

基于表面化学改性制备疏水玻璃的研究进展

周宾斌^{1*}, 周园森², 张 帝^{1#}

¹燕京理工学院信息科学与技术学院, 河北 廊坊

²上海龙逢机械科技有限公司, 上海

收稿日期: 2025年3月10日; 录用日期: 2025年4月3日; 发布日期: 2025年4月11日

摘 要

玻璃因其具有独特的透明性, 在工业、军事、国防科研等领域发挥着重要的作用。同时因其具有丰富的功能, 在居室及建筑设计等方面用途广泛, 但由于其存在清洁性较差、透明度低、机械强度弱和耐磨性差及制作成本高等问题, 因此, 开发简便、高效的方法获得超疏水玻璃成为近年研究热点之一。本文综述了近年来基于表面改性获得疏水玻璃的研究进展, 并按照疏水表面制备方法进行分类, 主要包括溶胶-凝胶法、气相沉积法、自组装法及有机-无机材料法, 并对该领域的发展前景和局限性进行了总结。

关键词

疏水玻璃, 超疏表面, 玻璃表面改性, 静态接触角

Research Progress in the Preparation of Hydrophobic Glass Based on Surface Chemical Modification

Binbin Zhou^{1*}, Yuansen Zhou², Di Zhang^{1#}

¹College of Information Science and Technology, Yanching Institute of Technology, Hebei Langfang

²Shanghai Longfeng Machinery Technology Co., Ltd., Shanghai

Received: Mar. 10th, 2025; accepted: Apr. 3rd, 2025; published: Apr. 11th, 2025

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 周宾斌, 周园森, 张帝. 基于表面化学改性制备疏水玻璃的研究进展[J]. 材料化学前沿, 2025, 13(2): 149-160. DOI: 10.12677/amc.2025.132017

Abstract

Glass plays an important role in industries, military, national defense research, and other fields due to its unique transparency. At the same time, due to its rich functions, it is widely used in residential and architectural design. However, due to its poor cleanliness, low transparency, weak mechanical strength, poor wear resistance, and high production costs, developing simple and efficient methods to obtain superhydrophobic glass has become one of the research hotspots in recent years. In this paper, the research progress of hydrophobic glass based on surface modification in recent years is reviewed, and it is classified according to the preparation methods of hydrophobic surface, including sol gel method, vapor deposition method, self-assembly method and organic-inorganic material method. The development prospects and limitations of this field are summarized.

Keywords

Hydrophobic Glass, Ultra Sparse Surface, Surface Modification of Glass, Static Contact Angle

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 疏水玻璃的制备技术、表面功能化研究进展及未来展望

玻璃主要由硅酸盐、硼酸盐等矿物质在高温下熔化、均质、冷却后形成,具有较高的透明性、硬度和化学稳定性,使得其在建筑、汽车、家电等领域具有广泛的应用。随着对玻璃应用领域的深入研究,科研工作者对玻璃进行特殊处理得到具有功能化的玻璃[1],如:超硬玻璃[2]、双疏玻璃[3]、空心玻璃微珠[4]和磁光玻璃[5]等。疏水玻璃是一种具有特殊性质的材料玻璃,由于其表面具有高的静态接触角($\geq 90^\circ$)和低的滚动角($\leq 10^\circ$) [6] [7],使得水滴无法在其表面停留,具有自清洁性和疏水性[8]。随着对玻璃表面处理技术和改性的不断深入研究,逐渐将对玻璃的关注点从本体转移到其表面[9] [10],并在应用过程中对其缺陷进行弥补,从而实现对玻璃表面的功能化作用[11] [12]。近年来,在玻璃表面研究中逐步发现了以下问题[13]-[17]: 1、膜层材料与玻璃表面的组成成分差异较大,界面结合力低,在玻璃表面有机或无机镀膜后,容易出现膜层脱落、不耐磨性等问题; 2、对玻璃表面进行有机无机处理后,可以使玻璃表面具有疏水自洁的能力,由于其功能化表面处于微纳米状态,容易使微纳米表面受到外力撞击或强光照射而失去功能化; 3、疏水表面制备方法有限,难以进行更精密处理,易造成玻璃表面功能化成本增高和操作困难。玻璃表面功能化研究不仅关注薄膜生长与界面结构,而更多关注于玻璃结晶性质和玻璃短程有序的改变对玻璃表面性能的影响,使用新的技术与开展新的方法而得到更多具有疏水自洁能力的疏水玻璃。本文将对疏水玻璃的研究进展进行了综述,对当前存在的问题提出了建议以及对未来疏水玻璃研究的发展方向进行了展望。

疏水理论主要有 Young's 模型[18]、Wenzel 模型[19]、Cassie-Baxter 模型[20]和 Marmur 理论[21]模型。固体的浸润性是固体表面研究的重要物理性质,其浸润性由固体表面的几何结构和化学组成所决定[22] [23]。根据仿生学原理,固体表面构建疏水涂层主要有在固体材料表面构建微纳米多级结构或在固体材料表面上修饰具有低表面能的化学物质[24] [25]。

2. 疏水理论模型

2.1. Young's 疏水理论

浸润性是固体表面研究的重要物理性质, 1805 年 Thomas Young [26] 在对固体表面光滑且表面化学成分均一的刚性固体表面上的液滴研究时发现固体材料静态接触角和表面能之间存在的关系, 如图 1, 即 Young's 方程:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (1)$$

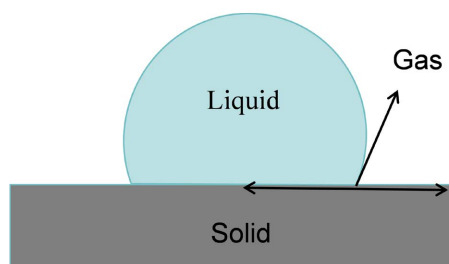


Figure 1. Young's model

图 1. Young's 模型

Young's 方程是固体表面润湿的理想形式, 从中可以看出, 液体在固体表面静态接触角越小其浸润性能越好。当静态接触角 $\theta = 0^\circ$ 时, 液体可以完全平铺在固体表面上, 达到完全润湿状态, 当 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 时, 液体可以部分润湿固体表面, 固体表面表现为亲水性, 当 $\theta > 90^\circ$ 时, 液体不能润湿固体表面, 固体表面表现为疏水性, 而当 $\theta < 5^\circ$ 时, 固体表面表现为超亲水性, $\theta > 150^\circ$ 时, 固体表面表现为超疏水性。

