

静电喷涂法制备具有低吸附力的超疏水性聚苯乙烯膜

马 玮^{1,2}, 金美花¹, 于春玲², 廖明义¹, 赵 勇³

(1. 大连海事大学材料科学与工程系, 大连 116026; 2. 大连工业大学化工与材料学院, 大连 116034;
3. 中国科学院化学研究所分子科学中心, 北京 100080)

摘要 采用聚苯乙烯的 *N,N*-二甲基甲酰胺溶液为原料, 通过静电喷涂的方法制备了具有微-纳米复合结构的聚苯乙烯膜. 通过调节溶液浓度, 得到了不同的结构、浸润性及吸附性的表面. 当聚苯乙烯的质量分数为 5%、分子量为 25000 时, 得到的表面与水的接触角达到 167°, 吸附力达到 15 μN , 表明该膜表面具有超疏水性的同时对水滴具有很低的吸附力. 此外, 分子量的大小也对静电喷涂膜表面形貌的变化起重要的作用.

关键词 静电喷涂; 表面吸附力; 超疏水性; 聚苯乙烯膜

中图分类号 O631 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2009)10-2096-04

固体表面的微观几何结构对表面浸润性及吸附性都起着重要的作用. 研究表明, 壁虎的高黏附力的脚具有抗灰尘能力的自清洁性^[1-3], 接触力学模型表明, 由于黏附力的吸引在爬行基底及吸引在单个或多个刚毛小分支上的灰尘粒子存在着不均匀性, 从而导致表面的自清洁性.

超疏水表面的研究工作取得很好结果^[4-16], 其中具有特殊吸附性的超疏水固体表面的研究引起了广泛关注^[10-16]. 静电喷涂是近年来逐渐发展起来的制备微米至纳米级结构的技术^[17-19]. 本文采用聚苯乙烯(PS)的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液为原料, 通过静电喷涂的方法, 制备了具有微-纳米复合结构的聚苯乙烯膜. 通过调节 PS 的分子量及溶液的浓度, 得到了不同的结构、浸润性及吸附性的表面.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PS 分子量 M_n 分别为 250000, 170000, 100000, 50000, 20000 及 6000, 通过自由基聚合方法得到. DMF 为分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司产品. 超纯水, 电阻率为 18 $\text{M}\Omega/\text{cm}$.

直流高压电源(DW-P303-1ACCC, 天津东文高压电厂), 医用注射器(10 mL, 上海达美医用塑料厂), 扫描电子显微镜(FE-SEM, JSM-6700F, 日本 JEOL 公司), 接触角测定仪(OCA20, 德国 Dataphysics 公司), 高敏感性微电力学天平(德国 Dataphysics 公司).

1.2 实验过程

将不同分子量的 PS 置于 DMF 中混合均匀, 配制一系列不同浓度的均一溶液, 将该溶液置于 10 mL 注射器中, 然后将注射器固定, 与高压电源相接, 覆盖铝箔纸(大约 10 cm \times 10 cm 的不锈钢板)与地线相连, 作为接收板, 在铝箔纸上处于针头正下方的位置放置几片盖玻片, 针头与接收板间的距离为 13 cm, 然后施加 20 kV 高压形成静电场, 将得到的膜在室温下干燥 24 h.

收稿日期: 2009-01-12.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20703007)、大连市优秀青年科技人才基金(批准号: 2008J23JH038)及辽宁省科学技术基金(批准号: 1050300)资助.

联系人简介: 金美花, 女, 博士, 副教授, 主要从事功能高分子纳米界面材料研究. E-mail: jinmh@newmail.dlmu.edu.cn

赵 勇, 男, 博士, 助理研究员, 主要从事功能纳米界面材料研究. E-mail: zhaoyong@iccas.ac.cn

用 SEM 观察 PS 膜表面形貌, 在 3.0 kV 加速电压下将样品用导电胶粘到样品台上喷金 220 s, 用接触角测量仪在室温下进行静态接触角以及滚动角的测定, 所用水滴为 3.0 μL , 在样品的 5 个不同位置测定后取平均值.

用高敏感性微电力学天平进行 PS 膜与水滴间吸附力的测量, 所用水滴为 3.0 μL .

