

超疏水表面实际应用研究进展

杨栋 李春哲*

吉林工程技术师范学院, 机械工程学院, 吉林 长春 130000

摘要: 超疏水表面由于其优异的性能, 在各个领域的应用都有极大的应用前景。本文简述了超疏水的理论基础及制备方法, 重点总结了超疏水在实际应用上的研究进展, 最后对超疏水表面未来的发展趋势进行了展望。

关键词: 超疏水表面; 实际应用; 研究进展

Research Progress on the Practical Applications of Superhydrophobic Surfaces

Yang,Dong Li,Chunzhe*

School of Mechanical and vehicle Engineering, Jilin Engineering Normal University, Changchun, Jilin, 130000, China

Abstract: Due to their excellent properties, superhydrophobic surfaces have great application prospects in various fields. This paper briefly describes the theoretical basis and preparation methods of superhydrophobicity, focuses on summarizing the research progress of superhydrophobicity in practical applications, and finally looks forward to the future development trends of superhydrophobic surfaces.

Keywords: Superhydrophobic surface; Practical application; Research progress

DOI: 10.62639/sspis38.20250204

超疏水现象源自自然界生物表面的神奇特性, 如荷叶“出淤泥而不染”的荷叶效应^[1]。当水滴与表面的接触角大于 150° 且滚动角小于 10° 时, 该表面被定义为超疏水表面^[2]。目前制备超疏水的方法大致分为两种: 一是构建表面粗糙结构增加表面粗糙度。二是降低表面能。由此衍生出了许多的构建方法。例如: 溶胶凝胶法、刻蚀法、静电纺丝法、喷涂法、阳极氧化法、电沉积法和模板法等。本文首先介绍了超疏水表面的理论基础, 总结了超疏水的制备方法, 然后重点讨论了超疏水表面在实际部件上的研究进展, 最后作出了超疏水的发展趋势。

一、理论基础

超疏水理论有三大模型分别是 Young's 方程^[3]、Wenzel 模型^[4]和 Cassie - Baxter 模型^[5]。Young's 方程主要描述的是理想光滑表面的润湿性平衡关系, 而 Wenzel 模型重点考虑了表面粗糙度的影响。Cassie-Baxter 模型, 它主要用于描述液体在复合表面上的润湿性, 与 Wenzel 模型不同的是, Cassie-Baxter 模型考虑了液体与固体表面以及液体与空气在粗糙表面上的相互作用, 而 Wenzel 模型主要关注固体-液体接触面积因粗糙度而增加的情况。

二、超疏水表面的制备方法

(一) 溶胶 - 凝胶法

溶胶凝胶法的基本原理是利用金属醇盐或无机盐等前驱体在液相中进行水解和缩聚反应。是一种操作简单、过程易控、成本较低的超疏水表面制备技术^[6]。王刚^[7]采用溶胶-凝胶法制得氟化硅溶胶, 然后与浓硝酸高温处理后的石墨烯通过氢键组合成了稳定的石墨烯/硅烷溶液, 并且为了进一步增加超疏水性能, 在混合溶液中引入适量的 SiO_2 纳米颗粒, 得到的涂层接触角增到 159.4° , 滚动角减小到 3° 。

(二) 刻蚀法

刻蚀法是先对材料表面进行物理刻蚀增加粗糙度, 再用低表面能化学物质修饰, 从而制造超疏水表面^[8]。任永忠^[9]等通过化学刻蚀法, 使用低表面能物质十八烷基三甲氧基硅烷对经过硫酸和双氧水刻蚀后具有微纳米复合阶层结构的普通沙子进行修饰, 制备了超疏水沙子。结果表明: 改性后的沙子表面对水的静态接触角为 154° 。

(三) 喷涂法

喷涂法是一种将材料以雾状形式喷涂到物体表面, 从而形成涂层的表面处理技术。张鹏^[10]等采用氧化石墨烯和纳米二氧化硅复合聚二甲硅氧烷与环氧树脂混合基体, 结合喷涂技术在 Q345 钢片表面形成 PDMS-EP@ SiO_2 -GO 超疏水涂层。结果表明: PDMS-EP@ SiO_2 -GO 水接触角高达 166.57° , 滚动角小于 3° 。

