

CaCO₃ 颗粒模板法制备聚合物超亲水/超疏水表面*

郑建勇 冯 杰** 钟明强

(浙江工业大学化学工程与材料学院 杭州 310014)

摘 要 以碳酸钙(CaCO₃)颗粒层为模板,运用简单的热压和酸蚀刻相结合的方法制备聚合物超亲水/超疏水表面.首先在玻璃基底上均匀铺撒一层CaCO₃颗粒,以此作为模板,通过热压线性低密度聚乙烯(LLDPE)使CaCO₃颗粒均匀镶嵌在聚合物表面,获得了超亲水性质;进一步经酸蚀得到了具有微米和亚微米多孔结构的表面,其水滴静态接触角(WCA)可达(152.7±0.8)°,滚动角小于3°,具备超疏水性质.表面浸润性能和耐水压冲击性能研究表明该超疏水表面具有良好的稳定性和持久性.用同样工艺微模塑/酸蚀刻其它疏水性聚合物,得到类似结果.

关键词 CaCO₃ 颗粒,模板法,聚合物,超疏水,超亲水

仿荷叶表面由于具有较大的水滴接触角(≥150°)和较小的滚动角(≤10°)而在防水、防雾、防雪、防尘等方面具有广阔的应用前景.自从江雷等^[1]提出了表面微纳二阶粗糙结构是引起超疏水的根本原因之后,人们就此开发了多种构筑表面微粗糙结构的技术,如刻蚀法^[2~4]、相分离法^[5]、自组装法^[6]、水热法^[7,8]、化学沉积与电沉积法^[9]、溶胶-凝胶法^[10]、静电纺丝法^[11]、模板法^[12,13]、纳米二氧化硅法^[14]、拉伸法^[15]等,用于制备超疏水薄膜、涂层、金属表面以及超疏水织物.

在超疏水表面功能拓展方面,研究者进一步开发了透明超疏水表面^[16]、超疏水/超亲油表面^[17]、超双疏(疏水/疏油)表面^[18]、超疏水/超亲水智能响应(pH值、光、电、热及溶剂等响应)表面^[19~23]等功能性表面,大大扩展了超疏水表面的应用范围,使其更有望应用在透明低反射涂层、油水分离膜、流体减阻、超疏水阀门、抗生物腐蚀、电池和燃料电池的应用以及电子设备防湿等诸多领域^[24].

在产业化应用方面,虽然超疏水涂层和超疏水织物已有一些商业化产品,超疏水聚合物薄膜也因相分离法的出现而具备了量产的可能,但该方法使用有机溶剂.经济、环保、适于大面积制备的技术仍有待开发.另外,超疏水性能的稳定性和持久性,特别是耐水压冲击性能还有待提高.模板法

是为数不多的能大面积制备超疏水表面的方法,但现在用的模板大多是经荷叶翻模制得的软模板,不易多次重复使用,面积上更是与大规模制备要求差距甚远.

如果能制备表面具有与荷叶表面乳突相反微结构(凹坑)的钢辊,并和流延法塑料薄膜成型技术相结合,则有望大面积制备超疏水薄膜,但微坑钢辊的制备不是一件很容易的事.本研究以碳酸钙(CaCO₃)颗粒为模板,运用热压方法制得了聚合物超亲水表面,进一步经酸蚀又得到了超疏水表面.这种方法成本低、工艺简单、环保且适于大面积制备,为聚合物超亲水/超疏水表面的工业化生产提供了可行途径.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

重质碳酸钙(CaCO₃,粒径1500目,市售);线性低密度聚乙烯(LLDPE,LL0220AA,上海赛科石油化工有限公司);其它聚合物为一般市售.场发射扫描电子显微镜(F-SM, S4700, 日本Hitachi公司);视频光学接触角测量仪(DSA100, 德国KRÜSS).

1.2 CaCO₃ 颗粒模板的制备

将CaCO₃颗粒均匀分散在水中配成固含量为10% CaCO₃悬浊液,然后取适量悬浊液均匀涂覆在玻璃基底上,烘干后得到CaCO₃颗粒模板.

