SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica

physcn.scichina.com



评述

中国科学技术大学六十周年校庆力学专辑



长效超疏水纳米复合材料研究进展

薛崤^{1,2,3}, 张晖^{2*}, 朱宏伟^{1,3}, 张忠^{2*}

- 1. 清华大学材料学院新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084
- 2. 国家纳米科学中心, 北京 100190
- 3. 清华大学微纳米力学与多学科交叉创新研究中心, 北京 100084
- *联系人、张忠、E-mail: zhong.zhang@nanoctr.cn; 张晖, E-mail: zhangh@nanoctr.cn

收稿日期: 2018-05-21; 接受日期: 2018-07-27; 网络出版日期: 2018-08-09

国家自然科学基金(编号: 11225210)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2018YFA0208403)资助项目

摘要 随着材料表征及制备技术的发展,越来越多的人造超疏水材料及表面被制造出来,然而人造超疏水材料及表面的长效特性差,限制其在自清洁、防冰、防雾、防腐蚀以及油水分离等领域的实际应用,其长效特性的提升对于人造超疏水材料及表面在生产生活中的应用具有重要意义.根据超疏水材料维度的不同以及超疏水结构构筑单元维度的差异,本文将人造超疏水材料分为零维结构单元构筑二维超疏水材料;零维结构单元构筑三维超疏水材料;一维结构单元构筑二维超疏水材料以及基于块体材料的三维超疏水材料五大类,并综述了各类超疏水材料的制备方法及相应超疏水材料长效特性的研究.综合近年来超疏水材料的研究进展,提出了长效超疏水材料的设计思路和评价方法.

关键词 超疏水,长效特性,纳米复合材料,聚合物

PACS: 68.08.Bc, 81.40.Pg, 81.05.Ok, 81.05.Ni

1 引言

人造疏水材料特别是超疏水材料近几十年来逐渐成为研究热点[1-4],超疏水材料由于其特殊的表面润湿性使其在自清洁、防冰、防雾、防腐蚀、绿色打印、传感器以及油水分离等多个领域均有重要的应用前景并受到越来越多的关注^[5-13]. 超疏水材料通常指当水滴与其表面接触时,接触角大于150°,滚动角小于10°的材料^[14]. 构成超疏水材料两大关键要素是材料表面

较低的表面能以及具有一定粗糙度的微观结构. 材料表面较低的表面能主要是对材料表面的化学特性有一定的要求, 根据杨氏方程可知, 当材料表面能较低时, 水滴在与材料表面接触的过程中倾向于自身团聚而不是在材料表面铺展开, 因此有利于材料表面接触角的提升; 同时材料表面较低的表面能可有效降低水滴在材料表面的黏附, 有利于材料表面滚动角的下降, 因此材料表面较低的表面能是超疏水材料构筑的关键要素. 材料表面具有一定粗糙度的微观结构对于材料表

引用格式: 薛崤, 张晖, 朱宏伟, 等. 长效超疏水纳米复合材料研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 094605

Xue X, Zhang H, Zhu H W, et al. Durable superhydrophobic nanocomposite materials (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 094605, doi: 10.1360/SSPMA2018-00195

面的超疏水特性同样重要,原因在于水滴与具有粗糙结构的表面接触时,水滴与材料表面的接触区域中存在有气体空穴,而气体的表面能远低于固体材料的表面能,接触区域气体的存在有利于水滴在材料表面接触角的提升以及滚动角的下降,因此接触区域较高的固气接触面积百分比对于材料表面超疏水特性的提升是非常重要的,而材料表面具有一定粗糙度的微观结构可在固液接触区域提供大量气体空穴,有利于接触区域固气接触面积百分比的提升,因此同样是超疏水材料构筑的关键要素。

对超疏水材料最初的认识来源于在自然界中人类对某些植物叶面以及某些动物羽毛、鳞片及皮肤表面疏水现象的观察. 在地球上生物亿万年的进化过程中,随着环境的变化, 生物为了自身对环境的适应, 也在不断演化与发展, 逐渐在其皮肤表层形成各种规则的活构, 从而实现了如超疏水、流体减阻、自清洁、防冰、防雾等功能. 随着材料科学特别是纳米科学技术的进步与发展, 在微观形貌的表征和制备方面取得了重要的进步. 经研究发现, 正是动植物表面在某了重要的进步. 经研究发现, 正是动植物表面在某一级次或多级次上具有的特殊微观结构, 使其具备了疏水特性. 随着分析表征及制造技术的进步, 对自然界中具有超疏水特性的表面进一步观察, 分析其表面特有的微观结构及相应的化学组成, 找到超疏水表面特有的微观结构及相应的化学组成, 找到超疏水表面的结构规律与组成特性, 结合现有的制备技术, 制得稳定可靠的超疏水表面具有重大的实际意义.

实际上人类对于自然界的学习与模仿也从未停止,具有不同特性的仿生超疏水表面也不断被制造出来并应用在不同的领域之中,如在生产生活中具有自清洁功能的建筑外墙,大大减少了人类在建筑外墙清理过程中所产生的经济成本,特别是自清洁外墙在高层建筑上的应用,避免了在清理过程中产生的安全问题;又如自清洁喷雾的使用,可以轻松方便地将其喷涂在衣服、皮鞋等物体的表面,大大减少了衣物被污染的可能,为我们的生活提供了方便;防雾材料在汽车挡风玻璃、后视镜以及眼镜上的应用,同样方便了我们的生活,冬天进入室内或者用餐时,不用擦拭眼镜;防冰材料在飞机、交通路面、输电线路等方面的应用也为我们生产生活的安全提供了保障.

虽然超疏水材料可以在多个方面发挥作用,甚至 有部分超疏水产品在售,但必须注意的是目前对于超 疏水材料的应用大多还停留在实验室阶段.限制超疏 水材料应用的因素除了难以低成本、大面积且以简单的工艺制备以外,其真正痛点还在于如何使超疏水表面稳定地保持超疏水特性,以及如何提高超疏水材料的耐刮擦性. 与具有超疏水特性的生物表面不同,对生物表面而言,其超疏水特性多数由细胞本身或相关分泌物提供,所以可以通过生物自身的新陈代谢不断修复或是重构超疏水表面,因而具有很好的长效性. 而人工超疏水表面往往不具备自修复功能,且构成超疏水表面往往需要具有微米级次、纳米级次或是微纳米多级次复合结构,这些微结构在实际应用过程中相对于外界载荷是比较脆弱的,因此如何制备具有耐刮擦特性的超疏水表面具有重要的研究价值与意义,越来越多的研究者对于超疏水材料的研究重点也逐渐转移到超疏水材料的长效耐用性方面[15-18].

超疏水材料在实际使用过程中由于使用环境及工作方式的不同,分为涂层及薄膜等二维超疏水材料以及块体状的三维超疏水材料;超疏水表面也存在零维结构的微纳米颗粒以及一维结构的微纳米纤维等不同的构筑单元.本文总结归纳了近期关于耐刮擦超疏水材料的研究进展并根据超疏水材料维度的不同以及超疏水结构构筑单元维度的差异,将超疏水材料分为零维结构单元构筑二维超疏水材料;零维结构单元构筑三维超疏水材料;一维结构单元构筑三维超疏水材料以及基于块体材料的三维超疏水材料五大类,不同种类的超疏水材料需通过不同的方法制备并反映出不同的耐刮擦特性.

2 零维结构单元构筑二维超疏水材料

构筑超疏水材料的零维结构单元通常是经过表面 改性的纳米颗粒或/和微米颗粒. 经过表面改性后, 微 纳米颗粒表面具有较低的表面能, 同时在材料构筑过 程中, 微纳米颗粒通过自身的堆叠可以形成具有一定 粗糙度的微观结构, 这使得由改性后微纳米颗粒构筑 的表面同时满足了构筑超疏水表面的两大关键要素, 因此基于微纳米颗粒构筑超疏水表面成为较常用的超 疏水材料构筑方法. 实际制备过程中, 往往还使用聚合 物作为基体与微纳米颗粒共同制备超疏水复合材料, 聚合物基体的存在可以将微纳米颗粒粘接在一起, 并 提高微纳米颗粒在基底表面的附着力, 将有利于提高 超疏水材料的耐用性. 下文中将分别介绍基于微纳米 颗粒以及微纳米复合材料的超疏水二维表面的制备及耐刮擦特性的研究.

2.1 微纳米颗粒构筑二维超疏水材料

Ebert等人^[19]采用表面改性后的纳米氧化硅颗粒、纳米氧化锌颗粒以及纳米氧化铟锡颗粒在玻璃、聚碳酸酯及聚甲基丙烯酸甲酯表面制备了透明超疏水涂层.制得的表面接触角均大于154°,滚动角小于7°,同时透光率在90%以上.在45 kPa的压力下,对该表面进行喷水处理20 min,表面的接触角及滚动角测量值基本保持不变,显示了该类表面较好的耐用性.同时借助原子力显微镜,将半径为15 μm的硼硅酸盐小球以10 μN的力在样品表面进行刮擦实验,经测试,刮擦前后样品表面形貌基本保持不变,显示出该表面较好的耐刮擦特性.