2 结果与讨论

2.1 浓度对表面形貌的影响

图 1 为 $M_n = 250000$ 的 PS/DMF 溶液在不同浓度下静电喷涂得到的膜表面 SEM 照片. 可以看出, 不同 PS 质量分数下得到的 PS 膜表面形貌有很大的差异, 当 PS 的质量分数为 1% 时得到的表面 [图 1 (A)] 只有直径为 100 nm 左右的小颗粒, 而当质量分数增大时这种颗粒相互聚集 [图 1 (B)], 当质量分数为 5% 时得到的表面 [图 1 (C)] 具有微米-纳米复合的阶层结构 (100 nm 左右的小颗粒聚集成 1 ~ 3 μm 的大颗粒). 质量分数再增大时 [图 1 (D), (E)], 颗粒状结构消失而逐渐出现纤维状结构. 当质量分数增大到 20% 时 [图 1 (F)] 这种颗粒完全消失, 只有直径为 0.5 ~ 1 μm 的纤维状结构. 这是因为 PS 浓度较低时, 分子链之间容易在电场作用下分离, 而且浓度较大时, 分子链间的缠结严重, 使分子链之间作用力增大, 不易被电场力作用而分离^[19]. 值得注意的是, 图 1 (C) 的表面具有超疏水性的同时还表现出很低的吸附性.

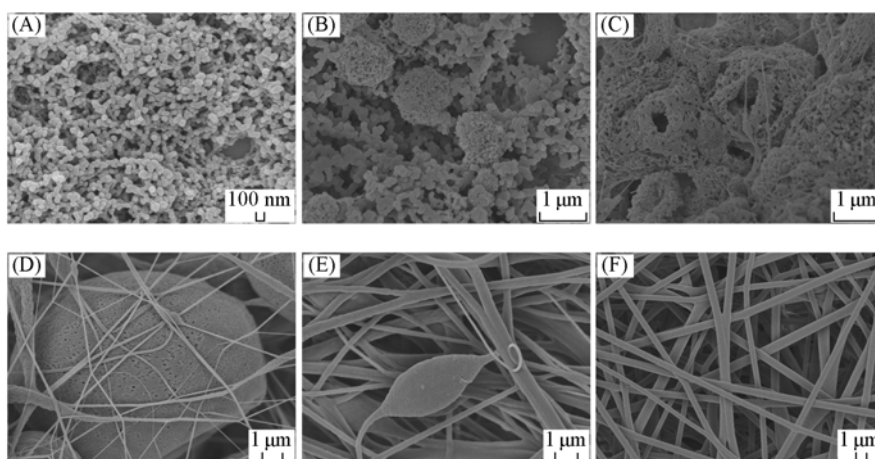


Fig. 1 SEM images of the PS surface fabricated in PS/DMF solution

Mass fraction of PS: (A) 1%; (B) 3%; (C) 5%; (D) 10%; (E) 15%; (F) 20%.

2.2 表面浸润性及吸附性

图 2 为上述膜表面接触角与浓度之间的关系曲线. 由图 2 可以看到, 静电喷涂得到的 PS 膜表面都具有较高的接触角, 其中 PS 质量分数为 3% ~ 10% 时得到的膜表面具有超疏水性, 与水的接触角都大于 150°. 图 3 (B) 为 5% PS 时静电喷涂得到的 PS 膜表面的水接触角图. 从图 3 可见, 该膜表面的水接触角达到了 167°, 与平滑结构的 PS 膜表面相比, 其接触角增大了 72° [如图 3 (A), 平滑 PS 膜表面接触角只有 95°]. 此外, 接触角实验中还发现, 3.0 μL 水滴不易黏附到该表面 [图 3 (C) 和 (D)]. 吸附力的测量结果表明, 该 PS 膜与水滴间的吸附力只有 15 μN , 表现出很低的吸附性 (类菜花状微纳粗糙结构 PDMS 膜表面与水滴间的吸附力只有 6.5 μN ^[11]). 当水滴的量达到 5.0 μL 以上时, 水滴滴落在该表面后很不稳定, 容易滚动 [图 3 (E) 和 (F)]. 研究结果表明^[10~14], 固体表面的微纳米粗

