

Polymer Surface Chemistry

高分子表面化学

沈 青 著



科学出版社

014013374

0647.11
06

高分子表面化学

沈 青 著



科学出版社

北 京



北航

C1700308

0647.11
06

内 容 简 介

本书第1章主要介绍表面的定义及不同类型的表面;第2章介绍了表面的接触、黏附与湿润;第3章介绍了接触角模型。第4~7章主要介绍高分子表面的基本性能,如黏附表面能、极性、酸碱性能。第8章描述了高分子的溶胀与溶解过程表面化学。第9~19章,分别介绍了高分子材料不同形态的表面(界面)化学,如有序多孔膜、纤维、自组装结构、核壳结构、组织工程结构、复合材料(无机、纳米、蛋白质等)、结构化乳液、表面活性剂等。本书的最后对表面化学的发展前景进行了介绍。

本书适合具有大专以上学历的从事与物理、化学、材料等有关行业的人员参考,也可作为大学本科生和研究生的教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子表面化学 / 沈青著. —北京: 科学出版社, 2014. 1

ISBN 978-7-03-039525-2

I. ①高… II. ①沈… III. ①高分子化学-表面化学 IV. ①O647. 11

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 004830 号

责任编辑: 霍志国 / 责任校对: 宣 慧

责任印制: 赵德静 / 封面设计: 铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 1 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2014 年 1 月第一次印刷 印张: 18 1/2

字数: 450 000

定价: 88.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

表面化学源自物理化学。由于许多材料的表面被发现具有不同于其内部或整体的性质，人们开始关注材料的表面。事实上，诺贝尔奖在早期和近来授予表面化学的奠基人 Langmuir 与表面工程领域的科学家 Ertl 也说明了表面研究的重要性。

高分子是一种特别的材料，主要在于其重复的大分子结构是其他材料没有的，而这又导致了它的一些特别性质，如黏弹性等，也是许多材料所不具备的。研究高分子材料的表面（界面）现象对认识和应用这类材料在科学技术方面有重要的意义。

高分子表面化学主要研究高分子材料的表面性质、性能与结构之间的关系，同时也必不可少地涉及制备过程的表面（界面）化学。

本书首先对表面化学的基本理论和方法进行了阐述，如表面的定义及由此引出的各类表面：亲水和疏水表面、超亲水和超疏水表面、真实和粗糙表面等，然后对表面接触、黏附和润湿及接触角理论和模型进行了介绍。在此基础上，本书对高分子的基本表面性能，如极性、表面能、酸碱性能和黏附进行了介绍。在描述高分子材料的表面化学时，本书主要考虑了目前常见的高分子材料形态，如膜、纤维、表面活性剂、乳液及与其他材料（如无机材料、蛋白质材料、纳米材料等）形成的复合材料，其中也涉及了高分子材料加工过程中的溶胀和溶解。最后，本书对未来表面化学的研究方向也给予了提示。

由于本书既涉及基础理论研究，也涉及应用，所以对从事理论和应用两方面的人员都有一定的启示和帮助。

本书的主要内容来源于作者在东华大学开设的研究生课程，如“材料的表面和界面”、“黏附科学与技术”、“现代胶体化学”。

本书的出版得到纤维材料改性国家重点实验室和东华大学研究生部的资助。

沈 青

目 录

前言

第1章 表面	1
1.1 引言	1
1.2 基于接触角的表面表征	1
1.3 亲水和超亲水表面	3
1.4 疏水和超疏水表面	4
1.5 超亲水和超疏水表面的应用	7
1.6 真实表面	8
1.7 粗糙表面	10
1.8 小结	11
参考文献	11
第2章 表面接触、黏附与润湿	12
2.1 引言	12
2.2 表面接触	12
2.3 表面黏附	17
2.4 表面润湿	18
2.5 表面电润湿	19
2.6 小结	24
参考文献	24
第3章 接触角模型	26
3.1 引言	26
3.2 接触角模型	26
3.3 小结	29
参考文献	30
第4章 高分子黏附	31
4.1 引言	31
4.2 高分子黏附机理	31
4.3 改善高分子黏附的方法	38
4.4 高分子黏附性的测试方法	41
4.5 高分子共混物的黏附性	46
4.6 小结	48
参考文献	48
第5章 高分子表面能	55
5.1 引言	55