Chen等人^[20]通过在喷涂胶层后的玻璃基底上喷涂氟硅烷改性的纳米碳酸钙颗粒的方式制备了超疏水表面,经测试,该表面接触角大于155°.喷涂胶层的目的在于提高碳酸钙涂层表面的耐用性,并采用砂纸刮擦的方式对该表面的耐用性进行表征. 具体方式为在100g载荷的作用下使样品表面与砂纸表面对磨,并以在相互垂直的两个方向上各刮擦10cm作为一个刮擦循环,以保证在不同方向上样品刮擦的均匀性.在30个刮擦循环过程中,该样品表面的接触角始终保持在153°到160°之间,显示出了较好的耐刮擦特性.

Nine等人^[21]采用聚二甲基硅氧烷改性的硅藻土 微/纳米颗粒以及纳米二氧化钛颗粒构筑了超疏水涂层材料,经测试,该表面的接触角测量值为170°,显示了较好的超疏水特性.将该表面与240目的砂纸表面在1.4 kPa载荷的作用下对磨刮擦,以刮擦40 cm长度作为一个刮擦循环,经过30个刮擦循环后,该表面的接触角值仍大于150°,显示出了较好的耐刮擦特性.

Lu等人^[22]使用氟硅烷改性氧化硅颗粒,将其分散在乙醇中形成悬浊液,通过喷涂或是浸涂的方法即可使用该悬浊液形成超疏水涂层.另外配合商用的胶粘剂,可以将超疏水涂层粘合在基体上,商用胶粘剂的使用,大大提高了涂层的耐刮擦特性.研究者使用100g的砝码压在超疏水表面上,在240号砂纸上以相互垂直的方向各刮擦10cm作为一个循环,经过40个循环测试后,该涂层表面仍可保持较好的超疏水特性.

She等人[23]通过在AZ91D镁合金表面电镀镍的方

式制备了具有类松塔结构的粗糙表面. 经长链脂肪酸改性,该表面表现出优异的超疏水特性. 经测试,该表面接触角为163°,滚动角为1.2°. 以0.245 N的力施加在样品上,使其与800目的砂纸对磨,研究发现,打磨700 mm长度后,该表面的接触角依然可维持在150°以上,显示出了较好的耐刮擦性能. 此外,该表面具有较好的防腐蚀性以及耐候性. 室外放置240天,表面的超疏水特性基本保持不变,且其腐蚀速率仅为未处理的AZ91D镁合金表面的0.003%.

Cui等人^[24]通过在铁箔表面化学沉积金粒子的方式制备了超疏水表面,经测试,该表面接触角可达169°,同时滚动角为3°,显示出优异的超疏水特性.将该表面在30 kPa载荷作用下与400目砂纸进行对磨刮擦,发现粘在刮擦2 m距离的过程中,该材料表面的接触角始终维持在150°以上.同时采用水滴冲击的方式对该表面连续滴水120 min,经此处理后,该样品表面依然可保持超疏水特性.此外,该材料表面还具有优异的耐酸碱腐蚀特性,这充分说明了该材料表面具有较好的耐用性.

随着对基于微纳米颗粒的二维超疏水材料的研究不断深入,其表面耐刮擦性的测试方法也由经原子力显微镜简单刮擦,逐渐转变为与在一定载荷作用下与砂纸表面对磨,这反映出该类超疏水材料耐刮擦特性的提升,但相较于其他耐刮擦超疏水材料而言,该类超疏水材料的耐刮擦特性相对较弱. 对该类超疏水材料而言,其耐刮擦性提升的关键在于如何提升改性颗粒在基底表面的附着力,由于聚合物可使得微纳米颗粒间彼此粘接并黏附在基底表面,由此逐渐演变出基于复合材料的二维超疏水材料.

2.2 复合材料构筑二维超疏水材料

Huang等人^[25]使用溶胶凝胶法分别制备了链状的氧化硅凝胶以及疏水氧化硅颗粒凝胶,将玻璃分别浸涂在上述两种凝胶溶液中,制备了接触角可达165°的超疏水涂层材料.链状氧化硅材料虽然疏水性能一般,但是可以很好地将疏水氧化硅颗粒与玻璃基底粘接在一起,提升了该超疏水涂层的耐用性.将该超疏水表面在500g载荷的作用下与800目砂纸表面对磨刮擦,刮擦800mm的距离后,该表面的接触角依然保持在150°以上,显示出较好的耐用性.同时,将100g的沙以3.16m/s的速度对表面进行喷砂处理,该表面的接触角

测量值可保持在160°以上,同样反映出该超疏水表面较好的耐用性.

Wang等人^[26]使用氟化改性的纳米二氧化硅颗粒作为填料,聚二甲基硅氧烷作为基体材料制备了超疏水复合涂层.制得的样品表面接触角为163°,滚动角为3°,显示了较好的疏水特性.将该样品表面在50g载荷的作用下与150目的砂纸表面对磨,以在相互垂直的两个方向上各刮擦10cm作为一个刮擦循环,经9个刮擦循环后,该样品表面的接触角测量值仍可保持在150°以上.同时该材料表面经刀片划刻后仍可保持较好的疏水特性,且可显示出耐酸碱溶液的特性.这些特性都反应出该表面具有较好的耐用性.

Chen等人^[27]使用硅氧烷对二氧化硅纳米颗粒进行表面改性后,将其与聚甲基硅树脂混合制得复合材料. 该复合材料可通过喷涂、刮涂、浸涂等多种方式制备在玻璃、金属、纸张等不同基底表面上,并显示出较好的耐刮擦特性. 对样品施加100 g的载荷并在240目砂纸上刮擦10 cm作为一个刮擦循环,经过30个刮擦循环,该样品的接触角从166°仅降低为161°;样品的滚动角从1°上升到9°. 经过50个刮擦循环,该样品接触角仍可保持为155°, 滚动角仅上升到13°, 显示出了较好的耐刮擦特性. 同时该样品表面经手指按压刮擦以及刀片切划均可保持表面的超疏水特性, 进一步说明了该表面优异的耐刮擦性能.

Gong等人^[28]使用改性二氧化硅纳米颗粒为填料,聚酰亚胺为基体材料,通过静电纺丝的方法制备了超疏水复合涂层.将该材料表面与砂纸表面对磨,经过20个刮擦循环,该样品表面的接触角测量值仍大于150°,同时滚动角小于5°,这反映出该材料表面的超疏水特性具有较好的耐刮擦特性.同时该涂层材料具有较好的抗机械弯折特性以及较好的耐高温性,这都反映出该材料具有较好的耐用性.

Kumar等人^[29]使用纳米二氧化硅颗粒作为填料,聚偏氟乙烯作为基体材料制备了超疏水复合涂层材料. 经测试,该表面的接触角测量值为159°,滚动角小于1°,显示了较好的超疏水特性. 对该样品表面进行喷砂处理,将粒径为63 μm的颗粒,在距样品表面10 cm的位置,以200 kPa的载荷持续喷砂30 s. 经过该喷砂处理后,样品表面的接触角仍保持为150°,同时滚动角在3°到7°之间,这反映出该表面较好的耐刮擦特性. 同时该材料表面还具有良好的耐刀片划切以及耐紫外老化特

性,同样反映出该表面较好的耐用性.

Ding等人^[30]采用纳米二氧化钛颗粒作为填料,氟化聚硅氧烷作为基体材料,制备出了超疏水复合材料由于纳米颗粒高比表面积造成的颗粒间团聚,在复合材料中既有纳米颗粒自身在纳米尺度的微观结构,即形成了多尺度微纳米复合结构。加之氟化聚硅氧烷材料较低的表面能,该材料显示出优异的超疏水特性。经测试,该材料表面接触角可达168°,滚动角仅为0.7°、对该材料表面进行刮擦实验,由于基体材料较优的力学性能,该材料具有较好的耐磨损特性。经5–20个刮擦循环实验,该样品表面的磨损量仅为0.004—0.013 mg/cm²,同时经上述刮擦实验后,材料表面依然保持超疏水特性。

Peng等人[31]使用氟化改性的环氧树脂作为底层材 料,全氟聚醚作为基体材料,聚四氟乙烯纳米颗粒作为 填料制备了全有机复合涂层材料. 使用氟化环氧树脂 作为底层材料是为了增强复合涂层材料在基底表面的 附着力: 使用全氟聚醚作为基体材料是为了在降低材 料表面能的同时可以使表面有一定的韧性; 使用聚四 氟乙烯纳米颗粒可以在降低材料表面能的同时使复合 涂层表面具有微纳米复合结构. 基于此, 该复合涂层有 着优异的超疏水性能, 其表面接触角测量值为158°, 接 触角滞后测量值为3°. 为了表征该复合涂层表面的耐 刮擦特性, 使用平面旋转磨损测试仪在200 g载荷的作 用下对该样品表面进行刮擦实验, 经过100个刮擦循 环、该样品表面接触角测量值为151°、接触角滞后小 于10°, 显示出了优异的耐刮擦特性. 此外, 使用黏附 力为2600 N/m的胶带, 在4 kg载荷的作用下, 对该样品 表面反复粘接30次、经此处理后、该样品表面接触角保 持在155°以上,同时接触角滞后小于5°,充分反映了该 全有机复合涂层表面优异的耐用性.

