

利用软模板和紫外光固化技术制备超疏水表面*

刘 斌 傅叶□ 阮维青 和亚宁 王晓工**

(清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 研究了一种制备超疏水表面的新方法. 该方法以复制了荷叶表面结构的聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性体为软模板. 利用可紫外光交联预聚物在模板压印条件下固化成型, 得到了具有微乳突结构的仿荷叶表面. 制备的仿荷叶表面表现出了超疏水性能. 通过对紫外光固化体系中的单体含量、交联剂含量、引发剂含量、以及紫外曝光时间等因素的研究, 得到了使仿荷叶表面的疏水性优化的条件.

关键词 软模板, 超疏水, 接触角, 紫外光固化, 聚二甲基硅氧烷(PDMS)

超疏水表面是具有超强疏水性的表面, 这类表面可表现出防水、防雾、抗氧化、自清洁等重要特性, 因此具有广泛的应用前景^[1~3]. 超疏水表面在自然界广泛存在^[4]. 近年来, 已报道了利用各种方法制备仿天然超疏水纳/微米结构表面. 例如通过溶胶-凝胶法制作的氧化铝薄膜涂层^[5], 电化学方法得到的微结构^[6], 利用阳极氧化铝多孔膜挤出的聚乙烯醇(PVA)或聚丙烯腈(PAN)先驱聚合物^[7,8], 以及其他方法等^[9~13]. 最近的研究表明, 利用复制植物叶子表面结构的镍制模具, 进行紫外光固化材料的纳米压印可制作疏水的表面^[14]. 目前, 建立实用简便的超疏水表面制备方法仍是研究的热点.

软刻技术是近年发展起来的一类制作纳/微米结构的新方法. 该方法利用弹性体材料聚二甲基硅氧烷(PDMS)等作为软印章或软模板, 通过聚合物等材料的铸模、模塑、印刷等来制备各种微结构^[15,16]. 近年来, 软刻技术已被用来制备超疏水表面. Sun 等利用天然荷叶作母版, 利用复制微模塑制作了超疏水的 PDMS 表面^[17]. 我们报道了以天然荷叶作母版的超疏水表面接触软印刷方法^[18]. 紫外光固化^[19]是目前发展成熟、应用广泛的工业化技术. 人们将 PDMS 软模板与紫外光固化技术相结合, 发展了一种被称作“步进快闪式印刷”(step-and-flash lithography)的技术^[20]. 该方法利用了紫外光固化技术发展成熟和应用广泛的优势, 同时又具有软刻技术的便捷、高效等特点, 可以复

制得到高质量的微结构. 但到目前为止, 利用软模板与紫外光固化技术结合制备超疏水表面的研究尚鲜有文献报道.

本研究以天然的荷叶表面结构为母版, 复制得到 PDMS 软模板, 利用可紫外光聚合的预聚物在模板压印条件下的固化成型, 制备了具有仿荷叶表面结构的超疏水表面. 本文将报道对上述超疏水表面的制备、性能和影响因素等的研究结果.

1 实验部分

1.1 原料和仪器

软模板的材料为聚二甲基硅氧烷 PDMS (Sylgard 184, Dow Corning), 原料由预聚物(elastomer base)和交联剂(curing agent)组成. 紫外光固化体系由预聚物、交联剂、单体稀释剂和引发剂组成, 本实验中分别是聚氨酯丙烯酸酯(Satomer CN990), 二聚季戊四醇五丙烯酸酯, 丙烯酸异冰片基酯和 2,2-甲氧基-2-乙酐苯(Irgacure 651).

作为基板的载玻片和硅片(GRITEK, (100), n 型)均为市购产品, 使用前在去离子水中超声振荡 10 min, 用丙酮清洗后并吹干. 用于紫外光交联的照射光源为高压汞灯, 购于清华同方科技有限公司, 功率 1000 W, 紫外主波长约为 365 nm, 光强为 500 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

扫描电镜(SEM), Hitachi-S4500, 加速电压 15 kV, 样品经 JEOL-JFC-1100 离子溅射仪在 5 mA 电流下喷金 5 min, 在样品表面形成了一层厚度约为

* 2007-05-11 收稿, 2007-07-05 修稿 国家自然科学基金(基金号 20374033, 50533040)资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: wxg-dce@mail. tsinghua. edu. cn

10 nm 的金导电层;接触角测定是采用德国 Dataphysics 公司的 OCA-20 接触角测量仪在室温下(20℃)测定,水在样品表面的静态接触角使用座滴法测量,液滴体积为 4 μL .

