

仿箬叶聚合物表面模板法制备与润湿性能研究

翁 灿^{1,2} 杨冬娇^{1,2} 王 飞^{1,2} 周宏慧³

(1. 中南大学高性能复杂制造国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 中南大学机电工程学院, 长沙 410083;
3. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 株洲 412007)

摘要: 从师法自然出发,以静态接触角高达 140° 的箬叶下表面为仿生对象,使用2种模板法制备具有箬叶下表面微纳复合结构的聚合物仿生表面。采用扫描电镜观测聚合物仿生表面的微观形貌,借助接触角测量仪分析仿生表面的润湿性能。以箬叶下表面为模板,采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)二次复形方法获得仿箬叶下表面,仅实现微乳突结构的部分复形,而大多数纳米片层结构缺失,其静态接触角与PDMS本征接触角相比只提高了 7° 左右。采用电铸与注射成型相结合的方法获得的仿箬叶聚丙烯(PP)表面,可基本实现微纳复合结构的复形,其静态接触角与PP本征接触角相比提高了 50° 以上,进一步采用低表面能的氟硅烷修饰注射成型仿箬叶PP表面,其静态接触角与PP本征接触角相比提高了 70° 左右,达到了 $133^\circ \pm 2^\circ$ 。但2种模板法成型的仿生聚合物表面均未能较好保留箬叶的动态润湿性能。实验结果表明,通过电铸-注射法构筑仿箬叶表面的微纳复合结构、在粗糙表面上修饰低表面能物质的双重途径可用于实现仿生疏水表面高效低成本的制备。

关键词: 疏水性; 箬叶; 微纳结构; 模板法

中图分类号: TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2017)10-0424-05

Replication by Template Methods and Wetting Properties of Indocalamus-leaf-like Polymer Surfaces

WENG Can^{1,2} YANG Dongjiao^{1,2} WANG Fei^{1,2} ZHOU Honghui³

(1. State Key Laboratory of High Performance Complex Manufacturing, Central South University, Changsha 410083, China
2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China
3. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract: Learn from the nature, the undersurface of indocalamus leaf with water contact angle of 140° was taken as the mimetic object. Two template methods were chosen to fabricate polymer biomimetic surfaces which had the similar micro-nano hierarchical structure characteristics of the indocalamus leaf. The morphology and surface wettability of polymer biomimetic surfaces were investigated by scanning electron microscope and contact angle meter, respectively. The undersurface of indocalamus leaf was then used as a template. Only some replicated micro-papilla were found on the PDMS biomimetic surface fabricated by a double replica method, missing most nano-lamellar structures. The water contact angle of PDMS biomimetic surface was only increased by 7° , compared with that of PDMS flat surface. The PP biomimetic surfaces were fabricated by injection molding combined with electroforming process. Results showed that the most micro-nano hierarchical structures of indocalamus leaf were successfully transferred onto the PP surfaces. Compared with PP flat surface, the water contact angle of PP biomimetic surface was increased by 50° . The PP biomimetic surface was then modified by fluoroalkylsilane with low surface energy. Compared with PP flat surface, the water contact angle of modified PP biomimetic surface was increased by 70° , reaching $133^\circ \pm 2^\circ$. But the polymer biomimetic surfaces fabricated by these two template methods can not reserve the dynamic wettability of natural indocalamus leaf. Results showed that the injection molding combined with electroforming and modification by fluorochemicals could be used to fabricate biomimetic hydrophobic surfaces with high efficiency and low cost.

