



水平梯度表面能材料表面上的液滴运动

廖 强* 王 宏 朱 恂 李明伟

(重庆大学工程热物理研究所, 重庆 400044)

摘要 通过化学气相沉积的方法(CVD), 利用十二烷基三氯硅烷($C_{12}H_{25}Cl_3Si$)在硅基板表面上的自扩散方式, 形成单分子自聚合薄膜, 在硅基板上制取了梯度表面能表面. 采用原子力显微镜对梯度表面能材料表面微观结构进行了测量. 通过躺滴法, 获得了梯度表面能材料水平表面上的微量液滴接触角的分布, 并以此表征材料表面能的分布. 使用高速摄像机对液滴在水平放置的梯度表面能材料表面上的运动规律进行了测量. 实验表明: 水平放置的梯度表面能材料表面可驱使液滴从憎水侧向亲水侧迁移, 单个液滴的运动速度最大可达 40 mm/s; 液滴在梯度表面能材料表面的运动一般可分为加速运动区和减速运动区; 当液滴峰值速度较小而减速运动较大时, 液滴运动会呈现蠕动的现象.

关键词 化学气相沉积 梯度表面能材料 接触角分布 液滴运动

一般情况下, 均匀固体表面上液滴运动的前提条件是固体表面倾斜, 液滴在重力作用下产生运动, 或者在水平均匀表面上由于Marangoni对流驱动而运动. 近年来, 国外研究者发现在水平的梯度化学能表面上液滴可在非平衡表面力的作用下产生运动^[1~4]. 2001 年Daniel等^[5]在凝结换热条件下, 观察到凝结液滴在水平梯度表面能材料表面上高速运动的现象, 其液滴运动速度最高能够达到 1.5 m/s, 这种由于非平衡表面张力导致的液滴运动速度是典型的Marangoni对流导致的液滴运动速度的上百倍. 在相同条件下, 梯度表面材料上的凝结换热Nu数可高达 2750, 而通过在蒸汽里加入表面活性剂或在金属表面涂上有憎水基的有机物实现滴状凝结的Nu数仅为 1300. 这种新型的表面能梯度驱动液滴运动方式, 可以广泛地运用于医学、生物和能源等领域, 具有很重要的实用价值. 目前, 对于梯度表面能材料表面上的液滴运动机理及特性的研究工作尚处于起步阶段. 本文通过化学气相沉积的方法制备了具有梯度表面能的材料表面, 并对大气环境中液滴在梯度表面能材料上的运动速度特性进行了测量, 分析了导致液滴运动的原因.

1 梯度表面能表面材料的加工

本文采用常温下化学气相沉积的方法, 通过控制化学试剂自扩散的方式, 在处理好的硅片表面上制备梯度表面能表面材料. 其原理是通过有机组织在固体表面形成的自聚合单分子层(SAMs)来改变固体表面自由能, 进而在固体表面形成表面能梯度. 实验中所采用的化学试剂是十二烷基三氯硅烷($C_{12}H_{25}Cl_3Si$), 其本身具有易挥发性和易水解性, 水解产物呈酸性. 在梯度表面能材料制备过程中, 基面的选择十分重要. 实验中采用硅片(Si/SiO_2)作为基面材料, 硅片具有较高的热导率, 表面光洁度高. 气相沉积室的结构如图1, 沉积室的大小为 $54\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 34\text{ mm}$, 硅片的大小为 $50\text{ mm} \times 30\text{ mm}$, 浸满液态十二烷基三氯硅烷的棉线(直径约为 1 mm , 长度约为 33 mm)位于硅表面上方约 3 mm . 可以通过控制沉积时间来获得不同大小的表面能梯度.

此外, 加工中需考虑所采用化学试剂的易挥发性和水解性. 由于在加工过程中可能在沉积硅片表面上形成白色絮状的水解产物, 从而对形成的表面能梯度产生较大的影响, 因此需保持沉积室内湿度小于10%. 本实验采用通氮气的方法排除沉积室内的空气, 控制室内的湿度. 由于依靠的是硅烷的自挥发性来沉积, 为了获得比较均匀对称的表面能梯度, 必须排除气体流动的干扰; 因此, 沉积室应保持密封. 沉积好的硅片放置在 75° 的环境下加热 $10 \sim 20\text{ min}$ 以增加硅烷分子与硅基面的黏结.

