

The top half of the cover features a photograph of numerous water droplets of various sizes on a light-colored, possibly metallic, surface. The droplets are in sharp focus, showing their spherical shape and internal reflections.

分级结构表面的超疏水特性与应用

**SUPERHYDROPHOBICITY AND APPLICATIONS OF
HIERARCHICAL SURFACES**

沈一刚 著

The bottom half of the cover has a white background with a complex abstract graphic. It includes several 3D-rendered spheres of different sizes, some of which are shaded to show depth. These spheres are interspersed with thin, wavy, grey lines that sweep across the page, creating a sense of movement and structure.

西北工业大学出版社

Superhydrophobicity and Applications of Hierarchical Surfaces

分级结构表面的超疏水特性与应用

沈一洲 郑顺丽 陶 杰 朱春玲 著

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书汇集国内外近期先进的研究与实验结果,同时融入了作者研究团队近几年在该领域取得的一系列创新性研究成果,着重讨论了钛、铝基体超疏水表面的构建技术、微观结构与超疏水特性之间的内在机制关系以及超疏水表面的应用性能。理论上介绍了微纳米复合结构对固体表面润湿模型转变的结构与尺寸效应,以及固体表面润湿特性与动态撞击液滴反弹接触时间或接触过程之间的影响关系,最后进一步阐述了仿生超疏水表面在防结冰、防腐蚀和自清洁等领域的应用潜能。

本书适合于高等院校化学、材料、机械、人机环境等专业的研究生及从事该领域的研究人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

分级结构表面的超疏水特性与应用/沈一洲等著. —西安:西北工业大学出版社,2017.2

ISBN 978-7-5612-5215-4

I. ①分… II. ①沈… III. ①疏水性(分子生物学)—仿生材料 IV. ①TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 018489 号

策划编辑:雷 鹏

责任编辑:马 莹

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印刷者:陕西金德佳印务有限公司

开 本:727 mm×960 mm 1/16

印 张:12.125

字 数:228 千字

版 次:2017 年 2 月第 1 版 2017 年 2 月第 1 次印刷

定 价:58.00 元

前 言

仿生超疏水材料起源于自然并发展于自然,以自然界动植物体表面的特殊润湿现象为导向,模仿其在自然界中的结构与功能,为新一代材料表面科学技术的创新提供了新的思路、新的理论与新的方法。地球上的生物经过亿万年的繁衍与发展,其结构与功能为了适应环境而不断地发生着变化,表面也逐渐呈现出了一些特殊的性能,如超疏水、自清洁、流体减阻、抗磨损和抗腐蚀等,对日常生活、国防装备、科技教育等领域的发展具有重要的借鉴与应用意义。进入 21 世纪,材料科学与纳米技术取得了长足的发展与进步,对动植物体表面微观结构的分析也更加细致准确,有效地促进了研究者理解并掌握生物体表面微观结构与功能属性之间的原理机制,为人工制备这样的功能性表面奠定了理论基础。

本书汇集了国内外近期先进的理论与实验结果,同时也融入了笔者研究团队近几年在该领域取得的一系列创新性研究成果,着重讨论了钛、铝基体超疏水表面的构建技术、微观结构与超疏水特性之间的结构、尺寸效应以及超疏水表面的应用性能。全书共分 11 章。第 1 章概述自然界生物体表面的特殊润湿现象与涉及的润湿理论基础,同时初步讨论超疏水表面应用研究的进展等。第 2 章以国防工业应用为背景,重点介绍钛基超疏水表面的制备技术及表面微观结构对动态斥水行为的影响。第 3 章基于笔者近几年的研究成果,重点介绍微纳米复合结构中的二级纳米结构在超疏水表面润湿模型转变中的结构与尺寸效应。第 4 章重点讨论固体表面润湿特性与动态撞击液滴反弹接触时间之间的内在机制关系,并在此基础上研究初级宏观结构对降低动态撞击液滴反弹接触时间的作用原理。第 5 章讨论固体表面润湿性与静态液滴结冰延迟性能及冰层附着力的影响关系,探索超疏水表面低温防结冰性能。第 6 章从热力学和动力学角度,分析特殊界面润湿模型对液滴结冰形核及生长过程的影响规律,探明超疏水表面特殊的微纳米结构抑制液滴形核、生长的作用机理与微纳结构减少冰层附着力的界面作用机制。第 7 章讨论超疏水表面在外场(热场和风场)条件下的除冰性能。第 8 章介绍铝基超疏水表面的制备技术。第 9 章和第 10 章分析超疏水表面的自清洁和防腐蚀性能,并讨论在恶劣环境载荷作用下的稳定性能。第 11 章为结论与展望。

