

化学刻蚀对超疏水表面性能的影响研究

陈凯¹ 王强¹ 孙婷² 游敏² 夏祖西¹

(1.中国民用航空总局第二研究所,成都 610041;2.四川师范大学化学与材料科学学院,成都 610068)

摘要 以金属铝合金为基底,分别以氯化铜、氢氧化钠及盐酸为刻蚀液,利用十七氟葵基三乙氧基硅烷为疏水剂,制备了不同疏水性能的表面,考察了化学刻蚀液对表面疏水性能的影响。结果表明:在中低温环境中,使用氯化铜或低浓度氢氧化钠对铝合金表面进行刻蚀,其后将其浸渍在含低表面能的有机溶剂中即能制备出具有超疏水性的表面。扫描电镜图表明,利用上述方法制备的表面具有微纳米二级疏水结构。表面疏水性能随刻蚀液浓度的增加而增强,表面接触角随刻蚀时间及刻蚀温度的增加而增大。

关键词 超疏水表面,化学刻蚀,铝合金

Research on impact of chemical etching on superhydrophobic surface property

Chen Kai¹ Wang Qiang¹ Sun Ting² You Min² Xia Zuxi¹

(1.The Second Research Institute of CAAC,Chengdu 610041;
2.College of Chemistry and Material Science,Sichuan Normal University,Chengdu 610068)

Abstract The surfaces with different hydrophobicity property were prepared on metal aluminum alloy using CuCl_2 , NaOH and HCl as chemical etching fluid and (heptadecafluoro-1, 1, 2, 2-tetradecyl) triethoxysilane as hydrophobing agent. The impacts of chemical etching fluid on surface hydrophobicity were studied. Experimental results showed that at low/moderate temperature environment superhydrophobicity surfaces can be prepared by etching aluminum alloy by CuCl_2 or low concentration NaOH , followed by coating at organic solvent with low energy component. Scanning electronic micrographs (SEM) indicated that using above method surfaces with nano-micro two scaled structure can be prepared. Surface hydrophobicity increased with increased etching fluid concentration. Surface contact angle increased with increased etching time and increased etching temperature.

Key words superhydrophobic surface, chemical etching, aluminum alloy

过冷水撞击固体表面后长时间不能从表面脱落是造成过冷水在表面结冰的根本所在。从源头上解决表面结冰问题亟需延长过冷水结冰时间,使其在凝固成冰之前依靠重力、风力等外力脱离结冰表面。接触角及滚动角是衡量表面疏水性的重要参数。表面疏水性随接触角的增大、滚动角的减少而增加。当表面接触角大于 150° , 滚动角小于 10° 时, 这样的表面称为超疏水表面。超疏水表面上微小的扰动即可使静止在表面的液滴迅速滚落不残留, 这就为从根源上解决表面结冰问题提供了途径。

Arianpour 等^[1] 以金属铝为基底, 将硫化硅与正己烷按一定比例混合, 通过加入具有不同尺度的炭黑、 TiO_2 和 CrO_2 等纳米颗粒制备了具有优异防

疏冰性的超疏水表面, 该表面能有效延长结冰时间 12~13min。Cao 等^[2] 在室温下将丙烯酸树脂、硅酮树脂、甲苯、丙酮及有机硅颗粒按照一定比例混合制取了超疏水涂层, 涂层防疏冰性不仅与涂层本身疏水性相关, 还与涂层中所含纳米颗粒尺寸有关。通常, 利用化学刻蚀-浸渍法制备超疏水表面包括以下三个步骤: (1) 利用高浓度强酸或强碱对金属基底表面进行刻蚀, 刻蚀出了具有微米精度的疏水微结构; (2) 纳米修饰膜涂覆, 该修饰膜由纳米颗粒、低表面能化合物及有机溶剂混合而成; (3) 表面烘干处理^[3-5]。利用上述方法制备的超疏水表面具有以下缺点: (1) 刻蚀使用的强酸/强碱具有腐蚀性强、环境污染大等缺点; (2) 使用浸渍、镀膜、涂覆等方法使纳

