

# 大学生创新训练项目申请书

项目编号 s201910536009

项目名称 基于 3D 打印的超疏水功能表面制备及其  
表面性能研究

项目负责人 陈紫琳 联系电话 15084803385

所在学院 汽车与机械工程学院

学 号 201669030305 专业班级 车辆 1603 班

指导教师 唐昆，魏吉双

E-mail 826526383@qq.com

申请日期 2019.05.01

起止年月 2019.05 至 2020.05

长沙理工大学

## 填 写 说 明

1、本申请书所列各项内容均须实事求是，认真填写，表达明确严谨，简明扼要

2、申请人可以是个人，也可为创新团队，首页只填负责人。“项目编号”一栏不填。

3、本申请书为大16开本（A4），左侧装订成册。可网上下载、自行复印或加页，但格式、内容、大小均须与原件一致。

4、负责人所在学院认真审核，经初评和答辩，签署意见后，将申请书（一式两份）报送长沙理工大学项目管理办公室。

## 一、基本情况

项目名称	基于 3D 打印的超疏水功能表面制备及其表面性能研究						
所属学科	学科一级门:	工学		学科二级类:	机械类		
申请金额	20000 元		起止年月	2019 年 05 月 至 2020 年 05 月			
负责人姓名	陈紫琳	性别	女	民族	汉族	出生年月	1999 年 01 月
学号	201669030305	联系电话	宅: 无		手机: 15084803385		
指导教师	唐昆, 魏吉双	联系电话	宅: 0731-88904246 手机: 13017124406				
负责人曾经参与科研的情况	参与指导老师主持的科研课题一项, 主要负责试样制备、实验开展和实验数据采集与整理等工作。						
指导教师承担科研课题情况	以项目负责人身份分别主持国家自然科学基金项目、湖南省教育厅项目、湖南省自然科学基金项目各一项。						
指导教师对本项目的支持情况	指导老师有充足的时间和精力指导本项目的组织与开展, 并提供足够的科研设备与场地供项目组使用, 以确保项目的顺利实施。						
项目组主要成员	姓名	学号	专业班级	所在学院	项目中的分工		
	金程	201621030208	机械设计制造及自动化 1602 班	汽车与机械工程学院	试样的三维 CAD 建模及 3D 打印制备		
	张丽平	201669030304	车辆工程 1603 班	汽车与机械工程学院	试样的超疏水性能实验与表征		
	杜家兵	201669030428	车辆工程 1604 班	汽车与机械工程学院	液滴滞后瞬态方程的建立与分析		
	杜文勇	201648030208	材料成型及控制工程 1602 班	汽车与机械工程学院	不同应用中最优结构阵列参数获取		

## 二、 立项依据（可加页）

### （一） 项目简介

本项目将 CAD 三维建模与 3D 打印结合，并引入到超疏水功能表面的制备，以获得不同形状及特征尺寸的阵列样品；在功能表面样品上，完成定向运输、防冻及减阻实验，进行结构与性能表征；建立功能表面液滴滞后过程的瞬态方程，结合自由能变化与全局自由能垒，构建液滴滞后与表面结构参数之间的关联，明晰表面润湿机理。旨在提高功能表面制备效率、降低成本、改善液滴各向异性可控性，获得具有理想超疏水性能的阵列结构类型与参数。

### （二） 研究目的

超疏水功能表面是人们仿照自然界生物体表面（如荷叶、水黾等，图 1）制备的一种具有特殊浸润性的智能可控润湿性表面<sup>[1]</sup>，可实现表面自清洁、腐蚀防护、油水分离、以及液体收集等功能，并且广泛应用于交通运输、生物、微机械、航空航天等领域。然而，在超疏水功能表面制备与润湿机理的研究中，存在一些亟待解决的问题。其中，现有的制备方法存在各自的缺点，例如，电火花切割、激光刻蚀的效率低、成本高；电化学刻蚀及沉积难以加工出高径比较大的柱状阵列；氧化法只适用于金属基体的超疏水改性；热压印对表面阵列结构的尺寸有要求，难以保证高尺寸精度；活性聚合物自组装法的条件苛刻，制备时间长。而在润湿机理的研究中，现有的理论模型对于超疏水表面的润湿机理解释具有一定的局限性，不能确定前进角和后退角，无法完美的解释滞后，且实际表面对应的接触角也并非唯一。因此，开发高效、低成本、环境友好的制备技术，阐明表面的润湿机理，研究表面结构的几何形貌与表面浸润性的定量关系，提高其可控性、强度和持久性，一直是超疏水功能表面研究的热点。

基于此，本项目在超疏水功能表面的制备中，结合 CAD 三维建模与 3D 打印技术，获得具备不同形状及特征尺寸的阵列样品；完成定向运输、防冻及减阻实验，并进行结构与性能表征，研究超疏水结构阵列参数对其表面性能的影响规律；建立功能表面液滴滞后过程的瞬态方程，并在此基础上结合自由能变化与全局自由能垒，构建液滴滞后与表面结构参数之间的关联，明晰功能表面的润湿机理。项目的研究，旨在提高超疏水功能表面的制备效率、降低成本、改善液滴各向异性可控性，获得具有理想超疏水性能的阵列结构类型与参数。该项目的研究，对于推动超疏水功能表面的高效、低成本制备以及工程应用，具有一定的科学意义

与工程价值。

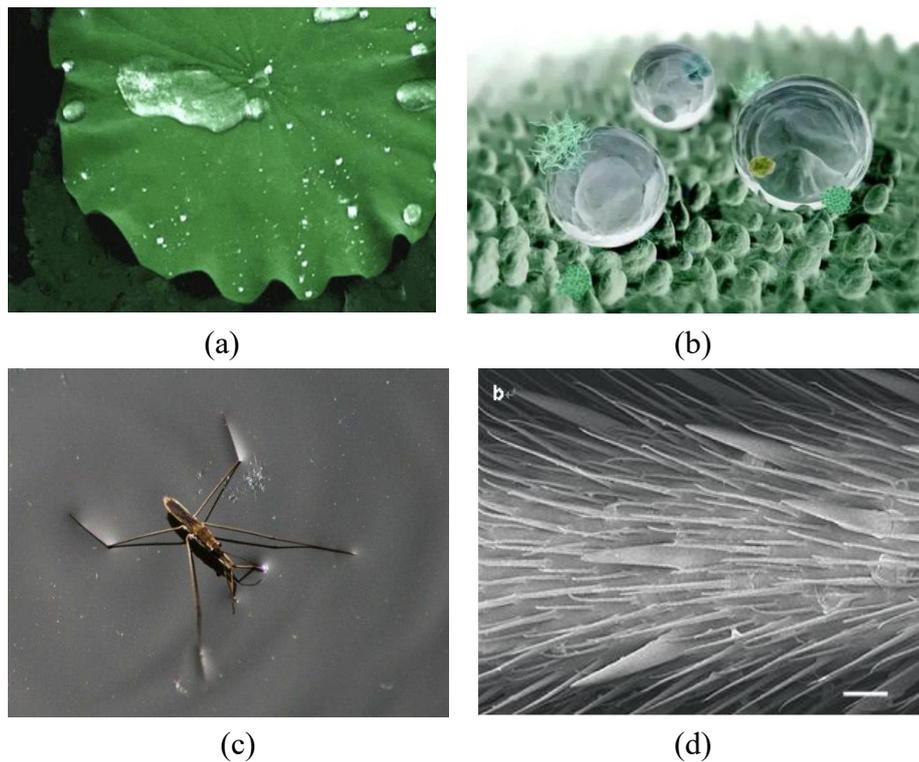


图 1 自然界中的超疏水现象<sup>[1]</sup>: (a)、(b) 不沾水的荷叶, (c)、(d) 水面上健步如飞的水黾。

### (三) 研究内容

本项目主要研究内容在于:

