

聚四氟乙烯涂层制备及润湿性研究

赵泽鹏¹, 黎相孟^{1,2}, 严鑫¹

(1. 中北大学 机械工程学院, 山西 太原 030051;

2. 西安交通大学 机械工程学院, 陕西 西安 710049)

摘要:使用旋涂法在掺硼硅表面制备聚四氟乙烯(PTFE)涂层,研究质量分数、转速对涂层表面润湿性的影响,通过超景深显微镜观察涂层的表面形貌,对质量分数为10 wt.%的PTFE涂层施加外部电压,研究不同转速下涂层上水接触角的变化情况。结果表明,由10 wt.%质量分数制备的涂层质量最好,形成一层多孔结构,在4种转速下都达到疏水状态,当转速为3 000 r/min时,接触角达到最大,为110.01°。由20 wt.%和30 wt.%质量分数制备的涂层表面呈现超亲水状态。对10 wt.% PTFE涂层进行电润湿实验,当电压达到6 V时,接触角出现变化。当电压分别为25 V、17 V、17 V和15 V时,接触角达到饱和,为17°左右。

关键词:聚四氟乙烯;涂层;接触角;润湿;电润湿

中图分类号:TQ325.4, TH145.4+2; **文献标志码:**A **文章编号:**1671-5276(2021)02-0009-04

Study on Preparation and Wettability of Polytetrafluoroethylene Coatings

ZHAO Zepeng¹, LI Xiangmeng^{1,2}, YAN Xin¹

(1. School of Mechanical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Polytetrafluoroethylene (PTFE) coatings were prepared on borosilicate surface by spin coating method. The influence of mass fraction and rotational speed on the wettability of the coating surface was studied. The surface morphology of the coatings was observed by the hyperfield microscope, and the variation of the water contact angle of the coating under different rotational speeds was studied by applying voltage to coatings with a mass fraction of 10 wt.%. The results show that the coatings prepared with a mass fraction of 10wt% present the best quality by forming a layer of porous structure with hydrophobic state at four rotational speeds. When the rotational speed achieves 3 000 r/min, the maximum contact angle reaches 110.01°. The coatings prepared by mass fraction of 20 wt.% and 30 wt.% displays superhydrophilic state. The electrowetting experiment of 10 wt.% PTFE coatings shows that the contact angle changes significantly when the voltage reaches 6V. While the voltage is 25 V, 17 V, 17 V and 15 V respectively, the saturated contact angle reaches about 17°.

Keywords: polytetrafluoroethylene; coating; contact angle; wettability; electrowetting

0 引言

聚四氟乙烯(PTFE)是一种含氟聚合物,因其具有低表面能、耐化学性、机械稳定性、热稳定性、光学透明性和高绝缘性等优点而闻名^[1]。它被广泛地应用在疏水涂层^[2]、抗摩擦磨损涂层^[3]和过滤分离膜^[4]等。

聚四氟乙烯浓缩分散液是含非离子表面活性稳定剂的聚四氟乙烯水相分散液,通常用作水基溶液与其他有机或无机材料共混,制备具有更加优异疏水性的复合材料。MAZHAR S I等^[5]通过对聚四氟乙烯/氧化锌(PTFE-ZnO)混合乳液进行静电纺丝得到纤维毡,水接触角由102.56°提高到121.55°。ZHU X等^[6]采用同轴静电纺丝方法制备了二氧化硅@聚四氟乙烯纤维膜(SiO₂@PTFE),水和油的接触角分别可达173°和

134°。GAO M L等^[7]在纯钛表面制备了高疏水性高耐腐蚀性碳-聚四氟乙烯(carbon-PTFE)复合涂层,水接触角可达142.3°。但是在众多的研究中,PTFE分散液只是作为实验的对照组,并没有分析其质量分数对疏水性及其他性能的影响。

本文通过旋涂法在掺硼硅表面涂覆PTFE悬浮液制备涂层。通过改变悬浮液的浓度以及旋涂转速,分析其对涂层表面形貌和润湿性的影响,之后通过施加电压分析涂层表面水接触角的变化,为疏水复合材料的制备提供参考。

