荷叶在水下的超疏水状态的寿命测试与分析

侯绍行, 王峰会*, 黄建业, 王安强

西北工业大学工程力学系, 西安 710129

* 联系人, E-mail: fhwang@nwpu.edu.cn

2015-03-13 收稿, 2015-05-21 修回, 2015-05-28 接受, 2015-11-06 网络版发表

国家自然科学基金(11372251)、西北工业大学研究生创业种子基金(Z2014122)和中央高校基本科研业务费(3102014KYJD016)资助

摘要 水下超疏水现象在金属防腐蚀保护、减阻和防止水下污垢等方面具有重要的应用价值. 水下超疏水状态的寿命是制约超疏水材料在水下应用的重要因素. 本文通过连续记录超疏水界面处反射光光强变化测试了荷叶在不同水深下的超疏水状态的寿命. 荷叶在水下的润湿状态随时间变化可分为3个阶段: 非润湿阶段、部分润湿阶段、完全润湿阶段. 非润湿阶段持续的时间即是水下超疏水状态的寿命, 随水深的升高呈指数下降, 在水深高于毛细力所能抵抗的极限深度时寿命又进一步缩短. 气液界面的稳定依靠毛细力产生的悬挂力和空气内部压力共同维持. 提高毛细力所能抵抗的极限水深可以使超疏水材料在更深的水域下得到应用.

关键词 水下超疏水, 寿命, 全反射, 毛细力

超疏水材料因具有自清洁、防水、低黏附等诸多特性, 一直吸引人们的关注. Wenzel^[1], Cassie和Baxter^[2]研究了固液气三相接触线的自由能平衡问题从而解释了粗糙表面上液体的润湿行为. 液体在超疏水表面上存在2种润湿状态: Wenzel状态和Cassie-Baxter状态. Wenzel状态中液体与固体表面完全接触, 接触角滞后很大; Cassie-Baxter状态中液体只与固体表面上的突出部分接触, 从而将空气困在液体与基底之间, 接触角滞后很小. 维持Cassie-Baxter状态的稳定以避免Wenzel状态的产生是实现诸多功能的关键, 尤其是超疏水材料应用于水下的情况.

超疏水材料应用于水下, 可以实现金属防腐蚀、减阻和防止水下污垢等功能^[3], 具有重要的应用价值. 水下超疏水现象依赖水下滞留空气层的存在, 研究表明空气层并不稳定^[4]. 而超疏水材料要实现其在水下的诸多应用, 必须提高自身的稳定性. 稳定性包括2个方面: (1) 处于水下的超疏水材料能够抵抗的最大静水压力; (2) 在恒压力作用下材料能够维持超

疏水性的最长时间, 也即寿命. Poetes等人^[4]和Lee等人^[5]使用照相机拍摄得到水下超疏水界面照片, 根据照片灰度的变化得到了超疏水界面的变化过程, 但照片灰度容易受到环境光照的影响. Pei等人^[6]和Sheng等人^[7]通过记录接触角的变化分别测试水下超疏水状态的寿命和超疏水材料所能抵抗的最大静水压力. 但这些研究没有将两者结合起来分析, 测试寿命所用的压力没有与材料所能抵抗的最大静水压力进行比较. 因此, 本文通过连续记录超疏水界面处反射光光强变化测试荷叶在不同水深下的超疏水状态的寿命, 以激光作为光源从而避免环境光照的干扰, 探索影响水下超疏水状态寿命的原因, 为超疏水材料的应用打下基础.

1 实验部分

1.1 实验原理

如图1所示, 光以一定角度射入水中会在超疏水气液界面处形成全反射现象, 此时反射光强度较大.

引用格式: 侯绍行, 王峰会, 黄建业, 等. 荷叶在水下的超疏水状态的寿命测试与分析. 科学通报, 2016, 61: 735–739

Hou S H, Wang F H, Huang J Y, et al. Lifetime test and analysis of superhydrophobicity when lotus leaves are underwater (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 735–739, doi: 10.1360/N972015-00237

图1 (网络版彩色)超疏水界面处的光反射现象

Figure 1 (Color online) Light reflection phenomenon of the superhydrophobic interface

从适当的角度去观察可以看到明亮的银白色界面, 这种现象是因为超疏水界面处存在空气层, 光在特定的角度下无法穿透空气层. 当外界压力不断增大或恒压力维持一段时间后, 水部分侵入微结构中, 空气层体积减小, 反射光强度也会减小. 而当水完全侵入微结构中, 气液界面消失, 反射光的强度最弱. 因此, 可根据反射光强度变化得到超疏水界面的润湿转变过程.

