

# 第三章

## 以 Polybenzoxazine 製備超疏水表面 及其基礎研究

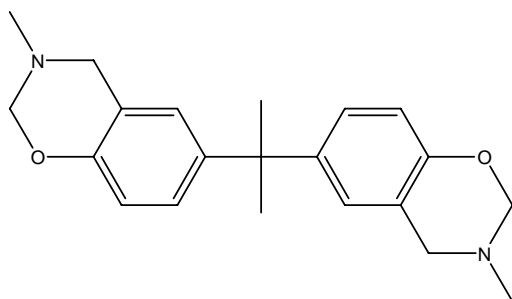
### 3.1 實驗目的

本實驗的主題是添加不同比例的無機粒子在 Polybenzoxazine 薄膜中，以製造不同粗糙度的有機-無機混成薄膜，此時先比較粗糙度對疏水現象的影響。接著覆以不同濃度的 Polybenzoxazine 薄膜，並探討當疊加不同濃度的薄膜時，對粗糙度以及疏水現象的影響程度。最後再使用實驗所得的最佳疏水薄膜研究抗溶劑性質、熱穩定性及對各 pH 值液體的疏水性質。



### 3.2 實驗藥品

1. 2,2-Bis(3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,3-benzoxazine) propane  
(BA-m) : Shikoku Chemicals Corp., Japan



2. Tokusil 233G<sup>®</sup> : 表面由 OH 基改質的 SiO<sub>2</sub> 粒子，粒徑為 22 奈米  
Oriental Silicas Corp., Taiwan

3. Tetrahydrofuran (THF) : J. T. Baker , 100%
4. Ethanol : Mallinckrodt , 95%
5. Acetone : LEDA , 99.5%
6. Dichloromethane : TEDIA , 99.5%
7. Sodium hydroxide (NaOH) : Showa , 96.0%
8. Hydrochloride (HCl) : 聯工 , 35.0~37.0%
9. 柴油 (Diesel oil)

### 3.3 實驗設備

1. 旋轉塗布機 (Spin Coater) : SWIENCO, Taiwan, Type : PM490
2. 接觸角系統 (Contact Angle System) : Krüss, Germany,  
Type : GH-100
3. 光學顯微鏡 (OM) : OLYMPUS, Japan, Type : DP12
4. 掃描式電子顯微鏡 (SEM) : HITACHI, Japan, Type : S-4700
5. 原子力顯微鏡 (AFM) : Digital Instruments, USA,  
Type : DI 5000

### 3.4 實驗步驟

我們將大致的實驗步驟先以如圖 3.1 的流程圖表達，接著再一一詳述每個步驟的仔細作法。

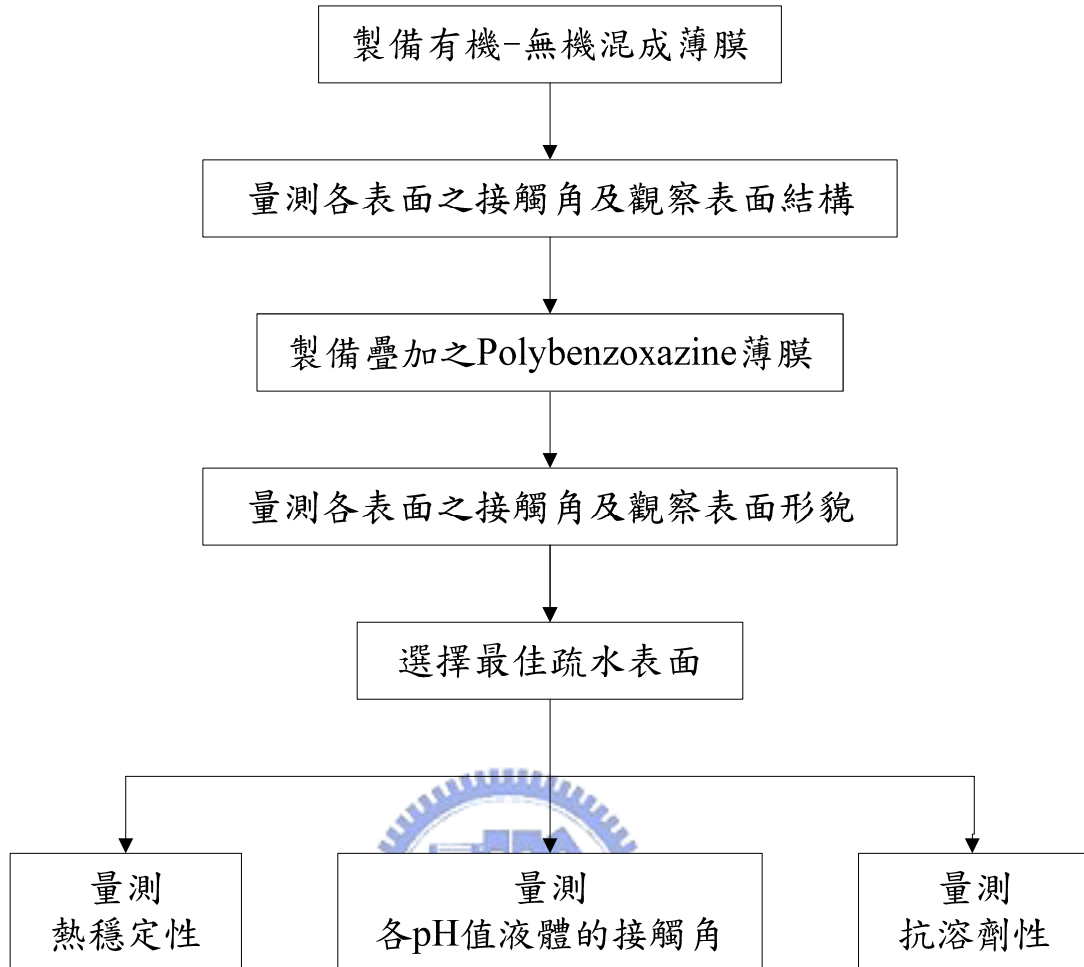


圖 3.1 超疏水表面製備實驗流程圖

### 3.4.1 薄膜製備

#### 3.4.1.1 平坦表面之 BA-m Polybenzoxazine 薄膜製備

將 BA-m Benzoxazine 以 THF 為溶劑配製成 5% (w/v) 的溶液，攪拌 24 小時之後，使用旋轉塗布的方式(1500 rpm、45 秒鐘)將 BA-m Benzoxazine 溶液塗布於清洗乾淨的玻璃基板上 (100 x 100 x 1 mm)，再將薄膜送入 210°C 的高溫中加熱 1 小時，使 BA-m Benzoxazine 進行交聯反應。

