



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105938300 B

(45)授权公告日 2018.02.13

(21)申请号 201610274519.8

D06N 7/00(2006.01)

(22)申请日 2016.04.27

D06Q 1/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105938300 A

(43)申请公布日 2016.09.14

(73)专利权人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区潮王路
18号

专利权人 浙江理工大学

(72)发明人 吴化平 刘爱萍 张征 丁浩

柴国钟 朱凯 曹彬彬 吴兵兵

(74)专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公
司 33201

代理人 王兵 黄美娟

(51)Int.Cl.

G03F 7/20(2006.01)

C09D 1/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 104338333 A, 2015.02.11, 全文.

CN 105498867 A, 2016.04.20, 说明书第4-5
段、第47段.

CN 103213940 A, 2013.07.24, 全文.

林林 等.液滴在梯度微结构表面上的铺展
动力学分析.《物理学报》.2015,第64卷(第15
期),全文.

何丽红 等.硅烷偶联剂表面改性二氧化钛
粒子超疏水性能.《精细化工》.2014,第31卷(第9
期),第1061-1064页.

David Zahner et.al.A Facile Approach
to Superhydrophilic-Superhydrophobic
Patterns in Porous Polymer Films.

《ADVANCED MATERIALS》.2011,第3030-3034页.

审查员 王度阳

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

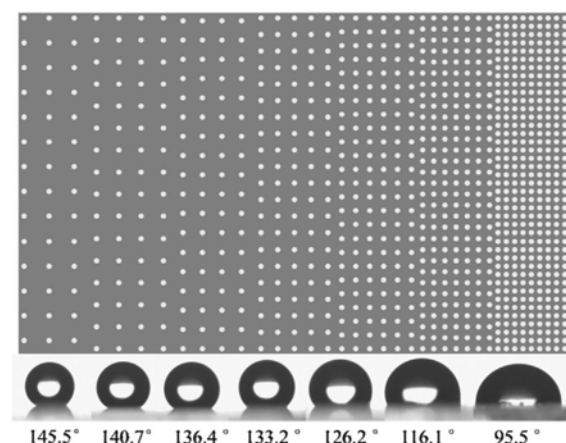
(54)发明名称

实现液滴自驱动的梯度润湿表面的制备方法及其设备

(57)摘要

实现液滴自驱动的梯度润湿表面的制备方法及其设备,所述的方法为:将二氧化钛粒子硅烷化处理得到超疏水的涂层,再将该涂层旋涂到基体上得到超疏水表面;在设计有梯度透光区域的掩膜板辅助下,利用深紫外光UV对其进行区域选择性光解,即可将掩膜板上设计的梯度图案复制到超疏水涂层表面,被曝光区域由超疏水转变为超亲水,得到梯度润湿的表面;设备包括基体和涂覆在基体表面的亲-疏水层,亲-疏水层划分成多个区域.本发明的有益效果是:结合亲疏水图案化制备的梯度润湿表面可实现润湿梯度的自定义;微流体在该表面可方向性自驱动,不需要外部辅助设备,更易实现微流控系统的微型化和便携化;对制作环境和基体材料无严格要求、

制作成本低廉。



1. 实现液滴自驱动的梯度润湿表面的制备方法,包括以下步骤:

1) 制备超疏水二氧化钛涂覆液:将二氧化钛粉末与无水乙醇混合后在50~100Hz条件下超声配成的二氧化钛悬浮液,再加入硅烷,继续在50~100Hz条件下超声混匀,然后室温下反应10~15h,得到超疏水二氧化钛涂覆液,所述的无水乙醇的加入量以二氧化钛质量计为0.01~0.02g/mL,所述硅烷与二氧化钛悬浮液体积比为0.01~0.03:1;

2) 制备带超疏水层的基体:利用旋涂机将超疏水二氧化钛涂覆液分次旋涂到清洗干净的基体表面,然后置于烘箱中100~120℃处理1~2h,得到带超疏水层的基体;所述的超疏水二氧化钛涂覆液的涂覆用量为0.1~0.2g/cm³;

