阳极氧化铝膜的表面接枝改性及润湿行为

杨清香，任爽爽，赵倩倩，董梦果，张琰，宋海媚，陈志军

（郑州轻工业学院 材料与化学工程学院 河南省表界面重点实验室，郑州 450002）

摘　要：目的 通过对阳极氧化铝膜（AAO）表面化学接枝甲基丙烯酸甲酯，改变其表面的粗糙度和分子结构，从而实现 AAO 膜表面润湿行为的可控。**方法** 采用二步阳极氧化法制备六方柱形的多孔 AAO 膜，结构高度有序，并对 AAO 膜表面进行硅烷化（KH-570）处理，采用活性聚合的方法在其表面接枝上甲基丙烯酸甲酯。采用原子力显微镜（AFM）、X 射线衍射仪（XRD）和接触角测定仪对 AAO 膜及改性后的 AAO 膜进行了结构表征和润湿行为研究。探讨了阳极氧化的工艺条件及接枝甲基丙烯酸甲酯对 AAO 膜的形貌和润湿性能的影响。**结果** AAO 膜孔径在 100 nm 左右，六边形孔洞分布均匀，并且六边形孔洞垂直于 AAO 膜表面，孔洞与孔洞平行，通过对其表面接枝甲基丙烯酸甲酯，使得 AAO 膜的表面水接触角先增大后减小。**结论** AAO 膜表面的润湿行为，可以通过 AAO 膜表面化学改性和表面粗糙度共同作用而得以调控。

关键词：AAO 膜；二步阳极氧化法；活性聚合；表面接枝；润湿行为；接触角

中图分类号：TG174.451　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001-3660(2017)05-0184-05

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.05.030

Surface Grafting Modification and Wetting Behavior of Anodic Aluminum Oxide Film

YANG Qing-xiang*, *REN Shuang-shuang*, *ZHAO Qian-qian*, *DONG Meng-guo*, *ZHANG Yan*, *SONG Hai-mei*, *CHEN Zhi-jun

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface and Interface Science, School of Chemical Engineering and Material Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT: The work aims to control wetting behavior of anodic aluminum oxide (AAO) film surface by chemical grafting methyl methacrylate on anodic aluminum oxide (AAO) film surface and changing roughness and molecular structure of the surface. Highly nanoporous ordered AAO film was fabricated in a two-step anodization method. The structure of nanoporous AAO film featured in close-packed hexagonal arrangement of approximately hemispherical concaves. Surface of the nanoporous AAO film was further treated with 3-Methacryloxypropyltrimethoxy (KH-570). Then, the AAO film modified with poly(methyl methacrylate) was prepared by grafting methyl methacrylate onto the surface of nanoporous AAO film in the method of living polymerization. Structural characterization and wetting behavior study were performed to AAO film and modified AAO film using atomic force microscope (AFM), X-ray diffractometer (XRD) and contact angle tester. Effects of anodizing process conditions

收稿日期：2016-12-11；修订日期：2017-02-10

Received：2016-12-11；**Revised**：2017-02-10

基金项目：国家自然科学基金（21401170，21271160）

Fund：Supported by National Natural Science Foundation of China(21401170, 21271160)

作者简介：杨清香（1982—），女，博士，讲师，主要研究方向为功能材料。

Biography：YANG Qing-xiang (1982—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: functional Materials.

通讯作者：陈志军（1963—），男，博士，教授，主要研究方向为高分子及复合材料。

Corresponding author：CHEN Zhi-jun (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: polymer and composite materials.

and methyl methacrylate grafting on morphology and wettability of AAO film were investigated. The nanoporous AAO film was amorphous, its pore diameter was about 100 nm, and hexagonal holes were well distributed in parallel and perpendicular to the surface of AAO film. Water contact angle of the AAO film first increased and then decreased by grafting methyl methacrylate. The wetting behavior of AAO film surface can be controlled by chemical modification of AAO film surface and surface roughness together.

