

纳米二氧化硅粒子对聚氯乙烯膜的表面结构 及浸润性能的调控作用^{*}

李新红 马永梅^{**} 王佛松

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 报道了一种简便的调控聚合物材料表面结构及浸润性能的方法.利用流延成膜和纳米二氧化硅粒子的印迹修饰作用,制备出3种具有不同表面结构的聚氯乙烯(PVC)膜,膜的浸润性能表现为与水的接触角从103°的疏水性变为65°的亲水性,再改变至130°的疏水性.扫描电镜结果表明印迹修饰后的PVC膜具有纳米和微米尺寸的凹凸表面结构.通过对比实验证实了溶剂氯仿和NaOH溶液并不影响膜表面的疏水性能.

关键词 聚氯乙烯膜, 纳米二氧化硅, 印迹修饰, 浸润性, 表面结构

众所周知,浸润性是固体材料表面的重要特征之一,它通常是由材料表面的化学组成和微观几何结构决定的.自从Wenzel^[1]和Cassie^[2]报道了表面粗糙度对浸润性的影响以来,许多关于这方面的报道也相继出现^[3-8].一般来说,当水滴吸附在具有凹凸结构的固体表面时,空气被封在表面结构的凹部,水则同空气及固体物质的复合表面相接触,表面上储存的空气越多,则表观接触角越大,越接近于180°.材料具有特殊的浸润性能后可以大大改善材料的使用环境,扩大应用领域.如超疏水性表面在纺织、涂层、基因传输、无损失液体输送、微流体等方面都表现出了极为广泛的应用前景;超亲水玻璃制成的防雾眼镜,使人们在热气腾腾的环境中依旧保持清晰的视野.由此可见,在基础研究和应用领域中,设计一种带有可控表面结构的聚合物材料都将是一项非常重要的研究课题.改变材料表面结构的方法很多,主要有化学沉积法^[9]、离子或原子注入法^[10]、自组合法^[11]、微波等离子体法^[12]、相分离^[13]、模板法^[14]与电沉积法^[15]等等,但这些方法都要求有特定的实验装置或需要材料表面具备特定活性的官能团或离子,通常是低表面能的氟、硅等.

纳米粒子直径很小,具有很好的表面效应,常与其它高分子材料形成纳米复合材料,它自身作为材料的一部分而起改性作用^[16-20].而利用无机纳米粒子去修饰制备聚合物材料表面结构的报道较少.本文利用纳米粒子的运动特性和聚合物在溶剂中的溶胀特性,制备出不同形貌结构的聚合

物表面,并研究其表面的浸润性能.

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

聚氯乙烯(PVC)SG-5,北京化工二厂,在室温下真空干燥24 h;四氢呋喃及其它溶剂,分析纯,未处理直接使用;二氧化硅,舟山明日纳米材料有限公司提供的含水纳米SiO₂在75℃的真空干燥箱中脱水24 h,研磨并过200目的筛子;24×75 mm玻璃板,洗涤剂清洗至不挂水珠,去离子水反复清洗后,用水超声清洗,再用乙醇超声清洗两次,烘干.

1.2 仪器及测试方法

样品的表面形貌结构表征在Jeol JSM-6700F的扫描电镜上进行;接触角在德国Dataphysics公司(OCA20)接触角测定仪上进行测试,数据是5个不同点测定的接触角的平均值.

1.3 PVC膜的制备

0.5 g PVC,加入25 mL四氢呋喃(THF),搅拌溶解12 h,静置脱气.室温下,在预先洁净处理好的玻璃板上用流延成膜.

1.4 纳米二氧化硅(SiO₂)分散液的制备

超声作用下,1.5 g的SiO₂分多次加入至50 mL的氯仿中,继续用超声波处理30 min.静置2 h,倒出上层清液.下层的SiO₂干燥后称重,即可计算出上层清液中SiO₂的含量为23.7 g/L.