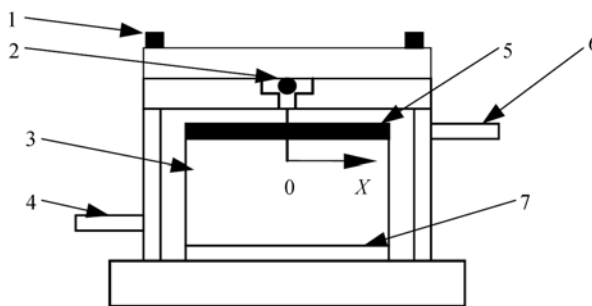


图1 气相沉积室示意图

1 示固定螺栓; 2 示棉线; 3 示铜制基座; 4 示进气口; 5 示硅片; 6 示出气口; 7 示橡胶垫片

2 梯度表面能材料表面的性质

本文采用的是常温下的烷基三氯硅烷($Cl_3Si(CH_2)_nCH_3$, $n=8 \sim 16$)类化学试剂的气相沉积方法(CVD). 据文献^[6,7]报道: 烷基三氯硅烷具有两种化学性质不同的组分, 一种是可以和硅片表面牢固粘连的 Cl_3Si 成分, 使有机分子可以很好的附着于硅片的表面; 另一种 CH_3 组分则处于整个有机分子的最外层, 如图2. 烷基三氯硅烷的 CH_3 基团的表面能大约为 24 mJ/m^2 ^[7,8], 这种憎水的碳氢化合物改变了基面原有的表面能, 在沉积线附近的硅片表面上形成憎水区域并逐渐向边缘过渡到亲水区域, 形成表面能梯度.

本文采用十二烷基三氯硅烷和硅片, 在室温为 25° 条件下, 沉积约 5 min 后制备得到梯度表面能材料表面, 然后采用Seiko SPA400 原子力显微镜(AFM)对加工后的梯度表面能材料表面的微观形貌进行了测量. 图3是沉积前后硅片表面微观形貌的测量结果, 可看出沉积前后, 硅片表面形貌差异明显. 沉积前, 硅片表面光滑, 在测量范围内的高度差最大仅为 1.44 nm .

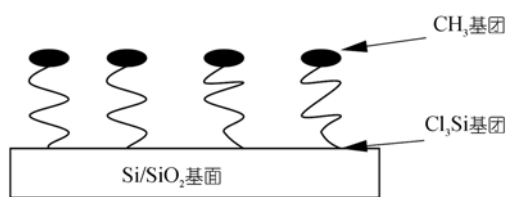


图 2 烷基三氯硅烷自沉积到硅片表面后示意图

沉积后的硅片表面上 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 范围里均匀分布许多突出物(白色小亮点), 高度约为 $11.95\ \text{nm}$. 图 4 为还原后的三维形貌图. 硅片表面散布的突出物即为在气相扩散过程中与硅片(Si/SiO_2)反应作用后附着在 Cl_3Si 上的憎水基团 CH_3 .