KEY WORDS: AAO film; two-step anodization method; living polymerization; surface grafting; wetting behavior; contact angle

阳极氧化铝多孔膜由阻挡层和多孔层组成。多孔层的元胞为紧密堆积排列的六角形，每个元胞中心有一个纳米级的微孔。利用电化学阳极氧化法制备的 AAO 膜具有高的选择性、强的吸附性以及耐摩擦、润湿可控等特点[1—3]，因此可以应用于与光学、磁学、电学、生物医学等领域[4—10]。

润湿性是固体表面的一个重要特征，接触角是衡量润湿性能的重要标准。谢卫东等[11]研究了不同阳极氧化处理方法对铝合金-环氧树脂动态润湿行为的影响，通过化学修饰的方法来构建具有“荷叶效应”和“玫瑰花瓣效应”的仿生表面[9,12—18]，构建的仿生表面可以表现出自修复、自清洁的能力[8]。2009 年，李昂等人[19]制得了具有超疏水特性的多孔氧化铝薄膜，水滴的接触角为 155.6 º。Wang 等[20]证实将含氟的有机酸注入多孔氧化铝膜的孔道中后，多孔氧化铝膜具有自修复的能力。2011 年，刘新杰等人[21]用聚二甲基硅氧烷（PDMS）和偶氮苯（$C_6H_5N=NC_6H_5$）修饰了 AAO 表面，并分别用可见光和紫外光照射，AAO 在这两种光照下表现出不同的粘附能力。

通过化学改性的方法，可以得到润湿性的表面，从而实现液滴行为的可控性。本文通过活性聚合的方法，在 AAO 膜表面接枝甲基丙烯酸甲酯，探讨不同的 PAA 接枝时间对阳极氧化铝膜润湿行为的影响，通过 AFM 观察 AAO 膜表面形貌，并用接触角测定了化学改性后的 AAO 膜表面的润湿行为。

1　实验

1.1　仪器和试剂

铝片（99.99%）购自郑州上街铝厂，对苯二甲酸购自阿拉丁，过氧化苯甲酰（BPO）购自上海精析化工科技有限公司，其他试剂均购自天津科密欧。直流稳压稳流电源为江苏爱克赛电器制造有限公司 WYK-605，原子力显微镜为 Veecco 公司IIIa 型，接触角测定仪为上海中晨公司 JC2000C1-Drop 型。

1.2　铝片的预处理

将工业纯铝片（99.99 %）剪裁成 15 mm×20 mm×0.6 mm 大小的铝样片，将其放在丙酮中超声波清洗 10 min 进行化学除油，再在 1 mol/L 的 NaOH 中浸泡 10 min 刻蚀，然后用蒸馏水清洗干净，并吹干。以碳棒作阴极，铝片作阳极，在磁力搅拌下进行电化学抛光，工艺条件为：20 g/L NaOH 与 30 g/L EDTA（乙二胺四乙酸）混合液为电解液，温度 45 ℃，时间 20 min。抛光后的铝片用蒸馏水清洗干净。电解抛光时间不能过长，防止酸将铝腐蚀而达不到预期的抛光效果。

1.3　铝片的阳极氧化

铝片为阳极，石墨作阴极，电解液为 0.3 mol/L 的草酸，在恒定电压 55 V 下阳极氧化 3 h。经一次阳极氧化后的样品用蒸馏水清洗干净，放入 0.2 mol/L（质量分数为 6%）$H_2Cr_2O_4$ 和 0.4 mol/L（质量分数为 1.8%)H_3PO_4 的混酸中浸泡 6 h，浸泡温度为 60 ℃。一次阳极氧化得到的 AAO 膜有序性差，用磷铬混酸去除其形成的不规则多孔氧化铝层。二次阳极氧化的条件与第一次相同，在蒸馏水洗涤后制成了 AAO 膜。

1.4　阳极氧化铝膜的表面接枝聚合

1.4.1　AAO 膜的硅烷化处理

将 3-MPS 接枝到 AAO 膜上，具体反应过程是，将 AAO 膜浸入含 5%（质量分数，全文同）3-MPS 的甲苯溶液中浸泡 2 h，然后对其进行清洗，以除去未接枝的 3-MPS。具体的清洗步骤为：在甲苯中超声振荡 30 min，然后在体积比为 1:1 的甲苯和甲醇混合溶液中超声 30 min，再在乙醇中超声 30 min，最后，用氮气吹干，并放入真空干燥箱中进行干燥处理。

1.4.2　AAO 膜接枝甲基丙烯酸甲酯

在 100 mL 三口烧瓶中加入 10 mL 甲基丙烯酸甲酯、1 mL 苯乙烯、0.0365 g HTEMPO 和 0.0208 g BPO，将硅烷化后的 AAO 膜放入此溶液中反应，搅拌并通 N_2。先在 90 ℃下反应 2 h，使 HTEMPO 能够接枝到 3-MPS 的末端，之后迅速升温至 130 ℃，开始进行聚合反应。一定时间以后，骤冷使聚合反应停止。将样品在甲苯的溶液中超声波振荡 30 min，除去物理吸附在 AAO 膜表面上的聚甲基丙烯酸甲酯，然后用 N_2 吹干密封保存。接枝甲基丙烯酸甲酯的过程如图 1 所示。

