

含蛋挞状结构的超疏水二氧化硅薄膜的研究

吴玉萍¹, 缪诗盈¹, 周忠华², 黄悦²

(1. 福建工程学院 材料科学与工程学院, 福建 福州 350118;
2. 厦门大学 材料学院, 福建省特种先进材料重点实验室(厦门大学), 福建 厦门 361005)

摘要: 采用 Stöber 法合成碱性二氧化硅(SiO₂)溶胶, 利用溶胶-凝胶法制备酸性 SiO₂溶胶, 共混两种溶胶, 在玻璃基板上制备含“蛋挞状”结构 SiO₂复合薄膜。通过扫描电镜(SEM)、红外测试(FTIR)和接触角(CA)对复合膜进行结构表征。结果表明, 含“蛋挞状”结构的 SiO₂复合膜, 不仅是一种粗糙层次结构, 表现超疏水性, 而且蛋挞中的 220 nm SiO₂“蛋黄”是相对平整区, 能够减缓摩擦对结构的影响, 具有较好的耐磨性。

关键词: 二氧化硅; 耐磨; 薄膜; 蛋挞状; 超疏水

中图分类号: TQ171.73

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2021)04-0356-04

Study on superhydrophobic SiO₂ films with egg tart structure

WU Yuping¹, MIAO Shiyong¹, ZHOU Zhonghua², HUANG Yue²

(1. School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;
2. College of Materials, Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The alkaline SiO₂ was synthesized with the Stöber method. The acidic SiO₂ sol was prepared with the sol-gel method. Then a composite SiO₂ film containing “egg tart-like” structure was prepared on the glass substrate by blending the two sols. The obtained SiO₂ composite film was characterized by employing scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and contact angle (CA). Results show that the egg tart-like SiO₂ film has a rough hierarchical structure, showing superhydrophobicity. Moreover, the 220 nm SiO₂ “egg yolk” in the egg tart-like structure is a relatively smooth area, which can alleviate the impact of abrasion on the structure and has a good wear resistance property.

Keywords: silica; wear resistance; film; egg tart structure; superhydrophobicity

超疏水表面由于不容易被水滴附着, 具有自清洁、防污等特性^[1-2], 引起研究者广泛关注。构建粗糙层次结构是实现超疏水表面的有效途径^[3-4]。徐丽慧等^[5]采用溶胶-凝胶法制备改性二氧化硅(SiO₂)溶胶, 用于构建具有疏水耐久性的棉纤维柔性超疏水表面。李浩等^[6]将带环氧基团的 500 nm SiO₂覆盖在带氨基基团的 20 nm SiO₂上, 形成类似荷叶表面的微/纳米结构, 获得具有双尺寸粗糙度的超疏水表面。

粗糙层次结构的玻璃表面透光率低和耐磨损

性能差, 极大限制超疏水在汽车玻璃的实际应用。构建结构稳定、使用寿命长的超疏水表面是一项挑战性工作。郭泉健等^[7]通过水解及共缩聚得到氟化改性的 SiO₂, 用双面胶制备耐磨性好的超双疏涂层。Lu 等^[8]选用疏水 SiO₂作为框架, 中性玻璃胶作为黏结剂, 得到高透光率和稳定性的超疏水表面。目前制备超疏水表面, 通常的方法是控制 SiO₂水解或将 SiO₂分散液涂布于基板表面, 成膜过程难以控制结构。基于此, 本实验以对粗糙层次结构进行控制为出发点, 通过双尺寸 SiO₂

之间的组合,构建粗糙度值高的微/纳米层次结构,以实现提高超疏水表面结构稳定性的目的,为构筑结构稳定的超疏水表面提供一种思路。

1 材料与方法

1.1 实验材料

研究中用到的正硅酸乙酯、乙醇、氨水、盐酸等试剂,均为分析纯。

1.2 材料的制备与表征

实验采用 Stöber 法合成碱性 SiO_2 溶胶,利用溶胶-凝胶法制备酸性 SiO_2 溶胶,将以上溶胶混合,在玻璃基板上刮涂成膜可得 SiO_2 复合薄膜。

