

以砂纸为模板制作聚合物超疏水表面

谢永元, 周勇亮, 俞小春, 夏海平

(厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

摘要 报道了一种聚合物材料超疏水表面的简便制备方法. 以不同型号的金相砂纸为模板, 通过浇注成型或热压成型技术, 在聚合物表面形成不同粗糙度的结构. 接触角实验结果证明, 聚合物表面与水的接触角随着所用砂纸模板粗糙度的增加而加大, 其中粒度号为 W7 和 W5 砂纸制作的表面与水的接触角可超过 150° ; 显示出超疏水质性. 多种聚合物使用砂纸为模均可制备不同粗糙度及超疏水的表面, 本征接触角对复制表面浸润性的影响从 Wenzel 态到 Cassie 态而变小. 扫描电镜结果表明, 不规则形状的砂纸磨料颗粒构成了超疏水所需要的微纳米结构的模板.

关键词 超疏水表面; 砂纸; 聚合物; 接触角

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)08-1577-04

近年来, 超疏水表面由于在防雾化, 抗污染及减小阻力等方面具有广阔的应用前景而受到广泛关注. 研究表明, 微米-纳米的粗糙结构是形成超疏水表面所必须的^[1]. 人们开发了多种技术构筑超疏水表面所需要的粗糙结构, 如模塑法^[2-5]、相分离法^[6-8]、化学腐蚀^[9,10]、激光刻蚀^[11]、水热生长^[12]、自组装^[13]、气相沉积法^[14,15]及电纺法^[16]等. 其中, 模塑法操作简单, 适合大面积制作且容易控制质量, 具有较大的生产优势. 具有规则纳米孔洞的氧化铝^[2]、荷叶^[3]及一些植物的叶子^[5]都被用作制作超疏水表面的模板, 由于精细的纳米结构脱模困难, 从而限制了模板的使用寿命. 因此, 成本低廉, 质量可靠的模板已成为模板法扩大应用的关键之一. 砂纸是日常生产和生活中常用的打磨工具, 可用于制作不同粗糙度的固体表面. 郭朝维等^[16]利用这个特点提出了通过砂纸打磨制作超疏水表面的技术. 实际上, 砂纸是由粒径不同的磨料(碳化硅等)制成的, 也具有不同的粗糙度.

本文以市售金相砂纸为模板, 通过浇注, 热压等成型技术, 制作多种聚合物的粗糙表面, 选择适当型号的砂纸可以制备超疏水表面, 与水的接触角可达到 150° 以上.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚二甲基硅氧烷 (PDMS), Dow Corning 公司产品; 低密度聚乙烯 (LDPE)、高密度聚乙烯 (HDPE)、聚苯乙烯 (PS) 和聚丙烯 (PP) 均为上海石油化学工业公司产品; 金相砂纸, 上海申明磨料模具有限公司. 真空干燥箱 (DZF-6020, 上海益恒实验试剂有限公司); 扫描电子显微镜 (LEO-1530, 德国里奥电镜有限公司); 接触角测定仪 (OCA20, 德国 Dataphysics 公司).

1.2 粗糙表面的浇注成型

在干净的玻璃四周缠上一层透明胶, 利用双面胶将砂纸固定在玻璃上, 将 PDMS 预聚体和固化剂按 10:1 (质量比) 混合均匀, 浇注在砂纸上, 置于真空烘箱中反复抽真空后放气 4 次, 然后于 60°C 反应 5 h, 脱模. 以直接在干净玻璃表面浇注成型制作平滑表面 PDMS 作为对照.

1.3 粗糙表面的热压成型制作

在熔融炉上放置一片载玻片, 将聚合物 (LDPE, HDPE, PP, PS) 置于其上, 加热至聚合物软化点 (LDPE 为 130°C , HDPE 为 135°C , PP 为 180°C , PS 为 185°C), 在聚合物上覆盖一层砂纸, 加一定压

收稿日期: 2007-03-19.

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金及中国科学院有机固体重点实验室开放基金资助.

联系人简介: 周勇亮 (1969 年出生), 男, 博士, 副教授, 主要从事微流控芯片的物理化学研究. E-mail: yzhou@xmu.edu.cn

力并保持 10 s 左右;取出,稍微冷却,立即揭下砂纸.将上述各种聚合物分别放置在两个玻璃片之间,加热熔融,冷却后经剥离获取平滑表面后,进行接触角测量,作为对照.

1.4 样品表征

用导电胶将样品粘到样品台上喷金 220 s,在 20 kV 加速电压下进行扫描电子显微镜观察.用接触角测定仪评估材料表面的浸润性,每种表面在 5 个不同位置上测量,取平均值作为材料与水的接触角 (Water contact angle, WCA, 水滴体积为 5 μL).

