

臺灣二〇〇七年國際科學展覽會

科 別：物理學

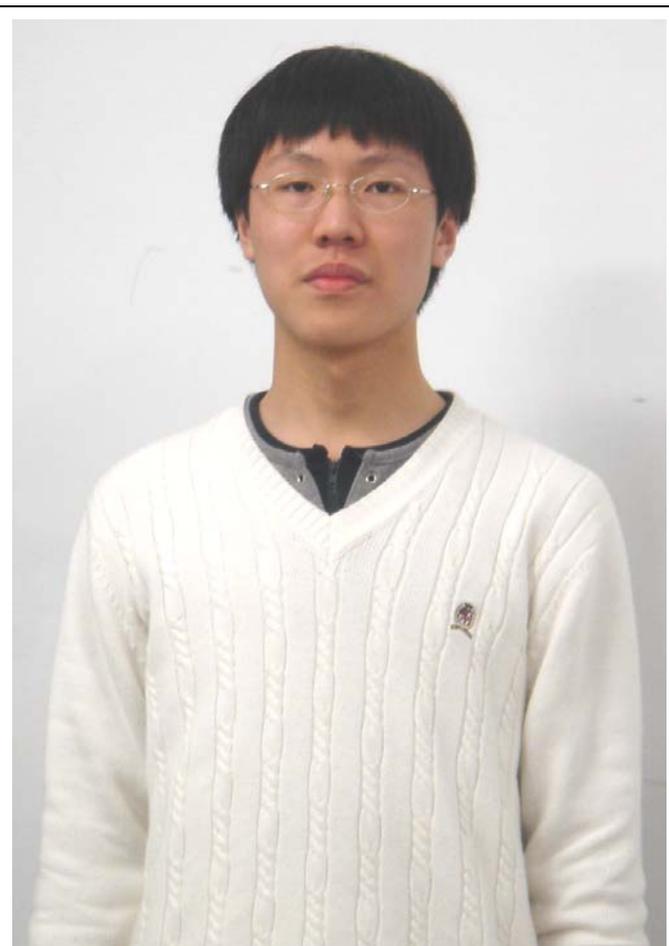
作 品 名 稱：表面粗糙結構對疏水性影響之應用與研究

學校 / 作者：臺中縣私立華盛頓高級中學 林瑋隆
國立台中高級工業職業學校 李頂立

作者簡介及照片



林瑋隆¹



李頂立²

林瑋隆¹

我是林瑋隆，從小就對自然科學深感興趣，常常去科博館了解一些自然現象，喜歡看牛頓、科學人等書，並經常保持一顆好奇、求知的心。讀國中時有參加過2次科展的經驗，縣賽獲得第二名後，代表台中縣參加全國科展。這次的參展，讓我感到十分興奮，希望能夠精益求精更上層樓。其實，科學研究有時候蠻寂寞的，要自己查資料、實驗、紀錄、分析探討，但我還是覺得很有趣，並用大膽假設，小心求證的精神，完成每一項實驗，從中提升分析、思考、組織等能力。這種破解難題的快感，是沒接觸過的人不能體會的。

李頂立²

大家好，我是李頂立自從國小開始就對自然科學產生濃厚的興趣，只要一有時間就會去參加科學營並了解一些自然科學的變化還可以當場親自的去做實驗。我喜歡看的書有國家地理雜誌、科學人、牛頓百科...等等。我非常喜歡去做些科學的實驗，因為在實驗的過程中會產生不同的問題與未知數、尋找解決問題的方法、到親自完成實驗，這些過程常常令我感到有新鮮感。我在國三的時候曾參加台中縣科展獲得第二名，現在高一和原來之同學來參加本次全國科展，希望能在學習過程中累積研究經驗，研究成果能有好成績。

Lin, Wei-Lung ¹

I am Lin, Wei-Lung. (林瑋隆) . I have been interested in science since I was very young. I often go to National Science Museum for the understanding of the natural phenomena. I enjoy reading Newton, Scientific American, etc. I am curious about everything new, desiring to get new information. Participating science competition at the age of 14 and represented the competitor of the Taichung Country to National Science Fair is unforgettable experience. Sometimes during the experiment, I individually accomplish all the work so I feel lonely. Science is still my favorite. After making assumptions, analyzing, recording, concluding and get the experimental results, I am always satisfied with what I have done. Hope not only to keep up good work but also do my best to become a person that I want to be.

Lee, Danny ²

I just want to introduce myself name is Lee, Danny. (李頂立) . I have been interested in science since I was studying in elementary school. Though I didn't always get good grades on science tests, science is still my favorite subject. I feel excited when I get into the laboratory. I also like to surf the Net to get onto the websites of many universities to get available information from literature and journalism. Due to the surfing, I recognize some of the research approaches, the procedure of a science experiment, formality of writing paper, and the methodology and logicity of analysis. I am lucky enough to have much help from teachers, professors, parents as well. I participated in the Taichung County science competition at the age of 13, and then the 45th National Science Competition when I was 14. I hope to keep up my work on studying to achieve my goal and fulfill my dream to be a person that I really want to be.

研究報告內頁

表面粗糙結構對疏水性影響之應用與研究

Studies on Influence of Surface Roughness on

Superhydrophobic Surfaces

壹、中英文作品摘要：

一、中文摘要

本研究從大自然中之「蓮花效應」引發學習興趣與研究動機，在蒐集相關資訊與文獻後，發現疏水功能不只是防水，還關係著日常生活品質之許多材料特性，包括防水、撥水、防潮、防銹、防蝕、抗菌防污、自清潔...等。而影響固體表面疏水性之兩大特性，包括物理之表面粗糙度與化學之超低表面能，本研究針對物理之表面粗糙度與疏水性之關係做探討，以相同之化學特性來比較不同號數之工業用砂紙之疏水行為，並就廣泛被引用之兩種模擬表面粗糙度與疏水性關係之模式：Wenzel and Cassie model，比較現有文獻對兩種模式之特性，選擇 Cassie model 來進一步實驗驗證，以量測之平均接觸角 Θ 推算 Cassie model 之表面粗糙係數 Φ 值，並簡化不同砂紙顆粒模型為相同粒徑之球狀，以簡化之方程式來求得水珠與砂紙顆粒之實際接觸面積與球心夾角 θ ，以提供高中學校能在經費與設備之限制下，仍能有效應用與印證 Cassie model，獲得砂紙顆粒直徑與球心夾角 θ 自然對數值之關係。並就疏水性之生活應用，建立接觸角與 Φ 之關係曲線，驗證實驗之方程式，與延續過去之科展成果，以實驗成果提出可行性應用之建議。

二、英文摘要 (Abstract)

The interest and motivation of the present work was introduced from “lotus effect” in nature. After we collected related literature and information, we found that the function of the so-called “superhydrophobicity” behaves not only water repellency, but also a variety of real-life applications, including anti-fog, anti-corrosion, anti-bacteria, anti-fouling, self-cleaning, and so on. Previous

studies have pointed out that two criteria affecting the performance of hydrophobic surfaces are physical (roughness) and chemistry (surface tension) properties. This study focused on influence of physically surface roughness on hydrophobicity. Based on an identical surface chemistry, we employed different types of industrial sandpapers to mimic the lotus leaf, and investigated the relationship between roughness and hydrophobicity by using two famous models: Wenzel and Cassie models. Comparing with their basic assumptions to our study, we applied Cassie model to confirm our experimental results, in where one Cassie parameter (Φ) was proposed to simplify the Cassie equation. This superhydrophobic behavior can be well predicted by the Cassie model. This study continues previous achievement and offers some practical utilization according to our experimental results.

