

准分子激光快速制备超疏水性聚偏氟乙烯材料

刘 莹 蒋毅坚

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

摘要 在室温条件下,利用 KrF 准分子激光辐照技术,实现了超疏水性聚偏氟乙烯高分子材料的快速制备,最快制备时间为 10 s。实验结果表明,在改性后的材料表面上,与水静态接触角由原来的 53° 增加到 170° 左右。采用原子力显微镜和 X 射线光电子能谱等检测手段对辐照后的材料表面进行了微观形貌和化学结构分析,结果表明激光辐照区域产生了具有极规整三维网络结构的改性层,并且 C—CF₂ 和 C—F 两种化学基团取代了原有的化学结构 CH₂ 和 CF₂ 成为该改性层的主体。表面的粗糙化与低表面能化学基团的共同作用,使改性后的聚偏氟乙烯表面有效地产生了较强的超疏水性能。

关键词 激光技术;超疏水性;激光辐照效应;高分子材料;聚偏氟乙烯

中图分类号 TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0106002

Super-Hydrophobic Surface of Poly(Vinylidene Fluoride) Film Fast Fabricated by KrF Excimer Laser Irradiation

Liu Ying Jiang Yijian

(Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract Superhydrophobic poly(vinylidene fluoride) is rapidly prepared by KrF excimer laser irradiation at room temperature in ten seconds. The results show that the water contact angle on modified surfaces can be increased from 53° to approximately 170° . The morphologies and chemical construction of the modified layer before and after excimer laser irradiation are analyzed with atomic force micrograph(AFM) and X-ray photoelectron spectrometry(XPS). It is observed that a well 3D net-like microstructure is formed gradually on modified area, and the groups of C—CF₂ and C—F become the subject of modified layer instead of CH₂ and CF₂. It is concluded that the effect of surface roughness increased and surface energy reduced together contribute to the observed superhydrophobic property of modified poly(vinylidene fluoride).

Key words laser technique; superhydrophobicity; laser irradiation; polymer; poly(vinylidene fluoride)

OCIS codes 140.2180; 160.5470; 140.3390; 310.3840

1 引 言

超疏水表面现象来自于自然界中的荷叶效应^[1],即表现为对水的一种高度排斥性,与水的静态接触角一般大于 150° 。超疏水性表面具有的防水、防雾、抗氧化及无污染等特性,可被广泛地应用于各个领域^[2~5],例如,不润湿的户外广告牌或卫星天

线可以用来阻止雪水遮住视线或切断信号;应用到管道和流体装置,尤其是微流体装置中可实现液体的低阻力无损传送;用于外壳材料可以防腐、防锈和降低摩擦系数等。

经过多年的研究发展,人工控制和制备无污染、自清洁性功能表面也已成为了可能。目前,用于制

收稿日期: 2010-05-28; 收到修改稿日期: 2010-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(10974009)资助课题。

作者简介: 刘 莹(1981—),女,博士研究生,主要从事激光辐照聚合物效应等方面的研究。

E-mail: risiyang@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 蒋毅坚(1962—),男,教授,博士生导师,主要从事激光制备新材料、激光光散射等方面的研究。

E-mail: yijiang@bjut.edu.cn(通信联系人)

备超疏水性材料的方法有很多,如溶液铸造、机械拉伸、沉浸法、电镀、物理化学气相沉积和物理吸附等^[6~8]。另外,值得注意的是随着激光技术的迅速发展,激光也成功地应用于制备各种类型超疏水性材料,例如2005年,M. H. Jin等^[9]利用Nd:YAG激光刻蚀聚二甲硅氧烷(PDMS),构造的超疏水性表面与水接触角达 160° ;2006年,T. Baldacchini等^[10]采用飞秒激光辐照硅(Si)后,用 SF_6 分子进行低表面能处理,最后与水的接触角最高达 160° ;2007年,H. Y. Kwong等^[11]采用248 nm脉冲激光辐照沉积的方法(PLD)使聚四氟乙烯(PTFE)与水的最大接触角达 168° ;2009年,A. M. Kietzig等^[12]采用蓝宝石激光处理不锈钢,使其从最初的亲水($60^\circ\sim 80^\circ$)转变为最后的超疏水(大于 150°)。大量研究成果表明,提高材料表面粗糙度和减低表面能是制备超疏水性表面的两个主要途径。虽然这些方法均实现了材料的超疏水性能,但是大多数均存在操作步骤复杂、表面功能性不稳定、无法实现大面积加工以及化学条件要求苛刻导致较长的制备周期等缺点。此外,到目前为止仍没有一种方法可以同时实现提高材料表面粗糙度和降低其表面能。如果能够两者同时实现,则制备程序将大大简化。因此,本文将尝试采用248 nm准分子激光辐照技术一步实现聚偏氟乙烯(PVDF)高分子材料超疏水性能的快速制备。该研究成果的实现也将为工业上采用扫描方式进行大规模生产超疏水性材料提供实验基础和技术支持。