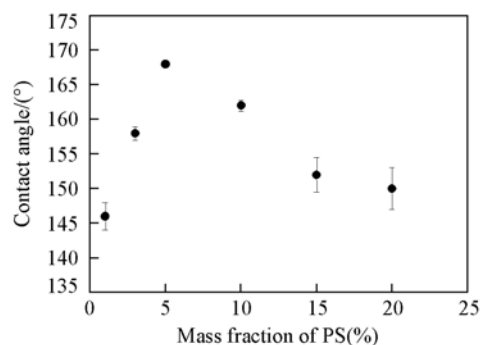


Fig. 2 Relationship between mass fraction of PS and the water contact angle

糙结构对固体表面的浸润性及吸附性均起重要的作用。

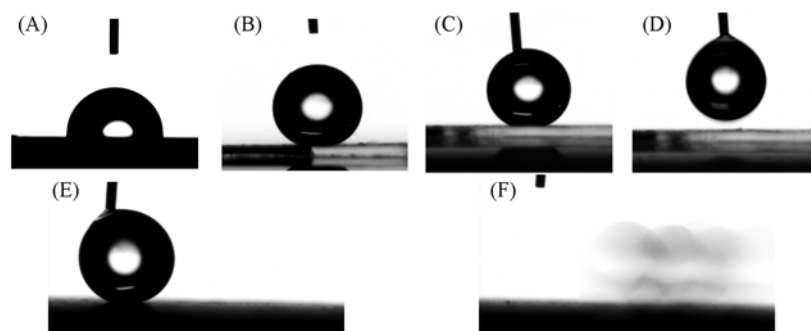


Fig. 3 Shapes of water droplets on the native PS film with smooth surface (A), rough surface (B), change of the water shape during the measuring process [(C), (D)] and sliding behavior of a water droplet on the surface [(E), (F)] ($M_n = 25000$, mass fraction of PS 5%)

2.3 分子量对表面形貌的影响

图4为不同分子量 PS/DMF 溶液在高浓度下静电喷涂得到的膜 SEM 照片。从图4(A)可以看出, $M_n = 6000$ 时只能得到大量的颗粒状结构(颗粒的直径大小为 $0.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$)。增加 PS 的分子量时, 静电喷涂得到的膜表面表现出不同的表面形貌, 颗粒状结构减少而纤维状结构增加[图4(B), (C)]。在分子量超过 100000 [图4(D) ~ (F)] 的高浓度下只能得到比较均匀的纤维状结构(纤维的直径大小为 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$)。这是因为分子量较小时, 分子链相对比较短, 分子间作用力小, 分子间容易分离, 因此高浓度下不能形成分子链间相对连续的纤维结构。反之, 分子量较大时, 分子链相对较长, 分子链间缠结作用严重, 分子间作用力大, 因此高浓度下就容易形成分子链间相对连续的纤维结构。这进一步证明了分子链间的作用力大小对形貌产生的影响。

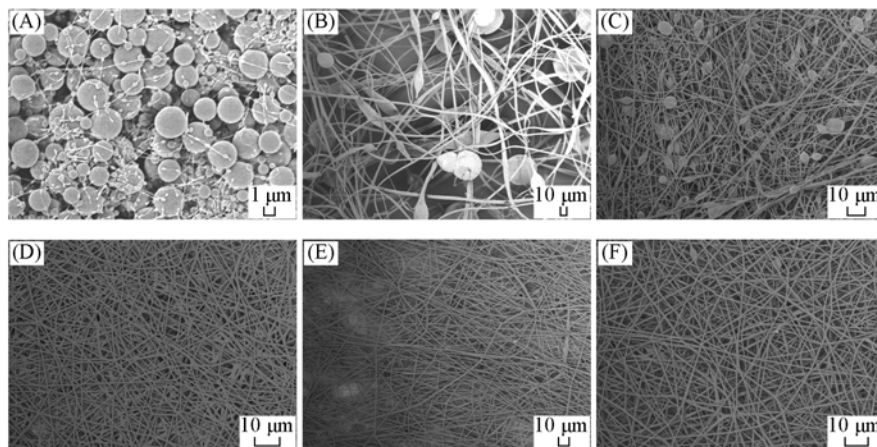


Fig. 4 SEM images of the PS surface fabricated in PS/DMF solution

(A) 35% ($M_n = 6000$), (B) 30% ($M_n = 20000$); (C) 30% ($M_n = 50000$);

(D) 25% ($M_n = 100000$); (E) 25% ($M_n = 170000$); (F) 20% ($M_n = 250000$).

