

特邀综述

# 机械高稳态超疏水表面的研究进展

青勇权, 安恺, 朱鹏, 龙猜, 商硕, 刘常升

(东北大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110819)

**摘 要:** 超疏水表面因其具有低粘附和排斥水的特性, 广泛应用于冷凝传热、抗结冰、减阻、防腐蚀、油水分离及自清洁等众多领域, 具有极其重要的应用前景。然而, 超疏水表面在机械作用下容易造成超疏水性部分或全部丧失, 限制其实际应用, 故关于该表面机械稳态性问题研究的重要性凸显。综述了超疏水表面在机械作用下的失稳机制和稳态性评价方式, 根据超疏水表面的微纳米结构和低表面能物质失效差异, 将机械高稳态超疏水表面的实现策略归纳为三类: 构筑自修复性表面, 利用涂层中的自修复性分子对表面的疏水物质缺失或结构损伤进行自我补足; 构筑微观复合结构表面, 选择双尺度(大尺度-微米/小尺度-纳米)或全疏单级(或多级)尺度的结构抵御机械破坏; 构筑多组分协同增强表面, 通过化学键或范德华力作用, 改善涂层的固有强度或提高涂层与基底的结合强度。这三类策略均具有一定的局限性, 如何实现超疏水表面大规模工业应用仍是一个科学难题, 并展望了其未来的发展方向。

**关键词:** 超疏水; 机械稳态性; 低表面能物质; 自修复; 微观复合结构; 协同增强

**中图分类号:** Q692; TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)01-0001-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.01.001

## Research Progress of Superhydrophobic Surface with Mechanical High Robustness-state

QING Yong-quan, AN Kai, ZHU Peng, LONG Cai, SHANG Shuo, LIU Chang-sheng

(School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**ABSTRACT:** Superhydrophobic surface are widely used in many fields, such as condensation heat transfer, anti-icing, drag reduction, anti-corrosion, oil-water separation, and self-cleaning due to its low adhesion and repellent-water nature. However, the superhydrophobic surface is easy to lose of its superhydrophobicity under the mechanical action partly or completely, which limits its practical application and thus the importance of research on the mechanical robustness-state of the surface is highlighted. In this paper, the instability mechanism and stability evaluation methods of superhydrophobic surface are reviewed under mechanical action. According to the failure differences of micro/nanostructures and low surface energy substances on superhydrophobic surfaces, the realization strategies of mechanical high robustness-state superhydrophobic surfaces are

收稿日期: 2020-06-07; 修订日期: 2020-08-03

Received: 2020-06-07; Revised: 2020-08-03

基金项目: 中央高校基本科研业务专项资金资助(2020GFY006); 国家自然科学基金(52001062)

Fund: Fundamental Research Funds for the Central Universities (2020GFY006); National Natural Science Foundation of China (52001062)

作者简介: 青勇权(1986—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面科学与技术。

Biography: QING Yong-quan (1986—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: science and technology of materials surface.

通讯作者: 刘常升(1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面科学与技术、激光应用技术。邮箱: csliu@mail.neu.edu.cn

Corresponding author: LIU Chang-sheng (1963—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: science and technology of materials surface, laser application technology. E-mail: csliu@mail.neu.edu.cn

引文格式: 青勇权, 安恺, 朱鹏, 等. 机械高稳态超疏水表面的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 1-9.

QING Yong-quan, AN Kai, ZHU Peng, et al. Research progress of superhydrophobic surface with mechanical high robustness-state[J]. Surface technology, 2021, 50(1): 1-9.

classified into three categories: self-repairing surface was constructed to make up for the lack of hydrophobic substances or structural damage by self-repairing molecules in the coating; hierarchical micro-structure surface was constructed to resist mechanical damage by selecting two-scale (large-micron/small-nano) or full hydrophobic single-level (or multi-level) structure; multi-component synergistic enhanced surface was constructed to improve the inherent strength of the coating or the bond strength between the coating and the substrate by the action of chemical bond or van der Waals force. All three types of strategies mentioned above had limitations in certain extent, and it is still a scientific difficulty to achieve large-scale industrial application of superhydrophobic surface, and its future research topics and development directions are also prospected.

**KEY WORDS:** superhydrophobicity; mechanical robustness-state; low-surface-energy materials; self-repair; hierarchical micro-structure; synergistic enhancement

固体表面的润湿性与人类生活息息相关,诗人们脍炙人口的诗句,诸如“白毛浮绿水,红掌拨清波”、“随风潜入夜,润物细无声”、“出淤泥而不染,濯清涟而不妖”等,生动地描述了自然界中的润湿现象。其中,自然界中的超疏水现象(图1a),为人所熟知的便是清晨的露珠如珍珠一般坐落在荷叶上,荷叶一旦随风摇动,露珠便会随之掉落并且不会留下液滴残留,并且在掉落途中卷走表面的污染物,使得荷叶表面始终保持清洁与干燥。超疏水现象自1996年被报道以来,因其表面(指水滴接触角 $>150^\circ$ 且滚动角 $<10^\circ$ 的Cassie状态)具有“排斥水”的特性,在日常生活、环保、工农业生产以及在航空、航天、国防、军工等高科技领域有着巨大的潜在应用,如冷凝传热<sup>[1]</sup>、抗结冰<sup>[2]</sup>、减阻<sup>[3]</sup>、防腐蚀<sup>[4]</sup>、油水分离<sup>[5]</sup>、自清洁<sup>[6]</sup>、防霜<sup>[7]</sup>等(图1b—f)。通过在ISI Web of Science中使用“Superhydrophobic\*”为主题进行检索,可以清楚地看到发文数量增长迅速,此领域引起了国内外科研

人员的广泛关注和争先研究(图1g)。

随着微纳米加工技术的深入和发展,推动着超疏水表面制备技术的层出不穷,如溶胶凝胶<sup>[8]</sup>、层层自组装<sup>[9]</sup>、刻蚀法<sup>[10]</sup>、电化学法<sup>[11]</sup>、相分离法<sup>[12]</sup>、浸涂法<sup>[13]</sup>、模板法<sup>[14]</sup>等。遗憾的是,目前所制备的超疏水表面因其机械稳态性不佳,制约着真正意义上实现工业应用。这一挑战的根源在于材料的超疏水性主要依赖于表面的化学成分和微米或纳米级粗糙结构,使得它抵抗外界机械破坏的能力不强。一旦超疏水表面受到外部压力磨损或冲击后,结构塌陷和化学物质被磨掉,使其疏水性能立刻部分或全部丧失,而且不能恢复。因此,研究机械稳态性问题具有极其重要的意义,此问题的解决有望从根源上打破超疏水真正走向实用的壁垒。本文综述了机械作用下超疏水表面的失稳机制和评价方式,以及机械高稳态超疏水表面的实现策略,并展望了该领域未来的发展方向。

