

可切换润湿性超疏水表面制备方法及应用

刘妍¹, 刘悦¹, 杨孔华^{2a}, 梁云虹^{2b}, 刘春宝^{2a,2b}

(1. 长春理工大学 机电工程学院, 长春 130022; 2. 吉林大学 a. 机械与航空航天工程学院
b. 工程仿生教育部重点实验室, 长春 130022)

摘要: **目的** 制备可切换润湿性的智能超疏水表面, 并探索该表面潜在的应用前景。**方法** 利用模板法, 基于热响应形状记忆聚合物 (Shape Memory Polymer, SMP) 制备具有条状微结构阵列的可切换润湿性智能超疏水表面, 并对其润湿性可逆转换能力及循环使用稳定性进行测试。**结果** 通过扫描电子显微镜观察到所制备表面微结构完整且轮廓清晰, 液滴接触角在该表面可达到 $(150 \pm 3)^\circ$ 。通过加热使该表面达到玻璃化转变温度, 此时对其施加外载荷使表面上条状微结构向一侧倾倒, 由于微结构形态的改变, SMP 表面疏水性减弱、水黏附性增强, 再通过简单加热就可以使表面形态恢复至原始状态。通过试验测得环氧 SMP 的形状固定率为 98.8%、形状回复率为 96.3%, 均达到 95% 以上, 由于其优异的形状记忆特性, 条状微结构的形态可以在原始直立状态和受到外载荷时的倾倒状态之间产生热响应而自由转变, 且这种润湿性转换循环 10 次以上后, 该表面依然保持着相对良好的润湿性可逆转换能力。**结论** 基于形状记忆聚合物制备出的可切换润湿性智能超疏水表面具有良好的润湿性可逆转换能力和循环使用能力, 且在液滴微反应器、生物检测、可重写液体图案、无损失液滴转移和芯片实验室设备中具有巨大的潜在应用前景。

关键词: 形状记忆聚合物; 热响应; 超疏水表面; 润湿性; 液滴操控; 智能调控

中图分类号: TB306 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)07-0299-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.07.027

Preparation Method and Application of Switchable Wettability Superhydrophobic Surface

LIU Yan¹, LIU Yue¹, YANG Kong-hua^{2a}, LIANG Yun-hong^{2b}, LIU Chun-bao^{2a,2b}

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China; 2. a. School of Mechanical and Aerospace Engineering, b. Key Laboratory of Bionic Engineering, Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130022, China)

ABSTRACT: Smart superhydrophobic surfaces with reversible wettability are attracting increasing attention. However, most of the reported wettability transitions of smart superhydrophobic surfaces are mainly made through reversible

收稿日期: 2022-04-16; 修订日期: 2022-08-09

Received: 2022-04-16; Revised: 2022-08-09

基金项目: 国家自然科学基金 (52075216, 91948302, 91848204); 吉林省科技发展计划项目 (20210509007RQ)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52075216, 91948302, 91848204); Jilin Province Science and Technology Development Plan Project (20210509007RQ)

作者简介: 刘妍 (1997—), 女, 硕士生, 主要研究方向为界面物理及表面浸润性。

Biography: LIU Yan (1997-), Female, Postgraduate, Research focus: surface physics and surface wettability.

通讯作者: 刘春宝 (1979—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为流体传动与控制。

Corresponding author: LIU Chun-bao (1979-), Male, Doctor, Professor, Research focus: fluid transmission and control.

引文格式: 刘妍, 刘悦, 杨孔华, 等. 可切换润湿性超疏水表面制备方法及应用[J]. 表面技术, 2023, 52(7): 299-305.

LIU Yan, LIU Yue, YANG Kong-hua, et al. Preparation Method and Application of Switchable Wettability Superhydrophobic Surface[J]. Surface Technology, 2023, 52(7): 299-305.

changing surface chemistry. There are few reports that the wettability of superhydrophobic surfaces can be changed reversibly by changing the surface microstructures, and the manufacturing of smart superhydrophobic surfaces with microstructure is still a great challenge. Due to shape memory polymer (SMP) and their composites have many advantages such as various driving modes, excellent shape recovery performance and mechanical properties, in this work, the template method was used to prepare switchable wettability smart superhydrophobic surface with strip microstructure arrays based on thermally responsive shape memory polymer and to explore the potential application prospect of the surface. And wettability reversible conversion ability and cycling stability were tested. Firstly, the aluminum template with strip microstructure arrays was fabricated by wire cutting. Secondly, the silica gel template was used as the intermediate template to prepare the smart superhydrophobic surface with strip microstructure arrays. The silica gel template can be used for many times during the preparation, and it was easy to demould during the preparation and could ensure the integrity of the surface microstructure arrays. By observing the smart superhydrophobic surface with a scanning electron microscope, it was found that its microstructures were intact and its contour was clear. The contact angle of droplets on this surface could reach $(150\pm 3)^{\circ}$.

