doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.05.017

# 类蝴蝶翅膀表面微纳结构的制备及其疏水性

张洪敏,汪 涛,鱼银虎,张度宝,潘剑锋 (南京航空航天大学 材料科学与技术学院,南京 211106)

**摘** 要:在金属表面构筑微纳米粗糙结构后以低表面能物质修饰,可以获得超疏水的金属表面,对实现防水、防腐及表面自清洁等功能具有重要的意义。以钛片为基底,利用简单易行且低成本的喷砂-酸蚀法,对其进行粗糙化处理,并使用低表面能物质氟碳树脂进行表面改性,获得了超疏水性表面。测量了试样表面与蒸馏水的静态接触角,将试样置于空气、模拟海水、质量分数为3%的 NaOH 和 HCl 溶液中进行了耐环境测试,观察了试样表面的微观形貌。结果表明;在光滑的钛基底上用氟碳树脂修饰后,得到的疏水表面接触角仅为103°;而钛片表面经喷砂-酸蚀后,再利用氟碳树脂进行疏水化修饰,得到与水接触角为156°的超疏水表面。 经表面粗糙化处理和低表面能物质修饰后得到的钛基底上形成了类蝴蝶翅膀表面微纳结构的蜂窝状超疏水表面,具有优异的耐环境性和良好的自清洁效果。

关键词:表面改性;钛;超疏水;氟碳树脂

中图分类号:TG174.46;TB339 文献标志码:A 文章编号:1007-9289(2014)05-0131-06

# Preparation and Hydrophobic Properties of the Micro-nano Structure of Butterfly Wing Surface

ZHANG Hong-min, WANG Tao, YU Yin-hu, ZHANG Du-bao, PAN Jian-feng

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106)

**Abstract**: Super-hydrophobic metal surface is very important because of their wide applications, in waterproof, anticorrosion and self-cleaning aspects. These special surfaces can be achieved by combining the micro -nano structure with the low surface energy material on the metal surface. To prepare super-hydrophobic surface, the surface roughening was attained by using sand-blasting and acid-etching on Ti substrate as a simple and low cost route, and subsequently modified using fluorine carbon resin as low surface energy material. The static contact angle of the specimen surface and the distilled water was measured. The environmental testing was taken under the air, the simulated seawater and the mass fraction of 3% NaOH and HCl solution, and the microstructure of the sample surface was observed. The results show that the surface contact angle of fluorine carbon resin modified original Ti substrate is 103°; while the hydrophobic surface contact angle is 156°, as for the fluorocarbon resin modified Ti substrate with sand blasting and acid etching pre-roughening treatment. According to the SEM results, the honeycomb structure of super-hydrophobic surface is similar to the micronano structure of butterfly wing, which exhibits an excellent environment resistance and a good self-cleaning effect.

Key words: surface modification; titanium; super-hydrophobic; fluorine carbon resin

收稿日期: 2014-06-23; 修回日期: 2014-09-04

作者简介:张洪敏(1988-), 女(汉), 山东聊城人, 硕士生; 研究方向: 材料加工工程

网络出版日期: 2014-09-12 08: 20; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140912.0820.004.html 引文格式: 张洪敏, 汪涛, 鱼银虎, 等. 类蝴蝶翅膀表面微纳结构的制备及其疏水性 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 131-136.

#### 0 引 言

自然界中到处可见超疏水现象。例如,某些 植物叶(典型代表为荷叶)及昆虫翅膀(如蝉、蜻 蜒、蝴蝶翅膀等)表面的自清洁性[1-4],是由于它们 表面特殊的微观结构使固/液界面形成了气膜, 从而导致水滴不能浸润而达到超疏水性引起 的[5-6]。一般来说,超疏水表面的制备由表面粗糙 化处理和表面疏水化处理两步组成,即通过粗糙 化处理构建合适的二元微纳米结构及通过低表 面能物质修饰得到疏水效果[7-9]。李松梅等[10]通 过化学刻蚀和阳极氧化法在铝合金表面制备粗 糙化表面,然后使用氟硅烷对表面进行疏水化修 饰制备超疏水表面。Qian 等<sup>[11]</sup>对铝铜锌组成的 多晶金属进行化学腐蚀,使用氟碳硅烷对刻蚀获 得的粗糙化表面进行疏水化处理,得到试样与水 的静态接触角大于150°,接触角滞后小于10°,试 样表面具有超疏水性。当前疏水化修饰处理选 用的低表面能修饰物质多为高氟含量的或者是 全氟的氟碳硅烷<sup>[12]</sup>,这些有机物价格高昂,且在 使用过程中存在着释放游离态氟原子对环境造 成危害的潜在危险。