Wang等人[32]使用氟乙烯树脂作为基体材料,全氟硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒作为填料,在基底表面制备了超疏水涂层材料.通过脱模处理,将该超疏水涂层从基底上脱模即形成超疏水薄膜材料.经测试,该超疏水薄膜表面接触角为162°,滚动角为3°,显示了优异的超疏水特性.将该超疏水薄膜与240目砂纸表面在100g载荷的作用下进行对磨刮擦,以在两个相互垂直的方向上各刮擦10cm作为一个刮擦循环.经过70个刮擦循环,该表面的接触角测量值依然维持在150°以

上,显示出优异的耐刮擦特性.此外,使用刀片对样品表面划切,以及将该样品在150°C的环境中放置24 h,并不会影响该表面的超疏水特性,同样反映出该超疏水薄膜较好的耐用性.

由于聚合物基体的存在,基于复合材料的二维超疏水材料相较于仅由微纳米颗粒构筑的二维超疏水材料具有更好的耐用性.为了进一步降低基于复合材料的二维超疏水材料的表面能,通常选用全氟硅烷对微纳米颗粒表面进行改性,并使用含氟聚合物作为基体材料.无论是改性后的颗粒还是聚合物基体材料均具有较低的表面能,使得该复合材料在刮擦的过程中,即使由微纳米颗粒组成的表面微观结构在一定程度上被破坏,部分微纳米改性颗粒从二维材料表面脱落,但由于基体材料同样具有较低的表面能,因此该二维材料的超疏水特性得以保持,从而提高了该类超疏水材料的耐用性.

对于基于复合材料的二维超疏水材料,除了应注 意降低其构筑材料的表面能外,还应注意构筑材料特 别是基体材料力学性能的提高.基体材料较好的力学 性能有助于复合材料表现出较好的力学性能,因此基 体材料力学性能的提升对于提高二维超疏水材料的耐 用性具有非常重要的意义.

本研究组使用疏水纳米二氧化硅颗粒(R202, Evonik Degussa)作为填料,聚偏氟乙烯(KYNAR 761 PWD, ARKEMA)作为基体材料,采用喷涂的方法制备了基于复合材料的二维超疏水材料,并通过γ射线辐照增强其力学性能,从而提高了该超疏水材料的耐用性.

为了优化复合材料中基体材料与填料之间的比例,对不同聚偏氟乙烯基体与二氧化硅纳米颗粒比值的样品进行了表面接触角的表征,结果如图1所示.从图中可以看出,当聚偏氟乙烯基体材料与二氧化硅纳米颗粒含量的比值在1:0.6与1:1之间时,该复合材料表现出大于150°的接触角,即显示出超疏水特性.然而当聚偏氟乙烯基体材料与二氧化硅纳米颗粒含量的比值为1:0.6时,材料的超疏水特性并不稳定;当聚偏氟乙烯基体材料与二氧化硅纳米颗粒含量的比值为1:1,甚至含有更多纳米颗粒时,由于颗粒含量过高,聚偏氟乙烯基体材料对二氧化硅纳米颗粒填料的粘接及黏附减弱,该超疏水材料表现出较弱的耐刮擦特性,因此本研究组选择聚偏氟乙烯基体与二氧化硅纳米颗粒比值为

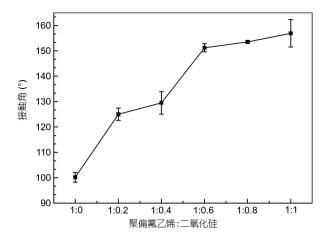


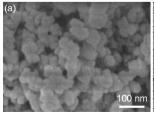
图 1 二氧化硅/聚偏氟乙烯超疏水复合材料表面接触角随 二氧化硅纳米颗粒含量变化曲线图

Figure 1 The relationship between contact angle of silica/polyviny-lidene fluoride composite and silica content.

1:0.8的样品作为研究对象.

对二氧化硅/聚偏氟乙烯超疏水复合材料的微观形貌进行表征,其扫描电子显微镜形貌照片如图2所示。从图中可以看出,二氧化硅纳米颗粒自身在复合材料表面引入了纳米尺度的微观结构;由于纳米颗粒彼此间的团聚,使得复合材料表面具有亚微米甚至微米尺度的微观结构特征,这种微纳米复合结构对于该复合材料的超疏水特性具有重要意义.

对该超疏水复合材料进行γ射线辐照处理,辐照前,样品表面的接触角测量值为153.5°,经过辐照剂量为200 kGy的γ射线辐照后,样品表面的接触角测量值为153.6°,说明在辐照过程中样品表面的接触角基本不变,200 kGy的γ射线辐照处理并不会对该复合材料的表面润湿性产生影响.然而经200 kGy的γ射线辐照后,由于基体聚偏氟乙烯材料内部存在由γ射线辐照引起的分子间交联现象,基体材料的杨氏模量明显提高,



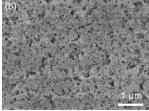


图 2 不同放大倍数下二氧化硅/聚偏氟乙烯超疏水复合材料表面形貌照片, (a)高倍; (b)低倍

Figure 2 SEM of silica/polyvinylidene fluoride composite under different magnifications, (a) at high magnification; (b) at low magnification.

由1.13 GPa增长至1.67 GPa. 基体材料力学性能的增强意味着基体材料对颗粒填料更强的黏附及保护作用,进而反映为超疏水材料更强的耐刮擦的特性及更好的耐用性. 在100 g载荷的作用下,使该复合材料样品表面与240目砂纸表面进行对磨刮擦,以在相互垂直的方向上各刮擦10 cm作为一个刮擦循环,反复刮擦直至材料表面丧失超疏水特性. 对于未经γ射线辐照的复合材料样品,其超疏水特性仅可保持22个刮擦循环,而对于200 kGy剂量γ射线辐照后的复合材料样品,其超疏水特性可保持44个刮擦循环,材料的耐用性提高了一倍.由此充分说明,对于基于复合材料的二维超疏水材料,构筑材料特别是基体材料力学性能的提高对于超疏水材料耐用性的提升具有非常重要的作用.

3 零维结构单元构筑三维超疏水材料

三维超疏水材料相较于二维超疏水材料其特点在 于具有一定的厚度,这使得该类材料相较于二维超疏 水材料可以承受更大的磨损量.由于三维超疏水材料 多为结构均一的块体材料,因此经过一定的磨损实验 后,新露出的表面与磨损前的材料表面具有高度的相 似性,因此可以较好地保持材料表面的超疏水特性并 显示出较好的耐用性.具有零维结构的改性微纳米颗 粒由于具有低表面能,并可在微观尺度构成具有一定 粗糙度的微观结构,因此也常被用于三维超疏水材料的构筑.

Jin等人[33]制备了由纳米二氧化硅颗粒构成的气 凝胶,经过表面活性剂的表面改性处理,该气凝胶表面 显示出优异的超疏水特性, 为了对该材料表面的耐刮 擦特性进行表征、使用砂纸对该材料进行100个刮擦 循环, 并将表面磨去660 µm的样品厚度. 经测试, 样品 表面刮擦前后接触角分别为150°及172°、接触角滞后 分别为22°及1°. 由此可以看出, 经100个刮擦循环后, 样品的超疏水特性有明显提升, 这是由于该材料本身 具有微纳米复合结构, 在刮擦过程中减小了微米尺度 上的粗糙程度,这有利于水滴在该材料表面的移动, 从而有利于接触角滞后的降低. 同时, 在刮擦前后, 样 品纳米尺度上的结构可保持不变, 使得材料的超疏水 特性得以保持. 经厚度方向上磨损660 um、样品的微 观结构与磨损前的微观结构表现出一定程度的自相似 特性, 这同样有利于该样品表面超疏水特性的保持以 及耐刮擦特性的提升.

基于零维结构改性微纳米颗粒的复合材料也常用于该类三维超疏水材料的制备. Davis等人^[34], 如图3所示, 在机械搅拌的过程中将水逐滴加入到未交联的聚二甲基硅氧烷中, 形成水-聚二甲基硅氧烷乳液, 该乳液经预固化及固化两个过程后, 水分从乳液中去除, 并在聚二甲基硅氧烷中形成孔洞结构, 制得超疏水块体

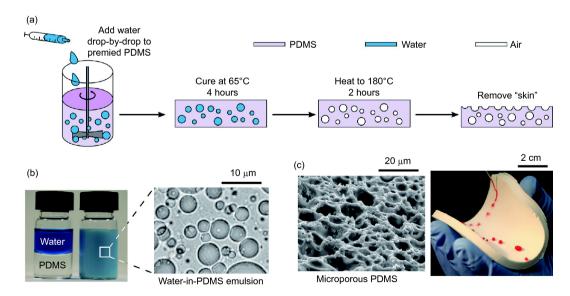


图 3 (网络版彩图)超疏水块体材料制备工艺流程图及表面形貌照片[34]

Figure 3 (Color online) Scheme of the emulsion templating process used to produce microtextured PDMS monoliths and photos of water-in-PDMS emulsion and cured monolith [34].

