

# 仿生超疏水多级结构表面设计及机理研究

李欣茹<sup>1</sup>, 赵张驰<sup>1</sup>, 薛洋<sup>2</sup>, 吴宏荣<sup>1</sup>, 刘禹<sup>1</sup>, 王春雷<sup>3</sup>, 魏宁<sup>1\*</sup>

(1.江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122; 2.合肥华凌股份有限公司, 合肥 230031; 3.上海大学 理学院, 上海 200444)

**摘要:** **目的** 实现液滴在仿生超疏水表面的水黏附力调控。**方法** 通过调控表面结构实现薄膜由仿玫瑰花瓣高黏附疏水表面转变为仿荷叶低黏附超疏水表面。将 PS 微球与无水乙醇混合制得涂层结构, 将其转移到半固化的 PDMS 表面蒸发固化, 通过调控 PS 微球的尺寸和混合比例, 得到具有水黏附力可控的超疏水表面。利用场发射扫描电子显微镜、白光干涉仪和接触角测量仪, 对薄膜表面的微观形貌、粗糙度和润湿性能进行表征。最后利用两种不同功能的表面制备了简易的液滴无损转移装置。**结果** 通过制备直径为 80 nm、8  $\mu\text{m}$  以及 80 nm-8  $\mu\text{m}$  混合 PS 微球表面, 发现 80 nm 和 8  $\mu\text{m}$  表面的液滴接触角分别为 129.3°和 131.4°左右, 但两种表面均呈现出液滴高黏附现象, 即使表面翻转 180°液滴也不会滚落。但 80 nm-8  $\mu\text{m}$  混合表面呈现出低黏附超疏水现象, 接触角可达 158.3°, 滚动角为 8.9°。此外当两种粒子按体积比为 1:1 混合时, 超疏水性最好。**结论** 制备出的具有不同液滴黏附性的仿生超疏水表面, 可实现微量液滴的无损转移, 在自清洁、减阻、微流体和生化分析等领域具有应用潜力。

**关键词:** 超疏水表面; 玫瑰花瓣效应; 荷叶效应; 聚苯乙烯微球; 多级结构; 界面黏附

**中图分类号:** TB17; TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)22-0171-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.22.015

## Design and Mechanism Study of Biomimetic Superhydrophobic Hierarchical Structure Surface

LI Xinru<sup>1</sup>, ZHAO Zhangchi<sup>1</sup>, XUE Yang<sup>2</sup>, WU Hongrong<sup>1</sup>, LIU Yu<sup>1</sup>, WANG Chunlei<sup>3</sup>, WEI Ning<sup>1\*</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Jiangsu Wuxi 214122, China; 2. Hefei Hualing Co., Ltd., Hefei 230031, China; 3. School of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**ABSTRACT:** It is a simple biomimetic technology that achieves surface wettability conversion by regulating the surface micro-nano structure, which can realize the conversion of the surface from high adhesion to low adhesion. The differences in surface microstructure primarily determine the two different wetting properties exhibited by rose petals and lotus leaves. This article studies the use of PS microspheres to construct bionic micro-nano structures on PDMS surfaces to achieve water adhesion regulation of superhydrophobic surfaces.

The silicone prepolymer was prepared by evenly mixing the PDMS precursor and curing agent at a mass ratio of 10:1. The mixture was then placed in a vacuum drying box and vacuumed for 20 min to remove air bubbles before being injected into

收稿日期: 2023-12-12; 修订日期: 2024-02-07

Received: 2023-12-12; Revised: 2024-02-07

基金项目: 国家自然科学基金 (12372327); 国家自然科学基金青年基金 (12002133)

Fund: National Natural Science Foundation of China (12372327); National Natural Science Foundation of China Youth Fund Project (12002133)

引文格式: 李欣茹, 赵张驰, 薛洋, 等. 仿生超疏水多级结构表面设计及机理研究[J]. 表面技术, 2024, 53(22): 171-179.

LI Xinru, ZHAO Zhangchi, XUE Yang, et al. Design and Mechanism Study of Biomimetic Superhydrophobic Hierarchical Structure Surface[J]. Surface Technology, 2024, 53(22): 171-179.

\*通信作者 (Corresponding author)

a syringe for later use. The silicone prepolymer was then placed in the center of a glass slide (1 mL) and subject to uniform gelation (110 Hz/s, 20 s) in a benchtop gelatinizer. Before curing at 100 °C on a heating table for 2 min to achieve a semi-cured state, air bubbles were removed by vacuuming. Meanwhile, PS microspheres were mixed with alcohol at a volume ratio of 1 : 1 in a reagent bottle to prepare 80 nm and 8  $\mu$ m single-component samples as well as 80 nm and 8  $\mu$ m equal-ratio mixed samples. The PS microspheres were uniformly dispersed in alcohol with an ultrasonic disperser for 15 min. Subsequently, the dispersed PS microspheres were partially embedded in the semi-cured silicone surface with a pipette. The sample was then placed on a heating table at 100 °C for 10 min to evaporate and cure, resulting in a bionic PDMS surface sample with a microsphere structure. The microstructural morphology, surface roughness, and wetting properties were characterized with a field emission scanning electron microscope (Hitachi Su8100), a white light interferometer (MFP-D), and a contact angle meter (DSA25).

By preparing the surfaces of 80 nm, 8  $\mu$ m, and 80 nm-8  $\mu$ m hybrid PS microspheres, it was found that the contact angles of droplets on the 80 nm and 8  $\mu$ m surfaces were about 129.3° and 131.4°, respectively. However, both surfaces exhibited high droplet adhesion, and even when the surface was rotated by 180°, the droplets did not roll off. The microstructural morphology of the 8  $\mu$ m surface was similar to the surface of a rose petal. However, it was surprise to find that the 80 nm-8  $\mu$ m hybrid surface exhibited low adhesion superhydrophobicity, with a contact angle of 158.3° and a rolling angle of 8.9°. In addition, the effect of the mixing ratio of 80 nm and 8  $\mu$ m PS microspheres on the surface wettability was further investigated by preparing surfaces with mixing ratios of 1 : 1, 1 : 2, and 2 : 1. By observing the microstructure and measuring the contact angle, it was found that the superhydrophobicity was the best and the microstructure is the most similar to that of the lotus leaf surface when the mixing ratio of the two particles was 1 : 1. By comparing two different functional surfaces, the wetting mechanism of the film was explained and a simple droplet transfer device was prepared.

This study has prepared a bionic superhydrophobic surface with different droplet adhesion properties, which can achieve the non-destructive transfer of microdroplets and has potential applications in self-cleaning, drag reduction, microfluidics, and biochemical analysis.