1 实验

1.1 实验材料

实验基底材料选用某公司2"单抛光P型硅片,参数

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金资助项目(51705479);山西省应用基础研究项目青年科技研究基金资助项目(201701D221128)

第一作者简介:赵泽鹏(1996—),男,山西闻喜人,硕士研究生,研究方向为微纳制造、表面工程。

如表 1 所示;涂层材料选用聚四氟乙烯浓缩分散液 (PTFE, 60 wt.%, MACKLIN)。

表 1 硅片参数

电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)	晶向	厚度/ μm	直径/ μm	掺杂剂
<0.001 5	<100>	400±25	50.8±0.3	B

1.2 涂层制备

首先,使用 PTFE 浓缩分散液和去离子水分别配置浓度为 10 wt.%、20 wt.%、30 wt.% 的 PTFE 分散液 ($(\text{C}_2\text{F}_4)_n : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5, 1 : 2, 1 : 1$, 体积分数),在磁力搅拌机 (MPLR-702) 上搅拌 6 h,使分散液均匀分布。使用滴管将悬浮液涂覆在硅片表面,在旋涂机 (Spin Master-51) 中以 500 r/min 旋涂 30 s,再分别以 1 500 r/min、2 000 r/min、3 000 r/min 和 5 000 r/min 旋涂 60 s。将旋涂好的基片放入烘箱中以 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 20 min 后取出,冷却至室温,PTFE 涂层制备完毕。制备流程示意图如图 1 所示。

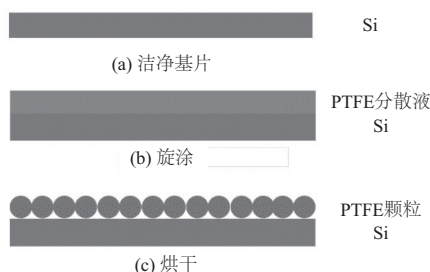


图 1 制备流程图

1.3 表征及测量

使用 VHX-600ESO 超景深三维测量仪对 PTFE 涂层形貌进行表征;使用 CA100D 接触角测量仪测量样品接触角,每个样品选取 5 个测量点,取平均值,水滴体积统一为 10 μL 。之后通过 KEITHLEY 电源施加 0~30 V 外部电压,观察 PTFE 涂层表面水接触角随电压的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 2 可以看出,配置的 PTFE 悬浮液搅拌均匀,没有出现相分离现象。以不同质量分数 PTFE 悬浮液制备出的涂层如图 3 所示。当质量分数为 10 wt.% 时,制备的涂层透明度随转速的增高而降低。而质量分数达到 20 wt.% 和 30 wt.% 时,在涂层表面出现了明显的晕圈现象 (本刊黑白印刷,相关疑问咨询作者)。出现该现象的原因,一是因为悬浮液的质量分数过高,滴覆在硅片表面时在硅片表面出现沉积,导致中间厚度比周围厚度大,以致出现晕圈;二是因为转速较低,悬浮液没有完全铺展。

