

水下超疏油性壳聚糖-SiO₂ 复合膜的制备与性能^{*}

孙 丽 李 梅^{**}

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘 要 利用壳聚糖和亲水性 SiO₂ 纳米颗粒,通过浸渍提拉法在玻璃表面制备了水下超疏油壳聚糖-SiO₂ 复合膜.采用扫描电镜、原子力显微镜和接触角仪,研究了组分配比、浸泡时间对复合膜表面形貌、粗糙度、水下油滴接触角(OCA)和滚动角(SA)的影响.结果表明,随着亲水性 SiO₂ 含量的增加,复合膜表面聚集的亲水性 SiO₂ 纳米颗粒增多,水下疏油性提高;随着浸泡时间延长,复合膜的水下油滴 OCA 逐渐增大,浸泡 168 h 时略有减小,SA 也受到浸泡时间的影响.当 SiO₂ 乙醇悬浮液和壳聚糖溶液的体积比为 1:10 和 1:5 时,复合膜呈现疏油性;当 SiO₂ 乙醇悬浮液和壳聚糖溶液的体积比大于等于 1:2 时,复合膜的水下油滴接触角 OCA 大于 150°.当 SiO₂ 乙醇悬浮液和壳聚糖溶液的体积比为 1:1、浸泡 24 h 时,复合膜水下疏油性最好,水下油滴接触角 OCA 达 157.8°,滚动角 SA 为 1.9°.复合膜可用于水下油滴的操控,实现了溴(Br₂)和苯乙烯在油滴微反应器中的加成反应.

关键词 水下超疏油,壳聚糖,亲水性 SiO₂,水下油滴微反应器,接触角

润湿是材料表面的重要特性之一,也是自然界最常见的界面现象.表面润湿性的调控在表面自清洁、机械润滑、液体传输和金属防腐等领域具有重要的应用.因此,材料表面的润湿性,尤其是特殊润湿性的研究一直受到国内外学者的广泛关注^[1-4].Jiang^[5]、Zhang^[6,7]、Han^[8]、Ji^[9]等研究组利用模板复制、化学沉积、机械拉伸、层层自组装等方法制备了多种基于聚合物或无机物的超疏水表面.本课题组也利用银纳米粒子自组装、层层自组装、模板法、一步湿化学法等方法在聚酰亚胺(PI)、聚苯乙烯(PS)、镍和不锈钢等金属^[10-12]基底上制备了超疏水表面,并对液体在这些表面的润湿性进行了研究.

水下超疏油表面是指在油/水/固三相体系中,油滴的接触角大于 150°的固体表面^[13].由于在微流控技术^[14,15]、船舶防污^[16,17]、抗生物黏附^[18]以及油水分离^[19-21]等领域具有广泛的应用前景,已经引起人们的研究兴趣.自然界中鱼体表面和荷叶的下表面都存在特殊的微观几何结构以及亲水的化学组成,在水中,油滴在这些表面的接触角可以达到 150°以上,能免受水中油污的污染^[22,23].江雷等通过对这些表面的研究^[22,23],提出水下超疏油表面设计的两大关键因素:亲水性

的化学组成和微纳复合的粗糙结构,即在空气中具有亲水性的材料可用来尝试制备水下超疏油表面^[13].受此启发,研究人员利用亲水性的化学成分,通过模仿这些生物表面的微观几何结构特点,陆续开发了多种制备水下超疏油表面的方法,如模板法^[24-26]、电化学聚合^[27,28]、胶体粒子自组装法^[29]、聚合物分子刷法^[18]等.

壳聚糖是亲水性的可降解生物高分子,本文利用亲水 SiO₂ 纳米颗粒在其表面构建微纳复合的粗糙结构,采用浸渍提拉法在玻璃表面制备了水下超疏油复合膜,方法简单易行,具有推广应用价值.

1 实验部分

1.1 原料及仪器

壳聚糖(简称 CS),黏均分子量 1×10^6 ,脱乙酰度 90%,浙江金壳生物化学有限公司;亲水 SiO₂ 纳米颗粒,平均粒径 20~30 nm,合肥开尔纳米能源科技股份有限公司;25% 戊二醛(简称 GA)水溶液,优级纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,常熟市杨园化工有限公司;30% 过氧化氢,乙酸,分析纯,上海凌峰化学有限公司;硫酸,1,2-二氯乙烷,溴(Br₂),三氯甲烷,分

^{*} 2013-10-31 收稿,2013-12-16 修稿.

^{**} 通讯联系人,E-mail:meili@sjtu.edu.cn

析纯,国药集团化学试剂有限公司;苯乙烯:化学纯,国药集团化学试剂有限公司. 实验用水为去离子水,由 Hitech 公司的 Master-DUVF 纯水机制得.

实验所用玻璃片先经无水乙醇和去离子水各超声清洗 15 min,然后经浓硫酸和 30% 过氧化氢(体积比 3:1)煮沸后再用去离子水清洗干净,备用.

接触角和滚动角测试采用德国 DataPhysics Instruments GmbH 公司的 OCA20 型接触角测试仪;扫描电子显微镜(SEM)采用日本日立公司的 HitachiS-4800,加速电压 10 kV,样品经喷金处理;原子力显微镜(AFM)测试采用美国 Digital Instruments 公司的 NanoScope III a 型原子力显微镜,以轻敲模式(tapping mode)观察薄膜表面微纳米结构的形貌,并用仪器自带软件 Nanoscope5.30b4 计算得到均方根(root-mean-square, RMS)粗糙度;全反射红外光谱(ATR)采用 Spectrum100 型红外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司)测定,配备水平衰减全反射附件(ATR),波数范围为 4000~650 cm⁻¹,样品以硅片为基底浸

渍提拉涂膜制备.