**KEY WORDS:** superhydrophobic surface; rose petal effect; lotus effect; polystyrene microspheres; hierarchical structure; interface adhesion

经过数千年的自然选择,大自然中许多生物表面呈现出非常优秀的功能性。如新鲜荷叶<sup>[1]</sup>、芋头叶<sup>[2-3]</sup>、玫瑰花瓣<sup>[4]</sup>、壁虎脚<sup>[5]</sup>、水稻叶<sup>[6]</sup>、蝴蝶翅膀<sup>[7]</sup>、桃皮<sup>[8]</sup>等动植物表面具有优异的超疏水性。荷叶以“出淤泥而不染”的超疏水自清洁性能而闻名<sup>[9]</sup>,这种典型的超疏水性表现为接触角大于 150°,滚动角小于 5°,被称为“荷叶效应”<sup>[10]</sup>。Guo 等<sup>[11]</sup>报道新鲜荷叶的水接触角(WCA)和滚动角分别为(161±2)°和~3°。1997年,Barthlott等<sup>[10]</sup>首次揭示了荷叶具有超疏水和自清洁特性的机理,这归因于其微纳层状结构和低表面能表面。与上述现象不同的是,自然界中还存在一种高黏附超疏水的玫瑰花瓣表面。WCA大于150°的同时滚动角极大,即使表面翻转180°液滴也不会滚落,此现象被称为“玫瑰花瓣效应”<sup>[4]</sup>,Feng等<sup>[4]</sup>发现这种特性是由于玫瑰花瓣的分层微乳头和纳米褶皱结构造成的。由于其不同的表面形态导致了不同的润湿行为,因此可以通过调节衬底表面的微/纳米尺度结构来实现表面的黏附,从而实现“玫瑰花瓣效应”到“荷叶效应”的转变<sup>[12]</sup>。

受这一原理的启发,研究者利用多种方法制备了具有不同表面结构的超疏水表面,常用的制备方法有自组装<sup>[13-14]</sup>、胶体模板技术<sup>[15-16]</sup>、静电纺丝<sup>[17-18]</sup>和聚合物印迹<sup>[19]</sup>。无机纳米材料,包括纳米颗粒、纳米棒和纳米线,已经应用于具有荷叶效应和花瓣效应的表面<sup>[20-23]</sup>。Chen等<sup>[24]</sup>将不同粒径的亚微米大小的二氧化硅颗粒沉积在棉织物上,然后对聚二甲基硅氧烷进行疏水改性,构建了仿荷叶状分层突出结构的低表面能粗糙表面,具有161°的高WCA和2.4°的小滑动角。Shao等<sup>[25]</sup>以玫瑰花瓣和荷叶两种典型的超疏水模型为灵感,通过调节形状记忆聚合物SMP微纳米结构,开发了一种水黏附力可逆转换的超疏水表面。Xu等<sup>[26]</sup>采用溶液前驱体等离子喷涂工艺制备了具有柱状结构的超疏水Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层,呈现出荷叶效应。采用沉积后等离子体处理工艺,将柱状结构的粗糙表面变光滑,使涂层表现出花瓣效应。Sun等<sup>[27]</sup>通过滴注和干燥超高分子量聚乙烯(UHMWPE)溶液,在各种基材上生产坚固的UHMWPE涂层。通过调节淬火温度和溶剂体系,超疏水表面可以在Cassie浸渍状态和Cassie状态之间进行调节。Chen等<sup>[28]</sup>提

出用砂纸模塑法将花瓣效应表面转换为具有荷叶效应的粗糙 PDMS 表面, 使 WCA 从  $116.4^\circ$  增加到  $150.3^\circ$ 。Guo 等<sup>[29]</sup>采用纳秒激光加工方法在铝表面构造微沟槽网格, 用低表面能材料改性后, 可得到各种具有不同水附着力的超疏水表面。然而目前对于超疏水黏附性可控表面的制备方法通常比较复杂且耗时, 而且主要通过表面改性来实现, 仅通过调控表面微纳结构的研究较少。因此, 开发一种制备工艺简单、成本较低且仅通过调控表面结构制备黏附性可控的超疏水表面尤为重要。

本文模拟真实荷叶表面和玫瑰花瓣表面微纳结构, 采用自组装方法制备了沉积有不同尺度的聚苯乙烯 (PS) 微球的聚二甲硅氧烷 (PDMS) 仿生表面。通过调控 PS 微球的尺寸大小以及混合比例, 调整其分层粗糙结构形貌, 制备水黏附力可控的超疏水表面, 即制备了仿玫瑰花瓣高黏附超疏水表面和仿荷叶低黏附超疏水表面。使用场发射扫描电镜和白光干涉仪表征薄膜的微观结构和粗糙度, 利用接触角测量仪对薄膜疏水性能以及黏附性能进行定量表征, 详细讨论了单组份 PS 微球和混合组分 PS 微球尺寸对构建表面润湿性的影响规律。通过对比两种不同功能的表面, 依据理论模型, 将理论数据与实验数据进行对比, 对薄膜的润湿机理进行了解释。最后, 制备了一个简易的液滴转移装置, 实现对微量液滴的无损转移。

## 1 试验

### 1.1 试剂及器材

试验试剂包括: PDMS 及固化剂, 购于美国道康宁公司; PS 微球 (直径为 80 nm 和 8  $\mu\text{m}$ ), 购于大鹅科技公司; 无水乙醇, 分析纯, 成都科龙化工; 去离子水, 上海博湖生物科技有限公司。

试验仪器包括: 电子天平 (XS105), Mettler Toledo 公司; 磁力加热搅拌器 (RCT 基本型), IKA 公司; 真空干燥箱 (DZF-6020), 安徽贝意克技术有限公司; 超声波振荡清洗器 (KQ218), 昆山市超声仪器有限公司; 台式匀胶机 (KW-4A), 北京通世华港设备有限公司; 智能温度控制仪 (SKWKQ-A-1), 兴化市轩康电热器有限公司; 接触角测量仪 (DSA25), Kruss 公司; 冷场发射扫描电子显微镜 (日立 Su8100), 日本株式会社日立高新技术公司; 白光干涉仪 (MFP-D), 美国 RTEC 公司。

### 1.2 仿生超疏水表面的制备

图 1 显示了 PDMS-PS 超疏水薄膜的制备流程。首先, 将 PDMS 前驱体与固化剂按质量比 10 : 1 混合均匀, 制得硅胶预聚体。将其放入真空干燥箱中抽真空 20 min, 除去气泡注入注射器备用。随后, 将硅胶预聚体滴入载玻片中心 (1 mL), 将其放入台式匀

胶机均匀甩胶 (110 Hz/s, 20 s), 真空抽气除去气泡后在 100  $^\circ\text{C}$  加热台上固化 2 min, 使其处于半固化状态。同时, 将 PS 微球与酒精按体积比为 1 : 1 混合于试剂瓶中 (制备了 80 nm 和 8  $\mu\text{m}$  的单组分样品与 80 nm 和 8  $\mu\text{m}$  的混合样品), 采用超声波分散仪超声 15 min 将 PS 微球均匀分散于酒精中备用。最后, 将分散好的 PS 微球通过移液器转移到半固化硅胶表面, 使其部分嵌入硅胶中。再将其放入加热台中 100  $^\circ\text{C}$  蒸发固化 10 min, 得到有微球结构的仿生 PDMS 表面样品。