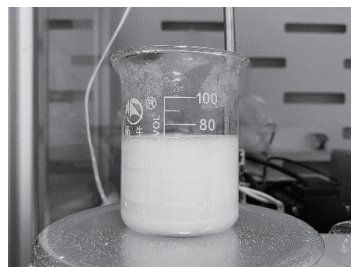


图 2 PTFE 悬浮液配置

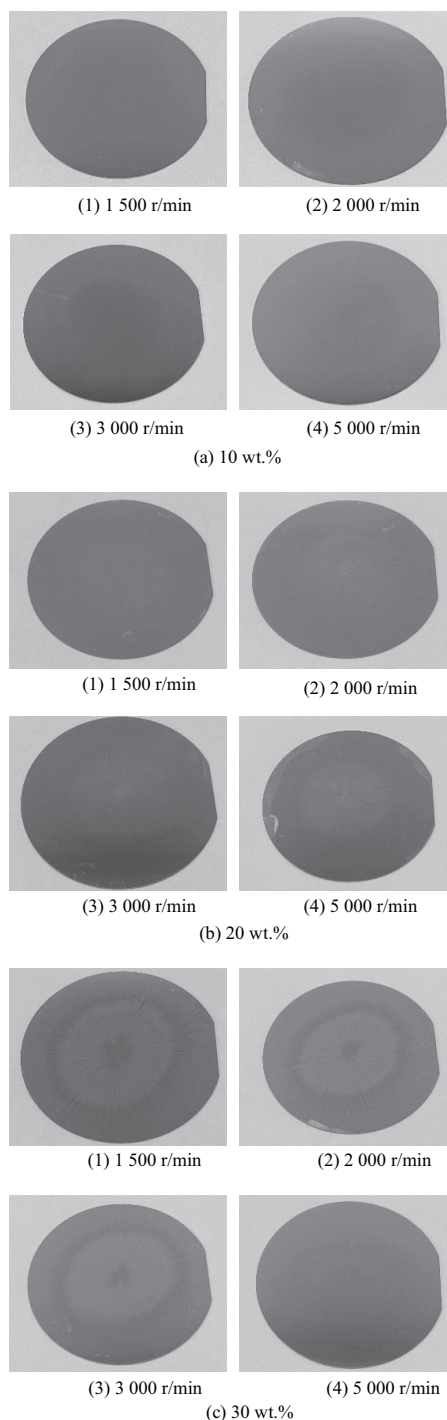


图 3 制备的 PTFE 涂层

图4为超景深下观察到的PTFE涂层,可以看到当质量分数为10 wt.%时,PTFE颗粒在硅片表面呈现孔状结构,观察到明显的孔隙。当质量分数为20 wt.%和30 wt.%时,观察到PTFE颗粒在硅片表面密集堆积,并且转速越小,质量分数越大,堆积越严重。