3) 制备掩模板:通过高分辨的激光打印机在在胶片上打印出设计好的图案,其中图案的参数包括几何形状、排布、图案密度以及图案间距,得到的带透光图案的胶片即为掩模板;所述的透光区整体上划分成多个区域,同一区域均布若干透光微图案,而透光微图案的排布方向一致,相邻区域间亲水图案的间距递减,即相邻区域的透光的图案个数递增;

4) 制备梯度润湿表面:将带有梯度透光图案的掩模板覆盖在带超疏水涂层的基体表面,然后开启深紫外光(UV)光源,使得超疏水涂层表面在UV光下选择性曝光,被曝光区域由超疏水转变为超亲水,未被曝光区域仍然保持超疏水,即可将掩模板上设计的梯度图案复制到超疏水涂层表面,得到梯度润湿的表面。

2. 如权利要求1所述的实现液滴自驱动的梯度润湿表面的制备方法,其特征在于:所述的硅烷为十八烷基三甲氧基硅烷。

3. 如权利要求1所述的实现液滴自驱动的梯度润湿表面的制备方法,其特征在于:步骤1)中的第一次超声时间为30~60min,第二次超声时间为10~20min。

4. 如权利要求1所述的实现液滴自驱动的梯度润湿表面的制备方法,其特征在于:步骤1)中的基体为玻璃片、金属片或者棉织品。

5. 如权利要求4所述的实现液滴自驱动的梯度润湿表面的制备方法,其特征在于:所述的基体的清洁方式为:将基体依次在丙酮、乙醇、去离子水中超声10~20min,超声频率为50~100Hz。

6. 如权利要求1所述的实现液滴自驱动的梯度润湿表面的制备方法,其特征在于:步骤2)中的旋涂次数为五次,每次取50μL二氧化钛涂覆液旋涂到洗净的基体表面。

7. 根据权利要求1所述的制备方法构建的设备,其特征在于:包括基体和涂覆在基体表面的亲-疏水层,所述的亲-疏水层划分成多个区域,所述的区域从基体加样端沿基体轴向方向向基体检测端排列,并且同一区域均布若干亲水图案组成,而从基体加样端沿基体轴向方向向基体检测端方向,相邻区域的亲水图案间距递减,即相邻区域的亲水图案个数递增,相应的基体上的亲水区所占比例呈梯度递增,即形成了用于液滴自驱动运动的梯度润湿表面。

8. 根据权利要求7所述的制备方法构建的制备设备,其特征在于:所述的亲-疏水层划分成七个区域。

9. 根据权利要求8所述的制备方法构建的制备设备,其特征在于:所述的亲水图案为规则的封闭图形。

实现液滴自驱动的梯度润湿表面的制备方法及其设备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种实现液滴自驱动的梯度润湿表面的制备方法及其设备。

背景技术

[0002] 润湿性梯度表面是一种组分、结构和润湿性等随空间连续变化或者阶梯变化的高性能材料,在对液体的润湿性能发生梯度变化的材料表面上,液体在梯度方向受到的表面张力不相等,导致液体存在由低表面能处向高表面能处自动流动的趋势和能力。因而梯度润湿表面在生物相容性、诊断学、纳米摩擦学、微流体、液体自运输等领域得到广泛的应用,尤其在液滴和微流体移(流)动以及强化气相滴状凝结换热过程和微热管散热性能方面有重要的应用。

[0003] 1978年, Greenspan首次理论预测了梯度润湿表面水滴的定向运动。直至1992年, Chaudhury和Whitesides才运用硅烷气相扩散法在1cm长度内获得了渐进地化学修饰,制备了 $97^{\circ}\sim 25^{\circ}$ 的润湿性梯度,并实现了水滴往亲水端的定向移动,实验上验证了上述预测。自此,基于多种化学修饰、替代或降解的时间控制技术相继被报道。除此以外,硅、金属等基底上通过微纳加工,例如激光刻蚀,光刻转印等方法形成梯度润湿表面的方法也有被相关报道。目前,总结梯度润湿表面的制备方式主要可分为两种,即控制表面化学组成和改变表面微观形貌,然而,这些制备方法存在制作环境苛刻,对基底材料要求较高以及制作成本较高等缺陷,无法在工业领域大范围推广应用;而且,最为关键的是无法有效定量的控制润湿梯度的变化,实现润湿梯度的自定义。

