

文章编号:1005-0523(2009)06-0083-04

增强 PDMS 在仿生超疏水材料制备中的应用

赵永刚, 杨小敏, 钟铎均, 刘建平

(华东交通大学 基础科学学院, 江西 南昌 330013)

摘要:研究了高岭土增强的聚二甲基硅氧烷(PDMS)在仿生超疏水材料制备中的应用。以增强 PDMS 为软模板,通过软刻蚀中的微模塑方法复制了荷叶表面的微-纳复合结构信息,进一步通过热模塑制备出具有与荷叶表面相同信息的高密度聚乙烯(HDPE)超疏水表面,其接触角高达 156° 。还讨论了高岭土掺杂量对 PDMS 的力学性能、溶胀性能的影响,为此法在其它高聚物表面的实际应用提供了实验依据。

关键词:聚二甲基硅氧烷;高岭土;荷叶;超疏水

中图分类号:0634.4

文献标识码:A

浸润性是固体表面的一个重要特性,而超疏水性一般指与水的接触角在 150° 以上。在自然界中,以荷叶为代表的植物叶片表面的超疏水现象引起了人们广泛的关注,研究发现,这类植物叶片表面具有的微米结构和纳米结构相结合的阶层结构是引起超疏水的根本原因^[1]。从此,研究人员开始制备或制造与荷叶表面具有相同或类似的微观结构的超疏水表面^[2-4]。其中,软刻蚀技术在微观结构复制领域有着良好的理论与应用基础,但研究也发现,作为软刻蚀技术核心的 PDMS 软模板转移微结构过程中表面会发生坍塌,使得转移效率大大降低^[5-7]。本文通过在 PDMS 中掺杂高岭土对其进行改性,试图增强其力学性能,并用增强 PDMS 为软模板,以接触角为判别标准,通过系列试验找到复制效率最高的制备条件,为其在仿生超疏水材料制备中的应用提供实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

新鲜荷叶(采摘自学校附近湖泊中);聚二甲基硅氧烷 PDMS(Sylgard 184,由主剂 A 与固化剂 B 两组分构成,美国 Dow Corning 公司);高岭土(化学纯,平均粒度 $5\ \mu\text{m}$,天津大茂化学试剂厂);甲苯和丙酮(分析纯,上海化学试剂公司);高密度聚乙烯 HDPE(M600L,印度 Haldia 石油公司)。

数控超声波仪(KQ-50DB 型,昆山市超声仪器有限公司);电加热台(DB-3 型,常州国华电器有限公司);微机控制电子万能试验机(CMT4104 型,深圳市新三思材料测有限公司);静滴接触角测量仪(JC2000C 型,上海中晨数字技术设备有限公司)。

1.2 实验过程

1.2.1 增强 PDMS 的制备

称取适量高岭土加入到一定量的 PDMS 主剂 A 中,用玻璃棒充分搅拌,使两者混合均匀,然后按 1:10 的质量比加入固化剂 B,再次充分搅拌。将预聚物混合物放入超声波仪进行振荡除去气泡,然后在不同的温度下进行固化得到增强 PDMS。

1.2.2 增强 PDMS 的力学性能试验

用小刀将增强 PDMS 切割成 $15\ \text{cm} \times 5\ \text{cm}$ 左右的长条状,在微机控制电子万能试验机进行拉伸试验。试验条件:传感器 10 kN,拉伸速率: $1\ \text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。用计算机处理得到增强 PDMS 的杨氏模量。

收稿日期:2009-09-21

基金项目:江西省教育厅科技项目(GJJ09511)

作者简介:赵永刚(1982-),男,广西贵港人,硕士生,研究方向为功能高分子材料。

1.2.3 增强 PDMS 的溶胀性能试验

切割少量不同掺杂比的增强 PDMS,称量后分别放入甲苯和丙酮中,隔 30 min、60 min、90 min、120 min、150 min 时取出,迅速拭干表面上的溶剂后再次称重,计算 PDMS 在不同溶剂中的溶胀性能。

