

基于水滴模板法的微纳复合超疏水结构制备的研究^{*}

孙 巍^{**} 周雨辰 陈忠仁

(宁波大学材料科学与化学工程学院 宁波 315211)

摘 要 利用粒子辅助水滴模板法的实施获得规则蜂窝状图案化多孔结构模板,并进一步利用聚二甲基硅氧烷(PDMS)复制转移技术获得表面具有微米尺寸蜂窝状突起阵列的反向图案化结构.以这种图案化突起结构作为微米尺寸所提供的微米级粗糙度为基础,设计了 2 种的简单的二次纳米结构的引入过程,最终实现了微米级阵列和纳米级粗糙度的复合.第一种方法借助银镜反应来实现纳米银结构的化学沉积,最终在 PDMS 阵列表面获得了致密的纳米银颗粒沉积层,并成功获得了表面接触角达 166 度的超疏水性质.第二种方法利用了聚电解质/二氧化硅粒子层层静电自组装的方法引入纳米结构,结果在仅仅进行了 2 个组装循环的条件下即可获得超疏水性质的表面复合结构.通过简单的实验设计试图提供一种基于水滴模板法的微纳复合超疏水结构的普适性制备方法.

关键词 水滴模板法, 蜂窝状结构, 超疏水, 微纳复合结构

近年来对于具有特殊浸润性能的表面结构制备的研究始终属于热门的领域,每年都有大量的课题组发表有关此领域的研究成果^[1~10].表面超疏水性质作为特殊浸润性能最为典型的代表,其最初的研究来源于对自然结构的观察.早在上世纪末,植物叶子表面的超疏水性和自清洁效应就开始引起了广泛的兴趣. Barthlott 和 Neinhuis^[11,12]通过观察植物叶子表面的微观结构,认为这种自清洁的性质是由叶子表面的粗糙结构以及覆盖于表面之上的低表面能蜡状物的存在而共同引起的.江雷进一步指出“在荷叶表面微米结构的乳突上存在纳米结构,这种纳米结构与微米结构的乳突相结合的双微观结构是引起表面防污自洁的根本原因”^[13].这一阐述为通过构建特殊微纳米复合结构结合低表面能物质来制备超疏水结构提供了重要的指导原则.

随着微纳米加工技术的不断发展,同时越来越多的行业对特殊表面性能材料表现出强烈的需求,研究者们对于特殊表面物化性质的微观结构依赖性有了更多的认识,对于固体表面微细结构与润湿性之间的关系也有了更深入的理解.在利用粗糙结构构建超疏水性能的众多方法之中,通过制备周期性图案化结构来实现超疏水的方法被越来越多的研究者所采用^[14,15].图案化结构不仅

可以提供研究者模型性的结构参数,也便于搭建微米和纳米结构并存的复合体系,对于实现系统性研究微观结构与特殊浸润性之间的定量关系具有非常重要的意义.

本文旨在研究利用新型自组装图案化方法——水滴模板法(breath figure method)来探索一种普适型的微纳复合超疏水界面的构建方法.水滴模板法是一种可广泛适用于聚合物和纳米材料的动态可控的模板化自组装方法,使用的模板介质是无毒且易获得的——水^[16~22].其基本过程就是将功能材料溶解配制为有机溶液,在高湿环境下浇铸成膜,利用有机溶剂的快速挥发使得环境中的水蒸气凝结在液膜表面,并进一步形成规则阵列,待膜片固化之后,功能材料表面就留下水滴阵列所留的“印记”,即呈现蜂窝状排列的多孔状图案化结构.水滴模板法已通过多种方式成功实现过超疏水表面的构建,Shimomura 等^[23]利用微机控制的液膜厚度控制装置来实现水滴模板法实施过程中超薄液膜的制备,最终所获得的多孔蜂窝结构的孔径可被控制在亚微米尺度范围内,其所形成的粗糙度可以获得表面接触角超过 160 度以上的超疏水效果.Yabu 等^[24]利用所制备得到的“双层状”蜂窝多孔膜,将上层结构用胶带揭去,下层的蜂窝型柱状阵列呈现出类似于针毡的

^{*} 2012-04-16 收稿,2012-05-28 修稿;国家自然科学基金(基金号 21104036 和 21274070)和宁波大学王宽诚幸福基金资助项目.