具体过程如下:

(1)基材表面预处理。长 50 mm×宽 30 mm×高 1 mm 的浮法玻璃用丙酮浸泡,乙醇超声处理,去离子水清洗,即可得表面清洁的基片。

(2)碱性 SiO_2 溶胶的制备。烧杯中加入 20 mL 无水乙醇,缓慢滴加正硅酸乙酯,搅拌得到溶液 A;另一烧杯中加入 20 mL 无水乙醇,分别将不同量(0、2、4、6 mL)去离子水与 2 mL $w_{\text{氨}} = 10\%$ 溶液混合后缓慢加入该烧杯,混匀得到溶液 B;将溶液 B 逐滴滴入溶液 A 中,直至 pH 在 7~8 之间,搅拌均匀得到碱性 SiO_2 溶胶。根据溶液 B 中去离子水用量的不同,对所得溶胶进行标记。溶胶命名为 Si-1、Si-2、Si-3、Si-4,分别对应去离子水用量为 0、2、4、6 mL。

(3)酸性 SiO_2 溶胶的制备。烧杯中加入 20 mL 无水乙醇,缓慢滴加盐酸,混匀得到溶液 A;另一烧杯中加入 20 mL 无水乙醇,将 10 mL 正硅酸乙酯缓慢滴入该烧杯,搅拌均匀得到溶液 B;将溶液 B 逐滴滴入溶液 A 中,控制 pH 在 5~6 之间,得到酸性 SiO_2 溶胶。

(4)在玻璃基板上制备复合膜。选用两种碱性 SiO_2 (如 Si-1 和 Si-4) 按照 Si/Si 摩尔比 1:1 混合,再与酸性 SiO_2 溶胶按照 Si/Si 摩尔比为 2:1 混合,混匀后超声 30 min,在玻璃基片表面刮涂成膜。成膜后玻璃基板置于 100 °C 烘干 2 h,然后置于马弗炉中 500 °C 保温 2 h。在热处理后的复合膜表面旋涂十七氟癸基三甲氧基硅烷溶液,放恒温烘箱中烘干,可得 SiO_2 复合膜。以下均标记为“Si-酸-Si”复合膜。为了对比,在相同的条件下,制备未添加酸性 SiO_2 溶胶的复合膜,标记为“Si-Si”复合膜。

表征方法:场发射扫描电子显微镜 (SEM,

NOVA SEM450),加速电压为 20 kV。原子力显微镜 (AFM, Bruker Dimension Icon),测试膜表面的微观形貌及粗糙度。傅立叶红外光谱 (FTIR, Nicolet 6700),测试模式为傅里叶变换衰减全反射红外光谱 (ATR-FTIR),测试波长 625~4 000 cm^{-1} 。接触角测试 (CA, SDC200),测试用水滴体积固定 4 μL ,取 5 处不同位置的接触角,计算平均值。

1.3 环境测试

本实验的环境测试包括耐候、耐酸、耐磨和防雾 4 项。

耐候测试:将样品放入氙灯老化实验仪 (型号:CI4000) 中,120 min 内 18 min 降雨 102 min 干燥,在波长 300~400 nm、强度 $(60\pm 2) \text{ W/m}^2$ 的紫外光下辐射,进行 720 h 耐候试验。

耐酸测试:将样品浸泡于 1 mol/L 的盐酸中 72 h。

耐磨测试:将样片置于平面磨耗仪 (仪器型号:Taber5135) 上,在 5 N/m^2 的作用力下,直线来回磨耗 500 次。

防雾测试:在 100 mL 烧杯中倒入 80 mL 100 °C 水,将样片平置于烧杯杯口开始计时,当玻璃表面出现水雾,此时视线开始模糊,立即记录时间。根据起雾时间长短衡量复合膜防雾性能好坏。