1.2 模板和超疏水表面制备

将 PDMS 的预聚物和交联剂按质量比 10:1 混合均匀,静置 20 min 后浇注到平整的新鲜荷叶表面,放在 40℃ 烘箱中反应时间 4 h. 固化后将 PDMS 弹性体与母版剥离,得到复制有荷叶表面微结构的阴模软模板.

将紫外光固化体系的预聚物、交联剂、单体稀释剂和引发剂按比例称量并混合均匀,典型配比的质量百分比分别为 68%, 20%, 10% 和 2%. 然后,将上述预聚物体系放入真空度约为 0.085 MPa 的真空烘箱中避光静置排除气泡. 气泡排尽后将预聚物平铺在基板(玻璃片或硅片)上,盖上复制有荷叶表面结构的 PDMS 软模板,放在紫外灯下曝光 15 min. 最后揭起软模板并将样品放在 40℃ 烘箱中 5 h 左右,用于后续测试和研究.

2 结果与讨论

2.1 紫外光固化制备超疏水表面

利用软模板和紫外光固化技术制备仿荷叶结构超疏水表面的方法如图 1 所示,实验过程可分为 3 个步骤,首先,将 PDMS 预聚体浇铸到新鲜的荷叶表面,在适当的条件下固化,揭去荷叶之后得到复制荷叶表面的 PDMS 阴模,用作紫外光固化材料的软模板(步骤 a);然后,将按一定比例配制并混合均匀的可光固化预聚物材料铺展在基板上,采用 PDMS 软模板压印,在紫外灯下曝光使预聚物固化交联(步骤 b);最后,揭去 PDMS 软模板得到聚合物仿荷叶表面(步骤 c).

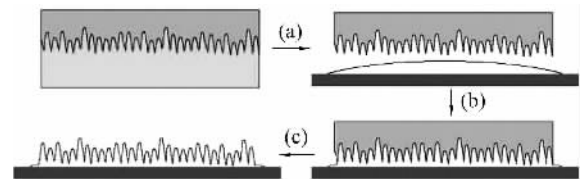


图 1 Schematic illustration of the fabricating procedure

a) Preparing a PDMS template through replica molding against a lotus leaf surface; b) Pressing the template against the UV-curable prepolymer and exposing to UV-light; c) Peeling off the PDMS template

PDMS 软模板通过复制微模塑过程制作得到. 制作具有荷叶表面互补微结构 PDMS 软模板

的实验方法和结果在本课题组之前的工作中已有详细介绍^[18],天然荷叶表面的形貌和 PDMS 软模板表面的形貌参见上述文献^[18]. 所用的母版是新鲜荷叶的表面结构. 使用环境扫描电子显微镜直接观察新鲜荷叶表面的微结构,可以看到荷叶表面无规的分布着大量微米级乳突结构^[18]. 利用 PDMS 复制上述新鲜荷叶的表面结构之后,可以看到复制的 PDMS 软模板表面具有与荷叶母版表面互补的结构. 利用光学显微镜观察复制后的 PDMS 表面,可以看到软模板表面密集的分布着平均直径约为 7 ~ 12 μm 的微孔,这些微孔是 PDMS 复制荷叶表面微乳突结构形成的互补结构^[18]. 实验结果表明天然荷叶表面的微结构可以被复制到 PDMS 表面,得到具有阴模结构的 PDMS 软模板.

