

## 表面强化及功能化

## 柱状微结构超疏水表面制备及其结霜性能研究

丁云飞<sup>1,2</sup>, 伍彬<sup>1</sup>, 吴会军<sup>1,2</sup>

(1. 广州大学 土木工程学院, 广州 510006;

2. 广州大学 广东省建筑节能与应用技术重点实验室, 广州 510006)

**摘要:** **目的** 研究表面结构与化学成分对结霜性能的影响。**方法** 以具有不同结构参数的多孔阳极氧化铝表面为模板,以高密度聚乙烯为压印热塑材料,采用模板热压法在常压下制备柱状微结构表面。分析表面形貌,测试接触角,通过结霜实验研究其结霜性能。**结果** 柱状微结构表面经化学修饰后,获得超疏水效果。结霜过程实验显示,制备的超疏水表面初始结霜时间更晚,结霜速率更慢。**结论** 通过改变表面结构与表面化学成分均能对表面结霜性能产生直接影响,修饰后的柱状结构表面具有较好的抑霜效果。

**关键词:** 模板热压法; 多孔阳极氧化铝; 柱状微结构; 超疏水表面; 结霜

中图分类号: O647.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)01-0106-06

## Preparation of Super-hydrophobic Surface with Cylindrical Microstructure and the Research of the Surface Frost Characteristics

DING Yun-fei<sup>1,2</sup>, WU Bin<sup>1</sup>, WU Hui-jun<sup>1,2</sup>

(1. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Building Energy Saving and Application Technology, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To study the effects of surface structure and chemical composition on frosting parameters. **Methods** Surfaces with cylindrical microstructure were prepared by hot pressing method under atmospheric conditions using anodic aluminum oxide as the template and high density polyethylene as the thermoplastic material. The surface morphology was analyzed and the contact angle was investigated. The frosting performance was studied through the frosting experiments. **Results** Super-hydrophobic surfaces were obtained by surface modification using FAS. Experimental results of frosting process showed that the as-prepared super-hydrophobic surface could delay the initial frosting time and reduce the growth rate of frosting process. **Conclusion** Both the surface microstructure and chemical composition had great influence on the frosting performance. The surface with cylindrical microstructure after modification using FAS had better frosting suppression capacity.

**KEY WORDS:** hot pressing method; anodic aluminum oxide; cylindrical microstructure; super-hydrophobic surface; frosting

收稿日期: 2014-10-12; 修订日期: 2014-11-10

Received: 2014-10-12; Revised: 2014-11-10

基金项目: 广东省自然科学基金(S2012010009894); 广东省重大科技专项项目(2012A010800048)

**Fund:** Supported by the Guangdong Natural Science Foundation (S2012010009894) and Guangdong Municipal Science and Technology Project (2012A010800048)

作者简介: 丁云飞(1967—),男,湖北人,博士,教授,主要研究方向为强化传热与节能技术。

**Biography:** DING Yun-fei (1967—), Male, from Hubei, Ph. D., Professor, Research focus: strengthening heat transfer and energy conservation technology.

结霜现象广泛存在于制冷系统蒸发器及低温设备表面,对设备换热效率及稳定工作造成了不同程度的影响<sup>[1-10]</sup>。水蒸气在冷表面的结霜不仅与环境温湿度有关,还与表面结构及化学成分密切相关。通过表面处理技术改变材料的表面结构和化学成分,可以调控表面的结霜过程,延缓结霜时间,有学者已经在这方面取得了一定的研究进展。李会娟<sup>[11]</sup>通过电化学阳极氧化法在铝箔表面构筑氧化铝纳米孔与纳米突起复合阵列结构,经十三氟辛基三乙氧基硅烷(FAS)修饰后,表面具有超疏水性能,在结霜实验中,其结霜晚,结霜量少。张新华等<sup>[12]</sup>采用纳米 SiO<sub>2</sub> 涂层制备亲水表面并进行结霜实验,结果表明,在相对湿度较小、冷壁温度较低的环境条件下,该涂层能够较好地抑制霜层的生长。丁云飞等<sup>[13]</sup>采用静电纺丝法制备出 7 种具有典型微米颗粒结构、微米颗粒/纳米纤维混合结构和纳米纤维结构的疏水表面,研究了纳微结构疏水表面的浸润性能与抑霜特性间的关系。Cao 等<sup>[14]</sup>通过将粘连剂与有机硅改性的 SiO<sub>2</sub> 颗粒进行复合来制备超疏水/疏冰涂料,并研究了涂料中 SiO<sub>2</sub> 粒径不同时,表面涂层防冰能力的变化,结果表明,当 SiO<sub>2</sub> 粒径大于 50 nm 时,涂层防冰能力会随着 SiO<sub>2</sub> 粒径的增大而逐渐减弱。