发明内容

[0004] 本发明针对目前的梯度润湿表面的制备方式无法实现工业化的问题,提出了一种简便的、可以在任何基底上,能实现工业化的实现液滴自驱动的梯度润湿表面的制备方法及其设备。

[0005] 本发明所述的实现液滴自驱动的梯度润湿表面的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 1) 制备超疏水二氧化钛涂覆液:将二氧化钛粉末与无水乙醇混合后在50~100Hz条件下超声配成的二氧化钛悬浮液,再加入硅烷,继续在50~100Hz条件下超声混匀,然后室温下反应10~15h,得到超疏水二氧化钛涂覆液;所述的无水乙醇的加入量以二氧化钛质量计为0.01~0.02g/mL,所述硅烷与二氧化钛悬浮液体积比为0.01~0.03:1;

[0007] 2) 制备带超疏水层的基体:利用旋涂机将超疏水二氧化钛涂覆液分次旋涂到清洗干净的玻璃片等基体表面,然后置于烘箱中100~120℃处理1~2h,得到带超疏水层的基体;所述的超疏水二氧化钛涂覆液的涂覆用量为0.01~0.02g/cm³;

[0008] 3) 制备掩模板:通过高分辨的激光打印机在在胶片上打印出设计好的图案,其中图案的参数包括几何形状、排布、图案密度以及图案间距,得到的带透光图案的胶片即为掩模板;所述的透光区整体上划分成多个区域,同一区域均布若干透光微图案,透光微图案的排布方向一致,相邻区域间亲水图案的间距递减,即相邻区域的透光的图案个数递增;

[0009] 4) 制备梯度润湿表面:将带有梯度透光图案的掩模板覆盖在带超疏水涂层的基体表面,然后开启深紫外光 (UV) 光源,使得超疏水涂层表面在UV光下选择性曝光,被曝光区域由超疏水转变为超亲水,未被曝光区域仍然保持超疏水,即可将掩模板上设计的梯度图案复制到超疏水涂层表面,得到梯度润湿的表面。所述的硅烷为十八烷基三甲氧基硅烷。

[0010] 步骤1) 中的第一次超声时间为30~60min,第二次超声时间为10~20min。

[0011] 步骤1) 中的基体为玻璃片、金属片或者棉织品。

[0012] 所述的基体的清洁方式为:将基体依次在丙酮、乙醇、去离子水中超声10~20min,超声频率为50~100Hz。

[0013] 步骤2) 所述的旋涂次数为五次,每次五滴的方式将二氧化钛悬浮液旋涂到洗净的基体表面。

[0014] 根据本发明所述的制备方法构建的设备,其特征在于:包括基体和涂覆在基体表面的亲-疏水层,所述的亲-疏水层划分成多个区域,所述的区域从基体加样端沿基体轴向方向向基体检测端排列,并且同一区域均布若干亲水图案组成,而从基体加样端沿基体轴向方向向基体检测端方向,相邻区域的亲水图案间距递减,即相邻区域的亲水图案个数递增,,相应的基体上的亲水区所占比例呈梯度递增,即形成了用于液滴自驱动运动的梯度润湿表面。

[0015] 所述的亲-疏水层划分成七个区域。

[0016] 所述的亲水图案为规则的封闭图形,如圆形、三角形或正方形等图形。

[0017] 所述的掩模板为带有透光图案的胶片。

[0018] 本发明的有益效果是:

[0019] 1. 本发明所需设备简单,操作简便、对制作环境(在空气中即可实施)和基体材料无严格要求,制备好的超疏水涂层能够喷涂或旋涂到任何基底上;掩模板采用打印技术,制作成本低廉;

