

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180529001

超疏水表面耐久性能的研究进展

郭永刚¹, 张鑫¹, 耿铁¹, 吴海宏¹, 徐琴¹, 王迎春¹, 栗正新²

(1. 河南工业大学 机电工程学院, 郑州 450001; 2. 河南工业大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 超疏水表面由于其独特的表面润湿特性, 具有很大的应用前景。但是超疏水表面的微纳米二元粗糙结构和低表面能物质极易受到磨损和油污等影响而遭到破坏或损耗, 从而影响了其耐久性能, 限制了其实际运用, 因此研究超疏水表面的耐久性能具有重要意义。综述首先介绍了超疏水表面耐久性能差的主要原因, 然后梳理了超疏水表面耐久性能的测试方法, 对如何增强超疏水表面耐久性能的途径进行了总结, 最后指出目前超疏水表面耐久性能研究中存在的一些问题, 旨在对耐久性超疏水表面的研究进展有一个全面的认识, 对耐久性超疏水表面的发展提供一些理论指导, 并展望了未来耐久性超疏水研究的发展方向 and 趋势。

关键词: 超疏水表面; 耐久性能; 测试方法; 磨损; 研究进展

中图分类号: O647.5

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)05-0063-10

Research Progress on Durability of Superhydrophobic Surfaces

GUO Yonggang¹, ZHANG Xin¹, GENG Tie¹, WU Haihong¹, XU Qin¹, WANG Yingchun¹, LI Zhengxin²

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. Department of Material Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Due to its unique surface wettability, the superhydrophobic surface has great application prospect. However, the micro-nanometer binary rough structure and the low surface energy material of the super-hydrophobic surface are easily damaged or worn due to abrasion and oil stain, which influences the durability performance of the superhydrophobic surface. and thereof limits the practical application. Therefore, it is of great significance to study the durability of superhydrophobic surface. In this review, the main reasons for the poor durability of superhydrophobic surface were firstly introduced. The test methods for the durability of superhydrophobic surface were then presented, and the ways to enhance the durability of superhydrophobic surface were summarized. Finally, some problems existing in the study of surface durability of superhydrophobic surface were pointed out. The aims of this paper are to provide a comprehensive understanding of the research progress of durable superhydrophobic surface and provide some theoretical guidance for the development of durable superhydrophobic surface. The development direction and trend of the research on the durability of superhydrophobic surfaces in the future were also prospected.

Keywords: superhydrophobic surface; durability; test methods; wear; research progress

收稿日期: 2018-05-29; 修回日期: 2018-08-29

网络出版日期: 2018-09-18 10:19; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180918.1019.014.html>

通信作者: 栗正新(1964—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 磨料磨具、超硬材料; E-mail: zhengxin_li@haut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51775169, U1404516, U1604253); 河南省自然科学基金(162300410053); 河南省高等学校青年骨干教师培养计划(2016GGJS-067)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51775169, U1404516, U1604253), Natural Science Foundation of Henan Province (162300410053) and Training Program of Young Key Teachers in Colleges and Universities in Henan Province (2016GGJS-067)

引用格式: 郭永刚, 张鑫, 耿铁, 等. 超疏水表面耐久性能的研究进展[J]. 中国表面工程, 2018, 31(5): 63-72.

GUO Y G, ZHANG X, GENG T, et al. Research progress on durability of superhydrophobic surfaces[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(5): 63-72.

0 引言

超疏水是一种极端的润湿现象。一般来说,超疏水是指液滴在固体表面的接触角大于 150° ,且滚动角小于 10° 的现象^[1-3]。也就是说,当水滴放置在超疏水表面时,会呈现出近似圆球状,而当表面稍微倾斜时,会立即滚落。由于超疏水表面独特的润湿特性,使其具有广泛的潜在应用,例如防结冰^[4],自清洁^[5-9],防雾^[10]和耐腐蚀^[11-12]等等。众所周知,荷叶等表面的微纳米二元结构和蜡质材料的共同作用,是形成超疏水的主要原因。但是,超疏水表面特殊的微纳米二元结构^[13-15]对外部环境的适应性较差,各种有机溶剂和气体、颗粒或细菌污染、紫外光照射或一些机械磨损都会使表面结构污染或破坏,从而导致超疏水性能的丧失,严重限制了超疏水表面的实际应用^[7]。因此,采取各种方法提高超疏水表面的耐久性能,以提高其实际应用价值,扩大其应用领域,成为当前一个亟待解决的问题。

1 超疏水表面耐久性能差的主要原因

1.1 超疏水表面的细微结构容易损坏

超疏水表面的细微结构可能非常复杂,往往至少需要一个粗糙度等级,而如果采用微米级和纳米级相结合的粗糙度^[16],则需要保留多个微观尺度的特征以保持结构的耐久性。由于纳米级结构在机械磨损情况下耐久性特别差^[17],在实际生产过程中,超疏水表面会受到微观结构粗糙度(通常纳米级)的限制。当其暴露在外界环境中,超疏水表面非常容易受到各种机械磨损,轻微的物理接触会对脆弱的纳米特性表面造成伤害。如图1所示,如果表面的粗糙度结构不能再维持稳定,表面的结构高度逐渐减小^[18],导致表面强度降

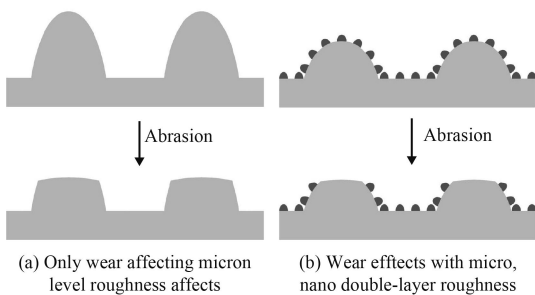


图1 表面拥有单一或双重粗糙度的磨损情况^[16]

Fig.1 Wear conditions of surface with one or two roughness^[16]

