

强黏附性超疏水氧化铝的表面 结构和黏附机理

Structure and Adhesive Mechanism of
Superhydrophobic Alumina Surface
with High Adhesive Force

强小虎,张红霞,王彦平,冯利邦

(兰州交通大学 机电工程学院,兰州 730070)

QIANG Xiao-hu,ZHANG Hong-xia,WANG Yan-ping,FENG Li-bang

(School of Mechatronic Engineering,Lanzhou Jiaotong University,Lanzhou 730070,China)

摘要:以三丁醇铝为前驱体,采用溶胶-凝胶法和浸涂法制备得到氧化铝凝胶薄膜。再通过沸水处理、热处理和表面接枝聚乙烯亚胺和硬脂酸等工艺,获得了一种既具有超疏水特性又呈现出强黏附力的氧化铝薄膜。利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、X射线衍射(XRD)和接触角测试等技术对薄膜表面的化学组成、形貌、结构和润湿性能及其黏附性等进行了考察。结果表明:所研制的氧化铝表面由多孔的花瓣状粗糙结构和独特的疏水长链单分子层构成。水滴可以润湿粗糙表面上较大尺度的凹槽,而不能浸润较小尺度的凹槽,从而使得这种氧化铝表面既呈现出很高的接触角,又具有较强的黏附特性。

关键词:氧化铝;超疏水;花瓣状结构;强黏附力

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.03.011

中图分类号: TB381 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)03-0055-06

Abstract: Alumina gel film was prepared by the sol-gel and dip-coating method using $\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$ as a precursor. Then an alumina film with both superhydrophobicity and high adhesive force was fabricated by treatment procedures as heat, boiling water, and surface modification with PEI and STA. The chemical composition, morphology, structure, and wettability of the superhydrophobic surface were investigated by techniques as FTIR, FE-SEM, XRD, and contact angle measurement. Results show that the alumina surface is made up of the porous flowerlike structure coated with a layer of long hydrophobic alkyl chains. Water is expected to enter into the large scale grooves of the rough alumina surface, but it can not enter into the small scale ones. Consequently, the alumina surface shows both high contact angle and strong adhesion.

Key words: alumina; superhydrophobic; flowerlike structure; strong adhesive force

一般与水的接触角大于 150° 的超疏水表面有两种:一种是具有自清洁特性的超疏水表面,即具有“荷叶效应”^[1]的表面。这种表面同时具有超疏水特性和低黏附特性,水滴在这种表面上不能稳定的存在,轻微的颤抖就会自发地滚动并且带走表面的灰尘^[2]。这种表面不仅具有自清洁功能,还具有防腐蚀、防水、防雾、防霜冻、防黏附、防污染等功能,在建筑、服装纺织、液体输送、生物医学、日用品与包装、交通运输工具以及微量分析等领域都具有广泛的应用前景^[3,4]。除了低黏附的超疏水表面,还存在一种高黏附力的超疏水表面,如一些生物材料表面(如花生叶)对水滴同时表现

出高的接触角与黏附力,翻转任何角度,水滴在这种表面上都不会滚落^[5]。超疏水、高黏附表面在许多领域具有重要的应用价值,如可作为“机械手”用于微液滴的无损传输^[6]。

固体表面能否达到超疏水特性由其表面微结构和化学组成共同决定^[1-4],一般制备超疏水表面从两方面入手:一方面是在粗糙表面上修饰低表面能物质,另一方面是在疏水材料表面构建粗糙结构。事实上,一般将增加表面的粗糙度和表面化学修饰相结合来构筑超疏水表面。本工作采用溶胶-凝胶法及浸涂法制备得到氧化铝薄膜,再通过沸水处理和接枝有机长链分

子,制备得到一种具有强黏附力的超疏水表面,并对其疏水特性和强黏附原理进行了探讨。

1 实验

1.1 原料与试剂

聚乙烯亚胺(PEI, 30%)和三丁醇铝,购于Aldrich公司。硬脂酸(STA)、二环己基碳化二亚胺(DCC)和乙酰乙酸乙酯(EAcAc),购于国药集团。丙酮、正己烷,天津市光复精细化工研究所。

