

等离子体纳米织构化聚合物表面的液滴蒸发机制^{*}

李昱鹏 郭 振 刘 霞 霍 磊 雷明凯

(大连理工大学材料科学与工程学院 大连 116024)

摘要: 超疏水性表面的微纳结构改变极大影响了液体蒸发行为,在超疏水性材料工程应用方面具有重要研究价值。采用氧等离子体处理(OPT)和八氟环丁烷等离子体聚合沉积(FPD)的两步等离子体纳米织构化法在聚丙烯表面制备纳米线和纳米锥结构,研究具有不同纳米织构聚丙烯超疏水性表面的去离子水滴在 30 ℃ 和 60 ℃ 温度下的蒸发行为,并对其蒸发机制进行讨论和分析。结果表明:液滴在超疏水性表面总蒸发时间随 FPD 时间的增加变短。液滴蒸发初期,液滴在聚丙烯表面处于 Cassie 态,此时主要传热方式为聚丙烯表面通过气体与液滴间接传热,液滴均匀蒸发,蒸发模式为恒定接触角(CCA)模式;随蒸发时间增加,液滴在表面的浸润状态依次转变为 Marmur 态和 Wenzel 态,主要传热方式变为聚丙烯表面与液滴直接传热,液滴蒸发加快,蒸发模式转变为混合(Mixed)模式。聚丙烯表面纳米织构的尺寸增大和团簇增加导致液滴与超疏水性表面之间的气相占比减少,造成聚丙烯表面与液滴直接传热加强,促进了液滴从 CCA 到 Mixed 的蒸发模式转变。

关键词: 超疏水性表面; 液滴蒸发; 蒸发模式; 聚丙烯; 浸润状态

中图分类号: TG156;TB114

Evaporation Mechanism of Water Droplets on Polymer Surfaces by Plasma Nanotexturing

LI Yupeng GUO Zhen LIU Xia HUO Lei LEI Mingkai

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The influence of surface textures on the droplet evaporation behaviors is important in the applications of the superhydrophobic surfaces. The plasma nanotexturing methods including the oxygen plasma treatment (OPT) and the following octafluorocyclobutane (C_4F_8) plasma polymerization deposition (FPD) were utilized to fabricate the superhydrophobic surfaces on the polypropylene substrates. The surface nanotexture transition from the nanowires into the nanocones was achieved by the plasma polymerization of octafluorocyclobutane monomer with the duration time. The evaporation behaviors and mechanisms of water droplets at the temperature of 30 ℃ and 60 ℃ were studied on the superhydrophobic polypropylene surface with the different nanotextures. The total evaporation time of water droplets decreased on the superhydrophobic surfaces fabricated by the plasma polymerization with the increase of duration time. During the initial evaporation process, the surfaces with the different nanotextures showed the droplet evaporation in constant contact angle (CCA) model due to the prominent heat transfer of the interfaces between the vapor and the droplets in the superhydrophobicity with Cassie state. The evaporation of water droplets which transited into Marmur and Wenzel state became the mixed model due to the enhanced heat transfer between the interfaces of the nanotextures and the droplets with the increase of evaporation time. In addition, the increased width and aggregation of nanocone in FPD for the increased duration time led to the reduced proportion of vapor between the droplets and the nanotextured surfaces and the enhanced heat transfer between the interfaces of the nanotextures and the droplets, which caused the increase of the area-average evaporation flux over the droplet surfaces. The transformation from CCA evaporation model to mixed evaporation mode of water droplets became easy on the superhydrophobic surfaces with nanocones.

Keywords: superhydrophobic surface; droplet evaporation; evaporation model; polypropylene; wetting state

^{*} 国家自然科学基金资助项目(51975086, 52111530043, 51611530706)。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51975086, 52111530043, 51611530706).

20210429 收到初稿,20210918 收到修改稿

0 前言

液滴蒸发是自然界普遍存在的一种现象,比如“咖啡杯”现象和“莲叶效应”,同时液滴蒸发是一个复杂且涉及多领域交叉的问题,液滴蒸发更是得到工业、医学和生物界的广泛关注,例如自清洁^[1-3]、薄膜涂层^[4-6]、DNA 拉伸及 DNA 绘图^[7-8]、生物传感^[9-10]等。

为此科研工作者对液滴蒸发进行了大量的试验和理论研究,目前已有的研究发现液滴在表面蒸发主要遵循由 PICKNETT 等^[11]提出的三个基本模式:①恒定接触半径蒸发模式(Constant contact radius, CCR)——液滴接触半径保持不变,接触角逐渐变小;②恒定接触角蒸发模式(Constant contact angle, CCA)——液滴接触角保持不变,接触半径逐渐变小;③混合蒸发模式(Mixed)——液滴接触半径和接触角均减小。王晓东等^[12]在铜表面进行液滴蒸发试验,发现液滴在整个蒸发过程中几乎全部处于 CCR 模式;葛瑶等^[13]分别研究了去离子水在亲水性(硅片)和疏水性(荷叶)表面上的蒸发,发现液滴在亲水性表面有三个蒸发阶段,而液滴在疏水性表面具有四个蒸发阶段;YU 等^[14]在聚二甲基硅氧烷(PDMS)疏水性表面进行液滴蒸发试验,发现液滴蒸发模式依次发生了变化,分别为 CCR 模式、CCA 模式和 Mixed 模式。

