

激光加工结合自组装制备铝合金超疏水表面

李杰¹, 刘玉德¹, 高东明¹, 黄雅婷¹, 张会臣²

(1. 北京工商大学材料与机械工程学院, 北京 100048)

(2. 大连海事大学交通运输装备与海洋工程学院, 辽宁 大连 116026)



李杰

摘要: 通过激光加工在铝合金表面构造出具有规则结构的微米级纹理结构, 再利用5种有机硅烷试剂分别对该表面进行修饰改性, 以期制备得到超疏水表面。采用三维形貌仪、扫描电镜、接触角测量仪等评价制备表面的形貌结构和润湿性。结果表明, 试样表面的微米级纹理结构和自组装分子膜均对试样的润湿性具有重要影响; 不同有机硅烷改性修饰微米级纹理结构后的表面对水接触角存在明显差异, 最大接触角可达160°。制备的超疏水表面对不同pH值的水滴均呈现超疏水性, 且在大气环境下具有较好的耐久性。

关键词: 铝合金; 激光加工; 自组装; 接触角; 超疏水表面

中图分类号: O484.41 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2015)06-0462-05

Preparation of Superhydrophobic Surface on Aluminum Alloy Based on Laser Manufacturing and Self-Assembled Method

LI Jie¹, LIU Yude¹, GAO Dongming¹, HUANG Yating¹, ZHANG Huichen²

(1. School of Material and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

(2. Transportation Equipments and Ocean Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: Micron scale rough structures on aluminum alloy substrate were acquired by laser manufacturing. Five self-assembled monolayers (SAMs) of organosilane were prepared on texturing surface by self-assembled method. Surface profiler, scanning electron microscope and contact angle measurement were used to analyse the surface properties, and wettability of specimens. The results indicate that microstructures by laser manufacturing and SAMs play an important role in preparing superhydrophobic surface. Contact angles of the water droplet on substrates prepared by different organosilane are significantly different. The maximum contact angle of 161° is acquired when organosilane is FDTS. The duplex-treated films acquired under this condition show superhydrophobicity to water droplets with different pH values. The films also possess good durability in air.

Key words: aluminum alloy; laser manufacturing; self-assembled method; contact angle; superhydrophobic surface

1 前言

自然界中的生物经亿万年的进化, 其表面结构与特定功能已达到令人称奇的完美程度。学习和模仿这些功能一直是人类不断发展与进步的源泉。某些动植物表面具有的微纳米结构赋予其特殊的润湿性: 如具

有自清洁特性的荷叶、蝉翼表面^[1-2]; 具有超疏水高黏附性能的壁虎脚趾、玫瑰花瓣和花生叶片表面^[3-5]; 具有各向差异的超疏水水稻叶面、蝴蝶翅膀^[6-7]; 具有“水上溜冰者”美誉的水黾的腿部^[8]。受自然界这些特殊润湿性生物表面的启发, 国内外许多学者开展了仿生研究并成功制备出一系列超疏水材料, 引起人们的极大关注。

铝及其合金具有比强度高、易于加工、性能稳定、导电性好等优异的力学性能和理化特性, 广泛应用于航空、交通、通讯和生物医药等领域^[9]。如将超疏水铝合金材料应用于船舶、舰艇的船体和管道内壁的建造, 依靠超疏水表面减阻防腐特性可提高船舶、舰艇的航速和防腐性能; 将铝制雷达、电力传输线等户外设备进行表

收稿日期: 2015-01-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(51275064, 51205006); 北京市优秀人才培养资助项目(2013D005003000011); 北京市教委科技计划面上项目(KM201510011004)

第一作者: 李杰, 男, 1984年生, 博士, 讲师, Email: lijie0739@btbu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.06.07

面超疏水化处理, 通过改善其表面抗露雪霜冰等性能, 可有效提高设备抗击自然灾害的能力, 提高户外设备的可靠性^[10]; 此外, 超疏水铝合金在微/纳米电子机械系统等领域也有广泛应用。因此, 对铝合金进行超疏水改性研究具有重要意义。

本研究从仿生学角度出发, 通过构建类似荷叶表面的微米级粗糙结构, 实现铝合金基底超疏水表面的制备。先利用精密可控的激光对铝合金基底进行微米级纹理结构的加工, 再利用全氟硅烷进行表面修饰, 制备得到铝合金超疏水表面。该研究为铝合金基超疏水表面的获得提供技术支持。

