

基于 SiO₂ 及表征气凝胶的玻璃超疏水化改性

戈晶晶, 徐壁, 蔡再生

(东华大学 化学化工与生物工程学院, 上海 201620)

[摘要] 采用溶胶-凝胶技术结合酸碱两步法制得 SiO₂ 醇凝胶分散液, 然后通过简单的旋涂法和常压干燥技术在玻璃表面上构筑 SiO₂ 气凝胶薄膜, 从而一步法实现玻璃表面低表面能物质的修饰和粗糙结构的构建, 赋予玻璃表面超疏水、自清洁的特性。考察制备条件是否老化对玻璃表面形成的 SiO₂ 气凝胶薄膜性能的影响。结果表明, 经过 60 °C 老化后的 SiO₂ 凝胶, 在玻璃表面制备出的 SiO₂ 气凝胶薄膜具有更加优异的超疏水性能, 静态水接触角可以达到 165.6°, 滚动角小于 1°。

[关键词] 玻璃; SiO₂; 气凝胶; 超疏水

[中图分类号] TB332

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)02-0101-03

Superhydrophobic Modification and Characterization of Glass Based on SiO₂ Aerogels

GE Jing-jing, XU Bi, CAI Zai-sheng

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China)

[Abstract] Silica dispersion was synthesized via acid-base two-step processing and sol-gel method. The prepared dispersion could build silica aerogel film on the surface of glass through the simple spin coating and atmospheric drying technology. Thus, the modification of low surface energy and construction of rough structure on the glass surface could realized through one-step method, then, the surface of glass was endowed with special properties such as water-proof, self-clean, etc. Different conditions of preparation such as whether aging affected the property of silica aerogel film were studied. The result shows that silica aerogel film on the surface of glass prepared from silica alcogel aged in 60 °C has excellent superhydrophobic effect: the water contact angle is 165.6°, and the water roll-off angle is less than 1°.

[Key words] glass; SiO₂; aerogel; superhydrophobic

自然界中,具有功能性的结构和设计无处不在:壁虎脚上的吸盘,荷叶和水黾的超疏水效应等,这些有机体的设计和结构是人类创造灵感的源泉。自从发现荷叶表面的自清洁效应与其表面微纳米结构相关后,超疏水表面就引起人们的广泛关注^[1-4]。一般而言,超疏水表面是指固体表面水滴接触角可以达到 150 °C 以上,同时具有较小滚动角的表面。研究发现,超疏水表面主要通过两种途径来制备:(1)在疏水材料表面上构建粗糙结构;(2)在粗糙表面上修饰低表面能物质^[5-6]。由此可见,传统的超疏水表面主要通过表面疏水化改性和粗糙度提高两步法来实现。气凝胶是一种新型纳米、多孔、低密度、非晶态材料,具有连续的三维网络结构,具有密度低、热导率低、比表面积高、孔隙率高等特点。由于气凝胶的独特结构,使之在许多方

面已显示出广阔的潜在应用前景^[7-8]。笔者利用气凝胶结构的特殊性,以 MTMS 为反应前驱体,采用溶胶-凝胶技术^[9-10]和酸碱两步法制备出 SiO₂ 醇凝胶分散液,并将其采用旋涂法和常压干燥技术应用于玻璃表面,在玻璃表面生成一层 SiO₂ 气凝胶薄膜,使玻璃表现出超疏水特性,为超疏水表面的制备提供了一定的参考价值。

1 玻璃表面的超疏水化改性

1) 制备 SiO₂ 凝胶。室温条件下,将适量体积的无水甲醇(MeOH, 国药集团化学试剂有限公司)和前驱体甲基三甲氧基硅烷(MTMS, 南京能德化工有限公司)加入三口烧瓶中,然后加入适量体积乙酸溶液

