超疏水表面微结构的设计及其注射成型

赖俊，翁灿，王飞，杨冬娇

（中南大学 机电工程学院，长沙 410083）

摘　要：目的 从超疏水表面的功能设计出发，主动设计三种深宽比的微结构阵列并洞察其在不同润湿接触状态下的疏水性能。**方法** 首先，采用热力学分析方法，建立三种深宽比微结构的系统自由能与其接触角、结构几何参数之间的函数关系，探明自主设计微结构表面的润湿性能。继而，在热力学分析的基础上，采用紫外光刻、电铸和注射成型技术相结合的方法实现三种深宽比微结构聚丙烯（PP）超疏水表面的制备。最后，进一步测量与分析聚丙烯（PP）微结构表面的润湿性能。**结果** 三种深宽比微结构表面的静态接触角测量值均大于 150°，滚动角分别为 12°、14°和 15°，基本达到设计目标；同时，微结构表面的表观接触角测量值与理论计算值基本符合。表面的接触角滞后分别为 15°、21°、22°，且接触角滞后随着深宽比的增加而变大，使液滴在 PP 表面的流动性也变差。**结论** 在设计微结构超疏水表面的过程中，可以适当降低微结构的深宽比，以获取更好的超疏水特性。自主设计的微结构表面基本实现超疏水性，为高聚物超疏水表面的功能设计与高效制备提供了理论依据与技术支撑。

关键词：超疏水；润湿性；微结构；聚丙烯；注射成型；热力学分析

中图分类号：TB320.66　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1001-3660(2018)11-0034-07

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.005

Design and Injection Molding of Superhydrophobic Micro-structured Surface

LAI Jun, WENG Can, WANG Fei, YANG Dong-jiao

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT: The work aims to design, three micro-structure arrays with different aspect ratios from the functional design of super-hydrophobic surface and explore their hydrophobicities under different wetting contact states. Firstly, the thermodynamic analysis method was adopted to establish the functional relationships among the system free energy, contact angle and geometrical parameters of three micro-structures with different aspect ratios and investigate the wettability of self-designed micro-structure surface. Then, the polyprophylene micro-structured surfaces were fabricated by combining the UV photolithography, electroforming and injection molding technologies on the basis of thermodynamic analysis. Finally, the wettability was further measured and analyzed. The static contact angles of three designed surfaces were larger than 150°. The rolling angles were respectively 12°, 14° and 15° and basically achieved the design goal. The measured contact angles of the function-oriented designed microstructured surfaces agreed well with the theoretical values. The contact angle hysteresis of three surfaces was 15°,

收稿日期：2018-06-13；**修订日期：**2018-07-19

Received：2018-06-13；**Revised：**2018-07-19

基金项目：国家自然科学基金面上项目（51775562）；中南大学研究生自主探索创新项目（2018zzts467）

Fund：Supported by the National Nature Science Foundation of China (51775562) and the Graduate Innovation Project of Central South University (2018zzts467)

作者简介：赖俊（1995—），男，硕士研究生，主要研究方向为微/纳结构表面注射成型。

Biography：LAI Jun (1995—), Male, Master, Research focus: micro/nano structure surface injection molding.

通讯作者：翁灿（1982—），女，博士，教授，主要研究方向为光学精密零件成型。邮箱：canweng@csu.edu.cn

Corresponding author：WENG Can (1982—), Female, Doctor, Professor, Research focus: optical precision parts processing. E-mail: canweng@csu.edu.cn

21° and 22°, respectively. The contact angle hysteresis increased as the aspect ratio increased, and the liquidity of the droplets on the PP surface also deteriorated. In the process of designing the superhydrophobic surface of the microstructure, the aspect ratio of the microstructure can be appropriately reduced to obtain better superhydrophobic properties. The self-designed microstructure surface basically realizes superhydrophobicity, which provides theoretical basis and technical support for the functional design and efficient preparation of superhydrophobic polymer surfaces.

KEY WORDS: superhydrophobic; wettability; micro- structure; polypropylene; injection molding; thermodynamic analysis