2 实 验

2.1 实验材料

实验使用基底材料为铝合金 5083, 其组分(质量分

数)见表 1。研究中使用的成膜有机硅烷有 5 种, 分别是: 全氟葵烷基三氯硅烷(分子式为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$, 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltrichlorosilane, 简称 FDTs), 纯度为 97%; 全氟辛烷基三氯硅烷, (分子式为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$, 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltrichlorosilane, 简称 FOTS), 纯度为 97%; 三氯十八硅烷(分子式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$, Octadecyltrichlorosilane, 简称 OTS), 纯度为 97%; 3-巯基丙基三甲氧基硅烷(分子式为 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$, (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilane, 简称 MPS), 纯度为 97%; 3-胺基丙基三甲氧基硅烷($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, (3-Aminopropyl) trimethoxy-silane, 简称 APS), 纯度为 97%, 均购自加拿大 Fluka 公司。溶剂为异辛烷, 纯度为 99%。

其余试剂: 丙酮、乙醇, 均为分析纯。

表 1 铝合金的组分

Table 1 The composition of aluminum alloy 5083

Elements	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Ti	Al
Percentage/%	4.0 ~ 4.9	0.40	0.40	0.10	0.40 ~ 1.0	0.05 ~ 0.25	0.25	0.15	Bal

2.2 激光加工

将实验用铝合金板切割成 20 mm × 20 mm 大小, 经 240#、600#、1000#砂纸研磨处理, 其后依次放入丙酮、乙醇和纯水中超声清洗 2 min, 去除表面杂质, 用高纯氮气吹干, 然后进行激光表面纹理加工。采用武汉华工激光工程有限责任公司生产的 HGL-LSY50F 激光加工设备, 工作电压为 220 V, 激光波长 1 064 nm, 焦距 $f=160$ mm, 设置调制频率为 3.14 kHz, 输出电流为 11.5 A。激光加工的最大功率为 50 W, 激光照射光斑直径为 20 μm , 选用光栅直径为 1.6 mm, 激光加工的光照时间为 2 ms, 加工方式为方形网格直线加工, 直线之间的加工间距为 50 μm 。

2.3 有机硅烷修饰改性

有机硅烷修饰改性处理过程如下: ①将试样在丙酮、乙醇、纯水中依次超声清洗 3 min, 以清除激光加工后试样的表面杂质; ②将清洗后的铝合金试样经 30 min 紫外照射, 使其表面获得充分羟基化; ③在试管中滴入 1 mL 异辛烷, 用微注射器分别抽取 15 μL 有机硅烷(FDTS/FOTS/OTS/MPS/APS)加入异辛烷溶剂中, 配制成 5 种反应溶液; ④将羟基化后的铝合金试样浸入到反应溶液中, 真空条件下沉积 60 min 后取出, 依次在丙酮、乙醇、纯水中超声清洗, 用高纯 N_2 吹干; ⑤将制备好的试样放置到 90℃ 恒温状态下的真

空干燥箱中固化 60 min。

2.4 形貌表征与接触角测量

采用 Phillips XL30 扫描电子显微镜和 VHX—600E 型超景深三维显微镜对激光加工后的铝合金表面微米级纹理结构进行表征; 用德国生产的 Easy-Drop 型接触角测量仪测定去离子水在铝合金试样表面的接触角。

3 结果与讨论

3.1 形貌结构

激光加工铝合金试样后其表面纹理的形貌结构见图 1。由图 1 可见, 铝合金试样经激光加工后形成了规则的表面结构(图 1b)。由于激光的光照作用, 使试样表面光照区域的材料被灼烧、去除, 直线与直线相交的位置形成了深度较大的凹坑, 这是由于激光光照在此处叠加, 能量在此处得到聚集, 造成材料的去除量增大, 从而产生了规则排布的凹坑, 这些凹坑的尺寸都在几十个微米左右; 而受激光照射影响较小的区域则形成了明显的突起。这是由于在激光加工试样的过程中, 材料表面不断被激光所发出的高温能量熔化, 同时由于激光光束的运动使照射区域逐渐移动, 在热扩散作用下, 经光束照射后的材料表面温度迅速降低, 从而使液体金属重新凝固, 因而在非照射区域形成了凝固突起物。在这些突起物上

