

微纳双尺度结构形状记忆表面的疏水亲油表面润湿性调控

左玉辉^{1,2}, 卢 艳^{2,3}

1. 武汉科技大学 冶金装备及其控制教育部重点实验室, 武汉 430081

2. 武汉科技大学 机械传动与制造工程湖北省重点实验室, 武汉 430081

3. 武汉科技大学 精密制造研究院, 武汉 430081

摘 要:超疏水亲油表面对水介质呈现疏水性可以实现自清洁和减阻效果, 而且对油介质呈现亲油性, 针对超疏水亲油表面对油和水接触角不同的情况, 可以达到油水分离, 提高对油的利用率。**目的** 使微纳结构阵列表面达到疏水甚至超疏水性, 同时还对油滴呈现亲油性, 以及利用微纳结构阵列表面在被破坏的情况下的恢复能力, 来提高微纳结构阵列表面的使用寿命。**方法** 利用化学腐蚀法与模具法, 提出了一种微纳结构阵列形状记忆表面的制备方法, 制备出一种热致型形状记忆聚合物表面。**结果** 实验表明:微纳结构阵列形状记忆表面表现为疏水亲油性。**结论** 发现热致型形状记忆聚合物表面因增加微纳结构可以达到超疏水, 不同微纳结构表面所表面出来的疏水性不同, 而且可以通过改变温度来实现微纳结构的破坏与恢复的可逆转变, 从而实现亲水性和疏水性的转化, 同时微纳结构阵列形状记忆表面具有良好的耐久性。建立微纳结构阵列形状记忆表面的仿真模型进行润湿模拟, 通过实验与仿真结合的方式计算出所制备表面各个阶段中每个表面的接触角度数, 仿真与实验数据的吻合提高数据的可信度。

关键词:形状记忆; 疏水亲油表面; 微纳结构

中图分类号:TB381;TG139. *6;O647 **文献标识码:**A **doi:**10. 16055/j. issn. 1672-058X. 2026. 0004. 021

Regulation of Hydrophobic and Oleophilic Surface Wettability on Shape Memory Surfaces with Micro-Nano Dual-Scale Structures

ZUO Yuhui^{1,2}, LU Yan^{2,3}

1. Key Laboratory of Metallurgical Equipment and Control, Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

2. Hubei Provincial Key Laboratory of Mechanical Transmission and Manufacturing Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

3. Institute of Precision Manufacturing, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

Abstract: The superhydrophobic oleophilic surface exhibits hydrophobicity towards aqueous media, which can achieve self-cleaning and drag reduction effects. Moreover, it exhibits oleophilicity towards oil media. In view of the different contact angles of superhydrophobic and oleophilic surfaces with oil and water, oil-water separation can be achieved and the utilization rate of oil can be improved. **Objective** This study aims to achieve hydrophobic or even superhydrophobic properties while maintaining oleophilicity to oil droplets on micro-nano structured array surfaces, and to extend the service

收稿日期:2024-04-05 **修回日期:**2024-07-10 **文章编号:**1672-058X(2026)04-0158-11

基金项目:国家自然科学基金(51875417;51975425)项目资助。

作者简介:左玉辉(1999—),湖北随州人,硕士研究生,从事摩擦学研究。Email:1873133768@qq.com.

通信作者:卢艳(1984—),湖北武汉人,博士,教授,从事摩擦学研究。Email:yanlu@wust.edu.cn.

引用格式:左玉辉,卢艳.微纳双尺度结构形状记忆表面的疏水亲油表面润湿性调控[J].重庆工商大学学报(自然科学版),2026,43(4):158-168.

Zuo Yuhui, Lu Yan. Regulation of hydrophobic and oleophilic surface wettability on shape memory surfaces with micro-nano dual-scale structures[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2026, 43(4): 158-168.

life of such surfaces by leveraging their recovery capability after damage. **Methods** A preparation method for a micro-nano structured array shape memory surface was proposed by using the chemical corrosion method and the mold method, and a thermally-induced shape memory polymer surface was prepared. **Results** Experiments demonstrated that the prepared micro-nano structured shape memory surface exhibited hydrophobicity and lipophilicity. **Conclusion** The thermally-induced shape memory polymer surface can achieve superhydrophobicity by adding micro-nano structures. Different micro-nano structured surfaces show different degrees of hydrophobicity. Moreover, the reversible transformation of the destruction and recovery of micro-nano structures can be realized by changing the temperature, thus achieving the transformation between hydrophilicity and hydrophobicity. At the same time, the micro-nano structured array shape memory surface has good durability. A simulation model of the micro-nano structured array shape memory surface was established for wetting simulation. The contact angles of each surface at various stages of the prepared surface were calculated by combining experiments and simulations. The agreement between simulation and experimental data enhances the credibility of the data.

Keywords: shape memory; hydrophobic and oleophilic surface; micro-nano structure

材料的润湿性能是材料本身的一个重要性质,在日常生活中起着重要作用。而超疏水又在各领域起着至关重要的作用^[1],它能够在机械工程中发挥减阻、减摩、润滑等作用,能够节省大量的能源^[2-3]。然而,在实际工作环境下,高温与重载会破坏材料表面从而使疏水性失效,因此就需要使材料自动恢复到结构被破坏之前的状态,就是形状记忆材料。形状记忆材料具有两个状态,分别为初始状态和破坏状态,形状记忆能力就是材料在破坏状态下可以通过外界刺激(如光、温度等)恢复到初始状态^[4-8]。

具有疏水性自恢复材料的研究已经有先例,例如,Shanshan Jia^[9]通过在木材基底上组装层状 BiOCl 和疏水性 PFOTS 层,制备了一种具有光催化活性、完全可修复的超疏水表面。这种材料可以在表面分裂的情况下通过光催化修复表面的超疏水性能。许多研究显示:形状记忆聚合物表面使用超疏水涂层来实现自修复超疏水表面,但在实际工作条件下,涂层与基材的结合较弱,加载时极易磨损失效^[10-11]。使用超疏水涂层方法制备的超疏水表面寿命不长,所以需要找到本身具有形状记忆的材料,然后在表面上构筑微结构使其具备疏水性,这样能提高表面的耐用性。提出了利用环氧树脂的自恢复能力去制备形状记忆聚合物(Shape Memory Polymer, SMP)表面,其中表面的原始状态在微结构的作用下呈现疏水性,在高温高压下破坏微结构后表面呈现亲水性,最后在高温的环境下微结构恢复到原始状态表面又重新呈现疏水性,从而实现亲水与疏水的调控。利用形状记忆聚合物的微观结构来控制表面的润湿性能已成为更多研究的选择。文献[12-16]通过光刻法先制备出带微结构阵列的硅板,然后再通过金属辅助刻蚀法使用纳米金作为催化剂制备出了带微纳复合结构的硅板,最后通过模板法制备出微纳复合结构的 SMP 表面,该表面在高温和压力下发生形变后为亲水状态,加热恢复后变为超疏水状态实现润湿性的调

控。通过表面微结构和形状记忆制备出一种温度调控的形状记忆聚合物,所用到的材料为环氧树脂,具有成本低、形变量大、易加工以及良好的化学稳定性等优点^[17-18]。但是该方法还有许多不足的地方,首先制备出的 SMP 表面不能达到超疏水,其次该方法制备 SMP 表面用的是模板法,而在光刻法下无法制备出微纳米级的结构只能加工规则的微米级结构。由于超疏水能够提高性能和效率,在石油管道、自清洁材料、金属防腐蚀、生物医疗具有重大的应用前景。所以需要对该工艺进一步优化,得到具有微纳米结构的超疏水表面,同时还具有良好的形状记忆能力。本文采用化学刻蚀法能够制备出微纳结构,并且成本低、容易操作方便获取,而且此法制备出的形状记忆表面能够达到超疏水,能够进一步提高润湿性。由于表面良好的疏水性,加上表面结构整体偏小,所以可以很好地与微流体通道结合,使微流体通道的内壁带有微纳结构,利用微纳结构的超疏水能力达到滑移减阻的效果。微纳结构表面不光呈现疏水性,还呈现亲油性,所以还可以应用于油水分离,提高油的利用率。

