

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.06.026

高聚物超疏水表面制备技术研究进展^{*}

翁灿¹,周宏慧²,王飞¹,蒋炳炎¹

(1. 中南大学机电工程学院,长沙 410083; 2. 株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南株洲 412007)

摘要:综述了近年来高聚物超疏水表面制备技术的研究进展,重点介绍了模板法、刻蚀法和相分离法,简述了各种制备方法的优势与不足,并对高聚物超疏水表面制备技术的发展进行了展望。

关键词:超疏水表面;高聚物;制备技术

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)06-0122-04

Research Progress in Preparation Technologies for Polymer Superhydrophobic Surfaces

Weng Can¹, Zhou Honghui², Wang Fei¹, Jiang Bingyan¹

(1. School of Mechanical & Electrical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract: Recent research progresses in preparation technologies for polymer superhydrophobic surfaces were reviewed, focusing on the template method, the etching method and the phase separation method. The advantages and disadvantages of mentioned preparation methods were briefly described. The development of preparation technologies for polymer superhydrophobic surfaces was finally discussed.

Keywords: superhydrophobic surface; polymer; preparation technology

人工仿制超疏水表面是通过仿照生物表面(如荷叶、蝉翼等),制造有超疏水性质的表面结构。超疏水表面一般与水的表观接触角大于 150° ,且滚动角小于 2° ,水滴极易从表面滚落。自从1996年T. Onda等^[1]首次在实验室合成出人造超疏水表面以来,国内外学者已在超疏水表面的研究上取得了许多重要的进展。

目前关于超疏水表面的研究,大多数都与接触角有关,且大量研究工作都揭示了其中的超疏水作用机理。近年来,学者们通过全面、细致和深入的分析,揭示了荷叶、蝉翼、白蚁和锯白蚁翅膀、蚊子翅膀和腿、水龟腿部、蝴蝶翅膀等生物表面的超疏水性产生的机理^[2-4],对生物表面疏水机理的解析,为仿生超疏水表面的制备提供了有力的参考。与金属材料相比,高聚物材料本身具有较低的自由能和良好的热成型加工性能,因此在制备工艺上方便简洁,方式多样化,适合大批量快速生产,且成本低廉。笔者将分析讨论近年来高聚物超疏水表面的制备方法,并对高聚物超疏水表面制备技术的发展进行展望。

受生物表面超疏水效应的启发,国内外学者采用各种方法仿生制备了超疏水表面,其大致从两个方面着手^[5]:一方面是在疏水材料(接触角大于 90°)表面构建粗糙结构;另一方面是在粗糙表面上修饰低表面能的物质。常用于表面修饰的低表面能材料大多使用低表面能的含氟、硅基团的物

质(如氟化烷基硅烷、氟高聚物、氟化合物等)^[6-7],但氟单体昂贵,增加了产品成本。遵循这两个制备原则,大量新技术和新材料被成功应用于制作超疏水表面。

源源不断的加工技术被用来制备超疏水表面^[8-9],如光刻工艺、模板法、刻蚀法、自组合法、电化学沉积法、电纺丝法、等离子体法、溶胶凝胶法、相分离法等。笔者将着重介绍高聚物超疏水表面的制备方法。采用这些方法制备超疏水表面的思想是构建微观尺度上微米和纳米级的分层复杂几何结构,增加表面形貌的凹凸起伏。与金属材料相比,高聚物具有较低的自由能,只要对其进行表面微纳结构的构建即可获得超疏水的效果,是最主要的超疏水材料^[10]。

1 模板法

一般用于制备高聚物超疏水表面的方法多是模板法,根据模板材料硬度的不同大致分为软模板法和硬模板法。软模板法基于Xia Younan等^[11]提出的软印刷(soft lithography)技术,以聚二甲硅氧烷(PDMS)等弹性体材料作为软印章或软模板,通过高聚物的成型方法(如铸模、模塑、印刷等)制备各种微结构;而硬模板法则利用金属模板

^{*} 国家自然科学基金项目(51305465)