低,同时粗糙度的损失也会增加水与表面的接触面积,最终可能会造成表面超疏水性完全丧失。

1.2 超疏水的表面化学性质容易改变

化学性质稳定是影响超疏水表面耐久性能的重要因素。然而在实际复杂的环境中,酸性、碱性的有机溶剂和气体、油污以及颗粒物污染、高温环境、紫外线照射和机械磨损都可能导致超疏水表面化学性质不均匀变化,从而使表面的功能性丧失。如果表面微结构整体都是化学均匀的,那么只要微结构没有被完全磨损去除,表面化学均匀性也就不会丧失。如果超疏水表面是由涂层材料涂覆在表面而制成的,经过机械磨损后,表面上涂层一旦被去除,就会失去所需的表面化学性质。

1.3 超疏水表面微结构中的空气容易消失

超疏水表面之所以能够表现出不沾水的特性,是因为表面的微结构在与水接触时,表面与水之间还保存着一层空气膜,只有小部分液体接触到固体表面,而其余液体被空气膜“托举”。这种情况下,由于液固接触面积很小,液滴沿表面切向运动的摩擦力也必然很小,液滴容易滚动^[19-21]。但当表面在水下浸泡或者在接触液体时被加压,表面结构中的空气膜就会不稳定。Herminghaus发现,荷叶长时间在水下浸泡会使表面的空气层消失^[22]。如图2所示^[23],当超疏水表面被水淹没时,表面结构被静液压加压,导致微结构中的空气开始溶解在水中。如果表面空气消失,液滴就不会在表面上滚动,超疏水性能就可能丧失。

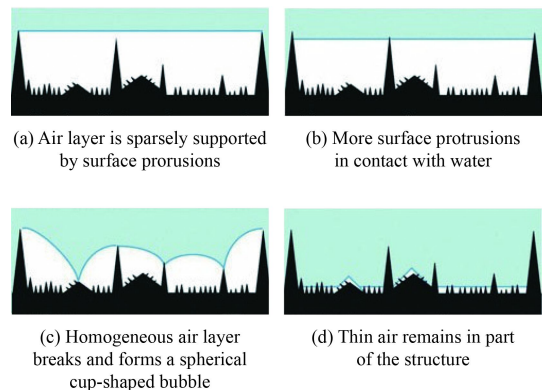


图2 超疏水表面结构中的空气在水下的稳定性^[23]

Fig.2 Stability of air in the super-hydrophobic surface structure under water^[23]

2 超疏水表面耐久性能的测试方法

由于超疏水表面在实际应用中耐久性能不好, 因此研究人员想方设法来增强其耐久性能, 并发明了多种方法来评价超疏水表面的耐久性能。例如切向磨损法^[24-26]、刀片划伤法^[27-28]、铅笔硬度测试法^[29-30]、手指擦拭法^[28, 31-32]、砂粒冲击法^[29, 33]、液体喷射测试法^[34-35]、胶带剥离测试法^[25]和洗涂测试法^[27, 36-39]等。

2.1 切向磨损法

切向磨损法是一种检测超疏水表面耐久性的常用方法, 它是利用砂纸、抹布、橡胶等材料作为磨蚀材料, 通过控制压力、接触面积、运动方式、运动速度和轨迹等变量, 对超疏水表面进行切向磨损从而测试其耐久性能的。

Huovinen 等^[40]使用不同重量的铁块对表面进行机械压缩(如图3所示)以及利用装备有往复运动模块的摩擦测试仪对样品进行切向磨损测量。发现具有保护性结构的超疏水聚丙烯表面在高达 20 MPa 的机械压缩和高达 120 kPa 的磨料磨损测试后仍保持超疏水性。

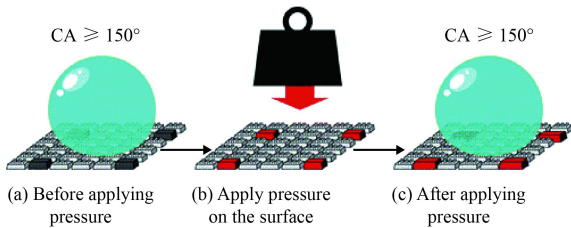


图3 切向磨损前后的表面接触角^[40]

Fig.3 Contact angle of the surface before and after tangential wear^[40]

Zhi 等^[41]将所制得的超疏水样品面朝下放置在 1.7 μm (1500 目)的砂纸上, 并在样品上施加 10 g 的重量, 然后将样品以 5 mm/s 的速度移动, 每隔

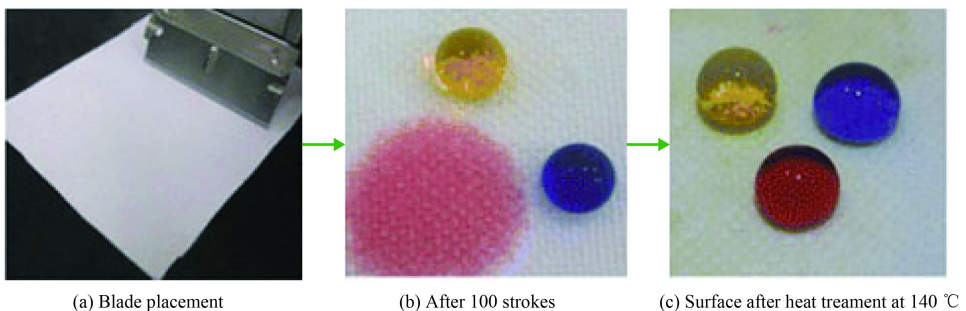


图5 刀片划刻测试前后以及经 140 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后的样品^[43]

Fig.5 Samples before and after the blade scribe test and heat treatment at 140 $^{\circ}\text{C}$ ^[43]

5 s, 测量一次样品的接触角。在经过 60 s 后, 样品仍具有 150 $^{\circ}$ 以上的接触角, 证明所测的样品具有良好的耐久性能。

Yin 等^[42]在 10 mm \times 10 mm 的超疏水样品表面施加 72.7 kPa 的压力, 并将样品以 3 cm/s 的速度在不锈钢板上拖动一定的距离(如图4所示)。磨损后用水将样品清洗干净, 再用空气吹干后, 测量接触角。当磨损长度增加到 300 cm 时, 样品表面的接触角仍能保持超疏水性能, 具有良好的耐久性能。

