

聚四氟乙烯微孔膜表面润湿-粘附性质的探究

路林凤 黄机质*

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要 选择经过不同定型温度(260~410℃)制备的聚四氟乙烯微孔膜,通过测量微孔膜的表现接触角来表征其润湿性,采用 DCAT 21 表/界面张力仪上带有高敏感性微电力学天平测量了微孔膜表面的粘附力,并分析了粘附性质的影响因素。测试结果表明,聚四氟乙烯膜表面的接触角从 121°增大至 134°,而粘附力从 176.4μN 增大到 218.736μN,并得出结论,润湿性随定型温度的升高而减弱,而粘附性随定型温度的升高而增强。

关键词 粘附力,接触角,形貌,粗糙度

Research on wetting-adhesive property of polytetrafluoroethylene microporous membrane

Lu Linfeng Huang Jizhi

(Key Laboratory of Eco-textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract After selecting several kinds of polytetrafluoroethylene (PTFE) microporous membranes which were prepared at different setting temperature (260~410℃), their wettability was characterized by measuring the apparent contact angle. With high sensitivity microelectronics balance attached to DCAT 21 surface/interface tensiometer, adhesion of membrane surface was tested and the factors affecting the adhesion property were discussed. The results showed that the contact angle of PTFE membrane increased from 121° to 134°, while adhesive force increased from 176.4μN to 218.736μN. And it can be concluded that wettability weakened with setting temperature increasing, while adhesion enhanced with increasing temperature.

Key words adhesive force, contact angle, morphology, roughness

聚四氟乙烯(PTFE)微孔膜具有优异的耐温性能、突出的化学稳定性、低的表面能、良好的生物相容性、高孔隙率和高强度等特性,成为恶劣条件下使用的理想材料,广泛应用于生物医学、粉尘过滤和功能性服装等多个领域^[1]。但它极低的表面能、突出的不粘性,限制了它的广泛应用^[2]。因此,为了进一步更好地控制粘附性能及拓宽其应用领域,对 PTFE 膜的粘附性能进行探究已成为复合材料的研究热点之一。

陈广利^[3]通过对 PTFE 膜进行不同方向的拉伸来研究其物理机械性能的各向异性。Wang 等^[4]通过对 PTFE 平板膜进行热处理来改变其表面形态、孔径、孔隙率、粗糙度和结晶度等性能,进而改变其抗污性能,使其更好地应用于膜蒸馏领域。Taketo 等^[5]对 PTFE 膜进行不同温度(200~400℃)、不同时间(2min~24h)的高温处理,并分析了其表面形态、收缩率和机械强力的变化。王景明等^[6]、王明超等^[7]和邱宇辰等^[8]研究了荷叶、玫瑰花花瓣、花生叶等存在于自然界中的超疏水表面的粘附性质与微观形貌的关系。人们对 PTFE 膜的物理机械性能已进行过相关的研究,但有关其粘附性的研究报道较少。本研究主要对不同定型温度制备的 PTFE 微孔膜

的润湿性、粘附性进行表征与探究,并进行相应的分析。

1 实验部分

1.1 原料

PTFE 微孔膜(工业品),上海金勃塑料制品有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 仪器

表/界面张力仪(DCAT 21),德国 Data physics 公司;扫描电子显微镜(SU 1510),日本 Hitachi 公司;原子力显微镜(CSPM 4000),广州本原公司。

1.3 实验过程

1.3.1 润湿性的测量

静态接触角测试采用停滴法,测试液体为去离子水,测试液滴大小为 3μL。抽取 3μL 的去离子水滴在膜表面,待水滴接触薄膜 2s 后,测量液滴的接触角。为保证结果准确,在同一薄膜的不同位置测量 5 次,取平均值。

1.3.2 粘附力的测量

将不同定型温度制备的 PTFE 膜用去离子水反复冲洗数

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目(简称 PAPD)

