

文章编号: 1007-6735(2015)06-0557-06

DOI: 10.13255/j.cnki.jusst.2015.06.009

微结构疏水表面的液滴浸润特性

王 刚, 贾志海, 贺吉昌, 雷 威, 蔡泰民

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为基底采用光刻蚀法制备了具有不同粗糙度的微方柱结构疏水表面,研究了微结构疏水表面的液滴浸润特性.结果表明,微方柱高度对表观接触角影响很小,但会显著影响疏水表面液滴浸润状态的稳定性,当微方柱边长和间距一定时,存在一个临界高度,当微方柱高度大于该临界值时,液滴具有良好的稳定性.通过对不同温度下疏水表面液滴浸润状态的研究表明,在露点温度至环境温度区间内,随着温度的增加,表观接触角呈增大趋势;在环境温度至沸点温度区间内,随着温度的升高,表观接触角呈减小的趋势.研究认为,合理的微结构尺寸和应用环境温度对液滴浸润状态的稳定具有重要意义.

关键词: 微结构; 疏水表面; 接触角; 浸润

中图分类号: TQ 051.5 **文献标志码:** A

Wetting Characteristics of Droplets on Microstructured Hydrophobic Surfaces

WANG Gang, JIA Zhihai, HE Jichang, LEI Wei, CAI Taimin

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The square-post hydrophobic surfaces with different roughness were prepared with the polydimethyl-siloxane (PDMS) substrate using photolithography techniques. The wetting characteristics were analyzed by measuring the superficial contact angles (CAs) of different surfaces. The experimental results show that the height of the micro pillars has a little effect on the CAs but affect the stability of wetting state on microstructured hydrophobic surfaces obviously. When the pitch and spacing are fixed, the stability of droplets becomes weaker with the decrease of the height. Moreover, the wetting characteristics were studied at different temperature. It is found that the CAs have a tendency to grow bigger with the temperature increasing from the dew point temperature to environment temperature, and from environment temperature to boiling point, the changing trend appears in opposite direction. The results suggest that the reasonable microstructure size and suitable environmental temperature have great significance on the stability of the wetting state.

Key words: *microstructure; hydrophobic surfaces; contact angles; wetting*

收稿日期: 2014-10-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51176123);上海市自然科学基金资助项目(11ZR1424800);教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20103120120006)

第一作者: 王 刚(1991-),男,硕士研究生.研究方向:先进功能材料传热应用研究. E-mail: wanggang_usst@163.com

通信作者: 贾志海(1975-),男,副教授.研究方向:先进功能材料在动力工程领域的应用. E-mail: zhhjia@usst.edu.cn

1 研究现状

超疏水表面由于其强疏水性^[1]以及自洁性^[2-3]等特点,在防止表面腐蚀^[4-5]以及管道减阻^[6]等领域得到广泛的应用.对超疏水表面浸润特性的研究作为应用领域的重要问题,得到了诸多研究者的关注和研究,其中,既有对表面浸润模式的评判与表征的定量研究^[7-8],也有对表面浸润性能形成与影响因素的定性研究^[9-10].

早在 19 世纪初,Young 就利用气、液、固之间的表面张力关系得到了平滑平坦表面液滴接触角模型,即 Young 方程^[11]

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1)$$

式中: γ_{lv} , γ_{sv} , γ_{sl} , 分别表示液气、固气、固液表面的表面张力; θ 表示平滑表面的本征接触角,也称平衡接触角.

由于现实中不存在完全理想平滑的表面,Wenzel 考虑了真实材料表面的粗糙状况,并假设液体完全侵入到表面微结构内部,即所谓的 Wenzel 状态,如图 1(a)所示,提出了液滴在粗糙表面的液滴浸润模型,得到了表观接触角和本征接触角之间的关系,即 Wenzel 方程^[12]

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (2)$$

式中: r 为微结构疏水表面的粗糙度,即固体表面的实际面积与投影面积之比; θ_w 为 Wenzel 状态下液滴的表观接触角.

