

学校编码: 10384  
学号: 200436011

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_  
UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

超疏水及微图案化表面制作及应用

Fabrication of Superhydrophobic and Micro-patterning Surfaces

谢永元

指导教师姓名: 周勇亮 副教授

夏海平 教授

专业名称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2007年6月

论文答辩时间: 2007年6月

学位授予日期:

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2007年6月

# 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密 ( ), 在 \_\_\_\_\_ 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密 ( )

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名: \_\_\_\_\_ 日期: \_\_\_\_\_ 年 月 日

导师签名: \_\_\_\_\_ 日期: \_\_\_\_\_ 年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要	I
Abstract	错误! 未定义书签。
<b>第一章 绪论</b>	<b>错误! 未定义书签。</b>
§1-1 超疏水表面现象	错误! 未定义书签。
§1-2 超疏水理论	错误! 未定义书签。
§ 1-2-1 静态接触角	错误! 未定义书签。
§ 1-2-2 Wenzel 理论	错误! 未定义书签。
§ 1-2-3 Cassie 理论	错误! 未定义书签。
§ 1-2-4 Cassie 模式和 Wenzel 模式的关系	错误! 未定义书签。
§ 1-2-5 接触角滞后	错误! 未定义书签。
§1-3 超疏水表面制作技术	错误! 未定义书签。
§ 1-3-1 刻蚀法	错误! 未定义书签。
§ 1-3-2 沉积法	错误! 未定义书签。
§ 1-3-3 模板法	错误! 未定义书签。
§ 1-3-4 溶胶凝胶法	错误! 未定义书签。
§ 1-3-5 相分离法	错误! 未定义书签。
§ 1-3-6 静电纺丝法	错误! 未定义书签。
§ 1-3-7 纳米颗粒法	错误! 未定义书签。
§1-4 超疏水性表面技术存在问题发展趋势和应用前景	错误! 未定义书签。
§ 1-4-1 存在的问题	错误! 未定义书签。
§ 1-4-2 发展趋势	错误! 未定义书签。
§ 1-4-3 潜在应用	错误! 未定义书签。
§1-5 本论文的基本思路	错误! 未定义书签。
参考文献	错误! 未定义书签。
<b>第二章 聚合物超疏水表面制作</b>	<b>28</b>
§2-1 引言	28
§2-2 实验试剂材料与仪器	29
§ 2-2-1 实验试剂与材料	29
§ 2-2-2 实验仪器	29
§2-3 砂纸为模制作聚合物超疏水表面	30
§ 2-3-1 实验方法	30
§ 2-3-2 结果与讨论	31
§2-4 纳米粒子填充法制备超疏水涂层	37
§ 2-4-1 实验方法	37
§ 2-4-2 结果与讨论	37
§2-5 本章小结	41
参考文献	42
<b>第三章 阳极氧化法制作超疏水氧化铝</b>	<b>44</b>

§3-1 引言 .....	44
§3-2 表面修饰制备超疏水氧化铝 .....	45
§ 3-2-1 实验试剂材料与仪器 .....	45
§ 3-2-2 实验方法 .....	45
§ 3-2-3 结果与讨论 .....	45
§3-3 本章小结 .....	52
参考文献 .....	52
<b>第四章 超亲水/超疏水微图案表面制作表面 .....</b>	<b>54</b>
§4-1 引言 .....	54
§4-2 实验试剂材料与仪器 .....	55
§4-3 CO <sub>2</sub> 激光制作超亲水/超疏水微图案表面 .....	55
§ 4-3-1 仪器介绍及原理 .....	55
§ 4-3-2 实验方法 .....	57
§ 4-3-3 结果与讨论 .....	58
§4-4 准分子激光制作超亲水/超疏水微图案表面 .....	62
§ 4-4-1 仪器介绍及原理 .....	63
§ 4-4-2 实验方法 .....	65
§ 4-4-3 结果与讨论 .....	66
§4-5 氧等离子体制作超亲水/超疏水微图案表面 .....	69
§ 4-5-1 仪器介绍及原理 .....	69
§ 4-5-2 实验方法 .....	70
§ 4-5-3 实验结果与讨论 .....	70
§4-6 本章小结 .....	72
参考文献 .....	73
<b>第五章 超亲水/超疏水微图案表面制应用 .....</b>	<b>75</b>
§5-1 实验试剂材料与仪器 .....	75
§5-2 阵列芯片 .....	75
§ 5-2-1 实验方法 .....	74
§ 5-2-2 结果和讨论 .....	75
§5-3 开放式微流控芯片 .....	76
§ 5-3-1 实验方法 .....	77
§ 5-3-2 结果和讨论 .....	77
§5-4 本章小节 .....	75
参考文献 .....	73
致谢 .....	82

