

铝基超疏水表面的制备及其在包装方面的应用进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.06.007

武 帅¹ 吴若梅¹
张正威¹ 张蓝丹¹
陆怡宇¹ 王琦悦¹
袁志庆¹ 蒋海云¹
陈庆华²

1. 湖南工业大学

包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

2. 株洲绿珀新材料有限公司

湖南 株洲 412007

摘 要: 在铝基体上构建具有特殊浸润性的超疏水表面, 可以赋予其耐腐蚀、防覆冰、润滑减阻等功能, 使其具有更大的应用价值和市场前景。制备铝基超疏水表面的方法主要有刻蚀法、阳极氧化法、沉积法、水热法等。化学刻蚀法、阳极氧化法和水热法等操作简单, 应用范围广, 但在制备过程中用到的强酸强碱等对环境和人体有害; 激光刻蚀法等可以控制超疏水表面微观结构的形貌, 但使用设备昂贵, 难以大范围使用。为拓展超疏水表面的应用领域, 开发简便方法制备多级微纳米粗糙结构、使用黏合层加固微观结构、构建自修复超疏水表面是未来的主要研究方向。

关键词: 超疏水表面; 包装应用; 浸润性; 微纳米结构

中图分类号: TG174.4; TB37

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2020)06-0049-10

引文格式: 武 帅, 吴若梅, 张正威, 等. 铝基超疏水表面的制备及其在包装方面的应用进展 [J]. 包装学报, 2020, 12(6): 49-58.

1 研究背景

铝及其合金具有优良的机械和物理性能, 如出色的延展性、较高强度/质量比、易成型性、独特的电子和导热性、非铁磁特性, 无毒且易于回收。因而, 铝及其合金被广泛应用于船舶业、汽车制造业、航天航空工业等众多领域中。众所周知, 铝及其合金在空气中易被氧化, 形成一层致密的氧化铝保护层, 进而避免自身受大气腐蚀, 但其在长期使用过程中氧化层会遭到破坏, 进而发生腐蚀等问题, 影响其使用性能和寿命, 甚至带来安全隐患^[1]。在铝基体上制备具有特殊浸润性的超疏水表面, 可以赋予其耐腐蚀性、自清洁、防覆冰、防雾和减阻润滑等功能, 具有极高的应用价值^[2]。

超疏水表面是指材料表面与液体的接触角大于 150° , 滚动角小于 10° ^[3-5]。制备超疏水表面最重要的两个因素是表面结构和表面自由能。超疏水表面一般会具有微米或纳米级的粗糙结构, 毛细管作用使水无法进入粗糙结构的空隙中, 因此表面对水具有极好的排斥性。表面自由能是决定表面疏水性的另一重要因素, 当基体的表面自由能远高于水的表面张力且表面结构粗糙时, 表面是超亲水的, 随着表面自由能的降低, 疏水性能逐渐增强。

自然界中有许多生物具有超疏水特性, 如荷叶、水黾腿、玫瑰花瓣。以荷叶为例, 荷叶表面布满尺寸为 $5\ \mu\text{m}$ 左右的乳突状物质, 并且在乳突状物质表面还具有许多绒毛般的纳米级结构(见图1), 即形成粗糙微纳米结构。微纳米结构和荷叶表面有机蜡层共

收稿日期: 2020-09-28

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2019JJ60057)

作者简介: 武 帅(1997-), 男, 山西忻州人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为先进微纳米结构复合材料设计与应用, E-mail: 1094664267@qq.com

通信作者: 吴若梅(1968-), 女, 湖南涟源人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事新材料的研发及包装应用等方面的教学与研究, E-mail: 476844203@qq.com

同作用形成荷叶表面的超疏水特性^[6-9]。E. Bittoun等^[10]对荷叶的乳状突起和突起上附着的二级结构进行了更精细的研究,并通过仿真模拟对3种不同粗糙结构的突起(见图2)的浸润性进行研究,发现具有正弦切面的圆顶结构的疏水效果最好,这种结构正是荷叶表面突起的形状。

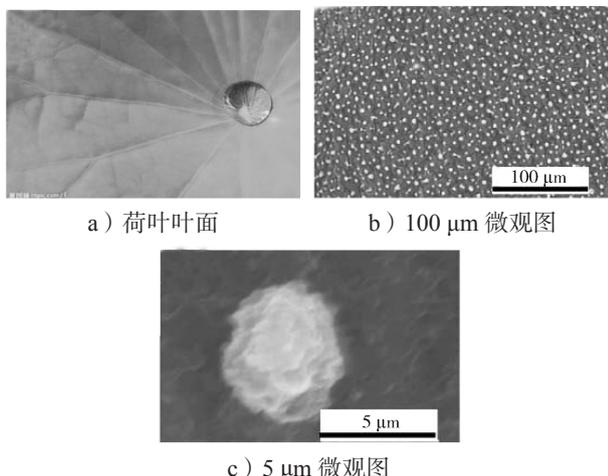


图1 荷叶叶面的表现及微观结构

Fig. 1 Images and microstructure of lotus leaf surface

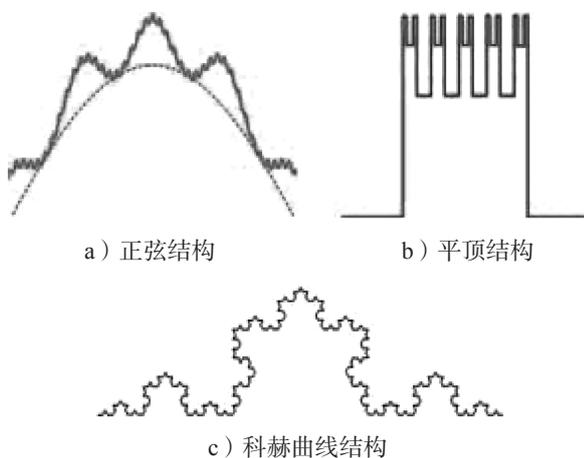


图2 3种几何形状的粗糙结构

Fig. 2 Example of a rough structure constructed from three geometric shapes

除微纳米结构可以使植物具有超疏水性能外,随后的研究发现,苕麻叶片仅靠微米结构也可以表现出良好的超疏水性能。苕麻叶片表面是由一根根直径为1 μm的纤维构成的网状结构,这种特殊结构可以捕获空气形成空气垫以降低叶片的表面能。具有这种特殊网状结构的表面,材料本征接触角大于65°即可表现出超疏水特性^[11]。Liu T.等^[12]为探寻最佳疏水微观结构,设计了截面为矩形的简单圆柱结构、截面呈T形的圆盘圆柱和具有凹槽的空心圆盘圆柱,如图3