2 实验部分

2.1 实验材料

PVDF由锦州科信电子材料有限公司提供。PVDF的化学式为 $(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n$,薄膜的厚度是 $500\ \mu\text{m}$,大小为 $2\ \text{cm}\times 2\ \text{cm}$ 。实验前,各样品均经过超声波清洗。经紫外分光光度计测量,PVDF对波长248 nm紫外光的吸收率约为25%,这说明PVDF表面可因吸收激光光子能量而发生改性。

2.2 超疏水性PVDF的制备

实验采用如图1所示的准分子激光光学系统对PVDF表面进行辐照改性操作,该系统包括一组 9×9 透镜阵列、物镜、工作台和准分子激光器(Lambda Physik制造,LPX305iF型)。激光器的主要性能指标为:波长为248 nm,脉宽为20 ns,最大脉冲能量为1.2 J,平均输出功率为60 W,重复频率为1~50 Hz。材料表面的激光能量密度(E_d)通过激光输

出能量和光斑大小进行调节,其调节范围为 $50\sim 600\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 。实验过程中,激光的重复频率设为1 Hz。

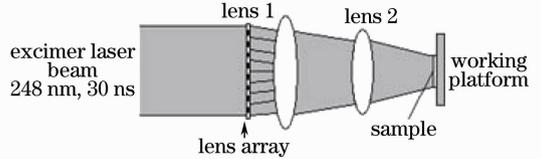


图1 激光辐照实验装置

Fig. 1 Schematic view of excimer laser irradiation optical system

采用OCA20视频光学接触角测量仪(Dataphysics)对材料表面的静态接触角进行测量,最后取值为5次测量后的平均值,液滴的体积设为 $3\ \mu\text{L}$ 。通过原子力显微镜(AFM, Pico ScanTM2500)检测材料表面的粗糙度和微观形貌的变化。通过X射线光电子能谱(XPS, AXIS Ultra, Kratos)检测激光辐照前后材料表面的化学结构变化。

3 结果与讨论

3.1 PVDF的疏水性能

以4种能量密度 $E_d = 150, 200, 300, 400\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 为例,分析辐照后PVDF表面的静态接触角(θ_{CA})与激光脉冲个数(N)之间的变化关系,其测量结果如图2所示。其中当能量密度为 $400\ \text{mJ}/\text{cm}^2$,脉冲个数为20时,改性后的材料表面获得的最大静态接触角为 170° ;当能量密度为 $300\ \text{mJ}/\text{cm}^2$,脉冲个数为20时,获得的静态接触角次大值为 162° 。

对低能量密度[图2(a)]和高能量密度[图2(b)]两种范围进行比较分析,结果如下:当材料表面与激光光子相互作用的初期,随脉冲个数的增加,接触角都在明显增大,这表明辐照后的PVDF表面疏水性能在逐渐增强;当脉冲个数累积到一定值后,接触角达到 150° 左右,这表明材料表面已具有超疏水性,但是,能量密度越低,需要累积的脉冲个数相对较多(当 $E_d = 150\ \text{mJ}/\text{cm}^2$, $N = 200$ 时, $\theta_{\text{CA}} = 150^\circ$;当 $E_d = 400\ \text{mJ}/\text{cm}^2$, $N = 10$ 时, $\theta_{\text{CA}} = 150^\circ$);接着,随着脉冲个数的继续增加,接触角值开始稳定并保持大于 150° ,这表明经过短时间的激光处理后,PVDF表面可始终保持超疏水性能。由以上结果可知,PVDF表面可通过KrF准分子激光直接辐照获得疏水性能,并且其强度可由激光的能量密度和脉冲个数进行调控,最快可在10 s内完成超疏水性表面的制备。