1.2 不同戊二醛含量的壳聚糖膜的制备

将 1 g 壳聚糖加入到 99 g 1 wt% 的乙酸水溶液中,搅拌至完全溶解,得到 1 wt% 的壳聚糖溶液. 取上述溶液各 10 mL 放入 5 个样品瓶中,分别加入 0.04,0.08,0.12,0.16,0.2 mL 的 25% 戊二醛溶液,混合均匀,分别记为 CS₁,CS₂,CS₃,CS₄,CS₅;CS₆ 为未加戊二醛的纯壳聚糖溶液(见表 1). 用事先预处理过的玻璃片在样品 CS₁,CS₂,CS₃,CS₄,CS₅,CS₆ 的溶液中进行提拉涂膜,室温下自然干燥,干燥过程中壳聚糖的氨基与戊二醛的醛基发生交联反应^[30],并在玻璃上成膜.

1.3 壳聚糖-SiO₂ 复合膜的制备

配制浓度为 0.02 g/mL 的 SiO₂ 乙醇悬浮液,分别量取 1,2,5,7.5,10 mL 该溶液放入盛有 10 mL 1 wt% 壳聚糖溶液的 5 个样品瓶中,记为 SiCS₁,SiCS₂,SiCS₃,SiCS₄,SiCS₅(见表 1),超声 10 s 混合均匀,然后分别加入 0.12 mL 25% 戊二醛溶液,混合均匀,用事先预处理过的玻璃片分别提拉涂膜,室温下自然干燥.

Table 1 The formula of different samples

Ingredient	Sample										
	CS ₁	CS ₂	CS ₃	CS ₄	CS ₅	CS ₆	SiCS ₁	SiCS ₂	SiCS ₃	SiCS ₄	SiCS ₅
Chitosan solution (mL)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Glutaraldehyde solution (mL)	0.04	0.08	0.12	0.16	0.2	0	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
SiO ₂ -ethanol suspension (mL)	0	0	0	0	0	0	1	2	5	7.5	10

1.4 壳聚糖膜和壳聚糖-SiO₂ 复合膜的浸泡实验

将壳聚糖膜及壳聚糖-SiO₂ 复合膜分别浸泡在去离子水中 24,48,96,168 h,取出自然晾干,测试其润湿性.

1.5 接触角和滚动角测试

在室温条件下(20 ℃),采用座滴法测量 4 μL 1,2-二氯乙烷的静态接触角(OCA),所给出的接触角为同一样品表面不同位置 5 次测定结果的平均值. 滚动角测试所用液滴体积也为 4 μL.

2 结果与讨论

2.1 油滴在水下的润湿性分析

对于固体-空气-水,固体-空气-油,固体-水-油 3 种界面,我们设定固体-空气,水-空气,固体-水,油-空气,固体-油,油-水的界面张力分别为 γ_{SA},γ_{WA},γ_{SW},γ_{OA},γ_{SO},γ_{OW}.

首先考虑空气中水和油在固体表面的润湿情况,如图 1 所示.

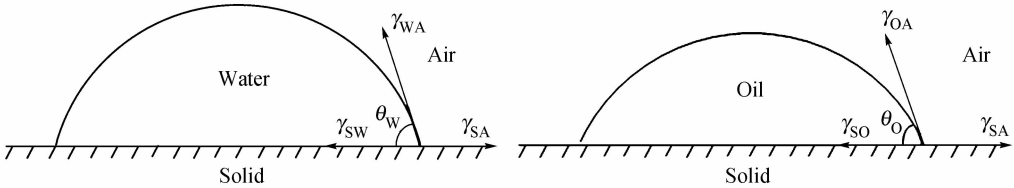
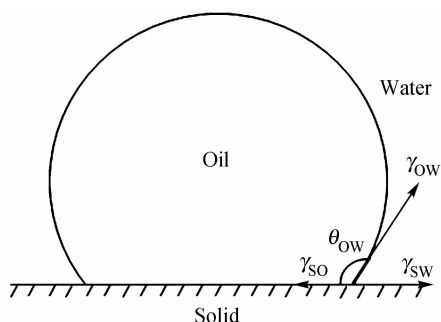


Fig. 1 Schematics of the wettability of water and oil on a solid surface in the air

空气中水在固体表面的接触角 θ_w 可用杨氏方程表示:

$$\cos\theta_w = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SW}}{\gamma_{WA}} \quad (1)$$

空气中油在固体表面的接触角 θ_o 可用杨氏方程表示:



$$\cos\theta_o = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SO}}{\gamma_{OA}} \quad (2)$$

在水中,油滴在固体表面的润湿情况如图 2 所示.