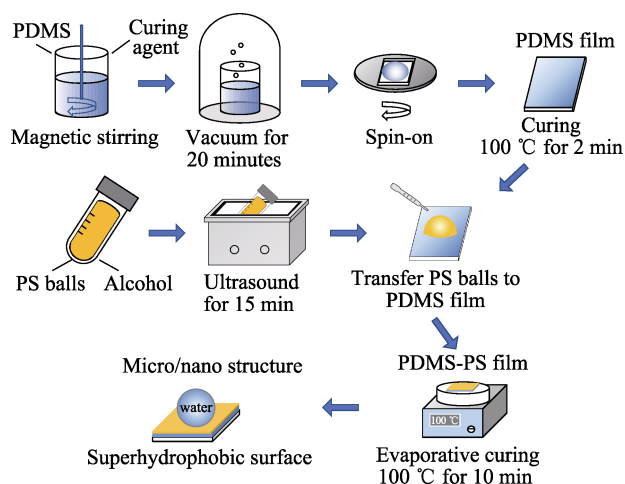


图 1 PDMS-PS 超疏水表面制备流程示意图  
Fig.1 Fabrication processes of PDMS-PS superhydrophobic surface

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌分析

使用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 对所制备薄膜的表面形貌进行分析, 以深入研究薄膜的微观结构与形貌特征。图 2a 为在低真空中观察到的红玫瑰花瓣的典型扫描电子显微照片, 显示了平均直径为 16  $\mu\text{m}$ 、高度为 7  $\mu\text{m}$  的周期性微乳突阵列<sup>[4]</sup>。图 2b 展示出所制备的 8  $\mu\text{m}$  PS 微球/PDMS 薄膜的表面形貌, 该表面由 8  $\mu\text{m}$  微球所组成的均匀致密的颗粒结构构成, 颗粒之间排列相对紧密。放大单个微球观察到其表面有纳米尺度的沟壑, 大小为 20~100 nm, 形成了仿玫瑰花瓣的表面结构。图 2c 为荷叶表面的表面形貌。超疏水荷叶的特征是有乳突状表皮细胞, 在这些微米级乳突表面上, 还存在由单个细胞或每个表皮细胞形成的一个或多个纳米级乳突结构<sup>[10]</sup>。图 2d 展示了 80 nm-8  $\mu\text{m}$  等比混合 PS 微球/PDMS 薄膜 (以下用 80-8 表示) 的表面形貌, 其中 8  $\mu\text{m}$  微球紧密排列, 在 8  $\mu\text{m}$  微球的表面附着着均匀分布且排列紧密的 80 nm 微球, 放大可知, 纳米球黏附在 8  $\mu\text{m}$  球表面及沟壑处, 使整个表面呈现出仿荷叶表面的微纳米多级结构。



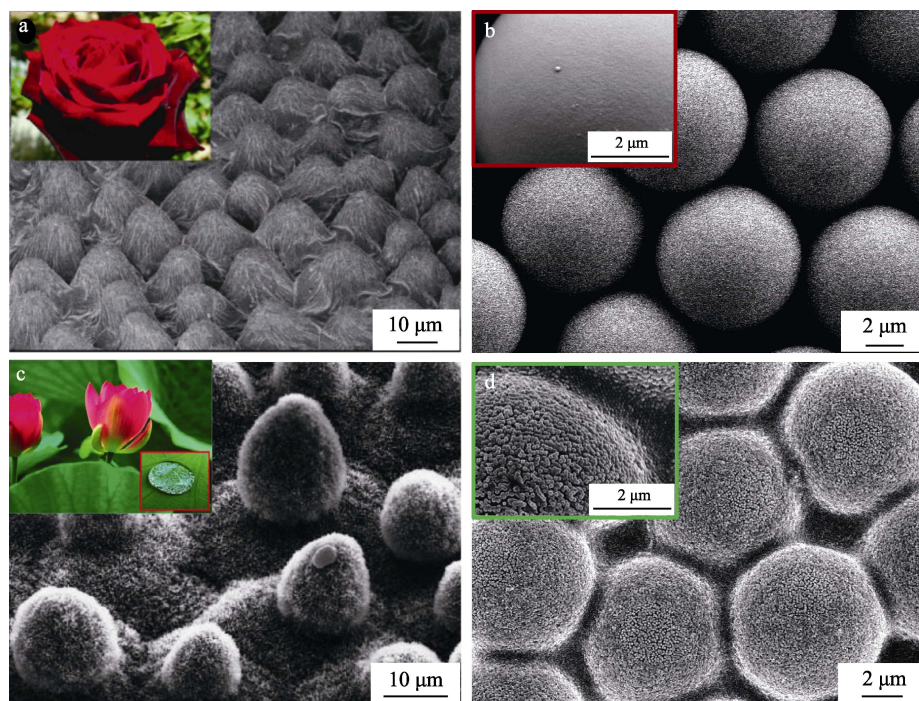


图 2 玫瑰花瓣表面 (a) <sup>[4]</sup>、8  $\mu\text{m}$  PS 微球表面 (b)、荷叶表面 (c) <sup>[10]</sup> 和 80 nm~8  $\mu\text{m}$  混合 PS 微球表面 (d) 的 SEM 图

Fig.2 SEM of surfaces with rose petal structure (a)<sup>[4]</sup>, 8  $\mu\text{m}$  PS microspheres (b), lotus leaf (c)<sup>[10]</sup> and 80 nm~8  $\mu\text{m}$  mixed PS microspheres (d)

## 2.2 粗糙度分析

白光干涉仪是一种能够表征材料粗糙度的方式。如图 3a 所示, 80 nm 薄膜表现出较为光滑的表面, 薄膜高度平均在 1  $\mu\text{m}$ , 与 FE-SEM 中表现出的较为光滑的形貌相符合, PS 微球直径较小且分布较为致密均匀, 粗糙度值 ( $R_a$ ) 仅为 0.09  $\mu\text{m}$ 。对于 8  $\mu\text{m}$  薄膜 (图 3b), 由于 PS 微球尺寸较大, 表现出较多的凹坑与凸起, 对比 80 nm 较光滑表面, 8  $\mu\text{m}$  薄膜表面较为粗糙, 薄膜高度平均在 15  $\mu\text{m}$ ,  $R_a$  为 2.42  $\mu\text{m}$ 。对于 80-8 等比混合表面 (图 3c), 在 8  $\mu\text{m}$  结构上增加 80 nm 结构混合而成, 其表面较 8  $\mu\text{m}$  表面粗糙, 凸起高度达 84  $\mu\text{m}$ , 凹坑深度达 28  $\mu\text{m}$ ,  $R_a$  达 4.27  $\mu\text{m}$ 。因此, 随着 PS 微球直径的增大以及表面结构的复杂性, 表面粗糙度也明显增大, 这与 FE-SEM 测量的表面结构一致。

## 2.3 润湿性分析

不同表面的微纳结构可导致表面不同的润湿状态。利用接触角测量仪对 3 种薄膜表面的静态接触角 (CA) 进行测量, 如图 4 所示, 80 nm 表面所表现的接触角为  $(129.3 \pm 1.3)^\circ$ , 8  $\mu\text{m}$  表面所表现的接触角为  $(131.4 \pm 1.4)^\circ$ , 两种表面均为疏水表面。80-8 表面的接触角高达  $(158.3 \pm 1.8)^\circ$ , 较前两种单组份表面, 疏水性大大增加, 达到超疏水范畴 (接触角大于  $150^\circ$ )。在此之前, 测得光滑 PS 表面的接触角在  $99^\circ$  左右, 因此表面微纳结构成为影响表面润湿性能的重要因素。

