

有机氟硅烷对玻璃表面的浸润改性

李青柳, 刘 铭, 马 栋, 王 波

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 为研究有机氟硅烷对玻璃表面润湿性的影响, 利用 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三乙氧基硅烷对普通玻璃表面进行化学修饰, 在玻璃基体表面形成含有一 CF_3 的强疏水性基团。通过控制试验温度和处理时间, 研究了不同处理条件下玻璃表面的疏水效果的变化趋势。通过对玻璃表面进行不同程度的打磨处理, 研究了玻璃表面粗糙度对表面接触角的影响。利用扫描电子显微镜 (SEM)、表面粗糙度测试仪和红外光谱 (FTIR) 对玻璃表面处理后形貌、粗糙度和化学结构进行了观察和表征, 利用表面接触角仪测定了不同处理条件后玻璃表面的接触角。结果表明, 浸润时间与温度的增加在一定范围内均可提高玻璃表面疏水性, 且表面粗糙度的增加有利于疏水性能的提高。最终通过将表面粗糙化与表面化学修饰相结合, 使玻璃表面获得优异疏水性能, 表面接触角最高可达到 127.9° 。

关键词: 氟硅烷; 表面修饰; 疏水; 粗糙度

中图分类号: TB332; O647.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)03-0095-06

Surface Wetting Modification of the Organic Fluorine Silane on Glass

LI Qing-liu, LIU Ming, MA Dong, WANG Bo

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: The ordinary glass surface was chemically modified by using 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyltriethoxysilane, on which highly hydrophobic groups containing CF_3 was formed. By changing time and temperature during the experiment, the change trend of hydrophobic effect of glass under different treatments was studied. Additionally, the effect of surface roughness on the surface contact angle was also studied by different degrees of grinding processing on the glass surface. The surface morphology, roughness and the chemical structure of the glass were studied by scanning electron microscope (SEM), surface roughness tester and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR). The surface contact angle of the glass under different treatment conditions were measured by the surface contact angle tester. The results show that increasing time and temperature can improve the surface hydrophobicity of the glass, and the roughness has the same influence on the glass. Finally, by combining the surface roughness with the chemical modification of the glass, outstanding performance of the glass can be obtained and the surface contact angle can attain up to 127.9° .

Key words: fluorine silane; surface modification; hydrophobic; roughness

0 引 言

近年来, 超疏水性表面在防污、防水、防腐蚀、流体减阻等领域得到了越来越广泛的应用。玻璃作为一种日常用品, 广泛应用于生活的各个方面。其应用时间过长会造成表面灰尘的堆积,

进而影响其性能。因此玻璃表面的薄膜制备技术也引起了人们的关注, 其中如何制备“憎水性玻璃”已成为目前研究的重点之一^[1-2]。

液体在材料表面的润湿性与表面物质的化学特性和表面结构有关。实现憎水性表面有两

收稿日期: 2014-02-22; 修回日期: 2014-04-11

作者简介: 李青柳(1990—), 女(汉), 山东菏泽人, 硕士生; 研究方向: 玻璃表面润湿性

网络出版日期: 2014-05-12 15:36; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140512.1536.004.html>

引文格式: 李青柳, 刘铭, 马栋, 等. 有机氟硅烷对玻璃表面的浸润改性 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(3): 95-100.

种途径,一是使材料表面具有较低的表面自由能,主要方法是在其表面涂覆有机聚合物等低表面能的物质,主要包括烷氧基硅盐类、烷氧基聚合物、氟化物等^[3]。有机聚合物是主要的疏水物质,其内部疏水性分子中除了碳外,含有大量具有低表面能的硅、氟等原子基团,能够极大地降低材料的表面能,增大表面接触角^[4-5]。二是改变材料表面结构形貌,就表面结构而言,近年来随着微米纳米科学研究的不断深入,人们对于微观结构的应用有了更多的认识,同时对于固体表面的微细结构与润湿性之间的关系也有了更为深入的理解^[6-8]。由 Wenzel 和 Cassie 的理论推导可以得出结论:较大的粗糙度和细针状的表面形貌的存在能够减小玻璃表面能,使水滴与薄膜的接触面积变小,最终提高了接触角^[9-10]。如果从玻璃表面结构和化学成分两方面入手,或许能进一步提高玻璃表面接触角。

