

微注射压缩成型超疏水表面的微结构设计和调控*

关伟盛 黄汉雄** 汪 斌

(华南理工大学塑料橡胶装备及智能化研究中心 广州 510640)

摘 要 用微注射压缩成型(μ -ICM)方法,分别借助双级和三级复合微结构模板,以单步模板法制备表面呈微结构的大尺寸聚丙烯(PP)样品.研究发现,采用双级结构模板,在较低模具压缩力下制备的表面呈单级结构(封闭式微棱),可一定程度地提高表面疏水性,使静态接触角(CA)从 PP 的本征值(85.0°)增大至 134.2°;较高的模具压缩力可保证微棱及其上层的微锥体得以完整复制,形成双级复合结构,使表面呈现荷叶效应(CA 大于 150°,滚动角(RA)小于 5°).在均匀分布、直径 250 μm 的微柱上表面构建上述的双级结构,形成三级复合结构,可赋予样品表面更高的 CA(达到 164.5°),此外,水滴在微柱上表面的边缘周围形成局部的非复合润湿状态,使表面的 RA 超过 90°,表现出花瓣效应.

关键词 微注射压缩成型,超疏水,荷叶效应,花瓣效应,多层次结构

最近十多年的研究表明,许多植物表面具有多尺度的微观结构和疏水性的化学组成,呈现独特的润湿特性和表面功能^[1].如微纳复合结构的荷叶表面具备超疏水特性(静态接触角 CA 大于 150°,滚动角 RA 小于 5°),“自洁”效果显著.具有“荷叶效应”的自洁功能表面在微流控、减阻、细胞培养、防尘等方面^[2-6]有广阔的应用前景.微纳复合结构赋予玫瑰花瓣表面 150°以上的 CA,由于该表面上微结构单元之间较宽的间隙可被水滴润湿,从而形成较大的表面黏附力和 RA(大于 90°),“花瓣效应”为微量液体的无损输送提供了新思路^[7].

目前,国内外科研人员已开发多种基于荷叶效应的仿生技术,如化学沉积、光刻、静电纺丝、模板法、等离子体处理、溶胶凝胶法等^[1, 5, 8-14].其中模板法被认为是大规模制备超疏水表面的理想选择^[1],其他的多数技术存在成本高、工艺复杂、材料选择少和生产效率低等问题.花瓣效应于 2008 年被首次发现^[7],但相应的仿生表面制备方法报道较少. Feng 等^[7]和 Karaman 等^[15]采用两步模板法直接复制花瓣表面微结构,制备花瓣效应的聚合物薄膜,薄膜表面呈现与花瓣表面相近的微结构和润湿性能,该方法的不足在于样品的结构、尺寸和表面功能受花瓣本身的限制,难以适

应实际应用需求.最近,江雷课题组分别采用阳极氧化模板法和静电纺丝制备花瓣效应的聚合物薄膜^[16, 17],薄膜表面上的水滴呈现高黏附性的超疏水行为,但这两种方法的生产效率较低.

作为模板法之一的聚合物微注塑(μ -IM)技术日益得到重视^[10-12],更值得注意的是,微注射压缩成型(μ -ICM)有机地结合 μ -IM 和纳米压印两种技术的优点,包括成型周期短、制造成本低、复制精度高、材料选择多等,成为一种颇有应用前景的聚合物微制品成型方法,已广泛用于成型导光板、CD、DVD 等精密样品^[18, 19]. μ -ICM 过程可分为熔体注射、模具压缩和样品冷却 3 个阶段,最近的研究发现,成型的微结构纵横比可通过调整模具压缩力得到控制^[18, 20],采用足够的压缩力,可实现高纵横比微结构的成型^[20].因此,借助 μ -ICM 技术,可望实现复杂仿生微结构的精确复制和灵活调控,获得仿生功能(如荷叶效应或花瓣效应)的聚合物样品表面.

本文设计并构建双级和三级复合微结构的模板,利用 μ -ICM 制备表面呈荷叶效应或花瓣效应的聚丙烯(PP)样品,借助扫描电镜(SEM)和接触角测量仪,研究样品表面的微结构和润湿性能,分析不同微结构的表面润湿机理.