随后利用接触角测量仪对 3 种薄膜表面的滚动角 (SA) 进行分析, 所使用的去离子水的体积为 7  $\mu\text{L}$ 。由图 4 可知, 80 nm 与 8  $\mu\text{m}$  单组份薄膜表面的水滴滚动角极大, 即使翻转  $90^\circ$  甚至  $180^\circ$  都不会滚落。结

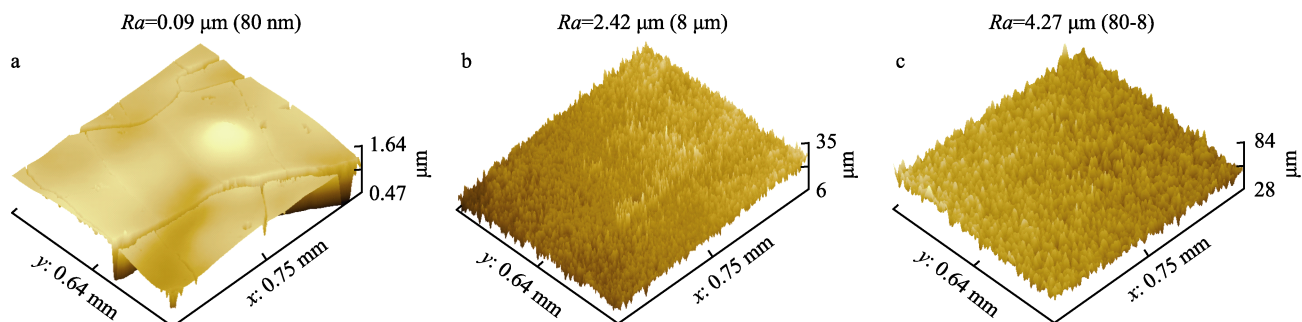


图 3 80 nm (a)、8  $\mu\text{m}$  (b) 和 80-8 等比混合表面 (c) 的宏观拓扑形貌以及粗糙度值

Fig.3 Macroscopic topographical features and roughness values of 80 nm (a), 8  $\mu\text{m}$  (b), and 80-8 geometrically mixed surfaces (c)



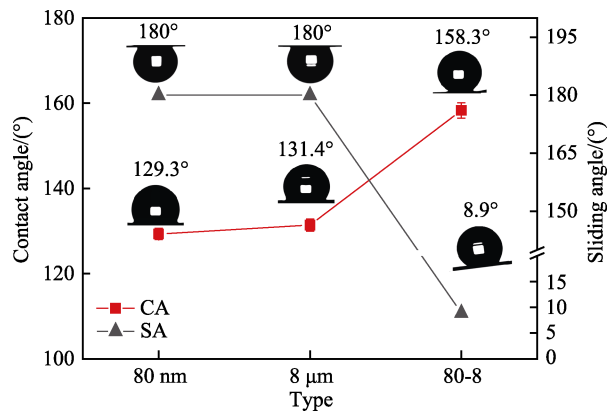


图 4 80 nm、8  $\mu\text{m}$  和 80-8 表面的水滴接触角和滚动角  
Fig.4 Contact angles and rolling angles of water droplets on surfaces of 80 nm, 8  $\mu\text{m}$ , and 80-8

合玫瑰花瓣的表面结构与所制备的薄膜润湿性能,可知 8  $\mu\text{m}$  单组份薄膜表面为类玫瑰花瓣表面,属于高黏附疏水表面。80-8 表面的滚动角非常小,在 8.9°左右,表面液滴极易滚落。结合荷叶的表面结构与混合薄膜的润湿性能,可知 80-8 混合薄膜为仿荷叶表面,属于低黏附超疏水表面。

2.4 黏附性分析

接触角滞后 (CAH) 是表征表面黏附性的重要形式,使用注入/析出法测量 3 种薄膜的前进接触角

(ACA) 和后退接触角 (RCA), 计算得到接触角滞后。如图 5a 所示,液滴以 1  $\mu\text{L}$  的体积逐步注入,测得不同表面的 ACA。发现 80 nm 和 8  $\mu\text{m}$  表面液滴 ACA 随着液滴体积增大逐渐增大,三相接触线扩大较为缓慢,80 nm 表面液滴 ACA 从 2  $\mu\text{L}$  的 115°逐渐增大到 6  $\mu\text{L}$  的 134°,8  $\mu\text{m}$  表面液滴接触角从 118°增大到 138°。但是 80-8 表面液滴 ACA 变化幅度较小,三相接触线扩大较为迅速,可使液滴角度保持在 150°基本不变。如图 5b 所示,液滴以 1  $\mu\text{L}$  的体积逐步析出,测得不同表面的 RCA。当液滴逐步析出的过程中,80 nm 和 8  $\mu\text{m}$  表面液滴 RCA 逐渐减小,其中 8  $\mu\text{m}$  表面减少较为迅速,分别从 120°减小到 42.3°和 28.5°。其 80-8 表面的 RCA 依然无较大变化,基本保持在 155°,与静态接触角的值相差无几。

随后,通过液滴的 ACA 减去 RCA 计算接触角滞后。如图 5c 所示,80 nm 表面的 CAH 为 64.2°,8  $\mu\text{m}$  表面的 CAH 可达到 78.8°,大的 CAH 表明薄膜表面具有强的水滴黏附性。80-8 表面的 CAH 仅为 5.6°,表示液滴极易滚动。最后通过测量倒置液滴的承载能力来表征 80 nm 和 8  $\mu\text{m}$  表面的最大黏附力 (图 5d),80 nm 表面所承受的倒置液滴最大体积是 28  $\mu\text{L}$ ,8  $\mu\text{m}$  表面能承受的最大液滴体积为 31  $\mu\text{L}$ 。综上可知,8  $\mu\text{m}$  表面相较 80 nm 表面具有更强的液滴黏附性。