[0020] 2. 发明克服以往润湿梯度难以调控的局限,只需在掩模板上设计好梯度变化的图案,便可以得到所需的梯度润湿表面;结合亲疏水图案化制备润湿梯度表面,能够实现润湿梯度的自定义,可实现从超疏水到疏水,超疏水到亲水,超疏水到超亲水等各个范围的润湿梯度;

[0021] 3. 水和乙醇混合液滴在该表面能实现方向性的自驱动,不需要外力驱动,该设计方法在平面微流控系统中可省去外力驱动系统等辅助设备,更易实现微流控系统的微型化和便携化。

附图说明

[0022] 图1是亲疏水图案化表面制备过程的示意图。其中标号表示为:1基片,2超疏水涂层表面,也命名为亲-疏水层,3紫外光源,4掩模板,5超亲水区域,6超疏水区域。

[0023] 图2是UV光照前后的SEM图(左上、右上),左下是涂层的截面厚度图;右下是水在超疏水区域和超亲水区域的光学图片。

[0024] 图3是水在各种形状和尺寸的亲水区域形成图案化的光学图片。

[0025] 图4上部分为超疏水层,即掩模板上润湿梯度表面示意图:从左到右亲水区域逐渐增多;超疏水层的底部一排水滴为润湿梯度表面水滴静态接触角测试照片。

[0026] 图5水和乙醇混合液滴在润湿梯度表面定向运动的光学图片。

具体实施方式

[0027] 下面结合附图进一步说明本发明

[0028] 参照附图：

[0029] 实施例1本发明所述的实现液滴自驱动的梯度润湿表面的制备方法，包括以下步骤：

[0030] 1) 制备超疏水二氧化钛涂覆液：将0.1g粒径大小为25nm的二氧化钛粉末与10mL无水乙醇混合后在100Hz条件下超声15min配成0.01g/mL的二氧化钛悬浮液，再加入0.2mL十八烷基三甲氧基硅烷，继续在100Hz条件下超声10min混匀，然后室温下反应12h，得到用于涂覆的超疏水二氧化钛涂覆液，即超疏水二氧化钛涂层，其中所述十八烷基三甲氧基硅烷与二氧化钛悬浮液体积比为0.02:1；

[0031] 2) 制备带超疏水表面的基体：利用旋涂机将超疏水二氧化钛涂覆液分5次旋涂到已清洗干净的基体上表面，每次采集5滴超疏水二氧化钛涂覆液，然后置于烘箱中120℃处理1h，得到带超疏水表面的基体；所述的旋涂机的转速为1000rad/min；所述的超疏水层的厚度为5μm；

[0032] 3) 制备掩模板：透光高分辨的激光打印机在在胶片打印出设计好的图案，其中图案参数包括几何形状、排布、图案密度以及图案间距，得到的带有梯度透光图案的胶片即为掩模板；

[0033] 4) 制备梯度润湿表面：将带有梯度透光图案的掩模板覆盖在 带有超疏水涂层的基体表面，然后开启UV光源，使得超疏水涂层表面在UV光源下选择性曝光10min，被曝光区域由超疏水转变为超亲水，未被曝光区域仍然保持超疏水，即可将掩模板上设计的梯度图案复制到超疏水涂层表面，得到梯度润湿的表面，其中所述的UV辐照强度为15mW cm⁻²，波长为390nm。

[0034] 其中往二氧化钛悬浮液加入硅烷的量对曝光前后接触角和从超疏水到超亲水所需曝光时间的影响如下表：

[0035]

硅烷的量	曝光前接触角	所需曝光时间	曝光后接触角
0.01:1	152.5°	5min	<5°
0.02:1	153.2°	10min	<5°
0.03:1	151.6°	15min	<5°