Key words: hydrophobicity; indocalamus leaf; micro-nano structure; template method

收稿日期: 2017-01-23 修回日期: 2017-04-14

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51305465)和中南大学研究生自主探索创新项目(2016zzts309)

作者简介: 翁灿(1982—),女,副教授,主要从事高分子材料精密注射成型加工与模拟研究,E-mail: canweng@csu.edu.cn

引言

自然界诸多植物表面如荷叶、水稻叶、玫瑰花瓣等具有疏水甚至超疏水的特性^[1-3], 国内外学者通过各种方法基于仿生学原理制备了疏水表面^[4]。疏水表面除了可实现自清洁, 还可实现高粘附、低阻力、疏水/亲水转换等功能, 从而在防霜、防腐蚀、减阻、液体收集和分离等方面得到了诸多应用^[5-7]。疏水表面的制备主要有 2 种途径^[8]: 一种是在具有低表面能的疏水性材料表面构建粗糙结构, 如光刻、沉积法; 另一种是在粗糙表面上修饰低表面能物质, 如表面涂覆含氟涂层。现有制备方法按表面性质可分为^[9]: ①无机物表面, 包括溶胶凝胶法、水浴-水热法、逐层吸附法、刻蚀法、电化学沉积法等。②有机物表面, 包括刻蚀法、静电喷涂法、相分离法、模板法等。其中模板法是最易实现工业化生产的一种方法。与金属材料相比, 聚合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式多样化, 适合大批量快速生产^[10]。人们对疏水表面的研究最早源于对自然界动植物表面疏水性能的研究, 以疏水植物功能表面为天然模板, 在各种材料上构筑类似植物表面的微观结构。本文亦从师法自然出发, 选用箬叶为制备疏水功能表面的模板, 分别采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)二次复形和电铸-注射成型 2 种模板法制备仿箬叶聚合物疏水表面, 对比分析 2 种方法成型表面的微观形貌和润湿性能, 为仿生疏水表面的高效低成本制备提供思路与技术支撑。

1 液滴浸润模型

20 世纪 70 年代以来采用电子扫描显微镜研究植物表面, 发现规则分布的微结构(如毛状体、褶皱和蜡晶体等)使得表面具有疏水性^[11-12]。生物表面的功能特性是由表面微-纳复合结构以及蜡质分泌物共同作用产生的^[1], 分级结构在实现材料功能特性上起到了至关重要的作用。同时表面结构的形貌与尺度均会影响液滴在其上的接触方式^[13], 液滴浸润粗糙结构表面通常有 5 种状态^[14](图 1), 分别为 Wenzel 接触(图 1a)、Cassie 接触(图 1b)、Wenzel 和 Cassie 共存状态(图 1c)、壁虎状态(图 1d)、荷叶接触(特殊的 Cassie 超疏水状态)(图 1e)。其中 Wenzel 接触状态模型^[15]中表面的粗糙度使得固体表面积增大, 从而增强了疏水性; Cassie 接触状态模型^[16]中的微结构凸起捕获了空气使得水滴悬于其上, 从而产生了疏水性。

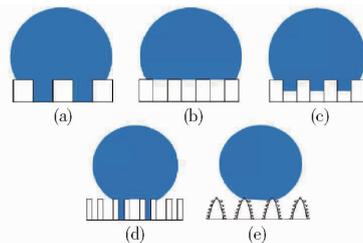


图 1 液滴接触粗糙表面的 5 种状态

Fig. 1 Five droplet wetting states on a rough surface

2 实验制备

2.1 母模板选材

箬叶是常见的多年生常绿宿根性草本植物, 其下表面润湿接触角达 140° 以上, 具有较强的疏水性。箬叶表面具有特殊的微细结构, 沿着叶片纹路纵向分布着大小不一的球锥状微米乳突和散落其四周的较小球状凸起, 继续放大观察发现这些乳突和球状凸起均是由鳞片状纳米结构堆积而成(图 2)。箬叶上的分级复合结构以及本身特有的细小绒毛和白色蜡质使其产生了疏水性, 同时乳突的纵向排列使得箬叶沿着水平和垂直方向具有不同的滚动性。相较于荷叶的季节性, 箬叶的获取不受季节影响, 且干燥失水后不易皱缩, 平整度好, 容易剥离; 叶片面积较水稻叶大, 因而适于作为模板来成型仿生聚合物表面。