* 2013-01-18 收稿,2013-03-11 修稿;高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 20120172110001)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: mmhuang@scut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13031

1 实验部分

1.1 原料和设备

PP 为 CJS700, 熔体流动速率 11 g/min (2.16 kg, 230 °C), 中国石油化工股份有限公司广州分公司。

采用精密注塑机 (KM80SP180CX, 德国 Krauss-Maffei) 和 μ -ICM 模具制备样品, 通过电加热和水冷装置控制熔体充模和样品脱模时的模具温度. 选用目数为 1800 和 3000 的不锈钢复合筛网以及目数为 100 的不锈钢冲孔板作为成型超疏水表面的模板。

1.2 样品制备

图 1 表示采用两种不同的模板设计方案 (I 和 II) 制备超疏水表面的过程. 方案 I 以 3000 或 1800 目复合筛网 (A) 作为模板, 方案 II 则由 3000 或 1800 目复合筛网和冲孔板 (B) 组成双层模板, 将模板固定在 μ -ICM 模腔表面上, 采用

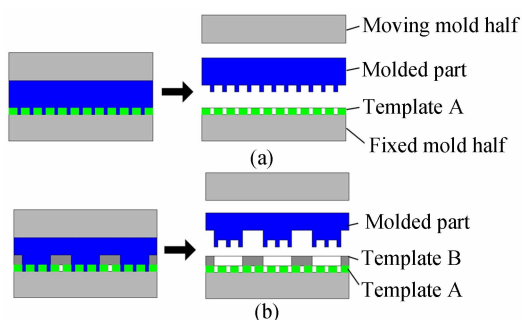


Fig. 1 Schematics of molding processes using two schemes of template structures: (a) Scheme I and (b) Scheme II

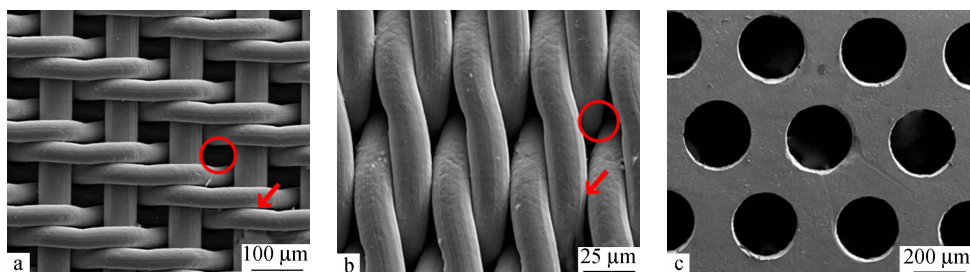


Fig. 2 SEM micrographs of surfaces of (a) 1800-mesh, (b) 3000-mesh, and (c) 100-mesh steel sieves

2.2 微结构设计对样品表面润湿性能的影响

采用上述两种方案, 通过 μ -ICM 制备 PP 样品, 所用模具压缩力为 100 kN, 以 1800 和 3000 目筛网作为方案 I 的模板, μ -ICM 样品表面微结构如图 3 所示. 从图中可见, 2 种样品表面均呈现均

μ -ICM 制备尺寸为 120 mm × 20 mm × 0.7 mm 的 PP 样品. 此外, 通过 μ -ICM 制备表面光滑的 PP 样品. 研究模板结构和模具压缩力 (50、75 和 100 kN) 对样品表面微结构和润湿性能的影响, 注射速度 (250 mm/s)、模具压缩速度 (35 mm/s)、熔体温度 (230 °C)、充模和脱模时模具温度 (分别为 120 和 80 °C) 保持不变。

1.3 微结构和润湿性能表征

采用 SEM (Nova NanoSEM 430, 荷兰 FEI) 观察模板和样品表面 (喷金后) 的微结构, 加速电压为 20 kV。

利用接触角测量仪 (OCA 40, 德国 Dataphysics) 在室温下测定样品表面的 CA (座滴法) 和 RA, 分别表征其静态和动态润湿性能, 水滴体积为 4 μ L. 在每个样品的 5 个不同位置分别进行测试, 取 5 个结果的算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 模板的复合微结构

图 2 为本文所用筛网和冲孔板表面的 SEM 照片. 如图所示, 筛网的钢丝交错而成微沟槽 (箭头标示) 和微孔 (圆圈标示) 2 种结构, 微沟槽的底部宽度为 1 ~ 2 μ m, 微孔入口尺寸为 100 (图 2 (a)) 或 10 (图 2 (b)) μ m 级. 因此, 利用 μ -ICM, 反向复制筛网表面形貌可获得双尺度复合结构的样品表面. 冲孔板上均匀分布直径约为 250 μ m 的通孔结构, 板厚约为 170 μ m. 将冲孔板和筛网连接后固定于模腔表面 (方案 II), 可构建由上述 3 种微结构复合而成的多尺度几何形貌。