超疏水表面是指水在其上的接触角大于 150°的表面，其在自清洁材料、微流体和生物医学等领域有着广泛的应用[1-3]。但是，目前超疏水表面无论是在高效稳定制备，还是到具体应用等方面都受到了一定的限制，人工制备超疏水表面存在着强度低、耐久性差且难以大批量制备等问题。影响表面润湿性能的主要因素包括材料表面的化学组成和微观粗糙结构。一般情况下，仅改变材料表面的化学组成来降低其表面能，是无法完全实现超疏水功能的。研究发现，固体表面构筑微纳结构已被证明是一种简单而有效的实现超疏水的方法[4-5]。为了揭示表面粗糙结构对润湿性的影响机理，潘光等[6]采用数值模拟分析了复合态与非复合态下柱间距对表观接触角的影响，提出可以通过改变微结构几何参数来控制表面的润湿性。叶霞等[7]研究了方柱状微结构的间距 b 对表面的表观接触角（CA）和滑动角 α 的影响。郁菁等[8]研究表明，当微纳结构处于复合态时，结构表面具有高的接触角和较低的接触角滞后。Patanker 等[9-10]分析了周期微结构柱阵列表面润湿状态的转换，强调了相对柱高对润湿性的影响。颜兴艳等[11]采用印刷电解法制备了形状和尺寸可控的微结构超疏水表面，并分析了其抗结霜性能。以上研究均从理论分析或实验研究的角度建立了表面疏水特性与结构几何参数之间的定量联系，但未能从实现表面超疏水功能出发，主动设计表面的几何结构并实现其制造。

本文从超疏水表面的功能设计出发，主动设计了三种深宽比微结构表面，并采用热力学方法分析三种微结构表面在不同润湿状态下的润湿性能；然后，采用紫外光刻、电铸和注射成型相结合的方法成型三种微结构 PP 超疏水表面，并验证理论分析的结果。

1　理论分析

在天然超疏水生物表面中，有类似微乳突和纤维状纳结构组成的荷叶表面、鳞片状结构的蝴蝶表面和鲨鱼皮表面等[12]，这些结构的分布具有一定的规律，但是并不规则。考虑到聚合物结构表面润湿性能呈现各向异性，以正四棱柱阵列微结构作为分析对象，如图 1 所示，a、b 和 h 分别为柱宽、柱间距和柱高。在实际接触中，液滴在微结构表面的接触状态可能不是理想的 Wenzel 模型[13]和 Cassie 模型[14]，而是部分浸润到微结构中形成亚稳态的复合接触，如图 2 所示。液滴浸入到粗糙结构的任意位置时，液滴的体积保持不变，由此可以确定不同浸润深度下球冠状液滴半宽长 L 与液滴表面接触角 θ 的关系，再根据系统自由能方程得到单一变量关系函数 $E=E(\theta)$。选取液滴的体积为 5 μL，粗糙结构的本征接触角为 105°。

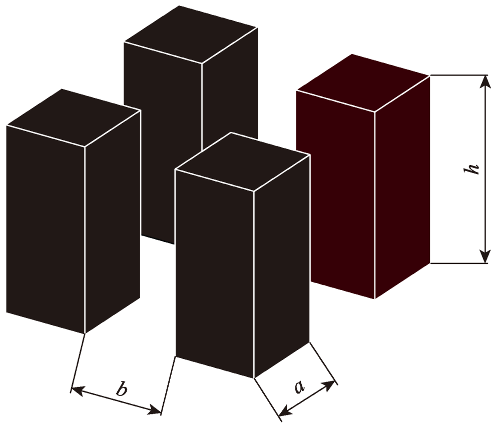


图 1　微结构几何模型
Fig.1 Micro-structure geometric model

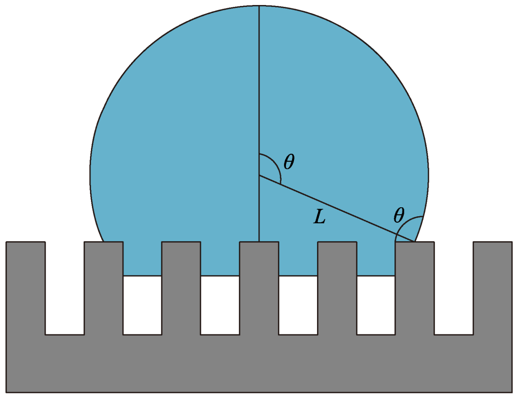


图 2　亚稳态复合接触
Fig.2 Metastable composite contact

在对系统实际自由能的计算中，液滴与气体界面张力的大小并不影响具体数值，则可得到系统标准化的自由能计算公式：

$$E=\frac{F}{|\gamma_{la}|}=\frac{\Delta F_{1\to 2}}{|\gamma_{la}|}=(S_{la}-S_{sl}\cos\theta_r)\cdot\frac{\gamma_{la}}{|\gamma_{la}|} \tag{1}$$

式中，E 为系统标准化的自由能，量纲为 J；$|\gamma_{la}|$ 为液气界面张力的数值大小。

液体与气体的接触面积为：

$$S_{\mathrm{la}}(z,\theta)=\begin{cases}\dfrac{2\pi L^2}{1+\cos\theta}+\pi L^2(1-f_{sl}) & 0\leqslant z<h\\ \dfrac{2\pi L^2}{1+\cos\theta} & z=h\end{cases} \tag{2}$$