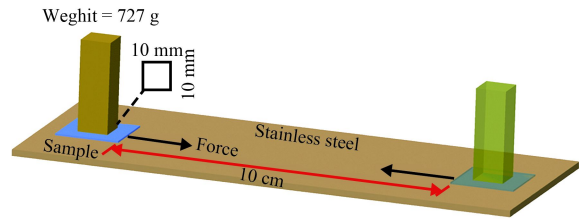


图4 对样品施加压力, 然后将样品在钢板上拖动以测试样品表面的耐久性能^[42]

Fig.4 Applying pressure to the sample and then dragging the sample on the steel plate to test the durability of the sample surface^[42]

2.2 刀片划伤法

刀片划伤法实际上是线性磨损测试, 该方法利用尖锐的物体(例如刀, 笔, 叉等)代替相对平坦的磨蚀材料对样品进行刻划, 从而导致样品表面严重损坏。这些测试通过不同尖锐物体的硬度、刻划的力度以及次数, 对超疏水表面进行磨损, 最后通过测量表面的润湿性来检测超疏水表面的耐久性能。

Wang 等^[43]将通过浸涂工艺制备的超疏水聚酯织物样品固定在平滑的板上, 然后在扁平刀片上施加 0.8 kg 的力, 线性刻划织物样品(如图5所示)。经过 100 次刻划后, 超疏水聚酯织物样品的水接

接触角略降低至 150° (见图 6), 具有一定的耐划伤性能。

Jin 等^[44]利用刀片刮擦二氧化硅气凝胶超疏水

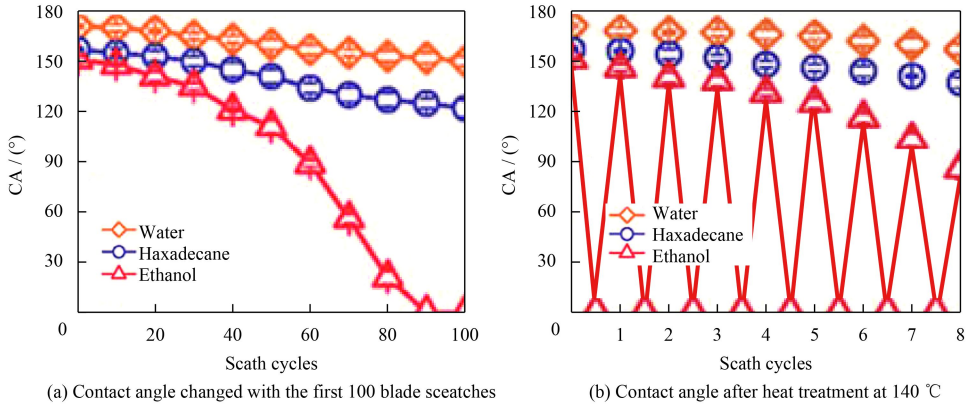


图 6 刀片划刻测试后以及经 140°C 热处理后的表面接触角^[43]

Fig.6 Contact angles of the sample surface after the blade scribe test and heat treatment at 140°C ^[43]

2.3 冲击法

冲击法是另一种用于研究超疏水表面和涂层机械性能的技术。这种测试方法只需要利用简单的冲击装置和一个可以倾斜的样品台就可以完成测试。通常是利用固体、液体或气体作为冲击物,在一定高度或加压的情况下对水平或倾斜 45° 放置的样品表面进行冲击测试。这些冲击可以显著改变表面的微观形貌,从而完全破坏表面的超疏水性能(如图 7 所示)。

Li 等^[45]通过使用直径为 $120\sim 260\ \mu\text{m}$ 的砂粒,来测试所制备的全氟辛烷磺酸(PAA/PAH-SPEEK)超疏水涂层的机械耐久性能。砂粒冲击实验表明,砂层从 $2\ \text{m}$ 高处冲击 $15\ \text{min}$ 后,水静态接触角没有变化,滑动角增加到 30° ,证明表面仍然保持了超疏水性能。

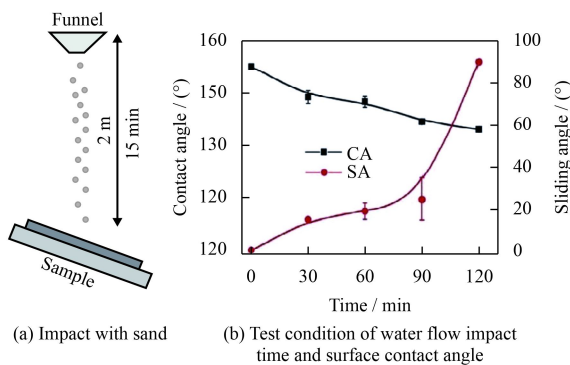


图 7 用不同冲击法检测超疏水表面的超疏水性^[45-46]

Fig.7 Detecting surface superhydrophobicity with different impact methods^[45-46]

表面,虽然宏观上看起来表面磨损严重,但是纳米级粗糙度形貌却得以保留,整体表面在经过磨损后仍具有超疏水性。

Wang 等^[46]将试样固定在 45° 倾斜的基板上,并放置在内径为 $4\ \text{mm}$ 的水管下方 $35\ \text{cm}$ 处,然后在 $100\ \text{kPa}$ 的压力下喷射出冲击速度为 $14\ \text{m/s}$ 的水流 $120\ \text{min}$ 。试验期间,喷射样品每隔 $30\ \text{min}$,用蒸馏水冲洗,吹风机吹干,然后进行静态接触角和滑动角测量。

2.4 洗涤测试法

洗涤测试法是评估超疏水织物机械性能的常用测试方法,因为洗涤是超疏水织物在实际使用中失效的主要原因。洗涤测试期间,织物暴露于洗衣粉等化学试剂中,同时还承受着机械应力。化学和物理作用的协同作用加速了涂层从纤维基材上脱落。这些测试只需使用普通商用洗衣机,洗涤超疏水织物一段时间,然后测试其润湿性能即可完成。还有一些测试方法是在洗衣机中放入钢球,以模拟真实洗衣中发生的磨损效应。