5.2	高分子表面能的理论和相应的测试方法	55
5.3	小结	78
	参考文献	78
第6章	高分子极性	81
6.1	引言	81
6.2	极性基础知识及高分子极性的分类	81
6.3	高分子极性的测试方法	82
6.4	改变高分子极性的方法	86
6.5	小结	94
	参考文献	94
第7章	高分子酸碱性能	96
7.1	引言	96
7.2	酸碱理论	96
7.3	高分子酸碱性能的测试方法	99
7.4	小结	109
	参考文献	109
第8章	高分子溶解表面化学	111
8.1	引言	111
8.2	高分子溶胀	111
8.3	高分子溶解	112
8.4	溶剂的表面化学及选择	113
8.5	小结	114
	参考文献	114
第9章	高分子膜表面化学	115
9.1	引言	115
9.2	高分子有序多孔膜的制备过程表面化学	116
9.3	高分子有序多孔膜的改性	123
9.4	高分子有序多孔膜的表征方法	123
9.5	高分子有序多孔膜的应用	128
9.6	小结	129
	参考文献	129
第10章	高分子纤维表面化学	133
10.1	引言	133
10.2	天然高分子纤维表面化学	133
10.3	合成高分子纤维表面化学	141
10.4	碳纤维表面化学	146
10.5	高分子纤维改性	149
10.6	小结	155
	参考文献	155

第 11 章 高分子表面活性剂	158
11.1 引言	158
11.2 纤维素表面活性剂	158
11.3 木质素表面活性剂	164
11.4 木材树脂表面活性剂	166
11.5 高分子表面活性剂的表面张力测试方法	167
11.6 小结	168
参考文献	168
第 12 章 高分子自组装表面化学	170
12.1 引言	170
12.2 自组装膜	170
12.3 高分子三维结构自组装	172
12.4 溶剂极性对高分子自组装的影响	178
12.5 小结	196
参考文献	196
第 13 章 高分子核壳结构界面化学	198
13.1 引言	198
13.2 水热法合成核壳结构的界面化学	198
13.3 化学法制备核壳结构的界面化学	199
13.4 溶胶-凝胶法合成核壳结构的界面化学	201
13.5 层-层自组装制备核壳结构的界面化学	202
13.6 微乳液法制备核壳结构的界面化学	203
13.7 小结	204
参考文献	204
第 14 章 高分子-无机复合材料界面化学	206
14.1 引言	206
14.2 高分子-无机纳米复合材料体系	207
14.3 高分子-无机纳米复合材料的表征	211
14.4 小结	212
参考文献	212
第 15 章 高分子-蛋白质共混材料界面化学	213
15.1 引言	213
15.2 合成高分子与大豆蛋白的共混界面	214
15.3 合成高分子与丝素蛋白的共混界面	216
15.4 高分子与蛋白质共混材料的界面表征	217
15.5 小结	218
参考文献	218
第 16 章 高分子组织工程界面化学	220
16.1 引言	220

16.2	基于天然高分子的组织工程界面	220
16.3	基于合成高分子的组织工程界面	220
16.4	基于高分子复合材料的组织工程界面	221
16.5	基于高分子纳米材料的组织工程界面	221
16.6	组织工程的界面理论	222
16.7	小结	223
	参考文献	223
第 17 章	高分子-玻璃纤维复合材料的界面化学	224
17.1	引言	224
17.2	聚丙烯-玻璃纤维复合材料的界面	224
17.3	玻璃纤维的表面处理方法	225
17.4	聚丙烯的结晶界面	227
17.5	小结	228
	参考文献	228
第 18 章	纳米高分子表面化学	230
18.1	引言	230
18.2	纳米粒子的基本性能	231
18.3	纳米高分子粒子的特点	233
18.4	纳米高分子粒子的表面改性	234
18.5	小结	236
	参考文献	236
第 19 章	高分子乳液表面化学	238
19.1	引言	238
19.2	连续相高分子结构化乳液	239
19.3	无界面活性剂的高分子乳液制备	246
19.4	结构化高分子微乳液	247
19.5	结构化高分子纳米乳液	260
19.6	高分子改性 W/O 型微乳液	265
19.7	高分子纳米乳液的应用	270
19.8	小结	272
	参考文献	272
第 20 章	未来表面化学的研究热点	275
20.1	引言	275
20.2	表面化学的热力学研究	275
20.3	表面化学的动力学研究	279
20.4	小结	286
	参考文献	286

第1章 表面

1.1 引言

固体表面性质的界定一般根据其润湿性,即根据液体与固体接触角的大小将固体表面定义为亲水、超亲水、疏水、超疏水、真实和粗糙表面。

润湿性也被称为浸润性,是固体表面的一个重要特征,是由固体表面化学组成和微观形貌共同决定的^[1-4]。润湿性能反映的是固体表面结构与性质和与之接触的液体表面与界面性质以及固液两相分子间相互作用等微观特性的宏观表现,但其具体表现是通过接触角大小来体现的。一般地,与水的接触角大于90°的表面称为疏水表面,小于90°的表面称为亲水表面,大于150°的表面称为超疏水表面。

