

# 基于模板热压法制备超疏水柱状结构表面

丁云飞<sup>1,2</sup>, 伍彬<sup>1</sup>, 吴会军<sup>1,2</sup>

(1. 广州大学土木工程学院, 广东 广州 510006;

2. 广州大学广东省建筑节能与应用技术重点实验室, 广东 广州 510006)

**摘要:**超疏水表面材料在生产生活中具有重要的应用价值,其制备的关键在于构建合适的表面微结构。以多孔阳极氧化铝为模板,高密度聚乙烯为压印热塑材料,进行常压工况下的热压印,制备出三维柱状结构表面,表面形貌规整有序,通过调节模板结构参数实现对柱状结构尺寸的精确调控。测试结果显示,制备的不同微结构尺寸的柱状结构表面接触角均在150°以上,具有优异的超疏水性能。

**关键词:**模板热压法;多孔阳极氧化铝;柱状结构;接触角

**中图分类号:**TB69;TK121

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2014)11-0065-04

## Preparation of super-hydrophobic cylindrical micro-structure surface based on template hot-pressing method

DING Yun-fei<sup>1,2</sup>, WU Bin<sup>1</sup>, WU Hui-jun<sup>1,2</sup>

(1. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Building Energy Saving and Application Technology, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Super hydrophobic surface material has important applications in the production and daily life. The key of preparation of such material is to build a suitable surface microstructure. The surfaces with three-dimensional cylindrical structure is prepared by hot pressing method under atmospheric conditions using anodic aluminum oxide as template and high density polyethylene as thermoplastic material. The obtained surface is neat and orderly. The cylindrical structure size can be controlled accurately by adjusting the structure parameters of the template. The experimental results show that surface contact angle with the different cylindrical structure surfaces are all above 150° exhibiting excellent super-hydrophobic performance.

**Key words:** hot pressing method; anodic aluminum oxide template; cylindrical structure; surface contact angle

超疏水表面一般是指与水的接触角 $>150^\circ$ 而滚动角 $<10^\circ$ 的表面。自然界中许多植物叶片、动物翅片都具有超疏水性能,其中以荷叶为最著名的代表<sup>[1-3]</sup>。超疏水表面在工农业生产和日常生活中有着巨大的潜在应用价值。目前,超疏水表面制备主要有2种思路<sup>[4-8]</sup>:一是在疏水材料表面构建粗糙结构;二是用低表面能物质修饰粗糙表面。

Huang Ming-da等<sup>[9]</sup>以新鲜荷叶为原始模板,首先制备出聚二甲基硅氧烷(PDMS)软模板,随后采用真空热压微模塑法制备出LDPE超疏水表面,接触角达 $154^\circ$ 。Lee等<sup>[10]</sup>以多孔氧化铝为模板,通过热压方法将聚苯乙烯压入多孔氧化铝的空腔中,制备了具有优异疏水性能的聚苯乙烯(PS)表面。Ao Yang<sup>[11]</sup>采用孔径 $50\sim 80\text{ nm}$ ,孔距 $100\sim 135\text{ nm}$ 的多孔氧化铝模板进行纳米压印,得到结构规整的纳米柱状阵列结构。Jin Mei-hua<sup>[12]</sup>利用软模板印刷的方法,以微米-亚微米-纳米复合结构的PDMS为软模板,在平滑的PS表面上成功制备了同样具有微米-亚微米-纳米复合结构且接触角高达 $161.2^\circ$

的超疏水表面。Pei-chao Lu<sup>[13]</sup>将阳极氧化铝模板纳米压印与电化学合成技术相结合,在聚甲基丙烯酸甲酯及聚碳酸酯表面构筑与模板形貌互补的各种纳米阵列结构。

多孔阳极氧化铝(Anodic Aluminum Oxide,简称AAO)是模板热压工艺中常用的一种硬模板,AAO模板的优点是制备工艺已经非常成熟,已成功制备出不同孔间距、孔径、孔深的模板试片,实现了孔间距、孔径、孔深的可控制备,利用AAO作为模板可以精准调控制备所需要的表面几何结构。笔者采用AAO为压印模板,高密度聚乙烯(HDPE)为压印热塑材料,利用模板热压法制备柱状结构表面,并对制备的表面进行了结构表征和接触角测试。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂及仪器

