

# 相分离法制备超疏水聚丙烯的研究

罗荣,徐军,郭宝华

(清华大学化工系,北京100084)

**摘要:**利用聚合物/(溶剂-非溶剂)的相分离过程制备出了具有超疏水性能的聚丙烯(PP)薄膜,其与水的接触角可高达 $160^\circ \pm 2^\circ$ 。通过改变聚丙烯浓度、预处理温度以及加入弹性体,获得了伞状、圆盘夹心状及多孔粗糙小球状等不同的微观形貌,不同的微观结构分别对应了不同的疏水效果。探讨了体系相分离过程的机理及其和微观结构的关系,结果为不同的微观结构其实是由相分离过程中液/液相分离(聚合物富相/聚合物贫相)与固/液相分离(结晶)2个分离机理的相互竞争导致的。

**关键词:**超疏水;聚丙烯;非溶剂;相分离

中图分类号:TQ325.14

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)08-0052-04

## Study on preparation of super-hydrophobic polypropylene via phase separation

LUO Rong, XU Jun, GUO Bao-hua

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** A super-hydrophobic polypropylene(PP) film with a contact angle up to  $160^\circ \pm 2^\circ$  is prepared via the phase separation of polymer/good-solvent/non-solvent. Different kinds of morphologies and hydrophobic properties of the film can be obtained by varying the initial concentration of PP, processing temperature or incorporation of an immiscible polymer elastomer. The mechanism of phase separation is also discussed, which reveals that the different micro-structures are caused by the competition between liquid/liquid phase separation (polymer-rich phase/polymer-poor phase) and solid/liquid (crystallization) phase separation.

**Key words:** super-hydrophobic; polypropylene; non-solvent; phase separation

超疏水性主要受固体表面的化学组成(表面自由能)和微观结构2个因素的影响<sup>[1]</sup>,目前制备超疏水表面的方法有异相成核法、模板法、刻蚀法、电化学法、自组装法、溶胶-凝胶法、相分离法等<sup>[2-4]</sup>。研究者对操作简单的相分离法方面做了很多研究<sup>[5-11]</sup>,但是其相分离发生的机理与微观结构的调控还需进一步探索。笔者借鉴 Erbil 等<sup>[6]</sup>采用的聚合物/(溶剂-非溶剂)的相分离方法,同样以聚丙烯为原料,制备出了与水的接触角为 $160^\circ \pm 2^\circ$ 的超疏水表面,同时发现了之前尚未报道过的微观新结构,并进一步对超疏水聚丙烯薄膜的相分离过程及其对微观形貌的影响进行了讨论。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与仪器

等规聚丙烯(iPP),S1003,中国石化集团公司;对二甲苯,分析纯;丁酮(MEK),化学纯;乙烯-辛烯共聚物(POE):2300,陶氏化学。承德实验机厂JY-82接触角测定仪;日本电子JSM7401场发射扫描电子显微镜。

### 1.2 聚合物薄膜的制备

在锥形瓶中加入聚合物、对二甲苯(和丁酮),然后放入 $130^\circ\text{C}$ 的油浴中磁力搅拌直至形成均相溶液,按如下方法分别制备不同的样品:①将溶液倒在培养皿中于室温下干燥成膜;②滴几滴该溶液在玻璃片上,在指定温度下保持一段时间,然后转移至室温自然挥发成膜。将成膜后的样品在真空烘箱干燥24 h后即可进行扫描电子显微镜(SEM)及接触角(CA)等测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形态

如图1(a)所示,PP挤出平膜与水的接触角只有 $101^\circ \pm 1^\circ$ ,利用单一溶剂对二甲苯的相分离方法制备的薄膜表面,其接触角达到 $132^\circ \pm 6^\circ$ ,但仍不能称之为超疏水表面,直至丁酮的加入使PP膜与水的接触角提高到了 $160^\circ \pm 2^\circ$ ,并且水珠极易从该膜上滚落下来,不留下水痕。