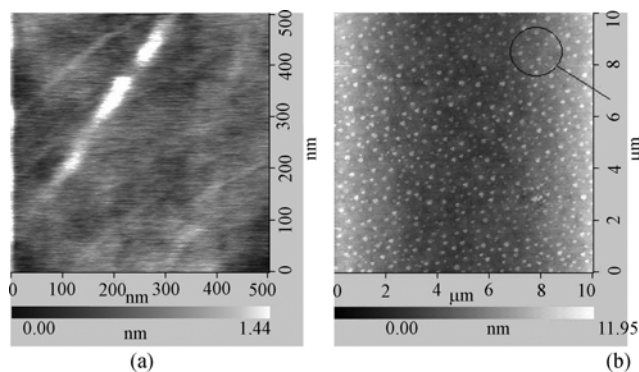


图 3 化学气相沉积前后硅片表面形态图

(a) 沉积前硅片表面形态; (b) 采用十二烷基三氯硅烷沉积后硅片表面形

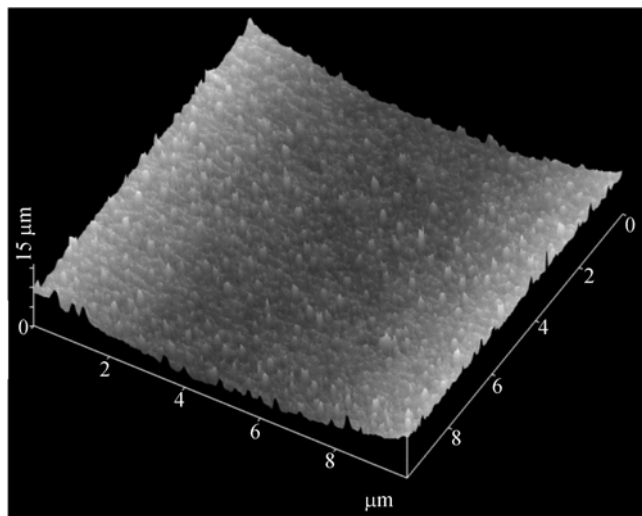


图 4 采用十二烷基三氯硅烷沉积后硅片表面三维形貌

硅片表面的表面能梯度大小可以通过液滴在硅片表面所形成的接触角来标定. 本文采用了躺滴法测量材料水平表面的接触角分布, 即利用微量注射器注射微小的蒸馏水滴(容量小于 $1\ \mu\text{L}$ 时可静止于试验表面)到硅片表面, 测量静止液滴的前进接触角 θ_a , 即从憎水区至亲水区方向上, 液固界面与气液界面切线的夹角, 进而对硅片的表面能分布进行表征. 本文制备了 3 个梯度表面能材料的试验元件即实验件 A, B 及 C. 图 5 给出了试验件 A, B 和 C 表面上液滴的接

触角 θ_0 分布以及在试验件A表面上不同位置液滴接触角变化的实物照片(最左侧为沉积线正下方位置 $X = 0$ mm). 从图5中可看出距沉积线越远, 液滴的接触角越小, 表面越浸润; 从中心到距中心6 mm处, 接触角由 93° 下降到约 37° , 从而形成了中心憎水区逐渐过渡到外缘亲水区的一个表面能梯次变化区域.

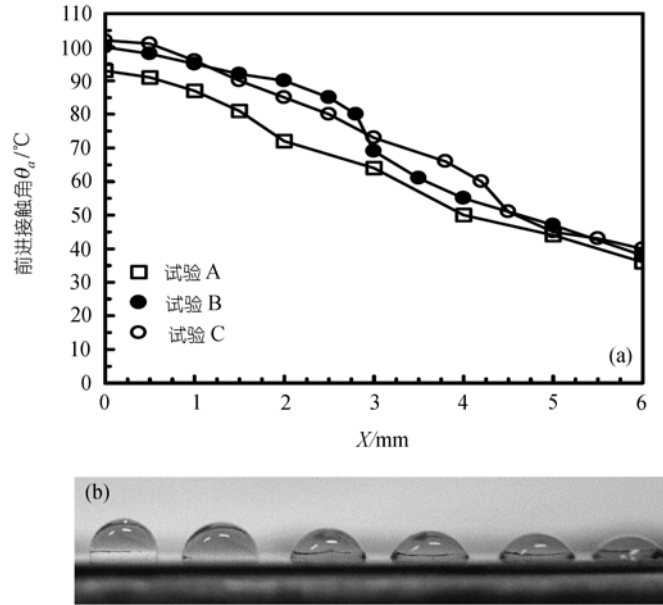


图5 硅烷化处理后硅片表面静态接触角分布(a)和液滴在梯度表面能材料上不同位置上的形貌(b)

3 梯度表面能材料表面上液滴运动实验

图6为液滴运动实验系统简图. 实验段包括水平调节器和DSP-2自动注射泵. 通过调节水平调节器使测试表面处于水平, 利用自动注射泵连接微量注射器将定量的蒸馏水注入梯度能材料实验表面形成微小液滴. 图像采集部分包括了美国REDLAKE公司的高速摄像仪HG-100K, 尼康60 mmf/2.8 D微距放大镜头及两组光宝EH-2000专业摄影灯, 并选用60~500 fps模式进行拍摄. 拍摄完成后, 储存在高速摄像仪中的图片通过视频传输采集卡输入电脑, 计算机通过REDLAKE公司提供的控制软件进行实时显示和采集, 并通过图形处理软件对液滴运动图像进行分析.