* 2009-11-05 收稿,2010-01-06 修稿;浙江省“钱江人才”计划(项目号2007R10005)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

fengjie@zjut.edu.cn

doi: 10.3724/SP.J.1105.2010.09377

1.3 超疏水表面的制备

在上述 CaCO₃ 颗粒模板上平铺一层 LLDPE 颗粒,放入 200℃ 烘箱中加热,熔融后在 LLDPE 上加一块干净玻璃(预热过)并保温保压(约 500 g/cm²)5 min,冷却至室温,然后打开玻璃夹板,取出

微模塑膜,用水冲洗后再放入 20% 质量浓度的盐酸溶液中浸泡 10 min,水洗并 N₂ 吹干后得到薄膜样品(过程见图 1). 其它聚合物的微模塑与此类似.

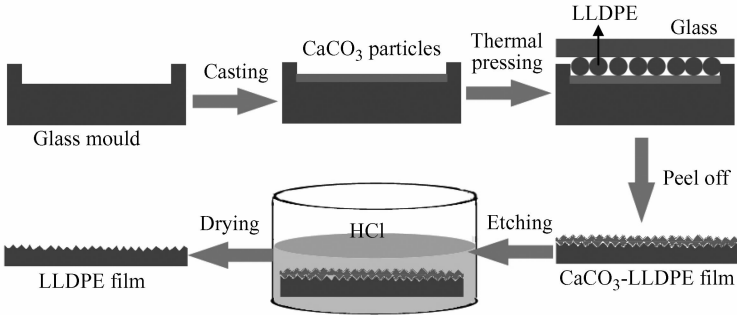


Fig. 1 Scheme of replica-molding process for preparing superhydrophilic/superhydrophobic LLDPE surface by using CaCO₃ microparticles as template

1.4 样品表征

用 F-SEM 在 15 kV 的加速电压下观察 LLDPE 表面和其它聚合物表面的微结构;用水滴(4 μL)静态接触角(water contact angle, WCA)和动态接触角评估所得聚合物表面的亲疏水性能,每种表面在 5 个不同位置上测量,取算术平均值. 聚合物表面亲疏油性能测定方法与此类似. 超疏水稳定性采用自制方法测试,即将超疏水表面放入不同温度的水中观察浸润情况,放在一定压力的水流下垂直冲击观察其耐水压稳定性.

2 结果与讨论

2.1 表面微结构表征

图 2(a)、2(b)是 CaCO₃ 颗粒层模板表面的 SEM 照片,图 2(c)、2(d)是 LLDPE 在 CaCO₃ 颗粒模板上热压、揭起并用水冲洗后(未酸蚀)的表面照片,图 2(e)、2(f)则是进一步经酸蚀并用水冲洗后的表面照片. 由图 2(a)~2(d)可知, CaCO₃ 颗粒模板表面和仅热压水洗后的 LLDPE 表面(未经酸蚀)均由形状和大小不一(0.3~2