固体与液体的接触面积为：

$$S_{\mathrm{sl}}(z,\theta)=\begin{cases}\pi L^2 f_{\mathrm{sl}}+\pi L^2 rhC(z) & 0\leqslant z<h\\ \pi L^2+\pi L^2 rhC(z) & z=h\end{cases} \tag{3}$$

式中，r 为固体表面的粗糙度（其值等于表观接触面积与水平投影面积之比，r>1），z 表示液滴浸润到粗糙结构中的深度，$C(z)$ 表示液滴在结构中浸润深度的无量纲值（$C(z)=z/h$），f_{sl} 表示柱阵列结构的液-固接触面积分数（$f_{\mathrm{sl}}=\alpha_2/(\alpha+b)^2$）。

联立式 1、2 和 3，即可得到不同浸润区间段下，系统自由能与液滴表观接触角和几何结构参数之间的函数。当系统的几何约束方程和自由能函数确定后，利用 MATLAB 软件编程，即可获得不同结构参数下系统自由能与液滴表观接触角之间的关系。

本文从超疏水表面的功能设计出发，综合考虑紫外光刻和电铸技术成型微结构模芯的可行性，设计三种深宽比微结构阵列，其几何参数如表 1 所示。

表 1　正四棱柱阵列结构几何参数
Tab.1 Geometric parameters of quadrangular regular prism arrays

Length a/μm	Spacing b/μm	Height h/μm		
		h_1	h_2	h_3
30	45	30	60	90

对上述几何模型进行热力学分析，可以得出不同深宽比下，系统形成复合态和非复合态的自由能随表观接触角变化的曲线，如图 3 所示。从图中可以看出，三种深宽比的正四棱柱微结构在复合态下，系统达到稳定时所具有的自由能比非复合态下系统具有的自由能要高，这是因为系统从亚稳态的复合接触到稳态的非复合接触之间的转换需要跨越一定的能垒，表明系统的稳定润湿状态发生在非复合态润湿接触时。在上述几何参数下，系统形成复合态润湿接触的液滴平衡接触角（ECA）不随深宽比变化而变化，其值均为 151.8°；非复合态下三种微结构表面液滴的 ECA 分别为 115.1°、126.2°和 139.1°，表面接触角随着深宽比的增加而变大，但未能表现出超疏水效果。因此，液滴可能座落在微结构表面达到超疏水效果，也可能在外界刺激作用下陷入结构底部形成非复合态润湿接触，或者陷入结构中的部分间隙形成亚稳态的复合接触。

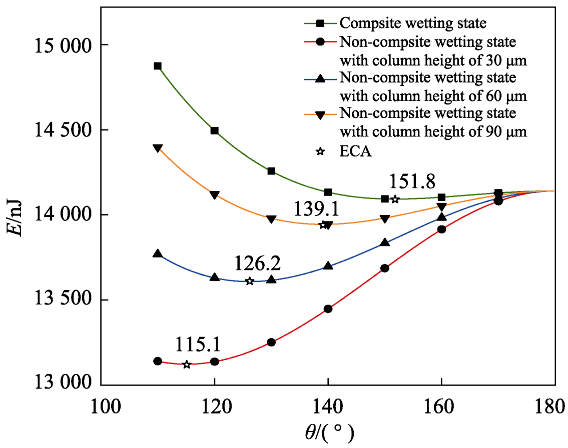


图 3　三种高度微结构表面系统自由能随表观接触角的变化
Fig.3 Variations of system free energy with the apparent contact angle for micro-structure surface in three heights

2　实验

2.1　材料与仪器

实验材料选用北欧化工 HD120MO 型均聚物聚丙烯（PP）材料，熔体流动速率 8 g/10 min，热变形温度 88 ℃，本征接触角 100°±1°。该材料流动性较好，本征接触角较大，适用于微结构的充填与高聚物超疏水表面的制备。

针对设计的三种深宽比微结构表面，其模芯制备工艺流程如图 4 所示。该工艺主要包括掩模板的制备、硅基底的涂胶、曝光、显影、刻蚀、金属化转移、剥离等主要步骤。其中，采用中科院光电所研发的紫外光刻机（URE-2000135）进行微结构硅母版的加工，采用课题组自主研发的 V-30L 双阴极竖直旋转微电铸装置[15]实现微结构的金属化转移，采用精密注塑机（日本 Sodick LD05EH2）完成 PP 微结构表面的注射成型。