#### 1. 超疏水结构阵列参数对其表面性能影响规律的实验研究

首先采用 3D 打印技术, 结合 CAD 三维建模, 制备不同形状及特征尺寸的超疏水结构阵列; 然后采用 Never wet 喷雾对样品进行低表面能处理得到超疏水性能; 通过对超疏水功能表面的组织结构、能量变化、润湿程度等进行表征, 从实验上明晰超疏水结构阵列参数对其表面性能的影响规律。

#### 2. 液滴在超疏水结构阵列表面滞后过程的理论分析

选取液滴在超疏水表面滞后过程中关键性的五个状态 (初始态、预前进态、前进态、预后退态、后退态) 作为研究对象, 用静态研究方法描述液滴的滞后过程; 通过上述研究, 经简化和统计, 构建用于描述超疏水表面上液滴滞后过程的瞬态方程, 以确定超疏水表面性能与结构阵列参数的联系。

#### 3. 不同应用条件下超疏水性能分析与润湿机理揭示

通过对超疏水表面能量及粗糙度变化的分析, 进一步修正瞬态方程, 建立超疏水表面定向运输、防冰、减阻性能与结构阵列参数之间的内在关联, 揭示不同

应用条件下超疏水结构阵列表面性能的润湿机理，得到具有最佳超疏水性能的结构阵列参数。

#### (四) 国、内外研究现状和发展动态

对超疏水功能表面的研究，目前主要集中在超疏水功能表面的制备方法、润湿机理以及工程应用等方面。

在超疏水功能表面制备方面，除传统的电火花切割、热压印等方法以外，研究者们也尝试采用其它方法完成表面制备。其中，Wu 等<sup>[2]</sup>在不锈钢基体上通过飞秒激光技术加工出微米级锥状结构，再通过水热法在表面生成了一层 ZnO 薄膜降低了表面能从而加工出超疏水表面，接触角为  $160^\circ$  左右。Nakajima 等<sup>[3-4]</sup>利用溶胶—凝胶的方法制备薄膜，经氟硅烷修饰后，液滴在表面的接触角大于  $150^\circ$ ，具有良好的超疏水特性。Setchi 等人<sup>[5]</sup>采用化学气相沉积的方法在钢材表面制备出具有超疏水特性的碳纳米管层，接触角可达  $167^\circ$  且滚动角很小。Wu 等人<sup>[6]</sup>采用电化学腐蚀的方法，制备出纳米棒阵列。经过修饰后，该表面对水以及包括原油在内的多种液体具有不浸润性，接触角都在  $150^\circ$  之上，具有良好的双疏特性。Zhao 等人<sup>[7]</sup>采用层层吸附法制备出具有粗糙结构的二氧化硅小球薄膜，经过低表面能物质修饰后，接触角大于  $150^\circ$ ，接触角滞后小于  $10^\circ$ ，显示出良好的疏水性。Luo 等人<sup>[8]</sup>利用聚合物 / (溶剂-非溶剂) 的相分离过程制备出了具有超疏水性能的聚丙烯 (PP) 薄膜，其与水的接触角可高达  $160^\circ \pm 2^\circ$ 。

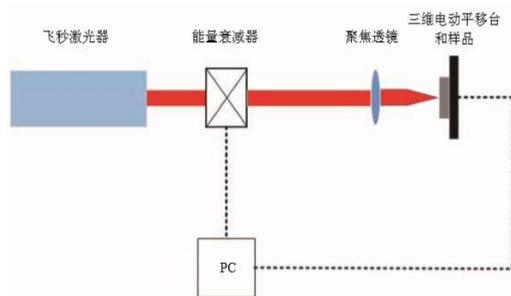


图 2 飞秒激光加工锥状结构<sup>[2]</sup>

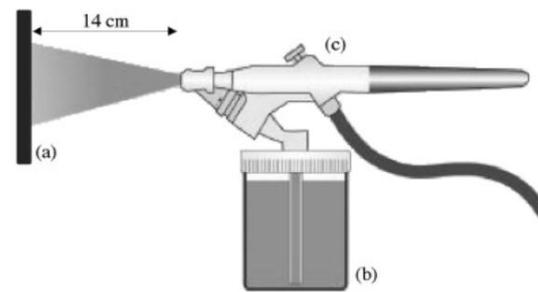


图 3 溶胶—凝胶制备薄膜<sup>[3]</sup>

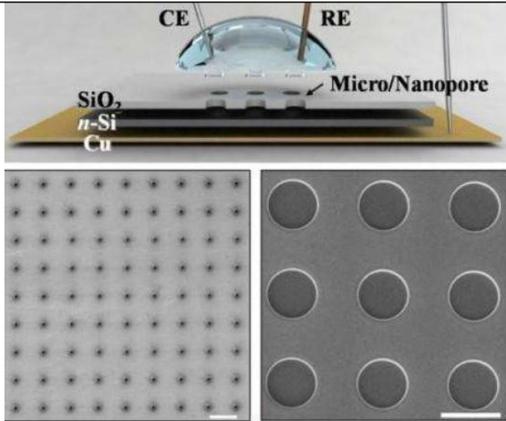


图 4 化学气相沉积制备超疏水阵列<sup>[5]</sup>

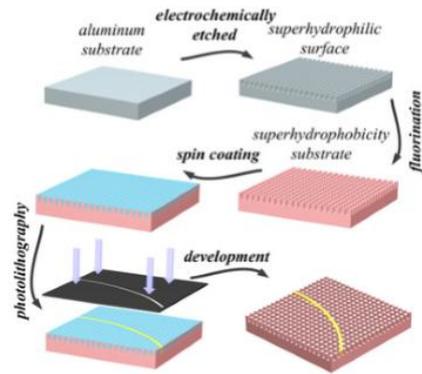


图 5 电化学刻蚀超疏水阵列<sup>[6]</sup>

在润湿机理方面，早在 1805 年，英国物理学家托马斯·杨就针对理想刚性光滑表面提出了著名的 Young 方程<sup>[9]</sup>，为研究固体表面润湿行为奠定了理论基础。但由于托马斯·杨在提出杨氏理论时并未考虑到粗糙结构的存在，所以在同一固体表面的表观接触角与 Young 方程计算的本征接触角会出现一定差异。为此，1936 年 Wenzel<sup>[10]</sup>对杨氏方程进行了修正并提出“粗糙度因子(roughness factor)”概念。但随后 Cassie 和 Baxter<sup>[11]</sup>发现当固体表面由不同种类化学物质组成时，Wenzel 方程是不适用的。于是提出了“复合接触”的概念，建立了一种新模型——Cassie 模型以描述复合浸润状态。此后，Jopp<sup>[12]</sup>等经过细致的研究发现：固体表面粗糙结构的改变也可以导致固体表面的润湿状态在 Wenzel 模型和 Cassie 模型之间转变。而且，许多情况下中等大小的接触角可出现在复合润湿状态中，这意味着复合和非复合两种润湿状态在同种特殊的表面上能够共存<sup>[13-14]</sup>。因而在两种润湿状态之间可能存在一种过渡类型的润湿状态。随后 Patankar<sup>[13]</sup>结合过渡态模型，研究了 Cassie 状态向 Wenzel 状态转变的过程。Li 等<sup>[15-16]</sup>从热力学角度出发，理论上证明了过渡态的不稳定性，最终将转变为非复合或复合态。

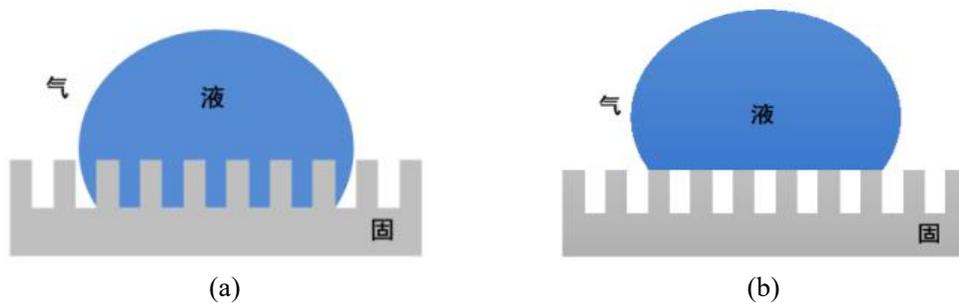


图 6 (a) Wenzel 模型示意图，(b) Cassie-Baxter 模型示意图

在工程应用方面，Zhang 等人<sup>[17-18]</sup>通过研究发现，在相同的加速激励下，经过超疏水处理的金属针在水中的运动速度是只经过疏水处理表面金属针的 1.7 倍，可以从侧面显示出超疏水界面可以降低液体和固体相对运动时的阻力。Sun 等人<sup>[19]</sup>

