

仿生超疏水微纳米结构的制备与分析

邹明辉, 翟建广*, 吴天宸

上海工程技术大学, 材料科学与工程学院, 上海

收稿日期: 2023年3月11日; 录用日期: 2023年4月5日; 发布日期: 2023年4月12日

摘要

受超疏水低粘附荷叶启发, 经过两次复型处理得到类荷叶表面微纳米结构, 借助蜡烛灰纳米碳的沉积增强其表面微观结构, 再利用绿色生物蜡修饰改变其表面化学组成, 构筑具有超疏水低粘附自清洁表面。实验结果表明: 制备的材料静态水滴接触角达到 151.8° , 滚动角约 5° , 展现出良好的“荷叶效应”; 同时, 制备所得的表面在酸碱盐等物质存在下有良好的耐腐蚀性, 在进行水流冲击实验30 min后的情况下, 依然保持着表面疏水性的稳定性。

关键词

超疏水, 仿生, 荷叶, 自清洁浸润性, 纳米碳沉积 - 相分离法

Preparation and Analysis of Bionic Super-Hydrophobic Microstructures and Nanostructures

Minghui Zou, Jianguang Zhai*, Tianchen Wu

School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai

Received: Mar. 11th, 2023; accepted: Apr. 5th, 2023; published: Apr. 12th, 2023

Abstract

Inspired by the super hydrophobic and low adhesion lotus leaf, the micro nano structure of lotus leaf like surface was obtained after twice replica treatment. The surface micro structure was enhanced by the deposition of candle ash nano carbon, and then the chemical composition of its surface was modified by green biological wax to build a self-cleaning surface with super hydrophobic

*通讯作者。

and low adhesion. The experimental results show that the static water drop contact angle of the prepared material reaches 151.8° , and the rolling angle is about 5° , showing a good "lotus leaf effect". At the same time, the prepared surface has good corrosion resistance in the presence of acid, alkali, salt and other substances, and it still maintains the stability of surface hydrophobicity 30 minutes after the water impact test.

Keywords

Super Hydrophobic, Bionics, Lotus Leaf, Self Cleaning Wettability, Nanocarbon Deposition Phase Separation Method

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,超疏水材料在自清洁,防水防雾,防锈以及一些水滴导向运输方面多有应用,对于如何制备超疏水材料的研究受到了广泛的关注[1][2]。

模拟自然界中各种生物的超疏水表面是构筑超疏水材料的重要方式之一[3]-[17]。蚀刻法是最初用来构建粗糙表面以获得超疏水性质的方法,钱志强等在镁合金表面采用一步水热法得到了微米级粗糙表面结构,具有良好的防污、防腐蚀性能以及稳定性[18];模板法是通过将一个模型进行复制,得到和原有模板类似的表面来实现超疏水表面的方法,丁云飞等以多孔阳极氧化铝表面为模板,高密度聚乙烯为压印热塑材料,进行热压印制备出超疏水柱状结构表面[19]。王发鹏等以新鲜荷叶为模板,在竹材表面复型获得类似荷叶表面的超疏水结构,使其表面接触角达到 150.5° [20]。

在现有技术启发下,本文通过复型荷叶表面微纳米结构,借助蜡烛灰纳米碳的沉积增强其表面能,再利用绿色生物蜡修饰改变其表面化学组成,构筑具有超疏水低粘附自清洁表面。研究此仿生荷叶表面形貌、润湿性能、自清洁性能以及稳定性。

2. 实验

2.1. 仪器与试剂

仪器:分析天平,FR224CN,上海奥豪斯有限公司;接触角测量仪,DSA30,克吕士科学仪器(上海)有限公司;真空干燥箱,DZF-6020,深圳华德维康科技有限公司;循环水式真空泵,SHZ-D (III),杭州瑞佳精密科学仪器有限公司;Nikon 相机,D7100,Nikon Corporation;扫描电子显微镜,FEI Quanta 450,FEI 公司。

试剂:聚二甲基硅氧烷(PDMS),聚合物,固化交联后形成疏水弹性体,水等极性溶剂难以润湿 PDMS,选用 PDMS 作为模板,分析纯,天津大茂化学试剂厂;固化剂(184 Silicone Elastomer Base),产品为混合物,主要成分乙苯,浓度 0.2%,上海恩莱保贸易有限公司;乙酸乙酯,分析纯,天津大茂化学试剂厂;棕榈蜡和米糠蜡,分析纯,阿拉丁。

