

表面微细结构制备超疏水表面

郑黎俊 乌学东* 楼增 吴旦

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240. * 联系人, E-mail: xdwu@sjtu.edu.cn)

摘要 超疏水是指固体表面上水的表观接触角超过 150° 的一种特殊表面现象, 本文从热力学角度评述了导致超疏水状态的两种理论模型: Wenzel 模型和 Cassie 模型, 讨论了表面微细结构对超疏水状态的影响以及 Wenzel 和 Cassie 两种状态之间的内在联系. Wenzel 和 Cassie 是两种可以同时共存的超疏水状态, 在一定条件下可以实现从 Cassie 到 Wenzel 状态的不可逆转变, 而这两者在接触角滞后中表现出截然不同的性质. 概括和总结了通过设计表面微细结构来达到超疏水表面的制备策略, 并对超疏水表面在现代工程领域内的应用前景作了展望.

关键词 微细结构表面 自洁表面 接触角 超疏水性 粗糙度

表面润湿是固体表面的重要特征之一, 也是最为常见的一类界面现象, 它不仅直接影响自然界中动、植物的种种生命活动, 而且在人类的日常生活与工农业生产中也起着重要的作用. 润湿性可以用表面上水的接触角来衡量, 通常将接触角小于 90° 时的固体表面称亲水表面(hydrophilic surface), 大于 90° 称疏水表面(hydrophobic surface). 近年来, 随着微米纳米科学技术的不断发展, 以及越来越多的行业对特殊表面性能材料的迫切需求, 人们对微观结构在生命科学和材料科学中的应用有了更多的认识, 对于固体表面微细结构与润湿性之间的关系也有了更深入的理解^[1,2].

对润湿性可控表面研究的重大进步, 使得制备无污染、自清洁表面的梦想成为了现实^[3]. 自洁表面一般可通过制备超亲水或超疏水表面两种途径制得: Wang 等^[4]利用紫外光诱导产生的接触角接近 0° 的超亲水 TiO_2 表面, 这种表面材料已经成功地被用作防雾及自洁的透明涂层^[5], 其机理为液滴在高能表面上铺展开形成液膜, 然后通过液膜流动, 夹带表面污物运动而起到自洁的功能; 而科学家在对动植物表面

的研究中发现^[6], 自然界中通过形成超疏水表面来达到自洁功能的现象更为普遍, 最典型的如以莲叶为代表的多种植物叶子的表面^[7](莲叶效应 Lotus-effect)、蝴蝶等鳞翅目昆虫的翅膀以及水鸟的羽毛等等, 这是大自然对我们的暗示. 通过观察和研究发现, 此类表面上除了具有疏水的化学组分外, 更重要的是在微观尺度上具有微细的粗糙结构. 如图 1 所示, 电子显微镜下, 荷叶表面具有双层微观结构, 即由微米尺度的细胞和其上的纳米尺度蜡状晶体两部分组成; 蝶类翅膀上的粉末由 $100\text{ }\mu\text{m}$ 左右的扁平囊状物组成, 囊状物由无数对称的几丁质(chitin)组成的角质层构成, 其表面并不光洁, 这就是蝴蝶常具有色彩斑斓的结构色以及较好的疏水性的原因^[8]; 水鸟类羽毛也具有微米或亚微米尺度的致密排列, 同时具有较好的透气性和疏水性.

固体表面的润湿性由其化学组成和微观几何结构共同决定. 众所周知, 润湿性能主要受固体表面化学组成的影响, 固体表面自由能 σ_{SG} 越大, 就越容易被一些液体所润湿, 反之亦然. 所以寻求和制备高表面自由能或低表面自由能的固体表面是制备超亲水

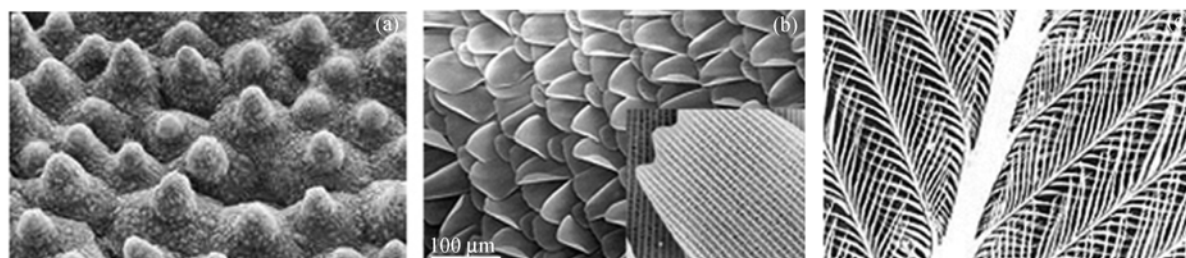


图 1

(a) 荷叶表面的双层结构; (b) 蝴蝶鳞片的排列以及鳞片表面的微观结构; (c) 羽毛的微观结构

和超疏水的前提要求,因此金属或金属氧化物等高能表面常用来制备超亲水表面,而超疏水表面的制备常需在表面覆盖氟碳链或硅烷链来降低表面能。但是在光滑表面上光采用化学方法来调节表面自由能,通常仅能使接触角增加到 120° ^[3],而不能再高。要达到更高接触角,就必须设计材料的表面微细结构。具有微细粗糙结构的表面(相对小于液滴的微米尺度)将能有效地提高疏(亲)水表面的疏(亲)水性能,这一现象早在 19 世纪就已被发现,有不少理论假设的提出以及数学模型的建立来解释和描述它,但是还存在很多复杂的情况以及理论和研究技术的缺陷,所以自发现后多次被研究者们所“遗忘”。随着技术的进步,先进的表面处理技术例如激光、紫外、等离子等刻蚀技术的应用,对研究微纳米尺度几何结构对表面润湿性能的影响有很大帮助。表面的微细粗糙结构化不仅应用于制备超疏水的表面之中,同样,粗糙结构也能提高亲水表面的亲水性能,由于高能表面易制备且由光滑表面制得超亲水现象较为常见,所以粗糙表面对润湿性的影响多集中在研究超疏水表面方面。