作者简介:路林凤(1989-),女,在读硕士研究生,主要从事纺织材料及纺织品设计研究。

联系人:黄机质,副教授,主要研究功能纺织材料。

次,待其表面水分自然蒸发后,将其裁剪成尺寸为 10mm×10mm 的小片,并粘附在光洁的载玻片上。先用微量进样器把 3 μ L 的水滴固定在金属圈上,水滴保持圆形。将试样置于可以上下移动的样品台上,在样品上下移动的过程中测量质量变化,测量过程中利用加湿装置使实验舱体内的湿度保持在 80%左右,以防止水滴蒸发而产生体积收缩。在样品接近水滴的过程中,样品与水滴之间没有相互作用力;在样品接触水滴后开始离开水滴的过程中,样品与水滴之间的作用力逐渐增大,且达到最大值;在样品脱离水滴后,样品与水滴之间的作用力迅速降低,并重新变为零。测试中,每 1 个试样分别在 5 处不同位置测试,取其平均值作为薄膜的粘附力。

2 结果与讨论

2.1 样品表面形貌分析

图 1 为不同定型温度制备的 PTFE 微孔膜的 SEM 图。从图中可以看出,PTFE 微孔膜的内部形态是由原纤-结点多层重叠而成的网状结构,重叠的原纤和结点相互交错,由原纤网格的空间构成微孔,微孔形态和分布十分复杂。表面形貌是影响固体表面润湿性和粘附性的关键因素之一^[9-10]。表面形貌对表面粘附力大小的影响主要分为两点:一是水滴与表面的浸润接触面积。表面微纳结构的密度和高宽比影响水滴浸润接触面积,水滴浸润面积大,粘附力强,浸润面积小,粘附力弱,水滴易滚落;微纳米二级结构中,纳米结构对粘附力的影响比较大,水滴的浸润很大程度上是与表面的纳米结构相接触,因此使纳米结构之间的空隙变小,增大纳米结构与水滴的接触面积是增强超疏水表面粘附力的方法之一。二是水滴与表面间截留的空气量。截留的空气量少,粘附力大,截留的空气量多,粘附力小^[11]。

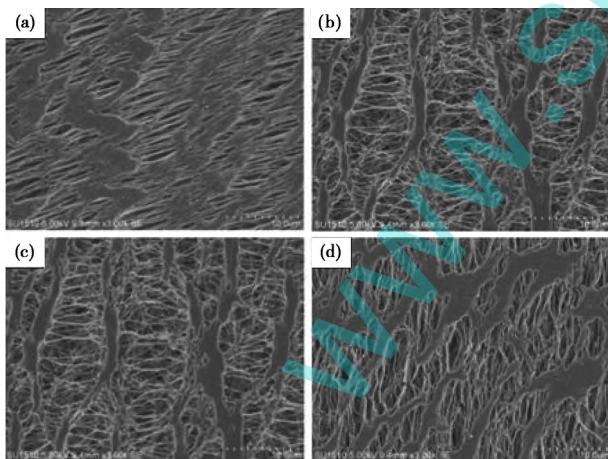


图 1 不同定型温度制备的 PTFE 微孔膜的 SEM 图
[(a)260 $^{\circ}$ C;(b)320 $^{\circ}$ C;(c)380 $^{\circ}$ C;(d)410 $^{\circ}$ C]

2.2 样品浸润性分析

图 2 为不同定型温度制备的微孔膜表面的静态接触角。由图可知,接触角依次为 121 $^{\circ}$ 、123 $^{\circ}$ 、127 $^{\circ}$ 、131 $^{\circ}$ 、132 $^{\circ}$ 和 134 $^{\circ}$ 。显然,接触角随定型温度的升高而增大。根据 Cassie 理论可知,对于粗糙表面而言,表面的粗糙度会影响其表观接触角^[12]。水滴在微孔膜表面是一种典型的“浸润水滴”和“复合

