

材料表面润湿性的控制与制备技术

Control and Preparation to Wettability of Material Surfaces

李小兵, 刘莹

(南昌大学 机电工程学院, 南昌 330031)

LI Xiaobing, LIU Ying

(School of Mechanical & Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

摘要: 润湿性是材料表面的重要特征之一。影响材料表面润湿性的主要因素有: 材料表面能、表面粗糙度以及表面微纳结构, 其中低表面能材料是制备超疏水性的基本条件, 表面粗糙度和表面微细结构是决定性因素。理论研究和实验证明, 接触角随着表面能的降低而增加, 随着表面粗糙度的增加而增大, 而表面微/纳结构对润湿性具有重要的影响。常用的低表面能材料是有机硅和氟树脂以及其相应的改性树脂, 如硅氧烷等。常用的表面粗糙化和微/纳结构的制备方法有模板法、化学气相沉积、溶胶-凝胶法、微细加工、粒子填充等方法。此外, 材料表面润湿性的调控和疏水亲水性的可逆转变也取得了进展。

关键词: 润湿性; 接触角; 表面能; 表面粗糙度; 微/纳结构

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)04-0074-07

Abstract: Wettability is one characteristic of material surface. The main factors to wettability are surface energy, surface roughness and micro/nano structure. Low surface energy is the basic condition of super-hydrophobic surface. Then, surface roughness and micro/nano structure are crucial factors. By theory studies and experiment testification, the contact angles increase with reducing surface energy or adding surface roughness, and are affected by micro/nano structure of material surfaces. Organic silica, fluorine resin, and its modified resin are low surface energy materials in common use. The methods to roughening surface and formatting micro/nano structure are templet method, CVD, sol-gel, micro machining, particle filling, etc. Furthermore, there are progresses on reversion from hydrophobic to hydrophile.

Key words: wettability; contact angle; surface energy; surface roughness; micro/nano structure

润湿性是材料表面的重要特征之一。随着对自然界中自清洁现象和润湿性可控表面的深入研究, 制备无污染、自清洁表面的梦想成为现实。通常将接触角小于 90° 的表面称为亲水表面 (hydrophilic surface), 大于 90° 的表面为疏水表面 (hydrophobic surface), 而超疏水指表面上水的表观接触角超过 150° 的一种特殊表面现象。超疏水表面在国防、工农业生产和人们日常生活中有着重要的应用前景, 引起了人们的普遍关注。超疏水表面已经被广泛用于天线、门窗防积雪、船、潜艇等外壳减小阻力, 石油输送管道内壁、微量注射器针尖防止粘附堵塞, 减少损耗, 纺织品、皮革制品防水防污等^[1]。

1 自然界中的疏水现象

自然界中存在许多无污染、自清洁的动植物表面, 如荷叶、水稻、芋头叶、蝴蝶、水黾脚等表面。自清洁表

面可通过两种途径制备: (1) 制备超亲水表面, 如利用紫外光诱导产生接触角接近 0° 的超亲水 TiO_2 表面^[2], 这种材料已经成功运用于防雾、自洁的透明涂层^[3], 其机理是液滴在高能表面上铺展形成液膜, 再通过液膜流动, 带走表面污物而起到自洁的作用; (2) 制备超疏水表面, 对动植物的研究发现, 自然界中通过形成超疏水表面从而达到自洁功能的现象更为普遍, 最典型的如以荷叶为代表的多种植物叶子表面 (荷叶效应, Lotus-effect)、蝴蝶等鳞翅目昆虫的翅膀以及水鸟的羽毛等。这类超疏水表面除具有疏水的化学组分外, 更重要的是具有微细的表面粗糙结构。如图 1a 为荷叶表面的显微结构, 由微米尺度的细胞和纳米尺度蜡状晶体的双层微观结构组成; 图 1b 为芋头叶表面^[4], 分布了均匀的微/纳米结构, 大小为 $8 \sim 10 \mu\text{m}$, 单个微凸体有许多纳米结构的堆积而成, 切下表层分布了直径为 $20 \sim 50 \text{nm}$ 针状结构纳米微粒, 其表面水接触角和滚动角分别为 $157.0^\circ \pm 2.5^\circ$; 图 1c 为蝶类翅膀上的微细

结构,由 $100\mu\text{m}$ 左右的扁平囊状物组成,囊状物又由无数对称的几丁质(chitin)组成的角质层结构;图 1d 为水鸟羽毛的显微结构,由微米或亚微米尺度的致密排列组成,具有较好的透气性和疏水性。

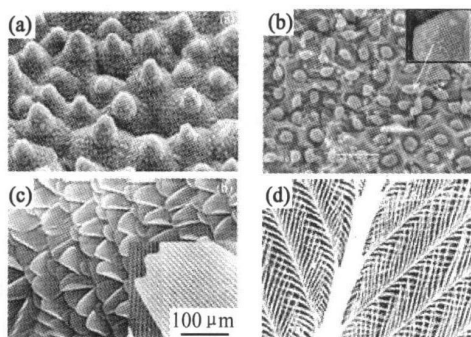


图 1 几种具有超疏水性生物表面

(a) 荷叶表面; (b) 芋头叶表面; (c) 蝶类翅膀; (d) 水鸟羽毛

Fig 1 Micro structure of some biological super-hydrophobic

surfaces (a) lotus surface; (b) taro surface;