Wang 等^[43]参考美国纺织化学家和着色师协会(AATCC)测试方法,使用 $500\ \text{mL}$ ($75\ \text{mm}\times 7\ \text{mm}$) 尺寸的不锈钢滚筒洗衣机,将 $50\ \text{mm}\times 150\ \text{mm}$ 的织物样品放在含有 AATCC 标准参考的洗涤剂 and 50 个不锈钢球的水溶液中洗涤。在洗涤过程中,控制温度 49°C ,搅拌速度为 $(40\pm 2)\ \text{L/min}$ 。洗涤 $45\ \text{min}$ 后,将样品用自来水冲洗,然后在室温下干燥。测量接触角和滑动角,发现样品表面超疏水性消失。经过 140°C 加热 $5\ \text{min}$ 的等离子体诱导处理,超疏水性能可以恢复。

Wu 等^[47]在室温下, 将 20 cm×20 cm 的样品和 10 条棉纺织品一起放入含有 0.15%(质量分数)洗衣粉溶液的洗衣机中洗涤 50 次, 每次 30 min。在每次洗涤循环后, 将织物依次用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次, 然后在烘箱中 60 °C 干燥, 最后发现样品依然保持着良好的超疏水性能。

2.5 胶带剥离测试法

胶带剥离测试法是通过材料剥离去除来测试超疏水表面涂层与基材的黏合强度。通常是在被测试材料的表面上贴上胶带, 压制后确保胶带与超疏水表面完全接触, 没有空气滞留。随后将胶带从一端剥离并检查表面基材是否可见。如果超疏水表面与基材未分离, 但可能导致超疏水表面微结构的部分形貌破坏。在经过剥离测试后, 再检测样品的润湿性。

Barthwal 等^[25]采用美国材料与试验协会 (ASTM) D3359-02 标准的透明胶带 (Scotch 胶带) 来测试和检查所制备的超疏水铝表面的稳定性和粘附性。将 Scotch 胶带压在制成的铝样品上, 然后重复剥离了 10 次。与原始薄膜表面相比, 测量了每次剥离后的接触角, 证实了所制造的表面具有良好的粘附性, 而且在 Scotch 胶带剥离后仍保持超疏水性。

Wang 等^[48]用标准方法对所制得的钢超疏水表面进行胶带剥离测试。他们利用一个薄橡皮擦将 Scotch-600 胶带平展并施加 31.2 kPa 的压力, 以确保样品表面和胶带之间充分粘贴, 然后将胶带剥离。连续循环后, 检测表面润湿性 (如图 8 所示)。

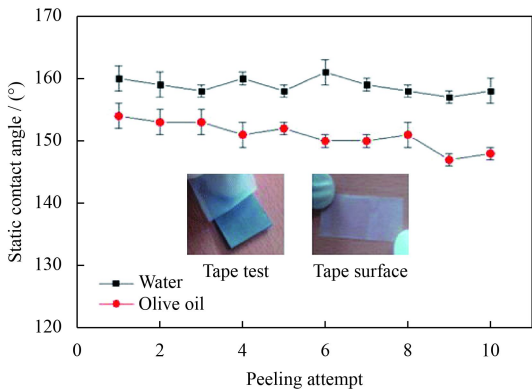


图 8 在超疏水钢表面上进行胶带剥离测试并测量其接触角 (测试后, 胶带测试照片和透明胶带表面图像表示胶片未脱落^[25])

Fig.8 Measurement of contact angle for tape peeling tests on the manufactured ultra-hydrophobic steel surface (After the test, the tape test photograph and the tape surface image show that the film has not fallen off^[25])

3 增强超疏水表面耐久性能的主要途径

3.1 利用分层结构增强超疏水表面的耐久性能

在表面上产生分层粗糙度是保护脆弱纳米结构免受机械磨损的最有前途的方法之一。当具有两个尺度的表面粗糙度暴露于磨损时, 牺牲微结构为纳米图案提供一些保护。具有双层微结构的表面比单一微结构表面具有更好的耐磨性^[1], 损坏的表面仍然可以具有超疏水所需的粗糙度^[17]。

Yokoi 等^[18]首先用氢氧化钠对纤维直径约为 45 μm, 纤维间距约为 378 μm 的纤维样品表面进行碱处理, 然后使用化学气相沉积法, 用低表面能改性试剂全氟癸基三氯硅烷 (PFOTS) 在样品表面上发生反应, 最后使用喷雾方法将经 PFOTS 改性的二氧化硅纳米颗粒均匀覆盖在聚酯网上, 制造了具有微米和纳米尺寸粗糙度的分层结构, 从而改善了超疏水表面的机械耐磨性和透明性, 制备出了耐久性能良好的光学透明超疏水表面。

Vengatesh 等^[49]先将铝通过电化学方法阳极氧化, 然后再用不同的低表面能改性试剂浸泡修饰, 获得了均匀有序的多孔分层纳米表面。他们在样品表面施加载荷进行干摩擦学研究, 发现表面摩擦系数非常低, 这是因为铝表面上的低表面能以及分层纳米结构使其具有较高的润滑性和抗磨损性, 从而增强表面的超疏水耐久性能。

Xue 等^[50]先用碱性混合溶液处理聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 纺织品表面, 然后再用聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 涂覆, 得到了具有纳米级凹坑的分层超疏水表面。通过扫描电子显微镜分析, 发现 PDMS 涂层几乎不影响原有的粗糙结构, 但降低了纤维的表面能, 从而使样品显示出超疏水性和自清洁效果。即使样品经过酸碱刻蚀、紫外光照射以及长时间洗涤, 样品仍能保持超疏水性, 具有很好的耐久性能。

Wu 等^[51]采用化学刻蚀和浸涂的方法, 在 AZ31 镁合金基体上蚀刻形成了包含菱形十二面体骨架 (ZIF-8/SiO₂) 的具有分层结构的薄膜, 薄膜表面的接触角为 153°, 达到超疏水。由于表面薄膜具有微米和纳米分层结构, 使该表面在摩擦和磨损测试中表现出优异的化学稳定性和长期耐久性。