2 结果与讨论

2.1 模板砂纸型号不同对聚合物复制表面疏水性能的影响

砂纸是胶粘有磨料颗粒 (如碳化硅) 的特殊纸张,不同型号砂纸具有不同尺寸范围的磨料,根据国家标准, W28, W20, W14, W10, W7 和 W5 的金相砂纸磨料颗粒的粒径范围分别为 28 ~ 20 μm , 20 ~ 14 μm , 14 ~ 10 μm , 10 ~ 7 μm , 7 ~ 5 μm , 5 ~ 3.5 μm . 由于各种型号砂纸粒径分布范围差别较大,其表面粗糙度差别也较大 [图 1(A)和 (B)], 因此以不同型号的砂纸为模板可以制备不同粗糙度的聚合物固体表面 [图 1(C)和 (D)]. 此外,从图 1 可以看出,金相砂纸的磨料颗粒形状不规则,分布杂乱,与胶粘剂共同形成了微米-纳米的粗糙结构,不同型号砂纸的粗糙度有较明显的差别;而复制的 PDMS 具有保真度较高的与之互补的精细结构 [图 1(C)和 (D)], 这些结构有效地提高了聚合物表面与水的接触角,其中以 W7 和 W5 砂纸为模板复制的表面与水的接触角大于 150 $^\circ$ (图 2 接触角为 155 $^\circ$).

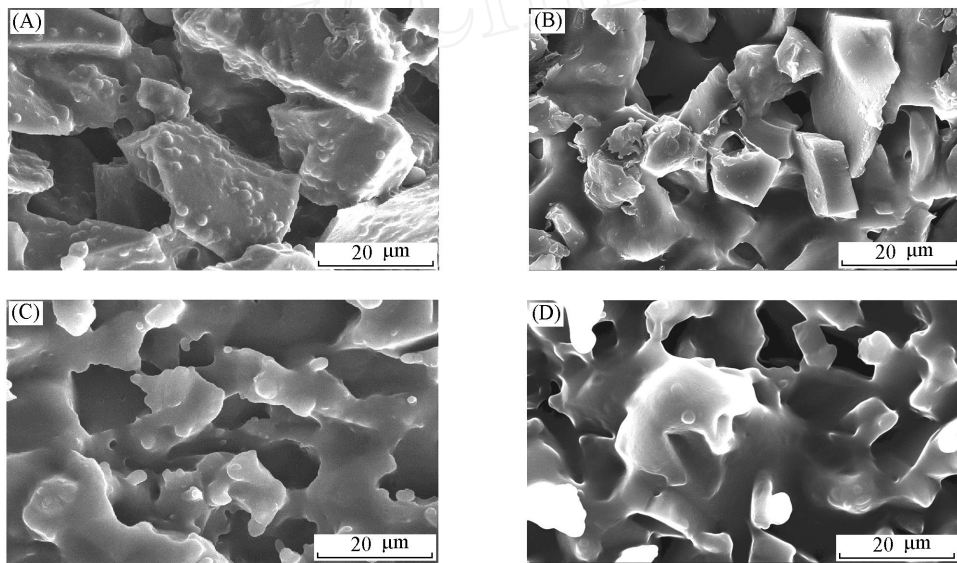


Fig 1 SEM images of the top view of abrasive papers [W28(A); W5(B)] and PDMS replica from the abrasive papers [W28(C); W5(D)]

使用不同型号的砂纸为模板可以获得不同粗糙度的聚合物表面,藉以考察粗糙度对浸润性的影响.接触角实验数据表明 (表 1),接触角随着表面粗糙度的增加 (磨料粒径减小) 而增加,使用特定型

Table 1 WCA of PDMS processing with various types of abrasive paper*

Abrasive paper	W28	W20	W14	W10	W7	W5
$E / (^\circ)$	116 \pm 2	119 \pm 2	135 \pm 1	148 \pm 2	154 \pm 1	154 \pm 2
$A / (^\circ)$	133 \pm 3	137 \pm 3	141 \pm 2	151 \pm 5	155 \pm 4	157 \pm 3
$R / (^\circ)$	112 \pm 4	114 \pm 5	133 \pm 4	144 \pm 2	150 \pm 1	151 \pm 1
$\theta / (^\circ)$	21	23	8	7	5	6
Roughness	$r = 1.42$	$r = 1.57$	$f_1 = 0.42$ $f_2 = 0.58$	$f_1 = 0.22$ $f_2 = 0.78$	$f_1 = 0.14$ $f_2 = 0.86$	$f_1 = 0.14$ $f_2 = 0.86$

* E, A, R, θ ($\theta = A - R$) represent equilibrium contact angle, advancing contact angle, receding contact angle, contact angle hysteresis, respectively, r is the surface rough factor and f_1, f_2 are the area fractions of the solid and vapor on the surface