(c) butterfly wing; (d) waterfowl feather

2 润湿性的影响因素

固体表面的润湿性由其化学组成和微观结构决定。固体表面自由能越大,越容易被液体润湿,反之亦然。因而,寻求和制备高表面自由能或低表面自由能的固体表面成为制备超亲水和超疏水的前提条件,所以金属或金属氧化物等高能表面常用于制备超亲水表面,而制备超疏水表面常通过在表面覆盖氟碳链或碳烷链降低表面能。

Nakajima 等^[5,6]通过含氟聚合物制备出不同表面粗糙度含 TiO_2 的超疏水性薄膜,研究了接触角、滑动角和表面粗糙度三者之间的关系,在 193°C 下升华乙酰丙酮铝化合物的方法制备了表面粗糙度平均为 $93\text{nm} \pm 11.1\text{nm}$ 的透明膜,其对水的接触角为 0° ,氟硅烷(FAS, Fluoroalkyl-trialkoxysilane)修饰后,水接触角达 $152.5^\circ \pm 1.6^\circ$,并且发现这种薄膜的疏水性随着表面粗糙度的减小而减小,当薄膜的平均粗糙度为 33nm 时,薄膜不具有超疏水性,与水的接触角仅为 120.3° ,滑动角随着接触角的增大而减小。Bico 等^[7]认为固体表面的疏水性除与固体表面的粗糙度有关外,还和液体实际与固体表面接触的面积有关。Dupuis 等^[8]运用晶格-玻尔兹曼运动公式模拟表面具有排列整齐微突起的超疏水行为,发现接触角随着表面光刻度的增加而增大。Nakajima 等^[9]发现,粗糙度相同的固体表面接触角并不一定相同,因为固体表面的

微细结构对固体表面的疏水性能有很大的影响,针状结构峰越高,接触角约大。

以上理论和实践证明,将低表面能材料、表面适当粗糙化以及微纳米双重结构的有机结合,是制备超疏水表面的有效途径。

3 控制材料表面能

根据 Dupre 推导的公式,固体表面自由能越低,附着力越小,固体表面液体的接触角就越大。

硅氧烷、含氟材料是自然界物质中表面能最低的两种材料,含氟材料的表面能比硅烷低 $10\text{J}/\text{m}^2$ 左右。在共聚物中引入低表面能结构单元(主要是含氟、含硅结构)能得到低表面能的聚合物。典型的低表面能材料是有机硅和氟树脂以及其相应的改性树脂。

3.1 有机硅树脂

有机硅系列化合物包括硅氧烷树脂、有机硅橡胶及其改性物质。有机硅树脂是具有高度支链型结构的有机聚硅氧烷,因其具有耐高低温、优良的电绝缘性、耐候性、耐臭氧性、耐水耐潮湿性、耐化学腐蚀性、表面活性等特点,在防污涂料中得到广泛应用。有机硅树脂的表面能明显低于其他树脂,仅略高于氟树脂,但有机硅树脂比氟树脂成本更低廉。常用的有机硅单体有:有机氯硅烷单体、有机烷氧基硅烷单体、有机酰氧基硅烷单体、有机硅醇以及含有机官能团的有机硅单体等,制备有机硅树脂一般多用两种或两种以上的单体进行水解。为了改进有机硅树脂固化时间长、对底层附着力差、耐有机溶剂性差等缺点,常用其它有机树脂对其进行改性。常用于有机硅改性的树脂有:醇酸树脂、聚酯树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂和酚醛树脂等。改性的方法有冷拼法(物理法)和化学法两种,冷拼法是以相容性好的有机硅树脂与其它有机树脂冷拼混合均匀而成,化学法是以有机树脂的活性官能团与适当的有机硅低聚物中的羟基、烷氧基进行缩聚反应而成。

陈一民等^[10]以正硅酸乙酯(TEOS, Tetraethyl orthosilicate)为原料,采用六甲基二硅氮烷(HMDZ, Hexamethyldisilazane)和六甲基二硅氧烷(HMDSO, Hexmethyldisiloxane)为表面改性剂,对经溶胶-凝胶制备的 SiO_2 凝胶进行表面改性,获得的 SiO_2 气凝胶与水的接触角大于 130° ,吸附水量低于 3% ,颗粒尺寸为 $1\sim 100\text{nm}$ 。