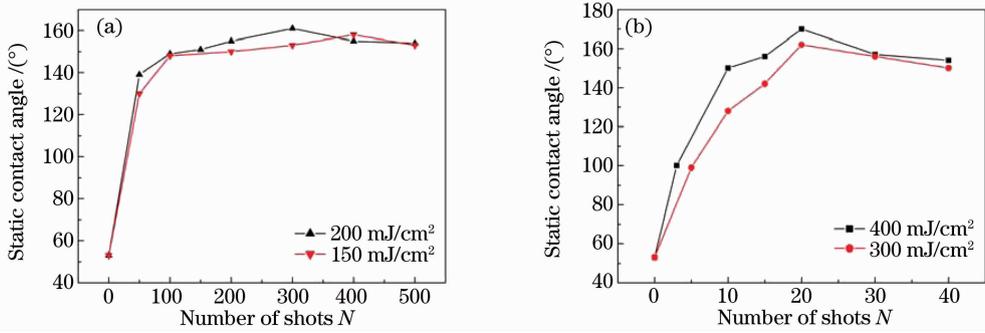


图 2 4 种能量密度下,辐照后 PVDF 表面的静态接触角与激光脉冲个数的变化关系

Fig. 2 Static contact angle on PVDF surface as a function of laser shots under four different laser energy densities

此外,在实验过程中发现当材料吸收足够的激光能量后,虽然表面表现出与水的接触角大于 150° ,但是其表面结构已经断裂而变得很不稳定的现象。以高能量密度 400 mJ/cm^2 为例,前面已提到其辐照后的材料表面是从脉冲个数为 10 时开始具有超疏水性能的,但是当脉冲个数增加到 15 时 PVDF 表面就出现了脱落现象,性能的稳定持续时间很短,仅约为 5 s。从图 3(h)中可明显观察到脉冲个数为 20 时非常粗糙的材料表面,此时静态接触角为 170° 。再以低能量密度 150 mJ/cm^2 为例,当脉冲个数多达 200 时才开始具有超疏水性,但是脉冲个数从 200 到 500 期间,材料表面超疏水性能可始终保持稳定,间隔时间明显变长约为 300 s。从以上结果可知,能量密度高时,虽然需要的制备时间

短,但是其稳定时间也相对短;能量密度低时,虽然稳定时间较长,但是制备时间则相对较长。因为理想的超疏水表面是应具有较大的静态接触角同时其表面粗糙度需控制在一定范围内,不可过大,所以在制备过程中应有效地控制激光辐照参数来避免材料脱落现象的出现,以便符合其实际应用要求。基于以上分析,选择 $E_d = 300 \text{ mJ/cm}^2$ 为最佳激光改性参数。在该参数条件下材料表面达超疏水性所需的制备时间短,累积的脉冲个数约为 15;稳定的超疏水表面持续时间相对较长,从 15 脉冲到 40 个;具有较大的静态接触角 162° 。图 3(a)~(g)为该激光能量密度下,脉冲个数分别是 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40 时,液滴在辐照后 PVDF 表面上的存在状态图。

