



一种新型仿生-再造超疏水表面的制备与表征

马润恬, 魏玉丽, 郭昊, 杨福生, 陈姣姣, 方芳, 杨武*, 钱锋

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

* 联系人, E-mail: yangw@nwnu.edu.cn

2012-11-26 收稿, 2013-02-06 接受

国家自然科学基金(20873101)和教育部创新团队项目资助

摘要 以玫瑰花瓣表面为模板, 利用纳米四氧化三铁(Fe_3O_4)颗粒在聚二甲基硅氧烷(PDMS)印章成型过程中的加入及后处理, 成功引入新的纳米结构, 得到了微纳米粗糙结构优于玫瑰花瓣表面的新型仿生-再造超疏水表面, 其表面润湿性优于传统方法复制的玫瑰花瓣, 接触角达到 169° . 利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线能谱(EDS)和接触角仪对印章进行了表征. 制备的 PDMS- Fe_3O_4 印章可多次重复使用, 实验过程简单、环保.

关键词

仿生表面
纳米四氧化三铁
超疏水
润湿性

大自然中许多生物体常常以其独特的形态和理化性质吸引着人们的目光, 促使人类对其进行不断的模仿^[1-7]. 近年来, 荷叶表面的自清洁效应^[8-13], 水黾在水面上自由行走^[14], 水稻叶片的各向异性^[15]等现象都因其新奇的性能和生物体表面所具有的特殊微纳米结构成为科研工作者的研究热点^[16-25]. 随着科学技术的发展, 一系列仿生超疏水材料的制备技术而生, 其中, Whitesides 研究组^[26]提出的软印刷 (soft lithography) 技术已经成为表面科学的主流研究对象. 该技术的主角——PDMS 弹性印章就以其优越的化学稳定性、低表面张力、均匀、可重复使用等特点而被广泛研究和应用. Xi 和 Jiang^[27]利用 PDMS 成功复制了玫瑰花表面; Feng 等人^[28]通过热印压 PDMS 印章表面获得了比荷叶乳突更优越的低密度聚乙烯超疏水表面; Weibel 等人^[29]用 PDMS 印章完整再现出带有细菌的琼脂块表面形貌.

科学家们还试图用新型材料代替 PDMS 作为印章. Feng 等人^[30]以玫瑰花为模板, 以 PVA 为印章, 制备了与玫瑰花瓣形貌相同的 PS 超疏水薄膜; Vogelaar 等人^[31]利用相分离微成型技术(phase separation micromolding)制备出新型多孔印章; Gao 等人^[32]以 PEI 为印章, 复制出荷叶的表面形貌, 经测试表明, 该印

章可重复使用 5 次以上; Xu 等人^[33]用一步相分离法制备出多孔印章可以对树状大分子、蛋白质和纳米粒子进行准确的微接触印刷. 然而, 这些印章与 PDMS 相比, 存在着机械性能不稳定、操作复杂、难以大面积使用等缺点^[34], 所以, 利用 PDMS 直接复制生物体表面仍然是最有效、最直接、最简便的仿造生物体表面微纳米结构的方式.

但是, 利用 PDMS 弹性印章所得到的表面形貌仅仅局限于被模仿生物体自身的微纳米结构, 人类向自然学习的目标是超越自然, 所以, 如何在复制的基础上再创造出更多更好的微纳米结构成为科研工作者面临的新挑战.

近年来, 磁性四氧化三铁(Fe_3O_4)纳米粒子常被引入材料表面以调控表面粗糙度^[35], 本文在保留 PDMS 印章原有微纳米结构的基础上, 通过 PDMS 印章成型过程中引入纳米 Fe_3O_4 , 成功地引入了新的纳米结构, 从而获得了疏水性更好的仿生-再造超疏水表面.