3.2 氟树脂

含氟树脂是指主链或侧链的碳原子上含有氟原子的合成高分子材料,包括氟烯烃聚合物和氟烯烃与其

它单体的共聚物两类。用于疏水涂层的含氟树脂主要有: PVF (Poly vinyl Fluoride, 聚氟乙烯)、PVDF (Polyvinylidene Fluoride, 聚偏二氟乙烯)、FEVE (Fluoro-olefine vinyl ether copolymer, 氟烯烃-乙烯基醚共聚树脂)、PTFE (Polytetrafluoroethylene, 聚四氟乙烯)、PFPE (Perfluoropolyether, 全氟聚醚) 等系列树脂。此外, 人们通过在聚合物链中引入含氟基团研制一些具有离子交换、催化、易交联、相容性好、附着力好等性能的新型氟树脂。含氟聚合物达到下列条件时具有优良的自清洁效果: (1) 表面非常光滑; (2) 表面能含有氟化基团, 而 CF_3 基团、 CF_2 基团、 CF 基团降低表面能的效果由高到低; (3) 涂料本体中具有足够的氟含量, 保证涂层表面的氟含量; (4) 氟化基团应足够大, 以保证覆盖住极性基团及偶极子; (5) 表面呈交联状, 使氟原子固定。

人们采用含氟材料制备超疏水膜, 如将含氟单体进行共聚、接枝、自聚、表面气相沉积等技术, 制备了一系列的低表面能材料。在氟树脂中引入氧硅键, 可以提高其耐热性, 如采用乙烯基硅烷单体、氟烯烃、乙烯基醚共聚等获得的涂层不仅具有优异的疏水性能, 而且具有优良的耐候性、耐药品性、耐溶剂性、耐热性、低摩擦性、透明性和附着力等性能。

然而, 研究表明^[11], 即使采用最低表面能的氟硅烷单分子自组装修饰的光滑表面与水的接触角最大只能达到 120° , 换言之, 低表面能材料只是制备超疏水表面的基本条件, 而具有足够粗糙度和微细结构才是决定性的。

4 表面微细结构修饰

随着超疏水膜理论日臻成熟, 人们认识到超疏水膜不但受材料表面的化学成分和结构控制, 还为表面形貌结构所左右^[12]。将含氟材料等低能表面能材料与适当的表面粗糙化有机结合是获取超疏水表面的最佳途径^[13]。根据 Wenzel 及 Cassie 的公式推算, 提高表面粗糙度必将增强表面疏水性能。因此, 研究人员对表面粗糙化进行了探索, 并取得了可喜的进展。研究发现^[14], 膜表面的粗糙度对疏水性能有影响, 亲水膜在增加粗糙度后更亲水, 疏水膜则更疏水。而且, 低表面能材料表面的接触角随着表面粗糙度和孔隙率的增加而递增^[15]。因此, 超疏水表面制备的最好方式就是设计好表面的微构造^[16];

Barthlott 和 Neinhuis 等^[17-19]通过观察生物表面的微观结构, 认为其自清洁特征是由粗糙表面上微细结构的乳突以及表面蜡状物的存在共同引起的。研究

发现^[20], 纳米结构对得到具有高接触角的超疏水表面起着重要作用, 如通过制备具有纯纳米结构紧密排列的阵列碳纳米管膜 (ACNTs, Aligned Carbon Nanotubes), 纳米管的排列基本与基底垂直、管径均匀、平均外径约 60nm , ACNTs 表面的水接触角为 $158.5^\circ \pm 1.5^\circ$, 经氟硅烷修饰后, 水和油的接触角都大于 160° , 呈现出超双疏性。Feng L^[21]通过对荷叶超疏水性能的深入研究, 发现荷叶表面富含低表面能的蜡, 还密布微突起 (如图 2), 其直径约为 $5 \sim 9\mu\text{m}$, 水接触角达 $161^\circ \pm 2.7^\circ$, 倾角仅有 2° , 而且单个微突起表面还具有枝状纳米鞭毛结构, 该结构提高了微突起的空气垫面积, 进一步增强了拒水能力。结果证明, 低表面能蜡及纳米微结构使得荷叶表面获得了极高的接触角和较小的滚动角, 即微米/纳米双重结构 (MNBS, Micro-nano-binary structure) 相结合的阶层结构可以有效地降低水滴在表面的滚动角。并且制备了类荷叶状 ACNTs (如图 3), 乳突的平均直径和距离分别为 $2.89\mu\text{m} \pm 0.31\mu\text{m}$ 和 $9.61\mu\text{m} \pm 2.9\mu\text{m}$, 而单个乳突具有纳米结构 (纳米管平均外径为 $30 \sim 60\text{nm}$), 这种类荷叶状 ACNTs 的水接触角约为 160° , 滚动角约为 3° 。Jiang L 等^[22]依据荷叶自清洁机理, 用高温裂解酞菁金属络合物方法, 通过分子设计制备出类似荷叶微纳米双重结构的阵列碳纳米管膜。表面矗立微米结构级乳柱, 每个乳柱顶端同时密布纳米级乳突, 得到了与水接触角高达 166° 超疏水层, 滚动角为 $3.4^\circ \pm 2.0^\circ$, 水珠在表面上可以自由滚动, 该仿生表面还具有类似荷叶的“自修复”功能, 仿生表面最外层在被破坏的状况下仍然保持超疏水和自清洁的功能。对高温裂解酞菁金属络合物制备的多孔阵列碳纳米管膜进行进一步的氟硅烷修饰后, 与水的接触角由 161° 提高到 172° ^[23]。Li S H^[24]等用高温裂解的方法, 制备了蜂巢状碳纳米管 (如图 4), 蜂巢尺寸范围为 $3 \sim 15\mu\text{m}$, 形状为六方形、五方形还有少数三角形, 蜂巢壁由 $25 \sim 50\text{nm}$ 的碳纳米管组成, 对水的接触角为 $163.4^\circ \pm 1.4^\circ$, 滚动角小于 5° 。

