doi: 10. 11933 / j. issn. 1007-9289. 20230106002

# 射频等离子体改性 PTFE 表面液滴撞击 接触起电对润湿性的影响\*

李昱鹏<sup>1</sup> 孟祥任<sup>1</sup> 刘玉霞<sup>1</sup> 霍 磊<sup>1</sup> 雷明凯<sup>1</sup> STARINSKIY Sergey V<sup>2</sup> TEREKHOV Vladimir<sup>2</sup>

(1. 大连理工大学材料科学与工程学院 大连 116024;2. 俄罗斯科学院西伯利亚分院热物理研究所 新西伯利亚 630090 俄罗斯)

摘要:液滴撞击固体表面是自然界的常见现象,研究超疏水表面的液滴撞击对其润湿性的影响,对于超疏水性材料的潜在应用具有重要的科学意义。采用 3、10、20 min 氧等离子体处理(OPT)和1 min 八氟环丁烷等离子体聚合沉积(PPD)的等离子体方法改性聚四氟乙烯(PTFE)表面,获得具有不同尺寸和间距的微/纳米锥的超疏水 PTFE表面,研究射频等离子体改性 PTFE表面的液滴静态接触角、滚动角及液滴撞击动力学行为,分析在不同个数液滴撞击后 PTFE表面的润湿性和液滴撞击行为变化,确定 PTFE表面液滴撞击起电效应的影响机制。结果表明:通过 1~9个液滴撞击后,PTFE表面的静态接触角随撞击液滴数量增加而减小,导致静态接触角低于 150°;液滴滚动角随撞击液滴数量增加而增大,造成液滴滚动角高于 10°。 撞击液滴的接触时间随撞击液滴数量增加而增大,回弹系数随撞击液滴数量增加而减小。随撞击液滴数量增加,回弹液滴的正电荷和 PTFE表面的负电压增大,PTFE表面的负电荷对液滴产生强吸引作用,导致低粘附超疏水性被破坏。3 min OPT和 1 min PPD 改性 PTFE表面的纳米锥间距小,密度大,表面负电荷量增加明显,造成 PTFE表面的疏水性降低的程度最显著。研究结果可为改善超疏水稳定性的表面织构设计提供理论依据。

关键词:超疏水性表面;液滴撞击;接触起电;聚四氟乙烯(PTFE);接触角 中图分类号:TG156;TB114

# Effect of Contact Electrification During Water Droplet Impact on the Wettability of PTFE Surfaces Modified by Radio Frequency Plasma

LI Yupeng<sup>1</sup> MENG Xiangren<sup>1</sup> LIU Yuxia<sup>1</sup> HUO Lei<sup>1</sup> LEI Mingkai<sup>1</sup> STARINSKIY Sergey V<sup>2</sup> TEREKHOV Vladimir<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology,

Dalian 116024, China;

2. Kutateladze Institute of Thermophysics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk 630090, Russia)

**Abstract:** A water droplet impacting a solid surface is a natural universal phenomenon. The impact behavior of water droplets and their effect on the superhydrophobicity of anti-wetting surfaces are important for the practical application of anti-wetting materials. In this study, radio frequency plasma modification methods including oxygen plasma treatment (OPT) and octafluorocyclobutane ( $C_4F_8$ ) plasma polymerization deposition (PPD) are used to fabricate superhydrophobic surfaces on polytetrafluoroethylene (PTFE) substrates. Micro / nanocone arrays with different heights and spacing distances and fluorocarbon films with a low surface energy are fabricated on superhydrophobic PTFE surfaces by OPT for 3, 10, and 20 min, and PPD for 1 min. The height and distance of the cone

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51975086, 52111530043, U21B2078) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (DUT22LAB107).

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(51975086,52111530043,U21B2078)和中央高校基本科研业务费(DUT22LAB107)资助项目。