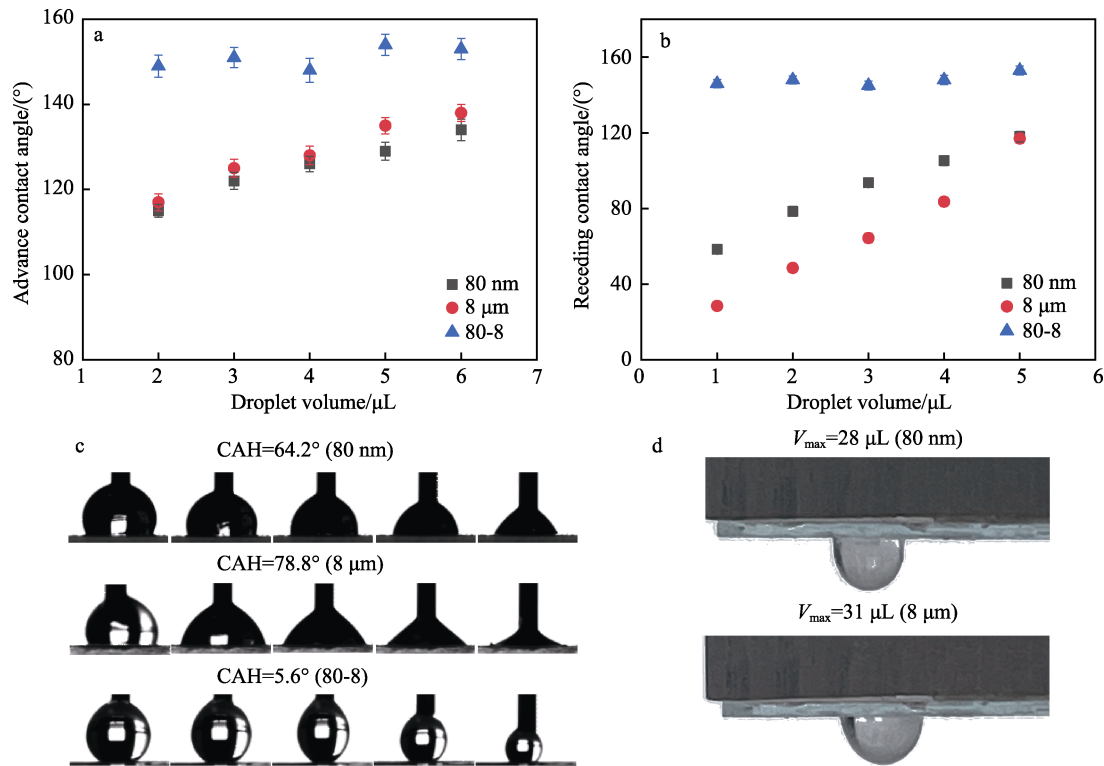


图 5 80 nm、8  $\mu\text{m}$  和 80-8 等比混合表面的前进接触角 (a)、后退接触角 (b)、接触角滞后 (c) 以及 80 nm 和 8  $\mu\text{m}$  的倒置液滴最大体积 (d)

Fig.5 Advancing contact angle (a), receding contact angle (b), contact angle hysteresis (c) of 80 nm, 8  $\mu\text{m}$ , and 80-8 geometrically mixed surfaces, and inverted droplet maximum volume for 80 nm and 8  $\mu\text{m}$  (d)

## 2.5 混合微球的比例对润湿性的影响

进一步探究 80-8 PS 微球的混合比例对薄膜润湿性的影响, 制备了 80 nm : 8  $\mu\text{m}$  PS 微球的混合比例为 1 : 1、1 : 2 和 2 : 1 的薄膜, 其中混合比例为两种微球的体积比。经过上述同样方法测得薄膜的接触角 (图 6), 其中比例为 1 : 1 的薄膜接触角与上述测得结果一致, 为  $(158.3 \pm 1.8)^\circ$ , 达到超疏水范畴; 比例为 1 : 2 的薄膜接触角可达  $(148.7 \pm 1.2)^\circ$ , 较 1 : 1 的薄膜疏水性略差, 已接近超疏水范畴; 比例为 2 : 1 的薄膜接触角仅为  $142.7^\circ$  上下, 疏水性较 1 : 1 和 1 : 2 薄膜差, 无法达到超疏水范畴。综上所述, 80-8 PS 微球的混合比例为 1 : 1 时的薄膜超疏水性最好。

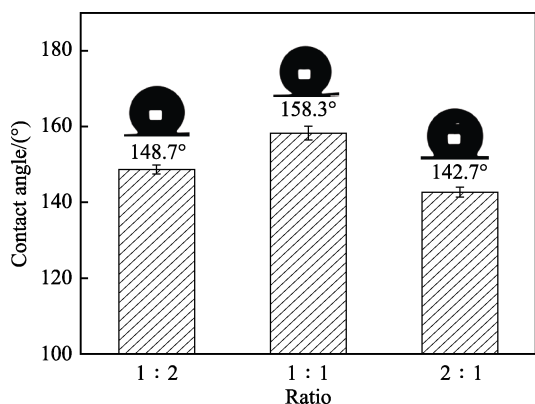


图 6 不同 PS 微球混合比例薄膜的水接触角  
Fig.6 Contact angles on films with different ratios of PS microspheres

分析表面润湿性能从分析表面结构入手。图 7a 展示出 80 nm : 8  $\mu\text{m}$  为 1 : 1 的表面微纳结构, 微米乳突状微球紧密排列, 纳米微球完整覆盖在微米乳突上, 表面均匀且平整。结果最符合荷叶表面结构, 因此疏水性能最佳。图 7b 展示出混合比例为 1 : 2 薄膜的表面结构, 由于 8  $\mu\text{m}$  微球的比例较大, 使表面平整度下降, 且附着在 8  $\mu\text{m}$  微球表面上的 80 nm 微球分布不均匀, 中间部分包裹的 80 nm 微球比例较大, 顶部较少, 导致粗糙度略有下降。图 7c 展示出混合比例为 2 : 1 薄膜的表面结构, 这与 1 : 2 薄膜表面相反, 80 nm 微球较多, 大部分填补了 8  $\mu\text{m}$  微球结构之间的间隙, 导致薄膜表面粗糙度下降, 接触角降低。

使用白光干涉仪对不同混合比例薄膜表面的粗糙度进行表征。如图 8a 所示, 当混合比例为 1 : 1 时, 薄膜较为粗糙, 其  $R_a$  与上文的 80-8 一致,  $R_a$  为  $4.27 \mu\text{m}$ , 其 FE-SEM 图像也显示出较大的粗糙度; 当混合比例为 1 : 2 时 (图 8b), 表面粗糙情况较 1 : 1 有所下降, 凸起高度为  $63 \mu\text{m}$ , 凹坑深度为  $22 \mu\text{m}$ ,  $R_a$  下降为  $3.06 \mu\text{m}$ ; 当混合比例为 2 : 1 时 (图 8c), 表面较为平坦, 凸起高度为  $48 \mu\text{m}$ , 凹坑深度为  $18 \mu\text{m}$ ,  $R_a$  下降为  $2.22 \mu\text{m}$ 。经过表征, 混合比例为 1 : 1 的表面粗糙度最大, 1 : 2 次之, 2 : 1 最小, 结果与所测量的接触角规律一致。