文中一方面从改变玻璃表面化学特性入手,采用 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷为原料,通过调节浸泡的时间以及温度,在玻璃基板上制成了氟硅烷有机物薄膜,研究试验参数对玻璃片表面水接触角的影响;另一方面,通过改变玻璃片表面的粗糙度,研究其对玻璃表面接触角的影响。最终通过在玻璃表面构建粗糙的结构、修饰低表面能的物质制备了疏水性玻璃表面。

1 材料与方法

1.1 玻璃预处理与溶液的配制

玻璃衬底清洁采用典型的清洗工艺(甲苯→丙酮→乙醇),分别超声 30 min 后,用无水乙醇浸泡保存,使用前用干燥的 N_2 吹干。

1.2 玻璃表面处理

取 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷 0.5 g、乙醇 62.7 mL、去离子水 19.3 mL 配置成溶液,存于广口瓶,阴凉处放置。

取不同型号的砂纸对玻璃表面进行打磨,得到不同粗糙度的玻璃表面。将不同粗糙度的玻璃放入 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷溶液中,浸泡 2 h 后,取出放在烘箱内烘干($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

1.3 测试方法

采用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)和

PerkinElmer 公司 Spectrum 100 傅里叶红外测试光谱仪(FTIR)对玻璃表面形貌和化学成分进行分析,其中红外采用“表面掠反射”形式进行测试;用 SURFCOM 480A 表面粗糙度仪对打磨后的玻璃片进行表面粗糙度测试,重复测试 3 组数据后,取平均值为其表面粗糙度数值;采用 Surface Tech Co. Ltd. 生产的 Vention 2.8 接触角测试仪器在每个玻璃片样品表面选取 4 个不同的位置,用针管将液滴滴在上面,当液滴稳定后,对其进行拍照测量,取平均值作为静态接触角。

2 结果与分析

2.1 玻璃表面成分分析

将玻璃表面氟化前后的疏水特性进行对比测试,如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,水滴在未经处理前的玻璃表面呈现润湿状态,表面接触角为 13.9° ;随后将玻璃在 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷的溶液中浸泡 2 h 后,取出烘干,其表面接触角如图 1(b)所示。水滴在玻璃表面呈不润



(a) Before fluorination



(b) After fluorination for 2 h

图 1 氟化处理前后的玻璃表面接触角

Fig. 1 Water contact angles of the glass before and after fluorination

湿的状态,接触角为 90° 。可以看出玻璃表面经氟化处理,表面接触角出现了显著的提高。

根据 Arkles 理论^[11],氟硅烷与无机物接触后,氟硅烷首先发生了水解反应生成硅氧烷;随后生成的硅氧烷与玻璃表面的羟基发生脱水反应,使玻璃表面极性高的羟基转变为极性低的醚键,玻璃表面为烷基(—R)覆盖,形成界面区域。最终玻璃表面被—CF₃基团所覆盖,形成疏水膜层,明显降低了玻璃的表面能,提高了玻璃表面的接触角。具体反应过程如图2所示。

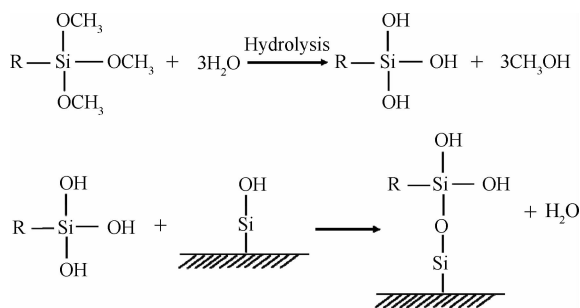


图2 氟硅烷与玻璃表面的反应

Fig. 2 Reaction of the fluorine silane with the glass

图3为处理后玻璃表面的掠反射红外图谱,其中 $1\,294\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 CF₃ 中 C—F 键的伸缩峰, $1\,096\text{ cm}^{-1}$ 处为 Si—O—Si 键的反对称伸缩峰, 900 cm^{-1} 处为 Si—O 键的弯曲振动峰^[12-13]。从红外图谱中分析玻璃表面存在着氟硅烷基团。