2.2. Wenzel 疏水理论

通过对 Young's 方程及实际固体表面研究发现, 固体表面不是光滑且化学组成均一的, 具有微纳米结构的固体表面的实际面积要大于光滑且化学组成均一的理论面积。这就使得具有微纳米结构的固体表面与液体的实际接触面积有所增加, 通过提高固体表面固-液接触面和气-固接触面的表面张力, 从而使固体表面润湿性能进一步增加, 见图 2。通过对 Young's 方程和热力学方程在表面润湿性的理解及对 Young's 进一步改进得到了 Wenzel 方程[27]:

$$\cos \theta_w = \frac{\gamma(\gamma_{sy} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} = r \cos \theta \quad (2)$$

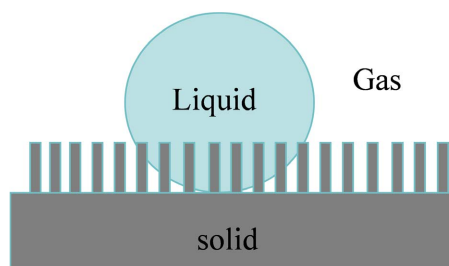


Figure 2. Wenzel model

图 2. Wenzel 模型

在此方程中, θ_w 为液体滴落在粗糙固体表面时与粗糙固体接触时的静态接触角, θ 为液滴与粗糙固体表面接触时的实际接触角, r 为粗糙固体的粗糙因子, $r > 1$; 这就使得表面粗糙固体的接触角的余弦函数的绝对值大于表面光滑且化学物质组成均匀的固体接触角的余弦函数值, 若 $\theta < 90^\circ$ 时, 固体表面会随着其粗糙度的增加而降低, 使表面更易亲水; 若 $\theta > 90^\circ$ 时, 固体表面会随着其粗糙度的增加而增加, 使固体表面更易疏水。提高粗糙固体表面的粗糙度会使固体亲水表面更加亲水, 疏水表面更加疏水。

2.3. Cassie-Baxter 疏水理论

Cassie 和 Baxter 通过对 Wenzel 方程和具有多孔疏水表面的疏水材料进行研究发现[28], Wenzel 模型理论对于多孔疏水表面的疏水材料则不具有适用性, 而在粗糙微纳米结构表面中具有凹槽表面能被液体完全浸润的粗糙表面完全适用, 使得 Wenzel 模型具有局限性。Cassie 和 Baxter 认为, 正是这种具有多孔微纳米结构的固体表面, 使得表面上具有凸起的地方能与液体直接接触, 凹陷的地方能充当一个气体气穴与液体接触, 如图 3。从热力学角度得到了 Cassie-Baxter 方程:

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (3)$$

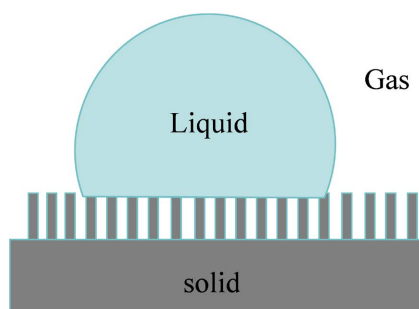


Figure 3. Cassie-Baxter model

图 3. Cassie-Baxter 模型

当处于 Cassie-Baxter 状态时, 液体在固体表面上的接触角很小, 滑动角很大, 使得液体很快从固体表面滑落。从二者机理上说, Wenzel 模型是通过增加液滴在固-液两相接触面面积来实现增大表观接触角的, 对于 Cassie-Baxter 模型则是通过减少固-液两相接触面积来增强表观接触角。当液滴滴落在具有低表面能物质的表面时, 会得到 Cassie-Baxter 状态, 否则会得到 Wenzel 状态。

2.4. Marmur 疏水理论

由于真实的固体具有一定的粗糙度及化学异质性, 为了准确理解液滴在固体表面的湿润程度, 研究者常以 Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型解释固体表面的润湿性, 为了对真实固体表面粗糙度进行润湿性解释, Marmur [29] 将热力学和 Cassie-Baxter 模型进行整理得到了液滴在粗糙固体表面润湿性平衡条件, 并提出固体表面粗糙结构于 Wenzel 模型、Cassie-Baxter 模型中存在的过渡态, 具体模型见图 4。

$$\cos \theta_{CB} = rf \cos \theta + f - 1 \quad (4)$$

Marmur 认为当 f 趋近于 1 时, 得到 Wenzel 模型, 当 f 趋近于 0 时, 得到 Cassie-Baxter 模型, 从上式我们可以看出 Marmur 模型是介于 Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型的中间态。

3. 光学理论模型

当光照射到物体表面时, 由于物体表面粗糙的结构和化学组成, 使得光线在物体表面会发生散射,

从而降低物体表面的透明性,当粗糙粒子的直径小于入射光的波长时,此时在物体表面主要发生瑞利散射[30]。

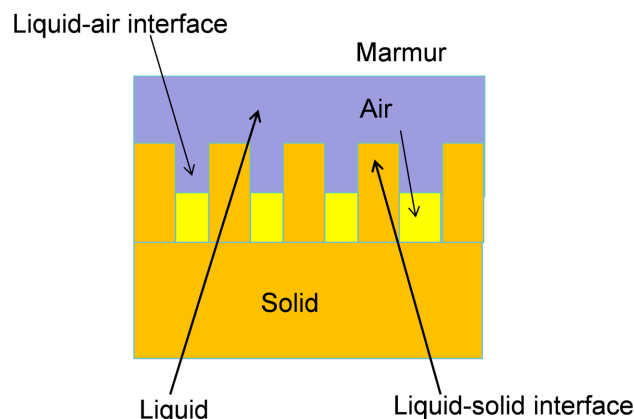


Figure 4. Marmur model
图 4. Marmur 模型

$$I = \frac{I + \cos^2 \theta}{2s^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n^2 - I}{n^2 + 2} \right) \left(\frac{d}{2} \right)^6 \times I_i \quad (5)$$

