Письма в ЖЭТФ, том 92, вып. 7, с. 499 – 503 © 2010 г. 10 октября

Морфологическая модификация поверхности полимеров репликацией структуры анодного оксида алюминия

А. А. Елисеев, Д. И. Петухов[1]*, Д. А. Булдаков*, Р. П. Иванов+, К. С. Напольский*, А. В. Лукашин*, Ю. Д. Третьяков**

* *Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

+ *Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 9 августа 2010 г.

Пленки анодного оксида алюминия были использованы в качестве штампа для модификации полимерных материалов с целью создания супергидрофобных поверхностей. На примере полиэтилентерефталата показано, что высокая степень репликации приводит к значительному увеличению контактного угла смачивания водой (до 174°), однако в случае низких степеней репликации наблюдается обратная ситуация – происходит гидрофилизация поверхности, что может быть объяснено изменением механизма смачивания Касси-Бакстера на механизм смачивания Венцеля.

Введение. Свойства супергидрофобности и способность к удалению загрязнений с поверхности под действием атмосферных осадков, обнаруженные у некоторых природных материалов, в частности листа лотоса, определили развитие научных подходов морфологической модификации поверхностей для создания несмачивающихся и самоочищающихся покрытий. Известно, что супергидрофобность листа лотоса обусловлена специфическим микрорельефом листа, представляющим собой выпуклости размером порядка нескольких микрон, поверхность которых покрыта микроволосками диаметром ~ 100 нм [1]. Такая морфология поверхности в сочетании с природным воском вырабатываемым клетками, делает поверхность листа практически не смачиваемым водой. При загрязнении такой поверхности частицы локализуются на кончиках волосков и, соответственно, имеют крайне низкую адгезию к материалу супергидрофобного покрытия. В связи с этим, при попадании капли воды на такую поверхность загрязнения смачиваются жидкостью и таким образом удаляются с поверхности.

Сегодня подобную микроструктуру считают наиболее перспективной для создания искусственных супергидрофобных и самоочищающихся покрытий, применяемых для отделки экстерьеров зданий и сооружений, непромокающих тканей, каналов микрокапилляров для медицины. Для реализации высоких значений контактных углов при смачивании поверхности материала водой, согласно уравнению Кесси-Бакстера, необходимо выполнение двух условий: высокая шероховатость поверхности и низкая поверхностная энергия материала. Таким образом, работы по формированию супергидрофобных покрытий могут быть разделены на две категории [2]. Первая состоит в покрытии шероховатых поверхностей материалами с низкой поверхностной энергией, а вторая основана на модификации поверхности гидрофобных материалов. Способы морфологической модификации поверхности включают методы электроспрея [3], темплатные методы [4, 5], плазмохимического, химического или ионного травления [6], химического осаждения из газовой фазы [7], электрохимического осаждения [8], роста наностержней [2], осаждения полимеров методом испарения растворителя [9] и текстурирования блоксополимеров [10]. Покрытия с низкой поверхностной энергией разрабатываются на основе политетрафторэтилена, фторированных силанов и полимеров или алифатических тиолов [11, 12].

Однако подавляющее большинство методов, разработанных в настоящее время, включает многостадийные процедуры поверхностной обработки, обладает недостаточной гибкостью, нетехнологично или требует применения дорогих реактивов, что затрудняет их непосредственное использование для формирования самоочищающихся и несмачивающихся покрытий. В то же время создание микроструктуры, подобной листу лотоса, может быть достаточно легко реализовано с использованием морфологической модификации поверхностей полимеров штампами на основе анодного оксида алюминия. Пленки анодного оксида алюминия содержат систему упорядоченных пор с плотнейшей гексагональной упаковкой, при этом поры располагаются перпендикулярно поверхности подложки, а их диаметр, равно как и расстояние между соседними порами, можно контро-

[1]e-mail: di.petukhov@gmail.com

лируемо варьировать в широких пределах (диаметр пор – от 2 до 350 нм, расстояние между порами – от 5 до 500 нм) [13].