莲叶样本为睡莲科植物莲,去除表面污渍,裁剪成尺寸规格(长 × 宽)为 60 mm × 30 mm。

2.2. 制备与表征

荷叶植物样本复型在文献[20]基础上改进为:对荷叶植物样品的模板复型再剥离,得到表面微观结构

与荷叶生物样品呈镜像的阴模板后，再新增对复型阴模板进行纳米级蜡烛灰沉积，进而进行第二次模板复型得到表面多尺度结构与荷叶生物样品相似的阳模板，最后对其进行生物蜡疏水化修饰，即得到仿生荷叶超疏水表面。实验构筑示意图，如图 1 所示。

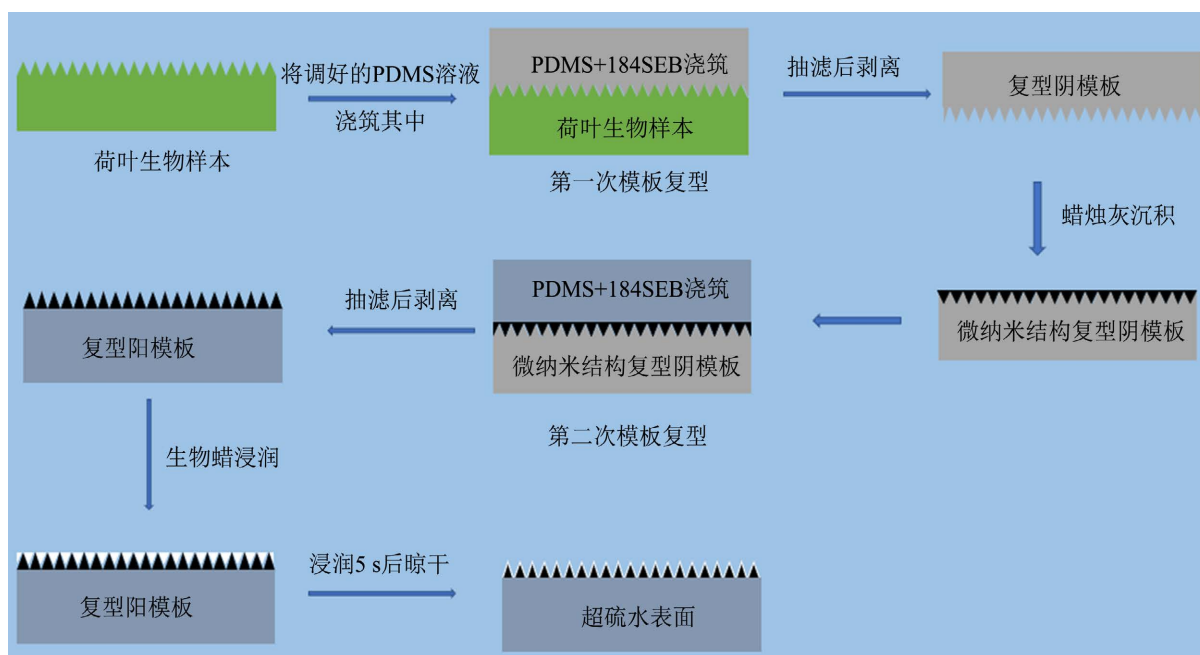


Figure 1. Super-hydrophobic surface structure of bionic lotus leaf

图 1. 仿生荷叶超疏水表面构筑示意图

2.2.1. 荷叶生物样品制备

使用大量去离子水清洗新鲜的荷叶植物样品，反复清洗三次，将表面的灰尘和杂质除去。再将洗净的荷叶植物样品置于氮气氛围下吹干，并且使用双面胶将其固定在清洁的直径为 90 mm 的玻璃培养皿中，备用。

2.2.2. 荷叶/PDMS 复型阴模板

聚二甲基硅氧烷(PDMS)混合溶液的配制分析天平以质量比为 10:1 的比例称量 PDMS 本体溶液(纯度 99%)和液态固化剂(纯度 99%)，玻璃棒搅拌均匀，真空抽滤 30 min，使混合溶液中的气泡除尽，备用。