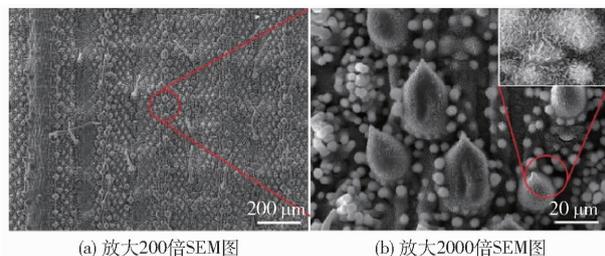


图 2 箬叶下表面微观结构

Fig. 2 SEM micrographs of indocalamus leaf under surface microstructures

2.2 原料和仪器

颜色鲜艳、表面平整的箬叶若干, 测得本征静态接触角为 142° , 沿着叶茎纵向滚动角 12° , 横向滚动角 37° (图 3)。道康宁 SYLGARD 184 硅橡胶, 包括基本组分聚二甲基硅氧烷(PDMS)与固化剂, 按 10:1 质量比组成, 其基本组分混合后密度约 1.04 g/cm^3 , 粘度 $3500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 在 $25 \sim 150^\circ\text{C}$ 温度下固化, 成型后可在 $-45 \sim 180^\circ\text{C}$ 范围内使用。台湾化学纤维有限公司生产的牌号为 K1011 聚丙烯, 该 PP 密度约 0.9 g/cm^3 , 熔点 $164 \sim 170^\circ\text{C}$, 熔融指数 1.5 g/min , 成型收缩率 $1.4\% \sim 1.8\%$; 其他电铸所需材料和试剂等。

Mira3 型场发射扫描电镜、Powereach JC2000D

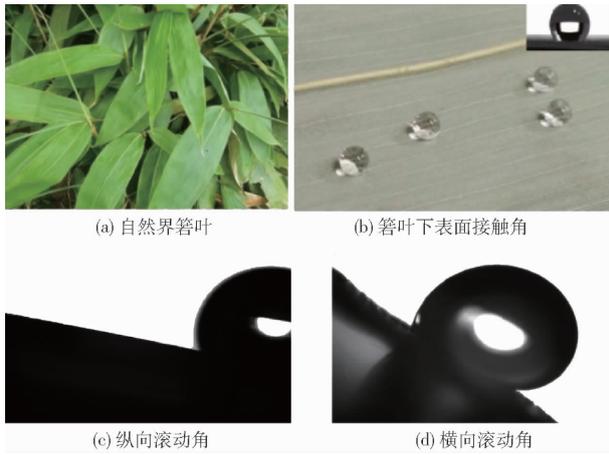


图3 箬叶及下表面接触角与各向滚动角

Fig. 3 Contact angle and sliding angle measurement of indocalamus leaf under surface

型静态接触角测量仪、瑞典 Biolin Scientific Theta 型光学接触角测量仪、日本 Sodick LD05EH2 型注塑成型机、自主设计 V-30L 型运动阴极精密电铸成型装置、德国 LeicaEMSCD500 型高真空溅射镀膜仪、雷通 101-1 型恒温箱等。

2.3 制备方法

2.3.1 PDMS 二次复形

将新鲜箬叶裁剪为 $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 的样品平整粘接在铜基底上作为母模放入培养皿中,以质量比 10:1 配制 PDMS 和固化剂并搅拌均匀充分混合,抽真空至混合物没有气泡后缓慢浇注到培养皿的叶片下表面上,浇注厚度约为 3 mm ,再次抽真空至叶片周围气泡排出。放入恒温干燥箱中 60°C 下固化 2 h,冷却后手动脱模得到具有箬叶下表面反结构的 PDMS 凹模板。之后以同样的方法浇注凹模板,脱模得到类箬叶结构的 PDMS 表面,复形流程如图 4 所示。