由于表面制备技术的限制以及研究侧重点的不同,目前针对具有规则几何结构的表面,特别是表面微结构几何参数、化学成分与其结霜性能之间的关系,研究报道相对较少<sup>[15]</sup>。文中以多孔阳极氧化铝(Anodic Aluminum Oxide,以下简称 AAO)为模板,以高密度聚乙烯(HDPE)为压印热塑材料,采用模板热压法制备柱状微结构表面,并研究表面结构及表面化学成分对结霜性能的影响。

# 1 实验

## 1.1 表面制备

将 AAO 模板放置在玻璃基片上,在模板上平铺 HDPE 颗粒,之后放入 220 ℃ 烘箱塑化 30 min。当 HDPE 颗粒完全熔融时,迅速在其上加盖另一块已经预热的玻璃基片,并在玻璃基片上持续施加一定压力,于烘箱中稳定 5 min,然后取出,置于室温下自然冷却。用 3 mol/L NaOH 溶液腐蚀去除 AAO 模板,获得具有特殊表面结构的 HDPE 试片,洗净并于 60 ℃ 烘干后,静置保存。采用 JFC-1600 离子刻蚀镀膜仪

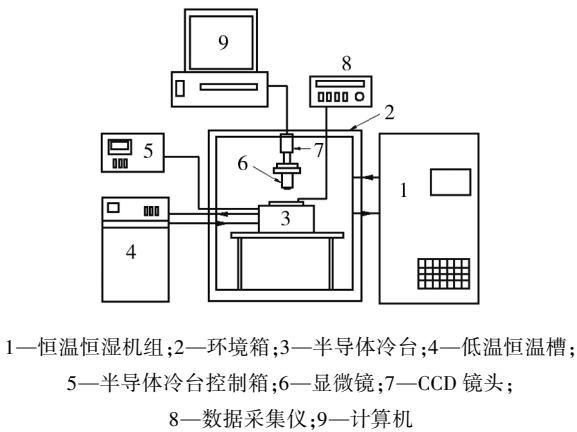
对制备好的压印试片表面溅射约 10 nm 厚的金膜,再进行 FAS 修饰。

## 1.2 测试与表征

1) 使用 DSA100 光学视频接触角测试仪测定表面静态接触角。测试采用座滴法,水滴体积为 5 μL。实验在室温下进行,测试平行样本为 5 个,取其平均值。

2) 使用 JSM-7001F 场发射扫描电镜对表面进行微观形貌表征。

3) 采用结霜过程实验装置进行结霜实验,考察结霜性能。装置主要由恒温恒湿环境系统、冷表面系统、显微成像系统、数据采集系统四部分组成,如图 1 所示。首先将试片用导热胶粘贴在冷台表面,运行恒温恒湿环境系统,使环境箱维持实验所需的温、湿度,然后开启半导体冷台制冷,用 CCD 视频显微镜采集放置于冷台上的试片表面结霜过程图像。通过对图像进行单色分割处理,可以获取液滴直径及结霜过程参数。结霜实验时环境箱参数为:干球温度  $t=15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度  $\text{RH}=60\%$ ,冷表面温度  $t_{\text{w}}=-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。



