

材料表面减粘自洁的研究与进展

钱良存, 邵陆寿, 王 川

(安徽农业大学, 安徽 合肥 230036)

摘要: 从固体表面和外界接触的介质及表面材料的三相界面接触角等方面分别对减粘自洁现象进行深入探讨. 揭示了各种材料表面的亲液、憎液、光催化、改形、改性和表面材料与介质粘附力等减粘自洁机理. 阐述了表面减粘自洁材料在多种领域中的应用, 提出在研究过程中表面减粘自洁材料面临的一些问题.

关键词: 粘附力; 接触角; 材料表面

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2008)03-0030-05

Research and Progress of Stickiness-Proof and Self-Cleaning on Surface Materials

QIAN Liang-cun, SHAO Lu-shou, WANG Chuan

(Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract The stickiness-proof and self-cleaning are approached from the contact media and the contact angle of interphase boundary. The principles of stickiness-proof and self-cleaning are made clear through introduction of the pro-solution, fluid-proof, photocatalysis, surface shape changed, surface modification and the adhesion of surface materials with the media. Several problems in the process of the research are finally put forward after expounding the application of these materials in various fields.

Key words adhesion; contact angle; surface

1 引言

近年来各种新型表面自洁材料相继问世, 如表面自洁玻璃^[1]、表面自洁陶瓷洁具^[2-3]、表面自洁型涂料^[4]、表面自洁功能型纺织纤维^[5]和仿生减粘降阻材料^[6]等, 它们在建筑材料、纺织面料、微机械、农业机械等方面有着广阔的应用前景. 表面减粘自洁材料的研究有着重要的意义. 它们的使用可提高粘湿环境的机械工作效率, 减少能耗; 可减少建筑材料的消耗, 提高建筑材料的利用率; 还可提高微机械的可靠性^[7-9]. 随着人们对自然界生物的自洁防粘、地面机械仿生脱土自洁和微型机械的减粘降阻等研究的不断深入, 各种减粘自洁的机理逐一揭示出来. 因此, 要从表面材料的自身化学性质、材料表面形貌、固体材料和外围介质的作用, 对固体表面材料自洁、减粘降阻机理进行深入分析, 以便人们能通过试验找到更多、更好的减粘自洁材料.

2 固体表面的润湿及其判据

接触角是衡量固体表面在某一气体环境中亲液和憎液的基本参数. 界面化学中^[10], 表面张力 (或称表面自由能) 是材料和介质间的固有参数, 与自身的化学性质有关. 在光滑且均匀的固体表面上不扩展的一

收稿日期: 2007-12-17. 基金项目: 安徽农业大学校长青年基金和江苏大学“江苏省现代农业装备与技术重点实验室”资助, (项目编号: NZ200607).

第一作者简介: 钱良存 (1971-), 男, 在读硕士研究生, 讲师. 主要研究方向: 农业机械化工程.

E-mail: qianliang@126.com

滴液体如图 1 所示, 通过固、液、气三相交界点 A , 沿液滴面引一切线, 切线和固体表面的夹角为接触角 θ 。从热力学观点看, 液体落在固体表面时, 液体在固体表面的润湿情况, 由 Young's 方程 $\cos\theta = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}}$ 决定, 式中, γ_{SA} , γ_{SL} , γ_{LA} 分别是固/气、固/液、液/气间的界面张力。通过接触角将固体表面分为亲液性固体 ($\theta < 90^\circ$) 和憎液性固体 ($\theta > 90^\circ$)。

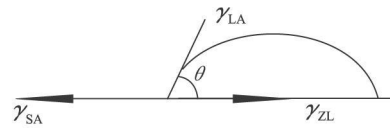


图1 液滴在固体表面的平衡状态
Fig.1 Balance state of liquid droplet on surface of solid

考虑固体本身性质和固体表面的粗糙程度, 将接触角分为 2 类: 本征接触角 θ 和表征接触角 θ' 。当表面存在微细粗糙结构时, 切线和固体表面的夹角为表征接触角 θ' 。假设液体始终能填满粗糙表面上的凹槽, 采用 Wenzel 模型, 有公式: $\cos\theta' = \Gamma \cos\theta$ 式中 θ' 是粗糙表面的表征接触角, θ 是与粗糙表面具有同样化学性质光滑表面的本征接触角, Γ 是粗糙因子。