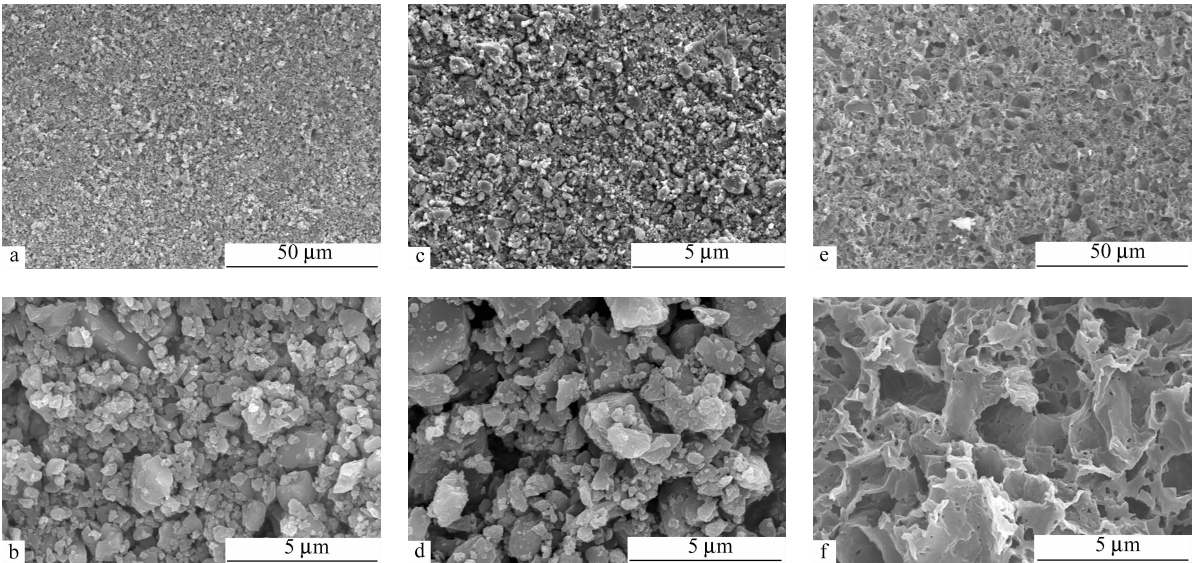


Fig. 2 SEM images of the surfaces of CaCO₃ particles template(a, b), replica-molded LLDPE films before(c, d) and after being acid etched(e, f)
(b), (d), (f) are magnified images of (a), (c), (e), respectively.

μm) 的 CaCO_3 颗粒堆积而成;酸蚀后的 LLDPE 表面则结构相反,为典型多孔结构,不仅具有约 2 μm 尺寸的大孔,还具有大量亚微米尺寸的小孔,因而赋予了表面很高的粗糙度.

2.2 表面超亲水/超疏水性能

判断某个表面是否超亲水很直观. 在其上滴加一滴小水滴, 观察其铺展程度和速度即可. LLDPE 热压 CaCO_3 颗粒模板、用水冲洗并干燥后,水滴在其上迅速完全铺展,呈现明显的超亲水性质. 这是由于 CaCO_3 颗粒本身为超亲水材料, 其在 LLDPE 表面的均匀镶嵌形成了微粗糙结构, 放大了其本征亲水性. 图 3(a) 是借助视频光学接触角测量仪拍摄到在酸蚀后表面的水滴形状, 由软件计算可知该表面的水滴静态接触角为 152.7° ;滚动角测量是将聚合物表面倾斜一定角度直至呆在其上的水滴开始滚落, 迅速拍摄水滴在斜面上的滚动视频, 最后截图而得图 3(b), 由图可知该表面的倾斜角度几乎为 0° , 即滚动角不超过 3° . 因此该聚合物表面符合超疏水表面的两个必要条件, 具有超疏水性能.

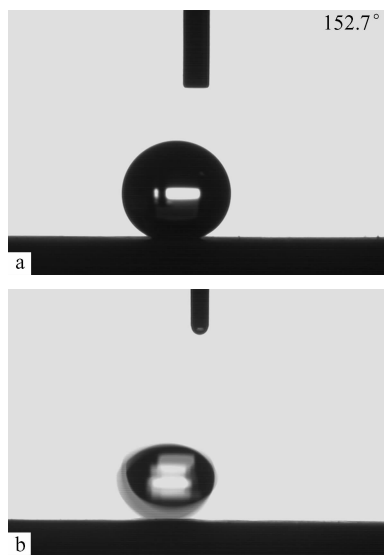


Fig. 3 CCD camera images of 4 μL water droplets on LLDPE porous surface at static (a) and rolling (b) status, showing WCA and sliding angle at 152.7° and no more than 3° , respectively

2.3 聚合物性质对微模塑表面结构和性能影响

除了 LLDPE, 我们还尝试了其它聚合物. 结果发现, 以 CaCO_3 颗粒层为模板, 通过热压和酸蚀相结合的方法, 制得的 LDPE、HDPE、PP(聚丙烯)、PS(聚苯乙烯)表面与水的接触角均可达 150° 以上, 表现出超疏水性质(不经酸蚀则都为超