采制备铜基底特殊润湿性膜，实现了对水和油混合物的有效分离。Zhang 等人<sup>[20]</sup>在铜基底表面制备出具有优异的超疏水性和很低的粘着性的结构，使其有望在热交换器或低温运行设备等领域获得应用。Byon 等人<sup>[21]</sup>采用等离子体刻蚀的方法制备出具有超疏水性能的喷嘴。由于该喷嘴对液滴的粘附力比较小，可以有效的控制静电喷涂过程当中液滴喷涂的均匀性。Seo 等人<sup>[22]</sup>在超疏水微纳米线的阵列表面构建出具有超疏水性的沟壑，通过此沟壑引导液滴在表面上的运动。Morita<sup>[23]</sup>等人采用光刻法制备了各向异性阵列表面，证明了化学结构对各向异性的润湿性存在很大影响，实现了无损定向运输。Huang<sup>[24]</sup>等人采用电化学刻蚀法制备了各向异性超疏水表面，解决了高温下液体定向运输的问题；Rustem<sup>[25]</sup>等人提出了活性聚合物自组装的方法制备各向异性超疏水表面，液滴可按设计路线实现无损定向运输。Song<sup>[26]</sup>等人通过热压印制备出了具有微沟槽结构的功能表面，实现了液滴在各向异性超疏水表面的定向流动。

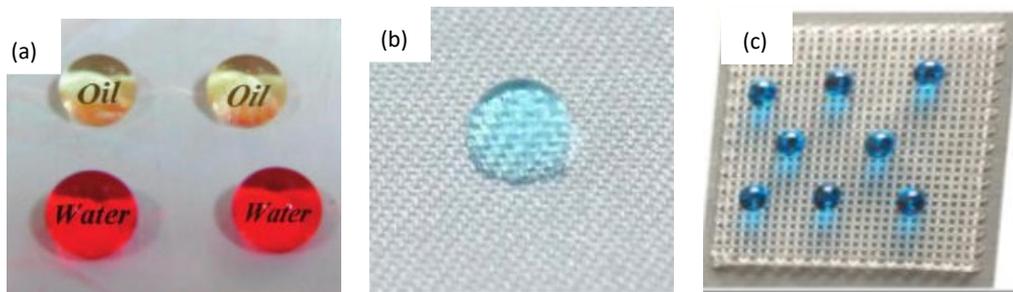


图 7 油水分离示意图<sup>[21]</sup>

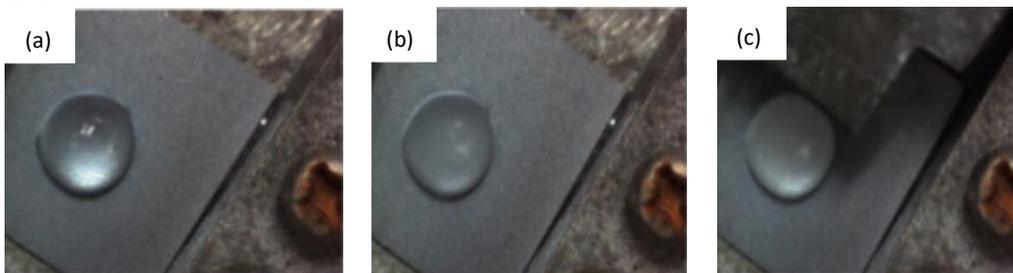


图 8 结冰实验图<sup>[22]</sup>

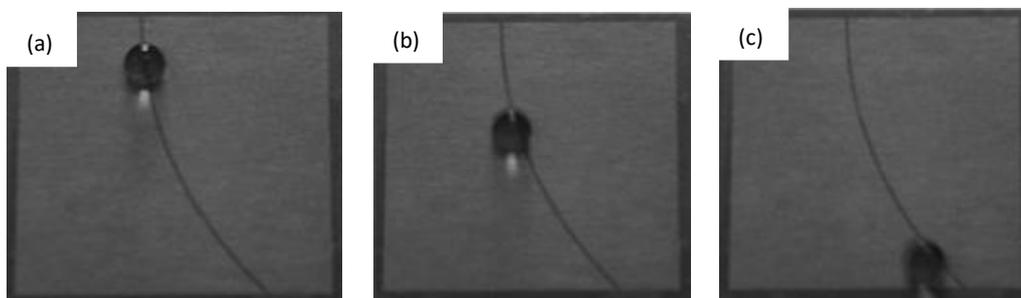


图 9 无损定向运输图<sup>[24]</sup>

综上所述，目前广大学者针对超疏水功能表面的制备、润湿机理以及工程应

用等方面开展了很多工作，并取得一定成果。但遗憾的是，有以下三个问题没有得到很好的解决：其一，在表面制备中，难以制备出特殊结构与形貌的试样，部分制备方法的条件苛刻，制备时间长、效率低、成本高；其二，在润湿机理的研究中，表面结构的几何形貌、尺寸与表面的浸润性，尤其是与滞后直接相关的定量关系有待建立与明晰；其三，在工程应用研究中，超疏水功能表面的可控性、强度及持久性有待提高，其结构阵列参数还需进一步优化。

#### 参考文献：

- [1] 赵宁, 卢晓英, 超疏水表面的研究进展[J]. 化学进展, 2007, 19(6):861-871.
- [2] 吴勃, 周明, 李保家, 等. 飞秒激光结合水热法制备不锈钢高粘附超疏水表面[J]. 功能材料, 2013(24):3658-3662.
- [3] Nakajima A, Abe K, Hashimoto K, et al. Preparation of hard super-hydrophobic films with visible light transmission [J]. Thin Solid Films, 2000, 376(1): 140-143.
- [4] 胡小娟 刘岚. 溶胶-凝胶法制备超疏水 PMHS—SiO<sub>2</sub> 涂膜[J]. 材料研究学报, 2010, 3:266-272.
- [5] Setchi S, Dhinojwala A, Langmuir, 2009, 25, 4311.
- [6] Wu WC, Wang XL, Wang DA, Commun, 2009, 1043.
- [7] Zhao Y, Tang YW, Wang XG, Appl. Surf. Sci, 2010, 256, 6736.
- [8] 罗荣 徐军. 相分离法制备超疏水聚丙烯的研究[J]. 现代化工, 2010, 8:52-55.
- [9] Young T. An essay on the cohesion of fluids [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805, 95: 65-87.
- [10] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. Ind Eng Chem, 1936, 28(8): 988-994.
- [11] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces [J]. Trans Faraday Soc, 1944, 40: 546-551.
- [12] Jopp J, Grull H, Yerushalmi-Rozen R. Wetting behavior of water droplets on hydrophobic microtextures of comparable size [J]. Langmuir, 2004, 20(23): 10015-10019.
- [13] Patankar N A. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces [J]. Langmuir, 2004, 20: 7097-7102.
- [14] Koishi T, Yasuoka K, Fujikawa S, et al. Coexistence and transition between Cassie and Wenzel state on pillared hydrophobic surface [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009, 106(21): 8435-8440.
- [15] Li W, Amirfazli A. A thermodynamic approach for determining the contact angle hysteresis for superhydrophobic surfaces [J]. J Colloid Interf Sci, 2005, 292(1): 195-201.
- [16] Fang G, Li W, Wang X, et al. Droplet motion on designed microtextured superhydrophobic surfaces with tunable wettability [J]. Langmuir, 2008, 24: 11651-11660.
- [17] Dixon T. K. Kwok, Huaiyu Wang, Yumei Zhang. Effects of long pulse width and high pulsing frequency on surface superhydrophobicity of polytetrafluoroethylene in quasi-direct-current plasma immersion ion implantation [J]. Journal of Applied Physics, 2009,

105, 053302.