所示。研究发现,这3种形状的材料在其本征接触角分别为120°、30°和0°时才能表现超疏水特性。

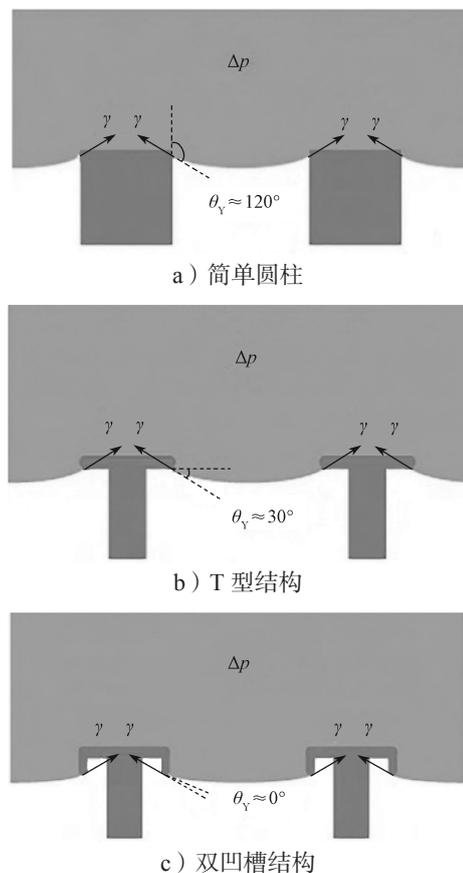


图3 不同圆柱顶部结构的润湿特性机理图

Fig. 3 Liquid suspension on surface structures of three different topologies

微观粗糙结构是基体表面保持超疏水特性的保障,而表面的化学成分及其化学特性则是获得超疏水特性的基础。张良俊^[13]采用溶液聚合法,在以丙烯酸六氟丁酯为含氟单体改性丙烯酸酯共聚物的基础上,引入含硅单体,合成了含氟硅丙烯酸酯共聚物。氟碳化合物表现出卓越的低表面能、化学稳定性、耐腐蚀等性能,是良好的低表面能修饰物质。Guo Z. G.等^[14]先用刻蚀法在铝合金表面制得了粗糙结构,然后用不同低表面能物质修饰表面得到了接触角不同的超疏水表面,经XPS分析后,发现不同修饰物与金属基底的结合力并不同。

由上述超疏水理论可知,合适的粗糙结构和低表面能物质修饰是制备铝基超疏水表面的两个关键因素。目前制备铝基超疏水表面的方法有刻蚀法、阳极氧化法、沉积法等,但存在设备昂贵和制备繁琐等问题,难以形成规模化生产。此外,制备的铝

基超疏水表面的耐机械性能和耐化学性能较差, 导致其使用寿命较短。本文综述了在铝基体上制备超疏水表面的基本方法, 并立足于超疏水表面微纳米结构易被破坏和低表面能物质脱落失效两个因素, 对引入黏合层和制备自修复超疏水涂层方面的研究进展进行了概述。

2 铝基超疏水表面的制备方法

金属铝的表面是亲水的, 且具有较大的表面能。因此, 在制备铝基超疏水表面时, 首先在铝基体表面构建具有微纳米结构的粗糙表面, 再用低表面能物质进行修饰^[15-18]。常用的制备方法有刻蚀法、阳极氧化法、沉积法等, 随着研究的进一步深入, 人们开始简化各方法的制备过程, 将微纳米结构的制备和低表面能的修饰合并为一步法制备超疏水表面。

2.1 刻蚀法

刻蚀法按刻蚀方式可以分为化学刻蚀法和物理刻蚀法。物理刻蚀法又称为干法刻蚀, 主要是利用高能激光对基体表面进行刻蚀。D. Patil 等^[19]利用激光刻蚀法在铝合金表面刻蚀出粗糙结构, 在空气里烧蚀的过程中, 熔融金属与空气中氧气结合形成金属氧化物薄膜, 再经过 20 d 后, 氧化层变厚即可形成超疏水表面。为避免长时间处理, 将刻蚀过的铝合金在 300 °C 的条件下退火 120 min, 即可制备出超疏水表面, 所形成的超疏水表面和水的接触角可达到 162°, 滚动角在 2° 以下。

近年来, 越来越多的学者提出不使用低表面能物质修饰, 仅利用粗糙结构也可以实现材料的超疏水特性^[20]。其原理为: 精细微纳米结构更容易捕获、存储空气, 在表面形成稳定的空气垫, 从而增大接触角; 存储的大量空气可以有效降低液体与基体的接触面积与黏附力, 使滚动角减小。李晶等^[21]通过激光刻蚀法在铝合金表面制备了棱槽状结构和网格状结构, 不需进行低表面能改性, 一步即可制备出超疏水表面, 并研究了不同微纳米结构对铝合金浸润性能的影响。研究表明, 具有网格状微纳米结构的铝合金表面由于其形成更多的空槽, 可以捕获更多的空气, 因而其浸润性与抗腐蚀性优于具有棱槽结构的铝合金。间距为 200 μm 的网格状结构接触角最大, 达到 154.9°, 滚动角接近 7°。