模板为多孔阳极氧化铝(AAO,上海上木科技有限公司生产);高密度聚乙烯(HDPE,泰州市长浦化学试剂有限公司生产);氢氧化钠(NaOH,天津市

福兴旺化学试剂厂生产);十三氟辛基三乙氧基硅烷(FAS,哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司生产)。电热鼓风干燥箱(101AS-1型,上海浦东荣丰科学仪器有限公司生产);离子刻蚀镀膜仪(JFC-1600型,日本JEOL公司生产);场发射扫描电镜(JSM-7001F型,日本JEOL公司生产);光学视频接触角测试仪(DSA100型,德国KRUSS公司生产)。

## 1.2 实验过程

模板压印试片制备流程如图1所示。首先将AAO模板放置在普通玻璃基片上,然后在其上平铺一层HDPE颗粒覆盖试片表面,置于温度为220℃的烘箱里塑化30min,待颗粒完全熔融成透明的液体时,迅速加盖另一块已经预热的玻璃基片,并在玻璃基片上加一定的重物施压,在压力诱导的流变和毛细力的作用下,HDPE进入到AAO模板的微孔中,得到有序的HDPE柱状阵列结构。烘箱中稳定5min,然后取出置于室温下自然冷却。用3mol/L的NaOH溶液腐蚀去除AAO模板,将分离后的HDPE试片清洗干净,60℃烘干静置保存。采用离子刻蚀镀膜仪对制备好的压印试片表面溅射10nm左右金膜,再进行十三氟辛基三乙氧基硅烷修饰。另外将HDPE颗粒放置在2块普通玻璃基片之间,加热熔融,冷却后经直接剥离获取平滑HDPE表面,

进行实验对比。HDPE压印试片与AAO模板分离的方法分2种:直接剥离AAO模板和3mol/LNaOH溶液腐蚀去除AAO模板。HDPE压印试片与模板分离后,将分离后的HDPE试片清洗干净,60℃烘干静置保存。

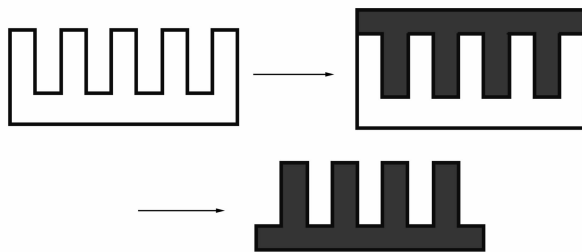


图1 模板压印试片制作流程

## 2 实验结果分析

### 2.1 表面形貌

用导电胶将样品粘到样品台上喷金4min,在15kV加速电压下进行扫描电子显微镜观察。三维孔状结构的AAO试片表面SEM图如图2所示。由图2可以看出,所采用的AAO试片多孔层的膜胞为六角形紧密堆积排列,每个膜胞中心有1个纳米级的微孔,微孔大小孔径分布均匀,排列紧密,与基体表面垂直,彼此之间相互平行。

(上接第64页)

分散均匀性得到了提高,形成连续分布的导电网络;通过UV-Vis光谱分析证实了MWNT和P3HT之间存在着强烈的相互作用;四探针法测试表明,P3HT/MWNT纳米复合物具有半导体电导特征,最高电导率可达0.15S/cm。该方法制备的P3HT/MWNT复合材料作为二次电池、超级电容器等能源器件的电极材料将具有较大的应用潜力。

## 参考文献

- [1] Takagi S, Makuta S, Veamatahau A, *et al.* Organic/inorganic hybrid electrochromic devices based on photoelectrochemically formed polypyrrole/TiO<sub>2</sub> nanohybrid films [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 22181 - 22189.
- [2] Jang J, Chang M, Yoon H. Chemical sensors based on highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanorods [J]. *Adv Mater*, 2005, 17: 1616 - 1620.
- [3] Huang J X, Virji S, Weiller B H, *et al.* Polyaniline nanofibers: Facile synthesis and chemical sensors [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 314 - 315.
- [4] Xie K Y, Li J, Lai Y Q, *et al.* Polyaniline nanowire array encapsulated in titania nanotubes as a superior electrode for supercapacitors

[J]. *Nanoscale*, 2011, 3: 2202 - 2207.