紫外光固化反应的预聚物体系通常包括预聚物(感光性树脂)、活性稀释剂(功能性单体)、光引发剂、交联剂、以及消泡剂等添加剂. 光固化的过程包括配料,均匀混合,充模,曝光等. 本实验中使用的预聚物、交联剂、单体稀释剂和引发剂分别是聚氨酯丙烯酸酯,二聚季戊四醇三丙烯酸酯,丙烯酸异冰片基酯和 2,2-甲氧基-2-乙酰苯. 在预备实验中经过多次正交试验,得到制作疏水表面的最佳配方为,预聚物、交联剂、单体稀释剂和引发剂质量百分比分别为 68%, 20%, 10% 和 2%. 具体制备时,将上述紫外光固化预聚物体系按比例称量并混合均匀,然后放入真空烘箱中静置排气;气泡排尽后将预聚物平铺在基板上,采用复制有荷叶表面互补结构的 PDMS 软模板压印,放在光强 500 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的紫外灯下曝光 15 min;最后在 40℃ 烘箱中放置 5 h 左右.

经过紫外光固化后得到的表面微结构如图 2 所示,该结构与本课题组之前报道的利用微接触印刷得到的仿荷叶表面微结构十分类似^[18]. 可以观察到,样品表面具有大量微乳突,类似于荷叶表面微结构的特征. 乳突的平均直径约 7 ~ 12 μm ,高度约为 10 ~ 18 μm .

这种特殊的微结构显著增大了样品表面的疏水性能,使制备的紫外光固化表面实现了超疏水. 利用 PDMS 软模板进行紫外光固化复制荷叶表面微结构的样品表面与水的接触角可以高达 150°. 作为对比,在同样条件下以光滑玻璃片作模板进行紫外光固化,得到的光滑表面的接触角在 100° 左右. 利用接触角测量仪 CCD 拍摄到的典型表面

接触角如图 3 所示. 其中, 图 3(a) 是水滴在紫外光固化的光滑表面的接触角, 为 105° ; 图 3(b) 是水滴在仿荷叶结构表面的接触角, 为 157° .

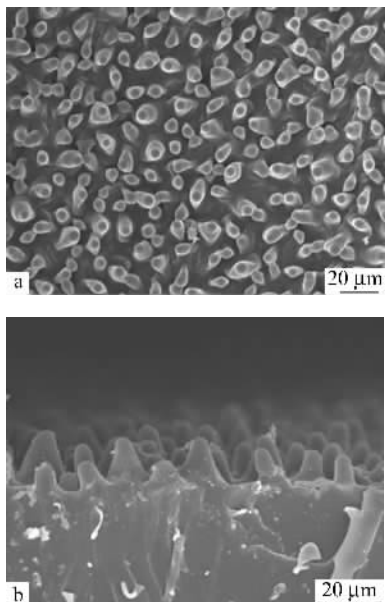


图 2 SEM images of the lotus-leaf-like surface of the UV-cured polymer
a) Top-view ; b) Section view

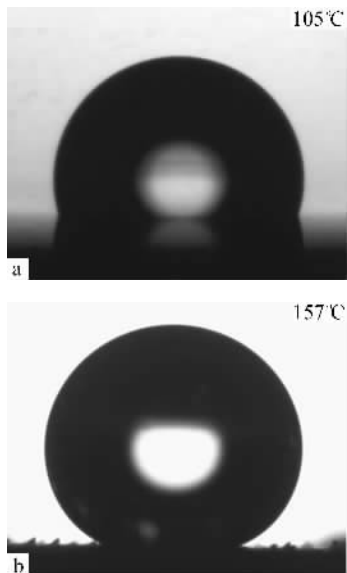


图 3 CCD images of the water droplets
a) On an UV-cured smooth surface ; b) On an UV-cured lotus-leaf-like surface

上述实验结果与 Wenzel 理论^[21] 预测的结果相一致. 根据 Wenzel 方程式, 样品的表观接触角 θ^* 和本征接触角 θ_e 的关系为^[21] $\cos \theta^* = \gamma \cos \theta_e$, 其中 γ 为固体表面的粗糙因子, 它反映了固体表面的粗糙程度. 从上式可知, 液体在固体材料表面

的接触角, 除了受到材料本身性质的影响, 还会受到固体材料表面微结构的影响. 对于不同的材料, 如果 $\theta_e > 90^\circ$ 时, 表面粗糙化将使接触角变大; $\theta_e < 90^\circ$ 时, 表面粗糙化将使接触角变小. 本实验中紫外光固化表面的 θ_e 可以认为是紫外光固化光滑表面的接触角, 此时 $\theta_e > 90^\circ$, 因此利用软模板诱导形成仿荷叶表面的粗糙表面微结构之后, 接触角显著增大, 可以达到 150° 以上.

