

第四章

以親水性高分子製備超疏水表面 及其基礎研究

4.1 實驗目的

本實驗所探討的主題，是使用在第三章研究中所得到的最佳有機-無機混成薄膜條件為超疏水的平臺，再覆以不同的高分子薄膜，而選擇所要的高分子種類時，特別使用 4 種表面接觸角分布較寬的親水性的高分子，如此一來，則可研究粗糙度對高分子疏水現象的影響，特別是親水性高分子的變化，並輔以 Wenzel's Theory 及 Cassie's Theory 作表面性質的探討。

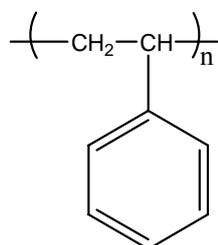


4.2 實驗藥品

1. Tokusil 233G[®]：表面由 OH 基改質的 SiO₂ 粒子，粒徑為 22 奈米
Oriental Silicas Corp., Taiwan
2. Tetrahydrofuran (THF)：J. T. Baker，100%
3. Trichloromethane (Chloroform)：TEDIA，97.0%

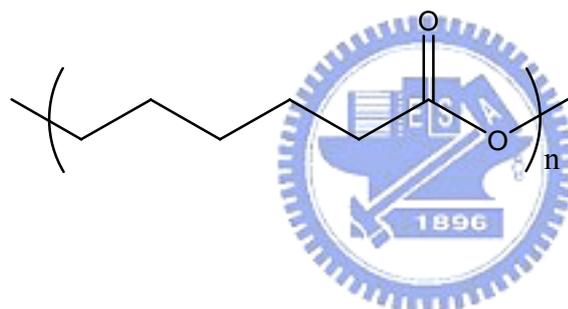
4. Polystyrene (PS) : M_w 400'000

Aldrich Corp., USA



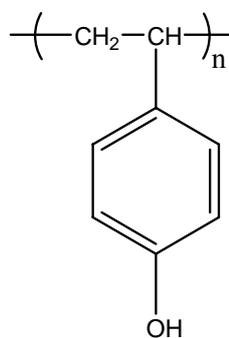
5. Polycaprolactone (PCL) : M_w 28'000

Aldrich Corp., USA



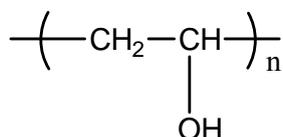
6. Poly(4-vinylphenol) (PVPh) : M_w 20'000

Aldrich Corp., USA



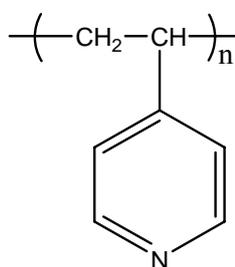
7. Poly(vinyl alcohol) (PVA) : M_w 22'000

Showa Chemicals Corp., Japan



8. Poly(4-vinylpyridine) (P4VP) : M_w 60'000

Sigma-Aldrich Inc., USA



4.3 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. 掃描式電子顯微鏡 (SEM) : HITACHI, Japan, Type : S-4700