1.5 纳米SiO₂对PVC膜表面的修饰

将制备好的带玻璃板的PVC膜,分别用细铜

丝固定好两端后,再在下端悬挂一较重玻璃小球,然后垂直挂在搅拌着的盛有纳米 SiO₂ 的氯仿悬浮液的烧杯中,作用一段时间后垂直取出并再浸入氯仿中,数秒后垂直取出,平放在培养皿中待溶剂缓慢挥发.用 4 mol/L 的 NaOH 溶液浸泡去除 SiO₂ 粒子,再用清水洗涤至 pH 值为中性,真空干燥.

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 对 PVC 膜表面的修饰作用

图 1 描述了纳米 SiO₂ 调控 PVC 膜表面结构的制备过程.PVC 膜在搅拌着的纳米 SiO₂ 的氯仿分散液中受溶剂氯仿的作用而发生溶胀作用, SiO₂ 粒子在搅拌作用下快速运动并与溶胀的 PVC 膜表面碰撞,部分纳米 SiO₂ 粒子嵌在聚合物膜表面,形成纳米 SiO₂ 粒子层.溶剂的简单洗涤可以去除与 PVC 膜表面作用不强的外层 SiO₂ 粒子,防止 PVC 膜干燥过程中 SiO₂ 粒子的团聚.此步获得的 PVC 膜表面性能将表现为 SiO₂ 粒子的亲水性能.因 PVC 对酸碱有较好的惰性,而 SiO₂ 与氢氧化钠可以反应形成较易溶于水的硅酸钠盐,所以氢氧化钠溶液可以去除嵌在 PVC 膜表面的一层纳米 SiO₂ 粒子,而不影响 PVC 膜其它性能的改变.当膜表面的纳米 SiO₂ 粒子去除后就在膜表面形成了具有 SiO₂ 粒子尺寸的印迹凹面结构,同时又由于少量 SiO₂ 粒子被溶胀后的 PVC 包埋而产生了 SiO₂ 粒子尺寸的印迹凸面结构.去除表面包裹的 SiO₂ 后,膜表面从亲水性又转变为疏水性能,而且根据 Wenzel^[21] 方程 $\cos\theta_r = r\cos\theta$ (式中 r 定义为粗糙度,是指真实面积与表观面积之比, θ_r 是粗糙表面的接触角)可知,膜表面的疏水性能将会获得提高.