### 3.4.1.2 有機-無機混成薄膜製備

使用 THF 為溶劑將 BA-m Benzoxazine 配成 5% (w/v) 的溶液，攪拌 24 小時後，加入無機粒子 Tokusil 233G<sup>®</sup>，而所添加的份量為 BA-m Benzoxazine 重量的 30%、60%、100%，接著將這些無機粒子的懸浮液體先攪拌 30 分鐘，再以超音波震盪分散 2 小時後，使用旋轉塗布的方式 (1500 rpm、45 秒鐘) 分別將摻入不同比例無機粒子的懸浮液體塗布在已清洗乾淨的玻璃基板上 (100 x 100 x 1 mm)。最後再將薄膜送入 210°C 的高溫中加熱 1 小時，使 BA-m Benzoxazine 進行交聯反應。

### 3.4.1.3 疊加之 BA-m Polybenzoxazine 薄膜製備

由於有機-無機混成薄膜中的無機粒子有 3 種含量，此分成 2 個系統來操作實驗。

對於無機粒子含量只有 30% 的系統，則是不再疊加任何濃度的 BA-m Benzoxazine 薄膜。

而在無機粒子含量有 60% 及 100% 的系統中，則是疊加了濃度 (w/v) 為 0.05%、0.1%、0.5%、1%、3%、5% 及 10% 的 BA-m Benzoxazine 薄膜。

將 BA-m Benzoxazine 以 THF 為溶劑配製好所需的濃度後，以旋轉塗布的方式 (1500 rpm、45 秒鐘) 分別塗布在指定的有機-無機混成薄膜上，接著放置到 210°C 的高溫中加熱 1 小時，使 BA-m Benzoxazine 進行交聯反應。

### 3.4.2 表面接觸角量測

本實驗所使用的表面接觸角量測方法皆是先將 5  $\mu$ L 的水滴置於待測表面上，再行量測靜態接觸角。每一個待測表面都以相同方法在不同區域共取 5 點量測，並將所得到的表面接觸角數據予以平均，即為此表面平均的靜態接觸角。

在有機-無機混成薄膜交聯完成後，先測量水滴在此 3 種表面上的表面接觸角以及觀察水滴在表面的滑動情形，再決定是否須再疊加 BA-m Polybenzoxazine 薄膜及其濃度。

而在疊加的 BA-m Benzoxazine 薄膜交聯完成後，再進行水滴的表面接觸角量測，並由量測的結果可以得知製造最佳超疏水表面的條件，並以此條件所製備之表面進行後續的性質量測。



### 3.4.3 表面結構觀察

本實驗所用來觀察表面結構的儀器有光學顯微鏡 (Optical Microscopy, OM)、掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 及原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM)。

#### 3.4.3.1 光學顯微鏡 (Optical Microscopy, OM)

OM 的裝置簡便，其成像原理是利用可見光照射在試片表面造成局部散射或反射來形成不同的對比，然而因為可見光的波長高達 400~700 奈米，

在解析度的考量上自然是最差的。在一般的操作下，由於肉眼的鑑別率僅有 0.2 毫米，當 OM 的最佳解析度只有 0.2 微米時，理論上的最高放大倍率只有 1000X，放大倍率有限，但視野卻是各種成像系統中最大的，說明了 OM 仍能提供許多初步的結構資料而有其參考價值。

因為實驗所使用的基板材質為透明玻璃，若是在使用 OM 時選擇穿透式光源，那麼所得到的影像就只可以得知無機粒子在薄膜中的分散情形；但若選擇外接的反射式光源，不但可以得知無機粒子在薄膜中的分散情形，還可以知道無機粒子在表面上所製造出高低起伏的形貌，因此本實驗使用的光源皆為外接的反射式光源。



#### 3.4.3.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

SEM 是利用電子束經過不同電磁透鏡聚焦、入射掃描試片，同時偵測二次電子得到影像。原理與 OM 相似，只是由電子取代光子，又因入射電子的物質波長較可見光波長短，所以可以得到較佳的解析度及較大的放大倍率，也因此可以顯示清晰的三度空間影像。

但在樣品送入 SEM 機台之前，則須先經過處理。首先使用酒精將銅製基台清洗數次並乾燥後，將碳膠平坦的黏著固定在基台上，接著將裁剪成約 5 x 5 mm 的樣品平鋪固定於碳膠上，並以吹球將樣品表面上未固定的粒子或灰塵吹去，此為避免在掃描過程中所發射出的電子將粒子打飛而污染

儀器設備，或是因為粒子移動而影響所觀測之結果，最後將製好的樣品鍍上微量金使可導電後，就可以送入 SEM 機台進行掃描。

### 3.4.3.3 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM)

AFM 屬於 SPM 的一支，主要是利用探針與樣品表面原子間凡得瓦力的作用，此作用力造成橫桿 (Cantilever) 微小的位移，其位移量可以雷射束偵測法來感應。藉著掃描系統、雷射束位移偵測及回饋電路而得到表面結構的形貌。

而 AFM 的操作模式可分為接觸式 (Contact Mode)、非接觸式 (Non-Contact Mode) 及輕敲式 (Tapping Mode)，本實驗所使用的則為輕敲式 AFM。輕敲式 AFM 是將非接觸式 AFM 加以改良，將探針與樣品的距離縮短，並使其以週期性的頻率輕敲樣品表面，再利用回饋控制方式，便能取得高處影像。與非接觸式 AFM 相比，由於輕敲式 AFM 直接接觸樣品表面，因此解析度提高為 5~10 nm；而與接觸式 AFM 相比，雖然解析度較差，但破壞樣品的機率大為降低，同時也較不受摩擦力的影響。但也由於高頻率的敲擊，對硬的樣品而言，針尖可能受損，而對很軟的樣品而言，則樣品仍可能遭破壞。AFM 的樣品製備極為簡單，只要將樣品裁剪為 10 x 10 mm 的大小，接著固定在載台上，即可送入 AFM 機台內。