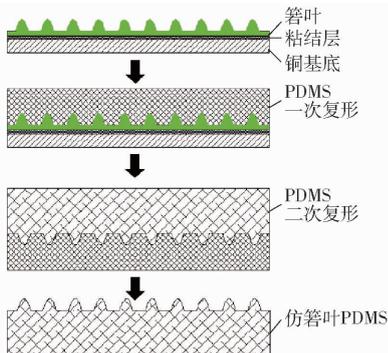


图4 仿箬叶表面 PDMS 二次复形流程图

Fig. 4 Flow chart of PDMS duplication method for indocalamus-leaf-like surface

2.3.2 电铸-注射成型

采用电铸与注射成型相结合的方式制备仿箬叶 PP 表面。以箬叶为母模板,真空镀膜喷金 240 s,金

层厚度约 30 nm ,使其具有导电层而作为电铸阴极,以金属镍板为电铸阳极。采用课题组自主研发的 V-30L 型运动阴极精密电铸成型装置^[17],实验电压 3 V ,电流 0.15 A ,通电时间 24 h ,电铸成型含有箬叶下表面反结构的镍模芯,模芯厚度约 3 mm 。手动脱模后酒精浸泡、超声波清洗去除模芯表面残余箬叶,线切割电铸镍模芯成 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 的矩形,用于注射成型。注射成型工艺参数为模具温度 90°C 、熔体温度 200°C 、注射速度 $18\text{ cm}^3/\text{s}$ 、保压压力 80 MPa 、保压时间 5 s 和冷却时间 30 s 。注射成型类箬叶结构聚丙烯(PP)表面制件复形流程如图 5 所示。

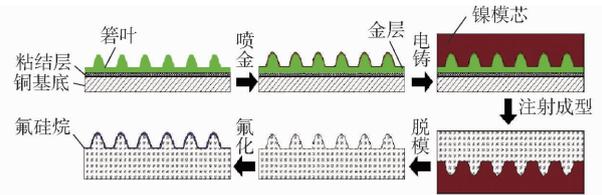


图5 仿箬叶表面电铸-注射成型复形流程图

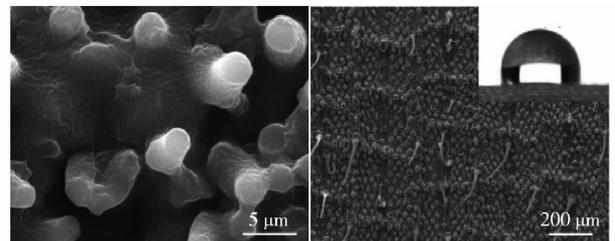
Fig. 5 Replication flow chart of injection molding combined with electroforming process for indocalamus-leaf-like surface

3 结果与讨论

箬叶下表面纳米尺度的片层结构和尺度不一的微乳突是其表面具有疏水性的主要原因,这些结构能否成功复制是决定复形表面疏水性能的关键。采用场发射扫描电镜检测上述 2 种模板法复制表面的微观形貌,借助接触角测量仪分析复形表面的润湿性能。

3.1 PDMS 二次复形表面形貌与润湿性能

PDMS 二次复形表面具有尺度较大的微乳突,如图 6 所示,乳突仅复制了底部的形状,顶部尖端形状缺失,且微乳突排列无序,部分结构被拉伸,纳米片层结构不明显。PDMS 平板的本征静态接触角约为 $103^\circ \pm 2^\circ$,实验取 6 个样品点的接触角测量算术平均值,测得类箬叶 PDMS 二次复形表面静态接触角为 $110^\circ \pm 2^\circ$,疏水性能较平板提高了 7° 左右。



(a) 放大10000倍SEM图

(b) 放大200倍SEM图

图6 PDMS 二次复形仿箬叶聚合物表面的 SEM

Fig. 6 SEM micrographs of indocalamus-leaf-like PDMS surface by duplication method