貳、內文（表面粗糙結構對疏水性影響之應用與研究）

一、前言

在大自然中，許多植物葉面表現出令人感興趣之疏水能力與現象，如蓮葉表面水珠之疏水行為，許多文獻已證實其表面覆蓋著一層臘質之披覆物 [1-2]，正是眾多文獻研究疏水課題時，經常仿效之「蓮花效應」(Lotus Effect) [3-4]。固體表面之疏水性能在日常生活中是很重要的現象，特別是超疏水表面深深影響著人類生活品質與便利。許多不同之塗層因其廣泛應用而備受關注與投入研發，諸如汽車擋風玻璃之撥水塗層 [5]、提高駕駛安全視線之汽車後視鏡親水塗層 [6]，建築材料外牆、廚房與浴廁之疏水建材塗層，化妝鏡除霧之親水塗層、具超疏水與超疏油 (super water- and oil-repellent) 性能之表面材料逐漸被研發應用於自清潔功能 (self-cleaning character) 用途 [7]。

二、研究動機與研究目的

本研究之動機乃在於透過文獻回顧法與實驗計畫法，探尋影響表面粗糙結構與疏水行為之物理機制，進而參考現有疏水模式之概念與要旨，透過簡化過程，建立一種較簡易而不用高新儀器之新方程式代替現有疏水模式，進行實驗探討與驗證，以供學校教學觀摩與實際生活應用之參考。

本研究之目的有三：

- (一) 研究表面粗糙結構與疏水行為之關係。
- (二) 研究疏水行為之物理機理，建立一種較簡易之疏水模式，以供高級中學教學觀摩之參考。
- (三) 探討疏水特性之應用可行性，以供實際生活應用。

三、相關文獻回顧與疏水理論探討

(一) 相關名詞

在本研究主題中，有關疏水行為之相關名詞，包括疏水性之定義、衡量疏水性之指標「濕潤」、量測評估疏水性之量化單位「接觸角」、影響固體表面水珠接觸角之物理特性「表面粗糙度」與化學特性「超低表面能」及形成疏水介面之添加劑「界面活性劑」等，分述如下：

1、濕潤 (Wetting)

濕潤乃於固體表面，以一種流體（通常是液體）取代另一種不相容之流體（如氣體）之

過程。通常濕潤作用必涉及三相（固、氣、液），其中兩相是流體（氣、液）。一般所謂濕潤現象為固體表面上之氣體被液體取代之過程。濕潤作用關係著人類生存發展應用，是許多生產過程之基礎。如表面塗佈、機械潤滑、注水採油、洗滌、印染、焊接...等等，皆與濕潤作用關係密切。固體表面之原子或分子因其原子價力或分子間力沒有飽和，故比內部之原子或分子具有更大的能（Energy），即表面張力，所以固體表面具有吸附氣體或液體之能力。液體與固體表面接觸時，固體先將其表面所吸附之氣體趕走，再吸附液體，此現象叫濕潤（Wetting）[8]。

2、疏水性

固體表面之疏水（濕潤）性能評估，常用疏水性衡量，是抗濕潤能力之指標 [9-10]。疏水性代表著材料具備防污、自潔、防水、防蝕或阻水之能力，他關係著物體使用之生命週期。液體對固體表面之濕潤作用程度或固體表面疏水性以測量接觸角（Contact Angle）大小來判定。接觸角愈小濕潤性愈好，疏水性愈低，如水對玻璃之濕潤性好，其接觸角僅 0~5 度，而對石臘之濕潤性很低，疏水性佳，其接觸角較大，達 108 度。

3、接觸角（Contact Angle）[9]

液體對固體表面濕潤形成之狀況，由三相交接處之液-固接觸面邊緣劃一切線，此切線與固體表面所成之角，稱之接觸角，如圖 3.1 接觸角示意圖。接觸角越大表示固體表面對該液體之濕潤性越低，固體表面越容易乾淨，一般液體以水為例，接觸角越大則濕潤性越低表示疏水性越佳。如石臘、苯濕潤性低，接觸角較大，金、銀、玻璃濕潤性佳，接觸角較小，一般應用，疏水性材料接觸角須大於 90 度，如石臘接觸角為 108°，親水性材料接觸角則須小於 90 度，如防污玻璃、防霧鏡面接觸角為 0~5°。

4、表面張力

表面張力（surface tension）[10]乃界面化學上所稱液體表面傾向於收縮之力量，若是與其接觸之固體表面張力（即相對於液體之張力）很小時，液體型態將呈現趨近於球形，如常見之水銀珠及荷葉上之水珠。一般之表面張力通常指垂直通過液體表面（切線方向）上任一單位長度與液面相切之收縮力。因此，日常生活常應用低表面張力之化學與熱力學原理來達到各種使用功能目的，如疏水性乃製備小於水珠表面張力每米 72（微牛頓/米, $\mu\text{Nt}/\text{m}$ ）之材料表面塗層。

5、表面粗糙度

表面粗糙度乃影響固體疏水性之關鍵因子，乃同一物質之表面粗糙形狀相對於其完全平整表面之比值 [11]。一般文獻證實，在微米、次微米與奈米尺度範圍內，表面粗糙度直接左右固體之疏水性能。在材料研發上，隨著檢測儀器之進步與製造生產設備之精密化，使吾人可藉由表面粗糙度之增加與建構，獲得更高附加價值之產品疏水性能。

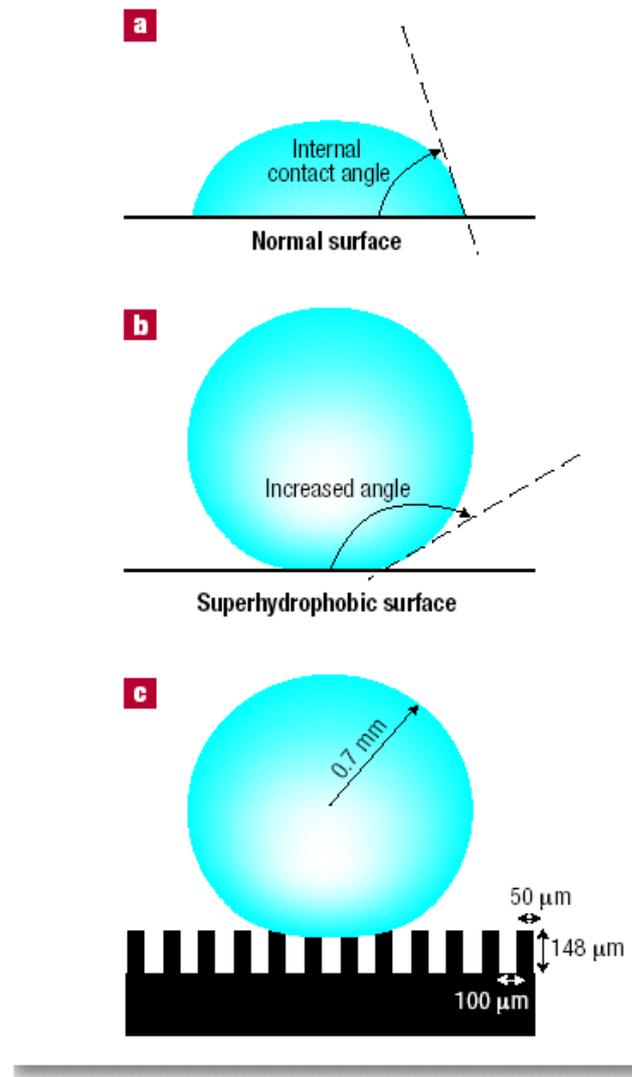


圖 3.1 接觸角示意圖（資料來源：引用自參考文獻 [9]）

（二）疏水（hydrophobic water repellent）理論基本原理

控制疏水性能之決定因素，包括物理與化學特性，其中物理特性乃固體表面微米、次微米與奈米尺度之粗糙度與適當孔隙分佈，化學特性乃塗佈塗層之超低表面能。眾多文獻證實超疏水與超疏油必須建立於超低表面能之製備 [12]。而獲得超低表面能之最佳方法乃塗佈含

氟化物塗層，尤其是 $-CF_3$ 群 (fluoromethyl ($-CF_3$) groups) 效果最佳，文獻指出含氟化物塗層之表面能由小而大依序為： $-CF_3 < -CF_2 < -CH_3 < -CH_2$ [13]。

然而，過去對有關疏水表面結構之製備與特性描述之文獻不多，於固體表面物理結構特徵對疏水性影響之研究，有兩個著名之推導模式，那就是 Wenzel and Cassie model。兩者都是固體表面粗糙結構於疏水作用之重要理論基礎。許多文獻曾經發表有關超疏水表面製備之研究調查論文，包括 Onda et al. [14] 等人，一再論述與證明在低表面能之固體表面，其疏水接觸角隨著固體表面粗糙度 (surface roughness) 與多孔性構造孔隙度 (porosity) 之增加而增加。固體表面之避免濕潤作用，即疏水能力乃來自於固體表面粗糙度之助益 [15-17]，就如荷葉表面之臘質結構乃微米、次微米與奈米尺度之粗糙結構，這是為何平坦石臘 (低表面能) 表面接觸角約 108 度，而荷葉表面之粗糙臘質結構 (低表面能 + 粗糙結構) 其表面接觸角超過 160 度之原因，無論自然植物葉面或科技文獻均證實固體表面之粗糙結構對於疏水性扮演著極重要之因素。然而，眾多引用 Wenzel and Cassie 疏水模式之文獻，僅有極少之文獻提及固體表面粗糙度與疏水性間關係之研究，尤其是表面粗糙度與材料表面孔隙度對疏水性影響之文獻更為少見，多著重於產品製程之研發與應用極少對疏水模式作進一步之模擬、推導與研究。