由上式可以得出,粗糙粒子的直径 d 应该远远小于入射光强度。当直径 $d < 100 \text{ nm}$ 时, I 在可见光 ($400 \text{ nm} < I_i < 800 \text{ nm}$) 区域内会变得很小,粒子折射率 n 也会对 I 的值产生影响。由洛伦兹公式可知,具有表面粗糙多孔结构的材料会使洛伦兹值发生改变。设有效折射率为 n_1 , 可得到如下方程:

$$n_1 = \sqrt{\frac{3}{1 - (1 - \phi)A}} - 2 \quad (6)$$

其中 $A = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$, ϕ 为孔隙率。随着孔隙率 ϕ 的增大, n_1 会不断减小。由上式可知,当 n_1 减小, I 的值也会降低。具有表面微纳米结构且表面多孔的材料有利于提高疏水材料的透明度。通过疏水理论模型和具有表面粗糙结构材料表面光学理论研究可以得出,要提高材料表面的透明性可以从两方面考虑[31]: 一、降低具有疏水效果材料表面的表面能; 二、在具有疏水效果材料的表面创造多孔结构或微纳米结构。

4. 疏水玻璃表面制备方法

4.1. 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法是将所需的化合物进行水解得到活性单体,之后再进行缩合反应得到凝胶,将凝胶涂覆在材料表面或者将凝胶与材料进行混合[31]。该方法具有操作简易、表面颗粒均匀、反应物种类丰富等优点。2023 年 Feng 课题组[32]通过溶胶 - 凝胶法制备氟化 SiO_2 ,并在室温下固化得到一种接触角为 158.9° ,滑动角为 3.2° 且具有优异稳定性的超疏水涂层,实验发现该超疏水涂层具有突出的自清洁能力,二氧化硅-EP 超疏水涂层在光滑的玻璃和粗糙的水泥砂浆表面均具有出色的耐磨性。在玻璃上通过使用 100 g 载荷和 200 g 载荷磨损后仍能保持超疏水性。此外,在 300°C 的高温和极端酸碱腐蚀性环境下也能保持优异的超疏水性能。2023 年 Yuan 课题组[33]通过使用碱/酸双催化体系溶胶 - 凝胶法制备高透明耐磨 SiO_2 涂层。图 5 显示了该实验以原硅酸四乙酯(TEOS)为前驱体,碱催化溶胶制备空心二氧化硅球,通

过酸催化形成长链结构, 通过浸涂法在碱铝硅酸盐玻璃上涂覆空心二氧化硅球, 得到了具有不同厚度和孔隙率的减反射(AR)纳米结构二氧化硅涂层。实验发现在 300~900 nm 波长范围内垂直入射减反射(AR)纳米结构二氧化硅涂层平均透过率在 94%~96.9%之间, 与基材的 91.8%相比有很大提高。二氧化硅的空心球状长链结构有利于玻璃表面成膜, 可以提高薄膜机械强度。经多次摩擦循环后, 平均透光率仅下降 0.6%。

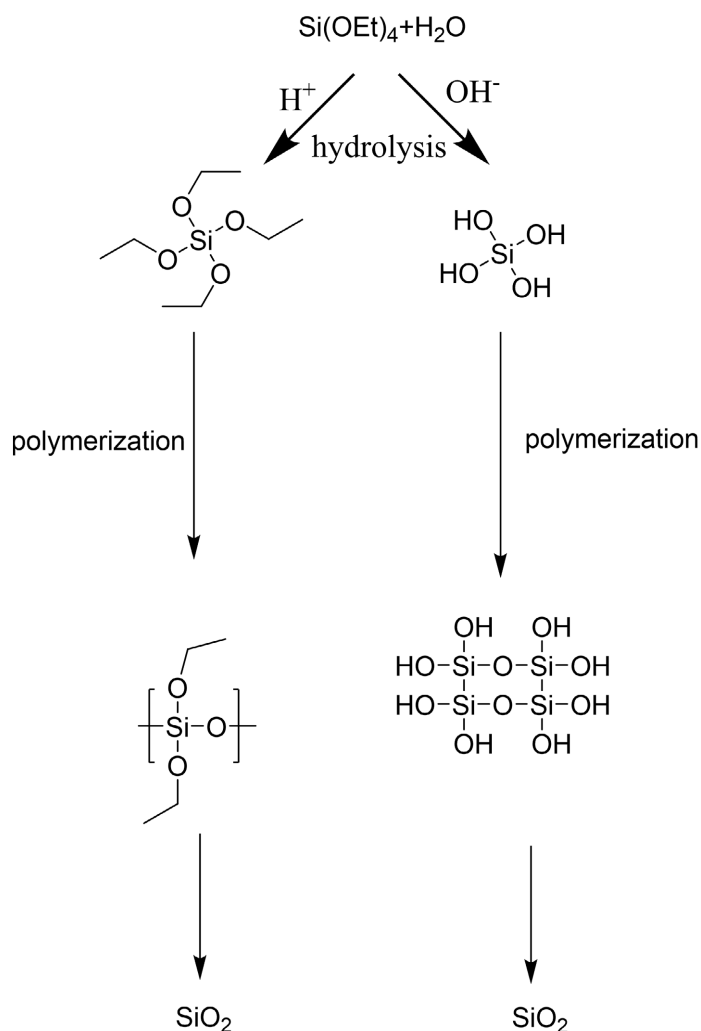


Figure 5. Preparation of highly transparent and wear-resistant SiO_2 coating by sol-gel method using alkali/acid dual catalytic system