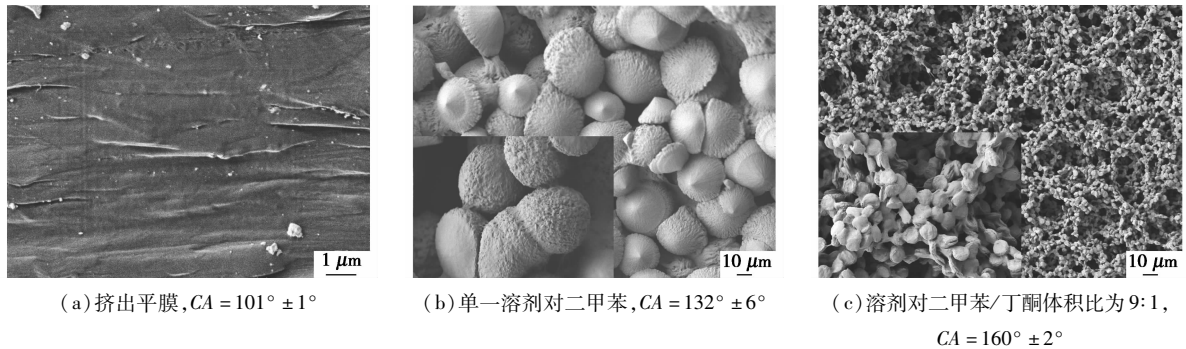
溶剂-非溶剂的引入使PP膜的表面形貌发生了很大变化,并出现了文献中尚未报道过的新微观结构:图1(b)中尺寸为 $25 \sim 50 \mu\text{m}$ 的伞状结构;

收稿日期:2010-05-28

作者简介:罗荣(1985-),女,硕士生;郭宝华(1963-),男,教授,主要从事高分子材料基础问题和应用研究,通讯联系人,bhguo@mail.tsinghua.edu.cn。