1.2 实验方法

实验采用新鲜荷叶作为研究对象: (1) 因为荷叶的微米结构大小适中便于施加不同大小的压力; (2) 因为荷叶的超疏水性与其生物活性关系不大^[8], 实验过程中也发现即使将荷叶浸泡在水中三四天荷叶表面也没有发生明显变化. 实验使用激光发射器(50 mW, (650±10) nm)作为光源, 光电传感器接收反射光, 数据采集卡进行量化处理. 采用激光作为光源可得到非常明亮的反射光, 从而大大减小了室内光变化对实验结果造成的影响. 实验开始前将激光发射器和光电传感器放置在最佳的位置以便记录反射光

强度. 然后将水缓慢地倒入密封容器里, 淹没整个荷叶(长宽约2 cm). 压力依靠水的静压来实现. 施加在荷叶上的压力和反射光分别由压力传感器和光电传感器进行测量与记录. 在同一水深下进行2组实验, 一组用来数据记录, 另一组放置照相机以便观察比较. 实验过程中尽量保持环境不变, 使用去离子水, 每次实验更换一次去离子水并间隔一段时间用紫外线照射水体. 光强的记录间隔保持在5~20 min之间.

2 结果与讨论

2.1 实验结果

首先寿命测试实验中设定水深分别为20, 40, 60和90 cm. 图2给出了荷叶处在不同深度的水下界面反射光强度随时间的变化, 由图2(a)可以看出无论水深为多少, 反射光强度一开始都能够维持在较高的水平上, 然后迅速减小. 且水深越深, 反射光强度衰减得越快. 根据曲线特征可将曲线分为3段: (1) 全反射阶段, 这一阶段反射光最强且能够维持一段时间说明气液界面较为稳定, 界面为银白色(图1(a)), 荷叶表面没有被润湿, 荷叶仍然处在水下超疏水状态; (2) 快速衰减阶段, 这一阶段反射光强度急剧减小说明气液界面变得非常不稳定, 空气层迅速减小使得界面反光变弱, 荷叶表面部分区域被润湿, 水下超疏水状态很难继续维持; (3) 最终稳定阶段, 这一阶段反射光强度处在较低水平缓慢下降, 荷叶表面恢复绿色(图1(b)), 说明此时气液界面基本完全消失, 荷叶表面的大部分区域被润湿, 水下超疏水状态不复存在.

定义全反射阶段持续的时间为水下超疏水状态的寿命 τ_{hs} . 当荷叶处在20 cm的水下时, 寿命 τ_{hs} 约为3160 min. 随着浸没深度不断增加到40, 60和90 cm,

图2 (网络版彩色)荷叶处在不同深度的水下界面反射光强度随时间的变化图

Figure 2 (Color online) Graphs of reflected light intensity variation with time when lotus leaves are in different water depths

寿命分别减小为2020, 1280和840 min. 这一结果与之前的研究相符^[3,4]. 其次, 设定水深为120, 150 cm. 如图2(b)所示, 当荷叶处在120 cm的水下时, 其反射光随时间的变化也同样分为3段, 但全反射阶段的时间变得非常短, 仅仅维持了55 min. 而当荷叶处在150 cm的水下时, 全反射阶段完全消失, 反射光迅速减小并平稳下来. 因此可认为荷叶在这一水深下不存在水下超疏水状态, 即寿命为0.

利用前4组数据进行曲线拟合可得到水下超疏水状态的寿命与水深的关系, 寿命随水深的增加呈指数衰减, 曲线拟合的相关指数 $R^2 = 0.997$, 曲线拟合理想. 但当水深超过90 cm后, 这个指数函数所对应的曲线便无法与实验结果相符合(图3(a)示), 实验所测得的寿命远低于曲线对应的寿命. 而利用6组数据进行指数曲线拟合结果不如之前的好, 虽然相关指数 $R^2 = 0.982$ 比较大, 但曲线对后面3个点的拟合不够好. 因此说明之前的研究仅仅适用于水深相对较浅的情况. 寿命测试结束后迅速将荷叶取出选取3个点测量接触角, 如图3(b)所示在同一水深下荷叶不同地方的润湿程度是不一样的. 但无论实验中的水深是多少其对应的接触角都小于 150° , 说明荷叶微结构已经被润湿, 而且接触角滞后都非常大, 水滴很难从荷叶表面滚落. 水深越深接触角越大, 水深越浅寿命越长其润湿程度越大.

