

透明超疏水玻璃表面的制备及性能研究

袁志庆¹, 黄娟¹, 彭超义², 陈昱¹, 王宪¹, 王梦蕾¹, 宾吉平¹

(1. 湖南工业大学, 株洲 412007; 2. 国防科技大学, 长沙 410073)

摘要: **目的** 研究透明超疏水玻璃的制备及性能。 **方法** 以纳米二氧化硅和无水乙醇为原料制成半透明乳液, 然后将乳液喷涂在玻璃表面, 再通过接触角测试、透光率测试仪等手段对玻璃表面的性能进行研究。 **结果** 在玻璃基材表面构建了与水滴接触角高达 $158^\circ \pm 2^\circ$, 滚动角低至 1° 的透明超疏水表面。当喷涂液中纳米二氧化硅的质量分数为 1.5% 时, 获得的超疏水玻璃表面具有优异的防水性、抗污易清洁性和透明性。 **结论** 在玻璃基底上制备透明超疏水表面可以大大提高玻璃表面的防水、防污性, 并使玻璃表面更易于清洁, 有利于减少玻璃包装材料清洗时的用水量和洗涤剂用量, 从而增强玻璃包装材料的生态环保效应。

关键词: 超疏水; 透明; 玻璃

中图分类号: TS484.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)05-0011-04

Investigation on Preparation and Properties of Transparent Superhydrophobic Glass Surface

YUAN Zhi-qing¹, HUANG Juan¹, PENG Chao-yi², CHEN Yu¹, WANG Xian¹,
WANG Meng-lei¹, BIN Ji-ping¹

(1. Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China;

2. National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

ABSTRACT: This work aimed to investigate the preparation and properties of superhydrophobic glass surface. A translucent emulsion was prepared using nano SiO_2 and ethanol as raw materials, and then the translucent emulsion was sprayed onto a common glass surface. The properties of prepared glass surface were studied by contact angle and transmittance testing instruments. A transparent superhydrophobic glass surface was obtained. The water contact angle and sliding angle of the superhydrophobic glass surface were $158^\circ \pm 2^\circ$ and 1° , respectively. When the mass fraction of SiO_2 was 1.5%, the as-prepared superhydrophobic surfaces showed excellent water repellency, anti-pollution and transparency. Fabricating transparent superhydrophobic surface on glass substrate could greatly enhance the water repellency and anti-pollution of glass. Superhydrophobic glass surface was easier to clean. It would be helpful to reduce the consumptions of water and detergent when the glass-based packaging materials were cleaned. It would also be helpful to enhance the ecology and environmental protection effect of glass-based packaging materials.

KEY WORDS: superhydrophobic; transparent; glass

玻璃具有透明性好、阻隔性好、对环境污染小、可回收循环使用等特点, 是一种重要的生态型包装材料, 被广泛应用于包装酒、果酱、饮料、药品及液体

类化工品原料。玻璃也具有一些缺点, 例如回收再用的玻璃瓶、罐表面往往会粘附一些灰尘等污染物, 简单用水冲洗难以干净, 需要使用大量洗涤剂才能

收稿日期: 2015-12-12

基金项目: 国家自然科学基金(51103036, 51203183)