略微倾斜紫外光固化的仿荷叶结构表面, 水滴在上面很容易发生滚动. 样品表面的动态浸润性同样可以使用接触角测量仪进行研究. 表面的动态浸润性通常可以用接触角滞后效应来表征, 接触角滞后效应定义为前进角和后退角的差值^[22,23]. 接触角滞后与滚动角之间的关系在 Fumidge 等^[24] 的文献中已有研究报道. 实验测量得到紫外光固化仿荷叶结构表面的前进角和后退角差值为 2° , 该表面具有较小的滚动角.

一般认为, 超疏水的标志为接触角大于 150° , 滚动角小于 3° . 上述实验结果表明, 利用软模板的紫外光固化技术可成功地复制荷叶表面结构, 所制作的仿荷叶表面极大地提高了紫外光固化表面的疏水性, 可以实现超疏水性.

2.2 紫外光固化表面浸润性的影响因素

上述超疏水表面的性能与模板、紫外光固化树脂的配方、固化条件等因素有关. 在研究各因素对样品疏水性质的影响实验中, 为保证结果的一致性, 使用的 PDMS 软模板是由一个具有如图 2 所示的仿荷叶表面结构作母版大量复制得到的. 所有的 PDMS 软模板都具有完全相同表面形貌. 由于 PDMS 软模板并非由天然荷叶复制得到, 因此疏水效果不如上节使用的软模板显著, 制备的紫外光固化表面的接触角也稍低一些, 约为 $120^\circ \sim 135^\circ$. 影响紫外光固化表面浸润性的因素很多, 包括各组分的含量、曝光时间等. 本实验中采用正交实验方法, 逐一改变紫外光固化反应中各组分含量或实验条件, 保持其他组分含量和实验条件恒定, 研究了单体含量、交联剂含量、引发剂含量和紫外曝光时间对光固化表面浸润性的影响.

图 4(a) 是单体含量与紫外光固化表面接触角的关系. 从图中可见单体含量在 10% 左右时得到光固化表面的接触角最高. 当单体含量较小时, 体系粘度较大, 反应官能团不能高效扩散以互相碰撞反应, 因此, 固化反应程度较低, 体系交联度较低. 因此, 接触角较低. 当单体含量较大时, 由于

体系中小分子含量过高,也会影响体系的疏水性. 实验结果表明,只有适当的单体含量(10%左右)才能使得体系的疏水性能较好.

图 4(b)是交联剂含量与紫外光固化表面接触角的关系. 由图中可见,交联剂的含量低于 20%时表面疏水性变化不大,高于 20%时表面疏水性能降低. 这可能是由以下两种原因造成的, (1)当交联剂含量大于 20%时,部分交联剂没有参与反应,使得体系内有低分子物质残留,而交联剂分子本身是含有一些亲水基团的,这就导致光固化表面疏水性降低. (2)当交联剂含量大于 20%时,由于大量交联剂的存在促进交联反应的进行,体系局部交联密度迅速增大,影响了未反应分子的迁移,从而阻碍了反应的进一步进行,最终反应不完全导致光固化表面疏水性降低.

图 4(c)是引发剂含量与紫外光固化表面接触角的关系. 由于实验中引发剂的用量不是很大,在实验范围内得到的结果为,低浓度范围内(低于 0.7%),光固化表面接触角随引发剂浓度的增大