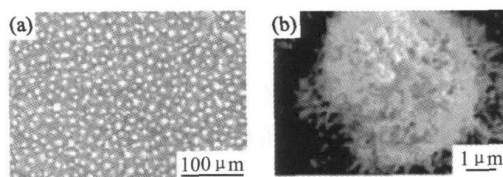


图 2 荷叶表面 (a) 和单个微突起 (b) 的 SEM

Fig 2 SEM of lotus surface (a) and single micro tuber (b)

此外, 研究发现^[25,26], 水滴可以在荷叶表面各个方向任意滚动, 而水稻叶表面存在着滚动的各项异性

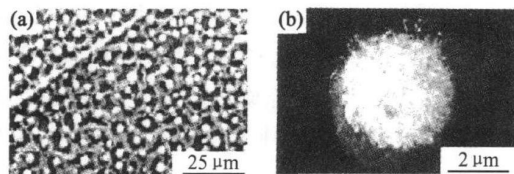


图3 类荷叶状 ACNTs 表面(a)和单个乳突(b)的 SEM
Fig. 3 SEM of ACNTs surface(a) and single micro tuber(b)

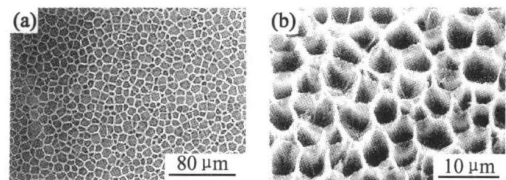


图4 大面积蜂巢状碳纳米管(a)和倾斜一定角度(b)的 SEM
Fig. 4 SEM of comby ACNTs surface(a) and its incline (b)

(如图5),这种现象是由于表面微米结构乳突的排列影响了水滴的运动,从而表明微细机构在表面的排列直接影响到水底的运动趋势。



图5 水稻表面微乳突的定向排列及纳米乳突结构
ig 5 Directional micro/nano structure on paddy surface

目前制备微细结构粗糙表面,提高表面粗糙度的方法主要有:模板法、微细加工法、粒子填充法、刻蚀法、纳米阵列法、化学气相沉积法(CVD)、相分离法、溶胶-凝胶法(Sol-gel)、光化学法等等。

4.1 模板法

模板法是在具有纳米或微亚米孔的基板表面上制备粗糙表面。如以多孔阳极氧化铝为模板,采用模板滚压法制备聚碳酸酯(PC, Polycarbonates)纳米柱阵列表面,通过PC分子的再取向,在亲水的PC上得到疏水的PC表面^[27]。Jiang L等^[28]也通过阳极氧化铝模板制备出超疏水性的聚苯乙烯纳米碳管膜,其表面不但具有较大的静态接触角,而且和水滴之间具有较大的粘附力,可以使水滴倒立悬挂,与壁虎类动物的爪子类似。他们也利用模板挤压法制备得到聚丙烯腈(PAN, Polyacrylonitrile)阵列纳米纤维(ANF, Array Nano Fibre),纤维末端为针状(如图6),其平均直径和距离分别为104.6nm和513.8nm,在没有任何低表面能物质修饰情况下水接触角达 $173.8^\circ \pm 1.3^\circ$,这种表

面在全pH值(pH=1.07~13.76)范围内均显示出超疏水性^[29,30]。

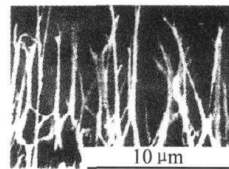


图6 PVA阵列纳米纤维截面
Fig 6 PVA ANF sections

4.2 化学气相沉积法

利用化学气相沉积法,通过控制气体压力和底材的温度,使表面粗糙度维持在9.4~60.8nm,再接枝氟硅材料形成富集氟元素的单分子层,生成透明超疏水膜,其表面粗糙度保持不变,但与水静态接触角可达 160° ^[31,32]。Lau等^[33]通过离子增强化学气相沉积(PECVD)制备了超疏水的垂直阵列碳纳米管膜(VACNTs),其制备过程分为三步:首先,在氧化的单晶硅表面(氧化层为20nm),650°C下烧结一层Ni晶体岛;然后,通过DC离子处理在Ni晶体岛上生长VACNTs;最后,通过热灯丝化学气相沉积(HFCVD)法,在VACNTs表面用聚四氟乙烯进行表面修饰后,得到超疏水表面,其前角与后退角分别为 170° 和 160° 。