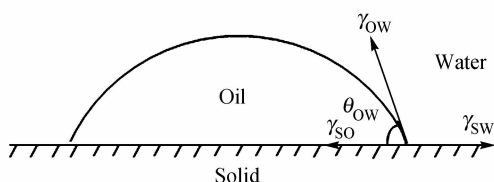


Fig. 2 Schematics of an oil droplet on a solid surface underwater

水中油滴在固体表面的接触角也可用杨氏方程表示为:

$$\cos\theta_{ow} = \frac{\gamma_{SW} - \gamma_{SO}}{\gamma_{OW}} \quad (3)$$

联立方程(1),(2),(3),可得:

$$\cos\theta_{ow} = \frac{\gamma_{OA}\cos\theta_o - \gamma_{WA}\cos\theta_w}{\gamma_{OW}} \quad (4)$$

由方程(1)到方程(4),可知水中油滴在固体表面的接触角 θ_{ow} 可主要分为以下几种情况:对于一个空气中亲水的固体表面,即 $\theta_w < 90^\circ$, $\gamma_{SA} > \gamma_{SW}$, 当 $\gamma_{OA}\cos\theta_o > \gamma_{WA}\cos\theta_w$, 若水中油滴在固体表面的接触角 $\theta_{ow} < 90^\circ$, 该固体表面在水中是亲油的;而当 $\gamma_{OA}\cos\theta_o < \gamma_{WA}\cos\theta_w$, 则水中油滴在固体表面的接触角 $\theta_{ow} > 90^\circ$, 固体表面在水中是疏油的. 由于油和有机液体的表面张力比水的表面张力要小很多,所以很多空气中亲水的表面可以用来制备水下疏油材料. 然而,对于一个空气中疏水的固体表面,即 $\theta_w > 90^\circ$, $\gamma_{SA} < \gamma_{SW}$, 若在空气中固体表面是亲油的,即 $\gamma_{SA} > \gamma_{SO}$, 则水中固体表面是亲油的;若在空气中固体表面是疏油的,即 $\gamma_{SA} < \gamma_{SO}$, 则当 $\gamma_{OA}\cos\theta_o < \gamma_{WA}\cos\theta_w$, 水中固体表面是亲油的,当 $\gamma_{OA}\cos\theta_o > \gamma_{WA}\cos\theta_w$, 水中固体表面是疏油的^[26]. 据此我们可以知道,在空气中亲水的材料可以用来尝试制备水下疏油表面.

Cassie 和 Baxter 提出了用于计算水滴在气/液/固三相复合界面的接触角的理论模型,如下式^[31]:

$$\cos\theta_{CB} = r_f f \cos\theta_e + f - 1 \quad (5)$$

其中 f 是固/液接触面占总接触面积的百分数, r_f 是粗糙度因子, θ_e 是水在光滑固体表面的接触角, θ_{CB} 是水在粗糙固体表面的接触角. 在固体-水-油体系中,粗糙的表面形成水/油/固三相复合界面, Cassie-Baxter 方程也可以进行推广. 当带有微纳复合结构的表面浸入水中时,水会陷入微纳粗糙结构中,导致水/油/固复合界面的形成,陷入到微纳粗糙结构中的水是油滴的排斥相,起到支撑油滴和防止油滴渗入固体表面微结构中的作用^[13]. 微纳复合的粗糙结构是影响材料水下疏油性的重要因素之一.

2.2 浸泡时间对不同戊二醛含量壳聚糖膜的水下疏油性的影响

壳聚糖分子中含有亲水基团—OH 和—NH₂, 在空气中水滴在壳聚糖膜表面的接触角为 54.9° (表 2), 可用于构建水下超疏油表面. 实验测定, 其水下油滴接触角 (OCA) 为 152.5° (表 3). 由于壳聚糖是水溶性的, 需加入戊二醛, 使壳聚糖的氨基与戊二醛的醛基发生交联反应, 形成不溶性的壳聚糖膜. 红外分析表明, 加入戊二醛后的壳聚糖膜出现位于 1637 cm^{-1} 和 1576 cm^{-1} 的 2 个吸收带, 分别对应 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动 (图 3), 这是由于壳聚糖发生交联反应产生的^[32]. 不同戊二醛含量的交联壳聚糖膜在空气中水滴的接触角均在 50° 左右 (表 2). 将含戊二醛的交联壳聚糖膜放在去离子水中浸泡, 它会吸水溶胀, 随着浸泡时间延长, 壳聚糖膜吸收的水分也逐渐增加; 当达到一定时间后, 吸水量不再增加, 达到溶胀平衡. 随着加入戊二醛量的增加, 壳聚糖膜的交联程度逐渐

提高,壳聚糖膜吸水后的溶胀度减小^[32~34].壳聚糖膜在浸泡过程中吸收的水分,对油具有排斥作用,从而在一定程度上提高了壳聚糖膜的水下疏油性.实验发现,浸泡 24 h 后,壳聚糖膜的水下油滴接触角(OCA)增加了 10°~30°(表 3);随后,随着浸泡时间的延长,OCA 缓慢增大,浸泡 96 h 后,不同戊二醛含量的壳聚糖膜的 OCA 均超过 150°;浸泡 168 h 后膜的 OCA 值基本保持不变,这

Table 2 Water contact angles in the air on chitosan films with different contents of glutaraldehyde (°)

Sample	CS ₁	CS ₂	CS ₃	CS ₄	CS ₅	CS ₆
WCA	53.5 ± 4.0	56.0 ± 1.3	48.8 ± 2.6	52.6 ± 1.7	45.3 ± 3.1	54.9 ± 1.9

Table 3 Underwater oil contact angles on chitosan films with different contents of glutaraldehyde after immersion of 24, 48, 96 and 168 h(°)

Sample	Immersion time				
	0 h	24 h	48 h	96 h	168 h
CS ₁	117.9 ± 0.5	146.3 ± 1.3	149.3 ± 1.3	150.2 ± 1.4	151.2 ± 0.9
CS ₂	115.0 ± 1.6	130.6 ± 1.4	145.8 ± 0.3	149.7 ± 1.4	150.4 ± 0.7
CS ₃	125.6 ± 1.2	135.3 ± 1.6	142.0 ± 1.7	151.0 ± 0.7	152.8 ± 1.0
CS ₄	117.5 ± 2.4	141.3 ± 2.3	152.2 ± 0.8	155.6 ± 0.5	156.0 ± 0.5
CS ₅	118.8 ± 1.7	141.3 ± 1.9	151.5 ± 0.6	155.8 ± 0.4	156.0 ± 0.4
CS ₆ ^a	152.5 ± 0.9				

^a Note: CS₆, the pure chitosan film without the glutaraldehyde, is watersoluble, and therefore it is not immersed.

