

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.04.019

聚碳酸酯超疏水表面的构建及其表征

万芒

(华南理工大学分析测试中心,广州 510640)

摘要:采用丙酮溶剂诱导结晶的方法在聚碳酸酯(PC)基片上构建超疏水表面。通过扫描电子显微镜观察发现PC基片表面由微米级球状结构组成,这些微米球状结构表面又存在纳米级微突起,即仿荷叶表面结构。3D表面形貌分析仪测试结果表明PC基片表面粗糙度明显增加。X射线衍射结果证实,在丙酮的诱导作用下,PC分子链发生了二次结晶。经丙酮处理后PC基片表面水接触角为 153° ,表现出良好的超疏水效果。这种制备超疏水材料的方法简单易行,成本低,具有广阔的应用前景。

关键词:聚碳酸酯;超疏水;溶剂诱导结晶

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)04-0069-04

Fabrication and Surface Characterization of Superhydrophobic Polycarbonate Plate

Wan Mang

(Analytical and Testing Center, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Solvent induced crystallization was employed to fabricate superhydrophobic surface on polycarbonate (PC) plate surface. SEM photos indicated that the plate surface was covered by globe-like aggregates with diameter of about several microns, and the aggregates were also composed of nano-sized petals. The surface 3D analysis confirmed the great increase of surface roughness. XRD pattern indicated the secondary crystallization of PC chain under inducement of acetone. Contact angle measurements confirmed that the contact angle of the PC plate surface after treatment with acetone was 153° , which revealed excellent superhydrophobic property. This method offered the advantage of simple process, well repeatability, low cost and broad application prospects.

Keywords: polycarbonate ; superhydrophobic ; solvent-induced crystallization

落在荷叶上的雨滴形成水珠顺着叶面缓缓滚动而落下,这种抗水性称为荷叶效应^[1-2]。这是由于荷叶表面由许多乳突构成,乳突的平均直径为 $3 \sim 10 \mu\text{m}$,在荷叶的乳突基底可以发现纳米结构,这种微米/纳米的二级阶层结构减少了水珠与叶面的接触面积,可以有效地阻止荷叶的下层被润湿,被认为是具有自清洁功能的最佳结构^[2-3]。这种超疏水自清洁的特性,为构建人工超疏水表面(表面接触角 $>150^\circ$)及设计浸润性可控的界面提供了灵感,引起了研究者的极大关注。由于超疏水材料独特的表面特性,使其可广泛应用于防水、防污、自清洁、流体减阻、抑菌等领域,因此超疏水材料在日常生活、工农业生产和国防等领域具有广阔的应用前景^[4-6]。

构建超疏水表面通常采用两种方法:一是在粗糙表面修饰低表面能的物质;另一种是在疏水材料(一般其接触角大于 90°)表面构建粗糙结构^[7]。目前制备超疏水表面的方法^[8]有很多,如相分离法、模板印刷法、溶胶-凝胶法、电纺法、刻蚀法、拉伸

法、化学腐蚀法、自组装、化学气相沉积等。但许多方法存在成本高、工艺复杂、仪器昂贵等缺点,并不适用于大规模生产。因此,如何经济有效地得到人造超疏水材料成为一个极具挑战性的重要课题。

聚碳酸酯(PC)是一种综合性能优良的非晶型热塑性树脂,具有优异的电绝缘性、延伸性、尺寸稳定性及耐化学药品性,较高的耐热和耐寒性,还具有易增强、阻燃、无毒、能着色等优点,因此在工程塑料中的用量仅次于聚酰胺而位居第二。PC广泛用于汽车、电子电气、建筑材料、机械零件、包装业、医疗保健、光盘和家庭用品等领域^[9]。将PC进行表面超疏水方面的改性,可以提升其防水防污、自清洁性能,这将大大提高PC在实际中的应用能力。

笔者通过丙酮溶剂诱导结晶在PC板表面形成超疏水表面,对其表面特性分别采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)仪、接触角测试仪、

联系人:万芒,硕士,主要从事环境分析测试工作

收稿日期:2012-01-15

3D 表面形貌分析仪等进行了表征,并对其表面超疏水机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 原材料