化学刻蚀法是利用金属材料的位错缺陷、晶体的各向异性或聚合物的化学不稳定性, 通过酸、碱等化

学试剂在基体上刻蚀出微纳米结构, 再经过低表面能改性后制备出超疏水表面。Xie D. G. 等^[22]将铝合金在沸腾的氢氧化钠溶液中腐蚀 5 min, 得到了粗糙基体表面, 再经过月桂酸溶液的表面改性处理后得到了超疏水表面, 其与水的接触角达到了 156.4°, 滚动角小于 5°。Zhang Q. H. 等^[23]利用酸刻蚀铝合金表面制备出微米级粗糙结构, 并使其表面含有大量羟基, 在 300 °C 下将纳米 SiO₂ 固化于铝合金表面, 由于其表面的大量羟基可以与 SiO₂ 形成强作用力, 制备的超疏水表面具有很强耐摩擦性, 经过胶带 11 次剥离测试和 400 目砂纸在 0.8 MPa 压力下对同一区域打磨 120 cm 后 (实验方法如图 4 所示), 该超疏水表面与水的接触角仍在 150° 以上。

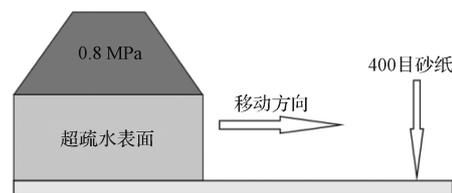


图 4 砂纸磨损实验示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the sandpaper abrasion test

化学刻蚀法对设备要求低, 制备方法简单, 但在制备超疏表面的过程中会造成材料的浪费, 增加成本, 并且制备出的超疏层厚度不均匀。此外, 制备中使用的强酸强碱和溶于其中的金属离子处理困难, 会对实验者和环境造成危害, 因此限制了该方法的大规模使用。

2.2 阳极氧化法

阳极氧化即金属或合金的电化学氧化, 该方法制备工艺简单, 操作方便, 可以在金属表面形成可控的微纳米结构, 具有规模化应用的潜力。Lu Z. 等^[24]在磷酸溶液、120 V 电压下对铝片进行阳极氧化, 并观察了不同时间 (1~20 min) 下铝合金表面样貌。在 20 min 内氧化铝膜厚度从 3 μm 增加到 30 μm, 生长速度随膜层厚度增加而减缓。阳极氧化 10 min 后, 氧化层表面出现孔洞, 随着阳极氧化时间的增加, 相邻孔洞之间的壁被分解, 孔径增加, 从而在该基体的顶部区域留下柱状结构, 再经过氟化处理该铝片具备超疏水性能。研究发现柱状结构的表面具有比孔状结构更大的水接触角, 最大可达到 167.1°, 且该超疏水表面在经过 8 次胶带剥离测试和 800 目砂纸在 108 kPa 压力下打磨 2 m 后, 接触角没有明显变化, 由此表明制备的超疏水表面具有极高的耐磨性及

与基体的结合能力。Wu W. C. 等^[25]先将铝箔用4 V微电压在 Na_2SO_4 溶液中进行活化处理,形成10~15 μm 深度的阶梯状分层平面后再将铝箔进行阳极氧化处理,形成纳米线阵列的时间由原来几个小时缩短至20 min,最后经氟硅烷改性得到超疏水表面,且该表面与石蜡、硅油等接触角也在 150° 以上。

经过阳极氧化法的不断发展,目前可在电解质溶液中加入低表面能物质,一步法制备超疏水表面^[26]。Zhang B. B. 等^[27]在四水氯化锰和十六烷酸的乙醇溶液中采用快速一步阳极氧化法,用时约120 s即可制备出铝箔超疏水表面。该表面是具有两层微乳头结构和纳米纹理的棕榈酸锰复合物表面,长烷基链赋予底物非常低的表面能,由此其表现出 $166.1 \pm 3^\circ$ 的高接触角。

2.3 沉积法

沉积法包括化学沉积法和电化学沉积法。化学沉积法利用置换反应原理,在基体表面产生一层粗糙物质^[28]。程江等^[29]利用硝酸银在铝基体表面沉积纳米银颗粒,再利用 NaOH 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对银层的氧化反应,制备出接触角为 152° 的超疏水表面。

电化学沉积法是利用电化学方法将某种物质沉积到基体表面制备粗糙结构。电化学法可以在短时间内制备出超疏水表面,并可通过调整溶液浓度、反应时间和电流大小控制微纳米结构的尺寸,对构建的微观结构有一定的可控性。Wang Z. W. 等^[30]将铜沉积到镀镍后的铝合金表面构建出了粗糙结构,再用月桂酸对粗糙表面进行改性处理,即可得到超疏水表面。通过控制电化学沉积过程中电流的大小,构建了柱状和锥状的微纳米结构,并研究不同形状的粗糙结构对表面疏水性能的影响。当电流密度为 $500 \text{ mA}/\text{dm}^2$,沉积时间为60 min时,得到的圆柱形粗糙结构的表面疏水性能最佳,接触角达到了 154° ,滚动角为 2° 。肖成龙等^[31]先利用慢走丝电火花线切割技术在铝合金表面加工出微柱结构,再将处理后的铝合金在 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ 、 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液中进行沉积,利用一步沉积法制备出表面结构可控的具有微纳米结构的铝合金超疏水表面。研究发现,当沉积7 min时,该疏水表面接触角达到最大值 161.88° ,滚动角只有 3° 。