## 2.6 仿生薄膜的理论解释

为了从理论上获得接触角的变化与基底微纳结

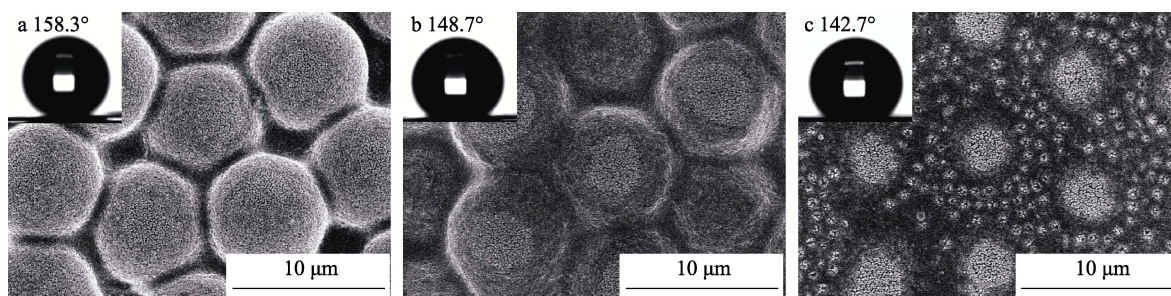


图 7 80-8 PS 微球的混合比例 1 : 1 (a)、1 : 2 (b) 及 2 : 1 (c) 所制备薄膜的 SEM 图  
Fig.7 SEM of films with 80 nm-8  $\mu\text{m}$  PS microspheres at mixing ratios of 1 : 1 (a), 1 : 2 (b) and 2 : 1 (c)

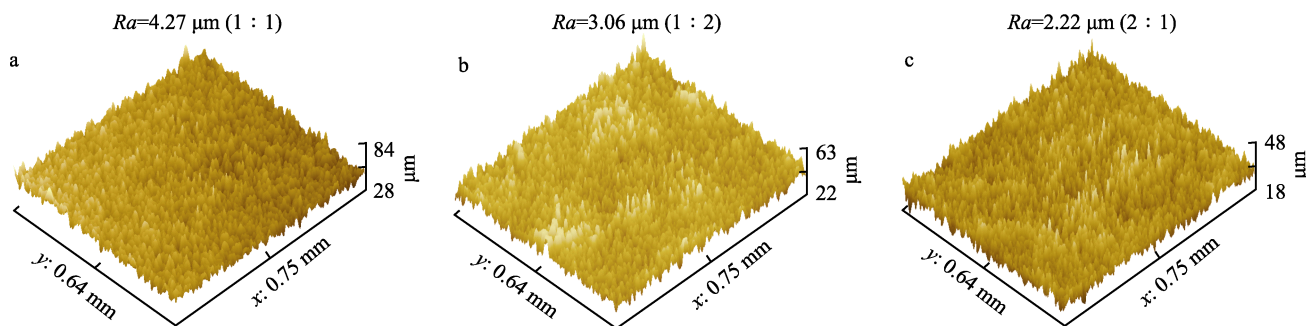


图 8 1 : 1 (a)、1 : 2 (b) 和 2 : 1 (c) 混合表面的宏观拓扑形貌以及粗糙度值  
Fig.8 Macroscopic topographical features and roughness values of 1 : 1 (a), 1 : 2 (b), and 2 : 1 (c) mixed surfaces

构之间的关系, 首先考虑粗糙表面典型的 Wenzel 模型<sup>[30]</sup>。Wenzel 模型是描述液滴与粗糙表面均匀接触的完全润湿模型, 如式 (1) 和图 9a 所示。

$$\cos \theta_{\text{W}} = r \cos \theta_{\text{Y}}$$

(1)

式中:  $\theta_{\text{W}}$  为 Wenzel 状态的 CA;  $r$  为粗糙度因子, 等于实际接触面积与水平方向投影面积之比, 可由白光干涉仪测量后计算得到;  $\theta_{\text{Y}}$  为杨氏接触角, 即光滑表面的液滴接触角, 光滑 PS 表面的水滴接触角为  $99^{\circ}$ 。

表 1 展示了 5 种不同基底表面的  $r$ 、实验 CA 结果  $\theta_{\text{exp}}$  和理论 CA 结果  $\theta_{\text{W}}$ , 与几种基底的粗糙度相对应, 表面越粗糙,  $r$  越大,  $\theta_{\text{W}}$  也越大。通过对比可知, 5 种基底的 Wenzel 模型理论结果与实验测量结果均不符合。

表 1 80 nm、8  $\mu\text{m}$  及不同比例混合表面的液滴实验和理论计算 CA 结果

Tab.1 Experimental and calculated theoretical CA results of droplets on surfaces with 80 nm, 8  $\mu\text{m}$  and different mixing ratios

Sample	$r$	$f/\%$	$\theta_{\text{exp}}/(^{\circ})$	$\theta_{\text{W}}/(^{\circ})$	$\theta_{\text{C}}/(^{\circ})$	Model
80 nm	1.02	43.60	129.3±1.3	99.20	129.23	Cassie
8 $\mu\text{m}$	1.43	36.90	131.4±1.4	102.94	133.54	Cassie
1 : 1	1.71	15.70	158.3±1.8	105.54	150.20	Cassie
1 : 2	1.65	19.60	148.7±1.2	104.98	146.59	Cassie
2 : 1	1.55	21.30	142.7±1.3	104.05	145.13	Cassie

进一步考虑液滴与粗糙表面非均相润湿的 Cassie-Baxter 模型<sup>[31]</sup>。液滴仅与粗糙表面的峰接触, 其粗糙表面凹坑部分充满空气, 如式 (2) 和图 9b 所示。

$$\cos \theta_{\text{C}} = f(\cos \theta_{\text{Y}} + 1) - 1$$

(2)

式中:  $\theta_{\text{C}}$  为 Cassie-Baxter 状态的 CA;  $f$  为与液滴接触的固体表面的面积分数, 可由从白光干涉仪中获取基底样品高度超过其中间值的分数来表示。 $f$  与理论 CA 结果  $\theta_{\text{C}}$  也列于表 1,  $f$  随粗糙度增大而减小。对比实验结果与理论测量值发现, 5 种薄膜均符合 Cassie-Baxter 状态。

所制备的仿荷叶表面, 是由 8  $\mu\text{m}$  微球所构成的微米结构和 80 nm 微球所构成的纳米结构混合而成的双级结构构成, 较好地模拟了荷叶表面的微纳多级乳突结构, 润湿模型为典型的 Cassie-Baxter 状态。如图 9c 所示, Cassie 状态下, 水难以侵入微观结构内部, 凹坑内存在气体, 固-液接触面积减小, 液体的黏性减小, 表面疏水性极强。液滴在不同的接触线点处不断前进和后退, 因此非常容易移动。

而对于前两种高黏附表面, 使用 Cassie 浸渗模型<sup>[4]</sup>进行解释 (图 9c)。这种高黏附疏水表面由大的微米级凹槽以及小的纳米级凸起组成。在这种模式下, 表面 8  $\mu\text{m}$  微球所形成的微米空隙较大, 水滴容易陷入微球孔隙中。当表面倾斜到任何角度甚至倒转时, 密

封在凹槽中的水会黏附在表面, 在体积范围内表现出很高的接触角迟滞。大的凹槽被液体浸润, 而小的凸起则会把液体顶起, 并在固液界面之间形成一些小的空气气囊。这种模式的表面表现出高的接触角和极大的液滴黏附性。