1.2.4 热模塑法制备聚乙烯超疏水表面。

将除掉气泡的掺杂 PDMS 预聚物浇注到无伤无疤新鲜荷叶表面,在一定的温度下固化,小心将 PDMS 剥离,得到复制有荷叶表面微结构信息的 PDMS 软模板,此模板表面的结构与荷叶表面的结构成阴阳关系。

取一块干净的玻璃片放在热台上,升温到 150 ℃左右。将少许洗净的 HDPE 颗粒放在玻璃片上,用玻璃棒碾压 HDPE 使之变软变平。然后将增强的 PDMS 带有图形的一面轻轻压在变软的 HDPE 表面,小心排除两者间的气泡,保温 15 min 后关闭热台自然降温至室温,剥离弹性印章得到图形化的 HDPE,用接触角测量仪测试 HDPE 表面的接触角。

2 结果与讨论

2.1 高岭土对 PDMS 力学性能的增强结果

包括微模塑、微接触印刷、转移微模塑在内的软刻蚀技术在微纳米的制造过程中显示了独特的低成本、高效率的优点,而这些优点的获得要强烈依赖于软模板 PDMS 的高弹性。随着微结构复制精度的不断提高,PDMS 表面微图形出现坍塌、粘连的现象。Hsia^[5]等人认为,PDMS 在转移微结构过程中出现的坍塌主要是由于界面粘连引起的,Hui^[6]则深入研究了 PDMS 弹性印章在实验过程中出现的柱体扭曲、顶部坍塌、柱体粘连倒塌等现象,综合分析了引起坍塌的各种因素,并且建立起了材料杨氏模量与坍塌之间关系的数学模型。章国明^[7]用此公式比较了几种常见的高分子材料的坍塌最大值,其中未改性 PDMS 能够复制的最大微图形的高度在 100 nm 左右。荷叶表面的超疏水性能是由 5~9 μm 的微米结构和 50~70 nm 的纳米结构相复合形成的,可以看出,未改性 PDMS 无法胜任荷叶表面微结构信息的准确复制。

本文向 PDMS 预聚物中加入高岭土,使其与聚合物之间形成复合结构,从而增强 PDMS 的杨氏模量,通过拉伸试验得出不同掺杂比的 PDMS 模量,如图 1 所示。从图可以看出,随着高岭土掺杂量的增加,PDMS 的模量也随之增大,但增加幅度不大,当掺杂量超过 10% 时,得到的 PDMS 完全不透明,且固化速率太快,不易操作。当固化温度由 25 ℃升高到 75 ℃时,相同的掺杂量获得的 PDMS 模量却有大幅度提高。这是由于温度升高,预聚物的固化速率加快,同时高岭土与聚合物的复合也会加速,从而获得了高模量 PDMS 材料。可以预见,随着固化温度的升高,模量会进一步加大,但试验中发现,温度超过 75 ℃后,荷叶会萎缩变色起皱,无法用 PDMS 正确复制出其表面的微纳复合结构,所以最终选取 75 ℃作为固化温度。

2.2 掺杂 PDMS 在甲苯和丙酮中的溶胀性能

软刻蚀技术中的优点之一是其软模板可以重复使用多次不变形,从而节约了成本。在操作过程中,为了保证软模板带有图形一面的清静,使用前经常会用有机溶剂擦拭一下,虽然 PDMS 耐有机溶剂的能力较好,但由于其表面带有微米-纳米级的复合结构,溶剂的影响应当不能忽略。软刻蚀中经常用到的溶剂是甲苯和丙酮,通过测定高岭土添加量对 PDMS 对甲苯和丙酮的溶胀能力的影响找到最佳掺杂比和最佳溶剂接触处理时间。结果如图 2 所示,随着高岭土含量的增加,改性 PDMS 耐溶剂能力逐渐增强,在相同的掺杂比下,随着与溶剂接触时间的延长,其吸收溶剂性能逐渐变弱。这是由于高岭土掺杂到聚合物中是在一定程度上减弱