Ранее пленки анодного оксида алюминия использовали в качестве темплата для непосредственной полимеризации перфторполиэфира [14], экструзии поливинилового спирта [15], а также для создания пленок методом dip coating из раствора политетрафторэтилена [16, 17] с целью формирования супергидрофобных поверхностей, обладающих контактными углами до 170°. Однако предложенные методы были основаны на химическом растворении темплата, что существенно увеличивало затраты на формирование супергидрофобных поверхностей. В связи с этим в рамках данной работы был предложен способ, основанный на непосредственной модификации поверхности в ходе горячего тиснения полимеров для создания супергидрофобных покрытий.

Экспериментальная часть. Исходным материалом для синтеза пленок пористого оксида алюминия, использованных в данной работе в качестве штампа для репликации, являлась алюминиевая фольга (Goodfellow, 99.99%) толщиной 0.5 мм. Перед проведением анодирования поверхность алюминия была отполирована до зеркального блеска. Анодирование алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием в качестве электролита раствора 0.3 М $H_2C_2O_4$ в смеси H_2O:C_2H_5OH при температуре – 10 °C, катодом служила платиновая проволока, анодом – алюминиевая пластина. Процесс окисления проводили при напряжении 140 В.

В качестве полимера, подвергавшегося морфологической модификации, была использована коммерчески доступная пленка полиэтилентерефталата (ПЭТФ, ГОСТ 24234-80). Перед проведением репликации поверхность полимера очищали от пыли и других загрязнений посредством обработки ацетоном и этиловым спиртом. Горячее тиснение ПЭТФ ($T_{пл} \sim 220°C$) штампом на основе анодного оксида алюминия проводили при температурах 180–240 °C. Давление, прикладываемое к штампу, составляло от 240 кПа, время воздействия – 240 с. После завершения процедуры тиснения с поверхности остывшего полимера механически удаляли штамп анодного оксида алюминия. Схема, отображающая последовательность стадий в процессе получения полимерной пленки с модифицированной поверхностью, приведена на рис.1.

Для исследования структуры пленок анодного оксида алюминия, а также структуры поверхности полимера, формируемой в ходе репликации, все образцы были изучены методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Supra 50VP (Leo, Германия) при ускоряющих напряжениях 5–10 кВ и увеличениях от 1000 до 100000×.

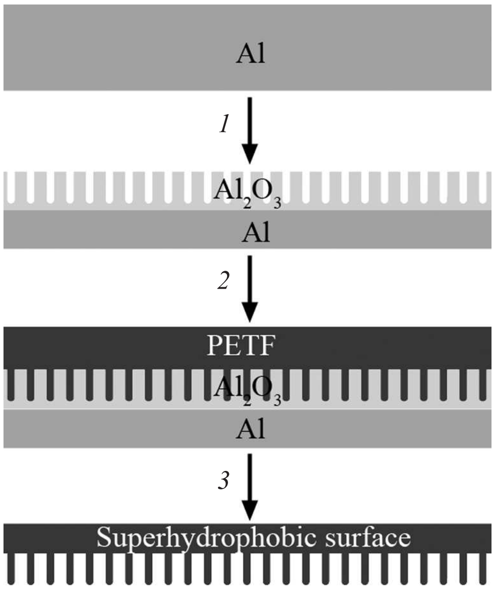

Рис.1. Схема, отображающая последовательность стадий в процессе получения полимерной пленки с модифицированной поверхностью. *1* – анодирование алюминия; *2* – репликация структуры анодной пленки на поверхность полимера; *3* – отделение штампа от поверхности полимера

Измерения краевых углов смачивания водой наноструктурированных полимеров проводили на оптическом микроскопе Leica, увеличение 50×. Исследуемый образец помещали на горизонтальный держатель. Во избежание ошибок при измерении, вызываемых искажением формы капли под действием силы тяжести, она наносилась на поверхность с помощью специального микродозирующего шприца. Объем капли составлял 0.3 мкл.