图1(c)中直径为3~4 μm的圆盘状夹心结构。示差扫描量热(DSC)测试结果表明这些结构是结晶的聚丙烯。为了进一步研究聚丙烯成膜中的相分离过

程,同时研究了预处理温度、聚丙烯的初始浓度及乙烯-辛烯共聚物(POE)的加入对聚丙烯膜表面结构及疏水性能的影响。



(a) 挤出平膜, CA = 101° ± 1°

(b) 单一溶剂对二甲苯, CA = 132° ± 6°

(c) 溶剂对二甲苯/丁酮体积比为 9:1, CA = 160° ± 2°

(b)、(c)中PP的浓度均为35 mg/mL,且溶液在培养皿中于室温下干燥成膜

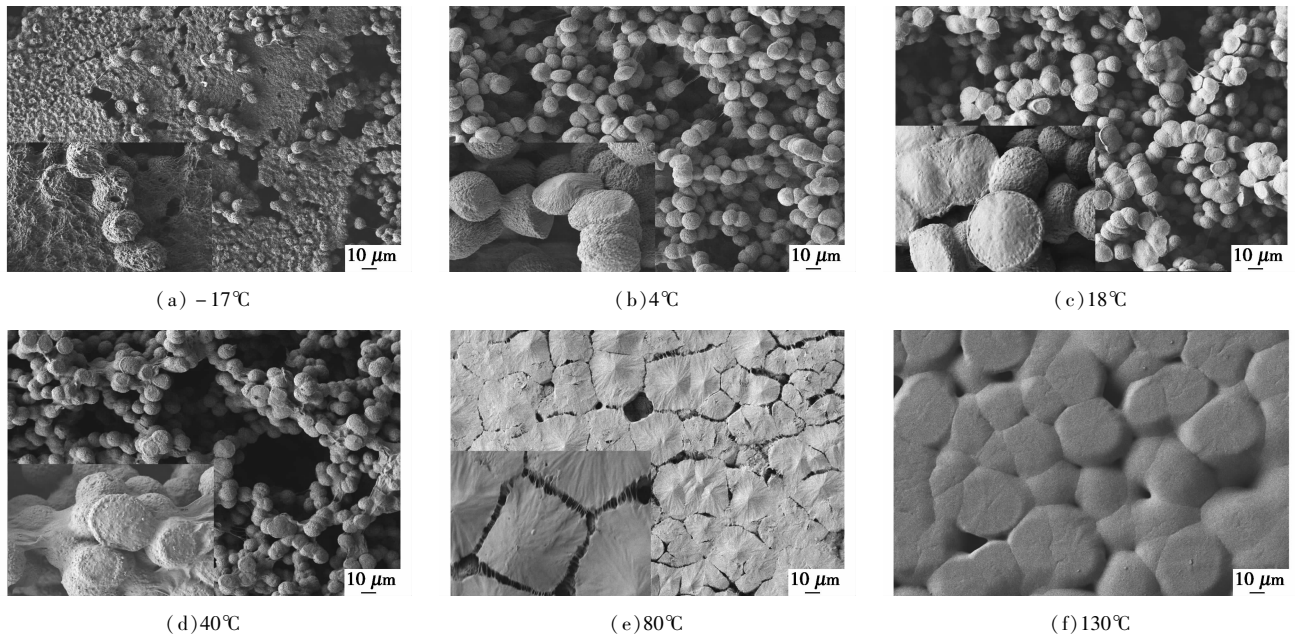
图1 PP膜表面的形貌

2.2 处理温度的影响

配制浓度为35 mg/mL的PP混合溶液(对二甲苯/丁酮体积比9:1),在指定温度下(预处理温度)

保持一段时间后转移至室温下挥发成膜,处理温度对PP膜表面形貌的影响如图2所示。

预处理温度为-17℃时,深度淬冷导致液/液相



(a) -17℃

(b) 4℃

(c) 18℃

(d) 40℃

(e) 80℃

(f) 130℃

图2 预处理温度对PP膜表面形貌的影响

分离(即聚合物富相/聚合物贫相两相结构),转移至室温后,随着溶剂和非溶剂的挥发,形成带孔的粗糙小球。当处理温度升高时,PP发生结晶而从溶液中析出(固/液相分离),结晶部分与溶液之间的界面为光滑界面;同时聚合物富相/聚合物贫相及聚合物富相中聚合物/液体的相分离过程仍在进行,该过程导致粗糙多孔界面的产生。这2个不同的相分离机理会相互竞争,导致最终形成2种形貌,即粗糙小球(液/液相分离占优)和光滑、粗糙表面共存的小球(固/液和液/液相分离速度相近)。当处理温度

达130℃时,液体的挥发速度快,以结晶(固/液相分离)为主,且PP结晶的成核密度低,导致膜表面形成光滑的结晶形貌。

2.3 聚丙烯初始浓度的影响

在对二甲苯/丁酮体积比为9:1、室温处理时聚丙烯质量浓度在15~40 mg/mL内对聚丙烯膜疏水性能的影响并不大,CA在145°~149°之间,但是从图3的电镜照片中发现了一些有趣形貌,例如图3(b)中的多孔粗糙小球,(d)中箭头1所指的典型柱状晶结构和箭头2所指的伞状晶体,中间的