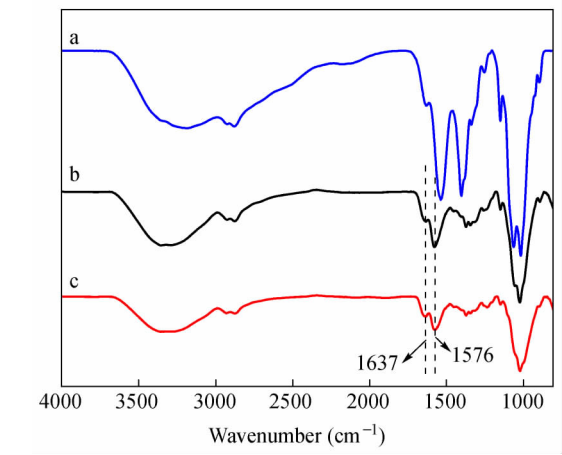


Fig. 3 FTIR spectra of different films: (a) CS₆ film, (b) CS₂ film and (c) CS₅ film

2.3 亲水性 SiO₂ 和壳聚糖配比对 SiCS 复合膜疏油性的影响

由于不同戊二醛含量的壳聚糖膜表现出的水下疏油性差别不大,所以将 25% 戊二醛溶液加入量固定为 0.12 mL,研究了 SiO₂ 乙醇悬浮液和壳聚糖溶液配比对复合膜表面形貌和水下疏油性的影响.未加入 SiO₂ 的交联壳聚糖膜 CS₃ 的 OCA 只有 125.6°(图 4(a)),滚动角大于 90°;当 SiO₂ 乙醇悬浮液和壳聚糖溶液的体积比为 1:10 时,由

可能是由于膜吸水、溶胀平衡造成的.虽然 OCA 可以达到 150° 以上,但经测试,CS₁, CS₂, CS₃, CS₄, CS₅ 的滚动角 SA 均大于 90°.Feng 等曾报道^[35],空气中水滴在玫瑰花瓣上有很大的接触角和很高的滚动角,是一种超黏滞表面.从表 3 可以看出,壳聚糖膜浸泡 96 h 后,OCA 随戊二醛含量的增加略有增大.

于亲水性 SiO₂ 含量较少,复合膜表面的亲水性 SiO₂ 颗粒分布比较稀疏,所以 SiCS₁ 膜的 OCA 只有 133.1°(图 4(b));当 SiO₂ 乙醇悬浮液和壳聚糖溶液的体积比提高到 1:5 时,表面的亲水性 SiO₂ 颗粒含量明显提高,因而复合膜的水下疏油性也相应提高,SiCS₂ 膜的 OCA 达到 146.6°(图 4(c));当 SiO₂ 乙醇悬浮液和壳聚糖溶液的体积比提高到 1:2 时,亲水性 SiO₂ 在表面聚集,因而复合膜水下疏油性进一步提高,SiCS₃ 膜的 OCA 增大为 157.3°(图 4(d)),但是 SA 大于 90°(表 4),为黏滞表面;当 SiO₂ 乙醇悬浮液和壳聚糖溶液的体积比提高到 3:4 时,亲水性 SiO₂ 在表面聚集更多,SiCS₄ 膜的 OCA 为 157.4°(图 4(e)),且 SA 降低到 7.8°(表 4);当 SiO₂ 乙醇悬浮液和壳聚糖溶液的体积比继续提高到 1:1 时,SiCS₅ 膜的 OCA 达到 157.7°(图 4(f)),SA 为 7.0°(表 4).由此可以看出,随着亲水性 SiO₂ 含量增大,其在表面富集的量逐渐增多,使复合膜表面的粗糙度增大,由 SiO₂ 乙醇悬浮液和壳聚糖溶液的体积比为 1:10 时的 69.1 nm 增大到两者体积比为 1:1 时的 125.4 nm(图 5 和表 5),因而 OCA 明显增大,同时 SA 降低.综上所述,尽管壳聚糖是亲水性高分子,但是纯壳聚糖薄膜不能完全达到超疏油涂层

的要求,特别是滚动角大,对油具有超黏滞特性;当添加亲水性 SiO₂ 纳米颗粒时,纳米颗粒在膜的表面聚集,提高了表面粗糙度,在纳米颗粒达到一定含量后,薄膜的表面形成微米纳米复合结构,从而使薄膜转变为具有自清洁功能的超疏油表面.