4.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法可以较好的控制表面构造,从而有效地提高表面粗糙度。Tadanaga等^[34,35]利用溶胶-凝胶法,通过调整水软铝石膜浸泡在热水中的时间,控制表面粗糙度在20~50nm之间,然后接枝含氟硅材料,得到透明的超疏水膜,接触角达 165° 。采用溶胶-凝胶法制备了无定形态 Al_2O_3 薄膜,水接触角小于 5° ,采用含氟聚合物PFMA进行表面修饰后,透明 Al_2O_3 薄膜水接触角提高到了 105° ^[36]。Nakajima等^[37]利用溶胶-凝胶过程中的相分离方法制备了四乙基正硅酸盐透明膜,进行氟硅烷修饰后,得到超疏水性的弹坑状结构表面,水接触角大于 150° 。Han等^[38]在室温条件下,通过在溶胶-凝胶过程中使用带有4个氢键的超大分子有机硅构造出超疏水性表面,这种方法简单,可以大面积生产。Erbil等^[39]首次使用聚丙烯在一定的溶剂和温度下制备出超疏水性的聚丙烯薄膜,其接触角大于 160° ,而且只要混合的溶剂不溶解基底材料,这种方法能够应用于各种各样的表面上。刘维民等^[40]采用溶胶-凝胶提拉法制膜,通过自组装进行全氟辛基三氯甲硅烷(FOTMS, Perfluor octyl trichloro methoxy silane)化学修饰,制备出具有超疏水性的薄膜,

该薄膜表面具有类似于荷叶表面的微/纳米双重结构, 上层微凸体的平均直径为 $0.2\mu\text{m}$, 下层纳米凸体的平均直径约为 13nm , 与水的静态接触角为 $155^\circ \sim 157^\circ$, 滑动角为 $3^\circ \sim 5^\circ$ 。

4.4 微细加工法

采用激光技术, 不但能使表面化学性质保持不变, 还能在膜表面形成密集微孔状的粗糙面, 大幅度提高表面疏水性能, 与水接触角高达 170° ^[41, 42]。Ma 等^[43]通过电子喷枪制备出具有超疏水性能的聚苯乙烯和二甲基硅氧烷嵌段共聚物的微/纳米纤维, 纳米纤维直径约为 $150 \sim 400\text{nm}$, 与水的接触角为 163° , 滚动角为 15° 。

4.5 粒子填充法

通过掺杂硅粉^[44]、聚四氟乙烯粉^[45]、气相二氧化硅^[46]等来增加表面粗糙度, 提高表面疏水性能。Yuce 等^[47]通过纳米颗粒与聚合物混合构成复合材料, 通过调整纳米颗粒的粒径大小改变材料表面的粗糙度, 从而改变材料表面的疏水性能。

4.6 其他

研究发现^[48], 采用调制射频辉光放电, 粗糙度达到 $(46\text{nm} \pm 5\text{nm})$ 时, 与水静态基础角基本稳定在 157° , 不再随粗糙度增加而变化。Onda T^[49, 50]等以熔融固化的方法, 制备了烷基正乙烯酮二聚体 (AKD, Alkylketenedimer) 的分形结构表面, 表面结构尺寸最大为 $34\mu\text{m}$, 最小为 $0.2\mu\text{m}$, 凹凸不平, 水接触角高达 174° 。Yamashita^[51]利用离子注入法将光催化剂 TiO_2 沉积在多孔聚四氟乙烯的超疏水膜表面, 当膜表面受污染时, TiO_2 在紫外线作用下催化分解污染物, 达到自清洁表面的作用, 从而保持较长时间的超疏水性能。Xie Q D 等^[52, 53]提出了一种简便易行的直接成膜法, 可在室温下、大面积制备具有与荷叶表面微/纳双重结构相似的聚丙烯-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物 (PP-PMMA, Polypropylene-Polymethyl methacrylate) 仿生表面, 该高分子仿生表面表现出类似荷叶的自清洁功能, 5mL 水滴的接触角为 $160.5^\circ \pm 2.1^\circ$, 滚动角为 $9^\circ \pm 2.1^\circ$ 。Nakajima 等^[5]通过超声波法混合乙酰丙酮铝化合物 (AACA, Aluminum Acetylacetonate) 和乙酰丙酮钛化合物 (TACA, Titanium Acetylacetonate), 然后在 1500r/min 的速度下把此混合物涂抹在耐热玻璃片上, 在 500°C 加热 20s , 得到一个具有自清洁功能的透明超疏水性纳米表面。Hsieh 等^[54]通过 TiO_2 纳米颗粒和全氟烷基丙烯酸共聚物覆盖在不同粗糙度表面上, 形成双疏 (疏水疏油) 表面, 对水和乙二醇的接触角分别从 105° 增加到 164° , 从 96° 增加到 144° , 这也是由于表面粗糙度的增加和表面氟化的原因。Jisr