從目前疏水之文獻與研究顯示，影響固體表面濕潤張力和接觸角大小之原理有二：其一，化學方法，超低表面能 (super low surface energy) 之原理，乃在化學特性上尋求低表面能粘著劑及添加物，最普遍的低表面能添加物即氟化物系列 [10]，如圖 3.2 與圖 3.3 所示，可在特定表面上建造具疏水特性之表面。其二，物理方法，建構適當尺度內之表面粗糙度 (surface roughness)，即應用物理之特性，建構次微米或奈米尺度表面粗糙結構以增加表面粗糙度 [15-17]。茲分述如下：

1、化學方法，固體表面特性之表面能 (表面張力)

表面特性乃決定材料在應用上能否成功之關鍵，而材料之表面張力大小，則是決定材料表面特性的最重要因素之一。藉由液滴在固體表面上接觸角之量測 [8]，可估計材料之表面張力與其親、疏水性。

2、物理方法，固體表面特性之粗糙表面構造

在超微粒子文獻 [9]，水滴的半徑約等於 700 μm ，若物體表面具有次微米或奈米尺度之粗糙表面構造，則水滴與物體表面之接觸面即形成固-氣-液三態之介面，使水滴和物體表面之間存在空氣介面，而可藉此粗糙表面構造產生疏水現象。

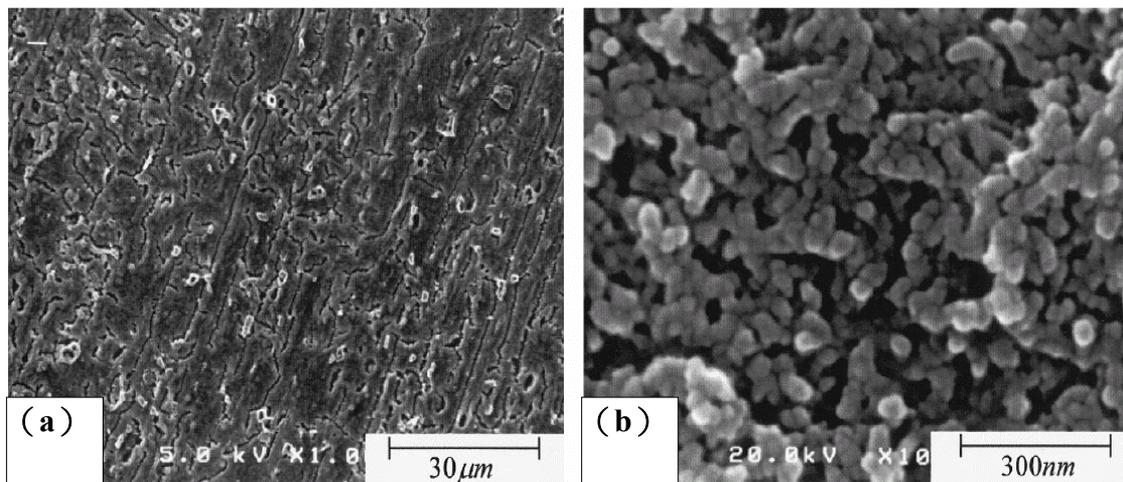


圖 3.2 以掃瞄電子顯微鏡拍攝之不同倍數之陽極處理氧化鋁表面。

(a) 為低倍數之照片

(b) 為高倍數之照片。

(資料來源：引用自參考文獻 [10])

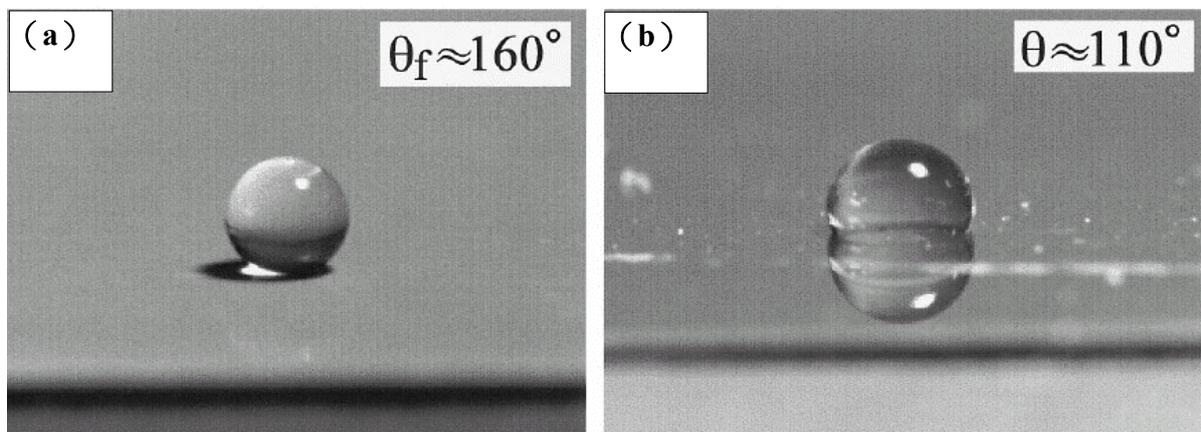


圖 3.3 水滴在鋁板表面塗佈低表面能含氟樹脂與否，具有不同水滴之接觸角。

(a)照片為水滴在鋁板塗佈含氟樹脂之超疏水表面接觸角約 160 度。

(b)照片為水滴在一般鋁板表面接觸角約 110 度。

(資料來源：引用自參考文獻 [10])

(三) 疏水特性之模式 (modeling) 理論回顧

目前疏水模式之基礎理論是 Young model，而在表面粗糙度與疏水性模擬方面，主要有 Wenzel model 與 Cassie model，茲分述如後：

1. Young model

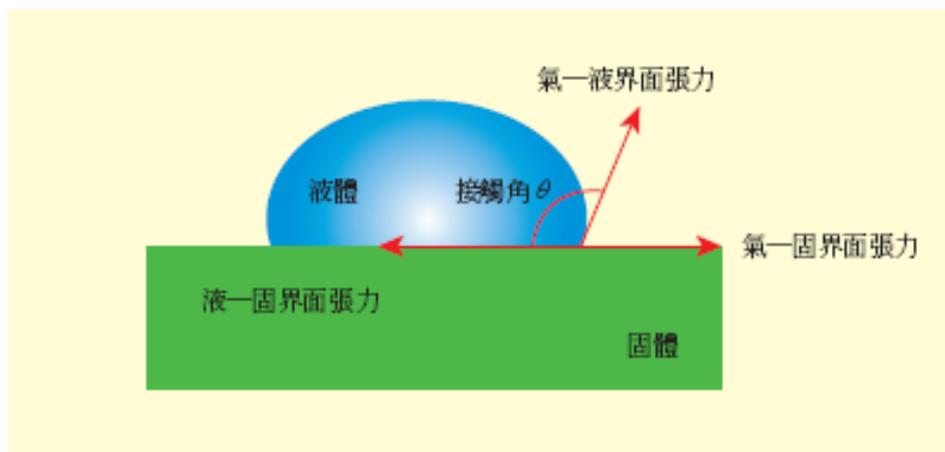
探討材料疏水性理論背景，公認最早提出且至今乃被廣泛引用於各相關刊物上，就是 Young 在兩百多年前提出之 Young model [11, 14]，即當水滴（或液體）滴在固體表面，會產生濕潤作用，固-液界面取代氣-固界面，產生固-液界面與氣-固界面之界面張力之差，稱之「濕潤張力」，不同之濕潤張力產生不同之水滴（或液體）形狀，氣-固界面之界面張力越大，水滴（或液體）越接近球體狀，固體表面濕潤程度越低，反之，氣-固界面之界面張力越小，水滴（或液體）越接近水平狀，固體表面濕潤程度越高。

當水滴（或液體）滴在固體表面，固體表面和液滴切線之夾角稱之接觸角 Θ ，濕潤張力和接觸角 Θ 之關係，可用 Young 方程式 3.1 [11, 14] 表示，如圖 3.4。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos\Theta \quad ; \quad \gamma_{SV} - \gamma_{LS} = \gamma_{LV} \cos\Theta \dots\dots (3.1)$$

