

微纳米结构对聚合物超疏水表面润湿性的影响^{*}

吉海燕 陈 刚 胡 杰 袁新华 宋浩杰 赵玉涛

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘要 对聚合物超疏水表面疏水原因的理论分析及其超疏水表面常用的制备方法进行了总结,并从热力学角度评述了关于超疏水状态的两种理论模型:Wenzel模型和Cassie模型,分析了微纳米结构对聚合物超疏水表面表现接触角的影响。

关键词 聚合物超疏水表面 微纳米结构 润湿性 接触角

润湿性是固体表面的重要特征之一,也是最为常见的一类界面现象,通常用液体在固体表面的接触角来表征。固体表面的润湿性主要由表面化学组成和微观结构来决定,其中表面微观结构的影响更重要^[1-3]。一般把水的接触角大于150°的固体表面称为超疏水表面。超疏水表面的特性是表面润湿性研究的主要内容,自从Wenzel和Cassie发表了一系列关于表面润湿性的研究以来,大量实验和理论研究成果被不断报道,主要探讨的是表面微观结构如何影响表面的润湿性。超疏水表面材料的化学组成和微观结构(致密、多孔、微纳米结构)存在差异,使得水介质在其表面呈现出不同的润湿、吸附、滑动及滚动行为。

由于聚合物超疏水表面具有独特的润湿性,在自清洁材料、微流体和无损液体传输等很多领域都有广泛的应用前景,因而有关研究正受到越来越多的关注^[4-10]。近年来,随着微纳米科学技术的不断发展,以及越来越多的行业对特殊表面性能材料的迫切需求,人们对于固体表面微观结构与润湿性之间的关系也有了更深入的理解,可为制备最佳的表面结构提供理论指导^[10-11]。笔者主要讨论了微纳米结构对聚合物超疏水表面润湿性的影响,以期通过改变微观结构来控制表面润湿性,获得具有较大静态接触角,且较小滚动角的聚合物超疏水表面。

1 聚合物超疏水表面的制备方法

自然界植物荷叶表面的超疏水自清洁现象启发了科学工作者,W.Barthlott等^[12-13]认为这种自清洁的特征是由粗糙表面上微米结构的乳突及表面存在的蜡状物共同引起的,其后Feng Lin等^[10]进一步研究认为荷叶表面微米结构的凸体上还存在纳米结构,这种微纳米相结合的阶层结构是引起超疏水的根本原因。这些发现和分析为材料研究者指明了一种构造聚合物超疏水性表面的方法——构造微纳米复合表面。

目前国内外构造超疏水性表面通常采用两种方法:一种是在疏水性材料表面构造出合适的粗糙度;另一种是在具有合适粗糙度的材料表面用低表面能的化学物质(如氟化物)进行化学修饰。关于聚合物超疏水粗糙表面的构造已有相当多的报道。B. Balamurali等^[14]将五氟乙烷经氧等离子处理沉积到纤维上,获得与水接触角为166.7°超疏水纤维;

Shang Huamei等^[15]将含硅基的凝胶薄膜经过氟化物修饰后得到透明的超疏水性薄膜;Xu Lianbin等^[16]采用电化学聚合和化学聚合相结合方法制备了导电聚吡咯的全氟辛烷磺酸盐薄膜,其具有双层粗糙度,且可以在超疏水状态和超亲水状态之间转化;Jiang Lei等^[17]采用电纺技术制备出具有多孔微球与纳米纤维复合结构的超疏水性聚苯乙烯,该膜与水的接触角达到160.4°;H. Y. Erbil等^[18]在聚丙烯(PP)溶液中成功地获得10~50 μm的类鸟巢多孔超疏水PP膜。

聚合物超疏水粗糙表面的制备方法总结起来主要有:刻蚀、化学气相沉积法、溶胶-凝胶法、电纺法、溶剂-不良溶剂法模板法等。

2 超疏水表面润湿性理论

通常情况下,润湿性是通过测量液体在固体表面上的接触角来衡量的。从热力学观点看,液体滴落在清洁平滑的固体表面上,当忽略液体的重力和粘度影响时,则液滴在固体表面上的铺展是由固-气、固-液和液-气三个界面张力所决定的。接触角是固、气、液界面间表面张力平衡的结果,液滴的平衡使得体系总能量趋于最小^[19]。光滑且均匀的固体表面上的液滴形态如图1所示,其中 θ 为材料的本征接触角, γ_g 、 γ_l 、 γ_{gl} 分别是固/气、固/液、液/气间的界面张力。其三相线上的接触角一般服从Young's方程,如式(1)所示。