^{**} 通讯联系人,E-mail:sunwei@nbu.edu.cn

粗糙结构,其表面接触角超过 170 度,同时还表现出很强的疏油性质. 以上报道中所构建的由水滴模板法制备的图案化蜂窝多孔表面均为非典型性结构,分别借助外加设备和特殊材料体系来获得,所以由此建立的超疏水制备方法具有相当的局限性.

我们尝试在由经典水滴模板法过程所获得的典型性微米阵列结构的基础上,设计简单的二次纳米结构的引入过程,最终实现微米级阵列和纳米级粗糙度的复合,试图提供一种基于水滴模板法这种图案化技术手段的普适性较强的超疏水结构的制备方法.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚苯乙烯 (PS, $M_w = 1.4 \times 10^5$), 聚丙烯酸 (PAA, $M_w = 1 \times 10^5$) 和聚乙烯亚胺 (PEI, 高分子量, 无水) 购于 Sigma-Aldrich 公司. 聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 硅橡胶 (预聚体与固化剂, Sylgard 184) 购于 Dow Corning 公司. 三氯甲烷 (上海化学试剂有限公司) AR 级; (十三氟代辛基) 三乙氧基硅烷 ((tridecafluorooctyl) triethoxysilane) 购自 Degussa 公司. 单分散二氧化硅粒子 (直径约 200 nm) 参照经典的 Stöber 法进行制备^[25], 即利用氨水作为正硅酸乙酯水解反应的催化剂, 在醇溶液中实现对二氧化硅粒子的粒径大小和形状的控制. 利用该方法制备得到的粒子在使用前均经过多次的超声-离心循环进行清洗, 最后烘干称重后配制为相应悬液备用.

使用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, JSM-T20, JEOL) 观察所制膜片表面形貌, 所有样品在测试前表面都经过离子溅射镀上一层金导电层; 接触角测试使用型号为 KRUSS DSA 10-MK2 的接触角测试仪进行, 以躺滴法 (sessile drop) 测试接触角.

1.2 多孔薄膜的制备

配制 15 mg/mL 的 PS/三氯甲烷溶液和 15 mg/mL 的二氧化硅粒子/乙醇悬液备用. 将 30 μ L 的粒子悬液分别以一定加量与 1 mL 的 PS/三氯甲烷溶液超声混合均匀, 配制为成膜液, 在室温和 70% ~ 80% 的相对湿度条件下, 移取 30 μ L 的成膜液在玻璃片上浇铸成膜, 最后在湿气由上至下吹扫的条件下, 待溶剂和水都挥发完毕以后, 将获得的聚合物膜片在干燥器中过夜干燥完成膜片制

备.

1.3 图案化基底的 PDMS 复制转化

首先将 PDMS 预聚体与固化剂以 10:1 的质量比混合均匀, 在高真空环境中静置 1 h 除净搅拌产生的气泡, 然后将混合液均匀倾倒在制备有图案化膜片的基底之上, 130℃ 下放置 2 h 完成固化, 之后用三氯甲烷溶解掉聚合物薄膜模板, 真空干燥, 获得 PDMS 图案化膜片.

1.4 PDMS 基底的纳米银沉积

利用传统的银镜反应完成 PDMS 基底上的纳米银的化学沉积. 首先制备得到纳米银种子液, 制备过程是在柠檬酸钠稳定的条件下使用硼氢化钠还原硝酸银, 反应得到的溶液在紫外 387 nm 处有明显的吸收峰, 证明直径约为 20 nm 的纳米银种子液的成功制备; 然后将 PDMS 膜片基底在种子液中浸泡 0.5 h 以使膜片表面吸附上一层纳米银种子; 之后将吸附了纳米银种子的膜片放置在镀银液中引发银镜反应 (镀银液的组成是 9.562 mmol/L 银氨溶液, 51.07 mmol/L 葡萄糖和 6.007 mmol/L 酒石酸), 经过适当时间的反应后, 取出膜片用去离子水冲洗吹干.