等^[55]通过层层技术制备出全氟聚电解质的多层薄膜, 这种薄膜具有良好的超疏水性, 与水的静态接触角为 168° 。Yan 等^[56]电化学合成法制备出具有超疏水性的聚烷基吡咯薄膜, 且这种薄膜能在大气环境中保持稳定的超疏水性。采用电沉积法把硫酸铜溶液中的铜元素沉积到平坦的铜片表面, 使其表面形成一定的粗糙度, 然后用氟碳的有机化合物进行化学修饰, 形成了与水静态接触角达 165° 的超疏水性表面^[57]。刘维民等^[58]采用湿化学刻蚀和表面化学修饰方法在工程材料铝及其合金表面成功制备出超疏水性表面, 并且具有耐酸碱性。

5 疏水/亲水的可逆转变

在表面润湿性调控和实现材料表面亲水-疏水性之间的转变方面取得了进展。Feng 等^[59]采用双亲 (亲水亲油性) 的聚乙烯醇 (PVA, Polyvinyl Alcohol) 材料, 将 PVA 溶入纳米孔径的模板, 诱导其分子内部重新取向, 使疏水性基团 ($-\text{CH}_2$) 趋于表面, 降低体系自由能, 从而得到超疏水的 PVA 阵列纳米纤维, 纤维末端平均直径和距离分别约为 71.2nm 和 361.8nm , 该结构表面的水接触角为 $171.2^\circ \pm 1.3^\circ$, 实现了材料亲水-疏水的可逆转变。将平版印刷术和等离子体刻蚀技术相结合, 用 CVD 法在基底表面上沉积具有三维各项异性微结构的 ACNTs, 通过调控 CVD 的参数条件, 改变阵列组合方式, 获得了不同方向上薄膜的润湿性, ACNTs 表现出亲疏二相性, 疏水时, 静态接触角大于 150° , 亲水时, 静态接触角小于 30° ^[60]。用表面引发原子转移自由基聚合方法制备了温敏型聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAAm, Poly N-isopropylacrylamide) 薄膜, 在温度范围内 10°C 实现了超亲水和超疏水性之间的可逆转变^[61]。通过水热法制备了氧化锌纳米棒阵列薄膜在紫外光照射下, 膜表面润湿性由超疏水性向超亲水转变, 接触角为 0° ^[62]。Zhang X^[63]等通过分子自组装和电化学法在金表面构造出对 pH 敏感的超疏水性表面, 通过改变水滴的 pH 值, 可以实现从超疏水到超亲水的转变。

6 结论与展望

随着对自然界中自清洁现象和润湿性可控表面的深入研究, 制备无污染、自清洁表面的梦想成为现实。研究表明, 影响材料表面润湿性的主要因素有: 材料表面能、表面粗糙度以及表面微/纳结构, 其中低表面能材料是制备超疏水性的基本条件, 表面粗糙度和表面

微细结构是决定性因素。理论研究和实验证明,接触角随着表面能的降低而增加,随着表面粗糙度的增加而增大,而表面微纳结构对润湿性具有重要的影响。常用的低表面能材料是有机硅和氟树脂以及其相应的改性树脂,如硅氧烷等。常用的表面粗糙化和微纳结构的制备方法有模板法、化学气相沉积、溶胶凝胶法、微细加工、粒子填充等方法。此外,材料表面润湿性的调控和疏水亲水性的可逆转变也取得了进展。然而,还需进一步研究适合于实际工况的材料表面润湿性的控制与制备技术,使其得以更广泛的推广应用。