Результаты и обсуждения. Результаты исследования поверхности керамического штампа анодного оксида алюминия методом растровой электронной микроскопии приведены на рис.2. Хорошо видно, что в результате анодирования в растворе щавелевой кислоты на поверхности алюминия формируются пленки, обладающие гексагональной упаковкой цилиндрических пор, с узким распределением по размерам, средний диаметр которых составляет 120 ± 10 нм, а среднее расстояние между соседними порами – 310 ± 20 нм. При этом поры ориентированы перпендикулярно подложке, что делает данную микроструктуру достаточно перспективной для использования в качестве реплицирующего штампа.

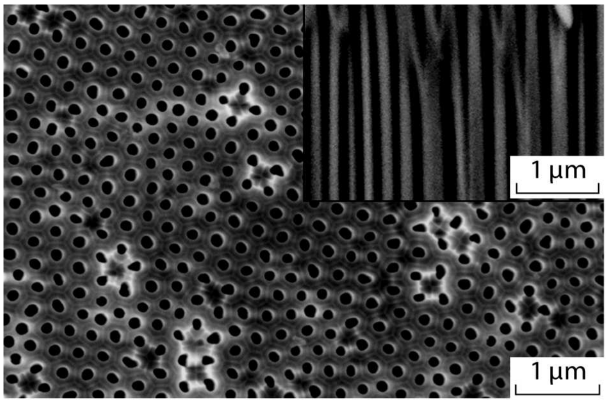

Рис.2. Микрофотография внешней поверхности пленки анодного оксида алюминия, синтезированной при напряжении 140 В. На вставке показан скол пленки

На рис.3 приведены микрофотографии поверхности немодифицированного ПЭТФ (a), а также поли-

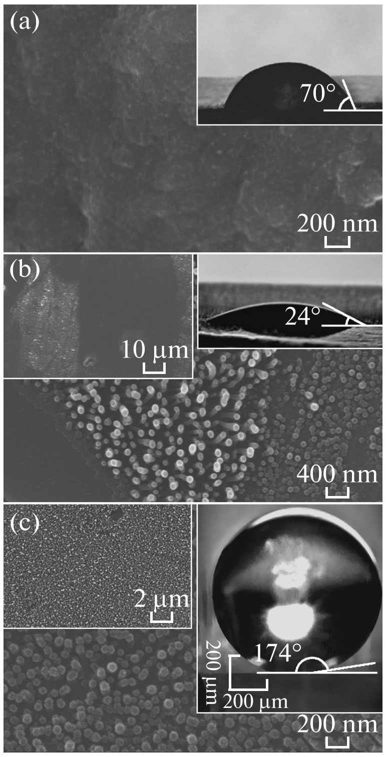

Рис.3. Микроструктура исходной поверхности ПЭТФ (a); поверхности, модифицированной при температуре 180 °C (b) и 240 °C (c). На вставках показаны контактные углы смачивания поверхностей водой

мерной пленки, модифицированной при температурах 180 °C (b) и 240 °C (c). Исследование структуры поверхности образцов полиэтилентерефталата, полученных при различных температурах репликации, показало наличие на поверхности микроволосков диаметром ~ 120 нм, что хорошо соответствует диаметру пор штампа анодного оксида алюминия, однако однородность рельефа поверхности для образцов, полученных при различных температурах, оказалась различной. Для определения степени репликации микрофотографии, полученные при малых увеличениях ($\times 10000$), статистически обрабатывали по соотношению площадей реплицированной и нереплицированной поверхностей. Набор необходимой статистики осуществляли статистической обработкой данных, полученных на площади реплицированной пленки не менее 1000 мкм^2. Согласно полученным данным, степень репликации полимера, подвергнутого горячему тиснению штампом анодного оксида алюминия при температуре 180 °C, составила $40 \pm 10\%$, в то время как увеличение температуры тиснения до 240 °C позволило достичь степени репликации $95 \pm 5\%$. Таким образом, достаточно высокая точность заимствования структуры достигается лишь при температурах тиснения порядка или выше температуры плавления полимера, что по всей видимости определяется недостаточной подвижностью полимерных цепей при низких температурах.