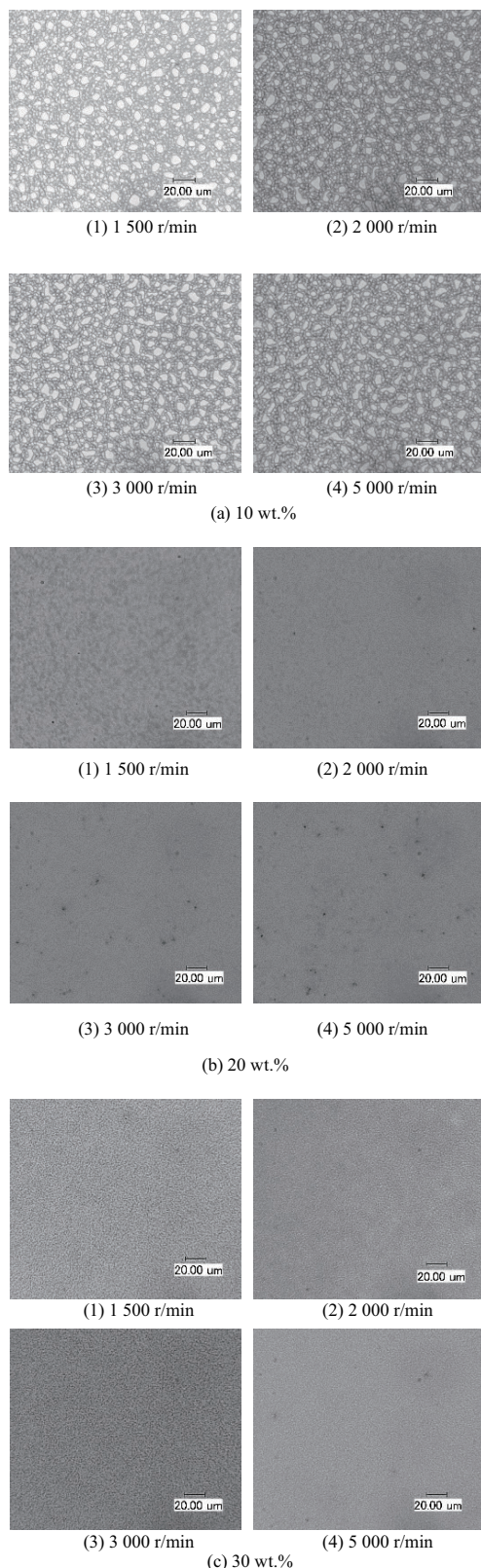


图4 PTFE涂层光学图像

2.2 润湿性分析

润湿性是材料表面重要性质之一,通过静态接触角来表征。

在CA100D动态接触角测量仪(图5)上测量了涂层初始接触角。硅片表面水初始接触角为 58.44° ,在涂覆了由质量分数为10 wt.% PTFE悬浮液制备的涂层后,表面转为疏水,接触角增大到 100° 以上,如表2所示。当转速增大,在材料表面的接触角逐渐增大,当转速为3000 r/min时,接触角最大达到 110.01° ,而当转速为5000 r/min时,接触角减小。

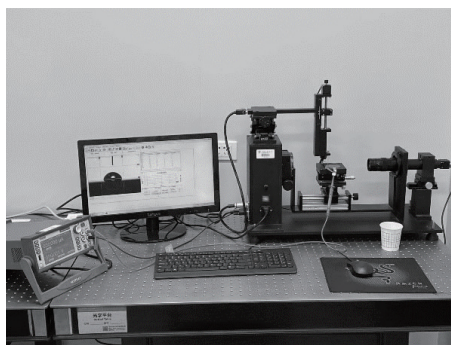


图5 接触角测量平台

表2 10 wt.% PTFE涂层初始接触角

转速/(r/min)	1 500	2 000	3 000	5 000
接触角/ $(^\circ)$	103.7 ± 1.1	106.57 ± 1.72	107.71 ± 2.3	99.45 ± 1.96

对于由质量分数为10 wt.%的PTFE悬浮液制备的涂层,由图4(a)可知,其表面由一层多孔结构组成,其润湿性可以用Cassie-Baxter方程来解释。Cassie-Baxter方程认为液滴与粗糙表面的接触为复合接触,液体和固体接触面凹槽之间存在气泡,当固-液-气复合接触面达到平衡时,粗糙表面的表观接触角 θ 与平坦表面的静态接触角 θ_0 有如下关系^[8-9]:

$$\cos\theta = f \cdot (1 + \cos\theta_0) - 1$$

式中 f 为复合接触面中突起固体面积与总接触面积之比($f < 1$)。由此式可知,对于疏水的表面($\theta > 90^\circ$), f 越小则 θ 越大。即提高空气垫部分所占的比例,会增强固体表面的疏水性能。这表明,在一定范围内,随着孔隙的增大,涂层表面疏水性越强^[8]。

而由质量分数为20 wt.%和30 wt.% PTFE悬浮液制备的涂层,由图4(b)-图4(c)观察到在PTFE颗粒在硅片表面密集堆积,根据Wenzel方程^[9]:

$$\cos\theta = r \cdot \cos\theta_0$$

定义 r 为表面粗糙度因子,具体为固体真实接触面积与其投影面积之比,即^[9]

$$r = A_{\text{true}}/A_{\text{apparent}}$$

显然 $r \geq 1$,所以亲水的表面会更亲水,疏水的表面更疏水。

当液滴接触到涂层表面时,由于颗粒堆积,间隙小,当液滴接触材料表面后接触角迅速减小,图6和图7分别为30s

内液滴在 20 wt.% 和 30 wt.% PTFE 涂层上的润湿情况。对于 20 wt.% PTFE 涂层,液滴接触角在 5 s 内迅速减小,之后缓慢铺展。对于 30 wt.% PTFE 涂层,铺展现象与 20 wt.% 涂层铺展现象相似,但液滴润湿速度更快,接触角变化更明显。