3 固-液-气接触型表面材料减粘自洁机理

表面材料减粘自洁机理比较复杂, 一般是多种性质和力的综合。介质以水溶液最多, 下面来深入探讨表面材料在水溶液中减粘自洁机理。

3.1 光催化亲水型自洁材料表面自洁

光洁玻璃表面和水之间的接触角很小^[11], 当在其表面涂附一层多孔 TiO_2 薄膜, 水和薄膜的接触角下降为 10° 左右, 再以含聚乙二醇盐溶液为前驱体, 制备多孔 TiO_2 薄膜, 水和薄膜的接触角下降为 0° , 可以被水完全润湿, 即表面微结构具有亲水性。聚乙二醇热分解后, 在薄膜中产生大量的微气孔, 使多孔 TiO_2 薄膜具有更大的比表面积, 其和水蒸汽接触时产生更多的 $-\text{OH}$, 更容易亲水。该镀膜玻璃对于紫外线具有吸收作用。甲基橙水溶液的光催化降解实验表明, 在 TiO_2 薄膜中引入适当大小的微孔可显著增强薄膜的光催化活性, 使得聚积在玻璃表面的有机物分解成 CO_2 , H_2O 和无机物, 这样玻璃表面的无机物很容易被雨水冲洗掉, 而使玻璃表面保持洁净。因此, 该种自洁机理主要是利用 TiO_2 薄膜的光催化作用和亲水性。

3.2 憎水型减粘自洁

意大利 Ausimont 公司研究了部分氟化 Fluorobase Z 树脂, 在此基础上配制的的全氟聚醚基自洁型涂料。其减粘自洁原因是其表面有机高分子材料具有憎水基, 憎水性强, 薄膜表面和水的接触角为 109° 左右, 部分氟化树脂结构中存在对光氧化极稳定的全氟聚醚 (PFPE) 嵌段, 水洗性和抗积垢性良好。

3.3 固体表面改形自洁

通过对固体表面改形, 提高固体表面的粗糙度因子 Γ 。粗糙因子总是大于 1。从 Wenzel 模型公式可以看出, 粗糙结构使得憎液表面 ($\theta > 90^\circ$) 更为憎液, 亲液表面 ($\theta \leq 90^\circ$) 更为亲液。固体表面粗糙度因子, 可通过固体表面分形法得到。利用 Koch 曲线^[12] 描述的分形结构理论有: $\cos\theta' = (L/l)^{D-2} \cos\theta$ 式中 L 和 l 分别表示具有分形行为表面的上限和下限的极限尺度, D 是分形维数。可利用分形结构 $(L/l)^{D-2}$ 来计算粗糙因子。粗糙表面粗糙因子比一般平面大得多, 有利于提高固体表面与液体之间的接触角。

3.4 固体表面改性自洁

表面改性主要改变表面的物理化学结构或使材料在亲水型和憎水型间相互转化, 来达到减粘自洁的功能。通过在材料表面添加涂层, 对表面进行修饰, 来达到改性的目的; 应用改性反应, 来改变固体表面的自由能, 通过测定参照液体在固体试样表面的接触角, 计算固体试样的表面能、色散成分及其酸碱作用成分, 考查改性聚合物的表面特性; 利用激光的局部高能量, 使得地面触土部件的金相组织转换成马氏体, 改变表面的性质等。

3.5 表面改形和改性综合运用减粘自洁

卫生洁具表面微观结构是影响其抗污性的主要因素, 即表面粗糙度, 缺陷 (气泡、针孔、微裂纹等) 的数量、大小及形态。王惠文^[13] 等的研究和日本 TOTO 公司的专利^[14] 表明, 通过在底釉上施一层不含难熔颗粒玻璃质透明釉, 采用一些特殊的工艺或原料, 充分保证了釉面的平整度, 减少卫生洁具表面缺陷的数

量,表面平均粗糙度降低到小于 $0.07\mu\text{m}$,使污染物失去积聚空间,很难粘附在其表面.同时在釉料中加入了高效的纳米复合抗菌剂(Ag_2O 和 ZnO),研制出了微观区域均匀、表面光滑、抗菌防污的卫生洁具.污染物卫生洁具长期使用在潮湿的环境中,其表面很容易吸附污物,形成吸附层.在洁具的表面涂覆一层降低表面能的物质(如有机硅树脂等),可改善污染物对洁具表面的润湿状况,使 $\theta > 90^\circ$,甚至接近于 180° ,污染物不能牢固地粘附在洁具的表面,在水的作用下可以轻松地除去.我们看到综合自洁型表面材料,它是利用亲水或憎水、改形等多种手段相结合,使材料表面减粘自洁.