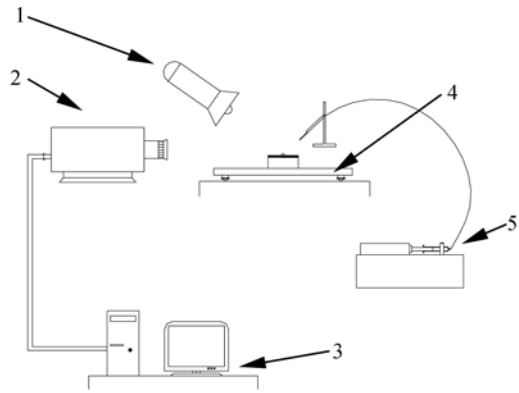


图6 液滴运动实验系统图

1 示拍摄光源; 2 示高速摄像仪; 3 示监视器; 4 示水平调节器; 5 示自动注射泵

图7为 $1\mu\text{L}$ 体积的液滴在水平放置的试验件A上的运动情况侧视图. 滴落在梯度能材料表面的液滴首先产生变形, 液滴由半球形转变为扁球形, 然后向亲水侧迁移. 液滴运动的主要原因是由于梯度表面能材料上接触角 θ 的变化, 在液滴的气-液-固三相接触线(即气-液-固三相

交界线)上引起了不平衡的表面张力作用,从而产生了指向亲水侧的驱动力^[9].图8为水平梯度表面能材料上运动液滴的俯视图.可以看出,液滴在梯度表面能材料表面上运动时,其三相接触线有明显的变化,在起始位置几乎呈圆形,这是由于液滴位于线沉积中心(厌水侧),表面能对称分布且变化较小,此时液滴的接触角一般能达到 100° 左右(见图 7).随着液滴向亲水侧运动,液滴接触角变小,其三相接触线逐渐被拉伸,液滴与固体表面的接触面积逐渐增大,同时液滴的三相接触线由圆形转变为沿运动方向前尖后宽的形状,这主要是由于液滴覆盖的固体材料表面区域表面能的分布以及由此产生的表面张力作用和重力、黏性阻力平衡所导致的.