1—恒温恒湿机组;2—环境箱;3—半导体冷台;4—低温恒温槽;  
5—半导体冷台控制箱;6—显微镜;7—CCD 镜头;  
8—数据采集仪;9—计算机

图 1 结霜实验台原理图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for frosting tests

## 2 结果及分析

### 2.1 试片表面形貌

采用平均孔径为 46.6,79.9,111.5,234.2 nm 的 AAO 模板热压制备的试片表面 SEM 形貌见图 2,其平均柱径分别为 52.7,89.4,134.7,272.6 nm。模板试片与制备试片对应尺寸较为吻合,可以看出通过采

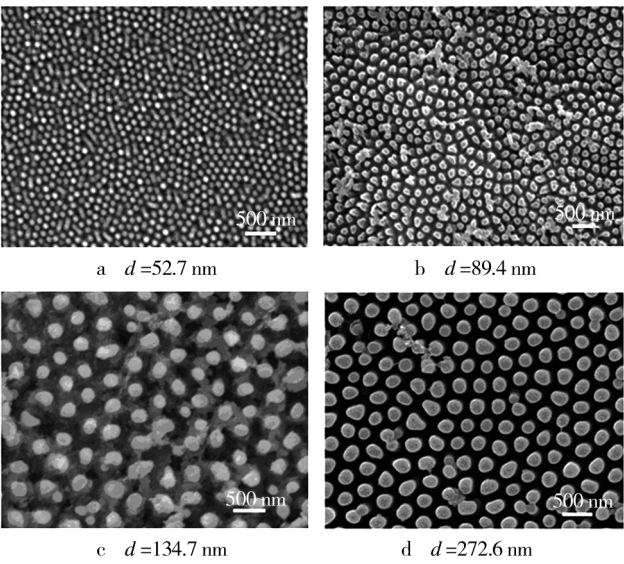


图 2 柱状微结构表面 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphology of cylindrical microstructures surface

用不同结构参数的 AAO 模板,可以较好地调控纳米柱状阵列结构的几何参数。

2.2 表面接触角

为便于比较,取光滑 HDPE 试片(标为 1<sup>#</sup>)、FAS 修饰光滑 HDPE 试片(标为 2<sup>#</sup>)、表面喷金并 FAS 修饰的柱状微结构 HDPE 试片(柱深  $h = 422.4 \text{ nm}$ ,柱径  $d$  分别为  $52.7 \text{ nm}$ (标为 3<sup>#</sup>),  $134.7 \text{ nm}$ (标为 4<sup>#</sup>),  $272.6 \text{ nm}$ (标为 5<sup>#</sup>))进行接触角测试。图 3 为 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>试片的接触角测试结果。1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>试片接触角分别为  $90.31^\circ$ 和  $98.72^\circ$ 。3<sup>#</sup>试片呈典型的超疏水现象,接触角达到了  $152.72^\circ$ ,并且表面滚动角非常小,表面粘性力极低,几乎不粘附水滴,在接触角测量时,经常发生测试液滴迅速滚走的现象,如图 4 所示。4<sup>#</sup>和 5<sup>#</sup>试片也均为超疏水表面,表面接触角分别为  $153.15^\circ$ ,  $154.26^\circ$ 。