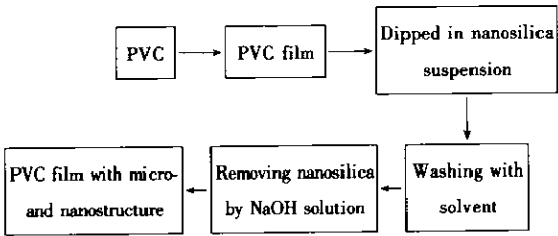


Fig. 1 The modification process of PVC film with nanosilica

2.2 不同实验条件的膜浸润性

从 PVC 膜表面结构的制备过程可知, SiO₂ 的

氯仿分散液的处理与 NaOH 去除 SiO₂ 的过程最为重要.图 2 与图 3 考察了 PVC 膜在纳米 SiO₂ 粒子的氯仿分散液中分别处理不同时间,再分别经与 NaOH 溶液后处理所得的膜表面与水的接触角的变化情况.从图 2 中可以看出,只用 SiO₂ 处理后, PVC 膜与水的接触角从 102°逐渐降为 60°左右,即浸润性从疏水转变为亲水,这表明随着处理时间的延长,膜表面吸附的 SiO₂ 越多.实验过程中发现与 SiO₂ 处理的时间超过 8 min 后, PVC 膜溶胀皱缩很厉害,干燥后膜不容易保持平整,而且此时膜与水的接触角下降幅度很小,所以实验选择最长处理时间为 8 min. NaOH 与 SiO₂ 作用不同时间的曲线表明, PVC 膜与水的接触角并不随 SiO₂ 氯仿分散液的作用时间的延长而线性增加,在 1~8 min 的处理时间内出现了极大值点,而极大值点的位置又与 NaOH 溶液的作用时间有关.这是因为在 SiO₂ 氯仿分散液中的作用时间越长,膜表面粘附的 SiO₂ 粒子越多,去除的时间也需要越长,未完全去除的暴露的 SiO₂ 粒子会直接影响表面的浸润性能.从图 3 中可以看出, NaOH 作用的时间在 10~30 min 内接触角是随作用时间的延长而增大的,作用时间超出 30 min 后,变化不明显,有略微升高或降低.由前所述,可见 30 min 的 NaOH 作用时间足于完全去除暴露在 PVC 膜表面的 SiO₂ 粒子.图 2 与图 3 都表明 PVC 膜在 SiO₂ 分散液中处理 4 min,再与 4 mol/L 的 NaOH 溶液作用 30 min,能使 PVC 膜获得最好的疏水性能,与水的最大接触角为 $(129.3 \pm 5.3)^\circ$.可见通过控制 SiO₂ 的处理时间和 NaOH 的作用时间是可以实现调控 PVC 膜表面与水的接触角大小的,即制备出具有不同浸润性能的 PVC 膜.

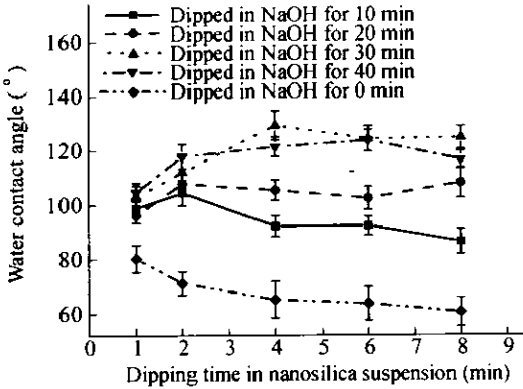


Fig. 2 The water contact angle varied with the dipping times in nanosilica suspension

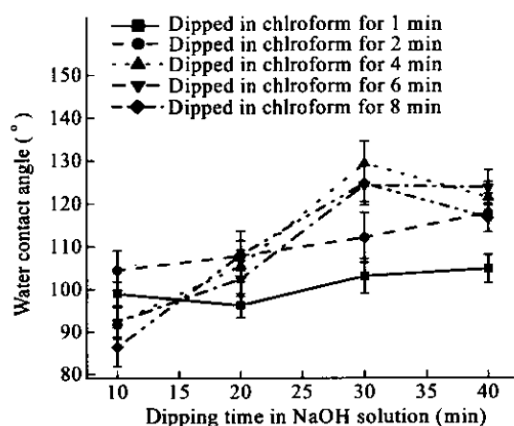


Fig. 3 The water contact angle varied with the dipping times in NaOH solution

图 4 形象表现了水滴在 3 种 PVC 膜表面的浸

润结果. 比较图 4(a) 与 4(b) 可以看出, PVC 膜与 SiO_2 处理 4 min 后, 接触角迅速从 $(102.9 \pm 1.8)^\circ$ 降低到 $(65.2 \pm 6.7)^\circ$, 这是由于 PVC 膜表面覆盖了一层亲水的 SiO_2 粒子层. 图 4(c) 表明 NaOH 浸泡 30 min 后又可使接触角提高到 $(129.3 \pm 5.3)^\circ$, 相比未表面处理之前的接触角 (图 4a) 提高了近 30° , 比 SiO_2 处理后的图 4(b) 所对应的接触角提高了近 65° . 对于膜表面组成相同的图 4(c) 与 4(a), 接触角的大幅提高是因为纳米 SiO_2 粒子印迹修饰后 PVC 膜表面形成了微米和纳米凹凸的表面结构, 即表面的粗糙程度大大增加 (见图 5). 根据 Wenzel 方程 $\cos \theta_r = r \cos \theta$ 可知, 对于疏水 PVC 膜 ($\theta > 90^\circ$), θ_r 随着表面粗糙度的增加而变大, 表面疏水性提高.