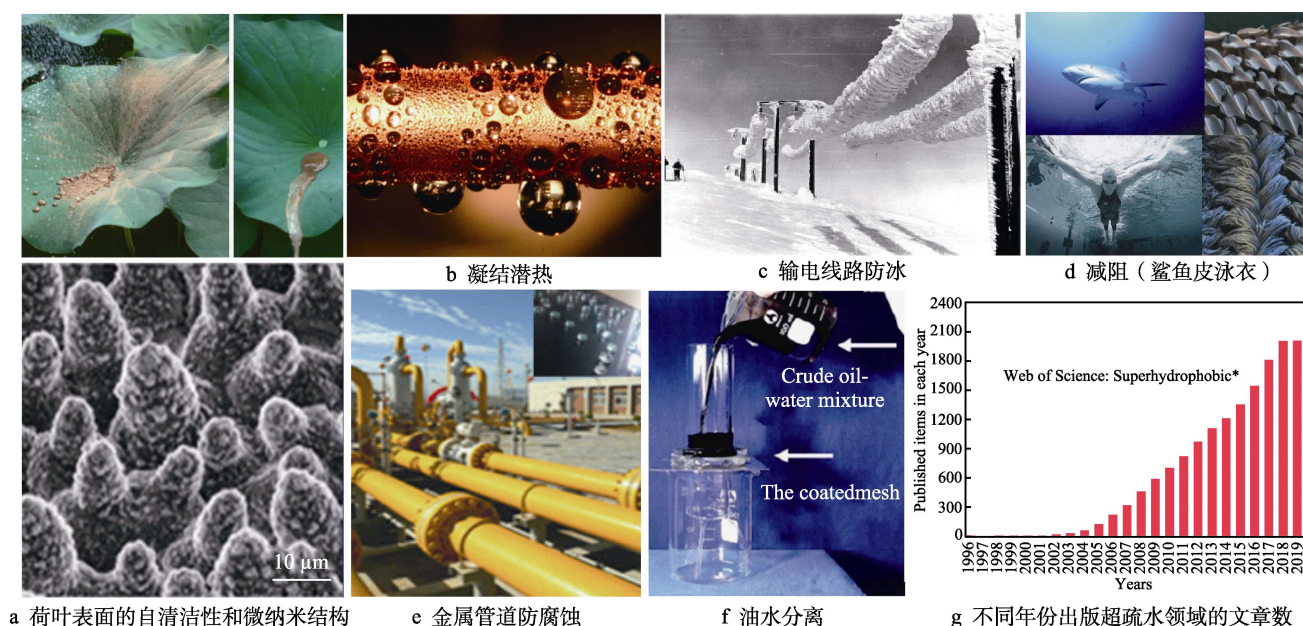


图1 超疏水表面的应用前景

Fig.1 Application prospect of superhydrophobic surface: a) self-cleaning and micro/nano structure of lotus leaves surface; b) condensation heating; c) anti-icing of power transmission lines; d) drag reduction (sharkskin swimsuit); e) anti-corrosion of metal pipeline; f) oil-water separation; g) number of articles published in superhydrophobic field in different years

# 1 机械作用下超疏水表面的失稳机制和稳态性评价方式

## 1.1 失稳机制

表面的粗糙结构和自由能是构建超疏水表面的两个重要因素,通过减少表面自由能得到光滑表面的接触角无法超过  $120^\circ$ ,因此超疏水性是表面粗糙性的一个效应。通常,液滴与超疏水表面粗糙结构的接触状态有两种:Wenzel 状态<sup>[15]</sup>和 Cassie 状态<sup>[16]</sup>(图 2a、b)。处于 Wenzel 状态的液滴与表面的粗糙结构完全接触,固-液接触面积较大容易形成钉扎,导致滚动角很大,因而表面不具备超疏水特性。而处于 Cassie 状态的液滴只与表面粗糙结构的顶部接触,极大地减小了固液接触面积,使得液滴容易脱落表面。研究认为 Wenzel 与 Cassie 状态之间的过渡存在能垒,若没有外界能量输入的情况下,液滴会一直处于 Wenzel 状态。

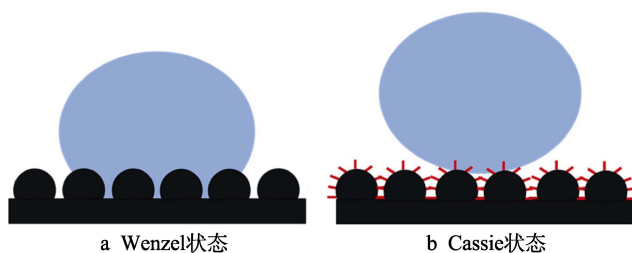


图 2 液滴在粗糙表面的润湿状态示意图

Fig.2 A schematic showing the wetting state of droplet on a rough surface: (a) Wenzel's and (b) Cassie's state

超疏水表面的稳态性依赖于液滴与固体表面维持 Cassie 接触状态,然而 Cassie 状态容易因为外界机械作用(如磨损、冲击、划擦及刮蹭等)而转换为 Wenzel 状态,导致超疏水性减弱甚至失效,称之为“机械失稳”<sup>[17-19]</sup>。具体失稳机制可归纳为两个方面:一方面机械作用使表面的微纳粗糙结构出现弯曲、折断或塌陷,增大了固-液界面的面积分数;另一方面表面经机械磨损使低表面能物质(如硬脂酸、氟硅烷等)被消耗,增大了表面的粘附力。

## 1.2 稳态性评价方式

众多研究组在测试不同超疏水表面的稳态性时,不仅实验测试装置各异,而且测试条件也不相同。迄今为止,对于超疏水表面的稳态性仍然没有统一和标准化的测试方法,主要包括如下几种典型的测试方法。

1) 线性磨损法<sup>[17,20]</sup>是检测超疏水表面机械稳态性最常用的方法。将待测试样的超疏水面放置在磨蚀材料(如砂纸、抹布、橡胶等)表面,在一定压强下将样品沿一个方向往返移动(控制接触面积、压力、速度、运动轨迹和方式等),检测不同磨损程度下表面的润湿性变化情况。

2) 胶带剥离测试法<sup>[21]</sup>是为了检测超疏水涂层与基底的粘合强度。通过在被测试样表面粘贴上胶带,再施加一定压力确保胶带和涂层表面完全接触,无空气滞留。然后,将胶带从基底上剥离并检查基底与表面是否发生分离,如果发生分离,可能是涂层表面的微纳结构被部分或完全破坏。最后检测试样表面的润湿性。

3) 冲击法<sup>[22]</sup>是为了测试超疏水表面抵抗外界碰撞和击打的能力。将待测超疏水表面以水平或一定倾斜角度放置,一般利用固体或液体(如沙粒、钢珠、水等)作为冲击物,通过冲击装置对表面进行冲击破坏,并检测表面润湿性和形貌的变化情况。

4) 刀片划擦法<sup>[23]</sup>是采用不同尖锐物体(如刀、叉、笔尖等)对所检测的超疏水表面进行划擦和磨损。通过控制尖锐物体的硬度、划擦力度以及次数,来衡量超疏水表面的机械稳态性。