附着形状不一,呈柱状、球状、圆盘状的突起物,其尺寸从几微米到十几微米不等(图 1a)。

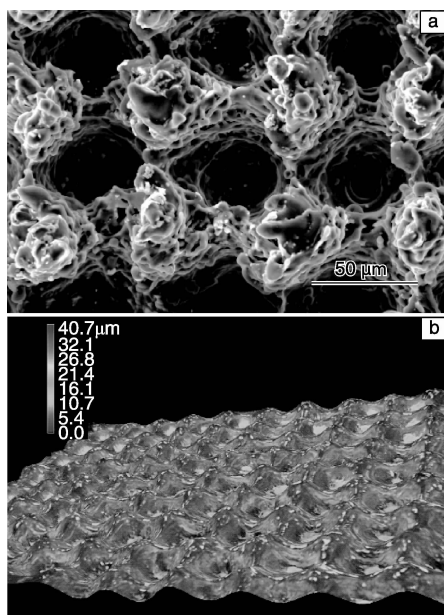
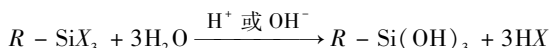


图 1 激光加工后合金试样的表面形貌

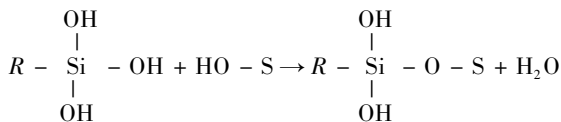
Fig. 1 SEM image (a) and 3D topograph (b) of alloy specimens by laser manufacturing

3.2 自组装过程

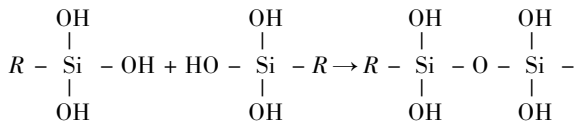
5 种有机硅烷的自组装过程反应机理如下: 首先, 自组装分子在溶剂中发生水解反应, 形成带有羟基的硅烷分子形式:



然后, 水解后的自组装分子与铝合金表面的羟基缩合形成硅氧基底结合键(Si-O-S):



同时, 水解自组装分子与相邻的分子发生缩合反应形成硅氧键(Si-O-Si):



$R + H_2O$

最后, 由于相邻的分子之间发生缩合反应, 从而在试样表面形成有序排布的单层分子膜, 其中 R 为去除分子头基的短链烷基或碳氟链, S 为铝合金基底, X 为进行水解反应生成 Si-OH 的 $-Cl$ 、 $-CH_3O$ 基团, 见图 2。

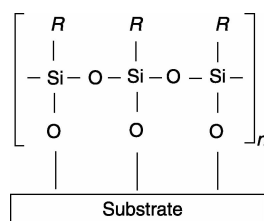


图 2 有机硅烷分子膜与羟基化表面相互作用示意图

Fig. 2 Sketch of interaction between molecules and hydroxylated surface

3.3 不同工艺处理后铝合金表面润湿性

接触角是衡量固体表面润湿性的重要参数。铝合金光滑基底表面水的平均接触角为 56.4° (图 3a), 说明铝合金表面本身呈现亲水性。铝合金基底在激光加工后的接触角接近 0° , 呈现超亲水特性(图 3b)。分析认为激光加工过后使铝合金基底发生熔融和凝固现象, 由于激光具有瞬时高温高热特性, 使得铝合金表面热应力分布不均, 会在冷凝过程中产生微米级凝固结块和细小的表面裂纹, 这些微观的粗糙形貌结构会增强该表面与水滴之间的范德瓦耳斯力^[11]和毛细吸附力^[12], 因而水滴易于吸附到该表面, 使接触角迅速减小; 此外, 激光加工过程生成的瞬时光和热会扩散到铝合金试样表面, 使其单位面积上残留的剩余能增大, 逐渐接近水滴的自由能, 根据相似相溶原理^[13], 水滴与该表面能够迅速贴合, 使该表面呈现超亲水性(见图 3b)。

