

线性低密度聚乙烯涂层修饰 ZnO 亚微米棒膜的疏水性研究

杨武* 石彦龙 陈森* 高锦章

(西北师范大学化学化工学院, 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 兰州 730070; 中国科学院兰州化学物理研究所, 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000. *联系人, E-mail: yangw@nwnu.edu.cn, miaochen@lzb.ac.cn)

摘要 采用低温水热法制备出 ZnO 亚微米棒薄膜, 经线性低密度聚乙烯涂层修饰后显示出超疏水性, 静态接触角为 $151.2^\circ \pm 2.3^\circ$, 滚动角为 4° . ZnO 亚微米棒膜的微结构和低表面能材料线性低密度聚乙烯涂层修饰是其显示超疏水性的原因, 并用 Cassie 理论对膜的润湿性进行了分析.

关键词 亚微米棒氧化锌薄膜 线性低密度聚乙烯 超疏水 润湿性

表面润湿是固体表面的重要特征之一, 也是最为常见的一类界面现象, 它对自然界中动、植物的种种生命活动, 人类的日常生活及工农业生产具有重要的影响. 润湿性受控于固体表面自由能和表面粗糙度的大小, 一般可用液体在固体表面接触角的大小来衡量, 通常将接触角小于 90° 的固体表面称为亲水表面(hydrophilic surface), 大于 90° 的称为疏水表面(hydrophobic surface), 大于 150° 的为超疏水表面(superhydrophobic surface). 近年来, 超疏水界面材料在室外天线的防积雪^[1], 轮船外壳的防污、防腐^[2,3], 石油管道的防粘附、防堵塞^[4-7], 微流体注射^[8], 服装的防水和防污等方面都有广泛的应用, 从而备受关注^[9-11].

众所周知, 固体表面的润湿性取决于它的化学组成(或表面自由能)和微细结构(或表面粗糙度). 固体表面自由能越小, 就越不易被一些液体润湿, 反之亦然. 所以寻求和制备低表面自由能或高表面自由能的固体表面是制备超疏水和超亲水表面的前提要求, 金属或金属氧化物等高能表面常用来制备超亲水表面, 而超疏水表面的制备常常通过表面修饰氟碳化合物或硅烷来降低表面能^[12]. 由于在光滑表面上, 通过降低表面能最多只能够将接触角提高至大约 120° ^[13], 因此, 人工制备超疏水表面的关键在于构建合适的表面微细结构. 目前, 人们已研究出许多构造表面微细结构的方法, 所用工艺有金属阳极氧化^[14]、等离子刻蚀^[15]、溶胶-凝胶法^[16]、化学气相沉

积^[17]、相分离法^[18]、模板法^[2]、电化学沉积等^[19]. 然而, 它们中的大多数方法制作成本高、过程复杂、而且需要使用苛刻的化学条件, 或者不能进行大范围制造.

作为宽禁带半导体材料, ZnO 以其独特的光电和催化性质在短波激光器、气体传感器、高效催化剂、太阳能电池等方面具有广阔的应用前景. 表面润湿性的研究对于将 ZnO 用于各种器件非常重要. Pesika 等人^[20]曾报道单晶 ZnO 表面具有良好的亲水性, 刘忠范研究小组^[21]发现用辛基硫醇和十八烷基硫醇修饰的 ZnO 纳米粒子膜具有超疏水性. 然而由线性低密度聚乙烯涂层修饰引发的超疏水 ZnO 薄膜的制备尚未见报道.

1 实验

1.1 试剂与仪器

硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 北京化工厂, 分析纯), 六次甲基四胺($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 江苏无锡化工厂, 分析纯), 线性低密度聚乙烯(中国石油兰州石化公司, 牌号 LL103AA), 其他试剂均为分析纯.