材料. 为了进一步增强该材料表面的超疏水特性, 在上述乳液中混入纳米二氧化硅颗粒以形成微纳米复合结构. 将该超疏水表面在20 kPa载荷的作用下, 与240目砂纸以1 m/min的速度进行对磨刮擦, 刮擦50 m的距离后, 该样品表面的接触角测量值为161°, 滚动角测量值为7°, 显示出优异的耐刮擦特性. 此外, 对该表面进行刀片划切、胶布反复粘接、手指按压处理以及施加17 MPa的载荷进行按压, 表面的超疏水特性基本保持不变. 同时该样品可承受350°C高温以及具有良好的抗紫外老化性能, 这充分反映了该表面优异的耐用性.

Zhang等人[35]将经六甲基二硅氮烷表面改性的纳米二氧化硅颗粒分别与尼龙、聚苯乙烯、聚丙烯等聚合物混合均匀后,通过在模具中加压成型的方式,制备了超疏水块体材料. 该类基于二氧化硅颗粒的超疏水材料的表面接触角滞后值均小于10°,显示出优异的超疏水特性. 同时,将该类材料在80g载荷的作用下与1000目的砂纸表面对磨,刮擦2000cm后,该类材料表面的接触角滞后值依然小于10°,显示出良好的耐刮擦特性. 此外,用刀片划切样品表面并不会对其表面润湿性造成影响,同时该表面具有较好的抗酸碱特性以及耐液氮低温的特性,这都反映出该材料具有优异的耐用性.

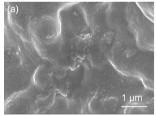
Zhu等人^[36]通过在超高分子量聚乙烯片材表面压入铜粉颗粒的方式,构筑了具有一定粗糙度的表面结构,加之以全氟硅烷改性的方式降低其表面能,以此方法制备了超疏水表面。制得的表面接触角为163°,滚动角小于5°,显示出较好的超疏水特性。将该材料表面与1500目砂纸表面在10 kPa载荷的作用下对磨,以刮擦30 cm作为一个刮擦循环,样品刮擦10个循环后,接触角仍维持在160°左右,同时滚动角小于15°,这表明该表面的超疏水特性具有较好的耐刮擦性能。

从上文中可以看出,对于零维结构单元,无论是基于微纳米颗粒还是复合材料的三维超疏水材料,由于在刮擦过程中材料表面可保持低表面能及表面微观粗糙结构这两个特点,因此超疏水特性在刮擦过程中得以保存,显示出较好的耐刮擦性能.基于此,本研究组使用疏水纳米二氧化硅颗粒(R202, Evonik Degussa)作为填料,聚二甲基硅氧烷(184, Dow Corning)作为基体材料,制备了基于复合材料的由零维结构单元构筑的三维超疏水块体材料,该材料显示出优异的耐刮擦特性.

经复合材料的设计与研究,发现当复合材料中二氧化硅纳米颗粒的含量为30%时,该块体复合材料即可表现出较好的超疏水特性,其表面形貌如图4所示.从图中可以看出,虽然二氧化硅纳米颗粒相较于聚二甲基硅氧烷基体材料而言含量较低,但是依然可以暴露在复合材料与空气的界面中.由于二氧化硅颗粒自身即为纳米尺度的结构,同时由于聚二甲基硅氧烷基体的粘接作用,使得颗粒团聚并形成微米尺度的结构,从而在该块体复合材料表面形成微纳米复合结构,因此该块体复合材料可表现出优异的超疏水特性.经测试,该块体复合材料的接触角测量值可达157.0°.

同时该超疏水块体复合材料还表现出较好的耐刮擦特性,从图5中可以看出,将该超疏水块体复合材料在较大载荷作用下与240目砂纸表面进行对磨刮擦,虽然样品显示出较大的磨损量并将砂纸染白,但是当水滴(用罗丹明B将水滴染成红色)滴在样品表面时,仍会轻易从样品表面轻易滑落,显示出刮擦后的样品表面具有优异的超疏水特性.

同样采用砂纸打磨法对该超疏水块体材料的耐刮擦特性进行表征. 将该样品制成面积为10 mm×10 mm的样品,在2 kg载荷的作用下,使其与240目砂纸进行对磨刮擦,以在相互垂直的方向上各刮擦10 cm作为一



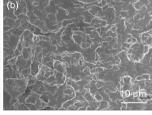


图 4 不同放大倍数下二氧化硅/聚二甲基硅氧烷超疏水块体复合材料表面形貌照片, (a)高倍; (b)低倍

Figure 4 Photos of silica/polydimethylsiloxane composite under different magnifications, (a) at high magnification; (b) at low magnification.



图 5 超疏水块体复合材料耐刮擦演示照片
Figure 5 Photos of durable silica/polydimethylsiloxane composite under sandpaper abrasion.

个刮擦循环,经过100个刮擦循环测试后,该样品表面 的接触角测量值为156.7°、相较于测试前的157.0°、其 表面润湿性基本保持不变, 显示出良好的耐刮擦特性. 经100次循环刮擦后,样品表面的形貌如图6所示.从图 中可以看出, 虽然在较低倍数的显微镜照片中可以看 到在砂纸刮擦过程中产生的划痕, 但是对比刮擦后该 超疏水块体复合材料的微观形貌照片以及图4所示刮 擦前该材料的微观形貌照片可以看出、该块体复合材 料在刮擦前后表现出相似的微观形貌. 这说明, 虽然 该材料在100次刮擦循环过程中表现出较大的磨损量. 但是得益于纳米颗粒填料在聚二甲基硅氧烷基体中的 均匀分散, 块体材料整体表现出较好的均一性. 在循环 刮擦过程中, 虽然有部分材料从样品表面磨去, 但是新 生成的样品表面结构与被磨去的样品表面结构具有较 好的一致性、从而在刮擦前后该材料表面显示出相似 的表面润湿性. 从某种角度来说, 该块体材料表面具 有一定的自修复特性,并表现出优异的耐刮擦性能.

4 一维结构单元构筑二维超疏水材料

虽然使用经表面改性处理的微纳米颗粒易于制备超疏水表面,但是基于微纳米颗粒形成的表面微观结构相较于超疏水材料在使用过程中面临的外界载荷是比较脆弱的. 部分微纳米颗粒在超疏水材料使用过程中会从超疏水表面脱落,从而使得超疏水材料难以保持较好的耐用性. 研究者们尝试用一维结构单元替代零维结构单元进行超疏水材料的构筑,其优势在于一维构筑单元有较大的长径比,对于复合材料而言,一维填料更难以从基体材料中分离脱落;对于纤维织物而言,一维纤维之间可互相缠结,从而使得超疏水材

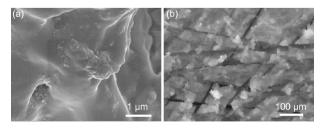


图 6 经砂纸打磨刮擦后,不同放大倍数下二氧化硅/聚二甲基硅氧烷超疏水块体复合材料表面形貌照片, (a)高倍; (b)低倍

Figure 6 Photos of silica/polydimethylsiloxane composite after sand-paper abrasion under different magnifications, (a) at high magnification; (b) at low magnification.

料具有较好的耐刮擦特性及耐用性. 此处首先对由一维结构单元构筑的二维超疏水材料进行说明.

4.1 聚合物织物表面改性构筑二维超疏水材料

Xue等人[37]采用碱刻蚀的方法, 在聚对苯二甲酸 7.二醇酯单层织物的纤维表面刻蚀出丰富的凹点结 构. 由于聚对苯二甲酸乙二醇酯织物结构是由聚对苯 二甲酸乙二醇酯纤维排布编织而成、因而此处将该单 层织物作为由一维结构单元构筑的二维超疏水材料进 行分析表征. 聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维表面的凹点 结构以及织物纤维本身的结构构成了多尺度材料表 面. 将该表面通过浸涂的方式用聚二甲基硅氧烷改性 后,由于多尺度结构的存在,该表面显示出优异的超 疏水特性. 经测试, 该表面接触角为160°, 滚动角为8°. 将该样品表面与尼龙织物表面在45 kPa载荷作用下对 磨,以往复刮擦100 mm作为一个刮擦循环,经3000个 刮擦循环后,如图7所示,该织物表面被严重磨损,但是 其表面依然有较大的接触角测量值. 此外, 该超疏水单 层织物经120次洗涤之后,表面的疏水特性不会丧失. 该样品表面同时具有优异的耐酸碱性以及耐紫外老化 等特性, 这充分反映出该表面优异的耐刮擦特性.

4.2 复合材料构筑二维超疏水材料

Jung等人^[38]通过在经刻蚀具有微米阵列的硅片表面喷涂碳纳米管/环氧树脂复合材料涂层的方式制备了超疏水表面. 相较于微纳米颗粒/环氧树脂复合材料,碳纳米管更难与环氧树脂基体分离,因此有利于表面耐用性的提升. 经测试,该碳纳米管/环氧树脂复合涂层表面接触角测量值可达170°,同时接触角滞后仅为2°,显示出较好的超疏水特性. 借助原子力显微镜,将半径为15 µm的硼硅酸盐小球分别以100 nN以及



图 7 (网络版彩图)纤维织物刮擦测试前后表面形貌照片^[37] Figure 7 (Color online) Photos of textiles before and after abrasion test [37].