本书编写分工具体如下:第 1 章由沈一洲和郑顺丽共同撰写,第 2~7 章由沈一洲撰写,第 8~10 章由郑顺丽撰写,陶杰和朱春玲负责完成本书的结构框架的梳理。

笔者利用朴实易懂的语言总结了国内外近几年在超疏水材料研究领域取得的

一系列研究成果,同时也重点介绍了笔者及其研究团队近几年来取得的一些重要的创新性研究成果。本书不仅可作为化学、材料、机械、人机环境等专业研究生或者从事该领域研究人员的参考用书,还可作为科普读物。笔者也期望随着材料表面改性技术的发展,根据将来持续的研究成果,不断地更新本书内容,以帮助读者跟踪本领域的新技术与新方法。

本书汇聚了笔者研究团队多年来的研究成果,在研究过程中得到了许多老师和同行的大力帮助与支持。在此由衷地感谢南京航空航天大学的汪涛教授和陶海军副教授在课题研究过程中给予的关心和支持;感谢课题组郭训忠副教授、潘蕾副教授、骆心怡副教授在实验的设计优化和数据分析论证方面提出的宝贵意见;感谢南京航空航天大学朱春玲教授课题组在课题研究过程中提供的测试设备等硬件保障条件。

本书由国家博士后创新人才支持计划(No. BX201600073)、国家自然科学基金(No. 51671105)和国家重点基础研究计划(973 计划)(No. 2015CB755800)资助完成。

由于学识有限,加之时间仓促,书中难免会有疏漏及不尽如人意之处,恳请读者批评指正。

著 者

2016 年 11 月

目 录

第 1 章 仿生超疏水表面概述	1
1.1 自然界中的超疏水现象	1
1.2 表面润湿改性技术	6
1.3 超疏水表面防覆冰应用	19
1.4 超疏水表面防腐蚀应用	23
1.5 本章小结	24
参考文献	25
第 2 章 钛基超疏水表面的制备与工艺优化	31
2.1 钛基超疏水表面的制备技术	32
2.2 工艺参数与表面微观结构及超疏水性能之间的影响关系	35
2.3 本章小结	49
参考文献	50
第 3 章 超疏水表面润湿模型转变的结构效应	54
3.1 微米级凹凸结构疏水表面 Wenzel 润湿模型	54
3.2 微纳米复合结构超疏水表面的 Cassie - Baxter 润湿模型	56
3.3 钛合金表面 TiO_2 纳米线结构的水热生长机理	58
3.4 TiO_2 纳米线结构对润湿模型转变的作用机制	60
3.5 本章小结	61
参考文献	61
第 4 章 超疏水表面动态液滴的撞击运动特性	63
4.1 不同疏水性表面的设计及制备	64
4.2 固体表面非润湿性能与润湿滞后性	65
4.3 撞击液滴的接触时间分析	67
4.4 撞击液滴的接触时间与表面非润湿性的关系	68

4.5	宏观结构超疏水表面的设计与制备	71
4.6	理论计算撞击液滴的极限接触时间	73
4.7	宏观结构降低撞击液滴的接触时间至极限值	76
4.8	本章小结	80
	参考文献	80
第5章	超疏水表面低温防覆冰特性	83
5.1	微纳米复合结构超疏水表面的防冰性能	84
5.2	规则阵列结构超疏水表面的防冰性能	92
5.3	本章小结	99
	参考文献	99
第6章	超疏水表面抑制液滴结冰形核长大的机制	102
6.1	材料表面基本润湿性能	102
6.2	液滴形核长大热力学过程	104
6.3	液滴形核率计算及分析	107
6.4	液滴晶核生长过程分析	109
6.5	本章小结	111
	参考文献	111
第7章	超疏水防冰表面外场条件下的除冰能力	113
7.1	热场条件下超疏水表面的除冰性能	113
7.2	风场条件下超疏水表面的除冰性能	116
7.3	超疏水表面的防/除冰稳定性	118
7.4	本章小结	119
	参考文献	119
第8章	铝基超疏水表面的构筑工艺	121
8.1	超疏水铝合金表面的制备	121
8.2	超疏水纯铝表面的制备	133
8.3	不同阳极氧化结构形成机制	143
8.4	本章小结	143
	参考文献	144

第 9 章 超疏水表面自清洁特性·····	147
9.1 超疏水铝合金表面的自清洁性能·····	147
9.2 超疏水纯铝表面的自清洁性能·····	150
9.3 本章小结·····	158
参考文献·····	158
第 10 章 超疏水表面稳定性和耐蚀性能·····	160
10.1 超疏水铝合金表面的稳定性和耐蚀性能·····	160
10.2 超疏水纯铝表面的稳定性和耐蚀性能·····	165
10.3 铝基超疏水表面的耐蚀性机理·····	180
10.4 本章小结·····	181
参考文献·····	181
第 11 章 结论与展望·····	183
11.1 结论·····	183
11.2 展望·····	185