为了分析铝合金表面的粗糙结构和自组装分子膜的

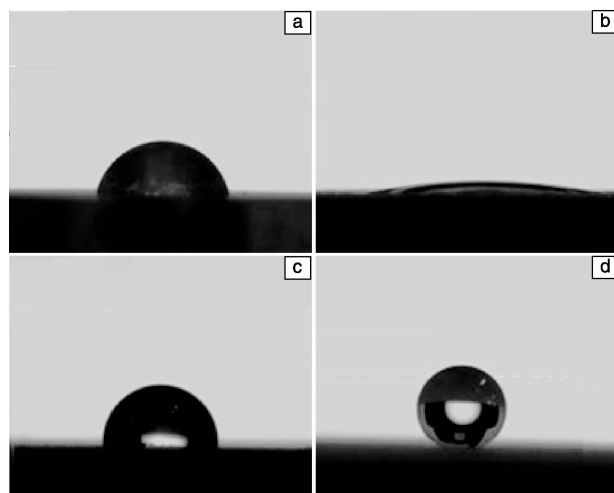


图 3 铝合金在不同工艺处理后对水的接触角照片: (a) 光滑基底, (b) 激光加工后, (c) FDTS 修饰后, (d) 激光加工 + FDTS 修饰

Fig. 3 Contact angle images with water of aluminum alloy after different processes: (a) polished, (b) textures by laser manufacturing, (c) polished + FDTS, (d) textures + FDTS

存在对试样表面润湿性的影响,测量了光滑铝合金试样上分别修饰5种自组装分子膜后其各自的接触角,和经激光加工后的表面分别修饰5种自组装分子膜后的表面接触角,得到的两组接触角度数值列表2。

表2 铝合金在不同工艺处理后的平均接触角

Table 2 Contact angles of aluminum alloy after different processes

Process	Contact angle/°
Polished + FDTS	119.5
Polished + FOTS	110.4
Polished + OTS	101.7
Polished + MPS	51.9
Polished + APS	44.4
Textures + FDTS	161.7
Textures + FOTS	154.6
Textures + OTS	152.3
Textures + MPS	0
Textures + APS	0

表2可见,抛光处理的试样经5种不同的有机硅烷修饰后,接触角由大到小的顺序为:FDTS > FOTS > OTS > MPS > APS,其中FDTS、FOTS、OTS3种有机硅烷处理后呈现疏水性(图3c),而MPS、APS处理后呈现亲水性;激光加工处理后的试样表面经5种有机硅烷修饰后,接触角呈现的差异性较为明显,其中修饰FDTS、FOTS、OTS3种有机硅烷的试样呈现超疏水性(图3d),MPS和APS两种有机硅烷修饰后呈现超亲水性;FDTS、FOTS、OTS3种有机硅烷,不论是对光滑的抛光表面、还是对具有微米级粗糙结构表面,其接触角均呈现递减的趋势;MPS和APS两种有机硅烷修饰的粗糙表面呈现的接触角差异性不明显。

分析认为,自组装有机硅烷修饰后试样表面的润湿性与分子自身结构,特别是与分子膜的末端自由基团和分子链长有密切的关系。对于具有相同表面活性头基三氯硅烷基($-\text{SiCl}_3$)的3种自组装分子膜FDTS、FOTS和OTS而言,FOTS和FDTS的表面末端基团为三氟甲基($-\text{CF}_3$),OTS的表面末端基团为甲基($-\text{CH}_3$)。这种末端基团的差异决定了自组装分子膜表面理化性能的不同,Srinivasan等^[14]在研究OTS和FDTS自组装分子膜的粘着与摩擦特性时发现,FDTS的末端基团三氟甲基的表面能远低于OTS的甲基,表面能的减小势必导致接触角的增大,因此沉积FDTS和FOTS自组装分子膜试样的接触角大于沉积OTS自组装分子膜试样的接触角。Nakagawa等^[15]研究链长对烷基三氯硅烷在云母表面上成膜的影响时发现,长链($C_n > 8$)自组装分子膜受基底表面羟基($-\text{OH}$)密度的影响不大;短链($C_n \leq 8$)时,由于碳链较短,范德华力作用较小,而且低聚体中某些