When the smart superhydrophobic surface was heated to the glass transition temperature, the strip microstructures were forced to tip to one side under external load. When the temperature dropped to the room temperature, the external force was removed and the microstructures would be fixed in this temporary state. Due to the change of surface morphology, its hydrophobicity was weakened and its water adhesion was enhanced. Interestingly, due to the excellent macro/microscopic shape-memory effect of such polymer, the original surface morphology and wettability could recover just through a simple heating process. The experimental results showed that the shape fixation rate and shape recovery rate of epoxy-based SMP were 98.8% and 96.3% respectively, and both of which were above 95%. Due to the excellent shape memory properties of SMP surfaces, the morphology of strip microstructures could be changed freely in response to temperature between the original vertical state and the inclined state. The surface contact angle was cycled between $(150\pm 3)^{\circ}$ and $(130\pm 3)^{\circ}$. The surface still maintained relatively good wettability reversible conversion ability after more than 10 cycles of pressing-heating treatment. The smart superhydrophobic surface was successfully used as a rewritable platform for directional liquid transportation. Smart superhydrophobic surfaces with switchable wettability based on shape memory polymers have good wettability reversible conversion ability and recycling ability, and have great potential applications in droplet microreactors, biological detection, rewritable liquid patterns, loss-free droplet transfer and lab-on-a-chip equipment.

KEY WORDS: shape memory polymer; thermal response; superhydrophobic surface; wettability; droplet manipulation; smart control

受荷叶特性的启发, 现已制备出许多人工超疏水表面, 其表现出优异的超疏水性及自清洁能力等多种功能^[1-4]。与低黏性的荷叶不同, 液滴可以高度黏附在红色玫瑰花瓣的表面^[5], 这种具有高水黏附性的表面在微滴操作等领域中显示出巨大的应用前景^[6-9]。然而, 具备单一润湿性的仿生表面在实际应用中往往存在局限性, 为了满足实际应用的不同需求, 亟需在同一表面上实现疏水性及水黏附性的可切换功能。在设计制备超疏水表面时, 应依据特定需求对表面做出相应改性, 进而改变表面润湿性, 实现所需功能。Liu 等^[10]将两种响应刺激的聚合物接枝到引发剂改性的氧化铝基底上, 得到了超疏水表面, 可以通过控制温度、酸碱度或电解质使液滴在黏附状态和滚动状态之间可逆地变化, 并测试得知液滴滚动接触角大小在该表面 7 个转换循环中稳定变化。Yang 等^[11]利用喷涂法制备出一种聚丙烯酸及苯乙烯嵌段共聚物修饰的功能化碳纳米管薄膜, 通过改变薄膜温度控制其表面

润湿性。常温状态下液滴在薄膜表面上表现为高黏附状态, 加热后液滴处于低黏附状态且滚动角约为 20° , 实现了薄膜表面高黏附态与低黏附态之间的可逆转换, 并通过试验测试得到在 5 次润湿性转变循环过程中该薄膜滚动接触角大小稳定地呈周期性变化。然而, 研究报道的智能超疏水表面的润湿性转变主要来自表面化学的变化^[12-18], 但表面润湿性不仅取决于表面化学, 还取决于表面形态^[19-26]。目前, 通过改变表面形态可逆地改变超疏水表面润湿性的报道很少, 并且这种具有微结构的智能超疏水表面的制造仍然是一个巨大的挑战。形状记忆聚合物是一种响应外界刺激并能够根据预设方式发生形变的智能材料, 因其具有形变量大、形状固定率及回复率高、驱动方式丰富、生产成本低等优势, 逐渐成为智能材料领域的研究热点之一^[27-29]。Bai 等^[30]基于飞秒激光直写技术, 在热响应型 SMP 表面上构筑出微柱型阵列结构, 通过多次反复的碾压-加热处理, 表面微结构及润湿性能够

重复可逆地调制。

文中采用模板法, 基于形状记忆聚合物制备出具有条状微结构阵列的可切换润湿性智能超疏水表面, 相较于其他方法, 模板法具有两个方面的优势: 1) 结构一致性好, 可以满足复杂且微小结构的制备, 以模板为载体可精确控制复制所得表面的尺寸、形状及结构; 2) 模板可多次重复使用且过程相对简单, 以便实现批量化生产。将制备出的智能超疏水表面加热至其玻璃化转变温度 (T_g) 以上, 对微结构进行一定程度的压制以改变其形态, 从而改变表面润湿性, 而表面微结构的原始形态和润湿性可以通过加热处理完全恢复。由于 SMP 的显著形状记忆特性, 这种在 SMP 表面的润湿性可逆转换可以重复多次依然保持稳定。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