对于理想均质组成的固体表面,Wenzel 模型认

为液滴会完全浸润到粗糙表面的凹陷结构中,形成非复合态润湿接触,其方程为^[18]

$$\cos\theta_w = r\cos\theta_y \quad (1)$$

式中 θ_w ——Wenzel 模型的表观接触角

r ——固体表面的粗糙度(固-液实际接触面积与水平投影面积之比, $r > 1$)

θ_y ——固体表面的本征接触角

PDMS 二次复形表面仅成功获得大部分微米乳突的底部结构,复制的微结构数目和高度使得 r 接近于 1,从而使得二次复形表面的表观接触角 θ_w 相对于其本征接触角没有显著的增加。液滴进入微结构之间的间隙而形成了非复合态润湿接触,液滴陷落进入表面微结构之间难以滚动,甚至产生粘附效果。分析其原因有:①PDMS 直接浇注方法在复形过程中没有施加任何外力作用,从而不能实现纳米结构的完全充填,导致纳米结构形貌难以成功复形。②PDMS 二次复形后的手动脱模破坏了大量的微乳突结构,导致结构不规则变形和破坏。一次复形获得的 PDMS 凹模板表面静态接触角为 $124^\circ \pm 2^\circ$,表观接触角与其本征接触角相比具有明显增加,表明一次复形获得的凹孔结构使得 PDMS 表面获得了更大的疏水性。

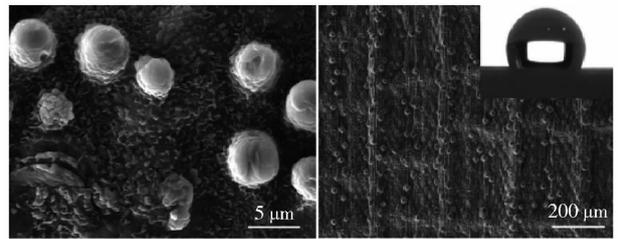
3.2 电铸-注射成型 PP 表面形貌与润湿性能

注射成型仿箬叶 PP 表面(图 7),不仅有大小不一的微乳突结构,还拥有纳米尺度的类片层结构,且表面结构排列接近箬叶本身形貌。但相对箬叶本身球锥状微乳突,注射成型后的 PP 表面微乳突顶端结构比较圆润,是由于微电铸过程中球锥状尖端位置离子较难沉积,故而形成圆弧状结构。PP 平板的本征静态接触角为 $63^\circ \pm 2^\circ$,实验中同样取 6 个样品点计算接触角的算术平均值,注射成型后仿箬叶 PP 表面的静态接触角为 $115^\circ \pm 2^\circ$,与 PP 本征接触角相对增加了 50° 以上,呈现出疏水性。在动态润湿性能测量时,水滴沿着仿箬叶 PP 表面纵向倾斜 40° 时仍然没有滚动,表明液滴既没有陷入微结构底部也没有坐落于微结构顶部,而是形成 Wenzel 和 Cassie 共存状态,此时液滴的表观接触角 θ_c 可由 Cassie - Baxter 方程来表征为^[19]

$$\cos\theta_c = r\phi_s\cos\theta_y + \phi_s - 1 \quad (2)$$

式中 ϕ_s ——水平投影面固-液接触面积分数

微纳复合结构的存在使得成型 PP 表面的表观接触角 θ_c 从其本征接触角小于 90° 增加到大于 90° ,从而使得成型 PP 表面的润湿性能由亲转疏。所以在亲水表面构建微纳分级结构可得到疏水表面,但此时液滴的接触状态处于 2 种状态共存模式,是一种亚稳态的 Cassie 状态,在滚动过程中容易被