2.2　表面制备

选取表 2 所示的工艺参数来成型出复制质量高的表面。采用 MIRA3 LUM 场发射电子显微镜（FSEM）观察三种深宽比的微结构硅母版、电铸镍模芯和 PP 表面的微观形貌，如图 5、图 6 和图 7 所示。从图中可以看出注射成型 PP 表面微结构基本与硅母版一致，由此证明注射成型技术能够作为高聚物超疏水表面的一种有效制备方法。但是，微结构表面在注射成型过程中会产生细微的成型缺陷。

利用 Image-pro plus 图像分析软件，对三种深宽比表面水平放置拍摄的 SEM 图进行处理分析，可以得到结构的截面形貌尺寸。借助共聚焦显微镜（德国 Zeiss Axio LSM700）检测微结构，可分析得到三种微结构注射成型 PP 表面的几何尺寸，列于后文表 3。由于成型工艺精度限制，实验制备的微结构几何参数与设计值之间存在微小的偏差，而后续接触角的理论计算值是依据实际成型表面微结构的几何参数来计算，并与实际测量值进行对比分析。

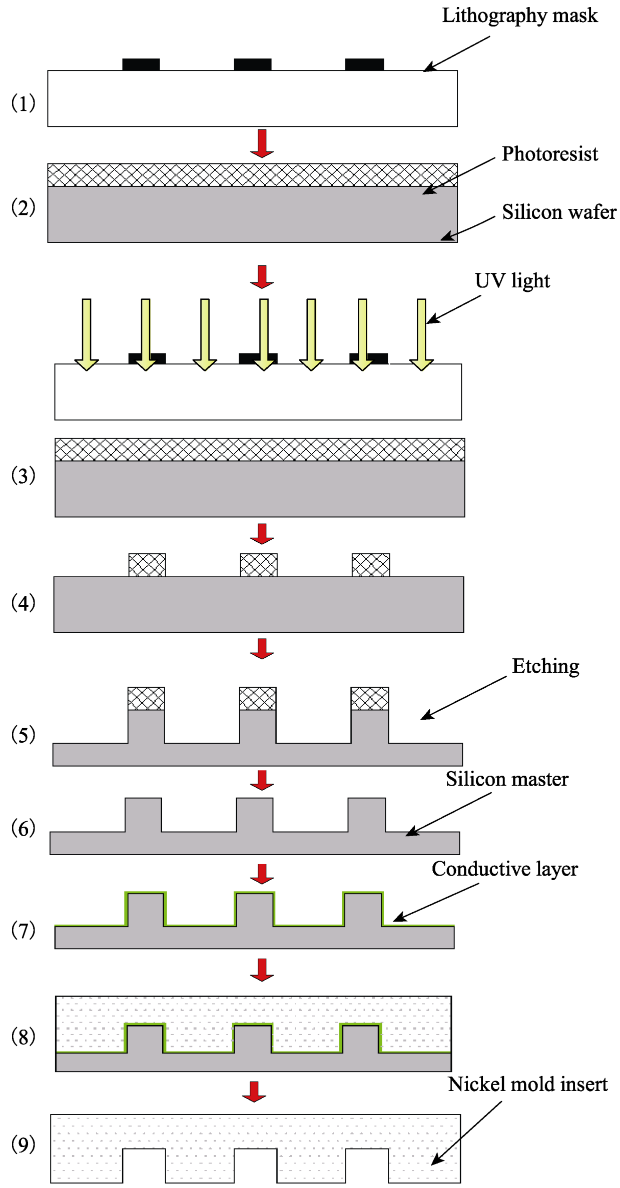


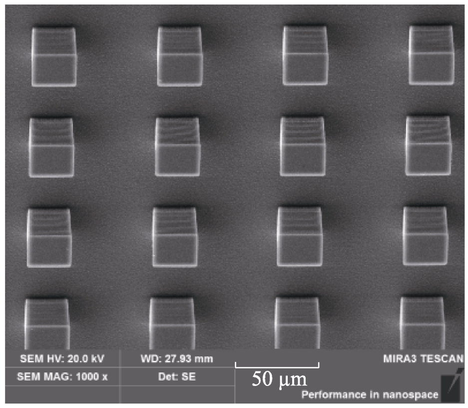
图 4　微结构硅母版及注射成型模芯制造工艺流程
Fig.4 Flow chart of fabrication of micro-structure silicon master and injection moulding core

表 2　表面微结构注射成型工艺参数
Tab.2 Processing parameters of injection molding for designed micro-structures