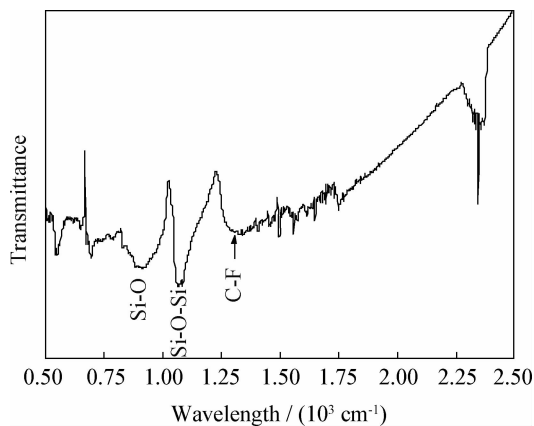


图3 玻璃表面处理后的 FTIR 红外光谱

Fig. 3 FTIR spectrum of the glass after fluorination

2.2 处理时间与温度对表面润湿性的影响

不同的浸泡温度及浸泡时间对玻璃表面化学修饰效果的影响结果见图4。可以看出,相同处理温度下,玻璃表面接触角随着浸泡时间的增

加不断增大;浸泡时间达到2 h后,接触角达到最大,保持在 90° 左右。其原因在于,随着浸泡时间的增加,表面含氟基团的覆盖率不断增加,表面能不断降低,因此表面接触角也有所增加,当时间超过2 h后,表面硅、氟基团达到其相应温度下的饱和状态,表面接触角不再发生变化。

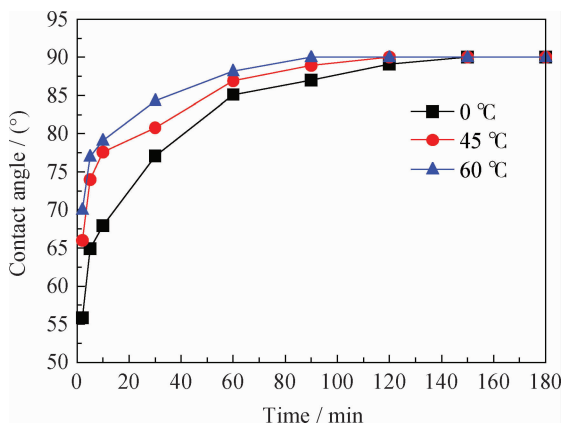


图4 不同温度下玻璃片表面接触角随浸泡时间的变化

Fig. 4 Contact angles of the glass varies with the immersion time at different temperature

另外,将不同温度下处理相同时间的玻璃表面接触角进行对比(以浸泡时间60 min时的接触角为例),在0、45和60℃的浸泡温度下,玻璃片的表面接触角分别为 85.1° 、 86.9° 、 88.2° ,即固定的浸泡时间下,温度的提高对玻璃片表面有机氟硅分子层的形成具有一定的促进作用,进而提高玻璃片的表面接触角大小。

最后对比在不同温度下表面接触角达到最大值所需的时间。从图4可以看出,随着温度的增加,玻璃片表面接触角达到最大值 90° 所需时间越少,其原因在于,有机氟硅烷与玻璃片表面羟基发生缩合形成有机分子层需要一定的能量,温度的升高有利于此反应的不断进行,从而提高了玻璃片表面含氟基团的形成速度。

2.3 粗糙度对玻璃表面润湿性的影响

采用不同型号(400、600、800、1 200、1 500和2 000号)的砂纸对玻璃表面进行5 min打磨,获得不同的表面粗糙度。图5为400号和2 000号砂纸打磨后的玻璃表面形貌。

图5(a)为400号砂纸打磨后的玻璃,玻璃表面结构明显被破坏,表面呈现凹凸不平的粗糙结构,具有疏松多孔的特征;图5(b)为2 000号砂纸打磨后的玻璃,其表面粗糙度明显下降,玻璃