1.5 PDMS 基底的纳米粒子层层组装

通过依次将 PDMS 膜片浸泡于 1% 的相反电荷聚电解质或二氧化硅粒子悬液完成层层组装过程. 每个单层的组装都需要在组装液中浸泡 5 min, 再取出用三蒸水清洗 3 遍, 然后进行下一层的组装. 所使用的聚电解质对是聚烯丙基胺盐酸盐 (PAH) 和 PAA, 其 pH 值分别调节至 7.5 和 7. 层层组装分循环进行, 1 个循环的组装所构建的多层膜组成是 1 个双层的 PAH/PAA 和 3 个双层的 PAH/二氧化硅粒子. 组装的循环记为 $[(\text{PAH/PAA})(\text{PAH/SiO}_2)_3]_n$, 其中 n 代表循环次数. 最后获得的组装膜片在 260℃ 下完成 2 h 的热处理, 主要目的是利用高温下 PAH 的胺基与 PAA 的羧基之间进行的酰胺化反应实现多层膜的交联, 提升多层膜的稳定性与机械强度.

1.6 PDMS 组装基底的疏水化处理

经过二次自组装处理的 PDMS 膜片在进行接触角测试之前均进行过疏水化处理, 采用化学气相沉积的方法, 将膜片悬挂于密闭容器中, 同时放入 (十三氟代辛基) 三乙氧基硅烷试剂, 在 130℃ 下热处理 2.5 h, 待受热挥发的氟硅烷试剂在膜片表面完成充分沉积反应后, 再将温度升高到 180℃ 加热 0.5 h, 以除去未反应的硅烷分子.

2 结果与讨论

2.1 反向蜂窝状图案化基底的制备

参照 Ji 等^[26]所报道的微粒辅助成膜方法,我们在 PS 成膜溶液当中加入适量二氧化硅粒子作为辅助成膜组分,通过实施经典的水滴模板法过程以获得具有高度规则蜂窝状多孔阵列结构的 PS 膜片.进一步地我们借助软刻技术中的复制转移的手段,以聚合物有序多孔膜为阳性结构模板,利用 PDMS 这种软刻技术中常用的硅橡胶材料进行了阴性反向复制,最后在溶解掉聚合物模板之

后,获得的 PDMS 基底上复制得到了蜂窝状多孔基底的反向结构——蜂窝状微米级突起阵列. 可以看到利用微粒辅助水滴模板法所制得的阵列型图案化结构非常规则,孔洞结构尺寸均一,提供了非常理想的微米级别的结构模板(图 1(a)和 1(b));而经过硅橡胶材料的复制转移过程,微米级孔洞阵列转为突起阵列,PDMS 材料的良好“保真度”使得“阴性”突起结构很好的保留了“阳性”多孔结构的尺寸特征,反向复制效果良好(图 1(c)和 1(d)).