## 2 机械高稳态超疏水表面的实现策略

根据机械作用下超疏水表面的失稳机制,目前提高超疏水表面的机械稳态性有两种策略:一是在机械磨损下能保持超疏水表面的低表面能物质不被破坏;二是提高超疏水表面纳米或微米结构的机械强度以及其与基底的附着力。基于上述策略,研究人员开发了多种方法来实现机械高稳态超疏水表面,主要包括如下三种。

### 2.1 自修复性超疏水表面

利用涂层分子的自修复性使得超疏水表面的低表面能物质和结构被破坏后,在加热或光照等外界刺激下进行自我修复,这种方法能显著地延长超疏水表面的使用寿命<sup>[24-28]</sup>。目前,自修复性超疏水表面的构筑主要有两种途径:一种是对表面的低表面能物质缺失的修复,另外一种是对表面的微纳米复合结构损伤的修复(图 3)。

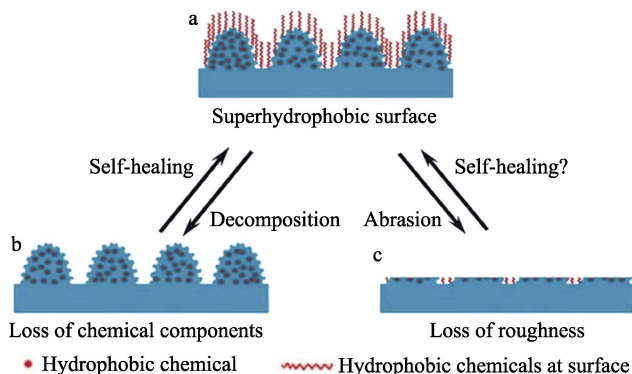


图 3 超疏水表面的自修复示意图<sup>[19]</sup>

Fig.3 Self-repair diagram of superhydrophobic surface<sup>[19]</sup>

#### 2.1.1 对表面的低表面能物质缺失的修复

超疏水表面中的低表面能物质容易被强氧化剂、



强光等分解而失去原有的超疏水性,此时可借助加热、紫外光照射、湿度或 pH 调控等方法,诱导其表面进行自我修复。例如,温度升高使分子的运动能力增强,可促进疏水物质向表面迁移,有利于实现超疏水性的修复。郭志光等<sup>[29]</sup>在织物上接枝十八酸改性的  $\text{MnO}_2$  纳米粒子获得超疏水织物,当织物表面低表面能物质遭到等离子体破坏和损伤后超疏水性丧失,而经 130 °C 处理 10 min 后,表面超疏水性得到恢复,由于在加热条件下,织物表面内部未受损的疏水链段的活动能力增强,重新迁移到表面所致。同样,Zhou 等<sup>[30]</sup>对制备的超双疏表面进行等离子处理后,表面超双疏转变为亲水,当将其在 70 °C 条件下放置 6 h 后,表面重新恢复超双疏性,其中超疏水性可以修复 8 次和超疏油性能可以修复 6 次。

除了以温度作为修复诱因外,光照、湿度和 pH 也能起到类似的作用。He 等<sup>[31]</sup>利用包覆有全氟十二烷基三乙氧基硅烷(FAS12)的微胶囊制得具有紫外光响应性的自修复性超疏水涂层。当该涂层表面的疏水性 FAS12 分子被破坏以后,涂层中的  $\text{TiO}_2$  在紫外光照射作用下,导致微胶囊表面的聚合物被分解,使得微胶囊破裂,疏水分子迁移到表层并修复超疏水性。陈珊珊等<sup>[32]</sup>利用溶液浸渍法在棉织物上依次沉积支化聚乙烯亚胺、多磷酸胺、氟化癸基多面体倍半硅氧烷(F-POSS),制备了具有阻燃性的超疏水涂层。在经等离子体处理后,涂层表面受损伤转化为超亲水。随后,将受损后的涂层置于相对湿度为 35% 的环境中 4 h,其内部的 F-POSS 会自发向表面迁移,补充缺失的低表面能组分,从而使损伤的超疏水性得到修复。Cong 等<sup>[33]</sup>在微胶囊的壳层中加入具有氨基基团的聚合物,并将 FAS12 分子包覆其中,制备出了对紫外和 pH 双重响应的自修复性超疏水涂层。在 pH 为 3 的溶液作用下,涂层内部的氨基基团被质子化,使得基团间相互排斥,导致微胶囊发生膨胀,从而释放出其内部的 FAS12 分子,同样实现表面的超疏水性修复。

### 2.1.2 对表面的微纳米复合结构损伤的修复

超疏水表面在实际使用过程中,表面的微纳米复

合粗糙结构在摩擦或刮擦等机械力作用下被破坏,使其丧失超疏水性。修复表面结构损伤的方法可分为如下两类。

一类,在紫外光、加热、溶剂诱导等条件刺激下,使损伤处的原位重新构造出微纳米粗糙结构。例如,Chen 等<sup>[34]</sup>制备的氟化  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ /聚苯乙烯超疏水复合涂层被机械力磨平后,其表面失去了微纳米复合结构,然后经紫外光照射, $\text{TiO}_2$  纳米颗粒促使涂层内的聚苯乙烯分子发生分解,使氟化  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒发生迁移被暴露于表层,形成新的微纳米表面结构,从而恢复表面丧失的超疏水性。Tian 等<sup>[35]</sup>通过喷枪对硅酮表面进行热处理将其分解成低聚物的硅酮,硅酮表面的低聚物在被氧化交联后形成“硅酮烟灰”,从而获得具有微纳米复合结构的超疏水表面。当其表面的微纳米结构被破坏后,通过喷枪对表面进行热处理,磨损掉的复合结构便可重新形成和恢复其超疏水性。

另一类,在外界刺激下使表面周围的组分向损伤的缺口处迁移,在缺口处形成新的微纳米粗糙结构。这类材料需在一定的刺激条件下具有变形、膨胀、流动等性能,才能实现宏观物质的运动或迁移。例如,Manna 等<sup>[36]</sup>利用 170 °C 的热喷枪处理聚乙烯基胺/聚(乙烯基-4-4 二甲基吡丙酯)复合膜,在膜表面产生褶皱而获得超疏水性。当膜表面的微纳米复合结构被针头破坏后,再用热喷枪对膜进行热处理,损伤后的膜表面会再次产生褶皱形变,修复了损伤处的超疏水性。同年,Manna 等<sup>[37]</sup>在复合膜表面嫁接上疏水的癸胺分子获得超疏水涂层。当压力压平涂层表面的微纳米结构后,表面丧失超疏水性,然后将其浸入水中 1 h 后,水渗透到损伤区域,促使损伤部位逐渐膨胀,使得涂层逐渐恢复其初始的微纳米结构。不仅如此,Puretski 等<sup>[38]</sup>制备了  $\text{SiO}_2$ /氟蜡(1-碘-1H,1H,2H,2H-全氟癸烷)超疏水复合涂层,当涂层表面的微纳米结构被刮擦破坏后,导致超疏水性失效。由于氟蜡的熔点较低(60 °C),在对其加热后,氟蜡融化并带着  $\text{SiO}_2$  粒子往损伤的区域流动,冷却之后氟蜡重新结晶,使得  $\text{SiO}_2$  粒子重新排布,表面恢复超疏水性(图 4)。