基于环氧树脂类 SMP 制备具有条状微结构阵列的智能超疏水表面。环氧树脂 SMP 预聚物由环氧树脂 E51 (DGEBA, 南通星辰合成材料有限公司) 及正辛胺 (OA, J&K 科学有限公司) 和间苯二甲胺 (MXDA, J&K 科学有限公司) 两种固化剂组成。其中, 正辛胺作为单胺固化剂, 增大材料的物理交联密度; 间苯二甲胺作为双胺固化剂, 控制材料的化学交联密度, 对材料起到增韧作用。图 1 为环氧 SMP 材料各组分的化学结构。

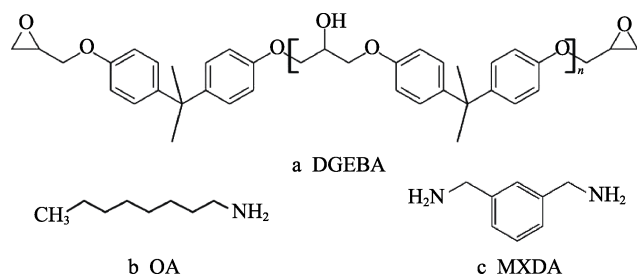


图 1 环氧 SMP 材料各组分的化学结构
Fig.1 Chemical structures of epoxy-based SMP prepolymer components

1.2 可切换润湿性智能超疏水表面的制备

1.2.1 条状微结构阵列铝模板的制备

选用 3 mm 厚的 7075 铝板进行线切割, 加工出表面具有高度为 700 μm 、宽度为 200 μm 、间距为 250 μm 的条状微结构阵列的铝模板。

1.2.2 条状微结构阵列的复制

1) 硅胶负模板的制备

取适量 Dragon Skin 30 硅胶与稀释剂按质量比

1 : 1 充分混合, 真空条件下脱气 15 min, 将混合物浇铸在铝板表面, 再次真空条件下脱气处理 20 min, 使硅胶充分浸入微结构中, 随后取出放置在 37 $^{\circ}\text{C}$ 左右的加热台上固化 12 h 左右, 最后将复制有条状微结构的硅胶负模板小心取出, 待用。

2) 基于环氧树脂的条状微结构阵列制备

将环氧树脂 E51、正辛胺及间苯二甲胺以质量比 9 : 2 : 1 混合, 放入磁力搅拌器中搅拌 20 min 左右使其充分反应, 取出后在真空条件下将所得混合物脱气以除去气泡。随后, 将混合物倒入硅胶模具中, 再次真空条件下脱气处理 15 min 左右, 脱气后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下连续固化 2 h, 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 1 h。最后, 小心将其从硅胶模具上剥离, 得到基于环氧树脂制备的具有条状微阵列的超疏水表面。制备过程如图 2 所示。

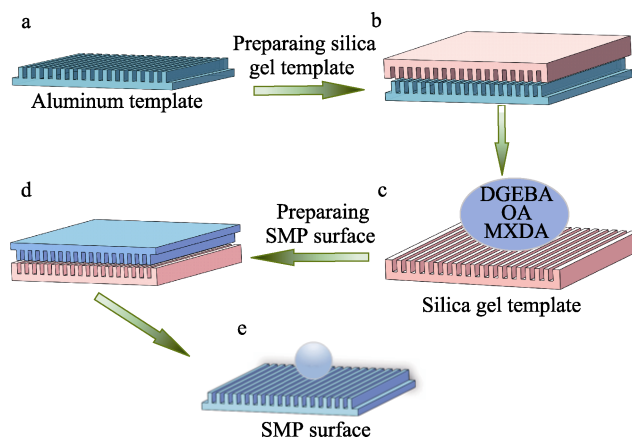


图 2 模板法制备环氧 SMP 微结构表面过程示意图
Fig.2 Schematic diagram for preparation process of epoxy-based SMP surface with microarray by template method

具有条状微结构的 SMP 表面的扫描电子显微镜 (SEM) 图像如图 3 所示, 可以清楚看出, 表面条状微结构完整且轮廓清晰。再使用原子力显微镜 (AFM) 对条状微阵列顶端的形貌进行进一步观察, 图 4 为条状微阵列顶端 AFM 扫描测试结果。图 4a、b 分别为条状微阵列顶端 3 μm × 3 μm 范围内 AFM 扫描得到的二维及三维形貌, 经计算, 表面粗糙度为 36.67 nm。测试结果表明, 通过模板法可以成功制备出具有条状微阵列结构的环氧 SMP 表面。

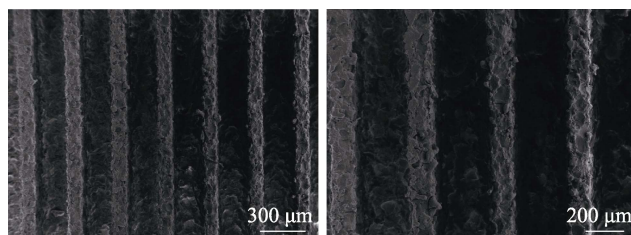


图 3 微阵列超疏水环氧 SMP 表面扫描电子显微镜图像
Fig.3 SEM images of microarray superhydrophobic epoxy-based SMP surface