液体在固体表面上的润湿情况可用铺展系数 S 来描述,它的定义为内聚功(W_c)和黏附功(W_a)之差

$$S = W_a - W_c = \gamma_{sg} - \gamma_{lg} - \gamma_{sl} \quad (1-1)$$

其中,内聚功代表相同液体间的吸引强度:

$$W_c = 2\gamma_{lg} \quad (1-2)$$

而黏附功则代表液体与固体间的吸引强度:

$$W_a = \gamma_{lg} + \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (1-3)$$

式中, γ_{sg} 为固体表面张力; γ_{lg} 为液体表面张力; γ_{sl} 为固液界面的界面张力。

当 $\gamma_{sg} - \gamma_{sl} < \gamma_{lg}$ 时, $S < 0$,此时液体就不能在固体表面展开。这种现象的具体表现为液体对固体表面的部分润湿,存在一个有限的接触角 θ ,液滴在固体表面上呈球冠形,符合 $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos\theta$ 。当 $\gamma_{sg} - \gamma_{sl} > \gamma_{lg}$ 时, $S > 0$,液体就能在固体表面上展开,这种现象的具体表现是液体在固体表面自动铺展,即液体对固体表面完全润湿^[1-4]。

1.2 基于接触角的表面表征

从理论上研究液体与固体之间的关系首推 Thomas Young^[1]公式。

$$\cos\theta = (\gamma_s - \gamma_{sl}) / \gamma_L \quad (1-4)$$

式中, γ_L 、 γ_s 、 γ_{sl} 分别表示液气、固气、固液接触面的表面张力。

必须指出的是,Young 接触角公式仅考虑了力在水平面上的平衡,而未考虑力在垂直面上的平衡^[4]。

值得一提的是,Young 公式反映的是一个润湿过程中固体、液体和气体的三相交界处三个界面张力在 X 轴方向上的平衡,其中引入的接触角具有划时代的意义。这是因为接触角是一个既可以定性又可以定量描述表面的参数。

1.2.1 表面粗糙度

继 1895 年 Young 方程发明以后, 1936 年 Wenzel^[2] 的表面粗糙度研究将接触角和表面性质之间的关系推到一个基于接触角表征固体表面的时代。这是因为一个给定的几何面粗化后, 具有较大的真实面积且在几何上增强了疏水性 (或亲水性)。而用粗糙因子 r 代表真实面积与表观面积之比, 进一步揭示了表面与接触角之间的关系。根据 Wenzel^[2] 的定义, r 越大表面越不平, 即粗糙度越大。

Wenzel^[2] 的粗糙度定义如公式 (1-5) 所述:

$$\cos\theta_{\text{Wenzel}} = r\cos\theta_{\text{Young}} \quad (1-5)$$

根据上式, 如果 $\theta > 90^\circ$ 时, 表面粗糙化将使接触角变大; $\theta < 90^\circ$ 时, 表面粗糙化将使接触角变小, 即表面变得更加润湿。因此, 通过表面粗糙度可以反映和控制固体的润湿性, 所以粗糙度也成为表征表面的一个参数。

虽然 Wenzel 公式考虑了粗糙度, 但是这个公式不能真实反映粗糙表面的润湿情况, 这是因为这个公式考虑的是液体与固体表面完全接触的情况。考虑到一个固体表面具有很大的粗糙度, 此时液体与该固体表面不可能完全接触, 只有部分固体表面与气体发生接触, 如图 1-1 所示。

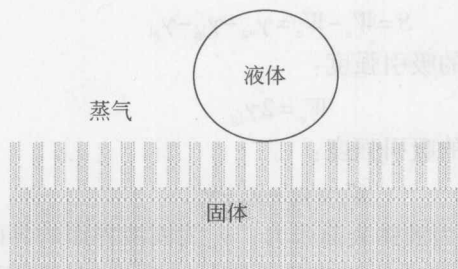


图 1-1 固体粗糙表面的 Cassie-Baxter 接触角模型

为此, Cassie 和 Baxter^[3] 提出了复合接触的概念。他们认为液滴在粗糙表面上的接触是一种复合接触, 即在疏水表面上的液滴并不能填满粗糙表面上的凹槽, 而在液珠下有截留的空气存在, 也即表观上的液固接触面同时具有固液接触和固气接触。Cassie 与 Baxter 所给出的复合表面接触公式如 (1-6) 所示:

$$\cos\theta_{\text{Cassie}} = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (1-6)$$

式中, θ_{Cassie} 为复合表面的表观接触角; θ_1 、 θ_2 分别为两种介质上的本征接触角; f_1 、 f_2 分别为这两种介质在表面的面积分数 ($f_1 + f_2 = 1$)。

作者认为对一些样品也可以用横向和竖向两个方向的接触角之比作为表面粗糙度的一个表征^[4]。

1.2.2 接触角滞后

实际的接触角测量中发现, 液固界面取代气固界面与气固界面取代液固界面后形成的

接触角不相同。这种现象称为接触角滞后^[4,5]。液固界面取代气固界面后形成的接触角称为前进角，而气固界面取代液固界面后形成的接触角称为后退角，如图 1-2 所示。通常认为固体表面的化学组成不均匀和表面结构粗糙会导致接触角滞后。经过仔细制备的平整表面，这种滞后可以变得很小。