参考文献

- [1] NAKAJIMA A, HASHIMOTO K, WATANABE T. Recent studies on super-hydrophobic films[J]. Monatshfte Fur Chemie Chemical Monthly, 2001, 132: 31– 41.
- [2] WANG R, HASHIMOTO K, FUJISHIMA A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces[J]. Nature, 1997, 388: 431– 432.
- [3] BENEDIX R, DEHN F, QUASS J, et al. Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials[J]. Lacer, 2000, 5: 157– 166.
- [4] 郭志光, 刘维民. 仿生超疏水性表面的研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(6): 721– 726.
- [5] NAKAJIMA A, HASHIMOTO K, WATANABE T. Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties[J]. Langmuir, 2000, 16(17): 7044– 7047.
- [6] NAKAJIMA A, FUJISHIMA A, KAZUHIITO H, et al. Preparation of transparent superhydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminum acetylacetonate[J]. Adv Mater, 1999, 11(16): 1365– 1368.
- [7] BICO J, TORDEUX C, QUERE D. Rough wetting[J]. Europhys Lett, 2001, 55(2): 214– 220.
- [8] DUPUIS A, YEOMANS J M. Modeling droplets on superhydrophobic surfaces: Equilibrium states and transitions[J]. Langmuir, 2005, 21(6): 2624– 2629.
- [9] MIWA M, NAKAJIMA A, FUJISHIMA A, et al. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces[J]. Langmuir, 2000, 16(13): 5754– 5760.
- [10] 陈一民, 谢凯, 赵大方, 等. SiO₂气凝胶制备及疏水改性研究[J]. 宇航材料工艺, 2006, 1: 30– 33.
- [11] BLOSSEY R. Self-cleaning surfaces-virtual realities [J]. Nature Materials, 2003, 2: 301– 306.
- [12] JIANG L, WANG R, YANG B, et al. Binary cooperative complementary nanoscale interfacial materials[J]. Pure and Appl Chem, 2000, 72: 73– 81.
- [13] FENG L, YANG Z L, ZHAI J, et al. Superhydrophobicity of nanostructured carbon films in all pH range[J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 42: 4217– 4220.
- [14] WENZEL R N. Surface roughness and contact angle (letter)[J]. J Phys Colloid Chem, 1949, 53: 1466– 1477.
- [15] KIJLSTRA J, REIHS K, KLAMT A. Roughness and topology of ultra-hydrophobic surfaces[J]. Colloids and Surface A: Physicochem Eng Aspects, 2002, 206: 521– 529.
- [16] BICO J, THELE U, QUERE D. Wetting of textured surfaces [J]. Colloids and Surface A: Physicochem Eng Aspects, 2002, 206: 41– 46.
- [17] BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces [J]. Planta, 1997, 202: 1– 8.
- [18] NEINHUIS C, BARTHLOTT W. Characterization and distribution of water repellent, self-cleaning plant surfaces[J]. Annals of Botany, 1997, 79(6): 667– 677.
- [19] FURSTNER R, BARTHLOTT W, NEINHUIS C, et al. Wet-ting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces[J]. Langmuir, 2005, 21(3): 956– 961.
- [20] LI H J, WANG X B, SONG Y L, et al. Super-“Amphiphobic” aligned carbon nanotube films[J]. Angew Chem Int Ed, 2001, 40(9): 1743– 1746.
- [21] FENG L, LI S H, LI Y S, et al. Super hydrophobic surfaces from natural to artificial[J]. Adv Mater, 2002, 14(24): 1857– 1860.
- [22] JIANG L, ZHAO Y, ZHAI J. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: a porous microsphere / nanofiber composite film prepared by electro-hydrodynamics [J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 4338– 4341.
- [23] 李欢军, 王贤宝, 宋廷林, 等. 超疏水多孔阵列碳纳米管薄膜[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(5): 759– 761.
- [24] LI S H, LI H J, WANG X B, et al. Super-hydrophobicity of large-area honeycomb-like aligned carbon nanotubes[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(36): 9274– 9276.
- [25] GLEICHE M, CHIL F, FUCHS H. Nanoscopic channel lattices with controlled anisotropic wetting [J]. Nature, 2000, 430: 173– 173.
- [26] HIGGINS A M, JONES R A L. Anisotropic spinodal dewetting as a route to self-assembly of patterned surfaces [J]. Nature, 2000, 404: 476– 478.
- [27] JUNG D H, PARK I J, CHOI Y K, et al. Perfluorinated polymer monolayers on porous silica for materials with super liquid repellent properties[J]. Langmuir, 2002, 18(16): 6133– 6139.
- [28] JIN M H, FENG X J, JIANG L, et al. Super-hydrophobic aligned polystyrene nanotubes film with high adhesive force[J]. Adv Mater, 2005, 17: 1977– 1981.
- [29] FENG L, LI S H, LI H J, et al. Super-hydrophobic surfaces of aligned polyacrylonitrile nanofibers [J]. Angew Chem Int Ed, 2002, 41(7): 1221– 1226.
- [30] FENG L, ZHANG Z Y, MAI Z H, et al. Superhydrophobic and superoleophilic coating mesh film for the separation of oil and water[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 2012– 2014.
- [31] HOZUMOI A, TAKAI O. Preparation of ultra water-repellent films by microwave plasma-enhanced CVD[J]. Thin Solid Film, 1997, 303(1– 2): 222– 225.
- [32] JUNG D H, PARK I J, CHOI Y K, et al. Perfluorinated polymer monolayers on porous silica for materials with super liquid repellent properties[J]. Langmuir, 2002, 18(16): 6133– 6139.