<sup>20230106</sup> 收到初稿, 20230729 收到修改稿

structure on the PTFE surfaces increase as the OPT duration increases. The transition from a nanocone to a microcone array is achieved on the PTFE surfaces when the OPT duration is increases to 10 min. Complete droplet rebound behavior is achieved on superhydrophobic PTFE surfaces with a micro / nanocone array. The water contact angle increases, and the rolling angle decreases on the superhydrophobic PTFE surfaces as the OPT duration increases. Superhydrophobic surfaces with microcones having a wide spacing distance and low array density preserve a low adhesive force on water droplets under static conditions. The contact time increases and the restitution coefficient decreases when the water droplet impactes the superhydrophobic surfaces with an increased OPT duration. Superhydrophobic PTFE surfaces with nanocones having a low spacing distance and high array density exhibit a low adhesive force to the water droplet during droplet impact. Changes in the wettability and impacting behaviors of the water droplets are investigated after water droplet impact by changing the number of impacting droplets. The contact electrification on the PTFE surfaces with micro / nanocone arrays at different heights and spacing distances is analyzed by measuring the accumulated potentials of the PTFE surfaces and accumulated charge quantity of the impacting droplets. The water contact angle decreases and the rolling angle on the PTFE surfaces increases as the number of impacting droplets increases up to nine. A water contact angle of lower than  $150^{\circ}$  and rolling angle of lower than  $10^{\circ}$  are observed on the PTFE surfaces with the micro / nanocone array after the water droplet impactes with droplet number nine. The contact time of the impacting water droplet increases and its restitution coefficient decreases as the number of impacting droplets increases. The accumulated potentials of the PTFE surfaces and charge quantity of the impacting droplets increase. The attractive force of the accumulated negative charges on the water droplets resultes in the damage of superhydrophobicity on the PTFE surfaces and a change in the water droplet impacting behaviors. The PTFE surfaces fabricated by OPT for 3 min and PPD for 1 min preserve the nanocones at a low spacing distance and high array density. The PTFE surfaces with nanocones having a high array density preserve the highly accumulated negative charges after the water droplet impact under the increased number of impacting droplets. The high surface potential causes a remarkable increase in the wettability of the PTFE surfaces as well as a change in the contact time and restitution coefficient of the impacting water droplets. The accumulated negative charge and surface potential of the PTFE surfaces with the microcones having a wide spacing distance and low array density by OPT for 20 min and PPD for 1 min are low after droplet impact under the increased number of impacting droplets. The influence of the droplets on the wettability of the PTFE surfaces and the changes in the contact time and restitution coefficient of the impacting water droplets are weakened. In conclusion, this study demonstrates the effect of contact electrification on the superhydrophobic stability of surfaces with different textures under water droplet impact.

Keywords: superhydrophobic surface; water droplet impacting; contact electrification; polytetrafluoroethylene(PTFE); contact angle

0 前言

超疏水性聚合物材料由于表面具有微 / 纳结构 和低表面能成分,展现出对液滴的低粘附性,在自 清洁、抗粘附、防雾、抗冰等方面展现出潜在的应 用前景<sup>[1-2]</sup>。超疏水性聚合物材料在实际应用中通常 须经历液滴撞击过程,高速液滴撞击下超疏水表面 的稳定性是制约超疏水性材料实际应用的关键因素 之一<sup>[3-4]</sup>。在液滴撞击超疏水表面过程中,高速运动 液滴产生的润湿压高于超疏水表面过程中,高速运动 液滴产生的润湿压高于超疏水表面微 / 纳结构的抗 润湿压时,液体会浸润微 / 纳结构,液滴在表面转 变为高粘附的 Wenzel 态,造成液滴无法完全回弹, 导致超疏水性被破坏。为提高超疏水表面的抗水滴 撞击性能,构造具有高抗润湿压的纳米结构是提高 超疏水表面稳定性的有效方法<sup>[5]</sup>。ELLINAS 等<sup>[6]</sup>采

用等离子体刻蚀聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl methacrylate, PMMA) 制备了具有直径为 120 nm、 间距为 300 nm 规则纳米柱阵列的超疏水性表面,可 抵抗速度高达86m/s、润湿压为3.6MPa液滴的撞 击。CHECCO等<sup>[7]</sup>采用嵌段共聚物自组装模板辅助 等离子体刻蚀方法,在硅表面制备了具有高度为 75 nm、间距为 52 nm 规则纳米锥阵列的超疏水性表 面,在10m/s水滴撞击下仍保持低粘附的超疏水 性,纳米锥阵列表面的抗润湿压可达 5 MPa。LI 等<sup>[8]</sup>采用等离子体刻蚀和等离子体聚合复合方法, 在聚丙烯表面制备了具有平均直径为 880 nm、平均 间距为 450 nm 仿生无序纳米锥阵列的超疏水性表 面。无序纳米锥阵列展现出梯度抗润湿压,局部抗 润湿压为 1.32 MPa,在 3.42 m/s 水滴撞击下表面保 持稳定的超疏水性。纳米结构阵列表面通常具有高 的抗润湿压,可有效提升高速水滴撞击条件下的超 疏水稳定性。