3.6 仿生减粘自洁

3.6.1 仿植物叶子表面自洁机理

经过对 2 万种植物表面进行分析后发现,具有粗糙表面的植物,都有一定的憎水作用,在所有的植物中,荷叶的憎水自洁作用最强.图 2 是我们拍摄的荷叶生物电镜图片.荷叶表面具有微米级乳突和纳米级蜡晶体双阶层结构.荷叶表面在三维空间中 D 值大约是 2.2618,对应微米级乳突尺度,对应纳米级蜡晶体尺度.根据 Koch 曲线描述的分形式,可得它和水的接触角可高达 160.14° .荷叶表面的拒水原理图见图 3.由于荷叶表面存在着无数微小的乳头状突起,提高表面的粗糙度,并附有蜡质(憎水性物质),在这些微小的凹凸之间,储存着大量的空气.这样,当水滴落到荷叶面上时,由于空气层、乳头状突起及蜡质层的共同托持作用,使得水滴不能渗透,而能自由滚动.污染物落到植物叶面上,只能松散地积在表面凸起处,不能粘附在整个叶面.雨水冲刷时,由于表面几乎不能湿润,所以含尘雨水成珠状滚落,由于它们与水的亲和力大于与叶子表面的粘结力,成珠的水滴作为灰尘等的收集器,这些污染物随雨水而冲掉,因此叶子非常干净.中国化学所有机固体院重点实验室江雷^[15]研究员领导的课题组,发现植物表面的微米/纳米结构与表面蜡的协同作用是引起自洁的关键.

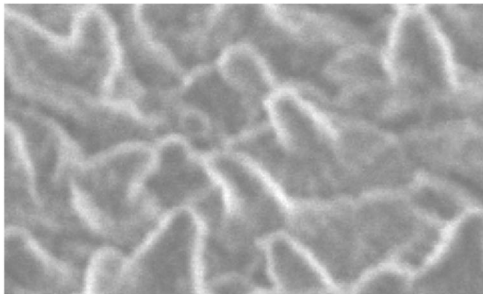


图2 荷叶的生物电镜图片

Fig.2 Picture of lotus through biological electron microscope



图3 荷叶憎水原理图

Fig.3 Water-proof principle graph of the leaf of lotus

3.6.2 仿土壤动物的减粘降阻

土壤动物体表存在着多种形态的几何非光滑结构^[16],其特征是一定几何形状的几何结构单元规律地或随机地分布于体表.结构单元的形狀有凸包形、凹坑形、台阶形、棱纹形及鳞片形等.几何非光滑结构单元在力学特性上可表现为刚性、弹性或柔性.土壤动物微观非光滑形态、体表的元素构成及某些物质的结构,使体表除含碳、氮、氢、氧 4 种元素外,还含有少量钠、镁、磷等元素.土壤动物从粘湿的土壤中钻出,体表上的水会迅速收缩脱掉,表现为很强的憎水性能,具有良好的减粘降阻性能.仿生涂层固有接触角越大,即憎水性越强,其减粘降阻作用越显著,仿生表面改性或改形相结合的综合仿生比单纯表面改性或改形的减粘降阻效果更明显.

4 固-液-气-固接触型减粘自洁

4.1 固-液-气-固体颗粒接触型减粘自洁

固体颗粒、液体、气体在固体材料表面的粘附主要由以下几种力构成:物理和化学吸附力 F_1 ,液膜粘滞力 F_2 ,毛细引力 F_3 ,毛细孔道的抽吸力 F_4 .则固体颗粒/固体表面间的粘附力 F 表达为: $F_1 + F_2 + F_3 + F_4$.其减粘自洁机理是:减小上述 4 种力.在固体表面添加憎液性的 UHMW PE 有机涂层,固体表面与固体

颗粒接触时, 由于它为非极性表面, 使得整个固体表面能降低, 固体表面被润湿的能力下降表面没有剩余化学键力, 固体颗粒与 UHMWPE 间只有物理吸附力, 即减小 F_1 和 F_2 . 还可能引入纳米气泡, 引起表面滑移, 降低粘附, 减小 F_2 . 毛细引力 F_3 和毛细孔道的抽吸力 F_4 . 取决于固体颗粒大小和固体颗粒含液膜量的多少, 可通过仿生电渗的方法, 将材料的颗粒粘附特性与表面电化学现象联系起来, 加厚固体表面的液膜厚度, 利用液膜来润滑固体表面. 从固体颗粒的分形^[17]和液体、气体混合介质出发, 减小固体颗粒的分形维数, 通过对固体表面进行仿生改形, 使固体表面形成凸包形、波纹形和鳞片形等非光滑形. 材料表面的非光滑效应, 使固体颗粒、固体表面间的实际接触面积减小, 且在局部的凹坑处积有少量空气, 减小固体表面对固体颗粒、液体、气体介质系统的空穴负压影响, 减小毛细孔道的抽吸力 F_4 . 液膜粘滞力 F_2 和毛细引力 F_3 .

