

铝合金超疏水表面的制备和包装应用探讨

罗雨婷, 刘源, 黄子发, 孙林玉, 吴若梅, 袁志庆

(湖南工业大学, 株洲 412007)

摘要: 通过铝合金与铜盐溶液发生置换反应, 再采用低表面能的硬脂酸进行修饰, 使铝合金表面具有了超疏水性能。用扫描电镜(SEM)对置换后的铝合金表面进行了表征, 结果表明, 置换后的表面具有微纳米结构, 该结构对超疏水性能的产生起关键作用。同时, 研究了置换时间及铜盐溶液配比对铝合金表面疏水效果的影响。通过该置换法可制备出超疏水效果较好的铝合金表面, 接触角可达到 161.9° , 滚动角为 4° , 该表面在包装领域具有广泛的应用前景。

关键词: 超疏水; 置换法; 微纳米结构; 接触角

中图分类号: TB484; TG146.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)07-0036-04

Preparation of Super Hydrophobic Aluminum Alloy Surface and Its Application in Packaging

LUO Yu-ting, LIU Yuan, HUANG Zi-fa, SUN Lin-yu, WU Ruo-mei, YUAN Zhi-qing

(Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: A super hydrophobic microstructure was prepared on aluminum-alloy surface by replacement reaction with copper salt. Super hydrophobic performance was obtained by modification with low surface energy of stearic acid. The super hydrophobic surface was characterized using SEM. The result showed that there are micro-nano-structures on the surface of aluminum alloy, which has the key function for the super hydrophobic performance; the replacement method can be used to prepared aluminum-alloy surface of good super hydrophobic performance with contact angle of 161.9° and sliding angle of 4° . The surface has a broad application prospect in packaging field.

Key words: super hydrophobic; replacement; micro-nanostructure; contact angle

近年来,受荷叶表面效应等自然现象的启发,超疏水性表面引起了人们的广泛兴趣。超疏水性表面一般是指与水的接触角大于 150° , 滚动角小于 10° 的表面^[1]。由于超疏水表面与水滴的接触面积非常小,且水滴极易从表面滚落,因此,超疏水表面不仅具有自清洁功能,而且还具有防电流传导、防腐蚀、防水、防雾、防霉、防雪、防霜冻、防粘附、防污染等功能,因而在包装、军事、医药、建筑纺织等各个领域都将具有广泛的应用前景^[2]。

材料表面的润湿性是决定亲水和疏水的前提^[3]。材料表面的化学组成和微观几何结构共同决定了材料表面的润湿性。人们对荷叶表面进行电子显微镜

扫描分析,发现荷叶表面的微-纳米二级结构乳突和表面蜡状物是使其具备超疏水性的主要原因。一般来说,构建超疏水性表面可以在以下两方面努力:一是在材料表面构建粗糙微结构,二是在粗糙表面上修饰低表面能物质。实践证明,仅用低表面能物质修饰时,难以达到超疏水效果,将两者结合可制备性能较好的超疏水表面。目前常用的制备方法有溶胶凝胶法^[3-4]、气相沉积法^[5-7]、电化学方法^[8-10]及其他^[10-11]。这些方法大多需要特殊设备,或工艺复杂。本实验采用置换法与低表面能物质修饰相结合的方法,制备了铝合金超疏水表面。此方法简单方便,成本低廉,可重复性强,对推广超疏水材料在各行业的

收稿日期: 2011-12-11

基金项目: 湖南省科技计划重点项目资助(2011FJ2009);2010 省级大学生研究性学习和创新性试验计划项目资助

作者简介: 罗雨婷(1990—),女,湖南株洲人,湖南工业大学包装与材料工程学院,主攻高分子材料。

应用有一定的促进作用。

1 实验

1.1 试剂与仪器

所用铝合金为 5A06 铝镁钎合金,株洲电力机车有限公司;95%(体积分数)乙醇,分析纯,湖南汇虹试剂有限公司;硬脂酸、氯化钠和硝酸铜,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

德国 OCA20 视光学接触角测试仪;扫描电子显微镜 SEM,HITACHI-3000 型,日本日立。

1.2 超疏水铝合金表面的制备

在常温(约 28℃)下,将均质铝合金片切割成 2 cm × 1.5 cm × 0.2 cm 的样片,依次用 300 目、600 目、800 目、1200 目、2000 目、金相砂纸打磨,除去氧化层、缺陷,使其光滑平整,再经交替醇洗和高压去离子水洗,反复 3 次,之后于恒温 120℃烘烤 0.5 h,存于乙醇溶液中备用。