2.2 结果分析

为了解释上述这些现象, 需对超疏水界面处的滞留空气层进行受力分析. 如图4所示, 空气层的内部压力 P_v 、水的静压力 P_l 和毛细力产生的悬挂力 P_s 建立平衡:

$$P_l + P_0 = P_v + P_s, \quad (1)$$

P_0 是大气压, P_v 与温度、空气受压缩程度有关. P_s 与单位面积固液气三相接触线长度 A 、固液接触面积分数 f_s 、前进接触角 θ_a 、液体表面张力 γ_{lv} 和微结构的底角 ω 有关. 最大产生的悬挂力可表示为^[9]

$$P_s = -[A/(1-f_s)\gamma_{lv} \cos(\theta_a + \omega - 90^\circ)]. \quad (2)$$

黄建业等人^[10]结合真空技术测试了超疏水状态的压力稳定性, 研究了Cassie-Wenzel润湿过渡行为及其临界压力. 研究表明: 在没有空气层的情况下荷叶能够抵抗的最大压力约为8.5 kPa, 相当于87 cm水深的静水压力, 也即毛细力所能抵抗的极限水深; 而当有空气层存在时, Cassie-Wenzel润湿转变过程难以彻底完成, 超疏水气液界面所能抵抗的静水压力大大增加^[11].

当水深低于毛细力所能抵抗的极限水深时, 毛细力产生的悬挂力和空气的内部压力共同维持气液界面的稳定. 空气的质量流量 j 与空气对水的质量传输系数 k_l 和压力 P_v 有关^[12]:

$$j = k_l \left(\frac{P_v}{H} - c \right), \quad (3)$$

$$P_v = P_0 + \rho gh - P_s, \quad (4)$$

c 是空气在水中的浓度, H 是亨利常数, ρ 是水的密度, g 是重力加速度, h 是水深. 全反射阶段之所以能够维持一段时间是因为这一阶段空气内部的压力 P_v 很小, 空气溶解进水中的速度非常小. 即使有部分气体溶解进水中导致气体分压减小, 毛细力所产生的悬挂力通过调整接触角和三相接触线密度也能维持界面的平衡, 因而反射光强度不会发生明显变化, 空气层的厚度比较大, 如图5(a)和(b)示. 值得注意的是, 全反射阶段的反射光强度仍会上下波动. 这反映了气

图3 (网络版彩色)(a) 水下超疏水状态的寿命与水深的关系; (b) 寿命测试结束后荷叶的接触角

Figure 3 (Color online) (a) The relationship of lifetime of underwater superhydrophobicity to water depth; (b) the contact angle of lotus leaves after lifetime test

图4 (网络版彩色)超疏水界面处空气层受力分析图

Figure 4 (Color online) Mechanic analysis graph of air layer in super-hydrophobic interface

液界面为了达到平衡而不断做出调整,气液界面凹凸性发生变化导致反射光强度忽大忽小.但随着空气不断地扩散到水中,荷叶表面乳突分布稀疏的地方也即最易被润湿的地方,气液界面会首先下移将空气层分割成很多的空气泡(图5(c)).此时空气会受到弯曲液面产生的拉普拉斯压力($p_L = 2\gamma_{lv}/r$, r 是曲率半径)的作用.拉普拉斯力以及水的压力使得空气加速溶解进水中导致气液界面进一步减少,反射光强度也因此急剧减小.当气液界面基本消失(图5(d))时,反射光强度最弱且基本不再发生变化.

当水深高于毛细力所能抵抗的极限水深时,空气层则在一开始就受到很大的压力,气液界面的稳定主要依靠空气维持.空气溶解进水中便会导致气液界面下降,毛细力所产生的悬挂力在这一过程起不到任何阻挡作用,反射光强度比水深较低时衰减得更加迅速.水深达到150 cm时空气溶解得非常迅速以至于没有全反射阶段.由此也可以看出超疏水

材料在水下的深度不大于毛细力所能抵抗的极限深度是水下超疏水状态在一段时间内稳定存在的必要条件.但水深也仅仅是影响水下超疏水状态寿命的外界因素,水深的增加极大地缩短了寿命但却对润湿程度影响不大,气体以及毛细作用力随时间的变化行为才是影响寿命的内在因素.

水下超疏水状态的寿命随水深的变化呈指数衰减可以用空气的逸度解释,逸度可作为物质传递、迁移方向的强度性质^[13],

$$\ln\left(\frac{p'}{p'_0}\right) = \frac{v}{RT}[P_v(h) - p_0], \quad (5)$$

p' 是空气的逸度, p'_0 是标准大气压下的空气逸度, v 是偏摩尔体积, R 是气体常数, T 是热力学温度.由(5)式可看出逸度 p' 是随深度 h 呈指数变化的,与水下超疏水状态的寿命随深度 h 的变化规律相同.