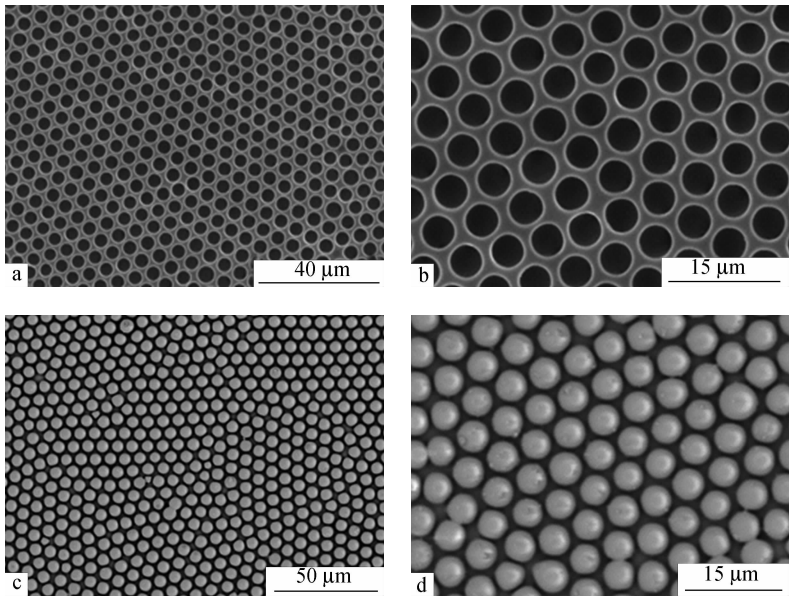


Fig. 1 SEM images of both “positive” polymeric honeycomb-structured porous films and “negative” PDMS replicas: (a,b) positive porous films and (c,d) negative PDMS replicas

我们进一步以这种微米级规则结构为模板,考察了 2 种不同特点的自组装过程,包括纳米结构的化学沉积(银镜反应)和粒子层层自组装(为了避免结构设计过程的繁复,进行二次设计所选用的自组装纳米结构制备方法都是相对比较简单),在结构模板上构建微纳功能界面的可能性,并进一步考察基于其复合结构获得超疏水特性的可能性.

2.2 纳米银在反向蜂窝状图案化基底上的化学沉积

传统的银镜反应是一种简单有效的实现表面纳米银修饰的化学沉积手段^[27,28],我们通过种子诱导型银镜反应,在 PDMS 阵列结构表面覆盖生长了一层纳米银粒子.图 2 中不同倍率的扫描电子显微镜(SEM)照片反映了银镜反应后得到的复合结构的形貌细节,可以看到 PDMS 基底具有

良好的六方密堆积的突起状阵列结构,银镜反应则成功地在阵列表面引入了纳米银沉积层,整个基底都被沉积物致密包覆.虽然存在局部的絮团状沉淀物,总体来说银纳米粒子在基底上分布均匀,且没有出现沉积层在基底结构上的填充与堆积,较好地保留了底部的微米阵列结构,这也说明纳米银只完成纳米尺寸的单层颗粒的沉积.高倍率照片中可以看到纳米银呈不定形的颗粒状(图 2(c)和 2(d)),尺寸为几十到几百纳米,粒子间排布非常致密,紧密地包裹着大约 3 μm 直径大小的半球状 PDMS 突起,形成非常规则的微纳尺寸复合的多级结构.在这种结构表面蒸镀上一层低表面能物质之后,接触角测试结果超过 166°.致密纳米银颗粒沉积层的引入使反应前接触角只有约 130°左右的 PDMS 图案化基底获得了超疏水的性质.