2.4 模板法

模板法是将软化的材料导入具有多孔材料的模板,在毛细作用下软化的材料进入到模板的孔隙中,

固化后即得到了粗糙表面。模板可以采用人工制备的具有特殊结构的模板或者自然界中存在的植物,如荷叶等。人工制备模板可以通过改变腐蚀条件和压制条件得到具有不同微观结构的模板。模板法操作简单,取材广泛,是较早制备超疏水表面的方法。金属基材模板具有可以控制表面结构形状且模板尺寸不受限制等优点,是目前制备表面微纳米结构主要使用的模板。S. Hoshian 等^[32]以盐酸腐蚀过的铝板为模板,用两种不同的方式制备了超疏水涂层。一种方法是直接将盐酸腐蚀过的铝板为模板,利用聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)复制出了模板表面的纳米粗糙结构。此方法制备的超疏涂层与水的接触角约为 136° ,滚动角约为 36° 。另一种方法是先在盐酸腐蚀过的铝板表面沉积一层纳米二氧化钛层,再以此为模板,利用PDMS制备了超疏水涂层,该涂层表面具有粗糙纳米二氧化钛结构,与水的接触角达到了 163° ,滚动角为 2° ,且该超疏水涂层可以通过黏合剂与不同的基材结合。李瀚文等^[33]以刷有纳米 SiO_2 的不锈钢网为模板,利用热压法在铝塑复合膜上制备出超疏水表面,该方法制备速度快,仅需20 s即可制备出超疏水表面,且该表面与水的接触角为 151° ,滚动角仅为 1° 。

2.5 水热法

水热法指将金属与水热试剂在一定温度下进行反应,制备出粗糙表面。该方法广泛应用于铜、镁、铝等金属中。陈晓航等^[34]将铝片置于 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的去离子水溶液中,在 120°C 下进行反应,制备出粗糙微纳米结构。研究表明,反应6 h后经过硬脂酸修饰制备的超疏水表面与水接触角可达到 155.5° ,铝合金电极表面腐蚀电流密度最小值为 $4.691 \times 10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$,腐蚀电位为 -0.78 V ,保护效率达到了99.6%。Tuo Y. J. 等^[35]将铝片置于含有 Al_2O_3 颗粒与全氟十四酸的溶液中进行反应,并做了对照实验,一步法便制备出超疏水表面。研究表明,反应2 h后超疏水表面的接触角达到最大为 160° ;将制备好的超疏水表面浸入质量分数为3.5%的 NaCl 水溶液中,经过观察,未加入 Al_2O_3 颗粒制备的超疏水表面在经过2 h浸泡后,失去超疏水性;而加入 Al_2O_3 颗粒后,超疏水表面在浸泡20 d后,与水的接触角为 158° ,滚动角为 8° ,仍具有超疏水性;在实际阻力测试中,实验装置如图5所示,当喷射的水流速度为2~5 m/s时,与普通表面相比,超疏

水表面的减阻率约为 20%~30%，该超疏水表面有望用于水下减阻领域。

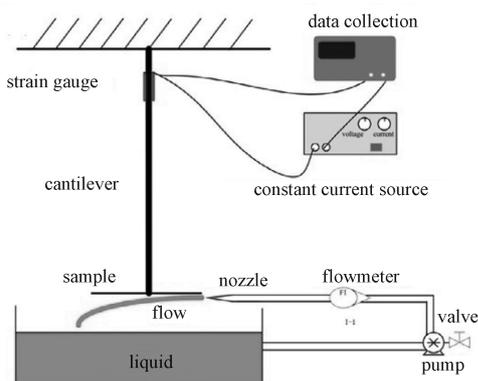


图 5 摩擦阻力测试装置

Fig. 5 Testing device of friction resistance

2.6 其他方法

常用的方法还有静电纺丝法和喷涂法、溶胶-凝胶法、层层自组合法等。Sheng J. L. 等^[36]利用静电纺丝法将聚二甲基硅氧烷改性的聚丙烯腈制备成超疏水的涂层，可涂覆于铝等金属表面。该超疏水涂层具有良好的机械性能，在 100 °C 时拉伸强度可达到 11.7 MPa，经过 20 次的打磨后表面几乎没有磨损。Cui M. K. 等^[37]以铝片为基底，将聚偏氟二乙烯和硬脂酸溶于丙酮溶液中经搅拌后进行纺丝，再将纳米丝沉积于铝片表面形成了超疏水涂层，与水的接触角达到了 155°，滚动角为 5°左右。静电纺丝法不需要在基体表面构建微纳米结构，只需一步即可在基体表面制备超疏水涂层，但静电纺丝法需要用特殊装备才可以进行纺丝，无法大规模使用。喷涂法是将材料直接喷涂到基体上制备超疏水表面的方法。Lin J. Y. 等^[38]将氟化二氧化硅与聚偏氟乙烯（polyvinylidene fluoride, PVDF）混合，利用喷枪将混合液喷涂到不同基材表面，形成的超疏水聚偏氟乙烯涂层与水的接触角达到 170°，滚动角仅为 1°。Zhao Z. B. 等^[39]以正硅酸乙酯为前驱物，以氨水为催化剂制备了硅纳米粒子的核心，再加入氟化硅烷在硅核心上继续生成纳米粒子，最后制备了具有草莓形状的的粒子悬浮液。该悬浮液可以喷涂到玻璃、金属和纸张上形成超疏水涂层，接触角可达到 156°，并且具有耐磨性和一定的疏油性能。溶胶-凝胶法无需对基体表面进行粗糙处理，将制备的液体装入喷雾罐中，在有需要的表面进行喷涂即可制备出超疏水表面。

3 提高超疏水表面寿命的方法

传统理论下，合适的微观结构和低表面能物质修饰是构成超疏水表面不可或缺的两个因素。但超疏水表面的微纳米结构耐磨性差，尤其是纳米级结构，微小的外力也可能对其造成损害。在超疏水表面的实际使用过程中，不可避免会受到磨损，如刮擦、水流冲击和弯曲等，磨损后，超疏水表面突起高度有所降低，捕获的空气减少，从而使表面的浸润性能降低。另一方面，微纳米结构受损从表面脱落时，将低表面能物质带走，最终导致表面超疏水性能失效。针对上述使超疏水性能失效的因素，研究人员进行了积极探索，通过引入黏合层和构建自修复体系等延长超疏水表面的使用寿命。