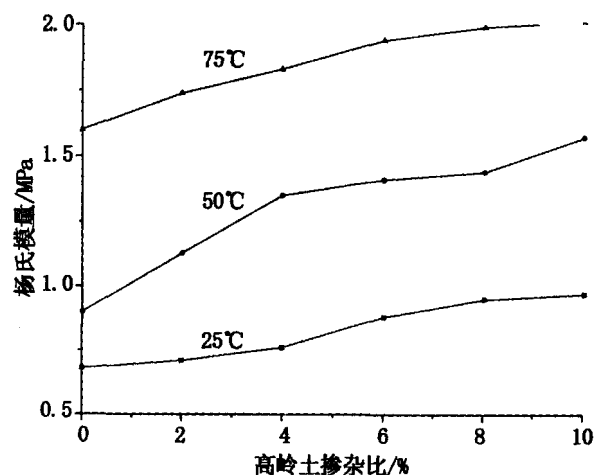


图1 高岭土掺杂比及固化温度对 PDMS 力学性能的影响

高分子链的无规线团结构,使其部分拉直,溶剂进入的量也就会适当减少。从图2中可以看出,PDMS耐甲苯的能力较差,即掺杂量对其在甲苯中的溶胀影响大,在最大掺杂比10%的情况下,150 min后其吸收甲苯率为64%,在后续试验过程中,我们就采用丙酮为主要溶剂。

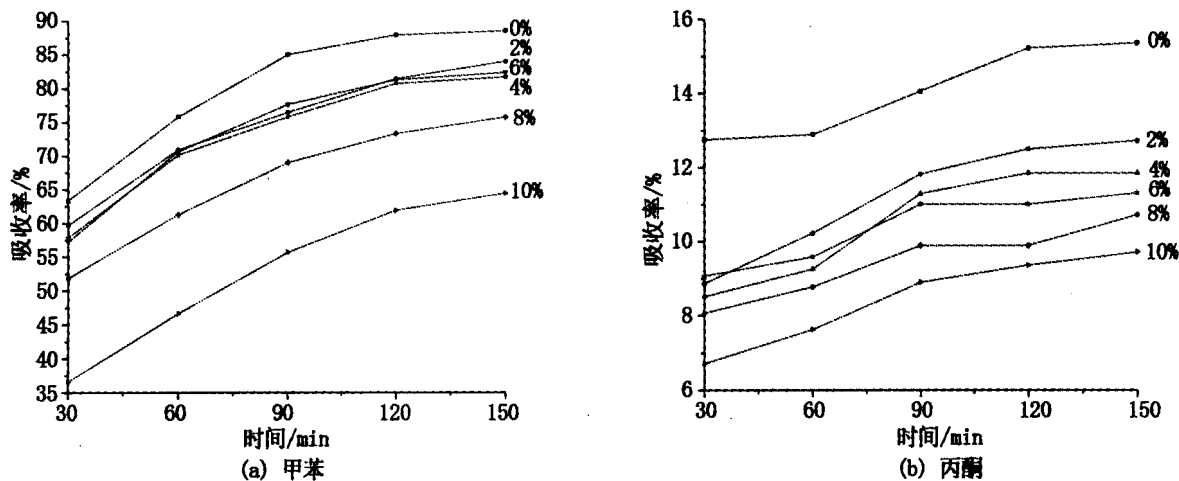


图2 高岭土掺杂量对PDMS溶胀的影响

2.3 增强PDMS制备HDPE超疏水表面

在75℃的固化温度下,用不同高岭土掺杂比的PDMS软模板复制得到的HDPE表面,接触角测定结果见图3所示,可以看出,未改性的PDMS复制得到的HDPE接触角为128°,表明该表面只有弱的疏水性,随着掺杂比的增大,HDPE的接触角也逐渐增大,当掺杂比达到10%时,HDPE的接触角达到156°,表明此时该表面已经是超疏水表面,其接触角非常接近荷叶表面的接触角160°,并且在试验过程中发现,水滴很难从接触角测量仪的进样器泵口吸附到HDPE表面,只有轻轻拍打进样器使水滴滴落才可以测量,表明HDPE具有很好的超疏水效果。在掺杂量达到10%时,PDMS软模板的力学模量达到最大值,能够很好的复制出荷叶表面微米和纳米结构相结合的阶层结构;在热模塑前的丙酮棉球擦拭过程也不会对其产生巨大的溶胀作用,保证了微结构信息的完整。10%的掺杂比也保证了模塑时在软模板表面施加外力不会对微结构产生明显的破坏作用,使其能够很好的进入HDPE的熔体中,从而可以得到超疏水表面。