采用 JSM-5600LV 低真空扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜表面的微观结构, 分辨率约为 3.5 nm, 测试真空度约为 1×10^{-7} Pa; 用 X 射线衍射仪(D/MAX-2400, RIGAKU, 日本)分析试样物相, 铜靶, $\lambda = 0.15405$ nm, 用接触角测量仪(CA-A 型, 日本)测量水滴在试样表面的接触角, 水滴量为 5 μL , 对于每个样品至少

2006-10-12 收稿, 2007-03-02 接受

国家自然科学基金(批准号: 20475044)、教育部优秀青年教师资助计划、生态环境相关高分子材料教育部重点实验室学术带头人资助基金和西北师范大学知识与科技创新工程(批准号: KJCX-01)资助项目

选取 5 个不同点进行测量, 取平均值, 用数码相机摄取图片.

1.2 实验方法

将玻璃片置入体积比为 7:3 的浓硫酸/过氧化氢的 Piranha 溶液中, 80 °C 保留 30 min, 用二次蒸馏水超声洗涤, 以确保基底上的残留物质得以清除, 再用高纯氮气吹干, 置于干燥箱中备用.

把处理过的玻璃片悬置于 0.025 mol/L 的硝酸锌与等浓度的六次甲基四胺混合液中, 于 95 °C 加热 3 h. 取出沉积有致密均匀 ZnO 颗粒的玻璃片, 再重复上述过程一次, 室温晾干备用.

配制质量分数为 1% 的线性低密度聚乙烯的二甲苯溶液, 130 °C 加热搅拌 30 min. 将薄膜直立于低密度聚乙烯溶液中, 用自制拉膜机以 14 cm/min 的速度涂膜, 重复一次, 室温自然晾干.

2 结果与讨论

2.1 ZnO 亚微米棒膜的表面形貌分析

根据文献[22,23], ZnO亚微米棒的形成机理如下, 温度高于 70 °C 时, 六次甲基四胺水解生成氨, Zn²⁺首先与氨作用生成四面体络合物, 结晶过程中又转变成氧化锌.

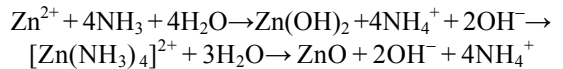
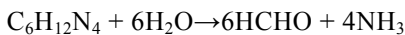


图 1(a)和(b)为ZnO亚微米棒膜的扫描电子显微镜(SEM)图. 由图 1 可以看出, 在处理过的玻璃基底上, 于较稀的Zn(NO₃)₂和(CH₂)₆N₄混合溶液中生长 6 h, 可以得到直径为 400~600 nm, 长度为 2~10 μm 的 ZnO亚微米棒, 棒的顶端为六方形, 表明得到的亚微米棒属六方晶系, X射线衍射实验进一步证实亚微米棒为六方纤锌矿结构. 图 1(c)和(d)为经线性低密度聚乙烯修饰后的ZnO亚微米棒膜的SEM图.

ZnO 亚微米棒膜经线性低密度聚乙烯修饰后, 表面形貌发生了明显变化, 但表面依然非常粗糙, 而且表面分布有大量亚微米粗糙度的微凸体, 经 X 射线能量色散谱(EDS)分析可知, 除 Zn, O 元素外, 还存在 C 元素, 这说明线性低密度聚乙烯已成功涂敷在 ZnO 的表面.

图 2 为ZnO亚微米棒的X射线衍射(XRD)图谱, 相对强度、面间距与JCPD标准卡给出的数值完全一致, 其主要衍射峰 2θ 依次为 36.22°, 31.72°, 34.38°, 可指标化为(101), (100), (002)晶面. 根据Scherrer公式 $d = k\lambda / (\beta \cos \theta)$ 计算出亚微米棒的平均直径约为 460 nm, 式中 d 为晶粒的平均粒径, k 为常数(取值 0.89), λ 为射线波长(0.15405 nm), θ 为布拉格角, β 为测量的

