

一种荷叶效应涂层的制备

栗常红¹ 陈庆民^{*2}

(¹ 山东理工大学材料科学与工程学院, 材料科学系, 淄博 255049)

(² 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: 荷叶效应; 微米二氧化硅; 纳米二氧化硅; 接触角; 滚动角

中图分类号: O614.3⁺; O613.72 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)02-0298-05

Fabrication of Lotus Effect Coatings

SU Chang-Hong¹ CHEN Qing-Min^{*2}

(*Department of Material Science, School of Material Science & Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049*)

(*State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemistry & Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Abstract: Composite coatings with lotus effect were fabricated via imbedding micro-silica and then nano-silica. The micro-silica and nano-silica was subsequently fixed on the surface to form hierarchical micro- and nano-structures, and at the same time, the epoxy resin modified by low surface free energy material was coated on the coatings. The static contact angle of the coatings is as high as 165° and the tilt angle for 6.5 μL water droplet is as low as 2.5°. The coatings show the similar hydrophobic capability and structure to lotus leaves.

Key words: lotus effect; micro-silica; nano-silica; contact angle; tilt angle

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:能防止灰尘污染和雪雨粘连,能用于汽车车窗、建筑物的玻璃窗以及玻璃外墙^[1]。用于雷达、天线表面能够防止由于雪雨粘连而导致的信号衰减^[2],材料的表面疏水化可抑制微生物在对物体表面的粘附,抑制聚合物表面的凝血现象,用于化工设备与管道内壁可降低流体阻力^[3]。自然界中的自清洁现象,如荷叶、水稻、水黽等已引起人们极大的研究兴趣^[4-6]。研究表明荷叶表面的超疏水性来自于两个原因^[5]: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 μm

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表面的静止接触角达到 160°,其滚动角只有 2°。目前,制备具有荷叶效应的表面或涂层的方法有:刻蚀^[7,8];自组装^[9];相分离^[10];化学沉积与电沉积^[11];溶胶-凝胶^[12];电纺丝^[13];碳纳米管^[14];水热法^[15];机械法^[16]等。通过上述方法可制备得粗糙表面,再通过低表面能物质表面修饰后得到超疏水表面。本工作通过配制分散有微米、纳米二氧化硅的环氧树脂的改性溶液与涂覆,从而制备具有荷叶效应的涂层。

收稿日期:2007-10-25。收修改稿日期:2007-11-28。

山东理工大学博士科研启动基金(No.406040)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:chenqm@nju.edu.cn; Tel: 025-83593289; Fax:83593048

第一作者:栗常红,男,34岁,博士,讲师;研究方向:功能涂料。

1 实验部分

1.1 原料与药品

纳米二氧化硅 (直径为 10~20 nm, 购自德国 Cabot 公司);微米二氧化硅(直径为 2~3 μm ,购自德国 Cabot 公司);端 *N*-氨丙基-聚二甲基硅氧烷($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_n(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, $M_n=3000$, $\text{NH}_2\%=0.66$ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, *N*-aminopropyl terminated polysiloxanes(APTPS)购自德国 Henkel 公司); γ -丙胺基二甲氧基甲基硅烷(偶联剂 YDH-660, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 购自南京裕德恒偶联剂厂); 双酚 A 环氧 E-44 环氧树脂(购自无锡树脂厂);乙二胺(A.R., 购自国药集团化学试剂公司);丙酮(A.R., 购自国药集团化学试剂公司)。

1.2 步骤

1.2.1 分散有微米二氧化硅的环氧树脂溶液配制

称取 1.0 g 微米二氧化硅、2.0 g E-44、0.25 g 乙二胺与 98 g 丙酮混合搅拌后,滴加 0.5 g YDH-660, 进行超声分散 1 h。