亲水), 而同样用微模塑工艺制得的 PU(聚氨酯)表面与水的接触角只有 $(130.3 \pm 2.8)^\circ$. 且动态接触角测试表明(图 4), 水滴在 LLDPE 微粗糙表面的接触角随时间延长基本上不变, 稳定在 152° 左右, 而在 PU 微粗糙表面接触角随时间的延长变化非常明显, 在 10 min 内由 131° 降到 102° , 最后在 102° 趋于稳定, 这个值与 PU 光滑表面的水接触角值相近.

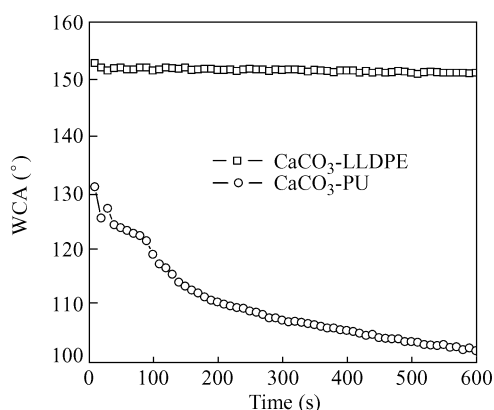


Fig. 4 Dynamic contact angle of 4 μL water droplets on LLDPE and PU microporous surfaces

水滴在 PU 表面接触角快速下降的现象, 是由 PU 表面微结构的特点和 PU 本身的化学性质共同决定的. 由图 2 可知, 微-纳米二阶多孔结构大大提高了水在 LLDPE 微粗糙表面的接触角. 而 PU 微粗糙表面只存在大量微米级小孔, 很少有纳米级小孔(图 5), 这是由于 PU 熔体黏度大, 很难完全充填模板微结构的缘故; 另一方面, 由于 PU 表面含有大量亲水基团(如氨基甲酸酯、醚键等), 水滴滴到 PU 表面时, 刚开始处于 Cassie 状态^[25], 但由于亲水基团与水分子间存在很强的作用力^[26], 使水滴在 PU 表面的状态发生转变^[27~29], 变成 Wenzel 状态^[30].

2.4 超疏水表面浸润性能研究

现实生活中, 表面超疏水性质因所处的环境改变而可能有所不同, 研究超疏水性能的稳定性, 有利于推进超疏水表面的应用. 表 1 是将超疏水表面从室温(19°C)放入不同温度热水中, 观察到的浸润情况. 可以看出, 当水温低于 23°C 时, 超疏水表面在水中不被浸润, 但是当水温达到 23°C 后, 表面部分开始被浸润, 达到 25°C 后, 表面完全被润湿. 表 2 是将不同温度的超疏水表面放入冷水(14°C)中, 观察到的浸润情况. 可见将 $20 \sim 70^\circ\text{C}$ 的超疏水表面放入冷水(14°C)中都不被浸

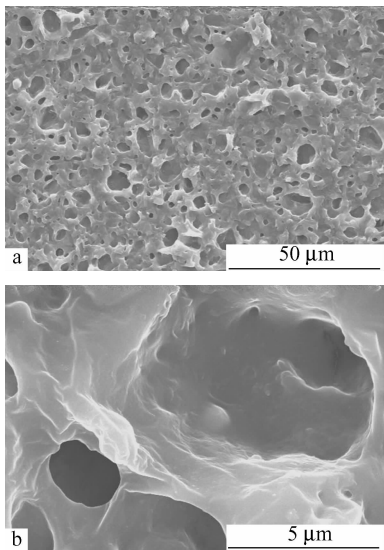


Fig. 5 SEM images of PU surface replic-molded by using CaCO₃ particles as template
(b) is magnified image of (a).