#### 3.4.4 熱穩定性質量測

將最佳超疏水表面的樣品分別放置入 30°C、60°C、90°C、120°C、150°C 及 180°C 的烘箱中持續 8 小時，接著將樣品取出並冷卻至室溫後，即可量測熱處理過後水滴的表面接觸角，並以此研究超疏水表面的熱穩定性質。

#### 3.4.5 抗溶劑性質量測

將最佳超疏水表面的樣品分別浸入 THF、Ethanol、Acetone、Dichloromethane、柴油及去離子水中 1 分鐘，1 分鐘過後將樣品取出，除了浸入柴油的樣品是先以 THF 清洗表面後再放入 65°C 的烘箱乾燥表面之外，其餘 5 種樣品皆是直接送入 65°C 的烘箱以乾燥表面。在 65°C 的烘箱裡放置 20 分鐘即可將樣品表面乾燥完畢，取出並冷卻至室溫後，則可量測以溶劑處理後水滴的表面接觸角，並以此研究超疏水表面對溶劑的阻抗性。

#### 3.4.6 對各 pH 值液體的疏水性質量測

先使用 NaOH 及 HCl 配製出 pH 1~14 的溶液，分別將各 pH 值 5  $\mu$ L 的液滴置於平坦的 BA-m Polybenzoxazine 表面及最佳超疏水表面，進行量測靜態接觸角，每一 pH 值的液滴取 5 個數據並平均得到平均的靜態接觸角，以研究超疏水表面對各 pH 值溶液的疏水性質。



## 3.5 實驗結果與討論

我們將把實驗結果分成五個部份來討論。第一部分將先討論加入無機粒子所造成的粗糙度對有機-無機混成薄膜造成的影響；第二部份則是討論疊加上不同濃度的 BA-m Polybenzoxazine 薄膜對整個雙層薄膜有何種程度的影響，並以此選擇出最佳超疏水表面；接下來的第三、第四及第五部份，就是討論此最佳超疏水表面的熱穩定性質、抗有機溶劑性質及對各 pH 值液體的疏水性質。

### 3.5.1 有機-無機混成薄膜相關討論

#### 3.5.1.1 水滴在薄膜上的表面接觸角及滾動現象

表 3.1 為量測摻有不同比例無機粒子的有機-無機混成薄膜上水滴接觸角的數據整理。

表 3.1 有機-無機混成薄膜之水滴接觸角

無機粒子含量 (%)	0	30	60	100
表面接觸角 (°)	108.0	103.0	134.8	154.3

在沒有摻入無機粒子的表面（即平坦的 BA-m Polybenzoxazine 表面）上，稍微傾斜個角度水滴即可以緩慢滑動，且滑過的路徑並不會留下水痕，即使將水滴甩落表面，也不會留下水漬。

而摻入 30%無機粒子的表面，需要將樣品傾斜至約 90°水滴才可滑落，而且滑過的路徑會留下水痕，若是以甩動的方式將水滴甩落表面，就會在表面上沾黏上水漬。

而水滴在摻入 60% 及 100% 無機粒子的表面上，則皆是無法滑動，甚至將樣品傾斜至 90°也無法使水滴滑落，若硬是將水滴甩落表面，也會在表面上沾黏而留下水漬。

至於表面耐刮損的程度則是以無機粒子含量為 30%的表面最大，含量 60%的表面其次，含量為 100%的表面最不耐刮損，輕輕一碰就會使表面上的無機粒子掉落。



### 3.5.1.2 粗糙度的影響

在直觀的想法中，最直接被無機粒子在薄膜中的含量所影響的就是表面粗糙度，也就是表面的形貌，透過 OM 影像我們可以知道無機粒子在薄膜中分佈的情形。圖 3.2 可以得到無機粒子在粗糙表面上的分布情形，並觀察到 OM 影像中有較亮及較暗的兩個區域，因為所用的是反射式光源，所以在表面上沒有被無機粒子所覆蓋的區域會因為較平坦而使光線不易反射或散射，因而呈現出較暗的影像；而覆有無機粒子的區域，光線會因為無機粒子凹凸不平的表面而有反射或散射，因而呈現出較亮的影像。由圖 3.2 的影像可以很清楚的看到，無機粒子含量只有 30% 的表面有最多的暗色區

域，也就表示此表面是三者中最為平坦的，而含量有 100%的表面則是只有少數的暗色區域，至於含量 60%表面的暗色區域多寡就介於上述兩者之間。因此由 OM 影像可以印證無機粒子多寡的確會影響表面粗糙度，而且當添加的無機粒子越多，表面就會越粗糙。

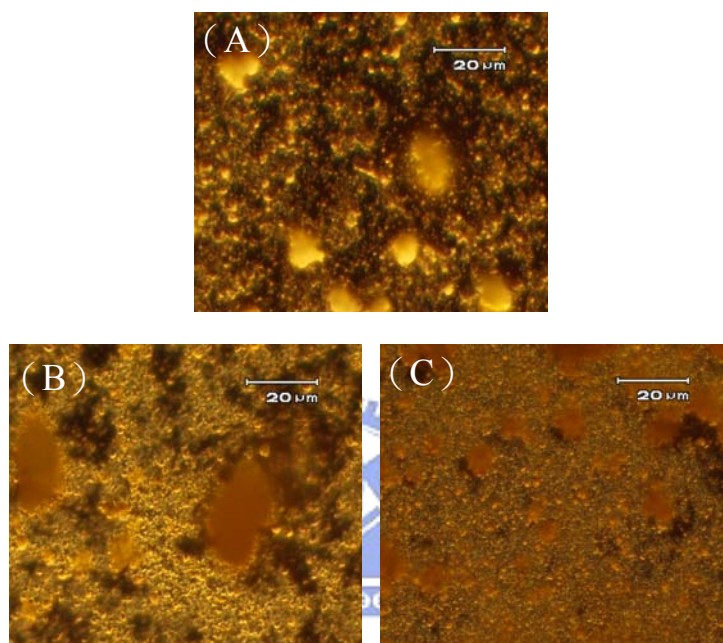


圖 3.2 有機-無機混成薄膜含不同比例無機粒子表面之 OM 影像  
無機粒子含量為 (A) 30% ; (B) 60% ; (C) 100%

同時還可以藉由 Wenzel's Theory 得知：

$$\cos \theta_w = r \cos \theta$$

在平坦表面的水滴接觸角大於  $90^\circ$  時，表面越粗糙，則水滴接觸角也會越大，表示當添加的無機粒子含量越多，則水滴接觸角也應該有越大的傾向。同時也可計算粗糙因子， $r$  (Roughness Factor)，但在做此印證前，我們必須做一假設，假設這些表面在最上層與空氣接觸的部份皆是 BA-m

