

超疏水性表面的研究进展

刘笑笑,王煦漫,张彩宁,宋美娟,刘 筱,赵明远

(西安工程大学 纺织与材料学院, 陕西 西安 710048)

摘要:介绍了自然界中的超疏水现象,详述了近年来疏水性表面的制备方法及其发展、应用情况,展望了其未来研究方向。

关键词:超疏水表面;制备;应用;进展

中图分类号:TS190.2

文献标识码:O

文章编号:1673-0356(2017)09-0021-05

超疏水性表面是指水接触角大于 150° , 而滚动角小于 5° 的表面, 这种现象的产生是由材料表面的特殊结构及化学成分所决定的^[1-3]。超疏水性表面有很多优异性能, 如自清洁、防水、防冰、抗腐蚀、油水分离等。因此, 其在很多领域都有着潜在的应用。随着社会和科技的发展, 超疏水性表面因其特殊的性能已吸引了众多研究者的注意。

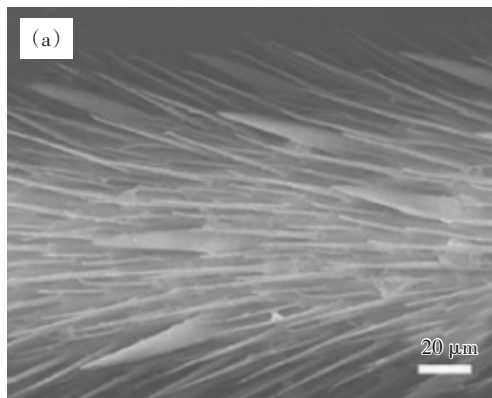
1 自然界中的超疏水现象

在自然界中, 一些动植物具有超疏水表面, 例如: 植物的叶子(荷叶)^[4-6]、玫瑰花瓣^[7]、蝴蝶的翅膀^[8]及水龟的腿^[9]。Gao 等^[9]发现了水龟的腿部表面具有独特的二级结构, 它的腿部表面是由许多针状的刚毛组成, 其直径在微米级以上, 且每根微米级的刚毛上又布满了许多纳米级尺度的凹槽, 正是由于水龟腿部表面的这种微纳米粗糙结构, 使其储藏了大量的空气, 再加上刚毛表面的低表面能蜡质层, 从而使水龟腿部表现出了超疏水特性, 保证其在水面行走自如, 图 1 为水龟的扫描电镜图。

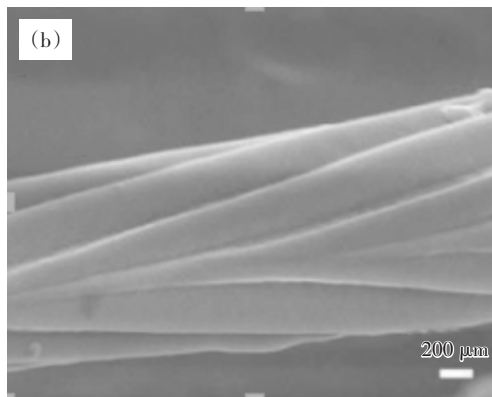
水滴容易在荷叶表面发生滚动从而保持其表面的清洁。这是因为它的表面具有乳突、蜡簇和蜡质管等结构, 大量的乳突提供了适宜的粗糙度, 而表皮蜡质晶体则提供了低表面能, 二者协同作用使其表面实现了自清洁。图 2 是通过“甘油替代”所制备的上部叶侧的 SEM 图, 此图显示了包含乳突、蜡簇和蜡质管的层级表面结构。

2 超疏水表面的制备

目前, 制备超疏水表面的方法主要有: 溶胶-凝胶、蚀刻、层层自组装和沉积等方法。这些方法可以概括为以下两类: (1) 在低表面能材料上构造粗糙表面; (2) 用低表面能物质改性粗糙表面。