Table 4 Underwater oil contact angles and sliding angles of different chitosan-SiO₂ composite films after immersion (°)

Immersion time		Sample				
		SiCS ₁	SiCS ₂	SiCS ₃	SiCS ₄	SiCS ₅
0 h	OCA	133.1 ± 2.6	146.6 ± 0.9	157.3 ± 0.7	157.4 ± 0.4	157.7 ± 0.4
	SA	>90	>90	>90	7.8	7.0
24 h	OCA	146.9 ± 0.4	149.8 ± 1.4	157.4 ± 0.6	158.4 ± 0.2	157.8 ± 0.7
	SA	>90	>90	4.5	2.8	1.9
48 h	OCA	152.9 ± 1.3	157.1 ± 1.1	157.7 ± 0.9	157.8 ± 0.5	157.7 ± 0.5
	SA	>90	>90	8.8	7.2	5.0
96 h	OCA	155.3 ± 0.6	157.2 ± 0.4	156.6 ± 0.8	156.8 ± 1.0	157.3 ± 0.5
	SA	>90	>90	38.5	31.4	16.4
168 h	OCA	152.9 ± 1.1	154.9 ± 0.5	153.1 ± 0.5	153.1 ± 1.3	152.6 ± 0.7
	SA	>90	>90	>90	>90	>90

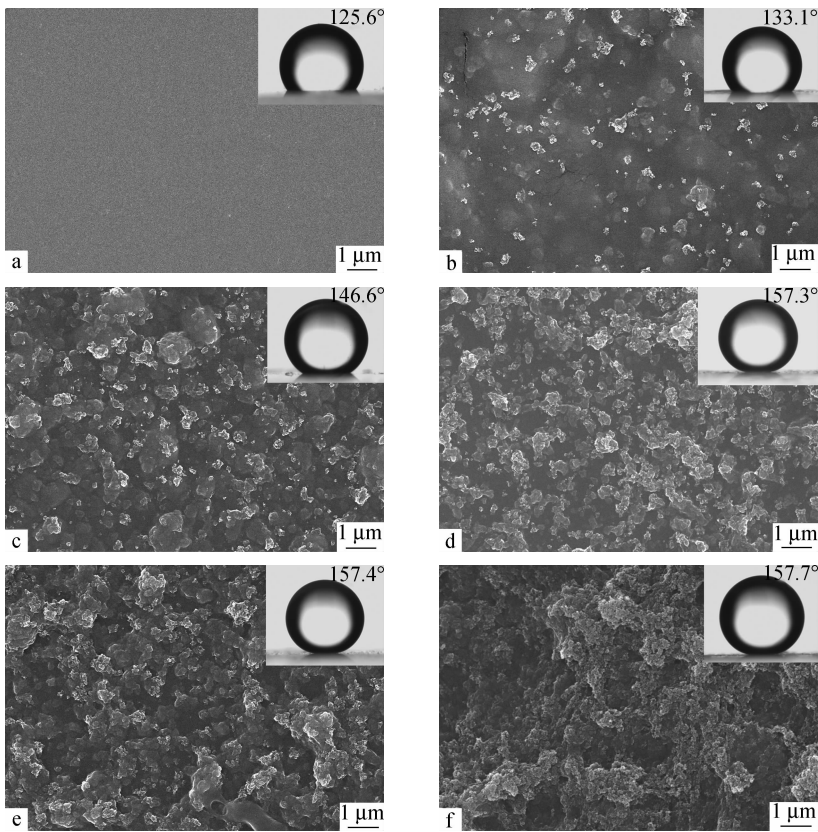


Fig. 4 SEM images of different films, (a) CS₃ film, (b) SiCS₁ film, (c) SiCS₂ film, (d) SiCS₃ film, (e) SiCS₄ film and (f) SiCS₅ film
Insets are corresponding profiles of an oil droplet underwater.

2.4 浸泡时间对 SiCS 复合膜水下疏油性的影响

对于 SiO₂ 乙醇悬浮液和壳聚糖溶液体积比为 1:10 和 1:5 的复合膜,未浸泡时 SiCS₁ 和 SiCS₂ 复合膜的 OCA 分别为 133.1°和 146.6°;浸泡24 h 后,疏油性有所提高,OCA 分别提高到 146.9°和 149.8°;浸泡 48 h 后,复合膜的 OCA 分别提高到

152.9°和 157.1°;浸泡 96 h 后,复合膜的 OCA 分别为 155.3°和 157.2°. 如前所述,这是由于壳聚糖膜吸水溶胀造成的. 继续延长浸泡时间到 168 h,复合膜的 OCA 反而略有降低,分别降至 152.9°和 154.9°(表 4). 通过 SEM 观察和 AFM 分析发现,浸泡过程中,复合膜中的部分 SiO₂ 颗

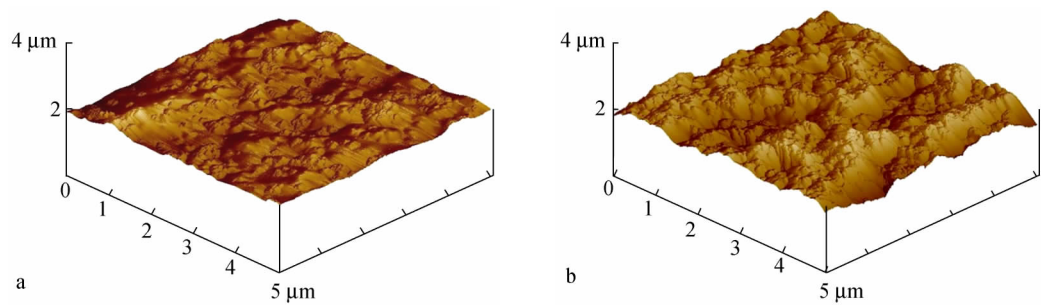


Fig. 5 AFM images of different films: (a) SiCS₁ film and (b) SiCS₅ film

粒脱出,导致膜表面的粗糙度降低,SiCS₁ 和 SiCS₂ 复合膜的粗糙度分别由从未浸泡时的 69.1 nm 和 74.1 nm 降低到 45.2 nm 和 61.9 nm(表 5),因而疏油性略有下降. 实验表明,亲水 SiO₂ 颗粒的加入可提高薄膜表面的水下疏油性. 但是由于 SiCS₁ 和 SiCS₂ 2 种复合膜中的 SiO₂ 含量较低,表面粗糙度也相对较低,浸泡时间延长过程中,SA 一直大于 90°(表 4).