匀分布的 2 种微结构单元, 即微锥体和微棱, 构成双级复合微结构. 两种微结构顶部特征尺寸 (微锥体的顶部直径和微棱的顶部宽度) 均为 1 ~ 2 μ m, 其中采用 3000 目筛网制备的微结构单元具有更小的尺寸 (10 μ m 级)。

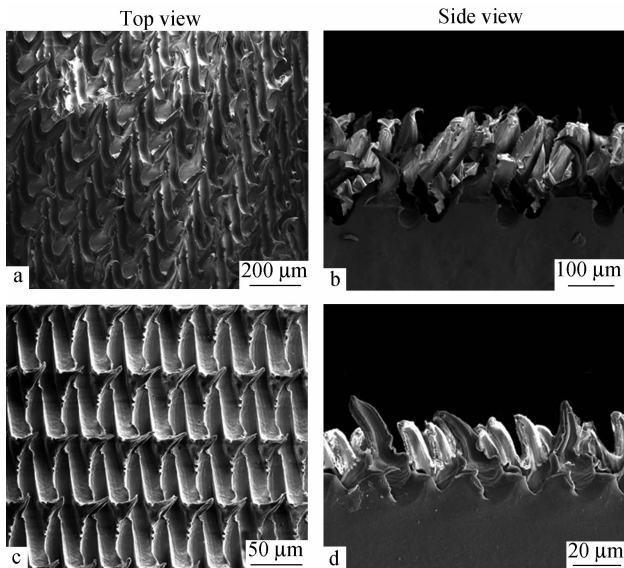


Fig. 3 SEM micrographs of surfaces of μ -ICM PP samples molded *via* scheme I using two different sieves: (a, b) 1800-mesh sieve; (c, d) 3000-mesh sieve

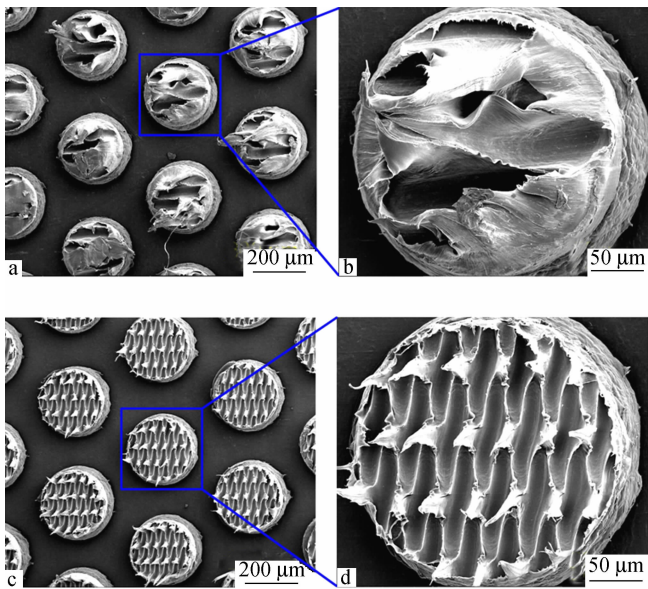


Fig. 4 SEM micrographs of surfaces of μ -ICM PP samples molded *via* scheme II using two different sieve combinations: (a, b) combination of 100-mesh and 1800-mesh sieves and (c, d) combination of 100-mesh and 3000-mesh sieves

图 4 所示为采取方案 II 制备样品表面的三级复合微结构. 可见, 通过冲孔板的通孔成型的微柱均匀地排列于样品表面, 图 3 所示的双级复合结构(微锥体和微棱)分布于微柱上表面, 底面和微柱侧面呈低粗糙度结构, 从而构成独特的表面形貌.