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	错误! 未定义书签。
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	错误! 未定义书签。
<b>§1-1 Phenomenon of Superhydrophobic</b> .....	错误! 未定义书签。
<b>§1-2 Theory of Superhydrophobic</b> .....	错误! 未定义书签。
§1-2-1 Static Contact Angle .....	错误! 未定义书签。
§1-2-2 Wenzel's Theory .....	错误! 未定义书签。
§1-2-3 Cassie's Theory .....	错误! 未定义书签。
§1-2-4 Relationship between Cassie's and Wenzel's Theory .....	错误! 未定义书签。
§1-2-5 Contact Angle Hysteresis .....	错误! 未定义书签。
<b>§1-3 Techniques of Preparing Superhydrophobic Surfaces</b> .....	错误! 未定义书签。
§1-3-1 by Etch .....	错误! 未定义书签。
§1-3-2 by Deposition .....	错误! 未定义书签。
§1-3-3 by Template .....	错误! 未定义书签。
§1-3-4 by Sol-Gel .....	错误! 未定义书签。
§1-3-5 by Phase Separation .....	错误! 未定义书签。
§1-3-6 by Electrospinning .....	错误! 未定义书签。
§1-3-7 by Nanoparticle .....	错误! 未定义书签。
<b>§1-4 Prospect of Superhydrophobic Surfaces</b> .....	错误! 未定义书签。
§1-4-1 Existing Problem .....	错误! 未定义书签。
§1-4-2 Trend of Development .....	错误! 未定义书签。
§1-4-3 Potential Application .....	错误! 未定义书签。
<b>§1-5 The Scheme of this Dissertation</b> .....	错误! 未定义书签。
<b>References</b> .....	错误! 未定义书签。
<b>Chapter 2 Fabrication of Superhydrophobic Surfaces of Polymers</b> ..28	
<b>§2-1 Introduction</b> .....	28
<b>§2-2 Materials and Apparatus</b> .....	29
§2-2-1 Materia .....	29
§2-2-2 Apparatus .....	29
<b>§2-3 Replication of Superhydrophobic Surface of Polymer from Abrasive Papers</b> .....	30
§2-3-1 Experimental .....	30
§2-3-2 Results and Discussions .....	31
<b>§2-4 Superhydrophobic Coatings Formed by Polymer with silica Nanoparticles</b> .....	37
§2-4-1 Experimental .....	37
§2-4-2 Results and Discussions .....	37