1 实验

(i) 材料与试剂. 聚二甲基硅氧烷(PDMS, 包括主剂和固化剂)(Sylgard 184, 美国 Dow Corning 公

引用格式: 马润恬, 魏玉丽, 郭昊, 等. 一种新型仿生-再造超疏水表面的制备与表征. 科学通报, 2013, 58: 1326-1331

Ma R T, Wei Y L, Guo H, et al. Preparation and characterization of a new bionic-recreation superhydrophobic surface (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 1326-1331, doi: 10.1360/972012-1497

司), 纳米 Fe_3O_4 球形颗粒(直径介于 100~300 nm 之间, Aladdin 试剂), 盐酸(白银良友试剂), 三乙氧基-1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-十三氟-*N*-辛基硅烷(Alldrich 试剂)。

(ii) 仪器. X 射线能谱(EDS)分析在 X 射线能量色散谱仪(美国 Kevex 公司)上进行; 材料表面形貌用 JSM-5600LV 冷场型低真空扫描电子显微镜(SEM)(日本电子光学公司)表征; 水接触角测量在 SL200B CA-A 型接触角测量仪(上海梭伦信息科技有限公司)上进行, 取 5.0 μL 蒸馏水作为探测液, 在样品表面不同区域至少取 5 点测定, 求平均值。

(iii) 仿生-再创造超疏水表面的制备. 将

PDMS 主剂、固化剂与纳米 Fe_3O_4 按照质量比为 10:1:0.4 的比例准确称量, 搅拌均匀, 真空除气泡之后, 得到 PDMS- Fe_3O_4 初聚物. 将该初聚物平铺在垫有磁铁衬底的玫瑰花瓣表面, 在常压烘箱中 60℃ 反应 2 h, 小心剥离后将其浸泡在 1 mol/L 的 HCl 溶液中 5 min, 取出后用大量去离子水冲洗并用氮气吹干, 得到 PDMS- Fe_3O_4 弹性印章. 将该弹性印章在三乙氧基-1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-十三氟-*N*-辛基硅烷氛围中保持 30 min 后取出, 将主剂与固化剂质量比为 10:1 的 PDMS 均匀平铺在已制得的氟化后的印章表面, 在 60℃ 条件下静置 2 h, 剥离后即得到仿生超疏水表面(如图 1 所示)。