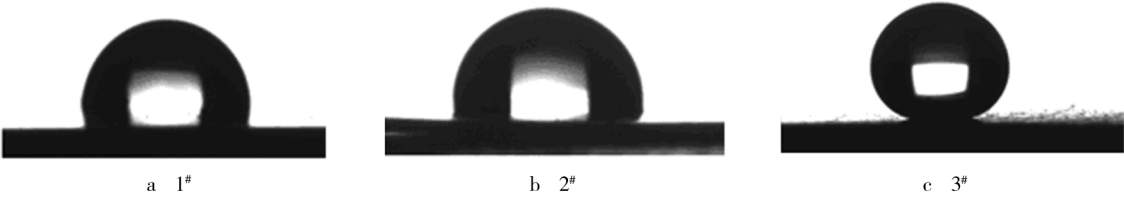


图 3 表面接触角测试结果

Fig. 3 Result of static contact angle test

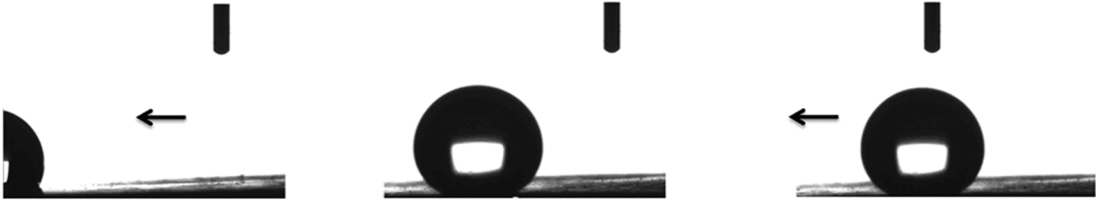


图 4 试片表面液滴滚动效果

Fig. 4 Water rolling effect on test specimen surface

光滑 HDPE 试片经 FAS 修饰后接触角略有增加,这主要是由于经 FAS 修饰后,HDPE 表面化学成分发生了变化,表面能降低所致。对于具有柱状微结构的 HDPE 表面,经 FAS 修饰后接触角急剧增加,具有超疏水性能,这是表面粗糙度与表面化学成分改变共同作用的结果。对不同柱径的柱状阵列结构表面,接触角整体变化趋势仍不是很明显,而表面浸润性能是由表面物理结构和表面化学成分共同决定的,试片经过喷金、氟硅烷修饰等一系列处理后,表面化学成分的影响占据主导地位,而由表面结构不同引发的差异变化相对较小,故接触角表现出来的浸润性能差异性也

较小。

2.3 结霜过程

结霜过程实验发现,不同试片表面的结霜过程基本上都经历了液滴生成→合并生长→液滴冻结→初始霜晶形成与生长→霜层充分生长等步骤,但在相同的实验工况下,不同试片表面的具体结霜过程均具有各自的特点。图 5 给出了 1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>试片表面的结霜过程。

1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>试片在结霜实验开始后,表面逐渐出现密集分布的冷凝液滴,且液滴直径较小,经过短暂的冷凝液滴生成过程后,分别在 285 s 和 330 s 发生冻结,