3 结 论

以 PS/DMF 溶液为原料, 通过静电喷涂的方法得到了具有微米-纳米复合结构的 PS 膜。调节溶液的浓度时, 得到了不同结构和表面浸润性及吸附性的表面。其中, 在分子量为 250000 的 PS/DMF 溶液中, 当 PS 质量分数为 5% 时, 其 PS 表面表现出超疏水性以及低吸附性。此外, 分子量的大小也对静电喷涂膜表面形貌的变化起着重要的作用。这是因为 PS 浓度较低或分子量较小时, 分子链之间容易被电场力作用而分离; 反之, 浓度较高或分子量较大时, 分子链间的缠结严重, 使分子链间的作用力增大, 不易被电场力分离。

中国科学院化学研究所功能纳米界面材料组的成中军博士对吸附力的测试工作给予了大力帮助和支持, 在此表示衷心感谢.

参 考 文 献

- [1] Autumn K. , Liang Y. , Hsieh S. , *et al.* . Nature[J] , 2000 , **405** : 681—685
- [2] Hansen W. , Autumn K. . PNAS[J] , 2005 , **102** : 385—389
- [3] Geim A. , Dubonos S. , Grigorieva I. , *et al.* . Nature Mater. [J] , 2003 , **2** : 461—463
- [4] Barthlott W. , Neinhuis C. . Planta[J] , 1997 , **202** : 1—8
- [5] Feng L. , Li S. , Li H. , *et al.* . Adv. Mater. [J] , 2002 , **14** : 1857—1861
- [6] Nakajima A. , Fujishima A. , Hashimoto K. , *et al.* . Adv. Mater. [J] , 1999 , **11** : 1365—1368
- [7] Erbil H. Y. , Demirel A. L. , Avci Y. , *et al.* . Science[J] , 2003 , **299** : 1377—1380
- [8] Zhang X. , Shi F. , Yu X. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2004 , **126** : 3064—3065
- [9] Zhao Y. , Zhai J. , Jiang L. . Angew. Chem. Int. Ed. [J] , 2004 , **43** : 4338
- [10] Jin M. , Feng X. , Feng L. , *et al.* . Adv. Mater. [J] , 2005 , **17** : 1977—1981
- [11] Jin M. , Feng X. , Feng L. , *et al.* . Macromol. Rapid Commun. [J] , 2005 , **26** : 1805—1809
- [12] JIN Mei-Hua(金美花) , FENG Lin(冯琳) , JIANG Lei(江雷) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2007 , **28**(5) : 996—998
- [13] Hong X. , Gao X. , Jiang L. . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2007 , **129** : 1478—1479
- [14] Cheng Z. , Feng L. , Jiang L. . Adv. Func. Mater. [J] , 2008 , **18** : 3219—3225
- [15] Song X. , Zhai J. , Wang Y. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J] , 2005 , **109** : 4048—4052
- [16] Boscher N. , Carmalt C. , Parkin I. . J. Mater. Chem. [J] , 2006 , **16** : 122—127
- [17] Doshi J. , Reneker D. H. . Electrostatics[J] , 1995 , **35** : 151—160
- [18] Greiner A. , Wendorff J. H. . Angew. Chem. [J] , 2007 , **46** : 5670—5703
- [19] Kongkhlang T. , Tashiro K. , Chirachanchai S. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2008 , **130** : 15460—15466

Preparation of Super-hydrophobic PS Surface with Ultra-low Adhesive Force by Electro-spinning

MA Wei^{1,2} , JIN Mei-Hua^{1*} , YU Chun-Ling² , LIAO Ming-Yi¹ , ZHAO Yong^{3*}

(1. Department of Materials Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China;

2. School of Chemical Engineering and Material, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China;

3. Center for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Electro-spinning is widely accepted as a simple and versatile technique for producing micro- and nano-structures. Using this method, micro-nano structured polystyrene(PS) was prepared by controlling the concentration of PS/DMF solution. At 5% (mass fraction) PS/DMF solution with PS molecular weight of 250000, the surface shows super-hydrophobicity with water contact angle of about 167° and ultra-low adhesive force to water. Furthermore, molecular weight is also important to the surface morphology of the PS film formed by electro-spinning.

Keywords Electro-spinning; Surface adhesive force; Super-hydrophobic; Polystyrene film

(Ed. : D, Z)