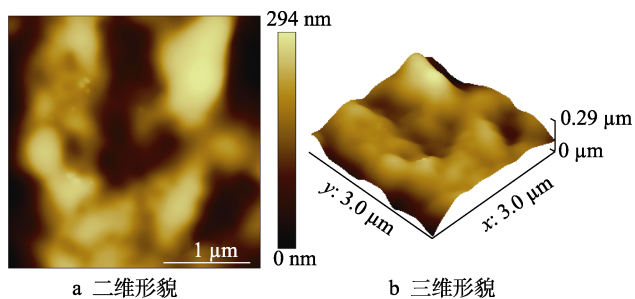


图 4 条状微阵列顶端的原子力显微镜图像
Fig.4 AFM images of tip surface of strip microarray:
a) 2D image; b) 3D image

1.3 形状记忆性能表征

通过加热—拉伸—再加热过程,利用矩形样品证明了 SMP 薄膜的宏观形状记忆效应。将尺寸为 $5 \times 0.8 \times 0.2 \text{ cm}^3$ (长×宽×厚) 的样品在 100°C 下加热 2 min, 然后将其拉伸成其他形状, 冷却至室温以固定变形。通过在 100°C 下再加热样品 1 min 来完成形状恢复过程。形状固定率 (R_f) 和形状恢复率 (R_r) 是定量表征形状记忆聚合物形状记忆效应的两个重要参数。根据式 (1) — (2) 可计算出环氧 SMP 的形状固定率 R_f 及形状恢复率 R_r 分别为 98.8% 和 96.3%, 二者均达到了 95% 以上, 由此可见, 所制备的环氧 SMP 材料具有优异的形状记忆功能。

$$R_f = \frac{l_f - l_0}{l_s - l_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_r = \frac{l_f - l_r}{l_f - l_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: l_0 为原始长度; l_s 为第 1 次拉伸长度; l_f 为拉伸冷却至 0°C 的临时长度; l_r 为加热后的恢复长度。

为了表征该表面的微观形状记忆效应, 首先将具有条状微结构阵列的 SMP 表面放在加热台上 100°C 加热 2 min, 发现形状记忆聚合物受热后变软, 通过在玻璃片上施加负载定向挤压形状记忆聚合物微阵

列, 并保持负载直至聚合物恢复至室温, 此时 SMP 表面条状微结构阵列呈倾倒状态。之后再将微阵列处于倾倒状态的 SMP 表面放在 100°C 的加热台上加热 1 min, SMP 表面条状微结构阵列能够完全恢复至原始直立状态, 整个过程如图 5 所示。由此可见, 该条状微结构 SMP 表面具有良好的微观形状记忆特性。

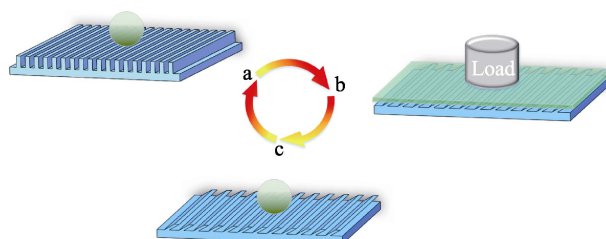


图 5 环氧 SMP 表面微结构阵列形变示意图
Fig.5 Schematic diagram of microarray deformation and recovery process of epoxy-based SMP surface

SMP 表面在改变和恢复微结构及相关润湿性方面具有如此优异的能力, 归因于材料优异的形状记忆性能。Xie^[31] 研究表明, 在形状记忆过程中起到不同作用的两种化学组分共同构成了 SMP 材料, 其中固定相是主要负责记忆聚合物原始形状的结构; 可逆相对外部刺激敏感, 是负责触发形状记忆效果的结构。对于本研究中的热响应环氧 SMP, 固定相是通过环氧基和氨基之间的化学交联以及烷基链之间首尾相连的物理交联形成的^[32]。为了更加深入了解不同状态下环氧 SMP 表面微结构的形状记忆效应, 对表面润湿性能进行智能调控, 通过仔细分析, 推测出了其表面形态及润湿性改变的机理。图 6 展示了环氧 SMP 表面的分子链构型、表面条状微结构及相应的润湿性变化过程, 其中图 6a—f 为环氧 SMP 表面形貌与分子构型变化示意图, 图 6g—h 为环氧 SMP 表面润湿性转换示意图。SMP 表面初始形貌条状微结构阵列处于直立状态 (图 6a), 此时 SMP 的分子链处于热力学稳定状态且体系熵达到最高值, 宏观上 SMP 表面具