(a) 放大 10000 倍 SEM 图

(b) 放大 200 倍 SEM 图

图 7 电铸-注射成型仿箬叶聚合物表面的 SEM 图

Fig. 7 SEM micrographs of indocalamus-leaf-like PP surface by injection molding

微结构困住而悬在表面,使得滚动角很大。电铸-注射成型 PP 仿箬叶表面具有较好的复制质量,其原因在于:电铸成型过程是离子的沉积,离子累积生长相对于 PDMS 浇筑能更好地复制箬叶表面的微纳复合结构;注射成型过程较高的注射压力和保压压力以及较高的成型温度,使得 PP 熔体能够有效充填进入微纳型腔。在成型 PP 表面涂覆低表面能的氟硅烷进一步修饰,测得其静态接触角可达到 $133^\circ \pm 2^\circ$,基本接近箬叶本身接触角,说明微纳结构复制与低表面能处理相结合的方法能够实现箬叶表面疏水性能的仿生再现。

然而上述 2 种模板法在保留箬叶各向动态性能上并不理想,分析原因首先是相对于单一微米结构,微纳复合结构能够使得表面具有较大接触角的同时产生较小的滚动角,显著改善表面的动态润湿性能^[20],实验中复制的纳米结构还不能促使表面实现较小的滚动角;其次箬叶自身动态性能的各向异性是多种因素共同促成的,表面分布的绒毛结构(图 8)以及生物蜡质对箬叶表面滚动性能具有很大的影响,而这些特征借助模板法并不能得到较好保留。



图 8 箬叶表面绒毛

Fig. 8 Tiny hairs on indocalamus leaf surface

3.3 注射成型模具温度影响

模具温度是对微/纳制件成型质量最为重要的工艺参数^[21],因而本文继续研究模具温度对仿箬叶注射成型 PP 表面成型质量的影响(图 9)。当模具温度低于 60°C 时,只能复制大的微乳突结构(图 9a)。随着模具温度的增加,成型表面形貌复制得越来越细腻(图 9b、9c),当模具温度为 80°C 时(图 9d),已成功实现仿箬叶表面大部分微纳复合结构的复制。

4 结论

(1) 采用 PDMS 二次复形方法成型的仿箬叶表面只复制了尺度较大的微乳突,纳米片层结构痕迹

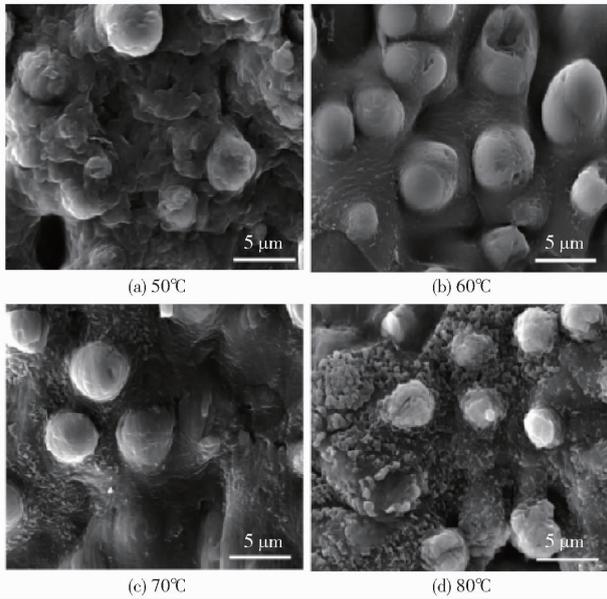


图9 不同模具温度下注射成型仿箬叶PP表面的SEM图
Fig.9 SEM micrographs of injection molded indocalamus-leaf-like PP surfaces with different mold temperatures

不明显,静态接触角比材料本征接触角仅增加了 7° 左右。

(2)采用电铸与注射成型相结合的方法能更好地实现仿箬叶表面微纳复合结构的复制,PP仿箬叶表面静态接触角比材料本征接触角可增加 50° 以上,进一步结合表面氟化处理,其静态接触角比材料本征接触角可增加 70° 左右。采用电铸与注射成型相结合的方法构筑仿植物叶表面的微纳粗糙结构,并在粗糙表面上修饰低表面能物质是一种有效可行的制备仿生聚合物表面的途径。