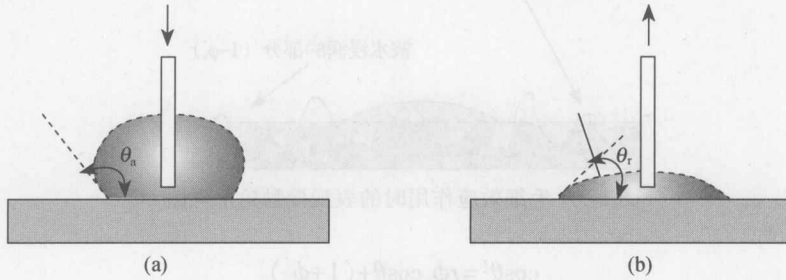


图 1-2 前进角 (a) 与后退角 (b) 的示意图

必须指出的是，前进角和后退角是在缓慢增加或减少液体时得到的两个最大角和最小角。

接触角滞后属于热力学滞后，它不同于动力学滞后。因为动力学滞后是测量接触角的时间小于液体在固体表面达到热力学平衡所需时间时所表现出来的接触角随固液接触时间变化的一个特性，其大小与加入液体的速度、液体的黏度、表面张力都有关系。而热力学滞后则主要与固体表面的均匀性有关。

1.3 亲水和超亲水表面

亲水和疏水是固体表面的两种截然不同的润湿状况，前者指水滴的接触角小于 90° ，而后者相反，接触角大于 90° ^[6-8]。超亲水和超疏水则是固体表面的两个极端润湿状况，一般超亲水表面指的是其表面接触角小于 10° 的情况，而超疏水表面指的是接触角大于 150° 的情况。

由于表面接触角涉及 Young 方程、Wenzel 方程和 Cassie 方程，所以固体的表面润湿状况也将根据这些方程进行讨论。

从 Young 方程来看，要达到超亲水的效果，只需要减小固体和液体间的界面张力即可，而这实际上非常容易实现，如用洗涤液清洗玻璃、硅表面以及一些干净的金属氧化物表面时就可以发现一些很小的接触角。这是因为水滴在表面会铺展成水膜，而这些固体表面的分子与水分子有很强的相互作用，尤其是在洗涤液的低表面张力作用下水与固体的界面变得接近于水和水之间的界面，即接触角趋向于零。对于某些软表面如聚合物的表面，由于水和固体之间的界面张力甚至可以变成负值，而此时水会渗透进入高分子内并降低表面能^[6]。

粗糙度会强化表面固有的润湿性，所以利用改善表面粗糙度也可以实现超亲水表面。将不是很亲水的材料表面粗糙化会使其润湿性增加，即亲水性增加。一些研究已经证明了这个观点^[7]。研究发现，当表面的本征接触角小于某个临界值 (θ_{c1}) 时，粗糙表面的毛

毛细效应将会发生作用,这是因为此时水将会由于毛细效应被吸入表面的沟槽之内,而此时表面的表观接触角将由被水浸润的部分 ($1-\phi_s$) 和保持干燥的部分 (ϕ_s) 共同决定,如图 1-3 和方程 (1-7) 所示。

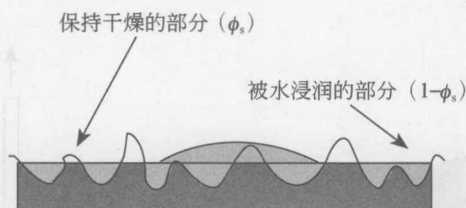


图 1-3 毛细效应作用时的表观接触角示意图

$$\cos\theta' = r\phi_s \cos\theta + (1-\phi_s) \quad (1-7)$$

此时临界接触角由式 (1-8) 所决定:

$$\cos\phi_{cl} = \frac{1-\phi_s}{r-\phi_c} \quad (1-8)$$

可以看出这一接触角方程实际上是 Cassie 方程的另一种形式,只是将表面看作由水和固体组成的复合表面。由公式可见,当 ϕ_s 足够小时,表面能够达到接触角接近 0° 的超亲水状态。

1.4 疏水和超疏水表面

与超亲水表面相反,要使表面变得超疏水则应当使表面与水分子的相互作用尽可能地降低。由于分子间普遍存在的分子间相互作用,所以这种降低事实上是有限的。尽管 Young 方程中决定接触角的热力学参数有三个,但实际上这三者并不能独立。换言之,超疏水表面是难以制备的。