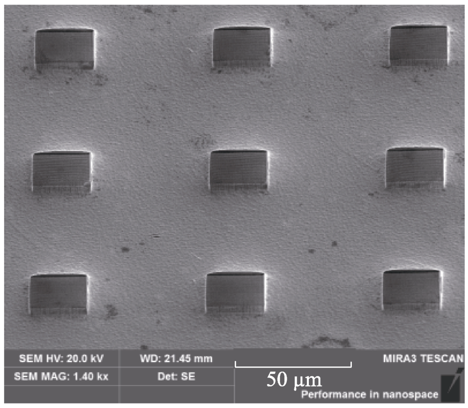
h/μm	t_{mold}/℃	t_{melt}/℃	V_{inj}/(cm^3·s^{-1})	P_{pack}/MPa	t_{pack}/s	t_{cool}/s
30	90	250	18	80	5	30
60	110	250	18	100	5	50
90	120	250	18	120	5	60

2.3　表征方法

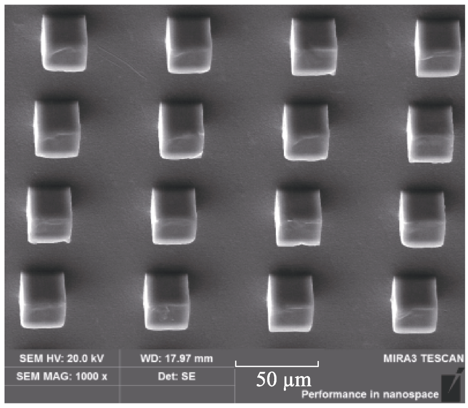
采用接触角测量仪（瑞典百欧林 Attention Theta 型）测量固体表面的静态接触角、接触角滞后和滚动角等润湿性能。静态接触角和滚动角只是表征固体表面的静态润湿性能，衡定某个表面的润湿性还应考虑它的动态性能，而接触角滞后可用于评价液滴在制件



a 硅母版



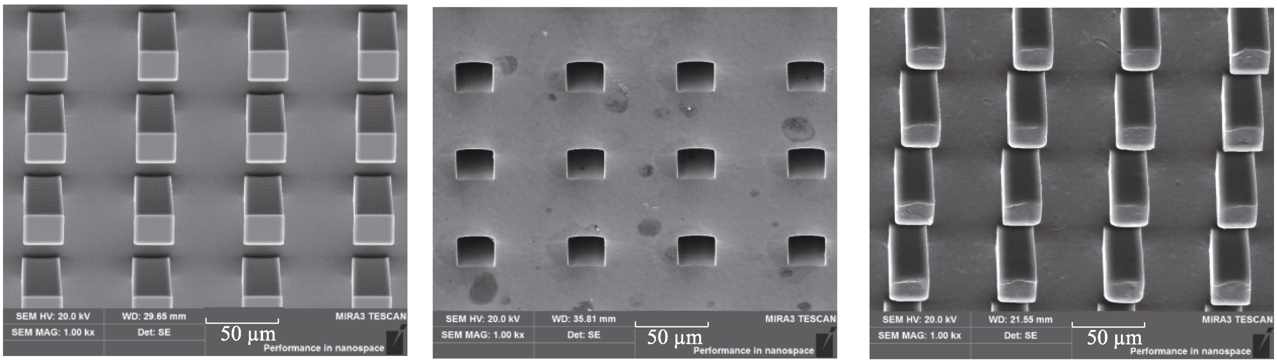
b 镍模芯



c PP表面

图 5　设计高度为 30 μm 的硅母版、镍模芯和 PP 表面 SEM 图
Fig.5 SEM images of micro-structures with the designed height of 30 μm: a) silicon master; b) nickel mold insert; c) PP surface

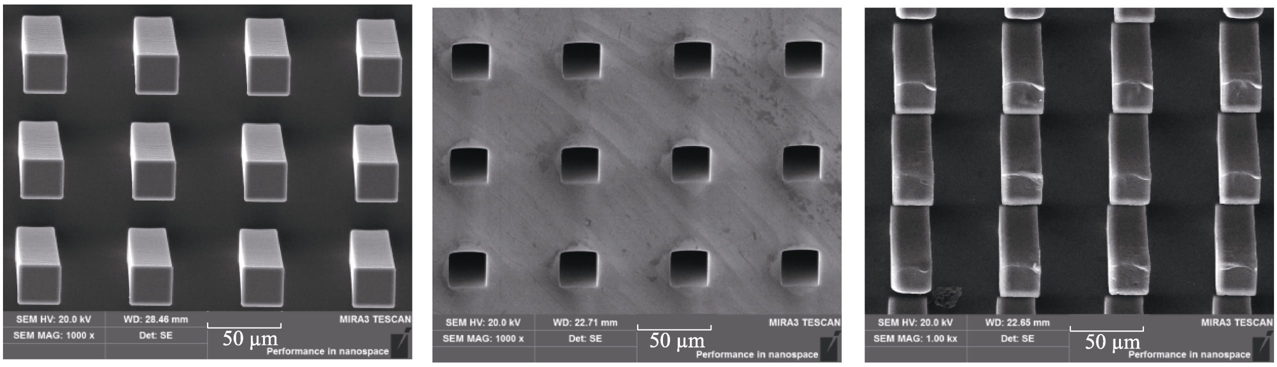
表面的动态性能。本文通过改变液滴体积的方法来测量制件表面的接触角滞后。接触角滞后与表面的粘滞性有关，接触角滞后越大，液滴在微结构表面上越难流淌，疏水效果也越差。因此，在每种结构表面选取 5 个不同位置，液滴的体积取 10 μL，测量其静态接触角 CA 和滚动角 SA，并取五组数据的平均值。选取液滴的体积为 10 μL，测量其在每种结构表面 5 个位置的前进接触角 θ_α 和后退接触角 θ_γ，取其平均值，并确定接触角滞后 CAH=$\theta_\alpha-\theta_\gamma$。