米颗粒附着在表面,这些纳米颗粒容易在结冰除冰等循环过程中从金属表面脱落,表面机械耐磨强度差^[6-8]。

针对化学刻蚀-浸渍法制备超疏水表面中存在的缺陷,本研究提出了一种利用低浓度碱刻蚀、快速制备超疏水表面的方法。由该方法制备的表面具有疏水性能好、耐磨强度高等特点。同时研究了刻蚀液种类、刻蚀液浓度、刻蚀时间和刻蚀温度等因素对表面疏水性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

金属铝合金板(AA2024-T3);十七氟葵基三乙氧基硅烷 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ 、含量为96%]、上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氢氧化钠(NaOH,分析纯)、盐酸(HCl,37%,质量分数)、 CuCl_2 (分析纯)、石油醚(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;去离子水;清洗剂(LIQUINOX)。

1.2 超疏水表面的制备

首先,利用1% LIQUINOX清洗剂及去离子水对铝板进行超声波清洗,以保证表面无任何杂质附着;其后,在40~100℃环境下,将铝板浸渍在浓度为0.10~1.0mol/L的 CuCl_2 、NaOH或HCl溶液中刻蚀0.5~2h。完成上述操作后,将表面用去离子水充分洗净,并将其在含十七氟葵基三乙氧基硅烷的石油醚中浸渍1h,十七氟葵基三乙氧基硅烷与石油醚的体积比为20:80。其后,再将表面置于100℃烘箱中固化3h。

1.3 表征

采用扫描电镜(SEM, TM-1000型,日本日立仪器公司)观察样品的表面微观轮廓;样品的表面疏水性采用表面接触角及滚动角表征,采用光学视频接触角测定仪(DSA100型,德国KRÜSS公司)测量,室温(20℃),液滴体积为4 μL ,本实验所提接触角数据均为同一样品表面5次测定结果的平均值,滚动角的测量则是将8 μL 液滴置于铝板表面,将铝板缓慢抬起,水滴刚刚从铝板表面滚动时表面的倾斜角即为该表面滚动角。

2 结果与讨论

2.1 刻蚀液种类对表面疏水性能的影响

化学刻蚀-浸渍法制备微纳结构超疏水表面的常用刻蚀液为高浓度的强酸或强碱。强酸或强碱腐

蚀性强、环境污染大,为减少实验中危化品的使用,本实验提出了使用低浓度酸碱制备超疏水表面的概念。图1为试样经不同溶液刻蚀后的SEM图,表面刻蚀时间60min,刻蚀温度80℃。由图1(a)—图1(c)可知,使用低浓度酸碱可在铝板表面刻蚀出具有不规则形状的微米结构,但刻蚀液种类不同,表面微观形貌差异较大。当刻蚀液为 CuCl_2 或NaOH时,处理后的铝板表面具有类似裂石的结构,裂石表面有大小不一的凹坑,且裂石上附着有随机分布、尺寸大小不同的细小颗粒。然而,经HCl溶液刻蚀的铝板,表面有直径及深度不同的凹坑,但无任何颗粒状物质。

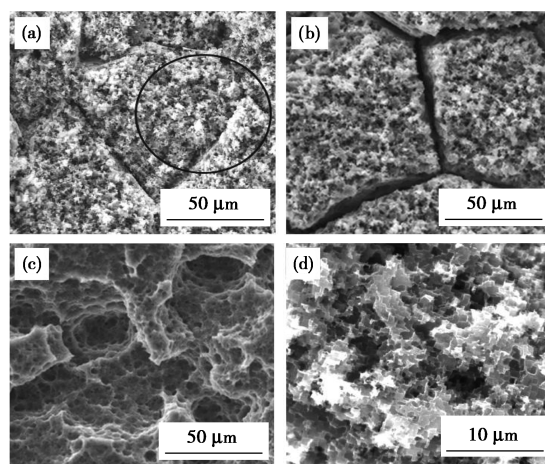


图1 试样经不同溶液刻蚀后的SEM图
[(a)0.6mol/L CuCl_2 刻蚀;(b)0.6mol/LNaOH 刻蚀;
(c)0.6mol/LHCl 刻蚀;(d)图a圆圈部分的放大图]