Wenzel^[9]较早对超疏水表面进行了研究, Cassie 和Baxter^[10]也在研究织物以及鸟类羽毛的防水性方面对超疏水表面提出理论假设。1996 年Kao公司采用造纸施胶剂烷基正乙基酮二聚体(alkylketene dimmer AKD, 石蜡的一种)制得分形粗糙表面^[11],其表面接触角达到 174° 。这是利用化学方法产生表面形貌效应来制备超疏水表面很著名的实验,使超疏水自洁性能表面的研究进入了一个崭新的阶段。采用物理、化学等方法来产生表面微细结构制备超疏水自洁表面的方法一般包含两个部分:一是在疏水材料基底上构建微细结构化表面结构,同时在微细结构化表面上修饰低表面能的物质。研究还发现,固体表面的微细结构不仅可以改变表观接触角从而改善表面的润湿性能,而且还将影响着表面附着以及表面摩擦^[12]、磨损和表面润滑等性能。近年来,有关微细结构制备超疏水自洁表面的文献报道越来越多,但是要真正制备一种具有需要的润湿及自洁性能且有一定机械性能、较长使用寿命的超疏水表面以应用于现实生活,在其机理以及制备方法或条件等方面都还存在极大的研究空间。

1 微细结构表面上液滴的形态分析

固体表面液滴的接触角是固、气、液界面间表面张力平衡的结果,液滴的平衡使得体系总能量趋于最小^[13],因而使液滴在固体表面上处于稳态(或亚稳态)。光滑且均匀的固体表面上的液滴,其三相线上的接触角一般服从Young's方程:

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \cos \theta_e, \quad (1)$$

式中 σ_{SG} , σ_{SL} , σ_{LG} 分别是固/气、固/液、液/气间的界面张力。按照Taylor^[14]对液滴形态的描述,液滴在表面的高度为 $h = 2a \sin(\theta^*/2)$,其中 a 为液体毛细高度, $a = (\sigma/\rho g)^{1/2}$, σ 为液体表面张力(水的 $a = 2.7 \text{ mm}$),这说明除了受三相线上的各种表面张力的影响外还受重力 g 的作用,只有当液滴足够小时, g 才可以忽略不计。所以当液滴尺寸处于毫米到微米尺度时,液滴可以近似为一个球冠,如图2所示,此时的接触角 θ_e 称为材料的本征接触角。

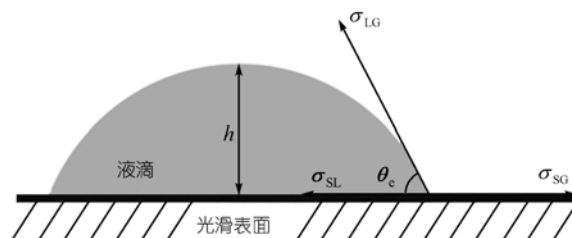


图2 光滑表面上的液滴形态

(1) Wenzel 模型。当表面存在微细粗糙结构时,如前所述,能改变表面的润湿性能,此时表面的表观接触角与本征接触角存在一定的差值,如表面的微细结构化可以将本征接触角为 $100\sim 120^\circ$ 的疏水表面呈现 $160\sim 175^\circ$ 甚至更高的表观接触角(亲水表面则使表观接触角更小),这是光靠改变表面化学结构所不能达到的。为了解释这种现象, Wenzel 认为,粗糙表面的存在使得实际上固液的接触面要大于表观几何上观察到的面积,于是在几何上增强了疏水性(或亲水性),他假设液体始终能填满粗糙表面上的凹槽,如图3所示,我们称之为湿接触,其表面自由能:

$$dG = r(\sigma_{SL} - \sigma_{SG})dx + \sigma_{LG}dx \cos \theta^*, \quad (2)$$

dG 为三相线有 dx 移动时所需要的能量,平衡时可得表观接触角 θ^* 和本征接触角 θ_e 之间的关系:

$$\cos \theta^* = r \cos \theta_e, \quad (3)$$

式中 r 为实际的固/液界面接触面积与表观固/液界面接触面积之比, $\cos \theta_e$ 与 $\cos \theta^*$ 的变化趋势如图4中实

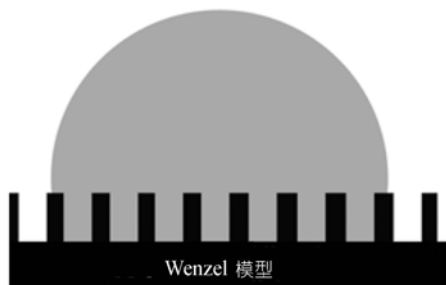


图 3 Wenzel 模型示意图

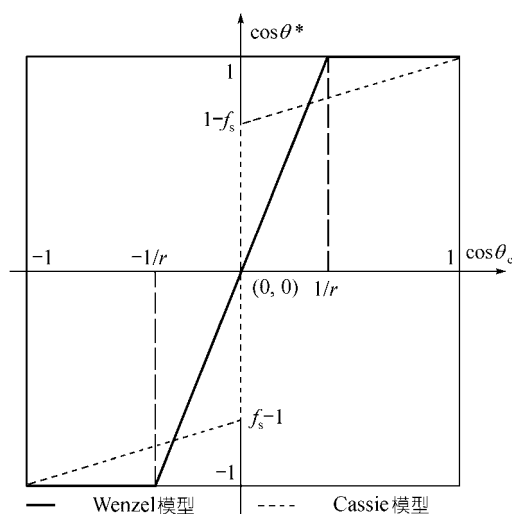
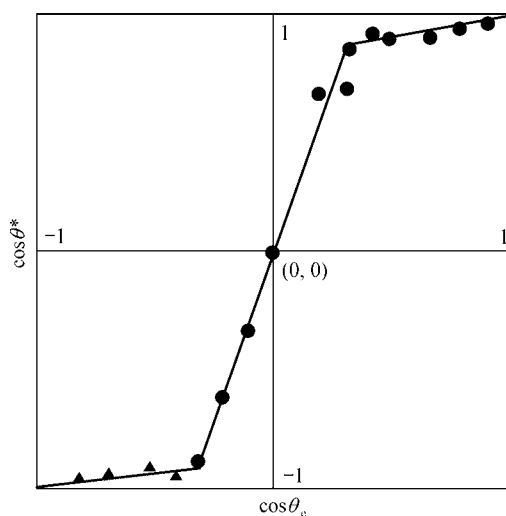