联系人:翁灿,博士,副教授,主要从事高分子材料注射成型加工与模拟研究

收稿日期:2014-03-26

挤压或压制基板表面,从而获得表面的微纳结构。根据原始模板材料的不同,模板法又分为生物模板法、多孔阳极氧化铝模板法、铝腐蚀模板法等。

1.1 生物模板法

生物模板法是“源于自然”,直接利用大自然中具有疏水性能的生物表面作为模板,将其表面形貌借助于某种技术复制到高聚物上。Sun Manhui 等^[10]首先以荷叶作为原始模板得到 PDMS 凹模板,然后在 PDMS 凹模板上蒸镀三甲氯硅烷(TMCS)作为防粘层来复制获得 PDMS 凸模板。该 PDMS 凸模板与荷叶有同样的表面微纳结构,表现出良好的超疏水性和较低的滚动角。马润恬等^[12]以玫瑰花瓣为模板,在 PDMS 印章成型过程中加入纳米四氧化三铁颗粒,获得表观接触角为 169.11° 的仿生超疏水表面,并获取纳米四氧化三铁颗粒的最佳掺杂比为 0.4。Peng Panpan 等^[13]对传统模板法进行改进,提高了复制质量。在芋头叶上采用四乙基原硅酸盐作为粘结剂来获取 PDMS 模板。然后采用浸涂工艺对 PDMS 凹模修饰一层聚合的正十八烷基硅氧烷涂层,制作的超疏水微腔表面的表观接触角约为 150°,且滚动角小于 4°。H. Jeon 等^[14]提出一种电场辅助微纳米软模板铸模技术。借助交变电流和电机的旋转产生动态电场,诱导电解质(PDMS)溶液的电场流动行为。采用荷叶为母模,研究工艺参数(如电流强度、电极旋转速度和电极形状等)对 PDMS 流动行为的影响。应用这一新技术后,软模板法的复制效率从 62% 提高到 88%。

另外,一些学者尝试使用其它方法制备中间体,最后再利用高聚物复形,得到高聚物基仿生物表面疏水材料。S. M. Lee 等^[15]用金属镍取代常用的 PDMS 材料。金属镍模板更耐磨、刚性更好、更易准确控制复形。首先以竹叶为模板,借助电铸技术得到镍模板,再采用紫外硬化纳米压印光刻技术(UV-NIL)在镍凹模板上用光敏高聚物复形,得到具有超疏水能力类似竹叶的复制品。这种方法成型的镍模板若与高聚物热成型方法相结合,有望实现高聚物超疏水表面的大批量低成本制备。生物模板法最大的缺点是局限于被模仿生物材料本身的微纳米结构,除了荷叶外,其它如蝴蝶翅膀、水稻叶、壁虎脚、水黾腿等,都存在取材不易、面积太小、平整度不够等弊端。

1.2 多孔阳极氧化铝模板法

在适当的温度和酸性电解质作用下,铝材经阳极氧化而制得的具有纳米孔阵列的自组织微结构即为多孔阳极氧化铝膜(AAO)。AAO 拥有独特的结构特性、结构尺寸可调性和良好的化学稳定性、耐热性以及成熟的制备工艺,已逐渐成为制备超疏水材料的首选模板之一。Xu Jianhai 等^[16]采用多孔阳极氧化铝模板法,将 AAO 覆盖于聚苯乙烯(PS)

薄膜上,通过加热使 PS 进入 AAO 纳米孔中,最后冷却固化并分离即可得到纳米结构可调的 PS 薄膜。PS 薄膜的表面形态随温度变化,表观接触角可从疏水状态的 104° 调节到超疏水状态的 161°。Liu Kesong 等^[17]采用 AAO 模板,制备了类似壁虎脚的多尺度结构的聚酰亚胺(PI)薄膜,该 PI 薄膜具有超疏水性和对水的高粘附力,对水具有大于 150° 的表观接触角和 66 mN 粘附力,可用作机械手材料抓取微升体积的液体。E. Puukilainen 等^[18]用微加工机器人构筑电解铝箔的微结构,然后对铝箔进行阳极氧化。微加工机器人可控制微米结构,调整阳极氧化参数可控制纳米结构。借助此 AAO 表面作为模芯,注射成型制备聚烯烃超疏水表面,最佳表观接触角达到 165°,滚动角约为 2.5°。T. Rasilainen 等^[19]在采用类似方法制得的 AAO 模板上,覆盖环氧树脂混合物,树脂硬化后蚀刻掉 AAO 模板,然后采用环氧树脂模芯进行聚丙烯(PP)的注射成型,制备了微凹坑结构表面,表观接触角达到 150°。

