ± 30	263 ± 15	1.58 ± 0.09	173	115.8	1.0

Note: The maximum WCA of the emulsion is 106° and WCAH is 12.3° .

的水接触角均随粒径增大而增大;对于粒径为 500 nm 的涂膜,其粗糙度均方根值、粗糙度因子值和水接触角比粒径为 100 和 170 nm 的涂膜有一定的降低。根据 Wenzel 公式计算的水接触角与相应的测量值相差不是很大,说明 Wenzel 模型可以较好的描述这种单一粒径粒子构成的涂膜表面结构的润湿行为,液滴与涂膜表面为完全接触的单一界面。而对于复合粒子的涂膜,其表面粗糙度因子值与单一粒子复合膜的表面粗糙度因子值相差不是很大,但其水接触角却有明显提高,根据 Wenzel 方程计算结果远远低于实际测量结果。而且,尽管不同复合粒子涂膜的粗糙度因子有一定的差值,但其水接

触角在其测量误差范围内却基本没有差异,这表明对于复合型粒子膜的表面结构,粗糙度因子已不能很准确地反映出水接触角的变化情况,Cassie 模型中采用的固液接触面积分数较粗糙度因子能更好地反映表面的润湿情况。Cassie 模型是指液体在粗糙表面上的接触是一种复合接触,液滴不能填满粗糙表面上的凹槽,在液滴与固体之间存在着截留空气,从而使液滴与固体表面的接触面积减小,接触角增大,滚动阻力减少,滚动角降低^[15]。Cassie 提出同时具有高接触角和低滚动角性能的超疏水性机理,并给出如下方程:

$$\cos\theta_c = f\cos\theta + f - 1 \quad (2)$$

式中 f 为水与固体接触的面积与水滴在固体表面接触的总面积之比,即复合接触面上液滴与固体接触的面积分数^[11]。根据 Cassie 方程可以推算 4 种复合粒子结构的涂膜表面其水接触面积分数只有 1.0%~3.0% 左右,也就是说 97.0% 以上的空气截留面积,表明水滴没有渗透到缝隙中,在涂膜表面基本是点接触,这与水接触角的测试结果相符。这表明高的空气捕捉率和低的粗糙度因子是实现表面超疏水性的不可缺少的途径。这与 Watanabe 等人^[14]的理论推断结果是一致的。对于复合粒子组成的涂膜,其表面可看作为高斯分布,根据 Bhushan^[16]给出的粗糙度因子和接触角的关系,只有在其粗糙度因子较低时才可能得到高的水接触角,这与实验结果相一致。

表征超疏水表面的另一个重要指标是较低的滞后角,对于复合粒子涂膜,不仅水接触角有明显提高,更重要的是其滞后角明显降低,几乎接近 0°,从而使表面具有真正的超疏水性能。从其 AFM 和 SEM 图的表征结果推断,这是由于复合粒子在涂膜的表面形成了 1~3 μm 大的凸起,而突起上又布满了小凸起,从而使涂膜表面形成具有不同等级粗糙度的双微观结构,产生类似荷叶表面结构的效果。复合粒子的排列产生很多的空隙,使得液滴与涂膜表面形成了截留空气泡的复合界面,实现了由 Wenzel 模型向 Cassie 模型的转变。这种具有高空气捕捉率的双微观结构表面的涂膜经氟硅氧烷修饰后呈现出优异的超疏水性。