Cassie 和 Baxter 进一步拓展了 Wenzel 的模型处理方法,提出将粗糙不均匀的表面设想为由成分 1 和成分 2 两种成分组成的复合表面,并假设液滴悬停在粗糙表面上部,即液滴呈 Cassie 状态,如图 1(b)所示,得到 Cassie-Baxter 方程^[13]

$$\cos \theta_r = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (3)$$

式中: θ_r 为 Cassie 状态下的表观接触角; θ_1 , θ_2 为液体在成分 1 和成分 2 两种表面的本征接触角; f_1 , f_2 为成分 1 和成分 2 所占的单位表观面积分数, $f_1 + f_2 = 1$.

除了上述的两种典型的液滴浸润状态,目前的研究表明,液滴还存在一种介于 Wenzel 和 Cassie 之间的混合状态,即 Wenzel-Cassie 状态,如图 1(c)所示.

研究微结构表面液滴的浸润特性对疏水/超疏水表面的工业应用极为重要,各种表面工艺方法也会对表面材料的强度特性产生影响^[14-15]. Whyman

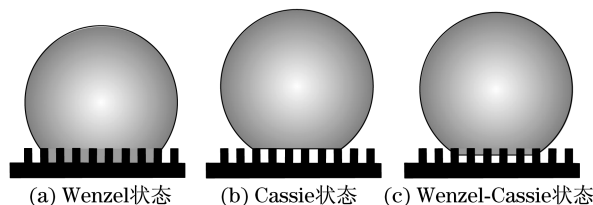


图 1 微结构疏水表面水滴浸润状态

Fig.1 Wetting state on microstructured surface

等^[16]制备了能够获得 Cassie 状态液滴的微结构超疏水表面,认为多层结构有利于 Cassie 状态的形成;Ryan 等^[17]分析了粗糙度对液滴接触角的影响,认为微结构与液滴间空气的存在对液滴的接触角影响很大.Narhe 等^[18]制备了沟槽状微结构表面,研究了沟槽状微结构表面在冷凝条件下的浸润特性,认为有沟槽状微结构的表面更不易生成小液滴;Liu 等^[19]研究了二级结构超疏水表面的冷凝液滴,认为表面的微柱越小,越能形成 Cassie 状态的液滴;Kumar 等^[20]研究了矩形凹槽微结构表面的液滴浸润特性,认为在矩形凹槽微结构表面 Cassie 状态的液滴不稳定.

综上所述,目前对微结构表面微观几何尺寸的研究较多,但在实际使用过程中,发现微结构高度对液滴接触角的浸润特性具有显著的影响,而且基于使用环境的不同,温度对液滴浸润状态的影响也不容忽视.本文制备了微方柱疏水表面,通过对液滴在不同表面微观结构的接触角进行测量,分析表面微观结构以及温度对浸润特性的影响机理.

2 实验

2.1 实验设备

实验设备:上海团结仪器制造有限公司的 TX-200 透反射显微镜;上海 KINO 工业有限公司的 SL200B 系列动/静态接触角测量仪;荷兰 FEI 生产的 QUANTA FEG 450 场发射环境扫描电子显微镜(低真空状态下最小分辨率为 1 nm);日本奥林巴斯公司 i-speed3 高速摄像机(2 000 帧/s);水平仪;聚二甲基硅氧烷(PDMS)微结构疏水表面;去离子水等.

2.2 微结构疏水表面结构及其制备方法

加工材料选用 PDMS,该材料的本征接触角为 109° .图 2(a)中左上角为设计表面的方柱状微结构尺寸示意图, a 为微方柱边长, b 为微方柱间距, h 为微方柱高度.为了进行微结构表面的动态浸润特