- [5] Roux S, Audebert P, Pagetti J, *et al.* Design of a new bilayer polypyrrole-xerogel hybrid coating for corrosion protection [J]. *J Mater Chem*, 2001, 11: 3360 - 3366.
- [6] Shao J, Li X Y, Zhang L, *et al.* Core-shell sulfur@ polypyrrole composites as high-capacity materials for aqueous rechargeable batteries [J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 1460 - 1464.
- [7] Chen Y P, Yang G, Zhang Z H, *et al.* Polyaniline-intercalated layered vanadium oxide nanocomposites—one-pot hydrothermal synthesis and application in lithium battery [J]. *Nanoscale*, 2010, 2: 2131 - 2138.
- [8] Li P, Chen L J, Pan J, *et al.* Dispersion of P3HT gelation and its influence on the performance of bulk heterojunction organic solar cells based on P3HT:PCBM [J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 2014, 125: 96 - 101.
- [9] Konkin A, Bounioux C, Ritter U, *et al.* ESR and LESR X-band study of morphology and charge carrier interaction in blended P3HT-SWCNT and P3HT-PCBM-SWCNT solid thin films [J]. *Synth Met*, 2011, 161(21/22): 2241 - 2248.
- [10] Lo C L, Lee Y L, Hsu W P. Behavior of mixed multi-walled carbon nanotube/P3HT monolayer at the air/water interface [J]. *Synth Met*, 2010, 160(19/20): 2219 - 2223.
- [11] 易文辉, 徐友龙, 封伟, 等. 可溶性聚噻吩甲烯包碳纳米管的三阶非线性光学响应 [J]. *物理学报*, 2006, 55(7): 3736 - 3742. ■

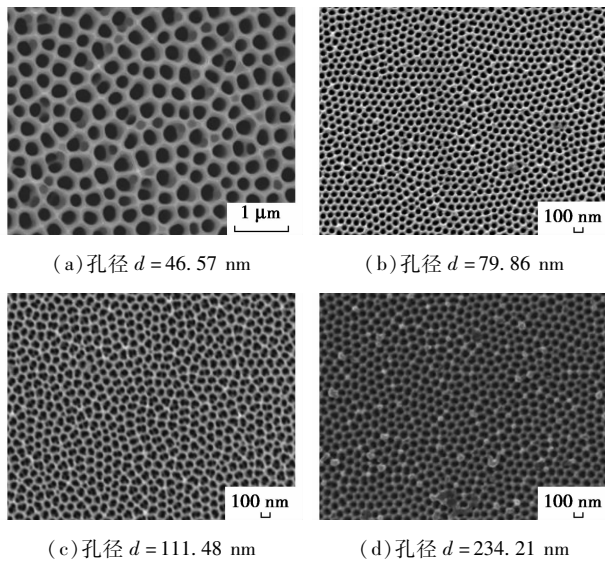


图 2 AAO 试片表面 SEM 图

实验过程中发现,模板去除方法的选择会对压印试片表面形貌产生较大的影响,采用物理剥离的方法移除 AAO 模板容易造成压印试片表面形貌的损坏,而采用化学方法腐蚀模板则能较完善的保留压印试片的原始形貌,如图 3 所示。由图 3(a)、图 3(b)可以看出,由于剥离过程中外力的影响,表面形貌产生了较为严重的损坏。由图 3(c)、图 3(d)可以看出,采用化学腐蚀的方法去除模板,在模板腐蚀的过程中不会对复制的柱状结果造成较大的物理性损伤,可以最大程度地保留压印出的柱状阵列结构,形成具有保真度较高的与之互补的精细柱状结构,且表面柱状阵列结构十分的规则有序。

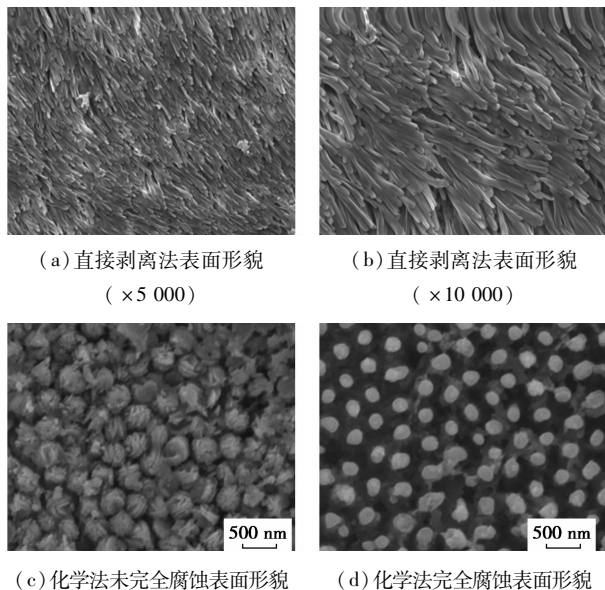


图 3 柱状结构不同剥离方法 SEM 形貌

当 AAO 模板试片孔深过大时,压印出来的表面

纳米柱容易倒伏,导致表面形貌效果较差,如图 4 所示。图 4(a)为模板孔深  $h = 2\ 095.18\ \text{nm}$  时压印的试片表面,其柱状结构全部倒伏粘接在一起,这主要是由于 AAO 模板在化学腐蚀时会放出一定的热量,加上 HDPE 本身强度较低,当柱状结构高度过高时即有可能发生倒伏的现象。当模板孔深  $h$  降至  $447.64\ \text{nm}$  左右时,压印试片表面为规则有序的柱状结构,柱体规则有序,分布均匀,如图 4(b)所示。所以采用模板热压法在选择模板时,模板的孔深或者孔深/孔径不宜过大,否则易造成柱状结构强度不高,易倒伏,从而影响表面形貌的规整。