第 1 章 仿生超疏水表面概述

仿生超疏水表面是指液滴接触角大于 150° , 滚动角小于 10° , 具有特殊功能属性的材料表面。对超疏水现象最初的认识起源于对自然界中一些植物茎、叶表面以及一些动物羽毛或皮肤表面的疏水和自洁净现象。地球上的生物经过了亿万年的繁衍与发展, 在这一过程中通过不断的进化、演化和优化, 其结构和功能为了适应环境而不断地发生着改变。许多生物体为了适应其生存环境, 表层已逐渐形成各种规则的微观粗糙结构, 进而产生了超疏水、自清洁、流体减阻、抗磨损、防雪、防雾、防结冰和抗氧化等功能。除此之外有些生物体表面还具有隐形、拟态、降噪和稳定等功能。随着材料科学、纳米技术、仿生技术以及现代分析测试技术的不断发展, 对生物体表面的粗糙结构纹理与其所产生的功能特性的研究吸引了越来越多的国内外材料研究者的注意。研究发现, 自然界许多动物身体和植物叶片具有防水性能和自洁净性能, 当污染物黏附在其表面上, 经过液滴的滚动, 污染物很容易被带走, 达到自清洁的目的, 但是想要清洗同等面积的人工表面却要耗费不少的人力和物力。因此, 研究自然界中这些动植物体表面所具有的超疏水现象的机制原理及其微观结构是制备人工超疏水表面的前提与基础。考察自然界中超疏水性表面的微观结构, 通过现代精密的分析手段研究自然界中生物体超疏水表面的化学组成和表面微观结构形貌, 并总结出人工仿生制备超疏水表面的必要条件和实现途径, 对人类研究和应用这样特殊功能的表面具有重要的现实意义^[1]。

1.1 自然界中的超疏水现象

1.1.1 植物体表面

荷花自古以来就被认为是纯洁的象征, 荷叶也有“出淤泥而不染”的赞誉。20 世纪 70 年代, 德国生物学家 C. Neinhuis 和 W. Barthlott^[2-3]通过对近 300 种植物叶子的表面结构进行研究后发现, 光滑的叶面总是有灰尘, 需要先进行清洗后才能在电镜下观察, 其表面具有较低的接触角, 例如香草和山毛榉叶子表面的接触角分别为 28.4° 和 71.7° 。而荷叶等可以防水的叶面却总是干干净净的, 且接触角可以达到 160° 以上, 如图 1.1(a) 所示。他们通过进一步研究认为, 荷叶的这种自清洁特征是由其表面粗糙的微米级乳突结构和疏水的蜡状物质共同引起的, 如图 1.1(b) 所示。这种表面具有超疏水性, 当水珠滚落时能将其表面的污染物如灰尘等

一起带走,达到自我洁净的效果,称之为“荷叶效应”,如图 1.1(c)所示。

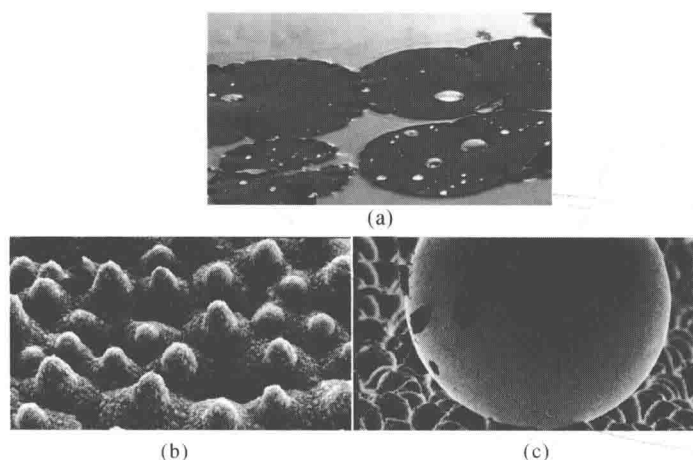


图 1.1 荷叶效应

(a) 荷叶表面的水滴; (b) 自清洁荷叶表面; (c) 水滴滚落时带走荷叶表面的污染物^[4]

中国科学院化学研究所江雷院士研究团队通过对荷叶表面结构的观察发现^[5],荷叶表面的微米级乳突结构上还存在着纳米级结构,这种微-纳米相复合的分级结构是促使超疏水形成的关键因素。从图 1.2(a)中可以发现,荷叶表面是由许多平均直径为 $5\sim 9\ \mu\text{m}$ 的乳突结构构成的,而每个微米级乳突结构又是由平均直径为 $(124.3 \pm 3.2)\ \text{nm}$ 的纳米级分支结构组成的(见图 1.2(b)),且在微米级乳突结构之间,同样可以发现纳米级分支结构(见图 1.2(c))。