调整铜盐溶液的配比,置换生成不同的铝合金表面。当浓度较高时,生成棕红色的表面;随着浓度逐渐降低,生成蓝绿色表面。通过测试,分别选取两种情况下各自最佳的铜盐浓度配比方案。方案一:配制硝酸铜浓度为 0.5 mol/L、氯化钠质量浓度为 20 g/L 的混合溶液,将备用的样片置于混合溶液中发生置换反应,置换时长为 50 min,之后取出样片,用乙醇和去离子水清洗,自然晾干。方案二:配制硝酸铜浓度为 0.015 mol/L、氯化钠质量浓度为 0.8 g/L 的混合溶液,按方案一实验步骤操作,置换时长为 2 h。

配制 1%(质量分数)的硬脂酸乙醇溶液,将置换处理后的铝片浸渍 30 min 左右,之后用去离子水清洗,再自然晾干。

1.3 超疏水表面的表征

采用接触角测试仪测定水在铝合金表面的接触角,测量时所用水滴为 5 μL。滚动角的测量采用如下办法:将试样固定于样品台上,用微量注射器将 5 μL 水滴滴在试样表面,从 0°开始小心缓慢地倾斜样品台绕定点旋动,测得水滴开始滚动时样品台的倾斜角为试样表面的最小滚动角。铝合金的表面形貌采用扫描电子显微镜表征:用导电胶将样品固定于样品台上,对样品表面喷金处理 40 s 后,将其放入电镜,抽真空后进行电镜扫描,测试时所用加速电压为 30 kV。

2 结果与讨论

2.1 超疏水铝合金表面的结构与润湿性

由试验知,两种方案都可制备疏水性能较好的铝合金超疏水表面。以下对经方案一、方案二制备的超疏水表面的结构与润湿性进行分析及比较。

铝合金表面的 SEM 形貌见图 1。由图 1a 和 b 可

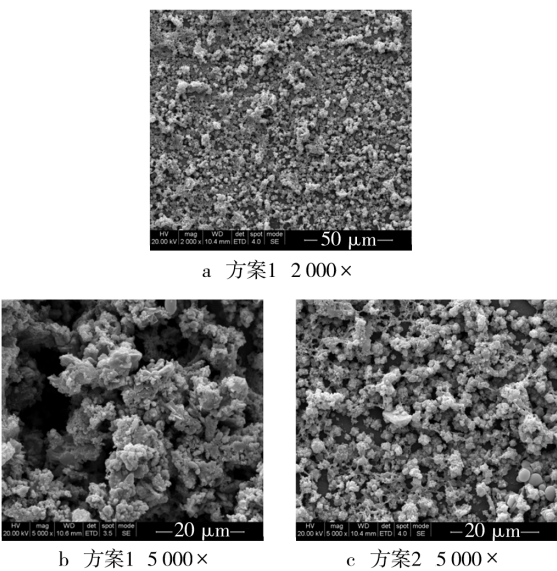


图 1 超疏水表面的扫描电镜
Fig. 1 SEM images of super-hydrophobic surface

见,采用方案一制备,置换后铝合金表面均匀地形成了“散落的颗粒”、“蜂窝”结构,“颗粒”、“蜂窝”由微米-亚微米级的铜化合物分子组成,平均直径为 3~4 μm,微结构粗糙。由图 1c 可见,方案二制备的超疏水表面的微观结构为“散落的颗粒”、“蜂窝”结构,且与方案一制备的表面微结构类似。

图 2 为水滴在方案一制备的表面的接触角测量



图 2 超疏水表面的水滴接触角测量
Fig. 2 Measurement pf contact of water droplets
on super hydrophobic surface

图,测得接触角为 161.9°,此外,最小滚动角为 4°。将

超疏水铝合金表面于常温、空气中放置 2 个月后,其接触角、最小滚动角数据没有明显变化。

对比 2 种方案可知,经方案一制备的超疏水铝合金表面,样品的疏水效果及持久性普遍优于经方案二制备的样品。因此,以下实验将基于方案一进行进一步探究。

2.2 制备条件对表面润湿性的影响

室温下,改变硝酸铜、氯化钠混合溶液中各组分的浓度,会对铝合金表面超疏水效果有一定影响。硝酸铜浓度为 0.5 mol/L 时,氯化钠浓度与铝合金表面润湿性的关系曲线见图 3。当氯化钠质量浓度为 20