1.2.2 分散有纳米二氧化硅的氨基硅油改性环氧树脂溶液配制

称取 1.0 g 纳米二氧化硅、2.0 g E-44、0.25 g 乙二胺、0.5 g APTPS 与 98 g 丙酮混合搅拌后,滴加 0.5 g YDH-660,进行超声分散 1 h。同时采用同样的方法配制纳米二氧化硅浓度分别为 0.75wt%、0.5wt%、0.25wt%、0.1wt%与不含有纳米二氧化硅的氨基硅油改性环氧树脂溶液。

表 1 涂层的组分

Table 1 Components of coatings

Coatings	Concentration of micro-silica / wt%	Concentration of nano-silica / wt%
Smooth surface	0	0
Only with micro-structure	1.00	0
Only with micro-structure	0	1.00
1#	1.00	0.10
2#	1.00	0.25
3#	1.00	0.50
4#	1.00	0.75
5#	1.00	1.00

1.2.3 涂敷

表 1 为涂层的组成。将分散有微米二氧化硅环氧树脂溶液滴涂在载波片表面,进行离心涂膜。室温下干燥 30 min 后,置于烘箱,保持 100 $^{\circ}\text{C}$ 24 h 进行固化。

将含有不同浓度纳米二氧化硅的氨基硅油改性环氧树脂溶液与不含有纳米二氧化硅的氨基硅油改性环氧树脂溶液滴涂在上述载波片表面,进行离心涂膜。室温下干燥 30 min 后,置于烘箱,保持 100 $^{\circ}\text{C}$ 24 h 进行固化。

将含有浓度为 1.0wt%纳米二氧化硅的氨基硅油改性环氧树脂溶液滴涂空白的载波片表面,进行离心涂膜。室温下干燥 30 min 后,置于烘箱,保持 100 $^{\circ}\text{C}$ 24 h 进行固化。作为参考样品。采用同样的方法将不含有纳米二氧化硅的氨基硅油改性环氧树脂溶液滴涂在空白载波片上,固化,作为参考样品。

1.3 表征

用扫描电镜(SEM, FEL Sirion 200 Netherland)对

载波片表面的形貌进行表征,在室温下用接触角仪(CAM 200, KSV Instrument Ltd. Finland, 仪器误差为 0.5 $^{\circ}$)测得水在玻璃表面的静止接触角、动态接触角和滚动角;5 μL 二次蒸馏水滴缓慢滴在表面,每隔 15 s 进行拍照记录,选取接触面与水滴的圆弧进行拟合,计算出接触角。其中 60 s 时的接触角作为静止接触角,每个样品测 7 个点,计算出平均值。将 6.5 μL 的水滴缓慢滴在表面,通过微型电机缓慢改变表面的倾角,当水滴滚动时,仪器进行拍照记录(每秒 40 张),以水滴滚动时的倾角为滚动角。量程为 30 $^{\circ}$ 。

2 结果与讨论

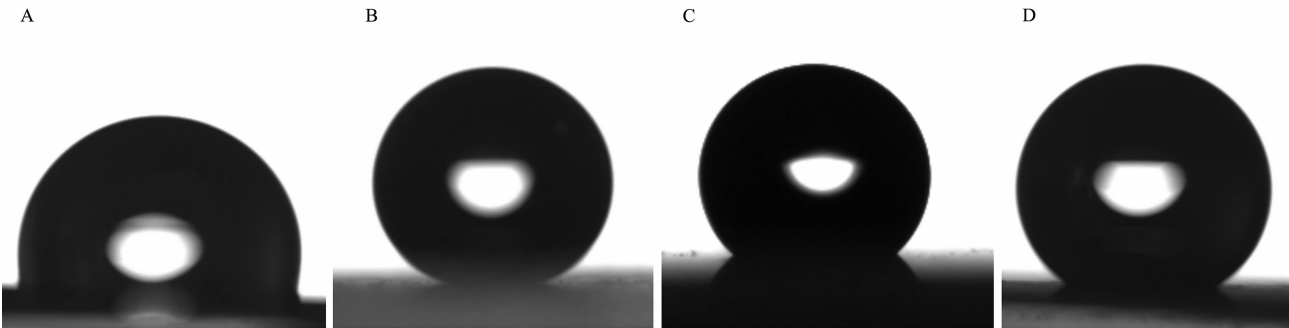
2.1 接触角

表 2、图 1 与图 2 为所制备的表面水接触角以及水滴在表面的静止与滚动形态。氨基硅油为低表面能物质,链段中的氨基参与环氧基开环反应,低表面能链段有趋于表面的趋势。氨基硅油改性环氧树

