

脂肪链硅氧烷超疏水涂层的制备及其影响因素

陈晓丹^{1,2,3}, 贺立^{1,3}, 曾瑜², 刘瑞², 马倩², 陈玉放^{2,3*}, 赖华杰², 靳焘^{2,3*}

(1. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510641; 2. 广州中科检测技术服务有限公司, 广州 510641;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:采用分段控温投料的方式,通过简单的一锅法成功地合成了脂肪链硅氧烷分散液,并制备了基于玻璃表面的超疏水涂层,涂层的水接触角和滚动角分别可以达到 158°和 2°。研究了催化剂、水及脂肪链硅氧烷的浓度和反应时间对涂层形貌和润湿性能的影响,脂肪链硅氧烷的引入可同时为涂层提供多级粗糙结构和低表面能基团。此外,在含水量低的条件下,随着催化剂含量、含水量和脂肪链硅氧烷含量的增加,涂层的超疏水性得到改善。然而,过多的催化剂或水或长链硅氧烷的加入会导致涂层破裂,由此可确定分散液合成的最佳反应条件。

关键词:溶胶-凝胶; 脂肪链硅氧烷; 分散液; 超疏水涂层; 形貌

引言

超疏水表面因在自清洁、防腐蚀、抗生物粘附和微流体运输等领域有广泛的应用前景而受到关注。通常超疏水表面是指对水接触角大于 150°的表面,其对水滴粘附性不同可分为高粘附(“玫瑰花效应”)和低粘附(“荷叶效应”)两种表面^[1],前者水珠在表面粘附较牢,后者水珠在表面很容易滚动,滚动角低于 10°(5 μ L 水滴),下述所讨论的超疏水表面均指后者,合适的表面粗糙结构与低表面张力是制备超疏水表面的关键^[2]。迄今为止,相关的制备方法已非常丰富^[3],包括模板法^[4, 5]、刻蚀法^[6, 7]、静电纺丝^[8, 9]、沉积法^[10~12]、相分离法^[13, 14]和溶胶凝胶法^[15~17]等。其中,溶胶凝胶法因其制备过程简单,在制备超疏水氧化物涂层方面有众多研究。然而,溶胶凝胶过程中产生的纳米粒子,因比表面能过高容易团聚而使其在实际应用中存在稳定性差等问题^[18]。研究者们或从动力学方面深入研究这一过程的影响因素,或引入低表面能的物质改善粒子的分散^[19, 20]。但相关研究还远未能达到实际应用的需求,为此需要更深入地试验和研究,以促进超疏水技术方法上的发展和突破。

本文采用改良的 Stöber^[20]溶胶凝胶法,以正硅酸乙酯为前驱体,采用了短链的硅烷偶联剂 A174 和十六烷基三甲氧基硅烷,通过分阶段控制温度和投料,制备了分散良好的硅氧烷分散液及相应的超疏水涂层,并研究了制备过程中的各物料参数对涂层形貌及浸润性的影响。

1 实验

1.1 原料

正硅酸乙酯(TEOS, 99%), 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(MPS, 99%), 十六烷基三甲氧基硅烷(HTMS, 99%), NH_4OH (28%的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液), 异丙醇(IPA, AR), 无水乙醇(EtOH, AR)购自阿拉丁实业有限公司。所有的化学品不经纯化直接使用。

1.2 有机硅氧烷分散液的合成

采用一锅法合成有机硅氧烷分散液,合成路线如下:1.663g TEOS,一定量的 H_2O 和 45g EtOH 在

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.05.006

收稿:2018-03-08;修回:2018-03-19;

作者简介:陈晓丹(1989—),女,硕士研究生在读;

* 通讯联系人:陈玉放,副研究员,从事聚合物合成方面的研究。Tel: 020-85232675, E-mail: yfchen@gic.ac.cn; 靳焘,研究员,从事功能材料,分析测试方面的研究。Tel: 020-85232745, E-mail: jintao@gic.ac.cn.