- [18] 李小磊, 马晓雯. 表面润湿性对微通道界面减阻特性的影响[J]. 表面技术, 2017, 6: 42-48.
- [19] 孙晓哲, 于志家. 油水乳化液在疏水复合涂层网膜上破乳分离的实验研究[J]. 高校化学工程学报, 2013, 5: 910-914.
- [20] 张友法, 余新泉. 超疏水低粘着铜表面制备及其防覆冰性能[J]. 物理化学学报, 2010, 5(26): 1457-1462.
- [21] Byon C, Nam Y, Kim SJ. Appl. Phys. 2010, 107, 066102.
- [22] Seo J, Lee S, Lee J. ACS. Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3, 47.
- [23] Morita M, Koga T, Otsuka H, et al. Macroscopic-Wetting Anisotropy on the Line-Patterned Surface of Fluoroalkylsilane Monolayers. Langmuir, 2005, 21 (3): 911-918.
- [24] Shuai Huang, Shaohui Yin, Fengjun Chen, Hu Luo, Qingchun Tang, Jinlong Song. Applied Surface Science. 2018, (428): 432-438.
- [25] Rustem F. Ismagilov Dr. Alexander Schwartz Dr. Autonomous Movement and Self-Assembly. Angewandte chemie. 2002, 4: 652-654.
- [26] Jinlong Song, Mingqian Gao, Changlin Zhao, Yao Lu, Liu Huang, Xin Liu, Claire J. Carmalt, Xu Deng, and Ivan P. Parkin. Large-Area Fabrication of Droplet Pancake Bouncing Surface and Control of Bouncing State, ACS Nano. 2017, 11: 9259-9267.

## (五) 创新点与项目特色

项目的创新点在于:

- (1) **建立超疏水表面液滴滞后过程瞬态方程**, 表征接触角滞后与表观接触角之间的关系, 结合自由能变化与全局自由能垒, 构建表面结构的几何形貌、尺寸与表面浸润性之间的关联, 为阐明功能表面的润湿机理提供新的思路。
- (2) **表面润湿性可控**: 在所建立的瞬态方程基础上, 通过定向运输、防冻、减阻等实验, 对功能表面的润湿性能进行调控, 快速、高效地筛选出定向运输精准、防冰性能好、减阻能力强的结构阵列参数, 并对其参数组合进行优化, 实现其最佳超疏水性能, 为超疏水功能表面的优化设计提供理论依据与方法。

## (六) 技术路线、拟解决的问题及预期成果

### 一、项目的技术路线

本项目拟采用理论计算与实验研究相结合的方式, 其技术路线如图 10 所示, 研究工作按“**实验研究——理论分析——机理揭示**”的思路开展。**实验研究方面**: 拟采用 3D 打印制备不同维度、不同形貌尺寸的超疏水结构阵列, 采用 XRD、SEM、表面粗糙度仪等表征材料的组织结构, 采用 AFM、高速摄像机、接触角仪等测试超疏水表面的力学、弹跳等性能, 以得出最优的超疏水结构阵列。**理论分**

**析方面：**拟采用静态研究方法描述液滴的滞后过程，得到用于描述超疏水表面上的液滴滞后过程的瞬态方程，用于解释超疏水表面的定向运输性能、防冰性能、减阻性能等。**机理揭示部分：**通过对超疏水表面能量及粗糙度变化的分析，进一步修正瞬态方程，建立超疏水表面定向运输、防冰、减阻性能与结构阵列参数之间的内在关联，揭示不同应用条件下超疏水结构阵列表面性能的润湿机理，得到具有最佳超疏水性能的结构阵列参数。

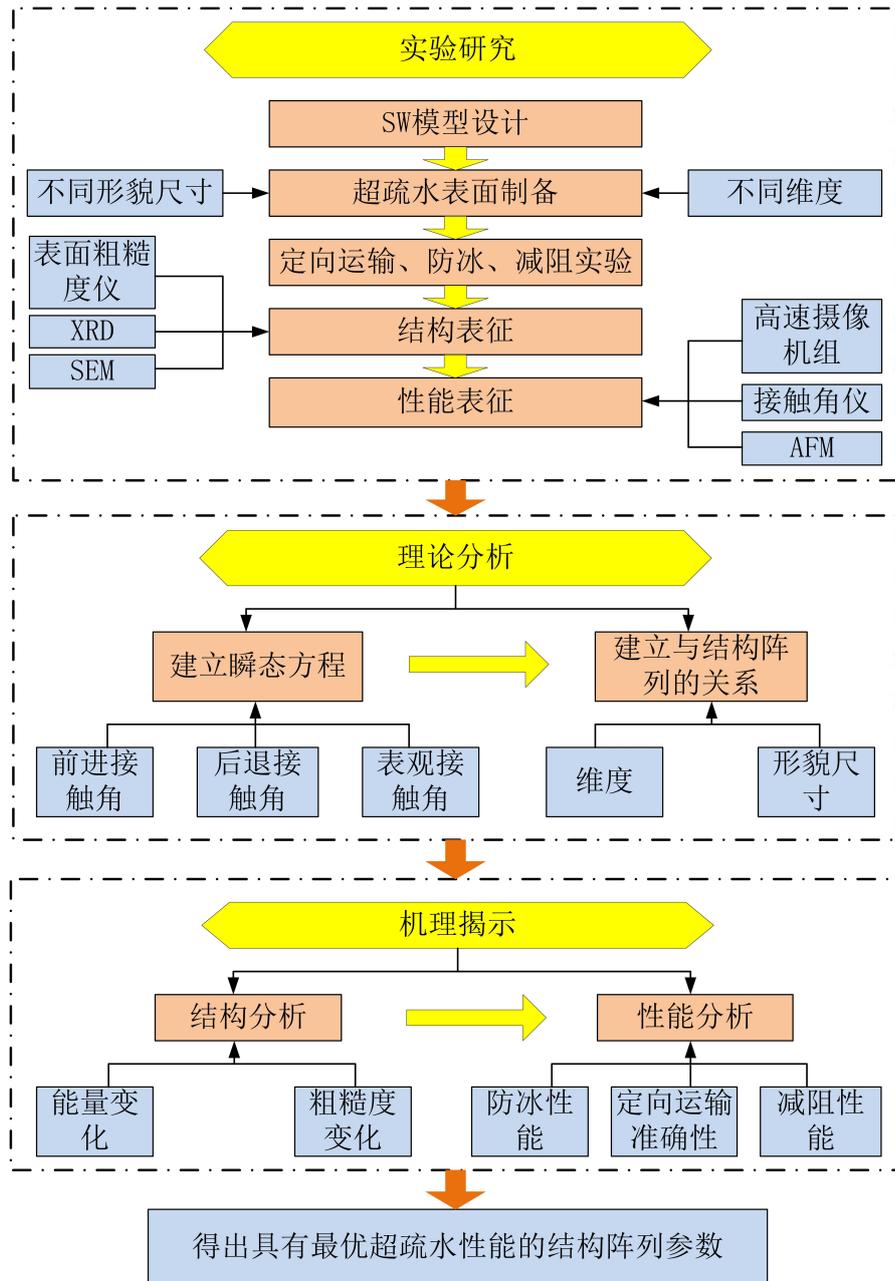


图 10 项目研究技术路线图

具体研究过程如下：

### 1. 超疏水结构阵列参数对其表面性能影响规律的实验研究

(1) 根据实验目的，制备不同维度、不同形貌尺寸的超疏水结构。采用三维 CAD 建模软件，设计出具备不同维度、不同形状及特征尺寸的超疏水阵列模型，并以此确定样品的结构与尺寸；接着，使用 Superfine3D 打印机制备出所设计的超疏水阵列；最后，采用 Never wet 喷雾对样品进行低表面能处理，使得制备的样品从亲水性转变成超疏水性能，液滴在其表面的接触角大于  $150^\circ$ ，具有良好的超疏水自清洁性能。