Polybenzoxazine，如此才可以將  $\theta=108.0^\circ$ ， $\theta_w$  為含無機粒子時所測得之表面接觸角代入式子。計算結果如表 3.2。

表 3.2 使用 Wenzel's Theory 所計算之粗糙因子

無機粒子含量 (%)	0	30	60	100
表面接觸角 ( $^\circ$ )	108.0	103.0	134.8	154.3
粗糙因子 (r)	--	0.73	2.28	2.92

依據粗糙因子的定義，粗糙因子是實際表面積與投影面積的比率，因此應該大於 1，而且數值越大，就表示表面越粗糙。其中無機粒子含量為 60%及 100%的表面粗糙因子皆是大於 1，而且含量為 100%的數值比 60%的大，表示含量為 100%的表面比 60%還粗糙，此部分和由 OM 影像所得到的結論一樣。但是唯有含量為 30%的表面不但表面接觸角變小，粗糙因子也小於 1，此與 Wenzel's Theory 所預測的結果相違背，也和由 OM 所觀察到的影像有所出入，因此推測應是假設部份出問題，也就是表示真實的表面不該全是被 BA-m Polybenzoxazine 所覆蓋，而是無機粒子會裸露出來，使得此部分實驗結果與理論不合，另外也可推測，無機粒子含量為 60%及 100%的表面亦受無機粒子影響。

### 3.5.1.3 無機粒子的影響

本實驗中所使用的無機粒子為表面由 OH 基改質的  $\text{SiO}_2$  粒子，因此當無機粒子裸露於表面時，此部分的 OH 基會與在表面的水滴產生作用力，使得表面將變得不如預測中的疏水。

以無機粒子含量是 30% 的表面來說，因為表面並不很粗糙，因此粗糙度所造成的疏水現象並不明顯，但裸露的無機粒子卻大幅增加表面親水性，使得添加 30% 無機粒子的水滴接觸角反而比沒有添加時還來的小。也因為親水的無機粒子裸露於表面使得水滴被甩離表面後，仍會在表面留下水漬，造成表面會有水滴沾黏的情形。

水滴沾黏的情形也發生在無機粒子含有 60% 及 100% 的表面上。而且因為無機粒子的含量更多，所以水滴在表面上變得無法滑動，甚至將樣品傾斜至  $90^\circ$  仍無法使水滴滑落。

相對之下，含 30% 無機粒子的表面多被 BA-m Polybenzoxazine 所覆蓋，因此水滴在表面的滑動現象較另兩者稍微順暢，但因為仍有無機粒子的存在，使得必須將表面傾斜才可使水滴滑落，同時因為滑過的路徑上存在無機粒子構成阻撓，所以會留下水痕。



#### 3.5.1.4 段落結論

依 Wenzel's Theory 可知，當平坦表面的水滴接觸角大於  $90^\circ$ ，那麼增加表面的粗糙度則可使接觸角變得更大。本實驗使用平坦表面時水滴接觸角為  $108.0^\circ$  的 BA-m Polybenzoxazine 為疏水材料，並添加無機粒子以製造粗糙度，卻因為此無機粒子的表面為親水性的 OH 基，使得表面不如預測中疏水，影響的程度與無機粒子添加的比例有關，添加少量時會因為粗糙度不大，裸露的無機粒子反而使表面更親水；而添加的份量較大時，表面會因為粗糙度的增加而更加疏水，但也因為裸露的無機粒子使得水滴不易離開表面而有水漬的產生。

另外，此 3 種表面都不足以稱為超疏水表面，添加份量為 30% 及 60% 的水滴表面接觸角皆不及  $150^\circ$ ，而添加了 100% 的表面接觸角雖然大於  $150^\circ$ ，卻因為水滴會沾黏於表面上，也不可稱為超疏水表面。因此若想製造出水滴的表面接觸角大於  $150^\circ$  且不會沾黏水滴的超疏水表面，推測可以在現有的粗糙表面上再疊加一層疏水材料，如此一來，不但可以充分的利用無機粒子所製成的粗糙度，也不會發生因為親水性無機粒子裸露而產生的水滴沾黏問題。

因為無機粒子含量為 30% 的表面粗糙度相對較小，因此不再考慮疊加 BA-m Polybenzoxazine 薄膜，只再疊加 BA-m Polybenzoxazine 薄膜於無機粒子含量為 60% 及 100% 的表面上，所使用的 BA-m Benzoxazine 濃度為

0.05%、0.1%、0.5%、1%、3%、5%及 10%的 BA-m Benzoxazine，以觀察疊加薄膜對於粗糙度的影響。

### 3.5.2 疊加 BA-m Polybenzoxazine 後之雙層薄膜相關討論

#### 3.5.2.1 水滴在薄膜上的接觸角及滾動現象

表 3.3 為含 60%無機粒子的有機-無機混成薄膜疊加上不同濃度 BA-m Benzoxazine 的水滴接觸角。

表 3.3 含 60%無機粒子雙層薄膜之水滴接觸角

疊加 BA-m 濃度 (%)	0.05	0.1	0.5	1	3	5	10
表面接觸角 (°)	167.8	167.6	164.2	151.7	138.2	129.6	111.3

當疊加的 BA-m Benzoxazine 濃度為 0.05%及 0.1%時，水滴在表面上是呈現極不穩定的狀態，稍微傾斜就會從表面滾落，甚至將水滴放置在表面上，可以輕易的以針尖挑起且不會有水滴沾黏的現象。水滴影像如圖 3.3。