作者简介: 袁志庆(1977—), 男, 博士后, 湖南工业大学教授, 主要研究方向为超疏水材料及其应用。

彻底清洗干净。很显然,如果采取一定措施对玻璃进行改性处理,使其变得更易于清洁,将会进一步增强玻璃包装材料的生态环保效应,并进一步扩大玻璃的应用范围。

近年来,受“荷叶效应”启发,与水滴接触角(CA)大于 150° 、滚动角小于 5° 的超疏水表面材料引起了国内外各行业科技工作者的广泛关注^[1-5]。超疏水表面的典型特征是:将水或以水为溶剂的液滴放在超疏水表面上,会形成球形的水(液)珠,只要将表面倾斜一个很小的角度或在微风的作用下,水(液)珠会从超疏水表面快速滚落,滚落的同时带走表面的灰尘等污染物,起到自清洁作用^[6-8],除此之外,超疏水表面还具有优异的防腐蚀^[9-10]、抗冰冻^[11-12]等性能。由此可见,如果在玻璃上制备超疏水表面,有望使玻璃变得更加易于清洁,研究在玻璃上制备超疏水表面具有十分重要的意义。根据超疏水表面理论^[13],要在玻璃基底上制备超疏水表面必须满足2个条件:在玻璃表面构筑合适的微纳结构;用疏水的低表面能物质对表面的微纳结构进行修饰。根据这个理论,国内外已有部分研究人员在玻璃基底上制备出了超疏水表面,例如,Deng等^[14]首先在玻璃基材上沉积蜡烛灰,并以蜡烛灰为模板,采用气相沉积法在蜡烛灰表面沉积一层 $(20 \pm 5)\text{nm}$ 的二氧化硅粒子,沉积时间达24 h后再将其置于 600°C 的条件下煅烧2 h,最后用硅烷修饰,得到了超疏水表面;Rezayi等^[15]首先采用溶胶-凝胶法在玻璃基材上构筑微纳结构,然后将其在三甲基氯硅烷溶液中浸渍24 h,也获得了超疏水表面。目前国内外文献报道的超疏水玻璃的制备方法要么制备工艺条件苛刻且耗时长,要么需要使用氟硅烷等昂贵的低表面能材料进行修饰,要么玻璃表面的透明性下降幅度较大,制约了其产业化应用。由此,发展一种制备工艺简单、耗时短、生产成本低的方法来制备透明性高的超疏水玻璃表面显得尤为迫切。笔者采用一种非常简单而新颖的一步喷涂法在玻璃基底上制备出了透明超疏水表面,与普通玻璃相比,所制备的超疏水表面具有更好的防水性、抗污易清洁性。

1 实验

1.1 试剂与基材

试剂与基材:无水乙醇,分析纯,长沙汇虹化学试剂有限公司;纳米二氧化硅,广州吉必盛科技实业有限公司;石英玻璃片,锦州华美石英玻璃厂。

1.2 超疏水玻璃表面的制备

将纳米二氧化硅加入无水乙醇中,进行高速搅拌,制成半透明乳液,然后将制成的半透明乳液喷在玻璃基材上,在常温下静置1 h,即制得样品。为研究纳米二氧化硅含量对其表面性能的影响,分别配制了纳米二氧化硅的质量分数分别为0.5%,1%,1.5%,2%,2.5%,3%的多种乳液进行实验。

1.3 样品表面性能测试

采用德国Dataphysics OCA20型接触角测试仪测量样品表面水滴的接触角,用WGT-S透光率/雾度测试仪测定样品表面的透光率。

样品表面水滴滚动角的测试方法如下:首先将试样固定于样品台上,用微量注射器将体积为 $5\text{ }\mu\text{L}$ 的液滴滴在试样上,然后开始慢慢地倾斜样品台,直至液滴滚落,此时样品台的倾斜角度为该试样表面的液滴滚动角。

2 结果与讨论

2.1 样品表面的润湿性

水滴在不同样品表面的接触角测试见图1。由图1a可知, $5\text{ }\mu\text{L}$ 的水滴在普通玻璃表面的接触角为 $65^\circ \pm 2^\circ$,属于亲水性表面,而喷涂了质量分数为1.5%纳米二氧化硅的玻璃表面与水滴的接触角达到了 $158^\circ \pm 2^\circ$ (见图1b),表明喷涂了纳米二氧化硅后,玻璃表面的疏水性得到大幅度提高,且接触角大于 150° ,属于超疏水表面。将超疏水玻璃表面稍微倾斜,其表面的水滴便快速滚落,而普通玻璃表面水滴则要倾斜很大的角度才从玻璃表面慢慢滑落,经测试,所得超疏水玻璃表面的滚动角仅为 1° 。将超疏水玻璃在水中浸泡30 min后取出,超疏水玻璃表面完全不粘一点水。值得注意的是,将超疏水玻璃在有灰尘的泥水中浸泡30 min取出,超疏水玻璃表面仍然不粘任何水滴,且保持得很干净,没有被泥水污染。同样的试验在果汁、饮料中进行,也获得了类似的效果,表明所获得的超疏水表面具有类似荷叶表面的优异抗污性。