如今排放废水中的油含量越来越高,所以对废水进行油水分离,通过油的再次利用,可以达到节省能源的目的^[19]。由于一般情况通过再次被利用的油下水和油对同一表面的亲和力不同,以至于表现出不同的接触角,所以利用这一特性,可以实现油水分离,而实现油水分离的表面有两种:超疏水亲油表面和超疏油亲水表面。虽然制备出超亲水疏油表面比较困难,但还是有研究人员研究出来了。Yang J 等^[20]使用聚二烯丙基二甲基氯化铵-全氟辛酸酯/SiO₂ 作为功能涂层,制备出了智能的超亲水-超疏油表面。该表面通过化学涂层使油和水在该表面上的亲和力不同,而化学涂层中的 SiO₂ 颗粒为表面增加微纳结构。人们受到自然界中的鱼鳞的启发,制备出了亲水疏油材料,例如 Xue Z 等^[21]通过将环保聚丙烯酰胺水凝胶涂到不锈钢网上,制备出超亲水疏油金属网。这是由于该表面具有和鱼

鳞表面相似的水凝胶,水凝胶既能提供亲水性化学成分又能提供微纳结构。总之,超疏水亲油表面的制备技术已经十分成熟,而且一些形状记忆超疏水表面也有不少,但是需要将两者结合起来制备出具有形状记忆能力的超疏水亲油表面,达到适应各种恶劣的工作环境。

本文首先通过化学腐蚀的方法,采用 NaOH 对不同的微观形貌的硅片进行腐蚀,经过倒模得到具有纳米级形状记忆的环氧树脂表面,进而得到一种构筑微纳结构表面的方法。利用形状记忆材料,通过形状记忆材料的形状记忆效应改变材料表面的微观结构,以改变微观结构的方法来实现材料表面润湿性的调控,探讨材料润湿性在不同微观结构下的变化规律,以及油滴和水滴不同介质下的润湿性。对所制备的微纳结构阵列表面进行形状记忆能力测试,观测材料表面微纳结构的恢复情况。最后对微纳结构阵列表面的润湿

性进行模拟仿真,来验证实验的准确性。

1 实验材料与制备

1.1 实验材料

实验初始模板采用的是硅片,硅片上面加工有不同形状微结构阵列,购自捷虹达公司。制备中间模具 PDMS 需要的试剂为聚二甲基硅氧烷 A 胶,工业级;其中还需要聚二甲基硅氧烷 B 胶,工业级作为固化剂,以及氟硅烷作为脱模剂,上述材料购自捷虹达公司。形状记忆材料为环氧树脂 E-51,工业级,其中固化剂为 4,4-二氨基二苯甲烷,分析纯;上述材料购自武汉欣申试化工科技有限公司。实验采用 NaOH 固体与超纯水配制 NaOH 溶液,对硅片进行刻蚀,NaOH 固体购自国药集团化学试剂有限公司。微纳结构阵列 SMP 表面制备材料如表 1 所示。

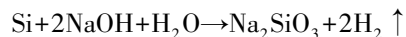
表 1 SMP 表面处理实验材料

Table 1 Experimental materials for SMP surface treatment

材 料	规 格	厂 家	用 途
硅片		捷虹达	微结构阵列模具
环氧树脂 E-51	工业级	武汉欣申试化工科技有限公司	形状记忆材料
4,4-二氨基二苯甲烷	分析纯	武汉欣申试化工科技有限公司	固化剂
聚二甲基硅氧烷 A 胶	工业级	捷虹达	微结构阵列倒模
聚二甲基硅氧烷 B 胶	工业级	捷虹达	微结构阵列倒模
氟硅烷	分析纯	捷虹达	脱模剂
NaOH	固体	国药集团化学试剂有限公司	硅片化学刻蚀

1.2 微纳结构阵列 SMP 表面的制备

使用 NaOH 对硅片进行化学刻蚀,在硅片上刻蚀出微纳结构,得到微纳结构阵列 SMP 表面的初始模板。首先取出带微结构的硅片备用,然后用 NaOH 固体配出 10% 的 NaOH 溶液。将硅片放入玻璃容器中,倒入 NaOH 溶液直至淹没硅片,化学刻蚀 2 h,其发生的化学反应式如下:



最后将腐蚀过的硅片取出,用超纯水清洗干净后干燥,就得到带微纳结构阵列的硅片模具。以腐蚀过的硅片为模板,采用模具法通过两次倒模可以制备出微纳结构阵列 SMP 表面。

通过微纳结构阵列硅片制备出 PDMS 中间模具后,放在一旁备用。将环氧树脂 E-51 放入干净的烧杯中,用磁力搅拌加热器(上海亿恒科技有限公司,IT-07A-3 型)在 90 °C 下加热 5 min,然后加入一定比例的固化剂 4,4-二氨基二苯基甲烷(环氧树脂与 DDM 的比为 10 g : 1.2 g),加热 10 min 至 110 °C,直至环氧树脂与固化剂混合均匀,肉眼看不到气泡。由于制备的 PDMS 中间模具比较小,而且无法直接倒模,因此需要把 PDMS 中间模具和专用硅胶模具进行粘连形成组合

模具,然后将搅拌好的环氧树脂液倒入组合模具中,如图 1 所示。最后将含有环氧树脂的组合模具在真空(133 Pa)下放入 80 °C 的真空干燥箱中半小时,之后在 80 °C 下固化 150 min,以及在 150 °C 下保温 180 min。最后将固化的环氧树脂小心地从中间模具上剥离,以获得微结构阵列 SMP 表面。

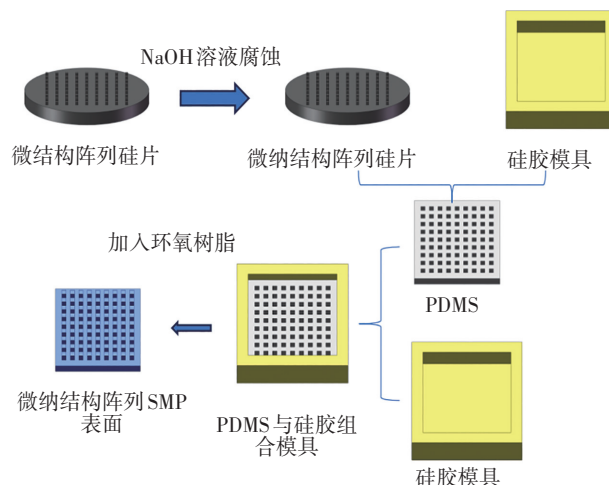


图 1 微纳结构阵列 SMP 表面的制备

Fig. 1 Preparation of micro-nano structured array SMP surface

2 结果与讨论

2.1 不同形状的微纳结构阵列 SMP 表面初始形貌

经过 NaOH 溶液刻蚀后,硅片表面的形貌如图 2 所示。硅片在未发生刻蚀时,表面平整且微结构阵列分布均匀。经过 NaOH 溶液浸泡后硅片表面的微结构上和硅片底面都生成不规则均匀的微纳结构,微结构的整体尺寸保留了下来,以此为模板经过两次倒模,可以制备出微纳结构阵列 SMP 表面。