第一次模板复型以 2.2.1 中的洁净荷叶植物样品为模板，将配置好的 PDMS 混合溶液浇筑在模板表面，PDMS 混合溶液覆盖在样品表面的厚度约为 3 mm~5 mm，真空抽滤 30 min，使混合溶液中的气泡除尽。最后置于温度为 60℃的烘箱中加热 6 h~8 h，剥离样品，即可得到表面微观结构与荷叶植物样品呈镜像的阴模板。

2.2.3. 荷叶复型阴模板纳米碳沉积

通过燃烧后产生的纳米蜡烛灰的方式，将 2.2.2 中的荷叶植物样品阴模板置于蜡烛火焰 3 cm~5 cm 处，往复移动，使其均匀沉积纳米级蜡烛灰。沉积时间约为 2 min。得到微纳米结构复型阴模板。

2.2.4. 荷叶/PDMS 复型阳模板

第二次模板复型 将 2.2.3 中表面沉积了纳米级蜡烛灰的荷叶植物样品微纳米结构复型阴模板用配置好的 PDMS 混合溶液浇筑在其表面，PDMS 混合溶液覆盖在样品表面的厚度约为 3 mm~5 mm，真空抽滤

30 min, 使混合溶液中的气泡除尽。最后置于温度为 60℃ 的烘箱中加热 6 h~8 h, 剥离样品, 即可得到表面多尺度结构与荷叶植物样品相似的阳模板。

生物蜡疏水化修饰, 配置生物蜡疏水化混合溶液, 分析天平称量质量比为 1:1:1000 (m/m) 的棕榈蜡, 米糠蜡和乙酸乙酯, 70℃ 加热使其溶解, 即可得生物蜡疏水化混合溶液。50℃ 恒温下, 将多尺度荷叶植物样品阳模板浸润在生物蜡疏水化混合溶液中 5 s, 通风橱中取出并晾干, 重复五次, 即制备得仿生荷叶多尺度结构超疏水表面材料。

3. 结果与讨论

3.1. 荷叶植物样品表面多尺度结构

利用制备得到的仿生荷叶复型模板进行了一系列的宏观到微观的形貌表征以及 EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) 表征实验等, 在对荷叶表面多尺度结构的探究中, 认为“荷叶效应”是由荷叶表面的乳突结构与其表面的蜡状物质共同作用产生的结果。

如图 2 所示, (a) 荷叶宏观形貌; (b) 水滴在荷叶植物样品表面呈现近似球形, 说明荷叶表面具疏水性; (c) 荷叶植物样品表面大面积的乳突结构; (d) 荷叶植物样品表面乳突的具体形貌, 以及表面附着的蜡状物质。



Figure 2. Macromorphology and microstructure of lotus leaf sample
图 2. 荷叶植物样品宏观形貌及微观结构图

3.2. 荷叶复型模板多层次结构

荷叶复型模板的微纳米多层次结构使其具有超疏水性能, 阴模板表面为一个个凹下去的孔洞, 并且与阳模板表面的乳突状结构互为镜像。生物蜡修饰后的模板则是在乳突状结构表面覆盖上一层蜡状物质。荷叶复型阳模板表面均匀分布着大小不一的乳突, 较大的乳突是由许多小乳突聚集而成, 乳突的结构为顶端扁平, 中间略凹陷。大大小小的乳突在阳模板表面排列, 当水滴落在阳模板表面时乳突间的凹陷充满空气, 使得水滴只能与乳突顶端形成有限的点的接触, 无法浸润阳模板表面, 这也是其具有超疏水性能的关键。

图 3 为荷叶复型模板不同放大倍数的 SEM 图, (a), (a') 为荷叶复型阴模板的 SEM 图; (b), (b') 为荷叶复型阳模板的 SEM 图; (c), (c') 为生物蜡涂层修饰后的荷叶复型阳模板 SEM 图。

3.3. 荷叶阴模板纳米碳沉积厚度

图 4 为纳米碳沉积后的阴模板的光学照片和 SEM 图, (a) 为纳米碳沉积后阴模板的光学照片; (b) 和 (c) 为纳米碳沉积后阴模板的俯视和侧视的 SEM 图。纳米碳修饰后的阴模板厚度约为 10 μm~12 μm。