固-液接触起电是固体和液体界面常见现象,液 滴与聚合物表面的接触起电行为在纳米摩擦发电 机、流体传感、成分分析和分离等方面展现出潜在 的应用前景<sup>[9-10]</sup>。疏水性聚合物表面由于对液滴具 有低的粘附性,便于液滴在聚合物表面快速移动而 完全脱离表面,疏水性聚合物表面与液滴的接触起 电行为受到广泛关注。液滴撞击疏水性聚合物表面 发生铺展和回缩,液滴离开表面时通常会在聚合物 表面留下负电荷。ZHAN 等<sup>[11]</sup>研究了 25 μL 液滴连 续撞击聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE) 表面的接触起电行为。第 1 个液滴撞击后, PTFE 表面产生 2.4 nC 的负电荷。随着撞击液滴数增加, PTFE 表面的负电荷增加, 80 个液滴撞击后 PTFE 表面积累的负电荷达到饱和,总电荷量为 51 nC。 XU 等<sup>[12]</sup>研究了 100 μL 液滴撞击 PTFE 表面。经过 1.6 万个液滴撞击后, PTFE 表面的负电荷量达到饱 和,PTFE 表面的总积累电荷量与撞击液滴的韦伯数 (Wb) 相关, 液滴 We 从 7.7 增加到 150.4, PTFE 表 面的总电荷量从 13.3 nC 增加到 53.3 nC。液滴撞击 聚合物表面过程中,聚合物表面的接触起电通常受 到表面形貌的影响,液体与超疏水性聚合物表面 微 / 纳结构的实际接触状态会改变表面的电荷分 布。随着撞击液滴数量的增加,聚合物表面负电荷 增多,累积的负电荷引起超疏水性聚合物表面的低 表面能状态变化,从而与液滴产生强相互作用,改 变表面的润湿性[13-15]。因此,为评价超疏水性聚合 物材料表面在液滴撞击条件下的超疏水稳定性,须 分析接触起电对具有微 / 纳结构表面润湿性的 影响。

等离子体表面改性技术是有效改善聚合物材料 表面功能性的方法,可赋予聚合物材料表面自清洁、 抗反射、抗生物粘附等优异的功能特性<sup>[16]</sup>。通过等 离子体对聚合物表面的刻蚀作用,可在表面生成多 种形态的微/纳结构,结合等离子体聚合低表面能 氟碳膜,可获得超疏水性表面<sup>[6,8]</sup>。本文采用 3、10、 20 min 氧等离子体处理(Oxygen plasma treatment, OPT)和1 min 八氟环丁烷(C4F<sub>8</sub>)等离子体聚合 沉积(Plasma polymerization deposition, PPD)的 等离子体方法改性 PTFE 表面,获得了具有不同尺 寸和间距的微/纳米锥的超疏水 PTFE 表面,研究 了等离子体改性聚 PTFE 表面的液滴静态接触角、 滚动角及液滴撞击动力学行为,分析了在不同数 量液滴撞击后聚 PTFE 表面的润湿性和液滴撞击行 为变化,确定了 PTFE 表面液滴撞击起电效应的影响机制。

### 1 试验准备

#### 1.1 样品制备

基体材料为 PTFE, 样品尺寸为 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。

等离子体表面改性采用 PEPP-300 型等离子体 刻蚀/聚合复合加工系统<sup>[17]</sup>,通过两步法制备超疏 水性 PTFE 表面。PEPP-300 型等离子体刻蚀 / 聚合 复合加工系统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。PTFE 样品并排放 置在下电极上。第一步,机械泵将系统腔室中压力 抽至 10<sup>-1</sup> Pa, 随后开启涡轮分子泵将其压力抽至 4 mPa, 然后将 99.9% 纯氧气以流量 50 mL / min 通 入系统腔室中,同时系统腔室压力保持在 18 Pa。 PTFE 基材在射频功率 200 W 下进行持续时间 3、10 和 20 min 的 OPT; 第二步, OPT 处理后的 PTFE 样 品进行碳氟等离子体聚合物沉积。将 99.9%纯 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 气体以流量 40 mL / min 通入系统腔室中, 同时系统 腔室压力保持在9Pa。PTFE 样品在射频功率260W 下进行持续时间1 min C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> PPD。最后得到具有不 同表面织构的超疏水性 PTFE 表面。相关参数如表1 所示。

表1 OPT 和 PPD 参数

Table 1 OF 1 and FFD parameters				
	Parameter	OPT	PPD	
G	as	O <sub>2</sub>	$C_4F_8$	
G	as flow / (mL / min)	50	40	
Р	lasma power / W	200	260	
D	Puration time / min	3, 10, 20	1	
С	hamber pressure / Pa	18	9	

#### 1.2 结构表征及性能测试

采用 ZEISS SUPRA-55 VP 型场发射扫描电子 显微镜观察等离子体改性 PTFE 表面的微观形貌, 利用 Image J 软件测量和计算表面多个织构尺寸的 平均值。采用德国 Data physics 公司的 OCA20 型接 触角测量仪对 PTFE 表面的润湿性进行评价。将 PTFE 样品放在水平样品台,通过针头将4 µL 去离 子水滴在 PTFE 样品表面,液滴的接触角(Contact angle, CA) 和滚动角(Rolling angle, RA) 通过 Data Physics OCA20 接触角测试仪器测量。测量样品表 面三个不同位置的接触角和滚动角,计算其平均值。 采用 Data Physics OCA20 接触角测量仪控制微量 注射器针头注射 1.76 mm 液滴,液滴通过重力滴 落,撞击在等离子体改性的 PTFE 表面。液滴撞击 过程通过高速摄像机(Phantom V310 high-speed camera)进行拍摄,拍摄帧数为7000帧/s。液滴 撞击视频采用 Tracker 软件进行分析,视频截图采用 Image J软件进行分析。表面电位使用 EST102 振动 电容式静电计测量,将探头与带电表面的距离设置 为 2 mm, 量程选择 2 kV, 以 1 mm 的铝片作为基准。 液滴电荷量使用 KEITHLEY 6514 静电计测量,液 滴撞击到超疏水表面后反弹到法拉第筒中,法拉第 筒与 KEITHLEY 6514 静电计相连,通过静电计读 取液滴的电荷量。

