

超疏水表面的制备技术及应用

韵建鹏*

甘肃兰金民用爆炸高新技术有限责任公司, 甘肃 730000

摘要:近年来,超疏水表面因具备防污、抗冰、防雾、耐腐蚀、油水分离等诸多性能而备受关注,同时对其研究也日益深入,在社会生活生产中彰显了广阔的应用潜力。对此,笔者从超疏水表面的基础理论出发,分析了其制备技术,并就其应用领域和发展趋势作了探讨,希望对促进超疏水表面的健康发展有所帮助。

关键词:超疏水表面;接触角;制备技术;应用

一、前言

在科技力量的推动下,人们对超疏水表面的研究愈发成熟,不仅制备技术多种多样,应用领域也在不断拓展,为日常生活与工业生产创造了重要的价值。但结合实际情况来看,超疏水表面还有一些问题亟待解决,需要通过技术创新予以完善,使其更好的造福于人。

二、超疏水表面的基础理论

(一)内涵特点

大自然中有许多现象值得我们人类去学习和探索,并将其用于日常生活与社会活动中,其中“荷叶效应”的发现促使人们开始了对超疏水表面的研究。所谓的超疏水表面是相对亲水表面而言的,以液体水为例,若固体表面与水的接触角低于 90° ,通常称其为亲水表面;若接触角大于 90° 通常称其为疏水表面;若接触角在 150° 以上则为超疏水表面。较之一般的疏水表面,超疏水表面性能更优,具备防水、减阻、防污染、防覆冰、防闪络、防腐蚀等多种特性,在房屋建筑、流体减阻、航空航海、电力电子、生物医药等行业领域均有所应用。足见以得,超疏水表面应用价值高、应用前景广,值得深入研究。

(二)基础理论

不过在制备与应用超疏水表面前我们应对其基础理论有所了解。

1. Young's方程

浸润性常被用于反映固体表面的特性,在很大程度上取决于物体表面的化学构成与微观粗糙结构,对此T.Young指出,理想而光滑的固体表面处于水平放置状态时,其接触角 θ (本征接触角)与液-固、液-气和固-气三相接触线的界面张力有关,并提出了Young's方程,即 $\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lv}}$,其中 θ 、 γ_{sv} 、 γ_{ls} 、 γ_{lv} 分别代表本征接触角、固-气表面张力、液-固表面张力、液-气表面张力^[1]。

2. Wenzel模型

由于实际生活中的物体表面均有一定的粗糙度,并不存在绝对光滑的表面,故Wenzel研究了物体粗糙度与浸润性之间的关系,并提出了Wenzel模型,即因物体表面存在粗糙度,使得水滴浸润至间隙中得到表面粗糙因子 r 大于1,且随着 r 的增加, $\theta < 90^\circ$ 的物体表面会更为亲水, $\theta > 90^\circ$ 的物体表面会更加疏水(见图1)^[2]。

3. Cassie-Baxter模型

Wenzel模型的研究对象是均相粗糙固体表面的浸润性,不适用于异相粗糙表面,因此Cassie和Baxter提出了复合接触表面的构想,即液体与固体、气体复合接触的表面,方程式为 $\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2$,其中 $f_1 + f_2 = 1$, θ_1 、 θ_2 分别表示液-固接触角和液-气接触角, f_1 、 f_2 分别代表两种接触所占比例,经简化得知,当液-固接触面积所占百分比增大时,超疏水表面接触角会随之减小;当液-气接触面积所占百分比增大时,超疏水表面接触角则会随之增大