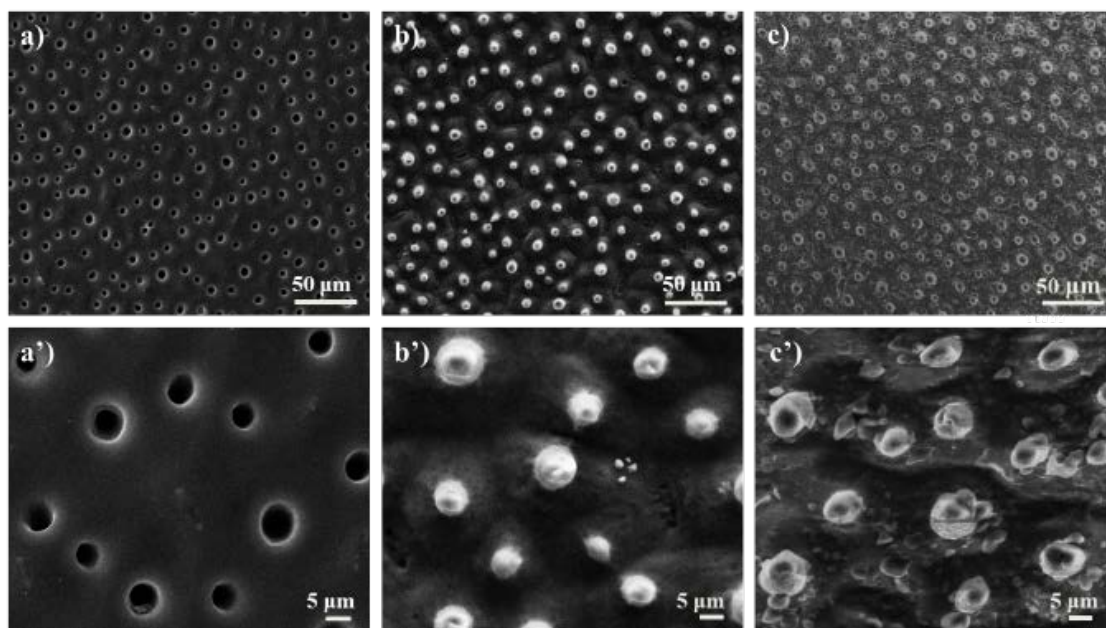


Figure 3. SEM of multi-layer structure of lotus leaf replica template

图 3. 荷叶复型模板多层次结构 SEM 图

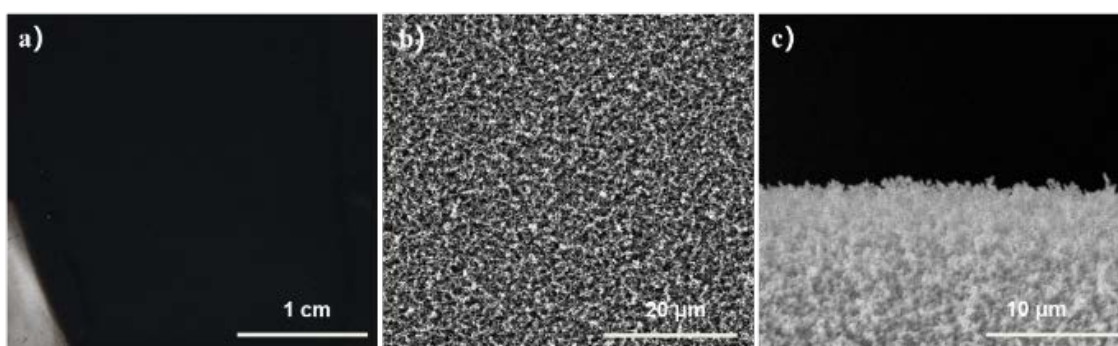


Figure 4. Nanocarbon modified anion template

图 4. 纳米碳修饰阴模板图

3.4. 荷叶复型模板超疏水表面

如图 5 所示, (a)和(b)为生物蜡修饰前荷叶复型阳模板与水滴的接触角以及动态粘附力大小; (c)和(d)为生物蜡修饰后荷叶复型阳模板接触角以及动态粘附力大小。对比(a), (c)不难看出, 生物蜡修饰后的荷叶复型阳模板比未修饰的阳模板水滴的接触角有了显著提升, 这意味着荷叶复型阳模板的疏水性能在被生物蜡修饰后有了显著提升。对比(b), (d), 生物蜡修饰前荷叶复型阳模板对水滴的粘附力约为 $97 \mu\text{N}$, 而被生物蜡修饰后, 其对水滴的粘附力降至 $15 \mu\text{N}$, 导致水滴可以在生物蜡修饰后的复型阳模板表面轻易滚动。