2 结果与讨论

#### 2.1 等离子体改性 PTFE 的表面形貌

图 1 给出了原始与经不同时间的 OPT 处理和 1 min 的 PPD 处理后 PTFE 表面的微观形貌。原始 PTFE 具有较为平整光滑的表面。经 OPT 处理 3 min 和 PPD 处理 1 min 后, PTFE 表面产生纳米锥结构, 纳米锥垂直于 PTFE 表面,呈无序状排列。锥结构 的高度 h 约为 514 nm, 锥顶间距 s 约为 411 nm。 经 OPT 处理 10 min 和 PPD 处理 1 min 后, PTFE 表面 锥结构的高度 h 增大至 1.575 μm,转变为微米锥, 锥顶间距 s 增至 1.165 μm。OPT 处理时间增加到 20 min, 微米锥高度和锥顶间距进一步增加, 高度 h 约为 2.768 µm, 锥顶间距 s 约为 1.600 µm。等离子 体改性聚合物表面产生的微 / 纳织构主要来源于聚 合物微结构和等离子体溅射金属微粒的自掩膜效 应<sup>[18-19]</sup>。PTFE 微结构通常包含结晶区和无定形区, 结晶区的高分子链有序排列且致密,氧等离子体对 聚合物结晶区域高分子链的反应性刻蚀速率通常低 于无定形区域<sup>[20]</sup>。同时,等离子体鞘层对腔室金属 壁面发生物理刻蚀作用,溅射产生的金属微粒沉积 在聚合物表面,在等离子体对聚合物的刻蚀过程中 起到掩膜作用<sup>[18]</sup>。PTFE 高分子链结晶区在材料中 呈无序分布,溅射金属微粒在 PTFE 表面随机沉积,

PTFE 微结构和等离子体溅射金属微粒的自掩膜效应造成 PTFE 表面微 / 纳米锥结构无序排列。随 OPT 时间延长,等离子体对 PTFE 表面的刻蚀加剧,尺寸较小的纳米锥容易被刻蚀掉。另一方面,等离子体鞘层活性粒子对锥间表面产生垂直轰击作用,在锥侧面为斜入射,等离子体物理刻蚀的垂直轰击作用通常高于斜入射方向轰击<sup>[21]</sup>,锥间表面的快速刻蚀造成锥高度增加,锥结构由纳米尺寸增加为微米尺寸。PPD 处理 1 min 在微 / 纳米锥表面沉积 nm 级厚度的氟碳膜,对微 / 纳米锥结构的形貌几乎无影响<sup>[22]</sup>。





(c) 10 min OPT / 1 min PPD



(d) 20 min OPT / 1 min PPD

图 1 原始与经不同时间的 OPT 处理和 1 min 的 PPD 处理后 PTFE 表面的微观形貌

Fig. 1 Surface morphology on the original PTFE surface and the surfaces modified by OPT for different time and PPD for 1 min

#### 2.2 等离子体改性 PTFE 表面的超疏水性

图 2 给出了原始 PTFE 与经不同时间的 OPT 处 理和 1 min 的 PPD 处理后 PTFE 表面的 4 µL 液滴照 片与静态接触角和滚动角。原始 PTFE 表面液滴的 静态接触角为 107.6°, 4 µL 液滴受到平整 PTFE 表 面的粘附作用,其较小的重力作用无法克服液固粘 附力,难以在倾斜 PTFE 表面发生滑动。经 OPT 处 理 3、10 和 20 min 与 PPD 处理 1 min 后,液滴的静 态接触角分别为 154.1°、155.8°和 156.8°,滚动 角分别为 5.99°、4.31°和 3.44°,等离子体改性后 PTFE 表面都展现出低粘附的超疏水性。超疏水性通 常来源于表面的微/纳结构和低表面能化学成分。 等离子体改性 PTFE 表面具有微/纳米锥结构和低 表面能氟碳聚合物,保证了低粘附的超疏水性。随 OPT 处理时间增加,静态接触角增大,滚动角减小。 锥顶间距增大使液滴和等离子体改性 PTFE 表面的 接触面积减小,三相界面间的气-液接触占比增大, 造成液滴静态接触角增加,液滴和锥顶的小面积接 触对液滴产生低的粘附作用,使 PTFE 表面的滚动 角降低。



- 图 2 原始与经不同时间的 OPT 处理和 1 min 的 PPD 处理后 PTFE 表面的液滴接触角
- Fig. 2 Droplet profiles on the original PTFE surface and the surfaces modified by OPT for different time and PPD for 1 min

