

一种基于 SiO_2 气凝胶制备超疏水表面的工艺探讨

徐方平, 徐壁, 蔡再生

(东华大学, 上海 201620)

[摘要] 以商品化 SiO_2 气凝胶为原料, 选择不同的分散介质进行分散, 然后在玻璃表面进行涂覆并干燥, 制得超疏水表面。研究表明: 当选择丙酮作为分散介质, SiO_2 气凝胶质量浓度为 30 g/L, 以旋涂的方式涂覆 2 次, 并于 20 °C 进行干燥时, 所制备的表面超疏水效果最好, 其接触角为 153.2°, 滞后角为 1.7°。

[关键词] SiO_2 气凝胶; 超疏水表面; 接触角; 滞后角

[中图分类号] O484.4; TB34

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0111-03

Process Study on Superhydrophobic Surface Based on SiO_2 Aerogel

XU Fang-ping, XU Bi, CAI Zai-sheng

(Donghua University, Shanghai 201620, China)

[Abstract] Superhydrophobic glass was prepared by coating and drying with different dispersion medium based on commercialized silica aerogel. It is found that a superhydrophobic surface with a contact angle of 153.2° and a contact angle hysteresis of 1.7° can be achieved under the following conditions: acetone as the solvent, SiO_2 aerogel concentration of 30 g/L, spinning coating twice, drying temperature of 20 °C.

[Key words] SiO_2 aerogel; superhydrophobic surface; contact angle; contact angle hysteresis

浸润性是固体表面的一个重要性质, 由表面的化学组成和表面几何构造共同决定^[1]。近年来, 超疏水性表面引起了人们的普遍关注, 它在工业、农业、医学、国防军事等领域都有着极其广阔的应用前景^[2-7]。制备超疏水表面的方法很多, 如电纺丝技术^[8]、相分离技术^[9]、模板技术^[10]、溶胶凝胶法^[11]等。多数方法都是两步法, 即先在固体表面设计构造粗糙的表面物理形态, 然后结合化学改性在固体表面引入低表面能基团。 SiO_2 气凝胶是 SiO_2 胶体粒子相互聚结形成纳米多孔网络结构, 且网络孔隙中充满气态分散介质的一种高分散固体材料。由于 SiO_2 气凝胶独特的组织结构, 其往往具有大于 90% 的孔隙率, 极高的孔隙率赋予了它表面特殊的微观粗糙结构。另外, SiO_2 气凝胶制备过程中, 通过前驱体的设计可在 SiO_2 胶体颗粒表面引入 $-\text{CH}_3$ 等低表面能基团, 从而增强 SiO_2 气凝胶的疏水性能。由此可见, SiO_2 气凝胶的超高孔隙率和表面易修饰特性为超疏水表面的简单、快速制备提供了有利条件。

1 实验

1.1 制备方法

所用 SiO_2 气凝胶为浙江绍兴市纳诺高科有限公司生产的商品化 SiO_2 气凝胶。先利用实验型多用分散砂磨机(上海微特电机有限公司)将 SiO_2 气凝胶磨碎, 加入不同的分散介质(甲醇、乙醇、二甲基亚砜、丙酮、正庚烷), 借助超声细胞粉碎机(宁波新芝生物科技有限公司)使 SiO_2 气凝胶分散液分散, 再将分散液用简易喷壶喷涂或者 KW-4A 型台式匀胶机(中国科学院微电子研究所)均匀旋涂在玻璃表面, 最后在 DGG-9070B 型电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司)中进行干燥。

1.2 检测方法

1) 静态接触角。利用 DSA-30 型接触角测试仪(德国 Kruss 仪器公司), 将 8 μL 水滴滴在玻璃表面, 测其静态接触角。

2) 滞后角。利用 DSA-30 型接触角测试仪进行测定。将液体注到固体表面时, 液体和固体表面会形成

[收稿日期] 2012-05-03; **[修回日期]** 2012-05-31

[作者简介] 徐方平(1987—), 男, 浙江人, 硕士生, 主攻 SiO_2 气凝胶和超疏水表面。

[通信作者] 蔡再生(1965—), 男, 上海人, 博士, 教授, 主要研究方向为功能材料及其改性。

一定的接触角,增加注入液体的量,液滴的体积会随之增加,接触角也会变大,但三相边界会保持固定直到液体突然溢出,在液体溢出前瞬间的接触角就是前进接触角。将液体从液滴中吸出,随着液体被吸出,液滴的体积减小,接触角也减小,但三相边界同样保持固定直到被完全吸回,在液体被吸回瞬间的接触角就是回退接触角。前进接触角和回退接触角之间的差值就是接触角滞后,即滞后角。