图 4 两种模型中表观接触角与本征接触角的关系

线所示, 斜率即为 r ; 因 $r \geq 1$, 所以表面的粗糙度能使疏水的表面 ($\cos \theta_c < 0$) 更疏水 ($\cos \theta^* < \cos \theta_c$); 而使亲水表面 ($\cos \theta_c > 0$) 更亲水 ($\cos \theta^* > \cos \theta_c$). 但因为 θ^* 也只能处于 0 到 180° 之间, 故 $\theta_c > \cos^{-1}(-1/r)$ 或 $\theta_c < \cos^{-1}(1/r)$ 时 θ^* 分别为 180° 和 0° , 也就是图 4 中最左和最右的两段斜率为 0 的直线所表述的意义, 图 5 是 Kao 课题组^[11]通过实验所得到的数据, 可以看出中间大部分较好地符合 Wenzel 的线性关系, 也即印证了表面粗糙度也是调控表观接触角的主要因素, 从此对表面结构化改变表面润湿性能有了较好的解释. 但是从图 5 中也发现在亲水区部分直线的截距并非为 1 , 而在到达 1 附近有一个转折, 其右边数据点也近似为一直线, 但其斜率显然变小很多, 由于当时对超疏水表面的制备存在一定的技术缺陷并未有较大接触角的数值, 但是最近的研究发现接近 180° 附近也有类似超亲水部分的现象, 如图 5 中增补的三角点所示^[11,15].

(2) Cassie 模型. Cassie 和 Baxter 在研究了大量

图 5 表观接触角与本征接触角的关系^[11]

自然界中超疏水表面的过程中提出了复合接触的概念, 即他们认为液滴在粗糙表面上的接触是一种复合接触. 微细结构化了表面因为结构尺度小于表面液滴的尺度, 当表面结构疏水性较强时, Cassie 认为在疏水表面上的液滴并不能填满粗糙表面上的凹槽, 在液珠下将有截留的空气存在, 于是表观上的液固接触面其实由固体和气体共同组成, 见图 6. 从热力学角度考虑:

$$dG = f_s(\sigma_{SL} - \sigma_{SG})dx + (1 - f_s)\sigma_{LG}dx + \sigma_{LG}dx \cos \theta^*, \quad (4)$$

平衡时可得

$$\cos \theta^* = f_s(1 + \cos \theta_c) - 1. \quad (5)$$

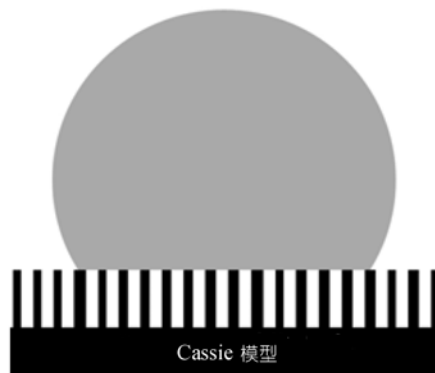


图 6 Cassie 模型示意图

Cassie 与 Baxter 从热力学角度分析还得到了适合任何复合表面接触的 Cassie-Baxter 方程^[10]:

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2, \quad (6)$$

式中的 θ^* 为复合表面的表观接触角, θ_1 , θ_2 分别为两

种介质上的本征接触角, f_1, f_2 分别为这两种介质在表面的面积分数. 当其中一种介质为空气时, 其液气接触角为 180° , 所以也得到(5)式.

(5)式中 f_s 为复合接触面中固体的面积分数, 该值小于 1, 在疏水区该值越小表观接触角越大, 该方程也可以通过表观接触角 θ^* 和本征接触角 θ_c 之间的关系(图 4 中虚线)表示, 此线能较好地解释前面提及的接近超疏水区不符合 Wenzel 关系的那段直线, 因此也可以看出, 高疏水区域由于结构表面的疏水性导致液滴不易侵入表面结构而截留空气产生气膜, 使得液珠仿佛是“坐”在粗糙表面之上, 当表面足够疏水或者 r 足够大时, $f_s \rightarrow 0$, $\theta^* \rightarrow 180^\circ$, 液滴将“坐”在“针”尖上. 因此有效的计算参数只是固液接触面上固体表面所占的分数而不是粗糙度, 所以该区域不适用 Wenzel 模型, Wenzel 模型适用在中等疏水和中等亲水之间的曲线, 如图 7 所示.

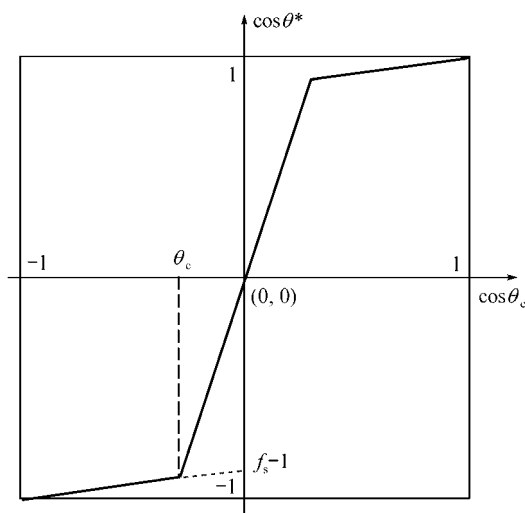


图 7 两种模型各自适用范围示意图

对于高亲水部分不符合 Wenzel 线性关系的直线也可以采用 Cassie 的复合接触理论来解释, 微细结构化了表面可以被看作是一种多孔的材料, 虽然这只是二维上的多孔但也显示出了与平坦表面不同的性能: 当表面具有这种微细结构且具有较好的亲水性能时, 表面结构易产生毛细作用而使液体易渗入并堆积于表面结构之中, 所以此种结构易产生吸液而在表面产生一层液膜, 但是并不会将粗糙结构完全淹没, 仍有部分固体露于表面, 所以再有液滴置于其上就会产生由液体和固体组成的复合接触面, 相同液体间接接触角为 0° , 按(6)式或通过热力学考虑:

$$dG = f_s(\sigma_{SL} - \sigma_{SL})dx - \sigma_{LG}(1 - f_s)dx + \sigma_{LG} \cos \theta^* dx, (7)$$