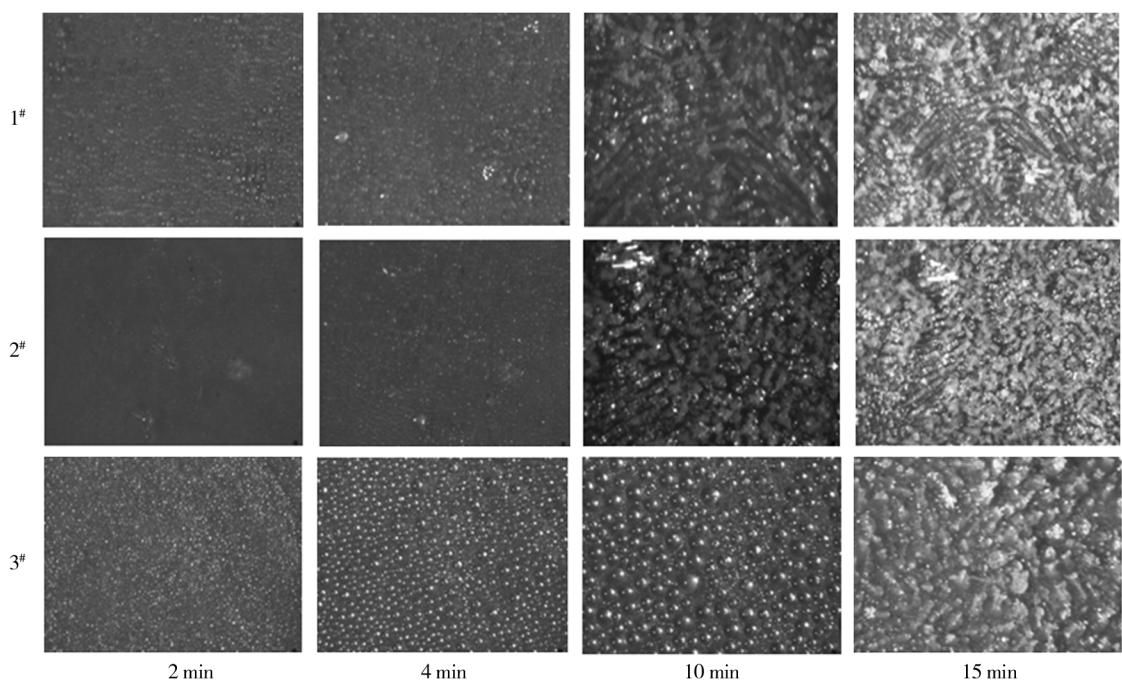


图 5 1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>试片表面结霜过程

Fig. 5 Frosting process on the surface of specimens 1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>

冻结时表面液滴平均直径分别为 50.62  $\mu\text{m}$  和 63.36  $\mu\text{m}$ 。实验进行到 10 min 时,两试片表面绝大部分已经被霜晶所覆盖。由此可见,对相同表面微结构试片(光滑 HDPE 试片),通过修饰低表面能物质对改善表面结霜的效果有限。

3<sup>#</sup>试片表面在冷凝过程中出现了强烈的 brown 凝并,如图 6 所示,冷凝液滴合并生长迅速,液滴与表面的接触模式呈现出较为规则的球状,空白表面上的膜状冷凝和具有低表面能表面上的滴状冷凝是冷凝传热的两种极限状况,滴状冷凝传热系数要比膜状冷凝传热系数高 1 个数量级以上,所以 3<sup>#</sup>试片表面的换热效果远远好于 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>试片。实验进行到 10 min 时,3<sup>#</sup>试片表面仍处于冷凝液滴的生长和合并过程,液滴冻结和初始霜晶形成的时间明显延迟,直到 660

s 时,表面初始液滴才发生冻结,此时试片表面液滴的平均直径为 135.62  $\mu\text{m}$ ,远大于 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>试片。分析表明,3<sup>#</sup>试片的抑霜效果明显优于 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>试片,而 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>试片的抑霜性能较为接近,证明表面结霜性能是由表面几何结构与化学成分共同决定的。

图 7 是 4<sup>#</sup>和 5<sup>#</sup>试片的表面结霜过程情况。4<sup>#</sup>,5<sup>#</sup>试片虽然与 3<sup>#</sup>试片的表面几何结构参数存在一定差异,但它们的表面结霜过程较为一致,冷凝过程凝并强烈,表面液滴直径大,液滴形态好,初始液滴冻结时间延迟。4<sup>#</sup>和 5<sup>#</sup>试片分别在 765,645 s 时表面初始液滴才发生冻结,此时液滴的平均直径分别为 138.45,137.33  $\mu\text{m}$ 。

图 8 是 1<sup>#</sup>—4<sup>#</sup>试片在结霜过程初期,液滴冻结前液滴平均直径的变化过程。可以看出,3<sup>#</sup>和 4<sup>#</sup>试片的液滴平均直径明显大于 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>试片,1<sup>#</sup>试片的液滴平均直径在各个时刻均为最小。曲线还显示,液滴直径的增长并不是呈单纯的线性关系,某个时刻会发生突然的增大。这主要是因为液滴平均直径的变化主要源于表面液滴的生长和合并,液滴生长的平均速度存在一定的规律性,但是液滴的合并偶然性较大,会导致液滴平均直径突然增大。3<sup>#</sup>和 4<sup>#</sup>试片由于其表面自由能较小,液滴极易发生合并,因此平均直径一直大于 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>试片。在 20 ~ 100 s 范围内,1<sup>#</sup>—4<sup>#</sup>试片液滴直径平均增长速率分别为 0.066,0.137,0.134,

