

# 超疏水表面形貌效应的研究进展

汪家道 禹 营 陈大融

(清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084. E-mail: [jdwang@mail.tsinghua.edu.cn](mailto:jdwang@mail.tsinghua.edu.cn))

**摘要** 超疏水表面具有较好的疏水特性并且与水的接触角大于  $150^\circ$ , 本文对超疏水表面疏水原因的理论分析和常用的制备方法做了较详细的总结, 介绍了微观形貌在疏水表面制备和减阻实验中的应用, 并提出目前有关超疏水表面仍未解决的问题, 最后对它的发展方向 and 前景进行了预测.

**关键词** 超疏水 接触角 表面形貌 减阻

疏水表面的表面形貌效应研究主要包括两方面的问题, 固液气三相接触线效应和固液两相界面效应. 前者主要针对固体表面的浸润性, 而后者关心的是固液相对运动时的表面阻力.

疏水性或浸润性是固体表面的重要特征之一, 它是由表面的化学组成和微观形貌共同决定的. 与表面化学组成对浸润性的影响相比较, 表面微观形貌显得更加重要<sup>[1,2]</sup>. 超亲水和超疏水表面的特性是表面浸润性研究的主要内容, 自从Wenzel和Cassie发表了一系列关于表面浸润性的文章以来, 大量实验和理论研究成果被不断发表, 主要探讨的是表面形貌如何影响表面的浸润性或接触角.

1997年Wang等人<sup>[2]</sup>在*Nature*上发表的利用紫外光诱导产生表面接触角几乎为  $0^\circ$  的超亲水性表面引起了人们的极大兴趣, 这种超亲水材料已经成功地用作防雾和自清洁的透明涂层<sup>[3]</sup>. 近年来, 相对超亲水表面的研究而言, 超疏水性表面的研究更加引起了人们的关注, 所谓超疏水性一般是指表面与水的接触角大于  $150^\circ$  的表面现象<sup>[4]</sup>.

## 1 超疏水表面制备方法

人们对超疏水表面的认识, 主要来自植物叶表面的自清洁现象. Barthlott和Neinhuis<sup>[5,6]</sup>通过观察植物叶表面的微观结构, 认为这种自清洁的特征是由粗糙表面上微米结构的乳突以及表面存在的蜡状物共同引起的. 其后Feng等人<sup>[7]</sup>对荷叶表面微米结构进行了进一步分析, 发现荷叶表面乳突上还存在纳米结构, 且这种微米结构与纳米结构相结合的阶层分形结构是引起表面超疏水的根本原因. 通过对植物叶表面的分析, 很多研究者展开了超疏水表面的研制.

一般来说, 超疏水性表面可以通过两种方法来制备: 一种是在疏水材料表面上构建粗糙结构; 另一种是在粗糙表面上修饰低表面能的物质. 关于超疏

水粗糙表面的研制已有相当多的报道. 经氟化物处理的碳纳米管膜与水的接触角约为  $171^\circ$ <sup>[8]</sup>; n-烷基二聚物形成的具有自然分形结构的超疏水表面, 其最大接触角可达  $174^\circ$ <sup>[9]</sup>; 将多孔氧化铝凝胶浸入沸水中形成的超疏水表面膜, 其接触角可达  $165^\circ$ ; 具有纳米尺度表面结构的聚四氟乙烯(PTFE)等离子体聚合表面膜<sup>[10]</sup>和真空沉积薄膜, 其接触角为  $150^\circ\sim 160^\circ$ ; 含有镍和四氟乙烯低聚物微颗粒的合成电极, 其最大接触角可达  $173^\circ$ ; 等离子体增强化学气相沉积的氟代烷基硅烷聚合物超疏水表面膜, 其接触角约为  $160^\circ$ <sup>[11]</sup>. 关于超疏水粗糙表面的研制方法, 总结起来主要有: 熔融物的固化、刻蚀、化学气相沉积法、阳极氧化法、升华材料的混合法、相分离法以及模板法等.