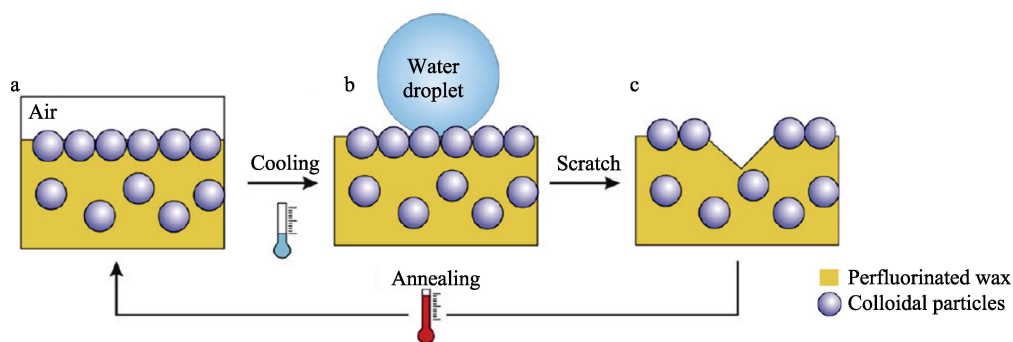


图 4 全氟蜡状物/胶体粒子超疏水复合表面的自修复过程<sup>[38]</sup>

Fig.4 Self-repairing process of perfluorinated wax/colloid superhydrophobic composite surface<sup>[38]</sup>

## 2.2 微观复合结构超疏水表面

如果超疏水表面能够抵御机械损坏,则无需通过上述自修复法来维持表面的超疏水性。传统方法构筑超疏水表面的粗糙结构(微纳米或纳米或微米尺度)相对比较脆弱,在极端环境中,表面的微观粗糙结构非常容易遭到各种机械外力的破坏,甚至轻微的机械磨损和物理接触也会对脆弱的纳米结构造成损伤或脱落,从而严重阻碍超疏水表面的应用推广<sup>[39-43]</sup>。近年来,研究发现利用微观复合结构作用可提高超疏水表面的机械稳态性,主要分为两种:一种是构筑大尺度-微米/小尺度-纳米的双尺度粗糙结构表面,通常同一种材质大尺度微米结构机械性能优于小尺度纳米结构(表面粗糙结构可以理解成缺陷,也就是说表面越粗糙,比表面积越大,相应表面的缺陷越大,使得力学性能越差);另一种是构筑全疏单级(或多级)尺度的粗糙结构表面。

### 2.2.1 大尺度-微米/小尺度-纳米的双尺度粗糙结构表面

在超疏水表面的粗糙结构中,纳米结构是能保持表面超疏水性的主要原因。Verho 等<sup>[44]</sup>提出,对于只

存在单一的纳米或微米结构的超疏水表面,其机械性能主要取决于纳米或微米材料本身的力学性能,一旦表面纳米结构被磨损破坏后,Cassie 状态转变为Wenzel 状态,从而丧失超疏水性(图 5a)。一般情况下多数纳米结构比微米结构更脆弱,因此当小尺度-纳米结构和大尺度-微米结构复合所形成双尺度的粗糙结构表面被磨损时,牺牲微米结构来保护脆弱的纳米结构图案,使 Cassie 状态仍保持稳定(图 5b)。众多科研人员选择耐磨损材质(如织物、多孔材料等)作为大尺度-微米结构作为阻挡层或牺牲层(通常是亲水介质),能有效地抵抗外界机械作用的破坏。例如,孙俊奇等<sup>[45]</sup>选用高机械强度的大尺度结构棉织物作为机械损伤牺牲层,通过浸涂法将支化聚(亚乙基亚胺)/聚磷酸铵复合物附着在棉织物表面,较大地提升了超疏水材料的机械稳态性。同样,刘常升等<sup>[46]</sup>利用电沉积所构造的微米粗糙结构作模板,将低表面能纳米颗粒附着在表面的微米结构上,获得机械更稳定的超疏水复合表面,该表面经过手指用力擦拭、刀片划擦、砂粒撞击、50 次砂纸线性磨损后,仍能保持较好的超疏水性。但这些表面遭到反复的强磨损时,其结构容易发生弯曲或欧拉失稳,难以保持表面