4.4 實驗步驟

我們將大致的實驗步驟先以流程圖表達，接著再一一詳述每個步驟的仔細作法。

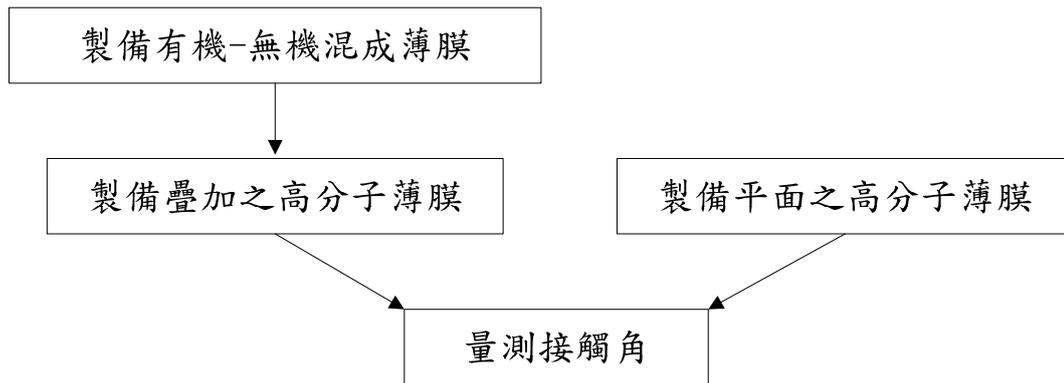


圖 4.1 超疏水平臺製備實驗流程圖

4.4.1 薄膜製備

4.4.1.1 有機-無機混成薄膜製備

使用 THF 為溶劑將 BA-m Benzoxazine 配製成 5% (w/v) 的溶液，在攪拌 24 小時後加入無機粒子 Tokusil 233G[®]，所加入的分量是 BA-m Benzoxazine 重量的 60%，將此無機粒子的懸浮液體攪拌 30 分鐘後，再以超音波震盪分散 2 小時，利用旋轉塗布的方式 (1500 rpm、45 秒鐘) 將此懸浮液體塗布在已清洗乾淨的玻璃基板 (100 x 100 x 1 mm) 上。最後將此薄膜送入 210°C 的高溫中加熱 1 小時，使 BA-m Benzoxazine 行交聯反應。

4.4.1.2 疊加之高分子薄膜製備

使用於疊加的高分子有 PS、PCL、PVPh、PVA 及 P4VP，但因為可溶解這些高分子的溶劑不盡相同，因此使用 2 種溶劑使高分子溶解並製備高分子薄膜。

除了 P4VP 是以 Chloroform 為溶劑外，PS、PCL、PVPh 及 PVA 皆是以 THF 為溶劑，將這些高分子配製成 0.01% (w/v) 的溶液，使用旋轉塗布的方式 (1500 rpm、45 秒鐘) 塗布在有機-無機混成薄膜上，接著送入 65°C 的烘箱中 30 分鐘使溶劑揮發即完成疊加的高分子薄膜。

4.4.1.3 平坦表面之高分子薄膜製備

平坦的高分子薄膜製備與疊加高分子薄膜的方法大同小異。

除了 P4VP 是使用 Chloroform 為溶劑外，PS、PCL、PVPh 及 PVA 的溶劑則是使用 THF 為溶劑，先將高分子配製成為 0.01% (w/v) 的溶液後，再使用旋轉塗布的方式 (1500 rpm、45 秒鐘) 將高分子溶液塗布在已清洗乾淨的玻璃基板 (100 x 100 x 1 mm) 上，最後送入 65°C 的烘箱中 30 分鐘使溶劑揮發，即完成平坦的高分子薄膜。

4.4.2 表面接觸角量測

本實驗所使用表面接觸角量測方法皆是先將 5 μ L 的水滴置於待測表面上，再行量測靜態接觸角。每一待測表面都以此方法在不同區域取 5 點量測，並將所得到的表面接觸角數據予以平均，即為此表面平均靜態接觸角。

4.4.3 表面結構觀察

本實驗所用來觀察表面結構的儀器為掃描式電子顯微鏡 (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。

4.5 實驗結果與討論

我們將實驗的結果分別使用 Wenzel's Theory 及 Cassie's Theory 解釋覆蓋上高分子薄膜後粗糙表面的疏水性質，並討論此粗糙表面遵循何種理論。

4.5.1 水滴在分子薄膜上的表面接觸角及滾動現象

由表 4.1 可以得知，我們使用的 5 種高分子中只有 1 種是疏水性高分子，其餘 4 種皆是屬於親水性高分子，平坦表面時水滴接觸角由大到小的高分子依序為：PS，PCL，PVPh，PVA，P4VP。

表 4.1 平坦高分子表面/粗糙高分子表面之水滴接觸角

使用高分子	PS	PCL	PVPh	PVA	P4VP
平坦表面 接觸角 (°)	98.3	82.3	79.5	73.5	69.4
粗糙表面 接觸角 (°)	167.1	165.3	166.4	164.3	162.6