*通讯作者:韵建鹏,1990年3月,男,汉族,甘肃兰州人,现任甘肃兰金民用爆炸高新技术有限责任公司技术员,初级工程师,大专。研究方向:化工。

(见图2)^[3]。

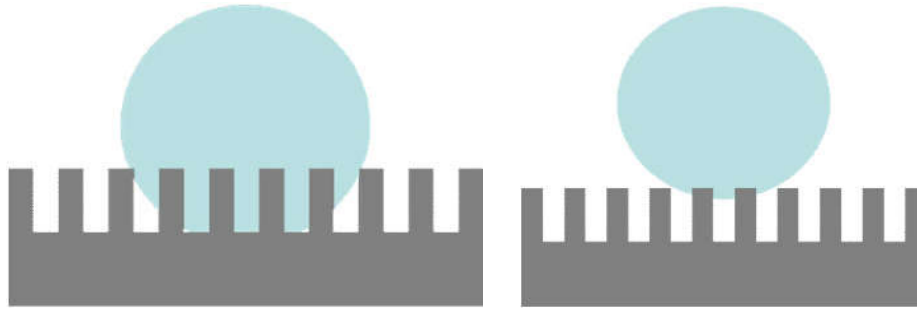


图1 Wenzel模型

图2 Cassie-Baxter 模型

三、超疏水表面的制备技术

自研究超疏水表面以来，专家学者们提出了探索了多种制备技术，像物理法、化学法以及两者的结合都有所涉及，下面就常见的几种超疏水表面制备方法和技术进行分析。

(一) 相对简单的模板法

模板法无需大型设备，通常借助自然界动植物表面即可完成，所以，一般适用于实验室研究，如果以金属等物质表面为微纳结构进行仿制，不仅可以反复使用，还有望实现超疏水表面的大面积制备。当下可用于模板的可以是含有超疏水特性的动植物表面，也可以是含有微纳粗糙结构的固体表面，配以易固化、流动性、表面能低的聚二甲基硅氧烷（PDMS）、硅橡胶等高分子聚合物获得微纳结构用于超疏水表面的制备。如Sun等人基于自然荷叶结合使用PDMS经纳米浇注压印以及二次复印，可以得到类似于荷叶表面、超疏水性良好的类乳突纳米结构；Yuan等人基于芋头叶制备的超疏水PS膜，接触角和滚动角可分别达到 $158^\circ \pm 1.6^\circ$ 与 3° ；Feng等人基于多孔氧化铝和前驱物PAN，利用挤压法获得了接触角为 173.8° 的纳米纤维，显然具备良好的超疏水性^[4]。

(二) 操作性强的溶液凝胶法

该法需要借助高活性的有机物为前驱体，使其在低温环境下经水解、缩合等反应得到溶胶体系，然后以匀涂、喷涂、浸渍等形式将其涂于基体材料上，待固化后可形成粗糙微结构，最后经表面能较低的物质加以修饰得到超疏水表面。Xue等人以TMES为共前驱体的同时，通过对TMES/TEOS的比例进行调节而制备的 Si_2O 薄膜无需氟化便能得到良好的超疏水性^[5]。虽然选用溶液凝胶法制备超疏水表面简单易行、成本较低，但耗时长，而且有机溶剂通常有毒且容易挥发，固化后的溶胶机械性能也有所降低。

(三) 高效经济的化学刻蚀法

简单地说，就是利用腐蚀性盐溶液刻蚀金属、合金等物质，经合理控制刻蚀时间、浓度、刻蚀剂得到相应的微纳粗糙结构，随后借助地表面能物质对其进行低能处理进而得到超疏水表面，相对来说，在此基础上制备的表面结构不仅漂亮均一，而且超疏水性高，成本较低，如黄子发等人以草酸、盐酸为刻蚀剂刻蚀铝合金后，配以硬脂酸修饰表面，得到的微纳米“洼池”结构深浅相间，超疏水效果显著，接触角达到了 166° ；Wang等人经硫酸溶液刻蚀Mg表面结合硬脂酸修饰获得的超疏水表面为花状结构，接触角与滚动角分别为 154° 和 3° ^[6]。不足之处在于该制备技术会影响金属、合金的机械性能和外观美，若酸碱废液处理不当还易引发环境污染。