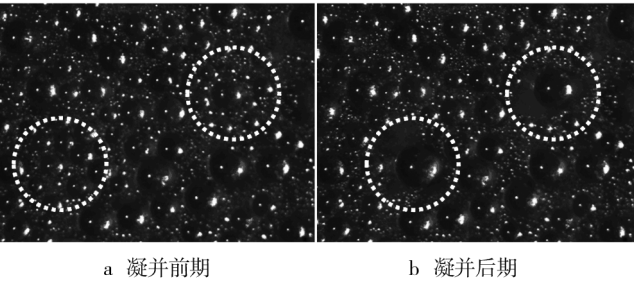


图 6 液滴在超疏水试片表面的凝并过程

Fig. 6 Droplets merging process on the surface of superhydrophobic specimens

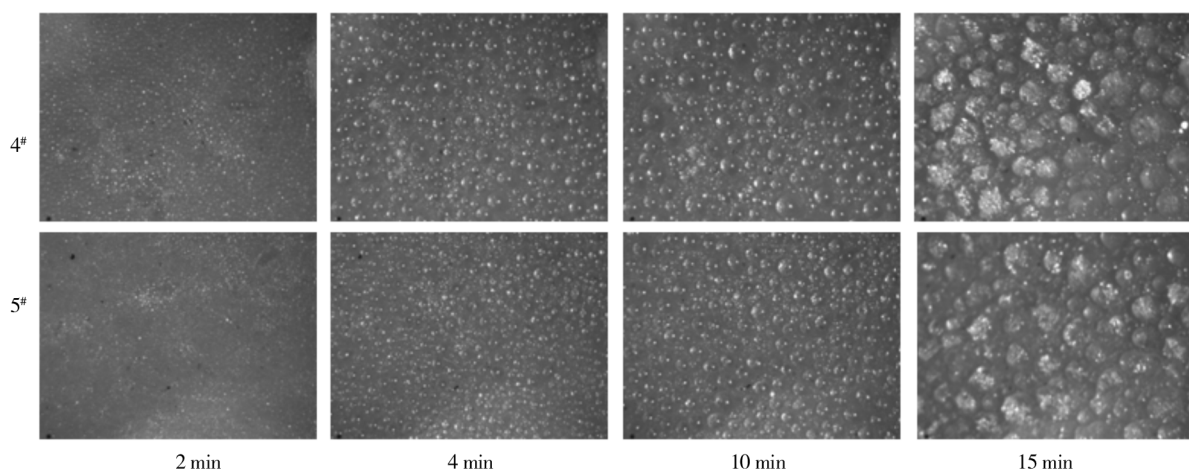


图7 4#和5#试片表面结霜过程

Fig. 7 Frosting process on the surface of specimens 4# and 5#

0.167  $\mu\text{m/s}$ ;随着实验的进行,液滴继续生长,在100~200 s范围内,1#—4#试片液滴直径平均增长速率分别为0.132,0.154,0.317,0.271  $\mu\text{m/s}$ ,合并频率和增长速度明显加快。

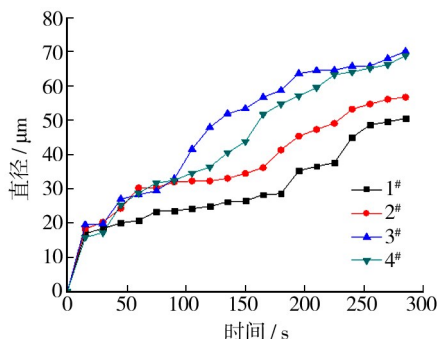


图8 试片表面液滴大小对比

Fig. 8 Comparison of the droplet size on the specimen surface

### 3 结论

1) 以多孔阳极氧化铝表面为模板,HDPE为热塑材料,在常压下进行模板热压印,制备出了形貌规则的柱状微结构表面,实现了表面微结构几何参数的精准调控。对表面进行FAS修饰后,获得了具有优异超疏水性能的表面。此制备方法工艺简单,高效精确,对于金属和塑料表面规则结构的构建、热塑性材料加工及自清洁涂层的制备都具有一定的指导意义。