事实上,很长一段时间内超疏水材料被认为是与浸湿特性完全相悖的。这主要是由于这些材料的自清洁特性和较低的表面能。然而,像防蚀、抗寒和防溅这些超疏水材料的大多数科技应用中,微流体、生物相容性材料的超疏水表面必须与易侵入的水介质作用。仅有很少的文献是关于在与水持续接触时超疏水特性的耐久性研究^[9-16]或者关于超疏水物质水解机理的讨论。

很多方法都可以制备超疏水表面,大致上可以分成三类:①结构化或粗糙化材料表面;②对一层疏水材料的结构化粗糙表面进行涂层;③表面结构化^[16]。

对于物理吸收的方法,对材料表面没有特殊要求,一般这种情况下疏水层的厚度主要取决于涂层方法,而厚度可以是几十到几百层分子^[16]。

因为一些疏水分子,如包含碳氢化合物或氟碳化合物的片段,将导致固体表面能的降低,所以将疏水分子在固体表面形成二维网络结构对制备超疏水表面是非常有必要的^[16]。

Girifalco、Good 以及 Fowkes 都对气、液、固三相界面的相互关系进行过一系列的讨论^[6-8],其中式 (1-9) 就是一个描述:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2(\gamma_{sv}\gamma_{lv}) \times \frac{1}{2} \quad (1-9)$$

从式 (1-9) 可以发现, 当固液界面张力取最大值 (表面与水分子的相互作用最小) 时, 此时固气界面张力等于零。这意味着, 使固体表面与液体相互作用最小的极限情况其实是使固体变得像固定的气体一样, 因为只有这种状态下固液间的界面张力等于气液界面张力。根据 Young 方程, 此时水滴在这样的界面上的接触角接近或达到 180° , 而此时的固体表面才成为超疏水表面。

迄今为止, 尚未有仅靠表面化学结构实现超疏水性质的表面出现。虽然人们可以用含氟类化合物修饰表面来获得疏水表面, 但由于氟原子稳定的封闭壳层结构很难对其产生诱导和色散作用, 因此它与水之间的分子间作用力相对其他材料要小得多, 所以其所能达到的最大接触角也仅在 120° 左右。这说明使固体变得接近气体比使其接近液体要难得多。

要获得超疏水表面, 还可以对表面进行微结构化处理。这是因为 Wenzel 方程所描述的粗糙化将会使疏水表面变得更疏水。当然, 根据 Cassie 方程描述的气液复合表面也应该是一种获得超疏水表面的途径。因为根据此方程, 只要有足够的空气被包埋在粗糙表面的沟槽中, 表面就可以表现出较大的接触角, 形成超疏水表面。

上述假设被 Johnson 和 Dettre 的实验所证明^[17]。因为他们发现水在聚四氟乙烯石蜡表面上的接触角会随着表面处理次数的增加而改变, 即表面粗糙度不断增加, 最终达到一个超疏水的状态, 而且他们还发现接触角滞后会随着表面粗糙度的增加呈现出一种特别的变化, 即起初前角随粗糙度的增加不断增大, 而后退角则不断减小, 使得相应的接触角滞后增大; 然而当接触角滞后达到一个定值后, 后退角会突然增大使得相应的接触角滞后变得非常小。于是他们认为液滴是从 Wenzel 方程的状态变成了 Cassie 方程对应的状态。换言之, 粗糙度的增加导致表面形成了一种复合结构。这一发现为超疏水材料的研究提供了一种引导, 而相关的理论则成为超疏水材料制备的一个基本理论。

根据文献, Wenzel 状态和 Cassie 状态都可以实现接触角大于 150° 的超疏水状态, 然而 Cassie 状态比 Wenzel 状态似乎更受研究人员的青睐, 这是因为在 Cassie 状态下不仅接触角很大, 而且接触角滞后也很小, 即此状态下的液滴很容易从表面滚落, 而很难附着在这种表面上, 真正实现了完全不沾染水。而在 Wenzel 状态下, 接触角滞后以及水对表面的黏附实际上相当大, 这的确严重影响了表面对水的排斥作用。从 Cassie 方程也可以看到, Cassie 状态下的表面超疏水主要源于表面包埋的空气。也就是说, Cassie 状态下的复合表面更接近前面提到的类气体状态。实际上还有一种方法可以区分 Wenzel 状态和 Cassie 状态, 那便是 Cassie 状态时, 观察表面浸于液体中时的表面会看到有一层反光的空气层, 而 Wenzel 状态却没有, 这也表明 Cassie 状态下的表面更接近类气体表面。

图 1-4 解释了 Wenzel 状态与 Cassie 状态之间的转换关系: 当 $90^\circ < \theta < \theta_c$ 时, 液滴处于 Wenzel 状态; 而当 $\theta > \theta_c$ 时, 液滴处于 Cassie 状态。在图 1-4 中 $90^\circ < \theta < \theta_c$ 区域内还有一条虚线, 此线也符合 Cassie 模型, 说明在这一区域内两种状态可以同时共存。但必须指出, 此时处于虚线上 Cassie 状态的液滴在受压后其表观接触角会变小而转化为 Wenzel 状态, 发生从 Cassie 状态到 Wenzel 状态的不可逆转变。而在转化过程中, 液滴重力势能的降低使之可以克服能量阈值而使转化得以实现^[4]。这意味着在这一区域, Wenzel 状态的体系能量