a 硅母版 b 镍模芯 c PP表面

图 6 设计高度为 60 μm 的硅母版、镍模芯和 PP 表面 SEM 图

Fig.6 SEM images of micro-structures with the designed height of 60 μm: a) silicon master; b) nickel mold insert; c) PP surface



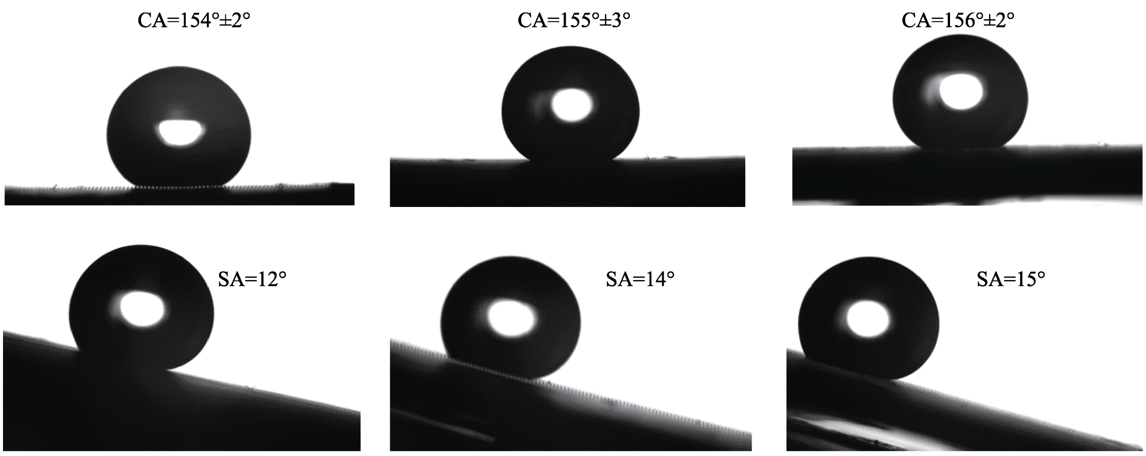
a 硅母版 b 镍模芯 c PP表面

图 7 设计高度为 90 μm 的硅母版、镍模芯和 PP 表面 SEM 图

Fig.7 SEM images of micro-structures with the designed height of 90 μm: a) silicon master; b) nickel mold insert; c) PP surface

3 结果及分析

三种深宽比微结构 PP 表面的静态接触角 CA 与滚动角 SA 测量结果如图 8 所示，结果显示，三种深宽比 PP 表面的静态接触角均大于 150°，滚动角分别 12°、14°和 15°，基本达到超疏水性效果，并且液滴在三种微结构表面呈现出的润湿性能基本相似，表明液滴在 PP 微结构表面形成了复合态润湿接触。表面接触角滞后测量结果如图 9 所示，三种微结构表面的接触角滞后分别为 15°、21°、22°。随着结构的深宽比增加，液滴浸润到微结构的绝对深度也不断增加，这导致了更大的接触角滞后，液滴在 PP 表面的流动性也会变差。因此，在保证超疏水的前提下，应尽量降低表面微结构的深宽比，以保证更小的接触角滞后。



a 30 μm b 60 μm c 90 μm

图 8 水滴在不同设计高度 PP 表面的静态接触角和滚动角

Fig.8 Static contact angle and rolling angle of deionized water on the PP surface with the different designed heights: a) 30 μm; b) 60 μm; c) 90 μm