磁力搅拌下依次加入 250mL 三口圆底烧瓶中,在 30℃ 下混合搅拌 30min。随后,在溶液中滴加 1.167g MPS,搅拌 1h 后,加入一定量的氨水,再搅拌 2h。后续将温度升至 75℃,并将含有一定量的 HTMS, 4mL IPA 和 2mL EtOH 的溶液滴加到反应烧瓶中,再反应 5h,得到有机硅氧烷分散液。

1.3 超疏水表面的制备

载玻片先经丙酮洗涤后再用去离子水润洗后烘干,再经等离子体处理进行羟基化。通过滴涂自流平的方式对载玻片表面进行涂覆。所有涂层在涂覆后在 60℃ 下加热固化 12h。

1.4 表征

涂层表面的水接触角(CA)和滚动角(SA):通过接触角测量仪(JC2000D2,上海中辰数码科技有限公司)测量。水接触角和滚动角均使用 5μL 的水滴在涂层的五个不同的位置上的进行测量并计算平均值。
傅立叶红外光谱:用 Bruker Tensor 27 FTIR 分光光度计记录。
表面形貌:采用日立 S3400N 扫描电子显微镜(SEM)和 Bruker Multimode 8 原子力显微镜(AFM)。

2 结果与讨论

2.1 氨水、水和 HTMS 加入量对涂层润湿性和形貌的影响

分散液合成过程中的氨水、水和 HTMS 加入量对涂层的润湿性能(见图 1)和形貌(见图 2)存在影响。在氨水(碱)的催化作用下, Si—OR(R = CH₃ 或 —CH₂—)水解生成 Si—OH,水解的硅氧烷相互缩合成 Si—O—Si 网络,再通过分子间作用力团聚成颗粒形态。由于反应条件不同,可能会形成凝胶或沉淀物或均匀的溶胶^[21]。随着氨水浓度的增加,硅氧烷的水解速率增加,粗糙结构渐趋于明显(见图 2a-1~4)。因此,随着氨含量的增加,涂层的接触角从 120°增加到 154°,滚动角从 90°减少到 5°(见图 1a),水滴很容易从表面滚落。然而,随着氨水浓度的不断增加,颗粒结块严重,导致涂层接触角减小,滑动角增大。更糟糕的是,涂层还会变脆,涂层上的裂纹明显,如图 2a-4 所示。

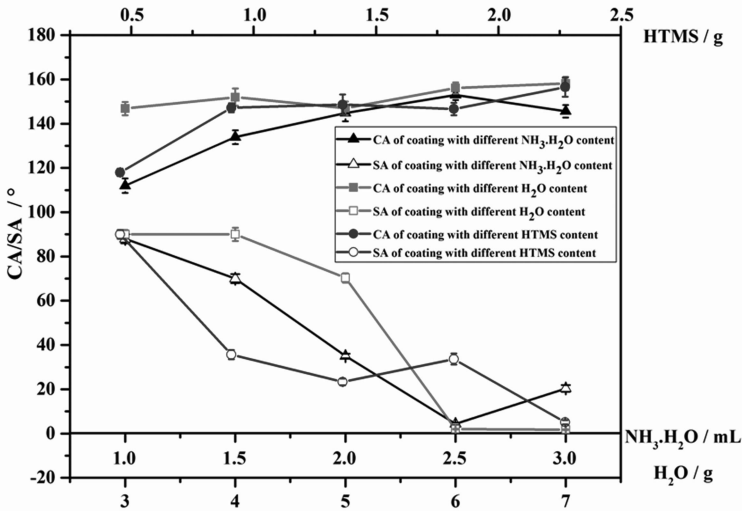


图 1 涂层接触角(CA)/滚动角(SA)曲线
(a)不同氨水量(水:6g,HTMS:1.818g);(b)不同水量(氨水:2.5mL·g,HTMS:1.818g);
(c)不同 HTMS 加入量(水:6g,氨水:2.5mL)

Figure 1 Coating contact angle (CA) and rolling angle (SA) curve based on (a) different amount of ammonia (water amount: 6g, HTMS amount: 1.818g); (b) different amount of water (ammonia amount: 2.5mL·g, HTMS amount: 1.818g); (c) different HTMS additions (water amount: 6g, ammonia amount: 2.5mL)

水浓度的变化对涂层表面的润湿性和形貌有相似的影响。在本研究中所用的水含量即便很低,但超

过硅氧烷水解所需水量的理论值 3 倍,因此我们认为本研究所用水量满足硅氧烷水解的需要。随着水浓度的增加,涂层的水接触角从 146°略微增加到 158°,同时滚动角从 90°减小到 2°,如图 2b 所示。从粒径的统计结果看(采用 Image J 对图 2b-1~4 进行统计),当水含量很低的时候,可以观察到 $3.12\pm0.11\mu\text{m}$ 粒径的粗糙颗粒(见图 2b-1),而随着含水量的增加,颗粒粒径依次减少为 $0.34\pm0.04\mu\text{m}$ 、 $0.26\pm0.02\mu\text{m}$ 和 $0.19\pm0.02\mu\text{m}$,颗粒之间逐步从疏松分散的球状颗粒到形成连续的粗糙结构,涂层的疏水性也随之变好。