分子可能发生倾斜,表现出无序性,阻碍了其继续生长而不能相互连成一体,而且受基底表面羟基($-\text{OH}$)密度影响较大,这样形成的膜缺陷多,覆盖度低。因此对于末端基团相同而链长不同的FOTS和FDTS来说,FDTS的链长为 $9(-(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2-$, $C_n = 9$),FOTS的链长为 $7(-(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2-$, $C_n = 7$),FDTS的碳链比FOTS长2个,碳链较短的FOTS的接触角小于碳链较长的FDTS的接触角。由MPS和APS自组装分子膜修饰后的光滑试样表面的接触角小于基底,可以得出巯基($-\text{SH}$)和氨基($-\text{NH}_2$)均为亲水性基团,且MPS自组装分子膜自由能小于APS自组装分子膜,这与现有研究相一致^[16]。

经激光加工处理后,具有微观粗糙结构的基底在经FDTS、FOTS、OTS修饰后呈现超疏水性,而经APS、MPS修饰后,呈现超亲水性。对于这种润湿性的极端特例可以通过Wenzel理论状态模型加以解释:对于疏水性基底,通过构建适宜的粗糙结构,在增加表面粗糙度的同时,表面接触角也会增大;对于亲水性基底,利用增加表面粗糙度的手段,试样表面接触角会减小,即随着表面粗糙度的增加,亲水性基底更亲水,疏水性基底更疏水。对比以上几种工艺可知,造成该试样超疏水性的原因是其微米级粗糙结构和低表面能物质共同作用的结果。对于本身是亲水性的铝合金试样,经激光加工获得表面粗糙结构和沉积疏水性自组装分子膜后可以实现其表面润湿性由亲水到超亲水再到超疏水的转变。而单独进行激光处理构造表面粗糙结构,或只在光滑表面沉积疏水性自组装分子膜均无法实现试样表面的超疏水性。

本研究对制备得到的3种超疏水表面稳定性进行了考察。图4所示为具有不同pH的水滴在铝合金超疏水表面的平均接触角。图5显示了3种有机硅烷修饰制备的铝合金基超疏水表面在空气中暴露10个月前后,其接触角的变化情况。

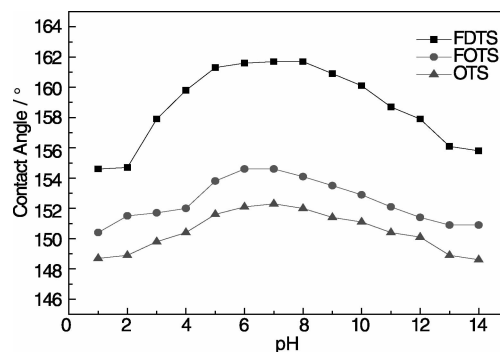


图4 不同pH值的水溶液在试样超疏水表面的接触角

Fig. 4 Contact angles of aqueous solutions with different pH value on substrate

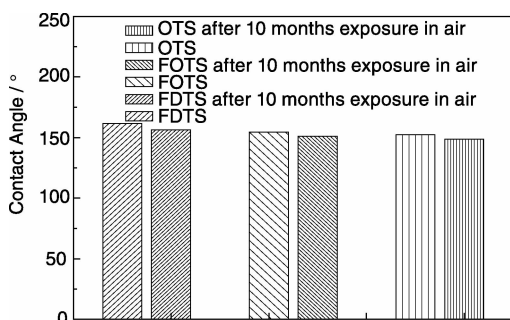


图 5 3 种有机硅烷修饰试样暴露在空气中 10 个月前后的接触角

Fig. 5 Contact angles of substrate with three self-assembled molecules modified after 10 months exposure in air

由图 4 可见,不同 pH 水溶液在试样表面的接触角变化较小,利用 FDTS、FOTS 制备得到表面其接触角都能保持在 150° 以上,而利用 OTS 制备试样表面在酸碱值较大时,其接触角虽低于 150° 但依然呈现出较大角度(148° 以上),该操作验证了本研究制备得到的铝合金基超疏水表面在很宽的 pH 范围内均具有良好的疏水性能。超疏水表面在室外环境下放置 10 个月,仍然显示出良好疏水性能,本工艺制备得到的铝合金基超疏水界面在大气环境下具有较好的耐久性。