[收稿日期] 2012-11-12; **[修回日期]** 2013-02-25

[作者简介] 戈晶晶(1987—),女,河南南阳人,硕士研究生,主攻功能性整理剂的合成及应用。

[通信作者] 蔡再生(1965—),男,上海人,教授,主要研究方向为纺织品功能整理。

(0.01 mol/L), 搅拌 24 h; 然后再在搅拌条件下加入适量体积的氨水溶液 (10 mol/L), 继续搅拌 10 min, 随后将所制备的一定体积的 SiO₂ 溶胶倒入准备好的玻璃试管中, 密闭试管并使其在 30 °C 温度条件下进行凝胶化反应, 保持整个反应体系中 MTMS/MeOH/H₂O 的摩尔比为 1 : 21 : 8, 得到未经老化的 SiO₂ 湿凝胶 (NA-SiO₂), 反应结束后, 在温度为 60 °C 条件下对凝胶进行老化处理 48 h, 得到经过老化的 SiO₂ 湿凝胶 (A-SiO₂)。

2) 制备 SiO₂ 凝胶分散液。将制备出的 SiO₂ 湿凝胶加入到一定体积的甲醇溶液中, 利用超声细胞粉碎机处理 3 min, 即可得到 SiO₂ 凝胶分散液。

3) 玻璃表面气凝胶薄膜的制备。选用载玻片为基片, 采用旋涂法在玻璃表面进行涂膜, 然后在烘箱中 60 °C 处理 5 min, 即可在玻璃表面形成一层 SiO₂ 气凝胶薄膜, 赋予玻璃表面超疏水的性能。

2 讨论

2.1 老化对 SiO₂ 气凝胶薄膜疏水性能的影响

玻璃表面的 SiO₂ 气凝胶薄膜的疏水性能分别用接触角和滚动角来表征。接触角采用德国 KRUSS 克吕士光学接触角测试仪进行测试, 水滴体积为 8 μL。滚动角的测试参照 Jan Zimmermann^[11] 等人介绍的方法, 自制测量装置, 如图 1 所示, 水滴体积为 10 μL。

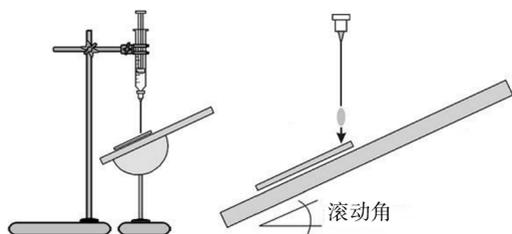


图 1 滚动角测试装置图

Fig. 1 Principle setup employed for measuring water roll-off angle

普通玻璃、NA-SiO₂ 与 A-SiO₂ 分散液处理后玻璃的疏水性能见表 1, 普通玻璃静态水滴接触角为 44.8°, NA-SiO₂ 分散液处理后玻璃静态水滴接触角为 139.8°, A-SiO₂ 处理后玻璃静态水滴接触角为 165.6°, 疏水性能明显优于经过 NA-SiO₂ 分散液处理的玻璃。出现这种现象的原因为实验中, 凝胶化反应结束之后, 凝胶体系内仍然含有部分未反应的甲氧基和羟基, 会影响到最终在玻璃表面成膜后的疏水性能。而老化能使这些基团继续发生水解或者缩聚反应, 进而使 SiO₂ 凝胶网络骨架在老化过程中更加完善。因此, 凝胶化反应结束后, 对 SiO₂ 凝胶进行老化处理能够显著提高玻璃表面

SiO₂ 气凝胶薄膜的超疏水性能。

表 1 玻璃表面的润湿性能对比

Tab. 1 Contrasts of glass surface wettability

玻璃	普通玻璃	未老化处理	60 °C 老化处理
接触角/(°)	44.8	139.8	165.6
滚动角/(°)	不滚动	45±2	<1

2.2 老化前后 SiO₂ 气凝胶薄膜的比表面积分析

NA-SiO₂ 与 A-SiO₂ 两种粒子的吸附脱附等温线见图 2, 使用 Tristar II 3020 型自动吸附仪进行样品的比表面积测定和分析, 以高纯 N₂ 为吸附质, 在 77 K 条件下进行吸附脱附测定。测定前, 将样品在 110 °C 真空条件下进行脱气处理 24 h。从图 2 中可以得知, 制备的 SiO₂ 凝胶内部均存在介孔-大孔两种不同尺度的复合孔隙结构, NA-SiO₂ 的比表面积明显低于 A-SiO₂, 算得 NA-SiO₂ 与 A-SiO₂ 的比表面积分别为 122.5350 m²/g 和 566.0173 m²/g, 说明 SiO₂ 气凝胶粉末的比表面积极大, 网络结构存在着大量的孔隙, 类似于荷叶效应中的小突起, 能够起到空气垫的作用, 从而为超疏水表面的制备奠定了基础。而 NA-SiO₂ 与 A-SiO₂ 凝胶粒子的比表面积相差较大, 可以得知 NA-SiO₂ 凝胶粒子的网络结构中孔隙相对较少, 对玻璃表面超疏水性能的提高不如 A-SiO₂ 凝胶粒子明显。