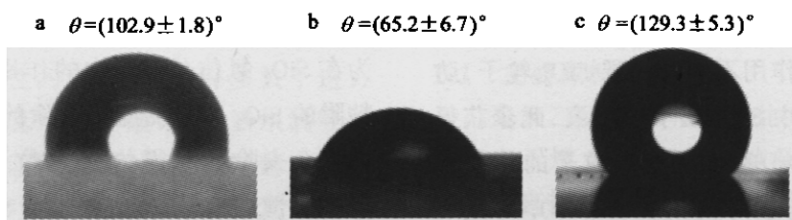


Fig. 4 The water contact angle of three kinds of samples

a) PVC film; b) PVC film after dipped in nanosilicas suspension for 4 min; c) PVC film (b) after removed the nanosilicas for 30 min

2.3 PVC 膜的表面结构

图 5 是 PVC 膜表面的电子扫描结果. 从图 5(a) 可以看出, 未修饰前的 PVC 膜表面很平滑. 图 5(b) 表明纳米 SiO_2 粒子在 PVC 膜表面保持了纳米分散, 大部分在 $50 \sim 200 \text{ nm}$ 范围, 也有少量团聚至 $1 \mu\text{m}$ 左右. 但 SiO_2 粒子在 PVC 膜表面的分布不够均匀、致密, 不能在 PVC 膜表面形成致密薄层. 这也是为什么在接触角的测定过程中,

膜表面的不同点的接触角有较大偏差, 即图 2 与图 3 的接触角测试结果的统计方差在 $2.8 \sim 5.8^\circ$ 之间. 图 5(c) 中 SiO_2 被 NaOH 除去后, PVC 膜表面成鳞状粗糙结构. 将图 5(c) 中的鳞状结构进一步放大至 5×10^4 倍, 发现鳞状结构的精细结构是由大小为 $30 \sim 150 \text{ nm}$ 的纳米孔洞和纳米凸起构成的. 可见, 此种表面处理方法可以将 PVC 膜表面修饰成具有微米/纳米相结合的表面结构, 大大

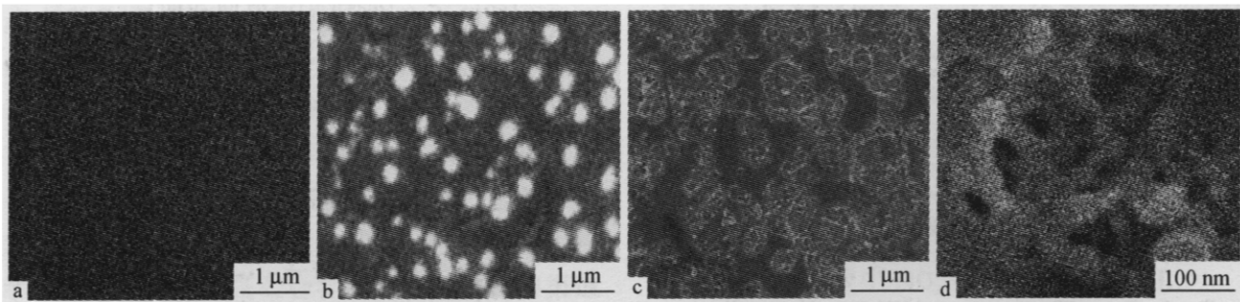


Fig. 5 Surface structures of three kinds of samples performed on a scanning electron microscopy (SEM)

a) PVC film; b) PVC film after dipped in nanosilicas suspension for 4 min; c) PVC film (b) after removed the nanosilicas for 30 min; d) Enlarge view of picture (c)