随着超疏水性材料的崛起,基于液滴蒸发与超疏水性材料丰富的应用性,在超疏水性材料表面上的液滴蒸发逐渐得到了研究者重视,影响液滴在超疏水性材料表面蒸发的因素很多,其中材料表面的微观结构是不可忽视的因素。王淑香等^[15]设计加工了一种具有圆线状微结构的超疏水性表面,以此使表面产生润湿梯度,试验结果表明液滴在其表面蒸发过程遵循 Mixed 模式;XU 等^[16]研究了液滴在具有微柱状结构的超疏水性表面上的蒸发过程,发现表面微柱阵列距离会影响液滴不同蒸发模式阶段持续的时间,随着微柱之间距离的增加,整个液滴蒸发过程中 CCR 模式阶段持续时间缩短,CCA 模式阶段持续时间增长;YU 等^[17]比较了液滴在凹坑状和平坦的 PDMS 表面上的蒸发,试验发现液滴在凹坑状表面上 CCR 蒸发模式阶段持续的时间比在平坦的表面要长。材料表面微结构对于液滴蒸发具有决定性的影响,而目前对于液滴在具有纳米结构的超疏水性表面上的蒸发及其机理研究还有所不足,本文采用等离子体纳米结构化方法在聚丙烯表面制备出具有纳米线和纳米锥结构的超疏水性表面,研究了不同温度下去离子水滴在超疏水性聚丙烯表面蒸发过程,并

进一步分析了纳米结构对液滴蒸发行为的影响。

1 试验准备

1.1 超疏水性样品制备

基板材料为聚丙烯(PP),其尺寸为 20 mm×20 mm×1 mm。样品先分别用化学纯丙酮和酒精常温超声清洗 15 min,再用去离子水常温超声清洗 20 min,然后在 70 ℃恒温干燥箱中保存 12 h,以待后续使用。

图 1 给出了射频容性耦合等离子体(CCRP)装置示意图,利用该装置通过两步法在聚丙烯基板上制备纳米结构化表面。CCRP 反应器内部由两个平行相距 110 mm 的直径为 200 mm 的平面不锈钢电极组成,上电极接地,下电极连接 13.56 MHz 射频源^[18]。聚丙烯基板并排放置在下电极上。第一步,机械泵将反应器中压力抽至 0.1 Pa,随后开启涡轮分子泵将其压力抽至 4 μPa,然后将 99.9%纯氧气以流量 10.8 m³/s 通入反应器中,同时反应器压力保持在 18 Pa。聚丙烯基材在射频功率 200 W 下进行持续时间 $t_{\text{OPT}} = 10 \text{ min}$ 的氧等离子体处理(OPT);第二步,OPT 处理后的聚丙烯基材进行碳氟等离子体聚合物沉积。将 99.9%纯八氟环丁烷(C₄F₈)气体以流量 8.6 m³/s 通入反应器中,同时反应器压力保持在 8.8 Pa。聚丙烯基材在射频功率 200 W 下分别进行持续时间 $t_{\text{FPD}} = 1 \text{ min}, 5 \text{ min}, 10 \text{ min}, 15 \text{ min}, 20 \text{ min}$ 的 C₄F₈ 等离子体聚合沉积(FPD)。最后得到具有不同纳米结构的超疏水性聚丙烯表面。

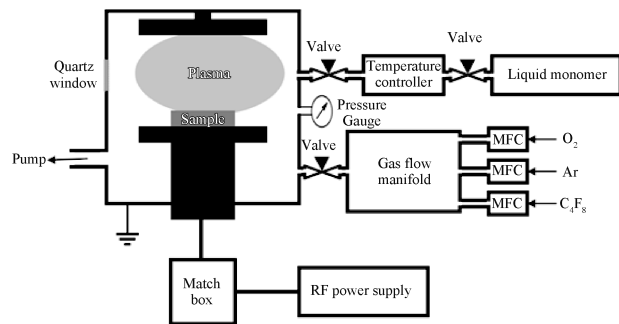


图 1 射频容性耦合等离子体(CCRP)装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the radio frequency capacitively coupled plasma (CCRP) device

1.2 试验分析

采用 ZEISS SUPRA-55 VP 型场发射扫描电子显微镜观察聚丙烯纳米结构化表面微观形貌。采用德国 Data physics 公司的 OCA20 型接触角测量仪对聚丙烯样品的润湿性进行评价。液滴蒸发试验由 OCA20 型接触角测量仪控制的恒温装置上完成。

首先蒸发基板温度分别加热到 30 ℃ 和 60 ℃,将聚丙烯样品置于蒸发基板表面;然后将 4 μL 的去离子水滴置于聚丙烯样品表面,并利用接触角测量仪的光学视频系统记录液滴的蒸发形貌变化。利用 Image J 软件测量表面纳米结构尺寸和液滴尺寸,纳米结构尺寸参数通过测量和计算表面多个纳米结构尺寸的平均值获得。

2 结果与讨论

2.1 聚丙烯表面纳米结构和超疏水性

图 2 给出了经 10 min 的 OPT 处理和不同时间

间的 FPD 处理后聚丙烯表面的微观形貌。随 FPD 处理时间的增长,聚丙烯表面形貌呈现出从无序纳米线到无序纳米锥的演变过程。经 FPD 处理 1 min 后,聚丙烯表面为无序纳米线微观形貌;FPD 处理时间增加到 5 min 时,无序纳米线变粗并且顶部出现尖端;FPD 处理时间为 10 min 时,表面普遍为针头状纳米线,部分纳米线转变为纳米锥;FPD 处理时间继续增加到 15 min 时,无序纳米锥完全形成;FPD 处理时间达到 20 min 时,相邻纳米锥顶部聚拢,无序纳米锥出现区域团簇。

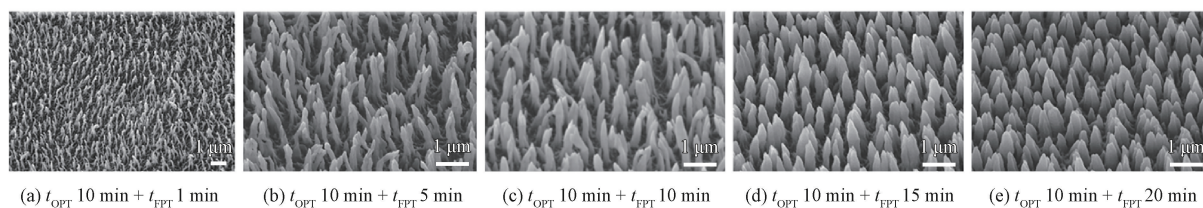


图 2 经 10 min 的 OPT 处理和不同时间的 FPD 处理后聚丙烯表面的微观形貌

Fig. 2 Surface morphology on polypropylene surfaces modified by oxygen plasma treatment (OPT) for 10 min and C_4F_8 plasma polymerization deposition (FPD) for (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, and (e) 20 min