(稿件编号: IS-25-4-89001)

作者简介: 杨栋 (2001-), 河南新乡人, 硕士研究生, 研究方向: 机械仿生。

通讯作者: 李春哲 (1982-), 女, 吉林农安人, 汉族, 博士研究生, 副教授, 硕士研究生导师, 研究方向: 机械仿生。

基金项目: 吉林省教育厅科研课题: “自愈型耐磨油水分离 SiO_2 修饰棉织物的制备及研究” (课题编号: JJKH20240238KJ)。

(四) 静电纺丝法

静电纺丝法是在高压电场作用下, 纺丝液克服表面张力形成射流, 射流在电场中被拉伸和细化, 溶剂迅速挥发或熔体冷却固化, 最终在接收装置上形成纳米纤维膜。袁帅^[11]等通过静电纺丝技术将 PCL 纤维膜与 SMP 树脂结合为 SMP/纤维复合膜制备出了具有良好的自修复性的超疏水防腐涂层。

(五) 阳极氧化法

阳极氧化主要用来增加基体表面氧化层的厚度, 其原理是电解液由于外电场的作用和相应工艺条件下, 在阳极基体表面生成氧化膜^[12]。阮敏^[13]等通过阳极氧化法在铝表面构建粗糙结构, 再使用低表面能修饰剂硬脂酸修饰粗糙铝表面, 得到接触角为 154° 的超疏水表面。

(六) 电沉积法

电沉积法利用电解原理, 以金属基体为阴极, 将溶液中的阳离子沉积到基体表面。通过控制电压、溶液 pH 值、溶液浓度等参数调节晶体的生长速度和表面形貌, 从而产生类似的分层结构^[14-16]。李小兵^[17]等采用一步快速电沉积工艺在铜基表面制备肉豆蔻酸铜/氧化石墨烯(LaM/GO)超疏水复合涂层。结果表明: 超疏水涂层表面静态水接触角为 $154^\circ \pm 3^\circ$, 滚动角为 $5^\circ \pm 3^\circ$ 。

(七) 模板法

模板法是利用具有特定微观结构的模板, 如纳米多孔模板或微纳图案化模板, 将涂层材料填充到模板的孔隙或图案中, 然后去除模板, 留下具有与模板相似结构的涂层。叶远松^[18]等用颗粒模板法对生漆膜表面改性, 将高温预固化后的漆酚膜表面覆压嵌入碳酸钙颗粒模板, 待漆膜完全固化后再用酸洗除去模板, 制备得到表面具有超疏水性的生漆膜。结果表明: 当颗粒模板粒径为 3000 目时, 改性漆膜表面的接触角可达 153.5° 。

三、超疏水表面实际部件应用研究

超疏水表面由于其独特的防水、自清洁、防腐蚀等特性能在各种实际领域广泛应用。例如其良好的抗腐蚀性在船舶行业可以大大降低金属腐蚀速度, 减少因腐蚀造成的结构损坏和维护成本; 其自清洁性可以降低物体的清洗频率, 从而减少人力物力的消耗。因此超疏水表面实际部件上的研究成为了当前重要的研究热点。

(一) 风力发电机叶片

风力发电具有可再生、无污染的特点, 可在一定程度上减少对传统化石能源如煤炭、石油等的依赖, 提高能源供应的稳定性和安全性, 降低因国际能源市场波动带来的风险, 因此风力发电的方面研究具有重大意义。刘博^[19]采用水热法和液相法相结合的方式, 将 ZnO 纳米颗粒负载在 MoS_2 纳米片的表面, 制备了表面具有丘陵状纳米粗糙结构的 MoS_2/ZnO 光热纳米超疏水材料, 然后将其涂覆在风力发电机叶片。测量得知超疏水涂层接触角为 152.5° , 滚动角为 4.7° ,