水滴在平坦的高分子薄膜上的表現可分為 2 類，一類為水滴可在表面上滑動，滑動路徑上不會有水痕，水滴滑落後也不會有水漬產生，屬於此類的高分子有：PS、PCL 及 PVPh；而另一類表現則是水滴在表面上不易滑動，即使滑動也會留下水痕，甚至將水滴甩落表面後，也會在表面形成水漬，屬於此類的高分子有：PVA 及 P4VP，此 5 種平坦表面的水滴影像如圖 4.2 所示。

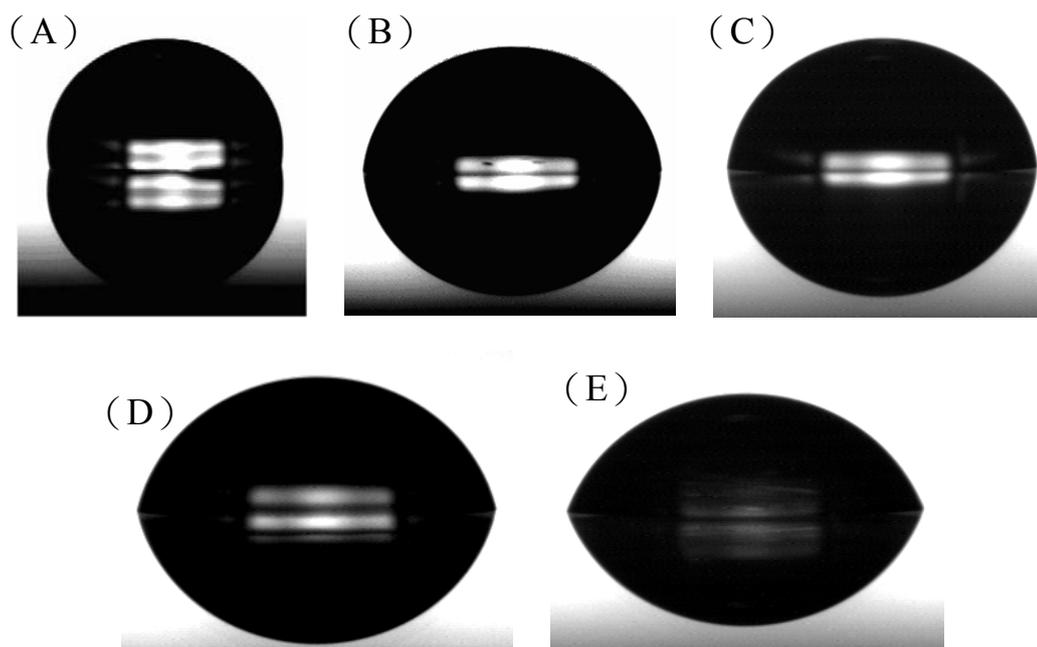


圖 4.2 平坦高分子表面的水滴影像圖

(A) PS : 98.3° ; (B) PCL : 82.3°

(C) PVPh : 79.5° ; (D) PVA : 73.5° ; (E) P4VP : 69.4°

而水滴在粗糙高分子薄膜表面上的表現就極為一致，即水滴在表面上極不穩定，很容易就從表面上滾落而不留下任何水痕，也可使用針尖將水滴從表面挑起而不留水漬，再加上水滴的表面接觸角皆大於 150° ，因此皆為超疏水表面，其中 PS 及 P4VP 的水滴影像如圖 4.3 所示。

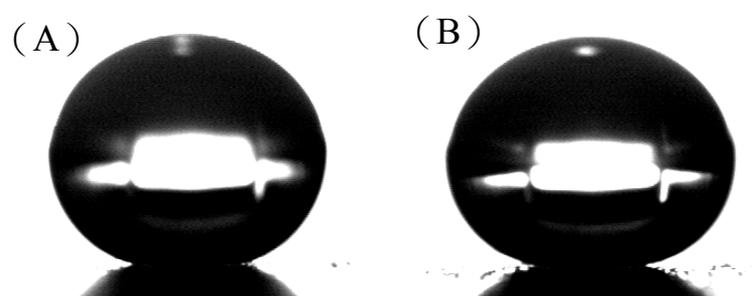


圖 4.3 粗糙高分子表面的水滴影像圖

(A) PS : 167.1° ; (B) P4VP : 162.6°

4.5.2 以 Wenzel's Theory 解釋超疏水現象

首先使用 Wenzel's Theory 解釋疊加上高分子後粗糙表面的超疏水性質，水滴在遵循 Wenzel's Theory 的表面上會因為粗糙環境而不容易滾動，甚至是無法滾動，但是水滴在此 5 種粗糙表面上是極容易滾動，因此可由此點判斷此六種表面並不遵循 Wenzel's Theory。