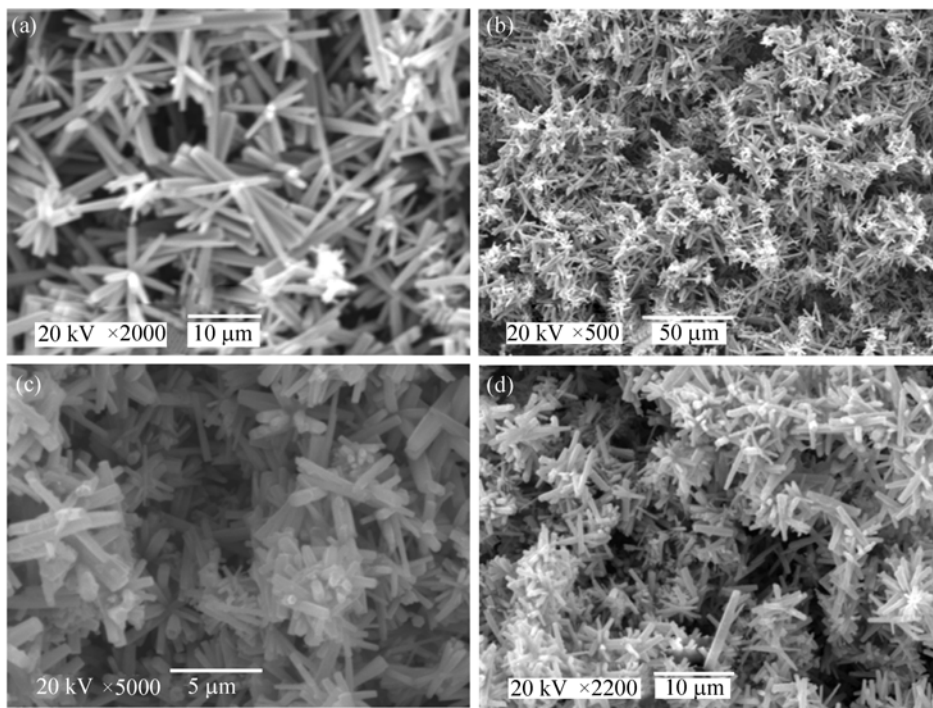


图 1 玻璃基底上生长的 ZnO 亚微米棒膜(a,b)和线性低密度聚乙烯修饰的 ZnO 亚微米棒膜(c,d)的 SEM 照片

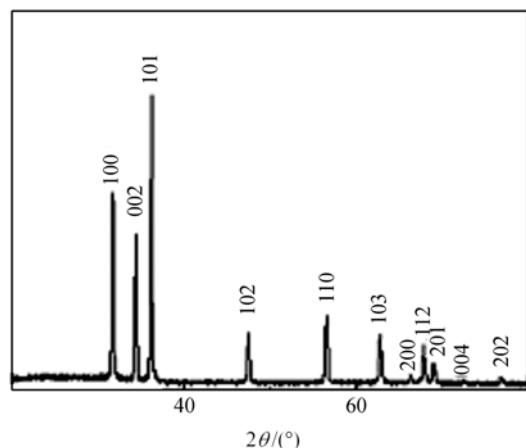


图2 玻璃片上生长的 ZnO 亚微米棒的 XRD 图

积分宽度(弧度). 从图中可以看出,除了强度相对较高的(101), (100), (002)晶面的衍射峰外,还出现了(102), (110), (103)和(112)等晶面的衍射峰.

2.2 膜的超疏水性

经Piranha溶液处理的玻璃片,水滴在其上面完全铺开,经线性低密度聚乙烯修饰后,其静态接触角能达到 100° .而且新制备的氧化锌薄膜的表面也是亲水的,水滴在其上会铺开,接触角接近 0° .用线性低密度聚乙烯表面修饰后,ZnO膜的润湿性发生了明显变化.图3显示水滴在经线性低密度聚乙烯处理两次后表面上的形状.由图3可知,水在修饰氧化锌膜上的静态接触角为 $151.2^\circ \pm 2.3^\circ$,滚动角约为 4° ,高的静态接触角和低的滚动角表明,ZnO膜已经具备超疏水性,继续增加聚乙烯涂敷次数,接触角保持恒定.