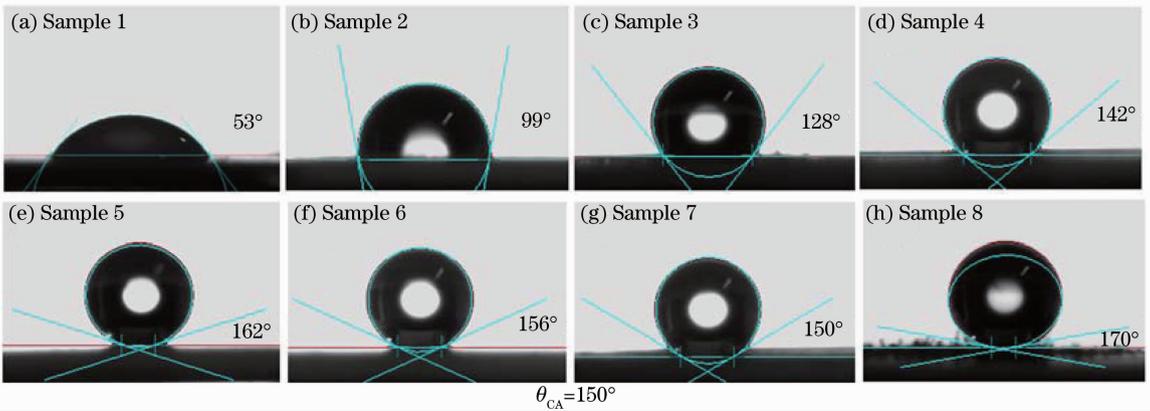


图 3 能量密度为 300 mJ/cm^2 [(a)~(g)]和 400 mJ/cm^2 (h)时,液滴在辐照后 PVDF 表面上的存在状态

Fig. 3 Microscopic images of water drops on surfaces of laser irradiated PVDF at 300 mJ/cm^2 [(a)~(g)] and 400 mJ/cm^2 (h)

3.2 原子力显微镜检测与图像分析

图 4 为采用原子力显微镜对制备条件为 300 mJ/cm^2 ,脉冲个数分别是 0, 10, 20, 40 的样品进行检测的结果。从图中可清晰地观察到,不同的脉冲个数条件下,辐照后的表面展现出截然不同的微观形貌,其具体的检测数据与接触角关系如表 1 所示。

由表 1 检测数据可知,随着脉冲个数的增加,从 Sample 1 到 Sample 7,材料表面的粗糙度也随之增加,由 50 nm 提高到 1711 nm。但是,其测量得到接触角则先从 53° 增大到 162° ,然后又减小到 150° ,这说明接触角值与表面的粗糙度并不是呈线性关系,具有粗糙的微结构表面并不足以获得更高的接触角。此外,如图 4(a)所示,未经激光处理的 PVDF

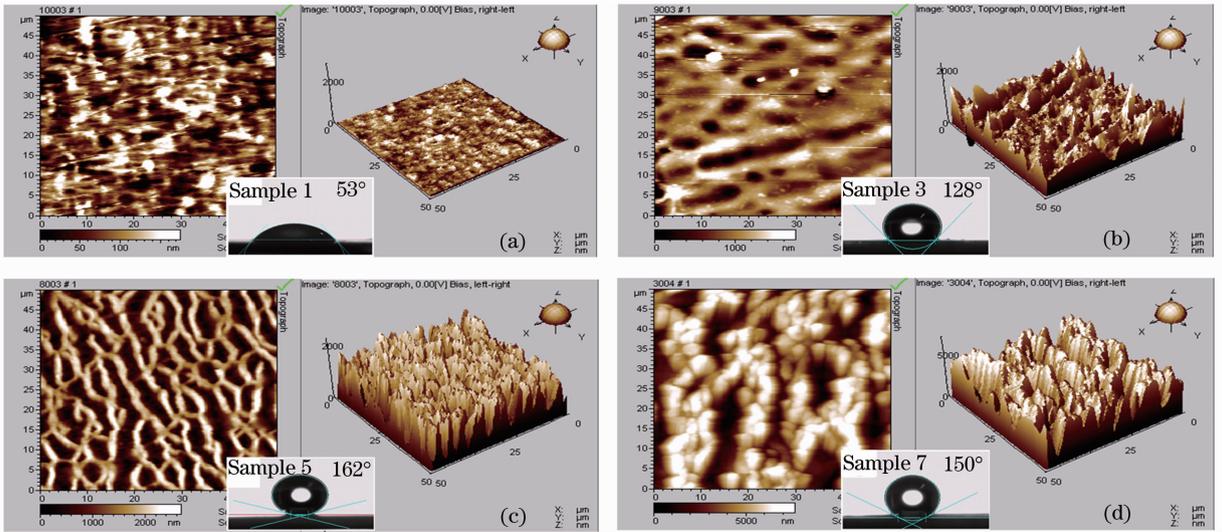


图4 辐照后 PVDF 表面的原子力显微镜形貌图(50 μm×50 μm)。激光参数为 300 mJ/cm², 脉冲个数分别为 0 (a), 10(b), 20(c), 40(d)

Fig. 4 AFM images (50 μm×50 μm) of PVDF samples irradiated under 300 mJ/cm² at 0 (a), 10(b), 20(c) and 40 (d) pulses, respectively