PC 光盘:清华同方光盘股份有限公司;

丙酮:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 仪器及设备

SEM:1530VP 型,德国 LEO 公司;

3D 表面形貌分析仪:BMT Expert 3D 型,德国 BMT 公司;

XRD 仪:D8 Advance 型,德国 Bruker 公司;

接触角测试仪:OCA 40Micro 型,德国 Dataphysics 公司。

1.3 试样制备

实验 PC 片材料为光盘未镀膜面,根据文献^[10],将 PC 光盘剪切成大小约 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的基片,用洗洁剂清洗表面后,用 N_2 吹干。将 PC 基片平放在工作台上,在表面滴加数滴丙酮,室温下自然挥发。

1.4 性能测试

SEM 分析:对 PC 基片先做喷金处理,再在 SEM 下观察,加速电压为 5 kV。

表面粗糙度的测量:由 3D 表面形貌分析仪测量,样品线扫描长度(Y)为 5 mm,扫描密度为 200 点/mm,平均粗糙度由测量软件计算得到。

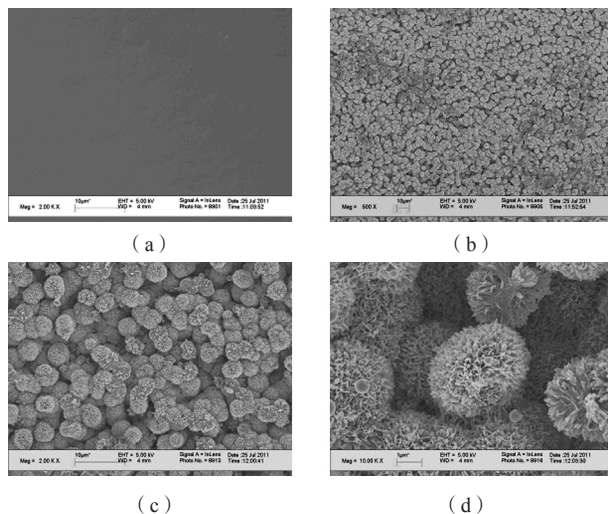
XRD 分析: X 射线光源为 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,波长 $\lambda=0.1542\text{ nm}$, 2θ 角扫描范围 $5.0^\circ \sim 65.0^\circ$,电压 40 kV,电流 40 mA。

表面接触角的测量:由接触角测试仪测试,测试在室温下进行,测试介质为蒸馏水。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

图 1 是 PC 基片经丙酮处理前后的 SEM 照片。图 1a 为未处理的透明 PC 基片表面形貌,可见其表面非常光滑。图 1b 和 1c 为在 PC 基片表面滴上数滴丙酮诱导结晶后的 SEM 照片,可以看出其表面结构发生了很大的变化,有微米球状结构生成,直径在 $3 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$,大小与荷叶表面的乳突接近。PC 基片表面由透明变得不透明,并逐渐变白。图 1d 为图 1c 进一步放大的 SEM 照片,可见这些微米球状结构表面有纳米级突起,呈花瓣状。SEM 照片表明通过这种简单易行的溶剂诱导结晶方法可以在 PC 片表面形成类似于荷叶的表面结构。



a—丙酮处理前;b, c, d—丙酮处理后

图 1 PC 基片经丙酮处理前、后的 SEM 图

2.2 粗糙度

图 2 和图 3 是 PC 基片在经丙酮处理前后表面粗糙度的对比情况。图中的曲线是 PC 基片表面的线扫描轮廓曲线,粗糙度则由这些谱线轮廓计算而来,经丙酮处理前后的表面粗糙度(Z)分别为 $0.085\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.87\text{ }\mu\text{m}$,可见,经过表面处理后其粗糙度值增加了接近一个数量级。粗糙度的提高表明 PC 基片表面可以截留更多的空气,这对提高表面接触角,并降低表面滚动角,从而提高其表面疏水性起到关键性的作用。