1.2 氧化铝凝胶薄膜的制备

以三丁醇铝为前驱体,采用溶胶-凝胶法来制备氧化铝溶胶。将22.2g三丁醇铝和108.9g异丙醇在室温下搅拌混合1h,然后将11.8g螯合剂乙酰乙酸乙酯加入并搅拌3h。接着将8.5g异丙醇和6.5g蒸馏水的混合液慢慢加入进行水解24h,以获得稳定的氧化铝溶胶。以浸涂法将此溶胶均匀涂覆在经丙酮和蒸馏水清洗过的载玻片上,干燥后置于400℃的马弗炉中焙烧10min,再于沸水中处理20min,便得到氧化铝凝胶薄膜。最后,将涂覆有氧化铝薄膜的载玻片在稀释成浓度为0.2%的PEI溶液中浸泡20min,然后用蒸馏水清洗后再置于STA和DCC的正己烷溶液中(STA的摩尔浓度为3mmol/L;DCC的摩尔浓度为0.6mmol/L)反应24h,取出后分别用正己烷、丙酮和蒸馏水清洗,室温晾干即得到超疏水氧化铝薄膜。

1.3 氧化铝薄膜的表征

采用DSA-100光学接触角测量仪在室温下测量表面的静态接触角,测量时所用的水滴为5μL。本工作报道的数据是在5个不同位置下测量的平均值。用VERTEX70傅里叶变换红外光谱仪和XRD-7000LX X射线衍射分别测定超疏水氧化铝凝胶的化学结构和相结构。用PHI-5702-X射线光电子能谱测定试样表面原子状态。用JSM-6701F场发射扫描电子显微镜观察氧化铝薄膜表面的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 超疏水氧化铝薄膜的制备及其润湿性

以三丁醇铝为前驱体,利用溶胶-凝胶法制得了稳定透明的氧化铝溶胶,再通过浸涂法将溶胶涂覆于载玻片上并处理后制备得到氧化铝凝胶薄膜。然后通过沸水处理、热处理使薄膜形成多孔结构,再修饰低表面能物质以降低薄膜的表面自由能。本研究采用聚乙烯亚胺(PEI)和硬脂酸(STA)进行表面修饰。当多孔薄膜浸入到PEI溶液中后,由于氢键和范德华力的作

用^[7],氧化铝表面极容易吸附自组装一层PEI。当将吸附有PEI层的氧化铝表面进一步浸入STA的正己烷溶液后,在DCC的作用下,PEI与STA进行脱水缩合反应,从而在氧化铝薄膜表面形成了一层由PEI和STA缩合反应形成的单分子层,这样便在氧化铝薄膜表面接枝了由长碳链构成的单分子疏水层。

通过考察水滴在氧化铝薄膜表面的润湿性,对试样制备过程进行监控,得到各个程序中10μL水滴在氧化铝薄膜表面的润湿性照片及接触角,如图1所示。从图1(a)可以看出,氧化铝凝胶薄膜与水的接触角为56.8°;而当该薄膜经过沸水处理后,其表面接触角降至43.6°(如图1(b)),说明沸水处理后试样表面更加亲水。当氧化铝表面吸附PEI分子层后,其接触角又上升至67.3°(如图1(c));再经STA处理后,其表面疏水性显著增加,液滴接近于球状,接触角可达到154.2°(如图1(d)),表明此时氧化铝表面呈现出超疏水特性。从而制备得到具有超疏水特性的氧化铝表面。