## 2 超疏水表面浸润性理论分析

以上研究的超疏水表面所涉及的接触角只是衡量固体表面疏水性能的准则之一, 判断一个表面的疏水效果时, 还应该考虑到它的动态过程. 一般用滚动角来衡量表面的动态过程, 滚动角是前进接触角与后退接触角之差, 它的大小代表固体表面的滞后程度<sup>[12]</sup>. 绝大多数文献中所提的衡量表面超疏水性的接触角实际指的是静态接触角(或前进接触角). 真正意义上的超疏水表面应该既具有较大的静态接触角, 又具有较小的滚动角.

关于表面形貌对接触角的影响, 目前形成的统一认识为: 光滑疏水表面上的液滴同固体表面间只存在液固界面, 而对于具有微尺度表面形貌的表面, 微形貌中的气相使表面具有超疏水性. 该气相对表面接触角的影响目前普遍采用下式来解释<sup>[2]</sup>:

$$\cos \theta_{\#} = f_1 \cos \theta - f_2, \quad (1)$$

式中  $\theta$  为光滑表面的接触角,  $\theta_{\#}$  为非光滑表面的接触角,  $f_1$  为非光滑表面固体接触面所占的百分比,  $f_2$  为非光滑表面气体接触面所占的百分比. 从(1)式可看出,

影响表面接触角的关键因素是粗糙表面微观结构所造成的气体接触面所占的百分比,而与表面形貌中的微观结构本身无关.但Oner等人<sup>[13]</sup>的实验却表明,形貌的微观结构不仅对静态接触角起着重要的作用,而且对滚动角的影响也是非常明显的.Chen等人<sup>[1]</sup>认为是微结构对固液气三相接触线造成影响.Oner等人利用刻蚀方法加工了不同排列方式和结构形状的微观表面形貌,浸润性实验结果表明,相对随机排列方式的微观结构形貌,所对应的滚动角要相对较小,造成这种现象的原因是随机形貌表面形成的扭曲的固液气三相接触线在变化过程中没有明显的跳动.

表面浸润程度是根据液滴在固体表面开始滚动时接触线处的摩擦力大小判定的.当液滴在固体表面开始发生滚动时,根据流体力学常识,固液界面上的液体分子运动速度为零,而发生运动的只有在固液气三相接触线处,因此该接触线上产生的摩擦力值对衡量表面浸润程度至关重要.目前,摩擦力一般采用下面的公式<sup>[13]</sup>表示:

$$F = \gamma_{LV}(\cos\theta_R - \cos\theta_A), \quad (2)$$

式中 $F$ 为接触线单位长度摩擦力, $\gamma_{LV}$ 为液体表面张力, $\theta_A$ 为前进接触角, $\theta_R$ 为后退接触角.目前所发表的文献中实际用来衡量这种摩擦力大小的是液滴滚动时表面的最小水平倾斜角.Kim等人<sup>[14]</sup>在一个由硅表面制成的微通道研究中发现,实验中采用的某种微米尺度的柱状阵列超疏水表面,最小倾斜角度可减小60%,而另外一种纳米尺度可把倾斜角度减小99%.

超疏水表面浸润性研究的主要对象是表面固液气三三相的相互作用,而实际固液两相的相互作用也是相当重要的.超疏水表面的固液两相相互作用的研究主要是在液体中固体表面的减阻研究,如流体中的航行体或管道中流体减阻等.

### 3 超疏水表面在减阻中的应用

在流体中航行体的能源主要被用来克服行进中的阻力,阻力主要包括摩擦阻力和压差阻力等,其中摩擦阻力占最大成分,对于水下航行体如潜艇等可达到80%;对于诸如输油管道这类管道运输,其能量几乎全部被用来克服流固表面的摩擦阻力.因此尽量减少表面摩擦阻力是提高航速和节约能源的主要途径.随着微机电的发展,机构尺度越来越小,固液界面中的摩擦阻力相对越来越大,如微通道流等摩擦阻力问题已成为相关器件发展的一个重要的制约因素.