3.1 引入黏合层

Lu Y. 等^[40]预先将万能胶涂覆于基材表面，再将不同尺寸超疏 TiO₂ 乙醇溶液喷涂固定在基体表面，TiO₂ 颗粒作为微纳米结构和低表面能物质，万能胶在提高 TiO₂ 颗粒与基体的结合力度的同时，也可作为缓冲层缓冲外力。超疏水表面在 500 g 砝码压力下，打磨 400 cm 后，接触角仍在 156°以上，显示出良好的耐磨性能。Zhuang A. Y. 等^[41]以铝箔为基体、环氧树脂为黏合层，利用气相沉积法将聚二甲基硅氧烷沉积到铝箔表面制备出超疏水涂层，接触角达到 160.2°，滚动角为 2°，且与基体黏合性良好，经过 11 次胶带剥离测试该涂层的接触角并无下降。与上述先涂覆黏合剂后附着疏水颗粒不同，刘丹等^[42]将疏水 TiO₂ 与硅基黏合剂混合，再直接喷涂到铝等金属基体表面，只经过一步即可制得具有优良耐磨性能的超疏水表面，引入的黏合层可以加强基体与涂层之间的黏合力，也可以在表面受到外力冲击时充当缓冲层，保护微纳米结构。

3.2 构建自修复超疏水材料

自然界中的植物在受伤后，角质层和蜡质层会再生，以修复受损的部位。受此启发，若超疏水表面受损后也可以自修复，则可以延长其使用寿命。根据修复机理的不同，自修复超疏水材料可以分为本征型和外援型两大类。

3.2.1 本征型自修复超疏水材料

本征型自修复超疏水材料是指依靠材料内部分子间可逆作用力的打开与重建，完成对破损结构的修复。N. Pureskiy 等^[43]将疏水纳米二氧化硅和 3- 氨

基丙基三乙氧基硅烷(3-amino-propyltriethoxysilane, APS)在高温下与氟化蜡混合,涂覆在基体表面,再经低温冷却固化后即可形成超疏水表面。当材料表面受到磨损失去超疏水性能后,升高温度使氟化蜡具有一定流动性,带动纳米二氧化硅发生重排,完成对受损部位的修复。U. Manna 等^[44]利用聚乙烯亚胺(polyethyleneimine, PEI)和聚乙烯基-4,4-二甲基丁内酯反应形成交联网络,再与癸胺反应,生成具有记忆效应的超疏水涂层,该涂层可涂覆于金属、玻璃和纸等表面,当其受到压力变形后,在水中浸泡1 h或在 pH=3 的酸性溶液中浸泡 60 s,即可恢复原先形状。

本征型自修复超疏水材料不仅可完成材料表面的修复,还可以完成其内部的修复。但目前的自修复方式仍有一定缺陷,如使用低熔点物质稳定性较差,形状记忆材料力学性能不佳,且价格昂贵等。

3.2.2 外援型自修复超疏水材料

不同于本征型修复方式,外援型自修复超疏水材料通过外部刺激(如温度、湿度等),释放预先在基体中储存的外来修复剂,对低表面能物质进行补充,重新恢复其超疏水性能。Wang X. L. 等^[45]对铝片进行二次阳极氧化处理,使其表面形成多孔结构,再通过真空泵向其内部注入全氟辛酸。当基体表面低能物质受损破裂后,室温下放置 48 h 或在 70 °C 下放置 6 h 后,即可恢复超疏水性能。Xue C. H. 等^[46]将聚苯乙烯(polystyrene, PS)包裹于 SiO₂ 胶囊中,将其喷涂于预先涂覆环氧树脂的基材表面,构建出多层微纳米结构,并在其表面涂覆一层 PDMS 涂层,一方面起到疏水作用,另一方面使 SiO₂ 胶囊颗粒之间形成连接,成功制备出超疏水表面。该疏水表面经过氧离子刻蚀可变为超亲水表面,但在室温下放置 12 h 便可恢复其超疏水性能,经砂纸打磨后,会暴露出新的微纳米胶囊层而形成新的粗糙结构。此外,通过加热或加入四氢呋喃可以加速 PS 和 PDMS 的迁移速度,从而减少超疏水表面的修复时间,但会使 PS 和 PDMS 过量从胶囊中迁移到表面,减少修复次数。

外援型修复方式简单、修复效率高,但存在修复次数有限和释放修复剂后留下空隙等问题。因此在选择自修复超疏水材料时需要根据实际使用情况选择合适的方式及材料。

4 超疏水材料在包装方面的应用

4.1 黏稠液体包装

在黏稠液包装中,内容物会黏附于包装内壁,难以倒出而造成浪费,也不利于外包装的回收利用。如黏附油墨、油漆、涂料等的金属桶属于难以处理的危险固体废弃物;黏附酸奶、牙膏等的包装难以分类回收。据报道,每年有价值 40 亿美元的食品或其他材料黏附于包装中被浪费^[47]。超疏水材料因其具有难以黏附的特性,应用于包装中可以使内容物充分流出而无残留。目前已有将超疏水材料用于酸奶和洗发水的包装中,如图 6 所示,使用超疏水材料后产品不会残留,也易于废弃包装的回收。