号的砂纸可以获得超疏水的表面(图2)。

表1中聚合物表面的接触角滞后(, 可用于表示粘滞力)明显可分为大于 20° 和小于 10° 两组。根据Wenzel理论和Cassie-Baxter理论, 这两组表面的水滴分别对应于Wenzel态和Cassie态。磨料粒径较大的砂纸(如W28和W20)所形成的聚合物表面凹坑比较大, 液体渗入凹坑中, 形成连续的三相接触线而具有较大的粘滞力, 因而属于Wenzel态。Wenzel态的疏水性增加主要归因于粗糙的表面使实际固液接触面大于表观几何面积, 在几何上增强了疏水性, 可以用Wenzel公式表示: $\cos \theta_r = r \cos \theta$, 式中 r 为粗糙因子, 是实际固/液界面接触面积与表观固/液界面接触面积之比, θ_r 和 θ 分别表示平衡状态时粗糙固体材料表面的接触角(表观接触角)及平滑表面的接触角(本征接触角)。

使用较细颗粒的砂纸(如W14, W10, W7和W5)模塑的聚合物表面凹坑直径较小, 液体不能顺利渗入凹坑, 被截留在凹坑中的残余空气与固体表面的凸起共同组成液/固接触面, 水滴与固体表面发生不连续接触导致粘滞力很小, 属于Cassie态, 提高表面的疏水性不能简单以粗糙度直接衡量, 应改用Cassie公式计算: $\cos \theta_r = f_1 \cos \theta_1 - f_2$, 式中 f_1 和 f_2 分别表示固体材料凸起和空气所占的比例($f_1 + f_2 = 1$)。因此, 我们通过PDMS复制各种型号砂纸, 观察到随粗糙度的改变, PDMS表面水滴由Wenzel态转变为Cassie态; 并分别以Wenzel方程和Cassie方程计算PDMS表面的粗糙度、PDMS表面凸起及空气所占组分, 发现两种状态的转变粗糙度应大于1.57(见表1)。

2.2 聚合物性质对表面疏水性能的影响

除了PDMS外, 我们还尝试了LDPE, PS, HDPE和PP等多种聚合物以砂纸为模板的复制。理论上, 这些聚合物可以通过加热至熔融状态或溶解后浇注在砂纸上成型, 但由于熔融所需要的较高温度和溶解所需要的有机溶剂容易破坏砂纸。因而, 我们采用比较温和的热压成型进行复制。PDMS采用浇铸复制是由于其特有的低温交联固化条件。试验发现, 由于热压法中聚合物处于软化状态, 粘度大, 流动性差, 对砂纸结构的保真度不如PDMS的浇铸法, 并且均匀性和重复性也略差(图3)。用同种型号砂纸浇注制作的PDMS表面不同位置的接触角相差在 5° 以内, 而热压成型制作的聚合物表面接触角相差可高达 10° 。

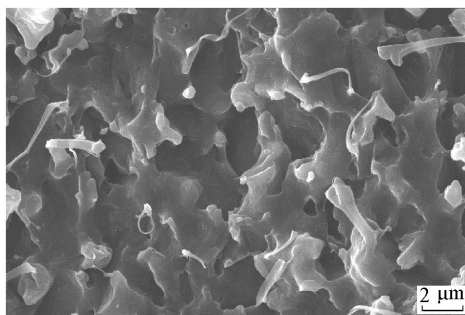


Fig 3 SEM image of the top view of PP replica from W7 abrasive paper

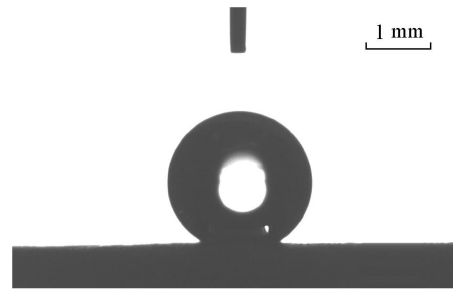


Fig 2 Photograph of WCA on PDMS replica from W5 abrasive paper

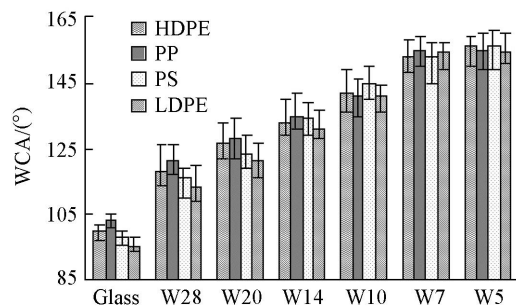


Fig 4 WCA on the surfaces of different polymers replica from various types of abrasive papers and glass