2.2 超疏水氧化铝的表面结构及组成

通过对制得的超疏水氧化铝表面用扫描电镜进行观察可知:铝片经沸水处理后表面呈网状形态(如图2(a)所示),在网状形态中存在明显的凸起和凹坑,凸起之间相互联结,形成类似“花状结构”。凸起部分由长度约为70~130nm的柱状结构组成,而凹坑由尺寸大约为100~200nm的小孔组成。多孔的氧化铝经PEI和STA进一步修饰后(如图2(b)),其表面形貌仍然呈现“花状结构”。然而,相对于修饰前的形貌,经PEI和STA修饰后,其突出的变化是凹坑明显变小,其尺寸大约在50~100nm,并且由20~80nm的小孔组成;凸起的柱状结构也明显变粗,表面有类似絮状物、尺寸约为25nm的乳突。这就形象地说明超疏水氧化铝表面具有了微纳米双重粗糙结构,这为其疏水特性提供了结构支撑。

为了考察氧化铝薄膜的相结构和表面组成,依照超疏水氧化铝薄膜的制备过程,制备了相对应的氧化铝凝胶粉体,然后对其进行了XRD和FTIR分析,得到的结果可以反映氧化铝薄膜的物相结构和化学组成。图3为相对应的氧化铝凝胶粉体在不同阶段的XRD图谱。图3(a)为沸水处理后的氧化铝的衍射图谱,其中 2θ 位于28.5°,38.5°,49.2°和65.5°的衍射峰为波姆石和 γ -Al₂O₃的结晶峰。由于这几个峰均较宽且强度较低,说明经沸水处理和热处理后,只有部分氧化铝凝胶变成了波姆石和 γ -Al₂O₃。表面接枝PEI和STA后,氧化铝的衍射峰基本不变(如图3(b)所示),表明接枝PEI和STA有机层对氧化铝的相结构不会产生任何影响,而只改变其表面组成。

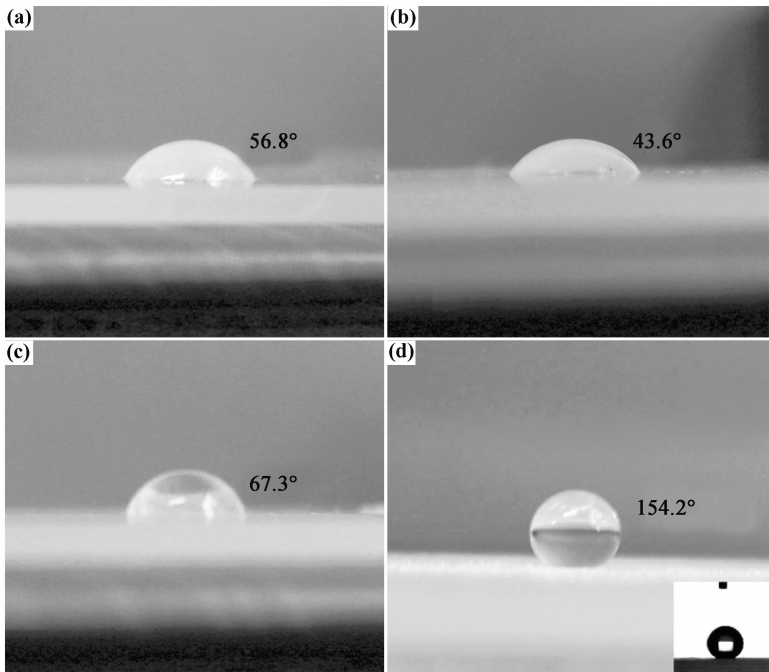


图 1 水滴在氧化铝薄膜表面的润湿性照片 (a)氧化铝凝胶薄膜;(b)沸水处理后;(c)吸附 PEI 分子层后;(d)STA 处理后
Fig. 1 Photographs of water droplet on alumina surfaces (a)alumina gel coated surface;(b)after treated with boiling water;(c)PEI adsorbed surface;(d) with subsequent STA coating on top of it