當 BA-m Benzoxazine 濃度為 0.5%及 1%時，水滴在表面上的表現與前兩者大相逕庭，水滴在表面上變得不容易滑動，在濃度為 0.5%的表面需將樣品傾斜至約 90°水滴才可緩慢滑落，滑落路徑上會有水痕，而在濃度為 1%的表面在樣品傾斜至 90°水滴仍不滑落。但兩者皆有一個相同點，即是如果直接將水滴由表面甩落的話，表面都會留下水漬。



而 BA-m Benzoxazine 濃度為 3%及 5%時，水滴在表面上的表現與前四者不太一樣，此兩表面皆須傾斜至約 90°水滴才會緩慢滑落，但滑落后表面並不會留下水痕。若將水滴以甩落的方式則是會在表面上留下水漬。

當 BA-m Benzoxazine 濃度為 10%時，水滴在表面上的表現與 BA-m Polybenzoxazine 相似，水滴可滑動而不留水痕，甩落也不留水漬。

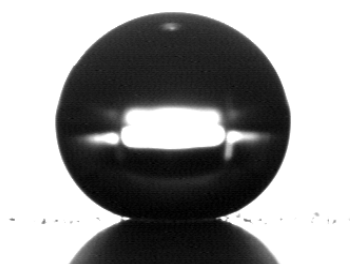


圖 3.3 疊加上 0.05% BA-m Benzoxazine 之水滴影像

表 3.4 為含 100%無機粒子的有機-無機混成薄膜疊加上不同濃度 BA-m Benzoxazine 的水滴接觸角。

表 3.4 含 100%無機粒子雙層薄膜之水滴接觸角

疊加 BA-m 濃度 (%)	0.05	0.1	0.5	1	3	5	10
表面接觸角 (°)	167.9	167.2	162.1	162.4	161.1	144.0	136.6

當疊加的 BA-m Benzoxazine 的濃度為 0.05%、0.1%及 0.5%時，水滴在表面上是呈現極不穩定的狀態，稍微傾斜即會從表面上滾落，若將水滴放置在表面上，可輕易的用針尖將水滴挑起而不留水漬。

若 BA-m Benzoxazine 的濃度為 1%、3%及 5%時，水滴皆無法在表面上滾動，即使是將樣品傾斜至約 90°水滴仍不會滾落，而且將水滴甩落後，表面會因為水滴沾黏而留下水漬。

而 BA-m Benzoxazine 的濃度為 10%時，樣品需傾斜至約 90°水滴才會滑落，且滑落路徑上不會有水痕留下，若將水滴甩落，表面會有水漬沾黏。

### 3.5.2.2 有無疊加薄膜的影響

為了方便比較有無疊加 BA-m Polybenzoxazine 薄膜的影響，我們將表 3.1、表 3.3 及表 3.4 的表面接觸角數據及水滴在表面的滾動、沾黏行為整理成表 3.5，而為了不讓表面性質被疊加薄膜的厚度所影響，在此使用以比較的 BA-m Benzoxazine 疊加薄膜濃度為 0.05%。

表 3.5 有無疊加薄膜之表面接觸角、水滴表現比較

不同無機粒子含量之水滴接觸角及表現	無疊加薄膜	有疊加薄膜 (0.05%)
60%	135.0°	167.8°
100%	154.3°	167.9°
滾動現象	傾斜至 90°也無法滾動	極不穩定，易滾動
沾黏現象	會	不會

依表 3.5 可以發現疊加上了 BA-m Polybenzoxazine 薄膜後，水滴接觸角及水滴在表面的表現都有很大的改變，其中水滴由原本的無法滾動變成可輕易滾動，由會沾黏在表面變成不會沾黏，最大原因在於疊加上的 BA-m Polybenzoxazine 薄膜將原本裸露於表面的無機粒子覆蓋住，使得固體表面都是由 BA-m Polybenzoxazine 所覆蓋。

由圖 3.4 的 SEM 影像可以得知，不管無機粒子含量為 60%或是 100%的表面，即使是再疊加了 0.05%的 BA-m Benzoxazine，由無機粒子所製造微米-奈米雙重結構（Micro- and Nanoscale Binary Structure）仍舊存在，此雙重結構可以將空氣侷限在此表面上，如此一來，水滴所接觸的表面是由具有疏水性質的 BA-m Polybenzoxazine 及被侷限的空氣所組成，也就是 Cassie's Theory 所提到的複合表面（Composite Surface），因此水滴可以說是「懸浮」在表面上，所以當樣品稍微傾斜水滴即從表面滾落。而且此時的表面上也沒有任何親水的物質會與水滴產生作用力，所以也不會有水滴沾黏的情形發生。因此可確認當疊加上膜厚較薄的 BA-m Polybenzoxazine 薄膜確實可以改善水滴在粗糙表面上的表現。