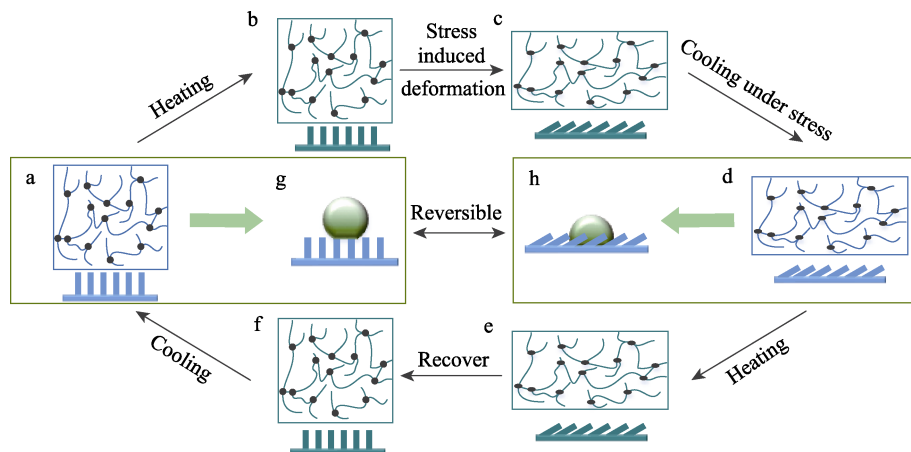


图 6 不同状态下环氧 SMP 分子构型及表面润湿性变化
Fig.6 Variations of molecular chain configuration and surface wettability of epoxy-based SMP at different states

备低黏附性和超疏水性 (图 6g); 随后, 将温度升至环氧树脂的 T_g 以上 (图 6b), 可逆相的分子链被极大地激活, 聚合物从玻璃态变为橡胶态, 此时在样品表面施加外载荷使分子链变形、体系熵降低, 在外力作用下表面微结构阵列向一侧倾倒 (图 6c), 保持外力直至温度降至室温, 分子链的活性受到抑制, 变形微阵列表面被锁定在熵较低的临时状态 (图 6d), 此时 SMP 表面黏附性增强、疏水性降低 (图 6h); 在无需施加任何外载荷的情况下, 再次将 SMP 表面温度升高至 T_g 以上 (图 6e), 由于熵增原理, 分子链自动恢复到初始状态, 体系熵增加至原始最大值, 微结构阵列恢复至初始状态 (图 6f), 温度再次降回至室温后, 得到具有原始直立状态的条状微结构阵列表面 (图 6a), 其表面润湿性也随之恢复到原始状态。

2 结果与讨论

为了方便观察, 对液滴进行染色处理, 如图 7 所示, 可以明显看到, 无色与染色的液滴接触角均约为 $(150 \pm 3)^\circ$, 因此染色对液滴润湿性无明显影响。

2.1 可切换润湿性功能

对制备的超疏水表面切换润湿性功能进行测试, 如图 8 所示, 条状微结构处于直立状态时液滴静态接触角约为 $(150.5 \pm 2)^\circ$, 滚动接触角约为 $(7.3 \pm 1)^\circ$ 。当表面条状微结构受力向一侧倾倒且倾角 $\theta = 55^\circ \sim 65^\circ$ 时, 液滴静态接触角变小, 约为 $(130.8 \pm 2)^\circ$, 此时表面疏水性下降。将表面旋转 180° 倒置, 液滴处于黏附状态

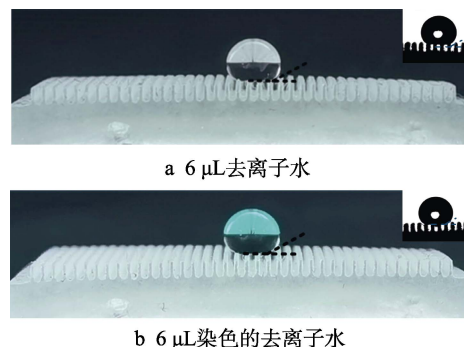


图 7 无色液滴与染色液滴润湿性对比
Fig.7 Comparison of wettability of colorless droplet and dyeing droplet: a) 6 μL deionized water; b) 6 μL dyed deionized water

不滴落, 可以明显看出, 与初始表面形态相比, 微结构倾倒时表面水黏附性更强。对微结构处于倾倒状态的 SMP 表面再进行加热处理后微结构完全恢复至直立状态, 由此可见, 所制备环氧 SMP 表面具有良好的可切换润湿性功能。

为验证样品切换润湿性可逆转换的循环使用能力及稳定性, 在表面微结构处于直立状态时记录其上液滴静态接触角大小, 再对其加热施加负载, 在微结构处于倾倒状态的表面上再次滴上液滴并记录其静态接触角大小, 通过按压-恢复的循环动作来评估样品, 记录两种润湿状态循环过程中 SMP 表面液滴静态接触角大小。试验结果如图 9 所示, 样品在 10 次循环中保持着相对良好的润湿性可逆转换能力, 表面接触角能够在 $(150 \pm 3)^\circ$ 与 $(130 \pm 3)^\circ$ 之间切换, 表明所制备的 SMP 表面具有良好的润湿性可逆转换能力和循环使用稳定性。