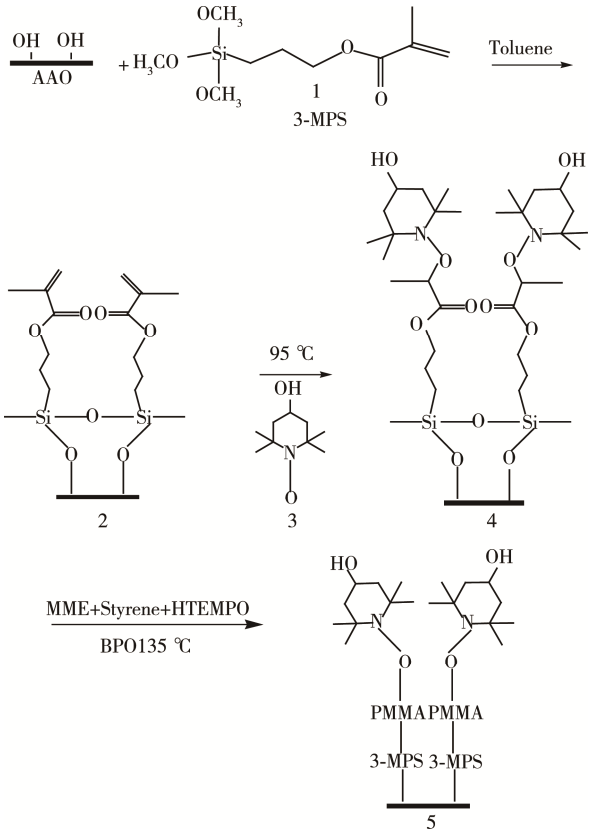


图 1　AAO 接枝甲基丙烯酸甲酯示意图

Fig.1 The scheme of grafting of methyl methacrylate on the surface of AAO film

2　结果与讨论

2.1　阳极氧化铝多孔膜的形貌结构

在草酸电解液中阳极氧化制备的 AAO 膜呈浅黄至黄褐色，半透明，有光泽。图 2 是 AAO 膜的 AFM 图，图 2a 是 AAO 膜表面形貌，扫描尺寸为 3 μm×3 μm，可以看出，制备出的多孔膜孔径大小分布均匀，尺寸约为 100 nm，有序性好。图 2b 是 0.3 μm×0.3 μm 范围内 AAO 膜表面形貌，由图可知，AAO 膜多孔层的膜胞为六角形紧密堆积排列，每个膜胞中心都有一个纳米级的微孔，孔与孔之间平行排列，并垂直于 AAO 膜平面。图 2c 是 AAO 膜表面微孔的立体图，乳状突起和柱形孔洞排列规整，孔深为 56 nm。

图 3 为接枝甲基丙烯酸甲酯 6 h 后的 AAO 膜的形貌。接枝 AAO 膜孔深为 23 nm，接枝前后孔洞深度显著变化，

2.2　AAO 膜的 X 射线衍射分析

AAO 膜孔壁结构呈非晶态，对退火前和退火后的 AAO 膜做了 XRD 分析。图 4a 为退火前的 AAO 膜的 XRD 图，在 2θ 为 27°左右有一弥散宽峰，说明退火前的 AAO 膜以无定形结构存在。图 4b 为 800 ℃下退火后 AAO 膜的 XRD 图，从图中可以看出，在 2θ