4.2 微型机械中的微构件减粘自洁

当微型机械中的微构件间隙处于微米、纳米量级时, 即两固体表面的距离小于 10 nm 时, 影响微构件间粘附力的因素有: 表面效应(表面形貌)、尺寸效应(量子力)、在微加工过程中残余应力、毛细凝聚现象、范德华力以及表面能. 这是导致微构件和微机械元件粘附的主要原因. 因此, 要减少上述因素对微型机械中的微构件粘连的影响.

丁建宁等^[18]提出不同表面力作用下的抗粘附结构参数设计, 建立了粗糙模型理论. 微电机的粘附空隙处于纳米量级, 由于在微观世界, 物质表现为离散性, 基于 MEMS 的尺寸效应, 田文超^[19]等对 Hamaker 理论进行了修正, 得到刚性球-平面之间的作用力模型. 得出的抗粘附结论为: 微悬臂梁、薄膜微腔结构的稳定性和粘附与材料的弹性特性、材料的表面特性、构件的长度、厚度以及构件与基体之间的间隙有关. 粗糙度等级对粘附力影响很大. 表面越光滑, 粘附力越大. 接触空隙对粘附力影响也很大, 随着空隙减小, 粘附力增大, 当间隙为 0.1 nm 时, 粘附力最大; 间隙进一步减小, 粘附力开始减小. 在微载荷条件下, 相对湿度对材料表面的粘附力影响显著^[20]. 当相对湿度小于 20% 时, 范德华力大于水的毛细作用力且占主导地位; 当相对湿度大于 20% 后, 水分子的毛细作用力不断增加, 同时范德华力因水膜的存在而降低. 因此, 要控制微型机械工作环境的相对湿度.

对微流动, 由界面纳米气泡的研究表明^[21-24], 纳米气泡导致流体在界面边界滑移, 从而降低微流动的流动阻力. 微型机微小的几何尺度不能充分保证高速运动的分子与壁面的碰撞频率, 因而常常会引起边界速度滑移, 即边界表面流体的流速将不等于 0 采用超疏水壁面和流体相互排斥作用, 形成复合边界, 导致较大的边界速度滑移, 使边界上的速度梯度大大减小, 边界上剪力做功所发散的能量减少. 因此可使微器件中微流动减粘降阻.

5 表面材料减粘自洁的应用

在新型建筑材料方面, 日本东京大学的研究人员成功研制了一种光催化自洁型玻璃、瓷砖, 其上的二氧化钛涂层, 受到紫外光照射时会产生破坏有机物质的活性氧, 不仅能把油腻污垢清除掉, 而且还能杀灭细菌, 保持玻璃和瓷砖表面的清洁. Sto 集团技术人员研制出了“荷花王”硅树脂外墙涂料, 让它具有与荷叶相似的微结构和疏水效应. 使得霉菌和藻类在干燥的墙面上繁殖变得困难, 延长了建筑物的维护期.

在纺织面料方面, 日本帝人纤维公司, 通过对长丝状织物组织结构憎水整理, 首家开发了超憎水织物 (Microsofi Lotus). 该织物具有荷叶表面结构的聚酯高密织物, 其特点是超憎水、透湿性良好, 即使在倾盆大雨中, 也不会降低透湿性.

在农业工程上, 吉林工业大学任露泉等, 考察了触土部件表面性质、形态、土壤条件等多种因素对减粘降阻作用的影响, 仿造生物体表强憎水性能, 研制了凸包形推土板, 仿生改性、改形、电渗犁壁、仿生钻头. 该仿生机械具有良好的脱附减阻性能, 为解决土壤粘附问题开辟一条崭新途径.

在微机械方面, 江苏大学研发了微/纳米机械粘附及表面分子自组装改性技术, 建立了量子效应的微/纳米机械粘附的作用力分析模型, 得到了不同表面力作用下的抗粘附结构参数设计图, 研制出点接触纯滑动微摩擦测量仪. 填补了宏观与纳米级之间微摩擦测量的空白.

