

利用分形结构修饰疏水表面的研究

翟广坤, 尚柏林, 韩欣珉

(空军工程大学航空工程学院, 西安, 710038)

摘要 针对某种材料表面设计合理的粗糙结构是增大接触角进而提升材料疏水性的主要方法。通过理论分析无分形结构下水滴在硅树脂表面不同粗糙度下存在的 Wenzel 模型和 Cassie 模型 2 种接触状态关系以及接触角大小, 得出同等接触角下 Cassie 状态粗糙表面更易修饰; 对比分形结构对 2 种接触模型的作用效果, 分形结构修饰后 2 种模型接触角均增大, 且一定分形级数内 Cassie 接触状态接触角增幅明显。利用分子动力学模型仿真分析无分形结构以及存在二级分形结构时对 Cassie 状态接触角影响, 取 4 种不同粗糙结构进行对比, 仿真结果显示固体表面存在二级分形结构时, 接触角增大约 5° , 将仿真结果与理论值相比较, 误差约 1%, 对 Cassie 状态粗糙度修饰分形结构可提升疏水性。

关键词 分形; 疏水; 接触角; 分子动力学; 仿真

DOI 10.3969/j.issn.1009-3516.2018.01.006

中图分类号 V250.3 **文献标志码** A **文章编号** 1009-3516(2018)01-0032-05

Researching on Decoration of the Hydrophobic Surface by Utilizing Constructing Fractal Structure

ZHAI Guangkun, SHANG Bolin, HAN Xinmin

(Aeronautics Engineering College, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China)

Abstract: For a material, the design of a reasonable surface roughness structure is a main method to increase the contact angle between it and the liquid, increasing the hydrophobic of the material. In this paper, the two contact state relationships and contact angle on the solid surface, including Wenzel and Cassie states, are analyzed theoretically, and the effect of the fractal structure on the two contact models is compared. A good hydrophobic effect can be obtained by modifying the rough structure of Cassie contact state. The influence of no-fractal structure and the existence of two-level-fractal structure on the contact angle of Cassie state are analyzed by using molecular dynamics model. The contact angles of the two contact states increase with the modification of fractal structure, especially the increase of Cassie state. The simulation results show that when the two dimensional fractal structure exists on the solid surface, the contact angle increases by 5° compared with the surface without fractal structure. The error between simulation value and theoretical value is about 1%. A good hydrophobic effect can be obtained by modifying the rough structure of Cassie contact state by using fractal structure in certain fractal series.

Key words: fractal; hydrophobic; contact angle; molecular dynamics; simulation

收稿日期: 2017-09-07

作者简介: 翟广坤(1993—),男,山东聊城人,硕士生,主要从事防/除冰技术研究. E-mail:1012153869@qq.com

引用格式: 翟广坤, 尚柏林, 韩欣珉. 利用分形结构修饰疏水表面的研究 [J]. 空军工程大学学报(自然科学版), 2018, 19(1): 32-36. ZHAI Guangkun, SHANG Bolin, HAN Xinmin. Researching on Decoration of the Hydrophobic Surface by Utilizing Constructing Fractal Structure [J]. Journal of Air Force Engineering University (Natural Science Edition), 2018, 19(1): 32-36.

疏水表面由于其巨大的应用前景,而被更多人关注。研究发现,固体表面具备疏水性与其自身表面能和表面粗糙度有关,自身表面能越低,结构越粗糙,疏水效果越好^[1]。因此通过选择合适的低表面能物质并在其表面修饰特殊的微结构可制备疏水表面,并将其应用到实际工程领域,如高空输电线防冰、飞机关键部位防冰、防水涂层等^[2-5]。

当前对疏水表面的研究和制备多停留在一级粗糙结构修饰,这就要求原材料应具备很低的表面能才能达到较好的疏水效果。Barthlott 等^[6]在研究荷叶表面时发现具有“自清洁效应”的荷叶表面存在着规则排列的微观结构,江雷等^[7-8]进一步研究发现荷叶表面除了存在微米级结构,在其微米结构上还存有纳米级微结构,即分形结构;李小兵等^[9]理论分析了分形结构对表面接触角以及两种不同接触状态的影响,发现即使对于本征表面疏水性较差的材料,通过对其表面修饰分形结构也能达到较好疏水效果,对于制备类似荷叶的疏水表面具有重要意义。