(a) 水龟腿部微米刚毛的 SEM 图



(b) 刚毛上的纳米凹槽^[9]的 SEM 图

图 1 水龟的扫描电镜图

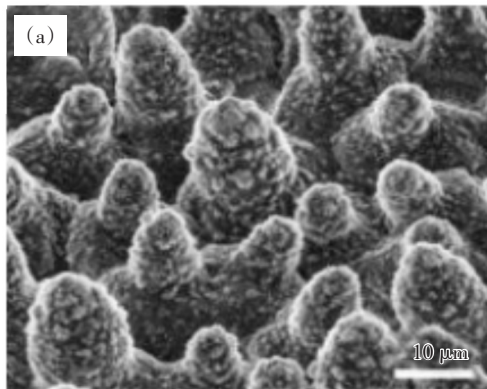
收稿日期: 2017-07-12; 修回日期: 2017-07-18

作者简介: 刘笑笑(1994-), 女, 在读硕士, 研究方向为疏水性材料的制备及应用, E-mail: 2516087980@qq.com。

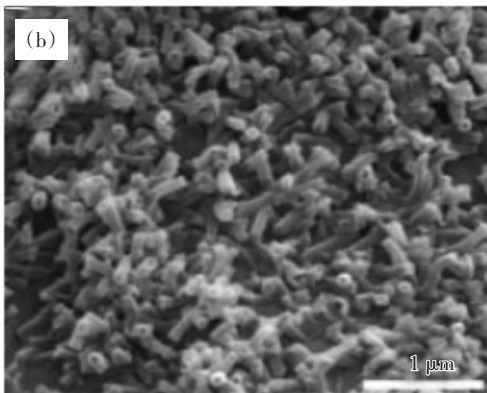
2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法需要活性化合物作为前驱体并选用

合适的催化剂。首先在液体中形成溶胶,接着胶粒之间发生交联反应,形成三维网络结构的凝胶。溶胶-凝胶法制备的超疏水表面具有其独特的优势,可以使用这种方法来制备微/纳米涂层。当颗粒及涂层厚度可控时,可以合成透明的超疏水性涂层。溶胶-凝胶法是一种高效、低廉的合成方法,无需高温或者高压的条件,而且适用于多种基体^[11]。



(a)上部叶侧的 SEM 图



(b)上部叶侧的蜡管^[10]的 SEM 图

图2 荷叶的扫描电镜图

Latthe 等^[12]使用乙氧基三甲基硅烷作为前驱体,在玻璃基体上制备超疏水性薄膜,所制备出的氧化硅薄膜是透明的,并耐高温(275 °C)和耐湿,水接触角和滚动角分别为 151°和 8°。通常情况下,使用溶胶-凝胶方法所制备出的超疏水性涂层稳定性优异,这是因为在涂层与基体之间形成了共价键^[13],所制备的涂层表面粗糙而且牢固^[14]。

2.2 蚀刻法

蚀刻法是另一种简单有效的制备具有粗糙结构的超疏水表面方法。可以采用不同的蚀刻技术,如化学、等离子或激光蚀刻^[15]。蚀刻方法能够有效地增加材料的粗糙度,但是仍然需要克服一些问题,如:要求较

高的设备、昂贵的试剂和苛刻的反应条件。

Shiu 等^[16]提出了使用氧等离子体刻蚀的方法制备润湿性可调的超疏水性表面,水接触角达到了 170°。Gao 等^[17]用辉光放电等离子体反应器在锌基体上进行蚀刻,然后使用硬脂酸在处理过的锌表面上进行接枝反应。结果显示,锌基体的润湿性由超亲水性变为超疏水性,水接触角达到 158°,滚动角小于 5°。Wang 等^[18]通过在 H₂O₂/HCl/HNO₃ 溶液中对钢表面进行蚀刻,随后用氟硅烷(FAS)对其进行处理,制备出了超疏水性的钢表面。通过改变酸/H₂O₂ 体积比,得到了具有润湿性梯度的表面。极化曲线证实了该超疏水表面具有优异的防腐蚀性能,原因是在液滴下的微观结构中夹杂着空气。相比于湿法化学法,超疏水微现结构直接由本体材料蚀刻而来,因此希望其能够更稳定地抵抗机械力的破坏^[19]。然而,蚀刻过程是在恶劣的条件下进行,如强酸,这对环境和操作者的健康是有害的^[20-21]。