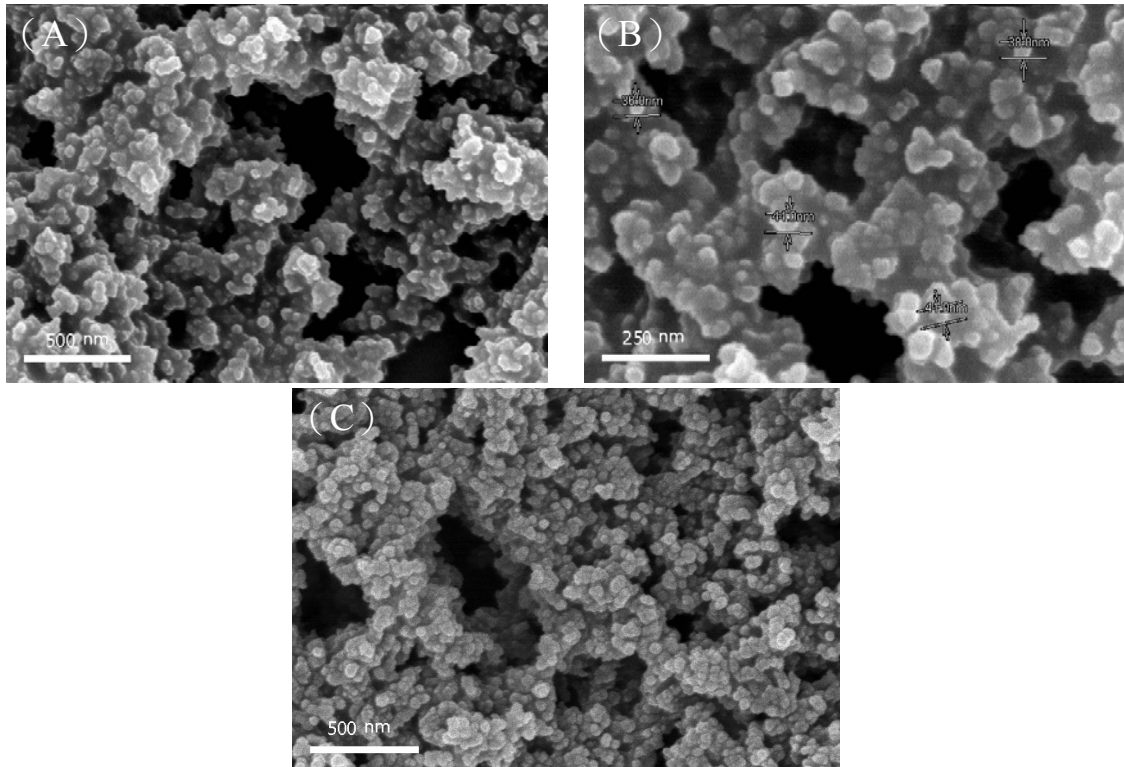


圖 3.4 疊加上 0.05% BA-m Benzoxazine 雙層薄膜之 SEM 影像  
有機-無機混成薄膜中無機粒子的含量：(A) 60%；(B) 60%；(C) 100%

### 3.5.2.3 疊加薄膜濃度的影響

當疊加薄膜的濃度增加時，膜厚相對的就會增加，適當的膜厚會如前一節所提到，可將裸露的無機粒子覆蓋；但過厚的薄膜不但會將無機粒子覆蓋，還會填補在粗糙表面的空隙間，如此一來，表面的粗糙度將會降低。

以無機粒子含量為 60% 為例，我們使用 AFM 量測疊加上不同膜厚 BA-m Polybenzoxazine 表面的均方根粗糙度 (RMS) 及水滴在各表面的靜態接觸角整理成表 3.6。由此表得知，粗糙度的確如預測的變化，當疊加的 BA-m Benzoxazine 濃度越高，則 BA-m Polybenzoxazine 薄膜的厚度便增加，那麼被無機粒子所製造出的粗糙度便會因為疊加薄膜厚度的增加而降低。

表 3.6 以 AFM 所測得不同 BA-m Benzoxazine 濃度之均方根粗糙度

疊加 BA-m 濃度 (%)	0	0.05	0.1	0.5	1	3	5	10
均方根粗糙度 (nm)	190.7	182.3	175.7	150.9	128.9	117.1	103.1	64.8
表面接觸角 (°)	134.8	167.8	167.6	164.2	151.7	138.2	129.6	111.3

依據 Cassie's Theory，一旦粗糙度降低，被侷限在表面的空氣便減少，水滴所接觸的固體表面比例增加，表面疏水能力於是下降；若是根據 Wenzel's Theory，當平坦表面的水滴接觸角已經大於 90°時，那麼增加表面的粗糙度便會使水滴接觸角變大，但相同的，粗糙度增加幅度較小，水滴接觸角也就較小。由此可知，無論表面是遵循 Cassie's Theory 或 Wenzel's Theory，一旦粗糙度下降，則表面的疏水性質也隨之下降，此現象由實驗結果可以印證。

當疊加濃度為 0.05%及 0.1%時，因為粗糙度變動幅度較小，再加上有 BA-m Polybenzoxazine 將親水的無機粒子覆蓋住，使得表面接觸角不但大於 150°，水滴也可自由地在表面上滾動。但是當疊加濃度為 0.5%及 1%時，則因為粗糙度降低幅度增大較多，無法將空氣侷限在表面上，導致水滴在表面上即使接觸角大於 150°，也會被粗糙的表面所阻礙而無法滑動。而當疊加濃度增為 3%及 5%後，則會因為大量的 BA-m Polybenzoxazine 填補在粗糙表面上，使得粗糙度大幅下降，水滴在表面滑動時所受到的阻礙減少，



再加上 BA-m Polybenzoxazine 本就具有疏水的性質，因此水滴在表面上較前兩者容易滑動，水滴流經的路徑上也不會留下水痕，但因為表面仍具粗糙度，因此水滴甩落後仍會留下水漬。至於疊加濃度是 10%時，因為多數的粗糙度已被 BA-m Polybenzoxazine 覆蓋，表面更趨平坦，此時的粗糙度雖可使表面接觸角稍微增大，但已不影響水滴在表面上的滑動。

另外，依水滴在粗糙表面上滾動的情形可以將此 6 種疊加不同濃度 BA-m Polybenzoxazine 的表面分為遵循 Cassie's Theory 或是 Wenzel's Theory 兩類。遵循 Cassie's Theory 的表面即為水滴可在表面上自由滾動，而不會有水漬沾黏的情形產生，如疊加薄膜濃度為 0.05%及 0.1%的表面，再加上水滴在此兩種表面的接觸角皆大於  $150^\circ$ ，因此可被稱為超疏水表面；而遵循 Wenzel's Theory 的表面是水滴在表面上可能受粗糙度的影響而較無法順暢的流動，如疊加薄膜濃度為 0.5%、1%、3%、5%及 10%的表面，其中水滴在疊加濃度為 10%的表面雖可以緩慢滑動，但因為水滴是完全接觸粗糙表面，因此仍屬遵循 Wenzel's Theory 的表面。

從無機粒子含量為 60%的表面可以得知，當疊加薄膜的濃度較稀薄時，表面為遵循 Cassie's Theory 的超疏水表面，但當疊加薄膜的濃度漸漸提高之後，會因為粗糙度的降低而轉變為遵循 Wenzel's Theory 的表面，剛轉變為遵循 Wenzel's Theory 的表面時，水滴會因為粗糙的環境而無法滑動，但當疊加薄膜的濃度越來越濃，表面上平坦的 BA-m Polybenzoxazine 區域