图 5 显示水滴在光滑 PP 样品表面以及方案 I 和 II 制备的 PP 样品表面的润湿状态, μ -ICM 样

品表面润湿状态的示意图如图 6 所示. 通过上述两种方案成型的 4 种不同表面, CA 从 PP 的本征值 85.0° (图 5 (a)) 提高至 150° 以上, 其中图 4 (c) 所示结构表面的 CA 最高, 达到 164.5° (图 5 (e)). RA 测试结果表明, 方案 I 制备的两种表面 (图 3) 对水的黏附作用极小, RA 相近, 且均小于 5° (图 5 (b) 和 5 (c)), 呈现典型的荷叶效应, 这是在表面构建的双级复合微结构带来的结果. 如图

6(a) 所示,位于上层的微锥体具有较大的纵横比,能有效阻碍表面的水滴润湿微锥体下端,减少固-液接触面积,促进复合润湿状态^[21]的形成,从

而获得 CA 较大、RA 较小的超疏水表面;位于下层的微棱可进一步抑制水滴的润湿,实现更稳定的荷叶效应。

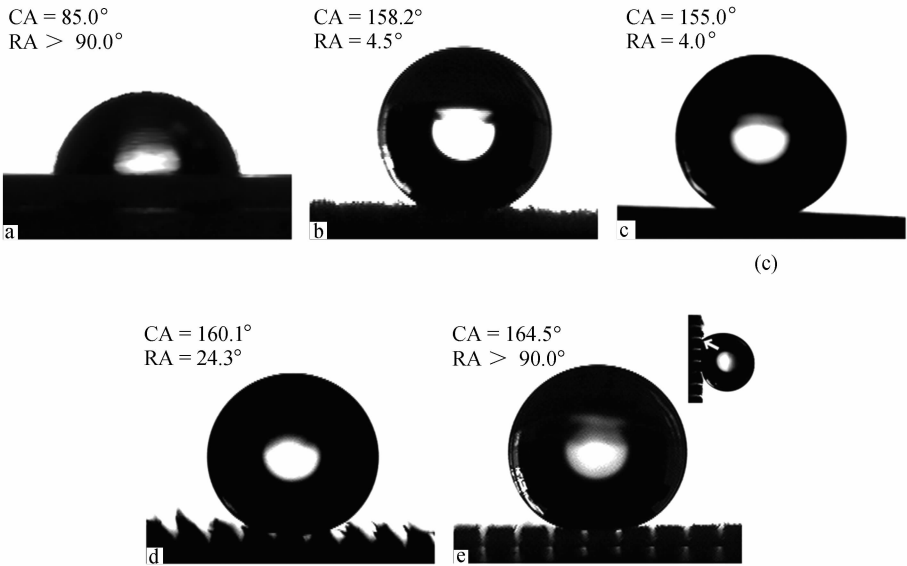


Fig. 5 Water droplets on surfaces of (a) flat PP sample and μ -ICM PP samples molded using different templates; (b) 1800-mesh sieve, (c) 3000-mesh sieve, (d) combination of 100-mesh and 1800-mesh sieves and (e) combination of 100-mesh and 3000-mesh sieves

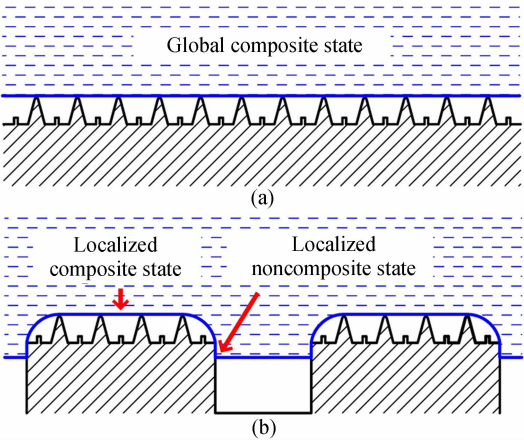


Fig. 6 Schematics of wetting states on (a) dual-level and (b) three-level hierarchical surfaces molded *via* Schemes I and II, respectively

相对方案 I, 方案 II 获得的两种表面对水的黏附作用呈不同程度增加,图 4(a)和(c)结构表面的 RA 分别为 24.3°(图 5d)和大于 90°(图 5(e)),值得注意的是,后者同时具有很高的 CA 和 RA,表现出独特的花瓣效应. 在二级复合结构的基础上,三级复合结构使固-液接触面积进一步减小,呈现更高的 CA. 三级结构表面较高的 RA 与水滴在微柱表面的接触状态相关,图 5(e)中的插

图显示水滴在垂直放置的样品表面的润湿状态,后退接触线位于微柱上表面的边缘周围(箭头标示). 事实上,此现象出现于该表面倾斜角从 0°逐渐增大至 90°的整个过程,这是由于(1)微柱之间的间距较宽,这类似于玫瑰花瓣表面的 μm 级微结构^[7],此外,微柱侧面并未分布明显的粗糙结构,这两者有利于水滴在微柱侧面形成局部的非复合润湿状态^[21](图 6(b)所示),从而引起整体结构表面 RA 的提高;(2)微柱的上表面和侧面交界处形成尖锐边缘,导致三相接触线固定于边缘周围,产生接触角滞后现象^[22].