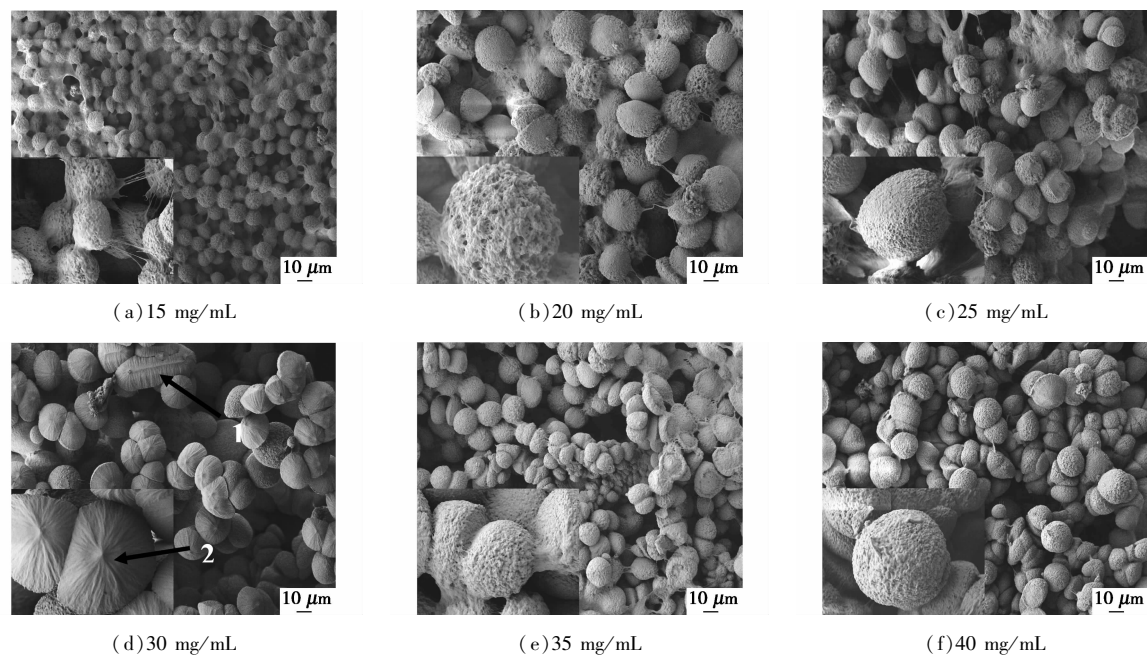
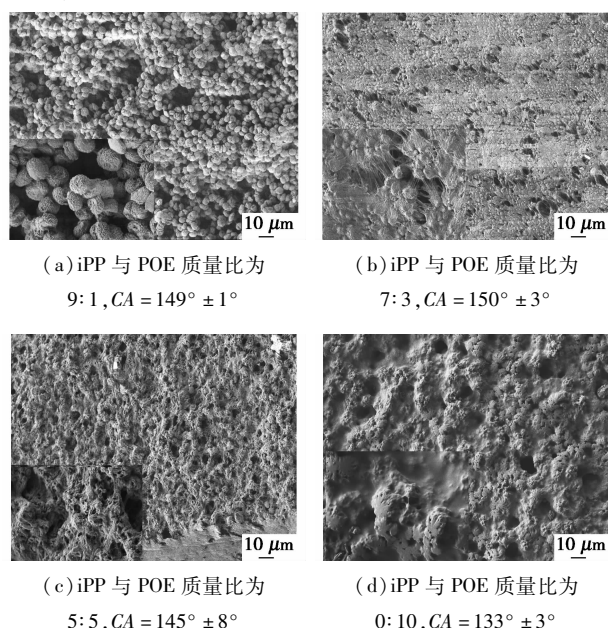


图 3 PP 质量浓度对膜表面形貌的影响

突起为其成核点。随着聚合物浓度增加,溶液的过饱和度变大,聚合物更易发生结晶,这导致光滑、粗糙表面共存的小球逐渐增多。

#### 2.4 POE 的影响

对二甲苯/丁酮体积比为 9:1,聚合物的初始质量浓度为 35 mg/mL,改变非结晶聚合物 POE 与 iPP 的配比,POE 对膜表面形貌及疏水性能的影响如图 4 所示。随着 POE 加入比例的变大,膜的表面先变平,随后出现与单一 POE 类似的不规则起伏。



(a) iPP 与 POE 质量比为 9:1, CA = 149° ± 1°

(b) iPP 与 POE 质量比为 7:3, CA = 150° ± 3°

(c) iPP 与 POE 质量比为 5:1, CA = 145° ± 8°

(d) iPP 与 POE 质量比为 1:10, CA = 133° ± 3°

图 4 iPP 与 POE 的质量比对膜表面形貌及疏水性能的影响

在此过程中,接触角出现一个先增加后减小的变化趋势,滚动角则由 29° 增加到 90°,直至完全黏在 POE 膜上,即使翻转 180° 也不掉下来。POE 的少量加入(iPP/POE 质量比 9:1)降低了表面的高低起伏,疏水性能相应提高;POE 加入较多时(iPP/POE 质量比 7:3 及以下),表面微观结构的尺度变大,水滴与膜表面的接触面积增加,所以表现为膜与水的接触角较大,但对水滴的黏滞性也变大。