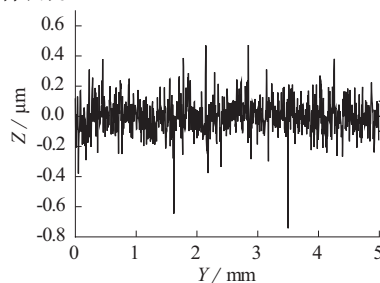


图 2 PC 基片未经丙酮处理的表面线扫描曲线

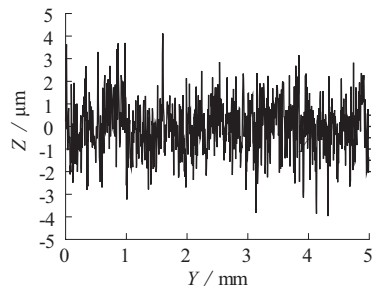


图 3 PC 基片经丙酮处理后的表面线扫描曲线

2.3 X 射线衍射

PC 是一种广泛应用的工程塑料,由于其高分子

链是半刚性链,热结晶过程非常困难^[11]。然而在有机小分子诱导下,PC表现出极强的结晶能力和极快的结晶速度^[12]。从机理上看,小分子诱导聚合物结晶可归结为Hoffmann的二次成核机理^[13]。结晶过程涉及小分子在聚合物表面的吸附和扩散,小分子与聚合物链间的相互作用及聚合物由非晶态向晶态的转变等。当丙酮滴在PC基片表面时,丙酮分子首先吸附在基片表面,再由表面扩散到PC本体相,丙酮分子与PC分子链的相互作用会降低PC链构象转变所需要克服的能垒,聚合物链由无规线团转变为高度有序的结晶态,从而使PC能在室温下结晶。可见,PC的有机溶剂诱导结晶与热结晶不同,它是在小分子增塑作用下的聚合物二次成核结晶。

图4是经丙酮处理前后PC基片的XRD谱图。由图4可见,未经丙酮处理的PC基片谱图呈现出典型的半刚性链结构的非晶态弥散峰形。经过丙酮处理后的PC基片在衍射峰位置 2θ 为 17.1° 和 25.7° 处分别呈现不同强度的衍射峰,这表明PC样品在丙酮作用下发生了结晶。据文献^[14]报道,这种PC晶体是单斜晶系,其中 $2\theta=17.1^\circ$ 对应于晶体的(020)晶面的X射线衍射。

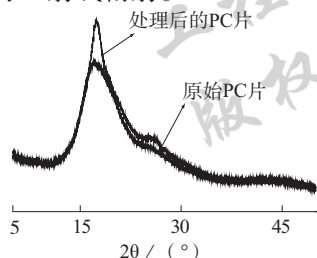
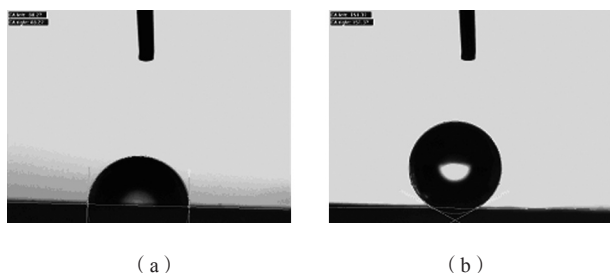


图4 PC基片经丙酮处理前、后的XRD谱图

2.4 表面接触角

接触角测试是衡量材料表面亲疏水效果最为直接的参数。一般而言,水接触角值小于 90° 的为亲水性表面,大于 90° 的为疏水性表面,而水接触角大于 150° 的称为超疏水表面。图5是经丙酮处理前后PC基片的表面水接触角情况。



a—丙酮处理前;b—丙酮处理后

图5 PC基片经丙酮处理前、后的表面水接触角

未经丙酮处理的PC基片表面水接触角为 88° ,表现出一定的亲水性。经过丙酮处理后,PC基片的表面接触角增加至 153° 。

具有微纳米结构的超疏水表面,可以用Cassie模型描述固体材料表面与液滴的接触和浸润情况,根据Cassie模型,有以下公式:

$$\cos \theta_r = f_1 \cos \theta - f_2 \quad (1)$$

式中: f_1 和 f_2 分别表示测试液体接触固体材料和空气的面积比例, $f_1+f_2=1$; θ 为测试液体与平滑表面的接触角; θ_r 是测试液体与超疏水表面的接触角。