4 结 论

铝合金表面利用激光加工构造规则的微米级表面结构,再通过自组装技术,利用有机硅烷分子膜修饰其表面,制备出具有超疏水性表面,得到如下结论:

(1) 激光加工构造的表面微结构与低表面能自组装分子膜的共同作用,实现了铝合金基底表面润湿性由亲水性向超亲水性再到超疏水性的变化;

(2) 自组装有机硅烷修饰后试样表面的润湿性与分子自身结构,特别是与分子膜的末端自由基团和分子链长密切相关:末端基团的亲疏水性决定了制备表面的亲水/疏水性;疏水性分子的碳链越长越易于得到高接触角表面;

(3) 经加工修饰后的铝合金表面对不同 pH 值水滴均呈现超疏水性,且在空气中暴露 10 个月之后依然显示出良好的超疏水性能,证实本研究所制备的铝合金超疏水表面具有较好的耐久性。

参考文献 References

[1] Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and Distribution of Water-Repellent, Self-Cleaning Plant Surfaces [J]. *Annals of Botany*,

1997, 79(6): 667–677.

- [2] Lee W, Jin M, Yoo W, *et al.* Nanostructuring of a Polymeric Substrate with Well-Defined Nanometer-Scale Topography and Tailored Surface Wettability [J]. *Langmuir*, 2004, 20(18): 7 665–7 766.
- [3] Autumn K, Liang Y A, Hsieh S T, *et al.* Adhesive Force of A Single Gecko Foot-Hair [J]. *Langmuir*, 2000, 405: 681–685.
- [4] Feng L, Zhang Y A, Xi J M, *et al.* Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force [J]. *Langmuir*, 2008, 24: 4 114–4 119.
- [5] Qiu Yuchen(邱宇辰), Liu Kesong(刘克松), Jiang Lei(江雷). 花生叶表面的高黏附超疏水特性研究及其仿生制备 [J]. *Scientia Sinica (Chimica)* (中国科学: 化学), 2011, 41(2): 403–408.
- [6] Feng L, Li S H, Li Y S, *et al.* Super-Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers [J]. *Advanced Materials*, 2002, 4(24): 1 857–1 860.
- [7] Zheng Y M, Gao X F, Jiang L. Directional Adhesion of Superhydrophobic Butterfly Wings [J]. *Soft Matter*, 2007, 3: 178–182.
- [8] Gao X F, Jiang L. Biophysics: Water-Repellent Legs of Water Striders [J]. *Nature*, 2004, 432: 36.
- [9] Vinarcik E J. Light Metal Advances in the Automotive Industry Part II: Aluminum [J]. *Light Metal Age*, 2001, 59(5-6): 22–27.
- [10] Hong X, Gao X, Jiang L. Application of Superhydrophobic Surface with High Adhesive Force in No Lost Transport of Superparamagnetic Microdroplet [J]. *Journal of the American Chemical*, 2007, 129(6): 1 478–1 479.
- [11] Bico J, Tordeux C, Quéré D. Rough Wetting [J]. *Europhysics Letters*, 2001, 55(2): 214–220.
- [12] Honschoten J W, Brunets N, Tas N R. Capillarity at the Nanoscale [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(3): 1 096–1 114.
- [13] Tian F, Li B, Ji B P, *et al.* Antioxidant and Antimicrobial Activities of Consecutive Extracts from *Galla Chinensis*: The Polarity Affects the Bioactivities [J]. *Food Chemistry*, 2009, 113(1): 173–179.
- [14] Gauthier S, Aime J P, Bouhacina T, *et al.* Study of Grafted Silane Molecules on Silica Surface with An Atomic Force Microscope [J]. *Langmuir*, 1996, 12: 5 126–5 137.
- [15] Nakagawa T, Soga M. Contact Angle and Atomic Force Microscopy Study of Reactions of n-Alkyltrichlorosilanes with Muscovite Micas Exposed to Water Vapor Plasmas with Various Power Densities [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, 36: 6 915–6 921.
- [16] Nishino T, Meguro M, Nakamae K, *et al.* The Lowest Surface Free Energy Based on $-CF_3$ Alignment [J]. *Langmuir*, 1999, 15(13): 4 321–4 323.

(编辑 惠 琼)