综合预处理温度、聚丙烯初始浓度及加入 POE 对聚丙烯膜表面形貌及性能的影响,可推测该聚合物/(溶剂-非溶剂)体系的相分离过程,如图 5 所示。

在聚合物均相溶液中,当温度降低或者聚合物浓度增加时,体系会发生相分离,聚合物从非溶剂中析出。当处理温度很高(如 130℃)时,液体的快挥发和 PP 结晶的低成核密度,导致膜表面形成光滑的结晶形貌,如图 5(a)中所示。

随着处理温度的降低,体系逐渐发生聚合物富相/聚合物贫相的液/液相分离。在聚合物贫相中,溶剂挥发完成后即形成纤维状形貌,如图 5(b)中所示。在聚合物富相中,其形成了一个微球区域,聚合物/液体之间的相分离过程有 3 种情况存在:①当处理温度很低(如 -17℃)或者聚合物质量浓度很低(如 15 mg/mL 及以下)时,体系相分离以液/液相分离为主,最终形成带孔的粗糙小球,如图 5(c)所示;②当处理温度较高、聚合物浓度较高时,聚合物

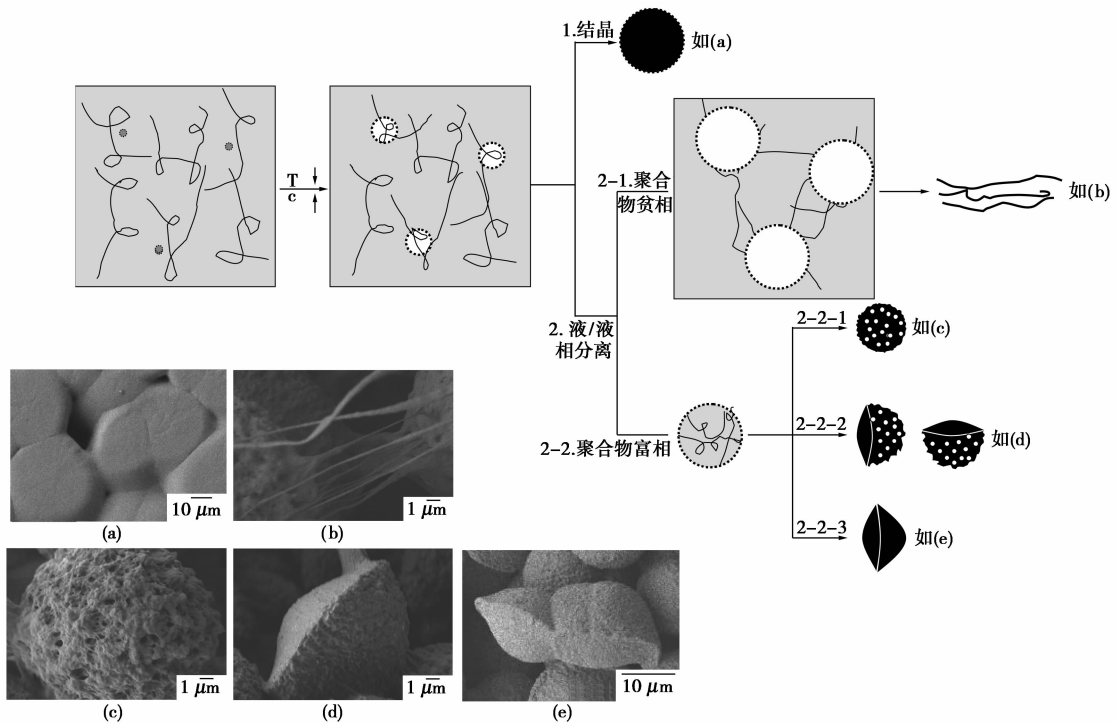


图5 聚合物/(溶剂-非溶剂)体系中相分离过程的示意图及对应的微观形貌

容易在两相界面上结晶成核,形成光滑表面,同时聚合物/液体相分离也随着溶剂的挥发不断进行,2个过程的共同作用使得PP膜上存在光滑与粗糙表面共存的小球,如图5(d)所示;③当聚合物质量浓度很高(40 mg/mL及以上)时,其倾向于发生结晶,形成如图5(e)中所示的形貌。