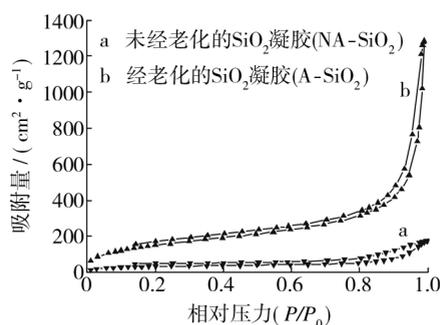


图 2 BET 图

Fig. 2 BET images

2.3 老化前后 SiO₂ 凝胶粒子的 TEM 分析

NA-SiO₂ 与 A-SiO₂ 两种粒子的 TEM 图见图 3, 将少量 NA-SiO₂ 与 A-SiO₂ 两种凝胶粒子在超声条件下分散在甲醇溶液中, 最后将分散液置于铜网表面进行使用 Hitachi H800 透射电镜 (200 kV 加速电压) 对 SiO₂ 凝胶的网络结构、形貌以进行观察。由图 3 可知, NA-SiO₂ 与 A-SiO₂ 两种凝胶粒子均呈现颗粒与颗粒之间形成的三维网络状结构, 网络中存在不同孔径的孔隙, SiO₂ 颗粒呈现不规则的球形。对比 a 和 b 图可以明显看出 NA-SiO₂ 比 A-SiO₂ 网络骨架中颗粒与颗粒之间的连接更紧密, 并且孔隙较少, 这是因为气凝胶本身孔隙率较高, 而 NA-SiO₂ 中含有 Si—OH 的量比 A-SiO₂ 多, 极性较大, 干燥过程中毛细管效应比 A-SiO₂

显著,造成凝胶网络骨架的破坏和塌缩,因此干燥后形成的凝胶网络骨架更为紧密,孔隙率也会较 A-SiO₂ 下降。

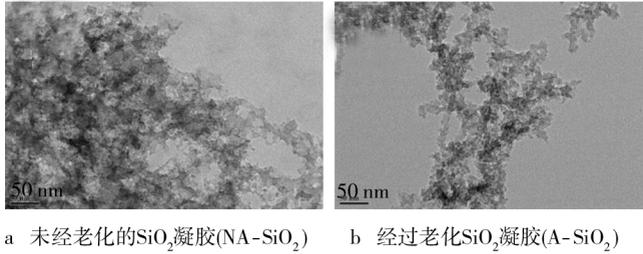


图 3 TEM 图
Fig. 3 TEM images

2.4 老化前后 SiO₂ 凝胶薄膜的 SEM 分析

NA-SiO₂ 与 A-SiO₂ 两种粒子形成薄膜的 SEM 图见图 4,采用 Hitachi S4800 场发射电子扫描电镜对制备出 SiO₂ 气凝胶薄膜的网络结构和表面形貌进行观察,测试之前对样品表面进行喷金处理。从图 4 中可以明显看出,玻璃表面的 SiO₂ 气凝胶薄膜均是由 SiO₂ 纳米颗粒团簇相互联结形成链状结构,构成三维网络骨架,且网络内部充满孔隙。但是 NA-SiO₂ 与 A-SiO₂ 凝胶薄膜相比,凝胶网络骨架中的孔隙明显较少(见图 4b),且部分大的网络骨架尚未连接起来,有较大孔隙的出现(见图 4a 和 b),这些都会对气凝胶薄膜的疏水性能造成不利的影响,出现这种现象的原因为 NA-SiO₂ 水解缩合反应不完全,干燥过程毛细管效应比较强造成网络骨架的破坏和塌缩。而 A-SiO₂ 凝胶薄膜,大大小小的网络骨架均匀致密(图 4c),网络骨架中的孔隙也明显较多(见图 4d),疏水效果自然优于 NA-SiO₂ 凝胶薄膜。这与接触角测试结果以及 SEM 图与