2 结果与讨论

2.1 碱性 SiO_2 溶胶的 SEM 表征

图 1 为 Stöber 法制备碱性 SiO_2 的 SEM 图。由图可见,粒径分布均匀, Si-1、Si-2、Si-3 和 Si-4 样品 SiO_2 颗粒尺寸分别为 60、100、150 和 220 nm。结果表明,通过 Stöber 法制备 SiO_2 改变去离子水用量,能够调节 SiO_2 颗粒尺寸。随着去离子水用量增加, SiO_2 颗粒尺寸增加,且 SiO_2 颗粒分散性好、无团聚、颗粒表面无杂物,这有望用于构建由大小两种颗粒组装而成的粗糙层次结构。

2.2 复合膜的 SEM 表征

图 2 为玻璃基板上复合膜的 SEM 图。从图 2 (a) 和图 2 (b) 可看出,“Si-酸-Si”复合膜中,220 nm 大颗粒周围均匀包裹着 60 nm 小颗粒,大小颗粒间结合紧密、产量高、分布均匀、无团聚,得到类似“蛋挞状”的规则结构。与此不同,当无酸性 SiO_2 添加时,“Si-Si”复合膜中 220 nm 的大颗粒与 60 nm 的小颗粒呈现零乱分布,颗粒之间无黏结,存在空隙。这可能是由于酸性 SiO_2 是由分子

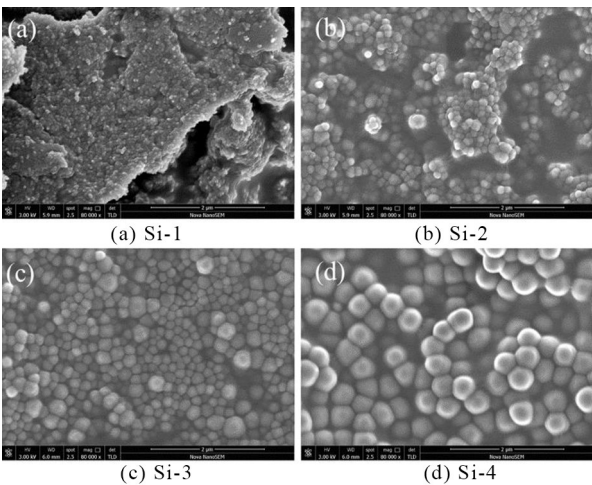


图 1 Stober 法制备碱性 SiO₂ 的 SEM 图
Fig.1 SEM images of SiO₂ prepared with the Stober method

量较小且交联度不高的线性分子聚合物组成,具有易成膜的特点。因此添加酸性 SiO₂,能够起到桥梁作用,将大小颗粒紧密联接在一起,自组装成含“蛋挞状”规则排布结构。

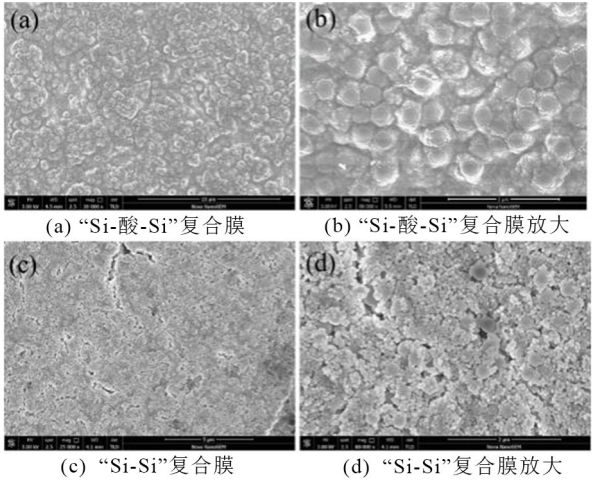


图 2 玻璃基板上制备复合膜的 SEM 图
Fig.2 SEM images of the composite films on the glass substrate

2.3 复合膜的 AFM 表征

图 3 为玻璃基板上复合膜的 AFM 图。“Si-酸-Si”和“Si-Si”复合膜的粗糙度数值分别为 66.4 nm 和 26.8 nm,这与膜表面分布的颗粒大小有关。“Si-酸-Si”复合膜中,大颗粒因为大凸起,粗糙度值更高。大小颗粒间结合紧密,图 3(a)中无空隙存在。“Si-Si”复合膜中,大部分区域存在