是最低的且是最稳定的。由于 Wenzel 状态比 Cassie 状态对液滴的附着性显著增强、接触角滞后大, 所以摩擦也随之增大, 这使得超疏水表面的制备一般都要使表面处于 Cassie 状态, 且处于不易发生状态, 即处于不可逆转变的高疏水区。显然, 这说明 $\cos\theta_c$ 必须非常小。

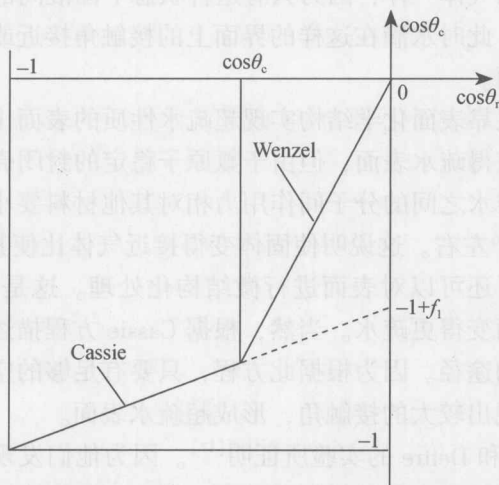


图 1-4 两种超疏水性模型的解释

Wenzel 曾经给出了一个解释粗糙度的模型, 如图 1-5 所示^[3]。在一个粗糙的固体表面, 其表面区域的粗糙参数为 r , 根据接触线上微小的位移 dx , 可以求出这个表面的有效接触角。

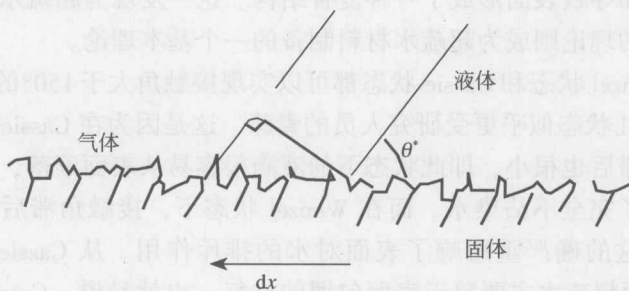


图 1-5 Wenzel 模型解释和测试有效接触角

这个位移暗示了表面能 (接触线上每单元长度) 的变化, 如式 (1-10) 所示:

$$dE = r(\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) dx + \gamma_{lv} d\cos\theta^* \quad (1-10)$$

式中, E 是平衡中的最小值。当 $r=1$ 时, 可以推出 Young 方程 (1-4), 而对于粗糙表面, 则可以根据 Wenzel 关系得到有效接触角。这说明了不同接触角之间的关系: $\theta^* < \theta < 90^\circ$ 和 $\theta^* > \theta > 90^\circ$ ($r > 1$)。事实上, 由图 1-5 不能观察到一个简单的线性关系。

Herminghaus 等^[18]发现了自然界中植物叶面具有另一种实现超疏水的方式。这种方式与前面提到的有很大的不同, 不是单纯利用表面的粗糙结构, 而是利用表面直立的弹性绒

毛。如图 1-6 所示,亲水的绒毛结构处于气体和水之间,由于表面张力的作用,绒毛会趋向于聚集成束而导致绒毛的弯曲,这样就聚集了弹性势能。此时,水和空气的界面就会被绒毛卡住,依靠其弹性阻止其向下润湿表面。类似现象在鸭胸部的绒毛上也被观察到^[19]。

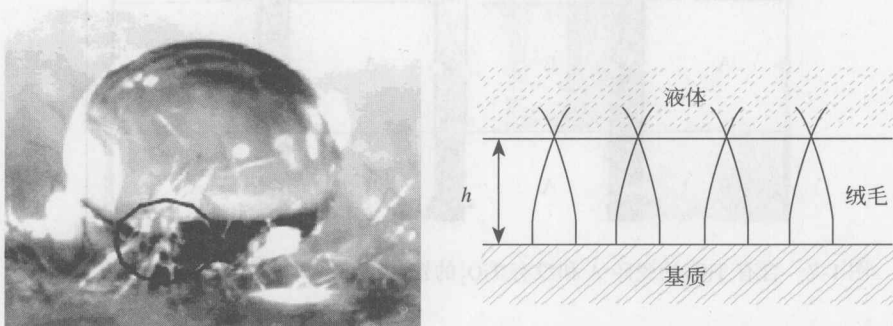


图 1-6 表面弹性绒毛可以使表面呈现超疏水的状态

不过,依靠这种方式形成的超疏水结构并不稳定,原因在于促使其形成超疏水状态的绒毛本身是亲水的、柔性的,它在水压力比较大的情况下会使水接触基底底部,将整个表面润湿,此时其润湿性又回到由粗糙表面组成的热力学稳定状态。所以前面的超疏水状态仅是一种动力学的瞬时稳定态。