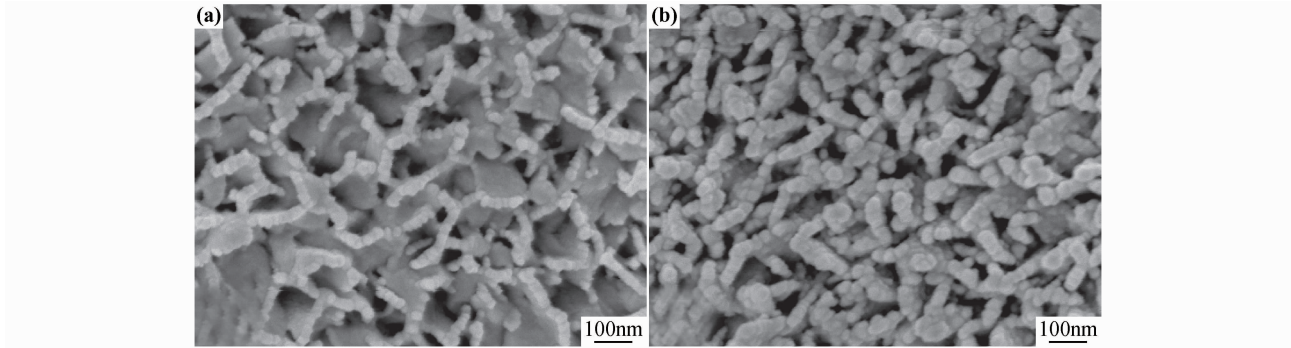


图 2 氧化铝表面的扫描电镜图 (a)沸水处理后;(b)PEI 和 STA 处理后
Fig. 2 SEM images of the alumina surface (a)after treatment in the boiling water;(b)after modification with PEI and STA

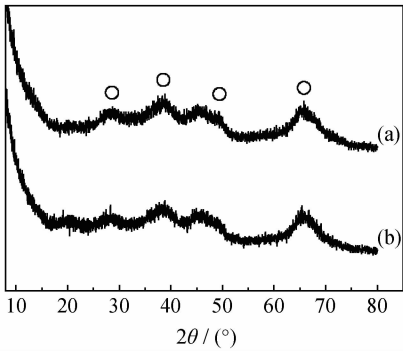


图 3 氧化铝表面 XRD 分析图谱
(a)沸水处理后;(b)PEI 和 STA 处理后
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of alumina surfaces
(a)after treated with boiling water and heat;
(b)after modification with PEI and STA

图 4 为氧化铝凝胶粉体接枝 PEI 及 STA 前后的 FTIR 表征结果。其中 $3650\sim3000\text{cm}^{-1}$ 处是 Al—OH 键的伸缩振动吸收峰,而 $1510\sim1400\text{cm}^{-1}$ 是 C—O 键的振动吸收峰, $1000\sim500\text{cm}^{-1}$ 是 Al—O 键的吸收峰。由于 STA 中的羧基和 PEI 中的胺基发生缩合反应形成 $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 键,所以氧化铝薄膜经过 PEI 及 STA 修饰后,其红外谱图中于 1640cm^{-1} 处出现酰胺-I ($\text{O}=\text{C}$) 的吸收峰,在 1570cm^{-1} 处出现酰胺-II ($-\text{NH}$) 的吸收峰,在 2920cm^{-1} 和 2850cm^{-1} 处分别出现了十分明显的亚甲基的非对称和对称伸缩振动峰。这表明氧化铝表面成功接枝上了 PEI 和 STA 有机长链分子。

图 5 为 XPS 技术测定的超疏水氧化铝表面原子

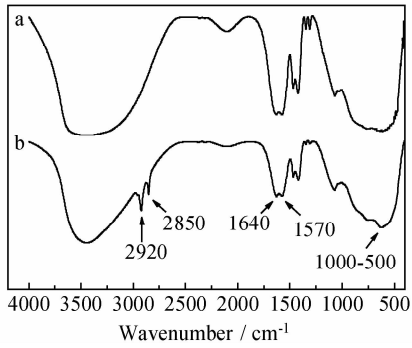


图 4 氧化铝凝胶接枝 PEI 和 STA 前(a)后(b)的红外光谱图
Fig. 4 FTIR spectra of the alumina gel powder before(a), after(b) PEI and STA grafting