近年来疏水表面减阻的实验研究越来越受研究

者的重视.Jia等人<sup>[4]</sup>在利用硅烷化的超疏水硅表面进行减阻研究中发现,减阻可达30%~40%,实验中超疏水表面形貌加工采用了刻蚀方法,其微观形貌为柱状结构.田军等人<sup>[15]</sup>利用改性硅橡胶和聚氨酯树脂为主添加低表面能无机填料或有机填料,在制成的双组分涂料的疏水表面减阻的实验中发现,在相对较低的流速时,其最大表面减阻可达30%,但随着流速的增加这种减阻效果迅速下降,我们将这种减阻效果下降的原因归于表面粗糙度的影响.Watanabe等人<sup>[16,17]</sup>在利用丙烯酸树脂改性的氟烷烃超疏水内壁的圆管流体减阻实验中发现,其最大减阻率可达14%,该表面为具有10~20 $\mu\text{m}$ 微裂纹的多孔超疏水表面.

对于疏水表面减阻的机理解释目前普遍采用的是Navier提出的壁面滑移模型.但液体的无滑移边界条件在流体计算中被广泛接受,实际上这只是流体在宏观尺寸上的一种近似,因为固液界面在分子尺度上是存在相对滑移的,这种分子尺寸的滑移相对宏观尺度一般可忽略.但这种近似在某些情况不再适应,如(i)对于聚合物或微气泡减阻技术来说,其界面滑移已在宏观上不可忽略.为此Navier提出了固液界面具有相对滑移的计算模型,在该模型中,固液界面间的相对滑移大小同壁面处流体的剪切率成正比,并用滑移长度来衡量壁面处的滑移情况.在利用聚合物减阻技术中,固液界面上出现较大滑移已有报道<sup>[18,19]</sup>,最大滑移长度超过100 $\mu\text{m}$ ;而在光滑疏水表面减阻的研究中,相对较小尺寸的滑移长度也有了报道<sup>[18-23]</sup>.(ii)随着微机电的发展,这种分子尺度的滑移影响相对较大,目前对于具有纳米尺度滑移的表面报道已越来越多<sup>[22,23]</sup>.

### 4 结论与展望

综上所述,在超疏水表面的化学组成和表面形貌的研究中,表面化学组成的理论研究相对比较成熟,当前研究热点为研制新型疏水材料;表面微观形貌对超疏水性能的影响研究是超疏水研究的重点.目前在此研究中,主要以一些新型表面材料和工艺形成的具有超疏水表面微观结构的实验研究为主,其理论研究进展不大.对于微观形貌的研究目前主要的认识为:(i)由于微观形貌存在使得液滴与固体表面间存留气相,而且气相接触面积所占的百分比值可以知道,根据液滴力平衡公式推算出接触角值;(ii)不同结构的表面形貌决定着固液气三相接触线的位置和动态接触角的值,这也定性地说明了

微观形貌对表面超疏水的影响。

微观形貌对超疏水表面的影响,人们已经有了上面的基本认识,但仍有一些基本问题没有解决,如(i)从上面的介绍可看出,目前人们仍然未完全清楚具有分形结构表面和具有规则微观结构的表面所表现出疏水性能间的区别,显然这两种结构表面对表面自由能的影响有很大的区别,而这在目前的理论中没能考虑,因此从目前情况看,对于系统的影响因素需作更进一步的系统研究;(ii)目前在对微观表面形貌的研究中,还没有深入研究何种表面形貌能够使液滴底部的固液相间的气相稳定存在,这需要以气体存在及其平衡条件为基础进行研究;(iii)建立考虑表面微观结构因素在内的液滴平衡模型,该模型可从理论上根本解决静态接触角和滚动角的预测等问题。

对于光滑疏水表面,其表面减阻的主要原因为固液界面中液体分子的滑移,这可以用化学现象来解释。而具有微观表面形貌形成的超疏水表面减阻,其根本原因是在固液界面间有气相存在,与气相部分接触的液体可认为是完全自由的液面,因此大大降低了表面的阻力。对于这种液气界面的存在, Jia 等人<sup>[4]</sup>利用共聚焦显微镜已探测到了,但是对于这种因气相存在而减阻的计算,形式上 Jia 等人仍采用了 Navier 界面滑移模型,这只是一种形式上的解释。目前,不同微观形貌对界面阻力的影响还没有相关报道。超疏水表面的微观形貌除了在固液界面间形成气相而减阻外,由于其形貌尺寸同流体近壁面厚度相当,它也一定对近壁面流场产生影响,但该影响目前也未见报道。固液界面减阻同表面超疏水浸润性研究存在一定区别,浸润性研究是微观形貌对液滴接触角的关系,而固液界面阻力关注的是微结构对固液界面间剪切率的影响,同时由于研究对象不同,其气相存在的条件等将有一定的差别。