图 3 给出了经不同时间的 OPT 处理和 1 min 的 PPD 处理后 PTFE 表面液滴撞击过程照片。液滴以 速度0.63 m/s撞击3种等离子体改性后PTFE表面, 都表现出在超疏水表面存在的典型完全回弹行为。 定义液滴接触表面时为 0、2.5 ms 后液滴由初始直 径 ( $D_0 = 1.76$  mm) 铺展至最大接触直径 ( $D_{max}$ ), 然后回缩,最后完全离开表面,液滴撞击后至离开 表面所经历的时间为接触时间(t<sub>c</sub>)。在经 OPT 处理 3、10 和 20 min 与 PPD 处理 1 min 后超疏水 PTFE 表面,液滴的接触时间分别为 8.1、8.4 和 8.8 ms。 高的接触时间表明液滴在撞击过程与 PTFE 表面粘 附作用增大。随 OPT 处理时间增加, PTFE 表面 微/纳米锥结构的间距增大,导致表面的抗润湿压 减小。液滴撞击表面时倾向于浸润具有大间距的结 构,液滴与微/纳米锥结构顶部接触面积增大,造 成液-固界面间高的粘附力,延缓了液滴的回缩阶 段,造成接触时间增加。液滴与表面高的粘附力也 造成撞击过程中的液滴能量损失。撞击液滴的回复 系数(ε)为液滴回弹速度与撞击速度之比, 回弹速 度通过最大回弹高度(hmax)计算。在经 OPT 处理 3、10 和 20 min 与 PPD 处理 1 min 后超疏水 PTFE 表面, 液滴的回复系数分别为 0.58、0.59 和 0.57。

经 OPT 处理 20 min 的超疏水 PTFE 表面微米锥间距 大,引起撞击液滴与表面的高粘附力,造成液滴大 的动能损失和低回复系数。经 OPT 处理 3 min 的超 疏水 PTFE 表面纳米锥的密度较高,也会增大液滴 与表面的粘附,导致液滴低的回复系数。



图 3 经不同时间的 OPT 处理和 1 min 的PPD 处理后 PTFE 表面液滴撞击过程

Fig. 3 Impacting processes of water droplets on the PTFE surfaces modified by OPT for different time and PPD for 1 min

#### 2.3 液滴撞击对 PTFE 表面超疏水性的影响

图 4 给出了不同时间的 OPT 处理和 1 min 的 PPD 处理后 PTFE 表面经多个液滴撞击后的静态接 触角与滚动角。经多个液滴撞击,OPT 处理 3、10 和 20 min 与 PPD 处理 1 min 的超疏水 PTFE 表面的 静态接触角均随撞击液滴个数增多而逐步降低,滚 动角均逐步增大。OPT 处理 3、10 和 20 min 与 PPD 处理 1 min 的 PTFE 表面经 9 个液滴撞击后,静态 接触角分别降低至 136.4°、141.1°和 144.7°,滚 动角分别增加至 29.7°、21.7°和 15.1°。经 9 个液 滴撞击后,等离子体改性 PTFE 表面均展现出超疏 水性减弱,对液滴产生高的粘附力,引起液滴在 PTFE 表面的滚动角增大。OPT 处理 3 min 的 PTFE 表面的静态接触角降低和滚动角增加趋势最为 显著。



图 4 不同时间的 OPT 处理和 1 min 的 PPD 处理 PTFE 表面受 液滴撞击后的接触角与滚动角随撞击液滴个数变化

Fig. 4 Contact angle and rolling angle as a function of droplet number under water droplet impacting on the PTFE surfaces modified by OPT for different time and PPD for 1 min

图 5 给出了不同时间的 OPT 处理和 1 min 的 PPD 处理后 PTFE 表面经多个液滴撞击后液滴的接 触时间与回复系数。经多个液滴撞击, OPT 处理 3、 10 和 20 min 与 PPD 处理 1 min 的 PTFE 表面的







液滴接触时间均随撞击液滴个数增多而逐步增大, 回复系数均逐步降低。等离子体改性 PTFE 表面经 多个液滴撞击后,表面润湿性增大,对撞击液滴产 生高的粘附力,引起回弹液滴的接触时间增加,同 时引起液滴的动能损失增大,造成回复系数降低。 OPT 处理 3 min 的 PTFE 表面的液滴接触时间增加 和回复系数降低趋势最为显著,与表面的低静态接 触角和高滚动角相吻合。