(四) 工艺繁琐但精密的光刻法

与一般的制备技术不同，光刻法工艺繁琐且设备往往精密、大型、昂贵，即先转移掩模版上的几何图形至基片表面中的光刻胶膜上，经曝光至刻蚀操作复制图像至衬底基片表面，进而获得永久性图形。如Pozzato等人在硅基体上结合使用纳米压印光刻与湿化学刻蚀而制备的超疏水表面，历经了涂胶、压印、去膜、曝光、显影、刻蚀等一系列操作才得到条纹结构，然后在其表面自组装OTS得到的超疏水表面前进和后接触角分别为 167° 和 165° ^[7]。由于该制备技术精密、操作复杂，适用于制备特殊结构的超疏水表面，不适用于实验室。

(五) 加工效率高的激光加工法

应用广泛的激光加工法大多采用的是固体、液体、气体等激光技术加工材料表面进而得到合适的微纳粗糙结构，像飞秒、皮秒、准分子、纳秒等激光均有所应用。如Liang等人基于飞秒激光对PTFE表面进行辐照获得了类森林结

构,且加工后的表面拒水性能优异、粘附力极低的超疏水表面^[8]。该制备技术效率高、参数可控,也可用于表面细微加工,但存在设备高昂的障碍。

(六)特殊有效的静电纺丝技术

该技术比较特殊,经常用于微纳米纤维结构的制备,即在强电场环境下对聚合物溶液或熔融体喷射纺丝,随后在基体材料上沉积固化形成三维空间的网状结构。如Jiang等人利用该法制备的超疏水PS薄膜兼具纳米纤维和多孔微球的结构特点^[9]。

此外,超疏水表面的制备技术还有很多,如物理气相沉积法、化学气相沉积法、自组装法、等离子法等,但其各有利弊,需要视具体情况予以选择。值得一提的是,未来的超疏水制备技术,应该更为简单方便、适于规划化生产。

四、超疏水表面的应用领域

正是因为超疏水表面在抗冰、防雾、防腐、隐身、抗污、油水分离等方面有着不可比拟的优势,促使其备受关注成为研究热点,更在很大程度上决定了超疏水材料在建筑、纺织、交通、航天、农业等诸多领域的应用。

(一)用于建筑防水

较之传统的建筑防水措施,超疏水表面优良的疏水性远远胜于一般的防水涂料、防水卷材等材料,适用于建筑外墙、内墙、金属框架、玻璃、地下室等方面。如充分利用超疏水表面的自清洁功能,即受滚动角小和接触角大的影响,水滴极易在表面发生滚动,在此过程中可通过粘附污染物达到自清洁的目的(示意图见图3),因此专家学者研发了适用于建筑的多种超疏水表面材料,如先后制备超疏水填料和自清洁涂料而成的涂料,可以喷涂、滚涂、刷涂等方式涂至泡沫水泥保温板上用于建筑外墙防水;基于玻璃喷涂工艺得到的超疏水透明自清洁表面,即使处于12 h的300℃高温、高强辐射和1 h的高速水流冲击,也能保持良好的超疏水自清洁性能;在复合含氟丙烯酸溶液与有机硅乳液的基础上使用纳米二氧化硅制备而成的超疏水涂料,不仅工艺简单,在室温环境下实现固化,还具备稳定的超疏水性和良好的抗脏污性,是一种环境友好型涂料;基胶为含氟聚硅氧烷和107#硅橡胶共混胶,借助特殊的梯度涂覆工艺获得的超疏水涂料具有多级微纳米结构,而且制作简单、经济高效,值得进行工业化生产。

除此之外,膜材料作为纺织品的一大分支,在建筑中也有用武之地,其主要包括织物基材、涂层材和表面处理层三部分(见图4),由此制成的超疏水膜材具有安装快捷、安全环保、造型自由、阻燃性好的优势,在上海世博会、水立方等项目中得到了一定的体现。