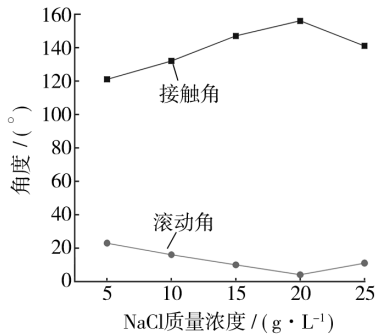


图 3 氯化钠浓度对铝合金表面润湿性的影响
Fig. 3 Relationship between NaCl concentration and wetting property of aluminum alloy surface

g/L 时,硝酸铜浓度对铝合金表面润湿性的影响见图 4。当其他条件相同且适宜时,置换时长对铝合金表

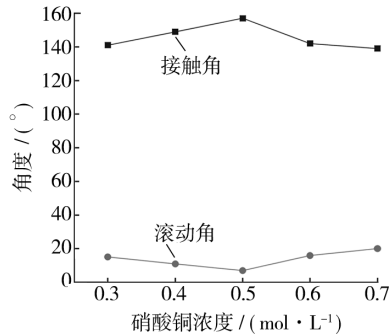


图 4 硝酸铜浓度对铝合金表面润湿性的影响
Fig. 4 Relationship between copper nitrate concentration and wetting property of aluminum alloy surface

面润湿性也有一定影响,两者关系曲线见图 5。

由图 3 可见,氯化钠浓度增大,铝合金表面的疏水性能有减弱趋势。这是因为氯离子能破坏铝片表面氧化膜,促进置换反应,但少量氯化钠效果不明显,而过多氯化钠会使副反应离子过多,气泡的产生加

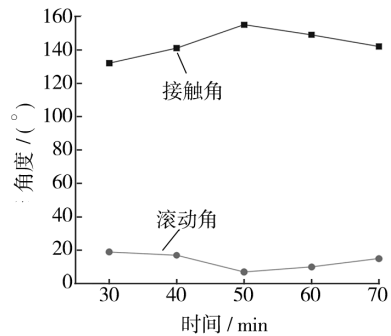


图 5 置换时间对铝合金表面润湿性的影响
Fig. 5 Relationship between replacement time and wetting property of aluminum alloy surface

快,阻碍规则粗糙表面的生成,所以铝合金表面超疏水性能达不到最佳。出现图 4 所示的曲线趋势,是因为除去氧化膜的铝片浸入硝酸铜溶液中,铝片表面很快又生成氧化铝膜,阻碍了铝片与铜离子的置换反应。当硝酸铜浓度增加时,是铜离子和铝发生置换反应,置换出的铜覆盖在铝片表面,形成原电池结构,从而加速反应的速率。由图 5 可见,随着置换时间的延长,在适宜的条件下,可达到最佳表面效果,但继续延长,则表面的疏水性能有减弱趋势。当硝酸铜浓度为 0.5 mol/L、氯化钠质量浓度为 20 g/L,置换时长为 50 min 时,可制得超疏水性能最佳的表面。

3 包装应用探讨

随着包装工业的迅速发展,超疏水铝合金材料在包装工程中的应用显得越来越重要,可广泛用于饮料、食品、化妆品、药品、香烟、工业产品等包装。超疏水性材料基本不受水的影响,可广泛用作于防水包装,用于金属、玻璃、陶瓷容器时,可使容器具有自清洁或易于清洗的效果。另外,利用先进的疏水-亲水的转换特性,可用于高档物品的防伪包装技术。更重要的是,仿生超疏水表面可用于食品、医药、运输产品的微量灌装技术当中,可以减少损失,突破原有材料的局限性。

参考文献:

[1] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 化工进展, 2003, 22(12): 1258—1259.
JIANG Lei. Nanostructured Materials with Superhydrophobic Surface: from Nature to Biomimesis [J]. Chemi-