其中， γ_{ij} 表示表面張力（即單位表面積之能）之接觸面代號 ij。

S、L 及 V 分別是固態 (solid)、液態 (liquid)、氣態 (vapor) 之英文字首。即氣-固-液界面張力（表面能）之關係，氣-固 (γ_{SV}) 與固-液 (γ_{LS}) 界面張力之差等於氣-液 (γ_{LV}) 界面張力乘以接觸角之餘弦函數 ($\cos\Theta$)。由此可知，疏水性和接觸角成正比，接觸角越大越疏水，和氣-固表面能成反比，氣-固表面能越小越疏水，接觸角 Θ 是疏水之量測指標。



氣-固-液界面張力之關係，可以用楊格方程式表示：氣-固界面張力=液-固界面張力+氣-液界面張力 $\times \cos\theta$

圖 3.4 楊格方程式示意圖

2、Wenzel model

Wenzel's model 乃適用於模擬均質（孔隙整齊排列、均勻分佈）之固體表面之疏水特性，其潤濕作用乃液體完全吸附附著於固體表面

，亦即，液體完全覆蓋、濕潤、附著與接觸於固體表面 [11]，如圖 3.5。

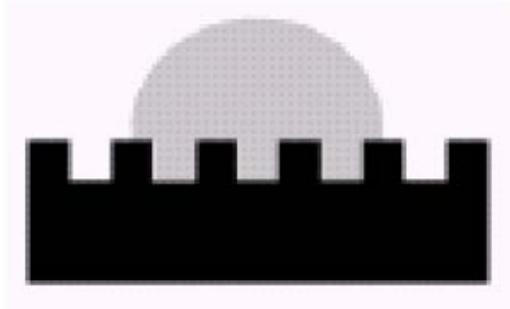


圖 3.5 Wenzel's model 模式

在 Wenzel model 中，固體表面塗佈疏水塗層後之某疏水性表面*，可由已知該固體平坦表面疏水性接觸角 Θ 及量測其表面粗糙係數 R 值

，推算估計塗佈某固體表面疏水塗層後之接觸角 Θ^* ，如方程式 3.2。

$$\cos \Theta^* = R \cos \Theta \dots \dots \dots (3.2)$$

其中，

γ_{SV} 、 γ_{LS} 、 γ_{LV} ：分別代表三相界面，固-氣、液-固、液-氣界面之表面張力，其平衡狀態來自三相界面表面張力之平衡。

R：為粗糙表面形成空隙大小與分佈(PSD)之實際表面積與原有固體表面平坦表面積之比值。

R 與表面粗糙度成正比，越大越疏水，R 恆大於 1，同理， Θ^* 恆大於 Θ 。

Θ ：原有固體平坦表面（未塗佈疏水塗層）之接觸角。

Θ^* ：為某固體表面塗佈疏水塗層後之均質粗糙表面之接觸角。

當已知某固體平坦表面疏水性接觸角 Θ 及 R，則可得接觸角 Θ^* 。三相界面，固-氣、液-固、液-氣界面之表面張力，其平衡狀態來自三相界面表面張力之平衡。亦即，某液體（或流體）附著或吸附在某物體（固體）表面時，液-固界面之表面張力 γ_{LS} 會在 Θ 方向時，讓三相界面表面張力達成平衡，此時之 Θ 即稱平衡接觸角。如方程式 3.1。

在實際應用上，若欲製備某種用途目的或功能產品之疏水表面，其需求（目標）接觸角

Θ^* ，則可從改變三相界面平衡之表面張力，著手，如方程式 3.1。其有效方法則是包括物理特性改質（物性）與化學特性改質（化性），而化學特性改質已經許多文獻證實其可行性，本研究著重於物理特性改質之探討，如方程式 3.2。在相同條件下，同一均質孔隙分佈固體表面之 $\cos \Theta$ 是固定值，（乃某試樣基材在完全平坦狀態下之水珠接觸角 Θ ），則 $\cos \Theta^*$ 與 $\cos \Theta$ 之比值應成正比之線性關係，其斜率（Slope）為 R。

3、Cassie model

Cassie model 乃適用於異質複合之固體表面之疏水特性，其表面粗糙孔隙之深度較大，致其潤濕作用時液體並未完全吸附、附著於固體表面，而是懸浮坐立於固體表面及其粗糙度形成之空氣層之上，液體只有部分與固體接觸，其粗糙度形成之空氣層提供液體懸浮而不與固體濕潤之機制 [11]，如圖 3.6。在特定的表面上建造奈米尺寸幾何形狀互補的結構。由於在奈米尺寸凹凸的表面可使吸附氣體原子穩定存在，在材料表面上形成一層穩定的氣體薄膜，使水珠無法與材料的表面直接接觸，而在材料的表面呈現出超疏水特性。

Cassie 發表之疏水模式，乃某固體表面塗佈疏水塗層後之某疏水性表面*，可由已知某 Θ_1 為固體表面疏水性接觸角 Θ_1 及量測之表面粗糙係數 Φ 值，推算估計某固體表面塗佈疏水塗層後之接觸角 Θ^* ，如方程式 3.4。

$$\text{Cassie 方程式 } \cos \Theta^* = f_1 \cos \Theta_1 + f_2 \cos \Theta_2 \dots \dots \dots (3.3)$$

其中， Θ_1 ：為水珠與固體表面接觸部分之接觸角。

Θ_2 ：為水珠不與固體表面接觸面積（空氣層）部分之接觸角。

Θ^* ：為某固體表面塗佈疏水塗層後之疏水接觸角。

f_1 ：為水珠與固體表面實際接觸面積佔全部接觸界面之比例。

f_2 ：為水珠不與固體表面接觸面積（空氣層）佔全部接觸界面之比例。

其中 $f_1 + f_2 = 1$ 時， $\cos \Theta_1 = 1$ ，則 $\cos \Theta_2 = -1$ ，代入方程式 3.3，可得方程式 3.4。

$$\cos \Theta^* = f_1 \cos \Theta_1 + 1 = -1 + \Phi (\cos \Theta_1 + 1) \dots \dots \dots (3.4)$$

其中， $\cos \Theta_1$ 為該固體平坦表面接觸角，同 Wenzel's model 之 $\cos \Theta$ 。

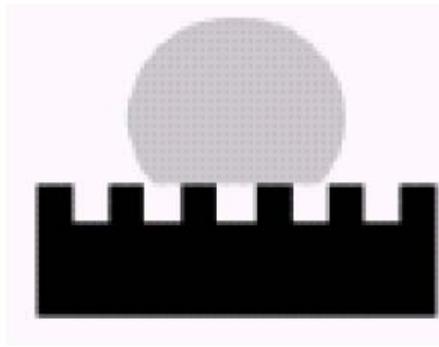


圖 3.6 Cassie model 模式

綜合以上之文獻回顧，我們發現實際之水珠在疏水表面之固體上，其液固介面之間尚存在著空氣層，如荷葉表面之粗糙結構，Wenzel model 之水珠完全濕潤固體表面之模式顯然較不符合實際情況；Cassie model 則因討論空氣層之存在現象較能滿足實際情況，所以，本研究在探討、研究疏水行為時，選用較符合實際情況之 Cassie model 來參考進行。

(四) 接觸角量測技術與步驟

本研究之量測，以固著液滴法和影像數位技術結合，以套裝軟體精確測量接觸角影像之數位化數據，如圖 3.7 以微量滴管滴下水滴。量測步驟如下：

- 1、以微量滴管滴下水滴（去離子水）於試樣表面上，為降低量測誤差每一試樣分別於試樣中央、右上、右下、左上、左下等五個位置，如圖 3.8 微量滴管滴下水滴於試樣表面上五個位置，分別水滴求取平均值。
- 2、攝影：以高畫素高倍率數位相機拍攝紀錄並整理數據。
- 3、量測條件：水滴大小為直徑 1mm。
- 4、計算接觸角：以套裝軟體量取接觸角，分別紀錄。