图 5. 碱/酸双催化体系溶胶-凝胶法制备高透明耐磨 SiO_2 涂层

2022 年 Chen 课题组[34]通过使用皮秒激光烧蚀网格微结构并通过硅烷化对表面进行改性, 制备出了具有高附着力的超疏水表面。作者通过扫描电子显微镜(SEM)对超疏水表面形态进行表征发现激光参数对超疏水表面的微纳米结构能产生影响。作者通过超疏水表面粘附实验发现超疏水表面粘附与激光参数之间存在联系, 激光诱导的微/纳米结构在很大程度上依赖于激光能量并显著影响粘附, 扫描次数对表面形态和附着力有轻微影响。2021 年 Bai 课题组[35]通过 NH_4F -辅助的原位生长和改性工艺制备了半透明和超疏水的玻璃表面。作者通过在玻璃表面构建垂直和互连的层状双氢氧化物(LDH)纳米片以提高表面粗糙度, 使用硬脂酸(SA)改性以降低玻璃的表面能。制备出玻璃接触角(WCA)和滑动角(WSA)分别为 167°

和 2° ，表现出优异的疏水性和自清洁能力。用紫外-可见分光光度计测量制备的玻璃的透明度，可见光区的透射率为 $68\%\sim 77.8\%$ 。经过功能化的玻璃表面在耐酸、耐碱及耐磨损条件下均能保持良好的透光及疏水性。2021 年 Jiang 课题组[36]报道了氟硅烷修饰的 SiO_2 基涂层玻璃基板，得到接触角为 154° 的透明超疏水表面。涂层样品的透光率比裸基板低 $<1\%$ 。该涂层还显示出通过水滴冲击试验评估的高耐久性。水滴冲击试验后，涂层接触角减小了 2° 。此外，作者还对透明超疏水涂层进行了疏油实验，发现该表面油酸接触角为 130° ，显示出疏油性。2007 年赵课题组[37]报道了以 TMCS ($\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSi}$)、氢硅氟酸(F_6SiH_2)和水(H_2O)为反应原料，通过选用溶胶-凝胶法在玻璃基板上制成了含 $-\text{CF}_3$ 超疏水官能团的氟硅烷超疏水表面，接触角达 156° 。2014 年周课题组[38]以正硅酸乙酯为原料，采用溶胶-凝胶法，在酸性条件下制得“ SiO_2 溶胶/R974/ SiO_2 溶胶”三明治式涂层于玻璃基板表面，并经氟硅烷修饰可得透明耐磨超疏水表面。接触角 $>150^\circ$ 可见光透射比为 85.16% ，雾度小于 2% ，经耐磨性测试后，接触角为 102° ，可见光透射比为 85.6% ，雾度 $<1\%$ 。

4.2. 气相沉积法

气相沉积法主要是将含有薄膜元素的物质将其气化后，沉积到材料固体表面，并在其表面发生化学反应并形成沉积物的方法[39]。Huang 课题组[40]通过相分离和化学气相沉积(CVD)相结合的两步工艺成功地在玻璃基板上实现了透明、耐磨、超疏水的玻璃表面。作者使用环氧树脂-硅溶胶体系在玻璃表面制备出具有蜂窝状孔隙的耐磨无机多孔膜，通过化学气相沉积(CVD)法将纳米 SiO_2 颗粒沉积在多孔膜上，在玻璃表面构建微纳米级结构经过氟烷基硅烷(FAS)改性后，成功获得了超疏水薄膜。所得超疏水玻璃表面水接触角(WCA)和水滑角(WSA)分别为 $154.0^\circ \pm 0.9^\circ$ 和 $3.2^\circ \pm 0.2^\circ$ ，可见光透过率高达 87.7% ，雾度仅为 1.87% ，通过玻璃磨损实验后，仍保持良好的疏水性能，其水接触角仍高于 130° 。超疏水玻璃表面在自洁性能、耐酸、耐盐腐蚀方面展现出优异的性能。2023 年 Carmalt 课题组[41]通过气溶胶辅助的化学气相沉积法制备了无氟超疏水涂层。作者通过使用两种脂肪酸(硬脂酸和棕榈酸)、二氧化硅纳米颗粒和聚二甲基硅氧烷的混合物制备出无氟超疏水膜。水接触角为 $162^\circ \pm 2^\circ$ ，滑动角 $<5^\circ$ 。通过在紫外线照射(365 nm)、热处理、磨损实验及浸泡于有机溶剂中后，仍能保持超疏水性。2017 年 Chang 课题组[42]采用化学气相沉积法在预镀膜玻璃上制备出超疏水表面。作者首先在玻璃表面沉积 SiO_2 ，之后在玻璃基底上修饰新型纤维化二氧化硅网络膜，并经氟硅烷改性后，表面水接触角(WCA)为 166° ，滑动角(SA)为 1° ，通过改性后的超疏水玻璃展示出良好的自清洁性能。透光率超过 88% 。此外，该纤维化二氧化硅涂层对大水滴、酸/碱腐蚀、盐溶液浸泡和热处理均展现出很好的耐受性。2020 年 Wellia 课题组[43]通过化学气相沉积法制备 TiO_2 /十八烷基三氯硅烷(ODTS)透明超疏水玻璃涂层。制备出的涂层的水接触角和滑动角分别约为 146° 和 7° 。2018 年 Zhong 课题组[44]通过开发一种新型添加剂涂层(SRAC)的工艺，实现了玻璃表面超疏水化。作者通过模拟陶瓷顺序增材涂层(SRAC)工艺，在玻璃表面构建了微纳米结构，作者将含有聚糠醇(PFA)和二氧化硅喷涂于玻璃上，对水的静态接触角(SCA)超过 166° ，在户外性能测试中，对水的静态接触角(SCA)可达 154° 。2016 年 Guan 课题组[45]报道了防雨的透明超疏水玻璃和用于油水分离的超疏水玻璃纤维网自改性方法。作者首先以蜡烛烟灰为中间体，在 550°C 下对聚二甲基硅氧烷(PDMS)进行玻璃槽煅烧，形成了粗糙、超亲水和透明的表面。随后，在 330°C 下加热聚二甲基硅氧烷(PDMS)进行新的化学气相沉积(CVD)改性，得到了表面的水接触角(WCA)为 $170^\circ \pm 0.5^\circ$ ，滑动角(SA)为 0° 。

4.3. 自组合法

自组合法是分子、有机大分子、微纳米材料等基本结构单元在分子间弱相互作用力的条件下通过整体复杂的协同作用自发形成有序结构的方法，具有稳定、几何构型规则，根据操作方法的不同，可以分