文中以纯钛片为基体,结合化学腐蚀法和一 步浸泡法制备超疏水表面。即采用喷砂-酸蚀法 对光滑钛基体表面进行粗糙化处理,然后使用低 表面能物质氟碳树脂对其表面进行疏水化修饰, 通过一定的固化工艺即可获得具有类蝴蝶翅膀 表面微纳结构的超疏水表面。此制备工艺简单, 成本低廉,且具有持久性,有利于工业化大规模 生产。

1 仿生超疏水表面的制备与表征

#### 1.1 蝴蝶翅膀表面结构

绿带翠凤蝶翅膀表面的结构<sup>[13]</sup>如图1所示, 可以看出,绿带翠凤碟翅膀的鳞片像瓦片一样重 叠排列,形状规则,鳞片游离多呈齿状结构(如 图1(a)所示)。鳞片分布彼此平行的纵隆脊,肋 呈弯曲褶皱状,与相邻脊脉间在鳞片上形成了两 排不规则的类似蜂窝的微纳结构(如图1(b)所 示),根据蝴蝶翅膀表面疏水性的研究<sup>[14]</sup>,正是这 些亚微米级脊脉和纳米级垂直突起的蜂窝状结 构组成的二元粗糙结构,和蝴蝶翅膀自身蛋白质 具有低表面能的协同作用,使其具有超疏水功 能。当水滴滴落到蝴蝶翅膀表面时,可以将大量 的空气围困于其中,由此在翅膀表面形成了一层 空气薄膜,使水滴与翅膀不能充分接触,水滴无 法沾湿蝴蝶翅膀。蝴蝶翅膀表面的这种微-纳米 的二元结构和自身低表面能物质-蛋白质的协同 作用,为制备超疏水材料提供了一种新的思路。



(a) SEM morphology



(b) Magnification of area in (a)

图 1 绿带翠凤蝶翅膀表面的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphologies of the papilio maackii wing surface

#### 1.2 试验材料

基材选用试样尺寸为 20 mm×20 mm 的钛 (TA2),其化学成分(质量分数/%)为:Fe ≪ 0.30,C≪0.10,N≪0.05,H≪0.015,O≪0.25, Ti 余量;氟碳树脂选用青岛润吴氟碳材料有限公 司的氟碳罩光漆(ZF-S450B),其主要成分为:正 丁酸、甲基一异丁基醇、二乙醇甲丁醚、聚酰胺酰 亚胺、甲基异丁基甲酮、三氟氯乙烯(CTFE)和烷 乙烯基醚等;乙醇、丙酮均为分析纯。

#### 1.3 仿生超疏水表面的制备

依次使用 2、3、4、5、6 号金相砂纸对钛片表 面进行机械打磨,至表面无明显划痕。然后使用 270~380 μm(40~50 目)TiO<sub>2</sub> 砂砾进行喷砂处 理,喷砂压强为 0.8 MPa,至表面呈均匀一致的

133

灰黑色。依次使用去离子水、无水乙醇、丙酮和 去离子水对试样进行超声清洗。使用盐酸(质量 浓度 38%)和硫酸(质量浓度 98%)的混合溶液(体 积比 2:1)对试样酸洗 60 min 后,置于 0.1 mol 的 碳酸氢钠溶液中约 5 min,取出用去离子水超声 清洗,晾干。将晾干的试样放入 TCA-201 钛酸 酯偶联剂的乙醇溶液中,处理温度 50~75 ℃,处 理时间 30~70 min;用乙醇清洗试样,然后将试 样置于氟碳树脂的乙醇溶液中,在 45~65 ℃条 件下处理 40~75 min 后使用乙醇对试样进行清 洗;将试样置于恒温干燥箱中进行烘干处理,处 理温度为 100~130 ℃,处理时间为 120~ 180 min。样品取出后,用去离子水彻底冲洗试样 表面,在空气中干燥后测试。