2.3 微结构纵横比和润湿性能的调控

表面润湿性能与其微结构的纵横比密切相关,如何通过有效的方法实现表面微结构和性能调控是仿生技术中的关键问题. 本课题组最近的研究表明,有目的地改变 μ -ICM 的模具压缩力可实现微结构纵横比的灵活调控^[20],这为实现本文中微结构和润湿性能的控制提供了思路.

以 3000 目筛网作为方案 I 的模板,在 50 和 75 kN 模具压缩力下制备的 PP 样品表面微结构分别如图 7(a)和 7(b)所示. 可发现,当模具压缩力较低时(50 kN),样品表面主要以微棱构成的

封闭式结构为特征,表明此时未能提供足够的熔体压力以完全填充微孔,因此微锥体未被完整地成型;插图显示水滴在该表面的润湿状态,CA 和 RA 分别为 134.2° 和 65.7° ,与光滑 PP 样品表面相比,疏水性获得一定的提高.当模具压缩力提高至 75 kN 时,微锥体的复制性能得到明显改善,表面形成双级复合结构,CA 和 RA 分别为 151.9° 和 6.7° .通过比较 3 种压缩力(50、75 和 100 kN)下

制备样品的结果(图 3(c)、图 5(c)和图 7)可知,微锥体的纵横比明显影响样品表面的疏水性,尽管微棱阵列可一定程度地增强表面疏水性,但是其呈封闭式或低纵横比的结构并不足以赋予表面超疏水性,只有同时完整复制开放式、高纵横比的微锥体,形成双级复合微结构,才有利于水滴在表面达到理想的复合润湿状态,呈现稳定的荷叶效应.

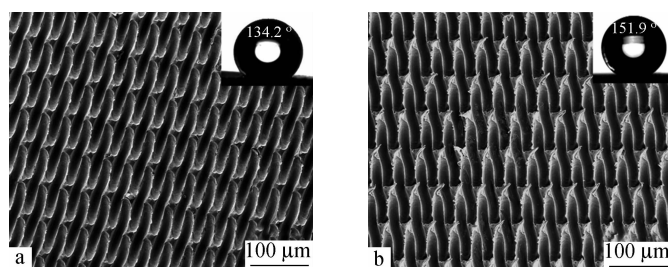


Fig. 7 Effect of mold compression force on microstructures and wetting behavior of surfaces of μ -ICM PP samples molded via 3000-mesh sieve (a) 50 kN and (b) 75 kN

3 结论

本文设计和构建双级和三级复合微结构的模板,借助 μ -ICM 技术,以单步模板法制备仿荷叶或花瓣表面润湿特性的 PP 样品.采用双级结构模板,在较低模具压缩力下制备的样品表面呈微棱为特征的单级结构,其未足以赋予表面超疏水特性;通过适当提高压缩力,微棱(下层)和高纵

横比微锥体(上层)得到完整复制,两种微结构单元顶部的特征尺寸为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$,该双级结构表面的 CA 大于 150° ,RA 小于 5° ,呈现荷叶效应.采用三级结构模板,制备由均匀分布的微柱($250 \mu\text{m}$ 直径)及其上表面的微棱和微锥体构成的样品表面,该表面的 CA 达到 164.5° ,RA 高于 90° ,呈现花瓣效应.