另外,笔者在超疏水玻璃上撒满了灰尘,发现只要用少量自来水稍微冲洗即可将超疏水玻璃表面99%的灰尘等污染物清洗干净,而在普通玻璃表面使用3倍的水也只能冲洗掉玻璃表面75%的灰尘,需要

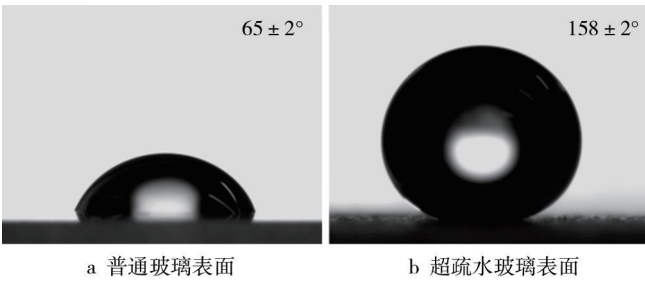


图1 不同样品表面的接触角测试

Fig.1 Test of water contact angle on different sample surface

借助洗涤剂才能将普通玻璃表面的灰尘等污染物彻底清洗干净,表明超疏水玻璃比普通玻璃表面更易于清洁。

纳米二氧化硅含量对玻璃表面疏水性的影响见图2。从图2可知,在一定范围内,样品表面的接触角随着纳米二氧化硅含量的增加而增大。当纳米二氧化硅的质量分数大于1.5%时,样品表面与水滴的接触角不但没有增大,反而减小了。表明用该方法制备超疏水玻璃表面时,需要合理控制纳米二氧化硅在乙醇中的含量。

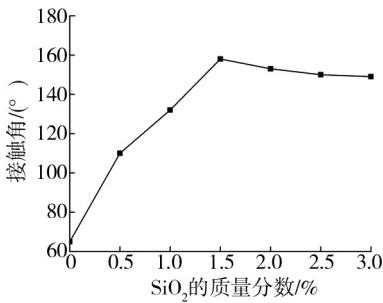


图2 不同SiO₂含量对样品表面水滴接触角影响曲线

Fig.2 The effect curve of SiO₂ mass fraction on water contact angle of the superhydrophobic glass surfaces

2.2 样品表面的透明性

透明性好是玻璃作为包装材料使用的一个重要优点,因此在赋予玻璃表面超疏水性的同时还需保持其透明性。为探究该表面的透明性,将不同纳米二氧化硅含量的乳液喷涂在玻璃上,干燥后使用WGT-S透光率/雾度测试仪测试透光率,并与普通样品玻璃表面的测试结果进行比较。结果显示,纳米SiO₂的质量分数为0.5%,1%,1.5%,2%,2.5%,3%时,透光率分别为88%,87.6%,87.2%,87%,85%,84%。可知,在可见光范围内,普通样品玻璃的透光率为88.5%,虽然喷涂了纳米二氧化硅的超疏水玻璃表面透光率有所降低,但都保持在84%以上。喷涂质量分数为1.5%的纳米

二氧化硅的超疏水玻璃表面透光率为87.2%。

水滴在普通玻璃和超疏水玻璃表面的光学照片见图3,其中图3a为水滴在普通玻璃表面的光学照片,图3b为水滴在喷涂质量分数1.5%纳米二氧化硅所得超疏水玻璃表面的照片。从图3可以看出,水滴在普通玻璃表面上呈月牙状,在超疏水玻璃表面上呈球形。此外,普通玻璃和超疏水玻璃片下面的字母都可以被清晰的看见,两者的透明度没有明显区别。由此可见,该超疏水玻璃表面具有良好的透明性。