可得

$$\cos \theta^* = f_s \cos \theta_c + (1 - f_s) \cos 0^\circ = f_s \cos \theta_c + 1 - f_s, (8)$$

(8)式中 f_s 表示的是表观接触面上固体所占的比例, 很显然, f_s 越小时表观接触角就会越小. 液滴的三相线受到表面固体和结构中液体的共同作用而并非真正的圆形, 这也是处于铺展 (spreading) 与吸液 (imbibition) 之间的一种状态 (见图 8). 按照 Steven Garoff 的建议, 可以将之称为半毛细 (hemi-wicking) 作用^[16,17].

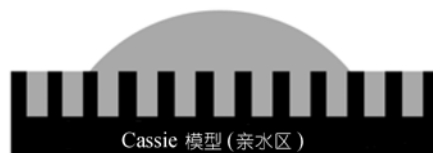


图 8 Cassie 模型亲水表面液滴示意图

(3) 两种模型间的关系. 在某种程度上, 接触角的增加意味着表面自由能的增加. 在 Wenzel 模型中, 由额外的液/固界面提供额外的界面自由能, 而在 Cassie 模型中, 额外的表面自由能来自于额外的气/固界面, 这正是粗糙度增加疏水性的原因. 将(3)式与(5)式联立, 可以得到两线的交点横坐标为

$$\cos \theta_c = \frac{f_s - 1}{r - f_s}, \theta_c \text{ 称为临界接触角 (图 7), } \theta_c > \theta_c, \text{ 空气}$$

容易被截留于结构中而产生复合接触, 但是我们也发现在中等及弱疏水区 ($90^\circ < \theta < \theta_c$) 还可以发现一条虚线, 此线也符合 Cassie 模型, 这说明在这一区域应该是两种状态共存的. 研究表明在微细结构疏水表面, 液滴形成的方式不同也会导致所处状态的不同, 通过过饱和蒸气在表面冷凝得到的或通过喷溅法制得到的一般为 Wenzel 状态, 而通过表面沉积得到的通常符合 Cassie 模型; 研究还发现, 在 $90^\circ < \theta < \theta_c$ 区域处于虚线上 Cassie 状态的液珠在受压后表观接触角会变小而处于 Wenzel 状态, 这可能是由于结构中空气受挤压排除而产生湿接触 (但往往不会完全排出而处于中间状态), 这说明 Cassie 状态到 Wenzel 状态发生不可逆转变, 而且在这一区域应该是 Wenzel 状态的体系能量最低最稳定 (见能量分析). 两种模型都是使系统处于最稳态或亚稳态, 但是在疏水区, 由于液滴对粗糙表面上凹槽填充度的不同使得它们的接触角滞后现象有很大的区别, 同时导致黏附属性有所差异, 进而影响超疏水表面的自洁属性. Wenzel 模

型表面对液滴的附着性显著增强,接触角滞后大,不利于超疏水表面的制备,所以一般要制备超疏水表面都要使表面处于Cassie区,且要求处于不易发生状态的不可逆转变的高疏水区。

2 能量分析

如果通过基底下的计量管注射液体在基底上形成液滴,计量管的管径远小于液滴形态,则水滴的初始表面能可以忽略。假设液固接触面(干燥基底)的单位面积有效表面能为 $(\sigma_{SL}-\sigma_{SG})^{\text{eff}}$,而 $(\sigma_{SL}-\sigma_{SG})^{\text{eff}}/\sigma_{LG}$ 就等于 $\cos\theta^*$,从没有液滴形成的状态到有液滴形成的最终状态,能量变化可以表示成

$$G = S\sigma_{LG} - (\sigma_{SL} - \sigma_{SG})^{\text{eff}} A. \quad (9)$$

令

$$\cos\theta^* = (\sigma_{SL} - \sigma_{SG})^{\text{eff}} / \sigma_{LG},$$

则

$$G/\sigma_{LG} = S - \cos\theta^* A,$$

θ^* 是粗糙表面的表观接触角,对于接触角为 θ^* 的液珠而言,忽略重力的影响可以看作是一个理想的球冠形状,所以其与空气接触的表面积 $S = 2\pi a^2(1 - \cos\theta^*)$,而液固的表观接触表面积 $A = \pi a^2 \sin^2\theta^*$ (a 为液滴直径),从而能量方程可以写为

$$G/\sigma_{LG} = 2\pi a^2(1 - \cos\theta^*) - \pi a^2 \sin^2\theta^* \cos\theta^*. \quad (10)$$

考虑到体积因素的限制,令

$$g = V - \frac{1}{3}\pi a^3(1 - \cos\theta^*)^2(2 + \cos\theta^*) = 0.$$

将 a 代入到(7)式中移项可得给定体积的液滴在基底上的能量方程为^[18]

$$\frac{G}{\sqrt[3]{9\pi V^{2/3}}\sigma_{LG}} = (1 - \cos\theta^*)^{2/3}(2 + \cos\theta^*)^{1/3}. \quad (11)$$

很明显,方程右边为单增函数,随着 θ^* 的增加, G 也在增加,因此在表面结构相同的状态下,具有较小的表观接触角 θ^* 将是能量最小的状态,所以比较图4中的 θ^* ,可以发现得出图7的结果是正确的。但对于图7中虚线的存在可以认为它们处于亚稳态,它与Wenzel模型的稳态间存在一定能垒,即压缩空气需要外力做功。