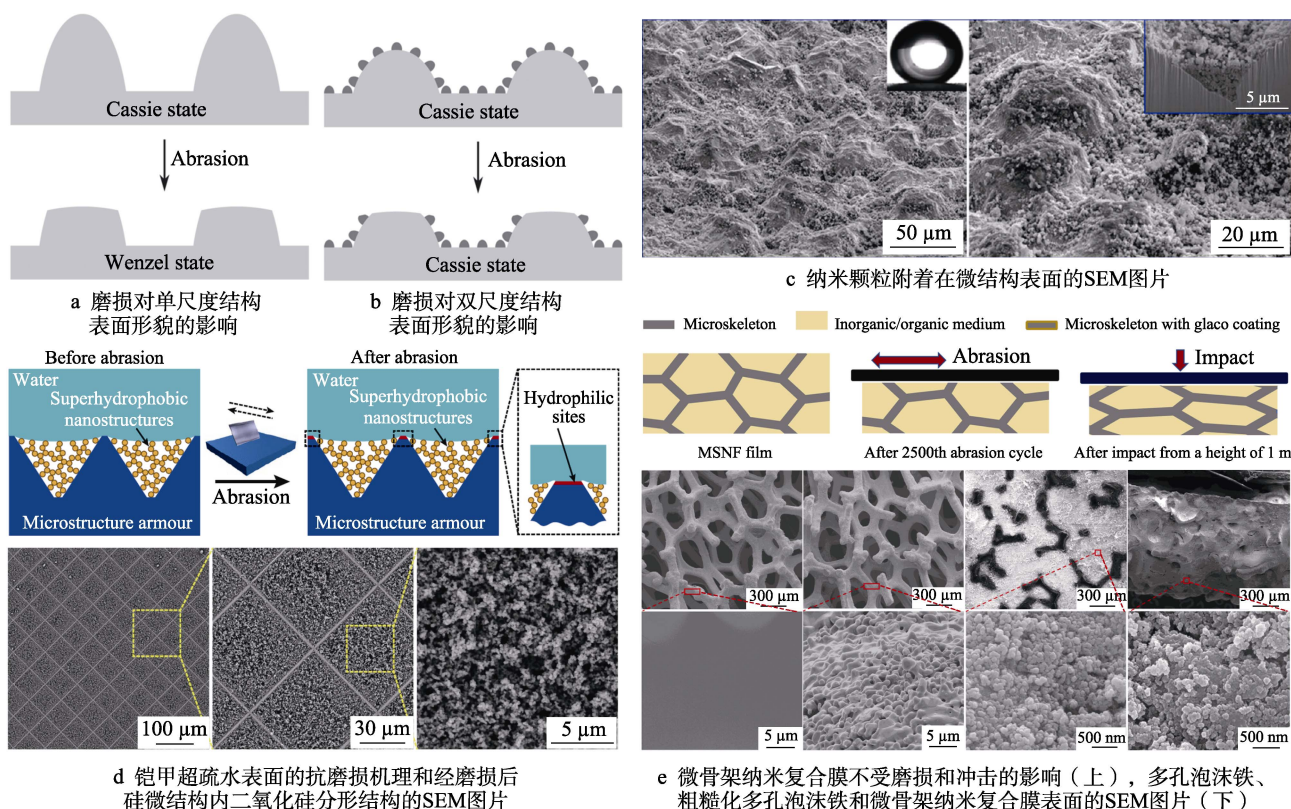


图 5 机械磨损对双尺度粗糙结构表面的影响

Fig.5 Effect of mechanical abrasion on the surface of two-scale rough structure: a,b) the effect of wear on surfaces with topography in one and two length scales<sup>[44]</sup>; c) SEM image of nanoparticles attached to micro-structure surfaces<sup>[46]</sup>; d) schematic showing the anti-abrasion mechanism of the armoured superhydrophobic surface and SEM image of silica fractal nanostructures housed within the silicon microstructure frame after abrasion<sup>[47]</sup>; e) schematics showing that the micro-skeleton-nanofiller composite film is unaffected by abrasion and impact (upper), and SEM image of porous iron, roughened porous iron, micro-skeleton-nanofiller composite film's surface<sup>[48]</sup> (down)



持久的超疏水性(图5c)。

最近科研人员进一步研究发现,利用小尺度-纳米超疏水介质完全填充大尺度-微米基体获得机械超稳态超疏水材料。例如,邓旭团队<sup>[47]</sup>通过去耦合机制将超疏水性和机械稳态性拆分至两种不同的结构尺度,提出微结构“铠甲”保护超疏水纳米材料免遭摩擦磨损的新概念(图5d)。在硅片上利用光刻蚀出连续的微米级的倒金字塔型的凹槽,凹槽内分布有纳米结构,该纳米结构的“铠甲”大大提高了超疏水表面的机械稳态性。并且该研究在集成高强度机械稳定性、耐化学腐蚀和热降解、抗高速射流冲击和抗冷凝失效等综合性能的同时,还实现了玻璃铠甲化表面的高透光率,为该表面应用于自清洁车用玻璃、太阳能电池盖板、建筑玻璃幕墙创造了必要条件。

与此同时,郑泉水等<sup>[48]</sup>提出了一种提高超疏水表面结构稳健性的革命性策略(图5e),利用超疏液浆料填充商业多孔材料(泡沫金属、泡沫陶瓷、泡沫塑料等)获得了超级耐磨的超疏水材料,在经过2500次砂纸线性磨损、Taber磨损、固体冲击、刀片划擦及胶带剥离后,仍然保持较好的超疏水性,耐磨性比已有报道的文献有大幅度的提高,为今后超疏水材料在恶劣环境下大规模应用提供了可能。另外,通过对理论模型计算发现制备理想耐磨的超疏水表面需要优化纳米颗粒与金属骨架的面积分数,这两组分材料在提高超疏水性和机械性能(耐磨性、强度和柔韧性)方面起着重要的作用。更高纳米颗粒填料的本征接触角可以提供更好的超疏水性,减少多孔骨架的面积分

数和特征尺寸,可以增大机械磨损后膜表面的接触角。

## 2.2.2 全疏单级(或分级)尺度粗糙结构表面

以上所述制备机械稳态性超疏水表面都是选用的亲水材质,然而这类表面的粗糙结构在遭受磨损破坏后,亲水性的材质会暴露出来,使得材料表面的疏水性迅速下降,较小的液滴容易钉扎在损伤处(图6a)。为了解决此问题,众多学者利用本征疏水性材质直接构造单级或分级尺度的超疏水表面(图6b)。例如,Xu等<sup>[49]</sup>通过叠层方法制备出具有优异耐磨性的超疏水聚合物表面,其表面由3D有序微孔阵列的聚乙烯组成,无需任何表面改性,即可显示出超疏水性(接触角达到 $160^\circ$ 和滚动角小于 $5^\circ$ )。此表面经过反复的线性摩擦循环、超声振动以及工业清洁性的洗涤后,而未见明显损伤,依旧保持优异的超疏水性。Davis等<sup>[50]</sup>在进行机械搅拌的同时,将水滴逐滴加入未交联的聚二甲基硅氧烷(PDMS)和固化剂中,形成含水聚合物乳液。该乳液经预固化和固化两个过程后,水分从乳液中被去除,形成具有孔洞结构的硅氧烷单体,制得超疏水块体材料。该块体材料能承受刀片划擦、胶带反复剥离和手指按压,并且用240目砂纸对材料表面多次磨损后,孔洞仍然保持完整,微纳结构几乎不受损伤,仍可保持超疏水性。Zhang等<sup>[51]</sup>通过疏水性的聚丙烯、 $\text{TiO}_2$ 纳米棒、 $\text{SiO}_2$ 纳米颗粒和PDMS混合物制得耐磨损超疏水复合材料,并且在材料的磨损面和横断面都具有超疏水性,低表面能的微纳结构始终贯穿整个超疏水材料,因此材料在完全磨掉之前都可以保持良好的超疏水性(图6c)。

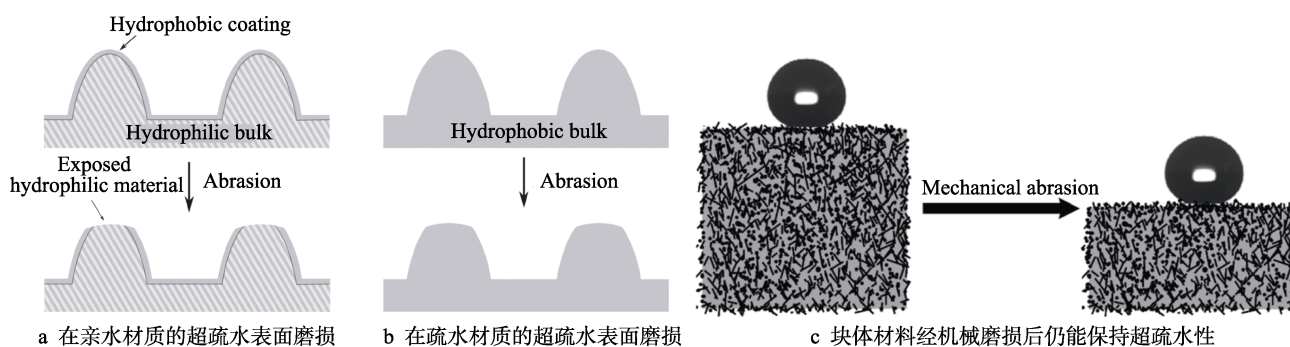


图6 机械磨损对全疏粗糙结构表面的影响

Fig.6 Effect of mechanical abrasion on the surface of full hydrophobic structure: a,b) wear on superhydrophobic surfaces of hydrophilic and hydrophobic materials, c) the bulk materials can still sustain the superhydrophobicity after mechanical abrasion