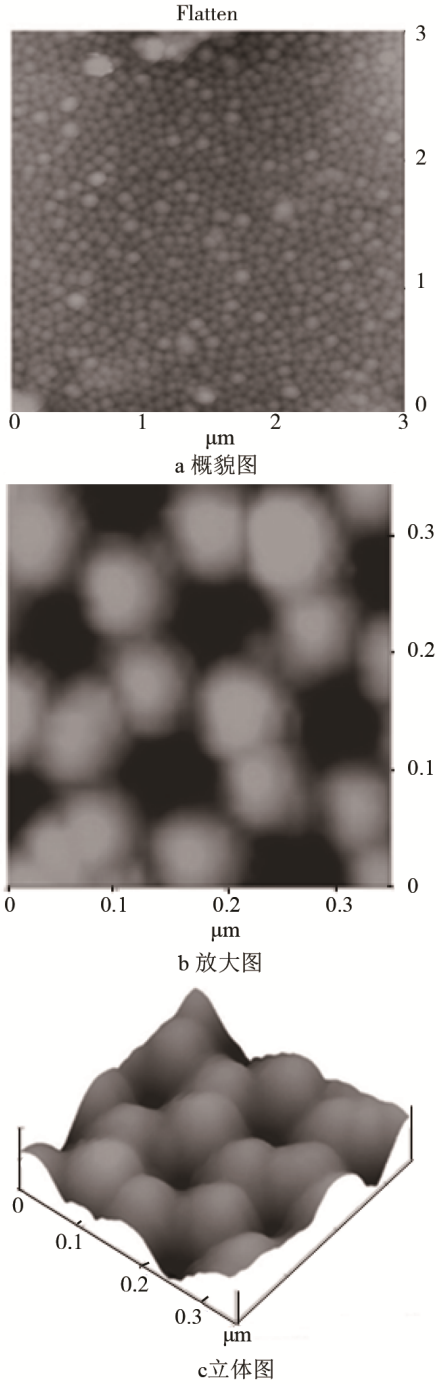


图 2　制备 AAO 膜的 AFM 图

Fig.2 AFM pictures of AAO film: a) General view, b) Enlarged view, c) Graphic model

为 38.4°、44.6°、65.1°、78.4°和 83.1°均出现了较弱的衍射峰，分别对应 AAO 膜的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)面。可见，无定形的 AAO 膜在 800 ℃高温退火后，已部分晶化。

2.3　接触角测定

图 5 为不同接枝时间样品的接触角照片，从图上可以看出，分别接枝甲基丙烯酸甲酯 0、2、4、6 h 的 AAO 膜，随着时间的延长，接触角逐渐增大，表

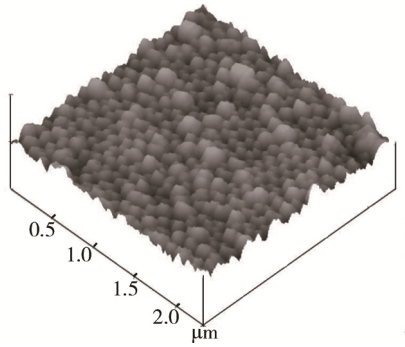


图 3　AAO 膜接枝甲基丙烯酸甲酯后的 AFM 图

Fig.3 AFM pictures of AAO film grafting with methyl methacrylate

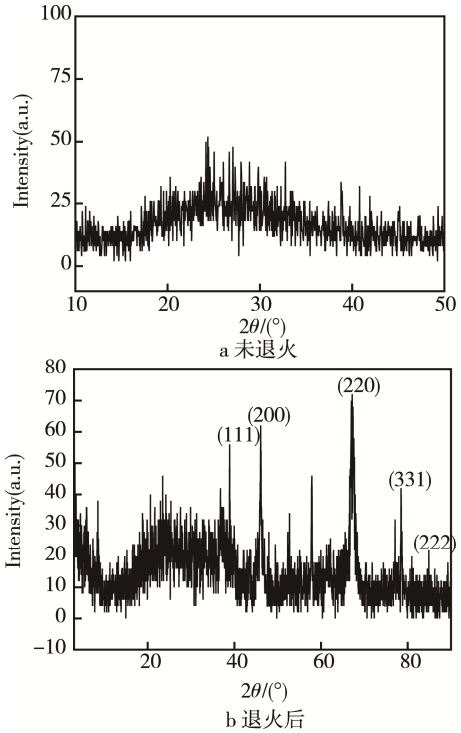


图 4　AAO 膜的 XRD 图

Fig.4 Powder XRD pattern of AAO film: a) before annealing, b) after annealing

面的疏水性增强。

图 6 为不同接枝时间对 AAO 膜接触角的影响，由图可知，接枝时间为 0、2、4、6、8、12 h 的接触角分别为 64°、81°、90°、99°、84°、74°。随着时间的延长，接触角先增大后减小，接枝时间为 6 h 时，接触角最大。出现这种变化的原因可能是，在接枝时间较短的情况下，接触角的变化主要由 AAO 膜表面的化学物质结构变化引起，AAO 膜表面由于 Al—O 键的存在，表现为亲水性，而聚甲基丙烯酸甲酯具有一定的疏水性，随着表面聚甲基丙烯酸甲酯厚度的增加，AAO 膜表面的润湿行为由亲水慢慢向疏水性转变。当接枝时间超过一定时间后，表面的粗糙度成为影响材料表面润湿行为的一个重要因素，但随着聚甲基丙烯酸甲酯厚度的增加，表面粗糙度对接触角的影