#### 1.4 仿生超疏水表面的表征

采用 SL200B 接触角测量仪测量试样表面与 蒸馏水的静态接触角,所用液滴的体积为 4 μL。 为了减小误差,在样品表面取 5 个点进行测量,将 5 次测量值的算术平均值作为测量结果。采用 Nicolette 傅里叶红外光谱仪分析试样表面的化学 组分,探究氟碳树脂与试样表面的键结合方式。

将试样分别置于空气、模拟海水和质量分数 为3%的 NaOH和 HCl 溶液中,放置 14 周,测试 试样表面的耐环境性,每周对试样表面与水的接 触角进行测量,绘制接触角随放置时间变化的曲 线,以表征试样表面超疏水性的耐环境程度。采 用 JEOL S-4800 场发射扫描电镜观察试样表面 的微观形貌,加速电压 15 kV。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 接触角测量

由图 2(a)(b)可以看出,纯钛片表面与水滴 的接触角为 72.6°,经过一步浸泡法用氟碳树脂 修饰的钛片表面与水滴的接触角为 103°。在化 学腐蚀法和一步浸泡法反应后,钛片的静态接触 角为 156°(见图 2(c)),为超疏水表面,液滴在试 样表面呈近似球状,与表面的接触区域面积较 小,亦表明试样与水之间的静态接触角很大。



(a) Unmodified Ti



- (c) Ti modified by chemical corrosion and one-step immersion method
- 图 2 钛片与蒸馏水的接触角测量示意图
- Fig. 2 Contact angle schematic diagrams of the Ti sheet with distilled water

#### 2.2 红外光谱分析

图 3 为超疏水表面光谱。在 1 243 cm<sup>-1</sup>附近 为—CF<sub>2</sub> 的特征吸收峰,1 116 cm<sup>-1</sup>附近为—CF 的特征吸收峰,2 876~2 962 cm<sup>-1</sup>为—CH 的特 征吸收峰。说明经过表面改性后,氟碳树脂能够 连接到钛片的表面,改变其化学组分,大幅度降 低其表面能,提高其疏水性能。

## 2.3 表面耐环境测试

图 4 为试样表面静态接触角与在各种环境 中(空气、模拟海水、质量分数为 3% NaOH 和 HCl 溶液)放置时间的关系。





Fig. 3 FT-IR spectra of the super-hydrophobic surface



图 4 试样表面接触角与在不同环境中放置时间的关系 Fig. 4 Relationship between the time and contact angle of the super-hydrophobic surface

在测试过程中,试样表面的静态接触角不断 减小:前3周,试样表面静态接触角减小幅度较 小;在第4周到第9或10周期间,试样表面的静 态接触角减小幅度增大,这是试样表面静态接触 角减小的主要时间段;此后,试样表面静态接触 角的减小幅度降低,并逐渐趋于某个稳定值。对 于放置在空气中的试样,表面静态接触角在测试 过程中减小幅度约为2%;在试验结束时表面仍 具有超疏水性。当试样周围的环境为腐蚀性溶 剂时,在试验过程中试样表面静态接触角减小幅 度较大,可达6%,但是试验结束时试样表面仍接 近超疏水性。当周围环境为腐蚀性溶液时,溶液 中的腐蚀性离子(如 Cl<sup>-</sup>等)作用于基体与涂层的 结合处,部分不牢固的涂层会产生剥离现象,从 而造成试样表面疏水性降低,表现为静态接触角 的下降。从以上分析得出,文中制得的超疏水表 面在不同环境中经14周的放置后,仍具有超疏 水特性,具有优异的耐环境性。