润. 这说明温差会引起表面超疏水性能的改变,当超疏水表面被从低温放入较高温度(温差 $\geq 4^{\circ}\text{C}$)的水中时,超疏水表面就容易被润湿;但与此相反,超疏水表面不会被低于其表面温度的水浸润. 这种现象的发生是由 Cassie 状态向 Wenzel 状态发生转变引起的,当水温低于超疏水表面温度时,水滴处于 Cassie 状态,但是当水温高于超疏水表面温度时,该表面微纳米孔内的空气由于受热会从粗糙表面逃离,从而使水滴浸润该表面,变成 Wenzel 状态^[31].

由于温差会引起超疏水表面浸润性能的改变,因此研究超疏水表面在水中的稳定性必须使样品和水置于同一环境中. 为此,我们把样品和盛有水的烧杯一起放入一定温度的烘箱中,当样品表面温度和水温达到相等时,再把样品浸入水中,保持烘箱内温度恒定,观察超疏水表面浸润情况. 表3是超疏水表面在不同温度下的浸润情况,由

Table 1 Wettability of the superhydrophobic surface (19℃) when immersed in 19 ~ 26℃ water

19℃	20℃	21℃	22℃	23℃	24℃	25℃	26℃
Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted	A little wetted	A little wetted	Wetted	Wetted

Table 2 Wettability of the superhydrophobic surface (20 ~ 70℃) when immersed in cool water (14℃)

20℃	30℃	40℃	50℃	60℃	70℃
Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted

表可知,该表面在 30℃ 以下时稳定性好,20 h 也不被浸润;在 40℃ 环境中,15 h 后局部区域稍微有所润湿,在 50℃ 环境中,10 h 后开始出现局部润湿,在 60℃ 环境中,当样品浸入水中时全部区

域马上被润湿,稳定性非常差,原因可能是因温度升高,水分子表面张力降低而容易润湿表面. 因此,该超疏水表面适用于 50℃ 以下的工作环境.

Table 3 The wettability of the superhydrophobic surface at different temperature (13 ~ 60℃)

Time	Temperature					
	13℃	20℃	30℃	40℃	50℃	60℃
1 h	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Wetted
5 h	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Wetted
10 h	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted	A little wetted	Wetted
15 h	Unwetted	Unwetted	Unwetted	A little wetted	A little wetted	Wetted
20 h	Unwetted	Unwetted	Unwetted	A little wetted	A little wetted	Wetted

2.5 超疏水表面耐水压性能研究

已有报道中,对超疏水表面的耐水压冲击性能研究较少. Yuan 等^[32]虽然研究了直径为 4 mm 的水滴分别从 10、20、30 cm 的高度连续落下对 HDPE 超疏水表面浸润性能的影响,但它的冲击压力不足以代表超疏水表面在恶劣环境下受到的压力. 本研究中,我们将超疏水表面放置在不同流

量的自来水下连续垂直冲击,观察浸润情况. 自来水管直径为 8 mm,出水口与超疏水表面之间的垂直距离为 15 cm,水压根据动量守恒定律,由公式 $F \cdot t = m \cdot v_i$ 推导计算而得(此处 F 是水流冲击力即动态水压, t 代表时间, m 是质量, v_i 代表水流速率). 表 4 是超疏水表面在不同水压垂直冲击下的浸润情况. 可见 LLDPE 多孔表面分别在 3200、

7800 和 10000 Pa 的垂直水压下冲击 30 min 后均不被润湿,表现出良好的耐水压冲击性能。

Table 4 The wettability of the superhydrophobic surface on water-jet under different pressure

Pressure	Time					
	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min
3200 Pa	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted
7800 Pa	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted
10000 Pa	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted	Unwetted

2.6 亲油性研究

研究发现上述超疏水表面还具有超亲油性,图 6(a) 和 6(b) 分别给出了大豆油滴在 LLDPE 多孔表面和光滑表面的动态接触角曲线. 由图可知,油滴在多孔表面的接触角在 1 min 内由 38.9° 迅速下降到 2.7°,最后趋于稳定;而在光滑表面则在 10 min 内仅由 39.2° 变到 31.8°,变化不大. 这表明粗糙度可以提高 LLDPE 表面的亲油性能. 如果将这种具有超疏水、超亲油表面的薄膜内部也赋予贯通微孔,则有望用于油水分离.