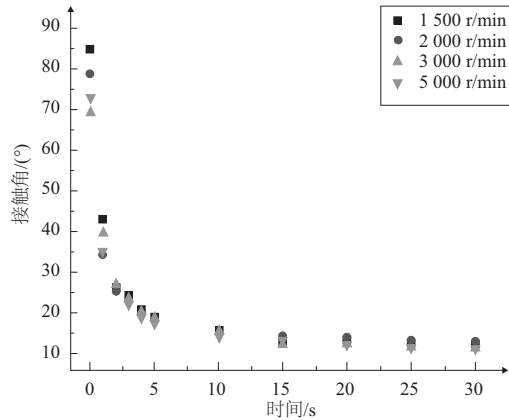


图 6 20 wt.% PTFE 涂层水接触角变化

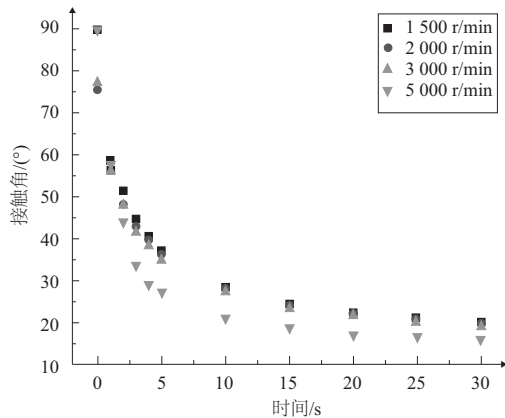


图 7 30 wt.% PTFE 涂层水接触角变化

2.3 电润湿分析

首先,在 CA100D 动态接触角测量仪搭建了电润湿实验平台。将所制备的质量分数为 10 wt.% 的 PTFE 涂层硅片水平放置在三坐标位移载物台上,采用直径为 $410\ \mu\text{m}$ 左右的铂丝电极接入外加电路,铂电极插入滴加在 PTFE 涂层表面的水滴(体积为 $10\ \mu\text{L}$),以导电硅为另一电极,输入 0~30 V 的直流电压,记录 30 s 内液滴接触角随施加电压变化的过程

图 8 为通电 30 s 后 PTFE 涂层表面水接触角的变化情况。如图 8 可知,液滴接触角在不同涂层表面 30 s 内的变化范围分别为 $103.13^\circ \sim 20.63^\circ$ 、 $108.29^\circ \sim 16.04^\circ$ 、 $110.01^\circ \sim 14.32^\circ$ 和 $89.95^\circ \sim 16.04^\circ$ 。当电压达到 6 V 时,接触角开始发生明显变化。转速为 3 000 r/min,电压为 10 V 时,液滴润湿过程如图 9 所示,可以清楚地观察到在 3 s 时铂丝表面生成微小的气泡。这是由于电场作用下,水滴将会填充涂层的空隙而接触到基底表面,从而发生电解生成气泡。之后,液滴会沿着缝隙润湿硅片表面,接触角迅速变小。由转速为 1 500 r/min、2 000 r/min、3 000 r/min 和 5 000 r/min 制备的涂层,当电压分别为 25 V、17 V、17 V 和 15 V 时,接触角不再发生明显变化。