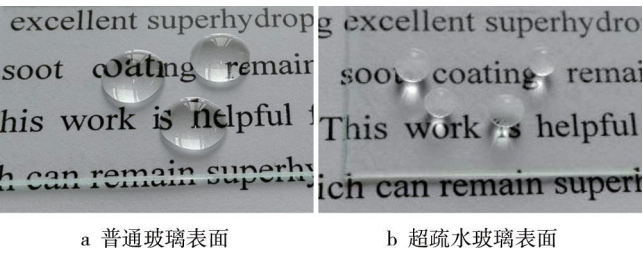


图3 水滴在不同样品表面的照片

Fig.3 The photograph of water droplet on different sample surface

3 结语

采用喷涂法,以无水乙醇和纳米二氧化硅为原材料,在玻璃基材上制备了接触角达158° ± 2°、滚动角低至1°的透明超疏水表面。与普通玻璃相比,该表面具有优异的易清洁性、防水性、防污性,这种独特的性质使其在包装领域具有极其广阔的应用前景。研究和开发超疏水玻璃包装材料将会延长玻璃包装制品的使用寿命,有利于节约生产玻璃的原材料资源,还能拓展玻璃包装材料的使用范围,提高玻璃包装材料的保护性能。同时还将大大减少玻璃包装材料清洗时的用水量和洗涤剂用量,有利于节约水资源,从而大大增强玻璃包装材料的生态环保效应。

参考文献:

[1] NEINHUIS C, BARTHOLOTT W. Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces[J]. Annals of Botany, 1997,79(6):667—677.

[2] MA M, HILL R M. Superhydrophobic Surfaces[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2006, 11(4):193—202.

[3] YAO X, XU L, JIANG L. Fabrication and Characterization of Superhydrophobic Surfaces with Dynamic Stability[J]. Advanced Functional Materials, 2010,20(19):3343—3349.

[4] KULINICH S A, FARZANEH M. On Ice-releasing Properties of Rough Hydrophobic Coatings[J]. Cold Regions Science and

- Technology, 2011, 65(1): 60—64.
- [5] YAO X, SONG Y, JIANG L. Applications of Bio-inspired Special Wettable Surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(6): 719—734.
- [6] BHUSHAN B, JUNG Y C. Natural and Biomimetic Artificial Surfaces for Superhydrophobicity, Self-cleaning, Low Adhesion, and Drag Reduction[J]. *Progress in Materials Science*, 2011, 56(1): 1—108.
- [7] ZHANG Xia, GUO Yong-gang, ZHA Zhi-jun, et al. Self-cleaning Superhydrophobic Surface Based on Titanium Dioxide nanowires Combined with Polydimethylsiloxane[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 284(1): 319—323.
- [8] MOCKENHAUPT B, ENSIKAT H J, SPAETH M, et al. Superhydrophobicity of Biological and Technical Surfaces under Moisture Condensation: Stability in Relation to Surface Structure[J]. *Langmuir*, 2008(9): 13591—13597.
- [9] RAO A V, LATTHEA S S, MAHADIK A S A, et al. Mechanically Stable and Corrosion Resistant Superhydrophobic Sol-gel Coatings on Copper Substrate[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(13): 5772—5776.
- [10] ISHIZAKI T, MASUDA Y, SAKAMOTO M. Corrosion Resistance and Durability of Superhydrophobic Surface Formed on Magnesium Alloy Coated with Nanostructured Cerium Oxide Film and Fluoroalkylsilane Molecules in Corrosive NaCl Aqueous Solution[J]. *Langmuir*, 2011, 27(8): 4780—4788.
- [11] FARHADI S, FARZANEH M, KULINICH S A. Anti-icing Performance of Superhydrophobic Surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(14): 6264—6269.
- [12] MENINI R, GHALMI Z, FARZANEH M. Highly Resistant Icephobic Coatings on Aluminum Alloys[J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2011, 65(1): 65—69.
- [13] CHENG Y, RODAK D E. Microscopic Observations of Condensation of Water on Lotus Leaves[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(19): 194112—192112.
- [14] DENG X, MAMMEN L, BUTT H, et al. Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating[J]. *Science*, 2012, 335(6): 67—70.
- [15] REZAYI T, ENTEZARI M H. Achieving to a Superhydrophobic Glass with High Transparency by a Simple sol-gel-dip-coating Method[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 276(25): 557—564.