1.5 超亲水和超疏水表面的应用

目前,超疏水和超亲水材料已经开始部分产业化。人们已经制备了各种材质的超疏水表面,有的材料还保证了诸如抗菌、透光性、高强度等性质。Nakajima 等在乙酰丙酮化铝中加入 2% 的 TiO_2 , 利用它的升华制备了透明超疏水表面,并且可在长期的户外暴露中保持高接触角不变^[20]。 TiO_2 是一种具有光催化活性的金属氧化物。它的加入,不但提高了表面疏水性,而且其光催化氧化性质可以使表面的有机物降解。分解物被水滴带出表面,从而实现了自清洁功能。

粗糙度较高的表面力学性能往往低于平坦表面,提高力学强度是超疏水表面的一个重要问题。最近,Woodward 和 Schofield 等用等离子体刻蚀的方法将聚丁二烯薄膜进行表面氟化处理,然后将薄膜在一定温度下交联,制备了硬度较大的超疏水薄膜^[21]。Nakajima 等还通过使表面产生不同尺度的粗糙度的方法,制备出透明的高强度硅膜^[22]。

超亲水、超疏水材料的自清洁作用已经应用到了实际产品中。 TiO_2 就是一个很好的例子。其表面经紫外光照会形成亲水微区,与疏水微区一起可以实现表面的既亲水又亲油的性质^[23]。 TiO_2 已经用于眼镜的防雾涂层和具有自清洁性质的陶瓷建筑材料中。如图 1-7 所示, A 为含有 TiO_2 的瓷砖, B 为没有 TiO_2 的瓷砖。两种不同的瓷砖在户外放置 6 个月后,含有 TiO_2 的瓷砖明显要清洁得多。

Takai 等^[24]将卫星接收天线做成超疏水表面,发现超疏水表面会减少积雪的量,从而

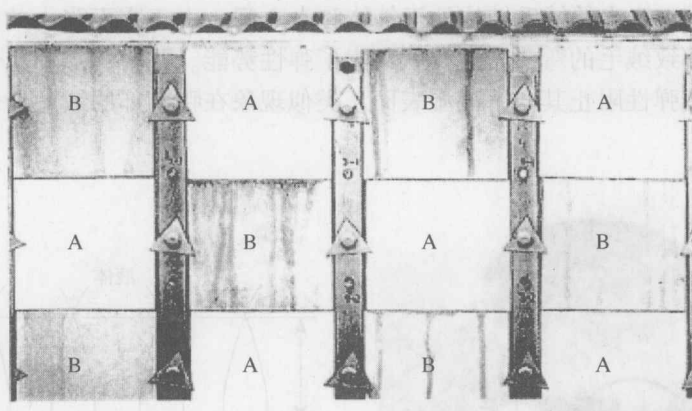


图 1-7 含有 TiO_2 的瓷砖 A 和没有 TiO_2 的瓷砖 B，在户外放置 6 个月后的照片^[23]

避免因积雪造成的卫星信号的中断，其原因是这一表面的空气层不利于雪的堆积，与超疏水中 Cassie 状态的原理是一样的。

1.6 真实表面

基于事实上的润湿现象是一个非常复杂的现象，这主要是因为固体表面粗糙和各向化学异性^[25-30]。例如，可以用一个非常简单的现象说明这两个问题：当几个小液滴黏附在翘起的基质上，此时虽然液滴是静态的，但是不同的接触角能沿接触线共存，这导致大的液滴首先下降，随后是较大的液滴，然后是小的液滴，后面的液滴体积越来越小，其非常小的液滴产生的毛细作用力能够平衡其重量^[1-4]。虽然这个现象被认为是一个接触角滞后的现象，但它的本质说明了一个真实的表面将涉及许多的问题^[1-4]。事实上，一个独特的缺陷就可能导致接触角的变化，而对于化学不连续的表面，这种现象相当明显：例如，一个表面的一侧的接触角是 θ_1 ，而另一侧是 θ_2 ，在这两侧的边缘处，接触角在这两个值之间波动，这与液滴在固体斜坡中的不连续几乎是一样的（图 1-8）。假如这种缺陷是显微可见的，则接触角可以水平线为参考来测量，角度 θ 可以在 Young 接触角和 $\pi - \Psi - \theta$ 之间变化。由于这种变化很大，所以在水玻璃的上部，可以清晰地看到角度在 θ° （水润湿玻璃）和 180° （ $\Psi=0$ ，独特点）之间变化。