的是小颗粒,因而粗糙度值低。大小颗粒间无黏结,图 3(b)中可见颗粒间空隙。

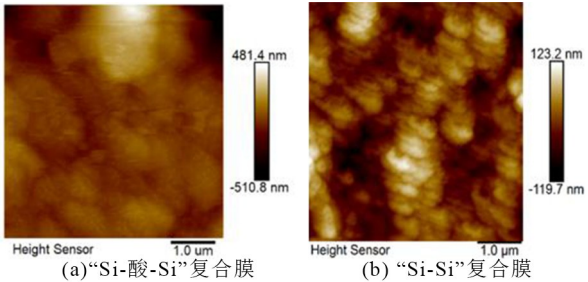


图 3 玻璃基板上制备复合膜的 AFM 图
Fig.3 AFM images of the composite films on the glass substrate

2.4 复合膜的 FTIR 表征

图 4 为“Si-酸-Si”和“Si-Si”复合膜的 ATR-FTIR 图。位于 1 000~1 100 cm⁻¹的主峰是 Si-O-Si 的伸缩振动,它是通过 TEOS 的水解产物 Si-OH 之间缩合反应形成。950 cm⁻¹处小峰来源于 TEOS 水解反应和 Si-OH 之间形成氢键。“Si-酸-Si”和“Si-Si”复合膜 ATR-FTIR 特征峰位置均无差异。当添加酸性 SiO₂后,特征峰强度更强,这可能是由于酸性 SiO₂将大小颗粒联接在一起,从而增强颗粒间相互作用。结果表明,酸性 SiO₂对得到结构稳定的含“蛋挞状”结构复合膜有影响。

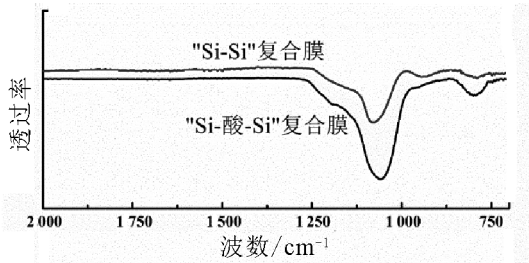


图 4 复合膜的 ATR-FTIR 图
Fig.4 ATR-FTIR spectra of the composite films

2.5 “Si-酸-Si”复合膜的超疏水性和稳定性

“Si-酸-Si”和“Si-Si”复合膜接触角分别为 158°和 135°。“Si-酸-Si”复合膜呈现的“蛋挞状”结构是一种粗糙层次结构,220 nm 大颗粒在玻璃表面形成大凸起“蛋黄”,60 nm 小颗粒则是“蛋黄”周围小凸起的“酥皮”。该结构粗糙度值更高,具有超疏水性。

为解决复合膜的应用问题,需评价“Si-酸-Si”复合膜在实际环境中的稳定性。图 5 为“Si-酸-Si”复合膜耐候性、耐磨性和耐酸等环境测试后的接触角。

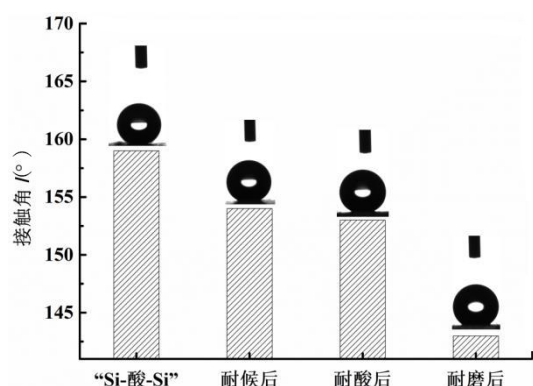


图5 “Si-酸-Si”复合膜环境测试前后的接触角

Fig.5 CA of “Si-acid-Si” composite films before and after atmospheric exposure test

耐候试验后,“Si-酸-Si”复合膜接触角 154° ,仍具超疏水性。说明“Si-酸-Si”复合膜在紫外辐射、降雨、高温和高湿环境下,超疏水性能基本无变化。复合膜化学成分是无机化合物 SiO_2 ,化学性能稳定,环境变化对其无影响。耐酸测试后,“Si-酸-Si”复合膜接触角 $>150^{\circ}$,这是由于 SiO_2 酸性氧化物不与酸发生反应。因此含“蛋挞状”结构的“Si-酸-Si”复合膜化学性质稳定。