1.3 铝腐蚀模板法

通常来说,在酸性或碱性条件下铝都会发生腐蚀作用,这种较强烈的腐蚀主要为对暴露在铝表面的杂质(如硅、锰等)的侵蚀和沿着不完美铝晶界面的穿透。对杂质的腐蚀作用会使得铝表面产生微米级的腐蚀坑,穿透腐蚀作用则会产生纳米级的分层腐蚀面,从而获得微-纳多层结构^[20]。与 AAO 模板制备疏水材料相比,铝腐蚀模板法制备超疏水表面更为简单、方便、高效、快捷。但铝腐蚀模板的最大缺点在于铝表面的腐蚀是无序且不可控的,因而关于此方面的研究文献比较少。Y. Lee 等^[21]使用贝克腐蚀剂腐蚀铝表面,达到一步法制备微纳米分层结构,并用多种热塑性高聚物对其进行复形,获得的高聚物表面的表观接触角均大于 150°,尤其高密度聚乙烯表面的表观接触角大于 160°,滚动角小于 2°。Ruan Min 等^[22]研究了腐蚀时间、改性剂、改性剂浓度和改性时间对铝腐蚀的影响。采用贝克腐蚀剂腐蚀 5 s,将铝模板放入浓度为 5% 的月桂酸乙醇溶液中进行改性,改性时间为 1.5 h,可获得最佳疏水性能的铝腐蚀模板,表观接触角大于 167.5°。

除了上述 3 种模板法外,还可借助其它制备方法构筑或制造成型模板,再与高聚物成型加工技术相结合制备超疏水表面。关伟盛等^[23]借助不锈钢筛网和不锈钢冲孔板构成双级和三级复合微结构模板,利用微注射压缩成型(μ -ICM)方法制备 PP 表面。采用双级结构模板,在适当提高压缩力的前提下,复制的微结构表面的表观接触角大于 150°,滚动角小于 5°,呈现荷叶效应;采用三级结构模板,制备表面的表观接触角达到 164.5°,滚动角大于 90°,呈现花瓣效应。E. Huovinen 等^[24]利用微机器人制造注塑模具,精确成型型腔

表面的微米级分层结构,成型的微-微米PP表面不仅拥有不亚于微纳米分层结构的超疏水性能,而且具有更好的耐磨性和强度。S. E. Lee等^[25]借助电镀微结构镍模芯,分别采用热压印成型PP超疏水表面和紫外光压印成型聚氨酯丙烯酸酯表面,两种成型方法均能成功复制高度为15 μm 、直径为10~80 μm 的微圆柱结构。微结构的构建能有效提高表观接触角40%左右。Chu Donghui等^[26]用日本Fanuc公司的超高精密微加工机床在注射成型的高聚物表面制作各种微结构,微结构的高度大于10 μm ,深宽比大于1。在各种微柱结构表面覆盖含氟高聚物涂层,研究低表面能的含氟高聚物涂层对高聚物表面疏水性能的影响,结果表明,某些涂层表面呈现超疏水性,与水的表观接触角大于150°。A. Pruna等^[27]以包含几种六边形和方形微柱结构的硅晶片为模板,分别采用紫外光固化、直接成型和热压成型3种方法制备高聚物表面。拥有同一结构的表面,采用不同的高聚物会有不同的疏水性能。光敏高聚物在紫外光固化后较硬,脱模易造成微柱结构断裂,因而成型表面微结构的深宽比较低。采用热压成型的PP膜表面,微结构的复制质量较好。拥有高弹性的PDMS采用直接成型方法,能获得高深宽比和低缺陷的微结构表面。

2 刻蚀法

利用化学或物理的刻蚀方法,对高聚物表面进行一定程度的刻蚀后,即可得到适当的表面微纳米结构。S. M. Hurst等^[28]在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯和环烯烃共聚物表面,先人工用砂纸进行打磨,然后再对高聚物表面进行5 min的反应离子刻蚀构造出纳米结构,最后,经氟化硅烷分子低表面自由能修饰,得到在90 d内保持超疏水性能的表面。同时,该课题组^[29]将热压印、反应离子刻蚀和疏水硅烷沉积技术相结合,制备V沟槽高聚物表面。用热压印和反应离子刻蚀技术制得微米和纳米表面结构,用硅烷沉积技术对高聚物表面改性。静态接触角实验和动态冲击试验表明,该高聚物表面遵循Cassie-Baxter润湿模型所描述的超疏水性能。E. K. Her等^[30]先采用四氟化碳气体等离子体刻蚀PMMA基体,获得纳米柱状突起。在等离子刻蚀过程中,纳米柱状结构的深宽比逐渐增加,但是,PMMA基体的透明度也明显下降。采用水解方法去除金属氟化物沉积帽状表层来提高透明度。由于反射率的降低,PMMA表面的透明度有效提高95%。在此表面上覆盖疏水涂层后,获得的超疏水表面呈现良好的防水性。A. K. Gnanappa等^[31]在2 mm厚的透明PMMA基体上利用等离子刻蚀/沉积并随机粗糙化纳米结构制备分层结构和高深宽比表面形貌。对表面进行4 min以上的氧等离子体干湿刻蚀连续循环后,纳米结构高度达到600 nm。随着刻蚀时间的增加,表面将呈现多孔纳米纤维形貌。分别对刻蚀2,4,10 min的表面进行