[0036] 实施例2根据权利要求1所述的制备方法构建的设备，包括基体1和涂覆在基体表面的亲-疏水层2，所述的亲-疏水层2划分成七个区域，所述的区域从基体加样端沿基体轴向方向向基体检测端排列，并且同一区域均布若干超亲水图案组成，而从基体加样端沿基体轴向方向向基体检测端方向，相邻区域的亲水图案个数递增，即相邻区域的亲水图案间距递减，相应的基体上的亲水区所占比例呈梯度递增，整个基体表面的亲-疏水层表面成为用于液滴自驱动运动的梯度润湿表面，其中亲水图案对应的部分为超亲水区5，亲水图案之外的部分为超疏水区6。

[0037] 所述的亲水图案为规则的封闭图形，如圆形、三角形或正方形等 图形。

[0038] 所述的掩膜板为带有透光图案的胶片。

[0039] 实施例3:本实施例与实施例1的区别之处在于:基体为玻璃基体,带超疏水层的玻璃基体的制备方式为:将玻璃片在丙酮、乙醇、去离子水中各超声清洗10min,然后将旋涂机的转速设定为1000rad/min,旋涂五次,每次五滴的方式将悬浮液旋涂到洗净的玻璃基底上,最后在烘箱中120℃处理1h,得到带超疏水层的基体,如图2左上是超疏水表面的SEM图,右上角的插图为表面的水接触角图片,接触角大小为152.5°,图2左下是超疏水层的截面图,可以看出涂层的厚度为5μm左右。

[0040] 实施例4:制备带超亲水-超疏水的图案化表面的基体:

[0041] 由于十八烷基三甲氧基硅烷在紫外光下会分解,被曝光区域从超疏水变为超亲水,图2右上为曝光后表面的SEM图,右上角插图为水接触角图片,接触角小于5°。在掩膜板上设计如图3所示的各种形状和尺寸图案;在掩膜板辅助下,将超疏水表面置于深紫外光UV(辐照强度为15mW cm⁻²,波长为390nm)光源下,距离为10cm,曝光处理30min,会在超疏水表面形成超亲水的图案,将用染料染色后的水滴滴到表面,会形成如图3所示的图案。

[0042] 实施例5:制备梯度润湿性表面:

[0043] 设计如图4超疏水层所示的掩膜板,亲水单元的半径为50μm,设计七个不同的区域,从左到右每个区域内的亲水单元之间的间距逐渐减小,即亲水区域所占比例逐渐增大,光照曝光后即得到梯度润湿的表面,水接触角图片如图4超疏水层底部的水滴所示,七个区域内接触角为145.5°,136.4°,133.2°,126.2°,116.1°,95.5°,接触角从145.5°变化到95.5°,与用Cassie方程预测的143.3°到100.7°是比较吻合的。当然,合理的设计亲水单元之间中心距的变化,也可以实现从超疏水到疏水,超疏水到亲水,超疏水到超亲水等不同程度的润湿梯度。

[0044] 实施例6:液滴的定向自驱动测试:

[0045] 配制水和乙醇混合液体($V_{\text{水}}:V_{\text{乙醇}}=1:1$),注射器取10μL液滴,从接触角大的一端滴入到表面,混合液滴在梯度表面运动的情况如图5所示。可以发现液滴运动的最大距离分别为8.8mm。液滴定向运动驱动力由润湿梯度提供,阻力为表面的滞后性,调控液滴的配比可以调控驱动力和阻力的大小。通过理论计算发现,当液滴配比为 $V_{\text{水}}:V_{\text{乙醇}}=1:1$ 时,驱动力始终大于滞后的阻力,因此液滴在梯度表面可以完全铺展开。

[0046] 本说明书实施例所述的内容仅仅是对发明构思的实现形式的列举,本发明的保护范围不应当被视为仅限于实施例所陈述的具体形式,本发明的保护范围也包括本领域技术人员根据本发明构思所能够想到的等同技术手段。