综上所述, 可以推测, 荷叶表面的微纳米复合的粗糙结构与其表面的生物蜡共同作用使荷叶具备高疏水低粘附的独特性质[21]。

为进一步探究荷叶复型阳模板对水滴的动态黏附行为, 将模板置于约 5° 倾斜的台面上, 使水滴从一定高度落下, 如图 6 所示, 由图可知, 液滴在倾斜的模板表面有滚动和弹跳的行为, 且滚动速度较快。这说明荷叶复型阳模板具有超疏水以及低粘附的性能, 致使液滴在滚动时容易发生弹跳行为。

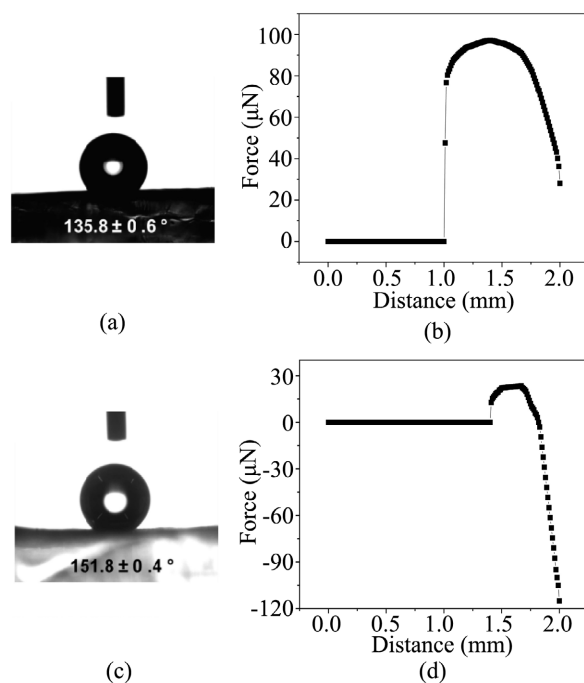


Figure 5. Contact angle/adhesion diagram of lotus leaf replica male template surface
图 5. 荷叶复型阳模板表面接触角/粘附力图

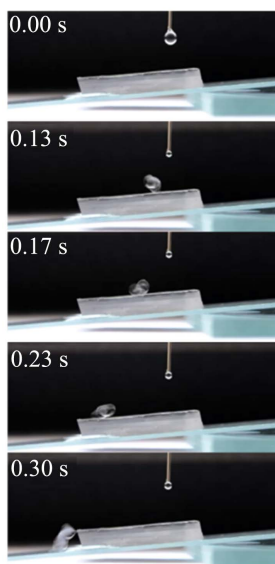


Figure 6. Low adhesion phenomenon of super-hydrophobic surface of lotus leaf replica template
图 6. 荷叶复型模板超疏水表面低粘附现象图

3.5. 荷叶复型模板自清洁特性

为探究荷叶复型阳模板是否如荷叶一般具有自清洁的现象，将氯化钠小颗粒撒在复型模板上，并将其放置在约 5° 倾斜的台面上，再让水滴从一定高度自然落下。结果如图 7 所示，水滴落下的过程中带走了模板上的氯化钠小颗粒，清洁过程完成后，模板表面已无氯化钠小颗粒残留。此实验证明荷叶复型阳模板具有类似荷叶的自清洁功能。

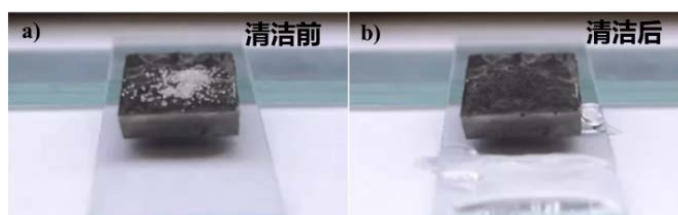


Figure 7. Self-cleaning of super-hydrophobic surface of lotus leaf replica template. (a) Before cleaning; (b) After cleaning
图 7. 荷叶复型模板超疏水表面自清洁。(a) 清洁前；(b) 清洁后