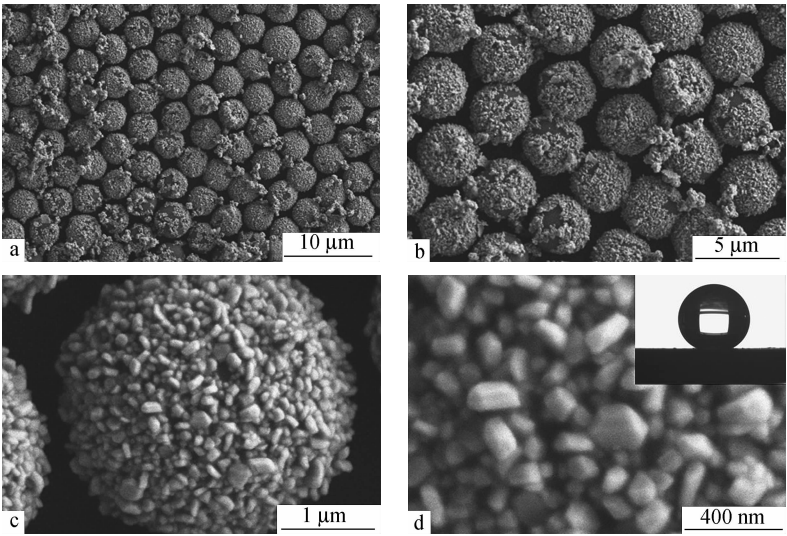


Fig. 2 SEM images (with different magnifications) of the morphologies of silver nanoparticle depositions from the silver mirror reaction on the PDMS substare with hexagonally-patterned island-like arrays
The insertion of (d) is a water droplet image from the water contact angle analysis on the structure shown in Fig. 2.

2.3 纳米粒子在反向蜂窝状图案化基底上的层层组装

除了化学沉积的手段,我们还使用了可广泛应用在各种形状基底之上的新型自组装方法——层层静电自组装来引入纳米结构. 为了有效地快速构建纳米尺寸的粗糙度,我们直接使用直径约 50 nm 的二氧化硅粒子与聚电解质组成组装对来进行层层组装. 组装是以一双层的聚电解质对和 triples 层的聚电解质/二氧化硅粒子作为一个循环来进行. 在粒子组装之前预先进行一个双层的聚电解质的组装是出于两方面的考虑,一方面聚合物的预组装可以作为后续粒子组装的基底,另一方面可以利用聚电解质热处理后可以实现交联的性质来增强多层膜的稳定性和强度. 图 3 是 1 ~ 3 组装循环后获得的组装形貌的 SEM 照片,表 1 则列出了不同组装循环的膜片在热处理及疏水化处理后测试得到的接触角数据. 从图中可以看到只进行了 1 个组装循环的样品(图 3(a)和 3(b))比进行了 2 个和 3 个组装循环的结构(图 3(c)和 3(d))要平坦许多,我们认为这一现象主要由以下因素造成:图 3(a)和 3(b)中所对应的是进行了 1 个组装循环后的组装样品的粒子组装形貌,其组装所使用的模板是 PDMS 半球形凸起阵列,表面结构不仅具有规则排列的突起形貌,同时也具有由紧密排列的突起间隙所形成的沟槽形貌,这种突起间的沟槽结构对层层组装过程中所组装成分的“积存”非常有利,而同时组成突起结构的

PDMS 组分具有较低的表面能,造成原先组成于突起结构表面的组装成分更倾向于“滑”向突起之间的沟槽,更为重要的是每一次组装过程的操作都伴随着一步水洗的步骤,沟槽结构相比于突起结构更不容易受到此步骤的影响,从而很好地保护了组装成分的积存,于是由二氧化硅粒子和聚合物所组成的组装成分在一个组装循环的组装后即将沟槽结构产生的空隙填满,而突起结构上则没有太多组装成分的沉积,造成在一个组装循环的组装之后,样品会显得比较的平坦,而再继续进行第二和第三个组装循环的组装,组装成分则开始顺着突起部分的结构趋势发生沉积,最终形成了如图 3(c)和 3(d)所示的粗糙结构.

可以看到随着组装层数的增加,纳米粒子迅速在 PDMS 突起表面实现了组装,在一个循环组装过后,纳米粒子的组装层还显得比较松散,粒子间排列并不是特别紧密,纳米颗粒比较容易分辨,而且一个循环后的表面测得接触角相比于未组装前(约 130°)并没有很大程度的提升,证明一个循环的粒子组装还不能引入有效的纳米尺度的粗糙度;而在 2 循环的组装后,纳米粒子的组装密度和厚度明显增加,对微米级突起实现了完全的包裹,并且可以看到粒子本身也在局部区域形成了亚微米级别的团聚结构,进一步提高了组装的粗糙度,接触角的数据也同样证实成功构建了理想的微纳复合结构,达到了接触角超过 150°的超疏水状态;而 3 循环的组装则在 2 循环的基础上进一步

提高了粗糙度,使接触角达到了 167°. 在这里,我们通过层层组装纳米粒子的方法,在反向蜂窝状

图案化基底有效构建了微纳复合功能界面,赋予了表面超疏水的特殊浸润性质.