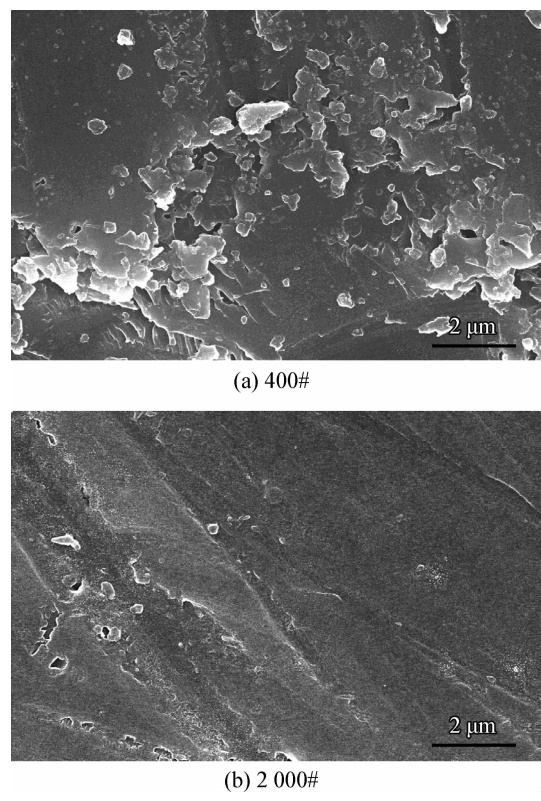


图 5 不同砂纸打磨后的玻璃表面形貌
Fig. 5 Surface morphologies of the glass polished by different sandpapers

表面主要为划痕,具有一定的平整度。
对玻璃的表面粗糙度以及表面接触角分别进行了测试。具体结果如表 1 所示。可以看出,随着砂纸型号的不断增大,玻璃表面粗糙度不断减小。

表 1 不同砂纸打磨后的玻璃表面粗糙度和接触角						
Table 1 Roughness and contact angle of the glass polished by different sandpapers						
Sandpaper type	400	600	800	1 200	1 500	2 000
Roughness/ μm	3.283	2.712	0.744	0.512	0.286	0.244
Contact angle/ (°)	1.3	1.8	2.9	3.8	4.5	5.2

具有不同粗糙度的玻璃表面接触角如图 6 所示。从上图 6(b)中可以看出,利用 2 000 号的砂纸对玻璃表面打磨后,玻璃表面接触角降低到 5.2°。与光滑的玻璃表面接触角相比,打磨后的表面接触角降低。随着表面粗糙度不断增加,表面接触角不断减小,最后液滴几乎平铺在玻璃表面。
将具有不同表面粗糙度的玻璃在氟硅烷溶

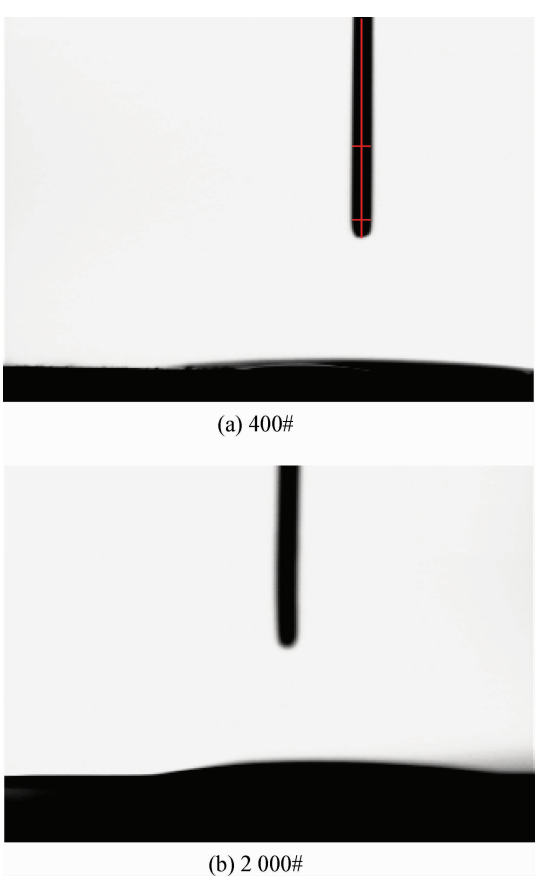


图 6 不同砂纸打磨后的玻璃表面接触角
Fig. 6 Contact angles of the glass polished by different sandpapers

液内浸泡 2 h 后,测试其表面接触角随粗糙度的变化,图 7 为接触角随表面粗糙度的变化。

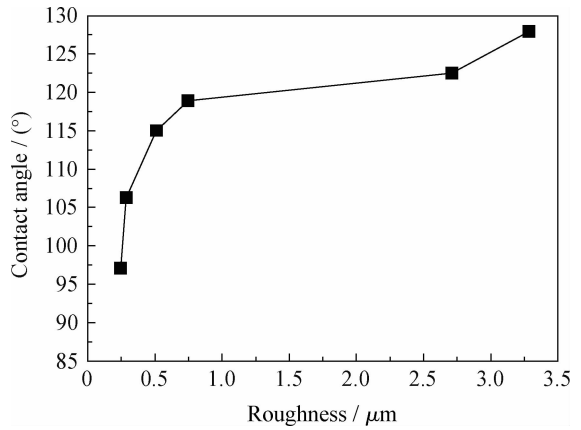


图 7 玻璃表面接触角随粗糙度的变化
Fig. 7 Contact angles of the glass varies with the surface roughness