2.3 层层自组合法

层层自组装技术(LBL)是指利用分子间、分子内以及分子与基材表面间的物理吸附力或化学作用力形成具有空间有序排列结构的方法。通过静电相互作用和共价键形成多层片状结构。这种方法的优势是设备简单,条件温和,是一种简单、廉价的方法,在合成超疏水性表面上已经被广泛应用,可以通过这种方法制备大面积且具有良好应用价值的超疏水性透明涂层,但是其机械强度差。Kim 等^[22]使用自组装单层涂层的方法合成了能够有效防冻的超疏水性的铝表面。首先,用碱对铝进行处理,使其表面产生 Al(OH)₃层,然后浸入沸水中,通过这两个步骤,形成了具有纳米结构的粗糙表面,铝表面变得具有超亲水性,对其进行涂覆,将其浸入 0.1%全氟十二烷基三氯硅烷的正己烷溶液中,得到具有低表面能涂层的超疏水铝表面。Xin 等^[23]通过石墨烯与 TiO₂ 纳米薄膜的后续自组装过程,在棉织物上合成了刺激-响应型及具有多功能的超疏水性表面。证明了可以在不同的基体上制备这种超疏水性表面。Zhao 等^[24]提到层层自组装可以与电沉积方法相结合来制备超疏水性涂层,利用层层自组装(LBL)薄膜的稳定性和渗透性,通过电沉积方法,在聚合电解质多层基体上合成树枝状结构的银聚集体。通过控制电沉积时间和电位来调整银聚集体的形态。将此自组装单层膜进一步对十二硫醇进行化学吸附后,所制备的表面变得疏水,接触角高达 154°,滚动角小于

3°。

2.4 电沉积与化学沉积法

在众多的沉积方法中,电沉积与化学沉积法广泛用于制备超疏水表面。与其他方法相比,沉积方法也有一些不足,如:昂贵的设备和材料。

Lu等^[25]成功制备出稳定的超疏水性铁表面,首先使用盐酸对铁进行蚀刻,接下来制备具有微/纳米分层结构的电沉积锌镀层,最后进行热退火。在这个过程中,蚀刻使铁基板变得粗糙,适用于电沉积方法,并且电沉积使得基体具有分级结构的表面,而且最后的退火处理使其更加完善,所得的铁基质具有超疏水性、长期稳定性和耐腐蚀性能。Liu等^[26]报道了一种通过简单的电沉积一步法合成超疏水性的Mg-Mn-Ce镁基体。使用含有肉豆蔻酸和硝酸铈的乙醇溶液为电解质。沉积后,从电解液中取出试样,立即用乙醇彻底冲洗,并在大气条件下进行干燥,形成具有微/纳米分级结构的超疏水表面,该表面具有良好的化学稳定性、长期耐久性和耐腐蚀性能。更重要的是,电沉积方法具有环境友好、低成本、快速等优点。Shirtcliffe等^[27]利用酸性硫酸铜溶液通过电沉积方法,将铜沉积到平坦的铜基体上,获得不同粗糙度的超疏水性表面,在此实验中,低电流下合成了球状粗糙结构,氟碳疏水层覆盖铜沉积层,接触角的范围由115°至最高可超过165°,这与沉积过程中的电流密度及表面的粗糙度有关。