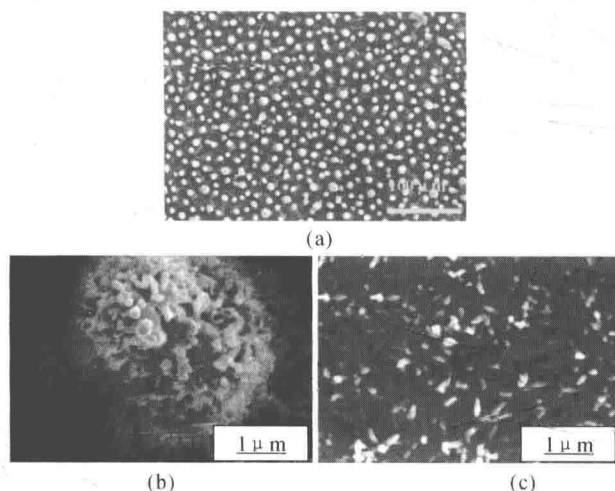


图 1.2 荷叶表面的 SEM 图片

(a) 微米级乳突结构; (b) 纳米级分支结构; (c) 乳突结构之间的纳米结构^[5]

除了荷叶之外,植物界中还存在着其他超疏水表面。例如,芋叶就曾在文献中被证明具有自清洁效果^[3]。如图 1.3(b)(c)所示,芋叶表面是由一个个平均直径约为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的椭圆形微米突起结构构成的。在这些微米级突起结构上也同样分布着纳米级的针状结构,如图 1.3(d)所示,形成了类似荷叶表面的分级复合结构。同样地,在美人蕉叶和水稻叶表面也发现了分级的微-纳米二元结构^[6],如图 1.3(e)~(h)和(i)~(l)所示。另外,结构的排列对固体表面的润湿性也有重要的影响。如图 1.3(j)所示,在水稻叶表面,水滴很容易沿着平行于箭头的方向滚动,而在垂直方向上相对困难得多,且水滴在这两个方向的滚动角分别为 4° 和 12° 左右。说明水稻叶表面的乳突结构排列是沿平行于叶边缘的方向有序排列着的(箭头方向),而沿垂直方向则是无序任意排列着的,如图 1.3(k)所示。

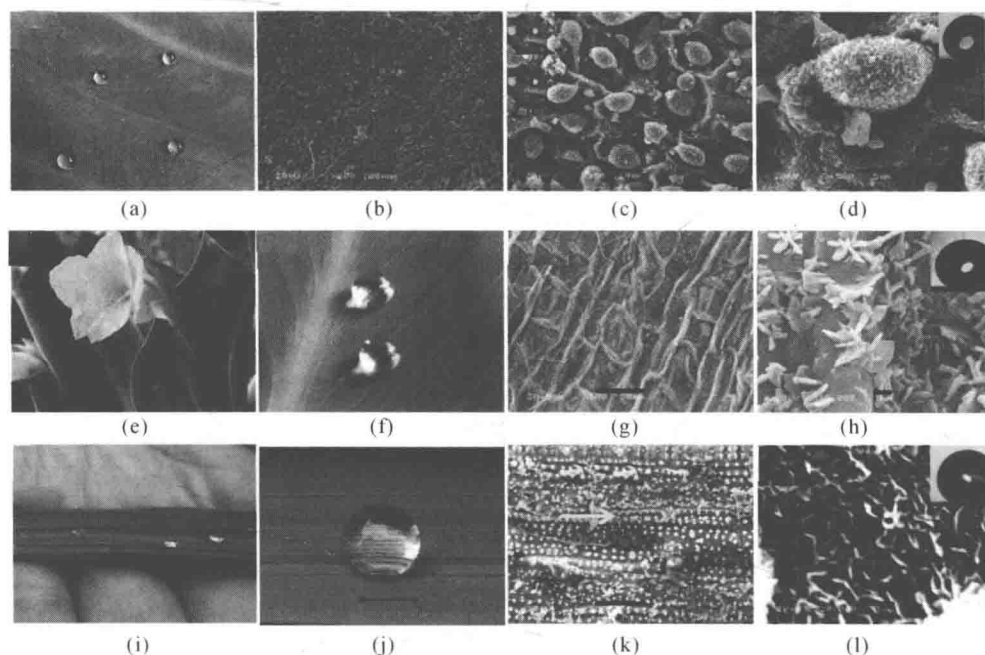


图 1.3 不同植物叶子及其表面的 SEM 图片

(a)~(d) 芋叶; (e)~(h) 美人蕉叶; (i)~(l) 水稻叶^[6]