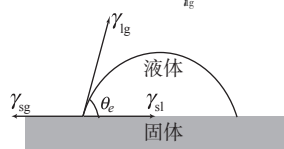
$$\cos \theta_c = \frac{\gamma_g - \gamma_{gl}}{\gamma_l} \quad (1)$$


图1 光滑表面上的液滴形态

3 微纳米结构对聚合物表面润湿性的影响

从天然到仿生聚合物超疏水表面都具有一定的粗糙度,很多研究已表明粗糙结构是制备聚合物超疏水表面的必要条件。当液滴置于粗糙表面时,它在固体表面上的真实接触角几乎是无法测定的,实验所测得的只是其表观接触角,而

^{*} 国家863计划项目(2007A A03Z548)、江苏省高技术研究项目(BG2005026)、江苏大学博士创新基金项目(CX09B_02XZ)

收稿日期:2011-02-16

表现接触角与界面张力不符合 Young's 方程所适用的原子及分子尺度上理想光滑的要求^[20]。从热力学的角度, Wenzel 和 Cassie 分别对 Young's 方程进行了修正, 得到了 Wenzel 模型和 Cassie 模型。

3.1 Wenzel 模型

粗糙结构可以改变聚合物表面的润湿性能, 此时聚合物表面的表现接触角与本征接触角存在一定的差值, 如表面的粗糙结构化可以将本征接触角为 $100 \sim 120^\circ$ 的疏水表面呈现出 $160 \sim 175^\circ$ 甚至更高的表现接触角(亲水表面则使表现接触角更小), 这是仅改变表面化学结构所不能达到的。为了解释这种现象, R. N. Wenzel^[21] 认为, 粗糙表面的存在使得实际上固液的接触面要大于表观观察到的面积, 于是增强了疏水性(或亲水性)。他假设液体始终能填满粗糙表面上的凹槽, 如图 2 所示, 称之为湿接触, 从热力学角度考虑, 其表面自由能(E)如式(2)所示。

$$dE = r(\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) dx + \gamma_{lg} dx \cos \theta \quad (2)$$

式中: E ——三相线有 dx 移动时所需要的能量;

θ ——表现接触角。

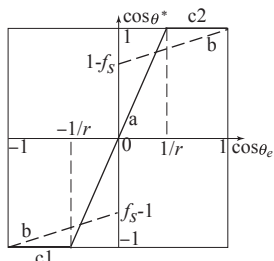
在平衡状态时表面能应最小, 进而可以得到 Wenzel 方程, 如式(3)所示。

$$\cos \theta = \frac{r(\gamma_{sg} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lg}} = r \cos \theta_e \quad (3)$$

式(3)揭示了粗糙表面的表现接触角 θ 与本征接触角 θ_e 之间的关系, $\cos \theta$ 与 $\cos \theta_e$ 的变化趋势如图 3 中实线所示, 斜率即为 r 。从图 3 可以看出, 因 $r \geq 1$, 所以表面的粗糙度能使疏水表面($\cos \theta_e < 0$)更疏水($\cos \theta < \cos \theta_e$); 而使亲水表面($\cos \theta_e > 0$)更亲水($\cos \theta > \cos \theta_e$)。但由于 θ 只能处于 $0^\circ \sim 180^\circ$, 故 $\theta > \cos^{-1}(-1/r)$ 或 $\theta < \cos^{-1}(1/r)$ 。但当 θ 分别为 180° 和 0° 时, 也就是图 3 中最左和最右的两段斜率为 0 的直线 c1、c2 其表述的意义不符合 Wenzel 模型。



图 2 Wenzel 模型



a—Wenzel 模型; b—Cassie 模型; c1、c2— θ 分别为 180° 、 0°

图 3 两种模型中表现接触角与本征接触角的关系

Wenzel 方程只适用于热力学稳定平衡状态, 由于表面不均匀, 液体在表面上铺展时要克服一系列由于起伏不平而

造成的势垒。当液滴振动能小于这种势垒时, 液滴不能达到 Wenzel 方程所要求的平衡状态而可能处于亚稳平衡状态。因此, Wenzel 模型只适用于中等疏水区与中等亲水区。