Davis 等^[52]首先通过机械混合制成了无表面活性剂的聚二甲基硅氧烷水包油乳液, 然后将二氧化

硅纳米粒子分散在乳液中,制得了具有微米/纳米分层结构的超疏水整体材料。由于分层整体材料的自相似性,材料表面对刮刀刮擦、胶带剥离、手指擦拭以及砂纸磨损等测试都表现出优异的稳定性。

Groten 等^[53]首先利用光刻蚀和离子刻蚀的方法刻蚀硅表面,再用合成的聚合物试剂修饰,制备了具有单一微米结构、单一纳米结构以及双尺度分层结构的三种不同粗糙度的超疏水硅表面。通过切向磨损测试,比较了这三种具有不同粗糙度超疏水硅表面的润湿性能,并讨论了双尺度粗糙度分层结构的优点和局限性。结果表明,与仅有单级粗糙度表面相比,双尺度粗糙度分层特征表面的耐磨性有了极大的提高。

3.2 构筑图案化微结构增强超疏水表面的耐久性能

在材料相同的情况下,材料表面不同的微观几何形貌使其有不同的机械稳定性^[54]。通过在表面构建不同几何图案的微结构可以提高表面的机械稳定性,从而提高超疏水表面的强度,增强其耐久性能。

Kondrashov 等^[55]利用低温离子蚀刻工艺获得表面微结构,并通过改变工艺参数,获得了具有不同微结构形状和密度的超疏水表面。他们将样品暴露于不同的剪切载荷下,通过电子显微镜记录表面形态的变化,发现表面锥体结构被破碎一部分后,残留的部分是亲水性的,从而影响了疏水性能。为了将这种影响减轻,使用具有更好的抗破裂性的结构,改变微结构锥体的倾斜角度或者采用具有微锥纳米结构的材料直接做成超疏水表面,将会提高表面的超疏水耐久性能。

Cheng 等^[56]在锌基底上通过化学沉积和热退火成功制备出接触角为 153° 和滚动角为 5° 的氧化镍和氧化锌 (NiO/ZnO) 超疏水表面,通过控制退火温度、退火时间、浸泡浓度和浸泡时间,发现 NiO 和 ZnO 氧化物层形成了多边形蜂窝结构。在经过耐久性测试后,证明了所制得的 NiO/ZnO 超疏水表面具有优良的自清洁、抗腐蚀和抗磨损性能。

Boinovich 等^[57]先使用飞秒激光处理玻璃表面制造出具有规则波纹的多模态粗糙度表面结构,再经过紫外光 (UV) 臭氧处理和表面化学吸附官能氟代硅烷后,在玻璃上制造出了具有规则波纹结

构的超疏水表面。磨损测试表明表面纹理和波纹结构增强了表面的耐磨耐久性能。他们^[58]又通过纳米尺度结构的构造和飞秒激光处理,成功在铝镁合金金属表面制备出具有不同图案的超疏水表面,并且在测试中具有优异的机械和化学耐久性能。

Xiu 等^[59]首先通过氢氧化钾刻蚀工艺在硅表面制造出金字塔状微结构,然后使用等离子体刻蚀和氢氟酸、过氧化氢混合溶液蚀刻,在表面金字塔状微结构的壁上产生纳米结构,最后再进行表面氟化获得了超疏水表面。在擦拭器上对样品施加 3.5 kPa 的压力,通过移动样品来测试机械耐久性,结果表明接触角滞后虽然有所增加,但表面仍能保持超疏水性。

Huovinen 等^[40]使用微结构注塑技术,制备出具有各种不同表面图案的聚丙烯超疏水表面。对表面进行机械压力和磨料磨损后,测量接触角和滑动角以及通过扫描电子显微镜对表面粗糙度进行分析表征。结果发现,具有保护性图案结构的超疏水聚丙烯表面在高达 20 MPa 的机械压缩和高达 120 kPa 的磨料磨损测试中仍能保持超疏水性能,因此保护性图案结构改善了超疏水表面的机械耐久性。

3.3 利用涂层技术和添加粘合剂增强超疏水表面的耐久性能

利用涂层技术可以在超疏水表面涂层受到破坏后,再次喷涂以再生疏水层,从而使表面仍具有超疏水性^[17]。使用具有优良机械性能的粘合剂可以允许纳米级粗糙度的滞留,能对易碎的纳米级结构提供单级保护^[2],从而提高表面的耐磨耐久性能。硬质基材如金属上的微/纳米结构很容易被破坏。因此,使用一种材料将涂层与基材粘合以改善超疏水表面的稳定性是至关重要的^[60]。

Weng 等和 Wang 等^[61-63]报道了使用聚四氟乙烯-聚苯硫醚 (PTFE-PPS) 复合方法来制备超疏水涂层,因为 PPS 是一种具有优异热性能、高硬度、强力粘合性能和优异耐磨性的工程塑料,所以制备出的超疏水性涂层具有耐热性和耐磨性。

Yong 等^[64]在硅表面使用环氧树脂复制微结构,并通过喷雾方法在表面沉积碳纳米管复合物来制造具有碳纳米管复合结构的超疏水表面。碳纳米管复合结构能在表面的微结构上均匀分布并且具有很强的结合力,使表面显示出很高的机械

强度和耐磨性。

Shi 等^[65]通过简单的喷涂方法成功制备了接触角在 152°左右的不同二氧化硅含量的聚四氟乙烯-聚苯硫醚/二氧化硅超疏水复合涂层。由于表面的纤维网络结构以及复合涂层中引入了二氧化硅纳米粒子,从而使表面具有良好的耐磨性。

Ebert 等^[66]利用多功能浸涂技术,在具有二氧化硅、氧化锌和氧化铟锡纳米颗粒的玻璃和塑料基材上制备出透明的超疏水表面。氧化锌和氧化铟锡颗粒用十八烷基膦酸(ODP)疏水化,所制备的样品不需要用低表面能物质进行后处理,纳米粒子直接沉积到基材上。由于有机硅树脂的强结合力和足够的纳米颗粒以及树脂的硬度,使得所有表面显示良好的耐磨性。