Table 5 RMS roughness of different chitosan-SiO₂ composite films after immersion (nm)

Immersion time	Sample				
	SiCS ₁	SiCS ₂	SiCS ₃	SiCS ₄	SiCS ₅
0 h	69.1	74.1	85.1	113.0	125.4
24 h	65.2	69.9	77.3	104.7	116.2
48 h	63.0	68.8	76.8	95.2	102.3
96 h	47.4	66.8	67.2	88.7	92.6
168 h	45.2	61.9	62.2	68.1	77.3

当 SiO₂ 乙醇悬浮液和壳聚糖溶液体积比提

高至 1:2,3:4 和 1:1 时,由于 SiCS₃,SiCS₄ 和 SiCS₅ 复合膜的 SiO₂ 含量相对较高,未浸泡时壳聚糖膜 SiCS₃,SiCS₄,SiCS₅ 的 OCA 已经达到 157.3°,157.4°和 157.7°;浸泡 96 h 后,OCA 没有明显改变;浸泡 168 h 后,OCA 略有降低,但仍大于 150°,一直保持超疏油性(表 4). 以壳聚糖膜 SiCS₅ 为例来分析浸泡时间对 SA 的影响,表现为对复合膜表面黏滞性的影响. 未浸泡时复合膜表面的 SiO₂ 颗粒聚集较多,表面 RMS 粗糙度较大,为 125.4 nm(表 5),SA 为 7.0°,此时薄膜表面为不黏滞表面(图 4(f));浸泡 24 h 后,疏油性有所提高,SA 降低到 1.9°,这时薄膜表面的 SiO₂ 颗粒还比较多(图 6(a)),表面 RMS 粗糙度仍为 116.2 nm,薄膜表面为不黏滞表面;浸泡 48 h 后,由于部分 SiO₂ 颗粒从膜中脱出(图 6(b)),表面 RMS 粗糙度降低,SA 增大到 5°;浸泡 96 h 后,薄膜表面的 SiO₂ 颗粒继续减少(图 6(c)),表面 RMS 粗糙度继续下降至 92.6 nm,SA 增大到 16.4°,表面黏

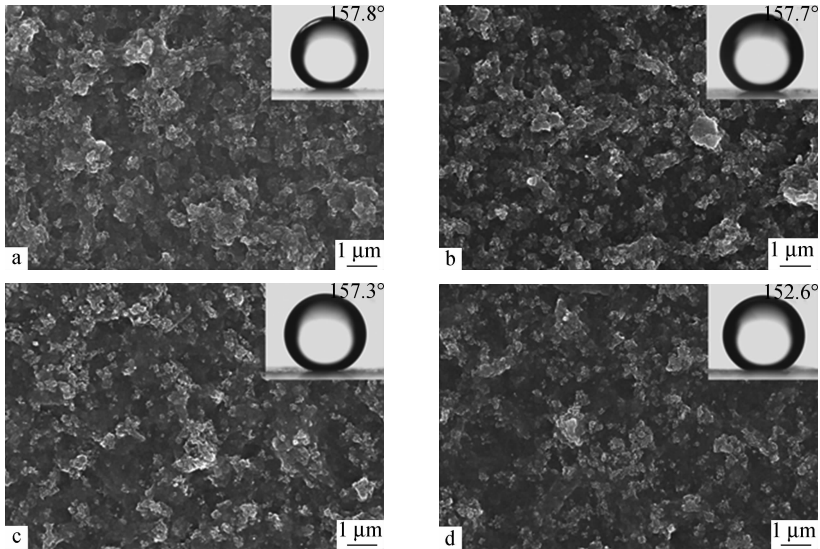


Fig. 6 SEM images of the chitosan-SiO₂ composite film SiCS₅ after immersion for: (a) 24 h, (b)48 h, (c) 96 h and (d) 168 h
Insets are corresponding profiles of an oil droplet underwater

滞性增大;当浸泡时间达到 168 h,薄膜表面的 SiO₂ 颗粒含量较小(图 6(d)),表面 RMS 粗糙度降低至 77.3 nm,导致 SA 大于 90°,此时薄膜表面水下油滴接触角仍大于 150°,但呈黏滞性.由此可以看出,浸泡时间对于壳聚糖-SiO₂ 复合膜的影响是双重的:一方面,随着浸泡时间延长,壳聚糖膜吸收水分增多,会提高复合膜的水下疏油性;另一方面,浸泡过程中,膜表面的 SiO₂ 颗粒会从膜中逐渐脱出,使复合膜表面粗糙度降低,黏滞性增大.因此,今后的研究任务是如何将 SiO₂ 纳米颗粒与壳聚糖聚合物进行牢固连接(包括共价键连接).

2.5 SiCS 复合膜在水下油滴微反应器中的应用

选用 SiCS₃ 和 SiCS₅ 两种复合膜来实现水下油滴微反应, SiCS₃ 复合膜的 OCA 大于 150°,SA 大于 90°(图 4(d)和 7(a)),为超疏油黏滞表面; SiCS₅ 复合膜 OCA 大于 150°,SA 为 7.0°(图 4(f)

和 7(b)),为超疏油不黏滞表面.