由图1(d)可知,白色斑点为附着在微结构上的纳米颗粒,该纳米颗粒可能是铝板在经 CuCl_2 溶液加热处理时在表面形成的纳米颗粒。在80℃下, CuCl_2 会发生水解反应,生成 CuOH 。当铝板置于100℃烘箱中固化时, CuOH 纳米颗粒可能会进一步分解成氧化铜颗粒。同样,经NaOH刻蚀的表面所附着的纳米颗粒极有可能为沉积在合金表面的NaOH纳米颗粒。而HCl为易挥发物质,本身呈液体状,故经HCl热处理的合金板无任何细小颗粒。表面接触角测量表明,分别利用 CuCl_2 、NaOH或HCl溶液对铝板刻蚀,经进一步加工后这些表面的接触角分别为153.7°、154.1°及136.2°,接触角滞后分别为8.1°、8.3°及28.7°。由此可见,使用 CuCl_2 或NaOH对金属铝板进行热处理即可制备出微纳米结构超疏水表面。

2.2 刻蚀液浓度对表面疏水性能的影响

在80℃,刻蚀时间1h的条件下, CuCl_2 及

NaOH 刻蚀液浓度对表面接触角及滚动角的影响见图 2。由图可知,随着刻蚀液浓度的增加,表面静态接触角单调性增加,滚动角单调性减少,表面疏水性增强。随着刻蚀液浓度的增加,刻蚀液对表面的腐蚀强度增加,表面粗糙度及凹凸度增加,同时,刻蚀液浓度越高,在相同刻蚀时间内,在铝板上附着的纳米颗粒也越多,越易形成微纳二级疏水结构。由图 2(a)可知,当 CuCl_2 浓度为 0.4mol/L ,经加工后的表面接触角为 148.3° ,滚动角 11.7° ,该表面为疏水表面。由图 2(b)可知,当 NaOH 刻蚀液浓度为 0.5mol/L 时,经加工后的表面接触角为 149.9° ,滚动角 10.2° ,该表面也为疏水表面。由此可知,在中低温条件下,利用低浓度碱刻蚀铝板制备超疏水表面对制备工艺条件有一个最低阈值要求。此外,比较相同浓度下,利用不同刻蚀液制备超疏水表面的接触角可知,由 CuCl_2 刻蚀制备的超疏水表面性能优于 NaOH 刻蚀制备的超疏水表面。

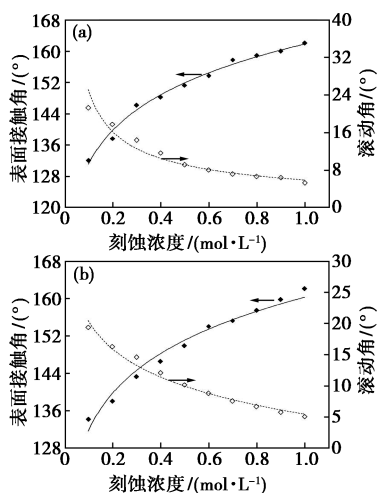


图 2 刻蚀液浓度对表面接触角及滚动角的影响
[(a) CuCl_2 ; (b) NaOH]

2.3 刻蚀时间与表面疏水性的关系

在刻蚀温度 80°C ,刻蚀液浓度为 0.6mol/L 的条件下,考察 CuCl_2 在铝板表面的刻蚀时间对表面接触角的影响,结果见图 3。由图可知,随刻蚀时间的增加,接触角单调递增,表面疏水性增强。当化学刻蚀时间小于 1h ,随刻蚀时间增加,表面接触角呈指数上升;当刻蚀时间大于 1h ,随刻蚀时间增加,表面接触角线性缓慢增加。在本制备工艺条件下,要达到表面的超疏水性, CuCl_2 刻蚀液对铝板的刻蚀时间不应小于 1h 。但当刻蚀时间超过 1h ,进一步延长刻蚀时间并不能在表面制备出粗糙度更高的表面,刻蚀仅微小的改变铝板表面的形貌,故表面接触