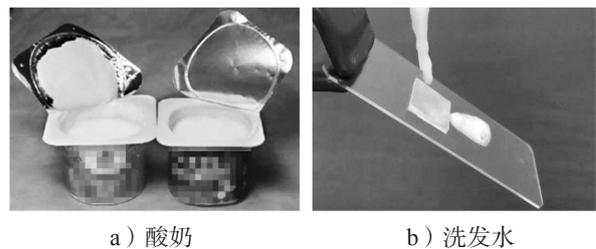


图 6 超疏水材料的应用

Fig. 6 Application of superhydrophobic materials in packaging

4.2 防腐蚀海运集装箱

随着我国经济的发展,我国与世界各国的贸易来往愈加频繁。海运因其具有运输成本低、运量大、适应能力强等特点,成为国际贸易运输的主要运输方式。当前的海运包装多为集装箱包装,铝制集装箱重量轻、强度高、材料回收利用率高,成为未来集装箱发展的首选。铝的化学性质较为活泼,虽然其表面易被氧化形成一层致密的氧化铝保护层,但随着与海水接触时间的延长氧化层会遭到破坏,且海面的盐雾中含 Cl⁻,更容易使铝合金发生电化学腐蚀,限制了铝合金的使用。铝基超疏水材料对液体具有强烈的排斥性,将其应用于集装箱表面防止液体附着,增强了铝制集装箱的防腐蚀性能。

4.3 防潮包装

饼干、茶叶、糖、盐等属于易受潮物品,受潮后其脆性降低、易结块,甚至会发生霉变;精密电子器件等受潮后也会导致使用性能下降甚至损坏。将制备的超疏水铝箔纸用于易受潮物品及精密电子器件等的包装中,防止空气中水蒸气凝结于包装表面,从而起到防潮作用。

4.4 其他应用

刘海露等^[48]制备的超疏水材料,在温度控制下,实现由超疏水到亲水的转变。该超疏水材料可用于防伪包装方面,在50℃水雾环境中,其可显示预先设计的防伪图案,如图7所示。

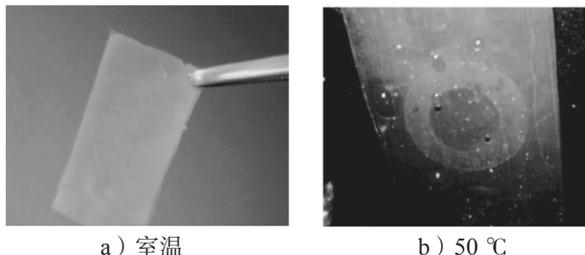


图7 不同温度下的图案

Fig. 7 Patterns displayed at different temperatures

在医药等领域,可以将超疏材料应用于微量灌装中。利用超疏材料对液体的排斥性,使得液体药品可以从容器中全部流出而不黏附于包装内壁,减少因液体药品浪费造成的损失,也利于包装的二次回收^[46]。

5 总结与展望

目前使用的超疏水材料制备技术优缺点明显。利用液体加工的方法如化学刻蚀、电化学沉积和阳极氧化等,操作简单且技术成熟,但在制备过程中不可避免使用到强酸强碱等物质,会对操作人员以及环境造成危害。激光刻蚀法对表面微观结构控制好,但需要使用昂贵的装备,难以大规模使用。另一方面,制备出的超疏水表面性能优良,但其耐用性差,在酸性、碱性和外力刮擦等情况下极易失去超疏水性能,且对超疏水材料耐摩擦、耐化学性能等方面缺乏检测手段及检测标准。目前自修复超疏水材料,大多需要温度或湿度等刺激,难以应用于电子设备等工作稳定性要求较高的领域。

因此,未来超疏水材料发展的主要方向为:

1) 为超疏水材料的耐磨性能、耐化学性能等制定相关检测标准;

2) 简化制备方式、缩短制备时间,为工业化制备超疏水材料控制成本;

3) 寻找环境友好型和低廉的改性物质代替目前使用的氟硅烷等价格高、危害人体的低表面能物质;

4) 开发高效黏合剂,提高基体与超疏水表面之间的黏结力,延长超疏水表面的使用寿命;

5) 制备出可在室温下进行修复的超疏水材料,

以满足不同领域的使用要求。

总体来说,超疏水表面应用广泛,有广阔的应用前景,新技术和新应用领域需要进一步拓展。立足于现有技术,开发新技术制备使用寿命长、可大规模工业化生产的超疏水材料为其未来发展方向。

参考文献:

- [1] 张艳平,董兵海,王世敏,等. 耐久性超疏水表面的构建及其研究进展[J]. 功能材料, 2017, 48(6): 6057-6063.
ZHANG Yanping, DONG Binghai, WANG Shimin, et al. Construction of Durable Superhydrophobic Surface and Its Research Progress[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(6): 6057-6063.
- [2] DARMANIN T, GUITTARD F. Recent Advances in the Potential Applications of Bioinspired Superhydrophobic Materials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(39): 16319-16359.
- [3] 巢光华. 铝合金超疏水膜的制备及防护性能研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2015.
CHAO Guanghua. Preparation and Protective Properties Study of Aluminum Alloy Superhydrophobic Films[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2015.
- [4] 丁元迪,周 潼,王若云,等. 金属基体上超疏水表面的制备及其机械耐久性的研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 68-86.
DING Yuandi, ZHOU Tong, WANG Ruoyun, et al. Research Progress of the Preparation and Mechanical Durability of Superhydrophobic Surfaces on Metal Substrates[J]. Surface Technology, 2019, 48(12): 68-86.
- [5] 胡登峰,于庆杰. 自愈性超疏水材料研究进展[J]. 现代化工, 2019, 39(9): 40-43, 48.
HU Dengfeng, YU Qingjie. Advances in Research of Self-Healing Super-Hydrophobic Materials[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(9): 40-43, 48.
- [6] 高雪峰,江 雷. 天然超疏水生物表面研究的新进展[J]. 物理, 2006, 35(7): 559-564.
GAO Xuefeng, JIANG Lei. Recent Studies of Natural Superhydrophobic Bio-Surfaces[J]. Physics, 2006, 35(7): 559-564.
- [7] YOUNG T. Experiments and Calculations Relative to Physical Optics[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1804, 94: 1-16.
- [8] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. Industrial & Engineering Chemistry,