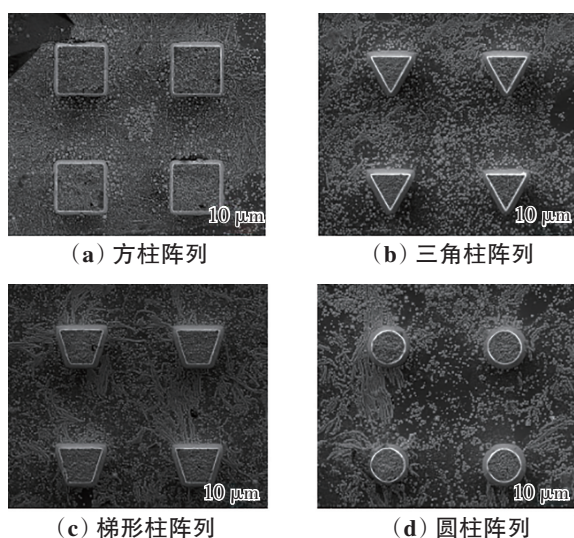
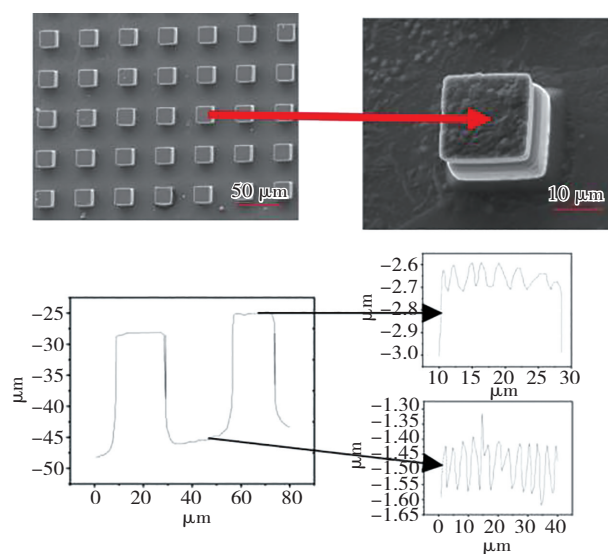


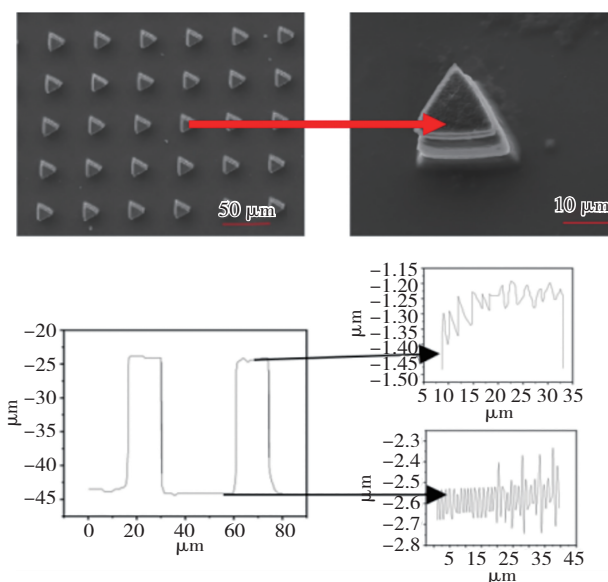
图 2 化学刻蚀后的四种微纳结构的硅片表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of silicon wafers with four micro-nano structures after chemical etching

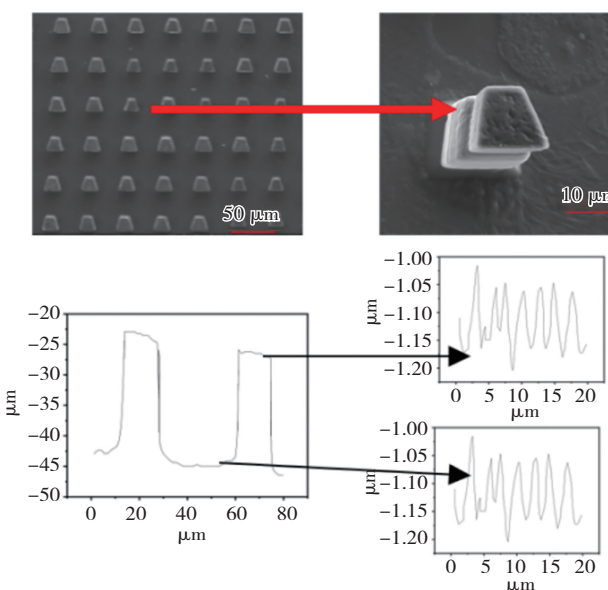
制备出微纳结构阵列 SMP 表面后,使用扫描电镜得到 4 种微纳结构阵列的三维表征,其中柱子的高度皆为 20 μm ,如图 3 所示上边为扫描电镜形貌图,下边为白光干涉仪形貌与高度图。图 3(a)为表面 1,柱子的上表面为正方形边长为 20 μm ,图 3(b)为表面 2,柱子的上表面为等边三角形边长为 20 μm ,图 3(c)为表面 3,柱子的上表面为等腰梯形,短边为 10 μm 长边为 20 μm 高为 15 μm ,图 3(d)为表面 4,柱子上表面为圆形,直径为 15 μm 。从图 3 可以看出,在保证原有的微结构阵列完整复制的条件下,还在微结构上复制出了微纳结构,每个柱子的上表面和下表面都有微纳结构,从图 3 中下面的尺寸线可以看出,微纳结构大概在 1 μm 左右,所以微纳结构分布较为均匀,从图下面中间的线图可以看出,微纳结构阵列的柱子高度保持在 20 μm ,这说明了通过刻蚀不光生成了微纳结构而且保留了原始的柱子结构不变,所以生成微纳结构尺寸合适。这四种微纳结构基本复制出了硅片上的微纳结构,表明微纳结构阵列被完整地转移到 SMP 表面。



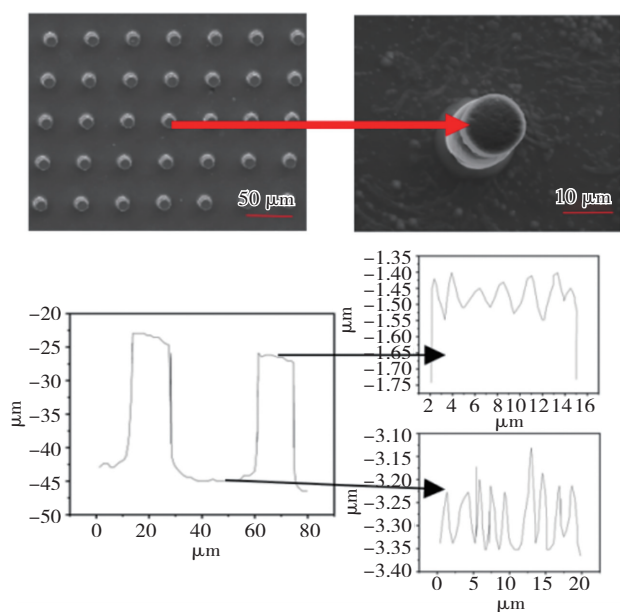
(a) 方柱微纳结构阵列表面



(b) 三角柱微纳结构阵列表面



(c) 梯形柱微纳结构阵列表面



(d) 圆柱微纳结构阵列表面

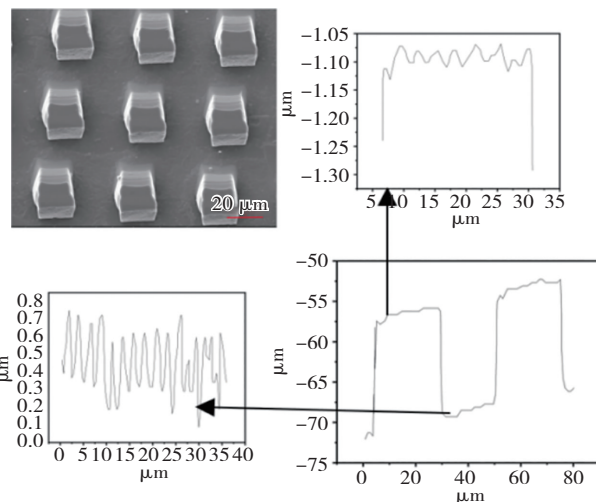
图 3 扫描电镜和白光干涉仪拍摄的微纳结构阵列表面

Fig. 3 SEM and white light interferometry images of micro-nano structured array surfaces