2.5 其他制备方法

除了上述的方法之外,仍存在很多制备超疏水性表面的方法,例如:模板法,相分离,静电纺丝等。例如:Liu等^[28]将甲基丙烯酸丁酯(BMA)和二甲基丙烯酸乙酯(EDMA)在1,4-丁二醇(BDO)和N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的混合液中进行原位聚合后,采用一种简易的相分离法,获得了具有微纳粗糙结构的超疏水多孔聚合物表面,其水接触角达到159.5°,滚动角低于3.1°。Lu等^[29]报道了通过电化学模板技术制备机械和热性能稳定的超疏水涂层。通过聚(3,4-乙撑二氧噻吩)(PEDOT)在锡锡氧化物(ITO)玻璃基板进行电沉积,接着正硅酸乙酯(TEOS)被覆盖在多孔的PEDOT模板上,以此来获得超亲水涂层。通过化学气相沉积的氟化作用后,超亲水性涂层成为超疏水涂层。

3 超疏水表面的应用

3.1 自清洁

众所周知,超疏水材料有一个很重要的特殊性能,

如果液滴在超疏水表面滚动,将会带走灰尘和污染物,即自清洁。水稻叶表面由于具有微/纳米二元复合粗糙结构而具有自洁性,且对液滴黏附力小。水滴与纳米结构表面所存在的气泡导致形成固/气/液复合界面。超疏水涂层能够抵制水滴及空气中的污垢,这不但可以减少投资成本,而且也可以减少时间和修复资金的投入。自清洁性能的超疏水表面在纺织工业中也得到了应用,例如:目前已经合成了具有防污渍性能的自清洁纺织品衬衫、上衣和裤子等服装。Ma等^[30]通过静电纺丝技术制备了聚己内酮纤维和聚苯乙烯-聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物纤维,这两种纤维具有极强的疏水性以及较好的舒适性和保暖性,可以广泛应用于自清洁功能织物。

3.2 抗腐蚀

金属腐蚀问题备受关注,在使用过程中,很多金属材料由于出现腐蚀问题而被废弃,这无疑造成金属资源的严重浪费。因此我们需要开发具有超疏水性表面的金属材料,使其能够防腐蚀,减缓金属氧化层的断裂。Liu等^[26]通过环境友好型的电沉积工艺,制备出了具有优良耐腐蚀性的超疏水镁合金表面,通过极化曲线来评价腐蚀速率,结果显示,与裸基底相比,改性表面在不同的腐蚀溶液中具有较好的抗腐蚀性。

3.3 防冰

在冬季,路面上的冰易引发交通事故。为了减少事故的发生,需要采取多种措施来延缓结冰时间,目前已证明超疏水性表面能够有效防止或者推迟冰的形成。Kim等^[22]成功合成了能够有效防冰的超疏水铝表面。在生活中,具有防冰性能的超疏水性表面已经具有广泛的应用,如:电力线、热交换器、外接设备等。

3.3 油/水分离

油水分离是一种节约能源的有效途径,据报道,石油泄漏已经严重威胁到海洋生物,并且严重污染了环境,而且这也是一种巨大的能源损失。因此,为防止这种现象的发生,油/水分离技术日益成为解决上述污染问题的关键^[31-32]。Dai等^[33]制备出“除水”型油/水分离型材料,即具有超疏水超亲油性的铜网。即使对一系列的水和油混合物使用20次,此铜网仍能保持较高的分离效率。

4 展望

目前超疏水材料仍存在一些关键理论和技术问题没有完全突破,如经典的浸润理论模型在复杂体系的

应用、仿生特殊浸润性材料的稳定性、材料的简便制备方法等一系列问题,对前沿性的仿生超疏水材料、新原理、新概念和新方法等创新探索不够,很多合成超疏水性表面的方法只适用于实验室制备,并没有实现大规模的工厂化生产。随着科技的发展,研究人员已经合成了越来越多超疏水性表面,包括很多人使用金属来制备超疏水材料,这可能会使制作成本以及金属材料的消耗量增加,如果选择应用可降解有机物作为原料,并对其进行改性,可以达到降低成本、节约资源和环保的目的。在以后的研究过程中,需要提高超疏水性表面的耐久性、机械性能和自修复能力。环保、多功能的超疏水表面也将会是未来研究的重点。