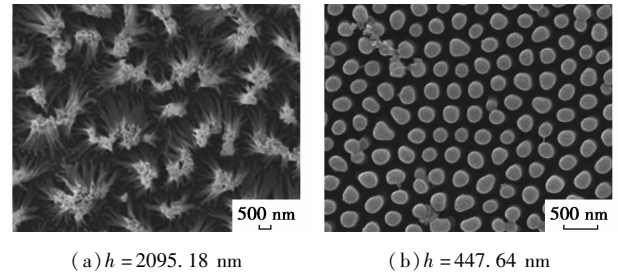


图 4 柱状结构 SEM 形貌

采用孔径  $d$  为  $46.57$ 、 $79.86$ 、 $111.48$ 、 $234.21\ \text{nm}$  的 AAO 模板热压制备的试片表面 SEM 图如图 5 所示,其对应的柱径  $d$  分别为  $52.67$ 、 $89.39$ 、 $134.73$ 、 $272.59\ \text{nm}$ 。模板试片与制备试片对应尺寸较为吻合,通过采用不同结构参数的 AAO 模板,可以较好地调控制备纳米三维柱状阵列结构的几何结构参数,实现对表面结构的精确调控。

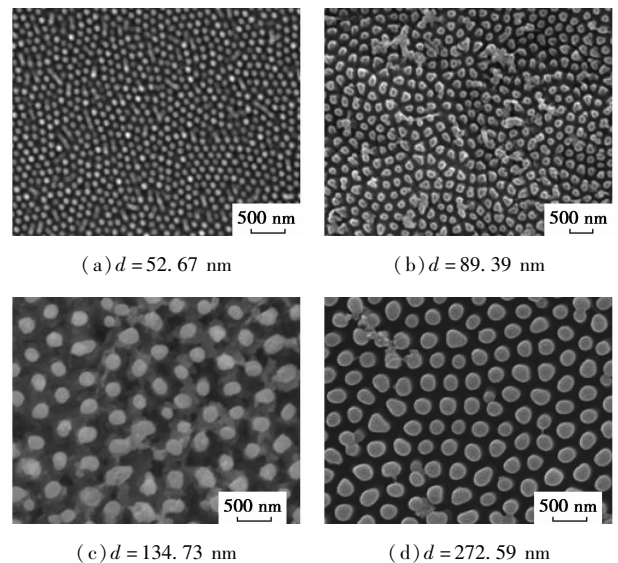


图 5 柱状结构 SEM 表征

## 2.2 表面接触角

利用光学视频接触角测试仪测定表面静态接触

角,测试方法采用座滴法,水滴体积为 5 L,实验在室温下进行,测试平行样本 5 个,取其平均值。选取柱状结构 HDPE 试片(柱深  $h = 422.4$  nm,柱径  $d$  分别为 52.7、134.7、272.6 nm)进行接触角测试,用光滑的 HDPE 试片作为对比。

测试结果显示,光滑的 HDPE 试片表面上接触角为  $90.31^\circ$ ,表明光滑的 HDPE 表面只有弱疏水性。在 HDPE 材料表面制备了柱状结构后,水滴在 HDPE 材料表面的接触角显著增加,接近水滴在荷叶表面的接触角,柱深  $h = 422.4$  nm,柱径  $d = 52.7$  nm 的压印试片表面接触角达到了  $152.72^\circ$ ,并且表面粘性力极低,表面几乎不黏附水滴。在接触角测量时,经常发生测试液滴迅速滚走的现象。另外,柱深  $h = 422.4$  nm,柱径  $d$  分别为 134.7、272.6 nm 的压印试片表面接触角分别为  $153.15^\circ$ 、 $154.26^\circ$ ,随着柱径  $d$  的增加,表面接触角均略有增大,且均为典型的超疏水表面。