表1 图4中各实验参数条件下, 表面粗糙度与接触角的关系

Table 1 Various roughness parameters and contact angles of figure 4

	Sample 1	Sample 3	Sample 5	Sample 7
R_{ms}/nm	50	393	624	1711
R	1.00	1.10	1.43	1.75
Measured $\theta_{CA}/(^{\circ})$	53	128	162	150
Calculated $\theta_{CA}/(^{\circ})$ (Wenzel model)	53.0	48.5	30.6	—

Note: R_{ms} is the standard deviation. The surface roughness factor (R) is the ratio between the surface area and projected area

原始表面光滑、平整, 均一, 其表面粗糙度仅为 50 nm, 因此其所对应的接触角 53° 可以认为是 PVDF 材料的杨氏角 θ_y (θ_y 为固体表面本征接触角)。

根据固体表面润湿方程 Wenzel 模型^[13~15], 当固体表面是化学均一的粗糙表面时, 粗糙表面的表观接触角 θ_w 与光滑平坦表面的本征接触角 θ_y 的关系为

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_y, \quad (1)$$

式中 r 为表面粗糙度因子。通过(1)式计算得到的表观接触角如表 1 所示, 它的变化趋势与所测量值完全相反。由此可知, 经过 KrF 准分子激光辐照后

的 PVDF 表面化学结构已经改变, 取而代之的改性层具有大于 90° 的杨氏角, 从而使表观接触角随粗糙度的增大而增大, 使 Sample 1 到 Sample 5 疏水性能不断增强。此外, 原子力显微镜的观察结果[从图 4(a)到(c)]也证明了由于规整的 3D 网络结构的形成使表面粗糙度提高, 液滴与材料表面的接触方式由面接触向点接触过渡。总之, 在该阶段, PVDF 材料表面疏水性能的提高与新型改性层上规整的粗糙微结构逐步形成密切相关。

对于从 Sample 5 到 Sample 7 阶段, 可以用 Cassie-Baxter 模型解释^[13~15]。该模型认为液滴在粗糙表面上的接触是一种复合接触, 此时表观接触角 θ_{CB} 与本征接触角 θ_y 的关系为

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_y - f_2 = f_1 (\cos \theta_y + 1) - 1, \quad (2)$$

式中 f_1 是复合接触面中突起固体所占的面积分数; $f_2 (f_1 + f_2 = 1)$ 是空气所占的面积分数。分析(2)式可知, 如果在复合接触面中固体所占的面积分数增加, 则表观接触角 θ_{CB} 就会减小。对 Sample 5 和 Sample 7 的原子力显微镜的检测结果进行比较发现, 随着激光对材料的继续作用, 3D 网络结构的“墙壁”逐渐变宽变近, 由原来的 2 μm 增大到 10 μm 左右; 液滴与材料表面的接触方式由点接触向面接触过渡。固体所占的面积分数的增加明显增大, 表观接触角减小, 这与实际测量结果相一致。综上所述, 改性层的微观形貌的变化对 PVDF 表面疏水性能的影响起重要作用。

3.3 光电子能谱检测与分析

为了进一步确定新型改性层的化学结构,对辐照前和辐照后的 Sample 1 和 Sample 5 进行了 X 射线光电子能谱检测,检测结果如图 5 所示。辐照前, PVDF 的 C_{1s} 主要由 2 个强度等同峰组成,分别是 $-^aCH_2-$ 和 $-CF_2-$ 单元中的两种碳原子结构,它们对应的结合能分别是 286.42 eV (aC) 和 290.84 eV (bC); F_{1s} 仅在 687.87 eV 处存在一个单峰,它对应于 CF_2 结构中的氟原子结构^[16,17]。由此说明,化学基团 $-CH_2-$ 和 $-CF_2-$ 是激光辐照前 PVDF 材料表面的主要化学结构,其中 C 原子在这两种结构中所占的原子含量基本相同,分别是 22.53% 和 23.45%。在空气条件下, PVDF 经 KrF 准分子激光辐照后产生改性层,此时材料表面颜色随之发生明显变化,由白色转变为黑色。从检测结果可知,辐照后, C 和 F 的原子强度都明显降低,但是它们仍然是材料表面的主要化学元素。 C_{1s} 由 5 个峰组成,分别代表 C-C, C^*-CF_2 , C-F, C-O 和 $C-F_2$, 对应的结合能分别是 284.80, 286.47, 288.07, 290.61 和 292.51 eV^[18,19]。其中以 C^*-CF_2 和 C-F 这两种化学基团中 C 所占的原子含量最多,分别是 21.27% 和 14.87%。辐照后 F_{1s} 由 2 个峰组成,它们同属于 C- CF_2 和 C-F 结构中的氟原子,所对应的结合能分别是 690.28 eV (23.08%) 和 688.33 eV