(3)箬叶表面的绒毛和生物蜡质进一步促成了液滴在其上的各向滚动性,然而液滴在模板法复形表面的接触状态使其难以滚动,2种模板法成型的仿生聚合物表面最终未能较好保留箬叶的动态润湿性能。

(4)注射成型过程中的模具温度是影响微纳结构复制质量的重要工艺参数,模具温度的增加可有效提高微纳复合结构充填的完整性。

参 考 文 献

- FENG L, LI S, LI Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002,14(24):1857-1860.
- BHUSHAN B, HER E K. Fabrication of superhydrophobic surfaces with high and low adhesion inspired from rose petal[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2010,26(11):8207-8217.
- BHUSHAN B, NOSONOVSKY M, JUNG Y C. Towards optimization of patterned superhydrophobic surfaces[J]. *Journal of the Royal Society Interface*, 2007,4(15):643-648.
- 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 surface [D]. Changchun: Jilin University, 2012. (in Chinese)
- OU J, HU W, WANG Y, et al. Construction and corrosion behaviors of a bilayer superhydrophobic film on copper substrate[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2013,45(3):698-704.
- GUO P, ZHAI S, XIAO Z, et al. One-step fabrication of highly stable, superhydrophobic composites from controllable and low-cost PMHS/TEOS sols for efficient oil cleanup[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2015,446:155-162.
- 任露泉,杨卓娟,韩志武. 生物非光滑耐磨表面仿生应用研究展望[J]. *农业机械学报*, 2005,36(7):144-147.
REN Luquan, YNAG Zhuojuan, HAN Zhiwu. Non-smooth wearable surfaces of living creatures and their bionic application[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2005,36(7):144-147. (in Chinese)
- BAI F, WU J, GONG G, et al. Biomimetic "Water Strider Leg" with highly refined nanogroove structure and remarkable water-repellent performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014,6(18):16237-16242.
- 杨周. 仿生超疏水功能表面的制备及其性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2012.
YANG Zhou. Preparation and properties of artificial bionic superhydrophobic functional surfaces[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2012. (in Chinese)
- 翁灿,周宏慧,王飞,等. 高聚合物超疏水表面制备技术研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2014(6):122-125.
WENG Can, ZHOU Honghui, WANG Fei, et al. Research progress in preparation technologies for polymer superhydrophobic surfaces[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014(6):122-125. (in Chinese)
- BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997,202(1):1-8.
- 任露泉,周宏慧,周长海,等. 典型植物非光滑疏水表面的理想模型[J]. *吉林大学学报:工学版*, 2006,36(增刊2):97-102.
REN Luquan, WANG Shujie, ZHOU Changhai, et al. Ideal models of the non-smooth hydrophobic surface of typical plants[J]. *Journal of Jilin University: Engineering and Technology Edition*, 2006,36(Supp.2):97-102. (in Chinese)
- LI X M, REINHOUDT D, CREGO-CALAMA M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces[J]. *ChemInform*, 2007,38(44):1350-1368.
- WANG S, JIANG L. Definition of superhydrophobic states[J]. *Advanced Materials*, 2007,19(21):3423-3424.
- WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1936,28(8):988-994.
- CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944,40:546-551.
- JIANG B Y, ZHOU M Y, WENG C, et al. Fabrication of nanopillar arrays by combining electroforming and injection molding[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2016,86(5):1319-1328.
- KIM D, KIM Y, HWANG S, et al. Experimental and theoretical evaluation of wettability on micro/nano hierarchically engineered surfaces based on robust micro-post-arrayed and highly ordered nano-rippled-structures[J]. *Applied Surface Science*, 2011,257(21):8985-8992.
- PATANKAR N A. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces[J]. *Langmuir*, 2004,20(17):7097-7102.
- 江雷,冯琳. 仿生智能纳米界面材料[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- GRIFFITHS C A, TOSELLO G, DIMOV S S, et al. Characterisation of demoulding parameters in micro-injection moulding[J]. *Microsystem Technologies*, 2015,21(8):1677-1690.