#### 2.4 液滴撞击 PTFE 表面的接触起电行为

图 6 给出了不同时间的 OPT 处理和 1 min 的 PPD 处理后 PTFE 表面经多个液滴撞击后的表面电 压与单个微/纳米锥上的平均电压。撞击 PTFE 表 面的液滴离开表面后, PTFE 表面出现负电荷, 使表 面产生负电势。OPT 处理 3、10 和 20 min 与 PPD 处理 1 min 的 PTFE 表面的负电势均随撞击液滴数 量的增加而增大,表明多个液滴撞击造成 PTFE 表 面负电荷积累,表面负电势增大。在不同个数液滴 撞击下, PTFE 表面的负电势均随 OPT 处理时间的 增加而降低,表明液滴撞击后 OPT 处理 3 min 的 PTFE 表面积累的负电荷最多,而 OPT 处理 20 min 的 PTFE 表面积累的负电荷最少。液滴撞击等离子 体改性 PTFE 表面过程发生完全回弹,液体实际与 微/纳米锥结构顶部相接触<sup>[5]</sup>,液滴离开表面后,负 电荷主要分布在微 / 纳米锥结构的顶部。假设负电 荷在微 / 纳米锥表面的分布是均匀的, 根据撞击液 滴的最大铺展直径和等离子体改性 PTFE 表面的 微 / 纳米锥密度, 可估算每个微 / 纳米锥产生的平均 电势,如图 6b 所示。随撞击液滴个数增加,OPT 处理 3、10 和 20 min 的 PTFE 表面的单个微 / 纳米 锥平均电势逐渐增大,表明微/纳米锥表面的负电 荷随撞击液滴数量增加而增多,负电荷在微/纳米 锥表面发生积累。随 OPT 处理时间增加, PTFE 表 面单个微/纳米锥的平均电势增大,表明液滴撞击 后 OPT 处理 3 min 的 PTFE 表面单个纳米锥积累的 负电荷最少,而 OPT 处理 20 min 的 PTFE 表面单个 微米锥积累的负电荷最多。OPT 处理 3 min 的 PTFE 表面的纳米锥结构的间距较小,具有高的抗润湿压。 而 OPT 处理 20 min 的 PTFE 表面的微米锥的间距较 大,抗润湿压低。液滴撞击表面时倾向于浸润具有 大间距的微米锥结构,液滴与微米锥结构顶部的实 际接触面积大,液滴弹跳离开 PTFE 表面后,微米 锥顶部留下的负电荷较多,造成单个微米锥的平均 电势较大。尽管 OPT 处理 3 min 的 PTFE 表面的纳 米锥密度较高,与液滴接触的纳米锥数量较多,但 纳米锥间高的抗润湿压抑制了碰撞过程中液体对纳 米锥的浸润,单个纳米锥上的电荷量较少,平均电 势较低。







图 7 给出了不同时间的 OPT 处理和 1 min 的 PPD 处理后 PTFE 表面不同个数撞击液滴的累积电 荷量与单个微 / 纳米锥上的平均电荷量。撞击液滴 离开等离子体改性 PTFE 表面后,由连接静电计的 法拉第杯收集,测得不同个数撞击液滴的累积电荷 量,液滴的电荷量来源于液滴撞击表面后产生的正 电荷。基于液滴与 PTFE 表面接触时整体是电中性 的,通过液滴的累积正电荷的电荷量,可推断 PTFE 表面负电荷的电荷量。OPT 处理 3、10 和 20 min 与 PPD 处理 1 min 的 PTFE 表面弹离液滴的电荷量随 着撞击液滴数量的增加而增大,表明等离子体改性 PTFE 表面负电荷的电荷量增大,这与多个液滴撞击 后 PTFE 表面的负电势增大趋势相一致。多个液滴 撞击引起 PTFE 表面负电荷积累,造成表面大的负 电势。随着 OPT 处理时间增加,离开等离子体改性 PTFE 表面不同个数撞击液滴的累积电荷量均减小, 表明 OPT 处理 3 min 的 PTFE 表面积累的负电荷最 多,OPT 处理 20 min 的 PTFE 表面积累的负电荷最 少,这也导致 OPT 处理 3 min 的 PTFE 表面具有高 的表面电势,OPT 处理 20 min 的 PTFE 表面具有低 的表面电势。



图 7 不同时间的 OPT 处理和 1 min 的 PPD 处理 PTFE 表面的撞击液滴的电荷量与微 / 纳米锥表面的 平均电荷量随撞击液滴数量的变化

Fig. 7 Charge in water droplets and average charge of each micro / nanocone as a function of droplet number under water droplet impacting on the PTFE surfaces modified by OPT for different time and PPD for 1 min

根据不同数量撞击液滴的累积正电荷的电荷 量,将总电荷量除以撞击液滴在 PTFE 表面铺展到 最大接触面积时接触的微 / 纳米锥结构数量,估算 单个微 / 纳米锥表面的平均负电荷量,如图 7b 所示。 OPT 处理 3、10 和 20 min 与 PPD 处理 1 min 的 PTFE 表面的单个微 / 纳米锥表面的平均负电荷量随着撞 击液滴数量的增加而增大,表明多个液滴对等离子 体改性 PTFE 表面撞击,造成负电荷在单个微 / 纳 米锥上持续积累, 使微 / 纳米锥获得较高的负电荷 量。随着 OPT 处理时间增加,等离子体改性 PTFE 表面的单个微 / 纳米锥上的平均负电荷量增大。 OPT 处理 3 min 的 PTFE 表面具有小间距的纳米锥 结构,展现出高的抗润湿压,抑制了撞击过程中液 滴对纳米锥结构的浸润。液体与纳米锥顶部的接触 面积较小,使单个纳米锥上的平均负电荷量较少, OPT 处理 3 min 的 PTFE 表面的高总电荷量来源于 表面高的纳米锥密度。尽管液滴与单个纳米锥结构 的接触较小,但高的纳米锥密度引起液滴与表面接 触位点增大,造成液滴撞击后等离子体改性 PTFE 表面高的总电荷量。OPT 处理 20 min 的 PTFE 表面 微米锥结构的间距较大, 抗润湿压较低, 液滴撞击 过程中对微米锥结构的浸润增大,造成液体与微米 锥结构产生大的接触。液滴离开 PTFE 表面后微米 锥结构获得较多的负电荷,使单个微米锥上的平均 负电荷量较高。由于 OPT 处理 20 min 的 PTFE 表面 微米锥结构的密度较低,液滴撞击造成单个微米锥 产生较多的负电荷,PTFE 表面获得的总电荷量仍较 低。