10 μN的力在样品表面进行刮擦实验,经测试,当小球以100 nN力进行实验时,刮擦前后样品表面难以观察到划痕且形貌基本保持不变,显示出一定的耐刮擦特性;而当小球以10 μN力进行实验时,刮擦前后样品表面虽难以观察到划痕,但是样品表面微观形貌发生了明显变化,说明该刮擦过程对表面有一定程度的破坏.经24 h的滴水实验以及45 kPa下的喷水实验测试,该样品表面的接触角滞后测量值虽有一定程度的增加,但是该样品表面的接触角可始终维持在165°左右,这同样显示了该样品表面具有较好的耐用性.

5 一维结构单元构筑三维超疏水材料

此处所述一维结构单元构筑三维超疏水材料主要 指由一维纤维经编织排布所形成的三维纤维织物. 根 据三维织物纤维表面改性方法的不同, 将该类三维超 疏水材料分为以下四个部分进行说明.

5.1 聚合物纤维表面接枝改性

Zhou等人^[39]在氟硅烷改性后的棉布织物表面通过气相沉积聚苯胺的方式构筑了超疏水表面,经测试,该表面接触角可达156°,显示出较好的超疏水特性.将半径为1.5 cm的圆形样品表面在260 g载荷的作用下与砂纸表面对磨,并以摩擦20 cm作为一个测试循环.经过600个刮擦循环测试,该样品表面接触角始终保持在150°以上,即显示出该表面的超疏水特性经砂纸打磨刮擦可保持不变,具有良好的耐用性.由于该表面在具有超疏水特性的同时,具有超亲油特性,使得该材料可用于油水分离. 经测试,其油水分离效率高达97.8%,且经30次吸/放油循环,始终保持较高的分离效率.此外,该材料具有较好的耐酸碱溶液特性并可耐120°C高温,这些特性都进一步说明了该材料具有优异的耐用性.

Hou等人^[40]使用硅氧烷对棉布织物表面进行改性处理,以制得接触角为159°,滚动角为7°的超疏水表面.该表面同样可用于油水分离.对该表面施加100g的载荷使其与3000目的砂纸表面对磨刮擦,以在相互垂直的两个方向上各刮擦10cm作为一个刮擦循环,经35个刮擦循环后,该表面的接触角为151°,滚动角为12°,表现出较好的耐刮擦特性.此外,该材料还具有较好的耐酸碱溶液以及耐紫外老化等特性、充分反映出该材

料较好的耐用性.

5.2 使用聚合物纳米线对纤维表面进行改性

Zimmermann等人^[41]使用硅树脂纳米线对聚对苯二甲酸乙二醇酯织物表面进行改性,制得超疏水表面.该表面的滚动角测量值为5°,显示出超疏水特性.采用织物摩擦分析仪对该样品表面的耐刮擦特性进行研究.具体过程为对样品施加5 N的力,使其以1.25 Hz的频率往复刮擦20 mm,经1450个刮擦循环后,对样品表面的润湿性进行表征. 经硅树脂纳米线改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯织物经上述刮擦测试后,表现出35°的滚动角测量值,仍具有一定的疏水特性,由此反映出该疏水表面具有一定的耐用性.

5.3 使用纳米颗粒对纤维表面进行改性

Zhou等人^[42]将含氟表面活性剂、聚四氟乙烯纳米颗粒以及全氟硅烷均匀分散在水中形成溶液,将该水溶液浸涂在棉布织物表面上即以一步浸涂的方式制得超疏水表面. 经测试,该样品表面的接触角测量值可达172°,滚动角为2°,显示出较好的超疏水特性. 使用马丁代尔耐磨仪对该样品表面在12 kPa的载荷作用下进行摩擦实验,经过2000个测试循环,该样品的接触角依然保持为170°,同时滚动角小于5°,表现出了优异的耐刮擦特性. 此外,经过上百次洗涤过程,该表面可以保持其超疏水特性,且该材料具有优异的耐酸碱溶液的特性. 这充分反映了该材料表面较好的耐用性.

5.4 使用复合材料对纤维表面进行改性

Zhou等人[43]通过两步浸涂法在纤维织物上制备了超疏水表面. 首先将纤维织物浸涂在氟硅烷改性的二氧化硅溶液中,使改性纳米颗粒可以黏附在织物的纤维表面; 其次将该样品进一步浸涂在偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物溶液中,使得聚合物覆盖在织物纤维以及纳米颗粒表面, 以提高改性后织物的耐用性. 经测试,该超疏水表面的接触角测量值可达172°,同时滚动角仅为2°,超疏水特性优异. 该材料表面在12 kPa载荷的作用下,通过马丁代尔耐磨仪与未改性的纤维织物表面对磨,经过8000个摩擦循环,该样品表面的接触角测量值依旧保持在165°,同时滚动角维持在10°以下,显示出优异的耐刮擦特性. 此外,经过600次水洗循环测试,该表面的超疏水特性可以保持,同时该表面显示

出耐酸碱溶液、耐氧化以及耐沸水浸泡等特性,这都表明该超疏水表面具有优异的耐用性. Zhou等人[44]还使用类似的方法在纤维织物表面制备以聚二甲基硅氧烷为基体材料的复合材料改性涂层. 改性后的纤维织物表面同样显示出优异的超疏水特性以及耐刮擦特性. 与以偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物为基体材料的改性织物表面润湿性的差异在于使用氟化物为基体,织物表面在具有超疏水特性的同时,还具有超疏油特性;而以聚二甲基硅氧烷为基体材料的纤维织物表面的疏油性则相对较差.

Bano等人^[45]采用类似的方法,首先将纳米二氧化钛颗粒沉积在纤维织物表面,之后通过浸涂聚二甲基硅氧烷的方式对样品表面进行改性处理,得到接触角测量值大于150°的超疏水表面.将该样品在200 g载荷的作用下与320目砂纸表面进行对磨刮擦,刮擦150 mm的距离后表面的接触角测量值基本保持不变,显示出较好的耐刮擦特性.此外,经喷砂处理、热水浸泡、盐溶液及酸溶液浸泡,该表面的超疏水特性基本保持不变,显示出该表面具有较好的耐用性,并可用于油水分离.

从上文可以看出,对于该类由一维纤维经编织排布所形成的三维纤维织物超疏水材料,相较于二维超疏水材料而言在厚度方向有着更大的可变形空间,当外界载荷作用于该类三维超疏水材料时,该类纤维织物更易发生变形并耗散外界载荷的能量,从而可以有效保护纤维织物表面的微观结构,使得该类三维超疏水材料有着更为优异的耐刮擦特性及耐用性.

5.5 基于静电植绒的三维超疏水材料

除上述由一维纤维经编织排布所形成的三维纤维 织物超疏水材料,本研究组通过静电植绒的方式制备 了定向排布的一维短纤阵列,经聚二甲基硅氧烷改性, 该静电植绒表面表现出超疏水特性及优异的耐刮擦 性.通过复合材料表面改性以及反应离子刻蚀的方式 对静电植绒表面进行改性处理,制备了多种耐刮擦超 疏水材料.

自制的静电植绒装置如图8所示,尼龙绒毛在静电场中极化取向并定向运动,最终形成沿电场方向有一定取向的尼龙绒毛阵列并部分固定在植绒胶中,植绒过程中维持电极板之间的间距为10 cm. 形成的静电植绒表面如图9所示. 从图中可以看出,尼龙绒毛是长

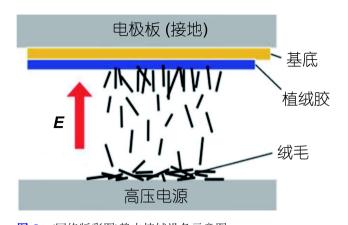


图 8 (网络版彩图)静电植绒设备示意图 Figure 8 (Color online) Scheme of the electrostatic flocking device.

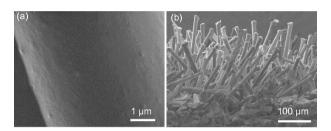


图 9 不同放大倍数下,基于静电植绒的超疏水材料形貌照片,(a)高倍;(b)低倍

Figure 9 Photos of superhydrophobic flocking surfaces under different magnifications, (a) at high magnification; (b) at low magnification.

度约为300 μm, 直径约为10 μm的光滑短纤, 尼龙绒毛一定程度的定向排列即在静电植绒表面构筑了微米尺度的微观结构, 经过聚二甲基硅氧烷改性处理, 该表面即可表现出较好的超疏水特性, 经测试, 该静电植绒材料的表面接触角测量值可达160.5°.

采用砂纸打磨的方式对该静电植绒表面的耐用性进行表征,对大小为25 mm×30mm的样品施加100 g的载荷并将其与240目砂纸表面进行对磨刮擦,以在相互垂直的两个方向上各刮擦10 cm作为一个刮擦循环,经过500个刮擦循环测试后,该静电植绒样品表面形貌如图10所示,从图中可以看出,经过500个刮擦循环,样品表面的微观结构相较于刮擦测试前的静电植绒表面并没有明显变化,无论是绒毛的尺寸、结构还是绒毛阵列的排布,在刮擦测试前后均表现出较好的一致性.经测试,刮擦后样品表面的接触角测量值为157.4°,与刮擦前样品表面的接触角测量值相比并无明显变化,反映了该基于静电植绒超疏水材料优异的耐刮擦特性.