将 2 个涂有 SiCS₅ 复合膜的玻璃片置于水中,分别记为 F₁₋₁,F₁₋₂;用微量进样器分别吸取 5 μL 1.5% (V/V) 的 Br₂ 的氯仿溶液(橙黄色)和 15% (V/V) 苯乙烯的氯仿溶液(无色),分别置于 F₁₋₁,F₁₋₂上(图 8(a));接着用涂有 SiCS₃ 复合膜的玻璃片 F₂ 去吸附 F₁₋₁上的 Br₂-氯仿油滴(图 8(b));然后移动到 F₁₋₂上方,吸附 F₁₋₂上的苯乙烯-氯仿油滴.在两个油滴接触而融合成为一个大油滴的瞬间,橙黄色开始变浅,说明 Br₂ 和苯乙烯发生加成反应^[36](图 8(c));反应 5 min 后,油滴颜色褪去,说明已经基本反应完全(图 8(d)).

实验表明,通过对油滴具有黏附性的 SiCS₃ 复合膜 F₂ 来吸附水下超疏油的 SiCS₅ 复合膜 F₁₋₁上的一种油滴,实现油滴的转移,进一步吸附水下超疏油的 SiCS₅ 复合膜 F₁₋₂上的另一油滴,从而在油滴中实现了 Br₂ 和苯乙烯的加成反应.

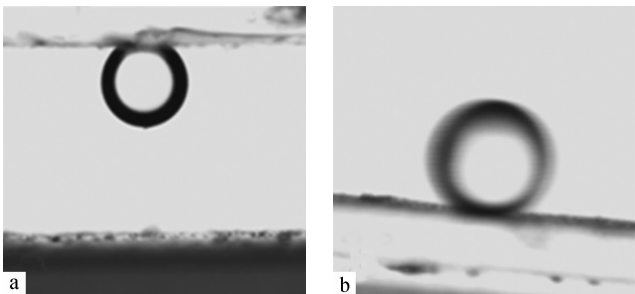


Fig. 7 (a) Shape of an oil droplet on the surface of chitosan-SiO₂ composite film SiCS₃ being turned upside down and (b) an oil droplet sliding off the surface of chitosan-SiO₂ composite film SiCS₅

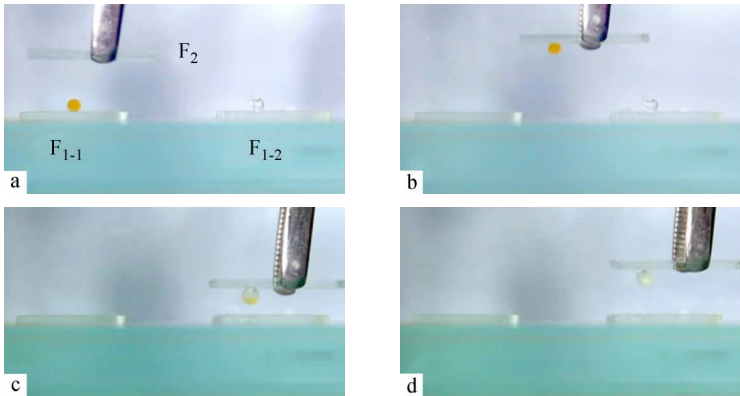


Fig. 8 Photos of addition reaction between Br₂ and styrene oil droplets in microreactors underwater

3 结论

采用浸渍提拉法制备了壳聚糖和亲水性 SiO₂ 纳米颗粒组成的复合膜,研究了壳聚糖复合

膜的组分配比、浸泡时间对复合膜表面水下疏油特性的影响,得到了水下超疏油性自清洁表面制备的优化条件,即 SiO₂ 乙醇悬浮液和壳聚糖溶液体积比为 1:1,浸泡时间为 24 h,此时复合膜的水

下油滴接触角 OCA 达到 157.8°,滚动角 SA 为 1.9°.利用 2 种黏滞性不同的水下超疏油 SiCS 复合膜可以进行水下油滴操控,实现 Br₂ 和苯乙烯在微小油滴中的反应.

REFERENCES

1 Nakajima A, Hashimoto K, Watanabe T. *Monatsh Chem*, 2001, 132: 31 ~ 41

2 Gao X F, Jiang L. *Nature*, 2004, 432: 36 ~ 36

3 Chen T H, Chuang Y J, Chieng C C, Tseng F G. *J Micromech Microeng*, 2007, 17: 489 ~ 495

4 Gras S L, Mahmud T, Rosengarten G, Mitchell A, Kalantarzadeh K. *Chem Phys Chem*, 2007, 8: 2036 ~ 2050

5 Xi J M, Jiang L. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 6354 ~ 6357

6 Gao J, Liu Y L, Xu H P, Wang Z Q, Zhang X. *Langmuir*, 2010, 26(12): 9673 ~ 9676

7 Yu X, Wang Z Q, Jiang Y G, Zhang X. *Langmuir*, 2006, 22(10): 4483 ~ 4486

8 Zhang J L, Lu X Y, Huang W H, Han Y C. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 477 ~ 480

9 Ji J, Fu J H, Shen J C. *Adv Mater*, 2006, 18: 1441 ~ 1444

10 Zhao Y, Lu Q H, Chen D S. *J Mater Chem*, 2006, 16: 4504 ~ 4509

11 Xu J H, Li M, Zhao Y, Lu Q H. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2007, 302: 136 ~ 140

12 Li M, Xu J H, Lu Q H. *J Mater Chem*, 2007, 17: 1 ~ 6

13 Xue Zhongxin(薛众鑫), Jiang Lei(江雷). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (10): 1091 ~ 1101

14 Ding C M, Zhu Y, Liu M J, Feng L, Wan M X, Jiang L. *Soft Matter*, 2012, 8: 9064 ~ 9068

15 Cho E C, Kim D H, Cho K. *Langmuir*, 2008, 24(18): 9974 ~ 9978

16 Morton III S A, Keffer D J, Counce R M, DePaoli D W. *Langmuir*, 2005, 21(5): 1758 ~ 1765

17 Sheparovych R, Motornov M, Minko S. *Adv Mater*, 2009, 21(18): 1840 ~ 1844

18 Chen L, Liu M J, Bai H, Chen P P, Xia F, Han D, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(30): 10467 ~ 10472

