

Research and Application Progress of Bionic Superhydrophobic Surface with the Physical Characteristics*

Yan Jiang¹, Lishuang Kan¹, Fanming Meng^{1,2#}

¹School of Physics and Materials Science, Anhui University, Hefei

²Anhui Key Laboratory of Information Materials and Devices, Anhui University, Hefei

Email: #mrmeng@ahu.edu.cn

Received: May 16th, 2013; revised: May 20th, 2013; accepted: Jun. 20th, 2013

Copyright © 2013 Yan Jiang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: The microstructure and roughness of super hydrophobic surface can significantly improve the super hydrophobic properties of materials. The bionic super hydrophobic surface has different application statuses and effects for metals, glass, textile fiber, exterior and carriers of different application scopes. This paper has summarized the research results about bionic super-hydrophobic surface, analyzing and discussing the theory and preparation method of bionic super-hydrophobic surface and its corresponding application status and effect.

Keywords: Bionic; Super Hydrophobic Surface; Physical Structure; Preparation; Application

物理结构仿生超疏水表面研究与应用进展*

蒋 炎¹, 阚立爽¹, 孟凡明^{1,2#}

¹安徽大学物理与材料科学学院, 合肥

²安徽省信息材料与器件重点实验室, 合肥

Email: #mrmeng@ahu.edu.cn

收稿日期: 2013年5月16日; 修回日期: 2013年5月20日; 录用日期: 2013年6月20日

摘 要: 超疏水表面的微观结构与粗糙度的物理特性能显著提高材料的超疏水性能。对于金属、玻璃、纺织纤维、建筑外墙、载体等不同应用范围, 仿生超疏水表面有不同的应用现状与效果。本文总结了仿生超疏水表面的研究成果, 分析和讨论了仿生超疏水表面的理论原理和制备方法以及其对应的应用现状与效果。

关键词: 仿生; 超疏水表面; 物理结构; 制备; 应用

1. 引言

超疏水表面是指与水的接触角大于 150° , 而滚动角小于 10° 的表面^[1]。超疏水表面的性能包括防污、自清洁、疏水^[1]、防雨雪、防污染、抗氧化以及防止电流传导等^[2-5], 鉴于这些良好的特性, 超疏水表面实际应用于工农业生产、日常生活所需, 如汽车和飞机的挡风玻璃、高层建筑玻璃、眼镜、航空器涂层、纺织

纤维、建筑墙体^[6]等材料表面。

通过对自然界中物理结构化的超疏水表面的生物, 例如荷叶、水稻叶、山芋叶、芸苔、蝉翼以及水黾腿等的观察和研究, 已经发现超疏水表面的理论依据主要在其表面微-纳米尺度的结构上^[7-11]。仿生这种表面结构已经成为超疏水表面制备的主要方向。仿生疏水和超疏水表面一般通过两种方法制备, 一种是在疏水材料表面构建微米尺度结构; 一种是在粗糙表面修饰低表面能的物质。但两种方法不完全独立,

*基金项目: 安徽大学大学生创新训练计划项目; 安徽大学教学研究项目(JYXM201327)。

#通讯作者。

目前超疏水表面的仿生研制主要通过疏水材料表面构建粗糙微-纳米尺度结构以有效捕捉空气并保持低的表面能,即物理结构仿生超疏水表面。

2. 不同应用范围的仿生超疏水表面研究进展

表 1 简要列出了颇具代表性的研究项目。这里给出仿生代表: 荷叶、水稻、山芋的叶子表面的超疏水参数^[22]作为参照: 荷叶表面: 乳头状凸起部分高度 5~10 μm , 凸起间隙 10~15 μm , 乳头状表面覆盖的蜡质结晶直径 1 nm。与水滴的接触角大于 150°, 滑动角小于 5°; 水稻叶子表面: 均匀的微米结构大小 8~10 μm , 小表层分布针状结构纳米微粒直径 20~50 nm。与水滴的接触角为 $157.0^\circ \pm 2.5^\circ$, 滑动角 3°~5°; 芋头叶子表面: 矩阵状分布的微凸体直径 5~8 μm , 次表层分布针状结构纳米微粒直径 20~50 nm, 与水滴的接触角为 $154.0^\circ \pm 2.5^\circ$, 滑动角 3°~5°。由此可见实验在不断接近仿生对象优良的性状, 并且在各个方面都有不同程度的进展。