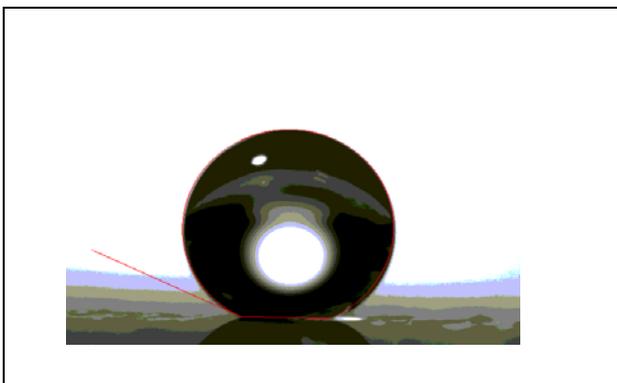


圖 3.7 以微量滴管滴下水滴



圖 3.8 亞甲基藍液在水泥板上之五個測試位置

四、研究設備、實驗流程與實驗計畫

(一) 研究設備

1、實驗基材：

本研究所使用之基材為工業用市售砂紙，號數越小則越粗，依序為：AA-40、AA-60、AA-80、AA-100、AA-120、AA-150，砂紙的規格是以磨料的粒度來表示，磨料的大小叫粒度，是以篩網目號數表示，如 100 號粒度，則在 25.4mm 長的線上 100 個網目，而恰能通過此網目的粒子，即是 100 號粒度。同理，能通過 25.4mm 長 40 個網目的粒子，即是 40 號粒度。所以換算號數與粒度為顆粒直徑如下表 4.1。

表 4.1 各種號數砂紙之粒度，顆粒直徑與單位面積顆粒數

號數	粒度，顆粒直徑 (μm)	單位面積顆粒數/ (25.4 mm \times 25.4mm)
AA-40	635	1600
AA-60	423	3600
AA-80	318	6400
AA-100	254	10000
AA-120	212	14400
AA-150	169	22500

2、儀器設備

本實驗所使用之基材、設備、材料與其他相關物品條列如表 4.2，包括各種基材（工業用砂紙、水泥板、布料、木板、玻璃）、杜邦黏著劑、電子天平、超音波震盪機、針筒、紅墨水、亞甲藍液、蒸餾水、墨罐、彈珠、滴管、量杯、實驗手套、筆記型電腦、數位相機、繪圖軟體...等。

表 4.2 本實驗所使用之器材設備表

項次	器材設備名稱	說明	備註
1	基材	<ul style="list-style-type: none"> ● 工業用砂紙 (40 #~150 #) ● 水泥板 ● 布料 ● 玻璃 ● 木板 	市售
2	添加劑	杜邦黏著劑 (Dupont Zonyl 8740)	元智大學提供
3	電子天秤	精確度至 0.1 mg	學校設備
4	超音波震盪機		學校設備
5	針筒	代替微量滴管，低各種水珠用	學校設備
6	紅墨水、亞甲藍液、蒸餾水	測量水珠用	學校設備
7	墨罐、彈珠	混合含氟化物之水溶液	學校設備
8	墨罐	含浸用	學校設備
9	滴管、量杯		學校設備
10	實驗手套		學校設備
11	儀器設備機	筆記型電腦 數位相機	自備
12	繪圖軟體	<ul style="list-style-type: none"> ● Visio Standard Program ● Photo Impact 8.0 ● Microsoft Excel ● Microsoft Word 	自備

(二) 實驗流程

本研究之實驗流程如圖 4.1 所示。選用市售工業用砂紙 40#、60#、80#、100#、120#、150#，將砂紙裁成 5cm × 5cm 規格作為備用基材，用量筒量取去離子水與用電子天平量取杜邦含氟化合物，倒入墨罐中

，加入鋼珠後蓋緊，以超音波震盪混合 30 分鐘，完成含氟化物之低表面能塗層溶液，逐次將砂紙基材放入墨罐中含浸 15 秒後，取出陰乾以針筒注入直徑約 1mm 之水珠(為有助於觀察，在去離子水中添加微量甲基藍液或紅墨水)，每一樣本取五點水珠逐一以高倍數數位相機拍照紀錄，以套裝軟體量測接觸角。

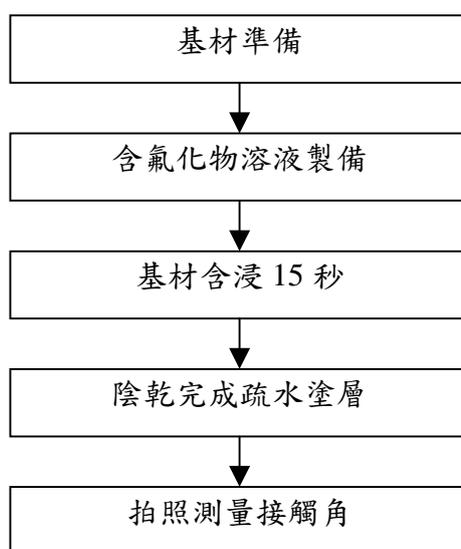


圖 4.1 實驗流程

表 4.3 接觸角量測結果

砂紙編號	量測接觸角					平均 (Θ^*)	標準差 (S)
AA-40	137	137	140	140	138	138.4	±1.1
AA-60	143	143	144	143	145	143.7	±1.0
AA-80	147	149	148	148	147	147.9	±1.2
AA-100	151	152	151	151	150	150.9	±1.4
AA-120	153	152	153	151	153	152.4	±1.1
AA-150	157	156	155	155	156	155.8	±1.2

(三) 實驗結果

本研究以不同號數之砂紙為基材，塗佈相同之含氟化合物，製備樣本，分別量測接觸角，得每一樣本之平均接觸角與標準差，如表 4.3，並可得圖 4.2 之各樣本之平均量測接觸角 Θ 與圖 4.3 之各樣本之平均量測接觸角 Θ 與砂紙顆粒粒徑關係圖。