而提高. 在一定浓度内(0.7% ~ 2.2%),改变紫外光固化引发剂的用量,光固化表面接触角基本保持不变. 在引发剂用量较低的范围内,交联程度会随引发剂浓度的增大而提高,在某一浓度时凝胶含量达到最大值. 继续增加引发剂用量,体系交联程度反而下降. 这是因为在较低的引发剂浓度下,自由基在反应体系中基本上是均匀形成的,此时增大光引发剂的浓度,可以提高自由基的生成速度,从而加快聚合反应速度. 但是,当引发剂的浓度达到到一定限度后,在靠近紫外光源的涂膜表面产生较高的自由基浓度. 由于表层自由基的过度密集,再加上表层的固化,使得初级自由基偶合终止的几率大大增加. 此外,初级自由基引起的链终止情况也增加,因此反而导致固化程度的下降. 在本实验中,没有观察到引发剂浓度增大而表面接触角减小的情况. 这可能是由于实验中的引发剂浓度还没有大到以上所述的极限程度,或者是由于引发剂浓度过高之后,影响接触角的不确定性因素增多所致.

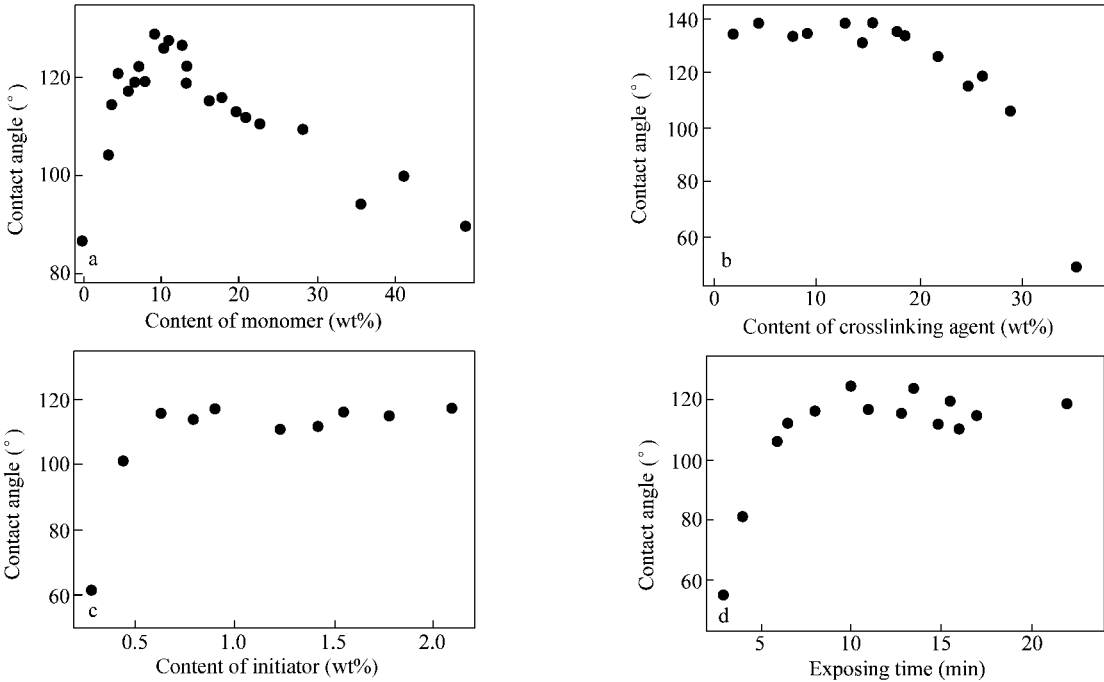


Fig. 4 Influence of different factors on contact angles
a) Monomer content ; b) Crosslinking agent amount ; c) Content of initiator ; d) UV-light exposing time

曝光时间也是紫外光固化反应中的一个重要参数. 理论上,曝光时间太短,体系还没反应完全,因此,很难达到高交联度的网络结构. 而曝光时间过长,反应完全的高分子体系可能部分发生分解,也不利于提高光固化表面的疏水性能. 为了系统

的研究紫外曝光时间对样品疏水性能的影响规律,在实验中用统一的原料配比和实验操作,仅仅控制光照时间的不同,最后测量各样品表面的接触角. 图 4(d)是紫外光曝光时间与光固化表面接触角的关系. 从图中可知,只要曝光时间超过一定

值(10 min),使光固化体系吸收足够的光能以充分交联反应即可,之后再增加曝光时间对光固化样品的疏水性质影响不大.这是因为当曝光时间较短时,反应不完全,微结构没有得到较好的复制,因此接触角较低;当曝光时间充足,辐射总能量超过一定值,此时预聚物体系反应完全,从而得到具有较高且相对稳定的接触角的光固化表面.在实验范围内(小于 22 min)没有观察到表面接触角的下降,说明此时紫外光引起的聚合物降解现象还不明显,对接触角影响不大.