3.4 利用自愈或自修复性增强超疏水表面的耐久性能

在经过磨损后,超疏水表面的结构可能被破坏,如果被破坏的表面结构可以再生,就可以保持表面的超疏水性能,这也是一种提高表面耐久性的方法^[67]。除了表面的自行修复,借助外部刺激物进行修复也是一种保持超疏水性的方法,即使在表面上反复发生磨损,也能定期地进行外部刺激使超疏水性可再生^[24, 27, 36, 68-71]。

Golovin 等^[72]由氟化聚氨酯弹性体(FPU)和小分子 1H, 1H, 2H, 2H-十七氟癸基多面体低聚半硅氧烷(F-POSS)使用自蔓延高温合成技术制成了物理和化学自修复的超疏水材料。表面喷涂了 FPU/F-POSS 涂层后,即使在磨损、划伤、烧伤后仍能恢复其超疏水性。

Qu 等^[73]采用疏水聚氯乙烯(PVC)和经硬脂酸改性的高岭土颗粒混合制备出可以自修复的超疏水表面。不同尺寸(微米/纳米)和形状的高岭土颗粒分散嵌入到 PVC 网格中使所得到的微米级和纳米级粗糙度结构增强了疏水性和耐久性。在表面遭受磨损后,内部结构暴露,内部结构中新的粗糙结构保持了表面粗糙度,使表面仍然具有超疏水性能。

Zhou 等^[74]通过用聚偏二氟乙烯-六氟丙烯、氟烷基硅烷和改性的二氧化硅纳米粒子涂覆织物来制备出了可以自愈的超疏水表面。将样品通过磨损循环来测试表面的耐磨性,发现磨损循环后,表面依然具有超疏水性。在使用强酸、碱、臭氧

和沸腾处理,进行化学稳定性测试后,样品表面性能暂时消失,但是在短时间加热或室温放置一段时间后,可以恢复其原始性能。这种材料具有自修复特性的原因是:表面通过化学损伤时,极性基团被引入表面,导致表面自由能增加而使表面疏水性能下降。由于涂层的玻璃化转变温度(Tg)很低,所以分子在涂层中的移动迁移率高,氟化烷基链朝向表面的分子迁移降低了表面自由能,使表面恢复了超疏水性能。

Zhang 等^[75]通过粘合-溶胀过程和粘合-粘合过程分别将超亲水/超疏油尼龙/二氧化硅涂层和超疏水聚氨酯/二氧化钛涂层牢固地锚定在载玻片上,形成了超疏水表面。通过各种机械应力测试之后,表面的多层粗糙度结构和化学组成使表面具有较高的耐磨性。上层粗糙度结构被剥离后,可以产生新的粗糙结构,使表面仍然具有不变的超润湿性。

Zhu 等^[76]通过用银纳米颗粒涂布织物,然后进行表面氟化处理制备出了具有机械稳定性和易修复的超疏水性聚酯织物。发现样品在经过浸渍试验、手指压制和用砂纸磨损之后,表面仍然表现出超疏水性,当表面被破坏失去超疏水性时,通过重复的银沉积和表面氟化可以使损伤的表面再次呈现超疏水性。

4 展望

近年来,关于耐久性超疏水表面的研究报道呈现出爆炸式的增长,各种技术被用来生产大面积“坚固的”超疏水材料,这些材料在多次机械磨损后仍然保持疏水性。尽管在耐久性超疏水表面研究方面取得了重大的科学进展,但迄今为止,没有任何一种超疏水表面能够承受严格的工业要求和商业化标准所要求的所有类型的磨损。

众多研究报告通过大量的测试声称它们所制备的超疏水表面是“耐久的”。然而,各个研究团队在开发并测试不同超疏水表面的耐久性能时,实验装置各异,测试条件也不同。目前仍然没有统一和标准化的方法来衡量超疏水材料的耐久性。由于制备超疏水表面的方法各不相同,超疏水表面的结构多样化,使统一标准变得更为复杂。如何使超疏水表面耐久性能的特征和测试方法标准化,如何将超疏水表面的特殊性能转化为实际应用,为人类创造效益,仍是一个需要挑战

的科学问题。

文中通过对超疏水表面耐久性能的研究现状和存在问题的阐述,对超疏水材料这种特殊功能材料的发展和工业化应用提出以下几点建议:

(1) 需要深入的研究来进一步改善这种非湿润表面的磨损和磨损相关的机械特性。

(2) 研究人员需要用标准化的方法来评估机械耐久性,以便与其他相关研究进行更直接的比较。

(3) 为了实现大面积工业化的实际应用,应该探索大规模制造的方法,并探索低成本、自修复、简单的替代方案。

(4) 转变思路,挖掘超疏水表面在不太严苛、受外界影响较小的环境中的使用和推广。

参考文献

- [1] LRJ S, STEINER U, NETO C. A review on the mechanical and thermodynamic robustness of superhydrophobic surfaces[J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2017, 246: 133-152.
- [2] 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.
- [3] GAO X, JIANG L. Biophysics: water-repellent legs of water striders[J]. *Nature*, 2004, 432(7013): 36.
- [4] CAO L, JONES A K, SIKKA V K, et al. Anti-icing superhydrophobic coatings[J]. *Langmuir*, 2009, 25(21): 12444-12448.
- [5] SOLGA A, CERMAN Z, STRIFFLER B F, et al. The dream of staying clean: lotus and biomimetic surfaces[J]. *Bioinspiration & Biomimetics*, 2007, 2(4): S126-134.
- [6] BHUSHAN B. Biomimetics: lessons from nature-an overview[J]. *Philosophical Transactions*, 2009, 367(1893): 1445-1486.
- [7] XUE C H, JIA S T, ZHANG J, et al. Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview[J]. *Science & Technology of Advanced Materials*, 2010, 11(3): 033002.
- [8] FENG L, LI S, LI Y, et al. Superhydrophobic surfaces: from natural to artificial[C]. *National Conference on Nano and Surface Science and Technology*, 2003, 14(24): 1857-1860.
- [9] LEE T, CHARRAULT E, NETO C. Interfacial slip on rough, patterned and soft surfaces: a review of experiments and simulations[J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2014, 210(210): 21-38.
- [10] GAO X, YAN X, YAO X, et al. The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography[J]. *Advanced Materials*, 2010, 19(17): 2213-2217.
- [11] CHANG K C, LU H I, PENG C W, et al. Nanocasting technique to prepare lotus-leaf-like superhydrophobic electroactive polyimide as advanced anticorrosive coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(4): 1460-1467.
- [12] PENG C W, CHANG K C, WENG C J, et al. UV-curable nanocasting technique to prepare bio-mimetic superhydrophobic non-fluorinated polymeric surfaces for advanced anticorrosive coatings[J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(4): 926-932.
- [13] JIANG L, WANG R, YANG B, et al. Binary cooperative complementary nanoscale interfacial materials[J]. *Pure & Applied Chemistry*, 2000, 72(1-2): 73-81.
- [14] PATANKAR N A. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces[J]. *Langmuir*, 2003, 19(4): 1249-1253.
- [15] FANG R, LIU M, LIU H, et al. Bioinspired interfacial materials: from binary cooperative complementary interfaces to superwettability systems[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(3): 1701176.
- [16] VERHO T, BOWER C, ANDREW P, et al. Mechanically durable superhydrophobic surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(5): 673-678.
- [17] SARKAR A, KIETZIG A M. Design of a robust superhydrophobic surface: thermodynamic and kinetic analysis[J]. *Soft Matter*, 2015, 11(18): 1998-2007.
- [18] YOKOI N, MANABE K, TENJIMBAYASHI M, et al. Optically transparent superhydrophobic surfaces with enhanced mechanical abrasion resistance enabled by mesh structure[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(8): 4809-4816.
- [19] MURAKAMI D, JINNAI H, TAKAHARA A. Wetting transition from the cassie-baxter state to the wenzel state on textured polymer surfaces[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2014, 30(8): 2061-2067.
- [20] ZIMMERMANN J, SEEGER S, REIFLER F A. Water shedding angle: a new technique to evaluate the water-repellent properties of superhydrophobic surfaces[J]. *Textile Research Journal*, 2009, 79(17): 1565-1570.
- [21] QUERE D. Wetting and roughness[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2008, 38(38): 71-99.
- [22] HERMINGHAUS S. Roughness-induced non-wetting[J]. *Europhysics Letters*, 2000, 52(2): 165-170.
- [23] POETES R, HOLTZMANN K, FRANZE K, et al. Metastable underwater superhydrophobicity[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(16): 166104.
- [24] TU K, WANG X, KONG L, et al. Facile preparation of mechanically durable, self-healing and multifunctional superhydrophobic surfaces on solid wood[J]. *Materials & Design*, 2018, 140: 30-36.
- [25] BARTHWAL S, KIM Y S, LIM S H. Mechanically robust superamphiphobic aluminum surface with nanopore-embedded microtexture[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2013, 29(38): 11966.
- [26] ZHU X, ZHANG Z, MEN X, et al. Robust superhydrophobic surfaces with mechanical durability and easy repairability[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(39): 11966.

- 15793-15797.
- [27] WANG H, ZHOU H, GESTOS A, et al. Robust, electro-conductive, self-healing superamphiphobic fabric prepared by one-step vapour-phase polymerisation of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) in the presence of fluorinated decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and fluorinated alkyl silane[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(1): 277-282.
- [28] HUANG Z, GURNEY R S, WANG T, et al. Environmentally durable superhydrophobic surfaces with robust photocatalytic self-cleaning and self-healing properties prepared via versatile film deposition methods[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2018, 527: 107-116.
- [29] GENG Z, HE J. An effective method to significantly enhance the robustness and adhesion-to-substrate of high transmittance superamphiphobic silica thin films[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(39): 16601-16607.
- [30] SIMOVICH T, WU A H, LAMB R N. Energy efficient one-pot synthesis of durable superhydrophobic coating through nylon micro-rods[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 295(3): 203-206.
- [31] HOSHIAN S, JOKINEN V, FRANSSILA S. Robust hybrid elastomer/metal-oxide superhydrophobic surfaces[J]. *Soft Matter*, 2016, 12(31): 6526-6535.
- [32] WU Y, JIA S, YAN Q, et al. A versatile and efficient method to fabricate durable superhydrophobic surfaces on wood, lignocellulosic fiber, glass, and metal substrates[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(37): 14111-14121.
- [33] 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.
- [34] BAYER I S, DAVIS A J, LOTH E, et al. Water jet resistant superhydrophobic carbonaceous films by flame synthesis and tribocharging[J]. *Materials Today Communications*, 2015(3): 57-68.
- [35] ZHANG Y, GE D, YANG S. Spray-coating of superhydrophobic aluminum alloys with enhanced mechanical robustness[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2014, 423(6): 101-107.
- [36] ZHOU H, WANG H, NIU H, et al. A waterborne coating system for preparing robust, self-healing, superamphiphobic surfaces[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(14): 1604261.
- [37] LI M, LI Y, XUE F, et al. Water-based acrylate copolymer/silica hybrids for facile preparation of robust and durable superhydrophobic coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 447: 489-499.
- [38] ZENG C, WANG H, ZHOU H, et al. Self-cleaning, superhydrophobic cotton fabrics with excellent washing durability, solvent resistance and chemical stability prepared from SU-8 derived surface coating[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(75): 61044-61050.
- [39] WANG H, XUE Y, DING J, et al. Durable, self-healing superhydrophobic and superoleophobic surfaces from fluorinated-decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and hydrolyzed fluorinated alkyl silane[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(48): 11433-11436.
- [40] HUOVINEN E, TAKKUNEN L, KORPELA T, et al. Mechanically robust superhydrophobic polymer surfaces based on protective micropillars[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2014, 30(5): 1435-1443.
- [41] ZHI J H, ZHANG L Z, YAN Y, et al. Mechanical durability of superhydrophobic surfaces: the role of surface modification technologies[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 392: 286-296.
- [42] YIN L, YANG J, TANG Y, et al. Mechanical durability of superhydrophobic and oleophobic copper meshes[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 316(1): 259-263.
- [43] WANG H, ZHOU H, GESTOS A, et al. Robust, superamphiphobic fabric with multiple self-healing ability against both physical and chemical damages[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(20): 10221-10226.
- [44] 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.
- [45] LI Y, CHEN S, WU M, et al. All spraying processes for the fabrication of robust, self-healing, superhydrophobic coatings[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(20): 3344-3348.
- [46] WANG L, YANG J, ZHU Y, et al. A study of the mechanical and chemical durability of ultra-ever dry superhydrophobic coating on low carbon steel surface[J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2016, 497: 16-27.
- [47] WU L, ZHANG J, LI B, et al. Facile preparation of super durable superhydrophobic materials[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2014, 432(20): 31-42.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] 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[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(13): 10153-10161.
- [51] WU C Q, QI L, CHEN R, et al. Fabrication of ZIF-8@SiO₂ micro/nano hierarchical superhydrophobic surface on AZ31 magnesium alloy with impressive corrosion resistance and abrasion resistance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(12): 11106-11115.
- [52] DAVIS A, SURDO S, CAPUTO G, et al. Environmentally benign production of stretchable and robust superhydro-