6 研究中存在的问题

表面减粘自洁在生物、医学、农业上应用很少,有着广阔的应用空间;微、纳摩擦学研究刚刚开始,有许多新现象和新规律有待人们深入探索;纳米气泡在固体和介质环境中的研究才刚开始不久,需要给予充分重视;当前的仿生技术基本上是“形似”,在尺度上放大了多个量级,真正生物仿真表面的人工制品尚不多见,利用飞秒激光扫描仿生技术还未引起足够重视。

参考文献:

- [1] 翟延波,马英杰,付兴权. 浅述建筑用玻璃深加工技术的现状与发展方向[J]. 浙江建筑, 2005, 22(9): 91-97
- [2] 赫占军,肖汉宇. 提高卫生洁具抗污性的研究[J]. 陶瓷, 2005, 8(18): 18-23
- [3] Dondi M, Ercolani G, Guarini G, et al. The Role of Surface Microstructure on Resistance to Stains of Porcelain Stoneware Tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(4): 357-365
- [4] (意) T. Tam tchenko. 全氟聚醚基自洁型涂料[J]. 有机氟工业, 2000, 1(36): 36-38
- [5] 马立. 仿荷叶效应的防水透湿织物的研究[J]. 上海纺织科技, 1996(1): 50-52
- [6] 王淑杰,任露泉,韩志武,等. 典型植物叶表面非光滑形态的疏水防黏效应[J]. 农业工程学报, 2005, 9(16): 16-19
- [7] 丁建宁,范真,李长生,等. 多晶硅微机械抗粘附结构参数设计[J]. 中国机械工程, 2003, 14(4): 274-277
- [8] 田文超,贾建援. 微电机粗糙表面粘附仿真分析[J]. 传感器技术, 2004, 23(10): 33-35
- [9] 范细秋,张鸿海,贾可,等. 基于“荷花效应”的 MEMS 功能表面仿生技术[J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(10): 47-49
- [10] (美) A. W. 亚当斯. 表面物理化学[M]. 顾惕人译. 北京: 科学出版社, 1985
- [11] 余家国,赵修建. 多孔 TiO_2 薄膜自洁净玻璃的亲水性和光催化活性[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(9): 1437-1440
- [12] 孙霞,吴自勤,黄钧. 分形原理及其应用[M]. 北京: 中国科学技术大学出版社, 2006
- [13] 王惠文,刘拥军. 一种具有纳米自洁釉面的卫生洁具及其制造方法[Z]. 中国专利(02125311.0), 2003-01-08
- [14] (日)石木茂,石原政行,松浦一弘,等. 釉料组合物和防污陶瓷制品[Z]. 中国专利(02802352.8), 2003-12-31
- [15] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 化工进展, 2003, 22(12): 1258-1264
- [16] 阎备战,丛茜,任露泉,等. 交变电流在仿生非光滑表面电渗中作用原理的试验研究[J]. 农业机械学报, 1997, 9(27): 32
- [17] Tong J, Ren L Q, Chen B C, et al. Characteristics of Adhesion Between Soil And Solid Surfaces. *J. Terramechanics*, 1994, 31(2): 93-105
- [18] 解国新,丁建宁. 硅基微机械表面粘附及摩擦性能的 AFM 试验研究[J]. 中国机械工程, 2006, 17(2): 200-203
- [19] 田文超,贾建援. Hamaker 假设均质材料假设修正[J]. 物理学报, 2003, 53(5): 1061-1065
- [20] 卿涛,邵天敏,温诗铸. 相对湿度对材料表面粘附力影响的研究[J]. 摩擦学学报, 2006, 26(4): 295-299
- [21] Sundararajan S. Micro/Nanoscale Tribology and Mechanics of Components and Coatings for MEMS [D]. US Ph D Paper of the Ohio State University, 2001.
- [22] 张雪花,胡钧. 固液界面纳米气泡的研究进展[J]. 化学进展, 2004, 16(5): 673-682
- [23] Tyrrell J W C, Attard P. Sticky and Slippery Nanobubbles[J]. *Physics News Update* 2001, October 15, Number 561
- [24] Yang J, Duan J, Fomasiero D, et al. The Progress of Studies on Nanobubble[J]. Yang J, Duan J, Fomasiero D, Rakston J. *J Phys Chem. B*, 2003, 107(25): 6139-6147.