# 2.4 类蝴蝶翅膀微纳蜂窝状结构的超疏水表面

图 5 为钛片经喷砂-酸蚀后的 SEM 形貌。 从图 5(a)可以看出,试样表面分布着尺寸在几微 米至数十微米的由于喷砂处理形成的凹坑,这些 凹坑的形态不规则,称为一级粗化结构。在 图 5(b)中,一级粗化结构中嵌套着尺寸约为几个 微米的由于酸蚀处理形成的凹坑结构,它们彼此 邻接但是存在明显的界限,各自保持着独立性, 这些结构称为二级粗化结构,这些一级、二级粗 化结构复合在一起,形成了微纳米结构,为典型 的二元粗糙结构。



(a) SEM morphology



(b) Magnification of area in (a)

图 5 喷砂-酸蚀后钛片表面的 SEM 形貌 Fig. 5 SEM morphologies of the Ti surface after sand blasting and acid etching treatment

图 6 为钛片经喷砂-酸蚀后,再用氟碳树脂 进行疏水化处理后获得的超疏水表面 SEM 形 貌。如图 6(a)所示,试样表面的二元微纳粗化结 构壁上粘附着许多氟碳树脂固化后形成的漆膜, 这些漆膜结构并未覆盖喷砂-酸蚀处理所得到的 二元粗糙结构,呈二元微纳蜂窝状结构,类似于 蝴蝶翅膀表面的二元微纳结构;进一步放大纳米 级的结构发现,底部存在着许多尺寸约为几十到 几百个纳米级的蜂窝状结构,这些蜂窝状结构彼 此独立存在或相互连通,壁厚约为 10 nm (如 图 6(b)所示)。

文中选用低表面能物质一氟碳树脂对钛进 行疏水化修饰,树脂固化过程中形成的贝纳尔漩 流窝,对超疏水表面的制备起着很重要的作用。 树脂在固化过程中产生有规则的流动现象,随着 溶剂的蒸发,表面浓度升高,温度下降,表面张力 升高。由于表层较高的表面张力(High γ)和底 层较低的表面张力(Low γ)的相互作用,产生一



(a) SEM morphology



(b) Magnification of area in (a)

图 6 超疏水表面的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM morphologies of the super hydrophobic surface

种很大的推动力,使树脂从底层往上层运动,这种运动导致局部涡流。按照 Helmholtz 流动分 配理论,这种流动形成边与边相接触的不规则六 角形 网络,称之为贝纳尔漩流窝的流动图解。 Cells<sup>[15]</sup>。图7为产生贝纳尔漩流窝的流动图解。 涡流的原动点在格体中间,树脂沿网格体边缘下 沉,在湿涂膜上形成许多旋涡状的小格,待固化 后留下不均匀的网纹或条纹。



图 7 贝纳尔漩流窝和产生漩流窝的流动图解 Fig. 7 Bernard Cells and the flow diagram

利用简单的喷砂-酸蚀法处理钛片后,形成 了二元粗糙结构,其表面粗糙度约为1.739 μm; 再通过一步浸泡法,在粗糙表面的基础上,用含 氟的廉价氟碳树脂进行修饰,由于氟碳树脂自身 的低表面能特性和在加热固化过程中产生的贝 纳尔漩流窝现象;二者的协同作用,形成了微纳 米级的蜂窝状结构的超疏水表面,与蝴蝶翅膀表 面的微纳二元结构相似,其接触角为 156°,滚动 角为 2.1°,水滴在这种超疏水表面上极易滚动, 并带走表面灰尘而具有自清洁性。

#### 3 结 论

(1)利用化学腐蚀法和一步浸泡法在钛基底 上制得的超疏水表面,静态接触角达到 156°,滚 动角为 2.1°,且在不同环境中经 14 周的放置后, 仍具有超疏水性能;

(2)用含氟的低表面能物质一氟碳树脂对粗 糙化后的钛进行疏水化修饰,构造出了类蝴蝶翅 膀微纳二元结构的超疏水表面,此结构可以将金属 钛和周围的空气隔离开,使得水滴与表面接触面积 小,易于滚离表面,可达到良好的自清洁效果。