本文亦根据文献[21],制得 ZnO 纳米阵列膜,再用线性低密度聚乙烯修饰,静态接触角只能达到 136° ,结果见图3(b).表明除了低表面能材料的修饰外,建立合适的表面粗糙度也是影响超疏水性的重

要因素.郭敏等^[21]在ITO玻璃表面铺一层ZnO纳米粒子膜,然后置于 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 的混合液,制成ZnO纳米棒薄膜,经硫醇修饰后具有超疏水性.显然,本文报道的方法更为简单,成本较低,用线性低密度聚乙烯修饰的ZnO微米棒膜在室温下放置60d,或用水乙醇、丙酮冲洗数分钟,晾干后依然显示良好的疏水性,表明此膜具有较高的稳定性.上述现象也表明合适的表面粗糙度再经线性低密度聚乙烯涂层修饰后,其表面能大大降低,这两个因素的有机结合使得制备出的薄膜具有良好的超疏水性.

在这种用线性低密度聚乙烯修饰的ZnO膜表面上,水滴很不稳定,当表面稍微倾斜时水滴就迅速滚掉;如果水滴在空中落下冲击表面,则发生来回弹跳现象.这可以用Cassie理论来说明.当水滴接触膜表面时,由于在粗糙的膜表面捕获了大量的空气,水滴不能渗入其中,因而水滴实际上是与一个由空气和线性低密度聚乙烯表面所组成的复合表面相接触.根据Cassie方程^[24],

$$\cos \theta^* = f_s(1 + \cos \theta_c) - 1,$$

式中 θ^* 表示粗糙表面的表观接触角, f_s 为在水滴下面水滴与固体的接触界面占复合界面的面积分数(相应地, $1-f_s$ 则表示水滴与空气的接触界面所占的面积分数), θ_c 表示具有和粗糙表面相同化学组成的平表面的接触角,代入 $\theta^* = 151^\circ$ 和 $\theta_c = 100^\circ$,可以得到 $f_s = 15\%$,这意味着当水滴放置在这种表面上时,在接触界面上,只有约15%的面积是水滴和固体接触,而有约85%的面积是水滴与空气接触,因此产生了超疏水现象.

3 结论

氧化锌亚微米棒薄膜经线性低密度聚乙烯表面修饰制备出超疏水性表面,水滴的平衡静态接触角

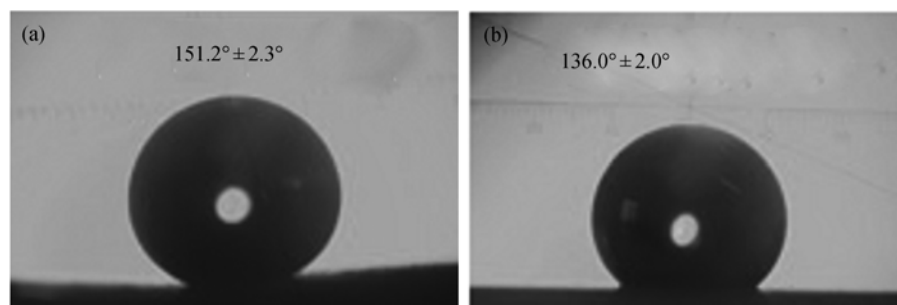


图3 水滴在经线性低密度聚乙烯涂层修饰的 ZnO 微米棒膜(a)、ZnO 纳米阵列膜(b)上的照片

为 $151.2^\circ \pm 2.3^\circ$, 滚动角为 4° , 用扫描电子显微镜观察, 发现薄膜表面分布有大量亚微米粗糙度的微凸体. 合适的表面粗糙度再经低表面能的线性低密度聚乙烯涂层修饰后, 其表面能大大降低, 这两个条件的有机结合使得制备出的薄膜具有良好的超疏水性.