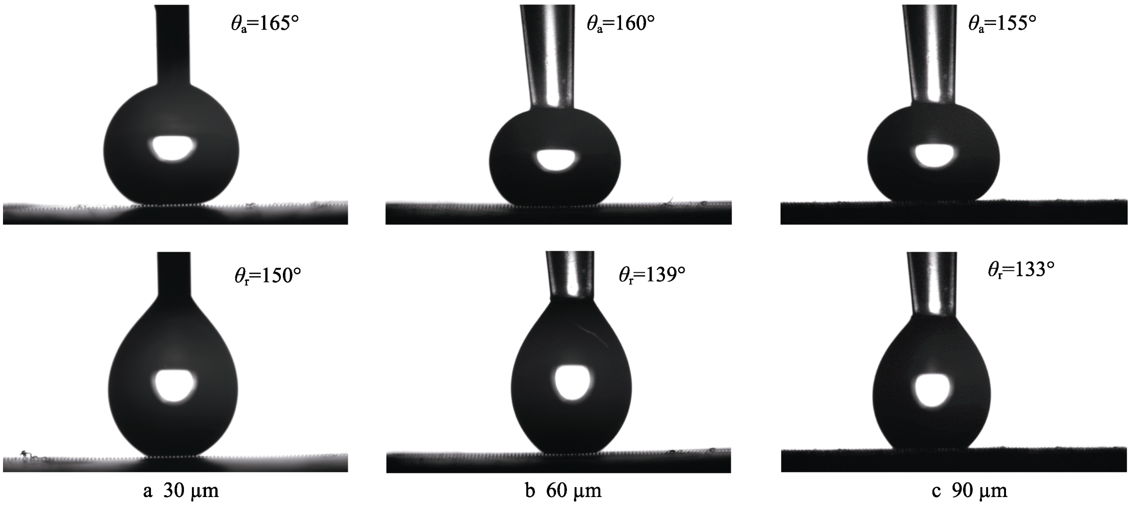


图 9　水滴在不同设计高度 PP 表面的前进接触角与后退接触角
Fig.9 Advance contact angle and receding contact angle of deionized water on the PP surface with the different designed heights: a)30 μm; b) 60 μm; c) 90 μm

在检测三种深宽比微结构 PP 表面的润湿性后，发现表观接触角测量值与复合态接触液滴浸润深度 z=0 时的理论计算值之间存在微小差距，其计算结果与实际测量值如表 3 所示。这可能是由于液滴部分浸润到微结构中所导致。分别计算液滴在三种微结构成型表面不同浸润深度下系统的平衡接触角，发现当液滴的浸润深度 z=0.1h 时，系统达到平衡时液滴接触角理论值与测量值最为接近，如图 10 所示。这表明实际接触时，液滴可能部分浸润到微结构中，从而形成亚稳态的复合接触。

表 3　不同微结构 PP 表面接触角
Tab.3 PP Surface contact angle of different microstructures

Numbering	Height /μm	Microstructure size of PP surface			Theoretical calculation	Measurements
		a/μm	b/μm	h/μm	CA(z=0)/(°)	CA/(°)
PP flat						99±1
μ1	30	26.1	48.9	27.3	153.9	154±2
μ2	60	26.3	48.7	53.7	153.7	155±3
μ3	90	27.1	47.9	84.4	152.9	156±2

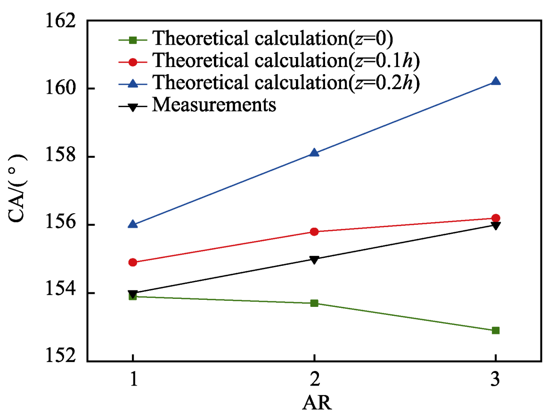


图 10　不同微结构表面接触角理论值与测量值对比
Fig.10 Comparison of theoretical and measured values of contact angles of different microstructures

上述三种深宽比微结构，在相应的结构参数下，根据热力学分析计算结果，液滴只有浸润到微结构的底部，系统才能达到能量最小状态，即处于稳定润湿状态。因此，将同样大小的 10 μL 水滴从距离样品一定高度释放，由于冲击动能的影响，液滴落到三种深宽比微结构 PP 表面均会出现坍塌现象，从而失去了超疏水性，形成的接触角形貌如图 11 所示。上述现象也验证了非复合态下润湿接触的热力学分析结果。

图 11　水滴在一定高度释放后座落在 PP 表面的形貌
Fig.11 Morphology of water droplets on PP surface after being released at a certain height

4　结论

本文从超疏水功能出发，综合考虑微结构模芯的制造可行性，设计了具备超疏水功能的三种深宽比微结构阵列，并采用理论分析和实验研究相结合的方法探明了三种微结构表面的润湿性能。主要研究结论如下：