状态图谱。可以看出,超疏水氧化铝表面由 Al, O, C 和 N 原子构成,其中 Al2p 在电子结合能为 73.9eV 存在谱峰(图 5(a)),表明经沸水处理的氧化铝表面的 Al 原子以 Al₂O₃ 和 AlO(OH) 形式存在^[8,9],这一结

果与 X 射线衍射分析结果相一致(经沸水处理的氧化铝凝胶中存在波姆石和 γ -Al₂O₃ 相)。正是由于氧化铝凝胶表面的部分波姆石在沸水中发生溶解^[10],从而使氧化铝表面形成了如图 2 所示的多孔粗糙结构。同时,图 5(b)中 O1s 位于 531.6eV 的峰来自于 Al₂O₃ 和 STA 中的 O 原子^[9,11],而图 5(c)中的 C1s 可以被分成 3 个小峰,其中结合能为 285.0eV 的第一个峰是由 STA 中—CH 基团中的碳原子引起,286.6eV 的 C1s 来自于与 N 结合的碳原子(O=C—N—C*)^[12],289.3eV 的 C1s 来自于羰基碳原子(O=C*—N—C)^[12]。另外,N1s 峰也可以被解析为 3 个小峰,如图 5(d)所示,其中结合能为 399.7eV 和 400.8eV 的 N 分别来自于酰胺基团和与羰基相连(O=C—N*)^[12,13]的氮原子,而 402.0eV 的 N 可能是由酰胺基团被氧化引起^[14]。这些结果均表明 STA 的长碳链被成功接枝到具有粗糙结构的多孔氧化铝表面,从而使得氧化铝表面表现出超疏水特性。

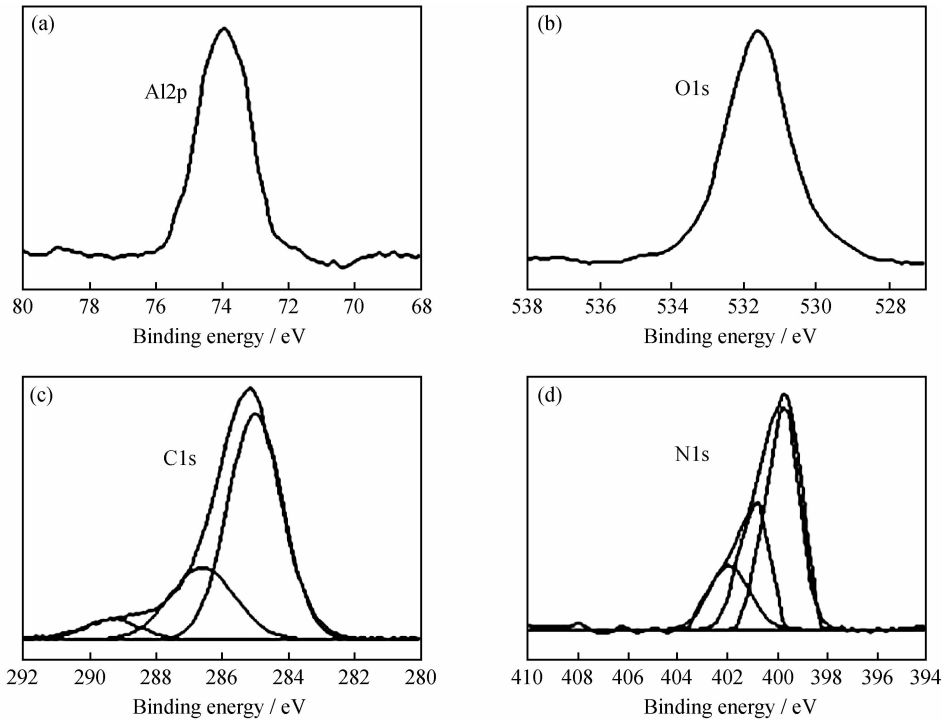


图 5 超疏水氧化铝表面的原子图谱 (a) Al2p; (b) O1s; (c) C1s; (d) N1s
Fig. 5 XPS spectra of the superhydrophobic alumina surface (a) Al2p; (b) O1s; (c) C1s; (d) N1s