3.2 Cassie 模型

A. B. D. Cassie 和 Baxter^[22] 在研究大量自然界超疏水性表面的过程中提出了复合接触的概念, 他们认为液滴在粗糙表面上的接触是一种复合接触。微细结构化了了的表面因为结构尺度小于表面液滴的尺度, 当表面结构疏水性较强时, Cassie 认为在疏水表面上的液滴并不能填满粗糙表面上的凹槽, 在液珠下将有截留的空气存在, 于是表观上的液固接触面其实由固体和气体共同组成, 如图 4 所示。从热力学角度考虑, 其表面自由能如式(4)所示。

$$dE = f_s(\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) dx + (1 - f_s) \gamma_{lg} dx + \gamma_{lg} dx \cos \theta \quad (4)$$

式中: f_s ——复合接触面中固体的面积分数, 小于 1。

在平衡状态时表面能应最小, 进而可以得到如式(5)的 Cassie 方程。

$$\cos \theta = f_s(1 + \cos \theta_e) - 1 \quad (5)$$

在疏水区 f_s 值越小表现接触角越大, 式(5)也可以通过表现接触角 θ 和本征接触角 θ_e 之间的关系(图 3 中虚线)表示, 此线能较好地解释前面提及的接近超疏水区不符合 Wenzel 关系的那段直线, 因此也可以看出, 高疏水区域由于结构表面的疏水性导致液滴不易侵入表面结构而截留空气产生气膜, 使得液珠仿佛是“坐”在粗糙表面之上, 当表面足够疏水或 r 足够大时, f_s 趋于 0, θ 趋于 180° , 液滴将“坐”在“针”尖上。因此, 有效的计算参数只是固液接触面上固体表面所占的分数而不是粗糙度。

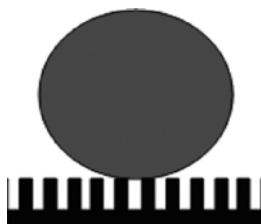


图 4 Cassie 接触模型

3.3 接触角的滞后

判断聚合物表面的疏水效果时, 除了静态接触角之外, 还应考虑水滴在表面上的动态接触角, 即水滴是否容易从表面滚落。在理想的光滑表面, 润湿系统趋于平衡, 液滴只有 1 个接触角, 而在粗糙表面或化学异质表面, 润湿系统可有各种亚稳态, 液滴可有一系列表现接触角, 其中的极大与极小值即为液滴前进接触角与后退接触角。接触角滞后就是指液滴前进与后退接触角的差值, 它与液滴在表面的滚动性有直接的关系^[23-24], 并且很大程度上依赖于表面微纳米粗糙结构。

液滴在表面上滚动的难易程度是反映表面润湿性的重要方面, 也可以用滚动角来评价, 它是指固体表面缓慢倾斜时放置在表面上的液滴在重力作用下开始移动时的临界倾斜角。当液滴放置在倾斜的固体表面上时, 如果没有接触角

滞后, 液滴将在重力作用下滚动。然而实际固体表面通常存在着接触角滞后, 因而会产生一个对抗重力作用的毛细力, 使液滴停留在表面上^[24]。C. G. L. Furmidge^[25]提出了一个经验公式, 建立了接触角滞后与液滴滚动角之间的关系, 如式(6)所示。

$$\sin \alpha = \frac{\gamma_{lg}(\cos \theta_r - \cos \theta_a)}{mg} \quad (6)$$

式中: m ——液滴的质量;

g ——万有引力常量;

α ——滚动角;

ω ——液滴的宽度;

θ_a 、 θ_r ——前进接触角、后退接触角。

由式(6)可见, 液滴滚动角直接取决于接触角滞后。一些研究者因此认为相对于绝对接触角, 接触角滞后的大小对超疏水性的影响更大^[26-27]。微米结构在表面的排列直接影响到水滴的运动趋势, 纳米结构对得到具有高接触角的聚合物超疏水表面起着重要作用, 而纳米与微米结构相结合的阶层结构可以有效地降低水滴在聚合物表面的滚动角。

Wenzel 和 Cassie 理论为超疏水性表面的制备提供了有力的理论基础。在某种程度上, 接触角的增加意味着表面自由能增加。在 Wenzel 模型中, 由额外的液/固界面提供额外的界面自由能。而在 Cassie 模型中, 额外的表面自由能来自于额外的气/固界面, 这正是粗糙度增加疏水性的原因。研究表明, 正是这种特殊的表面微纳米复合结构有效地降低固体和液体之间紧密的接触, 影响了三相接触线的形状、长度和连续性, 从而大幅度降低了滚动角, 使水滴在固体表面上易于滚动。由于聚合物的表面能一般较低, 因此, 要获得较大接触角, 且较小接触角滞后的聚合物超疏水性表面, 就需要用合适方法构造出微纳米复合结构以满足 Cassie 模型。