角仅缓慢增加,变化幅度不大。因此,如何在表面刻蚀时间、表面粗糙度及超疏水表面制备经济性之间找到一个平衡点是优化表面设计亟待解决的问题。

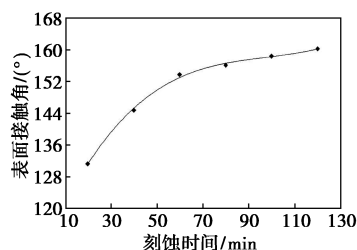


图 3 CuCl_2 在铝板表面的刻蚀时间对表面接触角的影响

2.4 刻蚀温度与表面疏水性的关系

在刻蚀液浓度 0.6mol/L ,刻蚀时间 1h 的条件下,考察 CuCl_2 刻蚀温度对表面接触角的影响,结果见图 4。由图可知,随刻蚀温度增加,表面接触角单调性增加,表面疏水性增强。当刻蚀温度低于 80°C 时,由本实验所述方法制备的表面仅为疏水表面,表面接触角在 $120\sim 150^\circ$ 之间。当刻蚀温度低于 80°C 时,刻蚀液对表面的腐蚀速率过低,无法在表面形成有效的微观结构。制备超疏水表面的关键在于制备微纳米二级疏水微结构及在表面涂覆低表面能化合物。故利用化学刻蚀-浸渍法制备表面微结构的关键在于在刻蚀浓度、刻蚀时间与刻蚀温度之间找到一个平衡点,以实现超疏水表面性能的最优设计。

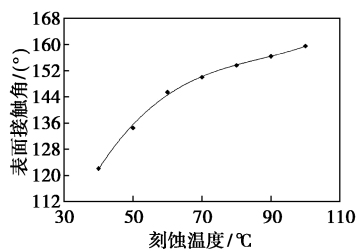


图 4 CuCl_2 刻蚀温度对表面接触角的影响

3 结论

化学刻蚀-浸渍法制备超疏水表面过程中,将纳米颗粒与低表面能浸渍液混合,将其涂覆到疏水表面,该方法制备的微纳米二级疏水结构易于在结冰除冰循环过程中被破坏。同时,将纳米颗粒与浸渍液混合易于造成纳米颗粒在溶液中的聚集。这些均是超疏水表面制备过程中亟待解决的问题。本实验提出了一种不将纳米颗粒与低表面能浸渍液混合,在化学刻蚀过程中可直接在表面生长出纳米颗粒,制备微纳米二级疏水结构表面的方法。当刻蚀液为

低浓度 CuCl_2 或 NaOH 时,以铝合金为基底,加热刻蚀即可在表面制备出微纳米二级疏水结构。当在表面涂覆十七氟葵基三乙氧基硅烷后,表面具有超疏水性,且疏水性随刻蚀液浓度的增加、刻蚀时间的增长及刻蚀温度的升高而增强。但当刻蚀液为低浓度 HCl 时,铝板表面并不能制备出微纳米二级疏水结构,即使在表面涂覆低表面能化合物后,铝板表面仍只是疏水表面。通过刻蚀工艺参数对超疏水表面性能影响的研究可知,为实现性能及经济最优的超疏水表面的制备,需在刻蚀液浓度、刻蚀时间和刻蚀温度之间找到一个平衡点,这也是超疏水表面制备下一步工作中亟待解决的问题。

参考文献

- [1] Arianpour F, Farzaneh M, Kulinich S A. Hydrophobic and ice-retarding properties of doped silicone rubber coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 265(2): 546-552.
- [2] Cao L, Jones A K, Sikka V K, et al. Anti-icing superhydrophobic coatings[J]. *Langmuir*, 2009, 25(21): 12444-12448.
- [3] Zhu J, Hu X. A novel and facile fabrication of superhydropho-

bic surfaces on copper substrate via machined operation[J]. *Materials Letters*, 2017, 190(1): 115-118.