## 2.3 多组分协同增强超疏水表面

超疏水涂层表面不仅能大面积制备而且不受基底限制,可以用于各种行业,具有更广阔的应用前景,但是涂层非常容易被机械破坏而脱落。大部分超疏水涂层被损伤后,只能靠再次向基底喷涂以再生疏水层,从而维持表面的超疏水性。近年来,许多学者发现利用多组分涂层(全有机<sup>[52]</sup>、全无机<sup>[53]</sup>或有机/无机介质<sup>[54]</sup>)间的协同增强作用以提高超疏水表面的机

械稳态性,主要基于以下两个准则:第一,通过化学键(共价键)作用提高涂层组分间的内聚力以及涂层与基底间的结合力;第二,利用范德华力(粘附或物理吸附)作用提高涂层与基底的结合力。

### 2.3.1 改善超疏水涂层的固有强度(化学键或范德华力作用)

涂层分子中化学键或范德华力作用对改善超疏水涂层固有强度,提高机械稳态性有重要的作用。研

究发现,聚合物介质的存在能将微纳米颗粒有效地粘接在一起,有助于提高微纳米颗粒与基底表面的附着。例如, Peng 等<sup>[55]</sup>利用聚四氟乙烯、氟化环氧树脂及全氟聚醚间的协同增强作用,制备了全有机超疏水复合涂层,该涂层在循环胶带剥离和 Taber 磨损下表现出强大的机械稳态性,可持续暴露于高腐蚀性介质(即王水和氢氧化钠溶液)中。另外,该涂层具有优异的机械韧性,使其能承受高速的水流冲击(冲击速度高达 35 m/s),并通过喷涂或刷涂可应用于各种基底表面。Wang 等<sup>[56]</sup>使用氟乙烯树脂作为基体,全氟硅烷修饰的  $\text{SiO}_2$  纳米粒子作为填料,在基底表面构筑了超疏水涂层。然后,将基底上的超疏水涂层进行脱模处理即形成超疏水薄膜材料,其表面至少能抵御 70 次线性磨损循环的破坏。

另外,由于纤维单元有较大的长径比,将其参杂到超疏水涂层中,纤维之间相互缠绕和咬合,在范德华力作用下使填料更难以从基体材料中分离脱落,使得超疏水涂层保持较好的机械稳态性。例如, Jung 等<sup>[57]</sup>利用环氧树脂在硅表面复制微结构,然后通过喷雾方法将碳纳米管复合物均匀沉积在硅表面的微结构上,形成超疏水复合表面。由于碳纳米管复合结构对微结构有很强的结合力,从而使表面显示出很高的机械强度和耐磨性。Baidya 等<sup>[58]</sup>利用氟化的纳米纤维(宽 5~20 nm,长 500 nm)、3-(2-氨基乙基)丙基三甲氧基硅烷和 1H,1H,2H,2H-全氟辛基三乙氧基硅烷,在水介质中充分复合组装形成超疏水涂层。此涂层表面具有优异的机械稳态性,在承受多种苛刻的机械损伤测试(如刀片划擦、砂纸磨损、胶带剥离等)后,超疏水性不失效。

选用机械强度高、粘结性好的聚合物作涂层组分,既可以增强涂层固有强度,又可以提高与基底之间的结合力。例如, Milionis 等<sup>[59]</sup>通过丙烯酸丁二烯苯乙烯橡胶树脂和疏水  $\text{SiO}_2$  纳米粒子复合制得超疏水纳米涂层,其表面在 20.5 kPa 压力下磨损 1700 次后,表面的微纳米粗糙结构几乎完好无损,仍显示出良好的超疏水性。Wang 等<sup>[60]</sup>利用粉末混合和热压法制备了聚四氟乙烯/聚偏二氟乙烯复合涂层,发现添加聚四氟乙烯颗粒后,涂层的耐磨损性能有显著提升。Zhu 等<sup>[61]</sup>利用喷涂法制备了聚苯硫醚/聚四氟乙烯超疏水复合涂层,同样发现聚四氟乙烯的掺杂不仅可以显著降低复合涂层的粘附性,还可大幅度提高其机械耐磨性。

### 2.3.2 提高超疏水涂层的结合强度(范德华力作用)

适当的粘合剂通过范德华力作用可有效地粘附纳米或微米粗糙结构,特别是对易碎的纳米结构提供单级保护,从而增强超疏水涂层的机械稳态性。例如,陆遥等<sup>[62]</sup>采用“超疏水介质+粘合剂”的方式,用粘合剂作涂层和基底间的粘接层,创造性地将具有微纳米结构的超疏水涂料均匀涂覆在已粘贴双面胶的基

底表面,形成类似三明治结构,即超疏水涂层-双面胶-基底。该涂层表面可以抵抗手指擦拭、刀刮和多次砂纸磨损,表现出优异的机械稳态性。受此方式启发, Shao 等<sup>[63]</sup>用 PDMS 作粘结层涂覆到聚氯代对二甲苯薄膜表面,经 80 °C 预固化后,用 PDMS/ $\text{SiO}_2$  纳米粒子涂覆其上,然后加热固化制得超疏水涂层。该涂层在经 3M 胶带多次剥离和 4000 次磨损中均表现了优异的机械稳态性。同样, Xi 等<sup>[64]</sup>利用 PDMS 作粘结层,以棕榈酸镁为疏水的粗糙粒子,在玻璃等多种基底表面制备了具有优异机械稳态性的超疏水涂层。Wang 等<sup>[65]</sup>先在基底上喷涂一层碳氢树脂作为粘结层(底漆),然后在底漆上喷涂疏水性纳米  $\text{SiO}_2$  粒子,经交联固化制备了具有良好耐磨性的超疏水涂层。

## 3 结语与展望

超疏水表面应用前景巨大,但是其脆弱的结构很容易在机械作用下遭受破坏,导致期望的 Cassie 润湿状态变为 Wenzel 润湿状态,从而丧失超疏水特异功能。目前,虽然在改善超疏水表面的机械稳态性上发展了许多新颖的方法,但这一问题一直没有根本解决,仍处于实验室阶段,不能真正实现大规模的工业化应用。主要原因在于:自修复性超疏水表面中成膜物质和修复性缓蚀剂一旦耗尽,难以长效自我修复;微观复合结构超疏水表面很难抵御巨大机械外力的作用,表层的微纳米粗糙结构因应力集中易被损坏,或表层的疏水性物质受机械力易脱落;多组分协同增强超疏水表面中,胶粘剂的粘附性能通常非常有限,很难同时兼顾超疏水性和机械稳态性。另外,超疏水表面在恶劣环境下的失稳机制还不够完善,并且对表面机械性能的评价也尚未有全面通用标准。