参考文献:

- [1] FENG L, ZHANG Y, CAO Y, *et al.* The effect of surface microstructures and surface compositions on the wettabilities of flower petals[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(6): 2 977—2 980.
- [2] KOCH K, BOHN H F, BARTHLOTT W. Hierarchically sculptured plant surfaces and superhydrophobicity[J]. *Langmuir*, 2009, 25(24):14 116—14 120.
- [3] LI Y, LI L, SUN J. Bioinspired self-healing superhydrophobic coatings[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122(35): 6 129—6 133.
- [4] NEINHUIS C, BARTHLOTT W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces[J]. *Annals of Botany*, 1997, 79(6): 667.
- [5] GUO Z, LIU W, SU B L. Superhydrophobic surfaces: from natural to biomimetic to functional[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 353(2): 335—355.
- [6] KOCH K, BARTHLOTT W. Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2009, 367(1 893):1 487—1 509.
- [7] FENG L, ZHANG Y, XI J, *et al.* Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force[J]. *Langmuir*, 2008, 24(8): 4 114—4 119.
- [8] GOODWYN P P, MAEZONO Y, HOSODA N, *et al.* Waterproof and translucent wings at the same time: problems and solutions in butterflies [J]. *Naturwissenschaften*, 2009, 96(7): 781—787.
- [9] GAO X, JIANG L. Biophysics: water-repellent legs of water striders[J]. *Nature*, 2004, 432: 36.
- [10] ENSIKAT H J, DITSCHKE-KURU P, NEINHUIS C, *et al.* Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2011, 2:152—161.
- [11] FIGUEIRA R, SILVA C, PEREIRA E. Organic-inorganic hybrid sol-gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2014, 12(1):1—35.
- [12] LATTEE S S, LMAI H, GANESAN V, *et al.* Superhydrophobic silica films by sol-gel coprecursor method[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 256(1): 217—222.
- [13] XUE C H, JIA S T, ZHANG J, *et al.* Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview[J]. *Science & Technology of Advanced Materials*, 2010, 11(3):1—15.
- [14] XIU Y, HESS D W, WONG C P. UV and thermally stable superhydrophobic coatings from sol-gel processing[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 326(2): 465—470.
- [15] DONG C, GU Y, ZHONG M, *et al.* Fabrication of superhydrophobic Cu surfaces with tunable regular micro and random nano-scale structures by hybrid laser texture and chemical etching [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2011, 211(7): 1 234—1 240.
- [16] SHIU J Y, KUO C W, CHEN P. Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces[C]// *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 2005, 5 648: 325—332.
- [17] GAO J, LI Y, LI Y, *et al.* Fabrication of superhydrophobic surface of stearic acid grafted zinc by using an aqueous plasma etching technique[J]. *Central European Journal of Chemistry*, 2012, 10(6): 1 766—1 772.
- [18] WANG N, XIONG D, DENG Y, *et al.* Mechanically robust superhydrophobic steel surface with anti-icing, UV-durability and corrosion resistance properties[J]. *ACS Applied Materials & interfaces*, 2015, 7(11): 6 260—6 272.
- [19] XUE C H, MA J Z. Long-lived superhydrophobic surfaces [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(13): 4 146—4 161.
- [20] SU F, YAO K, LIU C, *et al.* Rapid fabrication of corrosion resistant and superhydrophobic cobalt coating by a one-step electrodeposition [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(11):593—599.
- [21] FENG L, ZHANG H, WANG Z, *et al.* Superhydrophobic aluminum alloy surface: fabrication, structure, and corrosion resistance[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2014, 441:319—325.