§2-5 Conclusions.....	41
Reference.....	42
<b>Chapter 3 Fabrication of Superhydrophobic Alumina Membrane</b> .....	44
§3-1 Introduction.....	44
§3-2 Fabrication of Superhydrophobic Alumina Membrane by Surface Modification.....	45
§3-2-1 Materials and Apparatus.....	45
§3-2-2 Experimental .....	45
§3-2-3 Results and Discussions .....	45
§3-3 Conclusions.....	52
Reference.....	52
<b>Chapter 4 Fabrication of Superhydrophilic/superhydrophobic Patterneing Surfaces</b> .....	54
§4-1 Introduction .....	54
§4-2 Materials and Apparatus .....	55
§4-3 Fabrication of Superhydrophilic/superhydrophobic Patterneing Sufaces by CO2 Laser Etching .....	55
§4-3-1 Introduction of Apparatus .....	55
§4-3-2 Experimental .....	57
§4-3-3 Results and Discussion.....	58
§4-4 Fabrication of Superhydrophilic/superhydrophobic Patterneing Sufaces by Oxygen Plasma Treatment .....	62
§4-4-1 Introduction of Apparatus .....	63
§4-4-2 Experimental .....	65
§4-4-3 Results and Discussions .....	66
§4-5 Fabrication of Superhydrophilic/superhydrophobic Patterneing Sufaces by Oxygen Plasma Treatment.....	69
§4-5-1 Introduction of Apparatus .....	69
§4-5-2 Experimental .....	70
§4-5-3 Results and Discussions .....	70
§4-6 Conclutions.....	72
Reference.....	73
<b>Chapter 5 Application of Superhydrophilic/superhydrophobic Patterneing Sufaces</b> .....	75
§5-1 Materials and Apparatus .....	75
§5-2 Microarray .....	75
§5-2-1 Experimental .....	74
§5-2-2 Results and Discussions .....	75
§5-3 Open-Microsystem.....	76



§5-3-1 Experimental .....	77
§5-3-2 Results and Discussions .....	77
<b>§5-4 Conclusions</b> .....	<b>75</b>
<b>§5-5 Reference</b> .....	<b>72</b>
<b>Acknowledgements</b> .....	<b>82</b>

厦门大学博硕士论文摘要库

---

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

近几年来,关于超疏水的研究飞速发展,人们成功开发出多种方法在材料表面构筑粗糙结构以实现超疏水。但这些方法大多需要特殊的加工设备或复杂的工艺过程,使应用受到限制。发展简单方便、可用于大面积制作的超疏水表面制备技术以满足生产和生活各方面的需求仍然是一项具有挑战性的研究课题。另一方面,将超疏水独特的表面性质应用于的生物技术和微流体技术,开拓超疏水应用的新领域,成为超疏水研究一个新的发展趋势。

本论文提出或建立了三种超疏水表面的制备技术,这些方法操作简单、成本低廉、可用于大面积制作,并建立了三种超亲水/超疏水微图案表面的制作技术,对微图案化表面的应用作初步探索。主要研究内容和获得结果如下:

1. 首次提出以金相砂纸为模板制备超疏水表面。以金相砂纸为模板,通过浇注、热压成型技术,制作二甲基硅氧烷等多种聚合物的粗糙表面,发现其中以W5和W7砂纸为模板可以得到具有超疏水性表面。通过电镜和接触角实验考察了不同粗糙度及精细结构对表面浸润性的影响,以及聚合物本体浸润性对粗糙表面接触角的贡献。

2. 建立纳米粒子填充法制备超疏水涂层。使用商品化的疏水型二氧化硅纳米粒子与聚氯乙烯等几种常用聚合物混溶制备涂料,并涂覆在玻璃、纸张、纱布、铜等各种固体表面形成超疏水涂层;研究了纳米粒子与聚合物的比例,涂料溶液的浓度,聚合物的种类等因素对浸润性及表面精细结构的影响。

3. 建立电化学方法制备超疏水氧化铝膜。通过简单的电化学阳极氧化的方法制备氧化铝膜,氟硅烷修饰后获得超疏水表面。考察了氧化时间等对结构和浸润性的影响。

4. 建立三种超亲水/超疏水微图案化技术。分别以二氧化碳激光,准分子激光,氧等离子体处理三种方式,将超疏水氧化铝表面的氟硅烷选择性去除,制备超亲水/超疏水微图案化表面;并尝试利用微图案化表面在阵列芯片,开放式微流控系统等方面进行初步的应用。

**关键词:** 超疏水; 表面; 模板法; 纳米粒子填充法; 阳极氧化法; 微图案化

## Abstract

For the past few years, research on superhydrophobic surfaces has been developed rapidly and different techniques have been used to construct the rough structure that superhydrophobic surfaces require. However, either special equipment or complex process control is required in most case, these methods have been limited. It remains a great challenge to develop simple and convenient techniques that could be used as largely prepared of superhydrophobic surfaces so as to meet the need of superhydrophobic surfaces both in daily life and industry. On the other hand, because of the unique properties of the superhydrophobic surface, it is an uptrend of research to apply the superhydrophobic surfaces in the newly-developed bio-technique and microfluidic devices.