Исследование смачивания водой исходной и модифицированной поверхности ПЭТФ показало, что краевые углы смачивания полностью определяются микроструктурой поверхности полимера. Так, поверхность ПЭТФ модифицированного при 240 °C (степень репликации $95 \pm 5\%$), приобретала супергидрофобные свойства с контактным углом смачивания водой, достигающим 174° (врезка на рис.3c), в то время как контактный угол смачивания немодифицированной поверхности составил 70°. Увеличение контактного угла смачивания при модификации поверхности может быть объяснено в рамках модели Касси–Бакстера, которая реализуется в случае, когда энергия границ раздела твердое тело – жидкость значительно превышает энергию поверхностного натяжения микропузырьков газа в жидкости. В этом случае для жидкости энергетически более выгодным будет образовать своеобразные “мостики”, соединяющие вершины неровностей поверхности. В данном случае капля контактирует с неоднородной поверхностью, состоящей из вершин неровностей материала и воздуха, находящегося под каплей между шероховатостями (рис.4a). Краевой угол смачивания в этом случае может быть выражен уравнением Касси–Бакстера [18], определяющим контактный угол капли жидкости на неоднородной поверхности:

$$\cos\theta_{\text{эф}} = \varphi_1(\cos\theta_1 + 1) - 1, \qquad (1)$$

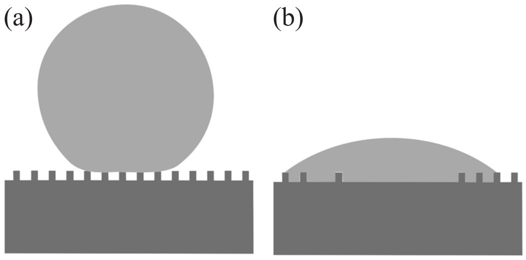

Рис.4. Различные механизмы смачивания и типы поверхности, для которых реализуется соответствующий механизм: механизм Касси–Бакстера (a), механизм Венцеля (b)

где φ_1 – доля поверхности, которая в данном случае является вершиной неровностей, θ_1 – контактный угол смачивания ПЭТФ. Расчет доли поверхности контактирующей с каплей воды, согласно этому выражению, дает результат 0.4%. Исходя из геометрических параметров штампа, площадь, занимаемая выступами поверхности полимера, в предположении плотнейшей гексагональной упаковки должна составлять $\sim 13.6\%$. Таким образом, контакт с каплей воды реализуется лишь для $\sim 3\%$ нитевидных выступов модифицированной поверхности. Действительно микрофотография образца, приведенная на рис.3a показывает неоднородность высоты микрорельефа поверхности, что, по-видимому, и обусловливает проявление высоких контактных углов смачивания.

В то же время, в случае малых степеней репликации наблюдалась обратная картина – гидрофилизация поверхности полимера (врезка на рис.3b). Такой эффект может объясняться гидрофильностью исходной поверхности полиэтилентерефталата (контактный угол менее 90°) в совокупности с реализацией смачивания по механизму Венцеля, в рамках которого предполагается, что капля жидкости на твердой поверхности образует сплошную область контакта (рис.4b). По-видимому, затекание жидкой фазы в пространство между микроволосками определяется неоднородностью микрорельефа, допускающей контакт жидкости с основанием полимерной пленки. В рамках этой модели выражение для эффективного угла смачивания определяется коэффициентом шероховатости $k_{\text{ш}}$ [19], выражаемым как отношение истинной площади поверхности $S_{\text{ист}}$ к площади плоской поверхности S_0:

$$\cos\theta_{\text{эф}} = \frac{k_{\text{ш}}(\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}})}{\sigma_{\text{жг}}}, \quad k_{\text{ш}} = \frac{S_{\text{ист}}}{S_0} > 1, \qquad (2)$$