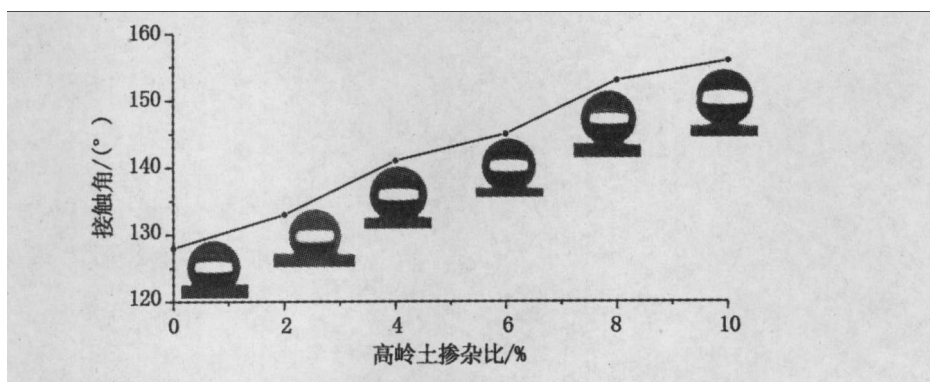


图3 不同高岭土掺杂比的PDMS制得的HDPE的接触角

3 结论

综上所述,通过在PDMS中掺杂适量高岭土后可以明显改善其力学性能和耐溶剂性能,最佳掺杂比为10%,在75℃时固化得到的PDMS可以很好的复制出荷叶表面的微米-纳米复合结构,通过热模塑,制备出了具有超疏水性能的HDPE表面。同时,此法还能够进一步用于其它高分子材料超疏水表面的制造。

参考文献:

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred Lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1 - 8.
- [2] 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): 1 258 - 1 264.
- [3] 郭志光, 刘维民. 仿生超疏水表面的研究进展[J]. *化学进展*, 2006, 18(6): 721 - 726.
- [4] 刘 斌, 傅叶勋, 阮维青, 等. 利用软模板和紫外光固化技术制备超疏水表面[J]. *高分子学报*, 2008(2): 154 - 160.
- [5] Hsia K J, Huang Y, Zhou W, *et al.* Collapse of stamps for soft lithography due to interfacial adhesion[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(15): 154 106.
- [6] Hui C Y, J agota A, Lin Y Y, *et al.* Constraints on microcontact printing imposed by stamp deformation[J]. *Langmuir*, 2002, 18: 1 394 - 1 407.
- [7] 章国明. 纳米压印技术以其仿生结构的制备[D]. 北京: 首都师范大学, 2006.

Application of the Enhanced PDMS in the Preparation of Biomimetic Superhydrophobic Materials

ZHAO Yong-gang, YANG Xiao-min, ZHONG Hua-jun, LIU Jian-ping

(School of Basic Sciences, East China Jiaotong University, Nanchang 33013, China)

Abstract: Application of the kaolin enhanced polydimethylsiloxane (PDMS) in the preparation of biomimetic superhydrophobic materials is studied in this paper. Using the enhanced PDMS as a soft stamp, the micro-nano composite structure information on lotus leaf is copied to its surface by micromolding method, and then the copied information is further transferred to the high density polyethylene (HDPE) surface by hot embossing micromolding. The contact angle of the HDPE is up to 156°. The doping amount of kaolin on the mechanical and swelling properties of the PDMS is also discussed. The method provides experimental evidences in the superhydrophobic application on other polymer surfaces.

Key words: Polydimethylsiloxane; Kaolin; Lotus leaf; Superhydrophobic

(责任编辑:刘棉玲 吴泽九)