2.1. 金属表面

Feng L^[18]将聚四氟乙烯乳液喷涂在孔径为 115 μm 的不锈钢网上, 其膜由于表面粗化使得疏水性能增强, 与水的接触角高达 156°。这一类通过喷涂的方式获得微-纳米尺度超疏水表面的案例很多, 也有很多成功应用于汽车、船舶等领域, 但由于喷涂的精准度、涂层的均匀性有限, 以及涂层本身的硬度问题, 给这一类的应用带来局限, 未能广泛应用于实践。

此外, Shigeo 等^[19]利用丙烯酸-聚氨酯树脂和聚四氟乙烯颗粒混合物, 制造了一种表面性质与航空器上常用的聚亚胺酯漆硬度相当的超疏水涂层材料。该表面涂层材料上水滴的接触角大于 150°。这种涂层最大的特点与亮点就是它具有极高的硬度, 当今的众多疏水涂层因为缺少这一点特性, 在应用上很受局限。

区别于以上的涂层获取方式, 谭俊等^[23]通过在有机硅改性丙烯酸树脂中加入具有疏水作用的微纳米级颗粒, 在碳钢表面制备超疏水涂层, 以载体的形式利用微纳米尺度结构的超疏水性获得仿生超疏水表面(参见图 1)。并用扫描电镜和接触角测定仪对涂层表面的微观结构及疏水性能进行表征, 结果发现该涂层结构与荷叶表面的微观结构很相似, 水滴与涂层表面

Table 1. Research progress of bionic superhydrophobic surface with the physical characteristics
表 1. 物理结构仿生超疏水表面研究进展

研究者	发表年份	制备方法摘要	与水的接触角
Onda 等 ^[12]	1996	通过熔融烷基二乙烯酮在玻璃片上固化自发形成分型结构获得超疏水表面	174°
Miller 等 ^[13]	1996	真空沉积法得 PTFE 薄膜	150°
Miller 等 ^[14]	1997	离子电镀法通过改变电压控制基底表面粗糙度	153°~160°
Youngblood 等 ^[15]	1999	氩等离子体增强化学气相沉积得到半晶态聚丙烯表面微米-亚微米超疏水结构	172°
Erbil 等 ^[16]	2003	真空加热原料, 溶剂, 非溶剂, 结晶过程形成球粒, 原纤维, 得到超疏水薄膜	150°
Minami 小组 ^[17]	2003	sol-gel 法制 Al_2O_3 膜沸水浸泡后用氟硅烷修饰	165°
Feng L ^[18]	2004	将聚四氟乙烯乳液喷涂在微米孔径的不锈钢网上	156°
Shigeo Kimura 等 ^[19]	2007	丙烯酸-聚氨酯树脂和聚四氟乙烯颗粒混合物得到超疏水涂层材料	大于 150°
赵高扬等 ^[20]	2007	采用 sol-gel 法, 以三甲基硅烷、氢氟酸和水为先驱体提拉法制得含 $-\text{CF}_3$ 基团超疏水薄膜	156°
于明华等 ^[21]	2008	液氨做催化剂, 棉织物表面制备	145°



Figure 1. Water droplets' condition in coating surface^[23]
图 1. 水滴在涂层表面状态^[23]

的接触角达到了 150°, 涂层具有超疏水性能。

金属表面应用超疏水性能的实际案例不多, 由于应用要求较苛刻, 因此实际应用不够广泛, 但是实际所应用的领域, 包括航空航天、船舶、汽车等无不体现出超疏水性能的优越性与独特性, 尤其在航空器领域的应用, 所取得的功效显而易见。因此可以看出目前金属表面的超疏水应用不够深入, 不够广泛, 超疏