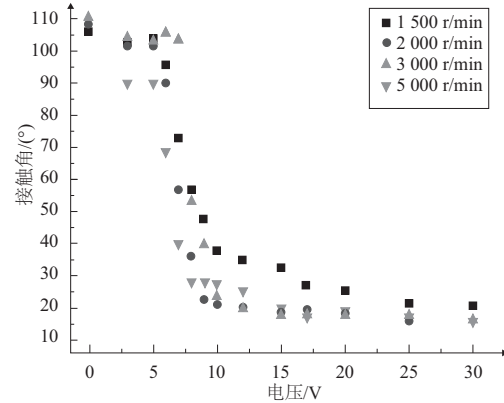


图 8 10 wt.% PTFE 涂层水接触角随电压变化

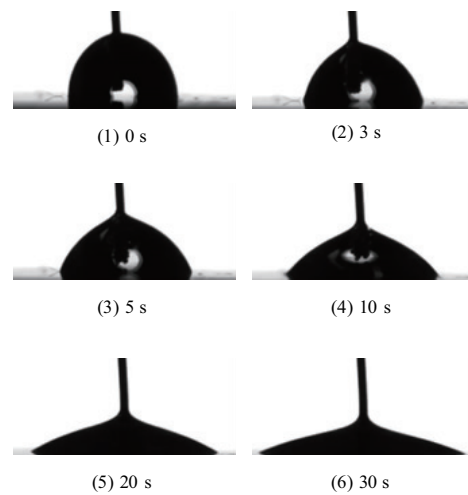


图 9 电润湿过程

3 结语

通过旋涂法在掺硼硅表面制备 PTFE 涂层。对不同质量分数制备得到的 PTFE 涂层进行形貌表征和润湿性实验,并对由 10 wt.% PTFE 悬浮液制备的涂层进行电润湿研究,得到以下结论:

1) 当 PTFE 悬浮液质量分数为 10 wt.% 时,可以获得较好的孔状结构,且孔隙随转速的增加而增大;而悬浮液质量分数为 20 wt.% 和 30 wt.% 时,所制备的涂层出现晕圈现象,有颗粒堆积。

2) 由质量分数为 10 wt.% 制备的 PTFE 涂层表面转为疏水状态,当转速为 3 000 r/min 时,接触角最大可达到 110.01° ,而由质量分数为 20 wt.% 和 30 wt.% 悬浮液制备的涂层表面呈现超亲水状态。

3) 对由质量分数为 10 wt.% 的 PTFE 涂层进行电润湿实验。当电压达到 6 V 时,观察到接触角开始发生变化。对于由 1 500 r/min、2 000 r/min、3 000 r/min 和 5 000 r/min 制得的涂层,当电压分别为 25 V、17 V、17 V 和 15 V 时,接触角达到饱和,为 17° 左右。

(下转第 21 页)

后当衔铁处于下止点时,线圈开始通电,当衔铁行程为 9 mm 时电磁线圈断电。此时线圈通电时间 $t=0.04$ s,此后衔铁做匀减速运动,在行程终点 $S=35$ mm 时正好速度为 0,行程终点时无冲击。对比优化前可知,半个周期内电磁线圈通电时间由优化前的 0.07 s 降低到了 0.04 s,电能消耗降低了 43%。

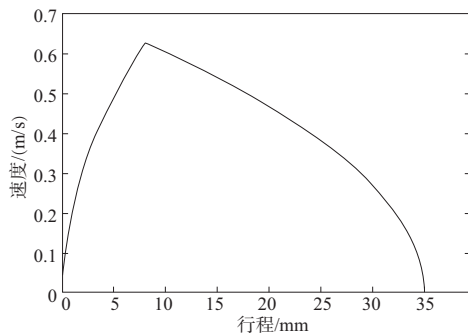


图 8 优化后衔铁运动速度随位移变化曲线

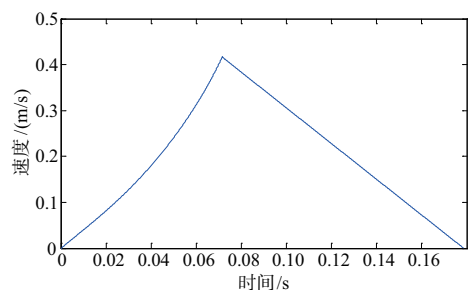


图 9 优化后衔铁运动速度随时间变化曲线

3 结语

为充分利用电磁铁输出特性曲线的高输出段,提高电磁泵的工作效率,基于 COMSOL 低频电磁场平台建立电磁铁的有限元仿真模型,得到衔铁轴向位移的电磁力特性曲线。根据得到的电磁力特性曲线以线圈轴向位置为设

计变量建立优化模型,通过优化,得到最优的线圈轴向位置。优化后,电磁力互动柱塞泵的能量转换效率提高了 43%,启动电磁吸力增大了近 3 倍。

参考文献:

- [1] 王新亮,张洪信,赵清海,等. 长行程直流电磁铁电磁力仿真分析与实验研究[J]. 青岛大学学报(工程技术版),2018,33(2):75-79.
- [2] 张洪信,王新亮,张延君,等. 一种电磁力互动柱塞泵:中国, CN205370891U[P]. 2016-07-06.
- [3] OHDACHI Y, KAWASE Y, MURAKAMI Y, et al. Optimum design of dynamic response in automotive solenoid valve[C]// IEEE Transactions on Magnetics, IEEE, 1991:5226-5228.
- [4] 吴萌,周友国,陶刚. AT 换挡回路比例阀电磁铁结构设计[J]. 液压与气动,2016(5):78-82.
- [5] 刘艳明,徐宏,毛红奎. 直流电磁泵电磁铁磁场 ANSYS 数值模拟[J]. 铸造技术,2008,29(11):1525-1529.
- [6] 张齐. 基于 Ansoft 的比例电磁铁电磁力的有限元分析[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版),2009,27(3):306-309.
- [7] 孙虎胆,刘鸿凌. 基于 Ansoft 的电磁铁建模仿真及结构优化设计[J]. 液压气动与密封,2018,38(8):32-34.
- [8] 袁洋,武建文,蒋原,等. 双行程螺管式电磁铁动态仿真分析及实验[J]. 电工技术学报,2018,33(增刊):453-460.
- [9] 左才工,左全璋. 对一种电磁泵计算的探讨[J]. 电气开关,2001,39(3):5-7.
- [10] 左才工,左全璋. 对一种电磁泵计算的探讨(续第3期)[J]. 电气开关,2001,39(3):8-10.
- [11] 徐威,张洪信,舒培,等. 缸间齿轮联动液压发动机柱塞泵运动学研究[J]. 机械传动,2016(5):5-8,29.
- [12] 王东,张洪信,赵清海,等. 基于灵敏度分析的缸间齿轮联动液压发动机曲轴结构优化设计[J]. 机械制造,2017,55(2):16-18,23.
- [13] 党惊知,杨晶,程军. 铝合金电磁泵低压铸造技术[J]. 兵工学报,2003,24(2):286-288.
- [14] 王勇,王杰. 电磁泵定量压铸系统定量控制及电磁泵的结构设计[J]. 机电信息,2011(6):25-26.

收稿日期:2020-05-29

(上接第 12 页)

参考文献:

- [1] BROWN E N, DATTELBAUM D M. The role of crystalline phase on fracture and microstructure evolution of polytetrafluoroethylene (PTFE)[J]. Polymer,2005,46(9):3056-3068.
- [2] WANG K P, HOU D Y, WANG J, et al. Hydrophilic surface coating on hydrophobic PTFE membrane for robust anti-oil-fouling membrane distillation[J]. Applied Surface Science,2018,450:57-65.
- [3] PENG S G, ZHANG L, XIE G X, et al. Friction and wear behavior of PTFE coatings modified with poly(methyl methacrylate)[J]. Composites Part B:Engineering,2019,172:316-322.
- [4] SON S J, HONG S K, LIM G. Emulsion electrospinning of hydrophobic PTFE-PEO composite nanofibrous membranes for simple oil/water separation[J]. Journal of Sensor Science and Technology,2020,29(2):89-92.
- [5] MAZHAR S I, SHAFI H Z, SHAH A, et al. Synthesis of surface

modified hydrophobic PTFE-ZnO electrospun nanofibrous mats for removal of volatile organic compounds (VOCs) from air[J]. Journal of Polymer Research,2020,27(8):1-13.

- [6] ZHU X, FENG S S, ZHAO S F, et al. Perfluorinated superhydrophobic and oleophobic SiO₂@PTFE nanofiber membrane with hierarchical nanostructures for oily fume purification[J]. Journal of Membrane Science,2020,594:117473.
- [7] GAO M L, WU X B, GAO P P, et al. Properties of hydrophobic carbon-PTFE composite coating with high corrosion resistance by facile preparation on pure Ti[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2019,29(11):2321-2330.
- [8] YE X, ZHOU M, JIANG D L, et al. Transition of super-hydrophobic states of droplet on rough surface[J]. Journal of Central South University of Technology,2010,17(3):554-559.
- [9] 赵亚涛. 表面与界面物理力学[M]. 北京: 科学出版社,2012.

收稿日期:2020-12-18