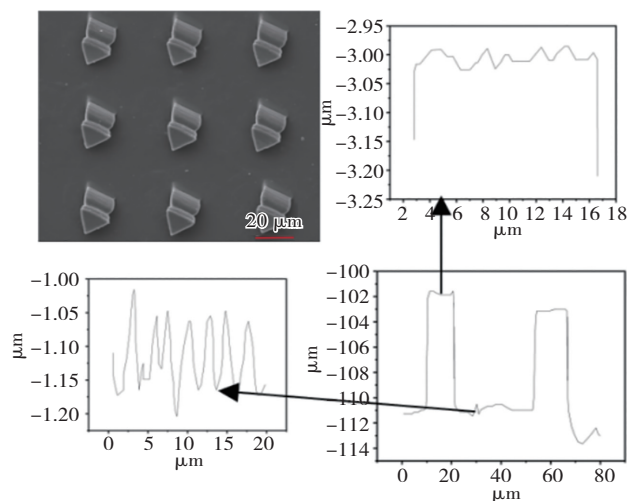
2.2 微纳结构阵列 SMP 表面形状记忆能力测试

为了研究 SMP 表面的形状记忆能力,把四种不同微纳结构 SMP 表面放在 90 °C 保温 5 min,然后在冷却前对不同微纳结构 SMP 表面施加压力,使 SMP 表面的微纳结构发生变形,压倒后柱子的高度会有所降低。保持施加的外力,待表面冷却到室温后撤去,表面的微纳结构保持在压倒的状态,这时的形状称为初始形状, SMP 处于可逆相状态。图 4 中的 4 组图分别是 4 种微纳结构 SMP 表面处于可逆相状态时的表面形貌,其中左边为扫描电镜观测的图像,从图 4 中可以看出表面微结构已经塌陷。图 4 中右图和下方的曲线图为白光干涉仪拍摄的三维形貌以及高度轮廓线,从轮廓线可以看出微结构柱子的高度为 15 μm、10 μm、15 μm、15 μm,比开始的 20 μm 是有降低的。然后把 4 个被压塌陷的微纳结构 SMP 表面放入干燥箱中加热到 90 °C,此温度高于 SMP 表面微结构的玻璃态转化温度 (85 °C),在该温度下 5 min 后, SMP 表面的可逆状态恢复自由, SMP 表面的压倒微结构向着固定相所记忆的永久形状状态,也就是原始状态恢复。此时,再次对四种微纳结构表面进行观测,如图 5 所示,发现 4 种微结构 SMP 表面均已恢复到原始的高度,即 20 μm,并且微纳结构的形状与尺寸都能很好地保持原状。从图下面的线图可以看出,底面的微结构在压倒和恢复基本不变,也证明了在压倒时没有压倒至底部,而柱子表面上的微纳结构在压倒后高度差不足 1 μm,而恢复后微纳结构的高度差接近 1 μm,压倒后微纳结构是被压倒的而恢复后接近初始的高度差,这说明微纳结构同样

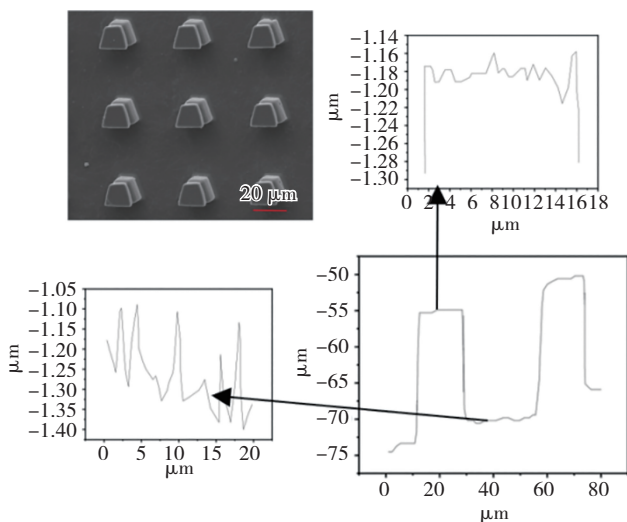
可以恢复。相比微结构的恢复,微纳结构的恢复要差一些。由此可以说明 SMP 表面微纳结构在高温压倒后,不光微结构可以恢复,微纳结构同样拥有良好的形状记忆能力。



(a) 压倒方柱微纳结构阵列表面



(b) 压倒三角柱微纳结构阵列表面



(c) 压倒梯形柱微纳结构阵列表面

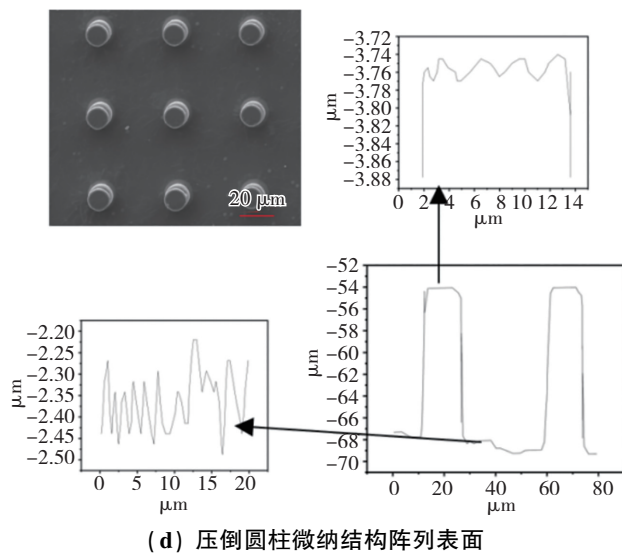


图4 扫描电镜和白光干涉仪获得微纳结构表面形貌和高度数据

Fig. 4 Surface morphology and height data of collapsed micro-nano structures obtained by SEM and white light interferometry

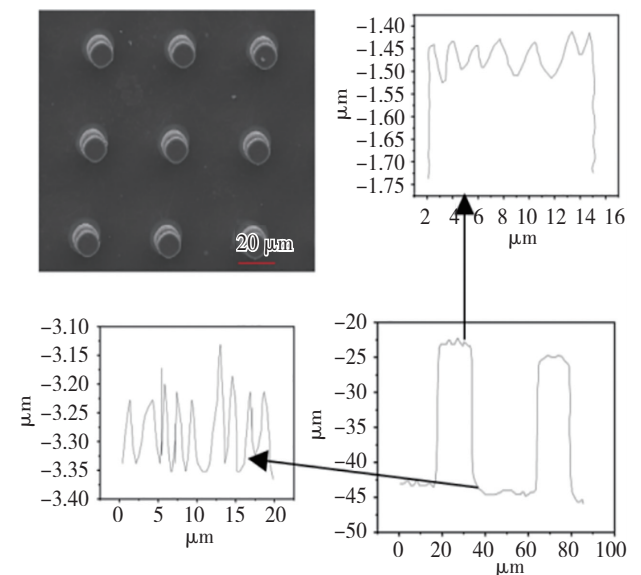
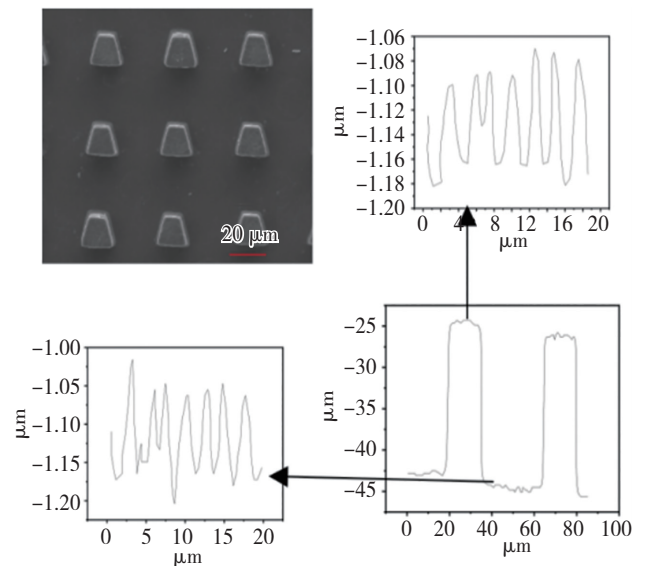
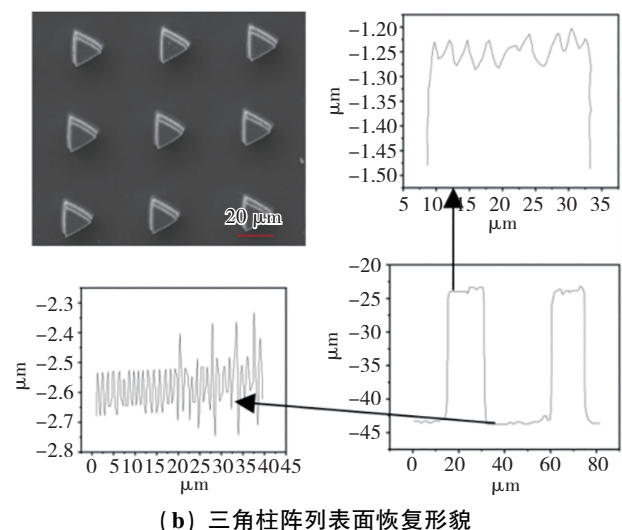
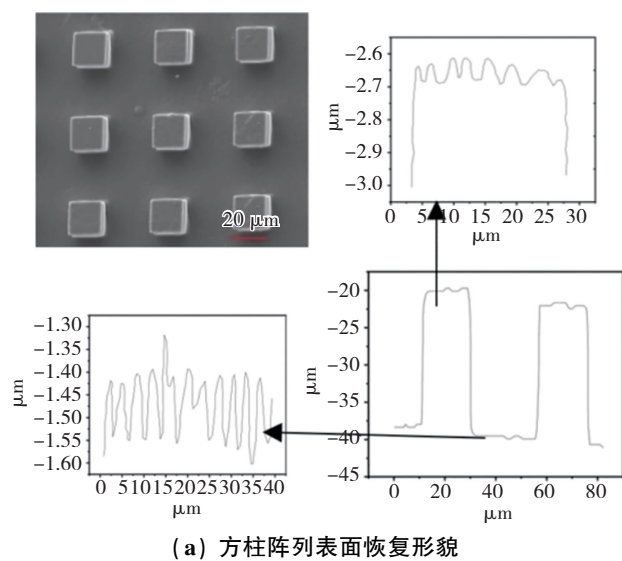