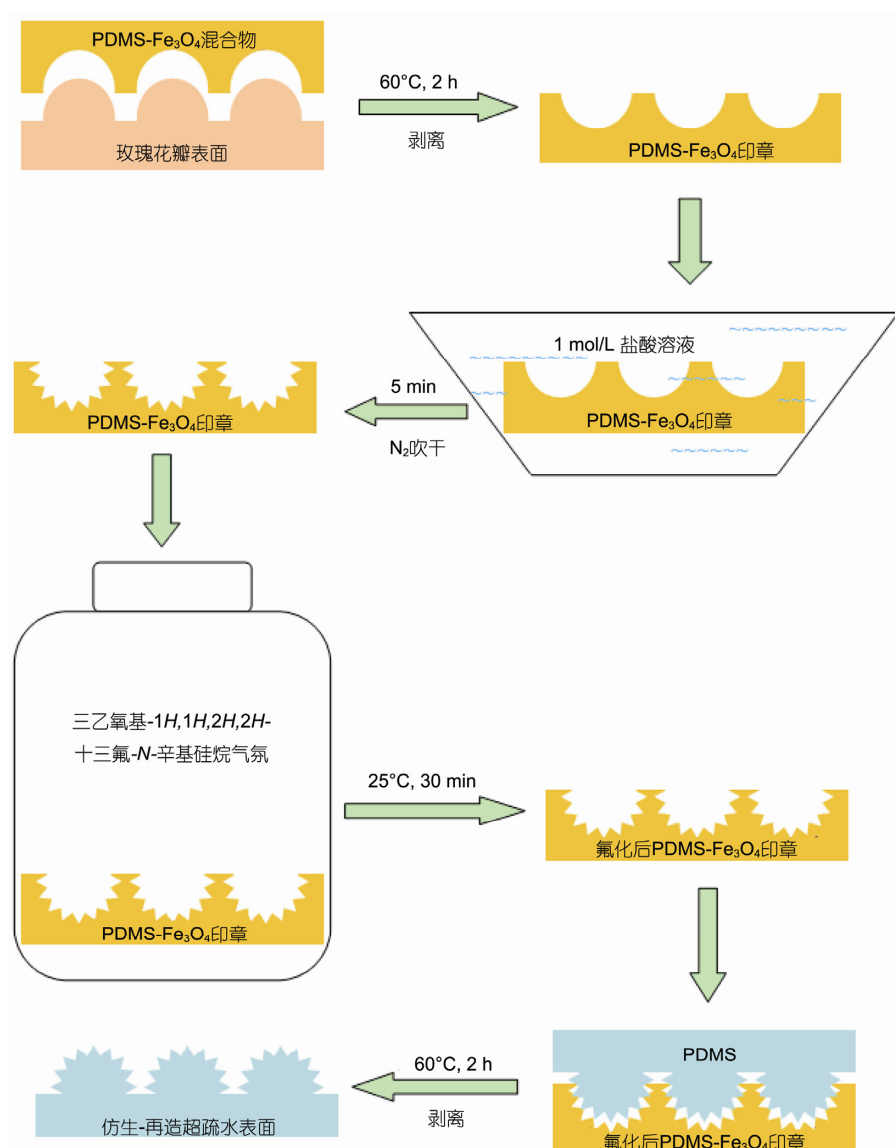


图 1 仿生-再造超疏水表面的制备流程图

2 结果与讨论

2.1 仿生-再造超疏水表面的润湿性及表面形貌

分别对纯 PDMS 印章和 PDMS- Fe_3O_4 印章表面进行 SEM 测试, 所得结果如图 2(c)和(d)所示. 通过与天然玫瑰花瓣表面^[30]的微观结构(图 2(a))对比发现, 二者形貌与天然玫瑰花瓣表面形貌恰好相反, 说明利用 PDMS 和 PDMS- Fe_3O_4 复合物确实能很好地复制玫瑰花表面. 对两图进行放大(图 2(e)和(f)), 发现 PDMS- Fe_3O_4 印章表面出现了一些尺径为 200 nm 左右的孔洞, 这些孔洞正好是纳米 Fe_3O_4 颗粒除去后所

留下的印记. 正是由于这些纳米级孔洞的存在, 改善了表面的微纳米结构, 使得表面更加粗糙, 从而提高了材料表面的疏水性. 对利用纯 PDMS 印章进行微接触印刷得到的表面和本文所得到的仿生-再造表面进行接触角测试(图 2(g), (h)), 发现由传统方法所得表面接触角为 122.56° , 而仿生-再造表面的接触角高达 169.11° ; 黏附性测试表明, 该表面为类玫瑰花瓣的高黏附性表面. 图 2(b)为仿生-再造超疏水表面的形貌图, 与天然玫瑰花瓣表面形貌非常相似.

仿生-再造表面的超疏水性可以用 Cassie 理论进行解释. 根据 Cassie 公式^[36]: $\cos \theta_r = f_1 \cos \theta - f_2$ (其中,