3 接触角滞后现象

一般认为,接触角越大其表面疏水性也就越高。例如图9^[19]中所示的3个表面从左到右疏水性依次减弱,因为从静态接触角来看显然左边大得多。但是如果将基底都倾斜很小的一个角度,就像图中下面所

示的那样,可以发现最右边的液滴顺势滑落,而左边的液滴都不会下滑,从中可以看出静态接触角和动态接触角的本征区别,要制备研究疏水表面或自洁表面的实际应用,必须考虑到液滴在微小力作用下的一个运动情况,所以动态润湿性,有关接触角滞后现象的研究就显得十分重要^[20,21]。

在疏水性的研究中接触角滞后现象的重要性在40年前Furmidge等^[22]就有了相关报道,但是在此后很长期间对超疏水或超防水材料的研究却仍往往只关注接触角的大小,而忽略了对 θ_A , θ_R , 接触角滞后现象以及三相线重要性的考虑^[23]。在最近的研究中人们才逐渐关注滚动角或动态接触角的影响,因为接触角不足以用来描述一个表面的疏水性,接触角滞后现象比最大可达接触角更为重要, Furmidge也提出了液滴在表面自发移动所需要倾角 α 的计算方程:

$$F = mg(\sin\alpha)/w = \sigma_{LG}(\cos\theta_R - \cos\theta_A), \quad (12)$$

式中 F 是用来使液滴在固体表面运动的作用力,是液滴周长上单位长度的线性临界力; θ_A , θ_R 分别是液滴在该表面的前进角和后退角,固液界面扩展后测量的接触角(前进角)与在固液界面回缩后的测量值(后退角)存在差别,前进角往往大于后退角,即 $\theta_A > \theta_R$,两者的差值($\theta_A - \theta_R$)叫做接触角滞后。关于前进角和后退角也可以描述成:前进角是在增加液滴体积时液滴与固体表面接触的三相线将要移动而没有移动那一状态的接触角,可以理解为下滑时液滴前坡面所必须增加到的角度,否则不会发生运动;而后退角是指在缩小液滴体积时液滴与固体表面接触的三相线将动而未动状态的接触角,可以理解为下滑时液滴后坡面所必须降低到的角度,否则后坡面不会移动。图9中(a), (b)的 θ_A/θ_R 都是 $120^\circ/80^\circ$,而(c)的 θ_A/θ_R 为 $70^\circ/70^\circ$ 。当(a)的基底倾斜后,它的下坡面接触角达到 θ_A ,但是上坡面的接触角还未达到 θ_R ,所以很难

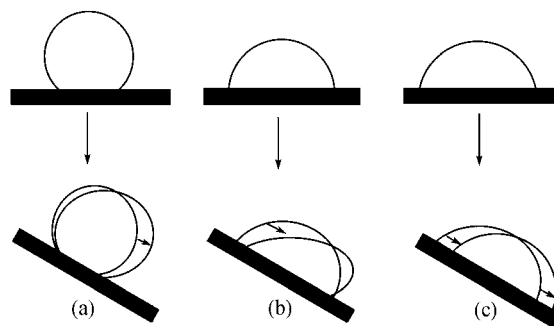


图9 3种表面上的液滴状态比较图

滑落, (b)次之, 因为它原先的上坡面接触角就不大; 而(c)的基底有微小的倾斜就将导致液滴的滑落。

以上分析可以得出, 对超疏水表面的定义必须要考虑接触角滞后的影响, 一个理想的超疏水表面必须要有最小的接触角滞后(即前进角等于后退角)。研究发现, 对于疏水表面尤其前面所指的利用表面微细结构来提高表面接触角的超疏水材料, 液滴不易渗入表面微细粗糙结构中, 也即材料表面能截留更多气体形成“气膜”, 这将会导致较小的接触角滞后现象。表面突起间的距离近且沟槽深的表面液体不易渗入, 从前面模型分析得知, 不易渗入结构的易产生 Cassie 模型, 同时具有较大的接触角和较小的接触角滞后。所以在制备超疏水材料过程中使得表面符合 Cassie 模型是比较理想的情况。

对于自洁表面, 研究其表面上液体的形态只是一方面的内容, 更重要的是液滴如何带动表面上的污染物质。对于超亲水自洁作用, 带走污染物的作用主要看液膜流动的速度, 同时也不能产生挂壁现象和被钉住的接触线。对于足够厚的膜(几百纳米以上), 膜的流动是符合流体动力学的, 挂壁可以避免^[24]。但是对于薄膜, 因为表面扩散的存在, 膜的流动仍存在一个快速的平衡, 因此并不是流体的所有部分都会流动, 在微观尺度上仍然会有停滞层。所以在此类表面上虽然能形成液膜流动带走污物, 但是受停滞层的影响以及在表面上最终总会残留最下面的液膜层, 仍然会给自洁性带来一定的问题。

对于超疏水表面, Quere等^[25,26]对这种表面上的液滴动态行为作了更详细的研究, 认为这种表面上液滴与表面以及空气间的一维三相线非常关键, 因为随着接触角的增加, 液珠与固体的接触面积就会收缩, 如果这条三相线不容易瓦解的话, 那么接触角滞后就会变得很小。接触角滞后小有利于液滴的运动, 如果大的话会需要很大的外力或倾角才会使液珠运动并滑落, 否则只能通过蒸发的方式离开表面。含有污染物的液珠变干后在固体表面留下痕迹, 在汽车表面上或者门窗玻璃上随处可见这种现象。所以理想的自洁表面需要极小的接触角滞后, 当然我们也不能忽视表面细微结构的影响, 事实上, 表面细微的纳米结构在自洁功能上扮演着关键的角色。以莲叶为例, 水珠与叶面接触的面积大约只占总面积的 2%~3%, 若将叶面倾斜, 则滚动的水珠会吸附起叶面上的污泥颗粒, 一同滚出叶面, 达到清洁的效