(2) 对制备的超疏水结构阵列进行定向运输、防冻、减阻实验。对同一维度、同一尺寸，但具有不同形貌的超疏水结构在相同条件下分别进行弹跳实验以得出最佳超疏水结构，为定向运输、防冻、减阻实验打下基础。在弹跳实验中，通过分析液滴在阵列上铺展到最大接触面积的时间以及弹跳离开阵列表面所需的时间等条件来得出具有最佳超疏水性能的形貌结构。确定最佳形貌后，对不同维度、同一尺寸的超疏水结构进行定向运输、防冻、减阻实验，以分析不同维度对超疏水性能的影响。最后，在选择好最佳形貌和维度后，对不同尺寸的超疏水结构进行定向运输、防冻、减阻实验，以确定具有最佳超疏水性能的结构尺寸。在定向运输实验中，通过液滴在所设计的阵列结构上定向运输的精准度来判断该阵列定向运输的好坏；在防冻实验中，通过反复的结冰/融冰实验分析液滴在不同阵列表面结冰时间长短来判断该阵列防冰性能的好坏；在减阻实验中，给与液滴同等推力，通过液滴在不通阵列上运动的距离以及速度来判断该阵列减阻性能的强弱。

(3) 进一步采用 XRD、SEM、AFM、表面粗糙度仪、接触角仪等对不同维度、不同形貌尺寸的阵列进行表征分析。

采用 XRD 分析制备表面的物相组成，将制备样品与低表面能处理后的样品进行 XRD 检测，将两者之间的物相进行对比，分析其样品从亲水性到超疏水性能的转变原因以及分析同种材料下，不同维度、不同形貌尺寸是否对其阵列表面所吸收低表面能喷雾的程度存在影响，是否对其表面物相存在影响；

采用 SEM 观察超疏水表面的结构形貌，分析不同阵列表面的微观表征，以及观察不同实验条件前后同一样品的微观表征以分析解释不同实验结果的成因；

采用表面粗糙度仪观察超疏水表面的粗糙度变化，分析不同阵列表面粗糙度情况，以及观察不同实验条件前后同一样品粗糙度变化，分析不同粗糙度对超疏水表面性能的影响；

采用高速摄像机组记录液滴在超疏水表面的动态过程。在弹跳实验中，进一步分析出液滴在不同形状阵列表面的弹跳高度、弹跳指数等；在定向运输实验中，进一步分析液滴在该阵列上的定向运输准确性以及液滴在该表面的定向运输情

况；在防冰实验中，进一步分析液滴在不同阵列表面的结冰时间以及结冰过程、成核状态等；在减阻实验中，进一步分析液滴从滚动到静止的时间以及滚动距离、滚动速度等；

采用接触角仪观察计算前进接触角、后退接触角以及表观接触角之间的关系，分析不同维度、不同结构形貌尺寸对前进接触角、后退接触角以及表观接触角的影响。同时分析不同实验前后前进接触角、后退接触角以及表观接触角之间的变化；

采用 AFM 测试超疏水表面的力学性能，以分析液滴在超疏水表面的润湿性能变化与原子力之间的关系，来确定其超疏水表面的强度与持久性。同时分析不同实验条件和实验次数下，同一样品的表面力学性能的变化。

**(4) 在实验表征基础上，分析不同超疏水结构阵列参数对其表面性能影响规律，为后续瞬态方程、结构尺寸、形貌特征等方面的优化打下基础。**

## **2. 液滴在超疏水结构阵列表面滞后过程的理论分析**

**(1) 选取液滴在超疏水表面滞后过程中关键性的五个状态（初始态、预前进态、前进态、预后退态、后退态）作为研究对象，用静态研究方法描述液滴的滞后过程；**研究上述所述液滴的预前进态、预后退态对应的前进角、后退角的半角正切值与初始态的平衡表观接触角的半角正切值之比，与相应两状态的三相接触线的半径比之间的关系；在此基础上，经简化和统计得到用于描述超疏水表面上的液滴滞后过程的瞬态方程。

通过直接方法测试前进/后退接触角，如上所述用微注射器加减液体方法，通过多次试测可确定前进或后退接触角，由此确定接触角滞后。在前进/后退过程中，分析表面自由能变化，即分析预前进态/与后退状态与初始态之间的液滴-表面系统液-气界面自由能的变化。通过直接/间接方法测量表观接触角，如对铺展在固体表面上的液滴或气泡形状进行直接照相，然后通过量角或测高手段从相片上测量接触角；或者利用毛细管根据毛细液面上升或下降的高度来推算接触角等。

建立方程表明前进或后退接触角与表观接触角以及三相接触线之间的关系。针对上述前进/后退接触角实验，前进或后退接触角是表观接触角的极限，是液滴运动状态临界点，对应于某一瞬时状态，可建立相关的瞬态方程。

**(2) 在微观层面上，利用 Cassie 方程、Wenzel 方程中的结构因子分别将复合态与非复合态所对应的平衡表观接触角与微结构参数联系起来。同时基于(1)的结论，利用所建立的瞬态方程来分析解释超疏水结构阵列的不同维度、形貌尺寸对其表面性能的影响，并结合对不同维度、形貌尺寸中组织结构、能量变化、润湿程度等的分析，进一步建立超疏水表面性能与其结构阵列参数之间的关系。**

针对某些人工和自然超疏水表面的一级微结构，提出一级柱形微结构模型；将一级柱形微结构表面的疏水性能同方柱的宽度、间距和高度联系起来；分别针对复合和非复合润湿状态，建立起超疏水表面上液滴的表观接触角(Cassie 接触角、Wenzel 接触角)、接触角滞后、自由能变化、自由能垒、粘附功和铺展系数与柱形微结构之间的数学关系。通过比较粘附功和能垒的变化，从数学角度解释液滴运动时所需克服的能垒与固-液界面的润湿状态的关系，以及三相接触线附近的接触状态和表面的材料化学性质与固-液界面的润湿状态的关系。并从数学的角度解释超疏水表面对于凝结的水分子团簇丧失疏水性。

同样，受荷叶表面二级微结构和仿荷叶表面微结构的启发，我们亦提出仿荷叶的二级微结构柱形模型，通过以上同样的方式建立起仿荷叶表面的超疏水性能和表面微结构之间的关系。从结构参数的数量变化解释二级结构为何能够有效降低接触角滞后；并从能垒和粘附功的角度讨论超疏水表面上的液滴润湿状态的复合与非复合状态之间的转换。

上述工作完成后，利用分形几何建模讨论了具有不同等级（或多尺度）微结构的超疏水表面的疏水性质，提出液滴润湿状态的转换与分形维度的关系（外界条件相同），以及液滴润湿状态的转换与表面的微观粗糙度的关系，并求出用于转换的临界粗糙度值。

**(3) 针对固体表面上液滴或液滴滞后现象，利用自由能变化、全局自由能垒用于解释液滴的滚动能力，特别是超疏水现象的热力学机制。**并利用瞬态方程将提出的用于解释超疏水性的自由能变化、全局自由能垒与表面微纳结构参数联系起来。从液滴和表面两个方面来描述超疏水性能的获得。

### **3. 不同应用条件下超疏水性能分析与润湿机理揭示**

结合上述实验结果、结构表征以及理论分析，对同一实验不同结构阵列的超疏水表面以及同一结构阵列表面不同实验前后能量变化、粗糙度变化进行整理，并将其与超疏水表面的润湿性能联系起来，建立超疏水表面定向运输性能、防冻性能、减阻性能与结构阵列参数之间的内在关联；揭示不同超疏水结构阵列表面性能的机理，得到具有最佳超疏水性能的结构阵列参数。