提高了膜表面的粗糙度;可以在不改变表面化学组成且未用任何低表面能物质如含氟材料修饰下,提高固体材料表面的疏水性能。

2.4 溶剂氯仿和 NaOH 溶液对膜表面浸润性能的影响

为考察溶剂氯仿对膜表面浸润性能的影响,依照实验部分 1.5 节条件进行对照实验,并测定处理后的 PVC 膜表面与水的接触角.从图 6 中可以看出,溶剂氯仿浸泡 PVC 膜后,PVC 膜表面的接触角均略有下降至 $80 \sim 90^\circ$ 之间.可见,溶剂氯仿对 PVC 膜表面的溶胀作用并不能提高膜的疏水性能。

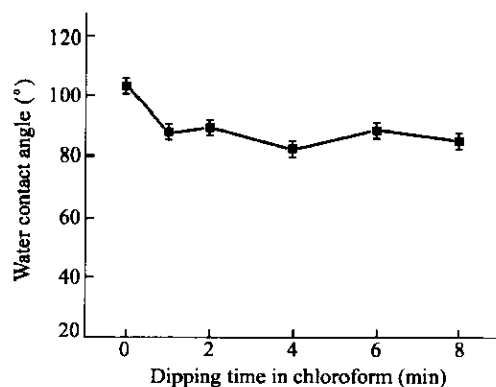


Fig. 6 The water contact angle of PVC films only treated with chloroform

为考察 NaOH 溶液对膜表面浸润性能的影响,依照实验部分 1.5 节进行两个对比实验.第一,PVC 膜直接在 4 mol/L 的 NaOH 溶液分别浸泡 10,20,30,40 min,再用去离子水浸泡洗涤至中性,测试膜的接触角变化.第二,将 PVC 膜在搅拌着的氯仿溶剂中浸泡 4 min 后,再在 4 mol/L 的 NaOH 溶液分别浸泡 10,20,30,40 min,再用去离子水浸泡洗涤至中性,测试膜的接触角变化.分别用浸泡时间和水滴在膜表面的接触角大小得到图 7。

从图 7 中空圆圈代表的接触角大小可知,

PVC 膜表面经过 4 mol/L 的 NaOH 浸泡后,接触角的变化不大,与作用前的 PVC 膜的接触角相近.而经过氯仿与 NaOH 溶液共同处理后的 PVC 膜表面的接触角大小如图 7 中下方实心小方块所示.从各点的线性关系可以看出,NaOH 溶液处理后,膜的接触角与单氯仿作用 4 min 的 PVC 膜的接触角大致相同.这都说明了 NaOH 溶液对 PVC 膜表面没有蚀刻作用,并不会影响膜表面的疏水性能的改善.可见 PVC 膜疏水性能的提高是受纳米 SiO_2 粒子的印迹修饰作用所形成的粗糙精细结构的影响所至,而不受溶剂和 NaOH 溶液的影响。

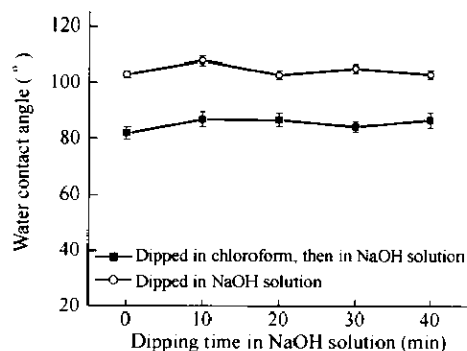


Fig. 7 The contact angles of samples only treated with NaOH solution or treated corporately with chloroform and NaOH solution

综上所述,本文通过纳米 SiO_2 粒子对聚氯乙烯膜表面印迹修饰作用,实现 PVC 膜表面浸润性由疏水到亲水,再到疏水性的变化.并且对比膜原来的疏水性,在没有任何低表面能物质修饰下,通过增加膜表面的粗糙程度使 PVC 膜与水的接触角提高了近 30° .可见,纳米 SiO_2 粒子在制备聚合物膜的微米和纳米相结合的表面结构、调控膜的浸润性能可以起到很重要的作用.这种控制表面结构及调节浸润性能的方法简单、易操作、不需要昂贵的设备。