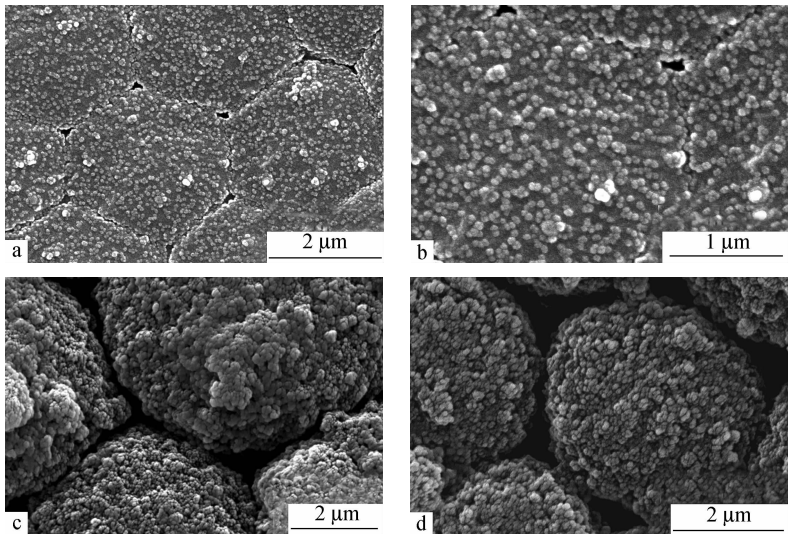


Fig. 3 SEM images of hierarchical structures composed of PDMS protuberance arrays and $[(\text{PAH}/\text{PAA})(\text{PAH}/\text{SiO}_2)_3]_n$ films: (a,b) $n = 1$, (c) $n = 2$ and (d) $n = 3$

Table 1 Contact angles of the PDMS substrates with different assembly cycles of a multilayer film of $[(\text{PAH}/\text{PAA})(\text{PAH}/\text{SiO}_2)_3]_n$ (n represents the cycle number)

Cycle number	1	2	3
Contact angle (°)	136	154	167

3 结论

本研究利用纳米银沉积和纳米粒子层层组装的方法,在微米尺寸蜂窝状突起阵列表面引入了纳米尺寸的粗糙结构,通过条件控制可构建理想

的微纳复合结构而获得超疏水表面. 我们借助水滴模板法这一新型自组装图案化技术建立了一个可简便制备模型性微米级阵列结构的模板化平台,并进一步利用二次纳米结构的引入过程构建了微纳复合结构,并被证实可有效获得超疏水的特殊浸润性质. 本研究所建立的微纳复合结构的制备方法过程简便且具有较强的普适性,而将此方法作为系统研究微纳米结构参数与表面浸润性质之间的定量关系的模型性平台的相关研究工作也正在进行当中.

REFERENCES

- 1 Feng L, Li S, Li Y, Li H, Zhang L, Zhai J, Song Y, Liu B, Jiang L, Zhu D. *Adv Mater*, 2002, 14: 1857 ~ 1860
- 2 Sun T, Feng L, Gao X, Jiang L. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 644 ~ 652
- 3 Ma M, Hill R M. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2006, 11: 193 ~ 202
- 4 Feng X, Jiang L. *Adv Mater*, 2006, 18: 3063 ~ 3078
- 5 Ji J, Fu J, Shen J. *Adv Mater*, 2006, 18: 1441 ~ 1444
- 6 Dorrer C, R  he J. *Soft Matter*, 2009, 5: 51 ~ 61
- 7 Xia F, Zhu Y, Feng L, Jiang L. *Soft Matter*, 2009, 5: 275 ~ 281
- 8 Liu M, Zheng Y, Zhai J, Jiang L. *Acc Chem Res*, 2010, 43: 368 ~ 377
- 9 Yao X, Song Y, Jiang L. *Adv Mater*, 2011, 23: 719 ~ 734
- 10 Zheng Jianyong (郑建勇), Feng Jie (冯杰), Zhong Minqiang (钟明强). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2010, (10): 1186 ~ 1192
- 11 Barthlott W, Neinhuis C. *Plants*, 1997, 23: 1 ~ 8
- 12 Neinhuis C, Barthlott W. *Ann Bot*, 1997, 79: 667 ~ 677
- 13 Jiang Lei (江雷). *Chem Ind Eng Prog* (化工进展), 2003, 22 (12): 1258 ~ 1262
- 14 Puukilainen E, Rasilainen T, Suvanto M, Pakkanen T A. *Langmuir*, 2007, 23: 7263 ~ 7268
- 15 Blanco-Gomez G, Flendrig L M, Cooper J M. *Langmuir*, 2010, 26: 7248 ~ 7253