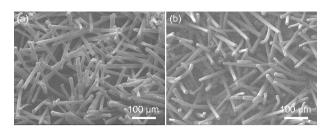


图 10 砂纸刮擦前后静电植绒超疏水材料表面形貌照片, (a)刮擦前; (b)刮擦后

Figure 10 Photos of superhydrophobic flocking surfaces before and after sandpaper abrasion, (a) before sandpaper abrasion; (b) after sandpaper abrasion.

微纳米复合结构对于材料表面超疏水特性的提升 有着至关重要的作用,而用于植绒的尼龙绒毛经聚二 甲基硅氧烷表面改性后,表面相对光滑,即植绒表面 仅具有由绒毛自身所带来的微米尺度的微观结构.为 了在绒毛表面引入纳米尺度的微观结构,本研究组分 别采用喷涂复合材料以及反应离子刻蚀的方式进行纳 米尺度微观结构的构筑.

将改性后的纳米二氧化硅颗粒/聚二甲基硅氧烷复合材料通过喷涂的方式涂覆在静电植绒表面,其形貌如图11(a)所示. 从图中可以看出,由于二氧化硅/聚二甲基硅氧烷复合材料的存在,绒毛表面具备了纳米尺度的微结构,从而有利于静电植绒表面超疏水特性的提升,经测试,该材料表面接触角为162.7°,滚动角相较于原静电植绒表面有明显下降.

反应离子刻蚀也用于绒毛表面纳米尺度微观结构的构筑,其表面形貌如图11(b)所示. 从图中可观察到,经过反应离子刻蚀处理,绒毛表面被刻蚀出纳米尺度大小各异的孔洞,不同孔洞之间甚至会连接贯通,从而有效地在绒毛表面制备出了纳米尺度的微观结构,并最终形成具有微纳米复合结构的超疏水静电植绒表面. 经测试,该材料表面接触角为162.6°,滚动角相较于原静电植绒表面也有明显下降.

无论是将基于纳米颗粒的复合材料,还是反应离子刻蚀用于纳米尺度微观结构的构筑,最终制得的静电植绒表面均具有优异的耐刮擦特性,其超疏水特性均可保持500个刮擦循环测试.对于基于静电植绒超疏水材料,其优异的耐刮擦特性来源于尼龙绒毛自身具有的一定的弹性. 当外界载荷作用于静电植绒表面时,通过尼龙绒毛自身的弹性变形,可耗散掉大量外界载荷的能量,从而对绒毛自身及绒毛表面纳米尺度

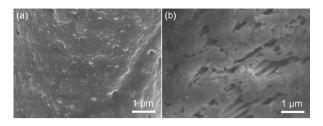


图 11 引入纳米尺度次级结构后, 绒毛表面形貌照片, (a)复合材料表面改性; (b)反应离子刻蚀处理

Figure 11 Photos of flocking fiber surfaces after (a) nanocomposite modification and (b) reactive ion etching treatment.

的次级结构起到保护作用,宏观即表现为基于静电植 绒超疏水材料优异的耐刮擦特性及耐用性.由此充分 说明,对于由一维结构单元构筑的三维超疏水材料, 除由一维纤维经编织排布所形成的三维纤维织物超疏 水材料外,还可通过静电植绒的方式制备该类超疏水 材料.

6 基于块体材料的三维超疏水材料

除了由零维结构单元及一维结构单元构筑的三维 超疏水材料,也可以通过刻蚀或机械打磨的方式直接 在块体材料表面构筑出具有一定粗糙度的微观结构, 经表面改性后即为基于块体材料的三维超疏水材料. 通常基于金属材料或是硅材料使用该类方法进行超疏 水材料的制备.

6.1 基于金属的三维超疏水材料

对于该类超疏水材料的制备,相对简单的方法是机械打磨法. Wu等人^[46]采用机械打磨的方法在铜基底及铝合金基底表面制得了一定的粗糙结构,使用硅氧烷对制得的粗糙表面进行改性处理,制得超疏水表面. 经测试,铜样品表面的接触角为164°, 滚动角为2°; 铝合金样品表面接触角为168°, 滚动角为3°, 均显示出优异的超疏水特性. 对铝合金基底的样品施加200 g的载荷使其与1000目的砂纸表面进行对磨刮擦,以往复刮擦10 cm作为一个刮擦循环. 经过100个刮擦循环后,样品的接触角测量值可保持在150°以上,同时滚动角保持在10°以下,证明该表面具有优异的耐刮擦性能.同时,该样品表面还具有较好的抗紫外特性,进一步反映了其表面的耐用性.

相对于机械打磨法, 化学刻蚀法在该类材料的制

备中更为常见. Yao等人^[47]采用化学刻蚀的方式在C101铜表面刻蚀出粗糙的表面结构,加之以全氟硅烷进行表面改性处理,制得了表面接触角为169°的超疏水表面. 将该表面在7.75 kPa载荷的作用下与5000目的砂纸表面进行对磨刮擦,刮擦160 cm的距离后,样品表面的接触角测量值可维持在150°以上;刮擦800 cm的距离后,样品表面的接触角测量值可保持在138°,这显示出该表面较好的耐刮擦性能.

Varshney等人^[48]采用盐酸溶液刻蚀金属铝的方法 在其表面制备了具有一定粗糙度的结构,刻蚀的时间 越长,表面的粗糙度越大.通过月桂酸乙醇溶液对刻 蚀后的样品进行钝化处理,降低了样品的表面能,制 得了超疏水表面.经测试,该表面接触角高达172°,滚 动角为4°.同时该表面显示出较好的耐用性,采用黏附 力为100 N/m的胶带对样品表面反复粘接,粘接60次后 该表面依然表现出较大的接触角测量值.另外对该样 品表面进行不同方向、不同角度地反复弯折,弯折后 的样品表面的依然可以保持较好的超疏水特性.此外, 该样品表面同时具备了耐高温、抗UV老化、耐酸碱 溶液等特性.

Wang等人^[49]将1045钢分别浸泡在盐酸或硝酸溶液以及加有双氧水的盐酸或硝酸混合溶液中,经过两步化学刻蚀工艺,在钢表面刻蚀出微纳米复合结构.经过全氟硅烷表面改性处理,该表面显示出优异的超疏水特性.将该材料表面在16 kPa载荷作用下与400目砂纸进行对磨,刮擦110 cm后,表面依然保持超疏水特性.经测试,刮擦后的材料表面接触角为152°,滚动角为8°,显示出较好的耐刮擦特性.除此之外,使用3M胶带以31.2 kPa的载荷在该材料表面反复粘接70次或者经过3 h喷水处理,该表面的超疏水特性也可以保持,这些测试进一步反映了该样品表面的耐刮擦特性.

Wang等人^[50]将1045钢浸泡在次氯酸钠和双氧水混合溶液中,通过化学刻蚀的方法在钢表面制备具有一定粗糙度的表面结构.配合以全氟硅烷对该表面进行表面改性处理,制得了超疏水表面.对该表面施加24.5 kPa的载荷并与150目的砂纸对磨,在刮擦2.24米距离的过程中,该样品表面接触角维持在150°到165°之间,同时滚动角保持在5°到9°之间,显示出了优异的耐刮擦特性.

Gao等人^[51]使用硫酸和双氧水混合溶液对GCr15 轴承钢表面进行刻蚀、使用全氟硅烷对样品表面进行 改性处理,可制得接触角为163°,滚动角约为0°的超疏水表面.对该样品表面施加100g的载荷并使其与1000目砂纸表面对磨刮擦,刮擦100cm的距离后,该样品表面的接触角测量值仍大于150°,显示出了较好的耐用性

除机械打磨法以及化学刻蚀法之外,还可以使用激光刻蚀的方法进行该类三维超疏水材料的制备. Han等人[52]使用超快激光在金属表面刻蚀出规则的微纳米复合阵列结构,该表面经过氟硅烷改性后显示出超疏水特性. 经测试,该表面的接触角可达163°,同时滚动角小于2°. 对该表面施加1.2 kPa的载荷并使其与1000目的砂纸对磨,以往复刮擦10 cm作为一个刮擦循环,经过70个刮擦循环后,该表面的接触角测量值依然大于150°,反映出优异的耐刮擦特性. 此外,从25 cm的高度对样品表面进行10 g/min的喷砂处理,经过28 min的喷砂处理后,该样品表面依然表面出大于150°的接触角测量值,以及小于20°的滚动角测量值.使用粘接强度为710 N/m的3M胶带对该样品表面反复粘接500次,该表面的超疏水特性依旧可以维持. 这充分说明该超疏水表面具有优异的耐用性.

6.2 基于硅的三维超疏水材料

Xiu等人^[53]通过两步化学刻蚀的方式,将硅片分别在氢氧化钾溶液以及氢氟酸、双氧水混合溶液中进行刻蚀,在硅片上得到微纳米复合刻蚀结构. 经测试,该表面接触角为168°,接触角滞后为2°,显示出了优异的超疏水特性. 将2.54 cm×2.54 cm的样品表面,在225 g载荷作用下,在Technicloth抹布(ITW Texwipe, TX1112)上打磨25 cm,打磨过后,样品表面接触角为167°,接触角滞后为13.6°,显示出较好的耐刮擦特性,此外,经打磨200 cm长度后,该样品表面的接触角测量值依然可保持在150°以上,进一步反应出该表面优异的耐刮擦特性.