由式(1)可以计算出 f_2 的值为0.894, f_1 为0.106,即经处理后的PC基片表面,水滴与PC微纳米球状结构接触的面积比例仅为10.6%,而与空气接触面积的比例高达89.4%。根据Cassie的模型及公式可知,提高液滴与空气部分所占的比例,将会增强薄膜表面的超疏水性能。PC基片中这种微米/纳米二级阶层结构截留了大量的空气,使之填充在微米球状结构之间的空隙中,使PC之间的空隙中水滴不能进入,从而提高了固体表面的疏水性能。

3 结论

采用简单的有机溶剂在PC基片表面诱导二次结晶的方法,成功制备了仿荷叶结构的超疏水PC表面,与水的接触角为 153° 。该方法工艺简单,环境友好,无需大型设备,为PC这种广泛应用的高分子材料,在超疏水和自清洁方面的应用拓展了新思路。

参考文献

- [1] Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces [J]. Ann Bot, 1997, 79 (6): 667-677.
- [2] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces [J]. Planta, 1997, 202(1): 1-8.
- [3] Zhao N, Xu J, Xie Q, et al. Fabrication of biomimetic superhydrophobic coating with a micro-nano-binary structure [J]. Macromol Rapid Commun, 2005, 26 (13): 1075-1080.
- [4] Feng L, Li S H, Li Y S, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial [J]. Adv Mater, 2002, 14 (24): 1857-1860.
- [5] Guo Z G, Zhou F, Hao J C, et al. Stable biomimetic superhydrophobic engineering Materials [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127 (45): 15670-15671.
- [6] Erbil H Y, Demirel A L, Avci Y, et al. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface [J]. Science, 2003, 299: 1377-1380.
- [7] 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): 1258-1262.

- [8] Roach P, Shirtcliffe N J, Newton M I. Progress in superhydrophobic surface development [J]. Soft Matter, 2008, 4 (2): 224-240.
- [9] 曹文鑫. 聚碳酸酯的生产与应用现状 [J]. 新材料产业, 2001, 26 (9): 22-25.
- [10] 孔令豪, 宋红霞, 陈新华, 等. 仿荷叶超疏水表面的制备及其摩擦学行为 [D]. 广州: 第八届全国摩擦学大会论文集, 2007.
- [11] Sohn S, A lizadeh A, Marand H. On the multiple melting behavior of bisphenol-A polycarbonate [J]. Polymer, 2000, 41 (25): 8879-8886.
- [12] Knauss D M, Yoon T H, Mc Grath J E. Polycarbonate networks. Part 2. Cure study and determination of mechanical, adhesive, and crystallization properties [J]. Polymer, 2002, 43 (24): 6415-6420.
- [13] Hoffman J D, Miller R L. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment [J]. Polymer, 1997, 38 (13): 3151-3212.
- [14] 陈玮, 付海涛, 于瀛, 等. 丙酮气相诱导聚碳酸酯的结晶行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21 (1): 160-163.

陶氏化学电子材料全球研发中心正式落成

近日,陶氏化学公司宣布陶氏首尔技术中心正式落成。该中心是陶氏化学的全球研发中心,着重推动显示器和半导体相关应用的技术进步,这也是陶氏在亚洲的重要投资举措之一,将极大提升公司为该地区的电子材料产业客户服务的能力。

陶氏首尔技术中心坐落在 Hwaseong, Gyeonggi-do, 这里是为半导体和显示器技术领域客户服务的重要战略位置。该中心共五层,占地 23 700 m²,预计聘用约 300 人。

包括这一新的研发中心在内,陶氏近十年来在韩国投资超过 4 亿美元,旨在建立半导体、显示器和 LED 的先进生产基地,并拓展电子材料领域的业务。

陶氏化学公司执行副总裁、高新材料事业部总裁兼首席执行官 Jerome A. Peribere 表示:“这项投资意义重大,因为陶氏一流的技术使电子产品更小巧、运行更迅捷、性能更强大,而且韩国是电子产品市场的全球领导者。这一新的研发中心使我们能够为快速发展的电子产品产业提供更多解决方案,从而更好地服务于韩国乃至全球的客户。”