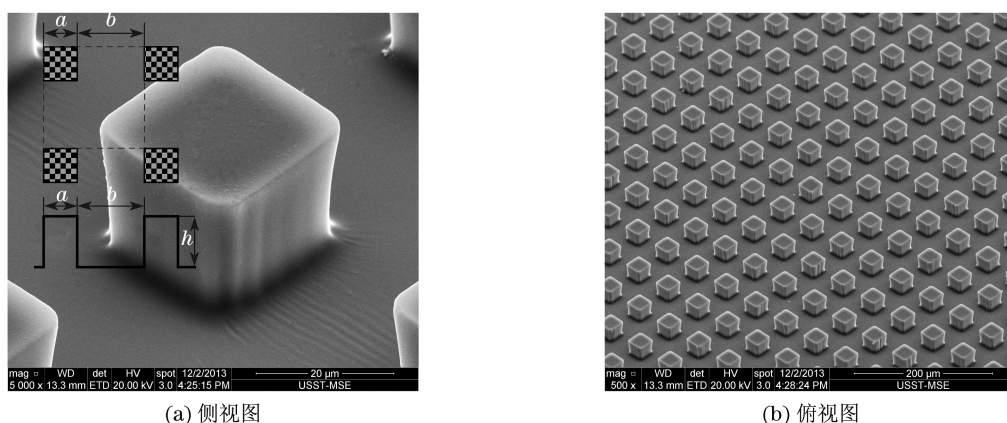


图2 微结构疏水表面电镜扫描图及方柱状微结构示意图

Fig.2 Hydrophobic microstructured surface shown by the scanning electron microscope and schematic drawing

性研究,以 PDMS 为基底材料采用光刻蚀法在其表面加工微凸起柱状结构.首先,在硅片上旋涂 SU8-50 光刻胶;然后,将掩模板覆盖在 SU8-25 上进行光刻,制作模子;最后将 PDMS 倒入模子中,在 90 °C 的真空烘箱内放置约 60 min 后取出,将 PDMS 聚合物从 SU8 膜上剥离,完成制作.

2.3 实验方案

利用先进的微纳米尺度材料加工技术可以在粗糙表面形成很大的表观接触角,即疏水/超疏水表面,但在应用过程中如何保证稳定的疏水效果显得更为重要.为了研究微结构高度对浸润特征的影响,在微结构表面微方柱间距和边长相同的情况下,在 PDMS 表面构筑了不同高度 h 的微方柱,分别为 $h = 30, 45, 60 \mu\text{m}$,通过研究液滴表观接触角随时间的变化特征,分析液滴稳定性与高度的关系;此外,在微方柱边长和高度保持不变的情况下(均为 $30 \mu\text{m}$),通过改变微方柱的表面温度,研究了方柱间距为 $17, 30, 37, 47 \mu\text{m}$ 时,浸润特征和温度的依变关系.

3 实验结果及分析

3.1 微方柱高度的影响

由式(2)及表面粗糙度 r 的定义,可得 Wenzel 状态下液滴的接触角随着结构变化的理论关系式

$$\cos \theta_w = [1 + 4ah / (a + b)^2] \cos \theta \quad (4)$$

由式(3)及面积分数 f_1, f_2 的定义,可得 Cassie 状态下液滴的接触角与表面微结构参数的关系式

$$\cos \theta_r = \frac{a^2}{(a + b)^2} (\cos \theta + 1) - 1 \quad (5)$$

微方柱高度 $h = 30, 45, 60 \mu\text{m}$ 的疏水表面接触角随时间的变化关系如图 3 所示.实验表明,在相同的微方柱间距 b 和微方柱边长 a 的条件下,微方柱高度 h 对液滴初始的浸润状态影响不大,3 个表面的表观接触角为 $152^\circ \pm 2^\circ$,此时 3 个表面液滴的浸润状态近似 Cassie 状态.随着时间的增加, $h = 45 \mu\text{m}$ 和 $h = 60 \mu\text{m}$ 的两个表面液滴因为液滴蒸发、体积减小的影响,液滴接触角缓慢减小,浸润状态几乎不变;而 $h = 30 \mu\text{m}$ 的表面在时间 $t = 9 \text{ min}$ 左右时,液滴突然“坍塌”,接触角随之减小,降到 $130^\circ \pm 2^\circ$,如图 4 所示(见下页),液滴的浸润状态由近似 Cassie 状态转变为 Wenzel 状态.由上可知, $h = 45 \mu\text{m}$ 和 $h = 60 \mu\text{m}$ 的两个表面液滴的浸润状态非常稳定,而 $h = 30 \mu\text{m}$ 的表面液滴的浸润状态则不稳定.