- 1936, 28(8): 988-994.
- [9] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546.
- [10] BITTOUN E, MARMUR A. The Role of Multiscale Roughness in the Lotus Effect: Is It Essential for Super-Hydrophobicity?[J]. Langmuir, 2012, 28(39): 13933-13942.
- [11] EXTRAND C W. Remodeling of Super-Hydrophobic Surfaces[J]. Langmuir, 2016, 32(34): 8608-8612.
- [12] LIU T, KIM C J. Turning a Surface Superrepellent even to Completely Wetting Liquids[J]. Science, 2014, 346(6213): 1096-1100.
- [13] 张良俊. 含氟低表面能材料的制备及其性能研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2010.
ZHANG Liangjun. Fabrication of the Materials Containing Fluorine with Low Surface Free Energy and Their Properties[D]. Xiamen: Xiamen University, 2010.
- [14] GUO Z G, ZHOU F, HAO J C, et al. Effects of System Parameters on Making Aluminum Alloy Lotus[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 303(1): 298-305.
- [15] 吴若梅, 巢光华, 孙兆飞, 等. 润湿性对铝合金涂层耐蚀及防污性能的影响 [J]. 包装学报, 2016, 8(4): 8-12.
WU Ruomei, CHAO Guanghua, SUN Zhaofei, et al. Effect of Wettability on Corrosion Resistance and Vulnerability of Aluminum Alloy Coating[J]. Packaging Journal, 2016, 8(4): 8-12.
- [16] 鲍恩泉, 陈劲松, 姜凌云, 等. 仿生超疏水表面的制备与应用研究进展 [J]. 材料保护, 2020, 53(6): 127-131, 143.
BAO Enquan, CHEN Jinsong, JIANG Lingyun, et al. Preparation, Application and Research Progress of Biomimetic Superhydrophobic Surface[J]. Materials Protection, 2020, 53(6): 127-131, 143.
- [17] GUO Y G, WANG Q H, WANG T M. Facile Fabrication of Superhydrophobic Surface with Micro/Nanoscale Binary Structures on Aluminum Substrate[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(13): 5831-5836.
- [18] LIU K S, DU J X, WU J T, et al. Superhydrophobic Gecko Feet with High Adhesive Forces Towards Water and Their Bio-Inspired Materials[J]. Nanoscale, 2012, 4(3): 768-772.
- [19] PATIL D, ARAVINDAN S. Fast Fabrication of Superhydrophobic Titanium Alloy as Antibacterial Surface Using Nanosecond Laser Texturing[J]. Journal of Micro and Nano-Manufacturing, 2017, 6(1). DOI: 10.1115/1.4038093.
- [20] LIU T Y, KIM C J. Turning a Surface Superrepellent even to Completely Wetting Liquids[J]. Science, 2014, 346(6213): 1096-1100.
- [21] 李晶, 赵世才, 杜锋, 等. 激光构筑槽棱与网格状结构超疏水耐腐蚀表面研究 [J]. 材料工程, 2018, 46(5): 86-91.
LI Jing, ZHAO Shicai, DU Feng, et al. Fabrication of Groove and Grid Structure Surface with Superhydrophobicity and Corrosion Resistance by Laser[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(5): 86-91.
- [22] XIE D G, LI W. A Novel Simple Approach to Preparation of Superhydrophobic Surfaces of Aluminum Alloys[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(3): 1004-1007.
- [23] ZHANG Q H, JIN B Y, WANG B, et al. Fabrication of a Highly Stable Superhydrophobic Surface with Dual-Scale Structure and Its Antifrosting Properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(10): 2754-2763.
- [24] LU Z, WANG P, ZHANG D. Super-Hydrophobic Film Fabricated on Aluminium Surface as a Barrier to Atmospheric Corrosion in a Marine Environment[J]. Corrosion Science, 2015, 91: 287-296.
- [25] WU W C, WANG X L, WANG D A, et al. Alumina Nanowire Forests via Unconventional Anodization and Super-Repellency Plus Low Adhesion to Diverse Liquids[J]. Chemical Communications, 2009(9): 1043.
- [26] DARMANIN T, DE GIVENCHY E T, AMIGONI S, et al. Superhydrophobic Surfaces by Electrochemical Processes[J]. Advanced Materials, 2013, 25(10): 1378-1394.
- [27] ZHANG B B, XU W C, ZHU Q J, et al. Ultrafast One Step Construction of Non-Fluorinated Superhydrophobic Aluminum Surfaces with Remarkable Improvement of Corrosion Resistance and Anti-Contamination[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 532: 201-209.
- [28] SUN W, WANG L D, YANG Z Q, et al. Fabrication of Polydimethylsiloxane-Derived Superhydrophobic Surface on Aluminium via Chemical Vapour Deposition Technique for Corrosion Protection[J]. Corrosion Science, 2017, 128: 176-185.
- [29] 程江, 赵安, 孙逸飞, 等. 铜基高梯度润湿表面的构建与表征 [J]. 功能材料, 2015, 46(8): 8138-8143.