3.6. 荷叶复型模板超疏水表面稳定性研究

为探究制备的荷叶复型阳模板表面超疏水性能是否在酸碱盐等物质存在下依然保持良好。配置了浓度均为 1 mol/L 的 HCl, NaOH, NaCl 溶液, 并将各一滴酸碱盐溶液滴在荷叶复型阳模板上, 观察十五分钟后液滴是否依然保持近似球形, 从而推断出疏水性是否因酸碱盐的存在而显著降低。结果如图 8 所示。三液滴均保持近似球形, 说明表面存在酸碱盐 15 min 的情况下, 荷叶复型模板依然保持着超疏水性能。

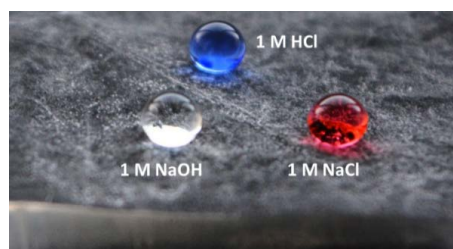


Figure 8. Optical picture of acid, alkali and salt corrosion resistance on the surface of lotus leaf replica template
图 8. 荷叶复型模板表面耐酸碱盐腐蚀光学图片

为探究荷叶复型阳模板超疏水性能在水冲击下的稳定性, 选取了一束流量为 10 mL/s 的水流对荷叶复型阳模板进行冲击, 每隔 5 min 将水滴滴在模板表面观察其疏水性能, 冲击时间达三十分钟后观察疏水性能是否随着冲击时间延长而下降。结果如图 9 所示, 随着水流冲击时间的延长, 模板表面的液滴形状并未有显著改变, 故而荷叶复型模板在水流冲击 30 min 后, 依然保持着表面疏水性。

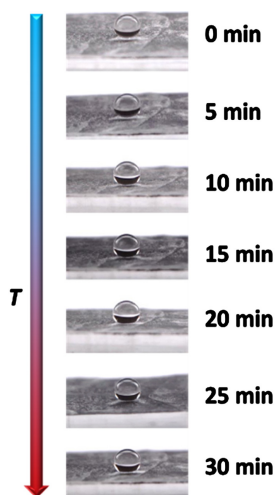


Figure 9. Experimental study on water impact stability
图 9. 水冲击稳定性实验研究

3.7. 结果与讨论

对于超疏水表面的构建,两个必不可少的条件就是一定程度的粗糙结构表面和表面能的降低,通过对荷叶表面进行复型获得粗糙表面,再对表面进行生物蜡沉积降低其表面能,从而制备了稳定的超疏水界面。在复型荷叶表面粗糙结果后接触角为 135.8° ,生物蜡修饰后又提升到了 151.8° ,已经接近新鲜荷叶[20]的接触角数值(154.5°)。通过SEM和接触角测量分析不难看出,对于荷叶复型阳模板的表面,均匀分布着大小不一、顶端扁平、中间凹陷的乳突结构,当水滴接触表面时,凹陷里面的空气阻挡了水滴的进入,有效的阻挡了水滴的停留,使得水滴只能与乳突顶端形成有限的点接触,无法浸润阳模板表面。后续的生物蜡沉积,更是超疏水表面形成的关键性一环,大大小小的乳突结构和生物蜡的配合,使得水滴无法在此表面停留,大大的增加了与水的接触角。

文献[22]中在竹材表面复型荷叶表面结构所得的接触角数值为 150.5° ,本文在此启发下,在培养皿中通过复型构筑了荷叶表面,并再次基础上添加了生物蜡的沉积,使得接触角数值提升到了 151.8° ,同时此超疏水表面还具有优异的耐腐蚀性和稳定性,大大的增加了其应用的广泛性。