为层层自组装法、分子自组装和胶体自组装三类,刘善堂教授指出通过将分子自组装技术和扫描探针刻蚀法相结合可以为纳米材料的制备提供一种精确、高效和便捷的方法[46]。2016年Sagiv J课题组[47]认为新型界面化学的有效控制对于实现材料表面功能化和图案化是至关重要的。新型界面化学是由电磁辐射或电子在两种固体材料之间的边界处引发的,其中一种材料充当可移除的薄膜试剂/催化剂。这种方法为从厘米到纳米的尺度上的非破坏性表面功能化和图案化的制备和修饰提供了一条简便的途径。2000年徐课题组[48]以十八烷基三氯硅烷为原料,在玻璃表面自组装形成单分子膜,并对玻璃表面单分子膜的自组装生长及探索了反应初期吸附在玻璃上的情况。2014年陈课题组[49]通过使用十八烷基三氯硅烷对普通硅酸盐玻璃表面进行改性,得到了疏水光面与水的静态接触角为 107° ,疏水磨砂面与水的静态接触角为 113° 的疏水表面。该普通硅酸盐玻璃表面经过改性后仍具有良好的透光性。

4.4. 有机-无机材料法

有机-无机材料法是将具有不同体型的无机纳米粒子填充入高分子聚合物中而形成一种具备优良性能的复合材料[50],2014年Cai课题组[51]通过在玻璃表面构建无氟化剂聚硅氧烷杂化纳米多孔涂层,得到了水与玻璃的静态接触角为 155° ,滑动角低于 1° 的超疏水玻璃,在可见光范围(400~800 nm)内,表面化学改性后玻璃的平均透光率超过85%。该涂层在热稳定性、机械稳定性及超疏水持久性方面均有很好的表现,为高透明超疏水涂层的实际应用铺平了道路。2013年Kim课题组[52]报道了使用聚二甲硅氧烷涂层二氧化硅纳米颗粒制备超疏水薄膜。得到了疏水面与水的静态接触角超过 150° 且制备方便、环境友好的超疏水表面。2016年Kim课题组[53]通过将硅油喷涂到 550°C 的热玻璃上,从而在玻璃表面上形成透明、超疏水涂层。该透明疏水涂层在高温和酸、碱溶液中仍可以保持稳定的超疏水效果。2016年Yu课题组[54]报道了一种易于制造,透明且可修复的超疏水自清洁涂料,静态接触角为 $173^\circ \pm 1^\circ$ 。作者通过氨气催化四乙氧基硅烷化学气相沉积的方法,将聚苯胺纳米纤维网络涂覆在二氧化硅壳体表面,经过煅烧后获得多孔二氧化硅纳米管涂层,并通过在温和条件下释放出堆积在纳米管孔中的全氟辛酸,实现涂层的可修复及自清洁能力。2015年Seimei课题组[55]通过三步制造了具有网格结构的耐磨光学透明超疏水表面。超疏水表面是通过三个步骤制造的。作者首先通过碱处理在聚酯网中产生化学和形态变化。其次,在碱液的处理下会使1H、1H、2H、2H的疏水分子-全氟癸基三氯硅烷通过化学气相沉积法与纤维表面的羟基反应形成共价键。最后通过使用1H、1H、2H、2H改性的 SiO_2 纳米颗粒处理网眼来增强疏水性-全氟辛基三乙氧基硅烷。实验发现其在可见光谱范围内(400~1000 nm),超疏水网格结构表面的透射率约为80%。水接触角和水滑动角分别保持大于 150° 和小于 25° ,并在约10 kPa的压力下进行多次磨损循环后,透射率仍保持大约79%。超疏水网格结构表面对酸、碱液具有良好的耐受力。2013年Moon课题组[56]报道利用 CF_4 等离子体处理/水解、然后通过疏水表面涂层,在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)上形成具有高纵横比的纳米结构的超疏水涂层。研究发现, CF_4 等离子体处理在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)表面产生了柱状结构,也同时形成金属氟化物的覆着层,该覆着层可以通过水解反应去除。在处理过的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)表面上实现了尺寸小于可见光中的光学波长的直立的高纵横比柱。通过水解后可以在玻璃表面构建静态接触角为 160° 、滑动角 $<5^\circ$ 的超疏水涂层。所获得的超疏水表面也保持高达95%的光学透明度。在保持其透明度的同时,发现该超疏水具有清洁性,不易润湿和结露。2006年Poncin-Epaillard课题组[57]报道了利用在干燥介质(等离子体)中合成稳定且透明的聚合物超疏水表面。作者提出两条可能反应的路线:第一是通过一步合成(低密度聚乙烯的 CF_4 等离子体改性(LDPE));第二是通过两步合成得到(O_2 等离子体处理,然后在LDPE上进行 CF_4 等离子体处理),并表征获得表面结构。 O_2 等离子体允许产生可变的粗糙度,而 CF_4 等离子体则强调该粗糙度并产生非极性层。通过两步处理,发现几个等离子体参数,并以稳定的粗糙度制作出稳定的透明超疏水表面,其化学结构接近特氟龙状结构,通

过实验发现该表面即使具有约 20 nm 低粗糙度的条件下也可以获得超疏水性表面。2005 年 Teshima 课题组[58]采用两种干法技术组成的新方法制备超疏水表面。首先经氧等离子处理玻璃表面,得到纳米织构化结构,再经低温化学气相沉积或等离子增强化学气相沉淀,形成超疏水高分子片,得到疏水涂层。在聚对苯二甲酸乙二醇酯衬底表面通过选择性氧等离子蚀刻而成纳米结构。在使用硅烷前体的疏水涂层后,这种表面纳米结构依然存在。表面改性后的基底透明,静态接触角大于 150°。2011 年 Palumbo 课题组[59]通过等离子体处理制备具有优异润湿性的纳米结构的聚碳酸酯表面,并经过沉积得到超疏水玻璃表面。2013 年 Guo 课题组[60]采用简单、低成本的原位沉积方法在聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、载玻片上制备了静态接触角达 167°,滑动角为 4°导电透明超疏水涂层。该涂层最大透过率达 62.6%,在工业应用方面具有优秀的应用前景。2013 年 Sohn [61]课题组通过射频磁控溅射和催化化学气相沉积(Cat-CVD)法在玻璃基板上涂覆 PTFE 薄膜得到了静态接触角为 150°超疏水玻璃表面。实验发现超疏水表面是由于在最佳催化剂温度下形成的微纳米结构以及强 CF₂ 和 CF₃降低了玻璃表面的表面能。