1 理论概述

1.1 分形理论

分形结构的各组成部分以某种方式与整体相似,如康托尘埃(Cantor dust)、柯赫曲线(Koch curve)、门格尔海绵(Menger sponge)等^[10]。本文以工程制备疏水表面常用的柱形微结构为例,以微结构中一个柱状突起的二维形状为基本构型,通过 Visual C++ 编程运用递归方式构造分形结构^[11-12],分形结构构造方法见图 1,假设其基底长度 l_0 、高 h_0 的方块突起 A_0 , A_0 即为分形结构的初始形状,其中 $0 < \zeta < 1$ 。

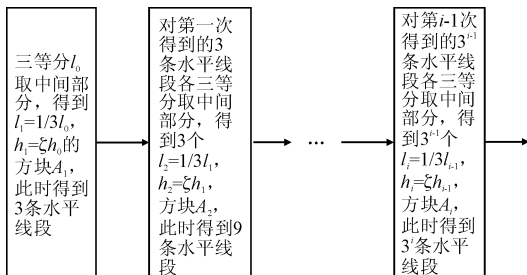


图 1 修饰分形结构流程图

Fig. 1 The flow chart of tectonic fractal structure

通过上述分形结构构造方法可得到图 2 的分形结构,图中二维分形结构是在三维结构 $x-z$ 方向的投影,有二维分形维数 $D_{xx} = 2 + \ln\zeta/\ln3$,对于实际结构的三维疏水表面则有 $D = 3 + \ln\zeta/\ln3$ 。从图中可以看出,对表面修饰分形结构能够显著提高其粗糙度。

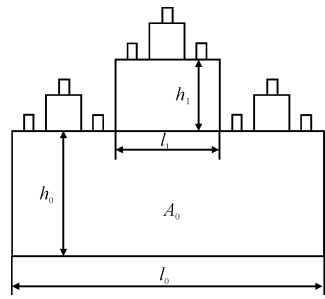


图 2 分形结构示意图

Fig. 2 The sketch map of fractal structure

1.2 浸润理论

固体表面浸润性常用液体在其表面的接触角表征,而接触角大小由固体表面自身表面能和表面粗糙度决定,当 $\theta > 90^\circ$ 时,表面呈现亲水性; $\theta < 90^\circ$ 时,表面呈现疏水性。对于某种固体,可通过改变其表面粗糙度来提高其表面疏水性,根据液体与其接触的形态,可以分为 Wenzel 模型和 Cassie 模型 2 种状态^[13]。液体若完全浸润其粗糙表面不留空隙即湿接触,此时为 Wenzel 状态,表观接触角满足:

$$\cos\theta = r\cos\theta_e \quad (1)$$

式中: θ 、 θ_e 分别为材料表面表观接触角、本征接触角; r 为材料表面粗糙度。对于液体完全浸润时,可以看出增大表面粗糙度可以让亲水表面更加亲水,疏水表面更加疏水。液体若与粗糙表面接触时存有一定间隙而无法完全浸润,此时液体与表面接触形式呈现为 Cassie 状态,表观接触角满足^[14]:

$$\cos\theta = f_s(\cos\theta_e + 1) - 1 \quad (2)$$

式中: f_s 为接触模式 Cassie 状态下液体与固体接触的面积分数。

2 分形结构修饰疏水表面的理论分析

2.1 一级粗糙结构下 2 种接触状态关系

水滴在固体表面会以最低能量状态存在以达到稳定状态。一定体积的水滴在固体表面能量方程满足^[15]:

$$\frac{G}{(9\pi)^{1/3} V^{2/3} \sigma_{LV}} = (1 - \cos\theta)^{2/3} (2 + \cos\theta)^{1/3} \quad (3)$$

式中: G 为水滴自由能; V 为水滴体积; σ_{LV} 为水滴表面张力。

由水滴在固体表面能量方程可得能量 G 为表观接触角 θ 的单增函数,水滴将会以最小接触角与固体表面接触,因此,水滴在固体表面的接触状态会出现随着表面粗糙度的变化而存在不同的接触形式。对于只有一级粗糙结构的表面定义:

$$r = \frac{(a+b)^2 + 4aH}{(a+b)^2} \quad (4)$$

$$f_s = \frac{a^2}{(a+b)^2} \quad (5)$$

式中: a 为方柱自身的宽度尺寸; b 为相邻两方柱的间距; H 为柱高。 r 值越大, 固体表面越粗糙, f_s 值越大, 液体与固体接触面积分数越大, 浸润程度越大。将上述两式代入(1)、(2)得到 2 种状态下接触角方程:

$$\cos\theta_w = \left[1 + \frac{4\gamma}{(1+\beta)^2} \right] \cos\theta_c \quad (6)$$