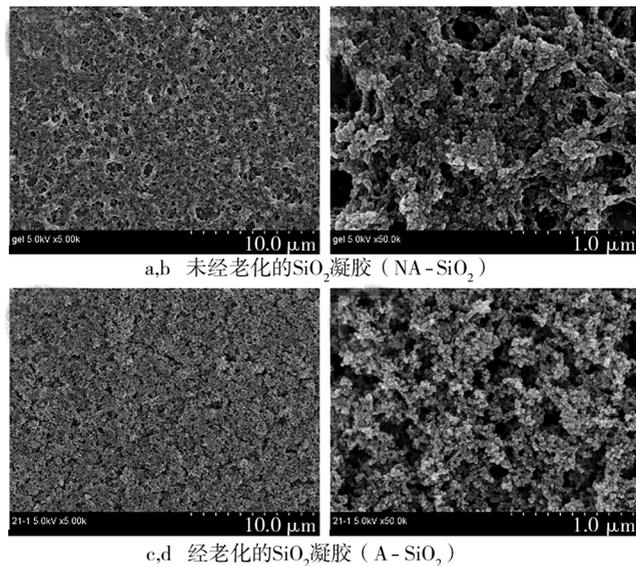
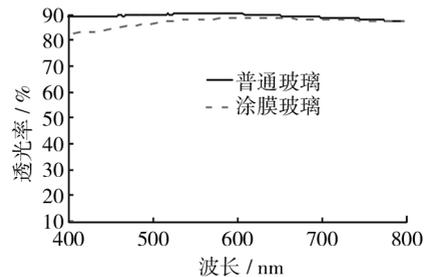


图 4 SEM 图
Fig. 4 SEM images

BET 图得出的结论一致。

2.5 SiO₂ 气凝胶薄膜对玻璃透光性能的影响

经过老化的 A-SiO₂ 凝胶分散液在玻璃表面形成的 SiO₂ 气凝胶薄膜不仅具有优异的超疏水性能,还具有较高的透明度, SiO₂ 气凝胶薄膜对玻璃透光性能的影响见图 5。采用紫外-可见分光光度仪对普通玻璃和涂膜玻璃进行可见光范围内的透光率曲线进行分析(见图 5a),可以明显看出,涂膜玻璃与普通玻璃的透光率曲线基本重合,说明经过涂膜之后, SiO₂ 气凝胶薄膜对玻璃透光性能在可见光范围内基本没有影响。从图 5b 可以看出,涂膜玻璃与普通玻璃的透明度基本相当,肉眼看来,已难以分辨普通玻璃和涂膜玻璃的差别。



a 普通玻璃与涂膜玻璃透光率曲线



b 普通玻璃与涂膜玻璃对比图片

图 5 普通玻璃与涂膜玻璃比较
Fig. 5 Contrast between untreated glass and coated glass

3 结论

老化反应对 SiO₂ 凝胶在玻璃表面形成气凝胶薄膜的网络骨架结构有着较大的影响,进而对薄膜的疏水性能产生影响。经过老化反应制备出的 SiO₂ 气凝胶薄膜的比表面积大,网络结构中的孔隙较多,表面中的微孔被大量的空气填充,起到空气垫的作用,再加上凝胶网络中极性基团的数量较少,表面被疏水性基团—CH₃ 覆盖,因此具有优异的超疏水作用。

SiO₂ 凝胶分散液制备方法简单,生产周期较短,并且储存稳定性好,采用简单的一步旋涂法低温常压干燥 3 min 即可在玻璃表面形成一层 SiO₂ 气凝胶薄膜,

(下转第 107 页)

层的耐磨性增加。虽然固溶时效处理后由于合金元素的析出,对基体组织的固溶强化作用降低,导致了堆焊层硬度降低,但是塑性有所提高,较好的塑性可以有效地缓解磨损过程中产生的应力集中,更好地支撑弥散分布的硬质第二相质点,防止其产生破碎和脱落;而硬质第二相质点可以更好地起到承载和耐磨的作用。因此,经固溶时效处理后,堆焊层的耐磨性比之前提高了。