2.3 氧化铝表面的强黏附性及黏附机理

在进行静态接触角测试时,将小水滴滴落到这种超疏水氧化铝表面后,水滴在其表面具有极强的黏附力。图 6 为将黏附有 10 μ L 小水滴的试样倾斜 90° 以及将其倒立时,水滴的黏附性照片。可以看出:在这两种情况下,水滴都不会滑落,表明水滴与超疏水氧化铝表面具有极大的黏附力,该黏附力能够抵抗水滴自身

的质量和表面张力而使水滴牢固稳定地黏附于氧化铝薄膜表面。

这种强的黏附力作用应该是由 Feng L. 等^[5]提出的“花瓣效应”(Petal effect)引起的,可以用 Cassie 浸渗模型(Cassie impregnating wetting state)^[15]来进行解释。图 7 为水滴在超疏水氧化铝表面的润湿模型示意图,其从上向下依次将水滴在氧化铝表面的润湿情

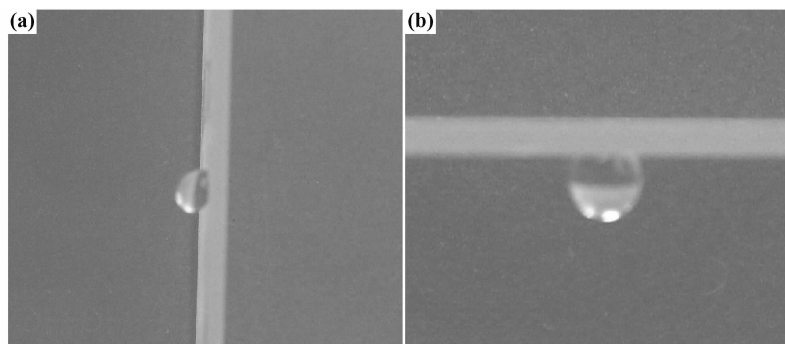


图6 水滴在不同倾角氧化铝表面的黏附性照片 (a)倾转 90°;(b)倒立

Fig. 6 Photographs of a water droplet on the superhydrophobic alumina surface with different tilt angles
(a) tilted to a vertical position; (b) turned upside down

况进行放大,最底层是水与氧化铝薄膜表面接触的微观模型。这也就是说,在氧化铝表面的柱状凸起上有很多尺寸更小的乳突,这跟用扫描电镜观察到的结构(图2)相一致。水滴通过毛细管力作用可以进入到粗糙表面上较大尺度的凹槽中(如图7中的凹槽a),从而使得薄膜倾斜任何角度时水滴都会牢牢地固定在薄膜上,但水滴不能够进入到较小尺度的凹槽中(如图7中的凹槽b)^[15],使空气被封闭在固液接触线区域,从而形成了固、气、液三相共存的复合界面。

$$\cos\theta_r = f_1 \cos\theta - f_2 \quad (1)$$

根据公式(1)中的 Cassie 方程^[16](θ_r 和 θ 分别代表粗糙表面和光滑表面的接触角,其中本研究中, θ_r 和 θ 分别为 154.2°和 82.7°; f_1 和 f_2 分别表示与液滴接触的固相和气相的体积分数),计算得到本研究体系中的 f_2 约为 0.912,表明有较多的空气被水滴限制在较小尺寸的凹槽中,从而使氧化铝表面呈现出超疏水特性。但是,由于水滴通过毛细管力作用浸润了粗糙表面上较大尺度的凹槽,从而在呈现较大接触角的同时,水滴又与粗糙的氧化铝表面产生了较大的黏附力。正是基于水滴对这两种尺度凹槽的不同润湿效果,使得氧化铝表面既具有很高的接触角,同时又呈现出较强的黏附特性。