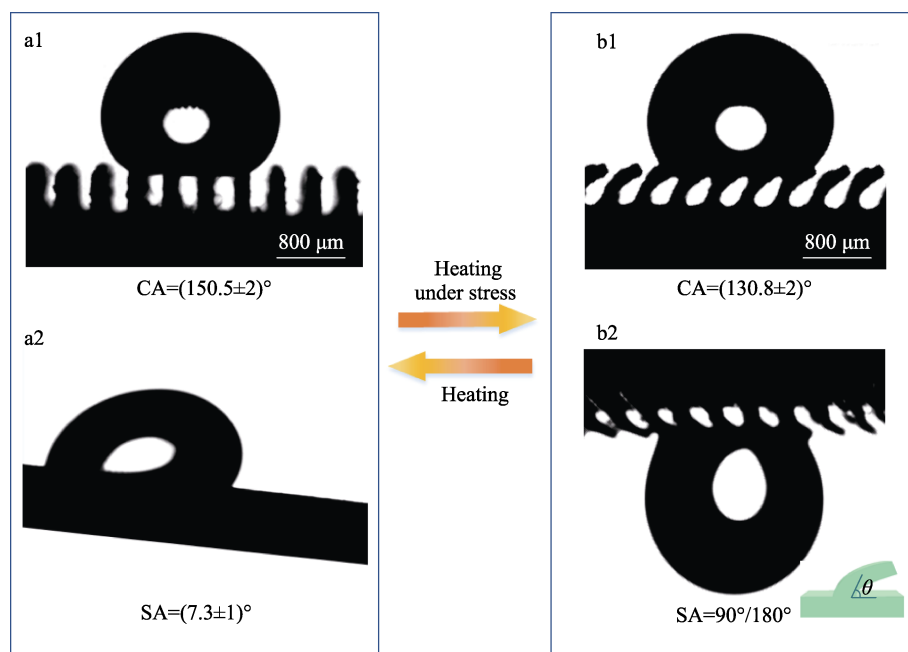


图 8 表面微结构改变前后液滴润湿性及黏附性对比
Fig.8 Comparison of droplet wettability and adhesion before and after surface microstructure change

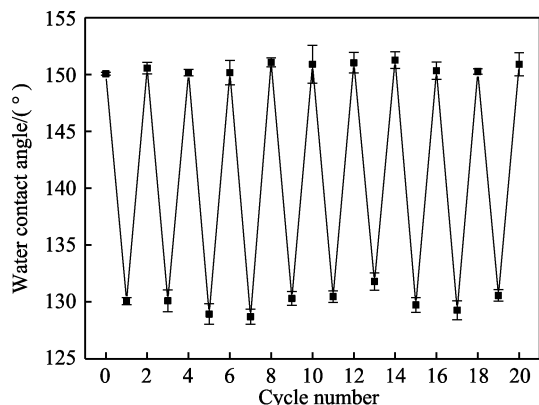


图9 润湿性转换循环中接触角的变化
Fig.9 Variations of CA in repeated programming

2.2 液滴存储功能

由于环氧 SMP 独特的形状记忆特性, 加热后试样表面的部分微结构受力变形时, 该区域会转变为高黏附状态。重新加热之后, 表面的微结构回复至初始形状且压印的图案随之消失, 环氧 SMP 微结构表面图案被“擦除”后又可以再次“写入”全新图案, 通过在 SMP 表面引入特定形状微槽, 可以很容易地在其上设计出各种图案。通过对比微结构处于两种状态时表面的水黏附性情况, 发现形变区可以作为稳定的微滴存储介质, 从而可实现微流体平台的反复使用, 图 10 进一步展示了该功能。首先, 将 SMP 条状微结构表面在 100 °C 下加热 2 min, 然后用“U”形印模压制, 冷却至室温后, 在 SMP 表面制作出具有变形微槽的“U”图案, 5 μ L 的液滴可以高度固定在变形区域 (图 10a)。当图案化微结构表面再加热到高于其玻璃化转变温度时, 变形的微结构将恢复至原始直