表 1 给出了聚丙烯表面纳米结构高度 H 、底部直径 D 及间距 S 的数值。 $t_{\text{FPD}} = 1$ min 时,纳米结构的高度为 0.88 μm ,底部直径为 0.12 μm ,纳米结构之间的间距为 0.63 μm ,随着 t_{FPD} 的增加,纳米结构从纳米线状结构转变为纳米锥状结构,并且纳米结构的间距逐渐减小,底部直径逐渐增大,同时也说明了纳米结构产生局部团簇;当 $t_{\text{FPD}} = 20$ min 时,纳米结构的 H 、 D 及 S 分别为 1.20 μm 、0.29 μm 和 0.30 μm 。纳米锥状结构的形成是在纳米线状结构的基础上经 FPD 不断处理后形成的。

接触角是评价超疏水性表面润湿性较为重要的指标。表 2 是液滴在聚丙烯超疏水性表面的静态接触角和动态接触角,动态接触角包括前进角、滞后角及滚动角,其中滚动角为液滴在样品表面刚发生滚动的倾斜角度,接触角滞后为前进角和后退角的差值。从表 2 中可以看出,经不同 FPD 时间处理后的

表 1 经 10 min OPT 处理和不同时间 FPD 处理后聚丙烯表面的纳米结构尺寸参数

Table 1 Nanotexture dimension parameters on polypropylene surfaces modified by OPT for 10 min and FPD for 1 min, 5 min, 10 min, 15 min and 20 min

$t_{\text{OPT}}-t_{\text{FPD}}/\text{min}$	Height/ μm	Diameter/ μm	Spacing/ μm
10-1	0.88 ± 0.36	0.12 ± 0.08	0.63 ± 0.36
10-5	0.97 ± 0.40	0.23 ± 0.11	0.55 ± 0.30
10-10	0.90 ± 0.38	0.24 ± 0.18	0.50 ± 0.21
10-15	0.87 ± 0.33	0.25 ± 0.13	0.42 ± 0.26
10-20	1.20 ± 0.50	0.29 ± 0.17	0.30 ± 0.21

聚丙烯超疏水性表面的静态接触角无明显差别,基本维持在 $152^\circ \sim 156^\circ$ 。为了更好地评价聚丙烯超疏水性表面的润湿性能,引入了滚动角和接触角滞后。经 FPD 处理 1 min、5 min、10 min 和 15 min 的表面的滚动角均在 $1^\circ \sim 2^\circ$;当 $t_{\text{FPD}} = 20$ min 时,水滴滚动角上升至 5° 左右,但是滚动角皆在 10° 以内。无论

表 2 经 10 min 的 OPT 处理和不同时间的 FPD 处理后聚丙烯表面的静态接触角和动态接触角

Table 2 Static contact Angle and dynamic contact angle on polypropylene surfaces modified by OPT for 10 min and FPD for 1 min, 5 min, 10 min, 15 min, and 20 min

$t_{\text{OPT}}-t_{\text{FPD}}/\text{min}$	Static contact angle/ $^\circ$	Advanced angle/ $^\circ$	Receding contact angle/ $^\circ$	Contact angle hysteresis/ $^\circ$	Rolling angle/ $^\circ$
10-1	153.2 ± 0.6	154.5 ± 0.4	152.6 ± 0.5	1.9 ± 0.5	1.98 ± 0.2
10-5	154.0 ± 0.5	154.2 ± 0.5	152.9 ± 0.7	1.5 ± 0.4	1.48 ± 0.1
10-10	153.5 ± 0.6	153.6 ± 0.4	152.0 ± 0.5	1.6 ± 0.7	1.60 ± 0.5
10-15	152.6 ± 0.5	153.4 ± 0.3	154.5 ± 0.6	1.5 ± 0.5	1.48 ± 0.4
10-20	155.0 ± 0.6	157.3 ± 1.2	155.8 ± 0.7	1.5 ± 0.5	5.56 ± 0.2

FPD 处理时间长短,接触角滞后均低于 2° 。在具有纳米线和纳米锥的聚丙烯表面液滴均为 Cassie 超疏水态,液滴易滑动,粘滞不明显,表明具有纳米线和纳米锥的聚丙烯表面展现出相似的超疏水性。

2.2 聚丙烯超疏水性表面蒸发过程的液滴变化

图 3 给出了蒸发温度 30°C 和 60°C 下具有不同纳米结构聚丙烯表面液滴随蒸发时间的侧面照片。蒸发温度为 30°C 时,当液滴置于 $t_{\text{OPT}} = 10\text{ min}$ 和 $t_{\text{FPD}} = 1\text{ min}$ 处理具有纳米线的聚丙烯超疏水性表面,初始 0 s 时,液滴呈现出完整的圆球形,随蒸发时间的增加,液滴尺寸逐渐变小,蒸发时间到 $2\ 162\text{ s}$,液滴都保持球形,在表面处于 Cassie 超疏水状态;蒸发时间 $2\ 300\text{ s}$ 时,液滴为扇形,在表面发生润湿转变,处于过渡态 (Marmor 态)^[19];蒸发时间 $2\ 700\text{ s}$ 时,液滴形状转变为豆粒状,液滴润湿状态转变为