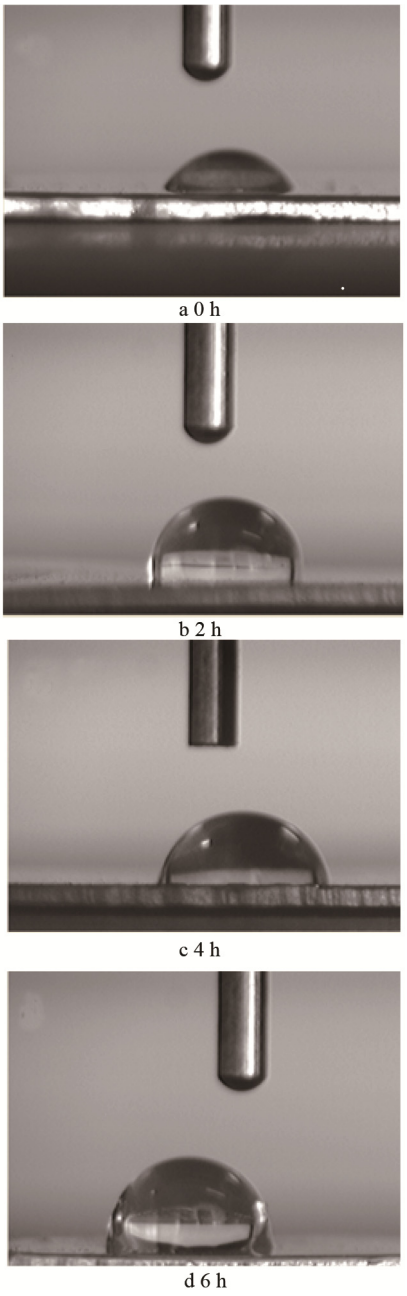


图 5　不同接枝时间下 AAO 膜接触角的光学照片

Fig.5 Photos of AAO film for the contact angle with different grafting time: a) 0 h, b) 2 h, c) 4 h, d) 6 h

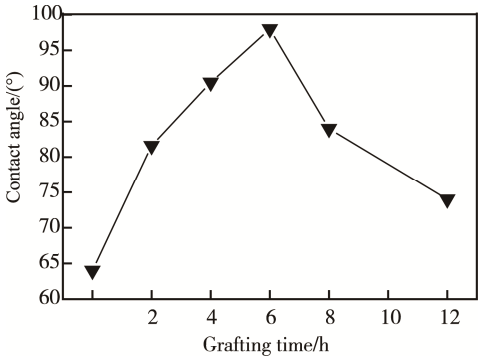


图 6 不同接枝时间对 AAO 膜接触角的影响

Fig.6 Effect of the grafting time on the contact angle of AAO film

响逐渐被弱化，接触角出现了下降的趋势。由此可知，调节 AAO 膜的表面粗糙度和聚甲基丙烯酸的厚度，可以有效调控 AAO 膜表面的润湿行为。

3 结论

通过二次氧化法制备的 AAO 膜为非晶态结构，退火后可以部分晶化。AAO 呈多孔层蜂窝状结构，其典型特征是具有周期性的六角柱状晶胞，每个柱状晶胞内有单个纳米级的微孔，孔与孔之间平行排列，并垂直于 AAO 膜平面，膜孔孔径尺寸约为 100 nm。通过在 AAO 膜表面接枝甲基丙烯酸甲酯能有效改变其表面的润湿性，在接枝时间较短的情况下，接触角的变化主要由 AAO 膜表面化学物质结构的变化引起，随着表面聚甲基丙烯酸甲酯厚度的增加，AAO 膜表面的润湿行为由亲水慢慢向疏水性转变；当接枝时间超过一定时间后，表面的粗糙度成为影响材料表面润湿行为的一个重要因素，但随着聚甲基丙烯酸甲酯厚度的增加，表面粗糙度对接触角的影响逐渐被弱化，接触角出现了下降的趋势。通过 AAO 膜的表面化学改性和粗糙度的差异可以调控其表面的润湿行为。

参考文献：

[1] KUMERIA T, LOSIC D. Controlling Interferometric Properties of Nanoporous Anodic Aluminium Oxide[J]. Nanoscale Res Lett, 2012, 7(1): 1—16.