综上所述,表面形貌是影响疏水表面效应最重要的因素,已越来越受到人们的重视,但同时,如上文所分析的那样,该研究领域还存在许多基本问题未解决,而这些基本问题的解决将对该领域的发展有着非常重要的理论和实际意义。

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:50475018)资助项目。

### 参 考 文 献

- Swain P S, Lipowsky R. Contact angles on heterogeneous surfaces: A new look at cassie's and wenzel's laws. *Langmuir*, 1998, 14:

6772—6780[DOI]

- Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, 1997, 388: 431—432[DOI]
- Chen W, Fadeev A Y, Hsieh M C, et al. Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: Some comments and examples. *Langmuir*, 1999, 15: 3395—3399[DOI]
- Jia O, Blair P, Jonathan P R, et al. Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces. *Phys Fluids*, 2004, 16: 4635—4644[DOI]
- Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, 202: 1—8[DOI]
- Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals Botany*, 1997, 79: 667—677[DOI]
- Feng L, Li S H, Li Y S, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Adv Mater*, 2002, 14(24): 1857—1860[DOI]
- 翟锦, 李欢军, 李英顺, 等. 碳纳米管阵列超双疏性质的发现. *物理*, 2002, 31(8): 483—486
- Onda T, Shibuichi S, Satoh N, et al. Super-water-repellent fractal surfaces. *Langmuir*, 1996, 12: 2125—2127[DOI]
- Veeramasuneni S, Drelich J, Miller J D, et al. Hydrophobicity of ion-plated PTFE coatings. *Prog Org Coat*, 1997, 31: 265—270[DOI]
- Hozumi A, Takai O. Preparation of ultra water-repellent films by microwave plasma-enhanced CVD. *Thin Solid Films*, 1997, 303: 222—225[DOI]
- Wolfram E, Faust R. *Wetting, Spreading and Adhesion*. Paddy J F, ed. London: Academic Press, 1978. 213—218
- Oner D, McCarthy T J. Effects of topography length scales on wettability. *Langmuir*, 2000, 16: 7777—7782[DOI]
- Kim J, Kim C J. Nanostructured surfaces for dramatic reduction of flow resistance in droplet-based microfluidics. *Proceedings of the IEEE Conference MEMS*. Las Vegas, NV, 2002
- 田军, 徐锦芬, 薛群基. 低表面能涂层的减阻试验研究. *水动力学研究与进展*, 1997, 12(1): 27—32
- Watanabe K, Udagawa Y, Udagawa H. Drag reduction of Newtonian fluid in a circular pipe with highly water-repellent wall. *J Fluid Mech*, 1999, 381: 225—238[DOI]
- Watanabe K, Takayama T, Ogata S, et al. Flow between two coaxial rotating cylinders with a highly water-repellent wall. *AIChE J*, 2003, 49: 1956—1963
- Pit R, Hervet H, Leger L. Friction and slip of a simple liquid at a solid surface. *Tribol Lett*, 1999, 7: 147—152[DOI]
- Pit R, Hervet H, Lege L. Direct experimental evidence of slip in hexadecane: Solid interfaces. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 980—983[DOI]
- Mhetar V, Archer L A. Slip in entangled polymer solutions. *Macromolecules*, 1998, 31: 6639—6649[DOI]
- Tretheway D C, Meinhart C D. Apparent fluid slip at hydrophobic microchannel walls. *Phys Fluids*, 2002, 14(3): L9—L12[DOI]
- Barrat J L, Bockquet L. Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 4671—4674 [DOI]
- Baudry J, Charlaix E, Tonck A, et al. Experimental evidence for a large slip effect at a nonwetting fluid-surface interface. *Langmuir*, 2001, 17: 5232—5236 [DOI]

(2005-12-31 收稿, 2006-06-05 接受)