涂层表面的润湿性和形貌受 HTMS 加入量影响显著。HTMS 含有三个可水解的甲氧基和一个长链烷基,同时为涂层提供超疏水性能必需的粗糙度和低表面能。随着 HTMS 加入量的增加,更多的一OH被 C16 长链烷基所替代,多级粗糙结构也变得明显(见图 2c-1~4),涂层表面变得更加疏水(见图 1c)所示,相应的水接触角从 115°增加到 156°,滚动角从 90°减少到 5°。当 HTMS 用量较小时,对应涂层的形貌表现得比较平坦(见图 2c-1)。随着 HTMS 浓度的增加,层间结构变得明显,并在一定浓度范围内保持相似的形态(见图 2c-2~3)。当 HTMS 进一步增加,涂层的表面变得更为粗糙并获得了很好的超疏水性,但由于 HTMS 过多会导致粒子之间过度团聚而形成过大的颗粒(见图 2c-4),还会促使粒子表面一OH的进一步减少从而削弱了涂层与基材之间的粘合力,直接导致涂层开裂。

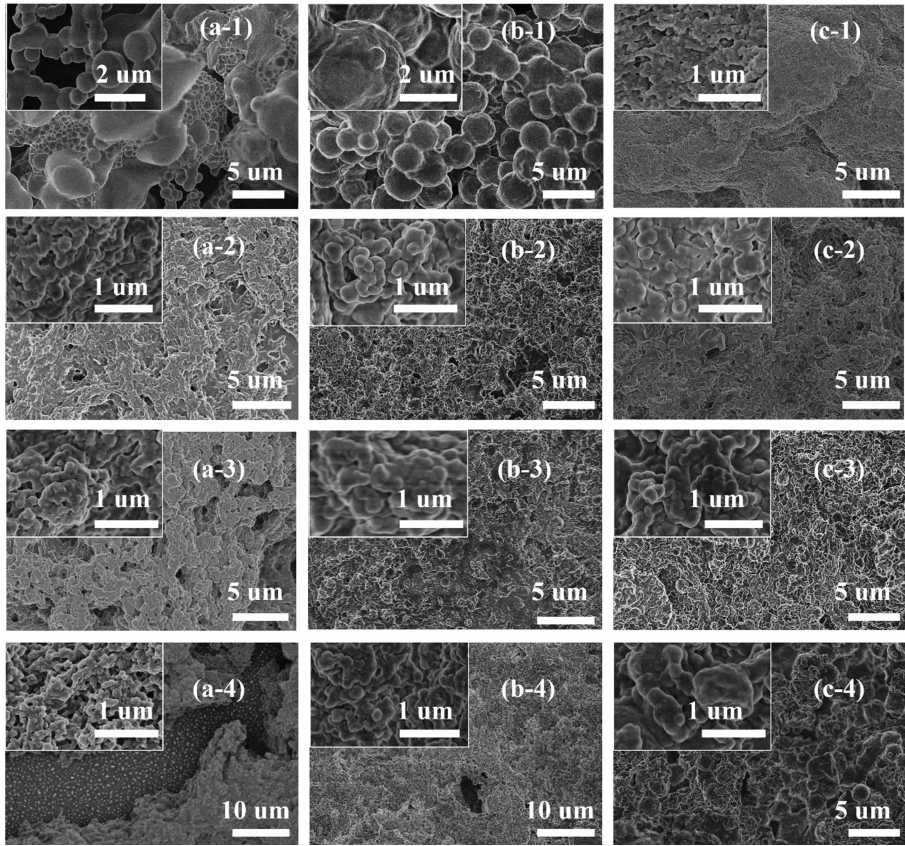


图 2 涂层 SEM 图

(a-1~4)氨水含量(%(wt))分别为 1.65%,3.24%,4.07%,4.78%;(b-1~4)水含量(%(wt))分别为 6.5%,8.0%,9.5%,11.0%;(c-1~4)HTMS 含量(%(wt))分别为 0.7%,1.4%,2.1%和 3.5%。

Figure 2 SEM image of coatings based on: (a-1~4) ammonia water content (%(wt)) were 1.65%, 3.24%, 4.07%, 4.78%, respectively; (b-1~4) water content (%(wt)) were 6.5%, 8.0%, 9.5%, and 11.0%, respectively; (c-1~4) HTMS content (%(wt)) were 0.7%, 1.4%, 2.1%, and 3.5%, respectively.