3 结 论

(1) 通过溶胶-凝胶法制备出类似草莓结构的复合粒子,并利用低表面能的氟硅氧烷在涂膜表面的

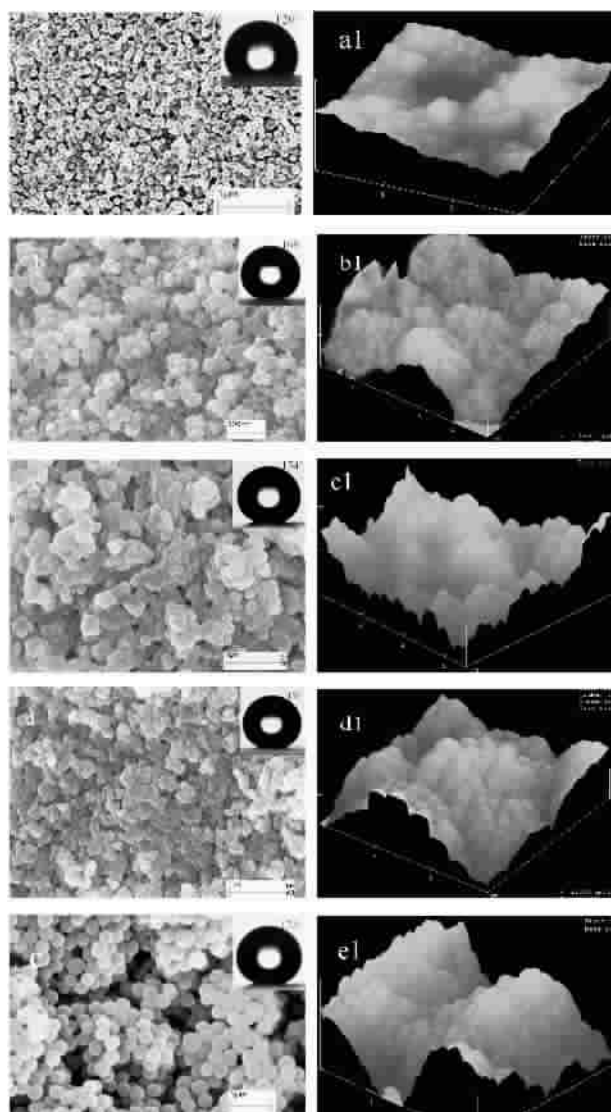


图 4 包含不同粒子涂膜表面的 SEM(WCA)和 AFM 图

Fig.4 SEM (WCA) and AFM images of the films containing different particles (samples are the same as those in Fig.3)

自组装功能对涂膜进行表面修饰,得到具有超疏水性的涂膜,水静态接触角高达 $174^{\circ}\pm 2^{\circ}$,滞后角几乎接近 0° 。

(2) 单一粒径涂膜表面疏水性能符合 Wenzel 模型,而由复合粒子组成的涂膜表面构成了符合 Cassie 模型的非均相界面,单纯的粗糙度因子不能反映水接触角的变化,复合粒子在膜表面的无规则排列赋予涂膜表面不同等级的粗糙度和高比率的空气截留面积,这与在涂膜表面能形成自组装分子膜的氟硅氧烷共同作用赋予了涂膜超疏水性能,而这种超疏水性能与复合粒子的粒径大小和形状基本无关。

参考文献:

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. *Planta*, **1997**,**202**(1):1~8
- [2] Neinhuis C, Barthlott W. *Annals of Botany*, **1997**,**79**(6):667~677
- [3] Nishino T, Meguro M, Nakamae K. *Langmuir*, **1999**,**15**(13):4321~4323
- [4] Youngblood J P, McCarthy T. *J. Macromolecules*, **1999**,**32**(20):6800~6806
- [5] Nakajima A, Fujishima A, Hashimoto K. *Adv. Mater.*, **1999**,**11**(16):1365~1368
- [6] Yavuz M, Demirel A, Frank M. *Langmuir*, **2005**,**21**(11):5073~5078
- [7] Mchale G, Shirtcliffe N J, Newton M I. *Langmuir*, **2004**,**20**(23):10146~10149
- [8] Wu X D, Zheng L J, Wu D. *Langmuir*, **2005**,**21**(7):2665~2667
- [9] Hazlett R D. *J. Colloid and Interface Sci.*, **1990**,**137**(2):527~533
- [10] Nakajima A, Saiki C, Hashimoto K, et al. *Journal of Materials Science Letters*, **2001**,**20**(21):1975~1977
- [11] Ren S, Yang S, Zhao Y, et al. *Surface Science*, **2003**,**546**(2~3):64~74
- [12] Stöber W, Fink A, Bohn E J. *Colloid Interface Sci.*, **1968**,**26**(1):62~69
- [13] Sondi I, Fedynyshyn T H, Sinta R, et al. *Langmuir*, **2000**,**16**(23):9031~9034
- [14] Watanabe T, Nakajima A, Fujishima A, et al. *Langmuir*, **2000**,**16**(13):5754~5760
- [15] Marmur A. *Langmuir*, **2004**,**20**(9):3517~3519
- [16] Nosonovsky M, Bhushan B. *Microsyst Technol*, **2005**,**11**(7):535~549