陶氏首尔技术中心的研发重点领域包括光刻机、有机发光二极管 (OLED)、显示材料、高级芯片封装,全力支持陶氏的业务增长。该中心将成为陶氏 OLED 研发的全球中心所在,并配备尼康 193 nm 沉浸式扫描仪和 300 nm 机台设备。陶氏在韩国天安的设施还拥有一部 193 nm 的干式扫描仪,这样的投资组合使陶氏极大缩短了产品开发周期和制造时间,从而满足客户的更高要求。(慧聪网)

巴斯夫推出低碳排放新型保值塑料瓶

近日,巴斯夫新型保值塑料瓶将在欧洲正式上市。这款根据农民所需而发明的新型塑料瓶将会给人们带来很大的帮助。不仅操作简便,而且省时、更加安全,并可以满足农业生产中低碳排放的要求。

这款新型塑料包装瓶的设计很巧妙,采用材质较轻的材料,顶部中央开孔,新型螺帽代替了铝箔封口,还有防止产品溢出的特殊设计。塑料瓶子和标签采用的是聚酰亚胺材料,这比混合材料做成的产品更易于回收。

这种新型包装系统遵循创新、环保理念。不仅塑料瓶的原料使用量可减少 25%,还保证了包装的高品质。一旦上市,预计每年减少的温室气体排量将达到 2 000 t。(工程塑料网)

我国碳纤维产业发展亟待提速

随着碳纤维应用领域的不断扩展,产品需求量急剧增加,国内碳纤维的产量已远远不能满足要求。

目前,碳纤维及其增强复合材料在航空航天、风力发电叶片、汽车压力容器及结构件、新型建材以及油田等领域迅速拓展。但国内科研力量分散、生产瓶颈问题还不能有效破解、应用开发不够、完整产业链条还未形成等问题制约着碳纤维行业的发展。提速我国碳纤维行业的发展步伐,缩短与国外技术差距,当务之急是要做好以下几方面的工作:

(1) 给予适当的优惠政策。国家应构建碳纤维技术创新社会价值链的法律、政策环境,着眼于国内自主知识产权产品的应用,引导企业进行技术创新和产品创新,从最初的碳纤维原料制备到中间的碳纤维原丝、碳纤维生产,再到最终的碳纤维合成材料成品,进行相应的政策性扶持,扎实有效地推进碳纤维产业链的整体升级步伐,引导相关产业的技术进步。

(2) 加强高性能碳纤维产品开发。应广泛联系全国范围的碳纤维领域科研院所和业内专家,加快建设各类产学研的合作平台,引导企业加大科技投入,集中资源、人才、资金优势,开展高性能碳纤维及其复合材料的研究。国家不仅要在政策、环境上给予保障,更要在资金方面给予支持,鼓励,争取在短期内取得技术突破,占据高端市场,增强产业核心竞争力。

(3) 加强科技服务与平台建设。应构建行业内的专家技术服务平台、科技成果转化平台、技术引进合作平台、科技信息平台 and 科技人员培训等平台。有效整合资源,加强碳纤维生产企业之间的合作,实现优势互补,发挥集群效应,加强人才引进和科技合作,以多种形式吸引国内外人才,为行业健康发展提供支撑。(中聚网)

日本东丽公司将大幅提高碳纤维产能

日本东丽公司近日宣布,今后 3 年内将把碳纤维产能大幅提高 50%,为此公司将在日本国内的爱媛工厂及美国、法国、韩国的 3 个生产基地共投资 450 亿日元。

东丽目前的碳纤维年生产能力为 1.79 万 t,计划到 2013 年 1 月增至 2.11 万 t,到 2015 年 3 月增至 2.71 万 t。450 亿日元的投资额中将有一半拨给爱媛工厂,用于提高飞机及车用碳纤维的产能。(中聚网)