参 考 文 献

- 1 Lau K K S, Bico J, Teo K B K, et al. Superhydrophobic carbon nanotube forests. *Nano Lett*, 2003, 3(12): 1701—1705 [DOI]
- 2 Miwa M, Nakajima A, Fujishima A, et al. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2000, 16(13): 5754—5760 [DOI]
- 3 Nakajima A, Fujishima A, Hashimoto K, et al. Preparation of transparent superhydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminum acetylacetonate. *Adv Mater*, 1999, 11(16): 1365—1368 [DOI]
- 4 Scurto A M, Aki S N V K, Brennecke J F. Carbon dioxide induced separation of ionic liquids and water. *Chem Commun*, 2003, (5): 572—573
- 5 Martin T, Lefevre B, Brunel D, et al. Dissipative water intrusion in hydrophobic MCM-41 type materials. *Chem Commun*, 2002, (1): 24—25
- 6 Mizutani T, Kozake K, Wada K, et al. An efficient recognition motif for an alkyl moiety in water. *Chem Commun*, 2003, (23): 2918—2919
- 7 Bhaumik A, Kapoor M P, Inagaki S. Ammoximation of ketones catalyzed by titanium-containing ethane bridged hybrid mesoporous silsesquioxane. *Chem Commun*, 2003, (8): 470—471
- 8 Schmidt D L, Coburn C E, Dekoven B M, et al. Water-based nonstick hydrophobic coatings. *Nature*, 1994, 368(6466): 39—41 [DOI]
- 9 Li S H, Li H J, Wang X B, et al. Super-hydrophobicity of large-area honeycomb-like aligned carbon nanotubes. *J Phys Chem B*, 2002, 106(36): 9274—9276 [DOI]
- 10 Sun T, Wang G J, Liu H, et al. Control over the wettability of an aligned carbon nanotube film. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(49): 14996—14997 [DOI]
- 11 Youngblood J P, McCarthy T J. Ultra-hydrophobic polymer surfaces prepared by simultaneous ablation of polypropylene and sputtering of poly (tetrafluoroethylene) using radio frequency plasma. *Macromolecules*, 1999, 32(20): 6800—6806 [DOI]
- 12 郑黎俊, 乌学东, 楼增, 等. 表面微细结构制备超疏水表面. *科学通报*, 2004, 49(17): 1691—1699
- 13 Blossey R. Self-cleaning surfaces-virtual realities. *Nature Mat*, 2003, 2(5): 301—306 [DOI]
- 14 Tsujii K, Yamamoto T, Onda T, et al. Super oil-repellent surfaces. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36(9): 1011—1012 [DOI]
- 15 Chen W, Fadeev A Y, Heich M C, et al. Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples. *Langmuir*, 1999, 15(10): 3395—3399 [DOI]
- 16 Feng X J, Feng L, Jin M H, et al. Reversible super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(1): 62—63 [DOI]
- 17 Liu H, Feng L, Zhai J, et al. Reversible wettability of a chemical vapor deposition prepared ZnO film between superhydrophobicity and superhydrophilicity. *Langmuir*, 2004, 20(14): 5659—5661 [DOI]
- 18 Bico J, Marzolin C, Quere D. Pearl drops. *Europhys Lett*, 1999, 47(2): 220—226 [DOI]
- 19 Zhang X, Shi F, Yu X, et al. Polyelectrolyte multilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: toward superhydrophobic surface. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(10): 3064—3065 [DOI]
- 20 Pesika N S, Hu Z, Stebe K J, et al. Quenching of growth of ZnO nanoparticles by adsorption of octanethiol. *J Phys Chem B*, 2002, 106(28): 6985—6990 [DOI]
- 21 郭敏, 刁鹏, 蔡生民, 等. 表面修饰引发的 ZnO 纳米棒阵列膜的超疏水性. *高等学校化学学报*, 2004, 25(3): 547—549
- 22 Blazevic N, Kolbah D. Hexamethylene-tetramine, a versatile reagent in organic synthesis. *Synthesis*, 1979, (3): 161—176
- 23 Dreyfous J M, Jones S B, Sayed Y. Hexamethylenetetramine: A review. *Am Ind Hyg Assoc J*, 1989, 50(11): 579—585
- 24 Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546—551