总之,我们开发了一种成本低、工艺简单、环保且可大面积制备稳定超疏水表面的方法. 在之前的报道中,Han 等^[33]在打磨后的 HDPE 表面和光滑 HDPE 面间铺一层丙烯酸,紫外辐射后撕开,再辐射除去粗糙 HDPE 表面的丙烯酸得到超疏水 HDPE 表面;Zhang 等^[34]利用 Ziegler-Natta 催化聚合成了超疏水 PE 表面;Fresnais 等^[35]采用氧等离子体处理和表面化学修饰的方法制备出了透明超疏水 PE 表面. 这些方法都存在工艺复杂且不易大面积制备的缺点. 在相分离制备超疏水薄膜方面,Yuan 等^[32]以 HDPE 为原料,江雷研究组^[36]以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和 PS 为原料,徐坚研究组^[37]以聚碳酸酯(PC)为原料,Erbil 等^[5]以等规聚丙烯(PP)为原料、Li 等^[38]以聚氯乙烯(PVC)为原料,均制得超疏水薄膜. 相分离法虽然可以大面积制备,但不够环保. CaCO₃ 颗粒模板法解决了上述方法中的不足,且所获超疏水性具有较好的稳定性,因此具有工业价值和市场应用前景.

3 结论

用 CaCO₃ 颗粒模板法制备了 LLDPE 等聚合物超疏水表面,接触角达 (152.7 ± 0.8)°,滚动角小于 3°,F-SEM 观察得知表面为微纳二阶复合的

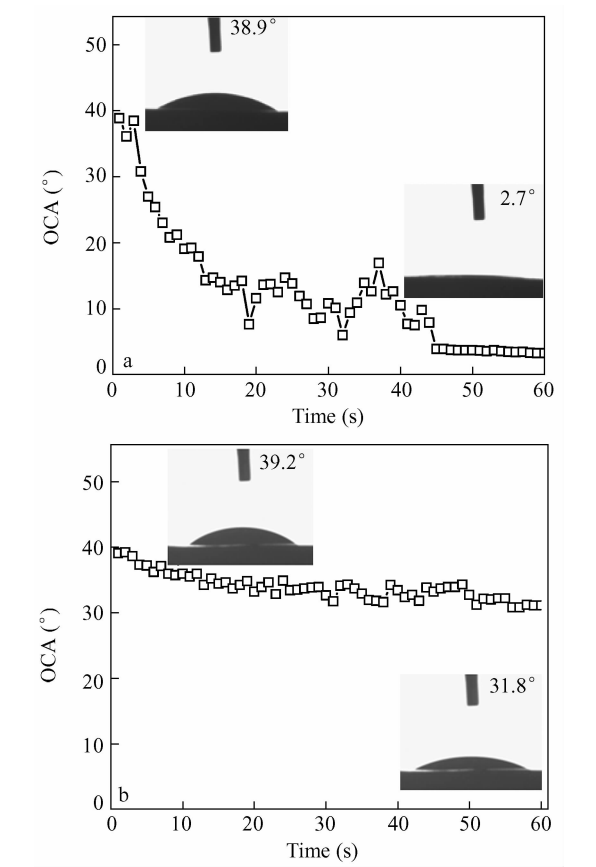


Fig. 6 The oil dynamic contact angle of the microporous (a) and smooth (b) LLDPE surface

多孔结构;表面浸润性能和耐水压冲击性能研究表明该超疏水表面具有良好的稳定性和持久性;CaCO₃ 颗粒模板法制备的聚合物超疏水表面同时具有超亲油性,其与油的接触角最小可达到 2.7°,该发现可望指导制备油水分离薄膜. 由于重钙是一种非常便宜、极易获取的颗粒原料,如果将其均匀撒布在流延辊上,结合(或不结合)酸蚀刻技术,则有望低成本、大规模制备聚合物超疏水(或超亲水)薄膜.