In this present thesis, three techniques for fabricating superhydrophobic surfaces were established, all of which are very simple, costless, and could be used as mass production. Three techniques for fabricating superhydrophilic/superhydrophobic micro-patterning surfaces were also established and the uses of the patterning surfaces were preliminary studied. Main work and results are as follows:

1. Abrasive papers were proposed as molds for fabricating superhydrophobic. Rough surfaces of polymers were prepared by casting or hot embossing using the metallographic abrasive paper as molds. Superhydrophobic surfaces could be achieved when using types of W7, W5 abrasive papers, and the roughness of these surfaces could be controlled by selecting the abrasive papers used. SEM and contact angle measurement were employed to investigate the effect of roughness on the wetting properties and the contribution of the intrinsic wetting properties of polymer to the apparent CA on rough surfaces.

2. Method to prepare superhydrophobic coating by nanoparticles was established. Coating solution was first prepared by mixing commercially available nano-silica particles with some common polymer, which was then cast on different kinds of substrate such as glass, papers, fabric, copper. The effects of the proportion of  $\text{SiO}_2$  to polymer, the concentration of the solution and the sorts of polymer on the wetting properties and surfaces structure were investigated.

3. Method to prepare superhydrophobic alumina membrane was established. Alumina membrane with nano-porous was prepared through a single-step anodization procedure. Superhydrophobic surfaces were achieved after the treatment of membrane by fluoroalkyl. The effect of the time of oxidation on the wetting properties and the roughness of the membrane was investigated.

4. Three techniques to fabricate superhydrophilic/superhydrophobic micro-patterning surfaces were established.  $\text{CO}_2$  laser etching, excimer laser etching and oxygen plasma treatment were employed to selectively remove the fluoroalkyl on

the superhydrophobic alumina membrane. Superhydrophilic/superhydrophobic patterning surfaces could achieve by optimizing the process parameter. The application of these wetting heterogeneous surfaces in microarray, open microfluidic chip and micromixer were preliminary studied.

**Key words:** Superhydrophobic; Surfaces; Mold; Nanoparticle; Anodization; Micro-patterning

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 第一章 绪论

### § 1-1 超疏水表面现象

浸润性是指液体在固体表面的润湿行为，是最为常见的一类界面现象，与自然界中动、植物的生命活动以及人类的日常生活和工农业生产密切相关，如农药杀虫、织物的印染和防水、矿物的泡沫浮选、金属焊接、机器用的润滑油、油漆的流干性能等。

浸润性可以通过液体与固体表面的接触角来衡量。以液体水为例，通常将与水接触角小于 $90^\circ$ 的固体表面称为亲水表面，大于 $90^\circ$ 称为疏水表面；特别地，与水接触角大于 $150^\circ$ 的表面称为超疏水表面，与水的接触角小于 $15^\circ$ 的表面称为超亲水表面。具有超疏水或超亲水性能的特殊浸润性表面是近年的研究热点。

自然界中，许多物质表面显示出超疏水性。如莲叶的超疏水以及自清洁的性质很早为人所知，中国古代称其为“出淤泥而不染”，水滴在莲叶表面几乎成球形并且很容易滚落。Barthlott及Neinhuis<sup>[1]</sup>首次通过观察莲叶表面的微观结构认为，这种自清洁的特征是由粗糙表面的微米尺度乳突及表面蜡状物的存在共同引起的。江雷研究小组<sup>[2]</sup>利用电子显微镜对莲叶进一步研究发现，在大小约为 $5\text{-}9\mu\text{m}$ 的突起上有许多纳米结构，莲叶表面具有的微米-纳米双阶结构的协同作用是超疏水的根本原因。此外，有些杂草叶子比如新西兰的金雀花表面有一层具有微细结构的蜡状物质，从而使其很难被水溶液的除草剂润湿，达到保护自己的目的<sup>[3]</sup>。