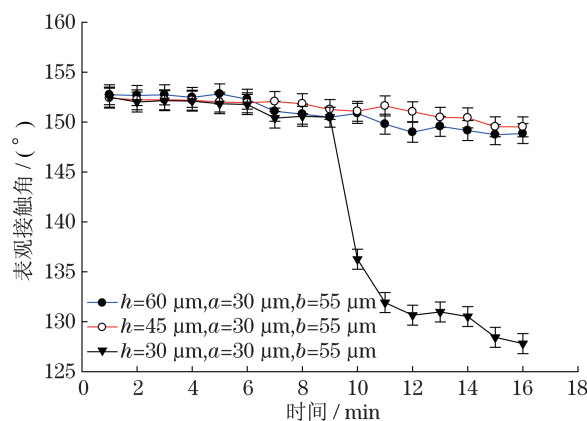


图3 不同微方柱高度的疏水表面浸润特性

Fig.3 Wetting characteristics on the microstructured hydrophobic surface with different micropillar height

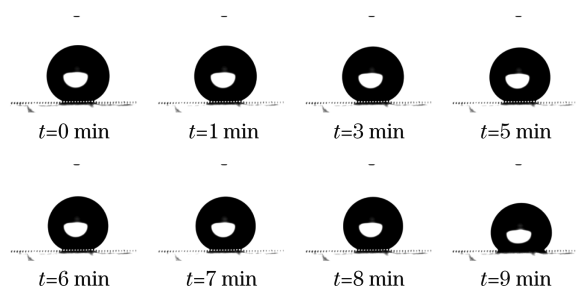


图 4 液滴浸润状态随时间变化特征

Fig.4 Wetting state changing with time

根据 Kelvin 方程^[21]可知,在液滴蒸发过程中微方柱侧面以及底部会吸附一层水分子,如图 5 所示,微方柱高度 h 越小,微方柱间越趋向一个微通道空间,因而毛细作用越明显,微方柱侧面和底部吸附的水分子也就越多,水分子团聚成极小水滴,从而形成一个 PDMS 和水的复合表面,由于水的表面自由能高于 PDMS 固体的表面自由能,因此,复合表面自由能随着团聚的极小液滴的增多而变大,随着时间的推移,团聚的极小水滴越多,其自由能增大到一定值时,便会破坏维持液滴近似 Cassie 状态的能垒,从而造成液滴的突然“坍塌”,液滴便由近似 Cassie 状态转变成 Wenzel 状态;而当微方柱高度 h 足够高时,微方柱间更趋向于一个开放的空间,因此,毛细作用不明显,微方柱侧面和底部吸附的水分子相应减少,其复合表面自由能达不到破坏维持液滴近似 Cassie 状态的能垒,因此,随着时间的推移,液滴能稳定地维持近似 Cassie 状态,不会突然“坍塌”。

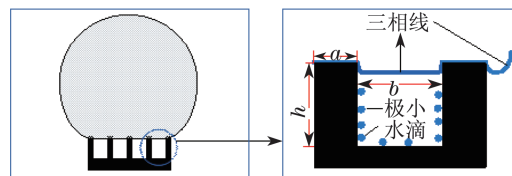


图 5 液滴初始浸润状态示意图

Fig.5 Schematic drawing of the initial droplet wetting state

此外,实验发现微方柱高度对初始液滴表观接触角影响很小,但对液滴浸润状态的稳定性影响很大.对于给定的微方柱边长 a 和微方柱间距 b ,微方柱高度 h 对液滴浸润状态的稳定性影响较大.从实验现象可以看出,存在一个临界高度 h_c .当微方柱尺寸高于该临界高度时,液滴的浸润状态能够保持较好的稳定性;而低于该高度时,液滴浸润状态的稳定性则变差,容易“坍塌”失稳,浸润状态发生改变。