图5 4种微纳结构恢复的表面形貌

Fig. 5 Recovered surface morphology of four types of micro-nano structured arrays

材料的形状记忆能力只能发生一次或几次是不够的,还需要具有良好的耐久性。良好耐久性能够提高材料的使用寿命,为了确定 SMP 表面形状记忆的耐久性,对 4 种不同微纳结构 SMP 表面进行压倒恢复循环测试。图 6 是进行了 5 次形状记忆循环过程记录的压倒回复的高度折线图,可以看出 4 种不同微纳结构的压倒曲线大致相同,但是也会有细微差别。图 6 中 4 种颜色分别代表不同的微纳结构表面,每次压倒后都是接着加热恢复。从图 6 中可以看到在 5 次循环测试中,每次压倒后都可以恢复原始的高度 20 μm ,而且表面上

的微纳结构也可以跟着恢复,说明在压倒高度范围内进行多次循环测试后,微纳结构 SMP 表面同样有着良好的耐久性。

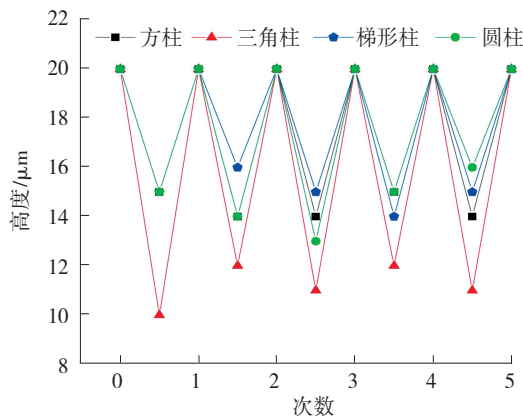


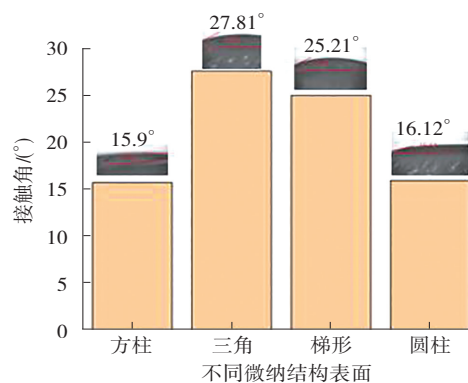
图 6 4 种微纳结构表面压倒与恢复高度变化图

Fig. 6 Changes in surface collapse and recovery height of four types of micro-nano structures

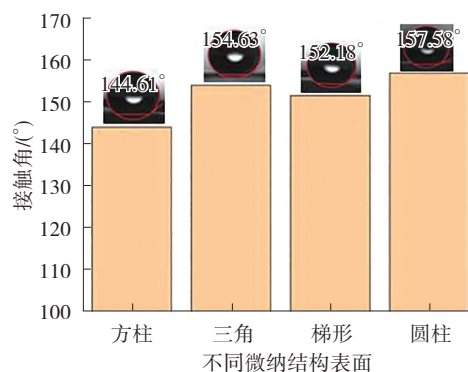
2.3 SMP 表面润湿性的调控

2.3.1 SMP 表面固定相的初始状态润湿性

本文制备了微纳结构阵列 SMP 表面,在该尺度下结构可以重构表面润湿性能。首先对 4 种初始微纳结构阵列 SMP 表面的油滴接触角进行测试,测试结果如图 7(a)所示。从图 7 中可以看出,微纳结构为方柱、三角、梯形、圆柱对应的油滴接触角分别为 15.9° 、 27.81° 、 25.21° 、 16.12° 。根据结果可知,4 种微纳结构阵列表面对油滴都表现为亲油性。然后对 4 种初始微纳结构 SMP 表面的水滴接触角测试,图 7(b)为不同微纳结构的 SMP 表面初始水滴静态接触角,可以看出微纳结构表面为方柱、三角、梯形、圆柱对应的接触角分别为 144.61° 、 154.63° 、 152.18° 、 157.58° ,根据结果可以看出微纳结构形状会提高接触角,有的结构甚至可以达到超疏水。通过与油滴的接触角进行对比可知,环氧树脂形状记忆表面是疏水亲油表面,形成了润湿性上的反差。通过计算可知,三角柱和圆柱表面的表面积接近并最小,梯形柱表面的表面积较大,方柱表面的表面积最大。根据测得的接触角可以看出,三角柱表面与圆柱表面之间的接触角相对接近且最大,其次是梯形柱表面的接触角,方形柱表面的接触角最小。这是因为在增加水和表面之间的空隙的同时减少表面和水之间的接触面积可以增加表面接触角,从而在圆柱形表面上产生最大接触角。



(a) 不同微纳结构初始油滴接触角



(b) 不同微纳结构初始水滴接触角

图 7 不同介质在微纳结构阵列表面初始接触角

Fig. 7 Initial contact angles of different media on micro-nano structured array surfaces

2.3.2 微纳结构 SMP 表面疏水性自适应调节

通过对 SMP 表面初始状态的润湿性测试后,可以看到 4 种微纳结构 SMP 表面的初始状态都呈现出疏水特性。接着对压倒后以及加热恢复后的 4 种 SMP 表面状态进行润湿性测试,结果如图 8 所示。柱状图棕色、红色、绿色分别对应微纳结构 SMP 表面初始、压倒、恢复的水滴接触角测量值。可以看出在压倒后不同微纳结构 SMP 表面的接触角分别降低为 110.28° 、 115.25° 、 120.61° 、 123.02° 。表面经过加热后,4 个表面的接触角分别恢复到 145.04° 、 154.43° 、 150.74° 、 155.25° ,表面接触角能够恢复到原始状态的范围内。原始接触角与压倒后的接触角的差值最大为圆柱阵列表面,原始接触角与恢复后的接触角差值最小的是方柱阵列表面。