4. 结论

本文受超疏水低粘附荷叶启发,利用复型荷叶表面微纳米结构,借助蜡烛灰纳米碳的沉积增强其表面微观结构,再利用绿色生物蜡修饰改变其表面化学组成,构筑具有超疏水低粘附自清洁表面,并测试其表面浸润性与稳定性。实验结果表明,制备的材料静态水滴接触角达到 151.8° ,滚动角约 5° ,展现出良好的“荷叶效应”,具有超疏水低粘附特性;同时,制备所得的表面在酸碱盐等物质存在下有良好的耐腐蚀性,在进行水流冲击实验30 min后的情况下,依然保持着表面疏水性的稳定性。该方法为仿生绿色构筑天然复杂表面提供了新方法,优异的表面稳定性将进一步拓展超浸润材料在生物医疗、物理化学、能源化工等领域的实际应用。

参考文献

- [1] 刘常瑜. 制备和表征超疏水木材[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2012.
- [2] 王学武. 铝合金表面高粘滞力超疏水性薄膜的制备研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2010.
- [3] 贾静. 镁合金表面超疏水膜层的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2013.
- [4] 王会杰. 超疏水功能界面的制备及应用[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
- [5] 王鹏伟, 刘明杰, 江雷. 仿生多尺度超浸润界面材料[J]. 物理学报, 2016, 65(18): 61-83.
- [6] 屈孟男. 从自然到仿生: 超疏水材料制备方法研究[D]: [博士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2008.
- [7] 李璇. 液滴等体积离散效应及其在流量传感上的应用[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [8] 刘金秋, 柏冲, 徐文华, 等. 高黏附性超疏水表面的研究进展[J]. 应用化学, 2013, 30(7): 733-739.
- [9] 何双虎. 电化学法制备 ZnO 纳米结构及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- [10] 林佳丽, 方昕, 林双妹. 生物体的特殊性能与其微观形貌的关系[J]. 自然杂志, 2013, 35(6): 451-457.
- [11] 王鹏, 皮丕辉, 廖达, 等. 含 POSS 含氟杂化丙烯酸酯共聚物的制备及其涂膜疏水性[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(18): 1003-1008.
- [12] Yong, J., Chen, F., Yang, Q., et al. (2017) Superoleophobic Surfaces. *Chemical Society Reviews*, **46**, 4168-4217. <https://doi.org/10.1039/C6CS00751A>
- [13] Fang, R., Liu, M., Liu, H., et al. (2018) Bioinspired Interfacial Materials: From Binary Cooperative Complementary Interfaces to Superwettability Systems. *Advanced Materials Interfaces*, **5**, 6-8. <https://doi.org/10.1002/admi.201701176>
- [14] Koch, K., Bhushan, B., Jung, Y.C., et al. (2009) Fabrication of Artificial Lotus Leaves and Significance of Hierarchical Structure for Superhydrophobicity and Low Adhesion. *Soft Matter*, **5**, 1386-1393. <https://doi.org/10.1039/b818940d>
- [15] Feng, L., Li, S., Li, Y., et al. (2002) Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. *Advanced Materials*, **14**,

1857-1860. <https://doi.org/10.1002/adma.200290020>

- [16] Wang, S., Liu, K., Yao, X., *et al.* (2015) Bioinspired Surfaces with Superwettability: New Insight on Theory, Design, and Applications. *Chemical Reviews*, **115**, 8230-8293. <https://doi.org/10.1021/cr400083y>
- [17] 王强. 超疏水碳材料的制备及其性能研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [18] 钱志强, 葛飞, 刘海宁, 王世栋, 叶秀深, 宝阿敏. 一步水热法构筑镁合金超疏水表面及其性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2019, 32(1): 38-43. <https://doi.org/10.19728/j.issn1672-6634.2019.01.006>
- [19] 丁云飞, 伍彬, 吴会军. 基于模板热压法制备超疏水柱状结构表面[J]. 现代化工, 2014, 34(11): 65-68. <https://doi.org/10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2014.11.033>
- [20] 王发鹏, 李松. 基于软印刷技术的竹材表面仿制荷叶超疏水结构[J]. 科技导报, 2016, 34(19): 101-104.
- [21] 沈一洲, 汤文馨, 陶海军, 等. 喷砂-阳极氧化法构建分形超疏水 Ti6Al4V 表面及性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46(19): 19033-19036.
- [22] 张平平. 光固化复制模塑技术制备仿生含氟超疏水表面[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2017.