果; 相形之下, 在同样具有疏水性的光滑表面, 水珠只会以滑动的方式移动, 并不会夹带灰尘离开, 因此不具有自洁的能力, 这可从示意图 10 中明显看出, 滚动的液珠带走污物的能力要远强于滑动的液滴。当表面接触角达到 170° 以上, 即使黏性很大的液体都会从表面上滚落而非滑落, Richard等^[27,28]监视了带气泡的黏性液珠在表面的运动, 对此进行了证实。

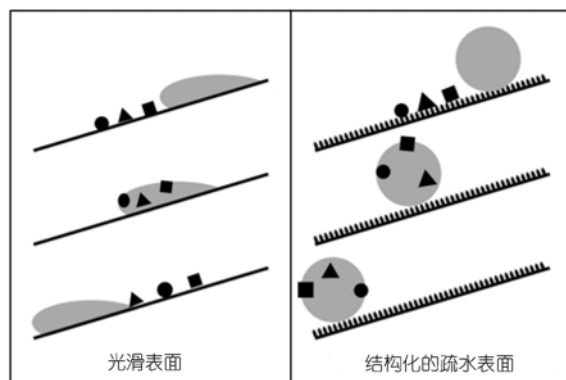


图 10 两种疏水表面上液体运动带走表面物体的方式比较

4 粗糙表面的构筑策略

粗糙表面可以分为规整的(设计的)粗糙表面、无规(任意)粗糙表面, 以及介于其间的阶层结构的粗糙表面^[3]。高度规整的表面粗糙表面上的液滴形态以及接触三相线动力学的定量研究有十分重要的意义; 不同于规整表面, 无规的粗糙表面通常由自发的反应制得, 表面结构随意且不规整。由于缺乏对此类反应过程机理的深入研究, 所得此类表面的尺寸和形貌都很难控制。在两个或两个以上尺度都存在周期结构的可以称为阶层结构, 最明显的例如分形表面或者自仿射表面, 后者是一种侧向与纵向有着不同的缩放行为的分形表面。

对于微细结构对表面润湿性的影响的研究主要采用各种表面作为研究对象, 首先我们来看不同表面形貌对润湿性的影响, 如图 11 所示^[29], 对于相同材料的固体表面在不同的表面形貌下, 粗糙度与表观接触角的关系也就不会相同, 图中曲线 1 表示不论什么形貌下都是湿接触的情况, 曲线 2~4 分别对应一维正弦表面的复合接触、二维正弦表面的复合接触以及柱状凸起表面的复合接触($f_s = 0.5$)。从图中可以看出, 湿接触对表面形貌的类型并不敏感但对表面粗糙度有很敏感的变化; 在复合接触中复杂的表面形

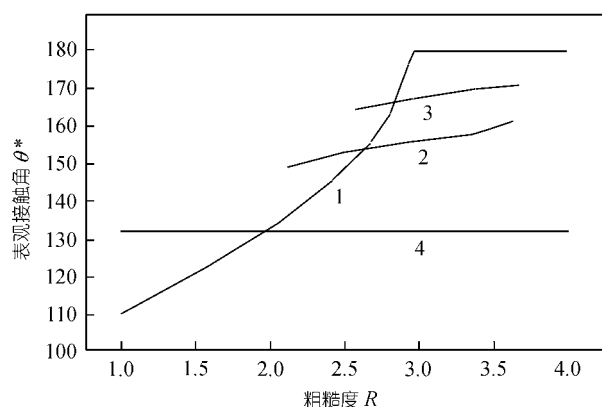


图 11 不同形貌表面表观接触角对粗糙度的敏感度

貌相对具有较大的接触角, 且其临界接触角 θ_c 也越来越大, 所以可以想象对于更复杂的结构如双正弦结构(属于阶层结构)即存在大尺度和小尺度的正弦结构表面其接触角一定会更大.

从制备的角度来看, 粗糙表面的构筑大致可以通过以下几个途径: (1) 对于无规的粗糙表面, 一般通过电化学沉积^[30]或者刻蚀等手段, 也能直接由低能物质在表面上固化所得, 如首次人工制备的超疏水表面就是通过熔融石蜡(AKD)在表面固化过程中形成分形粗糙表面^[11,15,31]; (2) 模板挤出法, Jiang等^[2,32,33]利用模板挤出得到了聚合物(PAN, PVA)纳米纤维的疏水表面, 在没有任何含氟低能物质的修饰下水的接触角可达 173°; (3) 对于具有规整结构的粗糙表面, 通常采用表面微加工(Surface Micromachining)技术(如Lithography, Dry-etching, Wet-etching等)制得具有表面微细结构、有序化的无机基底, 再利用分子自组装膜进行表面修饰而得到超疏水表面. 上述几种制备方法各有所长, 考虑到表面微观结构可控性、可重复性、规模化、以及集成化等因素, 我们重点就用表面微加工技术制备规整粗糙表面进行讨论.

对于微细结构几何参数对表面液滴形态及运动状态的影响采用高度规整的微细结构表面来研究, 用得到的普适方程来解释各种几何参数对疏水性的影响. 图 12 为规整粗糙表面上局部单元示意图, 针尺寸为 $a \times a$, 高为 H , 针间距为 b , 按照粗糙度 r 和 f_s 的定义为

$$r = \frac{(a+b)^2 + 4aH}{(a+b)^2}, \quad f_s = \frac{a^2}{(a+b)^2}.$$

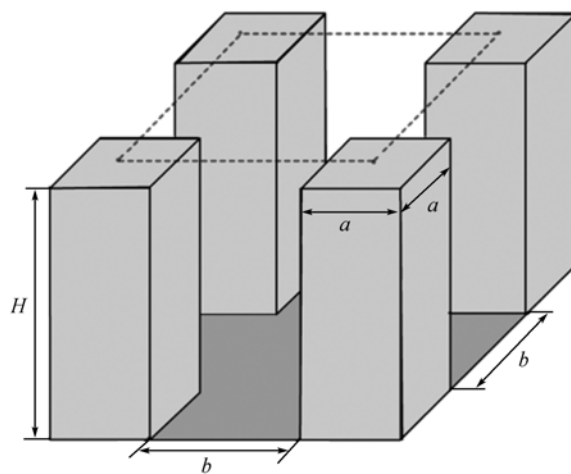


图 12 规整粗糙表面参数示意图(局部单元)