Wenzel 态,随后液滴完全蒸发,液滴蒸发过程结束。在经不同 FPD 时间处理得到的具有纳米线和纳米锥聚丙烯表面,液滴蒸发过程中其形貌都发生两次明显的转变,第一次为初始球形转变为扇形,第二次为扇形转变为豆粒状。液滴形状的转变也是表面润湿状态的改变,在发生第一次形状转变之前,液滴在表面是 Cassie 态,发生形状转变之后,液滴在表面的状态由 Cassie 态转变为 Marmor 态;第二次形状转变后,液滴在表面的状态由 Marmor 态转变为 Wenzel 态。FPD 处理时间的延长决定着液滴蒸发时间,FPD 处理时间越长,液滴蒸发时间越短,并且液滴两次蒸发形状转变的时间提前,如在 $t_{\text{FPD}} = 20\text{ min}$ 的具有纳米锥的表面上,液滴在 130 s 后由 Cassie 态转变为 Marmor 态, $1\ 550\text{ s}$ 时由 Marmor 态转变为 Wenzel 态。

当蒸发温度为 60°C 时,液滴在表面的蒸发过程和 30°C 时相似,液滴尺寸随蒸发时间推移逐渐变小,液滴形貌同样存在两次转变,从初始球形转变为扇形,然后为豆粒状,最后完全蒸发。液滴形状的转变同样对应着液滴在表面润湿状态的改变,依次发生 Cassie 态、Marmor 态、Wenzel 态三态的转变。由于蒸发温度的增加,液滴蒸发总时间变短,相应的液滴形状转变和润湿状态转变时间同样变短,并且液滴蒸发时间随 FPD 处理时间的增加而变短。

图 4 给出了蒸发温度 30°C 和 60°C 下具有不同纳米结构聚丙烯表面液滴接触角与接触半径随归一化时间变化,其中液滴接触半径为某时刻的接触半径与原始接触半径的比值,归一化蒸发时间为某蒸发时刻与总蒸发时间的比值,即蒸发时间占比。在蒸发温度 30°C 时,液滴在经 $t_{\text{FPD}} = 1\text{ min}$ 处理得到的具有纳米线的聚丙烯超疏水性表面上蒸发,在蒸发前期,液滴接触半径随蒸发时间逐渐减小,接触角基本保持不变,维持在 150° 左右,液滴以 CCA 模式蒸发,保持低粘滞 Cassie 超疏水态;蒸发时间占比 0.80 之后,液滴接触半径和接触角随蒸发时间都逐渐减小,液滴以 Mixed 模式蒸发,液滴在表面状态开始由 Cassie 态转变为 Marmor 态;蒸发时间占比 0.90 之后,液滴转变为 Wenzel 态,接触半径和接触角快速减小,直至完全蒸发。在蒸发过程中,在蒸发时间占比 0.80 之前液滴为 CCA 蒸发模式, 0.80 之后为 Mixed 蒸发模式。 $t_{\text{FPD}} = 15\text{ min}$ 处理具有纳米锥的聚丙烯超疏水性表面,在蒸发时间占比 0.31 之前,液滴在表面上的接触角几乎无变化,保持 Cassie 超疏水态,接触半径随时间增加缓慢减小,液滴为 CCA 蒸发模式; 0.31 之后液滴接触角和接触半径随

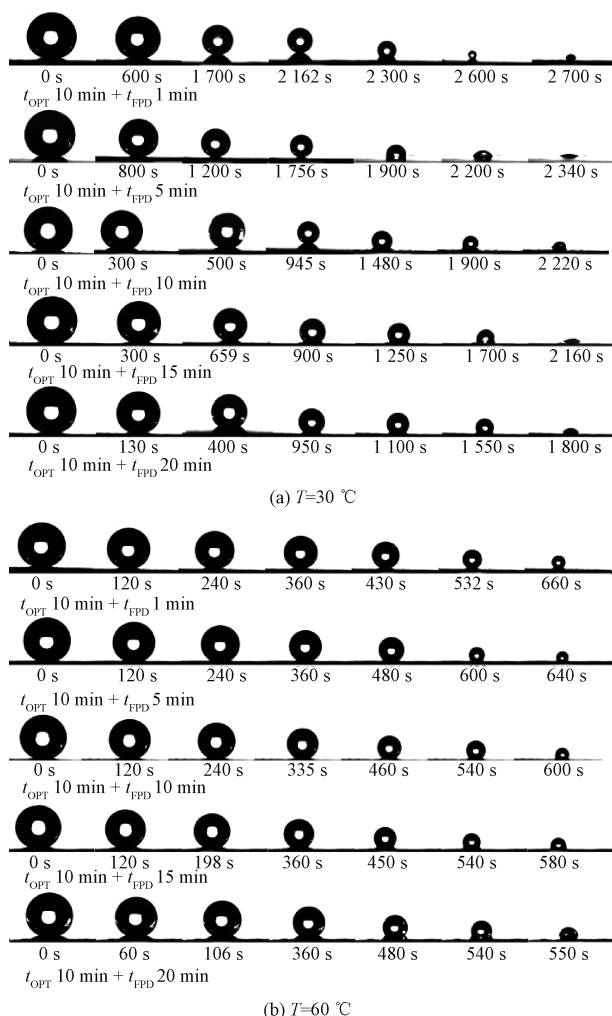


图 3 蒸发温度 30°C (a) 和 60°C (b) 下具有不同纳米结构聚丙烯表面液滴随蒸发时间的侧面照片

Fig. 3 Photograph of droplet profiles at the evaporation duration time on superhydrophobic polypropylene surfaces with different nanotextures at the evaporation temperature of 30°C (a) and 60°C (b)