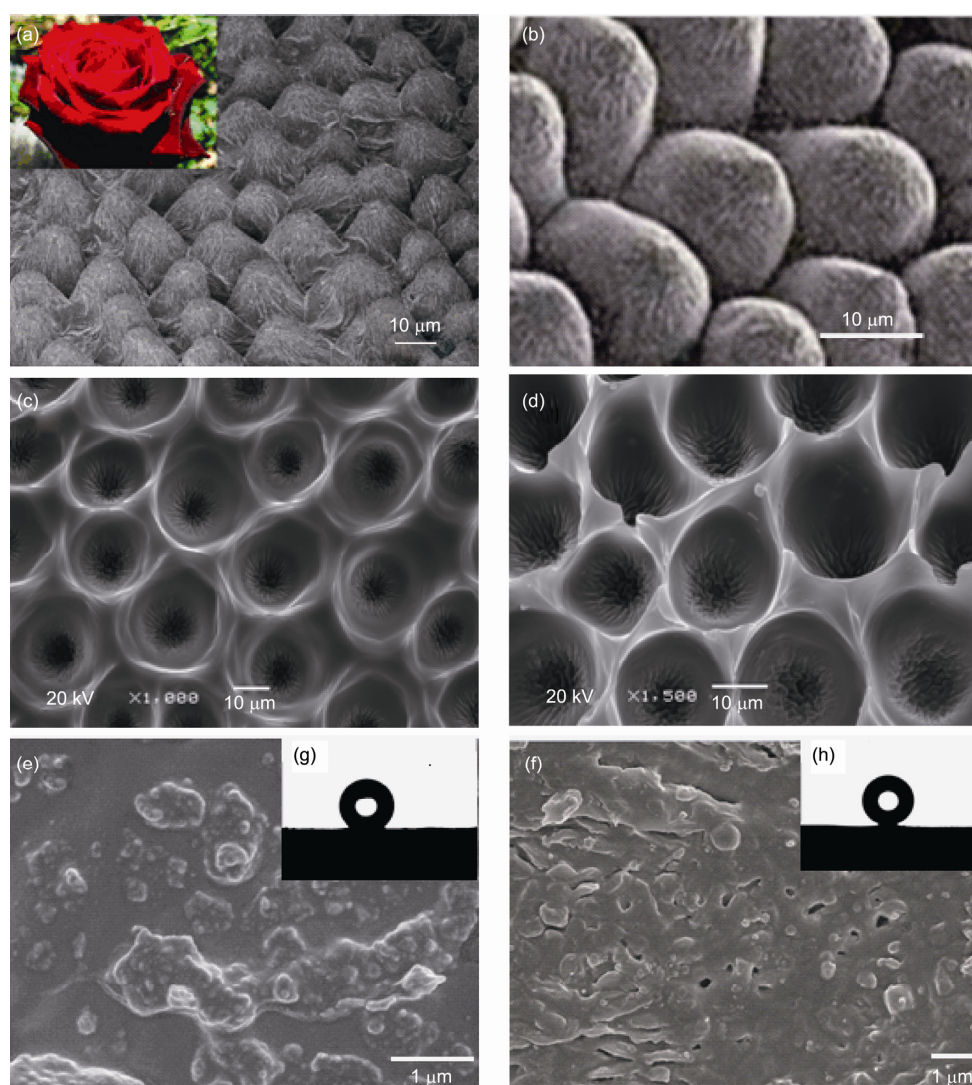


图 2 天然玫瑰花瓣表面^[28]与仿生-再造超疏水表面的形貌和表面水滴形状

(a) 天然玫瑰花瓣; (b) 仿生-再造超疏水表面; (c), (e) PDMS 传统印章表面; (d), (f) PDMS- Fe_3O_4 印章表面; (g) 传统微接触印刷表面的接触角; (h) 仿生-再造超疏水表面的接触角

$\theta_r(169^\circ)$ 为氟化后仿生-再造表面的接触角, $\theta(80^\circ)$ 为经氟硅烷修饰后平滑玻璃表面的接触角^[37], f_1 为与液体实际接触的固体表面所占比例, f_2 为与液体接触的孔洞中截留的空气所占的比例), 估算出 f_2 约为0.984, 表明在仿生-再造表面与水滴的接触面积中, 空气占据了98.4%的份额, 这是该表面具有高接触角的主要原因。