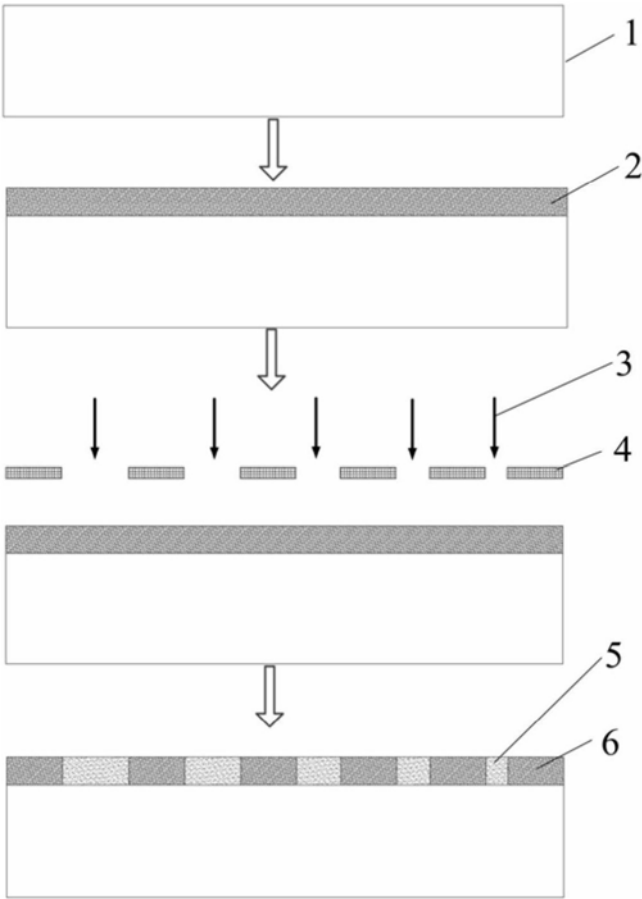


图1

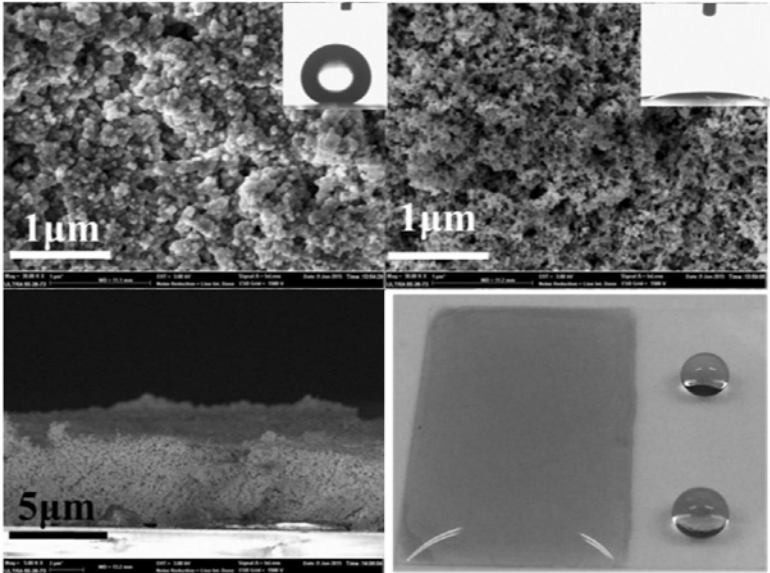


图2

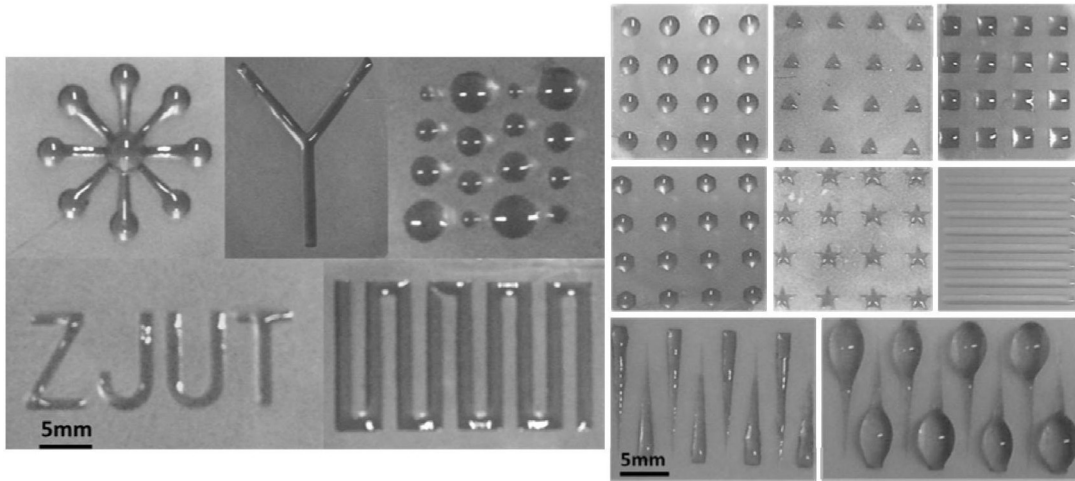