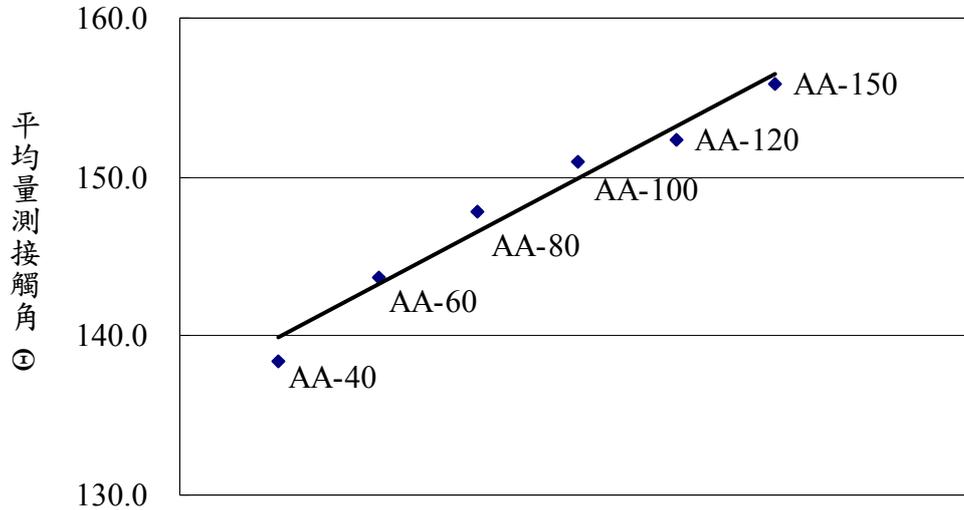


圖 4.2 各樣本之平均量測接觸角 Θ

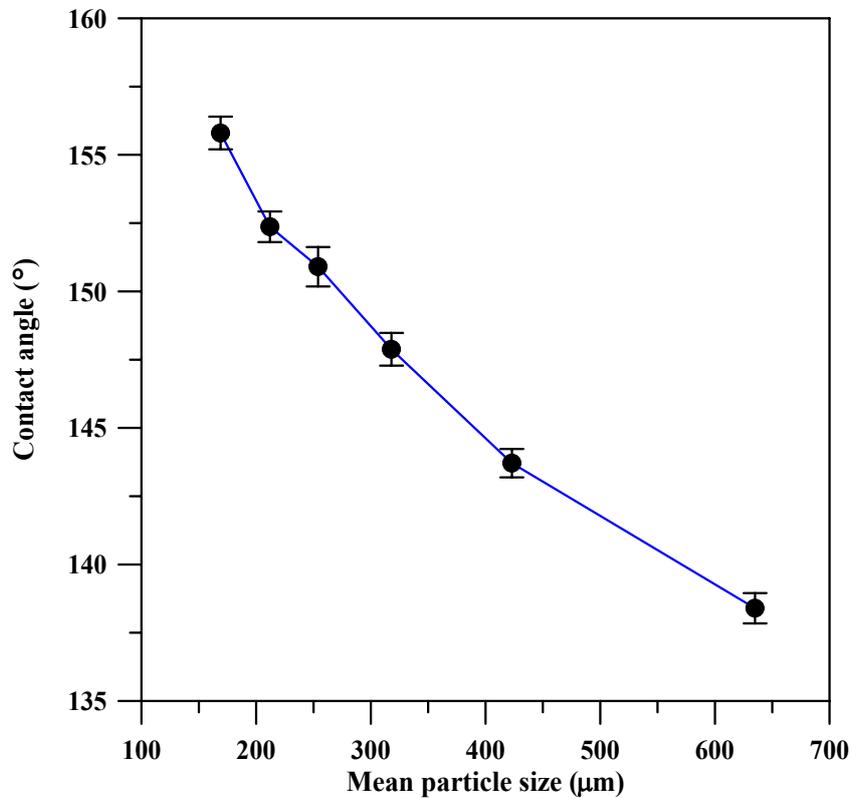


圖 4.3 各樣本之平均量測接觸角 Θ 與砂紙顆粒粒徑關係圖

五、結果與討論

(一) 實驗數據整理與歸納

本研究之疏水奈米塗層表面粗糙度之試驗，其基材即砂紙之號數由 AA-40~AA-150；其平均接觸角 (Contact Angle) 分別為 $138.4 \pm 1.1 \sim 155.8 \pm 1.1$ 度，與粗糙度成正關係；砂紙之粒度為 $169 \sim 635 \mu\text{m}$ ，與粗糙度成正關係，它反映出粗糙結構表面之建構來自於不同號數所形成塗層表面之粗糙狀態。表面粗糙係數(Φ)來自於比較每一個試樣樣本與平坦試樣樣本 (S_0 ，接觸角 = 110 度) 之差異，如表 4.1，表面粗糙度(Φ)隨砂紙號數之減少而增加。

在平衡狀態下，於試樣樣本在滴下水珠 5 分鐘後之平衡狀態，量測五個位置之平均接觸角，並控制在 3.0° 之誤差範圍內。

由實驗結果表 4.3 之數據整理，可獲得接觸角與號數之關係圖，如圖 4.2，可獲得接觸角與表面粗糙度之關係圖，在實驗基材砂紙 AA-40~AA-150 之間，平均量測接觸角與粗糙度成正相關，即平均量測接觸角(Θ^*)隨固體表面粗糙度之增加而增加。

(二) 實驗結果與討論

本實驗乃建立在下列基本假設上，茲分述如下：

1、Cassie model 方程式，如方程式 3.5，之 Φ 值為固體表面低上水珠後，實際與水珠接觸部分之面積對全部投影面積之比值， Φ 值越小則表面粗糙度越大。然而，實務上， Φ 值在實際上之大部分固體表面並不容易量測，因為大部分之工業產品表面無法符合 Cassie model 之表面粗糙顆粒一致與整齊排列之條件，所以無法精確量測，除非如文獻發表相關研究所述，應用電腦蝕刻技術製作不同粗糙尺度之模板 [15, 16]、以奈米碳管成長整齊陣列之粗糙表面 [17, 18] 或以氮氣吸附原理，應用孔隙分佈方程式估算其表面積 [19]，礙於經費與設備，高中學校實不易獲得如此貴重儀器或經費支援，此乃本研究之最大限制與困難，因此，本研究為有效計算與估算接觸表面積，假設基材表面之粗糙特性符合 Cassie model 之整齊排列特性，即每一不同號數之工業用砂紙分別代表不同粗糙程度之表面粗糙度，其表面粗糙度在某一範圍內，假設每一樣本 (砂紙) 之表面粗糙顆粒是一致的整齊排列，且每一表面粗糙顆粒是呈規則之圓形，如圖 5.1 之砂紙每一表面粗糙顆粒與水珠接觸面示意圖。

2、本研究之實驗旨在探討影響 Cassie model 疏水行為之物理特性，所以，所有樣本為符合低表面能之特性，以模擬自然界之荷葉或蓮葉表面之粗糙低表面能臘質結構，均以相同之含氟化合物含浸，以求在相同之化學表面處理下，比較不同粗糙度對接觸角之影響。

3、基於前面兩個假設，以圖 5.2 之模型為基礎，若要知道水珠與砂紙顆粒表面（如前面假設為球體）之實際接觸面積，以 Cassie model 如方程式 5.1，其中之 Φ 值代表水珠實際與砂紙表面顆粒之接觸面積(S_C)與水珠全部投影面積(S_p)之比值，如方程式 5.2，其中 S_C 為水珠實際與砂紙表面顆粒之接觸總面積，等於 n 個砂紙表面顆粒粒子之接觸面積之總和($\sum_{i=1}^n S_{ci}$)，如前面假設每一砂紙顆粒為相同之球體，如圖 5.1 所示，其接觸面積可參考參考文獻[20]之方程式，如下方程式 5.3，可以雙重積分式估算出每一砂紙顆粒與水珠之實際接觸面積，經由此方程式積分結果，可得方程式 5.4。

$$\cos\Theta^* = -1 + \Phi(\cos\Theta + 1) \dots\dots\dots(5.1)$$

$$\Phi = \frac{S_c}{S_p} = \frac{\sum_{i=1}^n S_{ci}}{S_p} \dots\dots\dots(5.2)$$

$$S_{ci} = \int_0^{2\pi} \int_0^r \frac{R}{\sqrt{R^2 - x^2 - y^2}} r \cdot dr \cdot d\theta \dots\dots\dots(5.3)$$

$$S_{ci} = 2\pi R^2 [1 - \sqrt{1 - \sin^2 \theta}] \dots\dots\dots(5.4)$$

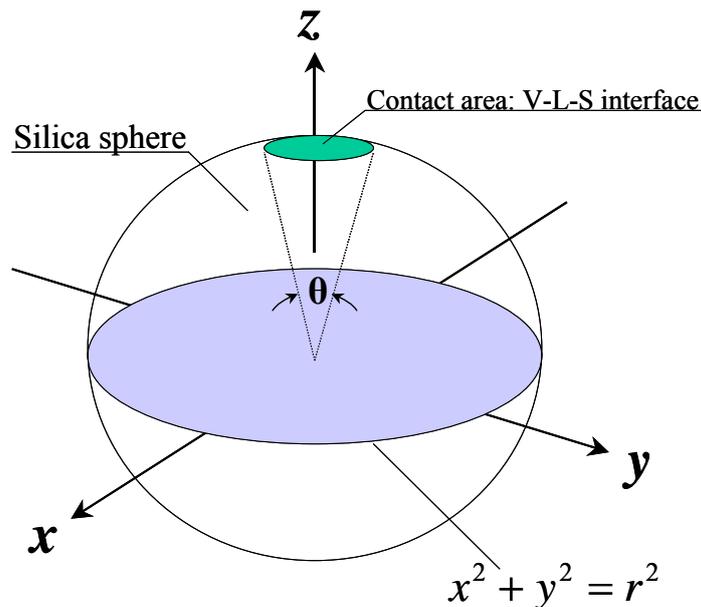


圖 5.1 砂紙每一表面粗糙顆粒與水珠接觸面示意圖

(三) Cassie model 之表面粗糙係數 Φ 與量測接觸角之預測曲線建立

以前面實驗結果，以之各樣本之接觸角 Θ^* 與平坦表面接觸角 Θ ，可由方程式 5.1 估算表面粗糙係數 Φ 值，代入方程式 5.2，由已知水珠全部投影面積 (S_p) 與每一樣本之單位面積顆粒數 n ，可估算得 S_{Ci} 值，再由表 4.1 已知各種號數砂紙之單一顆粒之半徑 (R)，配合方程式 5.3 之運算所獲得之 S_{Ci} 值，代入方程式 5.4 得各種顆粒之水珠實際接觸面與球心之夾角 (θ)，則可得圖 5.2 各種號數砂紙之單一表面顆粒直徑 (μm) 和水珠實際與該顆粒接觸面對球心之夾角 (θ) 對數值關係圖。