水的优越独特性能因而无法得到良好的展现。

2.2. 玻璃表面

赵高扬等^[20]采用 sol-gel, 以三甲基氯硅烷、氢氟硅酸和水为先驱体, 在玻璃基片上用提拉法制备出一种含有 $-CF_3$ 强疏水性基团的氟硅烷薄膜。同样, 通过红外光谱和扫描电镜对薄膜结构和表面形貌进行表征和观察, 表明该薄膜具有高度交联的不规则球状表面结构。水滴的表面接触角为 150° , 表明其具有超疏水性。

赵高扬等所做的 SEM 图片表明, 薄膜的表面凸起部存在细小的、交联的不规则球状结构, 而凹起部存在较多分散的尖细颗粒, 这种物理结构, 具有植物叶子表面微-纳米尺度结构的特点。

综合上述分析可见, 玻璃表面构造超疏水表面应用的领域可谓最为广泛。在生活中, 一般超疏水附加自清洁作用结合应用在玻璃表面, 这种自清洁玻璃广泛应用在镜片、汽车、船舶、建筑等行业。但目前市场中超疏水材料及涂层的制备成本高、价格昂贵, 尤其是国外引进的相对成熟的超疏水产品, 例如德国 HENKEL 品牌玻璃清洁剂, 不仅应用了物理结构仿生超疏水表面的技术, 而且技术成熟, 取得的市场大, 反响高。这也表明我国的超疏水表面制备技术的实际操作性不够强, 实践不足。

2.3. 纺织纤维

由于润湿性现象, 超疏水性融入高功能纺织品引起了各方面的高度关注。Erbil 等^[16]真空加热原料、溶剂、非溶剂, 结晶过程形成球粒、原纤维, 最后得到超疏水薄膜。同样是形成微-纳米尺度结构的超疏水薄膜, Erbil 的这种制备方法更是纺织纤维与超疏水表面的成功结合。

在日常生活中, 具有超疏水、自清洁功能的织物具有广泛的应用前景。尽管目前生活中我们用的织物部分具有一定的疏水性能, 比如衣服, 雨伞, 但疏水效果不够明显, 与之相关联的自清洁效果也无法充分体现。倘若超疏水性能融入进我们日常所用的织物中, 必定带来独特且优越的效果。

2.4. 建筑外墙

建筑外墙构建超疏水表面的目的是使其具有疏

水、自清洁的功能, 对于高层建筑物这一点尤其重要。建筑外墙免人工、省时、省力的全面清理是超疏水表面应用在建筑外墙的最好效果。实际中, 由于受到超疏水表面制备技术不够成熟的限制, 此应用仍很有限。

2.5. 载体制膜

目前国内外有很多制备疏水膜的方法, 并应用在膜技术和工业中, 但超疏水膜在这些领域的应用情况并未有文章报道。疏水膜应用在去除污染物(包括内毒素、病毒等)、膜蒸馏技术、乳化过程、脱水过程^[24]等方面, 涉及到基因传输、微流体等实际应用领域。相应地, 假如用超疏水膜代替疏水膜, 其疏水作用将会更明显, 同时这项包涵分子生物学、生物化学、材料科学等^[25]多领域、多学科在内的研究也将是以后的一个发展方向。

3. 结论

鉴于超疏水表面在工业生产及生物医用领域, 如天线及玻璃表面的防雪、交通指示灯的自清洁、船体表面减小摩擦、纺织品防污、金属精炼及细胞运动性等, 具有广阔的应用前景, 而对物理结构仿生超疏水表面的实验室研究与制备已进展到一定程度, 未来也许可以针对超疏水表面不同的应用领域, 构建比当下众多的超疏水表面制备方法更搭配的某一领域超疏水表面制备方法, 并通过样品试验对应用效果进行定量或定性的表征, 记录, 推进超疏水表面制备技术在实际中的应用, 真正使技术得到应用。

综上, 虽然物理结构化仿生超疏水表面的研究与制备取得了客观的发展与进步, 但是其实际应用才刚刚起步, 成品数量不多, 尤其相对于其他发达国家, 技术应用不够成熟的问题尤其明显。然而, 物理结构化仿生超疏水表面的初步应用已显示出该技术强盛的生命力, 因此物理结构仿生超疏水表面的应用必将越来越广阔。

参考文献 (References)

- [1] M. Miwa, K. A. Na and A. Fujishima. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2000, 16(13): 5754-5760.
- [2] 洪枫, 单谷, 孙伟东, 刘超纲, 余世袁. 采用蒸汽爆破技术制备木低聚糖的尝试[J]. *林产化工通讯*, 1999, 33(6): 3-4.