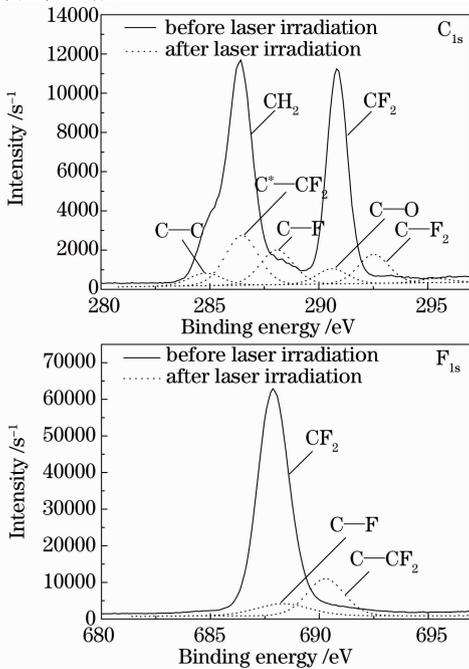


图 5 KrF 准分子激光辐照前后, PVDF 表面 C_{1s} 和 F_{1s} X 射线光电子能谱图

Fig. 5 XPS survey spectra of C_{1s} and F_{1s} before and after KrF excimer laser irradiation on PVDF surfaces

(10.85%)^[20,21]。以上结果说明, PVDF 材料表面的原始骨架结构已被激光光子破坏,产生了改性层,该结论也被 AFM 检测分析结果所证实;改性层以 C- CF_2 和 C-F 这两种化学基团为主,它们取代了 $-CH_2-$ 和 $-CF_2-$ 成为 PVDF 表面的主要化学结构。另外,对辐照前后样品的表面能进行了初步测量,测量结果分别是 52.69 mN/m 和 27.26 mN/m。综上所述,具有低表面能的碳、氟原子在激光光子的作用下重新组合生成以 C- CF_2 和 C-F 为主的低表面能原子基团有效地降低了材料的表面能,为提高疏水性起到重要作用。

4 结 论

采用 KrF 准分子激光直接辐照方法一步实现了超疏水性聚偏氟乙烯材料的制备。该材料表面的疏水性能可轻易地通过调节激光能量密度与脉冲个数进行调节,最快可在 10 s 内使其与水的接触角达 150°。实验过程中, PVDF 改性层上获得的最大静态接触角为 170°,次大值为 162°。根据 AFM 和 XPS 检测结果,规整 3D 网络微结构的形成, C- CF_2 和 C-F 低表面能原子基团生成是改性后的 PVDF 具有超疏水性能的主要原因。激光辐照制备方法实现了改变材料表面粗糙度的同时降低材料表面能的设想,将有望成为疏水材料制备的新途径。