3.2 温度对液滴表观接触角的影响

3.2.1 实验及结果

使用半导体制冷片获得低温,用红外线测温仪监测粗糙表面温度,使用接触角测量仪分别测量 $4\ \mu\text{L}$ 液滴在试件 1(微方柱尺寸 $a = 30\ \mu\text{m}$, $b = 47\ \mu\text{m}$, $h = 30\ \mu\text{m}$)、试件 2(微方柱尺寸 $a = 30\ \mu\text{m}$, $b = 37\ \mu\text{m}$, $h = 30\ \mu\text{m}$)、试件 3(微方柱尺寸 $a = 30\ \mu\text{m}$, $b = 30\ \mu\text{m}$, $h = 30\ \mu\text{m}$)和试件 4(微方柱尺寸 $a = 30\ \mu\text{m}$, $b = 17\ \mu\text{m}$, $h = 30\ \mu\text{m}$)表面处于不同表面温度时的表观接触角,实验环境温度为 $20\ ^\circ\text{C}$,大气压为 $0.1\ \text{MPa}$,相对湿度为 40% ,此时露点温度为 $10\ ^\circ\text{C}$,实验结果如图 6 所示。

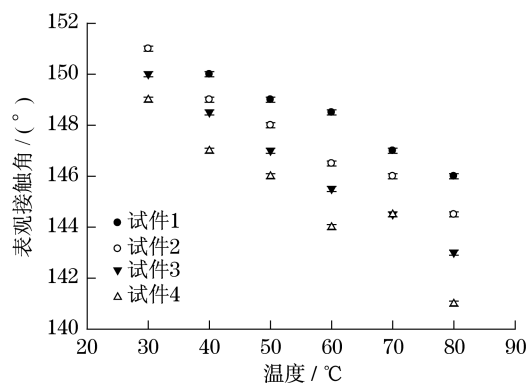
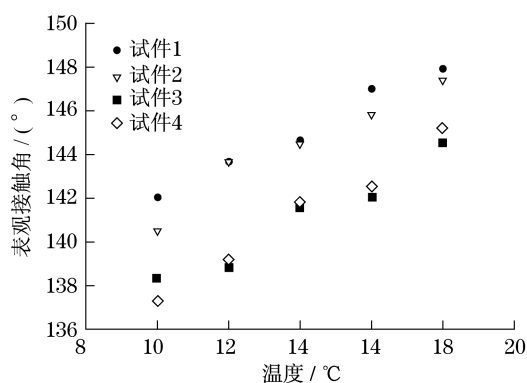


图 6 温度对各微结构表面接触角的影响

Fig.6 Contact angles varying with temperature

由图 6 可知,在 $10\sim 20\ ^\circ\text{C}$ 之间,液滴的表观接触角是呈增大趋势,其原因是当温度较低时,表面的微结构之间更容易吸附一层水膜,此时表面变为 PDMS 和水的复合表面,表面的亲水性增加,微结构

表面的浸润性提高,温度越低,微结构表面吸附的水越多,表面也就越亲水,微结构表面液滴的表观接触角也就越小.此时水膜的存在对表面液滴的表观接触角产生重要的影响,所以,在 $10\sim 20\ ^\circ\text{C}$ 之间,表观接

触角呈增大趋势.而在 30~80 °C 之间,粗糙表面不存在冷凝水膜的问题,因此,温度引起表面以及界面张力的变化对表观接触角的影响起主要作用,温度越高,表面越容易被浸润,即液滴的表观接触角越小.

3.2.2 温度对液滴浸润特性影响机理分析

由 Young 方程(1)和 Cassie 方程(3)得

$$\cos \theta_r = f_1 \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} - 1 + f_1 \quad (6)$$

由式(6)可知,固体表面浸润性的影响因素主要有表面粗糙度和表面张力,对于某一试件来说,由于表面粗糙度相同,表面张力成为主要影响因素.固体和液体表面张力与温度的关系可由(7)和式(8)计算.

液体的温度和表面张力 γ 的关系式^[22-23]

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = \kappa (T_c - T - 6) \quad (7)$$

式中: V 为摩尔体积; T 为环境温度; T_c 为临界温度; κ 为 Eötvös 常数,它对所有液体都是一个常数,其数值为 $2.1 \times 10^{-7} \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}^{2/3})$.通过式(7)可以计算出液滴表面张力 γ_{lv} 随温度的变化值.

PDMS 的表面张力和温度的关系式^[24]

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{11}{9}} \quad (8)$$

式中, γ_0 为 $T = 0 \text{ °C}$ 时的表面张力.

通过式(8)可以计算出 PDMS 表面张力 γ_{sv} 随温度的变化值.