**(1) 将 XRD、SEM、AFM、表面粗糙度仪、接触角仪等实验设备在同一实验不同结构阵列的超疏水表面以及同一结构阵列表面不同实验所测量的数据进行记录。**分析实验前后超疏水表面能量变化以及粗糙度变化的过程，以及分析超疏水表面的不同结构阵列对超疏水表面能量变化以及粗糙度变化的影响。如在同一实验不同结构阵列的超疏水表面，通过前期采用 XRD、表面粗糙度仪等所记录的数据，对不同结构阵列的能量变化和粗糙度变化进行对比，得出不同结构阵列与

表面能量和粗糙度之间的影响，揭示超疏水表面的结构机理。

## **(2) 建立结构机理与超疏水表面润湿性能之间的内在关系。**

在定向运输性能方面，对液滴在不同结构阵列的定向运输准确性以及定向运输路程和时间进行分析。通过高速摄像机所记录的定向运输过程分析液滴的流动稳定性，并通过 XRD、SEM、AFM、表面粗糙度仪、接触角仪等研究表面形貌对定向运输的影响。分析微小结构对液滴所产生阻力、微小结构对液滴产生的表面张力以及每两个微小结构之间的间隙中液滴渗入量等与定向运输准确性、定向运输路程和时间之间的联系，揭示不同超疏水结构阵列表面定向运输性能的机理。

在防冻性能方面，对液滴在不同结构阵列的结冰时间以及防冻持久性进行分析。通过高速摄像机所记录的结冰过程分析液滴的结冰时间以及成核状态，并通过 XRD、SEM、AFM、表面粗糙度仪、接触角仪等研究表面形貌对防冻性能的影响。分析不同温度下，微小结构与液滴之间的传热效率、微小结构在多次破冰/融冰之后的能量损耗、元素变化等与结冰时间以及成核状态之间的联系。同时，分析微小结构在多次破冰/融冰之后的超疏水表面强度和防冻持久性能的变化。揭示不同超疏水结构阵列表面防冻性能的机理。

在减阻性能方面，在给与液滴同等推力的情况下，对液滴在不同结构阵列的运动路程、时间以及速度进行分析。通过高速摄像机所记录的液滴运动过程分析液滴的滚动距离和滚动速度，并通过 XRD、SEM、AFM、表面粗糙度仪、接触角仪等研究表面形貌对减阻性能的影响。分析不同阵列的表面粗糙度给液滴带来的阻力、微小结构本身对液滴产生的阻力、微小结构形状对液滴产生的表面张力以及每两个微小结构之间的间隙中液滴分布情况等与液滴运动路程、时间以及速度之间的关系，揭示不同超疏水结构阵列表面减阻性能的机理。

## **二、拟解决的关键问题**

本项目拟解决的关键问题在于：结合理论和实验分析，获得可用于描述超疏水功能表面液滴滞后过程的瞬态方程，构建表面定向运输、防冰、减阻性能与结构阵列参数之间的内在关联，获得最佳超疏水性能的阵列结构，改善表面的可控性、强度及持久性。

## **三、预期成果**

(1) 建立可用于描述超疏水表面液滴滞后过程的瞬态方程，并利用瞬态方程来分析解释不同超疏水结构阵列参数对其表面性能的影响，建立超疏水表面性能与其结构阵列参数之间的关系；

(2) 得出具有最佳超疏水性能的结构阵列参数，并采用 3D 打印技术对该结

构进行制备，为其在交通运输、微流体装置、生物医学、航空航天等领域的应用打下坚实的基础；

(3) 公开发表 2-3 篇与立项项目相关的高水平期刊论文；

(4) 申请 2-3 项发明专利；

(5) 撰写结题报告 1 份。

## (七) 项目研究进度安排

2019.04 - 2019.07 进一步熟悉 3D 打印机的性能，掌握相关指令代码的含义和操作步骤，结合三维 CAD 软件完成多种试样设计与制备；

2019.08 - 2020.01 对以制备的超疏水结构进行理论和实验研究，得到用于描述超疏水表面上的液滴滞后过程的瞬态方程；

2020.02 - 2020.04 对制备的样品进行定向运输、防冰、减阻实验，并对其实验样品进行表征分析，以得出具有最佳超疏水性能的结构阵列。

2020.04 - 2020.05 撰写总结报告，完成论文和国家发明专利的撰写以及修改。

## (八) 已有基础

### 一、与本项目有关的研究积累和已取得的成绩

针对本项目，项目组已完成以下工作积累：

1、搜集并阅读了大量国内外关于超疏水表面制备及其功能应用的文献，并对部分经典的外文文献进行翻译，对国内外研究现状、发展趋势及技术热点、难点有了较为全面的了解；

2、学习了相关软件，为设计超疏水表面结构阵列以及后续分析打下理论基础；

3、完成了超疏水表面制备以及性能研究试验方案的设计，以保证超疏水试验的顺利开展；

4、针对上述实验方案，本项目组提前开展了部分实验工作：

(1) 利用有限元软件 Solidworks 设计了五个不同形状的超疏水结构阵列，采用 3D 打印制备出样品（如图 11 所示）。利用接触角仪对其接触角进行检测，并对其进行了弹跳实验（如图 12 所示）。实验结果发现：液滴在交错长方体阵列上的接触面积大于其他阵列，所产生的表面张力较大，弹跳性能最好。同时，还发现弹跳指数与表面接触时间成反比，阵列结构形状不同，相应的液滴接触面

积不同；而接触面积越大，液滴渗入阵列内部更为充分，毛细张力增大，向上的加速度变大，回弹速度加快，液滴与表面接触时间缩短。

**(2) 选取长方体、圆柱两种具有代表性的结构阵列进行各向异性润湿性实验（如图 13 所示），通过改变长方体结构阵列的间距和宽度以及圆柱阵列的高度差来分析其结构尺寸对各向异性润湿性的影响（如图 14 所示）。结果表明在长方体结构阵列中，宽度一致时，液滴在 Y 方向的滚动角会随着间距的增大而减小等；在圆柱阵列中，液滴的各向异性润湿性程度随相邻圆柱体高度差的增大趋于显著。**

**(3) 结合 (2) 的结果，选取长方体和圆柱阵列中最具有代表性的结构尺寸进行定向运输实验（如图 15 所示），并对液滴流动的准确性以及滚动时间进行分析。结果表明：高度差为 1mm 的圆柱体阵列，及宽度为 0.7mm、间距为 0.7mm 的长方体阵列的定向运输性能最佳，液滴可按照设计的路线精准流动。同时得出在各向异性超疏水表面中，当黏附力大于惯性力，且各向异性润湿性较为显著时，液滴可按所设计的路线实现精准定向运输。**

**(4) 通过上述结论，本项目组还以长方体结构阵列为基础，制备了不同形貌尺寸的样品，用于防冻实验中。考虑到防冻实验中样品和液滴的温度变化与样品所处环境、空气流动以及样品的传热效率有关，本项目组将空心砖结构与实心结构进行对比，以研究其空气流动对超疏水结构表面防冻性能的影响。同时对所述样品阵列进行接触角检测，发现交错空心砖结构阵列的接触角明显大于其他结构阵列，且空心砖结构与实心结构接触角基本一致。其余防冻性能还需进一步进行实验检测。**

**基于上述研究，目前撰写论文情况如下：**

**[1] Performance of Anisotropic Sliding Superhydrophobic Surface Fabricated by 3D Printing for Directional Transport.(已投稿 RSC Advances, SCI 三区)**