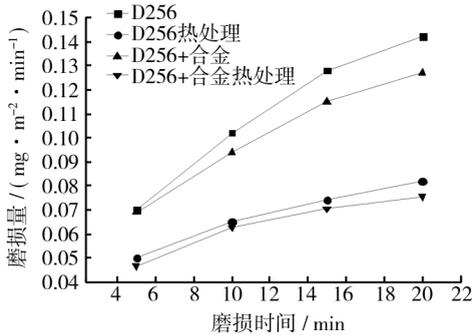


图 5 堆焊层磨粒磨损实验结果

Fig. 5 Abrasive wear-resistance test results of the surfacing layer

3 结论

1) 与 D256 焊条堆焊层相比, D256+12% Ti-Fe+12% V-Fe+6% B₄C 焊条堆焊层的晶粒明显细化,且有

一些细小的颗粒第二相生成,经过固溶时效处理后,其组织更为细小,碳化物分布更为均匀。

2) 添加合金元素的堆焊层,硬度比 D256 焊条堆焊层高出 4HRC。两种堆焊层经过热处理后,虽然硬度值均有所下降,但耐磨性均有所提高。

[参 考 文 献]

- [1] 马岳. 表面等离子喷涂材料研究的现状及发展[J]. 表面技术, 1999, 28(4): 1—4.
- [2] 时海芳, 杨海艳, 高山, 等. 碳化硼对自生颗粒增强奥氏体堆焊层组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2011, 40(21): 144—146.
- [3] 魏丽凤. 自生碳化物增强高锰钢耐磨堆焊材料的研究[D]. 辽宁: 辽宁工程技术大学, 2010.
- [4] 杨海艳. 自生颗粒增强耐磨堆焊材料的研究[D]. 辽宁: 辽宁工程技术大学, 2011.
- [5] 王宝森, 李午申, 冯灵芝. 超高硬度堆焊材料的硬度及耐磨性[J]. 焊接学报, 2003, 24(1): 1—5.
- [6] 邓想, 公永建. 抗磨耐热钢的耐磨性研究[J]. 河南机电高等专科学校学报, 2006, 14(6): 7—9.
- [7] 徐国建, 刘立. 碳化物硬质相耐磨合金堆焊焊条的研究[J]. 硬质合金, 1995(4): 226—227.

(上接第 103 页)

并且对玻璃的透光性能基本并无影响,赋予玻璃透明超疏水的特性,为透明超疏水薄膜的制备提供了一定的参考价值。

[参 考 文 献]

- [1] FENG L, et al. Super-hydrophobic Surfaces: from Natural to Artificial[J]. Advanced Materials, 2002, 14(24): 1857—1860.
- [2] BHUSHAN B, JUNG Y C. Natural and Biomimetic Artificial Surfaces for Superhydrophobicity, Self-cleaning, Low Adhesion, and Drag Reduction[J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(1): 1—108.
- [3] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces[J]. Planta, 1997, 202(1): 1—8.
- [4] 江雷, 等. 仿生智能纳米界面材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [5] FENG X, JIANG L. Design and Creation of Superwetting/antiwetting Surfaces[J]. Advanced Materials, 2006, 18(23):

3063—3078.

- [6] NAKAJIMA A, HASHIMOTO K, WATANABE T. Recent Studies on Super-hydrophobic Films[J]. Monatshefte Für Chemie/chemical Monthly, 2001, 132(1): 31—41.
- [7] FRICKE J, TILLOTSON T. Aerogels: Production, Characterization, and Applications[J]. Thin Solid Films, 1997, 297(1/2): 212—223.
- [8] HÜSING N, SCHUBERT U. Aerogels-airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 37(1/2): 22—45.
- [9] KANAMORI K, NAKANISHI K, HANADA T. Sol-gel Synthesis, Porous Structure, and Mechanical Property of Polymethylsilsesquioxane Aerogels[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2009, 117(12): 1333—1338.
- [10] 史明辉. 溶胶-凝胶法制备透明超疏水涂层[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- [11] ZIMMERMANN J, et al. A Simple, One-step Approach to Durable and Robust Superhydrophobic Textiles[J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(22): 3662—3669.