因此,超疏水表面要真正走向工业化应用,未来之路仍旧任重而道远,该领域的工作可聚焦于以下几个方面:(1)发展新制备技术的同时加强理论研究,通过理论验证实验演变为理论预测实验,为开发高机械稳态超疏水表面提供技术支持;(2)开发环境友好型超疏水表面改性剂,取代当前大量使用的含氟低表面能物质;(3)发展一种光滑超疏水表面(本征接触角大于 150°和滚动角小于 10°),可理解为无结构超疏水表面,如果这一想法能够实现,不仅有望从根本上解决机械稳态性问题,而且状态稳定性(如冷凝、结冰)问题也将彻底被解决。

### 参考文献:

- [1] WEN R, XU S, MA X, et al. Three-dimensional superhydrophobic nanowire networks for enhancing condensation heat transfer[J]. *Joule*, 2018, 2(2): 269-279.
- [2] GOLOVIN K, DHYANI A, THOULESS M D, et al.

- Low-interfacial toughness materials for effective large-scale deicing[J]. *Science*, 2019, 364(6438): 371-375.
- [3] LEE C, CHOI C H, KIM C J. Superhydrophobic drag reduction in laminar flows: A critical review[J]. *Experiments in fluids*, 2016, 57(12): 176.
  - [4] CHENG Y, LU S, XU W, et al. Fabrication of superhydrophobic Au-Zn alloy surface on a zinc substrate for roll-down, self-cleaning and anti-corrosion properties[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2015, 32(3): 16774-16784.
  - [5] XUE Z, WANG S, LIN L, et al. A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation[J]. *Advanced materials*, 2011, 23(37): 4270-4273.
  - [6] BLOSSEY R. Self-cleaning surfaces—Virtual realities[J]. *Nature materials*, 2003(2): 301-306.
  - [7] KIM P, WONG T S, ALVARENGA J, et al. Liquid-infused nanostructured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance[J]. *ACS nano*, 2012, 6(8): 6569-6577.
  - [8] QING Y Q, YANG C N, YU N, et al. Superhydrophobic TiO<sub>2</sub>/polyvinylidene fluoride composite surface with reversible wettability switching and corrosion resistance [J]. *Chemical engineering journal*, 2016, 290: 37-44.
  - [9] SONG Y, NAIR R P, ZOU M, et al. Superhydrophobic surfaces produced by applying a self-assembled monolayer to silicon micro/nano-textured surfaces[J]. *Nano research*, 2009, 2(2): 143-150.
  - [10] JIANG D, FAN P, GONG D, et al. High-temperature imprinting and superhydrophobicity of micro/nano surface structures on metals using molds fabricated by ultrafast laser ablation[J]. *Journal of materials processing technology*, 2016, 236: 56-63.
  - [11] VENGATESH P, KULANDAINATHAN M A. Hierarchically ordered self-lubricating superhydrophobic anodized aluminum surfaces with enhanced corrosion resistance[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(3): 1516-1526.
  - [12] ERBIL H Y, DEMIREL A L, AVCI Y, et al. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface[J]. *Science*, 2003, 299(5611): 1377-1380.
  - [13] DENG Z, LIU L, LI Y, et al. In situ and ex situ pH-responsive coatings with switchable wettability for controllable oil/water separation[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8(45): 31281-31288.
  - [14] XU Q F, MONDAL B, LYONS A M. Fabricating superhydrophobic polymer surfaces with excellent abrasion resistance by a simple lamination templating method[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2011, 3(9): 3508-3514.
  - [15] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial and engineering chemistry*, 1936, 28: 988-944.
  - [16] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the faraday society*, 1944, 40: 546-550.
  - [17] TIAN X, VERHO T, RAS R H A. Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications[J]. *Science*, 2016, 352(6282): 142-143.
  - [18] VERHO T, BOWER C, ANDREW P, et al. Mechanically durable superhydrophobic surfaces[J]. *Advanced materials*, 2011, 23(5): 673-678.
  - [19] XUE C, MA J. Long-lived superhydrophobic surfaces[J]. *Journal of materials chemistry*, 2013, 13(1): 4146-4161.
  - [20] HUOVINEN E, TAKKUNEN L, KORPELA T, et al. Mechanically robust superhydrophobic polymer surfaces based on protective micropillars[J]. *Langmuir*, 2014, 30(5): 1435-1443.
  - [21] WANG N, XIONG D, DENG Y, et al. Mechanically robust superhydrophobic steel surface with anti-icing, UV-durability, and corrosion resistance properties[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(11): 6260-6272.
  - [22] DENG X, MAMMEN L, BUTT H J, et al. Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating[J]. *Science*, 2012, 335(6064): 67-70.
  - [23] JIN H, TIAN X, IKKALA O, et al. Preservation of superhydrophobic and superoleophobic properties upon wear damage[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2013, 5(3): 485-488.
  - [24] SAME R, SAM D K, LV X M, et al. Recent development in the fabrication of self-healing superhydrophobic surfaces[J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 373: 531-546.
  - [25] WANG T S, KANG S H, TANG S K, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity[J]. *Nature*, 2011, 477(7365): 443-447.
  - [26] QIN L, CHEN X, ZHOU Q, et al. A superhydrophobic aerogel with robust self-healability[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2018, 6(10): 4424-4431.
  - [27] LI Y, LI L, SUN J, et al. Bioinspired self-healing superhydrophobic coatings[J]. *Angewandte chemie*, 2010, 122(35): 6265-6269.
  - [28] SAME K, SAM D K, LV X, et al. Recent development in the fabrication of self-healing superhydrophobic surfaces [J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 373: 531-546.
  - [29] LI D, GUO Z. Stable and self-healing superhydrophobic MnO<sub>2</sub> @ fabrics: Applications in self-cleaning, oil/water separation and wear resistance[J]. *Journal of colloid & interface science*, 2017, 503: 124-130.
  - [30] WANG X, LIU X, ZHOU F, et al. Self-healing superamphiphobicity[J]. *Chemical communications*, 2011, 47(8): 2324-2326.
  - [31] HEN K, ZHOU S, YANG S, et al. Fabrication of all-water-based self-repairing superhydrophobic coatings based on UV-responsive microcapsules[J]. *Advanced functional materials*, 2015, 25(7): 1035-1041.
  - [32] CHEN S, LI X, LI Y, et al. Intumescent flame-retardant and self-healing superhydrophobic coatings on cotton fabric[J]. *ACS nano*, 2015, 9(4): 4070-4076.
  - [33] CONG Y, CHEN K, ZHOU S, et al. Synthesis of pH and UV dual-responsive microcapsules with high loading capacity and their application in self-healing hydrophobic coatings[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2015, 3(37): 19093-19099.
  - [34] CHEN K, ZHOU S, WU L. Facile fabrication of self-repairing superhydrophobic coatings[J]. *Chemical communications*, 2014, 50(80): 11891-11894.
  - [35] TIAN X, SHAW S, LIND K R, et al. Thermal processing of silicones for green, scalable, and healable superhydrophobic coatings[J]. *Advanced materials*, 2016, 28(19): 3677-3682.
  - [36] MANNA U, CARTER M C, LYNN D M. "Shrink-to-Fit"