图 8 给出了不同时间的 OPT 处理和 1 min 的 PPD 处理 PTFE 表面微 / 纳米锥结构上的接触电荷 分布示意图。液滴撞击等离子体改性 PTFE 表面, 使微 / 纳米锥结构上产生负电荷。多个液滴撞击导 致微 / 纳米锥上的负电荷积累, 引起等离子体改性 PTFE 表面的电荷量增大,造成等离子体改性 PTFE 表面的表面能升高,液滴接触角降低,大量负电 荷对液滴产生高的粘附力,导致液滴滚动角升高。 液滴撞击过程中在具有负电荷的等离子体改性 PTFE 表面铺展时,微/纳米锥结构上的负电荷对 液滴产生高的粘附力,延缓了液滴的回缩阶段, 造成液滴接触时间增加。同时大量负电荷的粘附 作用导致撞击液滴的能量损失增大,撞击液滴的 回复系数降低。OPT 处理 3 min 的 PTFE 表面具有 高密度和窄间距的纳米锥阵列,液滴撞击在纳米 锥结构上产生的负电荷主要分布在锥顶。多个液 滴撞击使纳米锥顶部的负电荷积累,液滴与高密 度纳米锥的多位点接触使等离子体改性 PTFE 表 面产生高的总电荷量。大量的负电荷使等离子体 改性 PTFE 表面的静态接触角显著降低,液滴滚动 角增加加剧,液滴撞击表面时接触时间延长,回 复系数较低。OPT 处理 20 min 的 PTFE 表面具有 低的微米锥密度和大的锥间距,撞击液滴对微米 锥的浸润导致每个微米锥上产生较多的负电荷。 由于表面微米锥密度较低,表面的负电荷总量较 少,引起等离子体改性 PTFE 表面的接触角降低程 度较低,液滴滚动角增大趋势较小。多个液滴撞 击对等离子体改性 PTFE 表面润湿性的影响降低, 撞击液滴的接触时间增大趋势和回复系数降低趋 势减弱。





Fig. 8 Contact charges on the PTFE surfaces modified by OPT for different time and PPD for 1 min

# 3 结论

(1) 采用 OPT 和 PPD 处理 PTFE 表面获得了具 有微 / 纳米锥结构和低表面能氟碳膜的表面。随 OPT 处理时间增加, PTFE 表面的锥结构高度和间 距均增大,由纳米锥阵列转变为微米锥阵列,等离 子体改性 PTFE 表面均展现出超疏水性和液滴完全 回弹行为。

(2) 等离子体改性 PTFE 表面经液滴撞击后, 静态接触角降低,滚动角增加。随撞击液滴数量增加,静态接触角和滚动角变化加剧。随 OPT 处理时 间增加,等离子体改性 PTFE 表面的静态接触角降 低趋势和滚动角增加趋势减小,同时撞击液滴的接 触时间增加趋势和回复系数降低趋势减小。

(3) 具有窄间距的纳米锥阵列 PTFE 表面经液 滴撞击后展现出高的表面电势和负电荷量,对液滴 产生高粘附作用,造成等离子体改性 PTFE 表面润 湿性显著下降,液滴接触时间显著增加和回复系数 显著降低。

(4) 具有宽间距的微米锥阵列 PTFE 表面经液 滴撞击后,表面电势和负电荷量较低,液滴撞击对 等离子体改性 PTFE 表面润湿性的影响降低,撞击 液滴的接触时间和回复系数变化趋势减弱。

(5)多次水滴撞击超疏水性表面引起的接触起 电导致低粘附超疏水性被破坏,适当的织构设计可 减少水滴撞击超疏水表面产生的负电荷量,从而改 善超疏水的稳定性。

## 参考文献

- WEN G, GUO Z G, LUI W M. Biomimetic polymeric superhydrophobic surfaces and nanostructures: from fabrication to applications[J]. Nanoscale, 2017, 9(10): 3338-3366.
- [2] 何文博, 欧军飞. 超疏水材料应用于文物表面封护研究 进展[J]. 中国表面工程, 2022, 35(1): 72-85.
  HE Wenbo, OU Junfei. Research progress superhydrophobic sealing materials used in cultural relics protection[J]. China Surface Engineering, 2022, 35(1): 72-85. (in Chinese)
- [3] ZHANG W L, WANG D H, SUN ZN, et al. Robust superhydrophobicity: mechanisms and strategies[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50: 4031-4061.
- [4] 赵美云,田森,吴阳,等. 织构参数对复合绝缘子硅橡胶表面疏水性能的影响[J].中国表面工程,2019,32(1):
   12-21.