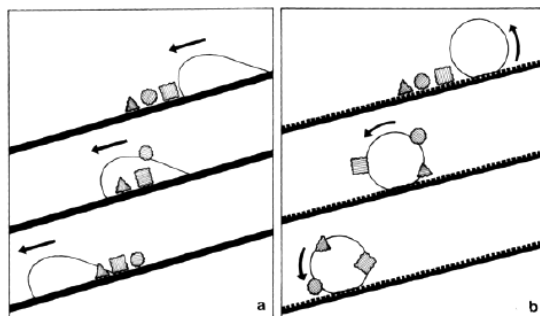


图3 超疏水表面自清洁示意图(a和b分别为普通光滑表面和超疏水表面)

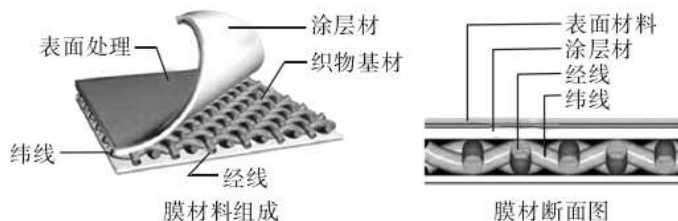


图4 膜材料的基本构成

(二)用于纺织行业

超疏水表面在纺织品行业也有所应用,使其更易拒水、拒油、易去污,目前用于织物的超疏水表面制备技术主要有两大途径,一是利用共混、聚合、混纺等技术先得到超疏水性纳米纤维,然后经编织处理得到织物,所以,在合成

纤维中较为常用；二是在现有织物成品的基础上加以功能整理使其得到超疏水性能，故常用于多功能织物的生产。如国外公司利用纳米技术研发的Nano-care功能性面料具有自清洁功能；基于“荷叶效应”得到的纺织品用于制作超疏水自清洁功能的聚酯雨篷、雨衣、衣物面料等。国内人员通过无模板耐久性超疏水织物的创新生产的聚合物整料有着大孔体积和高比表面积，无论是机械抗性、超疏水性还是环境耐久性均有显著提升，甚至经简单紫外线照射和磨损能够对润湿性进行切换；在聚酯织物上通过浸渍法制备的耐用超疏水表面涂层实现了微纳米结构的构建，从而使得油水分离率达到了99%，像这种简单快速的技术具备强大的工业应用潜力。

（三）用于航空领域

表面覆冰对航空、交通、通信等行业的影响十分不利，大大增大了飞行器坠落、通信中断等事故概率。而在研究超疏水表面的过程中发现，超疏水有助于防止表面覆冰的功能，受此影响，有人借助纳米颗粒与聚合物得到了复合超疏水涂层并将其涂于碟形卫星天线上，通过冻雨环境测试发现，天线右侧覆冰量极少，反之未涂超疏水涂层的左侧全部覆冰。再者，航空航天机械多为轻质合金不可避免地会受到腐蚀，而低表面能和粗糙显微结构的超疏水涂层的使用，可有效隔绝其与腐蚀性气体、液体的接触，从而进一步降低腐蚀风险。同时长期处于潮湿的环境下，发动机燃料可能会渗入一定的水蒸气，所以可用浸渍法在泡沫镍上包覆三维立体结构的氧化铜，通过获得超疏水性和超亲油性，迅速有效的分离油水混合物，以此确保发动机安全可靠的运行并延长使用寿命。

（四）用于国防领域

超疏水表面在国防领域的应用体现在：

1. 提升装备的自清洁、防附着、防覆冰、防腐蚀能力，如对舰船武器系统等暴露在外的装备使用超疏水涂层材料，可通过阻断水分与金属的接触防止被盐雾所侵害；在舰船表面涂上超疏水材料，既可防止海洋生物的附着，又可减少使用有色金属；采用石墨烯复合超疏水材料，在-51℃低温下只需施加12 V的电压便可防结冰；适用于玻璃材质的超疏水透明涂层，可用于镜头、探测器、显示屏等光电子设备的防护。