19 Xue Z X, Wang S T, Lin L, Chen L, Liu M J, Feng L, Jiang L. *Adv Mater*, 2011, 23: 4270 ~ 4273

20 Zhang L B, Zhang Z H, Wang P. *NPG Asia Materials*, 2012, 4, e8: doi:10. 1038/am. 2012. 14

21 Yang J, Zhang Z Z, Xu X H, Zhu X T, Men X H, Zhou X Y. *J Mater Chem*, 2012, 22: 2834 ~ 2837

22 Liu M J, Wang S T, Wei Z X, Song Y L, Jiang L. *Adv Mater*, 2009, 21(6): 665 ~ 669

23 Cheng Q, Li M, Zheng Y, Su B, Wang S, Jiang L. *Soft Matter*, 2011, 7: 5948 ~ 5951

24 Lin L, Liu M J, Chen L, Chen P P, Ma J, Han D, Jiang L. *Adv Mater*, 2010, 22: 4826 ~ 4830

25 Chen L, Liu M J, Lin L, Zhang T, Ma J, Song Y L, Jiang L. *Soft Matter*, 2010, 6: 2708 ~ 2712

26 Jung Y C, Bhushan B. *Langmuir*, 2009, 25(24): 14165 ~ 14173

27 Liu M J, Nie F Q, Wei Z X, Song Y L, Jiang L. *Langmuir*, 2010, 26(6): 3993 ~ 3997

28 Liu M J, Liu X L, Ding C M, Wei Z X, Zhu Y, Jiang L. *Soft Matter*, 2011, 7: 4163 ~ 4165

29 Huang Y, Liu M, Wang J, Zhou J, Wang L, Song Y, Jiang L. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 4436 ~ 4441

30 Yao K D, Peng T, Goosen M F A, Min J M, He Y Y. *J Appl Polym Sci*, 1993, 48: 343 ~ 354

31 Cassie A B D, Baxter S. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546 ~ 551

32 Mirzaei B E, Ramazani S. A A, Shafiee M, Danaei M. *Int J Polym Mater Polym Biomater*, 2013, 62: 605 ~ 611

33 Rohindra D R, Nand A V, Khurma J R. *South Pacific J Nat Sci*, 2004, 22: 32 ~ 35

34 Yang X D, Wu G J, Lin W J. *New Chem Mater*, 2005, 33(12): 48 ~ 50

35 Feng L, Zhang Y N, Xi J M, Zhu Y, Wang N, Xia F, Jiang L. *Langmuir*, 2008, 24: 4114 ~ 4119

36 Su B, Wang S T, Song Y L, Jiang L. *Soft Matter*, 2011, 7: 5144 ~ 5149

Preparation and Properties of Chitosan-SiO₂ Composite Films with Underwater Superoleophobicity

Li Sun, Mei Li*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract Underwater superoleophobic composite films containing hydrophilic SiO₂ nanoparticles and chitosan were prepared on glass substrates by a simple dip-coating method. By observing the surface morphologies with scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM) and measuring oil contact angles, factors affecting the morphology, roughness, contact angle and sliding angle of the film, such as the immersion time in the water and the volume ratio of hydrophilic SiO₂-ethanol suspension to chitosan solution, were investigated in detail. With the increase of the volume ratio of hydrophilic SiO₂-ethanol suspension to chitosan solution, more hydrophilic SiO₂ powders accumulated on the surfaces of composite films, leading to a significant increase of underwater oleophobicity. With the increase of immersion time in the water, underwater oil contact angle (OCA) of the composite films first increased gradually and then slightly decreased after the films were immersed for 168 h. Meanwhile, the sliding angle (SA) of the films was also affected by the immersion time. When the volume ratio of hydrophilic SiO₂-ethanol suspension to chitosan solution was 1:10 and 1:5, the chitosan-SiO₂ composite films were oleophobic; and when the volume ratio of hydrophilic SiO₂-ethanol suspension to chitosan solution was equal to or higher than 1:2, the chitosan-SiO₂ composite films exhibited underwater superoleophobicity with underwater oil contact angles (OCA) higher than 150°. When the chitosan-SiO₂ composite film with the volume ratio of hydrophilic SiO₂-ethanol suspension to chitosan solution 1:1 immersed in the water for 24 h, it showed an underwater oil contact angle (OCA) 157.8° and sliding angle (SA) 1.9°, exhibiting outstanding underwater superoleophobicity. The chitosan-SiO₂ composite films was applied to the manipulation of oil droplets underwater and realized the addition reaction of Br₂ and styrene in oil droplet microreactors underwater.

Keywords Underwater superoleophobicity, Chitosan, Hydrophilic silica powder, Underwater oil droplet microreactor, Contact angle

* Corresponding author; Mei Li, E-mail: meili@sjtu.edu.cn