3 结论

(1)利用溶胶凝胶法和浸涂工艺,制备得到了氧化铝薄膜。

(2)氧化铝薄膜经过沸水处理、热处理和接枝有机层等工艺,研制得到一种新型的既具有超疏水特性又呈现出强黏附力的氧化铝薄膜。

(3)这种氧化铝薄膜表面具有多孔的花瓣状粗糙结构和独特的疏水长链单分子层,从而使得薄膜具有超疏水特性,其与水的接触角可达到 154.2°。同时,

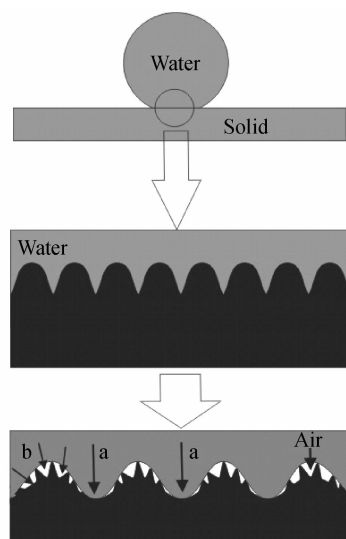


图7 水滴在超疏水氧化铝表面的润湿示意图

Fig. 7 Schematic illustrations of a water droplet in contact with the superhydrophobic alumina surface

水滴对不同尺度的凹槽具有不一样的润湿效果,使得这种氧化铝表面在呈现出很高的接触角的同时又表现出较强的黏附作用。

参考文献

- [1] FENG X J, JIANG L. Design and creation of superwetting anti-wetting surfaces[J]. Advanced Materials, 2006, 18(23): 3063—3078.
- [2] GAO X F, JIANG L. Water-repellent legs of water striders [J]. Nature, 2004, 432(7013): 36—36.
- [3] VERPLANCK N, GALOPIN E, CAMART J C, et al. Reversible electrowetting on superhydrophobic silicon nanowires [J]. Nano Letters, 2007, 7(3): 813—817.
- [4] 李小兵, 刘莹. 材料表面润湿性的控制与制备技术[J]. 材料工程, 2008, (4): 74—80.
- LI X B, LIU Y. Control and preparation to wettability of material surfaces [J]. Journal of Materials Engineering, 2008, (4): 74—80.

- [5] FENG L, ZHANG Y N, XI J M, et al. A superhydrophobic state with high adhesive force [J]. *Langmuir*, 2008, 24(8): 4114—4119.
- [6] LAI Y K, GAO X F, ZHUANG H F, et al. Designing superhydrophobic porous nanostructures with tunable water adhesion [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(37): 3799—3803.
- [7] REN S L, YANG S R, ZHAO Y P, et al. Preparation and characterization of an ultrahydrophobic surface based on a stearic acid self-assembled monolayer over polyethyleneimine thin films [J]. *Surface Science*, 2003, 546(2): 64—74.
- [8] PAPARAZZO E. XPS analysis of iron aluminum oxide systems [J]. *Appl Surf Sci*, 1986, 25(1—2): 1—12.
- [9] WAGNER C D, PASSOJA D E, HILLERY H F, et al. Auger and photoelectron line energy relationship in aluminum-oxygen and silicon-oxygen compounds [J]. *J Vac Sci Technol*, 1982, 21(4): 933—944.
- [10] TADANAGA K, KATATA N, MINAMI T. Formation process of super-water-repellent Al_2O_3 coating films with high transparency by the sol-gel method [J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(12): 3213—3216.
- [11] PEELING J, HRUSKA F E, MCKINNON D M, et al. ESCA studies of the uracil base [J]. *Can J Chem*, 1978, 56(8): 2405—2411.
- [12] CHANCE J J, PURDY W C. Fabrication of carboxylic acid-terminated thin films using poly(ethyleneimine) on a gold surface

[J]. *Langmuir*, 1997, 13(16): 4487—4489.