ZHAO Meiyun, TIAN Sen, WU Yang, et al. Effects of texture parameters on surface hydrophobicity of silicone rubber composite insulator[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(1): 12-21. (in Chinese)

- [5] DENG T, VARANASI K K, HSU M, et al. Nonwetting of impinging droplets on textured surfaces[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94, 133109.
- [6] ELLINAS K, CHATZIPETROU M, ZERGIOTI I, et al. Superamphiphobic polymeric surfaces sustaining ultrahigh impact pressures of aqueous high- and low-surface-tension mixtures, tested with laser-induced forward transfer of drops[J]. Advanced Materials, 2015, 27(13): 2231-2235.
- [7] CHECCO A, RAHMAN A, BLACK C T. Robust superhydrophobicity in large-area nanostructured surfaces defined by block-copolymer self assembly[J]. Advanced

Materials, 2014, 26(6): 886-891.

- [8] LI Y P, LI X Y, LIU X, et al. Biomimetic random arrays of nanopillars and nanocones with robust antiwetting characteristics[J]. The Journal of Physical Chemistry, 2020, 124(31): 17095-17102.
- [9] LIN S, CHEN X, WANG Z L. Contact electrification at the liquid-solid interface[J]. Chemical Reviews, 2022, 122: 5209-5232.
- [10] SOSA M D, RICCI M L M, MISSONI L L, et al. Liquid-polymer triboelectricity: chemical mechanisms in the contact electrification process[J]. Soft Matter, 2020, 16: 7040-7051.
- [11] ZHAN F, WANG A C, XU L, et al. Electron transfer as a liquid droplet contacting a polymer surface[J]. ACS Nano, 2020, 14(12): 17565-17573.
- [12] XU W H, ZHENG H X, LIU Y, et al. A droplet-based electricity generator with high instantaneous power density[J]. Nature, 2020, 578: 392-396.
- [13] SUN Q Q, WANG D H, LI Y N, et al. Surface charge printing for programmed droplet transport[J]. Nature Materials, 2019, 18: 936-941.
- [14] LANGMUIR I. Surface electrification due to the recession of aqueous solutions from hydrophobic surfaces[J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60(5): 1190-1194.
- [15] DIGILOV R. Charge-induced modification of contact angle: the secondary electrocapillary effect[J]. Langmuir 2000, 16(16): 6719-6723.
- [16] PALUMBO F, MUNDO R D, CAPPELLUTI D, et al. Superhydrophobic and superhydrophilic polycarbonate by tailoring chemistry and nano-texture with plasma processing[J]. Plasma Processes and Polymers, 2011, 8(2): 118-126.
- [17] 李昱鹏,郭振,刘霞,等. 等离子体纳米织构化聚合物 表面的液滴蒸发机制[J]. 中国表面工程,2021,34(5):
   1-8.

LI Yupeng, GUO Zhen, LIU Xia, et al. Evaporation mechanism of water droplets on polymer surfaces by plasma nanotexturing[J]. China Surface Engineering, 2021, 34(5): 1-8. (in Chinese)

- [18] TSOUGENI K, VOURDAS N, TSEREPI A, et al. Mechanisms of oxygen plasma nanotexturing of organic polymer surfaces: from stable super hydrophilic to super hydrophobic surfaces[J]. Langmuir, 2009, 25(19): 11748-11759.
- [19] PORTO C L, MUNDO R D, VERONICO V, et al. Easy

plasma nano-texturing of PTFE surface: from pyramid to unusual spherules-on-pyramid features[J]. Applied Surface Science, 2019, 483: 60-68.

- [20] WOHLFART E, FERNÁNDEZ-BLÁZQUEZ J P, KNOCHE E, et al. Nanofibrillar patterns by plasma etching: the influence of polymer cystallinity and orientation in surface morphology[J]. Macromolecules, 2010, 43(23): 9908-9917.
- [21] AUCIELLO O. Ion interaction with solids: surface texturing, some bulk effects, and their possible applications[J]. Journal of Vacuum Science and

Technology, 1981, 19(4): 841-867.

[22] MUZAMMIL I, LI Y P, LEI M K. Tunable wettability and pH-responsiveness of plasma copolymers of acrylic acid and octafluorocyclobutane[J]. Plasma Processes and Polymers, 2017, 14(10): 1700053.

作者简介: 李昱鹏, 男, 1980 年出生, 博士, 副教授, 博士研究生导师。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