2.2 纳米 Fe_3O_4 最佳掺杂比例

分别对不同纳米 Fe_3O_4 掺杂比的弹性印章进行酸处理前和酸处理后的接触角测试, 测试结果如图3所示。

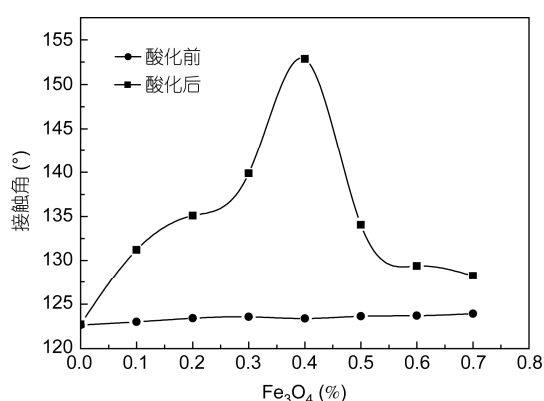


图3 不同 Fe_3O_4 掺杂比的弹性印章酸处理前后接触角变化

示. 其中, 未掺杂纳米 Fe_3O_4 的印章接触角为 122.26° , 表明按照传统方法所得的 PDMS 印章疏水性较弱. 当纳米 Fe_3O_4 掺杂比介于 0~0.4 之间时, 随着掺杂比的增大, 酸处理后 PDMS- Fe_3O_4 印章的接触角逐渐增大, 其后开始下降. 原因在于, 在 PDMS- Fe_3O_4 印章的成型过程中, 由于磁铁对纳米 Fe_3O_4 的引力和纳米 Fe_3O_4 的自沉降作用, 部分 Fe_3O_4 颗粒沉降在了印章表面. 用 1 mol/L HCl 溶液浸泡处理后, 印章表面的纳米 Fe_3O_4 溶解. 由于 PDMS 的耐酸性, PDMS 形成的结构不受影响, 这样就在印章表面形成了纳米级的孔洞, 在一定程度上改善了印章表面的微纳米结构, 表面接触角随之增加; 而当掺杂比大于 0.4 时, 随着 Fe_3O_4 含量的增大, 形成的孔洞孔径增大, 破坏了适宜的微纳米结构, 印章表面接触角下降. 因此, 纳米 Fe_3O_4 颗粒的最佳掺杂比为 0.4. 印章表面的 EDS 能谱见图 4, 表面元素分析结果如表 1 所示. 结果表明 Fe_3O_4 的确嵌入到了印章表面。

2.3 仿生-再造印章的稳定性

对掺杂比为 0.4 的 PDMS- Fe_3O_4 印章和纯 PDMS 印章进行稳定性试验, 重复使用 5 次的接触角变化如表 2 所示. 结果表明, 纳米 Fe_3O_4 颗粒的加入没有对印章的重复使用性能造成影响, PDMS- Fe_3O_4 印章与