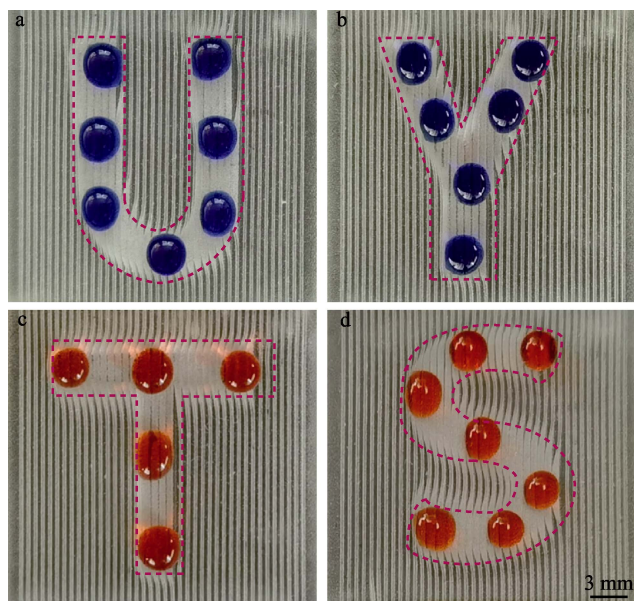


图 10 环氧 SMP 表面的液滴存储功能
Fig.10 Droplet storage function on epoxy SMP surface

立状态, “U”图案被擦除。此时, 字母“Y”(图 10b)、“T”(图 10c)和“S”(图 10d)等其他图案可以在同一 SMP 表面上连续重写, 这意味着通过人为操纵可以在仿生表面上构建不同的液滴储存模式。

2.3 液滴定向输运及微流体反应功能

在图案化的 SMP 表面上可以进一步实现液滴的定向输运及微流体反应功能。如图 11a 所示, 当一黄色液滴在条状微结构处于直立状态的表面顶部区域时, 将表面倾斜, 液滴会向下滑动与处在表面中部的蓝色液滴混合产生一个更大的液滴, 由于显色反应, 混合后的液滴会变为绿色。随后使用突起的“Y”型模具对环氧 SMP 智能表面热压赋形, 热压后的表面形成了与模具图案相同的沟槽结构, 如图 11b 所示, 构筑完成后在“Y”型曲线两侧分别放置经过染色的黄色液滴和蓝色液滴, 当表面处于倾斜状态时, 沟槽可作为液滴的运输路径, 两液滴开始沿着设定的“Y”型路径滚落, 并在中心处发生显色反应, 汇聚成一个大的绿色液滴, 这样就实现了微流体反应器的应用。为了更好地满足不同应用和不同领域的需求, 在 SMP 表面设计出不同的沟槽图案, 利用液滴在其中可自由滚动的显著优势, 即可操纵液滴根据所需特定路径在表面进行定向传输。这种特殊性能还可以广泛应用于液滴的转移、收集及混合中。

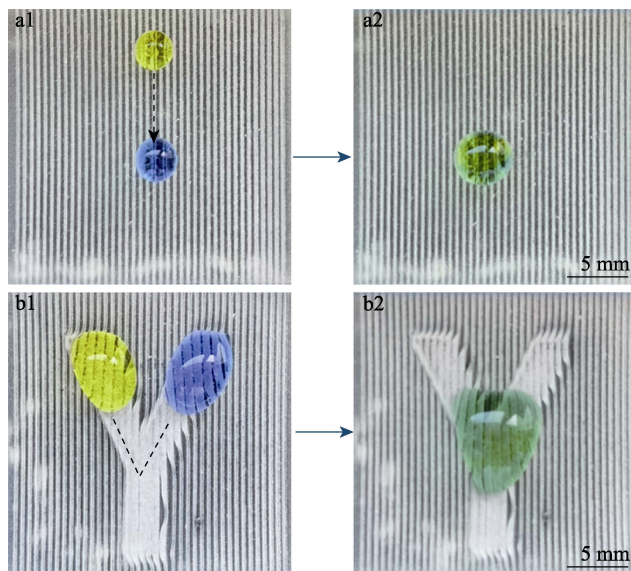


图 11 环氧 SMP 表面的液滴操纵及微流体反应器应用
Fig.11 Applications of epoxy-based SMP surface in droplet manipulation and microfluidic reactor

3 结论

1) 利用模板法基于形状记忆聚合物制备出可切换润湿性智能超疏水表面, 将环氧树脂及两种固化剂按一定比例混合进行浇筑, 固化成型, 其中采用硅胶模板作为中间模板更易于脱模且更能保证表面微结

构阵列的完整性。

2) 利用 SMP 表面热响应形状记忆效应, 通过调节表面微结构实现其疏水性及水黏附性可逆转变。与微结构处于倾倒状态下的 SMP 表面相比, 微结构处于直立状态下的 SMP 表面疏水性较强、水黏附性较弱, 所制备表面的液滴静态接触角能够在 $(150 \pm 3)^\circ$ 与 $(130 \pm 3)^\circ$ 之间切换, 且经过 10 次以上的循环后仍可保持良好的润湿性可逆转换能力和循环使用能力。SMP 表面表现出的疏水性及水黏附性多重转变使得该表面在可控液滴传输、液体可重写、微流体反应、生物检测和航空航天等方面具有广泛的应用潜力。

参考文献:

- [1] LIN Yi, HAN Jin-peng, CAI Ming-yong, et al. Durable and Robust Transparent Superhydrophobic Glass Surfaces Fabricated by a Femtosecond Laser with Exceptional Water Repellency and Thermostability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(19): 9049-9056.
- [2] LI Shu-hui, PAGE K, SATHASIVAM S, et al. Efficiently Texturing Hierarchical Superhydrophobic Fluoride-Free Translucent Films by AACVD with Excellent Durability and Self-Cleaning Ability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(36): 17633-17641.
- [3] JIANG Hao-bo, ZHANG Yong-lai, HAN Dong-dong, et al. Bioinspired Fabrication of Superhydrophobic Graphene Films by Two-Beam Laser Interference[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(29): 4595-4602.
- [4] 闫德峰, 刘子艾, 潘维浩, 等. 多功能超疏水表面的制造和应用研究现状[J]. *表面技术*, 2021, 50(5): 1-19.
YAN De-feng, LIU Zi-ai, PAN Wei-hao, et al. Research Status on the Fabrication and Application of Multifunctional Superhydrophobic Surfaces[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(5): 1-19.
- [5] ZHU Hui-bin, HU Wei-hong, XU Ya-dong, et al. Gradient Structure Based Dual-Robust Superhydrophobic Surfaces with High-Adhesive Force[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 463: 427-434.
- [6] LONG Jiang-you, FAN Pei-xun, GONG Ding-wei, et al. Superhydrophobic Surfaces Fabricated by Femtosecond Laser with Tunable Water Adhesion: From Lotus Leaf to Rose Petal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(18): 9858-9865.
- [7] TAN Yin-long, HU Bi-ru, CHU Zeng-yong, et al. Bioinspired Superhydrophobic Papillae with Tunable Adhesive Force and Ultralarge Liquid Capacity for Microdroplet Manipulation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(15): 1900266.
- [8] 卢志成, 郑佳宜, 余延顺. 润湿性表面液滴导向运动的研究进展[J]. *表面技术*, 2021, 50(1): 138-149.
- LU Zhi-cheng, ZHENG Jia-yi, YU Yan-shun. Research Progress of Droplet Guided Motion on Wetting Surface[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(1): 138-149.
- [9] XU Bin-bin, ZHANG Yong-lai, ZHANG Wen-yi, et al. SERS Substrates: Silver-Coated Rose Petal: Green, Facile, Low-Cost and Sustainable Fabrication of a SERS Substrate with Unique Superhydrophobicity and High Efficiency (Advanced Optical Materials 1/2013)[J]. *Advanced Optical Materials*, 2013, 1(1): 55.
- [10] LIU Xin-jie, YE Qian, YU Bo, et al. Switching Water Droplet Adhesion Using Responsive Polymer Brushes[J]. *Langmuir*, 2010, 26(14): 12377-12382.
- [11] YANG Jin, ZHANG Zhao-zhu, MEN Xue-hu, et al. Reversible Conversion of Water-Droplet Mobility from Rollable to Pinned on a Superhydrophobic Functionalized Carbon Nanotube Film[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 346(1): 241-247.
- [12] KANG Hong-jun, LIU Yu-yan, LAI Hua, et al. Under-Oil Switchable Superhydrophobicity to Superhydrophilicity Transition on TiO₂ Nanotube Arrays[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1074-1082.
- [13] LIM H S, KWAK D, LEE D Y, et al. UV-Driven Reversible Switching of a Roselike Vanadium Oxide Film between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(14): 4128-4129.
- [14] HUANG Xu, SUN Ya-juan, SOH S. Stimuli-Responsive Surfaces for Tunable and Reversible Control of Wettability[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(27): 4062-4068.
- [15] HUANG Jian-ying, LAI Yue-kun, PAN Fei, et al. Multifunctional Superamphiphobic TiO₂ Nanostructure Surfaces with Facile Wettability and Adhesion Engineering[J]. *Small*, 2014, 10(23): 4865-4873.
- [16] LIU Yan, GAO Han-peng, LI Shu-yi, et al. Bioinspired Platform with Reversibly Switchable Wettability for Transfer and Storage of Droplets[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 697-708.
- [17] VELAYI E, NOROUZBEIGI R. Annealing Temperature Dependent Reversible Wettability Switching of Micro/Nano Structured ZnO Superhydrophobic Surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 156-164.
- [18] MUKHOPADHYAY R D, VEDHANARAYANAN B, AJAYAGHOSH A. Creation of "Rose Petal" and "Lotus Leaf" Effects on Alumina by Surface Functionalization and Metal-Ion Coordination[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2017, 56(50): 16018-16022.
- [19] WANG Jian-nan, LIU Yu-qing, ZHANG Yong-lai, et al. Wearable Superhydrophobic Elastomer Skin with Switchable Wettability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(23): 1800625.

(下转第 335 页)