- [13] PEEELING J, HRUSKA F E, MCLNTYRE N S. ESCA spectra and molecular charge distributions for some pyrimidine and purine bases [J]. *Can J Chem*, 1978, 56(8): 1555—1561.
- [14] SENO M, TSUCHIYA S. X-ray photoelectron spectra of palladium-ylide complexes. Bond character in dichlorobis (1,1-dimethyl-1-p-nitrobenzylamine-2-acetamide-N) palladium(II) [J]. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 1976, 8(2): 165—170.
- [15] BORMASHENKO E, STEIN T, WHYMAN G, et al. Wetting properties of the multiscaled nanostructured polymer and metallic superhydrophobic surfaces [J]. *Langmuir*, 2006, 22(24): 9982—9985.
- [16] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces [J]. *Trans Soc*, 1944, 40(3): 546—551.

基金项目:国家自然科学基金(21161012); 甘肃省自然科学基金(1107RJZA184)

收稿日期:2012-01-10; **修订日期:**2012-11-05

作者简介:强小虎(1972—),男,硕士,讲师,主要从事智能纳米界面材料的研究工作

通讯作者:冯利邦(1971—),男,博士,副教授,主要从事功能界面材料的研究工作,联系地址:兰州市安宁西路 88 号兰州交通大学 406[#](730070), E-mail: fenglb@mail.lzjtu.cn

(上接第 54 页)

- [11] HU M S. Some effects of particle size on the flow behavior of Al-SiC_p composites [J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1991, 25(3): 695—700.
- [12] LEE S M, SHINVPURIR. Investigation of two square-to-round multipass rolling sequences by the slab-finite element method [J]. *Int J Math Tools Manufact*, 1992, 32(3): 315—320.
- [13] SHINVPURI R, SHIN W. A methodology for rolling optimization for multipass rolling shape [J]. *Int J Math Tools Manufact*, 1992, 32(5): 671—679.
- [14] 陈仙凤. 基于 DEROM-3D 平台 1Cr13 板材热轧数值模拟研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2008. 73—74.
- [15] 吕日松, 董万鹏, 陈军. 金属塑性成形缺陷的数值模拟预测研究 [J]. *模具技术*, 2003, (3): 3—4.
- LV R S, DONG W P, CHEN J. The research on numerical simulation in the prediction of metal plastic forming defects [J]. *Mould Technology*, 2003, (3): 3—4.
- [16] 陈彦博, 赵红亮, 翁康荣. 有色金属轧制技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. 146—149.
- [17] 李传民, 王向丽, 闫华军, 等. 金属成形有限元分析实例指导教程 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2007. 89—90.

- [18] 邓少奎. 2E12 高强耐疲劳铝合金轧制工艺和疲劳性能的研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2007. 18—21.
- [19] 冯端. 金属物理学第二卷相变 [M]. 北京: 科学出版社, 1990. 150—152.
- [20] 游志勇, 赵浩峰, 李建春, 等. Zn-Al-Si 合金的断裂特性研究 [J]. *铸造技术*, 2009, 30(7): 892—895.
- YOU Z Y, ZHAO H F, LI J C, et al. Research on the fracture performance of Zn-Al-Si alloys [J]. *Casting Technique*, 2009, 30(7): 892—895.

基金项目:黑龙江省自然基金(E201028); 哈尔滨市科技创新人才研究专项基金(2011RFJGG010); 哈尔滨理工大学 2011 年研究生创新科研基金(HLG YCX2011-013)

收稿日期:2012-01-10; **修订日期:**2012-08-31

作者简介:赵彦玲(1963—),女,教授,博士,硕士生导师,研究方向包括铝合金轧制缺陷数值模拟研究,机械 CAD/CAE/CAM 技术,逆向工程技术,超硬磨料磨具开发,航空模具零件知识库、数据库技术等,联系地址:黑龙江省哈尔滨市南岗区学府路 52 号哈尔滨理工大学机械动力工程学院(150080), E-mail: zhaoyanling@sina.com