此处基于块体材料的三维超疏水材料是指利用刻蚀或机械打磨的方式直接在块体材料表面构筑出具有一定粗糙度的微观结构,并经表面改性处理形成的超疏水材料.由于该类三维超疏水材料是通过减材制造的方式形成的,材料中具备超疏水特性的微观结构与基底材料是一体的,因此该类微观结构相对于其他方式构筑的超疏水材料对基底有着更强的附着力,这使得该类超疏水材料反映出较好的耐刮擦特性.

7 不同种类超疏水材料比较

本文根据超疏水材料维度的不同以及超疏水结构构筑单元维度的差异,将超疏水材料分为零维结构单元构筑二维超疏水材料;零维结构单元构筑三维超疏水材料;一维结构单元构筑三维超疏水材料;一维结构单元构筑三维超疏水材料以及基于块体材料的三维超疏水材料五大类,根据上文中的分析,总结归纳了五类超疏水材料的优缺点,并列于表1.

8 耐刮擦特性测试方法

根据超疏水材料维度的不同以及超疏水结构构筑单元维度的差异,本文将超疏水材料分为零维结构单元构筑二维超疏水材料;零维结构单元构筑三维超疏水材料;一维结构单元构筑二维超疏水材料;一维结构单元构筑三维超疏水材料以及基于块体材料的三维超疏水材料五大类,并分别介绍了各类超疏水材料的制备方法及相应超疏水材料耐刮擦特性的研究. 然而根据目前文献中所测得的超疏水表面耐用性的结果,很难详细分析比较不同超疏水表面耐用性的强弱. 其原因在于缺乏统一有效的超疏水表面耐刮擦特性表征方法,利用不同方法得到的结果自然难以进行相互比较,这对于超疏水材料耐用性的分析及提高均是不利的.

Tian等人^[54]呼吁相关研究工作者均采用砂纸打磨 法来对超疏水表面的耐用性进行表征. 该方法是将样 品表面在一定的载荷下与砂纸对磨刮擦, 直到样品表 面失去超疏水特性后停止打磨, 这一过程中所对应的 总打磨长度即可反映出该样品的耐刮擦特性. 笔者认 为对于该砂纸打磨法的参数如样品尺寸、载荷大小、 砂纸目数、打磨方式及表面润湿性测试方法等应该有 更具体的规范说明并形成相关测试标准,以使得不同 研究者的工作结果可以被更直观地分析对比,从而有 利于超疏水表面耐刮擦特性的研究.

9 结论

超疏水材料以其独特的表面润湿性以及在自清洁、防冰、防雾、防腐蚀、传感器和油水分离等多个领域的潜在应用而受到越来越多的关注. 限制其实际应用的关键在于超疏水材料较弱的耐刮擦特性, 这使其在使用过程中难以保持超疏水特性. 本文根据超疏水材料维度的不同以及超疏水结构构筑单元维度的差异, 对多种超疏水材料的制备工艺及耐刮擦特性进行了介绍, 对于不用种类的超疏水材料, 其耐刮擦特性均可提高并显示出较好的耐用性. 综合耐刮擦超疏水材料研究进展, 对超疏水材料耐刮擦特性的提升可集中在以下三个方面:

- (1) 构筑具有一定柔性的三维超疏水材料. 如经过疏水改性处理的三维纤维织物, 在外界载荷作用下, 可通过材料自身的弹性变形对外界能量产生耗散, 从而避免材料自身的疏水结构被破坏, 有利于材料超疏水特性的保持.
- (2) 对于超疏水复合材料而言,选用疏水聚合物及疏水颗粒进行构筑.在材料表面刮擦过程中,即使表面的超疏水结构被破坏,新生成的表面依然具有较低的表面能,因而可以保持超疏水特性.而若采用亲水的聚合物作为基体材料进行超疏水材料的构筑,一旦材料表面的超疏水结构被破坏,亲水基体露出材料表面,则会造成水滴在材料表面黏附,超疏水特性失效.特别

表 1 不同种类超疏水材料比较

Table 1 The comparison of different kinds of superhydrophobic materials

超疏水材料种类	优点	缺点
零维结构单元构筑二维超疏水材料	涂层材料适用区域广, 对基体要求低	耐刮擦特性相对较差, 不耐磨损
零维结构单元构筑三维超疏水材料	耐刮擦特性优异, 耐磨损	块体材料适用范围较小, 磨损量较大
一维结构单元构筑二维超疏水材料	较零维结构单元构筑的 二维材料耐刮擦性更好	对基体材料的适用性低于零维结构单元构筑 的二维材料
一维结构单元构筑三维超疏水材料	耐刮擦特性优异, 磨损量低	具有一定的厚度, 对适用范围 有一定限制
基于块体材料的三维超疏水材料	减材制造方法制备表面形貌, 表面结构与基体为整体	多为无机材料, 表面较脆, 易被破坏

是选用氟化聚合物作为基体,并选用氟化改性的填料进行超疏水表面的构筑. 该类超疏水材料具有极低的表面能,在表面刮擦过程中可避免污染物的黏附,不仅表现出优异的超疏水特性,还可展现出优异的超疏油特性.

(3) 构筑具有自修复特性的超疏水材料. 自然界中的超疏水表面展现出优异耐用性的根本原因在于通过生物的新陈代谢可对其超疏水表面进行修复. 目前人工自修复超疏水材料往往需要加热、辐照甚至反复喷涂涂层等外界刺激来实现材料的自修复特性. 对于部

分材料内部高度均一的三维块状超疏水材料,在刮擦过程中新露出的材料表面与刮擦前的材料表面具有高度的一致性,因此在刮擦过程中可保持优异的超疏水特性,显示出表面超疏水状态的自修复特性.

总之,超疏水材料耐刮擦特性的研究对于超疏水 材料在现实生活中的应用具有重大意义,在满足较好 耐用性的情况下就可以更好地发挥超疏水材料在自清 洁、防冰、防雾、防腐蚀、传感器以及油水分离等领 域优良的特性,从而使得超疏水材料真正应用于生产 生活中.

致谢 向评审人和对该文有帮助的人士表示谢意.

参考文献

- 1 Wang S, Liu K, Yao X, et al. Bioinspired surfaces with superwettability: New insight on theory, design, and applications. Chem Rev, 2015, 115: 8230–8293
- 2 Tian Y, Su B, Jiang L. Interfacial material system exhibiting superwettability. Adv Mater, 2015, 26: 6872-6897
- 3 Quéré D. Wetting and roughness. Annu Rev Mater Res, 2008, 38: 71–99
- 4 Zhang X, Shi F, Niu J, et al. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. J Mater Chem, 2008, 18: 621-633
- 5 Zorba V, Chen X, Mao S S. Superhydrophilic TiO2 surface without photocatalytic activation. Appl Phys Lett, 2010, 96: 093702
- 6 Miljkovic N, Enright R, Nam Y, et al. Jumping-droplet-enhanced condensation on scalable superhydrophobic nanostructured surfaces. Nano Lett, 2013, 13: 179–187
- 7 Guo P, Zheng Y, Wen M, et al. Icephobic/anti-icing properties of micro/nanostructured surfaces. Adv Mater, 2012, 24: 2642–2648
- 8 Chen L, Liu X, Su B, et al. Nanoscale topography: Aptamer-mediated efficient capture and release of T lymphocytes on nanostructured surfaces (Adv. Mater. 38/2011). Adv Mater, 2011, 23: 4335
- 9 Xue Z, Wang S, Lin L, et al. A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation. Adv Mater, 2011, 23: 4270–4273
- 10 Tian D, Song Y, Jiang L. Patterning of controllable surface wettability for printing techniques. Chem Soc Rev, 2013, 42: 5184-5209
- 11 Liu K, Cao M, Fujishima A, et al. Bio-inspired titanium dioxide materials with special wettability and their applications. Chem Rev, 2014, 114: 10044–10094
- de Angelis F, Gentile F, Mecarini F, et al. Breaking the diffusion limit with super-hydrophobic delivery of molecules to plasmonic nanofocusing sers structures. Nat Photon, 2011, 5: 682–687
- 13 Ramachandran R, Nosonovsky M. Coupling of surface energy with electric potential makes superhydrophobic surfaces corrosion-resistant. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17: 24988–24997
- 14 Roach P, Shirtcliffe N J, Newton M I. Progess in superhydrophobic surface development. Soft Matter, 2008, 4: 224-240
- 15 Hwang G B, Patir A, Page K, et al. Buoyancy increase and drag-reduction through a simple superhydrophobic coating. Nanoscale, 2017, 9: 7588–7594
- 16 Golovin K, Boban M, Mabry J M, et al. Designing self-healing superhydrophobic surfaces with exceptional mechanical durability. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 11212–11223
- Wong W S Y, Stachurski Z H, Nisbet D R, et al. Ultra-durable and transparent self-cleaning surfaces by large-scale self-assembly of hierarchical interpenetrated polymer networks. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8: 13615–13623
- 18 Li F, Wang Z, Huang S, et al. Flexible, durable, and unconditioned superoleophobic/superhydrophilic surfaces for controllable transport and oil-