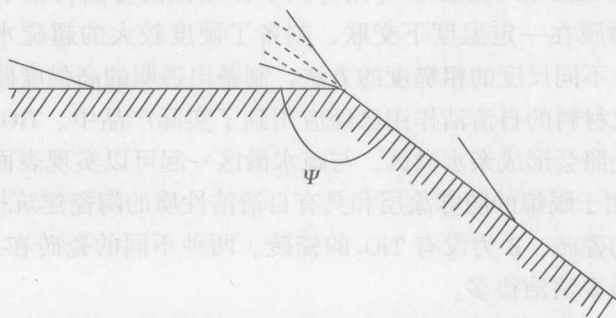


图 1-8 在尖锐的表面边缘处，接触角发生变化

因此, 固体表面的缺陷能够降低接触角的波动, 可以 $\Delta\theta$ 代表这种波动的幅度。图 1-9 反映了 Johnson 和 Dettre 的数据, 显示了在粗糙度可变的蜡表面上前进接触角 θ_a (静态角的最大值) 和滞后接触角 θ_r (静态角的最小值) 之间的变化关系^[30]。

图 1-10 反映了液滴系统的自由能与液固接触面积曲线随表面粗糙度的变化^[30]。图中 a、b、c、d、e 分别为不同的表面粗糙度时对应的液滴系统的自由能-液固接触面积曲线。其中 a 对应于光滑表面, 当表面光滑时, 前进接触角等于后退接触角, 不存在滞后现象。随着表面粗糙度的增加 (曲线 b、c、d、e), 前进接触角变大, 而后退接触角变小, 差别增大, 这意味着表面越粗糙, 越不容易被液体润湿 (前进接触角变大), 越不容易变干 (后退接触角小)。随着粗糙度的增加, 伴随着滞后作用明显增加, 首先观察到角度的小变化。然后, 当滞后作用突然消失时, 角度突然增加。

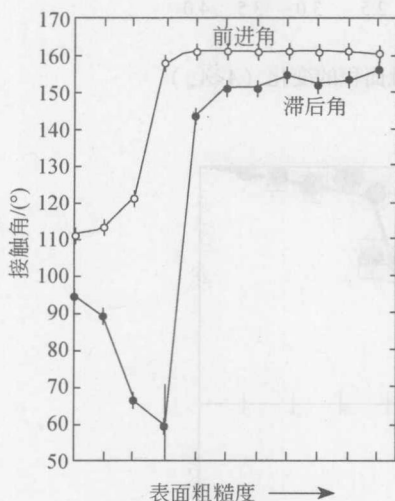


图 1-9 蜡基质上的接触角与表面粗糙度之间的关系^[30]

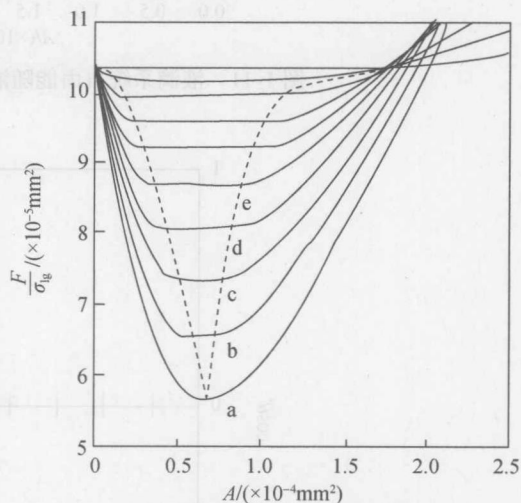


图 1-10 系统自由能随表面粗糙度的变化

图 1-11 进一步说明了固体变形不仅改变滞后作用, 同样能影响接触角自身意义的价值。与一个特定的表面化学相关, 加上 Young 接触角 θ : 蜡上的水, 正常在 110° , 有效接触角 θ 在大的粗糙度下, 迅速接近 160° ^[30]。

事实上, Shibuichi 的研究还发现^[26]在亲水区域 ($\theta < 90^\circ$) 中, 接触角也可以被固体粗糙度所调节。图 1-12 总结了他们的数据, 给出了粗糙表面的有效接触角 θ^* 和 Young 接触角。

此外, 与可湿性区域不同, 可以观察到粗糙度明显作用于粗糙角。在亲水性区域内 ($\cos\theta > 0$), 有效接触角小于 Young 角 $\theta^* < \theta$ 。在疏水性区域 ($\cos\theta < 0$), $\theta^* > \theta$ 。

由接触角变化导致的超疏水表面是指对水的接触角 θ 超过 150° 且滚落角 α 低于 2° 的固体表面^[25-30]。当一水滴放置在倾斜的固体表面而达到一种滚动前的临界状态时, 固体表面倾斜的角度 α 就是滚落角^[1-4]。