增加，使得水滴在表面的滑動情形更接近於平坦的 BA-m Polybenzoxazine 表面，即水滴較易在表面上滑動。

相同的情形也可在無機粒子含量為 100% 的表面上得到印證，當疊加薄膜濃度為 0.05%、0.1% 及 0.5% 時皆是遵循 Cassie's Theory 的超疏水表面；疊加薄膜濃度為 1% 以上則轉變成遵循 Wenzel's Theory 的表面，直至疊加薄膜濃度為 10% 時，表面才會開始呈現 BA-m Polybenzoxazine 的性質，即水滴可在表面上滑落而不會有水痕產生。因為無機粒子含量為 100% 的表面粗糙度比含量為 60% 的大，所以當使用同濃度的 BA-m Benzoxazine 去疊加時，含量為 100% 的表面粗糙度會下降較少。



#### 3.5.2.4 段落結論

當有機-無機混成薄膜上再疊加一層 BA-m Polybenzoxazine，裸露於表面的無機粒子便被覆蓋住，此時表面皆是由 BA-m Polybenzoxazine 所覆蓋，無機粒子的效用純粹是提供粗糙度。而水滴在粗糙表面上的滑動表現因著疊加薄膜濃度不同而有差別，疊加濃度較稀薄時，粗糙度改變的幅度較小，因此可以達到預測中「水滴接觸角大於  $150^\circ$ ，而且水滴也可自由在表面滾動」的超疏水狀態；當疊加濃度增加至某一程度時，表面的疏水能力會因為粗糙度的大幅減小而降低，導致水滴接觸角即使大於  $150^\circ$ ，水滴也無法在表面自由滾動；而疊加濃度再增大至某一程度時，表面接觸角持續下降，



但卻因為表面上被 BA-m Polybenzoxazine 所佔據的比例提高而使得 BA-m Polybenzoxazine 的疏水性質明顯化，即使水滴接觸角變小，但在水滴滑落的路徑上卻不會有水痕的產生，當疊加 BA-m Benzoxazine 的濃度持續增加，表面疏水性質就會更趨向 BA-m Polybenzoxazine。

另外，從表 3.3 及表 3.4 可以得知，不管有機-無機混成薄膜中無機粒子的含量是 60%或是 100%，所得到粗糙表面的水滴接觸角皆接近於 170°，但因為無機粒子含量是 100%時，無機粒子較不易沾附在玻璃基板上，因此選擇以無機粒子含量是 60%的有機-無機混成薄膜，再疊加上 0.05%的 BA-m Benzoxazine 以作成最佳超疏水表面，而在後續的量測及應用時皆使用此條件製備而成的表面。



### 3.5.3 最佳超疏水表面之熱穩定性質討論

表 3.7 為最佳超疏水表面經過 30°C、60°C、90°C、120°C、150°C 及 180°C 處理 8 小時後的水滴接觸角，這些數據與未經熱處理的 167.8°表面接觸角相比，可以發現表面接觸角的變動不大。

表 3.7 薄膜經熱處理後之水滴接觸角

熱處理溫度 (°C)	30	60	90	120	150	180
表面接觸角 (°)	168.6	166.3	169.0	167.4	168.3	166.2

水滴在經各溫度處理過後的表面仍可自由地滾動，皆可以針尖將水滴挑起仍不留水漬，由此可知經此溫度熱處理過後的表面仍呈現超疏水狀態。

可擁有如此優越的耐熱性，應是起因於 BA-m Polybenzoxazine 為一熱固性的交聯高分子，而且  $T_g$  高達  $181^\circ\text{C}$ ，再加上無機粒子可耐極高溫也不會產生崩解而對粗糙度有影響，綜合以上兩點可推測，即使在  $180^\circ\text{C}$  的高溫下處理表面，表面的粗糙結構也只產生些微變化，甚至可說是沒有變化，這就是粗糙表面可以在  $180^\circ\text{C}$  的高溫中處理 8 小時仍保持超疏水特性的原因，圖 3.5 為經  $180^\circ\text{C}$  處理過後表面上的水滴影像。

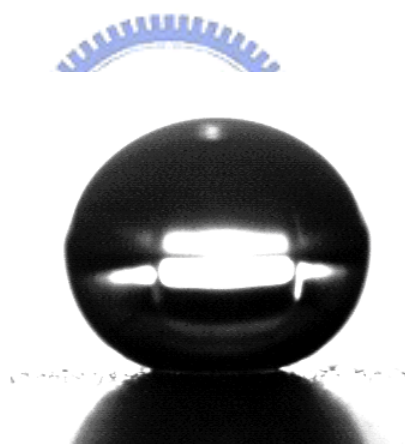


圖 3.5 表面經  $180^\circ\text{C}$  處理後之水滴影像

#### 3.5.4 最佳超疏水表面之抗溶劑性質討論

表 3.8 為最佳超疏水表面經 THF、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、Acetone、柴油、Ethanol 以及去離子水處理過後的水滴接觸角，與未經溶劑處理的  $167.8^\circ$  表面接觸角相比，可以發現表面接觸角的變動不大。

表 3.8 薄膜經溶劑處理後之水滴接觸角

使用溶劑	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Acetone	Diesel oil	EtOH	DI H <sub>2</sub> O
表面接觸角 (°)	167.6	166.6	167.9	168.7	167.4	166.4

水滴在經溶劑處理過的表面上，皆可自由的滾動不會留水痕，也可以針尖將水滴挑起而不留任何水漬，由此可知經由溶劑處理後的表面仍具有超疏水性質。

超疏水表面可以在溶劑處理後仍保持超疏水性質，最大的原因在於平坦的 BA-m Polybenzoxazine 表面本就具有抗溶劑性，因此溶劑對此粗糙表面並不會有任何的改變，使粗糙表面不但不會被溶劑所破壞還可將空氣侷限住，將水滴撐起，呈現超疏水的狀態。

### 3.5.5 最佳超疏水表面對各 pH 值液體之疏水性質討論

表 3.9 為各 pH 值液滴在平坦 BA-m Polybenzoxazine 表面及超疏水表面上的表面接觸角，不管是在平坦或是粗糙的表面，使用酸性或是鹼性的液滴時，表面接觸角會較小，但總體來說接觸角變動並不大。