- phobic silicone monoliths[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 10(3): 2907-2917.
- [53] GROTEN J, RUHE J. Surfaces with combined microscale and nanoscale structures: a route to mechanically stable superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2013, 29(11): 3765-3772.
- [54] HUOVINEN E, HIRVI J, SUVANTO M, et al. Micro-micro hierarchy replacing micro-nano hierarchy: a precisely controlled way to produce wear-resistant superhydrophobic polymer surfaces[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2012, 28(41): 14747-14755.
- [55] KONDRASHOV V. Microcones and nanograss: toward mechanically robust superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2014, 30(15): 4342-4350.
- [56] CHENG Y, LU S, XU W, et al. Controlled fabrication of NiO/ZnO superhydrophobic surface on zinc substrate with corrosion and abrasion resistance[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 723: 225-236.
- [57] BOINOVICH L B, DOMANTOVSKIY A G, EMELYANENKO A M, et al. Femtosecond laser treatment for the design of electro-insulating superhydrophobic coatings with enhanced wear resistance on glass[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(3): 2080-2085.
- [58] BOINOVICH L B, MODIN E B, SAYFUTDINOVA A R, et al. Combination of functional nanoengineering and nanosecond laser texturing for design of superhydrophobic aluminum alloy with exceptional mechanical and chemical properties[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(10): 10113-10123.
- [59] XIU Y, LIU Y, HESS D W, et al. Mechanically robust superhydrophobicity on hierarchically structured Si surfaces[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(15): 155705.
- [60] KUMAR D, LI L, CHEN Z. Mechanically robust polyvinylidene fluoride (PVDF) based superhydrophobic coatings for self-cleaning applications[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 385-390.
- [61] WENG R, ZHANG H, LIU X. Spray-coating process in preparing PTFE-PPS composite super-hydrophobic coating[J]. *Aip Advances*, 2014, 4(3): 031327.
- [62] WANG H, YAN L, GAO D, et al. Tribological properties of superamphiphobic PPS/PTFE composite coating in the oil-field produced water[J]. *Wear*, 2014, 319(1-2): 62-68.
- [63] 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 & Interface Science*, 2013, 402(14): 253-258.
- [64] YONG C J, BHUSHAN B. Mechanically durable carbon nanotube-composite hierarchical structures with superhydrophobicity, self-cleaning, and low-drag[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(12): 4155-4163.
- [65] SHI L, HU J, LIN X D, et al. A robust superhydrophobic PPS-PTFE/SiO₂ composite coating on AZ31 Mg alloy with excellent wear and corrosion resistance properties[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 721: 157-163.
- [66] EBERT D, BHUSHAN B. Transparent, superhydrophobic, and wear-resistant coatings on glass and polymer substrates using SiO₂, ZnO, and ITO nanoparticles[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2012, 28(31): 11391-11399.
- [67] IONOV L, SYNITSKA A. Self-healing superhydrophobic materials[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics Pccp*, 2012, 14(30): 10497-10502.
- [68] WU M, AN N, LI Y, et al. Layer-by-layer assembly of fluoride-free polyelectrolyte-surfactant complexes for the fabrication of self-healing superhydrophobic films[J]. *Langmuir*, 2016, 32(47): 12361-12369.
- [69] LV T, CHENG Z, ZHANG E, et al. Self-restoration of superhydrophobicity on shape memory polymer arrays with both crushed microstructure and damaged surface chemistry[J]. *Small*, 2016, 13(4): 1503402.
- [70] LI Y, LI L, SUN J. Bioinspired self-healing superhydrophobic coatings[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122(35): 6265-6269.
- [71] XUE C H, ZHANG Z D, ZHANG J, et al. Lasting and self-healing superhydrophobic surfaces by coating of polystyrene/SiO₂ nanoparticles and polydimethylsiloxane[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(36): 15001-15007.
- [72] GOLOVIN K, BOBAN M, MABRY J M, et al. Designing self-Healing superhydrophobic surfaces with exceptional mechanical durability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(12): 11212-11223.
- [73] QU M, LIU S, HE J, et al. Fabrication of recyclable and durable superhydrophobic materials with wear/corrosion-resistance properties from kaolin and polyvinylchloride[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 410: 299-307.
- [74] 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[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(13): 1664-1670.
- [75] ZHANG W, XIANG T, FENG L, et al. Facile design and fabrication of superwetting surfaces with excellent wear-resistance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(18): 15776-15784.
- [76] ZHU X T, ZHANG Z, YANG J, et al. Facile fabrication of a superhydrophobic fabric with mechanical stability and easy-repairability[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2012, 380(1): 182-186.