综合所述,利用软模板和紫外光固化方法制备疏水表面的影响因素可以归纳如下,随着紫外光固化体系中单体稀释剂含量增加,样品表面接触角先增大再减小,含量 10% 左右时达到最大

值.随着交联剂含量增加,样品接触角保持在一定值,含量超过 20% 后开始减小;随着光引发剂含量增加,样品表面接触角逐渐增大,引发剂含量大于 0.7% 之后保持不变;当曝光时间大于 10min 后,样品表面接触角保持稳定.

综上所述,以荷叶为母版,复制得到与荷叶表面结构互补的 PDMS 软模板;将软模板压印在紫外光固化预聚物上进行紫外曝光,固化后得到具有仿荷叶结构的聚合物薄膜.该表面具有超疏水的性能,与水的接触角可达到 150°以上.通过对紫外光固化体系中的单体含量、交联剂含量、引发剂含量、以及紫外曝光时间等因素的控制,可以使表面超疏水性得到优化.

REFERENCES

1 Feng L,Zhang Z Y,Mai Z H,Ma Y M,Liu B Q,Jiang L,Zhu D B. Angew Chem,2004,116 2046 ~ 2048

2 Sun T L,Tan H,Han D,Fu Q,Jiang L. Small,2005,1 959 ~ 963

3 Wang Qingjun(王庆军),Chen Qingmin(陈庆民). Polymer materials science and engineering(高分子材料科学与工程),2005,21 6 ~ 10

4 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

5 Tadanaga K,Morinaga J,Matsuda A,Minami T. Chem Mater,2000,12 590 ~ 592

6 Han J T,Jang Y,Lee D Y,Park J H,Song S H,Ban D Y,Cho K. J Mater Chem,2005,15 3089 ~ 3092

7 Feng L,Li S H,Li H J,Zhai J,Song Y L,Jiang L,Zhu D B. Angew Chem Int Ed,2002,41 1221 ~ 1223

8 Feng L,Song Y L,Zhai J,Liu B Q,Xu J,Jiang L,Zhu D B. Angew Chem Int Ed,2003,42 800 ~ 802

9 Li H J,Wang X B,Song Y L,Liu Y Q,Li Q S,Jiang L,Zhu D B. Angew Chem Int Ed,2001,40 1743 ~ 1746

10 Xia F,Feng L,Wang S T,Sun T L,Song W L,Jiang W H,Jiang L. Adv Mater,2006,18 432 ~ 436

11 Pozzato A,Dal Zilio S,Fois G,Vendramin D,Mistura G,Belotti M,Chen Y,Natali M. Microelectron Eng,2006,83 884 ~ 88

12 Gu Guotuan(谷国团),Zhang Zhijun(张治军),Dang Hongxin(党鸿辛). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(6) 770 ~ 774

13 Yu Yibing(于毅冰),Liu Lianying(刘莲英),Sun Yufeng(孙玉凤),He Chenfeng(何辰凤),Yang Wangtai(杨万泰). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2006,(3) 455 ~ 460