- [3] 廖双泉, 马凤国, 廖建和, 谭惠民. 蒸汽爆破处理对剑麻纤维组分分离的影响[J]. 热带作物学报, 2003, 24(3): 27-29.
- [4] Y. Li, Y. W. Mai and L. Ye. Sisal fiber and its composites: A review of recent developments. *Composites Science and Technology*, 2000, 60(11): 2037-2055.
- [5] 曹丰, 管自生, 李东旭. 类荷叶表面疏水结构的材料表面制备[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(4): 602-615.
- [6] R. Blossey, A. Bosio. Contact line deposits on CDNA microarrays: A "twin-spot effect". *Langmuir*, 2002, 18(7): 2952-2954.
- [7] R. Blossey. Self-cleaning surfaces virtual realities. *Nature Materials*, 2003, 2(5): 301-306.
- [8] T. Sun, L. Feng and X. Gao. Bioinspired surfaces with special wettability. *Accounts of Chemical Research*, 2005, 38(8): 644-652.
- [9] W. Barthlott, C. Neinhuis. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.
- [10] L. Feng, S. Li and Y. Li. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Advanced Materials*, 2002, 14(18): 57-60.
- [11] 张美玲. 天然纳米结构——荷叶[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2005, 27(5): 462-464.
- [12] T. Onda, S. Shibuichi and N. Saton. Super-water-repellent fractal surfaces. *Langmuir*, 1996, 12(9): 2125-2127.
- [13] J. D. Miller, S. Veeramasuneni, J. Drelich, M. R. Yalamanchili and G. Yamauchi. Effect of roughness as determined by atomic force microscopy on the wetting properties of PTFE thin films. *Polymer Engineering & Science*, 1996, 36(14): 1849-1855.
- [14] S. Veeramasuneni, J. Drelich, J. D. Miller and G. Yamauchi. Hydrophobicity of ion-plated PTFE coatings. *Progress in Organic Coatings*, 1997, 31(3): 265-270.
- [15] J. P. Youngblood, T. J. McCarthy. Ultrahydrophobic polymer surfaces prepared by simultaneous ablation of polypropylene and sputtering of poly (tetrafluoroethylene) using radio frequency plasma. *Macro Molecules*, 1999, 32(20): 6800-6806.
- [16] H. Y. Erbil, A. L. Demirel, Y. Avci and O. Mert. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface. *Science*, 2003, 299(5611): 1377-1380.
- [17] K. Tadanaga, K. Kitamuro and T. Minami. Formation of superhydrophobic alumina coating films with high transparency on polymer substrates by the sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, 26(1-3): 705-708.
- [18] L. Feng, Z. Y. Zhang, Z. H. Mai, Y. M. Ma, B. Q. Liu, L. Jiang and D. B. Zhu. A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(15): 2012-2014.
- [19] S. Kimura, Y. Yamagishi and A. Sakabe. New surface coating for prevention of icing on airfoils. *SAE, Aircraft & Engine Icing International Conference*, Seville, 24 September 2007: 3315-3322.
- [20] 赵高扬, 郅晓, 常慧丽. 玻璃表面超疏水性薄膜制备[J]. 功能材料, 2007, 38(6): 1034-1036.
- [21] 徐璧, 蔡再生. 纺织品超拒水整理机制和新技术[J]. 染整技术, 2008, 30(11): 3.
- [22] 马文宝, 张立志. 仿生膜的研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(11): 1538-1553.
- [23] 谭俊, 万家瑰, 张志伟, 庞维涛. 超疏水涂层的制备及其性能[J]. 腐蚀研究, 2011, 25(4): 33-35.
- [24] 王晓伟, 吴鑫, 戴克. 国内外疏水膜的研究与应用进展[J]. 山西建筑, 2010, 36(1): 210-212.
- [25] 马文宝, 张立志. 仿生膜的研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(11): 1538-1553.