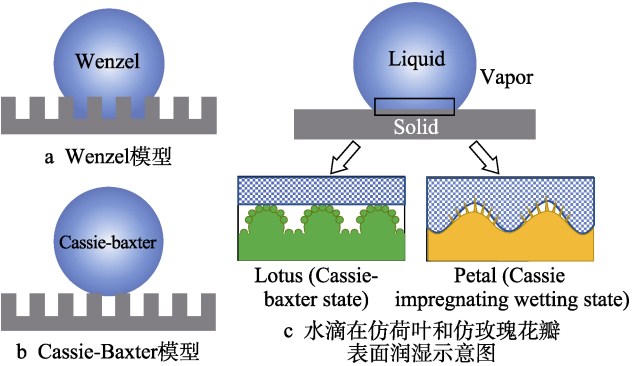


图 9 液滴在粗糙固体基底上的润湿模型

Fig.9 Model of droplet wetting on rough solid substrates: a) Wenzel model; b) Cassie-Baxter model; c) schematic illustration of droplet wetting on surfaces of artificial lotus leaves and rose petals

2.7 应用

仿荷叶超疏水表面展现出了许多令人瞩目的优势和前景。其中, 由于其表面液滴黏附性极小, 液滴极易滚落, 液滴在滚落的同时可以带走表面的杂质, 可实现表面的自清洁功能。但是在某些生化分析领域, 对于微量液滴的控制较难, 造成实验结果不稳定。虽然, 研究者对仿玫瑰花瓣高黏附表面的研究较少, 但是其表现出的优异功能在微量液滴精细化操控领域有很广阔的前景。其表现出的液滴高黏附性可以作为“机械手”抓取并转移微量液滴。在此, 结合这两种不同功能的表面, 制备一个相互配合的简易液滴转移装置, 实现对微量液滴的无损转移。

如图 10a~d 所示, 为简易移液装置示意图, 其中绿色薄膜为仿荷叶超疏水表面, 黄色薄膜为仿玫瑰花瓣高黏附表面。在仿荷叶表面滴一滴水, 将仿玫瑰花瓣表面倒置去靠近液滴, 液滴在接触到高黏附表面时, 会被表面牢牢粘住。在将两种表面逐渐分开的过程中, 液滴会脱离仿荷叶表面, 全部转移到仿玫瑰花瓣表面, 即使将黏附液滴的表面翻转过来, 液滴也不会滚落甚至变形。

为了更直观地观察液滴在转移过程中的运动行为, 使用直角连接支架将液滴高黏附薄膜固定在接触角测量仪上, 并使用接触角测量仪的摄像功能拍摄到液滴转移的动态图片。如图 10e~l 所示, 为 7  $\mu\text{L}$  水滴从仿荷叶超疏水表面逐渐转移到仿玫瑰花瓣高黏附表面的动态过程截图。清晰地观察到, 液滴在低黏附表面放置, 随着高黏附表面逐渐靠近, 液滴被不断挤压。在高黏附表面逐渐上升的过程中, 液滴又被不断



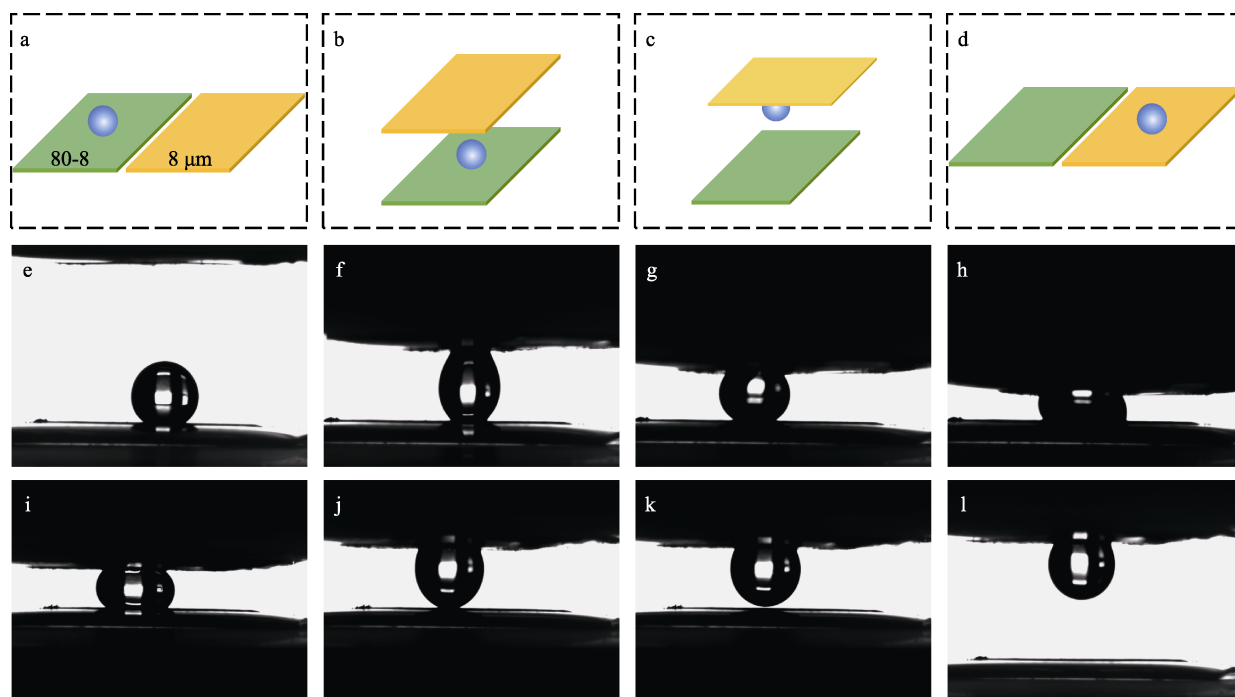


图 10 简易移液装置示意图 (a~d) 以及移液过程中的动态图片 (e~l)  
Fig.10 Schematic diagrams of simple liquid transfer device (a-d), dynamic images during liquid transfer (e-l)

拉伸,随着下表面液滴接触线的逐渐缩小,液滴最终完全脱离下表面并黏附在上表面。通过两个表面的功能配合,成功实现了液滴从仿荷叶超疏水表面到仿玫瑰花瓣高黏附表面的转移,为生化分析及微流控芯片等领域的微量液滴控制提供了崭新的方向。

### 3 结论

本研究提出并制备了一种仿荷叶低黏附超疏水表面以及一种仿玫瑰花瓣高黏附疏水表面。两种表面均由在 PDMS 表面铺展 PS 微球所制,通过调控 PS 微球的直径和混合比例,制备出两种不同的微纳多级结构表面,展示出不同的润湿性能。研究结论如下:

1) 在 PDMS 表面铺展单组分的  $8\ \mu\text{m}$  PS 微球,观察表面形貌,测得表面接触角为  $(131.4\pm 1.4)^\circ$ ,滚动角大于  $180^\circ$ ,具有液滴高黏附性,属于仿玫瑰花瓣高黏附疏水表面。

2) 受荷叶超疏水性能及表面微纳乳突结构的启发,以  $80\ \text{nm}$  和  $8\ \mu\text{m}$  PS 微球等比混合后作为表面结构,测得表面接触角为  $(158.3\pm 1.8)^\circ$ ,滚动角为  $8.9^\circ$ ,制得仿荷叶低黏附超疏水表面。