$\sigma_{\text{тг}}$ – поверхностная энергия границы раздела твердое тело – газ, $\sigma_{\text{тг}}$ – поверхностная энергия границы раздела твердое тело – жидкость, $\sigma_{\text{жг}}$ – поверхностная энергия границы раздела жидкость – газ. Согласно данной модели, гидрофобность поверхности, изначально обладающей водоотталкивающими свойствами ($\theta_0 > 90°$), будет возрастать с увеличением значений коэффициента шероховатости $k_{\text{ш}}$, а гидрофильная поверхность ($\theta_0 < 90°$), в свою очередь, будет становиться еще более смачиваемой. Принимая неизменность поверхностных энергий межфазных границ в случае морфологической модификации пленки, коэффициент шероховатости может быть рассчитан по соотношению косинусов контактных углов немодифицированного и модифицированного ПЭТФ. Для пленки ПЭТФ, модифицированной при температурах 180 °C, $k_{\text{ш}} = 2.67$, что при учете степени репликации $\sim 40\%$, соответствует возрастанию площади контакта на реплицированных участках поверхности в 5.2 раза.

Таким образом, степень покрытия поверхности микрорельефом определяет возможность направленной модификации поверхностных свойств (гидрофобизации/гидрофилизации поверхности) полимеров: однородная репликации структуры анодного оксида алюминия на всей поверхности полимера позволяет достигать супергидрофобных свойств, тогда как частичная репликация структуры позволяет гидрофилизовать его поверхность.

Заключение. В рамках работы предложен метод морфологической модификации поверхности полимерных материалов путем репликации структуры пленок анодного оксида алюминия на поверхности полимерных пленок с помощью горячего тиснения. К несомненным преимуществам данного метода следует отнести простоту реализации, возможность создания супергидрофобных поверхностей большой площади, контроля структуры и, соответственно, поверхностных свойств в процессе репликации. Горячее теснение полиэтилентерефталата штампом на основе анодного оксида алюминия при температуре 240 °C позволило достичь контактного угла смачивания 174°. Следует отметить, что применение настоящего подхода может быть расширено для морфологической модификации поверхности других полимерных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, государственный контракт # 02.513.11.3488 от 16.10.2009.

1. W. Barthlott and C. Neinhuis, Planta **202**, 1 (1997).
2. L. Feng, S. H. Li, Y. S. Li et al., Advanced Materials **14**, 1857 (2002).

3. M. L. Ma, R. M. Hill, J. L. Lowery et al., Langmuir **21**, 5549 (2005).
4. L. Feng, S. H. Li, H. J. Li et al., Angewandte Chemie-International Edition **41**, 1221 (2002).
5. L. Zhang, Z. L. Zhou, B. Cheng et al., Langmuir **22**, 8576 (2006).
6. D. Oner and T. J. McCarthy, Langmuir **16**, 7777 (2000).
7. H. J. Li, X. B. Wang, Y. L. Song et al., Angewandte Chemie-International Edition **40**, 1743 (2001).
8. Y. G. Jiang, Z. Q. Wang, X. Yu et al., Langmuir **21**, 1986 (2005).
9. H. Y. Erbil, A. L. Demirel, Y. Avci, and O. Mert, Science **299** 1377 (2003).
10. S. Minko, M. Muller, M. Motornov et al., J. American Chemical Society **125**, 3896 (2003).
11. K. K. S. Lau, J. Bico, K. B. K. Teo et al., Nano Letters, 3, 1701 (2003).
12. H. Yabu, M. Takebayashi, M. Tanaka, and M. Shimomura, Langmuir **21**, 3235 (2005).
13. K. S. Napolskii, I. V. Roslyakov, A. A. Eliseev et al., J. Appl. Crystallography **43**, 531 (2010).
14. L. Zhang, Z. L. Zhou, B. Cheng et al., Langmuir **22**, 8576 (2006).
15. L. Feng, Y. L. Song, J. Zhai et al., Angewandte Chemie-International Ed. **42**, 800 (2003).
16. D. Kim and W. Hwang, J. Micromechanics and Microengineering **20**, 027002 (2010).
17. D. Kim, W. Hwang, H. C. Park, and K. H. Lee, Current Appl. Physics **8**, 770 (2008).
18. A. B. D. Cassie and S. Baxter, Transactions of the Faraday Society **40**, 0546 (1944).
19. R. N. Wenzel, Industrial and Engineering Chemistry **28**, 988 (1936).