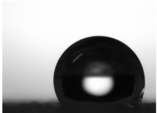
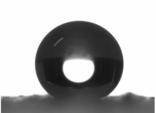
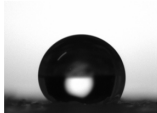
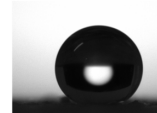

2 结果与讨论

2.1 分散介质的选择

SiO₂ 气凝胶分散在不同介质中形成 30 g/L 的分散液,旋涂在玻璃表面固化后,测定表面的疏水情况,结果见表 1。从表 1 可以看出,丙酮作分散介质时,达

表 1 分散介质对疏水效果的影响

Tab.1 Effect of solvent on hydrophobicity

分散介质	乙醇	丙酮	甲醇	正庚烷	二甲基亚砜
接触角	126.2°	153.2°	135.3°	147.5°	43.1°
测试图					

2.2 SiO₂ 气凝胶浓度的影响

图 1 是丙酮作为分散介质时, SiO₂ 气凝胶浓度对最终表面润湿性的影响情况。从图 1 可知,在低浓度条件下,接触角小,疏水性差,随着浓度的逐渐增大,疏水性逐渐提高。这可能是因为低浓度下,相同体积分散介质中气凝胶的含量较少,气凝胶颗粒在玻璃表面的分布较疏松,不能形成连续的薄膜所致。质量浓度提高到 30 g/L 时,疏水性最好,接触角为 153.2°,滞后角为 1.7°。再增加浓度,疏水性反而下降了,这可能是因为浓度太高,所形成的膜不均匀。

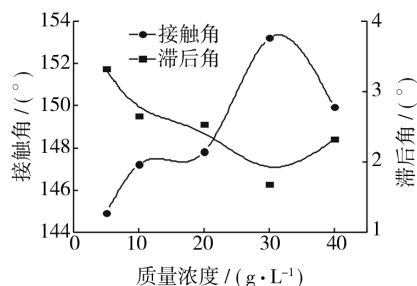


图 1 SiO₂ 浓度对超疏水效果的影响

Fig.1 Effect of concentration of SiO₂ on superhydrophobicity

2.3 干燥温度的影响

图 2 是以丙酮作为分散介质配制 30 g/L 的气凝胶分散液,干燥温度对最终表面润湿性的影响情况。

到超疏水效果,其接触角为 153.2°。而选择二甲基亚砜作分散介质时,没有疏水效果。这可能是由于二甲基亚砜扩散性和渗透性好,能渗入 SiO₂ 气凝胶空隙内部,取代了空隙中的空气。而根据 Cassie-Baxter 模型,水滴与粗糙表面接触存在两种界面:一种是水滴与固体界面;另一种是由于毛细现象,水滴无法进入微孔而形成空气垫,从而形成的水滴与空气垫界面。在该模型中,其接触角(θ^*)满足以下公式:

$$\cos \theta^* = -1 + \phi_s (\cos \theta + 1)$$

式中: θ 是指理想光滑、化学均质、刚性、各向同性且无化学反应等相互作用的理想表面上 Young 接触角大小; ϕ_s 是指液体与固体直接接触的面积百分比。显然,二甲基亚砜取代了 SiO₂ 气凝胶空隙中的空气后,减少了液滴与空气的接触面积,减少了接触角,降低了疏水性。

从图 2 可知,当干燥温度较低时,疏水效果较好,这主要是由于温度较低时,分散液的干燥速度较低, SiO₂ 气凝胶的网络骨架能够较好地保持。而随着温度升高,丙酮的挥发速度加快,由于液体表面张力的作用,导致三维网络状的结构被破坏,从而影响固体表面疏水性。另外,丙酮挥发过快还会导致表面膜的龟裂,影响膜的完整性。

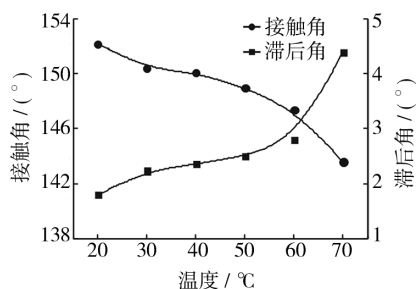


图 2 干燥温度对超疏水效果的影响

Fig.2 Effect of temperature on superhydrophobicity

2.4 涂覆方式的影响

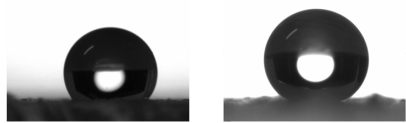
表 2 是以丙酮作为分散介质配制 30 g/L 的气凝胶分散液,干燥温度为 20 °C,涂覆方式对最终表面润湿性的影响情况。从表 2 可知,旋涂所得的表面超疏水效果较好,这主要是因为使用旋涂方式处理形成的薄膜均匀性与完整性较好。