LDPE, PS, HDPE和PP等聚合物平滑表面的接触角分别为 $(95 \pm 3)^\circ$; $(98 \pm 2)^\circ$; $(100 \pm 2)^\circ$; $(103 \pm 2)^\circ$; 砂纸复制表面的接触角都明显增大, 并且随粗糙度的增大(砂纸磨料粒径减小)而提高; 以W7和W5砂纸为模板时与水的接触角可超过 150° ; 呈超疏水性质。

通过比较发现, 聚合物的本征接触角对所复制的粗糙表面的表观接触角有一定的影响。这种影响在粗糙度较低时(即以W28和W20为模板复制得到的表面)表现较为明显, 粗糙度较高时则不明显, 如以W14, W10, W7和W5型号砂纸为模板获得的表面(图4)。这可能主要是由于前者处于Wenzel态, 本征接触角对表观接触角贡献较大; 后者处于Cassie态, 本征接触角对表观接触角贡献较小。此

外,热压成型法复制的表面均匀性较差,在一定程度上掩盖了表观接触角的差异.

本文部分工作在中国科学院有机固体重点实验室完成,感谢江雷研究员课题组在接触角测量实验方面给予的帮助.

参 考 文 献

- [1] Feng X. J., Jiang L. . *Adv Mater [J]*, 2006, **18**: 3063—3078
- [2] Guo C. W., Feng L., Zhai J., *et al.* *Chem. Phys. Chem. [J]*, 2004, **5**: 750—753
- [3] Sun M. H., Luo C. X., Xu L. P., *et al.* *Langmuir[J]*, 2005, **21**: 8978—8981
- [4] JN Mei-Hua(金美花), FENG Lin(冯琳), FENG Xin-Jian(封新建), *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2004, **25**(7): 1375—1377
- [5] Lee S. M., Kwon T. H. . *Nanotechnology[J]*, 2006, **17**: 3189—3196
- [6] Erbril H. Y., Demire A. L., Avci Y., *et al.* *Science[J]*, 2003, **299**: 1377—1380
- [7] Shirtcliffe N. J., McHale G., Newton M. I., *et al.* *Langmuir[J]*, 2003, **19**: 5626—5631
- [8] Xie Q. D., Fan G. Q., Zhao N., *et al.* *Adva Mater [J]*, 2004, **16**: 1830—1833
- [9] Oener D., McCarthy T. J. . *Langmuir[J]*, 2000, **16**: 7777—7782
- [10] Bico J., Marzolin C., Qu é é D. . *Europhys Lett [J]*, 1999, **47**: 220—226
- [11] Sun T. L., Wang G. J., Feng L., *et al.* *Angew. Chem. Int Ed [J]*, 2004, **43**: 357—360
- [12] Feng X., Feng L., Jin M., *et al.* *J. Am. Chem. Soc. [J]*, 2004, **126**: 62—63
- [13] Genzer J., Efimenko K. . *Science[J]*, 2000, **290**: 2130—2133
- [14] Hozumi A., Takai O. . *Thin solid films[J]*, 1997, **303**: 222—225
- [15] LI Huan-Jun(李欢军), WANG Xian-Bao(王贤宝), SONG Yan-Lin(宋延林), *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2001, **22**(5): 759—761
- [16] Jiang L., Zhao Y., Zhai J. H., *et al.* *Angew. Chem. Int Ed [J]*, 2003, **43**: 4338—4341
- [17] GUO Chao-Wei(郭朝维), FENG Lin(冯琳), JIANG Lei(江雷). Method for Changing the Wetting Properties of Polymer Material Surface, Chinese Patent, 200410004721[P], 2004

Replication of Superhydrophobic Surfaces of Polymer from Abrasive Papers

XIE Yong-Yuan, ZHOU Yong-Liang*, YU Xiao-Chun, XIA Hai-Ping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Abrasive papers are well-known tool for polishing solid surface with different roughnesses. Here we present a facile method for making superhydrophobic surface using the metallographic abrasive papers as the mold. The rough surfaces of polymers including polydimethylsiloxane, polyethylene, polypropylene, and polystyrene were prepared with casting or hot embossing on the abrasive paper molds. SEM results reveal that the roughness of the polymer surface could be controlled by selecting the mold. Contact angle measurement shows that the water contact angle (WCA) on the as-prepared surfaces increased with the increase of roughness of the abrasive papers used, especially, the WCA on the surfaces prepared with types of W7, W5 abrasive papers can reach more than 150°, alias superhydrophobic surface. The replicas show that the changing from Wenzel state to Cassie state indicated the roughness changing. And the difference of WCA on rough surface between polymers with different intrinsic contact angles is decreased while Wenzel state changes to Cassie state.

Keywords Superhydrophobic surface; Abrasive paper; Polymer; Contact angle

(Ed : W, Z)