由混合溶剂的溶度参数公式<sup>[12]</sup>可知,非溶剂(丁酮)加入后,改变了混合溶剂的溶度参数,降低了聚丙烯在溶剂中的溶解度,导致聚丙烯在更高的温度(或者更低的浓度下)就会从溶液中析出,从而形成了如图1(c)中所示的尺寸更小、数量增多的圆盘状夹心结构。推测该结构是由于在球状的聚合物富相和连续的聚合物贫相界面处先析出聚合物,为壳状结构,随着溶剂的进一步挥发,产生的毛细管力时壳层被压扁,最终形成特殊的夹心结构。

### 3 结语

以聚丙烯为原料,通过聚合物/(溶剂-非溶剂)的相分离方法制备出了与水的接触角达 $160^\circ \pm 2^\circ$ 的超疏水薄膜。此相分离过程受聚合物浓度及预处理温度的影响很大,改变这2个参数可以得到不同的表面形貌和疏水性能。在该相分离过程中,非溶剂(丁酮)的存在改变了混合溶剂的溶解度参数,从而获得了不同的表面形貌——圆盘状夹心结构。此

外,这一聚合物/(溶剂-非溶剂)的相分离方法还可应用于其他可结晶聚合物,能够有效地调控材料的微观结构。这为超疏水和高孔隙率聚合物表面的制备提供了一种简便的方法。

### 参考文献

- [1] Sun Taolei, Feng Lin, Gao Xuefeng, *et al.* Bioinspired surfaces with special wettability [J]. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 644 - 652.
- [2] 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: 142 - 177.
- [3] Zhang Jilin, Li Jian, Han Yanchun. Superhydrophobic PTFE surfaces by extension [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 1105 - 1108.
- [4] Fang Hao, Wu Wenzhuo, Song Jinhui, *et al.* Controlled growth of aligned polymer nanowires [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113 (38): 16571 - 16574.
- [5] Nakajima A, Fujishima A, Hashimoto K, *et al.* Preparation of transparent superhydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminum acetylacetonate [J]. *Adv Mater*, 1999, 11 (16): 1365 - 1368.
- [6] Erbil Y H, Demirel A L, Avci Y, *et al.* Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface [J]. *Science*, 2003, 299: 1377 - 1380.
- [7] Lu Xiaoying, Zhang Changchun, Han Yanchun. Low-density polyethylene superhydrophobic surface by control of its crystallization behavior [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 1606 - 1610.

(下转第57页)

### 1.3 MDI/ATTP 的表征

采用 Nicolet Avatar 360 FT-IR 型红外光谱仪进行红外表征,溴化钾压片,在  $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$  范围内摄谱;采用岛津公司 XRD6000 进行 X 射线衍射分析,  $\text{CuK}_\alpha$  辐射。采用 WCT-2C 差热分析仪测定分解温度,升温速度为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用 JEM-1200 EX 透射电镜,对样品进行表面形貌的观察,分辨率  $0.14\ \text{nm}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应时间对反应程度的影响

MDI 改性 ATTP 的反应程度如图 1 所示,MDI 与 ATTP 反应程度随时间的增加先显著增大后趋于稳定。在反应开始时 MDI 的 2 个—NCO 相互作用,产生诱导效应,使—NCO 反应活性加大,易与—OH 反应,但当其中一个—NCO 反应生成氨基甲酸酯后,该酯对另一个—NCO 有位阻作用使未反应的—NCO 反应活性下降,同时随着时间的延长,体系中的未反应的—NCO 基团浓度也逐渐减少,所以 TDI 的反应程度随时间延长而逐渐下降。通过对反应程度曲线拟合发现,MDI 接枝 ATTP 的反应程度和时间的关系符合方程:  $p = 0.6148 + 73.42(1 - e^{-t/29.6465})$ 。