- superhydrophobicity: Thermally-induced microscale wrinkling of thin hydrophobic multilayers fabricated on flexible shrink-wrap substrates[J]. *Advanced materials*, 2013, 25(22): 3085-3089.
- [37] MANNA U, LYNN D M. Restoration of superhydrophobicity in crushed polymer films by treatment with water: Self-healing and recovery of damaged topographic features aided by an unlikely source[J]. *Advanced materials*, 2013, 25(36): 5104-5108.
- [38] PURETSKIY N, STOYCHEV G, SYNITSKA A, et al. Surfaces with self-repairable ultra hydrophobicity based on self-organizing freely floating colloidal particles[J]. *Langmuir*, 2012, 28: 3679-3682.
- [39] LIU T L, KIM C L. Turning a surface superrepellent even to completely wetting liquids[J]. *Science*, 2014, 346(6213): 1096-1100.
- [40] ZIMMERMANN J, REIFLER F A, FORTUNATO G, et al. A simple, one-step approach to durable and robust superhydrophobic textiles[J]. *Advanced functional materials*, 2008, 18: 3662.
- [41] ZHU X, ZHANG Z, YANG J, et al. Facile fabrication of a superhydrophobic fabric with mechanical stability and easy-repairability[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2012, 380(1): 182-186.
- [42] SU F, YAO K. Facile fabrication of superhydrophobic surface with excellent mechanical abrasion and corrosion resistance on copper substrate by a novel method[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2014, 6(11): 8762-8770.
- [43] CHEN L, SUN X, HANG J, et al. Large-scale fabrication of robust superhydrophobic coatings with high rigidity and good flexibility[J]. *Advanced materials interfaces*, 2016, 3(6): 1500718.
- [44] VERHO T, BOWER C, ANDREW P, et al. Mechanically durable superhydrophobic surfaces[J]. *Advanced materials*, 2011, 23(5): 673-678.
- [45] CHEN S, LI X, LI Y, et al. Intumescent flame-retardant and self-healing superhydrophobic coatings on cotton fabric[J]. *ACS nano*, 2015, 9(4): 4070-4076.
- [46] QING Y, HU C, YANG C, et al. Rough structure of electrodeposition as a template for an ultrarobust self-cleaning surface[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(19): 16571-16580.
- [47] WANG D, SUN Q, HOKKANEN M J, et al. Design of robust superhydrophobic surfaces[J]. *Nature*, 2020, 582(7810): 55-59.
- [48] QING Y Q, SHI S L, LV C J, et al. Microskeleton-nanofiller composite with mechanical super-robust superhydrophobicity against abrasion and impact[J]. *Advanced functional materials*, 2020, 30(39): 1910665.
- [49] XU Q F, MONDAL B, LYONS A M. Fabricating superhydrophobic polymer surfaces with excellent abrasion resistance by a simple lamination templating method[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2011, 3(9): 3508-3514.
- [50] DAVIS A, SURDO S, CAPUTO G, et al. Environmentally benign production of stretchable and robust superhydrophobic silicone monoliths[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(3): 2907-2917.
- [51] ZHANG X, GUO Y, CHEN H, et al. A novel damage-tolerant superhydrophobic and superoleophilic material [J]. *Journal A of materials chemistry*, 2014, 2(24): 9002-9006.
- [52] BOBAN M, GOLOVIN K, TOBELMANN B, et al. Smooth, all-solid, low-hysteresis, omniphobic surfaces with enhanced mechanical durability[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(14): 11406-11413.
- [53] WU Z Z, LIU L L, LI S N, et al. Tuning superhydrophobic materials with negative surface energy domains [J]. *Research*, 2019(5): 1391804.
- [54] ZHI D, LU Y, SATHASIVAM S, et al. Large-scale fabrication of translucent and repairable superhydrophobic spray coatings with remarkable mechanical, chemical durability and UV resistance[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2017, 5(21): 10622-10631.
- [55] PENG C, CHEN Z, TIWARI M K. All-organic superhydrophobic coatings with mechanochemical robustness and liquid impalement resistance[J]. *Nature materials*, 2018, 17(4): 355.
- [56] 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]. *Journal of materials chemistry A*, 2016, 4(20): 7869-7874.
- [57] JUNG Y C, BHUSHAN B. Mechanically durable carbon nanotube-composite hierarchical structures with superhydrophobicity, self-cleaning, and low-drag[J]. *ACS nano*, 2009, 3(12): 4155-4163.
- [58] BAIDYA A, GANAYEE M A, JAKKA R S, et al. Organic solvent-free fabrication of durable and multifunctional superhydrophobic paper from waterborne fluorinated cellulose nanofiber building blocks[J]. *ACS nano*, 2017, 11(11): 11091-11099.
- [59] MILIONIS A, LANGUASCO J, LOTH E, et al. Analysis of wear abrasion resistance of superhydrophobic acrylonitrile butadiene styrene rubber (ABS) nanocomposites[J]. *Chemical engineering journal*, 2015, 281: 730-738.
- [60] WANG F J, LEI S, OU J F, et al. Superhydrophobic surfaces with excellent mechanical durability and easy repairability[J]. *Applied surface science*, 2013, 276: 397-400.
- [61] WANG H, ZHAO J, ZHU Y, et al. The fabrication, nano/micro-structure, heat and wear-resistance of the superhydrophobic PPS/PTFE composite coatings[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2013, 402: 253-258.
- [62] LU Y, SATHASIVAM S, SONG J, et al. Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil[J]. *Science*, 2015, 347(6226): 1132-1135.
- [63] SHAO H, YU Y, LI Y, et al. Building a mechanically stable polydimethylsiloxane/silica superhydrophobic coating on poly (chloro-p-xylylene) film by introducing a polydimethylsiloxane adhesive layer[J]. *Surface and coating technology*, 2018, 350: 201-210.
- [64] XI G, LI J, DENG H, et al. Synthesis of durable superhydrophobic coating and its applications in oil/water separation[J]. *Science of advanced materials*, 2020, 12(5): 676-684.
- [65] WANG C, TANG F, LI Q, et al. Spray-coated superhydrophobic surfaces with wear-resistance, drag-reduction and anti-corrosion properties[J]. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 2017, 514: 236-242.