此外,近几年来在国内外引起了广泛关注的猪笼草表面润湿特性及其仿生制备技术也取得了一些研究进展。猪笼草内壁因其表面能够迅速形成一种液态润滑膜(见图 1.4),使昆虫因“打滑”而跌入笼内。分析表明,在猪笼草内壁表面分布着一层厚的三维片状蜡质晶体,蜡质区表面对水的接触角为 155° ,呈现超疏水特性。这种超疏水表面有自清洁功能,能够带走蜡质区表面杂质,从而能始终保持表面清洁。在猪笼草特殊功能的启发下,美国哈佛大学 J. Aizenberg 研究团队仿照猪笼

草的疏水策略,开发出了一种极为光滑的涂层材料,几乎能排斥包括血液、油在内的任何液体,甚至在高压和冰冻等极端环境条件下,仍能保持排斥液体或固体的能力。这种仿生疏流技术在生物医学流体处理、燃料运输、防污、防冻等方面有着广泛应用前景,甚至有望带来一种能自动清洁的窗户和改良型光学设备^[7~8]。

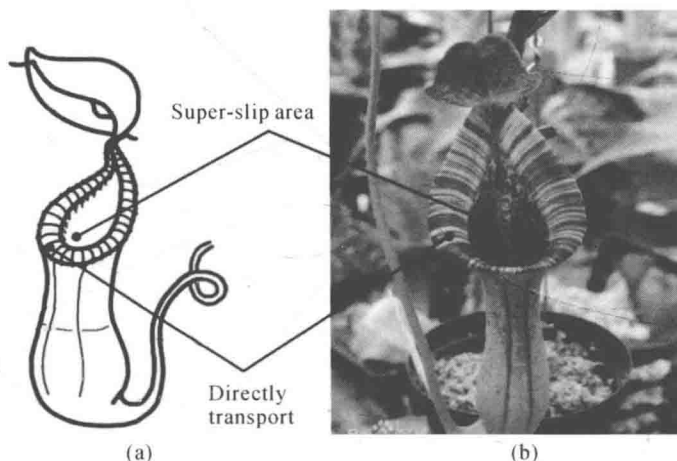


图 1.4 猪笼草超润滑表面

江雷院士研究团队还发现,猪笼草口缘区在湿润环境下不需要外部能源推动即可输送液体的奇特现象,同时揭示了猪笼草“油嘴滑虫”液膜自动搬运液体、致使昆虫无法驻足而滑落入笼的机理,并建立了液膜运输的理论计算模型^[9]。

因此,从上述研究中可以看出,分级的粗糙结构和低表面能蜡状物质的共同存在,引起了植物叶表面超疏水现象的产生,同时以此为参考仿生制备了一系列超疏水、超润滑材料。自然界除了植物以外,也有许多动物同样具有超疏水特性,例如一些常见的昆虫等。

1.1.2 动物体表面

水黾可以在水面上稳定的站立并能够快速的行走,如图 1.5(a)所示。江雷院士研究团队对其研究发现,造成水黾这种优异的水上特性的根本原因就是其腿部特殊的微-纳米复合结构效应^[10]。通过 SEM 发现,水黾的腿部有数以千根不同方向排列的针状刚毛,直径从几百纳米到 $3\ \mu\text{m}$,长度为 $50\sim 100\ \mu\text{m}$ (见图 1.5(b)),在每个刚毛表面又形成了纳米沟槽结构(见图 1.5(c)),两者共同构成水黾腿部的微观分级结构。这种独特的结构能将吸附在微米级刚毛和纳米级沟槽中的空气形成气垫层,让水黾在水上穿梭时不会弄湿腿部,宏观上则表现为水黾腿部的超疏水性。

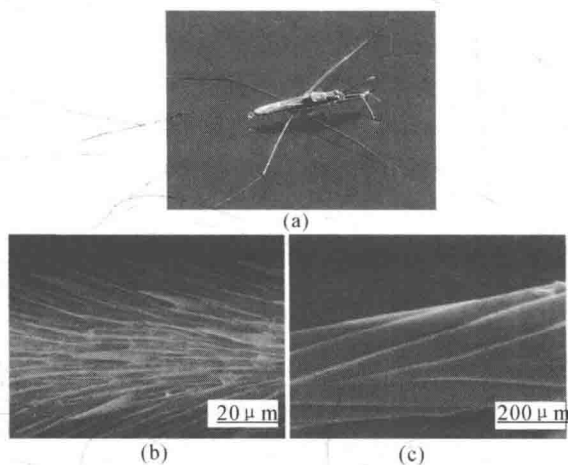


图 1.5 水黾及其腿部的 SEM 图片

(a) 水面上站立的水黾；(b) 水黾腿部的微米级刚毛结构；(c) 刚毛表面的纳米沟槽结构^[10]