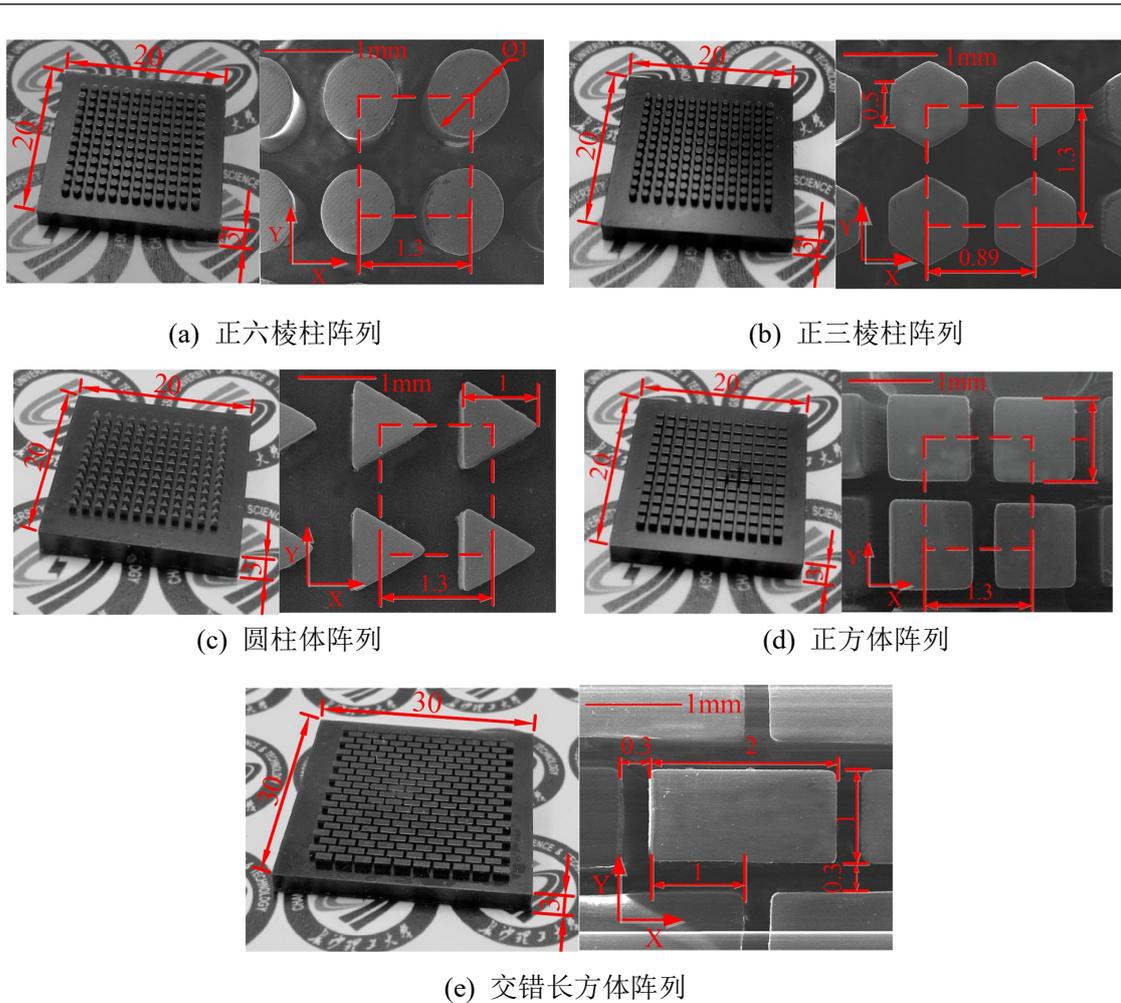


图 11 试样实物图与 SEM 图 (unit:mm)

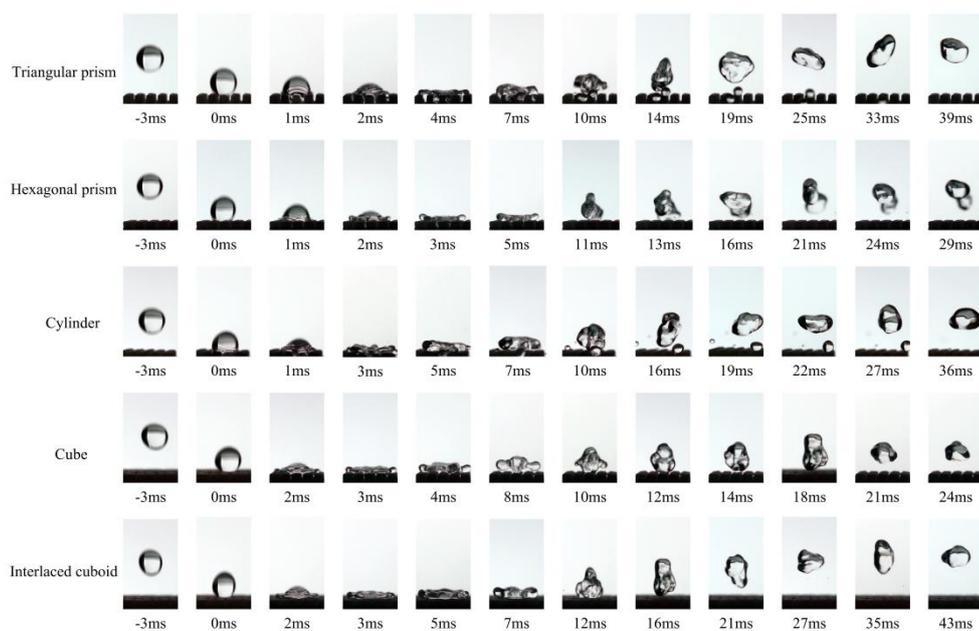


图 12 液滴弹跳过程

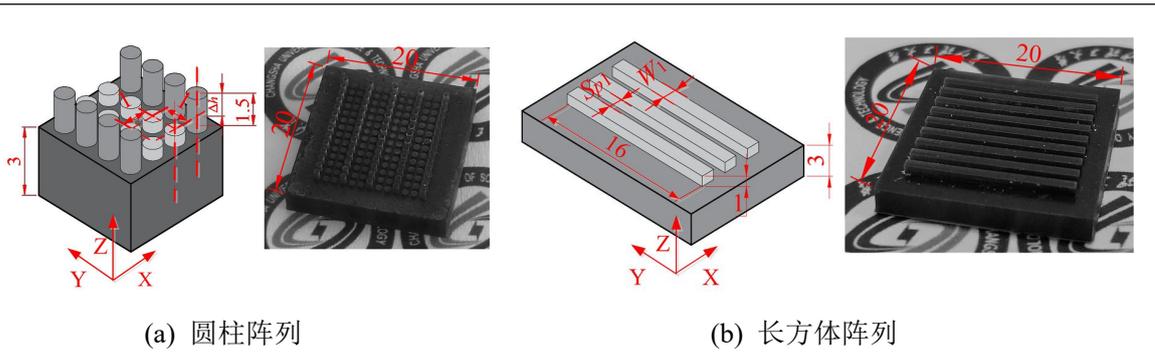


图 13 各向异性试样示意图与实物图 (unit:mm)