# 参考文献

- Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus or escape from contamination in biological surface [J]. Planta, 1997, 202(3): 1-8.
- [2] Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surface [J]. Annals of Botany, 1997, 79(6): 667-677.
- [3] Wabner T, Neinhuis C, Barthlott W. Wettability and contaminability of insect wings as a function of their surface sculptures [J]. Acta Zoologica, 1996, 77(3): 213-225.
- [4] Feng L, Li S H, Li Y S, et al. Super-hydrophobic surface: from nature to artificial [J]. Advanced Materials, 2002, 14(24): 1857-60.
- [5] Gao X F, Jiang L. Water-repellent legs of water striders[J]. Nature, 2004, 432(7013): 36.
- [6] 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料 [M]. 北京: 化学工 业出版社, 2007, 51-78.
- [7] Tettey K E, Dafinone M I, Lee D. Progress in super-hydrophilic surface development [J]. Materials Express, 2011, 1(2): 89-104.
- [8] Zheng Y M, Bai H, Jiang L, et al. Directional water collection on wetted spider silk [J]. Nature, 2010, 463 (08729): 640-643.
- [9] Bhushan B, Jung Y C. Natural and biomimetic artificial surfaces for super-hydrophobicity, self-cleaning, low ad-

hesion, and drag reduction [J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(1): 1-108.

- [10] 李松梅,李彬,刘建华,等. 铝合金表面用化学刻蚀和阳极氧化法制备的超疏水膜层的耐蚀性能 [J]. 无机化学学报,2012,28(8):1755-62.
- [11] Qian B, Shen Z. Fabrication of super-hydrophobic surface by dislocation - selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates [J]. Langmuir, 2005, 21(20): 9007-9.
- [12] Song X, Zhai J, Wang Y, et al. Fabrication of super-hydrophobic surfaces by self-assembly and their water-adhesion properties [J]. The Journal of Physical Chemistry: B, 2005, 109(9): 4048-52.

- [13] 徐琳,丁建宁. 蝴蝶翅膀表面超微结构与浸润性机理分析[J]. 江苏大学学报, 2009, 30(4): 349.
- [14] Fang Y, Sun G, Wang T Q, et al. Hydrophobicity mechanism of non smooth pattern on surface of butterfly wing
  [J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(5): 711-716.
- [15] 钱逢麟, 竺玉书. 树脂助剂: 品种和功能手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 307-308.

**作者地址:**南京市江宁区将军大道 29 号 211106 南京航空航天大学材料科学与技术学院 Tel:(025)52112918 E-mail: zhanghongmin12321@126.com

(责任编辑:王文宇)

\*\*\*\*

• 学术动态 •

### 2014 年全国博士生学术论坛在北京成功举行

2014 年全国博士生学术论坛于 2014 年 9 月 21—23 日在北京举行。论坛由教育部研究生司、总参 谋部军训部、总装备部司令部和装甲兵工程学院主办,主题为"先进材料与可持续制造"。再制造技术 重点实验室徐滨士院士担任大会主席,教育部研究生司欧百钢处长、总参谋部、总装备部机关领导、北 京化工大学高金吉院士等领导专家,及来自清华大学、哈尔滨工程大学、国防科技大学等 50 余所高校 的 100 余名博士生和老师参加了此次论坛。

大会报告邀请了教育部研究生司欧百钢处长就博士生如何开展科研工作、提升学术创新能力、加快成长进步等方面作了专题报告,北京化工大学高金吉院士、中国腐蚀与防护学会副理事兼秘书长李 晓刚教授、中国科学院兰州化学物理研究所陈建敏研究员、国务院发展研究中心程会强研究员、再制造 技术重点实验室主任朱胜教授分别作了题为"能源动力机械监控智能化与在役再制造"、"材料腐蚀信 息学基础——材料腐蚀基因组工程与应用"、"关于博士学位论文工作的若干讨论"、"面向生态文明建 设的先进再制造技术"等特邀报告,介绍了在"在役再制造工程、材料腐蚀信息学、再生资源产业"等前 沿领域取得的创新发展。

分会设置了4个分论坛,展示了参会人员在纳米材料技术与应用、低碳节能材料开发、表面改性技术、电化学及微弧氧化、再制造资源规划与设计技术、再制造加工关键技术、再制造损伤检测与寿命评估技术等方面取得的研究成果。

(本刊编辑部 供稿)