通过式(7)和式(8)可以计算出 PDMS 和水的表面张力随温度变化的曲线,如图 7 所示.

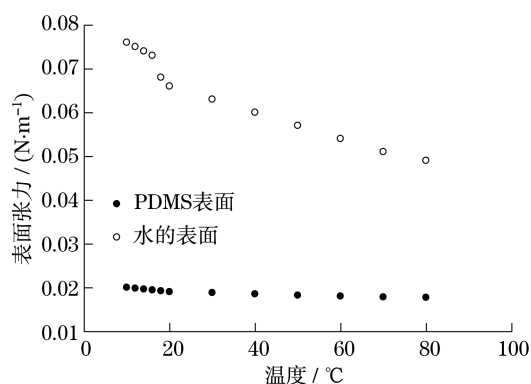


图7 温度对表面张力的影响关系图

Fig.7 Influence of temperature on surface tension

由图 7 可知,温度对 PDMS 固体表面张力的影响可以忽略,因此,在 20~80 °C 的范围内,表面张力 γ_{sv} 为一常数. Dai 等^[25] 的研究发现,界面张力-温度曲线出现不同形状是与体系中存在的表面活性杂质的性质和浓度有关.若体系是完全纯净的,界面张

力随温度的增加而减小,如图 8 曲线 2 所示;若体系中含有使界面产生饱和吸附的杂质,界面张力随温度的增加而增大,如图 8 曲线 1 所示;若体系中表面活性杂质含量介于完全纯净与产生饱和吸附量两者之间,界面张力将随温度的变化出现一个极小值,如图 8 曲线 3 所示.

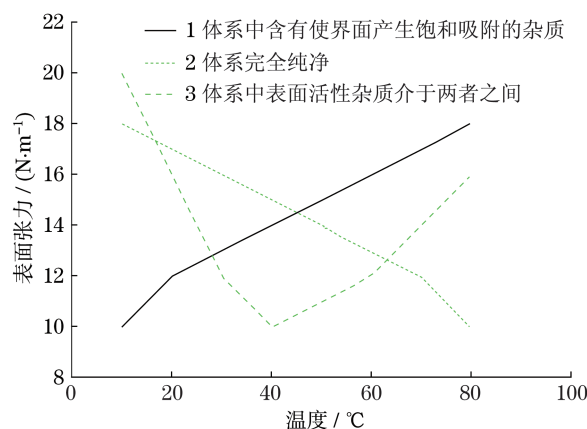


图8 温度对界面张力的影响关系图

Fig.8 Influence of temperature on interfacial tension

在 30~80 °C,液滴的表观接触角呈减小趋势,结合式(8)以及表面张力随温度的变化趋势、界面张力随温度的变化趋势可知,在界面张力随温度的增高而增大时,此时温度对表观接触角的理论影响趋势同实验数据符合,即在 30~80 °C,随着温度的升高,表观接触角减小.综上所述,在 10~20 °C 之间,由于微方柱表面会吸附一层极薄的水膜,从而使微方柱表面变得亲水,温度越低,水膜的面积越大,表面也越亲水,所以,在 10~20 °C 之间,温度越高,表观接触角也越大.在 30~80 °C 之间,温度变化对表面张力和界面张力的影响起主要作用,随着温度的升高,微方柱表面和水的表面张力都减小,其中,微方柱表面的表面张力 γ_{sv} 降幅很小,可以近似认为常数,而水的表面张力 γ_{lv} 降幅较大,通过温度对表面张力和界面张力的影响趋势以及式(8)可知,图 8 中曲线 1 中界面张力随温度的变化趋势符合实验结果,所以,通过温度变化对 γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} 的影响趋势并结合式(8)可知,在 30~80 °C,随着温度的增加,微方柱表面的表观接触角呈减小趋势,即表面变得更加亲水.

4 结 论

a. 对于微方柱结构粗糙表面,微方柱高度对液滴的初始浸润状态影响很小,但对微结构疏水表面

浸润状态的稳定性影响显著. 当微结构边长和间距不变时, 存在一个临界高度 h_c , 在微方柱高度大于该临界值时, 液滴具有良好的稳定性.

b. 对于微方柱结构粗糙表面, 水膜以及表面张力会影响微结构疏水表面液滴的浸润特性. 在露点温度至环境温度之间, 水膜对微结构粗糙表面液滴表观接触角的大小起主要影响; 而在环境温度至沸点温度之间, 表面张力则对液滴表观接触角起主要作用.