[2] VLASSIOUK I, KRASNOSLOBODTSEV A, SMIRNOV S, et al. “Direct” Detection and Separation of DNA Using Nanoporous Alumina Filters[J]. Langmuir, 2004, 20(23): 9913—9915.

[3] NOREK M, STEPNIOWSKI W J, POLANSKI M, et al. A Comparative Study on the Hydrogen Absorption of Thin Films at Room Temperature Deposited on Non-porous Glass Substrate and Nano-porous Anodic Aluminum Oxide (AAO) Template[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(18): 11777—11784.

[4] BUIJNSTERS J G, ZHONG R, TSYNTSARU N, et al. Surface Wettability of Macroporous Anodized Aluminum Oxide[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(8): 3224—3233.

[5] DITTRICH P S, TACHIKAWA K, MANZ A. Micro Total Analysis Systems. Latest Advancements and Trends[J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(12): 3887—3908.

[6] PATANKAR N A. On the Modeling of Hydrophobic Contact Angles on Rough Surfaces[J]. Langmuir, 2003, 19(4): 1249—1253.

[7] FANG G, AMIRFAZLI A. Understanding the Edge Effect in Wetting: A Thermodynamic Approach[J]. Langmuir, 2012, 28(25): 9421—9430.

[8] LIU X, LIANG Y, ZHOU F, et al. Extreme Wettability and Tunable Adhesion: Biomimicking Beyond Nature[J]. Soft Matter, 2012, 8(7): 2070—2086.

[9] TIAN D, SONG Y, JIANG L. Patterning of Controllable Surface Wettability for Printing Techniques[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(12): 5184—5209.

[10] SHANAHAN M E. Spreading of Water: Condensation Effects[J]. Langmuir, 2001, 17(26): 8229—8235.

[11] 张南夷, 黄鹏, 曾庆文, 等. 阳极氧化铝合金-环氧树脂动态润湿行为[J]. 功能材料, 2015, 46(8): 8144—8147.
ZHANG Nan-yi, HUANG Peng, ZENG Qing-wen, et al. Effect of Anodizing Process on the Dynamic Wetting Behavior of Aluminum-epoxy[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(8): 8144—8147.

[12] PUUKILAINEN E, RASILAINEN T, SUVANTO M, et al. Superhydrophobic Polyolefin Surfaces: Controlled Micro- and Nanostructures[J]. Langmuir, 2007, 23(13): 7263—7268.

[13] KANG S M, YOU I, CHO W K, et al. One-step Modification of Superhydrophobic Surfaces by a Mussel inspired Polymer Coating[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(49): 9401—9404.

[14] ZHANG L, ZHOU Z, CHENG B, et al. Superhydrophobic Behavior of a Perfluoropolyether Lotus-leaf-like Topography[J]. Langmuir, 2006, 22(20): 8576—8580.

[15] LEE W, PARK B G, KIM D H, et al. Nanostructure-dependent Water-droplet Adhesiveness Change in Superhydrophobic Anodic Aluminum Oxide Surfaces: from Highly Adhesive to Self-cleanable[J]. Langmuir, 2009, 26(3): 1412—1415.

[16] YOU I, YUN N, LEE H. Surface-tension-confined Microfluidics and Their Applications[J]. Chem Phys Chem, 2013, 14(3): 471—481.

[17] GANESH V A, RAUT H K, NAIR A S, et al. A Review on Self-cleaning Coatings[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(41): 16304—16322.

[18] ENG X, JIANG L. Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces[J]. Advanced Materials, 2006, 18(23): 3063—3078.

[19] 李昂, 秦力, 汪家道, 等. 多孔阳极氧化铝表面的润湿性能[J]. 润滑与密封, 2009, 34(8): 20—24.
LI Ang, QIN Li, WANG Jia-dao, et al. Wettability of Porouse Anodic Alumina Surface[J]. Lubrication Engineering, 2009, 34(8): 20—24.

[20] WANG X, LIU X, ZHOU F, et al. Self-healing Superamphiphobicity[J]. Chemical Communications, 2011, 47(8): 2324—2326.

[21] LIU X, CAI M, LIANG Y, et al. Photo-regulated Stick-slip Switch of Water Droplet Mobility[J]. Soft Matter, 2011, 7(7): 3331—3336.