$$\cos\theta_c = -1 + \frac{1}{(1+\beta)^2} (1 + \cos\theta_e) \quad (7)$$

式中: θ_w 、 θ_c 分别为 Wenzel 状态和 Cassie 状态的接触角, $\gamma = H/a$, $\beta = b/a$ 。由式(6)~(7)可看出: γ 值越大, β 值越小, 粗糙度 r 值越大, 固体表面越粗糙; 当 γ 值一定时, 随着 β 值增大 Cassie 状态接触角增大, Wenzel 状态接触角减小。那么必然存在某临界值 β_0 , 作为 2 种接触状态的分界值, 将上述两式联立得:

$$\beta_0 = \frac{1 - 2\gamma}{1 + \frac{1}{\cos\theta_e}} \quad (8)$$

当 $\beta < \beta_0$ 时, 液体与固体表面接触呈 Cassie 状态, $\beta > \beta_0$ 时呈现 Wenzel 接触状态。

以水滴与具有一定疏水特性的硅树脂, (本征接触角 $\theta_e = 100^\circ$) 接触为例, 令 γ 分别取值为 5、7、9、11, 代入式(6)、(7)可得到 2 种状态下表观接触角与 γ 、 β 的函数关系式, 图形化显示见图 3。可以看出, 随着 γ 值增大, Cassie 接触状态与 Wenzel 接触状态曲线交点右移, 即 β_0 值增大, 此时接触状态呈现为 Cassie 状态的范围增大, 一定 β 取值范围内, 水滴在硅树脂表面可取得更大的 Cassie 稳定状态接触角; 交点右侧取值范围内, 接触状态呈现为 Wenzel 状态, 随着 β 值增大, 接触角逐渐减小, 这也说明了表面粗糙度降低会降低表面疏水效果。因此, 增大 γ 值, 在两状态曲线交点左侧取最大 β 值, 可得到水滴在硅树脂一级粗糙结构表面较大的表观接触角。但随着 γ 值增大, 交点右移, 水滴以 Cassie 态存在所需的表面方柱微结构耐磨损性和强度变差, 在实际工程应用中还须选择合适的 γ 值和 β 值。

2.2 分形结构对 2 种接触状态影响

若对硅树脂表面采用本文所述的分形粗糙结构设计方法, 取 $\zeta = 1/2$, 则分形结构下 Wenzel 状态和 Cassie 状态表观接触角方程分别可表示为^[16]:

$$\cos\theta_{fw} = (L/l)^{D-2} \cos\theta_e = 3^{0.4n} \cos\theta_e \quad (9)$$

$$\cos\theta_{fc} = f_s((L/l)^{D-2} \cos\theta_e + 1) - 1 = f_s(3^{0.4n} \cos\theta_e + 1) - 1 \quad (10)$$

式中: θ_{fw} 、 θ_{fc} 为分形粗糙结构的 2 种表观接触角; $\theta_e = 100^\circ$; n 分形结构级数。

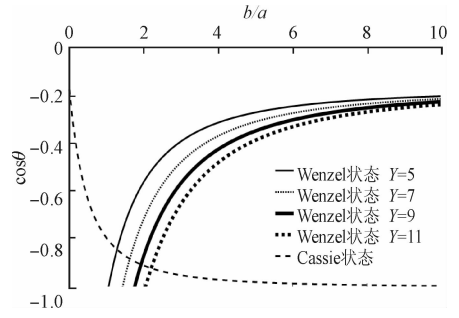


图 3 2 种接触状态关系

Fig. 3 The relations between the two kinds of contact state

对比修饰不同分形结构对 2 种状态接触角的影响, 取 β 初始值为 1.6, 计算得 $f_s = 0.148$, $\zeta = 1/2$, $D = 2.4$, 此时水滴在固体表面呈现如式 10 中的 Cassie 接触, 保持分形维数不变, 对表面修饰呈现 Wenzel 接触的分形结构, 理论分析水滴在固体表面接触角变化。 n 分别取值 1、2、3、4, 分别代入式(9)、(10), 将所得结果数据图形化, 见图 4。采用不同分形结构修饰硅树脂表面后, 2 种状态的接触角均随着分形级数增大而增大, 尤其是 Wenzel 接触状态增幅明显。Cassie 状态增幅虽然相比前者较小, 但是其一级分形接触角即达到较大值, 远大于同等分形级数下 Wenzel 状态的接触角, 直到分形级数为 4 时, 二者接触角才接近。可以看出, 采用分形结构修饰疏水表面时应尽可能修饰多级结构, 但是分形级数越高, 实际工程加工难度越大, 此时可选择 Cassie 状态进行表面分形粗糙设计, 在较低分形级数下即可达到较好表面疏水效果。