表 3.9 各 pH 值的水滴在平坦/粗糙表面接觸角

使用 pH 值	1	2	3	4	5	6	7
平坦表面 接觸角 (°)	105.7	106.3	106.0	106.9	107.0	107.5	108.0
粗糙表面 接觸角 (°)	166.2	166.4	166.3	167.2	166.6	167.3	168.0

使用 pH 值	8	9	10	11	12	13	14
平坦表面 接觸角 (°)	107.3	106.7	106.6	107.2	106.3	106.2	106.5
粗糙表面 接觸角 (°)	167.4	166.6	168.0	166.9	167.2	166.1	164.6

各 pH 值液滴在平坦表面上皆可緩緩滑動，滑動路徑上也不留下水痕，此表面對各 pH 值液滴皆具有疏水性質。

各 pH 值的液滴置於粗糙表面上，將樣品稍微傾斜，液滴皆會滾落於表面，並且可以用針尖將放置在表面上的液滴挑起，也不會留下水漬於表面。此表面對各 pH 值液滴具有優越的超疏水性質，圖 3.6 為使用 pH 1 及 14 時的水滴影像。

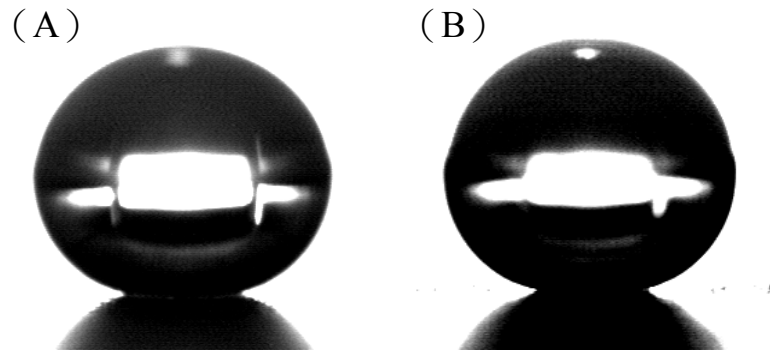


圖 3.6 使用不同 pH 值液滴之水滴影像  
(A) pH 1 ; (B) pH 14

粗糙的 BA-m Polybenzoxazine 表面可在各 pH 值皆達到超疏水的現象有兩個原因。首先，這是一個遵循 Cassie's Theory 的粗糙表面，有許多空氣被侷限在表面上，而空氣並不會對任何液滴產生親和力，因此有著極佳的疏水性質，另一方面，液滴雖然會接觸到固體表面，但與空氣相比之下是一極小的比例，而且由表 3.9 也可知，固體表面對各 pH 值的液滴也具有疏水的性質，在此雙重原因之下，粗糙表面得以呈現出超疏水的性質。

然而各 pH 值液滴皆可達到超疏水狀態的表面，文獻有紀錄的只有在第二章文獻回顧所介紹的兩篇文獻<sup>[24、25]</sup>，其實驗方法各有優缺點，而我們製造此各 pH 值皆可達到超疏水性質的方法則是集合了此兩篇文獻之優點，製備方法簡單、材料耗費少，也沒有使用含氟系及矽氧烷類材料，可說是超疏水表面製備方法的一大突破。

### 3.6 結論

文獻中提到使用奈米粒子在聚合物表面製造出粗糙度的紀錄只有兩篇 [24、25、26]，但是都是需要繁複的過程，要重複地疊加無機粒子，甚至還須使用含氟系的高分子才可以達到疏水的要求。本實驗除了使用無機奈米粒子製造粗糙表面外，只選擇了 BA-m Polybenzoxazine 作為高分子材料，不需再疊加任何含氟系或是含矽氧烷類化合物的理由，是因為 BA-m Polybenzoxazine 本身即為疏水的材料，給予適當的粗糙度即可達到超疏水的狀態，不需再使用其他具疏水性質的高分子。此外，BA-m Polybenzoxazine 是一熱固性高分子， $T_g$  高達  $181^\circ\text{C}$ ，對於酸性及鹼性的液體也有一定的抵抗性，因此其抗溶劑性、耐熱特性及在各 pH 值液體達到超疏水狀態的潛力不容小覷。

但 BA-m Polybenzoxazine 及無機粒子所組成的有機-無機混成薄膜對於疏水性質只有些許幫助，且因為所使用的無機粒子在表面有 OH 基質，所以整個有機-無機混成薄膜會因為裸露的親水性無機粒子而不如想像中的疏水，因此再疊加上 BA-m Polybenzoxazine 推測對疏水性質有更長足的幫助。

疊加上 BA-m Polybenzoxazine 薄膜後的粗糙表面，疏水性質會因著疊加薄膜的厚度不同而有不同的改變。當疊加薄膜的厚度對原本的粗糙度改變不大時，表面確實呈現超疏水狀態，水滴的表面接觸角大於  $150^\circ$ ，且水滴可在表面上輕易滾動，此時的表面遵循 Cassie's Theory。當疊加薄膜的厚



度增厚而使得粗糙度降低，表面會由遵循 Cassie's Theory 轉變為遵循 Wenzel's Theory 的表面，即水滴無法在表面上滑動。但當疊加薄膜的厚度更增厚至粗糙表面上多被 BA-m Polybenzoxazine 所填補時，水滴在表面上會因為 BA-m Polybenzoxazine 的疏水性質而較易滑動。由此可得知，超疏水表面的製備即是在有機-無機混成薄膜上疊加一層薄薄的 BA-m Polybenzoxazine，如此一來不但可以保有原本的粗糙度也可將親水性的無機粒子覆蓋，使此粗糙表面達到超疏水狀態。

另外，在超疏水表面上的液滴除了接觸空氣之外，還有固體部分的 BA-m Polybenzoxazine，因此 BA-m Polybenzoxazine 的性質對此粗糙表面有著極大的影響，經實驗發現由 BA-m Polybenzoxazine 製作而成的粗糙表面耐熱度可在 180°C 中長達 8 小時；表面也有極佳的抗溶劑性，因此經過溶劑浸泡及乾燥過後的表面依然保有超疏水性質；對於酸性及鹼性的液體也因為有一定的耐酸抗鹼性，再加上此表面遵循 Cassie's Theory，因此即使使用酸性及鹼性的液體也都是屬於超疏水的狀態。