表现出超疏水性, 并且还有极好的防冰效果。 MoS_2/ZnO 光热纳米超疏水材料在 200–850nm 波长范围内吸光度达 0.99, 展现出优异的光热特性。但是该方法制作的涂层在 800 目的砂纸上, 使用 100 g 砝码作为负载横向纵向磨损 10cm 4 次后接触角就小于 150° , 失去超疏水性。王宇辰^[20]以风力发电机叶片为基底, 在其表面旋涂由环氧树脂(EP)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)和纳米二氧化硅(SiO_2)配比为 EP:PDMS: $\text{SiO}_2=1:0.5:1$ 的悬浮液, 固化后制得超疏水涂层。涂层的接触角为 167.2° , 滑动角为 2.2° , 且涂层具有较好的耐磨性和疏水性。

(二) 金属护栏

金属护栏由于其安全性高、耐用性强和安装方便等优点被广泛的用于各种场景。因为其大多数用于室外从而容易被污染损坏, 超疏水涂层的研究就尤为重要。张应轩^[21]以纳米 SiO_2 、中性硅酮胶、有机硅树脂及环氧树脂作为涂层主体材料, 制备了坚固网络化结构超疏水涂层然后涂覆在金属护栏表面。测量得知所制备涂层的水接触角为 162.5° , 滚动角为 4.6° 。然后为实现对所制备的坚固网络化结构可逆超疏水涂层的进一步性能改进, 通过多次涂覆构建了多层自相似结构自修复超疏水涂层, 同时通过外加剂(F)及外加剂(G)的添加增加涂层韧性的同时提升涂层的层间结构强度。结果表面所制备的多层自相似结构自修复超疏水涂层与之前相比在各个性能方面都有了巨大的提升。

(三) 船用金属

船已经成为当代发展中不可或缺的一种工具, 但由于长时间在水中作业其表面容易磨损腐蚀, 因此研究一个超疏水耐腐蚀的金属表面是当下的研究热点。谭家政^[22]以船体用钢板级钢板为基体材料, 采用激光加工表面改性技术构建微米级的表面微结构, 将纳米二氧化硅粒子均匀分散在低表面能含氟聚合物中形成聚合物基纳米复合材料, 并将其涂覆在表面微结构上构建微纳双层仿生结构, 以获得超疏水船体钢板表面。超疏水涂层表面接触角可达 168.2° , 滚动角仅 0.29° , 具有极好的疏水性。但是由于采用了含氟聚合物可能会对海洋生态环境造成污染, 因此设计一个无氟超疏水涂层是解决问题的一种方法。周兴通^[23]以六水合硝酸铈和硬脂酸的乙醇溶液为沉积液, 在室温环境下采用简便的一步电沉积法在铝合金 5083 表面都成功制备得到超疏水表面。当沉积电压为 50 V 时, 静态水接触角为 $156.3 \pm 1.4^\circ$, 接触角滞后为 $0.9 \pm 0.1^\circ$, 表现出良好的疏水性和耐腐能力。

四、结论与展望

超疏水涂层由于其良好的疏水性受到了极大的重视, 近年来也取得了优秀的研究进展。本文简要阐述了超疏水的基本理论和制备方法, 并对超疏水涂层在一些实际部件上的研究进行了总结, 由此发现了一些问题需更深一步的研究。由

于各种原因, 例如: 经济成本, 制备效率、机械耐磨性差和污染等原因, 目前超疏水表面都还处在研究阶段, 并没有真正应用在生活中。首先就是污染问题, 许多超疏水表面的制备都含有氟化物, 这种物质可能会对环境造成一定的污染。因此无氟环保型超疏水涂层是一研究热点。其次大面积且经济的超疏水涂层制备是一关键问题, 大部分的涂层制备方法都面临经济问题, 不适合大量制备。自愈性超疏水涂层可以极大减轻后期修复成本, 减少经济负担。因此自愈型超疏水涂层也是一研究热点。另外涂层的制备速度也是关键, 当前大多涂层的制备周期过长, 效率过低。因此研究一个能快速制备的超疏水涂层也是一研究热点。