加热恢复后接触角与原始接触角测量值的比较如图 9 所示,从图 9 中可以看出,恢复的接触角与原始状态的接触角基本相同,可以确定在一定范围内,4 个表面的疏水性可以恢复到原始状态,也就是说不光微米级的结构能够较为完整地恢复,而且上面的微纳结构也能相应的恢复到初始状态。4 种微纳结构的表面在

受力变形和温度敏感恢复后虽然都表现出疏水性,但是表面的疏水性在压倒后降低,恢复后的疏水性与变形前基本没有区别。由此可以得出 4 种微纳结构阵列 SMP 表面压倒后,经过加热润湿性能恢复到初始状态,具有良好的形状记忆能力,在接触角有较大变化的情况下,恢复后还能保持接触角基本不变。还可以看出不同微结构形状在具有微纳结构的情况下是达到超疏水,这与“荷叶表面”类似,因为荷叶表面不光有微米级结构,而且在微米级结构上还存在着微纳米级的结构,所以微纳结构会提高表面的接触角。

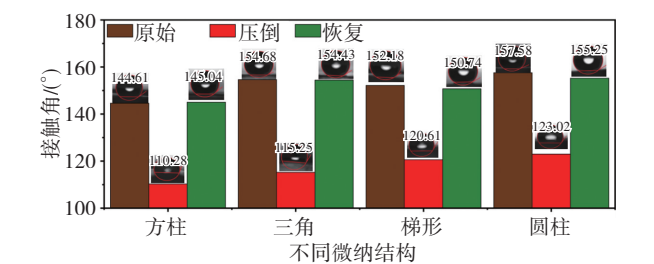


图 8 4 种微纳结构初始、压倒及加热恢复后测得的水滴静态接触角

Fig. 8 Static contact angles of water droplets measured after initial, collapsed, and recovered states for four types of micro-nano structures

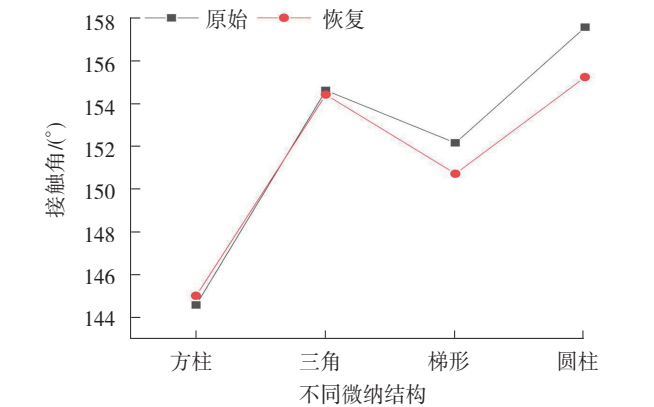


图 9 微纳结构原始接触角与恢复后的接触角的对比

Fig. 9 Comparison of original and recovered contact angles of micro-nano structures

2.3.3 SMP 微纳结构阵列表面亲油性自适应调节

通过对微纳结构阵列 SMP 表面初始状态的油滴润湿性测试后,可以看到 4 种微纳结构阵列 SMP 表面的初始状态对油滴都呈现出亲水特性。接着对压倒后以及加热恢复后的 4 种微纳结构阵列 SMP 表面状态进行油滴润湿性测试,结果如图 10 所示。柱状图棕色、红色、绿色分别对应微纳结构阵列 SMP 表面初始、压倒、恢复的水滴接触角测量值。可以看出在压倒后不同微结构 SMP 表面的接触角分别降低为 10.67 °、10.34 °、16.51 °、10.11 °。表面经过加热后,4 个表面的接触角

分别恢复到 17.56 °、26.89 °、24.67 °、17.56 °,表面油滴接触角也能够恢复到原始状态的范围内。

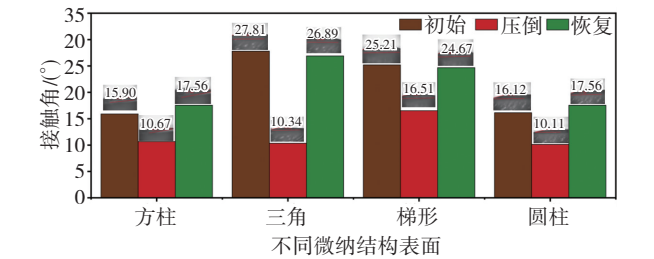


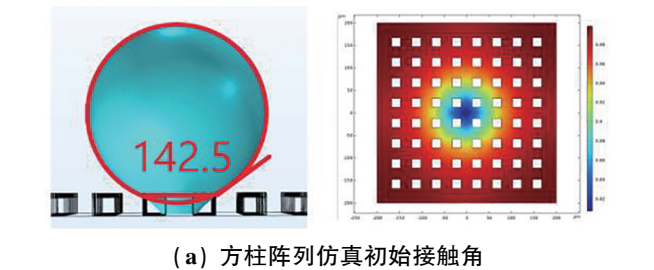
图 10 4 种微纳结构初始、压倒及加热恢复后测得的油滴接触角

Fig. 10 Oil droplet contact angles measured after initial, collapsed, and recovered states of four types of micro-nano structures

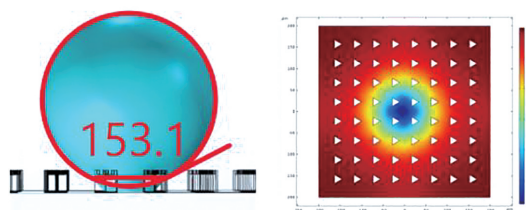
2.4 SMP 润湿性接触角的仿真验证

建立具有不同形状的微纳结构表面润湿性的模拟模型,水滴位于模型中心,在重力作用下自由下落并接触微结构阵列 SMP 壁面,液滴在重力作用下通过与壁接触逐渐在壁上扩散,直至水滴在壁上的扩散结束。通过仿真计算了水滴在壁面上的静态接触角,并将实验数据与仿真数据的差异进行了比较,验证了仿真模型的准确性。由于壁面的微观结构不同,具有不同的疏水性,壁面的疏水性在壁面上形成的接触角与水滴本身的表面张力存在一定的差异。图 11 显示了 4 种微纳结构上水滴的静态接触角模拟结果,水滴的接触角模拟计算模型结果显示为蓝色。从图 11 中可以看出,方形、三角、梯形、圆形阵列表面上水滴的模拟接触角计算结果分别为 142.5 °、153.1 °、150.4 °、155.2 °。

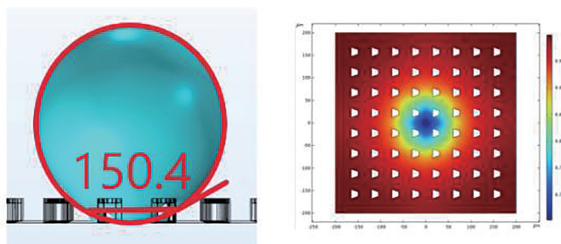
图 12 显示了模拟和实验微纳结构表面接触角数据的比较,其中红色折线表示液滴与 4 种微纳结构表面接触角的模拟结果,黑色折线表示实验测试的接触角。从图 12 可以看出,模拟数据和实验数据十分接近,而且都有着相同的趋势这证明了仿真模型的准确性,也得出微纳结构能够改变表面的疏水性。从图 12 中可以看出实验与仿真还是有些差距的,而且仿真的接触角都比实验的接触角要低。这是由于仿真在建模时采用的是近似结构,不能建出真正的微纳结构,而微纳结构对提高疏水性有着重要作用,仿真结构比样品上的结构偏大,所以呈现接触角偏低。