3) 通过调控上述两种微球的混合比例,研究微纳结构组分对超疏水性能的影响,制备了  $80\ \text{nm}$  与  $8\ \mu\text{m}$  PS 微球的混合比例为  $1:1$ 、 $1:2$  和  $2:1$  的表面,经表征可知,比例为  $1:1$  的表面疏水性最好。

4) 结合这两种不同功能的表面,对薄膜的润湿机理进行了解释,并制备了一个相互配合的简易液滴转移装置,可实现对微量液滴的无损转移。

### 参考文献:

- [1] HE X P, WANG T, HUANG J H, et al. Fabrication and Characterization of Superhydrophobic PDMS Composite Membranes for Efficient Ethanol Recovery *via* Pervaporation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 241: 116675.
- [2] PENG P P, KE Q P, ZHOU G, et al. Fabrication of Microcavity-Array Superhydrophobic Surfaces Using an Improved Template Method[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 395: 326-328.
- [3] CHEN Y P, WANG H W, YAO Q F, et al. Biomimetic Taro Leaf-Like Films Decorated on Wood Surfaces Using Soft Lithography for Superparamagnetic and Superhydrophobic Performance[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(12): 7428-7438.
- [4] FENG L, ZHANG Y N, XI J M, et al. Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force[J]. Langmuir, 2008, 24(8): 4114-4119.
- [5] AUTUMN K, SITTI M, LIANG Y A, et al. Evidence for van Der Waals Adhesion in Gecko Setae[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2002, 99(19): 12252-12256.
- [6] GAO F, YAO Y, WANG W, et al. Light-Driven Transformation of Bio-Inspired Superhydrophobic Structure *via* Reconfigurable PAzoMA Microarrays: From Lotus Leaf to Rice Leaf[J]. Macromolecules, 2018, 51(7): 2742-2749.
- [7] ZHENG Y M, GAO X F, JIANG L. Directional Adhesion

- of Superhydrophobic Butterfly Wings[J]. *Soft Matter*, 2007, 3(2): 178-182.
- [8] LU X Y, CAI H Y, WU Y Z, et al. Peach Skin Effect: A Quasi-Superhydrophobic State with High Adhesive Force[J]. *Science Bulletin*, 2015, 60(4): 453-459.
- [9] 闫德峰, 刘子艾, 潘维浩, 等. 多功能超疏水表面的制造和应用研究现状[J]. *表面技术*, 2021, 50(5): 1-19.  
YAN D F, LIU Z A, PAN W H, et al. Research Status on the Fabrication and Application of Multifunctional Superhydrophobic Surfaces[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(5): 1-19.
- [10] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.
- [11] GUO Z G, LIU W M. Biomimic from the Superhydrophobic Plant Leaves in Nature: Binary Structure and Unitary Structure[J]. *Plant Science*, 2007, 172(6): 1103-1112.
- [12] FENG J, PANG Y C, QIN Z Q, et al. Why Condensate Drops Can Spontaneously Move Away on Some Superhydrophobic Surfaces but Not on Others[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(12): 6618-6625.
- [13] XIE J Z, YANG Y C, GAO B, et al. Magnetic-Sensitive Nanoparticle Self-Assembled Superhydrophobic Biopolymer-Coated Slow-Release Fertilizer: Fabrication, Enhanced Performance, and Mechanism[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(3): 3320-3333.
- [14] CELIK N, TORUN I, RUZI M, et al. Fabrication of Robust Superhydrophobic Surfaces by One-Step Spray Coating: Evaporation Driven Self-Assembly of Wax and Nanoparticles into Hierarchical Structures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125230.
- [15] SUN J Z, LI Y, LIU G P, et al. Patterning a Superhydrophobic Area on a Facile Fabricated Superhydrophilic Layer Based on an Inkjet-Printed Water-Soluble Polymer Template[J]. *Langmuir*, 2020, 36(33): 9952-9959.
- [16] MENG L L, ZHU H X, FENG B, et al. Embedded Polyhedral SiO<sub>2</sub>/Castor Oil-Based WPU Shell-Core Hybrid Coating *via* Self-Assembly Sol-Gel Process[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 141: 105540.
- [17] JIA W, KHARRAZ J A, GUO J X, et al. Superhydrophobic (Polyvinylidene Fluoride-Co-Hexafluoropropylene)/(Polystyrene) Composite Membrane *via* a Novel Hybrid Electrospin-Electrospray Process[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 611: 118360.
- [18] JU J G, LI Z J, LV Y, et al. Electrospun PTFE/PI Bi-Component Membranes with Robust 3D Superhydrophobicity and High Water Permeability for Membrane Distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 611: 118420.
- [19] ERBIL H Y, DEMIREL A L, AVCI Y, et al. Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface[J]. *Science*, 2003, 299(5611): 1377-1380.
- [20] YAN X, HUANG Z Y, SETT S, et al. Atmosphere-Mediated Superhydrophobicity of Rationally Designed Micro/Nanostructured Surfaces[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(4): 4160-4173.
- [21] PENG S, TIAN D, MIAO X R, et al. Designing Robust Alumina Nanowires-on-Nanopores Structures: Superhydrophobic Surfaces with Slippery or Sticky Water Adhesion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 409: 18-24.
- [22] YAMAUCHI Y, TENJIMBAYASHI M, SAMITSU S, et al. Durable and Flexible Superhydrophobic Materials: Abrasion/Scratching/Slicing/Droplet Impacting/Bending/Twisting-Tolerant Composite with Porcupinefish-Like Structure[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(35): 32381-32389.
- [23] 鲁滨滨, 唐超, 梁杨, 等. 自相似双层结构自修复超疏水涂层的制备及性能[J]. *表面技术*, 2022, 51(2): 392-401.  
LU Z Z, TANG C, LIANG Y, et al. Preparation and Performance of Self-Repairing Superhydrophobic Coating with Self-Similar Double-Layer Structure[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(2): 392-401.
- [24] CHEN J Y, YUAN L H, SHI C, et al. Nature-Inspired Hierarchical Protrusion Structure Construction for Washable and Wear-Resistant Superhydrophobic Textiles with Self-Cleaning Ability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(15): 18142-18151.
- [25] SHAO Y L, ZHAO J, FAN Y, et al. Shape Memory Superhydrophobic Surface with Switchable Transition between "Lotus Effect" to "Rose Petal Effect"[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122989.
- [26] XU P Y, COYLE T W, PERSHIN L, et al. From Lotus Effect to Petal Effect: Tuning the Water Adhesion of Non-Wetting Rare Earth Oxide Coatings[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(4): 1692-1702.
- [27] SUN S J, LI H, GUO Y H, et al. Superefficient and Robust Polymer Coating for Bionic Manufacturing of Superwetting Surfaces with "Rose Petal Effect" and "Lotus Leaf Effect"[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 151: 106090.
- [28] CHEN C H, CHENG I C, CHEN J Z. Facile Method to Convert Petal Effect Surface to Lotus Effect Surface for Superhydrophobic Polydimethylsiloxane[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 30: 101901.
- [29] GUO Y G, ZHANG X, WANG X C, et al. Wetting and Tribological Properties of Superhydrophobic Aluminum Surfaces with Different Water Adhesion[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(25): 11658-11668.
- [30] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [31] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40(0): 546-551.