REFERENCES

- Wenzel R N. J Phys Chem, 1949, 53: 1466 ~ 1467
- Cassie A B D. Discuss Faraday Soc, 1948, 3: 11 ~ 12
- Drelich J, Miller J D. Langmuir, 1993, 9: 619 ~ 621
- Wolansky G, Marmur A. Langmuir, 1998, 14: 5292 ~ 5297
- Lenz P. Adv Mater, 1999, 11: 1531 ~ 1534
- Kijstra J, Reihs K, Klamt A. Colloid Surfaces A, 2002, 206: 521 ~ 529
- Chen W, Alexander Y F, Meng C H, Öner D, Youngblood J, McCarthy T J. Langmuir, 1999, 15: 3395 ~ 3399
- Feng Lin(冯林), Li Shuhong(李书宏), Li Huanjun(李欢军), Zhang Lingjuan(张玲娟), Zhai Jin(翟锦), Song Yanlin(宋延林), Liu Biquan(刘必前), Jiang Lei(江雷), Zhu Daoben(朱道本). Adv Mater, 2002, 14(24): 1857 ~ 1860

- 9 Wu Y, Sugimura H, Inoue Y, Takai O. *Chem Vap Deposition*, 2002, 8: 47 ~ 50
- 10 Chassé M, Ross G G. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2002, 193: 835 ~ 845
- 11 Marchenko A, Xie Z X, Cousty J, Van L P. *Surf Interface Anal*, 2000, 30: 167 ~ 169
- 12 a) Teare D O H, Spanoes C G, Ridley P, Kinmond E J, Roucoules V, Badyal J P S. *Chem Mater*, 2002, 14: 4566 ~ 4571;
b) Woodward I, Schofield W C E, Roucoules V, Badyal J P S. *Langmuir*, 2003, 19(8): 3432 ~ 3438
- 13 Nakajima A, Abe K, Hashimoto K, Wantanabe T. *Thin Solid films*, 2000, 376: 140 ~ 143
- 14 Hua Daoben(华道本), Bai Ruke(白如科). *Acta Functional Polymeric Sinica(功能高分子学报)*, 2002, 15(4): 503 ~ 508
- 15 Zhang X, Shi F, Yu X, Liu H, Fu Y, Wang Z, Jiang L, Li X. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 3064 ~ 3065
- 16 Avella M, Errico M E, Martuscelli E. *Nano Letters*, 2001, 1: 213 ~ 217
- 17 Xiong H, Zhao X, Chen J. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 10169 ~ 10174
- 18 Croce F, Curini R, Martinelli A, Persi L, Ronci F, Scrosati B. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 10632 ~ 10638
- 19 Fong H, Richard A, Jeffrey V, Sanders H, Lincoln D, Andrew J V, Liu W, Bultman J, Chen C. *Chem Mater*, 2001, 13: 4123 ~ 4129
- 20 Winiarz J G, Zhang L, Lal M, Frieng C S, Prasad P N. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 5287 ~ 5295
- 21 Wenzel R N. *Ind Eng Chem*, 1936, 28: 988 ~ 989

SURFACE STRUCTURE CONTROL AND WETTABILITY OF POLY(VINYL CHLORIDE) FILMS WITH NANOSILICAS

LI Xinhong, MA Yongmei, WANG Fosong

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A facile method using nano-particles to control the surface structure and the wettability was reported. Three kinds of poly(vinyl chloride) (PVC) films with different surface structure were prepared by the imprinting of nanosilicas. The wettability studies of these films showed that the contact angle for water was changed from 103° to 65°, then improved to 130°. The PVC film surface was examined by using a scanning electronic microscope. It was showed that the PVC film surface had nanoholes and nanoprotudings structure after being imprinted with nanosilicas, and the parallel experiments proved that chloroform and NaOH solutions could not improve the wettability of PVC films.

Key words Poly(vinyl chloride) film, Imprinted modification, Nanosilica, Wettability, Surface structure