- CHENG Jiang, ZHAO An, SUN Yifei, et al. Preparation and Characterization of High Wettability Gradient Surface on Copper Substrate[J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(8): 8138–8143.
- [30] WANG Z W, LI Q, SHE Z X, et al. Low-Cost and Large-Scale Fabrication Method for an Environmentally-Friendly Superhydrophobic Coating on Magnesium Alloy[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(9): 4097.
- [31] 肖成龙, 梁世雍, 于兆勤. 可控阵列微柱超疏水表面实验研究[J]. *电镀与精饰*, 2020, 42(7): 27–32.
- XIAO Chenglong, LIANG Shiyong, YU Zhaoqin. Experimental Study on Superhydrophobic Surface of Controllable Array Microcolumns[J]. *Plating & Finishing*, 2020, 42(7): 27–32.
- [32] HOSHIAN S, JOKINEN V, FRANSSILA S. Robust Hybrid Elastomer/Metal-Oxide Superhydrophobic Surfaces[J]. *Soft Matter*, 2016, 12(31): 6526–6535.
- [33] 李翰文, 吴大鸣, 刘 颖, 等. 等温热压印法制备超疏水薄膜[J]. *中国塑料*, 2018, 32(10): 79–86.
- LI Hanwen, WU Daming, LIU Ying, et al. Fabrication of Super Hydrophobic Surfaces in the Way of Isothermal Hot Embossing in Solid-like State[J]. *China Plastics*, 2018, 32(10): 79–86.
- [34] 陈晓航, 陈冀静, 闵宇霖, 等. 水热法制备铝合金超疏水表面及电化学性能研究[J]. *电化学*, 2018, 24(1): 28–35.
- CHEN Xiaohang, CHEN Mojing, MIN Yulin, et al. Superhydrophobic Surface on Aluminum Alloy by Hydrothermal Method and Its Electrochemical Performance[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018, 24(1): 28–35.
- [35] TUO Y J, CHEN W P, ZHANG H F, et al. One-Step Hydrothermal Method to Fabricate Drag Reduction Superhydrophobic Surface on Aluminum Foil[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 446: 230–235.
- [36] SHENG J L, ZHANG M, XU Y, et al. Tailoring Water-Resistant and Breathable Performance of Polyacrylonitrile Nanofibrous Membranes Modified by Polydimethylsiloxane[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(40): 27218–27226.
- [37] CUI M K, XU C C, SHEN Y Q, et al. Electrospinning Superhydrophobic Nanofibrous Poly(Vinylidene Fluoride)/Stearic Acid Coatings with Excellent Corrosion Resistance[J]. *Thin Solid Films*, 2018, 657: 88–94.
- [38] LIN J Y, LIN F, LIU R R, et al. Scalable Fabrication of Robust Superhydrophobic Membranes by One-Step Spraycoating for Gravitational Water-in-Oil Emulsion Separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 231: 9.
- [39] ZHAO Z B, ZHANG D M, MENG Y F, et al. One-Pot Fabrication of Fluoride-Silica@Silica Raspberry-like Nanoparticles for Superhydrophobic Coating[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(13): 14601–14608.
- [40] LU Y, SATHASIVAM S, SONG J, et al. Robust Self-Cleaning Surfaces that Function when Exposed to Either Air or Oil[J]. *Science*, 2015, 347(6226): 1132–1135.
- [41] ZHUANG A Y, LIAO R J, LU Y, et al. Transforming a Simple Commercial Glue into Highly Robust Superhydrophobic Surfaces via Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(48): 42327–42335.
- [42] 刘 丹, 黄智伟. 一种环保多功能超疏水涂层的制备方法: CN201711187867.2[P]. 2018–04–05.
- LIU Dan, HUANG Zhiwei. Preparation Method of Environment-Friendly Multifunctional Super-Hydrophobic Coating: CN201711187867.2[P]. 2018–04–05.
- [43] PURETSKIY N, STOYCHEV G, SYNITSKA A, et al. Surfaces with Self-Repairable Ultrahydrophobicity Based on Self-Organizing Freely Floating Colloidal Particles[J]. *Langmuir*, 2012, 28(8): 3679–3682.
- [44] MANNA U, LYNN D M. Restoration of Superhydrophobicity in Crushed Polymer Films by Treatment with Water: Self-Healing and Recovery of Damaged Topographic Features Aided by an Unlikely Source[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(36): 5104–5108.
- [45] WANG X L, LIU X J, ZHOU F, et al. Self-Healing Superamphiphobicity[J]. *Chem Commun*, 2011, 47(8): 2324–2326.
- [46] XUE C H, ZHANG Z D, ZHANG J, et al. Lasting and Self-Healing Superhydrophobic Surfaces by Coating of Polystyrene/SiO₂ Nanoparticles and Polydimethylsiloxane[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(36): 15001–15007.
- [47] 罗雨婷, 刘 源, 黄子发, 等. 铝合金超疏水表面的制备和包装应用探讨[J]. *包装工程*, 2012, 33(7): 36–39.
- LUO Yuting, LIU Yuan, HUANG Zifa, et al. Preparation of Super Hydrophobic Aluminum Alloy Surface and Its Application in Packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2012, 33(7): 36–39.
- [48] 刘海露, 洪 炜, 陈旭东. 相分离法制备超疏水丙

烯酸聚氨酯及防伪应用 [J]. 合成材料老化与应用, 2018, 47(4): 1-8.

LIU Hailu, HONG Wei, CHEN Xudong.
Superhydrophobic Polyurethane Prepared by Phase Separation and Its Application in Anti-Counterfeit[J].

Synthetic Materials Aging and Application, 2018, 47(4): 1-8.

(责任编辑: 李玉华)

Progress in Preparation and Packaging Application of Superhydrophobic Aluminum

WU Shuai¹, WU Ruomei¹, ZHANG Zhengwei¹, ZHANG Landan¹, LU Yiyu¹, WANG Qiyue¹,
YUAN Zhiqing¹, JIANG Haiyun¹, CHEN Qinghua²

(1. College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. Zhuzhou Lupu New Materials Company Limited, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: A superhydrophobic surface with particular wettability built on the aluminium alloy matrix could accomplish the functions of corrosion resistance, anti-icing, lubrication and drag reduction, indicating greater application value with market prospects. The preparation methods of superhydrophobic aluminum surface include chemical etching, anodizing, electrochemical deposition, and hydrothermal process. Chemical etching, anodic oxidation and hydrothermal methods are easy to operate and widely used, but the strong acid, strong base and other substances used in the preparation process are harmful to the environment and human bodies. Laser etching can control the surface microstructure, but it is difficult to be used in a wide range due to the expensive equipment. In order to expand the application field of superhydrophobic surface, the major research direction will be developing a simple method to prepare multistage micro-nano rough structure, using adhesive layer to strengthen microstructure and constructing self-repairing superhydrophobic surface.

Keywords: superhydrophobic surface; packaging application; wettability; micro-nano structure