综上所述,在含水量较低条件下,氨水含量、含水量和 HTMS 含量增加时,涂层的疏水性变好。然

而,过多的氨或水或 HTMS 会牺牲涂层的完整性并导致其破裂,由此可确定分散液合成的最佳反应条件。

2.2 实时研究 HTMS 对涂层的润湿性和形貌的影响

如上所述,HTMS 加入量对涂层表面的润湿性和形貌影响显著。为进一步研究 HTMS 对涂层的化学组成和表面粗糙结构的影响,采用 FTIR 表征加入 HTMS 前后的涂层组成,并在硅氧烷分散液的过程中按时取出分散液并在载玻片上滴涂成涂层,测量涂层的水接触角并观察其表面形貌,以监测脂肪链硅氧烷的反应时间对涂层表面润湿性能的影响。

图 3a 为 HTMS 的反应时间对涂层的疏水性和粗糙度的影响曲线,将 HTMS 加入初始时刻记为 0,用横坐标负值表示距加入 HTMS 的反应时间,随着 HTMS 反应时间的增加,水接触角从 51° 显著上升到 158° 。红外线的结果与接触角的测试结果相互匹配。加入 HTMS 之前,如图 3b 所示,涂层的表面上裸露的是 MPS 上疏水性很弱的甲基丙烯酰氧基丙基以及水解后的一OH(3452cm^{-1} 处的强吸收峰),此时涂层显亲水性。随着 HTMS 的加入,由于 Si—OCH₃ 基团先水解成 Si—OH 而与分散液中的 Si—OH 缩合成 Si—O—Si^[22],—OH 的信号变得非常微弱,再者,从 HTMS 的长链特征峰 2927cm^{-1} 和 2856cm^{-1} (—CH₃ 和 —CH₂—)也可以推断 HTMS 的长链烷基也接枝到 Si—O—Si 网络中,其长链烷基的存在大大提高了涂层的超疏水性。

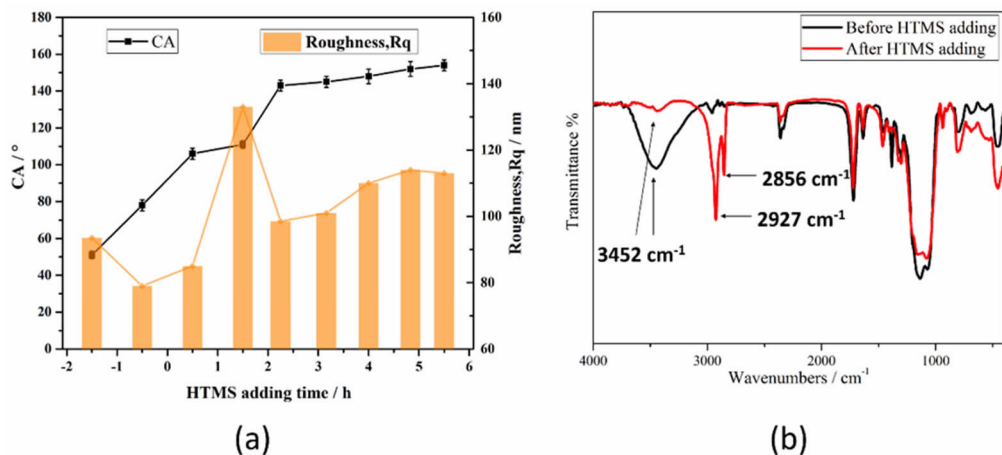


图 3 (a) HTMS 的反应时间对涂层的疏水性和粗糙度的影响(横坐标负值表示 HTMS 加入前的反应阶段,其绝对值表示距离 HTMS 加入时刻的时长,对应图 2c-3 的样品);(b) 加入 HTMS 之前和之后涂层表面的 FTIR 图谱
Figure 3 (a) effect of HTMS reaction time on the hydrophobicity and roughness of the coating (negative value of the abscissa indicated the reaction stage before HTMS addition, and its absolute value indicated the time from the moment of HTMS addition, corresponding to sample of Fig. 2c-3); (b) FTIR pattern of the coating surface before and after HTMS addition