另一方面也可由 Wenzel's Theory 的公式發現實驗結果與 Wenzel's Theory 違背的地方：

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

可以很直觀的得知，當平坦表面的水滴接觸角已經小於 90° 時，即使是製作成粗糙表面，水滴接觸角也只會比原本的接觸角更小，但由實驗結果可以得知，PCL、PVPh、PVA 及 P4VP 在平坦表面時水滴接觸角都是小於 90°，但在製作成粗糙表面後的水滴接觸角卻大於 90°，由此點亦可發現此 5 種表面並不遵循 Wenzel's Theory。

4.5.3 以 Cassie's Theory 解釋超疏水現象

另一方面則是使用 Cassie's Theory 解釋疊加上高分子後粗糙表面的超疏水性質，水滴在遵循 Cassie's Theory 的表面上會因為被大量空氣所撐住，使得水滴在表面上極容易滾動，而由圖 4.4 的 SEM 影像可得知，即使是疊加上高分子的粗糙表面仍具有微米-奈米雙重結構 (Micro- and Nanoscale

Binary Structure)，空氣得以侷限在粗糙表面上，因此水滴可在粗糙表面上自由滾動，符合 Cassie's Theory 的敘述，因此可由此點判斷此 5 種表面的確是遵循 Cassie's Theory。

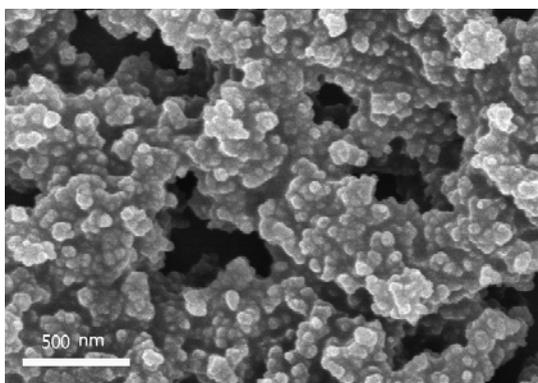


圖 4.4 疊加上 P4VP 的粗糙表面 SEM 影像

接著將平坦及粗糙表面時的水滴接觸角代入 Cassie's Theory：

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_1 - 1$$

計算得到 f_1 值，即水滴在所接觸的表面上固體所佔有的比例，將所得的 f_1 值整理成表 4.2。

表 4.2 由 Cassie's Theory 計算所得粗糙表面之 f_1 及預測角度

所使用高分子	BA-m	PS	PCL	PVPh	PVA	P4VP
平坦表面 接觸角 (°)	108.0	98.3	82.3	79.5	73.5	69.4
粗糙表面 接觸角 (°)	167.8	167.1	165.3	166.4	164.3	162.6
Cassie Theory 計算之 f_1	0.033	0.029	0.029	0.024	0.029	0.034

由表 4.2 所計算所得之數據可得知，使用不同高分子疊加所得的粗糙表面 f_1 值差不多在 0.024~0.034 間，相較於使用 BA-m Polybenzoxazine 時所得的 f_1 值 0.033，其實相差不多，因此我們可以說這 5 種高分子的表面也和使用 BA-m Polybenzoxazine 一樣，都是遵循 Cassie's Theory 的表面。

4.6 結論

由實驗結果可以發現，當粗糙表面是遵循 Cassie's Theory 時，即使所使用的材料是親水性材料，也可以到達超疏水的狀態，最大的原因是此時在粗糙表面上把水滴撐起的，只有少部分是固體，絕大部分是由侷限在粗糙表面上的空氣，一旦水滴在幾乎是由空氣所構成的「表面」上，表現自然就像在空氣中一般不會沾黏。