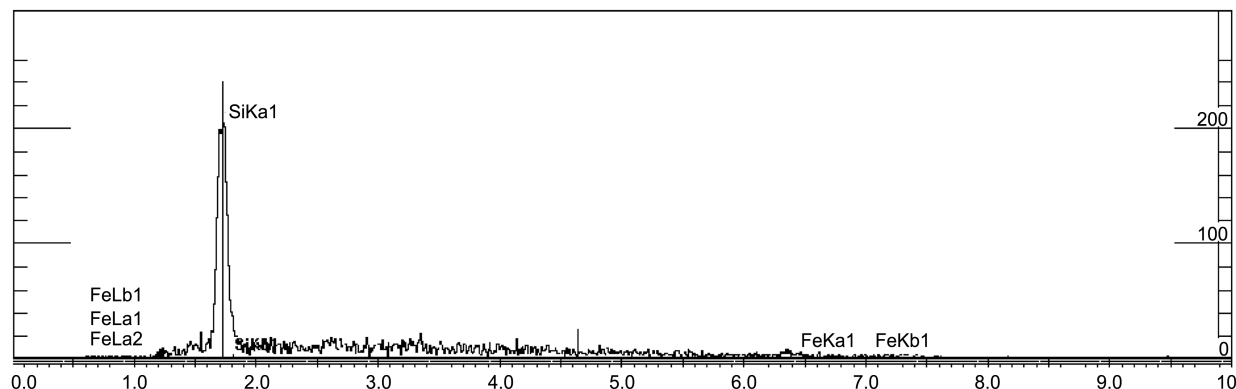


图4 PDMS- Fe_3O_4 印章表面能谱 EDS 分析

表 1 PDMS- Fe_3O_4 印章表面元素分析

元素	谱线	质量(%)	K-比	原子(%)
Si	Ka	91.13	0.8337	95.33
Fe	Ka	8.87	0.0782	4.67
总: 100.00%				

表 2 PDMS-Fe₃O₄ 印章的稳定性

使用次数	接触角(°)	
	PDMS 印章	PDMS-Fe ₃ O ₄ 印章
0	122.56	169.11
1	122.25	168.89
2	121.49	168.70
3	121.40	168.70
4	120.80	168.09
5	120.78	167.43

纯 PDMS 印章相同, 表现出良好的稳定性.

3 结论

以玫瑰花瓣为模板, 通过纳米 Fe₃O₄ 颗粒在 PDMS 印章成型过程中的加入及后处理, 制得了性能优良的纳米 Fe₃O₄ 弹性印章, 并得到了粗糙度和疏水性优于传统微接触印刷工艺的仿生-再造玫瑰花超疏水表面.

参考文献

- Liu K S, Jiang L. Bio-inspired self-cleaning surfaces. *Annu Rev Mater Res*, 2012, 42: 231–263
- Liu K S, Jiang L. Multifunctional integration: From biological to bio-inspired materials. *ACS Nano*, 2011, 5: 6786–6790
- Barthlott W, Schimmel T, Wiersch S, et al. The *salvinia* paradox: Superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water. *Adv Mater*, 2010, 22: 2325–2328
- Li Y, Lee E J, Cho S O. Superhydrophobic coatings on curved surfaces featuring remarkable supporting force. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 1481–14817
- Tan S X, Xie Q D, Lu X Y, et al. One step preparation of superhydrophobic polymeric surface with polystyrene under ambient atmosphere. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 322: 1–5
- Guo Z G, Zhou F, Hao J C. Stable biomimetic super-hydrophobic engineering materials. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 15670–15671
- Gao J, Liu Y L, Xu H P. Mimicking biological structured surfaces by phase-separation micromolding. *Langmuir*, 2009, 25: 4365–4369
- Liu K S, Yao X, Jiang L. Recent developments in bio-inspired special wettability. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 3240–3255
- Liu K S, Yao X, Jiang L. Bio-inspired design of multiscale structures for function integration. *Nano Today*, 2011, 6: 155–175
- Jin X, Liu K S, Jiang L. Bio-inspired special wetting surfaces via self-assembly. *Sci China Chem*, 2012, 55: 2327–2333
- Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, 202: 1–8
- Zhao B, Moore J S, Beebe D J. Surface-directed liquid flow inside microchannels. *Science*, 2001, 291: 1023–1026
- Weigl B H, Yager P. Microfluidic diffusion-based separation and detection. *Science*, 1999, 283: 346–347
- Gao X F, Jiang L. Water-repellent legs of water striders. *Nature*, 2004, 432: 26
- Feng L, Li S H, Li Y S. Super-hydrophobic surface: From natural to artificial. *Adv Mater*, 2002, 14: 1857–1860
- Kim S H, Lee S Y, Yang S M. Janus microspheres for a highly flexible and impregnable water-repelling interface. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 2535–2538
- Feng L, Zhang Y N, Li M Z. The structural color of red rose petals and their duplicates. *Langmuir*, 2010, 26: 14885–14888
- Sun T L, Wang G J, Feng L, et al. Reversible switching between superhydrophilicity and superhydrophobicity. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 357–360
- Baeyer H C V. The lotus effect. *Science*, 2000, 40: 12–15
- Blossey R. Self-cleaning surfaces virtual realities. *Nat Mater*, 2003, 2: 301–306
- Neinhuis C, Barthlott W. Seasonal changes of leaf surface contamination in beech, oak and ginkgo in relation to leaf micromorphology and wettability. *New Phytol*, 1998, 138: 91–98
- Liu B, He Y N, Fan Y. Fabricating super-hydrophobic lotus-leaf-like surfaces through soft-lithographic imprinting. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 1859–1864
- Sun M H, Luo C X, Xu L P. Artificial lotus leaf by nanocasting. *Langmuir*, 2005, 21: 8978–8981
- 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: 1691–1699
- 汪家道, 禹营, 陈大融. 超疏水表面反应的研究进展. *科学通报*, 2006, 51: 2097–2099
- Xia Y N, Whitesides G M. Soft lithography. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 550–575
- Xi J M, Jiang L. Biomimic superhydrophobic surface with high adhesive forces. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 6354–6357
- Feng J, Huang M D, Qian X. Fabrication of polyethylene superhydrophobic surfaces by stretching-controlled micromolding. *Macromol Mater Eng*, 2009, 294: 295–300
- Weibel D B, Lee A, Mayer M, et al. Bacterial printing press that regenerates its ink: Contact-printing bacteria using hydrogel stamps. *Langmuir*, 2005, 21: 6436–6442