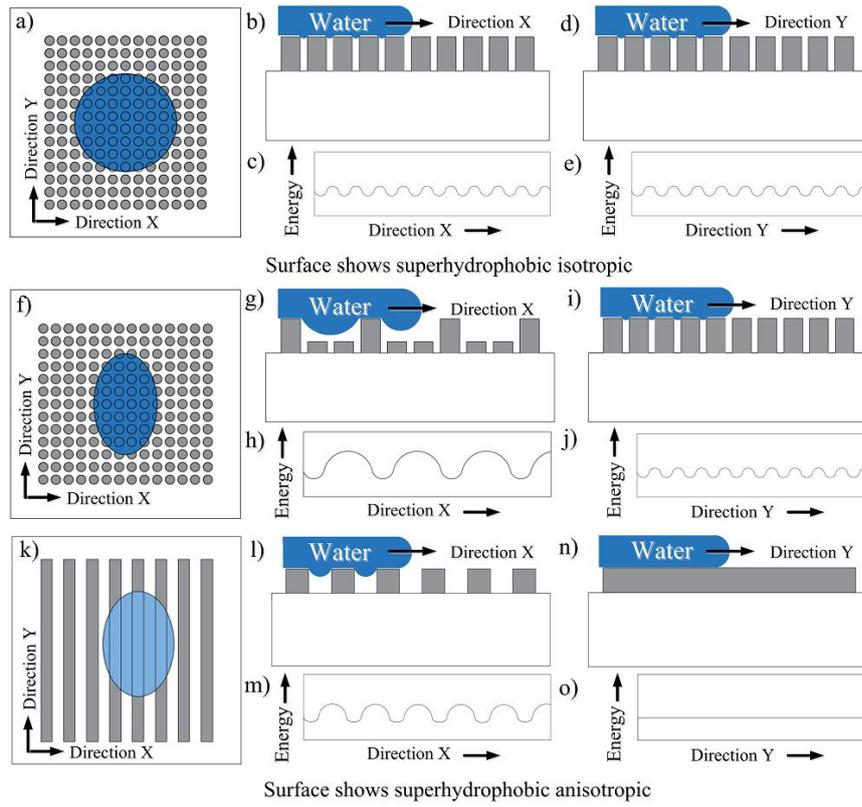
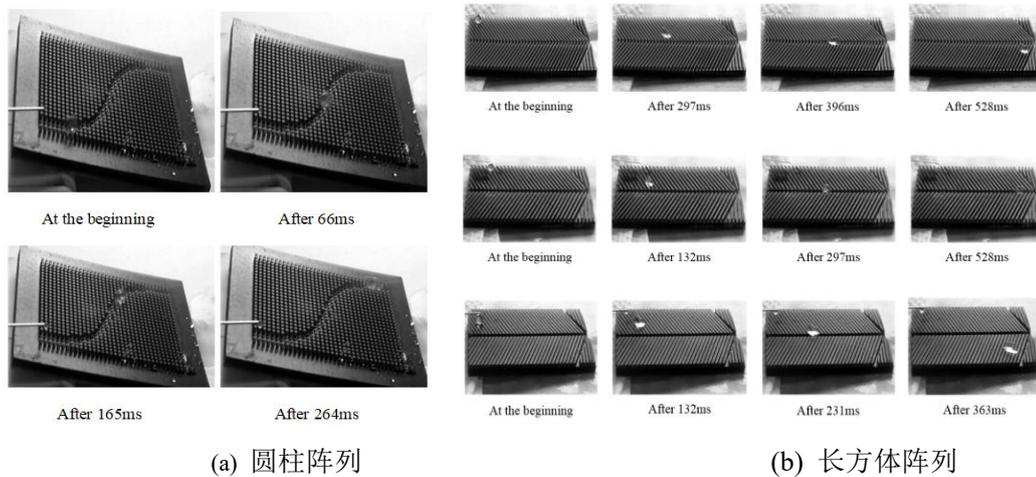


图 14 试样表面润湿性机理分析



(a) 圆柱阵列

(b) 长方体阵列

图 15 液滴定向运输实验过程

## 二、已具备的条件，尚缺少的条件及解决方法

项目申请人所在的长沙理工大学汽车与机械工程学院，拥有“现代制造技术实验室”、“现代机械装备数字仿真技术实验室”和“工程车辆轻量化与可靠性技术实验室”等一批湖南省与交通部重点实验室，拥有相关制备和检测设备，为本项目的研究工作提供了良好的实验条件，**主要实验设备与检测设备**如下表所示：

表 1 实验设备列表

序号	设备名称	规格型号	生产厂家
1	3D 立体打印机	Superfine-DM	XYZprinting Inc(中国台湾)
2	接触角仪	SL250	上海梭伦
3	扫描电镜	日立台式扫描电镜 TM3000	日本
4	X 射线衍射仪	Philips	荷兰
5	高速摄像机	Photron Fastcam SA4	日本
6	工业测量显微镜	STM6	日本奥林巴斯
7	原子力显微镜	Dimension Icon	美国布鲁克
8	表面张力仪	K100	德国克吕士

**软件条件：**拥有三维 CAD 建模软件(Solidworks)，数值计算软件(Matlab)、接触角分析软件(CAST3.0)，以及数据处理软件(Oringe)等。

**现有的实验设备可以满足本项目中如下工作的开展，其中：**

(1) Superfine-DM 立体打印机，可满足本课题超疏水结构阵列的制备需求；课题组拥有三维 CAD 软件(Solidworks)可以完成超疏水阵列模型的设计，数值计算软件(Matlab)、接触角分析软件(CAST3.0)可以完成对液滴在超疏水表面的性能分析，数据处理软件(Oringe)可以对实验数据进行拟合出图，可满足本课题理论计算与数据分析的需求；

(2) 接触角仪、滚动角仪等设备，可满足本课题组检测液滴在超疏水表面的接触角 CA 以及滚动角 SA 的需求；

(3) 高速摄像机组可满足本课题组对液滴在超疏水结构阵列表面动态过程的记录需求

(4) AFM、SEM 等表面形貌与结构表征设备可满足本课题组加工阵列表面形貌检测需求；

(5) 集成化表面粗糙度仪、XRD 等表面粗糙结构与材料组分设备可满足本课题组对不同实验过程中超疏水结构阵列粗糙度以及能量变化检测需求。

**其它方面：**

1、项目组成员由机械设计制造及自动化、车辆工程、材料成型及控制工程等专业的本科生组成，具有较强的模型设计、制备、表征、数值模拟与计算等方面的理论基础，且具有很强的进取心；并已阅读并翻译了多篇与超疏水表面制备及其性能分析相关的高水平论文，有利于本项目开展研究。

(2) 依托单位长沙理工大学汽车与机械工程学院对本项目的研究工作十分重视，拥有本项目所需的制备与检测仪器，为本项目的顺利开展提供了良好的条件。

**综上所述**，项目组积累了本项目研究所需的相关理论和经验，并具有良好的实验条件。我们相信，在唐昆、魏吉双老师的精心指导下，充分发挥我们组的聪明才智和专业特长，能够圆满完成“基于 3D 打印的超疏水功能表面制备及其表面性能研究”的项目开展。

### 三、 经费预算

开支科目	预算经费 (元)	主要用途	阶段下达经费计划 (元)	
			前半阶段	后半阶段
预算经费总额	20000		20000	0
1. 业务费	12000		12000	
(1) 计算、分析、测试费	5000	超疏水结构性能以及材料变化等动态过程分析与测试;	5000	0
(2) 能源动力费	0		0	0
(3) 会议、差旅费	2000	参加会议以及外地调研往返费用;	2000	0
(4) 文献检索费	0		0	0
(5) 论文出版费	5000	论文版面费、印刷费;	5000	0
2. 仪器设备购置费	0		0	0
3. 实验装置试制费	0		0	0
4. 材料费	8000	购买超疏水材料、去表面能材料以及日常试验耗材等。	8000	0
学校批准经费	20000		20000	0

### 四、 指导教师意见

<p>该项目充分运用 CAD 建模、3D 打印、微机械与材料表征等交叉学科专业知识，根据“实验研究——理论分析——机理揭示”的思路开展项目研究，已完成文献调研、相关软件学习、实验方案设计以及部分实验工作，并形成了科研论文一篇。项目的开展，对于推动超疏水功能表面的高效、低成本制备以及工程应用，具有一定的创新性与科学意义，并可充分培养学生的探索精神与实践能力。项目思路清晰，基础扎实，成果可期，建议予以优先资助。同意指导。</p> <p style="text-align: right;">导师（签章）：唐昆、魏吉双 年 月 日</p>
--

五、 院系大学生创新创业训练计划专家组意见

推荐校级项目

专家组组长（签章）：

年 月 日

六、 学校大学生创新创业训练计划专家组意见

推荐省级项目

负责人（签章）：

年 月 日

七、 大学生创新创业训练计划领导小组审批意见

同意

负责人（签章）：

年 月 日