图3

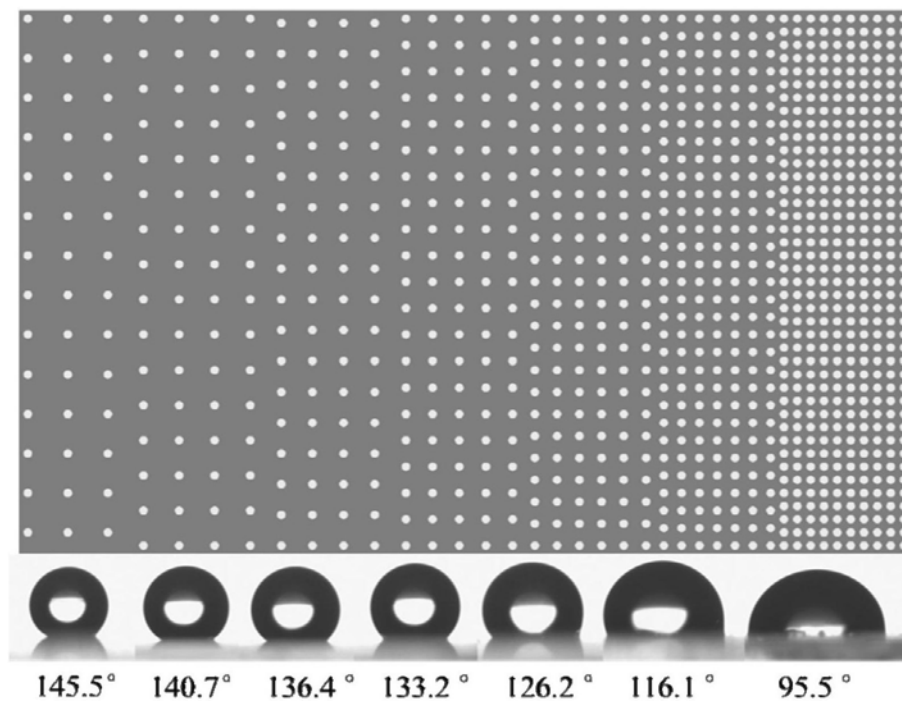


图4

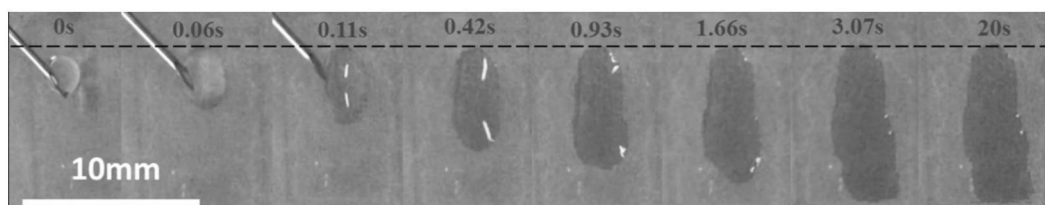


图5