3 结论

本文利用水下超疏水界面光反射现象,通过连续记录反射光光强变化测试了荷叶在不同水深下的超疏水状态的寿命.荷叶在水下的润湿状态随时间变化可分为3个阶段:非润湿阶段、部分润湿阶段、完全润湿阶段.在水深低于毛细力所能抵抗的极限深度时,水下超疏水状态的寿命随水深的升高呈指数下降.气液界面的稳定依靠毛细力产生的悬挂力和空气内部压力维持,即使空气部分溶解,悬挂力仍能在一段时间内维持气液界面的稳定.在水深高于毛细力所能抵抗的极限深度时,空气由于一开始就受到很大的压力迅速溶解进水中,寿命又进一步缩短.因此提高毛细力所能抵抗的极限水深可以使超疏水材料在更深的水域下得到应用.

图5 (网络版彩色)气液界面随时间侵入微结构示意图

Figure 5 (Color online) Schematic diagram of the vapor-liquid interface intruding microstructure with time

参考文献

- 1 Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind Eng Chem*, 1936, 28: 988–994
- 2 Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546–551
- 3 Koch K, Barthlott W. Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: An inspiration for biomimetic materials. *Phil Trans R Soc A*, 2009, 367: 1487–1509
- 4 Poetes R, Holtzmann K, Franze K, et al. Metastable underwater superhydrophobicity. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 166104.1
- 5 Lee J H, Yong K J. Surface chemistry controlled superhydrophobic stability of $W_{18}O_{49}$ nanowire arrays submerged underwater. *J Mater Chem*, 2012, 22: 20250–20256
- 6 Pei M D, Wang B, Tang Y H, et al. Fabrication of superhydrophobic copper surface by direct current sputtering and its underwater stability. *Thin Solid Films*, 2013, 548: 313–316
- 7 Sheng X L, Zhang J H. Air layer on superhydrophobic surface underwater. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2011, 377: 374–378
- 8 Herminghaus S. Roughness-induced non-wetting. *Europhys Lett*, 2000, 52: 165–170
- 9 Extrand C W. Repellency of the lotus leaf: Resistance to water intrusion under hydrostatic pressure. *Langmuir*, 2011, 27: 6920–6925
- 10 Huang J Y, Wang F H, Zhao X, et al. Wetting transition and stability testing of superhydrophobic state (in Chinese). *Acta Phys Chim Sin*, 2013, 29: 2459–2464 [黄建业, 王峰会, 赵翔, 等. 超疏水状态的润湿转变与稳定性测试. *物理化学学报*, 2013, 29: 2459–2464]
- 11 Zhang K, Huang J Y, Wang F H. Wetting behavior of superhydrophobic materials under hydraulic pressure (in Chinese). *Chin J Mater Res*, 2014, 28: 281–285 [张凯, 黄建业, 王峰会. 超疏水材料在液压作用下的润湿行为. *材料研究学报*, 2014, 28: 281–285]
- 12 Ji Z S, Zhu R K, Li D. Principle of Transmission (in Chinese). Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2002 [吉泽升, 朱荣凯, 李丹. 传输原理. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002]
- 13 Enns T, Scholander P F, Bradstreet E D. Effect of pressure on gases dissolved in water. *J Phys Chem*, 1965, 69: 389–391

Lifetime test and analysis of superhydrophobicity when lotus leaves are underwater

HOU ShaoHang, WANG FengHui, HUANG JianYe & WANG AnQiang

Department of Engineering Mechanics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China

Underwater superhydrophobic phenomenon has important applications in metal corrosion protection, drag reduction and prevention of underwater dirt and so on. The lifetime of underwater superhydrophobicity is the important factor that restricts the application of superhydrophobic materials under water. And in this paper it is tested through the continuous recording reflected light intensity variation of superhydrophobic interface when lotus leaves are in different water depths. The change progress of underwater wetting state with time can be divided into three stages: Non-wetting stage, partial wetting stage and total wetting stage. The duration of non-wetting stage is the lifetime of underwater superhydrophobicity. And it decreases exponentially with the water depth increased. When the water depth is higher than the ultimate depth that the capillary force can resist, the lifetime is further shortened. The vapor-liquid interface stability relies on suspension force produced by the capillary force and the air pressure. Superhydrophobic materials can be applied in deeper waters by improving the ultimate depth that the capillary force can resist.

underwater superhydrophobicity, lifetime, total reflection, capillary force

doi: 10.1360/N972015-00237