由圖 5.2，我們可推導單一表面顆粒直徑 (μm) 與與該顆粒接觸面對球心之夾角 (θ) 對數值之方程式 5.5，其信心水準 (R^2) 達 0.9769。

$$y (\ln (\theta)) = 0.0023 x (R) - 12.458 \dots \dots \dots (5.5)$$

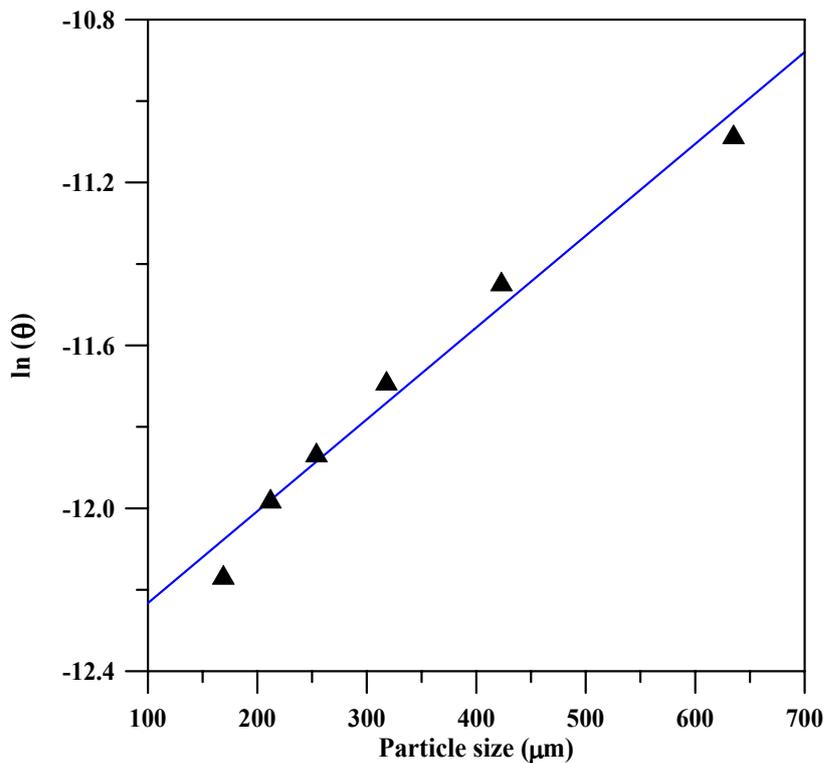


圖 5.2 各種號數砂紙之單一表面顆粒直徑 (μm) 和水珠實際與該顆粒接觸面對球心之夾角 (θ) 對數值 $\ln(\theta)$ 關係圖

至此，由本實驗結果接觸角量測值 Θ^* 與表面粗糙係數 Φ 值，可獲得圖 5.3 實驗結果接觸角量測平均值 Θ^* 與表面粗糙係數 Φ 之關係預測線，可提供在學校經費與設備不足下，仍可藉圖 5.3 與圖 5.2 去有效探討過去需高成本經費與設備之 Cassie model，提供一般學校教學參

考；並就實際應用上，就已知固體表面之塗層單一表面顆粒直徑(μm)，可查圖 5.2 獲得該顆粒接觸面對球心之夾角(θ)，進而估算 S_{ci} ，以獲得表面粗糙係數 Φ ，在參考圖 5.3 推算預估接觸角 Θ^* 。

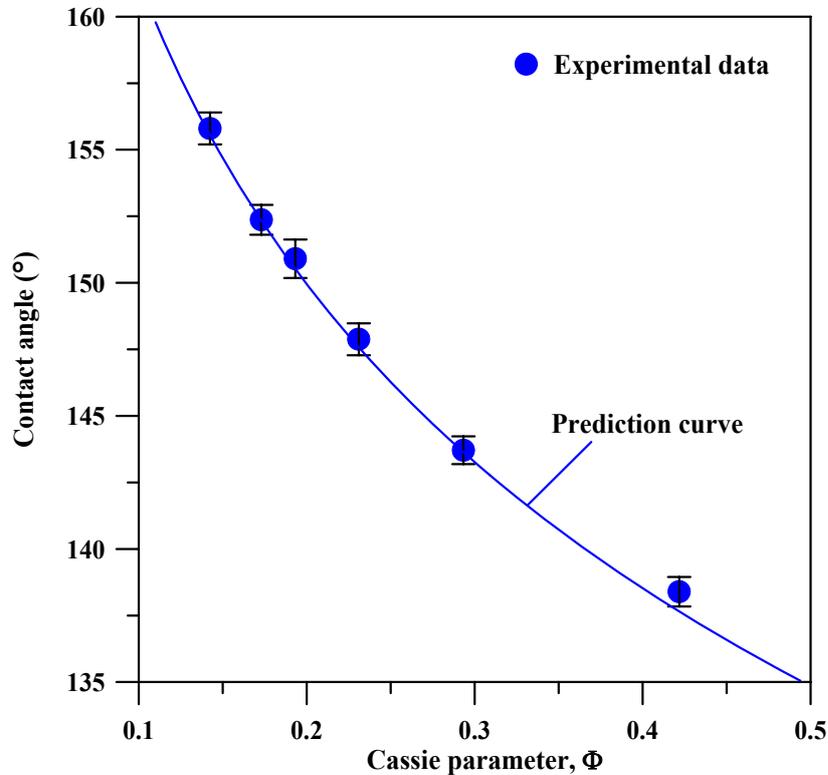


圖 5.3 實驗結果接觸角量測平均值 Θ^* 與 Cassie model 之表面粗糙係數 Φ 之關係預測線

(四) Cassie model 於生活應用之可行性

本研究過去相關生活應用科研究已證實在實際生活應用之可行性，採用日常生活中常用之材料為基材，包括水泥板、玻璃、布料、木板，如圖 5.4 之水泥板、玻璃、布料、木板之實驗流程與圖 5.5 之水泥板、玻璃、布料、木板之水珠接觸角照片，以含氟化物溶液塗佈於其表面，結果均獲得令人滿意之結果證明在低表面能之化學特性下，利用物體既有之粗糙結構，以 Cassie model 模擬與仿效大自然之蓮花效應，製造一系列之產品以提升生活品質。

當水滴吸附在具有凸凹結構的固體表面時，空氣被封住在表面結構的凹部，水則同空氣及固體物質的複合表面相接觸，表面上儲存的空氣越多，則表觀接觸角越大，越接近於 180 度。此種疏水性可應用在建材領域上的高分子材料、玻璃、瓷磚、大理石、石膏板等材質表面，改善材料之防水性能，並兼具自潔特性。