参 考 文 献

- 1 A. Tuteja, W. Choi, M. Ma *et al.*. Designing superoleophobic surfaces[J]. *Science*, 2007, **318**(5856): 1618~1622
- 2 X. Zhang, F. Shi, J. Niu *et al.*. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application[J]. *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**(6): 621~633
- 3 Wang Guoqing, Shen Jun, Xie Zhiyong *et al.*. AF2400-SiO₂ composite water-repellent film for KDP protection[J]. *Chinese J. Laser*, 2006, **33**(3): 380~384
- 4 汪国庆, 沈 军, 谢志勇 等. 用于 KDP 晶体保护的 AF2400-SiO₂ 疏水光学薄膜[J]. *中国激光*, 2006, **33**(3): 380~384
- 5 X. Y. Lu, Y. Jin, S. X. Tan *et al.*. A simple approach for fabricating a superhydrophobic surface based on poly(methyl methacrylate) [J]. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2008, **22**(15): 1841~1852
- 6 L. C. Gao, T. J. McCarthy, X. Zhang. Wetting and superhydrophobicity [J]. *Langmuir*, 2009, **25**(24): 14100~14104
- 7 H. Tavana, A. Amirfazli, A. W. Neumann. Fabrication of superhydrophobic surfaces of n-hexatriacontane[J]. *Langmuir*, 2006, **22**(13): 5556~5559
- 8 L. Kong, X. H. Chen, G. B. Yang *et al.*. Preparation and characterization of slice-like Cu₂(OH)₃NO₃ superhydrophobic structure on copper foil[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **254**(22): 7255~7258
- 9 Wang Suhao, Li Mei, Su Bin *et al.*. Preparation and properties of superhydrophobic polyphenylene sulfide composite coatings[J].

- Acta Polymerica Sinica*, 2010, (4): 449~455
- 王苏浩, 李梅, 苏彬等. 聚苯硫醚超疏水复合涂层的制备与性能[J]. 高分子学报, 2010, (4): 449~455
- 9 M. H. Jin, X. J. Feng, J. M. Xi *et al.*. Super-hydrophobic PDMS surface with ultra-low adhesive force [J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2005, **26**(22): 1805~1809
- 10 T. Baldacchini, J. E. Carey, M. Zhou *et al.*. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser[J]. *Langmuir*, 2006, **22**(11): 4917~4919
- 11 H. Y. Kwong, M. H. Wong, Y. W. Wong *et al.*. Superhydrophobicity of polytetrafluoroethylene thin film fabricated by pulsed laser deposition [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(22): 8841~8845
- 12 A. M. Kietzig, S. G. Hatzikiriakos, P. Englezos. Patterned superhydrophobic metallic surfaces[J]. *Langmuir*, 2009, **25**(8): 4821~4827
- 13 J. Bico, U. Thiele, D. Quere. Wetting of textured surfaces[J]. *Colloids Surf. A*, 2002, **206**(1-3): 41~46
- 14 H. M. Shang, Y. Wang, K. Takahashi *et al.*. Nanostructured superhydrophobic surfaces[J]. *J. Mater. Sci.*, 2005, **40**(13): 3587~3591
- 15 A. Marmur. Adhesion and wetting in an aqueous environment: Theoretical assessment of sensitivity to the solid surface energy [J]. *Langmuir*, 2004, **20**(4): 1317~1320
- 16 Liu Ying, Jiang Yijian. Preparation of high-grade electrical conductivity on polyvinylidene fluoride film by KrF excimer laser irradiation[J]. *Chinese J. Laser*, 2010, **37**(4): 1122~1126
- 刘莹, 蒋毅坚. 激光辐照制备高导电聚偏氟乙烯聚合物的研究[J]. 中国激光, 2010, **37**(4): 1122~1126
- 17 N. Moussaif, C. Pagnouille, J. Riga *et al.*. XPS analysis of the PC/PVDF interface modified by PMMA location of the PMMA at the interface[J]. *Polymer*, 2000, **41**(9): 3391~3394
- 18 A. Hamwi, C. Latouche, B. Burteaux *et al.*. Preparation and characterization of inorganic fluorides-fullerenes compounds [J]. *Fullerene Sci. Technol.*, 1996, **4**(6): 1213~1226
- 19 Luo Le, Xia Tianrong, Fang Xiaodong *et al.*. Experiment of diamond-like carbon film deposited by pulsed laser and cell compatibility of diamond-like carbon film[J]. *Chinese J. Laser*, 2009, **36**(10): 2625~2628
- 罗乐, 夏天荣, 方晓东等. 脉冲激光沉积类金刚石膜和细胞相容性研究[J]. 中国激光, 2009, **36**(10): 2625~2628
- 20 X. Gu, C. A. Michaels, D. Nguyen *et al.*. Surface and interfacial properties of PVDF/acrylic copolymer blends before and after UV exposure[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**(14): 5168~5181
- 21 J. M. Colwell, E. Wentrup-Byrne, J. M. Bell *et al.*. A study of the chemical and physical effects of ion implantation of microporous and nonporous PTFE[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2003, **168**(2-3): 216~222