表 2 不同浓度的纳米二氧化硅分散液制备的表面接触角

Table 2 Static contact angles and tilt angles of the surfaces

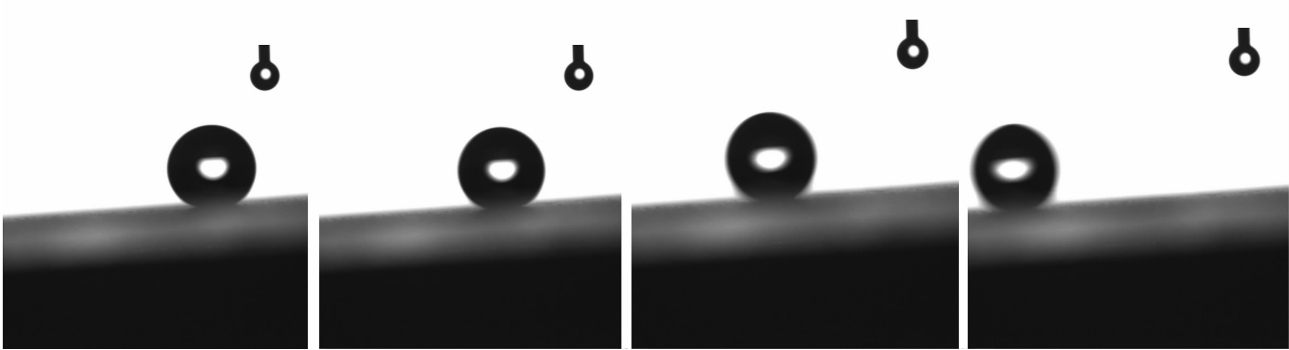
Concentration of nano-silica / wt%	Contact angle / (°)	Movement angle / (°)
Smooth surface	105.0	>30.0
Only with micro-structure	148.0	>30.0
Only with nano-structure	130.0	>30.0
0.10	150.0	>30.0
0.25	156.0	>30.0
0.50	158.0	>30.0
0.75	164.8	2.5
1.00	165.0	2.5



A: smooth surface, B: the lotus leaf effect surface (the concentration of silica is 0.75wt%), C: the surface with nano-structure, D: the surface with micro-structure

图 1 5 μL 水滴在所制备的表面的形态

Fig.1 Images of water droplet (5 μL) on samples



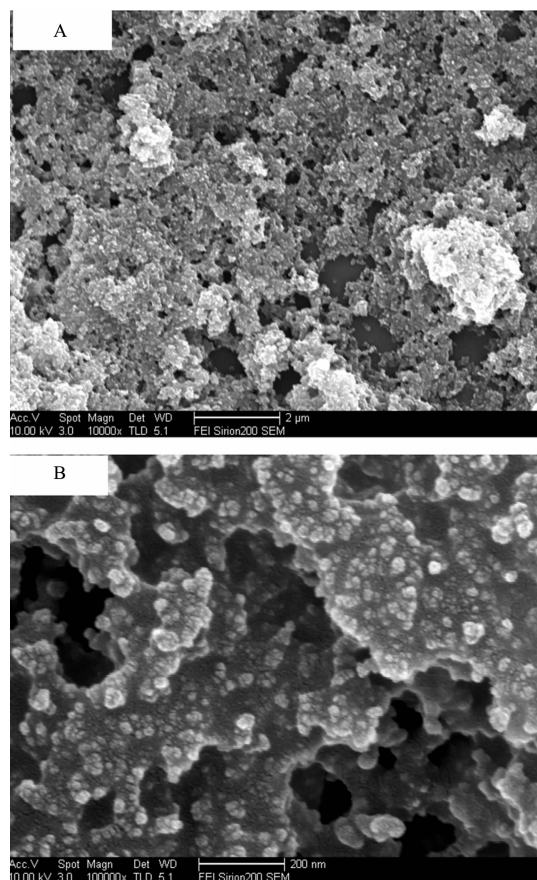
Water droplet's (6.5 μL) movement on the lotus leaf effect surface (the concentration of silica is 0.75wt%, tilt angle is 2.5°), Note: the interval between near photo is 25 ms.