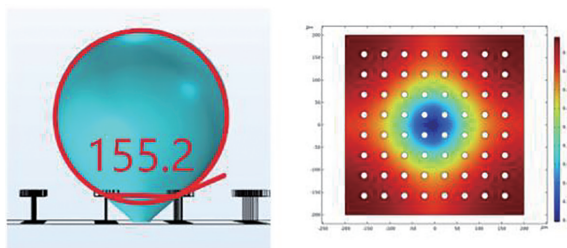
(a) 方柱阵列仿真初始接触角



(b) 三角柱阵列仿真初始接触角



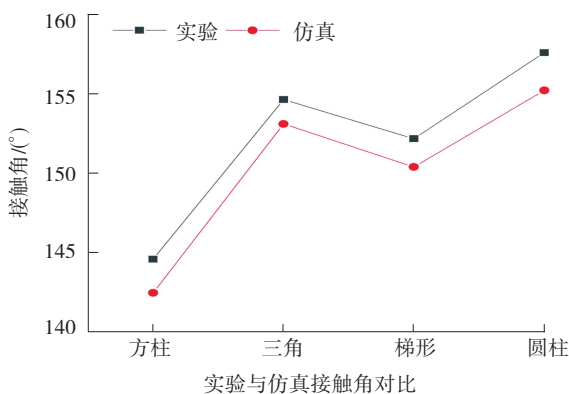
(c) 梯形柱阵列仿真初始接触角



(d) 圆柱阵列仿真初始接触角

图 11 4 种微纳结构仿真静态接触角

Fig. 11 Simulated static contact angles of four types of micro-nano structures



实验与仿真接触角对比

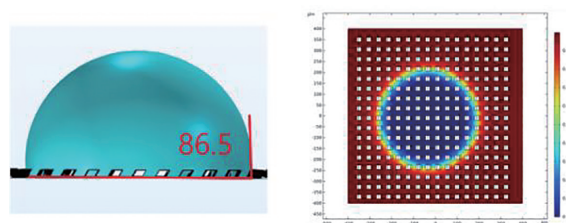
图 12 仿真和实验微结构表面初始接触角数据的比较

Fig. 12 Comparison of simulation and experimental initial contact angles on microstructured surfaces

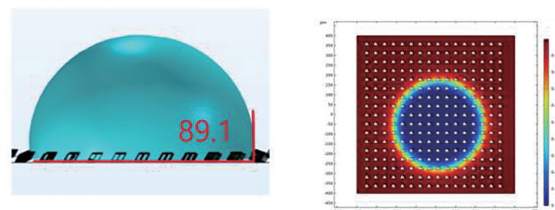
接着对不同微纳结构表面压倒后进行模拟计算,结果分析如图 13 所示。从图 13 中可以看出,表面 1、2、3 和 4 上水滴的模拟接触角计算结果分别为 86.5° 、 89.1° 、 95.1° 、 92.3° 。从这里可以看出,在结构被压倒后每个微结构表面的接触角都有所降低。

基于 4 种不同微纳结构表面,分别对初始状态和压倒状态进行了润湿性模拟分析。可以看出,初始状态的最大接触角在三角柱处。压倒状态的最小接触角

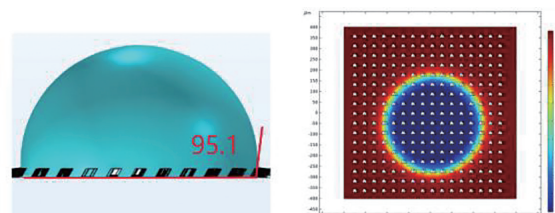
在方柱处。初始接触角和压倒接触角差值最大在三角柱处,最大值可达 64° 。改变微纳结构的形状,找到在三角柱下表面润湿性的可调范围最大。从以上研究可以得出结论,SMP 表面在三角柱形状下具有最佳的形状记忆性能和最大的润湿性控制范围。



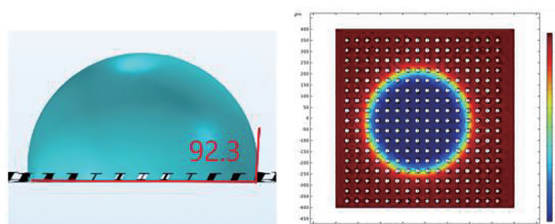
(a) 方柱阵列压倒接触角



(b) 三角柱阵列压倒接触角



(c) 梯形柱阵列压倒接触角



(d) 圆柱阵列仿压倒接触角

图 13 4 种微结构压倒状态的接触角

Fig. 13 Contact angles of four microstructures in the collapsed state

最后把水介质换成油介质,仿真出油滴的每个接触角,在完成初始油滴接触角仿真后,根据之前实验的数据建立压倒后的微纳结构阵列 SMP 表面,模拟压倒后的四种微纳结构阵列的接触角。图 14 显示了 4 种微纳结构阵列上油滴的接触角模拟结果,图 14 中左边为三维接触角视图,右边为俯视图可以看出油滴和壁面的接触状态,油滴的接触角模拟计算模型结果显示为蓝色,图 14 中红色为空气。从图 14 中可以看出,方形、三角、梯形、圆形阵列表面上油滴的模拟接触角计算结

果分别为 30.1° 、 25.5° 、 30.6° 、 26.5° ，都表现出亲油性。图 15 为 4 种压倒微纳结构仿真的油滴接触角，从图 15 中可以看出油滴的接触角分别为 21.4° 、 20.1° 、 21.5° 、 19.7° ，同样都是呈现亲油性。

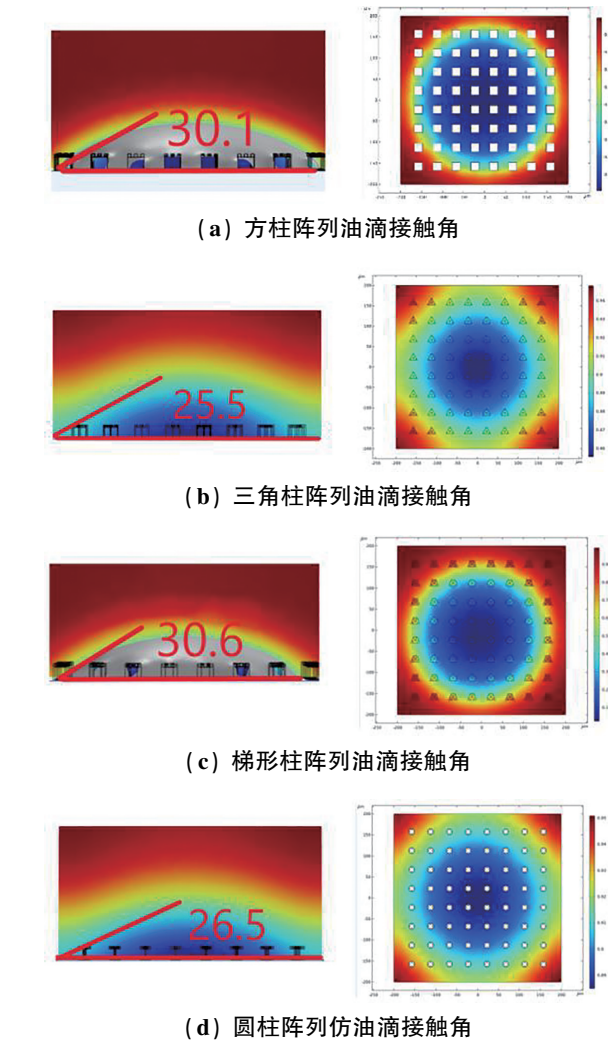


图 14 4 种微纳结构仿真油滴接触角模拟结果

Fig. 14 Simulation results of oil drop contact angles for four microstructures

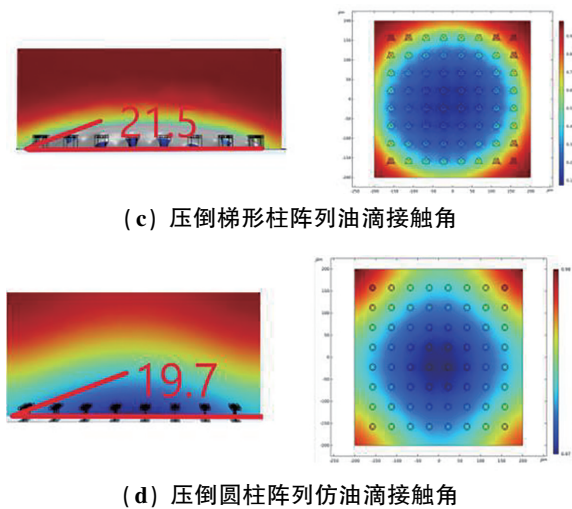
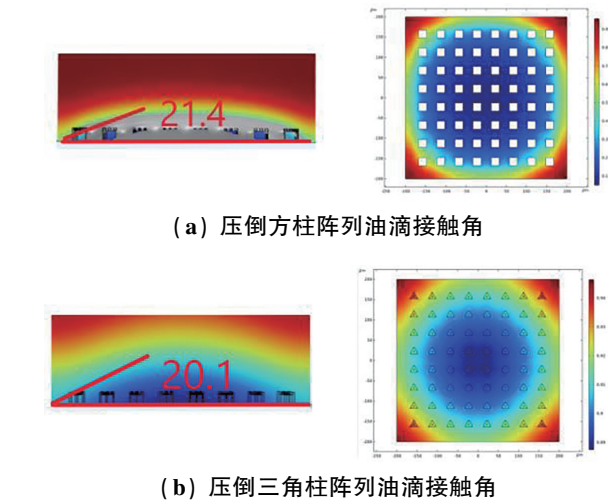