4 展望

尽管国内外研究、制备聚合物超疏水性表面时间不长, 但发展非常迅速, 特别是制备技术已取得了相当大的成功, 但是聚合物超疏水表面的实际应用还不理想, 许多问题亟待解决。为最终实现聚合物超疏水表面薄膜的工业化、产业化和商业化, 仅仅注重表面制备技术的开发是远远不够的。未来发展的根本方向是加强理论研究, 对表面微纳米结构的几何形貌、尺寸与表面润湿性尤其是与接触角滞后的直接联系进行深入的定量研究, 进而优化表面微观结构技术参数, 指

导聚合物超疏水表面的设计。此外, 微米甚至纳米量级的三维立体粗糙结构在赋予聚合物超疏水表面优异性能的同时, 也导致了较弱的耐用性能。同时表面微纳米结构因力学强度低而易被外力破坏, 造成超疏水性的丧失。因此, 通过制备工艺的选择或创新、优化和简化, 在低成本环境友好聚合物工程材料上开发具有可再生或可修复的微纳米结构的聚合物超疏水表面可能是今后具有挑战性和实用性的课题。

参考文献

- [1] Chen Yong, et al. J Colloid Interf Sci, 2005, 281: 458 - 464.
- [2] Feng Xinjian, et al. Adv Mater, 2006, 18: 3063 - 3078.
- [3] Shirtcliffe N J, et al. Adv Mater, 2004, 16: 1929 - 1932.
- [4] Nakajima A, et al. Monatsh Chem, 2001, 132: 31 - 41.
- [5] Zhai Lei, et al. Nano Lett, 2004, 4(7): 1349 - 1353.
- [6] Guo Zhiguang, et al. J Am Chem Soc, 2005, 127(45): 15670 - 15671.
- [7] Truesdell R, et al. Phys Rev Lett, 2006, 97(4): 44504 - 44507.
- [8] Meng Xiuqing, et al. Chem Phys Lett, 2005, 413(4): 450 - 453.
- [9] 王前进, 等. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(4): 160 - 163.
- [10] Feng Lin, et al. Adv Mater, 2002, 14: 1857 - 1860.
- [11] Lafuma A, et al. Nature Materials, 2003, 2: 457 - 460.
- [12] Barthlott W, et al. Planta, 1997, 202: 1 - 8.
- [13] Neinhuis C, et al. Annals Botany, 1997, 79: 667 - 677.
- [14] Balamurali B, et al. Langmuir, 2008, 24(9): 4785 - 4790.
- [15] Shang Huamei, et al. Thin Solid Films, 2005, 472(1-2): 37 - 42.
- [16] Xu Lianbin, et al. Angew Chem Int Ed, 2005, 44(37): 6009 - 6012.
- [17] Jiang Lei, et al. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(33): 4338 - 4341.
- [18] Erbil H Y, et al. Science, 2003, 299(28): 1377 - 1380.
- [19] McHale G, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 206: 193 - 201.
- [20] 汪家道, 等. 科学通报, 2006, 51(18): 2097 - 2099.
- [21] Wenzel R N. Ind Eng Chem, 1936, 28: 988 - 994.
- [22] Cassie A B D, et al. Trans Faraday Soc, 1944, 40: 546 - 561.
- [23] Miwa M, et al. Langmuir, 2000, 16(13): 5754 - 5760.
- [24] Mchale G, et al. Langmuir, 2004, 20: 10146 - 10149.
- [25] Furmidge C G L. J Colloid Interf Sci, 1962, 17: 309 - 324.
- [26] 崔晓松, 等. 中国材料进展, 2009, 28(12): 41 - 51.
- [27] 崔晓松, 等. 中国材料进展, 2010, 29(2): 31 - 43.

EFFECTS OF MICRO-AND NANO-STRUCTURES ON WETTABILITY OF SUPERHYDROPHOBIC POLYMER SURFACE

Ji Haiyan, Chen Gang, Hu Jie, Yuan Xinhua, Song Haojie, Zhao Yutao

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

ABSTRACT The hydrophobic theories and popular fabrication methods of superhydrophobic ploymer surface were summarized, Wenzel model and Cassie model of superhydrophobic were reviewed from the thermodynamic and the effects of micro- and nano-structures on the apparent contact angle of superhydrophobic polymer surface were analyzed.

KEYWORDS superhydrophobic polymer surface, micro- and nano-structures, wettability, contact angle