图 2 6.5 μL 水滴在荷叶效应表面滚动

Fig.2 Water droplets (6.5 μL) movement on the the lotus leaf effect surface

脂涂层接触角达到 105°,属于疏水表面。采用纳米二氧化硅与微米二氧化硅制备的超疏水表面接触角高达 165°,接触角与纳米二氧化硅浓度有关,浓度越高,接触角越大,浓度高于 0.75wt%时,接触角趋于稳定,与由单一的纳米或微米二氧化硅制备的表面相比较,这种具有微米、纳米结构的表面疏水性能大大提高。并且由浓度为 1.0wt%纳米二氧化硅与微米二氧化硅制备的表面滚动角仅有 2.5°与荷

叶相似。
2.2 表面形貌
图 3 为分散有微米二氧化硅的环氧树脂溶液与纳米二氧化硅为 1.0wt%的氨基硅油改性环氧树脂溶液制备的表面的 SEM 图,从图中可知;通过二次涂敷,微米二氧化硅与纳米二氧化硅依次植入表面。这种具有微米-纳米二级结构的表面与荷叶表面结构相类似。



A: amplified to 10 000 times, B: amplified to 100 000 times

图 3 荷叶效应表面的 SEM 图

Fig.3 SEM images of the lotus-effect surface
(the concentration of silica is 0.75wt%)

2.3 讨 论

二氧化硅表面富含羟基, 二氧化硅表面羟基可

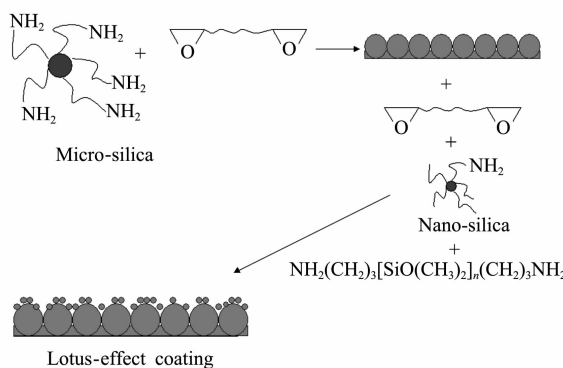
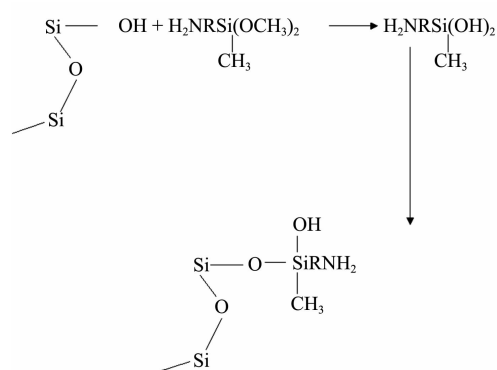