水滴”共存的状态。

“浸润水滴”符合 Wenzel 方程式(1)。

$$\cos\theta_w = r\cos\theta_1 \quad (1)$$

式中, θ_w 为“浸润水滴”的表观接触角; r 为表面的粗糙度。

“复合水滴”符合 Cassie 方程式(2)。

$$\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1 + f_2 \quad (2)$$

式中, θ_c 为“复合水滴”的表观接触角; θ_1 为 Young's 方程中的接触角; f_1 为固-液接触面积分数; f_2 为固-气接触面积分数。

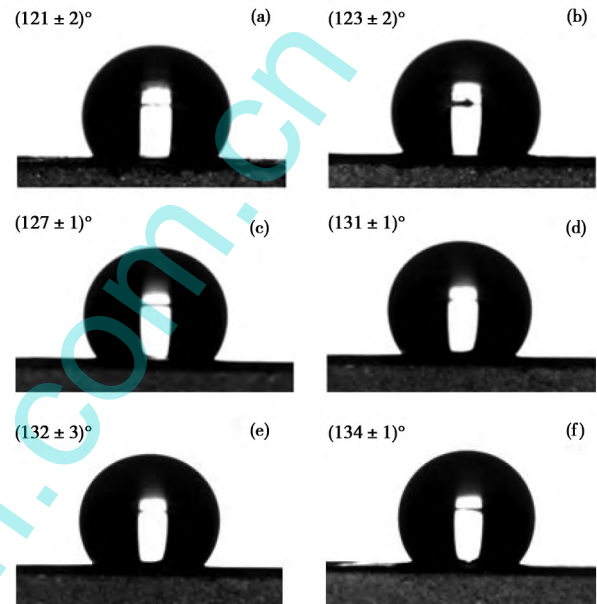


图 2 不同定型温度制备的 PTFE 微孔膜表面的静态接触角

[(a)260 $^{\circ}$ C;(b)290 $^{\circ}$ C;(c)320 $^{\circ}$ C;(d)350 $^{\circ}$ C;(e)380 $^{\circ}$ C;(f)410 $^{\circ}$ C]

2.3 样品粘附性分析

图 3 为 PTFE 膜接触水滴至离开水滴的过程中水滴与样品表面间作用力的变化曲线,其中的插图代表不同时刻水滴的形态。在样品接近水滴的过程中,两者之间没有作用力,在样品接触水滴后开始离开水滴的过程中,两者间的作用力逐渐增大,且在脱离的瞬间达到最大值;在样品脱离水滴后,样品与水滴之间的作用力迅速降低,并重新变为零^[9]。

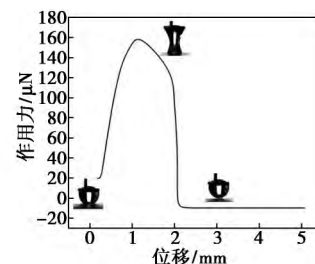


图 3 液-固粘附力曲线及测量过程中不同时刻水滴的形状变化

图 4 为粘附力随定型温度的变化情况。从图 4 可以看出,样品膜表面的粘附力具有较大值且随定型温度的升高而

呈现递增的趋势。材料的表面状态,如表面化学性质、清洁度、粗糙度和表面温湿度等都直接影响表面粘附界面的形成,对粘附强度有较大的影响。而在粘附力的测量过程中已经对样品进行了数次清洗,清洁度视为相同,且膜的最终成分都是 PTFE^[4],故而影响粘附强度的主要因素便是粗糙度了。利用原子力显微镜测量不同定型温度制备的 PTFE 膜的表面形貌,继而来评价其表面粗糙度。各个试样的 AFM 图见图 5,面粗糙度见表 1。从中可以看到面粗糙度值随定型温度的升高而减小,主要原因是随着定型温度的升高,上述内部形态中观察到的结点(椭圆形微粒^[2])逐渐熔融,最后几乎全部消失。