- [33] LAU K K S, BICO J, TEO K B K, et al. Superhydrophobic carbon nanotube forests[J]. Nano Letters, 2003, 3(12): 1701–1705.
- [34] TADANAGA K, KATATA N, MINAMI T. Super-water-repellent Al_2O_3 coating films with high transparency[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(4): 1040–1042.
- [35] TADANAGA K, KATATA N, MINAMI T. Formation process of super-water-repellent Al_2O_3 coating films with high transparency by the sol-gel method[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(12): 3213–3229.
- [36] 谷国团, 张治军, 党鸿辛, 等. 表面修饰法制备高疏水性纳米 Al_2O_3 薄膜[J]. 河南大学学报(自然科学版), 2004, 34(1): 43–46.
- [37] NAKAJIMA A, ABE K, HASHIMOTO K, et al. Preparation of hard super-hydrophobic films with visible light transmission[J]. Thin Solid Films, 2000, 376(1): 140–143.
- [38] HAN J T, LEE D H, RYU C Y, et al. Fabrication of superhydrophobic surface from a supramolecular organosilane with quadruple hydrogen bonding[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126: 4796–4797.
- [39] ERBIL H Y, DEMIREL A L, AVCI Y, et al. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface[J]. Science, 2003, 299: 1377–1380.
- [40] 郭志光, 周峰, 刘维民. 溶胶凝胶法制备仿生超疏水性薄膜[J]. 化学学报, 2006, 64(8): 761–766.
- [41] KHORASANI M T, MIRZADEH H, SAMMES P G. Laser induced surface modification of polydimethylsiloxane as a superhydrophobic material[J]. Radiat Phys Chem, 1996, 47(6): 881–888.
- [42] KHORASANI M T, MIRZADEH H, KERMANI Z. Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: Morphology study[J]. Applied Surface Science, 2005, 242(3–4): 339–345.
- [43] MA M, HILL R M, LOWERY J L, et al. Electrospun poly(styrene-block-dimethylsiloxane) block copolymer fibers exhibiting superhydrophobicity[J]. Langmuir, 2005, 21(12): 5549–5554.
- [44] SASAKI H, SHOUJI M. Control of hydrophobic character of super-water-repellent surface by UV irradiation[J]. Chem Lett, 1998, 27(4): 293–294.
- [45] SAIKI Y, NAKAO M. Air blast roughening of PTFE[J]. Kogyo Zairyo(in Japanese), 1996, 44: 52–58.
- [46] PILOTEK S, H K. Wettability of microstructured hydrophobic sol-gel coatings[J]. J of Sol-gel Science and Technology, 2003, 26(1–3): 789–792.
- [47] YUCE M Y, DEMIREL A L, MENZEL F. Tuning the surface hydrophobicity of polymer/nanoparticle composite films in the wenzel regime by composition[J]. Langmuir, 2005, 21(11): 5073–5078.
- [48] WOODWARD I, SCHOFIELD W C E, ROUCOULES V, et al. Super-hydrophobic surfaces produced by plasma fluorination of polybutadiene films[J]. Langmuir, 2003, 19(8): 3432–3438.
- [49] ONDAT, SHIBUCHI S, SATOH N, et al. Super-water-repellent fractal surfaces[J]. Langmuir, 1996, 12(9): 2125–2127.
- [50] SHIBUCHI S, ONDAT, SATOH N, et al. Super-water-repellent surfaces resulting fractal structure[J]. J Phys Chem, 1996, 100(50): 19512–19517.
- [51] YAMASHITA H, HARADA M, MISAKA J, et al. Application of ion beams for preparation of TiO_2 thin film photocatalysts operatable under visible light irradiation: Ion-assisted deposition and metal ion-implantation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 2003, 206: 889–892.
- [52] XIE Q D, XU J, FENG L, et al. Facile creation of a super-amphiphobic coating surface with bionic microstructure[J]. Adv Mater, 2004, 16(4): 302–305.
- [53] XIE Q D, FAN G Q, ZHAO N, et al. Facile creation of a bionic super-hydrophobic block copolymer surface[J]. Adv Mater, 2004, 16(20): 1830–1833.
- [54] HSIEH C T, CHEN J M, KUO R R, et al. Influence of surface roughness on water- and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2005, 240(1–4): 318–326.
- [55] JISR R M, RMAILE H H, SCHLENOFF J B. Hydrophobic and ultrahydrophobic multilayer thin films from perfluorinated polyelectrolytes[J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44(5): 782–785.
- [56] YAN H, KUROGI K, MAYAMA H, et al. Environmentally stable super water-repellent poly(alkylpyrrole) films[J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44(22): 3453–3456.
- [57] SHIRTCLIFFE N J, MCHALE G, NEWTON M I, et al. Wetting and wetting transitions on copper-based super-hydrophobic surface[J]. Langmuir, 2005, 21: 937–943.
- [58] GUO Z G, ZHOU F, LIU W M, et al. Stable biomimetic superhydrophobic engineering materials journal of the american chemical society[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(45): 15670–15671.
- [59] FENG L, SONG Y L, ZHAI J, et al. Creation of a superhydrophobic surface from an amphiphilic polymer[J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 42(7): 800–802.
- [60] SUN T L, WANG G J, LIU H, et al. Control over the wettability of an aligned carbon nanotube film[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125: 14996–14997.
- [61] SUN T L, WANG G J, FENG L, et al. Reversible switching between superhydrophilicity and superhydrophobicity[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 357.
- [62] FENG X J, FENG L, JIN M H, et al. Reversible superhydrophobicity to superhydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126: 62–63.
- [63] YU X, WANG Z Q, JIANG Y G, et al. Reversible pH-responsive surfaces: from superhydrophobicity to superhydrophilicity[J]. Adv Mater, 2005, 17: 1289–1293.

收稿日期: 2007-02-06; 修订日期: 2007-08-03

作者简介: 李小兵(1979—), 男, 讲师, 博士研究生, 研究方向为表面工程与摩擦学, 联系地址: 南昌市红谷滩学府大道 999 号南昌大学机电工程学院(330031)。E-mail: lixiaobing@ncu.edu.cn