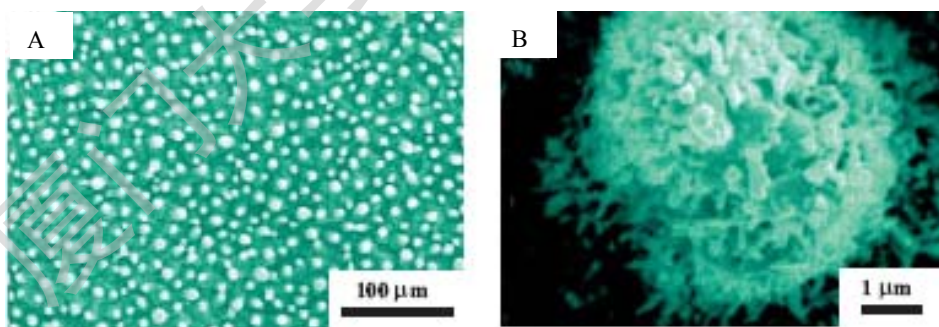


图 1-1-1 莲叶表面扫描电镜图 (A.微米级的乳突, B.乳头的纳米结构)

图片来源: L. Feng, S.H. Li, Y.S. Li, et al. Adv. Mater. 2002

除了植物外，许多昆虫如蝴蝶、蝉等的翅膀，水龟的腿表面也具有超疏水性，它们可以很容易去除灰尘，露珠，水滴以防止污染。蝶类翅膀上的粉末表面并不光洁，由 $100\mu\text{m}$ 左右的扁平囊状物组成，囊状物是由很多对称的几丁质组成的角质层，这些结构使蝴蝶翅膀色彩斑斓并且具有良好疏水性的原因<sup>[4]</sup>。蝉的翅膀有许多纳米级的柱状阵列，柱子直径约为 $70\text{nm}$ ，柱间距 $90\text{nm}$ <sup>[5]</sup>。研究发现水龟的腿上有许多微米尺度的针状刚毛，而每根刚毛上还有更精细的纳米结构的凹槽，这种双阶的结构以及表面的蜡状物质赋予腿超疏水性，水龟由于它的腿具有超疏水性因而可以非常轻松站立在水上。据测验，水龟的每只腿可以承受高达152达因的力，是其体重的15倍<sup>[6]</sup>。

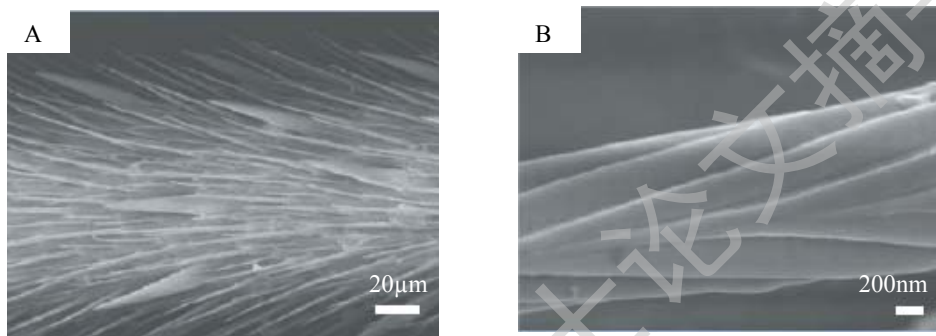


图 1-1-2 水龟腿部扫描电镜图 A 刚毛，B 刚毛上的凹槽

图片来源: X. F. Gao, L. Jiang. Nature, 2004

## § 1-2 超疏水理论

### § 1-2-1 静态接触角

液体在平滑、组成均匀、平衡且各向同性的理想固体表面（如图1-2-1）时，其接触角（ $\theta$ ，称为本征接触角）主要由固体的表面自由能决定，可以通过杨氏方程来评价：

$$\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv}$$

式中， $\gamma_{sl}$ 、 $\gamma_{sv}$ 和 $\gamma_{lv}$ 分别为单位面积液-固界面，固-气界面，液-气界面的界面自由能。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库