REFERENCES

- Yan Y Y, Gao N, Barthlott W. Adv Colloid Interface Sci, 2011, 169(2): 80 ~ 105
- Mishchenko L, Hatton B, Bahadur, Taylor, J A, Krupenkin T, Aizenberg J. Acs Nano, 2010, 4(12): 7699 ~ 7707
- Mertaniemi H, Jokinen V, Sainiemi L, Franssila S, Marmur A, Ikkala O, Ras, R H A. Adv Mater, 2011, 23(26): 2911 ~ 2014
- Piret G, Galopin E, Coffinier Y, Boukherroub R, Legrand D, Slomianny C. Soft Matter, 2011, 7(18): 8642 ~ 8649
- Son J, Kundu S, Verma L K, Sakhuja M, Danner A, Bhatia C S, Yang H. Sol Energy Mater Sol Cells, 2012, 98: 46 ~ 51
- Zhang X, Shi F, Niu J, Jiang Y, Wang Z. J Mater Chem, 2008, 18(6): 621 ~ 633
- Feng L, Zhang Y, Xi J, Zhu Y, Wang N, Xia F, Jiang L. Langmuir, 2008, 24(8): 4114 ~ 4119
- Ding B, Ogawa T, Kim J, Fujimoto K, Shiratori S. Thin Solid Films, 2008, 516(9): 2495 ~ 2501
- Liu Bin(刘斌), Fu Yeqing(傅叶勃), Ruan Weiqing(阮维青), He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (2): 155 ~ 160
- Huovinen E, Hirvi J, Suvanto M, Pakkanen, T A. Langmuir, 2012, 28(41): 14747 ~ 14755
- Puukilainen E, Rasilainen T, Suvanto M, Pakkanen, T A. Langmuir, 2007, 23(13): 7263 ~ 7268
- Saarikoski I, Suvanto M, Pakkanen T A. Appl Surf Sci, 2009, 255(22): 9000 ~ 9005
- Kwon Y, Patankar N, Choi J, Lee J. Langmuir, 2009, 25(11): 6129 ~ 6136
- Qu Ailan(曲爱兰), Wen Xiufang(文秀芳), Pi Pihui(皮丕辉), Cheng Jiang(程江), Yang Zhuoru(杨卓如). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (12): 1176 ~ 1182
- Karaman M, Ccedilabuk N, Oumlzyurt D, Koumlysumlren O. Appl Surf Sci, 2012, 259: 542 ~ 546
- Liu K, Du J, Wu J, Jiang L. Nanoscale, 2012, 4(3): 768 ~ 772

- 17 Gong G, Wu J, Liu J, Sun N, Zhao Y, Jiang L. *J Mater Chem*, 2012, 22(17): 8257 ~ 8262
- 18 Rohde M, Dourdori A, Kamal M R. *Int Polym Proc*, 2009, 24(3): 288 ~ 297
- 19 Huang M S, Chung C F. *J Appl Polym Sci*, 2011, 121(2): 1151 ~ 1159
- 20 Guan W S, Huang H X, Wu Z. *J Micromech Microeng*, 2012, 22(11): 115003
- 21 Fang G, Li W, Wang X, Qiao G. *Langmuir*, 2008, 24(20): 11651 ~ 11660
- 22 Nosonovsky M, Bhushan B. *Microsyst Technol*, 2005, 11(7): 535 ~ 549

DESIGN AND MANIPULATION OF MICROSTRUCTURES ON MICROINJECTION-COMPRESSION MOLDED SUPERHYDROPHOBIC SURFACES

Wei-sheng Guan, Han-xiong Huang, Bin Wang

(Center for Polymer Processing Equipment and Intellectualization, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Microstructures in the dual- and three-level hierarchical templates are replicated on the surfaces of large-sized polypropylene (PP) samples using microinjection-compression molding (μ -ICM) in a single step. Results indicate that the single- and dual-level structured surfaces can be molded *via* the former template under lower and higher compression forces, respectively. The single-level micro blade structure yields an increase in static contact angle (CA) from the intrinsic value of the PP (85.0°) to 134.2° on the molded surface. The dual-level structure involving micro blades and micro pyramids results in the lotus-leaf effect ($CA > 150^\circ$, rolling angle $RA < 5^\circ$) on the surface. The 250 μm diameter micro columns, the top surfaces of which show the aforementioned dual-level microstructure, are uniformly distributed on the three-level hierarchical surface molded *via* the later template. The CA and RA values on this surface are 164.5° and above 90° , respectively. Thus a functional surface displaying the petal effect is obtained. The high level of RA is resulted from the localized noncomposite wetting state near the upper edge of micro columns. This work gives an insight into the design, manipulation and mass production of superhydrophobic surface.

Keywords Microinjection-compression molding, Superhydrophobic, Lotus-leaf effect, Petal effect, Hierarchical structure