水的润湿性能测试,刻蚀4,10 min的表面进行二碘甲烷的润湿性能测试,PMMA样品表面均呈现超双疏(疏水、疏油)性能。

3 相分离法

相分离法所用设备简单、成本低,高聚物来源广泛^[32]。该方法是在已有的混合溶液中,加入另一种物质或不良溶剂,在混合液中形成一种新相。新相不溶于原混合液,再利用腐蚀、热处理等方法将新相从混合液中分离出来,从而制备纳米表面。相分离法包括乳液法、溶剂-非溶剂法等。吉海燕等^[33]采用简单的溶剂-非溶剂法,在充分溶解PP颗粒的二甲苯溶液中添加丙酮,丙酮可控制PP结晶的形貌,干燥后能在玻璃表面制备出超疏水性PP薄膜,该薄膜具有类鸟巢状多孔微纳米复合微观结构,表观接触角可达160°,滚动角小于4°。可在其它热塑性塑料中进一步运用类似技术^[34],以实现大面积超疏水表面制备的目的。U. Cengiz等^[35]在苯乙烯/氟化甲基丙烯酸酯共聚物溶液中添加非溶剂四氢呋喃和甲基乙基酮混合液,获取拥有微纳米分层球状突起的超疏水共聚物表面。提高非溶剂的比例,可将微突起的直径从7 μm 减小到100 nm,与水的表观接触角从117°增加到160°。刘杉杉等^[36]通过乳液聚合反应制得PS溶液,将PS按照不同体积比与聚四氟乙烯(PTFE)乳液混合得到杂化乳液。采用浸渍提拉法制备薄膜,当PS与PTFE乳液的体积比为0.6时,薄膜与水的表观接触角最高可达152.4°。相分离法的缺点是:如果薄膜和基板之间的作用力较小,薄膜容易脱落,材料将失去超疏水性能。

4 结语

高聚物超疏水表面制备技术及应用领域还存在很多局限性,还有许多问题需要研究。例如,作为制备高聚物超疏水表面主要方法之一的模板法,复杂形状的表面用模板法制备较困难且效率低;用PDMS复形得到的软模板易出现结构塌陷、撕裂或粘连等现象,且复制精度较难精确控制;多孔阳极氧化铝模板法制备周期长,AAO板韧性不高,存在绝缘阻挡层等缺点;铝腐蚀模板法最大缺点在于铝表面的腐蚀是无序且不可控。在工业化生产方面,高聚物超疏水表面的制备还缺乏产业化和规模化。因此,将试验研究转向工业化生产是超疏水表面应用中亟待解决的瓶颈问题。高聚物基疏水材料因价格低廉、制备简单而被越来越广泛的关注,将来也会成为最主要的仿生疏水材料,层出不穷的方法也将被用于制备高聚物超疏水表面。此外,单纯拥有超疏水性能的表面材料应用较单一,因而赋予超疏水表面更多的性能也将成为未来研究的一个主要方向。

参考文献

- [1] Onda T, et al. Langmuir, 1996, 12(9): 2125-2127.
- [2] Feng Lin, et al. Advanced Materials, 2002, 14(24): 1857-1860.