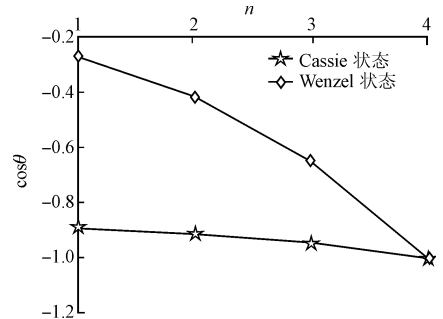


图 4 分形级数对不同状态接触角的影响

Fig. 4 The fractal series impact on the different status of Contact Angle

经过理论分析, 一级微结构下稳定的 Cassie 状态便于得到较大接触角, 若此时对硅树脂原一级粗糙结构进行分形设计, 可在表面获得更高的水滴表观接触角, 达到提高硅树脂表面疏水性的效果。

3 仿真分析验证

为验证上述理论, 采用分子动力学仿真模型, 通

过软件 LAMMPS 仿真分析分形粗糙结构对硅树脂疏水性提升的效果。

3.1 仿真条件设定

初始粗糙结构 $\gamma=5$, 分别取值 $b/a=0.2、0.4、0.6、0.8$, 此时硅树脂表面水滴均呈 Cassie 状态。构造硅树脂无分形粗糙结构和二级分形结构表面分子模型, 建立水-硅树脂系统的 MD 接触模型, 液态水由 10 000 个 SPC/E 模型的 H_2O 分析模拟, 确保水滴有足够大的直径, 此时可忽略接触角尺度效应, 对体系进行能量最小化以消除分子重叠, 模拟系统选用 NVT 系统, 算法采用 VERLET 算法, 温度维持恒温(298 K, 水密度为 $\rho=1 \text{ g/cm}^3$), 时间步长取 10 fs, 仿真模型见图 5。

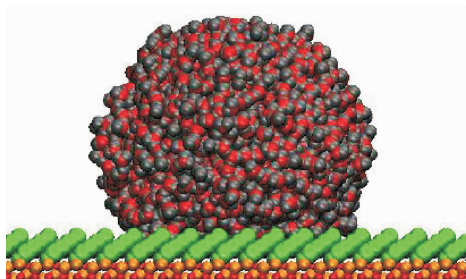


图 5 水滴在硅树脂表面接触

Fig. 5 The water droplets contact with the silicone surface

3.2 仿真结果分析

待模拟系统稳定后每隔一段时间对所测接触角取样分析, 取水滴轮廓线观测接触角, 取样 5 次取平均值作为最终测试结果, 记录各测试结果, 对比分析硅树脂表面存在二级分形结构时与原一级粗糙结构下接触角的大小, 并将各仿真结果与理论值比较, 见表 1、表 2。

表 1 无分形结构接触角

Tab. 1 The contact angle under no-fractal structure

b/a	仿真结果/(°)	理论结果/(°)	相对误差/%
0.2	116.5	115.2	1.12
0.4	126.2	125.3	0.71
0.6	131.5	132.6	0.68
0.8	138.7	138.1	0.43

表 2 二级分形结构接触角

Tab. 2 The contact angle under two-level-fractal structure

b/a	仿真结果/(°)	理论结果/(°)	相对误差/%
0.2	119.7	119.5	0.17
0.4	130.1	128.8	0.99
0.6	134.8	135.6	0.89
0.8	141.8	140.7	0.78

由仿真结果可看出, 随着 b/a 值增大, 水滴在 2 种不同粗糙表面的接触角均逐渐增大, 验证了 Cassie 状态方程接触角变化理论, 将表中数据与理论曲线拟合比较见图 6。图中实线和虚线分别为一级粗糙结构、二级分形结构的硅树脂表面接触角的理论曲线, 可看出仿真得到的数据与理论曲线拟合较好, 误差值在合理范围内, 因此可采用二级分形结构修饰来提高硅树脂表面疏水性。