(上接第10页)

- [6] 张颖, 堵国成, 范雪荣, 等. 聚乙烯醇生物降解研究进展[J]. *生物技术通报*, 2007(6): 52—58.
- ZHANG Ying, DU Guo-cheng, FAN Xue-rong, et al. Progress in Research of PVA Biodegradation[J]. *Biotechnology Bulletin*, 2007(6): 52—58.
- [7] HAO Xi-hai, YI Xiao-peng, LI Ding, et al. Research on the Screening of Degrading Fungi for Poly (Vinyl Alcohol) Film and the Effect of Additives[J]. *Advanced Materials Research*, 2015(6): 80—88.
- [8] 宋朝霞, 张颖, 钱鼎. 聚乙烯醇降解酶产生菌的筛选及生物多样性的初探[J]. *食品与生物技术学报*, 2005, 24(4): 100—103.
- SONG Zhao-xia, ZHANG Ying, QIAN Ding. Study on Diversity of Poly (Vinyl Alcohol) -Degrading Enzyme Producing Microorganism[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2005, 24(4): 100—103.
- [9] 郝喜海, 衣潇鹏, 李丁, 等. 聚乙烯醇薄膜降解菌的筛选及助剂的影响研究[J]. *广州化工*, 2015, 43(1): 1—17.
- HAO Xi-hai, YI Xiao-peng, LI Ding, et al. Research on the Screening of Degrading & Effect of Additives on the Film Degradation of PVA[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2015, 43(1): 1—17.
- [10] FINLEY J H. Spectrophotometric Determination of Polyvinyl Alcohol in Paper Coatings[J]. *Analytical Chemistry*, 1961(3): 1925—1927.
- [11] 简磊, 王维, 竺美. 硼酸-碘分光光度计测量混合印染废水中聚乙烯醇的研究[J]. *中国环境监测*, 2009, 25(3): 51—54.
- JIAN Lei, WANG Wei, ZHU Mei. Standardization Study on Determination of Polyvinyl Alcohol in Dyeing Wastewater by Boric Acid-Iodine Spectrophotometric Method[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2009, 25(3): 51—54.
- [12] 罗洁, 郝喜海. 类产碱假单胞菌对不同型号PVA的降解特性研究[J]. *包装学报*, 2013, 5(4): 34—38.
- LUO Jie, HAO Xi-hai. Studies on Degradation Characters of *Pseudomonas Pseudoalcaligenes* with Different Types of PVA[J]. *Packaging Journal*, 2013, 5(4): 34—38.
- [13] 史翠平. PVA缓释/控释包装薄膜的研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2012.
- SHI Cui-ping. Research on PVA Slow-release/Controlled-release Packaging Film[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2012.
- [14] 陈志周, 王建清. 聚乙烯醇成膜性及影响因素研究[J]. *包装工程*, 2009, 30(1): 4—6.
- CHEN Zhi-zhou, WANG Jian-qing. Studies on Filming and Effects of Polyvinyl Alcohol[J]. *Packaging Engineering*, 2009, 30(1): 4—6.
- [15] 魏景超. 真菌鉴定手册[M]. 上海: 科学技术出版社, 1979.
- WEI Jing-chao. Fungal Identification Manual[M]. Shanghai: Science and Technology Press, 1979.