- 16 Srinivasarao M, Collings D, Philips A, Patel S. *Science*, 2001, 292: 79 ~ 83
- 17 Peng J, Han Y, Li B. *Polymer*, 2004, 45, 447 ~ 452
- 18 Bu W, Li H, Sun H, Yin S, Wu L. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 8016 ~ 8017
- 19 Bunz U H F. *Adv Mater*, 2006, 18: 973 ~ 989
- 20 Sun Wei(孙巍), Tang Yuechao(唐越超), Ji Jian(计剑). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2007, 28(7): 1388 ~ 1392
- 21 Fan D W, Jia X F, Tang P Q, Hao J C, Liu T B. *Angew Chem, Int Ed*, 2007, 46: 3342 ~ 3345
- 22 Sun W, Ji J, Shen J. *Langmuir*, 2008, 24: 11338 ~ 11341
- 23 Yabu H, Shimomura M. *Chem Mater*, 2005, 17: 5231 ~ 5234
- 24 Yabu H, Takebayashi M, Tanaka M Shimomura M. *Langmuir*, 2005, 21: 3235 ~ 3237
- 25 Stober W, Fink A, Bohn E. *J Colloid Interface Sci*, 1968, 26: 62 ~ 69
- 26 Sun W, Shao Z, Ji J. *Polymer*, 2010, 51: 4169 ~ 4175
- 27 Qu L T, Dai L M. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 13985 ~ 13990
- 28 He Y, Wu X F, Lu G W, Shi G Q. *Nanotechnology*, 2005, 16: 791 ~ 796

CONSTRUCTION OF SUPERHYDROPHOBIC SURFACE *via* SECONDARY PROCESSING OF HONEYCOMB-PATTERNED SUBSTRATE

Wei Sun, Yu-chen Zhou, Zhong-ren Chen

(Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211)

Abstract Using the obtained porous honeycomb-structured films *via* breath figures method as molding substrates, we prepared poly (dimethylsiloxane) (PDMS) negative replica (reverse honeycomb-structured substrate) with arrays of island-like protuberances by means of soft lithography. Utilizing the patterned micro-sized PDMS arrays as substrate, hierarchical superhydrophobic surfaces were successfully fabricated by introducing nano-scale roughness *via* two different methods. For the first method, chemical deposition of silver nanoparticles onto PDMS substrate was achieved by applying silver mirror reaction. Compact layers of silver nanoparticles were formed wrapping the PDMS protuberances nicely. Contact angle as high as 166° was achieved. Layer-by-layer (LBL) assembly of polyelectrolyte/silica nanoparticles was employed for the second method. After two cycles of assembly, the deposited silica nanoparticles together with micro-sized PDMS protuberances form an ideal composite structure which endows the obtained surface with superhydrophobic property. Simple ways were shown to demonstrate the potential of the breath figures method to construct functional structure. It is a solid way to fabricate micro-sized patterned template *via* breath figures method. With further second-processing steps, certain novel properties can be endowed depending on the ordered structures.

Keywords Breath figure method, Honeycomb structure, Superhydrophobic surface, Micro- and nanoscale hierarchical structure