2) 结霜实验显示,与光滑HDPE试片、FAS修饰的光滑HDPE试片相比,喷金并进行FAS修饰的柱状微结构HDPE试片表面初始结冻时间分别延迟375,330 s,抑霜效果明显。具有相同表面化学成分的柱状微结构HDPE试片表面柱径从52.7 nm增加到134.7

nm和272.6 nm时,初始结冻时间分别延迟105 s和提前15 s。结霜实验结果说明,表面结构与表面化学成分均会对结霜性能产生直接的影响。

### 参考文献

- [1] TSIRONI T,DERMESONLOUOGLOU E,GIANNAKOUROU M,et al. Shelf Life Modeling of Frozen Shrimp at Variable Temperature Conditions[J]. LWT-Food Science and Technology,2009,42(2):664—671.
- [2] 梁媛媛,徐博,陈江平. 结霜工况下平行流换热器的换热性能[J]. 上海交通大学学报,2013,47(4):674—678.  
LIANG Yuan-yuan, XU Bo, CHEN Jiang-ping. Thermal Transfer Performance of Parallel Flow Heat Exchangers under Frost Conditions[J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University,2013,47(4):674—678.
- [3] 罗超,黄兴华,陈江平. 不同环境参数对间冷式冰箱蒸发器结霜换热性能的影响[J]. 制冷学报,2008,29(1):17—22.  
LUO Chao, HUANG Xing-hua, CHEN Jiang-ping. Effect of Different Parameters on Frosting of Evaporator in Frost Free Refrigerator[J]. Journal of Refrigeration, 2008, 29(1):17—22.
- [4] 仇伟,刘见祥,曾舒,等. 超疏水涂料的制备及其防覆冰性能[J]. 表面技术,2012,41(6):108—110.  
QIU Wei, LIU Jian-xiang, ZENG Shu, et al. Preparation and Anti-icing Properties of Super Hydrophobic Coating[J]. Surface Technology,2012,41(6):108—110.
- [5] 李栋,陈振乾. 超声波抑制平板表面结霜的实验研究[J]. 化工学报,2009(9):2171—2176.  
LI Dong, CHEN Zhen-qian. Effect of Ultrasound on Restraining