14 Lee S M,Kwon T H. Nanotechnology,2006,17 3189 ~ 3196

15 Xia Y N,Whitesides G M. Angew Chem Int Ed,1998,37 550 ~ 575

16 Geissler M,Xia Y N. Adv Mater,16 1249 ~ 1269

17 Sun M H,Luo C X,Xu L P,Ji H,Ouyang Q,Yu D P,Chen Y. Langmuir,2005,21 8978 ~ 8981

18 Liu B,He Y N,Fan Y,Wang X G. Macromol Rapid Comm,2006,27 1859 ~ 1864

19 Zhu S W,Kou H G,Wei H Y,Lin D,Shi W F. Chinese Polym Sci,2001,19(2) 155 ~ 160

20 Colburn M,Bailey T,Choi B J,Ekerdt J G,Sreenivasan S V,Willson C G. Solid State Technol,2001,44 67 ~ 74

21 Wenzel R N. Ind Eng Chem Res,1936,28 988 ~ 994

22 Chen W,Fadeev A Y,Hsieh M C,Oner D,Youngblood J,McCarthy T J. Langmuir,1999,15 3395 ~ 3399

23 Oner D,McCarthy T J. Langmuir,2000,16 7777 ~ 7782

24 Fumidge C G L. J Colloid Interf Sci,1962,17 309 ~ 324

PREPARATION OF SUPER-HYDROPHOBIC SURFACES BY USING ELASTOMER TEMPLATES AND UV-CURABLE RESIN

LIU Bin, FU Yeqing, RUAN Weiqing, HE Yaning, WANG Xiaogong

(Department of Chemical Engineering, Laboratory for Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Super-hydrophobic surfaces have attracted great research interest due to their novel performance as self-cleaning, anti-fog, and anti-oxidation. In this work, a new approach, based on elastomeric templates and UV-curable resins, has been developed to prepare super-hydrophobic surfaces. Poly(dimethylsiloxane) (PDMS, Sylgard 184) was purchased from Dow Corning and used to replicate lotus-leaf surfaces. In the replication step, PDMS blocks were prepared through replica molding against lotus-leaf surfaces. PDMS prepolymer was prepared by mixing the elastomer base and curing agent in a ratio of 10:1. After 20 min, the PDMS prepolymer was poured into molds within fresh lotus-leaf surfaces as masters. Then the prepolymer was cured in 40°C oven for 4 h. After curing and peeling off, the PDMS blocks with negative lotus-leaf surfaces' structures were obtained. Microscope observation indicates that the PDMS blocks' surfaces were featured with hollow cavities of 7 ~ 12 microns in diameter. The PDMS blocks could be used as stamps in the following curing step of ultraviolet (UV)-curable prepolymers, which consist of oligomer, cross-linking agent, reactive monomer, and photo-initiator. In the experiment, isobornyl acrylate, siliconized urethane acrylate, benzoin dimethyl ether and dipentaerythritol pentaacrylate were used as monomer, oligomer, photoinitiator and crosslinking agent, respectively. In a typical process, UV-curable prepolymer was prepared by mixing monomer, oligomer, photoinitiator and crosslinking agent in a ratio of 10:68:2:20. Then the prepolymer was put into a 0.085 MPa vacuum oven to remove air bubble. The prepolymer was spread on substrates (silicon wafer or glass slide), pressed by the PDMS stamp with replicated lotus-leaf surface. Finally, the UV-curable prepolymer covered with the PDMS stamp was exposed to UV-light ($500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$). After curing for 15 min, the PDMS stamp was peeled off, and the cured sample was store in 40°C oven for 5 h before further experiments. Measured by scanning electron microscopy (SEM, Hitachi S-4500), a large amount of papillary microstructures with an average diameter of about 7 ~ 10 microns and average height of 10 ~ 18 microns could be seen on the surfaces. These papillary microstructures are replicas of the surface patterns of the lotus leaves. The obtained surfaces had water contact angles larger than 150° and small sliding angles, exhibiting fascinating super-hydrophobicity like lotus-leaf surfaces. Obviously, the replicated papillary microstructures played important role in the increase of surface hydrophobicity from about 105° (smooth film surface) to 157°. This result can be explained with the Wenzel theory. Factors influencing the wettability of resulted surfaces, such as content of monomer, cross-linking agent, initiator and light irradiation time, were also studied in detail. Experiments showed that the surface contact angles increase with the content of photoinitiator before 0.7%, and decrease with the content of crosslinking agent when larger than 20%. A monomer content of about 10% and irradiation time longer than 10 min were also preferable for achieving high hydrophobicity. Combining the advantages of soft-lithographic and UV-curing techniques, this approach can be potentially applied in fabrication of large-area super-hydrophobic surfaces.

Key words Soft-lithographic, Super-hydrophobic, Contact angle, UV-curing, Poly(dimethylsiloxane) (PDMS)