由图 7 可以看出,表面粗糙度由 0.244 μm 增大到 3.28 μm 时,玻璃表面接触角由 97.1°增

加到 127.9° 。相比于光滑玻璃表面的接触角,具有不同表面粗糙度的玻璃在氟硅烷内浸泡 2 h 后,表面接触角明显变大。通过在氟硅烷内浸泡,该粗糙结构与低表面能的化学特性相结合,使玻璃表面具备了优异的疏水性能。氟硅烷处理前后,表面接触角随粗糙度的变化规律为:粗糙度增大,亲水的玻璃变得更为亲水;氟化处理,玻璃表面接触角则随粗糙度的增大而增大。相同表面处理下,粗糙表面疏水效果要优于光滑玻璃表面的处理效果。

2.4 机理分析

研究表明,通过降低固体表面的自由能得到的光滑表面的最大接触角可达到 120° 。表面粗糙化后,结合表面改性技术,其表面接触角将进一步增大,这是单纯通过改变材料表面化学成分所不能达到的。文献[14]给出了接触角 Wenzel 模型来解释粗糙表面上的疏水状态,如图 8 所示。

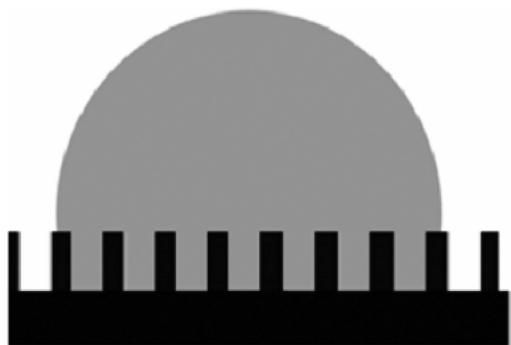


图 8 接触角 Wenzel 模型示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the Wenzel module

该模型认为表面粗糙化增加了固液接触面积,在几何上增加了表面接触角,即假设液滴能够填满这些粗糙的表面凹槽。具体公式如下:

$$\cos\theta_{\text{wenzel}} = r\cos\theta_{\text{young}} \quad (1)$$

其中, r 代表真实面积与表观面积之比,称为粗糙度因子。显然, r 越大表面越粗糙。

公式表明:如果 $\theta > 90^\circ$,那么表面粗糙化能使接触角更大,即疏水表面更加疏水;如果 $\theta < 90^\circ$,那么表面粗糙化使接触角表小,表面更加润湿。因此,表面粗糙化对表面浸润具有一定的调控能力。

试验过程中,通过砂纸打磨,玻璃表面产生了均匀的粗糙结构,该粗糙结构的存在大大地减

小了水滴与玻璃薄膜表面的接触面积,使原本亲水的玻璃变得更为亲水;氟硅烷处理后,增加粗糙度可以增加结构表面的疏水性。通过将表面粗糙化与表面改性相结合,可以使玻璃表面接触角进一步增大到 127° ,这是单纯通过改变表面化学成分所不能达到的。这一变化趋势也符合 Wenzel 模型。

3 结 论

(1) 利用 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷处理玻璃表面,在玻璃表面制备了氟硅烷有机薄膜,并且通过红外成分分析,证实硅烷与玻璃表面为化学吸附。

(2) 在使用 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷对玻璃表面进行化学修饰的过程中,玻璃的浸泡时间和浸泡温度对最终的玻璃表面处理效果都有明显的影响。温度的升高和浸泡时间的增加都有利于提高表面含氟基团的形成速度。

(3) 通过改变玻璃表面的粗糙度,确定随着粗糙度的增大,原本亲水的玻璃表面接触角进一步减小,变得更为亲水;但是将表面粗糙化与表面改性相结合后,玻璃表面疏水性能进一步提高。并且表面粗糙度越大,疏水性越好。