- ning Frost Formation on Flat Surface[J]. CIESC Journal, 2009(9):2171—2176.
- [6] 张友法,余新泉,周荃卉,等.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,2010,26(5):1457—1462.
- ZHANG You-fa, YU Xin-quan, ZHOU Quan-hui, et al. Fabrication and Anti-icing Performance of a Super Hydrophobic Copper Surface with Low Adhesion[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(5):1457—1462.
- [7] 冯杰,卢津强,秦兆倩.超疏水表面抗结冰性能研究进展[J].材料研究学报,2012,26(4):337—343.
- FENG Jie, LU Jin-qiang, QIN Zhao-qian. Research Progress on Anti-icing Performance of Superhydrophobic Surface[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2012, 26(4):337—343.
- [8] 黄玲艳.表面特性对冷壁面结霜过程影响的研究[D].北京:北京工业大学,2011.
- HUANG Ling-yan. A Study on the Effects of Cold Surface Characteristics on Frost Formation[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2011.
- [9] 勾昱君,刘中良,黄玲艳,等.自然对流条件下新型亲水涂料的抑霜实验研究[J].流体机械,2007,35(12):47—52.
- GOU Yu-Jun, LIU Zhong-liang, HUANG Ling-yan, et al. Experimental Study of Restraining Frost Formation on Hydrophilic Surface under Natural Convection Conditions[J]. Fluid Machinery, 2007, 35(12):47—52.
- [10] 徐文骥,宋金龙,孙晶,等.铝基体超疏水表面的抗结冰结霜效果分析[J].低温工程,2010,178(6):11—15.
- XU Wen-ji, SONG Jin-long, SUN Jing, et al. Research in Ice and Frost Repellency of Super Hydrophobic Surface on Aluminum[J]. Cryogenics, 2010, 178(6):11—15.
- [11] 李会娟.超疏水铝箔的可控制备及抗凝露抗结霜性能研究[D].南京:南京理工大学,2013.
- LI Hui-juan. Controlled Fabrication of Super Hydrophobic Al Foil with Anti-dew and Anti-frosting Properties[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2013.
- [12] 张新华,刘中良,王皆腾,等.自然对流下含纳米SiO<sub>2</sub>涂层表面抑霜研究[J].工程热物理学报,2006,27(2):277—279.
- ZHANG Xin-hua, LIU Zhong-liang, WANG Jie-teng, et al. Experimental Study of Restraining Frost Formation on Nano-SiO<sub>2</sub> Coating Surface under Natural Convection Conditions[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2006, 27(2):277—279.
- [13] 丁云飞,殷帅,廖云丹,等.纳微结构疏水表面结霜过程及抑霜特性[J].化工学报,2012,63(10):3213—3217.
- DING Yun-fei, YIN Shuai, LIAO Yun-dan. Frosting Mechanism and Suppression on Nano/Micro-structured Hydrophobic Surface[J]. CIESC Journal, 2012, 63(10):3213—3217.
- [14] CAO L L, JONES A K, GAO D, et al. Anti-Icing Super Hydrophobic Coatings[J]. Langmuir, 2009, 25(21):12444—12448.
- [15] MISHCHENKO L, HATTON B, BAHADUR V, et al. Design of Ice-free Nano-structured Surfaces Based on Repulsion of Impacting Water Droplets[J]. Nano, 2010(12):7699—7707.

(上接第105页)

- FU Chuan-qi, WANG Zhou, LI Bin. Effects of Active Agent and Nano-PTFE on Mechanical and Tribological Properties of Ni-P-PTFE Composite Coating[J]. Surface Technology, 2010, 39(6):13—15.
- [12] 叶智书,任山雄,张砚峰.化学镀镍层起泡脱皮原因分析及解决方法[J].表面技术,2006,35(1):89—90.
- YE Zhi-shu, REN Shan-xiong, ZHANG Yan-feng. Analysis of Causes and Solving Methods of Bubbling and Peeling on the Chemical Nickel Coating[J]. Surface Technology, 2006, 35(1):89—90.
- [13] SRINIVASAN K N. Studies on Electroless Nickel-PTFE Composite Coatings[J]. Surface Engineering, 2013, 21(2):156—160.
- [14] 张庆乐,付传起,苏宝华,等.镀液活性剂和PTFE含量对Ni-P-PTFE复合镀层防垢性能的影响[J].表面技术,2014,43(1):86—89.
- ZHANG Qing-le, FU Chuan-qi, SU Bao-hua, et al. Effect of the Surfactant and PTFE Content in Plating Solution on the Antifouling Properties of Ni-P-PTFE Composite Coating[J]. Surface Technology, 2014, 43(1):86—89.
- [15] 侯俊英,赵燕伟.聚四氟乙烯增强Ni-P合金化学复合镀工艺研究[J].中国铸造装备与技术,2009(5):27—30.
- HOU Jun-ying, ZHAO Yan-wei. The Crafts Research of Chemical Ni-P-PTFE Composite Plating[J]. China Foundry Machinery & Technology, 2009(5):27—30.
- [16] 吕晓仁,刘阳,李曙.纳米PTFE粒子复合Ni-P化学镀层的摩擦学行为[J].摩擦学报,2009,29(2):116—122.
- LYU Xiao-ren, LIU Yang, LI Shu. Tribological Behavior of the Nano PTFE Particles Composite Ni-P Coating[J]. Tribology, 2009, 29(2):116—122.