蝴蝶在潮湿的环境中甚至雨天情况下都可以自由自在地飞舞,这与它的翅膀表面具有超疏水特性是分不开的,文献中就曾报道水滴在其翅膀表面接触角可以达到 152° ^[11]。一些蝴蝶翅膀的表面重叠排列着类似于屋顶瓦片状的微米结构,长度和宽度分别为 $50\sim 150\ \mu\text{m}$ 和 $35\sim 70\ \mu\text{m}$,如图 1.6(b)所示。每个微米尺寸的瓦片状结构上整齐排列着纳米条带结构(见图 1.6(c)),每个纳米条带又由片层结构堆积而成(见图 1.6(d))。

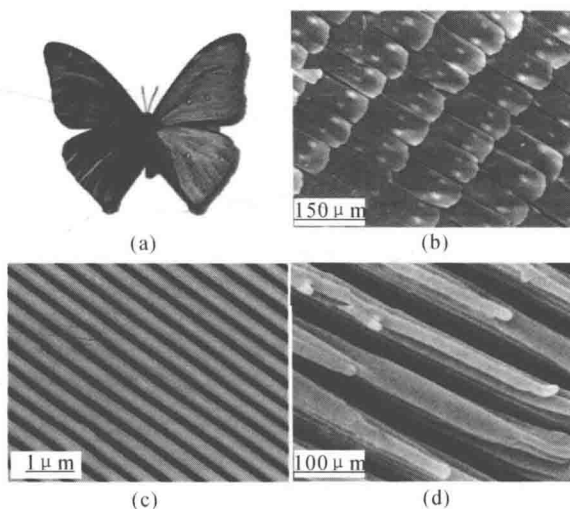


图 1.6 蝴蝶及其翅膀表面的 SEM 图片

(a) 蝴蝶翅膀；(b)~(d) 蝴蝶翅膀表面的 SEM 图^[11]

Byun 等人^[12]对昆虫纲 10 个目中的 24 种昆虫的翅膀表面结构进行了研究。以中华蚱蜢、牛虻和松寒蝉为例,它们的翅膀表面都具有超疏水特性,水滴在其表面的接触角分别为 151° , 156° 和 165° 。如图 1.7(a)所示,中华蚱蜢的翅膀分布着一个个微米级的突起结构,每个突起结构以及突起结构之间都是由纳米级绒毛结构组成的;而牛虻翅膀的表面也是在微米级的刚毛结构上分布着细小的纳米沟槽结构,如图 1.7(b)所示,这两种昆虫的翅膀表面都具有微-纳米分级结构;尽管松寒蝉翅膀的表面不存在这种分级结构,其表面均匀分布的纳米柱状结构同样能导致超疏水性的产生,如图 1.7(c)所示。

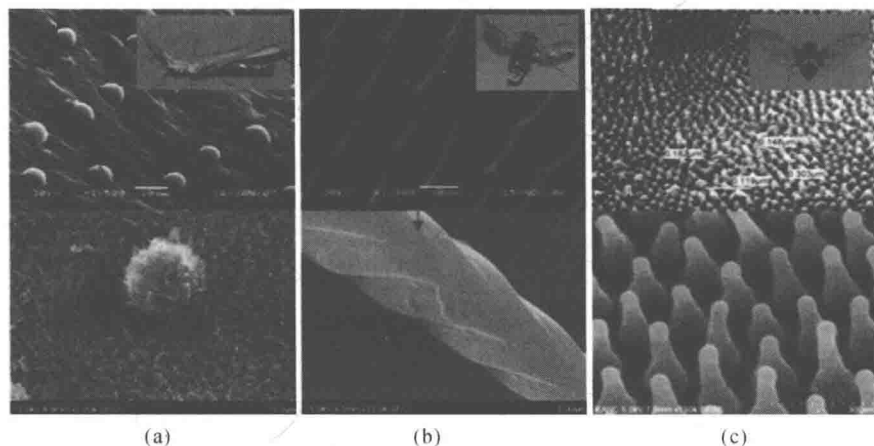


图 1.7 不同昆虫及其翅膀表面的 SEM 图片

(a) 中华蚱蜢; (b) 牛虻; (c) 松寒蝉^[12]

1.2 表面润湿改性技术

1.2.1 表面润湿理论基础

自然界中这些特殊现象归根结底是一种材料表面的润湿特征,当液体与固体相互接触时,液体便会沿着固体表面向外扩展,材料中原来的液-气界面和固-气界面将逐渐被新的固-液界面所取代,这一过程称为润湿^[13]。润湿性会影响很多物理与化学过程(如黏合、吸附及润滑等),是固体表面的一种极为重要的特性之一。影响固体表面润湿性的因素主要有两个:一是表面张力(或表面自由能),二是表面微观结构^[14]。固体表面自由能越低,越难被润湿。研究表明,高分子碳氢化合物中氢原子被一些低能原子取代,可以实现对表面自由能的调控。业已发现,卤素中的氟取代氢原子可以有效地降低高聚物的表面自由能,而且取代的氢原子数越多,