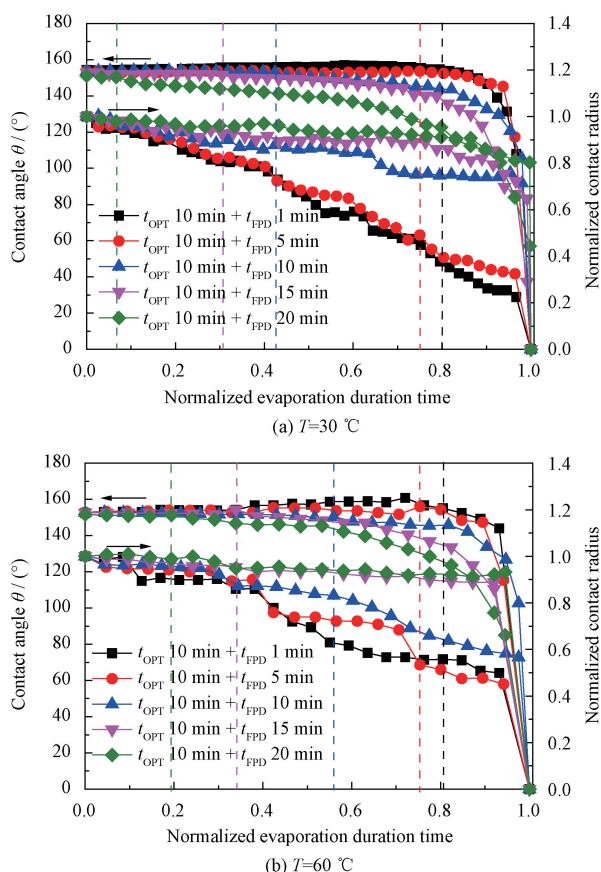


图4 蒸发温度 30 °C (a) 和 60 °C (b) 下具有不同纳米结构聚丙烯表面液滴接触角与接触半径随归一化时间变化
Fig. 4 Contact angle and normalized contact radius of water droplets at the normalized evaporation duration time on superhydrophobic polypropylene surfaces with different nanotextures at the evaporation temperature of 30 °C (a) and 60 °C (b)

时间蒸发逐渐变小,液滴转变为 Marmor 态,进入 Mixed 蒸发模式;蒸发时间占比 0.90 之后,接触半径和接触角快速减小,液滴处于 Wenzel 态,快速完全蒸发。在具有不同纳米结构聚丙烯表面上液滴最初都为 CCA 蒸发模式,再进入 Mixed 蒸发模式,蒸发模式转变点如图 3 中竖直虚线所示。随着 t_{FPD} 的增长,CCA 蒸发模式时间占比变短,相应的 Mixed 蒸发模式时间占比增长。在蒸发温度为 60 °C 下,在具有不同纳米结构聚丙烯表面上,随蒸发时间液滴蒸发模式的变化规律与 30 °C 时总体一致。并且不同蒸发温度下,液滴在 $t_{\text{FPD}} = 1 \text{ min}$ 和 $t_{\text{FPD}} = 5 \text{ min}$ 处理得到的具有纳米线的聚丙烯超疏水性表面上蒸发,液滴接触半径随蒸发时间降低较快,液滴较长时间处于 Cassie 超疏水态,CCA 模式蒸发时间占总蒸发时间比例较大;液滴在 $t_{\text{FPD}} = 15 \text{ min}$ 和 $t_{\text{FPD}} = 20 \text{ min}$ 处理得到具有纳米锥的聚丙烯超疏水性表面上蒸发,液滴接触半径随蒸发时间下降较缓,液滴保持

Cassie 超疏水态较短,较快转变为 Marmor 态, Mixed 模式蒸发时间占总蒸发时间比例较大。

图 5 给出了蒸发温度 30 °C 和 60 °C 下具有不同纳米结构聚丙烯表面液滴的 CCA 和 Mixed 模式蒸发时间。随 t_{FPD} 增加的聚丙烯表面,液滴的总蒸发时间逐渐降低,CCA 模式蒸发时间降低, Mixed 模式蒸发时间增加。蒸发温度为 30 °C 时,随 t_{FPD} 增加, CCA 蒸发模式占蒸发总时间分别为 80% 和 75%、43%、30% 和 7%;蒸发温度为 60 °C 时,随 t_{FPD} 增加, CCA 蒸发模式占蒸发总时间分别为 81%、75%、55%、34% 和 19%。 $t_{\text{FPD}} = 1 \text{ min}$ 和 $t_{\text{FPD}} = 5 \text{ min}$ 处理具有纳米线的聚丙烯超疏水性表面,液滴蒸发总时间中,CCA 蒸发模式占主体。 $t_{\text{FPD}} = 15 \text{ min}$ 和 $t_{\text{FPD}} = 20 \text{ min}$ 处理具有纳米锥的聚丙烯超疏水性表面, Mixed 蒸发模式占主体。蒸发温度不是决定液滴在不同纳米结构聚丙烯表面上蒸发模式的主要原因,但是随着 FPD 处理时间的增长,聚丙烯表面纳米线转变为纳米锥,CCA 蒸发模式时间逐渐较少,相应的 Mixed 蒸发模式时间变长。

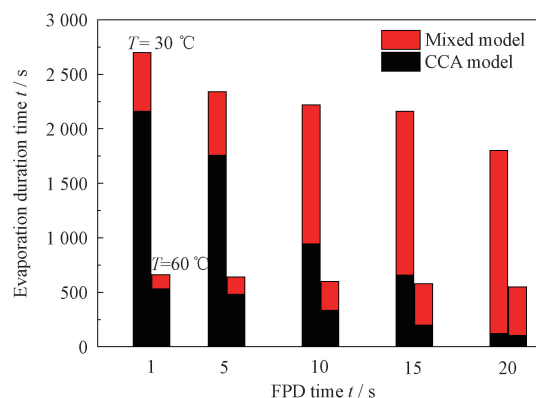


图5 蒸发温度 30 °C 和 60 °C 下具有不同纳米结构聚丙烯表面液滴 CCA 和 Mixed 模式的蒸发时间
Fig. 5 Evaporation duration time of water droplets in CCA model and Mixed model on superhydrophobic polypropylene surfaces with different nanotextures at the evaporation temperature of 30 °C and 60 °C