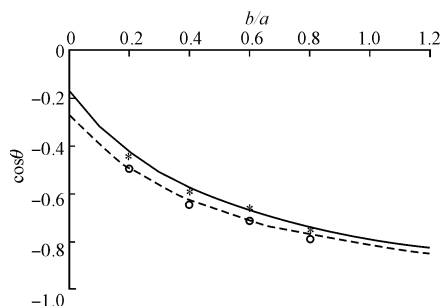


图 6 仿真值与理论曲线拟合

Fig. 6 The simulation results are fitted with the theoretical curves

4 结语

本文固体材料表面采用的是硅树脂, 仿真设计的粗糙结构为二级分形结构, 经过理论分析和仿真验证可以看出, 分形结构可提升接触角, 对一级 Cassie 接触状态的粗糙结构设计二维分形结构可提升疏水效果, 接触角增大近 5° , 但由于硅树脂的本征接触角并不高, 若需得到更大接触角可增加分形级数。另外, 分析结果也表明单纯改变固体表面微结构, 即增大表面粗糙度对提升接触角作用有限, 对本文中硅树脂粗糙结构修饰后水滴接触角尚未达到 150° , 表面不具备超疏水效果, 此时可选择改变表面化学成分以降低固体表面能来进一步提高表面疏水性, 如对树脂氟化处理等。

参考文献(References):

- [1] 郑正龙. 聚碳酸酯基片超疏水表面的制备与表征[J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(3): 272-273. ZHENG Z L. Fabrication and Characterization of Superhydrophobic Surfaces of Polycarbonate Slab [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2014, 34(3): 272-273. (in Chinese)
- [2] 杨军. 超疏水表面技术在发动机防冰部件中的应用[J]. 燃气涡轮试验与研究, 2013, 26(1): 58-61. YANG J. Application of Superhydrophobic Surface Technique on the Anti-Icing Components of Aero-Engine [J]. Gas Turbine Experiment and Research,

- 2013, 26(1): 58-61. (in Chinese)
- [3] LI J. Inhibiting Ice Accumulation on Conductors by Using Sheath Treated with Super-hydrophobic Surface [J]. High Voltage Engineering, 2013, 39(10): 2500-2506.
- [4] 王一英, 李昌诚. 环境友好型无锡自抛光防污涂料的研制 [J]. 材料导报, 2012, 2(26): 106-110.
WANG Y Y, LI C C. Study on Design of Environmental-Friendly Tin-Free Antifouling Coatings [J]. Material Review, 2012, 2(26): 106-110. (in Chinese).
- [5] 胡建林. 涂覆超疏水涂层绝缘子表面覆冰过程 [J]. 高电压技术, 2014, 40(5): 1320-1331.
HU J L. Icing Process on the Surface of Insulators with Super-Hydrophobic Coatings [J]. High Voltage Engineering, 2014, 40(5): 1320-1331. (in Chinese)
- [6] BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the Sared Lotus or Escape from Contamination in Biological Surface [J]. Planta, 1997, 202(1): 1-8.
- [7] 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.
JIANG L. Superhydrophobic Surfaces From Natural to Artificial [J]. Progress In Chemistry, 2003, 22(12): 1258-1264. (in Chinese)
- [8] JIANG L. A Lotus-Leaf-Like Superhydrophobic Surface: A Porous Microsphere/Nanofiber Composite Film Prepared by Electrohydrodynamics [J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(33): 4338-4341.
- [9] 李小兵, 刘莹. 类似荷叶表面分形结构的润湿性研究 [J]. 润滑与密封, 2012, 37(6): 7-8.
- LI X B, LIU Y. Wettability on the Surfaces Similar to Fractal Structures of Lotus Leaf [J]. Lubrication Engineering, 2012, 37(6): 7-8. (in Chinese)
- [10] 朱华, 姬翠翠. 分形理论及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2011: 2-9.
ZHU H, JI C C. Fractal Theory and Its Application [M]. Beijing: Science Press, 2011: 2-9. (in Chinese)
- [11] WU J J. Structure Function and Spectral density of Fractal Profiles [J]. Chaos Solutions & Fractals, 2001(12): 2481-2492.
- [12] SOO S C, YU K M. Rapid Prototyping for Self-Similarity design [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 139: 219-225.
- [13] WENZEL R N. Resistance of Solid Surface to Wetting by Water [J]. Industrial Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.
- [14] CASSIE A, BAXTER S. Wettability of Porous Surface [J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546-551.
- [15] PATANKAR N A. On the Modeling of Hydrophobic Contact Angles on Rough Surfaces [J]. Langmuir, 2003, 19(4): 1249-1253.
- [16] NIE Q, JI Z Y. Surface Nanostructures Orienting Self-Protection of an Orthodontic Nickel-Titanium Shape Memory Alloys Wire [J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(20): 3020-3023.

(编辑: 姚树峰)