2. 提升人员的防护能力，即超疏水面料在防水透气工作服和生化防护服中的应用，如美国针对海军士兵、飞行员、特种兵等浸没在冷水中的情况，开发了超疏水专用服装，即使处于20℃冷水中24 h，也能透气防水、轻便舒适。采用超双疏面料的生化防护服，则可防止危险化学品渗入保护人员安全。

（五）其他应用

经过不断发展，超疏水表面的应用范围越来越广，如基于新型超疏水材料的超级浮力材料可使舰船获得超疏水性而形成“空气垫”，用来减小运行阻力提升速度、节省能源；选择超疏水膜修饰碳钢、铝、铁等金属，通过改善腐蚀性降低管道液体、气体的运输阻力，进而减少能耗、提高输送效率；将高透光的超疏水涂层用于太阳能面板，解决灰尘污染、效率低的问题，以及用于车窗玻璃保证玻璃明亮干净，并消除大雨带来的视线模糊的问题等。

五、超疏水表面的发展趋势

不可否认，超疏水表面的的确确为我们带来了便捷和利益，但距离更大范围、更深程度的应用还有一定的距离，如在实际生活与工农业生产过程中，超疏水表面难免会受到冲压、摩擦、撞击等作用，容易破坏其粗糙结构而影响疏水性，而且受日光、高温、潮湿等环境的干扰，也会或多或少地出现灰尘、油污污染，致使其表面因老化而弱化疏水性能，当然成本问题也不容忽视，这些都制约了超疏水表面的发展和应用。

因此，在以后的研究过程中，一方面要努力解决超疏水表面不稳定、老化的难题，寻求设备易得、操作简单、成本低廉的制备技术，保证超疏水表面在性能稳定可靠的前提下进行规模化生产；另一方面则要从大自然中寻找灵感，拓展其功能，创新应用方向，如提高电池效率和散热率，研发新型水上机器人用于灵活快速的执行特殊任务，开发定向集水材料以及快速高效的油水分离装置等等，通过推动超疏水表面朝着高性能、多功能、可调控、智能化方向的发展，其会有更为广阔的应用前景。

六、结语

总之，超疏水表面性能优异、功能丰富，在现实中的诸多领域中发挥了重要的作用，但同时也面临着一定的障碍，需要我们不断完善超疏水理论知识，创新制备技术，积极探索简单、经济、安全、高效的超疏水制备途径，为实现大规模的生产和应用提供有力的支持。

参考文献:

- [1]刘涛,李娜娜,尹巍巍.超疏水膜制备中微纳结构的构建研究[J].染整技术, 2019,41(09):1-5+10.
- [2]鲍田,王东.玻璃表面二氧化硅基超疏水膜的研究进展[J].表面技术, 2019,48(08):156-164.
- [3]何金梅,何姣,袁明娟,薛萌辉,刘向荣,屈孟男.高稳定性超疏水材料研究进展[J].化工进展, 2019,38(07):3013-3027.
- [4]王凤平,郭亦菲,李彦昕.涂层法制备超疏水表面及在油水分离中的应用[J].辽宁师范大学学报(自然科学版), 2019,42(02):204-209.
- [5]薛萌辉.耐久性超疏水材料的制备与性能及其应用研究[D].西安科技大学, 2019.
- [6]靳晴.镁合金表面超疏水微纳米结构的构建及防腐蚀性能研究[D].太原理工大学, 2019.
- [7]李晓玫.新型高稳定且低黏附超疏水表面的制备及其性能研究[D].电子科技大学, 2019.
- [8]马伟伟.超疏水表面的制备及其在建筑防水领域中的应用探索[J].中国建筑防水, 2018(22):5-9.
- [9]赵一鸣,汪怀远,陶瑞丰,吕重江.超疏水表面制备及其减阻研究[J].化学工程师, 2018,32(03):33-36.