2.3 聚丙烯超疏水性表面的液滴蒸发行为

通过测定表面的液滴尺寸,可计算不同蒸发时间下液滴的体积变化,分析在具有不同纳米结构超疏水性表面液滴的宏观蒸发速度。液滴体积计算公式如下:

$$V = \frac{4\pi R^3}{3} - \int_0^r \pi r^2 dr \quad (1)$$

式中, R 为液滴半径, r 为液滴与聚丙烯表面接触的半径。

图 6 给出了蒸发温度 30 ℃ 和 60 ℃ 下具有不同纳米织构聚丙烯表面液滴体积随蒸发时间的变化曲线。在蒸发温度 30 ℃ 下, $t_{\text{FPD}} = 1 \text{ min}$ 和 $t_{\text{FPD}} = 5 \text{ min}$ 处理具有纳米线的聚丙烯超疏水性表面, 液滴体积变化相对较缓, 斜率较小, 液滴蒸发速度相对较慢。 $t_{\text{FPD}} = 15 \text{ min}$ 和 $t_{\text{FPD}} = 20 \text{ min}$ 处理具有纳米锥的聚丙烯超疏水性表面, 液滴蒸发时间较短, 体积变化曲线较陡峭, 斜率较大, 表明蒸发速度较快。在蒸发温度 60 ℃ 下, 不同 t_{FPD} 表面的液滴体积变化趋势相近, 液滴体积随蒸发时间逐渐下降, 蒸发速度接近。在 CCA 蒸发模式和 Mixed 蒸发模式阶段, 不同纳米织构聚丙烯表面宏观蒸发速度未出现明显改变。

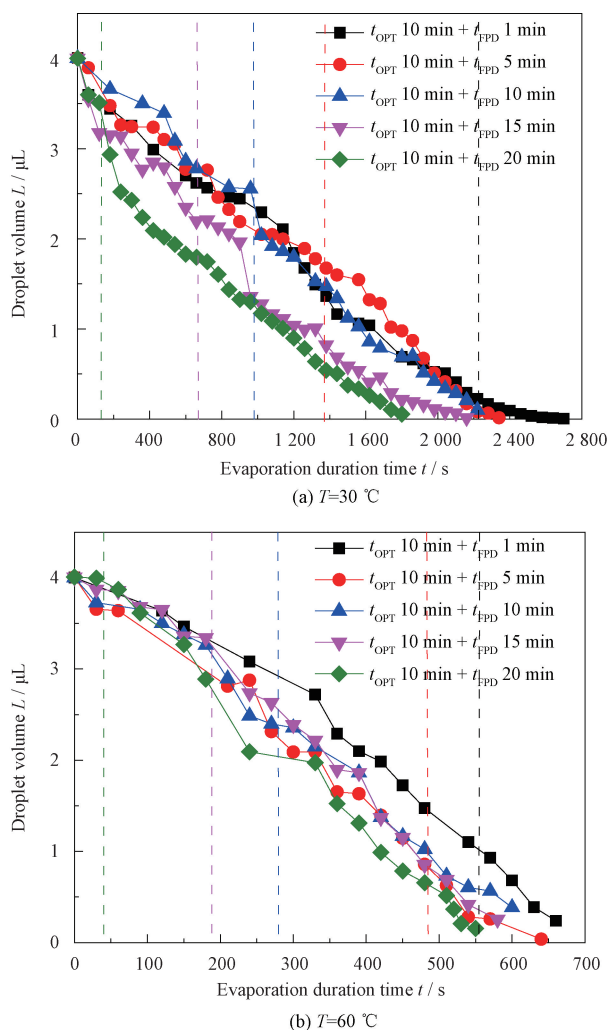


图 6 蒸发温度 30 ℃ 和 60 ℃ 下具有不同纳米织构聚丙烯表面液滴体积随蒸发时间变化曲线

Fig. 6 Water droplet volume at evaporation duration time on superhydrophobic polypropylene surfaces with different nanotextures at the evaporation temperature of (a) 30 °C and (b) 60 °C

基于聚丙烯表面液滴的体积变化, 可进一步计算随蒸发时间的液滴面积平均蒸发通量变化, 比较具有不同纳米织构超疏水状表面液滴的实际蒸发速

率。液滴的面积平均蒸发通量计算公式^[20]为:

$$J_{\text{avg}} = \frac{\rho dv}{Adt} \quad (2)$$

式中, ρ 是液滴密度, A 是液滴表面积, V 是液滴体积。

图 7 给出了蒸发温度 30 ℃ 和 60 ℃ 下液滴在具有不同纳米织构聚丙烯表面的蒸发通量随归一化时间变化曲线。在蒸发温度 30 ℃ 和 60 ℃ 下, 液滴在具有不同纳米织构聚丙烯表面的蒸发通量随蒸发时间增加而增加。蒸发温度 30 ℃ 下, $t_{\text{FPD}} = 1 \text{ min}$ 和 $t_{\text{FPD}} = 5 \text{ min}$ 处理具有纳米线的聚丙烯超疏水性表面, 在最初液滴 CCA 蒸发模式阶段, 蒸发通量随蒸发时间逐步增加, 转变为 Mixed 蒸发模式后, 蒸发通量变化出现拐点, 随蒸发时间急剧加快, 直至液滴蒸发完毕。 $t_{\text{FPD}} = 15 \text{ min}$ 和 $t_{\text{FPD}} = 20 \text{ min}$ 处理具有纳米锥的聚丙烯超疏水性表面, 在最初液滴 CCA 蒸发模