耐磨试验是在一定作用力下将膜层表面进行来回打磨,粗糙结构中颗粒容易在打磨过程中脱落,使得凹凸结构被破坏,对比打磨前后样品性能来考察复合膜结构稳定性。耐磨试验后,“Si-酸-Si”复合膜接触角有所下降,但仍 $>140^{\circ}$ 。“Si-酸-Si”复合膜形成“蛋挞状”粗糙层次结构,凸起大颗粒“蛋黄”通过酸性 SiO_2 联接作用固定在玻璃基板,大颗粒“蛋黄”上表面是小区域平整区,

打磨对其影响不大。凸起的小颗粒“酥皮”是粗糙结构,虽然打磨对其有较大影响,但小颗粒所占区域较小。“Si-酸-Si”复合膜通过平整区与粗糙区的组合来构建含“蛋挞状”粗糙层次结构,利用平整区耐磨,来提高复合膜耐磨性。因此含“蛋挞状”结构的“Si-酸-Si”复合膜结构稳定。

2.6 “Si-酸-Si”复合膜的防雾性

用将玻璃放置水蒸汽环境到玻璃表面出现水雾所经过的时间来衡量其防雾性。当玻璃表面出现水雾,视线开始模糊,此时为起雾初始时刻。普通玻璃起雾时间为 0.6 s ,而“Si-酸-Si”复合膜环境测试前、耐候测试、耐酸测试和耐磨测试后的起雾时间分别为 2.32 、 2.06 、 2.18 和 1.80 s 。结果表明,环境测试后“Si-酸-Si”复合膜仍具有较好的防雾性,是一种结构稳定的超疏水表面。

3 结语

1) 选用 Stöber 法制备的 60 和 220 nm SiO_2 溶胶,添加酸性 SiO_2 构建 SiO_2 复合膜。

2) 酸性 SiO_2 在 220 nm 大颗粒与 60 nm 小颗粒之间起着桥梁作用,将大小颗粒间紧密结合,自组装形成含“蛋挞状”结构的粗糙层次结构。

3) 含“蛋挞状”结构的“Si-酸-Si”复合膜,粗糙度值高,具有超疏水性,且耐候性、耐酸性、耐磨性和防雾性好。

4) 通过平整区与粗糙区的组合来构筑粗糙层次结构,从而提高复合膜耐磨性,为制备结构稳定、使用寿命长的超疏水表面提供了一种思路。

参考文献:

- [1] 鲍艳, 畅菁香. 耐久型超疏水表面的研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(12): 5148-5160.
- [2] BAI Y X, ZHANG H P, SHAO Y Y, et al. Recent progresses of superhydrophobic coatings in different application fields: an overview[J]. Coatings, 2021, 11(2): 116.
- [3] RODRÍGUEZ S, ROCHA J, FERNANDES M, et al. The surfaces of the ceratonia siliqua L. (carob) leaflet: insights from physics and chemistry[J]. Langmuir, 2021, 37(6): 2011-2028.
- [4] WANG B, LIU H T, CHEN C, et al. Facile preparation of TPE/ SiO_2 flexible superhydrophobic composite film with acid corrosion resistance and stretchable recyclability[J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 101318.
- [5] 徐丽慧, 魏作红, 沈勇, 等. 纤维基改性 SiO_2 柔性超疏水表面构建研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(4): 1254-1259.
- [6] 李浩, 苏勋家, 侯根良, 等. 纳米 SiO_2 层层组装构建超疏水表面[J]. 化工新型材料, 2014, 42(10): 102-104.
- [7] 郭泉健, 张颖, 程璇. 原位氟化二氧化硅纳米颗粒制备超双疏涂层[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(1): 128-134.
- [8] LU Z Z, XU L J, HE Y, et al. One-step facile route to fabricate functionalized nano-silica and silicone sealant based transparent superhydrophobic coating[J]. Thin Solid Films, 2019, 692: 137560.