参考文献:

- [1] Pit R, Hervet H, Léger L. Direct experimental evidence of slip in hexadecane: solid interfaces [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(5): 980 – 983.
- [2] Rao A V, Kulkarni M M, Bhagat S D. Transport of liquids using superhydrophobic aerogels [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 285(1): 413 – 418.
- [3] Tarwal N L, Patil P S. Superhydrophobic and transparent ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(24): 7451 – 7456.
- [4] Reyssat M, Richard D, Clanet C, et al. Dynamical superhydrophobicity [J]. *Faraday Discussions*, 2010, 146(1/2): 19 – 33.
- [5] Kako T, Nakajima A, Irie H, et al. Adhesion and sliding of wet snow on a super-hydrophobic surface with hydrophilic channels [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(2): 547 – 555.
- [6] Fukuda K, Tokunaga J, Nobunaga T, et al. Frictional drag reduction with air lubricant over a super-water-repellent surface [J]. *Journal of Marine Science and Technology*, 2000, 5(3): 123 – 130.
- [7] Bormashenko E. Comment on water droplet motion control on superhydrophobic surfaces: exploiting the Wenzel-to-Cassie transition [J]. *Langmuir*, 2011, 27(22): 12769 – 12770.
- [8] Cheng J T, Vandadi A, Chen C L. Condensation heat transfer on two-tier superhydrophobic surfaces [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(13): 131909.
- [9] Rykaczewski K. Microdroplet growth mechanism during water condensation on superhydrophobic surfaces [J]. *Langmuir*, 2012, 28(20): 7720 – 7729.
- [10] Samuel B, Zhao H, Law K Y. Study of wetting and adhesion interactions between water and various polymer and superhydrophobic surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(30): 14852 – 14861.
- [11] Young T. An essay on the cohesion of fluids [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, 95: 65 – 87.
- [12] Wenzel R N. Surface roughness and contact angle [J]. *Journal of Physical & Colloid Chemistry*, 1949, 53(9): 1466 – 1467.
- [13] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces [J]. *Transactions of Faraday Society*, 1944, 40: 546 – 551.
- [14] 卢曦, 徐艳. 典型表面工艺强化对材料强度特性的影响 [J]. *上海理工大学学报*, 2013, 35(2): 183 – 186.
- [15] 毕雪峰, 杨承三, 景璐璐. 深切缓进给磨削烧伤实验研究 [J]. *上海理工大学学报*, 2014, 36(3): 303 – 306.
- [16] Whyman G, Bormashenko E. How to make the Cassie wetting state stable [J]. *Langmuir*, 2011, 27(81): 8171 – 8176.
- [17] Ryan B J, Poduska K M. Roughness effects on contact angle measurements [J]. *American Journal of Physics*, 2008, 76(11): 1074 – 1077.
- [18] Narhe R D, Beysens D A. Nucleation and growth on a superhydrophobic grooved surface [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(7): 076103.
- [19] Liu T Q, Sun W. Thermodynamic analysis of the effect of the hierarchical architecture of a superhydrophobic surface on a condensed drop state [J]. *Langmuir*, 2010, 26(18): 14835 – 14841.
- [20] Kumar V, Errington J R. Impact of small-scale geometric roughness on wetting behavior [J]. *Langmuir*, 2013, 29(38): 11815 – 11820.
- [21] 高世桥. 毛细力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [22] Dicke R H. Eötvös experiment and the gravitational red shift [J]. *American Journal of Physics*, 1960, 28(4): 344.
- [23] Ramsay W, Shields J. The variation of molecular surface-energy with temperature [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 1893, 184: 647 – 673.
- [24] 王福安, 王文昌. 烷基苯表面张力随温度的变化关系 [J]. *化学世界*, 1990, 31(9): 416 – 419.
- [25] Dai L R, Dong X Q. The temperature coefficient of interfacial tension [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1999, 15(1): 64 – 68.

(编辑: 石 瑛)