具有柱状结构表面的 HDPE 试片,液体不能完全进入柱间孔隙,在下部形成空气垫层,空气垫层与流体表面共同组成气-液接触面,水滴与固体表面发生不连续接触导致粘滞力很小,属于 Cassie 接触模式。根据 Cassie 复合表面接触角的计算公式  $\cos\theta^c = f_1 \cos\theta^s - f_2$ ,其中  $\theta^c$  和  $\theta^s$  分别为该模型下复合接触面上的表观接触角和光滑 HDPE 表面的接触角, $f_1$  和  $f_2$  分别为固体和空气面积所占百分数( $f_1 + f_2 = 1$ )。从公式中可以看出, $\theta^c$  值随着  $f_2$  值的增大而增大,即气液接触所占的比例越大,则表面的疏水性越强。根据实验所测量的接触角值可知  $\theta^c = 152.72^\circ$ 、 $153.15^\circ$ 、 $154.26^\circ$ , $\theta^s = 90.31^\circ$ ,计算可得  $f_2$  值分别为 88.9、89.2、91.1。在 HDPE 复合接触面上,固-液接触面积所占的比例为 11.1%、10.8%、9.9%,而气-液接触面积所占的比例为 88.9%、89.2%、90.1%。可见,柱状结构增加了 HDPE 表面的气-液接触比例,水滴滴到该表面时与空气接触的增加,使得水滴在该表面难以浸润并铺展开来,而光滑的 HDPE 试片则主要以固液接触为主,所以粗糙结构是构成超疏水表面最重要因素之一。

### 3 结论

模板热压法制备工艺简单,精细度高,可以方便地制备结构尺寸可控的规则微纳米结构表面,实现表面结构几何参数的精准调控,为制备结构可控表面提供了新的研究思路。且热压印过程中无需溶剂,可以推广用于其他热塑性材料。笔者利用 AAO

作为模板,HDPE 作为热融材料,在常压下采用热压方法制备出规整有序的柱状结构表面,接触角均在  $150^\circ$  以上,具有良好的超疏水性能,可以用于超疏水材料、自清洁、绝缘防污染等多个领域的研究,同时,具有一定的工程应用前景。

### 参考文献

- [1] Cui Xiaosong, Yao Xi, Liu Haihua, *et al.* Superhydrophobic surfaces; Design and fabrication of micro/nanometric textures and tuning of wetting behavior (I) [J]. *Materials China*, 2009, 28 (12): 41-51.
- [2] Cai Xi-song, Xiao Xin-yan. Progress in super hydrophobic surfaces coatings [J]. *Modern Chemical Industry*, 2013, 30 (1): 22-25.
- [3] Gao Xue-feng, Jiang Lei. Recent studies of natural Super hydrophobic surfaces [J]. *Physics*, 2006, 35 (7): 559-564.
- [4] Li Jie, Zhang Hui-chen, Lian Feng, *et al.* Preparation of super hydrophobic surface on silicon based on laser manufacturing and self-assembled technique [J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 9: 1618-1622.
- [5] Ding Yun-fei, Wu Bin, Wu Hui-jun. Study on frost characteristics of Micro/nano-structured ZnO Super hydrophilic/hydrophobic surface [J]. *Journal of Guangzhou University (Natural Science Edition)*, 2013, 12 (4): 52-54.
- [6] Xie Yong-yuan, Zou Yong-liang, Yu Xiao-chun, *et al.* Replication of super hydrophobic surfaces of polymer from abrasive papers [J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 2007, 8 (28): 1577-1580.
- [7] Luo Rong, Xu Jun, Guo Bao-hua. Study on preparation of super hydrophobic polypropylene via phase separation [J]. *Modern Chemical Industry*, 2010, 30 (8): 52-56.
- [8] Liu Jian-ping, Yang Xiao-min, Zhong Hua-jun, *et al.* Fabrication of HDPE superhydrophobic surface by thermal micromolding [J]. *Chemistry*, 2010, 11 (3): 1041-1044.
- [9] Huang Ming-da, Qian Xin, Feng Jie. Fabrication of LDPE super hydrophobic surface by stretching controlled micro molding [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2009, 22 (2): 188-190.
- [10] Lee W, Park B G, Kim D H, *et al.* Nanostructure-dependent water droplet adhesiveness change in super hydrophobic anodic aluminum oxide surfaces; From highly adhesive to self-cleanable [J]. *Langmuir*, 2010, 26 (3): 1412-1415.
- [11] Ao Yang. Nanoimprint using porous alumina template [D]. Wuhan: M. D. Dissertation of Huazhong University of Science & Technology, 2011.
- [12] Jin Mei-hua, Liao Ming-yi, Zhai Jin, *et al.* Super-hydrophobic polystyrene films prepared via pattern transformation [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, 66 (1): 145-148.
- [13] Peichao Lu. Nano interface special invasive research [D]. Nanjing: M. D. Dissertation of Nanjing University of Science & Technology, 2013. ■