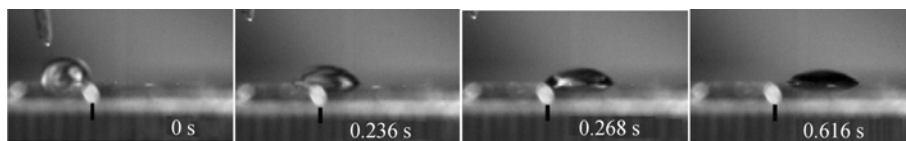


图 7 梯度表面能材料上运动液滴侧视图

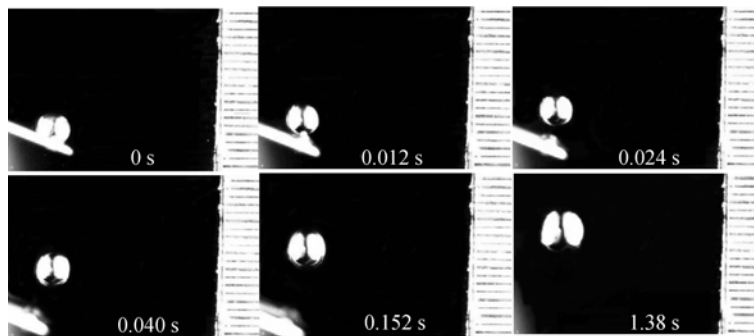


图 8 梯度表面能材料上运动液滴俯视图

为了定量描述液滴在梯度表面能材料上的运动特性,我们采用气固液三相接触线沿拍摄方向投影的几何中心点的运动情况来表征液滴的运动.图9为 $2\ \mu\text{L}$ 液滴在水平放置的试验件 B 上的运动速度变化情况.可以看出,液滴在梯度表面能材料表面的运动可分为 3 个阶段:第一是初始运动区(从 A 点到 B 点),液滴从静止到开始运动,加速度较小;第二是加速运动区(B 点到 C 点),液滴运动速度增加很快,直至达到最大速度;第三是减速运动区(C 点到 D 点),液滴速度逐渐减小直至静止.在运动过程中,液滴的峰值速度能够达到 $40\ \text{mm/s}$,运动距离达到了约 $3\ \text{mm}$.从图 5 的静态接触角分布可看出,加速运动区(B 点到 C 点)对应于该梯度表面能表面上的接触角变化梯度最大的区域,即从 B 点到 C 点静态前进接触角下降了约 20° .因此从 A 点到 C 点区域内,液滴运动加速度的变化主要是由于表面能梯度的变化所导致的;从而可将梯度表面能材料表面的液滴运动简单地划分为加速运动区(A 点到 C 点)和减速运动区(C 点到 D 点).

在梯度表面能材料的制备过程中,沉积时间、环境温度及沉积的空间尺寸都会对最终形成的表面能梯度大小及范围产生影响,进而影响到液滴的运动速度和运动距离;而在梯度表面能材料表面上滴放液滴的位置不同,液滴运动的规律亦会有所不同.

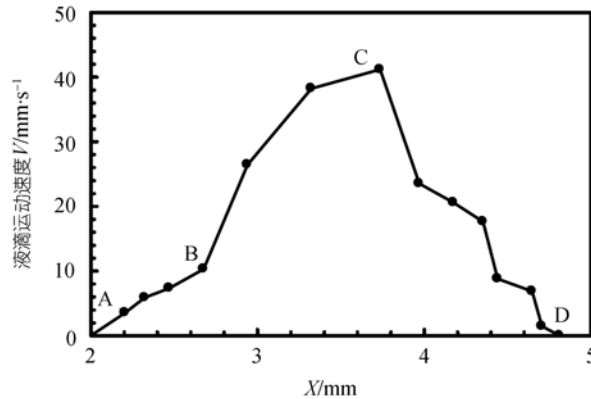


图9 水平放置的试验件 B 上的液滴运动速度的变化

图 10 为 $2\ \mu\text{L}$ 液滴滴放在水平放置的试验件 C 上 $3\ \text{mm}$ 处时的运动速度变化. 可以看出, 液滴在该梯度表面能表面的运动分为 2 个阶段: 第一是加速运动阶段(从 A 点到 B 点), 液滴运动速度从一开始就以较大的加速度迅速增大并到达最大速度点; 第二是减速运动区(B 点到 C 点), 液滴运动呈现减速与加速相间的速度振荡变化的特征, 但速度的平均变化趋势还是逐渐降低. 在运动过程中, 液滴的峰值速度能够达到 $23\ \text{mm/s}$, 运动的距离约为 $2.4\ \text{mm}$. 采用高速摄像机可观察到: 在减速运动区, 液滴在运动过程中呈现出扩展与收缩相互交替的现象, 即液滴的运动为一种蠕动, 因而造成液滴速度出现振荡变化. 与图 9 比较可以看出, 图 10 中液滴减速运动区的长度较长, 且液滴的峰值速度较小, 因此在减速运动区内液滴的动能较小. 此时, 在表面张力引起的驱动力和黏性阻力的作用下, 液滴在运动过程中更容易产生变形, 而气-液界面的变形又反过来影响三相接触线的形状和大小, 从而影响接触角的分布以及液滴的运动速度, 最终导致液滴运动呈现交替变化的蠕动趋势.