REFERENCES

1 Feng L, Li S H, Li Y S, Li H J, Zhang L J, Zhai J, Song Y L, Liu B Q, Jiang L, Zhu D B. *Adv Mater*, 2002, 14: 1857 ~ 1860

2 Oner D, McCarthy T J. *Langmuir*, 2000, 16(20): 7777 ~ 7782

3 Zhu L B, Xiu Y H, Xu J W, Tamirisa P A, Hess D W, Wong C P. *Langmuir*, 2005, 21(24): 11208 ~ 11212

4 Shirtcliffe N J, McHale G, Newton M I, Perry C C. *Langmuir*, 2005, 21(3): 937 ~ 943

5 Erbil H Y, Demirel A L, Avci Y, Mert O. *Science*, 2003, 299(5611): 1377 ~ 1380

6 Yabu H, Takebayashi M, Tanaka M, Shimomura M. *Langmuir*, 2005, 21(8): 3235 ~ 3237

7 Wu X D, Zheng L J, Wu D. *Langmuir*, 2005, 21(7): 2665 ~ 2667

8 Hosono E, Fujihara S, Honma I, Zhou H S. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(39): 13458 ~ 13459

9 Zhao N, Shi F, Wang Z Q, Zhang X. *Langmuir*, 2005, 21(10): 4713 ~ 4716

10 Shirtcliffe N J, McHale G, Newton M I, Perry C C. *Langmuir*, 2003, 19(14): 5626 ~ 5631

11 Ma M L, Hill R M, Lowery J L, Fridrikh S V, Rutledge G C. *Langmuir*, 2005, 21(12): 5549 ~ 5554

12 Guo C W, Feng L, Zhai J, Wang G J, Song Y L, Jiang L, Zhu D B. *Chem Phys Chem*, 2004, 5(5): 750 ~ 753

13 Liu Bin(刘斌), Fu Yeqing(傅叶勃), Ruan Weiqing(阮维青), He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2008, (2): 155 ~ 160

14 Miwa M, Nakajima A, Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. *Langmuir*, 2000, 16(13): 5754 ~ 5760

15 Zhang J L, Li J A, Han Y C. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25(11): 1105 ~ 1108

16 Bravo J, Zhai L, Wu Z Z, Cohen R E, Rubner M F. *Langmuir*. 2007, 23(13): 7293 ~ 7298

17 Feng L, Zhang Z Y, Mai Z H, Ma Y M, Liu B Q, Jiang L, Zhu D B. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(15): 2012 ~ 2014

18 Xie Q D, Xu J, Feng L, Jiang L, Tang W H, Luo X D, Han C C. *Adv Mater*, 2004, 16(4): 302 ~ 305

19 Yu X, Wang Z Q, Jiang Y G, Shi F, Zhang X. *Adv Mater*, 2005, 17(10): 1289 ~ 1293

20 Abbott S, Ralston J, Reynolds G, Hayes R. *Langmuir*, 1999, 15(26): 8923 ~ 8928

21 Lahann J, Mitragotri S, Tran T N, Kaido H, Sundaram J, Choi I S, Hoffer S, Somorjai G A, Langer R. *Science*, 2003, 299: 371 ~ 374

22 Jones D M, Smith J R, Huck W T S, Alexander C. *Adv Mater*, 2002, 14(16): 1130 ~ 1134

23 Anastasiadis S H, Retsos H, Pispas S, Hadjichristidis N, Neophytides S. *Macromolecules*, 2003, 36: 1994 ~ 1999

24 Zhang X, Shi F, Niu J, Jiang Y G, Wang Z Q. *J Mater Chem*, 2008, 18(6): 621 ~ 633

25 Cassie A B D, Baxter S. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546 ~ 551

26 Zhao N, Xie Q D, Kuang X, Wang S Q, Li Y F, Lu X Y, Tan S X, Shen J, Zhang X L, Zhang Y J, Xu J, Han C C. *Adv Funct Mate*, 2007, 17: 2739 ~ 2745