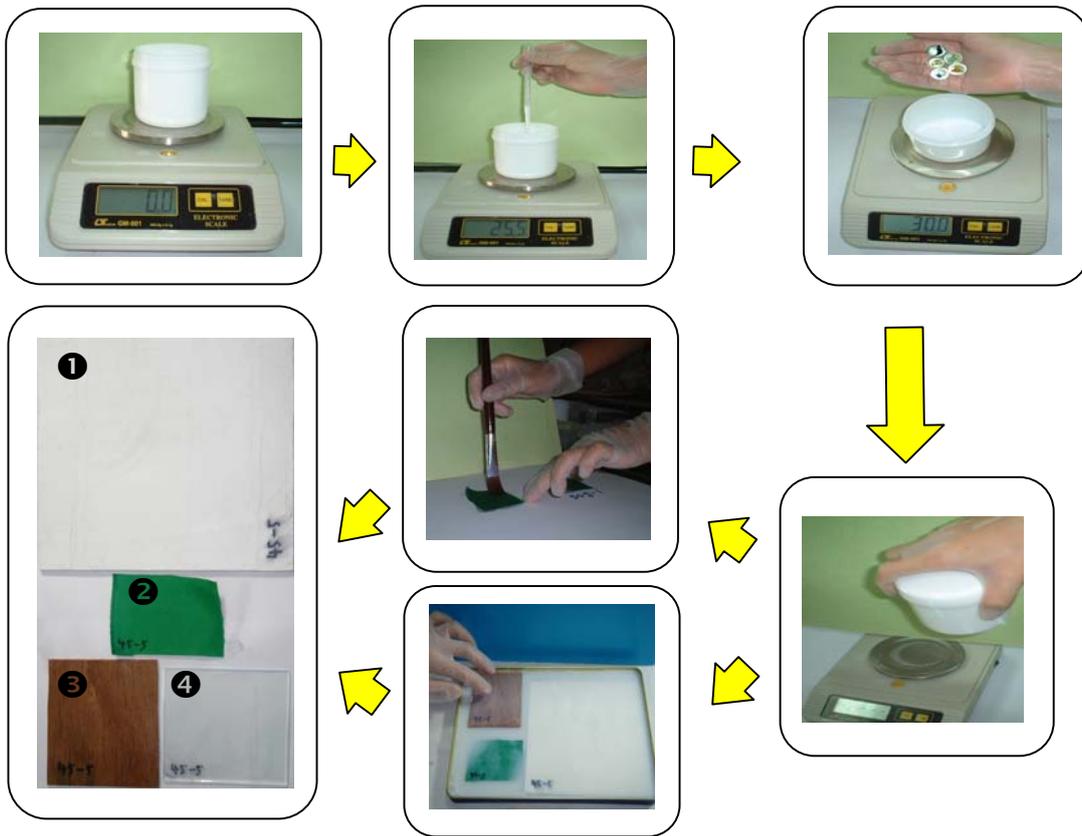


圖 5.4 水泥板、玻璃、布料、木板之實驗流程

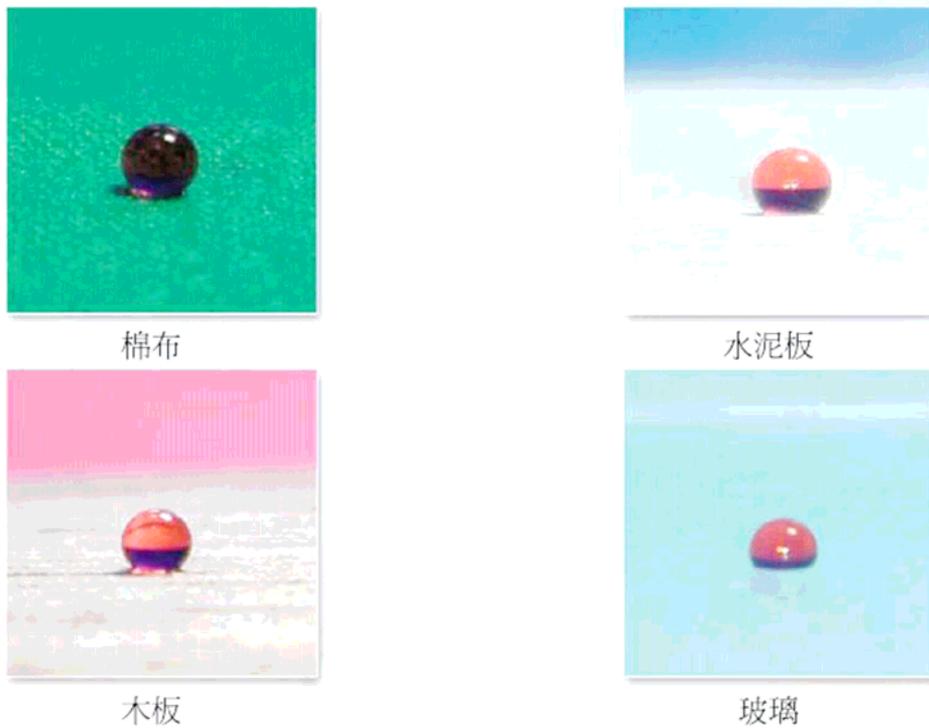


圖 5.5 水泥板、玻璃、布料、木板之水珠接觸角照片

六、結論

本研究之砂紙粒徑介於 169~635 μm 之間，亦即，本研究範圍乃在表面塗層之單一顆粒在 100~700 μm 之間，本研究之結論如下：

- (一) 疏水效果在適當範圍內與表面結構粗糙度成正比，與大自然之荷花效應吻合。砂紙號數越大則其顆粒越小而其表面積越大，相對其表面粗糙係數越大，疏水性越佳。
- (二) 因為 Cassie model 有討論空氣層之存在，較 Wenzel model 吻合實際情形。
- (三) Cassie model 之表面粗糙係數 Φ 與量測接觸角 Θ^* 之預測線建立，能由本實驗結果之圖 5.3 與圖 5.2 之單一表面顆粒直徑(μm)和水珠實際與該顆粒接觸面對球心之夾角(θ)對數值關係圖，克服表面粗糙係數 Φ 之量測困難，提供在學校經費與設備不足下，學習 Cassie model 之教學參考。

七、貢獻與未來展望

- (一) 疏水功能可於許多生活方面應用

疏水性能關係著日常生活許多不同領域之應用，包括物體表面之玻璃與鏡面之撥水性、防霧、室內裝修與器具之防潮、抗菌防污、建物外牆飾材與帷幕牆之自清潔、家具塗裝之防指紋污染、器具之防銹蝕...等場所與物體，均可藉由疏水性支原理達成。

- (二) 在實際應用上，可就已知固體表面之單一表面顆粒直徑(μm)，可查圖 5.2 獲得該顆粒接觸面對球心之夾角(θ)，進而估算 S_{ci} ，以獲得表面粗糙係數 Φ ，在參考圖 5.3 推算預估接觸角 Θ^* ，提供生活應用上之便利性。

- (三) 未來希望能把研究範圍擴大至 0.1~1000 μm (微米、次微米與奈米尺度) 之表面顆粒粒徑，以供更廣泛之應用。

八、參考文獻

1. Barthlott W. and C. Neinhuis, 1997, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, Vol. 202, pp. 1-8.
2. Reiner Furstner and Wilhelm Barthlott, 2005, Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, Vol. 21, pp. 956-961.
3. Manhui Sun, Chunxiong Luo, Luping Xu, Hang Ji, Qi Ouyang, Dapeng Yu, and Yong Chen, 2005, Artificial lotus leaf by nanocasting, *Langmuir*, Vol. 21, pp. 8978-8981.
4. Alexander Otten and Stephan Herminghaus, 2004, How plants keep dry: a physicist's point of view, *Langmuir*, Vol. 20, pp. 2405-2408.
5. B. S. Hong, J. H. Han, S. T. Kim, Y. J. Cho, M. S. Park, T. Dolukhanyan, C. Sung, 1999, Endurable water-repellent glass for automobiles, *Thin Solid Films*, Vol. 351, pp. 274-278.
6. Satoko Hata, Yasuaki Kai, Isao Yamanaka, Hiroshi Oosaki, Kazuo Hirota, Seiji Yamazaki, 2000, Development of hydrophilic outside mirror coated with titania photocatalyst, *JSAE Review* 21, Vol.97, No. 102, pp. 301-306.
7. Progress Article, 2003.03, Self-cleaning surfaces—virtual realities, *Nature Materials*, 2003 Nature Publishing Group, Vol 2, pp.301-306.
8. Jose Bico, Uwe Thiele, David Quere, 2002, Wetting of texture surfaces, *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 206, pp. 41-46.
9. Quere, D., 2002, September, Fakir droplets: surface chemistry, *Nature Materials*, Vol. 1, pp. 14-15.
10. S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda and K. Tsujii, 1998, Super water-and oil-repellent from fractal structure, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 208, pp. 287-279.
11. David Quere, 2002, Rough ideal on wetting, *Journal of Physica A*, Vol. 313, pp. 32-46.
12. H.-J. Jeong, D.-K. Kim, S.-B. Lee, S.-H. Kwon, K. Kadono, 2001, Preparation of water-repellent glass by sol-gel process using perfluoroalkylsilane and tetraethoxysilane, *Journal of Colloid Interface Science*, Vol. 235, pp. 130-134.
13. Chien-Te Hsieh, Jin-Ming Chen, Rong-Rong Kuo, Ta-Sen Lin, Chu-Fu Wu, 2005, Influence of surface roughness on water- and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles, *Applied Surface Science*, Vol. 240, pp. 318–326.
14. T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, 1996, Super- water-repellent fractal surfaces, *Langmuir*, Vol. 12, pp. 2125-2127.
15. Yu-Hung Cheng, Chunk-Kuang Chou, Chih Chen, Syh-Yuh Cheng, 2004, Critical length of nanowires for hydrophobic behavior, *Chemical Physics Letters*, Received 20 July.
16. W. Chen, A.Y. Fadeev, M.C. Hsieh, D. O'Neil, J. Youngblood, T.J. McCarthy, 1999, Ultrahydrophobic and Ultralyophobic surfaces: some comments and examples, *Langmuir*, Vol.

15, pp. 3395-3399.

17. 166. Kenneth K. S. Lau, Jose Bico, Kenneth B. K. Teo, Manish Chhowalla, Gehan A. J. Amaratunga, William I. Milne, Gareth H. McKinley, and Karen K. Gleason, 2003, Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests, *Nano Letters*, Vol. 3, No. 12, pp. 1701-1705.
18. Bo. He, Junghoon Lee, Neelesh A. Patankar, 2004, Contact angle hysteresis on rough hydrophobic Surfaces, *Colloid and Interface A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 248, pp. 101-104.
19. Tim H. Muster, Clive A. Prestidge, Robert A. Hayes, 2001, Water adsorption kinetics and contact angles of silica particles, *Colloid and Interface A: Physicochem. Engineering Aspects*, Vol. 176, pp. 253-266.
20. Larson, Hostetler, Edwards, 2005, *Calculus*, 8th edition, Chapter 14.

評語

研究的現象極有應用價值。利用簡易的材料，實驗可行性佳，但在決定關鍵的夾角角度上，不確定性太大，量測誤差應有改進空間。