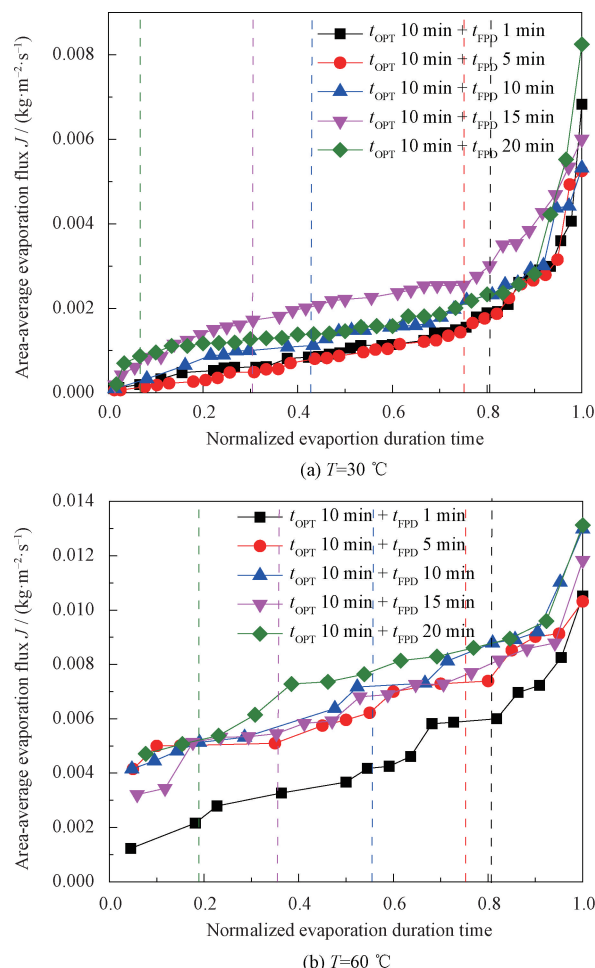


图 7 蒸发温度 30 ℃ 和 60 ℃ 下具有不同纳米织构聚丙烯表面液滴蒸发通量随归一化时间变化曲线

Fig. 7 Area-average evaporation flux of water droplets at the normalized evaporation duration time on superhydrophobic polypropylene surfaces with different nanotextures at the evaporation temperature of (a) 30 °C and (b) 60 °C

式阶段,蒸发通量随蒸发时间增加较快,转变为 Mixed 蒸发模式后,蒸发通量增加变缓,后期蒸发通量加快,蒸发通量最快可达 $0.008 \text{ kg/m}^2\text{s}$ 。蒸发温度 60°C 下, $t_{\text{FPD}}=1 \text{ min}$ 和 $t_{\text{FPD}}=5 \text{ min}$ 处理具有纳米线的聚丙烯超疏水性表面,液滴由 CCA 蒸发模式转变为 Mixed 蒸发模式,蒸发通量也出现明显加速拐点。 $t_{\text{FPD}}=15 \text{ min}$ 和 $t_{\text{FPD}}=20 \text{ min}$ 处理具有纳米锥的聚丙烯超疏水性表面,在蒸发模式转变时蒸发通量未出现明显拐点,后期蒸发通量加快,达到 $0.013 \text{ kg/m}^2\text{s}$ 。

等离子体纳米结构化聚丙烯表面能够获得超疏水性能,除了表面具有纳米结构和低表面能外,超疏水性表面的液-气界面容易受外界因素发生失稳,导致表面浸润状态的转变^[21-22],等离子体纳米结构化聚丙烯表面液滴蒸发过程促使了浸润状态转变。处于超疏水 Cassie 态液滴与具有无序纳米线的聚丙烯表面间存在较多的液-气界面^[23],液滴蒸发过程中,纳米结构、气体和液滴间的传热包括两种:①纳米结构与液滴直接传热;②纳米结构先将热量传递给气体,再由空气与液滴传热。在蒸发初期,具有无序纳米线的超疏水性聚丙烯表面的主要传热方式是气体与液滴传热,液滴蒸发速率缓慢,液滴四周的空气传热使液滴表面和底部蒸发均匀,液滴接触半径逐渐变小,接触角不变,液滴保持 Cassie 态,液滴较长时间处于 CCA 蒸发模式,随蒸发时间液滴蒸发通量逐步增加。液滴继续蒸发,液滴体积变小,比表面积增大,液滴表面能升高,造成局部无序纳米线润湿增加,液滴转变为 Marmur 态,聚丙烯表面与液滴直接传热增强,促使液滴蒸发通量增加加快,聚丙烯表面与液滴间气相占比的减少,造成液滴表面的蒸发传质速率相较于液滴底部高,导致液滴接触角降低,同时液滴接触半径也变小,液滴蒸发模式由 CCA 模式转变为 Mixed 模式,蒸发后期液滴转变为 Wenzel 态,液滴蒸发通量增加进一步加快,导致液滴快速蒸发完毕。

FPD 处理时间增加,聚丙烯超疏水表面的微观形貌从无序纳米线转变为无序纳米锥结构,纳米结构的间距变小,底部直径变大。具有纳米锥的聚丙烯表面与液滴间气相占比少于具有纳米线的表面,增加了纳米结构与液滴直接传热,加快了液滴的蒸发速率,造成蒸发初期具有纳米锥面 Cassie 态液滴的蒸发通量增长较快。纳米锥与液滴直接传热的增加,也会导致液滴底部的蒸发传质速率相较于液滴表面低,造成液滴接触半径减小相对较慢,液滴表面相对较快的蒸发传质速率导致液滴接触角降低,液滴提前转变为 Marmur 态,蒸发通量增长趋于平稳,

液滴 CCA 模式蒸发时间占比减小,蒸发后期液滴转变为 Wenzel 态,液滴蒸发通量增加进一步加快,导致液滴快速蒸发完毕, Mixed 模式蒸发时间占比增多。具有纳米锥的聚丙烯超疏水性表面的液固界面间大的传热是其在液滴蒸发通量高于具有纳米线的聚丙烯超疏水性表面的原因,液滴蒸发速率的加快缩短了具有纳米锥的聚丙烯超疏水性表面的液滴总蒸发时间。

3 结论

采用等离子体纳米结构化方法制备了具有纳米线和纳米锥的聚丙烯超疏水性表面,液滴在不同纳米结构的超疏水性表面上都依次经历了 Cassie 态、Marmur 态、Wenzel 态,蒸发模式由 CCA 蒸发模式转变为 Mixed 蒸发模式,液滴蒸发速度受固-液-气界面接触传热占比影响。在具有纳米线的聚丙烯超疏水性表面,液滴主要以 CCA 模式蒸发,占主导的液-气界面缓慢传热使液滴表面和底部蒸发均匀,液滴蒸发时间速度较缓。在具有纳米锥的聚丙烯超疏水性表面,液滴主要为 Mixed 蒸发模式,增大的液-固界面传热加速了液滴的蒸发,总蒸发时间较短。