27 Liu B, Lange F F. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 298(2): 899 ~ 909

28 McHale G, Aqil S, Shirtcliffe N J, Newton M I, Erbil H Y. *Langmuir*, 2005, 21(24): 11053 ~ 11060

29 Bormashenko E, Pogreb R, Whyman G, Erlich M. *Langmuir*, 2007, 23: 12217 ~ 12221

30 Wenzel R N. *Ind Eng Chem*, 1936, 28(8): 988 ~ 994

31 Liu Y Y, Chen X Q, Xin J H. *J Mater Chem*, 2009, 19(31): 5602 ~ 5611

32 Yuan Z Q, Chen H, Tang J X, Zhao D J. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113(3): 1626 ~ 1632

33 Han J M, Wang X X, Wang H L. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 326: 360 ~ 365

34 Zhang C Y, Cai H G, Chen B, Dong W M, Mu Z Y, Zhang X Q. *Chinese Journal of Catalysis*, 2008, 29(1): 1 ~ 3

35 Fresnais J, Chapel J P, Poncin-Epaillard F. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200: 5296 ~ 5305

36 Ma Ying(马英), Ma Yongmei(马永梅), Cao Xinyu(曹新宇), Zhou Hong(邹洪), Jiang Lei(江雷). *Plastic(塑料)*, 2006, 35(5): 39 ~ 42

37 Zhao N, Xu J, Xie Q D, Weng L H, Guo X L, Zhang X L, Shi L H. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26(13): 1075 ~ 1080

38 Li X H, Chen G M, Ma Y M, Feng L, Zhao H Z, Jiang L, Wang FS. *Polymer*, 2006, 47(2): 506 ~ 509

FABRICATING POLYMER SUPERHYDROPHILIC/SUPERHYDROPHOBIC SURFACES BY REPLICA-MOLDING METHOD USING CaCO_3 PARTICLES AS TEMPLATE

ZHENG Jianyong, FENG Jie, ZHONG Mingqiang

(*Department of Materials Science & Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014*)

Abstract Superhydrophobic surface with lotus leaf effect has many practical and potential applications in different fields. Although attempts to produce artificial superhydrophobic films have always been intensively performed in recent years, however, a simple and economical procedure to mass-produce superhydrophobic surfaces is still in need. In this paper, a novel replica-molding method using CaCO_3 particles as template, was developed to fabricate bionic superhydrophobic polymer films. Briefly, CaCO_3 particle suspension was first cast onto a glass substrate and then was dried towards forming a thin layer of particles. Then linear low-density polyethylene (LLDPE) was thermally pressed onto such a CaCO_3 particles template. After being cooled, peeled off from the substrate and rinsed with flowing water, the LLDPE film with superhydrophilic surface was obtained. Then this superhydrophilic LLDPE surface was further etched in 20 wt% HCl solution for 10 min. After washing and drying, the LLDPE film with superhydrophobic surface was obtained, with water contact angle (WCA) up to $(152.7 \pm 0.8)^\circ$ and sliding angle less than 3° . Moreover, such superhydrophobicity was confirmed stable under water jet at high pressure and durable in warm water (lower than 50°C). SEM imaging showed that such superhydrophobicity was attributed to the typical micro- and nanometer scale porous surface structure. Other types of polymers such as LDPE, HDPE, polypropylene (PP), polystyrene (PS) and polyurethane (PU) had also been replica molded using the similar process. All formed superhydrophobic and micro- and nano-porous surfaces except for PU, which only formed normal hydrophobic and microporous surface. Because CaCO_3 microparticle is low-cost and can be easily covered onto the surface of the rolling mold, which is generally used in flow-casting process in manufacturing plastic films, superhydrophobic plastic films could be thus produced cost-effectively in large scale.

Keywords CaCO_3 particle, Replica molding, Polymer, Superhydrophobic, Superhydrophilic