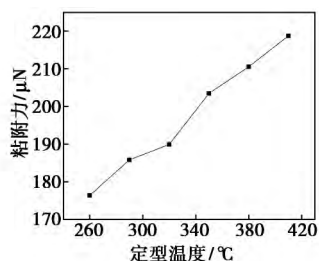


图 4 粘附力随定型温度的变化

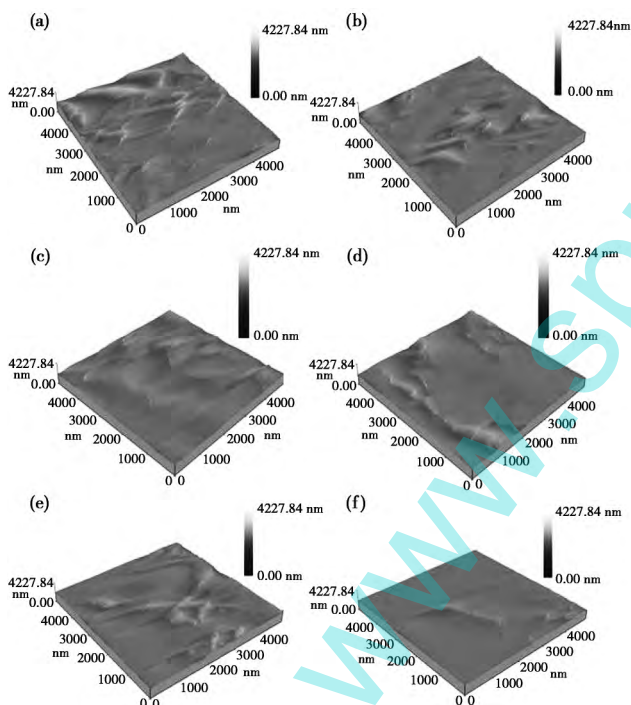


图 5 不同定型温度制备的 PTFE 微孔膜的 AFM 图

[(a)260°C;(b)290°C;(c)320°C;(d)350°C;(e)380°C;(f)410°C]

从图 4 可以看出随着定型温度的升高,粘附力逐渐增大;从表 1 可知面粗糙度值随定型温度的增大而逐渐减小。由于 PTFE 微孔膜粗糙度越大,则水滴与其接触时截留的空气量就越多,粘附力就越小。理论分析与 PTFE 膜粗糙度、粘附力的测量结果相一致。

表 1 不同定型温度生产的 PTFE 膜的面粗糙度

定型温度/°C	260	290	320	350	380	410
平均粗糙度/nm	111.0	93.7	85.9	81.4	75.0	68.4

3 结论

采用表/界面张力仪测量了不同定型温度制备的 PTFE 微孔膜的接触角,并利用自身配置的高敏感性微电力学天平测得水滴与各个样品膜之间的粘附力,通过比较粘附力的大小来研究定型温度对样品膜润湿-粘附性质的影响,并得出如下结论:(1)PTFE 微孔膜表面的接触角随定型温度的升高而增大,表明润湿性随定型温度的升高而减弱;(2)PTFE 微孔膜表面的粘附力随定型温度的升高而增大;(3)PTFE 微孔膜的粗糙度随定型温度的升高而逐渐减小。

参考文献

[1] Liu K, Yao X, Jiang L. Recent developments in bio-inspired special wettability[J]. Chem Soc Rev, 2010, 39(12): 3240-3255.

[2] 黄机质. 聚四氟乙烯膜拉伸成孔机理及其弹性复合膜研究[D]. 上海: 东华大学, 2008.

[3] 陈广利. 聚四氟乙烯微孔薄膜的各向异性以及覆膜对织物服用性能影响的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2005.

[4] Wang Feng, Li Jiuming, Zhu Hailin, et al. Physical modification of polytetrafluoroethylene flat membrane by a simple heat setting process and membrane wetting remission in SGMD for desalination[J]. Desalination, 2014, (354): 143-152.

[5] Taketo Kitamura, Shohei Okabe, Masataka Tanigaki, et al. Morphology Change in Polytetrafluoroethylene (PTFE) Porous Membrane Caused by Heat Treatment[J]. Polymer Engineering and Science, 2000, 40(3): 809-817.

[6] 王景明, 王轲, 郑咏梅, 等. 荷叶表面纳米结构与浸润性的关系[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(8): 1596-1599.

[7] 王明超, 杨青林, 王春, 等. 玫瑰花花瓣微观结构与水滴黏附性质的关系[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(7): 1594-1597.

[8] 邱宇辰, 刘克松, 江雷. 花生叶表面的高黏附超疏水特性研究及其仿生制备[J]. 中国科学: 化学, 2011, 41(2): 403-408.

[9] Wei P J, Chen S C, Lin J F. Adhesion forces and contact angles of water strider legs[J]. Langmuir, 2009, (25): 1526-1528.

[10] Zheng Y M, Gao X F, Jiang L. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings[J]. Soft Matter, 2007, (3): 178-182.

[11] Feng X J, Jiang L. Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces[J]. Adv Mater, 2006, (18): 3063-3078.

[12] Bernardino N R, Blickle V, Dietrich S. Wetting of surfaces covered by elastic hairs[J]. Langmuir, 2010, (26): 7233-7241.

收稿日期: 2016-01-27

修稿日期: 2016-04-19