图 4 荷叶效应涂层制备过程示意图

Fig.4 Scheme of fabrication of lotus leaf effect coatings

3 结 论

通过分散微米、纳米二氧化硅以及表面改性后的微米、纳米二氧化硅颗粒参与环氧树脂开环固化,

与偶联剂 YDH-660 发生醇解、脱水, 缩合反应, 从而在二氧化硅表面接枝上有机链段, 通过超声振荡, 分散于丙酮溶液中。而环氧树脂可与 YDH-660 链段中氨基发生环氧基开环反应。因此, 在涂敷后进行固化反应后, 在表面形成相嵌二氧化硅粒子的环氧树脂涂层。氨基硅油为低表面能物质, 链段中的氨基参与环氧基开环反应。低表面能链段有趋于表面的趋势。通过两次涂敷, 形成表面既含有低表面能物质, 同时又具有微米-纳米二级结构的表面(图 4)。对于粗糙表面的接触角可通过 Wenzel 方程与 Cassie 方程描述: Wenzel 方程假设水滴在粗糙表面的孔隙完全浸润, 从而得出描述粗糙表面的液滴接触^[17]

$$\cos\theta_r = r\cos\theta$$

r 为表面粗糙度即实际表面积与表面投影面积之比, 式中 θ_r 和 θ 分别为粗糙和平整表面的水接触角。而 Cassie 假设由于毛细现象水滴无法进入粗糙表面微孔而形成空气垫, 水滴在粗糙表面接触面存在两种界面水滴与固体界面, 从而形成水滴与空气垫界面, 从而得到描述粗糙表面的水滴的接触角^[18]

$$\cos\theta_r = rf_1\cos\theta - f_2$$

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面接触面积分数和与空气接触面积分数, r 为表面粗糙度。因此, 无论粗糙表面的水滴接触角符合 Wenzel 方程还是 Cassie 方程。提高表面粗糙度都可以提高表面接触角。因此, 这种具有微米-纳米二级结构的表面接触角大大高于单一结构表面接触角。

制备出具有较高的静止接触角与较低的滚动角的仿荷叶涂层: 静止接触角为 165° , 滚动角仅有 2.5° 。

致谢: 感谢山东理工大学分析测试中提供 SEM 测试。

参考文献:

- [1] Su C H, Xiao Y, Chen Q M, et. al. *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, **253**:2633~2636
- [2] Nakajima A, Hashimoto K, Watanable T. *Monatshefte für Chemie*, **2001**, **132**:31~41
- [3] Richard D, Christophe C, Quéré D. *Nature*, **2002**, **417**:811~811
- [4] Feng L, Jiang L. *Adv. Mater.*, **2002**, **14**:857~1860
- [5] Sun T L, Feng L, Jiang L. *Acc. Chem. Res.*, **2005**, **38**:644~652
- [6] Gao X F, Jiang L. *Nature*, **2004**, **432**:36~36
- [7] Guo Z G, Zhou F, Liu W M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:15670~15671
- [8] Qian B T, Shen Z Q. *Langmuir*, **2005**, **21**:9005~9007
- [9] Jiang Y G, Wang Z Q, Yu X, et al. *Langmuir*, **2005**, **21**:1986~1990
- [10] Xie Q D, Fan G Q, Zhao N, et al. *Adv. Mater.*, **2004**, **16**:1830~1833
- [11] Zhao N, Shi F, Zhang X. et al. *Langmuir*, **2005**, **21**:4713~4716
- [12] Shirtcliffe N J, McHale G, Newton M I. *Langmuir*, **2003**, **19**:5626~5613
- [13] Singh A, Steely L, Allock H R. *Langmuir*, **2005**, **21**:11604~11607
- [14] Li W Z, Liang C H, Zhou W J. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**:6292~6299
- [15] Wu X D, Zheng L J, Wu D. *Langmuir*, **2005**, **21**:2665~2667
- [16] SU Chang-Hong(粟常红), XIAO Yi(肖 怡), CHEN Qing-Min(陈庆民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**:785~788
- [17] Wenzel R N. *Ind. Eng. Chem.*, **1936**, **28**:988~994
- [18] Cassie A B D, Baxter S. *Trans. Faraday Soc.*, **1944**, **40**:546~561