图 15 4 种压倒微纳结构仿真油滴接触角模拟结果

Fig. 15 Simulated oil droplet contact angles of four collapsed micro-nano structures

图 16 是模拟和实验微纳结构表面油滴接触角数据的比较,其中,红色折线表示液滴与 4 种微纳结构表面接触角的模拟结果,黑色折线表示实验测试的接触角。从图 16 可以看出,模拟数据和实验数据十分接近,而且都有着相同的趋势这证明了仿真模型的准确性,也得出微纳结构阵列 SMP 表面的亲油性。

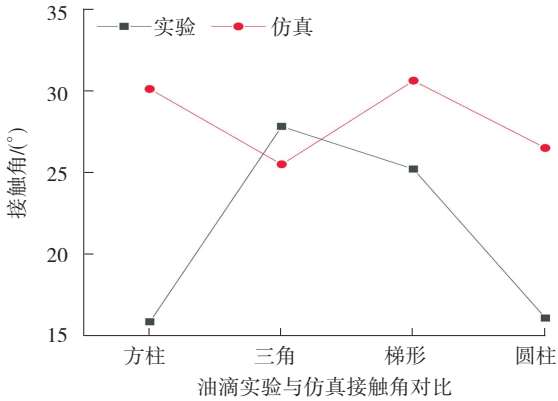


图 16 仿真和实验油滴初始接触角的比较

Fig. 16 Comparison of initial contact angle between simulation and experimental oil droplets

3 结 论

本文通过化学腐蚀和模具法制备出了微纳结构阵列 SMP 表面,对该表面进行了形状记忆能力的测试以及水滴和油滴润湿性的自适应调节,还仿真出了每个表面的接触角来验证实验的准确性。在后续研究中,还想探究不同温度对表面润湿性的影响,以适应不同温度环境,或者找到最佳使用温度。具体结论如下:

(1) 利用 SMP 初始结构和 SMP 压倒结构可以通过温度来转变,以及化学腐蚀来加工微纳结构模板,提出了一种微纳结构形状记忆表面的加工和制备方法。通过模具法将模板上的微结构复制到 SMP 表面上,实

现微纳结构的制备。

(2) 由实验可知,微纳结构阵列 SMP 表面呈现疏水亲油性。微纳结构在压倒后可以通过加热恢复到初始状态,表面润湿性也能恢复到初始状态。不同微结构所表现的疏水性不同,在微结构上增加微纳结构能够使环氧树脂表面达到超疏水。

(3) 通过建立微纳结构阵列 SMP 表面初始状态和压倒状态的仿真模型,计算每个表面的接触角度数。仿真的结果分析出增加微纳结构能够提高接触角,仿真结果与实验结果数据对比,验证了实验的准确性。

参考文献(References):

- [1] 屈孟男, 侯琳刚, 何金梅, 等. 功能化超疏水材料的研究与发展[J]. 化学进展, 2016, 28(12): 1774-1787.
Qu Mengnan, Hou Lingang, He Jinmei, et al. Research and development of functional superhydrophobic materials[J]. Progress in Chemistry, 2016, 28(12): 1774-1787.
- [2] Ahn J, Zhao Z J, Choi J, et al. Morphology-controllable wrinkled hierarchical structure and its application to superhydrophobic triboelectric nanogenerator[J]. Nano Energy, 2021, 85: 105978.
- [3] Jiang J, Shen Y, Wang Z, et al. Design and fabrication superhydrophobic surface with enhanced mechanical durability: Interface bonding effects regulated by an introduced transition oxide layer[J]. Applied Surface Science, 2022, 592: 153199.
- [4] Shukla U, Garg K. Journey of smart material from composite to shape memory alloy (SMA), characterization and their applications-a review[J]. Smart Materials in Medicine, 2023(4): 227-242.
- [5] Heczko O, Ullakko K. Effect of temperature on magnetic properties of Ni-Mn-Ga magnetic shape memory (MSM) alloys[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2001, 37(4): 2672-2674.
- [6] Abavisani I, Rezaifar O, Kheyroddin A. Multifunctional properties of shape memory materials in civil engineering applications: a state-of-the-art review[J]. Journal of Building Engineering, 2021, 44: 102657.
- [7] Patil A N, Sarje S H. Additive manufacturing with shape changing/memory materials: a review on 4D printing technology[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 44(9): 1744-1749.
- [8] Xia Y, Zhang F, Wang L, et al. Electrospun shape-memory polymer fibers and their applications[J]. Electrospun Polymers and Composites, 2021(11): 567-596.
- [9] Jia S, Lu Y, Luo S, et al. Thermally-induced all-damage-healable superhydrophobic surface with photocatalytic performance from hierarchical BiOCl[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366(1): 439-448.
- [10] Li Y, Li L, Sun J. Bioinspired self-healing superhydrophobic coatings[J]. Angewandte Chemie (International ed. in English), 2010, 49(35): 6129-6133.
- [11] Leverantcalen J, Zhang Y, Cordoba M A, et al. Macroporous superhydrophobic coatings with switchable wettability enabled by smart shape memory polymers[J]. Advanced Materials Interfaces, 2021, 8(13): 2002111.
- [12] Lv T, Cheng Z, Zhang E, et al. Self-restoration of superhydrophobicity on shape memory polymer arrays with both crushed microstructure and damaged surface chemistry[J]. Small, 2017, 13(4): 201503402.
- [13] Lai H, Shang Y, Cheng Z, et al. Control of tip nanostructure on superhydrophobic shape memory arrays toward reversibly adjusting water adhesion[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2019, 2(4): 753-762.
- [14] Lv T, Cheng Z, Zhang D, et al. Superhydrophobic surface with shape memory micro/nanostructure and its application in rewritable chip for droplet storage[J]. ACS Nano, 2016, 10(10): 9379-9386.
- [15] Shao Y, Zhao J, Fan Y, et al. Shape memory superhydrophobic surface with switchable transition between "Lotus Effect" to "Rose Petal Effect"[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122989.
- [16] Zhang H, Lai H, Cheng Z, et al. In-situ switchable superhydrophobic shape memory microstructure patterns with reversible wettability and adhesion[J]. Applied Surface Science, 2020, 525: 146525.
- [17] Wang Y, Wang Y, Wei Q, et al. Light-responsive shape memory polymer composites[J]. European Polymer Journal, 2022, 173: 111314.
- [18] Jayalath H T S, Herath M, Epaarachchi J. Cyanate esters as a high performing shape memory polymer: a review[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 57(12): 693-700.
- [19] Sidiras D, Batzias F, Konstantinou I, et al. Simulation of autohydrolysis effect on adsorptivity of wheat straw in the case of oil spill cleaning[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2014, 92(9): 1781-1791.
- [20] Yang J, Zhang Z, Xu X, et al. Superhydrophilic-superoleophobic coatings[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(7): 2834-2837.
- [21] Xue Z, Wang S, Lin L, et al. A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation[J]. Advanced Materials, 2011, 23(37): 4270-4273.

责任编辑:代小红