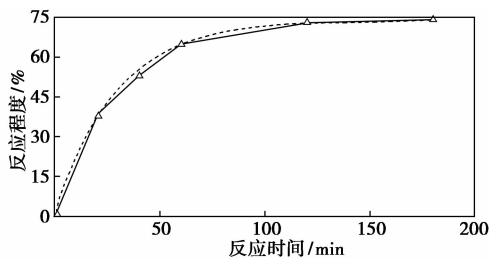
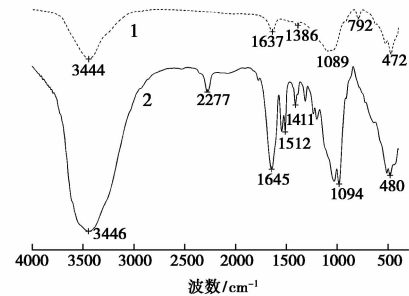


图 1 反应时间对反应程度的影响

### 2.2 MDI/ATTP 的 IR 分析

MDI/ATTP 与活化 ATTP 的 FT-IR 谱图如图 2 所示。MDI/ATTP 除了在  $3\ 446\ \text{cm}^{-1}$  附近存在—OH 的伸缩振动吸收峰和在  $1\ 645$ 、 $1\ 094.7\ \text{cm}^{-1}$  附近存在凹凸棒石的特征吸收外,还在  $1\ 645.0\ \text{cm}^{-1}$  处出现了氨基甲酸酯的吸收,在  $1\ 512$ 、 $1\ 411$

$\text{cm}^{-1}$  处出现苯环吸收,尤其是在  $2\ 277\ \text{cm}^{-1}$  处出现—NCO 的特征吸收峰(与 MDI 在  $2\ 281.4\ \text{cm}^{-1}$  处出现—NCO 的特征峰相符<sup>[7-8]</sup>),这表明 MDI 结合到了凹凸棒石的结构中。

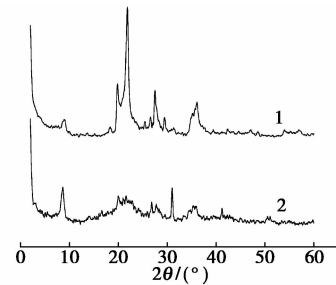


1—活化凹凸棒石;2—MDI/ATTP

图 2 活化凹凸棒石与 MDI/ATTP 的 FT-IR

### 2.3 MDI/ATTP 的 XRD 分析

MDI/ATTP 与活化 ATTP 的 XRD 谱如图 3 所示。比较改性前后的 XRD 谱可以看出,采用 MDI 对凹凸棒石进行改性处理后,MDI/ATTP 的 XRD 衍射峰位置并没有发生变化,仅仅是在峰强度上有些增强和减弱,这说明 MDI 对凹凸棒石改性,并没有对凹凸棒石的晶体结构产生显著的影响。



1—活化凹凸棒石;2—MDI/ATTP

图 3 活化凹凸棒石与 MDI 改性凹凸棒石的 XRD

### 2.4 MDI/ATTP 的 TG 分析

MDI/ATTP 与活化 ATTP 的 TG 谱如图 4 所示。活化 ATTP 与 MDI/ATTP 均存在 4 个质量损失区间:  $50 \sim 100^\circ\text{C}$  活化 ATTP 质量损失率为  $3.9\%$ , MDI/ATTP 质量损失率为  $2.8\%$ ,主要是由其表面吸附水蒸发所致,这也说明 MDI/ATTP 经改性后疏水

(上接第 55 页)

- [8] Zhao Ning, Xie Qiongdan, Weng Lihui, *et al.* Superhydrophobic surface from vapor-induced phase separation of copolymer micellar solution[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 8996-8999.
- [9] Zhao Ning, Xie Qiongdan, Kuang Xun, *et al.* A novel ultra-hydrophobic surface: Statically non-wetting but dynamically non-sliding[J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 2739-2745.
- [10] Tan Shuaixia, Xie Qiongdan, Lu Xiaoying, *et al.* One step prepara-

tion of superhydrophobic polymeric surface with polystyrene under ambient atmosphere[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 322: 1-5.

- [11] Yabu H, Shimomura M. Single-step fabrication of transparent superhydrophobic porous polymer films[J]. *Chem Mater*, 2005, 17: 5231-5234.
- [12] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000: 114-120. ■