综上, 超疏水表面在实际部件上的应用研究已受到广泛的关注, 但在经济、效率、耐磨性和污染等方面还有问题需解决, 因此还未应用到生活中。研究一种环保、节约、耐磨且可大批量生产的超疏水涂层是推动超疏水在生活中应用的主要方向。

参考文献:

- [1] 高雪峰, 江雷. 天然超疏水生物表面研究的新进展 [J]. 物理, 2006, 35 (7): 59-64.
- [2] MANOHARAN K, BHATTACHARYA S. Superhydrophobic surfaces review: Functional application, fabrication techniques and limitations[J]. Journal of Micromanufacturing, 2019, 2 (1):59-78.
- [3] YOUNG T. An essay on the cohesion of fluids[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805, 95: 65-87.
- [4] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Industrial & Engineering Chemistry. 1936, 28 (8): 988-994.
- [5] CASSIE A, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society. 1944, 40: 546-551.
- [6] 赵立强, 南泉, 全贞兰, 等. 溶胶-凝胶法制备超疏水表面的研究进展 [J]. 低温与特气, 2015, 33 (05): 1-5.
- [7] 王刚. 溶胶-凝胶法制备多功能超疏水涂层 [D]. 东南大学, 2017.
- [8] 林新冠, 张星, 谭建华. 超疏水表面理论及制备方法研究进展 [J]. 当代化工研究, 2024, (14): 37-39.
- [9] 任永忠, 舒天浩, 李鑫林, 等. 基于化学刻蚀法构筑超疏水沙子表面及其性能研究 [J/OL]. 材料导报, 1-11 [2025-01-11].
- [10] 张鹏, 白光亚, 倪向萍, 等. 机械/化学稳定性超疏水涂层的构筑及其防腐性能研究 [J]. 材料保护, 2024, 57 (06): 20-28.
- [11] 袁帅, 宋伟超, 赵霞, 等. 具有自修复功能的超疏水防腐涂层性能研究 [J]. 涂料工业, 2024, 54 (09): 9-15+22.
- [12] 尤航, 彭毅, 杨冲, 等. 金属超疏水涂层制备及其耐腐蚀性能研究进展 [J]. 中国有色金属学报, 2024, 34 (03): 703-724.
- [13] 阮敏, 陈莹, 范士林, 等. 电化学阳极氧化法制备铝基超疏水材料 [J]. 湖北理工学院学报, 2019, 35 (06): 53-57.
- [14] 朱继元. 金属超疏水表面的制备及防腐性能研究 [D]. 华南理工大学, 2017.
- [15] 艾少华. 基于电沉积法的无氟钢基超疏水表面制备工艺研究 [D]. 大连理工大学, 2019.
- [16] 汪洋. 316 不锈钢超疏水表面的制备与性能研究 [D]. 四川轻化工大学, 2021.
- [17] 李小兵, 余雄, 胡顺保, 等. 一步电沉积法制备铜表面稀土镧/石墨烯超疏水复合涂层及其耐腐蚀性能 [J]. 材料保护, 2024, 57 (05): 152-157.
- [18] 叶远松, 王林鑫, 施惠萍, 等. 颗粒模板法制备表面具有超疏水性生漆膜 [J]. 中国生漆, 2023, 42 (02): 61-64.
- [19] 刘博. 风力机叶片 MoS₂/ZnO 光热超疏水涂层制备与防冰试验研究 [D]. 东北农业大学, 2023.
- [20] 王宇辰. 风力发电机叶片超疏水涂层的制备及性能研究 [D]. 太原理工大学, 2023.
- [21] 张应轩. 多层自相似结构超疏水涂层在金属护栏表面制备及应用研究 [D]. 重庆交通大学, 2024.
- [22] 谭家政. 船用金属材料超疏水表面的制备及其防污性能研究 [D]. 大连海事大学, 2013.
- [23] 周兴通. 船用金属超疏水表面的电沉积制备及防污耐蚀性能研究 [D]. 武汉理工大学, 2021.