表面自由能越低,越难被润湿^[15]。Nishino T. 等人^[16]研究发现,迄今为止最低的表面自由能大约为 6.7 mJ/m^2 , 由 17 个氟原子取代硅烷获得,即十七氟硅烷。在这样低表面自由能的理想光滑表面上,水滴接触角最高可达到 120° , 所以调控微观结构来进一步增加表面非润湿性是当前研究比较集中的方向。

1.2.1.1 理想表面上的润湿现象——Young's 润湿方程和接触角

润湿是气、液、固三相界面稳定所形成的结果,液体在固体表面上不能完全展开而与固体表面形成一定角度,即所谓的接触角,以 θ 表示(见图 1.8)。在 19 世纪初期,Young 通过对润湿现象的不断研究,认为接触角 θ 与涉及的三相界面张力具有紧密的关系,提出了著名的 Young's 润湿方程^[17]

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta = \gamma_{gs} \quad (1.1)$$

式中, γ_{sl} 为固-液相界面张力; γ_{lg} 为液-气相界面张力; γ_{gs} 为气-固相界面张力。

Young's 润湿方程是研究固体可润湿性的基础,通常以接触角 θ 的大小来判断固体表面润湿性的高低:

$\theta = 0$, 完全润湿,液体在固体表面完全铺展;

$0 < \theta < 90^\circ$, 液体可润湿固体, θ 值越小,润湿性越好;

$90^\circ < \theta < 180^\circ$, 液体不可润湿固体, θ 值越大,越难润湿;

$\theta = 180^\circ$, 完全不润湿,液体在固体表面呈球形。

注意,Young's 润湿方程的应用条件仅是化学组成均一、平整且各向同性的理想表面,只有在这样的理想表面上,液体才会有稳定的接触角,也称为本征接触角。

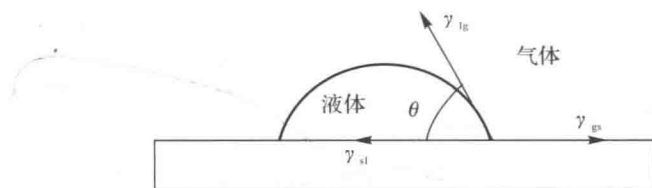


图 1.8 Young's 润湿方程表示的光滑表面液滴接触角示意图

1.2.1.2 非理想表面上的润湿现象——Wenzel 润湿方程

然而,真实的固体表面往往是粗糙不均匀的,表面化学组分是多样的,实际测得的固体表面液滴接触角与 Young's 润湿方程计算出来的接触角具有一定的差异。因此,为了更好地分析非理想粗糙表面的润湿性,引入了表观接触角(APCA, Apparent Contact Angle) θ^* , 即实际所测得的接触角。

Wenzel 等人假设粗糙表面上的液体始终能填满非理想表面上的粗糙结构(见

图 1.9(a)), 通过研究液滴在粗糙表面上润湿过程中的能量微小变化^[18], 认为平衡状态下的表观接触角 θ^* 与理想光滑材料表面的本征接触角 θ 存在如下关系:

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (1.2)$$

此式即为著名的 Wenzel 润湿方程。其中 r 定义为粗糙度因子, 是指实际固-液界面接触面积与表观固-液界面接触面积的比值, 可知 $r \geq 1$ 。利用 Wenzel 润湿方程很好地解释了当时遇到的一系列润湿问题。在亲水条件下 ($\theta < 90^\circ$), 表观接触角 θ^* 随着固体表面粗糙度的增加而降低, 更加亲水; 疏水条件下 ($\theta > 90^\circ$), 表观接触角 θ^* 随着粗糙度的增加而变大, 表现出更高的疏水性能。

因此, Wenzel 润湿方程为设计特殊非润湿性的超疏水表面指明了重要的理论方向, 构建微观粗糙结构可以有效地调控表观接触角 θ^* , 改变固体表面的润湿性能。