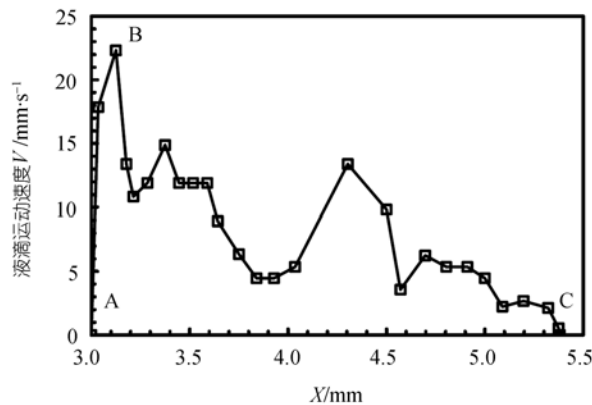


图 10 水平放置的试验件 C 上的液滴运动速度的变化

图 11 给出了在该梯度表面能材料上, 液滴的静态前进接触角和液滴在运动过程中的动态前进接触角的分布. 可以看出在相同位置上, 静态接触角要明显大于动态接触角, 其差值约为 $3^\circ\sim 10^\circ$, 且动态接触角沿液滴运动方向的变化更为均匀. 该规律与均质表面上液滴在外力作用下发生运动时的接触角滞后现象正好相反, 这主要是因为梯度表面能材料上液滴的运动是由

于气-液-固三相接触线上表面张力作用所导致的,既然在运动液滴前缘的表面张力为液滴运动的驱动力,则其动态接触角必然小于静态接触角.

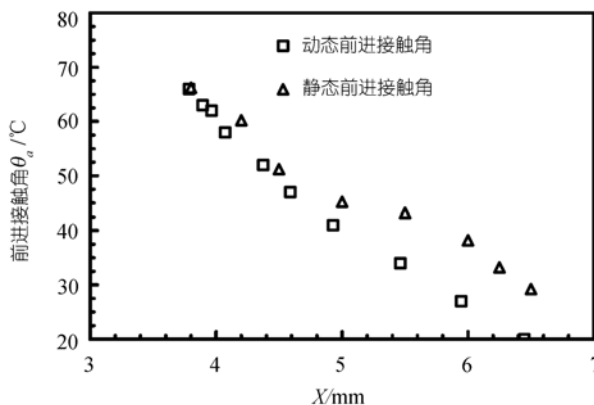


图 11 液滴静态接触角与动态接触角随位置变化关系

4 结论

本文通过对硅片表面进行硅烷化处理,得到了梯度表面能材料表面,并观察到液滴在水平梯度表面能材料表面上的运动现象.通过对液滴在梯度表面能材料上运动的实验观测,得到以下结论:

(i) 硅烷化处理后的硅片表面的存在散布的憎水 CH_3 基团,该基团的分布是影响硅基梯度表面能材料表面的接触角梯度大小和分布范围的主要因素.

(ii) 在常温和大气环境条件下,本实验中的液滴在水平梯度表面能材料表面上的最高运动速度约为 40 mm/s,运动距离约为 3 mm.

(iii) 在水平梯度表面能材料上,液滴的运动一般可以分为加速运动区和减速运动区等两个阶段;当液滴峰值速度较小而减速运动区较大时,液滴运动会呈现蠕动的现象.

(iv) 在梯度表面能材料上液滴的静态接触角大于动态接触角.

参 考 文 献

- Manoj K, Chaudhury M K, George M W. How to make water run uphill. *Science*, 1992, 256(5063): 1539—1541[DOI]
- Wasan D T, Nikolov A D, Brenner H. Droplets speeding on surfaces. *Science*, 2001, 291(5504): 605—606[DOI]
- Choi S H, Zhang-Newby B. Alternative method for determining surface energy by utilizing polymer thin film dewetting. *Langmuir*, 2003, 19(4): 1419—1428[DOI]
- Hitoshi S, Satoshi Y. Force measurements for the movement of a water drop on a surface with a surface tension gradient. *Langmuir*, 2003, 19(3): 529—531[DOI]
- Daniel S, Chaudhury M K, Chen J C. Fast drop movements resulting from the phase change on a gradient surface. *Science*, 2001, 291(5504): 633—636[DOI]
- Choi S H, Zhang-Newby B-M. Micrometer-scaled gradient surfaces generated using contact printing of octadecyltrichlorosilane. *Langmuir*, 2003, 19(18): 7427—7435[DOI]
- Chen J C. Surface contact—its significance for multiphase heat transfer: Diverse examples. *J Heat Trans*, 2003, 125(4): 549—566[DOI]
- 黄祖洽, 丁鄂江. 表面浸润和浸润相变. 上海: 上海科技大学出版社, 1994. 50
- Daniel S, Chaudhury M K. Rectified motion of liquid drops on gradient surfaces induced by vibration. *Langmuir*, 2002, 18(9): 3404—3407[DOI]