- 30 Feng L, Zhang Y N, Xi J M. Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force. *Langmuir*, 2008, 24: 4114–4119
- 31 Vogelaar L, Lammertink R G H, Barsema J N. Phase separation micromolding: A new generic approach for microstructuring various materials. *Small*, 2005, 1: 645–655
- 32 Gao J, Liu Y L, Xu H P, et al. Mimicking biological structured surfaces by phase-separation micromolding. *Langmuir*, 2009, 25: 4365–4369
- 33 Xu H P, Ling X Y, van Bennekom J. Microcontact printing of dendrimers, proteins, and nanoparticles by porous stamps. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 797–803
- 34 Xu H P, Huskens J. Versatile stamps in microcontact printing: Transferring inks by molecular recognition and from ink reservoirs. *Chem Eur J*, 2010, 16: 2342–2348
- 35 郑继业, 张辉. 锦纶织物纳米四氧化三铁颗粒复合镀层. *西安工程大学学报*, 2011, 25:168–172
- 36 Cassie A B D. Contact angles. *Trans Faraday Soc*, 1948, 44: 11–16
- 37 Shi F, Wang Z Q, Zhao N. Patterned polyelectrolyte multilayer: Surface modification for enhancing selective adsorption. *Langmuir*, 2005, 21: 1599–1602

Preparation and characterization of a new bionic-recreation superhydrophobic surface

MA RunTian, WEI YuLi, GUO Hao, YANG FuSheng, CHEN JiaoJiao, FANG Fang, YANG Wu & QIAN Feng

College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Eco-Environment Related Polymer Materials of Ministry of Education, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

In the present paper, a new bionic-recreation superhydrophobic surface, with more excellent micro/nanometric roughness and wettability than nature rose petal surface and the surface obtained through traditional micro-contact printing method, was obtained using rose petal surface as a model, based on addition and post-treatment of nanoscale Fe_3O_4 particles during the production of PDMS stamp to introduce new nanoscale structure, and the contact angle reached 169° . Prepared PDMS- Fe_3O_4 stamp could be re-used many times. Surface morphology, composition and durability of the prepared stamp were studied using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and contact angle analyzer in detail. The experimental process is simple and environment friendly.

bionic surface, nanometric Fe_3O_4 particles, superhydrophobic, wettability

doi: 10.1360/972012-1497