1）从超疏水的功能设计出发，综合考虑紫外光刻和电铸技术成型微结构模芯的可行性，设计了长度 a 为 30 μm，间距 b 为 45 μm，高度 h 分别为 30、60、90 μm 的三种微结构阵列。

2）热力学分析结果表明，三种微结构在复合态润湿接触下，系统具有的自由能相同，液滴微结构表面的接触角均为 151.8°，呈现出超疏水性；在非复合

态润湿接触下，系统达到稳定润湿状态所具有的自由能均比复合态下系统具有的自由能低，接触角分别为 115.1°、126.2°、139.1°。

3）三种深宽比微结构聚丙烯（PP）表面的静态接触角分别为 154°、155°和 156°，滚动角分别为 12°、14°和 15°，基本达到超疏水效果。液滴在陷入到微结构高度（z=0.1h）时，其接触角理论值与实际测量值最为接近，表明液滴在微结构表面可能陷入一部分深度而形成亚稳态的复合接触。

4）表面接触角滞后随着微结构深宽比的增加而变大，导致液滴在制件表面的流动性变差。因此，在设计超疏水微结构表面时，可以适当降低结构的深宽比，以保证更小的接触角滞后。

参考文献：

[1] 杨钦, 罗茌竹, 谭生, 等. 超疏水自清洁涂层防结冰技术的研究进展[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4): 10-22.
YANG Qin, LUO Zhuang-zhu, TANG Sheng, et al. Research process in anti-icing technology of superhydrophodic self-cleaning coating[J]. China surface engineering, 2016, 29(4): 10-22.

[2] DRAPER M C, CRICK C R, ORLICKAITE V, et al. Superhydrophobic surfaces as an on-chip microfluidic toolkit for total droplet control[J]. Analytical chemistry, 2013, 85(11): 5405-5410.

[3] 倪书振, 王春俭, 戴红旗. 纤维素基超疏水纸的研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2017, 25(2): 58-68.
NI Shu-zhen, WAGN Chun-jian, DAI Hong-qi. Research progress in superhydrophobic cellulose-based papers[J]. Journal of cellulose science and technology, 2017, 25(2): 58-68.

[4] CHU F, WU X. Fabrication and condensation characteristics of metallic superhydrophobic surface with hierarchical micro-nano structures[J]. Applied surface science, 2016, 371: 322-328.

[5] LUO S, ZHENG Q, JIE X, et al. Fabrication of a micro-nano structure on steel surface and surface wetting[J]. Rsc advances, 2016, 6(53): 47588-47594.

[6] 潘光, 黄桥高, 胡海豹, 等. 微观结构对超疏水表面润湿性的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(7): 163-166.
PAN Guang, HUANG Qiao-gao, HU Hai-bao, et al. Wettability of superdrophic surface through tuning microcosmic structure[J]. Polymer materials science & engineering, 2010, 26(7): 163-166.

[7] 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, 2010, 17(3): 554-559.

[8] YU J, WANG H J, SHAO W J, et al. Superamphiphobic, light-trapping $FeSe_2$ particles with a micro-nano hierarchical structure obtained by an improved solvothermal method[J]. Chinese physics B, 2014, 23(1): 2320-2326.

[9] PATANKAR N A. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces[J]. Langmuir, 2003, 19(4): 1249-1253.

[10] PATANKAR N A. Mimicking the lotus effect: Influence of double roughness structures and slender pillars[J]. Langmuir the ACS journal of surfaces & colloids, 2004, 20(19): 8209-13.

[11] 颜兴艳, 陈广学. 印刷电解法制备具有可控微纳结构的防结霜铜金属功能表面[J]. 表面技术, 2018, 47(3): 101-107.
YANG Xing-yan, CHEN Guang-xue. Preparation of anti-frosting copper functional surface with controllable micro-nano structure in a novel silk-screen printing aided electrochemical machining method[J]. Surface technology, 2018, 47(3): 101-107.

[12] FANG Y, SUN G, JIN D, et al. Directional wettability of butterfly wing and biomimetic preparation of superhydrophobic polymer film by soft lithography[C]// Proceedings of 2017 5th international conference on mechatronics, materials, chemistry and computer engineering (ICMMCCE 2017). Chongqing: Atlantis Press, 2017: 346-349.

[13] WENZELR N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Ind eng chem, 1936, 28(8): 988-994.

[14] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. Trans faraday soc, 1944, 40(1): 546-551.

[15] JIANG B Y, ZHOU M Y, WENG C, et al. Fabrication of nanopillar arrays by combining electroforming and injection molding[J]. International journal of advanced manufacturing technology, 2016, 86(5-8): 1319-1328.