- cal Industry and Engineering Progress, 2003, 22(12): 1258—1259.
- [2] NAKAJIMA A, HASHIMOTO KWATANABE T. Recent Studies on Super-hydrophobic Films [J]. Monatshefte Fur Chemise Chemical Monthly, 2001, 132(1): 31—41.
- [3] FENG L, LI S H, LI Y S, et al. Super-hydrophobic Surface: from Natural to Artificial [J]. Adv Mater, 2002, 14(1): 1857—1860.
- [4] 何继燕, 李东徽, 张晋恒, 等. 仿生超疏水表面的制备技术及其进展 [J]. 重庆科技学院学报, 2009, 11(2): 65—67.
- HE Ji-yan, LI Dong-hui, ZHANG Jin-heng, et al. Research on Progress of the Materials Similar to Super-hydrophobic Surface Preparation [J]. Journal of Chongqing University of Science and Technology (Natural Sciences Edition), 2009, 11(2): 65—67.
- [5] 贾若琨, 何爱民, 杨珊. 花球形和叶片形 Y_2O_3 的模板合成和浸润性质 [J]. 应用化学, 2009, 26(5): 622—623.
- JIA Ruo-kun, HE Ai-min, YANG Shan. Fabrication and Wettability of Ball-flower-like and Leaf-like Y_2O_3 Materials [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2009, 26(5): 622—623.
- [6] 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- JIANG Lei, FENG Lin. Biomimetic Smart Nano-interface Material [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [7] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water [J]. Industry and Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988—994.
- [8] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces [J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40(3): 546—551.
- [9] 钱柏太. 金属基体上超疏水表面的制备研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- QIAN Bo-tai. A Study of Preparation of the Superhydrophobic Surfaces on Metal Substrates [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005.
- [10] 叶霞, 周明, 蔡兰, 等. 超疏水固体表面的制备及其量化表征 [J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(4): 644—648.
- YE Xia, ZHOU Ming, CAI Lan, et al. Preparation and Qualitative Characterization of the Superhydrophobic Solid Surfaces [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2007, 25(4): 644—648.
- [11] FENG L, ZHANG Z Y, MAI Z H, et al. Super-hydrophobic and Super-oileophilic Coating Mesh Film for the Separation of Oil and Water [J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(15): 2012—2014.

(上接第 30 页)

- GE Hong-mei, TAN Bin, CHI Ying-jie. The Relevance Study of Lead and Cadmium from Ceramic Ware and Soaking Time and Forecast Lead and Cadmium from Ceramic Ware by Regression Analysis [J]. Advanced Ceramics, 2000, 85(3): 39—41.
- [4] 邓云, 陈贺海, 邹苗章. ICP-MS 法测定中提取条件对食品接触容器重金属溶出量的影响 [J]. 检验检疫科学, 2008, 18(5): 18—22.
- DENG Yun, CHEN He-hai, ZOU Miao-zhang. Study of the Extraction Conditions' Impact on Heavy Metallic Migration of Food Containers With ICP-MS [J]. Inspection and Quarantine Science, 2008, 18(5): 18—22.
- [5] 贺惠, 何晓梅. ICP-MS 法测定日用瓷微量溶出铅镉的研究 [J]. 佛山陶瓷, 2003, 82(11): 31—33.
- HE Hui, HE Xiao-mei. Study on Determination of Trace Lead and Cadmium in Domestic Ceramic Simultaneously by ICP-MS [J]. Foshan Ceramic, 2003, 82(11): 31—33.
- [6] SHEETS R W. Release of Heavy Metals from European and Asian Porcelain Dinnerware [J]. The Science of the Total Environment, 1998, 212: 107—113.
- [7] BELGAIED J E. Release of Heavy Metals from Tunisian Traditional Earthenware [J]. Food and Chemical Toxicology, 2003, 41: 95—98.
- [8] 吕水源, 李小晶, 刘伟, 等. ICP-AES 法同时测定陶瓷制品铅、镉、铬、钴的溶出量 [J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(9): 1124—1126.
- LU Shui-yuan, LI Xiao-jing, LIU Wei, et al. Simultaneous Determination of Pb, Cd, Cr and Co Released from Ceramic Ware by ICP—AES [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004, 24(9): 1124—1126.
- [9] 张丽, 等. 酸性浸泡液种类对釉中彩陶瓷盘有害物质溶出量的影响研究 [J]. 包装工程, 2010, 31(23): 47—49.
- ZHANG Li, DONG Zhan-hua, TANG Ya-li, et al. Effect of Acidic Leachates on Release of Hazardous Substances from In-glaze Colored Pottery Ceramic Disc [J]. Packaging Engineering, 2010, 31(23): 47—49.