- [22] KIM A, LEE C, KIM H, *et al.* Simple approach to superhydrophobic nanostructured Al for practical antifrosting application based on enhanced self-propelled jumping droplets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7: 7 206.
- [23] LIU Y, WANG X, FEI B, *et al.* Bioinspired, stimuli-responsive, multifunctional superhydrophobic surface with directional wetting, adhesion, and transport of water[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25: 5 047.
- [24] ZHAO N, SHI F, WANG Z, *et al.* Combining layer-by-layer assembly with electrodeposition of silver aggregates for fabricating superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2005, 21(10): 4 713-4 716.
- [25] GAO H, LU S, XU W, *et al.* Controllable fabrication of stable superhydrophobic surfaces on iron substrates[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(51): 40 657.
- [26] LIU Q, CHEN D, KANG Z. One-step electrodeposition process to fabricate corrosion-resistant superhydrophobic surface on magnesium alloy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(3), 1 859-1 867.
- [27] SHIRTCLIFFE N J, MCHALE G, NEWTON M I, *et al.* Dual-scale roughness produces unusually water-repellent surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16 (21): 1 929.
- [28] LIU J, XIAO X, SHI Y, *et al.* Fabrication of superhydrophobic surface from porous polymer using phase separation[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 297(4): 33-39.
- [29] XU L, ZHU D, LU X, *et al.* Transparent, thermally and mechanically stable superhydrophobic coating prepared by an electrochemical template strategy[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3 801-3 807.
- [30] MA M, MAO Y, GUPTA M, *et al.* Superhydrophobic fabrics produced by electrospinning and chemical vapor deposition[J]. *Macromolecules*, 2005, 38 (23): 9 742-9 748.
- [31] WANG N, LU Y, XIONG D, *et al.* Designing durable and flexible superhydrophobic coatings and its application in oil purification[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 4 107-4 116.
- [32] SI Y, GUO Z. Superwetting materials of oil-water emulsion separation[J]. *Chemistry Letters*, 2015, 44: 874-883.
- [33] DAI C, LIU N, CAO Y, *et al.* Fast formation of superhydrophobic octadecylphosphonic acid (ODPA) coating for self-cleaning and oil/water separation[J]. *Soft Matter*, 2014, 10: 8 116.

Research Progress of Superhydrophobic Surface

LIU Xiao-xiao, WANG Xu-man, ZHANG Cai-ning, SONG Mei-juan,

LIU Xiao, ZHAO Ming-yuan

(School of Textiles & Material, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The superhydrophobic phenomenon in nature was introduced. Preparation methods, development and application situation of hydrophobic surface were detailed, and its future research directions were prospected.

Key words: superhydrophobic surface; preparation; application; progress

欢迎订阅 2018 年《纺织标准与质量》

《纺织标准与质量》是中国纺织工业联合会主管、中国纺织科学研究院主办与出版,面向全国纺织服装企、事业单位和质量技术监督、检验检疫、内外贸、军工、轻工、消防、商业及大中专院校的科技期刊(刊号为:ISSN 1003-0611 CN11-2670/T5,逢双月 25 日出版)。

主要栏目:综述、质量公报、质量认证、品种与质量、标准研究、测试技术、仪器与计量、标准信息 and 简讯等。

自办发行,定价:25.00 元/册,150 元/年(含邮资;、包装费)。

需订阅者请随时与本刊联系,并通过银行或邮局汇寄书款至本刊(请注明订刊款)。

订阅方法:订阅者通过邮局直接汇款到编辑部,并在汇单上详细写明订阅者的邮编、地址、单位和姓名(由本刊代填订单);也可随时向编辑部索要订单,由订阅者填写后将订单传

真(或寄)回。

邮寄方式:邮局平邮(免运费)

邮局挂号(每年 30 元挂号费)

快递到付

邮局汇款

地址:北京朝外延静里中街 3 号纺科院内东楼 1103 室

(100025)《纺织标准与质量》杂志社

电话:(010)65003779 65987317

传真:(010)65987317

电子邮箱:mag@cta.com.cn

银行汇款

开户名:中国纺织科学研究院

开户银行:工行北京八里庄支行

账号:020 000 380 901 441 588 4