5. 疏水玻璃表面制备总结与展望

本文综述了疏水玻璃表面制备的主要研究现状,玻璃表面疏水处理方法已不局限为传统单一的操作方法,而是采用有机-无机结合的方法在普通玻璃表面制备疏水涂层,但由于玻璃本身性质的原因,使得传统及新型结合方式制备疏水涂层玻璃在应用中面临诸多困境,如透光性差,疏水表面耐久性不佳等。高科技与升级分析测试仪器的采用为玻璃表面功能化的研究提供了方法与手段,研究方向逐步由对疏水玻璃涂层表面的研究向玻璃性能元素成分与功能结构影响的重点方向发展。玻璃表面构建微纳米结构、对玻璃表面进行接枝官能团化、在玻璃表面构建新型涂层已成为当前研究玻璃表面的热点,当前采用昂贵的材料和复杂的操作技术是制约玻璃表面疏水的主要原因,今后应开发新型材料及采用简便操作方法。采用新型材料及技术也是使疏水玻璃从实验室走向工业化的关键。

参考文献

- [1] Yao, W., Liu, C., Kong, X., Zhang, Z., Wang, Y. and Gao, W. (2023) A Systematic Review of Heat Pipe Applications in Buildings. *Journal of Building Engineering*, **76**, Article 107287. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107287>
- [2] Diaz, M.E., Savage, M.D. and Cerro, R.L. (2016) Prediction of Static Contact Angles on the Basis of Molecular Forces and Adsorption Data. *Physical Review E*, **94**, Article 022801. <https://doi.org/10.1103/physreve.94.022801>
- [3] Kilic, K.I. and Dauskardt, R.H. (2019) Design of Ultrastiff Organosilicate Hybrid Glasses. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article 1904890. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904890>
- [4] Zhang, J., Zhu, L., Wang, C., Huang, J. and Guo, Z. (2023) Robust Superamphiphobic Coating Applied to Grease-Proof Mining Transformer Components. *Langmuir*, **39**, 7968-7978. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c00858>
- [5] Zhong, J., Zheng, X., He, G., Xia, J. and Pu, Z. (2020) Ultralow Dielectric Constant and High Temperature Resistance Composites Based on Self-Crosslinking Polysulfone and Hollow Glass Beads. *Journal of Electronic Materials*, **49**, 7581-7588. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08491-2>
- [6] Mollaei, M., Zhu, X., Jenkins, S., Zong, J., Temyanko, E., Norwood, R., et al. (2020) Magneto-Optical Properties of Highly Dy³⁺ Doped Multicomponent Glasses. *Optics Express*, **28**, 11789-11796. <https://doi.org/10.1364/oe.392008>
- [7] Jiang, J., Guo, Q., Wang, B., Zhou, L., Xu, C., Deng, C., et al. (2016) Research on Variation of Static Contact Angle in Incomplete Wetting System and Modeling Method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **504**, 400-406. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.051>
- [8] Duchemin, B., Cazaux, G., Gomina, M. and Bréard, J. (2021) Temperature-Dependence of the Static Contact Angle: A Transition State Theory Approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, **592**, 215-226. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.02.059>
- [9] Hamad, H.L. and Mawlud, S.Q. (2023) Spectroscopic and Surface Wetting Properties of Samarium Doped Lead-Tellurite Glass Embedded with Titanium Nanoparticles: Self-Cleaning Glass. Preprint (Version 1). <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3266717/v1>
- [10] Ivanovski, V., Mayerhöfer, T.G., Kriltz, A. and Popp, J. (2017) IR-ATR Investigation of Surface Anisotropy in Silicate

- Glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **173**, 608-617. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.10.027>
- [11] Wang, Z., Li, H.N., Yu, T.B., Chen, H. and Zhao, J. (2019) On the Predictive Modelling of Machined Surface Topography in Abrasive Air Jet Polishing of Quartz Glass. *International Journal of Mechanical Sciences*, **152**, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2018.12.041>
 - [12] Zheng, W., Van den Hurk, R., Cao, Y., Du, R., Sun, X., Wang, Y., *et al.* (2016) Aryl Diazonium Chemistry for the Surface Functionalization of Glassy Biosensors. *Biosensors*, **6**, Article 8. <https://doi.org/10.3390/bios6010008>
 - [13] Soldera, M., Alamri, S., Sürmann, P.A., Kunze, T. and Lasagni, A.F. (2021) Microfabrication and Surface Functionalization of Soda Lime Glass through Direct Laser Interference Patterning. *Nanomaterials*, **11**, 129-146. <https://doi.org/10.3390/nano11010129>
 - [14] Li, Z., Liu, J., Yuan, Y., Li, E. and Wang, F. (2017) Effects of Surface Fluoride-Functionalizing of Glass Fiber on the Properties of PTFE/Glass Fiber Microwave Composites. *RSC Advances*, **7**, 22810-22817. <https://doi.org/10.1039/c7ra02715j>
 - [15] Chen, Y., Kang, E.T., Neoh, K.G. and Huang, W. (2001) Electroless Metallization of Glass Surfaces Functionalized by Silanization and Graft Polymerization of Aniline. *Langmuir*, **17**, 7425-7432. <https://doi.org/10.1021/la010866y>
 - [16] Liu, J. and Dong, S. (2000) Grafting of Diaminoalkane on Glassy Carbon Surface and Its Functionalization. *Electrochemistry Communications*, **2**, 707-712. [https://doi.org/10.1016/s1388-2481\(00\)00105-3](https://doi.org/10.1016/s1388-2481(00)00105-3)
 - [17] Yilbas, B.S., Ibrahim, A., Ali, H., Khaled, M. and Laoui, T. (2018) Hydrophobic and Optical Characteristics of Graphene and Graphene Oxide Films Transferred onto Functionalized Silica Particles Deposited Glass Surface. *Applied Surface Science*, **442**, 213-223. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.176>
 - [18] Esmaeilzadeh, J., Hesarakhi, S., Hadavi, S.M., Ebrahimzadeh, M.H. and Esfandeh, M. (2017) Poly (D/L) Lactide/Poly-caprolactone/Bioactive Glass Nanocomposites Materials for Anterior Cruciate Ligament Reconstruction Screws: The Effect of Glass Surface Functionalization on Mechanical Properties and Cell Behaviors. *Materials Science and Engineering: C*, **77**, 978-989. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.134>
 - [19] Hagg, D., Eifert, A., Dörr, A., Bodziony, F. and Marschall, H. (2023) Counter-Intuitive Penetration of Droplets into Hydrophobic Gaps in Theory and Experiment. *Scientific Reports*, **13**, Article No. 16518. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-43138-2>
 - [20] Han, T., Shr, J., Wu, C. and Hsieh, C. (2007) A Modified Wenzel Model for Hydrophobic Behavior of Nanostructured Surfaces. *Thin Solid Films*, **515**, 4666-4669. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.008>
 - [21] Hou, B., Wu, C., Li, X., Huang, J. and Chen, M. (2021) Contact Line-Based Model for the Cassie-Wenzel Transition of a Sessile Droplet on the Hydrophobic Micropillar-Structured Surfaces. *Applied Surface Science*, **542**, Article 148611. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148611>
 - [22] Hertaeg, M.J., Tabor, R.F., Berry, J.D. and Garnier, G. (2019) Dynamics of Stain Growth from Sessile Droplets on Paper. *Journal of Colloid and Interface Science*, **541**, 312-321. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.032>
 - [23] Parvate, S., Dixit, P. and Chattopadhyay, S. (2020) Superhydrophobic Surfaces: Insights from Theory and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*, **124**, 1323-1360. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08567>
 - [24] Nandakumar Chandran, K., Naveen, P.T., Abhilash, R. and Kumar Ranjith, S. (2021) Theoretical Modelling of Droplet Extension on Hydrophobic Surfaces. *International Journal of Computational Fluid Dynamics*, **35**, 534-548. <https://doi.org/10.1080/10618562.2021.1998464>
 - [25] Landel, J.R., Peaudecerf, F.J., Temprano-Coletto, F., Gibou, F., Goldstein, R.E. and Luzzatto-Fegiz, P. (2020) A Theory for the Slip and Drag of Superhydrophobic Surfaces with Surfactant. *Journal of Fluid Mechanics*, **883**, A18. <https://doi.org/10.1017/jfm.2019.857>
 - [26] Razavi, S.M.R., Oh, J., Sett, S., Feng, L., Yan, X., Hoque, M.J., *et al.* (2017) Superhydrophobic Surfaces Made from Naturally Derived Hydrophobic Materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 11362-11370. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02424>
 - [27] Young, T. (1805) III. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **95**, 65-87. <https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005>
 - [28] Onda, T. (2022) Theoretical Investigation of Wenzel and Cassie Wetting States on Porous Films and Fiber Meshes. *Langmuir*, **38**, 13744-13752. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01847>
 - [29] Li, H., Feng, X. and Zhang, K. (2021) Study of the Classical Cassie Theory and Wenzel Theory Used in Nanoscale. *Journal of Bionic Engineering*, **18**, 398-408. <https://doi.org/10.1007/s42235-021-0029-8>
 - [30] Kim, D. and Ryu, S. (2020) How and When the Cassie-Baxter Droplet Starts to Slide on Textured Surfaces. *Langmuir*, **36**, 14031-14038. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02614>
 - [31] Marmur, A. (2021) Surface Tension of an Ideal Solid: What Does It Mean? *Current Opinion in Colloid & Interface*