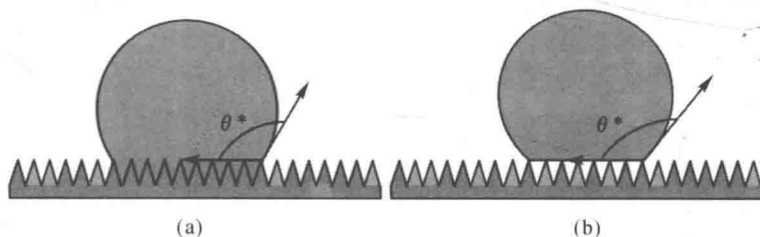


图 1.9

(a) Wenzel 润湿模型; (b) Cassie - Baxter 润湿模型

1.2.1.3 非理想表面上的润湿现象——Cassie - Baxter 方程

Wenzel 润湿方程很好地揭示了粗糙表面的表观接触角 θ^* 与本征接触角 θ 之间的关系。然而, 观察发现, 自然界中还有很多润湿现象仍然不能用 Wenzel 润湿方程解释, 例如荷叶表面滚动的水珠, 水滴快速从瓢虫背盖土滑走等^[19]。Cassie 和 Baxter 因此进一步拓展了 Wenzel 润湿方程, 认为 Wenzel 润湿方程适用于亲水材料及部分疏水材料, 对于一些超疏水 (Superhydrophobic) 现象 (指表观接触角大于 150° , 滚动角或接触角滞后小于 10°), Wenzel 润湿方程则不再适用。Cassie 和 Baxter 认为, 液滴在一些超疏水表面上的接触界面不再是单一的固-液完全浸润接触界面, 而是一种复合相的接触界面, 即在界面上同时存在固-液和气-液接触界面, 且气-液接触界面占主要部分, 如图 1.9(b) 所示。表观接触角 θ^* 与复合接触界面本征接触角 θ_1 和 θ_2 之间则存在如下关系:

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (1.3)$$

式中, θ_1 和 θ_2 分别为液体在固体和气体上的本征接触角; f_1 和 f_2 分别是固-液接触面积与气-液接触面积占表观接触面积的分数, 且 $f_1 + f_2 = 1$ 。

又因为水在气体表面上的本征接触角 θ_2 为 180° , 因此式(1.3)可变为

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta_1 + f_1 - 1 \quad (1.4)$$

此式即为著名的 Cassie - Baxter 润湿方程, 它解释了一些特殊非润湿的超疏水现象, 认为疏水材料表面的一些微观结构能够有效地截留空气在液体下面, 使得液滴不能浸润到微观结构内部, 于是表观上的固-液接触界面其实是由固-液和气-液界面共同组成的。固-液接触面积占表观接触面积的分数 f_1 越小, 则表观接触角 θ^* 越大, 液滴就好像悬停在固体表面, 达到超疏水效果。

1.2.1.4 Wenzel 润湿方程与 Cassie - Baxter 润湿方程的关系

Wenzel 润湿方程和 Cassie - Baxter 润湿方程都很好地解释了疏水表面微观粗糙结构对提高非润湿性的作用, 但两者的内在机理却截然不同。Wenzel 润湿方程理论认为, 固体与液体之间以完全浸润形式接触, 通过微观结构的设计, 增大固-液实际接触面积, 从几何上可以有效地增加表面的非润湿性, 其表观接触角 θ^* 也能够达到 150° ^[20], 而 Cassie - Baxter 润湿方程理论则认为, 由于特殊的微观结构捕获了空气在液体下面, 使固体与液体的接触形式属于复合接触, 那么减少固-液实际接触面积(即降低固-液接触面积占表观接触面积的分数 f_1), 则可以提高其表观接触角 θ^* ^[21]。由于两模型下液滴对固体表面的接触方式的差异, 导致固体表面液滴的运动特性完全不同。

1. 接触角滞后理论及滚动角

尽管在 50 年前 Furmidge^[22]就公开发表了固体表面液滴运动特性研究的重要性, 但是在此后很长的一段时间内, 对超疏水材料的研究仍然集中在提高表观接触角上, 而忽略了对液滴运动特性的研究。接触角滞后(CAH, Contact Angle Hysteresis)的大小反映了液体在固体表面发生运动的难易程度。接触角滞后较小时, 液滴容易脱离表面; 反之, 液滴则较难离开表面。接触角滞后 $\Delta\theta$ 的大小是指固体表面液滴的前进接触角(Advanced Contact Angle) θ_A 与后退接触角(Receding Contact Angle) θ_R 的差值。缓慢增加液滴体积, 液滴与固体表面的三相接触线发生移动时, 达到的最大表观接触角, 称为前进接触角 θ_A , 反之, 减小液滴的体积, 则三相接触线移动的瞬间即获得最小表观接触角, 称为后退接触角 θ_R 。

处于 Wenzel 润湿方程理论下, 表面液滴尽管接触角也能达到 150° , 但是难以滚动, 具有很高的黏滞性, 接触角滞后非常大; 而 Cassie - Baxter 润湿方程理论下, 液滴不仅可以达到 150° 的表观接触角, 而且还可自由滚动, 具有较小的接触角滞后。滚动角 α 作为另外一个表征疏水固体表面液滴滚动特性的参数, 是指通过倾斜固体表面使液滴滚动, 滚动瞬间倾斜的角度即为滚动角。滚动角与静态接触角、接触角滞后及液滴大小等多个因素相关^[23-24]。Wolfram 等人^[25]提出了一个描述关于液滴在固体表面上的滚动角方程