这里我们定义了两个三维表面特征值: $\beta = \frac{b}{a}$,

$\gamma = \frac{H}{a}$ (aspect ratio), 将 r 和 f_s 代入(3)和(5)中可以得到

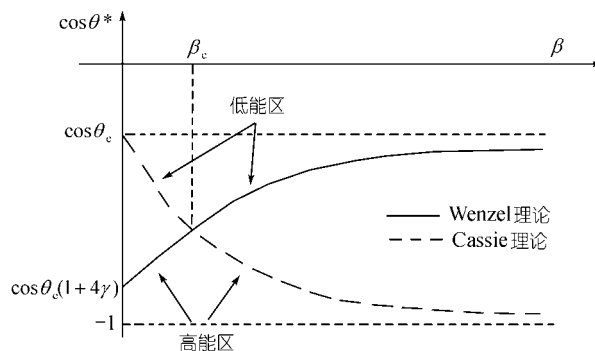
Wenzel:

$$\cos \theta^* = \frac{(a+b)^2 + 4aH}{(a+b)^2} \cos \theta_c = \left(1 + \frac{4\gamma}{(1+\beta)^2}\right) \cos \theta_c, \quad (13)$$

Cassie:

$$\cos \theta^* = -1 + \frac{a^2}{(a+b)^2} (1 + \cos \theta_c) = -1 + \frac{1 + \cos \theta_c}{(1+\beta)^2}. \quad (14)$$

从以上两式可以看出: 对于相同本征接触角的表面而言, 两种模型的表观接触角都与 β 值相关(此值与表面结构的分辨率有关), 在 Cassie 模型中 θ^* 为 β 的增函数, 而在 Wenzel 模型中似乎比较复杂, 但是趋势却相反, β 与 $\cos \theta^*$ 的关系如图 13 所示, 结合能量分析可以指出高能量区和低能量区. 图 13 中两线交点

图 13 β 值对表观接触角的影响以及能量区的划分

的横坐标即为临界值 β_c ,如图13所示^[18,34],当 β 小于 β_c 时Cassie状态比较稳定,即结构间距小有利于阻止液体侵入而易采取复合接触,但是 β 小不利于产生大的表观接触角 θ^* ;图中还可以看出,增加 γ 可以导致 β_c 右移,从而在较大的 β 下也符合Cassie状态且能得到较高的 θ^* 。另外,从两式中还可以看出Cassie模型中表观接触角与 γ 无关,这是由于在形成液固复合接触的时候,液体没有填充粗糙结构所致,虽然式(14)中未曾体现 H 的影响,但是要制备符合Cassie状态的表面就必须考虑 γ 的影响,相对来说结构越深液体也越难进入,所以需要较高的 γ 值,按照图7中临界接触角的方法将以上两式联立,可得对于固定本征接触角的表面而言, β 与两值成为互相制约的因素,如(15)式所示 β 与 γ 成反比。

$$\gamma = \frac{1-\beta}{2} \left(1 + \frac{1}{\cos \theta_c} \right). \quad (15)$$

同时对于固定的 β 值,具有不同的本征接触角表面所需的 γ 值也有很大的区别,本征接触角越小需要的 γ 值也就越大,且接近90°时迅猛增加,这也就是说对用来制备超疏水表面的材料本身有较高的要求,即本征接触角不能太小;同时欲进入超疏水Cassie状态,就要降低 β 值,增加 γ 值。而从微制造角度来看,这意味着要求有小的特征尺寸(feature size),高加工深度,这对微加工工艺提出很高的要求。

5 结论与展望

近年来对于自洁表面的研究迅速发展,人们不断地从自然界动植物的表面结构得到启发,制备各种不同结构及功能的表面,这是从自然到仿生的一个十分有意义的课题。目前国际上对此类材料做了较多的研究,不仅提供了形成新的超疏水材料的可能性,而且提出了制备这类功能材料的方式方法。

超疏水表面不仅在大量的家庭用商品中有很大应用前景,例如自洁屋顶瓷砖、自洁高墙玻璃、防水涂料等,同时作为一种功能表面在其他科技领域,如卫星天线、雷达的保洁表面、潜艇水体的减阻材料,以及石油化工领域内管壁修饰等具有非常高的应用价值。近年来,微流体技术(Microfluidics)发展非常迅速,目前一个突出的问题就是微流体的控制与定位技术^[35~38]。而器件的微型化使得管道的表面性质,尤其是润湿性能,对流体流动行为具有举足轻重的影响。如果将超疏水表面应用于微流体控制机制中

无疑将大大促进微流体技术的发展。最近, Jiang等^[39]通过ZnO在固体表面定向生长得到阵列纳米棒,在UV照射下可以在超疏水和超亲水状态之间进行可逆转换,这意味着通过外部刺激实现表面自由能的切换或者开关(switch)功能。在生物领域超疏水表面也将有很大的应用潜力^[4]。例如,可用于控制含有相关生物分子(DNA和蛋白质)液滴污染的最小化,制备以测定点位(spotting)技术分析互补DNA微排列结构所需要的特殊润湿性的基底,以及解决生物中较头痛的小液滴“圈饼效应”和“咖啡效应”等问题^[40]。

Herminghaus^[41]提出了一个观点:有着阶层结构的表面粗糙结构能够使任何表面变得不可润湿,也就是说亲水材料具有这种阶层结构都可以变成疏水材料,前提是表面的微凹槽能够使得液体在其表面悬挂,事实上这是一种处于亚稳态的Cassie状态,如果这种亚稳态形成规模效应,也就是从Cassie到Wenzel的转变具有很高的势垒,就可以实现亲水材料表现出疏水甚至是超疏水性质,这在某种意义上意味着可以制备超疏油(superoleophobic)表面,这个发现可能也会给很多新的应用开辟道路。