- water separation. Adv Funct Mater, 2018, 28: 1706867
- 19 Ebert D, Bhushan B. Transparent, superhydrophobic, and wear-resistant coatings on glass and polymer substrates using SiO₂, ZnO, and ITO nanoparticles. Langmuir, 2012, 28: 11391–11399
- 20 Chen B, Qiu J, Sakai E, et al. Robust and superhydrophobic surface modification by a "paint + adhesive" method: Applications in self-cleaning after oil contamination and oil-water separation. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8: 17659–17667
- 21 Nine M J, Cole M A, Johnson L, et al. Robust superhydrophobic graphene-based composite coatings with self-cleaning and corrosion barrier properties. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7: 28482–28493
- 22 Lu Y, Sathasivam S, Song J, et al. Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil. Science, 2015, 347: 1132–1135
- 23 She Z, Li Q, Wang Z, et al. Researching the fabrication of anticorrosion superhydrophobic surface on magnesium alloy and its mechanical stability and durability. Chem Eng J, 2013, 228: 415–424
- 24 Cui S, Lu S, Xu W, et al. Fabrication of robust gold superhydrophobic surface on iron substrate with properties of corrosion resistance, self-cleaning and mechanical durability. J Alloys Compd, 2017, 728: 271–281
- Huang Q Z, Fang Y Y, Liu P Y, et al. A novel strategy for durable superhydrophobic coating on glass substrate via using silica chains to fix silica particles. Chem Phys Lett, 2018, 692: 33–37
- Wang P, Chen M, Han H, et al. Transparent and abrasion-resistant superhydrophobic coating with robust self-cleaning function in either air or oil.

 J Mater Chem A, 2016, 4: 7869–7874
- 27 Chen L, Sun X, Hang J, et al. Large-scale fabrication of robust superhydrophobic coatings with high rigidity and good flexibility. Adv Mater Interfaces, 2016, 3: 1500718
- 28 Gong G, Gao K, Wu J, et al. A highly durable silica/polyimide superhydrophobic nanocomposite film with excellent thermal stability and abrasion-resistant performance. J Mater Chem A, 2014, 3: 713–718
- 29 Kumar D, Li L, Chen Z. Mechanically robust polyvinylidene fluoride (PVDF) based superhydrophobic coatings for self-cleaning applications.
 Prog Org Coatings, 2016, 101: 385–390
- 30 Ding X, Zhou S, Gu G, et al. A facile and large-area fabrication method of superhydrophobic self-cleaning fluorinated polysiloxane/TiO₂ nanocomposite coatings with long-term durability. J Mater Chem, 2011, 21: 6161–6164
- 31 Peng C, Chen Z, Tiwari M K. All-organic superhydrophobic coatings with mechanochemical robustness and liquid impalement resistance. Nat Mater, 2018, 17: 355–360
- 32 Wang S, Yu X, Zhang Y. Large-scale fabrication of translucent, stretchable and durable superhydrophobic composite films. J Mater Chem A, 2017, 5: 23489–23496
- 33 Jin H, Tian X, Ikkala O, et al. Preservation of superhydrophobic and superoleophobic properties upon wear damage. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5: 485–488
- 34 Davis A, Surdo S, Caputo G, et al. Environmentally benign production of stretchable and robust superhydrophobic silicone monoliths. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 2907–2917
- 35 Zhang X, Zhi D, Sun L, et al. Super-durable, non-fluorinated superhydrophobic free-standing items. J Mater Chem A, 2018, 6: 357–362
- 36 Zhu X, Zhang Z, Men X, et al. Robust superhydrophobic surfaces with mechanical durability and easy repairability. J Mater Chem, 2011, 21: 15793–15797
- 37 Xue C H, Li Y R, Zhang P, et al. Washable and wear-resistant superhydrophobic surfaces with self-cleaning property by chemical etching of fibers and hydrophobization. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6: 10153–10161
- 38 Jung Y C, Bhushan B. Mechanically durable carbon nanotube—composite hierarchical structures with superhydrophobicity, self-cleaning, and low-drag. ACS Nano, 2009, 3: 4155–4163
- 39 Zhou X, Zhang Z, Xu X, et al. Robust and durable superhydrophobic cotton fabrics for oil/water separation. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5: 7208–7214
- 40 Hou K, Zeng Y, Zhou C, et al. Facile generation of robust POSS-based superhydrophobic fabrics via thiol-ene click chemistry. Chem Eng J, 2018, 332: 150–159
- 21 Zimmermann J, Reifler F A, Fortunato G, et al. A simple, one-step approach to durable and robust superhydrophobic textiles. Adv Funct Mater, 2010, 18: 3662–3669
- 42 Zhou H, Wang H, Niu H, et al. A waterborne coating system for preparing robust, self-healing, superamphiphobic surfaces. Adv Funct Mater,

- 2017, 27: 1604261
- 43 Zhou H, Wang H, Niu H, et al. Robust, self-healing superamphiphobic fabrics prepared by two-step coating of fluoro-containing polymer, fluoroalkyl silane, and modified silica nanoparticles. Adv Funct Mater, 2013, 23: 1664–1670
- 44 Zhou H, Wang H, Niu H, et al. Fluoroalkyl silane modified silicone rubber/nanoparticle composite: A super durable, robust superhydrophobic fabric coating. Adv Mater, 2012, 24: 2409–2412
- 45 Bano S, Zulfiqar U, Zaheer U, et al. Durable and recyclable superhydrophobic fabric and mesh for oil-water separation. Adv Eng Mater, 2018, 20: 1700460
- Wu D, Guo Z. Robust and muti-repaired superhydrophobic surfaces via one-step method on copper and aluminum alloys. Mater Lett, 2017, 213: 290–293
- 47 Yao C W, Sebastian D, Lian I, et al. Corrosion resistance and durability of superhydrophobic copper surface in corrosive NaCl aqueous solution.

 Coatings, 2018, 8: 70
- 48 Varshney P, Longa J, Gupta P K, et al. Durable and regenerable superhydrophobic coatings for aluminium surfaces with excellent self-cleaning and anti-fogging properties. Tribol Int, 2018, 119: 38–44
- 49 Wang N, Xiong D, Deng Y, et al. Mechanically robust superhydrophobic steel surface with anti-icing, UV-durability, and corrosion resistance properties. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7: 6260–6272
- Wang P, Yao T, Sun B, et al. Fabrication of mechanically robust superhydrophobic steel surface with corrosion resistance property. RSC Adv, 2017, 7: 39699–39703
- 51 Gao X, Guo Z. Mechanical stability, corrosion resistance of superhydrophobic steel and repairable durability of its slippery surface. J Colloid Interface Sci, 2017, 512: 239–248
- 52 Han J, Cai M, Lin Y, et al. Comprehensively durable superhydrophobic metallic hierarchical surfaces*via* tunable micro-cone design to protect functional nanostructures. RSC Adv, 2018, 8: 6733–6744
- 53 Xiu Y, Liu Y, Hess D W, et al. Mechanically robust superhydrophobicity on hierarchically structured Si surfaces. Nanotechnology, 2010, 21: 155705
- 54 Tian X, Verho T, Ras R H A. Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications. Science, 2016, 352: 142-143

Durable superhydrophobic nanocomposite materials

XUE Xiao^{1,2,3}, ZHANG Hui^{2*}, ZHU HongWei^{1,3} & ZHANG Zhong^{2*}

State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering,
 Tsinghua University, Beijing 100084, China;
 National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China;
 Center for Nano and Micro Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China

The study of superhydrophobicity began with the observation and imitation of the superhydrophobic surface in nature. With the development of material characterization and fabrication techniques, more and more artificial superhydrophobic surfaces have been created, which show a broad prospect in application, such as self-cleaning, anti-icing, anti-fogging, anti-corrosion, oil-water separation and so on. The superhydrophobic surfaces in nature, including the leaf surfaces or skins, always play an important role in the survival of plants and animals. However, in contrast, the research of artificially fabricated biomimetic superhydrophobic surfaces still remains at an initial stage in laboratory. To date, the major challenge for the practical application of superhydrophobic surfaces is their durability, which hence arouse more attention. The improvement of surface durability is of great significance for the application of superhydrophobic materials in real world. According to the difference in the dimensions of superhydrophobic materials and the differences in the dimensions of superhydrophobic structure units, the superhydrophobic materials are divided into five categories, namely the two-dimensional (2D) superhydrophobic surface based on zero-dimensional (0D) particle; the threedimensional (3D) superhydrophobic material based on zero-dimensional (0D) particle; the two-dimensional (2D) superhydrophobic surface based on one-dimensional (1D) fiber; the three-dimensional (3D) superhydrophobic material based on one-dimensional (1D) fiber and the three-dimensional (3D) superhydrophobic material based on threedimensional (3D) bulk material. The preparation methods and the studies of surface durability of each category are introduced. According to the research progress of durable superhydrophobic materials in recent years, the mechanisms for improving the durability of superhydrophobic materials are studied and the guidance to advance the application of superhydrophobic materials in real world are offered.

superhydrophobic, durability, composite, polymer

PACS: 68.08.Bc, 81.40.Pq, 81.05.Qk, 81.05.Ni

doi: 10.1360/SSPMA2018-00195