HTMS 的加入也改善了涂层的表面粗糙结构从而使涂层变得超疏。如图 4a 所示,在加入 HTMS 之前,涂层表现为亲水性,接触角为 51° ,此时的涂层表面不够粗糙,相应涂层的均方根粗糙度(R_q)为 93.5nm ,加入 HTMS 后,HTMS 的长链烷基改善了颗粒的分散性和涂层的疏水性,涂层接触角提高到 110° ,由于温度的升高,颗粒尺寸先变小^[23],表现为涂层的粗糙度略微变小, R_q 为 73.9nm (见图 4b)。之后随着反应的进行,由于粒子间的缩合反应,小颗粒逐渐堆积(见图 4c),相应的涂层变得更粗糙, R_q 为 133nm 。在加入 HTMS 5h 后,粒子堆积成较为连续的多级粗糙表面,粗糙度为 114nm (见图 4d),此时涂层接触角已提高至 158° ,后续延长反应时间,接触角基本保持不变。

由此,HTMS 的加入为涂层引入了低表面能的脂肪链基团,同时也改善涂层的粗糙结构,使涂层具备了超疏水性。此外,从反应过程的 AFM 形貌看,连续的表面多级粗糙结构比松散的球状表面粗糙结

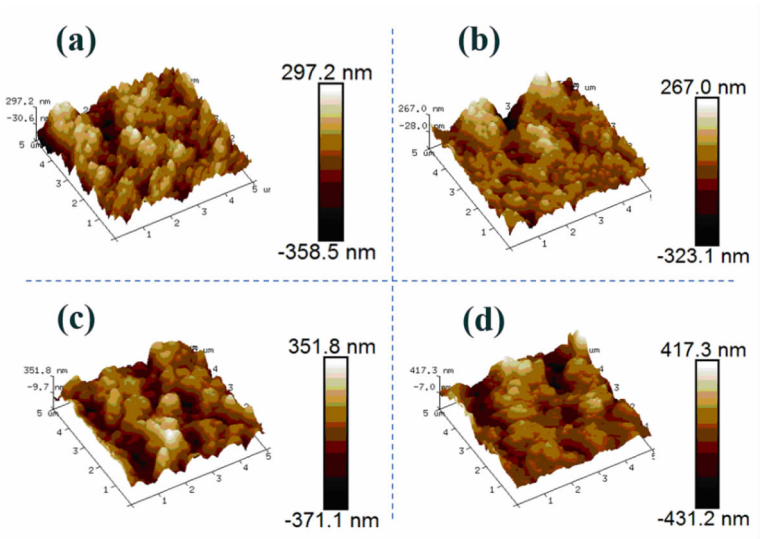


图 4 HTMS 的反应时间对涂层 AFM 形貌的影响
(a) — 1.5h; (b) 1h; (c) 2.5h; (d) 5.5h

Figure 4 Effect of reaction time of HTMS

(a) — 1.5h; (b) 1h; (c) 2.5h; (d) 5.5h on AFM morphology of coating

构更有利于涂层的疏水性。

3 结论

在本项研究中,我们分段控温投料的方式成功地制备了有机硅氧烷分散液及其超疏水涂层,研究了分散液和涂层制备过程中各种因素对涂层疏水性和形貌的影响。涂层对水接触角达到 158°,滚动角最低可达 2°。在含水量较低条件下,氨水含量、含水量和 HTMS 含量增加时,涂层的疏水性变好。然而,上述原料加入过多会牺牲涂层的完整性并导致其破裂。此外,还研究了 HTMS 反应时间对涂层形貌和疏水性的影响,结果表明,HTMS 反应时间在一定范围内有利于改善涂层疏水性,而后增加反应时间涂层疏水性保持不变,HTMS 的加入为涂层引入了低表面能的脂肪链基团,同时也改善涂层的粗糙结构,使涂层具备了超疏水性。从相应的 AFM 结果来看,连续的表面粗糙结构比松散的球状表面结构更有利于提高涂层的疏水性。

参考文献:

[1] W. B B B V H D. Langmuir, 2008, 24(9): 4785~4790.
[2] Su B, Tian Y, Jiang L. J Am Chem Soc, 2016, 138(6): 1727~1748.
[3] 范治平, 魏增江, 田冬, 肖成龙, 孙晓玲, 陈承来, 刘伟良. 高分子通报, 2010, 11: 105~110.
[4] Deng X, Mammen L, Butt H-J, Vollmer D. Science, 2012, 335(6064): 67~70.
[5] Zhang L, Wu J, Wang Y, Long Y, Zhao N, Xu J. J Am Chem Soc, 2012, 134(24): 9879~9881.
[6] Wang R K, Liu H R, Wang F W. Langmuir, 2013, 29(36): 11440~11448.
[7] Cortese B, D'Amone S, Manca M, Viola I, Cingolani R, Gigli G. Langmuir, 2008, 24(6): 2712~2718.
[8] Ma M, Mao Y, Gupta M, Gleason K K, Rutledge G C. Macromol, 2005, 38(23): 9742~9748.
[9] Lu X, Wang C, Wei Y. Small, 2009, 5(21): 2349~2370.
[10] Lv T, Cheng Z, Zhang E, Kang H, Liu Y, Jiang L. Small, 2016, 13(4): 1503402.
[11] Li F, Du M, Zheng Q. ACS Nano, 2016, 10(2): 2910~2921.
[12] 周亚丽, 李梅. 科技导报, 2009, 23(4): 21~23.
[13] Zhu T, Cai C, Guo J, Wang R, Zhao N, Xu J. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(11): 10224~10232.

- [14] Xie Q, Xu J, Feng L, Jiang L, Tang W, Luo X, Han C C. *Adv Mater*, 2004, 16(4): 302~305.
- [15] Wu L, Li L, Li B, Zhang J, Wang A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(8): 4936~4946.
- [16] Pereira C, Alves C, Monteiro A, Magen C, Pereira A M, Ibarra A, Ibarra M R, Tavares P B, Araujo J P, Blanco G, Pintado J M, Carvalho A P, Pires J, Pereira M F, Freire C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(7): 2289~2299.
- [17] Li F, Du M, Zheng Z, Song Y, Zheng Q. *Adv Mater Interfaces*, 2015, 2(13): 1500201.
- [18] Poovarodom S, Hosseinpour D, Berg J C. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(8): 2623~2629.
- [19] Bayer I. *Coatings*, 2017, 7(12): 12.
- [20] Stöber W, Fink A, Bohn E. *J Colloid Interface Sci*, 1968, 26(1): 62~69.
- [21] Buckley A M, Greenblatt M. *J Chem Educ*, 1994, 71(7): 599.
- [22] Sandra Diré, Babonneau F, Sanchez C, Livage J. *J Mater Chem*, 1992, 2(2): 239~244.
- [23] Jang K W, Choi S H, Pyun S I, John M S. *Mol Simulat*, 2006, 27(1): 1~16.

Preparation of Superhydrophobic Coating Based on Fatty Chain Siloxanes and the Influence Factors

CHEN Xiao-dan^{1,2,3}, HE Li^{1,3}, ZENG Yu², LIU Rui², MA Qian², CHEN Yu-fang^{2,3*},
LAI Hua-jie², JIN Tao^{2,3*}

(1. *Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510641, China;*

2. *Guangzhou CAS Testing & Techonology Services Co., Ltd., Guangzhou 510641, China;*

3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

Abstract: A kind of fatty chain siloxane dispersion was successfully synthesized by segmentally controlling temperature and feeding via two-stage temperature control and feeding, and the associated coating was fabricated on glasses. The water contact angle and the rolling angle of the coatings could reach to 158° and 2°, respectively. Besides, the effects of the concentration of catalyst, water and siloxanes as well as and the reaction time on the morphology and wettability of the coating were investigated. With low water content, the superhydrophobicity of the coating is improved with the increase of catalyst content, water content and the content of catalyst, water and fatty chain siloxane. However, the excessively addition of excess catalyst, or water or long-chain siloxane could lead to cracking of the coating. Thereby the optimal reaction conditions for the synthesis of the dispersion could be determined. More importantly, the introduction of the fatty chain of siloxane could provide the coating with both hierarchical structure and low surface energy groups.

Key words: Sol-gel; Fatty chain siloxane; Dispersions; Superhydrophobic coating; Morphology