- Science*, **51**, Article 101388. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.09.001>
- [32] Yu, S., Guo, Z. and Liu, W. (2015) Biomimetic Transparent and Superhydrophobic Coatings: From Nature and Beyond Nature. *Chemical Communications*, **51**, 1775-1794. <https://doi.org/10.1039/c4cc06868h>
- [33] Feng, J., Xin, J., Feng, Q., Liu, Z., Wang, D., Ma, D., *et al.* (2023) Facile Fabrication of a Low-Cost, Room-Temperature Curable Superhydrophobic Coating with Excellent Stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **668**, Article 131477. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131477>
- [34] Han, Z., Yuan, J., Tian, P., Liu, B., Tan, J. and Zhang, Q. (2023) Preparation of Highly Transparent and Wear-Resistant SiO₂ Coating by Alkali/Acid Dual Catalyzed Sol-Gel Method. *Journal of Materials Research*, **38**, 3316-3323. <https://doi.org/10.1557/s43578-023-01062-1>
- [35] Jing, X., Xia, Y., Chen, F., Yang, C., Yang, Z. and Jaffery, S.H.I. (2022) Preparation of Superhydrophobic Glass Surface with High Adhesion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **633**, Article 127861. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127861>
- [36] Liu, P., Bai, X., Xing, W., Zhang, Y., Chen, N., Zhang, Y., *et al.* (2021) Translucent and Superhydrophobic Glass for Self-Cleaning and Acid Rain-Restraining. *Materials Chemistry and Physics*, **259**, Article 124049. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124049>
- [37] 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.
- [38] 王薇, 周忠华, 脱永峰, 等. 耐磨透明超疏水薄膜的制备及工艺研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2014, 53(5): 718-725.
- [39] 胡昌义, 李靖华. 化学气相沉积技术与材料制备[J]. 稀有金属, 2001, 25(5): 364-368.
- [40] Zheng, J., Yang, J., Cao, W., Huang, Y., Zhou, Z. and Huang, Y. (2022) Fabrication of Transparent Wear-Resistant Superhydrophobic SiO₂ Film via Phase Separation and Chemical Vapor Deposition Methods. *Ceramics International*, **48**, 32143-32151. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.154>
- [41] Kalmoni, J.J., Heale, F.L., Blackman, C.S., Parkin, I.P. and Carmalt, C.J. (2023) A Single-Step Route to Robust and Fluorine-Free Superhydrophobic Coatings via Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition. *Langmuir*, **39**, 7731-7740. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c00554>
- [42] Zhang, F., Shi, Z., Jiang, Y., Xu, C., Wu, Z., Wang, Y., *et al.* (2017) Fabrication of Transparent Superhydrophobic Glass with Fibered-Silica Network. *Applied Surface Science*, **407**, 526-531. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.207>
- [43] Pratiwi, N., Zulhadjri, Arief, S. and Wellia, D.V. (2020) A Facile Preparation of Transparent Ultrahydrophobic Glass via Tio₂/Octadecyltrichlorosilane (ODTS) Coatings for Self-Cleaning Material. *ChemistrySelect*, **5**, 1450-1454. <https://doi.org/10.1002/slct.201904153>
- [44] Zhao, S., Zhao, J., Wen, M., Yao, M., Wang, F., Huang, F., *et al.* (2018) Sequentially Reinforced Additive Coating for Transparent and Durable Superhydrophobic Glass. *Langmuir*, **34**, 11316-11324. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01960>
- [45] Liu, X., Wang, Y., Chen, Z., Ben, K. and Guan, Z. (2016) A Self-Modification Approach toward Transparent Superhydrophobic Glass for Rainproofing and Superhydrophobic Fiberglass Mesh for Oil-Water Separation. *Applied Surface Science*, **360**, 789-797. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.069>
- [46] 刘善堂. 扫描探针加工和自组装技术相结合的研究进展-表面图形可控的功能纳米结构的制备[J]. 武汉工程大学学报, 2007, 29(4): 1-4.
- [47] Maoz, R., Burshtain, D., Cohen, H., Nelson, P., Berson, J., Yoffe, A., *et al.* (2016) Site-Targeted Interfacial Solid-Phase Chemistry: Surface Functionalization of Organic Monolayers via Chemical Transformations Locally Induced at the Boundary between Two Solids. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 12366-12371. <https://doi.org/10.1002/anie.201604973>
- [48] 徐国华, HigashitaniKo. OTS 自组装单分子膜在玻璃表面形成过程的 AFM 研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(8): 1257-1260.
- [49] 曹耿, 潘美英, 钟锐, 等. 普通硅酸盐玻璃表面的疏水改性及其微纳结构表征[J]. 四川大学学报, 2014, 51(4): 804-808.
- [50] 王华林, 史铁均, 杨善中, 等. 聚合物/层状硅酸盐有机无机纳米复合材料制备与性能研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(6): 36-44.
- [51] Wang, D., Zhang, Z., Li, Y. and Xu, C. (2014) Highly Transparent and Durable Superhydrophobic Hybrid Nanoporous Coatings Fabricated from Polysiloxane. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 10014-10021. <https://doi.org/10.1021/am405884x>
- [52] Park, E.J., Sim, J.K., Jeong, M., Seo, H.O. and Kim, Y.D. (2013) Transparent and Superhydrophobic Films Prepared with Polydimethylsiloxane-Coated Silica Nanoparticles. *RSC Advances*, **3**, 12571-12576.

- <https://doi.org/10.1039/c3ra42402b>
- [53] Seo, K., Kim, M., Seok, S. and Kim, D.H. (2016) Transparent Superhydrophobic Surface by Silicone Oil Combustion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **492**, 110-118. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.12.022>
- [54] Liu, Y., Liu, H., Feng, Y., Liu, Z., Hu, H., Yu, B., *et al.* (2016) A Nanotubular Coating with Both High Transparency and Healable Superhydrophobic Self-Cleaning Properties. *RSC Advances*, **6**, 21362-21366. <https://doi.org/10.1039/c5ra26977f>
- [55] Yokoi, N., Manabe, K., Tenjimbayashi, M. and Shiratori, S. (2015) Optically Transparent Superhydrophobic Surfaces with Enhanced Mechanical Abrasion Resistance Enabled by Mesh Structure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 4809-4816. <https://doi.org/10.1021/am508726k>
- [56] Her, E.K., Ko, T., Shin, B., Roh, H., Dai, W., Seong, W.K., *et al.* (2013) Superhydrophobic Transparent Surface of Nanostructured Poly(Methyl Methacrylate) Enhanced by a Hydrolysis Reaction. *Plasma Processes and Polymers*, **10**, 481-488. <https://doi.org/10.1002/ppap.201200131>
- [57] Fresnais, J., Chapel, J.P. and Poncin-Epaillard, F. (2006) Synthesis of Transparent Superhydrophobic Polyethylene Surfaces. *Surface and Coatings Technology*, **200**, 5296-5305. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.06.022>
- [58] Teshima, K., Sugimura, H., Inoue, Y., Takai, O. and Takano, A. (2005) Transparent Ultra Water-Repellent Poly(Ethylene Terephthalate) Substrates Fabricated by Oxygen Plasma Treatment and Subsequent Hydrophobic Coating. *Applied Surface Science*, **244**, 619-622. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.10.143>
- [59] Palumbo, F., Di Mundo, R., Cappelluti, D. and d'Agostino, R. (2011) Superhydrophobic and Superhydrophilic Polycarbonate by Tailoring Chemistry and Nano-Texture with Plasma Processing. *Plasma Processes and Polymers*, **8**, 118-126. <https://doi.org/10.1002/ppap.201000098>
- [60] Wang, G., Liang, W., Wang, B., Zhang, Y., Li, J., Shi, L., *et al.* (2013) Conductive and Transparent Superhydrophobic Films on Various Substrates by *in Situ* Deposition. *Applied Physics Letters*, **102**, Article 203703. <https://doi.org/10.1063/1.4807472>
- [61] Kim, H., Sohn, S. and Ahn, J.S. (2013) Transparent and Super-Hydrophobic Properties of PTFE Films Coated on Glass Substrate Using RF-Magnetron Sputtering and Cat-CVD Methods. *Surface and Coatings Technology*, **228**, S389-S392. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.085>