- [4] Choi D, Yoo J, Park S M, et al. Facile and cost-effective fabrication of patternable superhydrophobic surfaces via salt dissolution assisted etching[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 393(1): 449-456.
- [5] Rezayi T, Entezari H M. Toward a durable superhydrophobic aluminum surface by etching and ZnO nanoparticle deposition[J]. *J Colloid & Interface Sci*, 2017, 463(2): 37-45.
- [6] Huang Y, Sarkar D K, Chen G. Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process and their corrosion resistance properties[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 356(11): 1012-1024.
- [7] Min Y, Wei L, Xu Q, et al. Etching and heating treatment combined approach for superhydrophobic surface on brass substrates and the consequent corrosion resistance[J]. *Corrosion Science*, 2016, 102(1): 251-258.
- [8] Liao R, Zuo Z, Guo C, et al. Fabrication of superhydrophobic surface on aluminum by continuous chemical etching and its anti-icing property[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317(10): 701-709.

收稿日期: 2017-02-15

修稿日期: 2017-03-31

(上接第 201 页)

参考文献

- [1] 时劲松, 王克敏, 陈鹏辉, 等. 一种自引发自交联苯并噁嗪的合成及热性能分析[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(11): 35-39, 44.
- [2] Wang Y Q, Kou K C, Wu G L, et al. The curing reaction of benzoxazine with bismaleimide/cyanate ester resin and the properties of the terpolymer[J]. *Polymer*, 2015, 77(23): 354-360.
- [3] Yang P, Gu Y. A novel benzimidazole moiety-containing benzoxazine: synthesis, polymerization, and thermal properties[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, 50(7): 1261-1271.
- [4] Hamerton I, Mcnamara L T, Howlin B J, et al. Toughening

mechanisms in aromatic polybenzoxazines using thermoplastic oligomers and telechelics[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(6): 1946-1958.

- [5] Xia Y Q, Yang P, Miao Y, et al. Blends of sulfonated polysulfone/polysulfone/4, 4'-diaminodiphenyl methane-based benzoxazine: multiphase structures and properties[J]. *Polymer International*, 2015, 64(1): 118-125.
- [6] 徐淑杰, 程国君, 钱家盛, 等. 聚己内酯/纳米 Si_3N_4 复合材料的非等温结晶研究[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(1): 97-100.
- [7] 王泽群, 柏至伟, 邵宁宁, 等. 含氟基团对聚酰胺酰亚胺非等温结晶动力学的影响[J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(3): 90-95.
- [8] 刘娜, 李超芹. 动态硫化尼龙 12/丙烯酸酯橡胶热塑性弹性体的非等温结晶动力学[J]. *合成橡胶工业*, 2016, 39(2): 140-144.

收稿日期: 2017-01-06

(上接第 205 页)

- [16] Li Q Q, Chen B L, Xing B S. Aggregation kinetics and self-assembly mechanisms of graphene quantum dots in aqueous solutions: cooperative effects of pH and electrolytes[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(3): 1364-1376.
- [17] Liu Y, Gao B, Qiao Z, et al. Gram-scale synthesis of graphene quantum dots from single carbon atoms growth via energetic material deflagration[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(12): 4319-4327.
- [18] Li X, Wang X, Zhang L, et al. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors[J]. *Science*, 2008, 319

(5867): 1229-1232.

- [19] Xu H, Xia G, Liu H, et al. Electrochemical activation of commercial polyacrylonitrile-based carbon fiber for the oxygen reduction reaction[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(12): 7707-7713.
- [20] Pylypenko S, Queen A, Olson T S, et al. Tuning carbon-based fuel cell catalyst support structures via nitrogen functionalization. I. investigation of structural and compositional modification of highly oriented pyrolytic graphite model catalyst supports as a function of nitrogen implantation dose[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(28): 13667-13675.

收稿日期: 2017-02-14