参 考 文 献

- [1] BHUSHAN B, JUNG Y C, KOCH K. Self-cleaning efficiency of artificial superhydrophobic surfaces [J]. *Langmuir*, 2009, 25 (5): 3240-3248.
- [2] GEYER F, D'ACUNZI M, SHARIFI-AGHILI A, et al. When and how self-cleaning of superhydrophobic surfaces works [J]. *Science Advances*, 2020, 6(3): 9727.
- [3] LATTHE S S, SUTAR R S, KODAG V S, et al. Self-cleaning superhydrophobic coatings: Potential industrial applications [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 128: 52-58.
- [4] SUTAR R S, KALEL P J, LATTHE S S, et al. Superhydrophobic PVC/SiO₂ coating for self-cleaning application: proceedings of the macromolecular symposia [J]. *Macromolecular Symposia*, 2020, 393: 2000034.
- [5] CAO C, Yi B, ZHANG J, et al. Sprayable superhydrophobic coating with high processibility and rapid damage-healing nature [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 124834.
- [6] ELLIS-TERRELL C, WEI R, MCKNIGHT R, et al. Thermal stability of superhydrophobic and oleophobic silica nanoparticle spray coating [J]. *Materials Today Communications*, 2020, 25: 101370.
- [7] HSIEH C C, LI L, LARSON R G. Modeling hydrodynamic interaction in Brownian dynamics: simulations of extensional flows of dilute solutions of DNA and polystyrene [J]. *Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics*, 2003, 113(2-3): 147-191.

- [8] EBRAHIMI A, ALAM M A. Time-resolved PCA of “droplet impedance” identifies DNA hybridization at nM concentration [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 215: 215-224.
- [9] EBRAHIMI A, DAK P, SALM E, et al. Nanotextured superhydrophobic electrodes enable detection of attomolar-scale DNA concentration within a droplet by non-faradaic impedance spectroscopy [J]. *Lab on a Chip*, 2013, 13(21): 4248-4256.
- [10] GARCIA-CORDERO J L, FAN Z H. Sessile droplets for chemical and biological assays [J]. *Lab on a Chip*, 2017, 17 (13): 2150-2166.
- [11] PICKNETT R, BEXON R. The evaporation of sessile or pendant drops in still air [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1977, 61(2): 336-350.
- [12] 王晓东, 陆规, 彭晓峰, 等. 加热板上蒸发水滴动态特性的试验 [J]. *航空动力学报*, 2006(6): 1001-1007.
WANG Xiaodong, LU Gui, PENG Xiaofeng, et al. Experimental investigation of dynamic evaporation characteristics of liquid droplet on heated surface [J]. *Journal of Aerospace Power*, 2006 (6): 1001-1007. (in Chinese)
- [13] 葛瑶, 单彦广. 超疏水表面 SiO₂ 纳米流体水滴蒸发动力学研究 [J]. *塑料工业*, 2017, 45(5): 107-111.
GE Yao, SHAN Yanguang. Kinetic study of SiO₂ nano-suspended droplets evaporation on superhydrophobic surfaces [J]. *China Plastics Industry*, 2017, 45(5): 107-111. (in Chinese)
- [14] YU Y S, WANG Z Q, ZHAO Y P. Experimental study of evaporation of sessile water droplet on PDMS surfaces [J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2013, 29(6): 799-805.
- [15] 王淑香, 徐立, 张卫卫, 等. 具有微结构超疏水润湿梯度表面水滴的蒸发行为研究 [J]. *热能动力工程*, 2019, 34(11): 103-108.
WANG Shuxiang, XU Li, ZHANG Weiwei, et al. Droplet evaporation on the wetting gradient super-hydrophobic surface with micro-structure [J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 2019, 34(11): 103-108. (in Chinese)
- [16] XU W, LEELADHAR R, KANG Y T, et al. Evaporation kinetics of sessile water droplets on micropillared superhydrophobic surfaces [J]. *Langmuir*, 2013, 29 (20): 6032-6041.
- [17] YU Y S, SUN L, HUANG X, et al. Evaporation of ethanol/water mixture droplets on a pillar-like PDMS surface [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 574: 215-220.
- [18] LI Y P, LIU X, LI X Y, et al. Universally applicable fabrication technique for biomimetic nanocone arrays on flexible polymer substrates for anti-reflection functionality [J]. *ASME Journal of Micro-and Nano-Manufacturing*, 2019, 7: 041003.
- [19] DICUANGCO M, DASH S, WEIBEI J A, et al. Effect of superhydrophobic surface morphology on evaporative deposition patterns [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104 (20): 201604.
- [20] DASH S, GARIMELLA S V. Droplet evaporation on heated hydrophobic and superhydrophobic surfaces [J]. *Physical Review E*, 2014, 89: 042402.
- [21] KUSUMAATMAJA H, BLOW M, DUPUIS A, et al. The collapse transition on superhydrophobic surfaces [J]. *Europhysics Letters*, 2008, 81(3): 36003.
- [22] MARMUR A. The lotus effect: superhydrophobicity and metastability [J]. *Langmuir*, 2004, 20(9): 3517-3519.
- [23] DENG T, VARANASI K K, HSU M, et al. Nonwetting of impinging droplets on textured surfaces [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(13): 133109.

作者简介: 李昱鹏, 男, 1980 年出生, 博士, 副教授, 硕士研究生导师。主要研究方向为材料表面工程。

E-mail: ypli@dlut.edu.cn

雷明凯 (通信作者), 男, 1963 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为材料表面工程。

E-mail: surfeng@dlut.edu.cn