参考文献

- [1] 魏增江,田冬,肖成龙,等.超疏水表面:制备方法到功能应用[J].化工进展,2009,28(11):1965-73.
- [2] 石璞,陈洪,龚慧青,等.超疏水表面的制备方法[J].功能高分子学报,2008,21(2):230-234.
- [3] 陈国平,王永鹏.氟代烷基硅烷在玻璃表面形成憎水膜层的研究[J].云南大学学报:自然科学版,2005(S1):302-304.
- [4] 马建华,吴广明,程银兵,等.疏水型 SiO_2 光学增透膜的制备[J].物理化学学报,2001,17(2):1112-6.
- [5] 赵高扬,邹晓,常慧丽.玻璃表面超疏水性薄膜制备[J].功能材料,2007,38(6):1034-6.
- [6] Lafuma A, Quere D. Superhydrophobic states [J]. Nature Materials, 2003, 2(7): 457-460.
- [7] Feng L, Li S, Li Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial [J]. Advanced Materials, 2002, 14(24): 1857-60.
- [8] 弯艳玲,张学蕊,张留新,等.高速微铣削构建疏水性铝合金表面[J].中国表面工程,2013,26(5):37-42.
- [9] Tadanaga K, Katata N, Minami T. Super water repellent Al_2O_3 coating films with high transparency [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(4): 1040-2.
- [10] Picard C, Larbot A, Guida-Pietrasanta F, et al. Grafting

of ceramic membranes by fluorinated silanes: hydrophobic features [J]. Separation and Purification Technology, 2001, 25(1): 65-69.

[11] Arkles B. Tailoring surfaces with silanes [J]. Chemtech, 1977, 7(12): 766-778.

[12] Jeong H J, Kim D K, Lee S B, et al. Preparation of water-repellent glass by sol-gel process using perfluoroalkylsilane and tetraethoxysilane [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 235(1): 130-134.

[13] Monde T, Fukube H, Nemoto F, et al. Preparation and surface properties of silica-gel coating films containing branched-polyfluoroalkylsilane [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1999, 246(1): 54-64.

[14] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.

作者地址: 北京市朝阳区平乐园 100 号
北京工业大学材料科学与工程学院
Tel: (010) 6739 2445 (王波)
E-mail: wangbo@bjut.edu.cn

100124

(责任编辑: 王文字)

• 学术动态 •

2014 年全国博士生学术论坛将在北京举行

“2014 年全国博士生学术论坛”将于 2014 年 9 月 21—23 日在北京丰台举行。论坛由教育部、全军学位办、总装司令部军训局主办, 装甲兵工程学院承办, 主题为“先进材料与可持续制造”。届时论坛组委会将诚邀领域内知名院士、专家和学者蒞会指导。

征文范围包括表面工程研究和应用等 4 个方面。①先进材料技术: 纳米材料技术与应用, 低碳节能材料开发, 增材制造(3D 打印), 高速、超精密加工及检测技术等; ②表面工程技术: 表面改性技术, 热喷涂技术、堆焊技术、激光熔覆技术及等离子熔覆技术, 电化学及微弧氧化, 摩擦、磨损与润滑, 腐蚀与防护, 表面工程数值模拟及表面材料表征, 生物表面工程, 薄膜材料等; ③再制造工程: 绿色再制造工程, 绿色制造技术标准, 再制造资源规划与设计技术, 再制造加工关键技术, 再制造损伤检测与寿命评估技术等; ④其它可持续制造技术。

会议论文要求: 全国高校及研究所材料、机械等相关领域的在读博士生、在站博士后、优秀硕士生及青年教师的原创性未发表的学术论文, 需同时提交论文详细摘要和全文, 所征集的论文将制成论文集。摘要和全文一律电子投稿至邮箱: bsst2014@163.com, 截止日期为 2014 年 7 月 31 日, 并注明邮件主题“会议论文+第一作者姓名”。详细格式可参见《中国表面工程》编辑部网站 <http://www.csejournal.com> 的“投稿指南”。优秀论文将推荐至中文核心期刊《中国表面工程》(2013 年影响因子 0.924) 发表。

此次论坛不收取费用, 论坛组委会为参会学生免费提供食宿, 往返交通费由参会人员自己承担(部分偏远地区参会学生报销往返硬卧车票)。

(本刊编辑部 供稿)