超疏水自洁表面的理论研究已有较多的报道,其现实应用的产品也越来越普遍,但是由于此类表面必须依靠表面微细粗糙结构而产生特殊的润湿性能,所以在制备出接触角大、接触角滞后现象小的表面的同时还必须考虑其机械强度以及在户外工作环境中的使用寿命。通过制备工艺的优化和简化以及制备方法的选择或创新来降低制备成本的研究是今后具有挑战性和实用性的课题。

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:20306014)资助项目。

参 考 文 献

- 1 Lafuma A, Quere D. Superhydrophobic states. *Nature Materials*, 2003, 2: 457~460[DOI]
- 2 Feng L, Li S, Li Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: From Natural to artificial. *Adv Mater*, 2002, 14:1857~1860[DOI]
- 3 Blosser R. Self-cleaning surfaces-virtual realities. *Nature Materials*, 2003, 2: 301~306[DOI]
- 4 Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, 1997, 388: 431~432[DOI]
- 5 Benedix R, Dehn F, Quaaas J, et al. Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials. *Lacer*, 2000, 5: 157~166
- 6 Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of Botany*, 1997,

- 79: 667~677[DOI]
- 7 Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, 202: 1~8[DOI]
- 8 Gu Z-Z, Uetsuka H, Takahashi K, et al. Structure color and the lotus effect. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(8): 894~897[DOI]
- 9 Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind Eng Chem*, 1936, 28: 988~994
- 10 Cassie A, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546~551
- 11 Shibuichi S, Onda T, Satoh N, et al. Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure. *J Phys Chem*, 1996, 100: 19512~19517[DOI]
- 12 Cottin-Bizonne C, Barrat J-L, Bocquet L, et al. Low-friction flows of liquid at nanopatterned interfaces. *Nature Materials*, 2003, 2: 237~240
- 13 McHale G, Newton M I. Frenkel's method and the dynamic wetting of heterogeneous planar surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 206: 193~201[DOI]
- 14 Taylor G I, Michael D H. On making holes in a sheet of fluid. *J Fluid Mech*, 1973, 58: 625~639
- 15 Onda T, Shibuichi S, Satoh N, et al. Super water-repellent fractal surfaces. *Langmuir*, 1996, 12: 2125~2127[DOI]
- 16 Bico J, Tordeux C, Quere D. Rough wetting. *Europhys Lett*, 2001, 55(2): 214~220[DOI]
- 17 Bico J, Thiele U, Quere D. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2002, 206: 41~46[DOI]
- 18 Patankar N A. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces. *Langmuir*, 2003, 19: 1249~1253[DOI]
- 19 Oner D, McCarthy T J. Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability. *Langmuir*, 2000, 16: 7777~7782[DOI]
- 20 Yoshimitsu Z, Nakajima A, Watanabe T, et al. Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets. *Langmuir*, 2002, 18: 5818~5822[DOI]
- 21 Ramos S M M, Charlaix E, Benyagoub A. Contact angle hysteresis on nano-structured surfaces. *Surface Science*, 2003, 540: 355~362[DOI]
- 22 Furmidge C G L. Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. *J Colloid Sci*, 1962, 17: 309~324
- 23 Chen W, Fadeev A Y, Hsieh M C, et al. Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: Some comments and examples. *Langmuir*, 1999, 15: 3395~3399[DOI]
- 24 Huppert H E. Flow and instability of a viscous current running down a slope. *Nature*, 1982, 300: 427~429
- 25 Aussillous P, Quere D. Liquid marbles. *Nature*, 2001, 411: 924~927[DOI]
- 26 Richard D, Clanet C, Quere D. Surface phenomena: Contact time of a bouncing drop. *Nature*, 2002, 417: 811[DOI]
- 27 Richard D, Quere D. Viscous drops rolling on a tilted non-wettable solid. *Europhys Lett*, 1999, 48: 286~291[DOI]
- 28 Mahadevan L, Pomeau Y. Rolling droplets. *Phys Fluids*, 1999, 11: 2449~2453[DOI]
- 29 Kijlstra J, Reihs K, Klamt A. Roughness and topology of ultra-hydrophobic surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2002, 206: 521~529[DOI]
- 30 Zhang X, Shi F, Yu X, et al. Polyelectrolyte multilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: Toward super-hydrophobic surface. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 3064~3065[DOI]
- 31 Buzio R, Boragno C, Biscarini F, et al. The contact mechanics of fractal surfaces. *Nature Materials*, 2003, 2: 233~236[DOI]
- 32 Feng L, Song Y, Zhai J, et al. Creation of a superhydrophobic surface from an amphiphilic polymer. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(7): 800~802[DOI]
- 33 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料. *现代科学仪器*, 2003, 3: 6~10
- 34 He B, Patankar N A, Lee J. Multiple equilibrium droplet shapes and design criterion for rough hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2003, 19: 4999~5003[DOI]
- 35 Rascon C, Parry A O. Geometry-dominated fluid adsorption on sculpted solid substrates. *Nature*, 2000, 407: 986~989[DOI]
- 36 Terray A, Oakey J, Marr D W M. Microfluidic control using colloidal devices. *Science*, 2002, 296: 1841~1844[DOI]
- 37 Seto M, Westra K, Brett M. Arrays of self-sealed microchambers and channels. *J Mater Chem*, 2002, 12: 2348~2351[DOI]
- 38 Zhao B, Moore J S, Beebe D. Principles of surface-directed liquid flow in microfluidic channels. *J Anal Chem*, 2002, 74(16): 4259~4268[DOI]
- 39 Feng X, Feng L, Jin M, et al. Reversible super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 62~63
- 40 Blossey R, Bosio A. Contact line deposits and cDNA microarrays: a 'twin spot effect'. *Langmuir*, 2002, 18: 2952~2954[DOI]
- 41 Herminghaus S. Roughness-induced non-wetting. *Europhys Lett*, 2000, 52(2): 165~170[DOI]

(2004-03-09 收稿, 2004-06-04 收修改稿)