- [3] Lee W, et al. *Langmuir*, 2004, 20(18):7 665–7 669.
- [4] 石彦龙,等. *应用化学*, 2012, 29(5):489–497.
Shi Yanlong, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2012, 29(5):489–497.
- [5] Pruna A, et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, 74(11):1 640–1 645.
- [6] Hou Xianming, et al. *Materials Science and Engineering:A*, 2007, 452–453:732–736.
- [7] Wang Shutao, et al. *Advanced Materials*, 2006, 18(6):767–770.
- [8] 王剑楠. 仿生多功能超疏水表面的制备研究[D]. 长春:吉林大学, 2012.
Wang Jiannan. Research on the fabrication of biomimetic multifunctional superhydrophobic surfaces[D]. Changchun: Jilin University, 2012.
- [9] Jung Y C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction[D]. Columbus: The Ohio State University, 2009.
- [10] Sun Manhui, et al. *Langmuir*, 2005, 21(19):8 978–8 981.
- [11] Xia Younan, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, 37(5):550–575.
- [12] 马润恬,等. *科学通报*, 2013, 58(14):1 326–1 331.
Ma Runtian, et al. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(14): 1 326–1 331.
- [13] Peng Panpan, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 395:326–328.
- [14] Jeon H, et al. *Current Applied Physics*, 2013, 13(9):1 914–1 922.
- [15] Lee S M, et al. *Nanotechnology*, 2006, 17(13):3 189–3 196.
- [16] Xu Jianhai, et al. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 302(1–3):136–140.
- [17] Liu Kesong, et al. *Nanoscale*, 2012, 4(3):768–772.
- [18] Puukilainen E, et al. *Langmuir*, 2007, 23(13):7 263–7 268.
- [19] Rasilainen T, et al. *Surface Science*, 2010, 604(21–22):2 036–2 042.
- [20] 唐谊平,等. *材料导报 A: 综述篇*, 2012, 26(6):61–64, 74.
- Tang Yiping, et al. *Materials Review A:Review*, 2012, 26(6):61–64, 74.
- [21] Lee Y, et al. *Langmuir*, 2010, 26(17):14 103–14 110.
- [22] Ruan Min, et al. *Applied Surface Science*, 2012, 258(18):7 031–7 035.
- [23] 关伟盛,等. *高分子学报*, 2013(10):1 285–1 290.
Guan Weisheng, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2013(10): 1 285–1 290.
- [24] Huovinen E, et al. *Langmuir*, 2012, 28(41):14 747–14 755.
- [25] Lee S E, et al. *Macromolecular Research*, 2013, 21(8):916–920.
- [26] Chu Donghui, et al. *Microsystem Technologies-Micro-and Nano-systems-Information Storage and Processing Systems*, 2014, 20(2):193–200.
- [27] Pruna A, et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, 74(11):1 640–1 645.
- [28] Hurst S M, et al. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 407:85–90.
- [29] Hurst S M, et al. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, 13(3):1 884–1 887.
- [30] Her E K, et al. *Plasma Processes and Polymers*, 2013, 10(12):481–488.
- [31] Gnanappa A K, et al. *Plasma Processes and Polymers*, 2012, 9(3):304–315.
- [32] 徐先锋,等. *中国塑料*, 2013, 27(5):12–18.
Xu Xianfeng, et al. *China Plastics*, 2013, 27(5):12–18.
- [33] 吉海燕,等. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(8):154–156.
Ji Haiyan, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2011, 27(8):154–156.
- [34] Cui Yuehua, et al. *Colloids and Surface A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 394:8–13.
- [35] Cengiz U, et al. *Applied Surface Science*, 2014, 292:591–597.
- [36] 刘杉杉,等. *化工进展*, 2012, 31(3):604–611.
Liu Shanshan, et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(3):604–611.

万吨级生物基乙烯项目验收

近日,中国石化四川维尼纶厂1万t/a生物基乙烯高技术产业化示范工程项目通过国家发改委组织的验收,为更大规模生物乙烯工业装置建设打下良好的技术基础。

生物基乙烯高技术产业化示范工程项目由川维厂、上海石油化工研究院及南京工业大学合作实施。川维厂采用上海石油化工研究院研发的绝热式固定床乙醇脱水制乙烯技术,建设一套3 000 t/a乙烯试验装置,在此基础上,开发1万t/a生物基乙烯工艺包,最终形成我国具有自主知识产权、技术经济指标先进的生物基乙烯产业化技术。

3 000 t/a生物基乙烯试验装置于2012年10月在川维乳液车间建成并中期交工。2013年川维厂与上海石油化工研究院、南京工业大学等合作单位共同开展工业化试验工

作,收集编制1万t/a生物基乙烯高技术产业化示范工程工艺包所需的数据,2014年1月完成全部试验工作。

(中国色母粒网)

北欧化工为汽车行业打造含再生料的PP系列产品

北欧化工已开发出含有再生料的PP复合材料系列产品,主要应用于汽车内饰件、外饰件及发动机罩。

Daplen系列产品分为3个级别,专为北欧化工的欧洲客户研发,能够满足汽车行业对材料的特殊需求,在提高可持续性的同时确保与纯净原材料相同的性能。

北欧化工工程应用全球市场营销经理说道,再生料结合纯料的使用是一种非常明显的趋势,如今对汽车行业而言,加强材料的可持续性和资源再利用已不是一种愿景,而是一种商业需要。
(中国聚合物网)