表 2 涂覆方式对超疏水效果的影响

Tab.2 Effect of coating method on superhydrophobicity

涂覆方式	喷涂	旋涂
接触角/(°)	128.3	153.0

测试图



2.5 旋涂次数的影响

图 3 是以丙酮作为分散介质配制 30 g/L 的气凝胶分散液,干燥温度为 20 °C,旋涂次数对最终表面润湿性的影响情况。从图 3 可以看出,旋涂 1 次后,接触角为 143.5°;旋涂 2 次后,接触角增加至 149.1°,滞后角为 1.0°。这可能是因为旋涂 1 次, SiO₂ 气凝胶颗粒在玻璃表面形成的薄膜比较疏松,而旋涂 2 次, SiO₂ 气凝胶薄膜比较紧密。继续增加涂覆次数,玻璃表面的疏水性下降。这主要是因为涂覆次数增加,薄膜的厚度增加,在干燥过程中,由于毛细管效应,薄膜容易开裂。此外,所形成的膜厚度不均匀,也会导致玻璃表面疏水性下降。

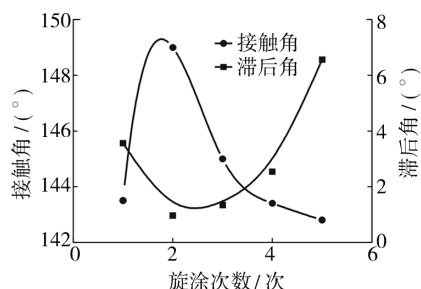


图 3 旋涂次数对超疏水效果的影响

Fig. 3 Effect of coating times on superhydrophobicity

3 结论

将商品化 SiO₂ 气凝胶磨碎,选择合适的分散介质并利用细胞粉碎机进行粉碎分散,然后涂覆在玻璃表面,最后进行干燥,可以快速制备具有良好超疏水性的表面。研究表明:当选择丙酮作为分散介质,分散液中 SiO₂ 气凝胶质量浓度为 30 g/L,以旋涂的方式涂

覆 2 次,在 20 °C 进行干燥时,固体表面水滴静态接触角为 153.2°,滞后角为 1.7°。

[参 考 文 献]

- [1] GENZER J, EFIMENKO K. Recent Developments in Superhydrophobic Surfaces and Their Relevance to Marine Fouling: a Review[J]. Biofouling, 2006, 22(5): 339—360.
- [2] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 科技导报, 2005, 23(2): 4—8.
- [3] RUTLEDGE G C, MA M L, MAO Y. Superhydrophobic Fabrics Produced by Electrospinning and Chemical Vapor Deposition[J]. Macromolecules, 2005, 38(23): 9742—9748.
- [4] SUN T L, TAN H, HAN D. No Platelet can Adhere—Largely Improved Blood Compatibility on Nanostructured Superhydrophobic Surfaces[J]. Small, 2005, 1(10): 959—963.
- [5] 段辉, 熊征蓉, 汪厚植. 超疏水性涂层的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2006, 23(1): 81—87.
- [6] 马英, 马永梅, 曹新宇. 超疏水性塑料薄膜简易制备方法研究[J]. 塑料, 2006, 35(5): 39—42.
- [7] 曲爱兰, 文秀芳, 皮丕辉. 超疏水涂膜的研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(11): 1434—1439.
- [8] MENCELOGLU Y Z, ACATAY K, SIMSEK E. Tunable, Superhydrophobically Stable Polymeric Surfaces by Electrospinning[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(39): 5210—5213.
- [9] FURSTNER R, BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Wetting and Self-cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic Surfaces[J]. Langmuir, 2005, 21(3): 956—961.
- [10] XU J, FENG L, SONG Y L. Creation of a Superhydrophobic Surface from an Amphiphilic Polymer [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(7): 800—802.
- [11] RAO A V, KULKARNI M M, AMALNERKAR D P. Superhydrophobic Silica Aerogels Based on Methyltrimethoxysilane Precursor[J]. Non-cryst Solids, 2003, 330(1/2/3): 187—195.

(上接第 95 页)

- [3] 车彦民, 朱涛, 章华明. CSP 板卷及冷轧镀锌板表面缺陷分析[J]. 钢铁, 2006, 41(2): 63—66.
- [4] VAGGE S T, RAJA V S, NARAYANAN R G. Effect of Deformation on the Electrochemical Behavior of Hot-dip Galvanized Steel Sheets [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(20): 8415—8421.
- [5] 李江, 陈兴国, 刘学良, 等. CSP 冷轧 DQ 级钢工艺优化[J]. 钢铁, 2008, 43(10): 91—94.
- [6] 魏远征, 李书黎, 吴润. CSP 冷轧深冲薄板组织、性能的研究进展[J]. 中国材料科技与设备, 2011(3): 23—24.
- [7] 魏天斌. 热轧氧化铁皮的成因及去除方法[J]. 钢铁研究, 2003, 31(4): 54—58.