

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2022.123

多尺度仿生超疏水结构的制备与性能表征

向露¹, 黄楷焱², 宁慧铭³, 李宗阳¹, 袁卫锋¹

(1. 西南科技大学 制造过程测试技术教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 河北工业大学 机械工程学院, 天津 300401; 3. 重庆大学 航空航天学院, 重庆 400044)

摘要: 受冰岛野罂粟花苞绒毛的疏水特性启发, 采用 3D 打印与化学修饰相结合的方法, 制备了一种多尺度的超疏水结构, 并利用扫描电子显微镜和微力测量仪分别对其进行了微观形貌和疏水性能表征。该结构在宏观尺度下呈现为物体表面上按照阵列分布的仿生柱杆, 而柱杆表面黏附有碳纳米管团簇形成的微观尺度鳞片。因多尺度协同增强效应, 被该结构覆盖的表面具有优异的超疏水性能, 斥水力可达 50.68 N/m^2 。与现有的表面疏水涂层等微观疏水结构的制备工艺相比, 提出的方法经济、简单, 多尺度结构抗破坏能力强, 疏水功能稳定, 便于工业化生产, 可应用于液滴定向运移、流体减阻和水下气体交换等多个领域。

关键词: 多尺度; 仿生; 超疏水; 疏水性表征

中图分类号: TH145.9

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2024)07-021-11

Fabrication and performance characterization of the multiscaled bionic superhydrophobic structure

XIANG Lu¹, HUANG Kaiyan², NING Huiming³, LI Zongyang¹, YUAN Weifeng¹

(1. Key Laboratory of Testing Technology for Manufacturing Process, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, P. R. China; 2. School of Mechanical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, P. R. China; 3. College of Aerospace Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: Inspired by the hydrophobic properties of the fluffs of *Papaver nudicaule* Linn, a multiscaled superhydrophobic structure was fabricated through a combination of 3D printing and chemical modification. The prepared structure was characterized at both micromorphological and hydrophobic levels by using scanning electron microscope and microforce instrumentation. At the macroscopic scale, the structure consists of biomimetic pillars arranged in an array on the surface, with carbon nanotube clusters adhering to the pillars to form microscopic scales. The multiscaled synergistic enhancement effect of this structure results in excellent superhydrophobicity, with a water repellency force reaching 50.68 N/m^2 . Compared to hydrophobic coatings and other existing methods for preparing microscopic hydrophobic structures, the proposed method is economical and straightforward. The multiscaled structure exhibits strong damage resistance and stable hydrophobicity, and is

收稿日期: 2022-05-23 网络出版日期: 2022-09-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(12072300)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (12072300).

作者简介: 向露(1998—), 女, 硕士研究生, 主要从事多尺度仿生超疏水结构的制备研究, (E-mail) 1320604415@qq.com。

通信作者: 袁卫锋, 男, 教授, 博士生导师, (E-mail) yuanweifeng@swust.edu.cn。

conducive to industrial production. As a result, it finds applications in various fields such as directional droplet migration, fluid drag reduction, and underwater gas exchange.

Keywords: multiscaled; bionic; superhydrophobic; hydrophobic characterization

从大自然中动植物的特性上获得灵感,开发具有类似特性结构的仿生研究思路已被广泛地应用。众多学者通过仿造荷叶等植物^[1-2]的疏水结构或利用相同的原理开发了仿生超疏水材料,实现了防污、防雾、防腐及油水分离等功能^[3-9]。随着超疏水材料相关研究的不断深入,具有疏水性的微纳米复合结构被认为是实现超疏水功能的关键^[10]。这些微观尺度结构之间能够形成孔隙,增加结构表面粗糙度^[11-12],利于结构锁住空气形成空气层,使液滴无法穿过空气层,最终致使结构呈现出超疏水性^[13-14]。Liu等^[15]将二氧化硅纳米粒子和环氧树脂混合制备的环氧基纳米复合涂料喷涂在铝板表面,测量发现喷涂工艺下形成的微尺度结构聚集体网络将原始涂料的粗糙度由约7.7 nm增加到了177.6 nm,显著提高了涂料的疏水能力。Osawa等^[16]将具有疏水特性植物叶片上的微观图案转移到聚己内酯表面,成功制备了具有较高接触角和抗菌性能的超疏水表面。但这种方法无法将一些亚微米级的形貌清楚地转移复刻。Sharifi等^[17]利用等离子喷涂法在不锈钢表面模拟荷叶表面的微凸结构最终实现了疏水性,然而喷涂工艺在生产过程中无法量化,限制了其进一步精细化研究。受蝉花翅表面纳米锥体图案启发,Liu等^[18]借助二次生物模板合成法制备了具有疏水性和减反射的多功能材料,但该方法存在制备工艺要求高和生产效率低等缺点。碳纳米管(carbon nanotube, CNT)等纳米材料具有优异的电学和力学特性,可以被添加到高分子基体中用以开发传感材料^[19-20]、电化学材料^[21]和纤维增强材料^[22]等。CNT的微观几何特性可以用来构建特殊的微观形貌并满足疏水要求,已有部分学者将其应用于疏水涂层的研究^[23-24]。值得注意的是,微观结构复杂的制备工艺、对设备较高的要求以及部分现有工艺无法制备的特殊结构在一定程度上制约了疏水结构在工程上的应用^[25-26]。其次,疏水结构中空气层的存在有利于增强结构的疏水稳定性^[27],而微观结构内部能储存的空气量有限^[28-30],其疏水效果也受到限制。另外,以往微结构的疏水性通常由接触角的大小来表征,而接触角往往受到液滴体积和表面位置影响,表征结果不够精确^[31]。

与微观尺度的仿生疏水结构相比,宏观尺度的仿生疏水结构具有尺寸大、机械强度高等优势,其内部空隙可以锁住更多的空气,减小液滴与结构的接触面积,从而增加结构的疏水稳定性。现阶段研究者们只能参照少量生物的宏观或介观^[32]结构进行仿生研究并尝试制备跨尺度超疏水结构。Yang等^[33]采用3D打印技术复刻槐叶萍表面的微米结构,并在微米结构表面喷射纳米涂层实现了超疏水性。然而,该方法同样具有工艺复杂和难以量化等问题。冰岛野罂粟花苞表面分布的长约3 mm的绒毛具有良好的疏水性,这些绒毛能阻止液态水侵入花苞表皮。据此,本研究中提出一种基于宏观物理加工和微观化学修饰的多尺度仿生超疏水结构制备方案。选择冰岛野罂粟的花苞绒毛作为仿生研究对象,采用3D打印方法制备宏观柱杆阵列仿生绒毛,利用磁力搅拌的方式将CNT黏附在柱杆阵列仿生绒毛上制备微观黏附层仿生鳞片,最终制得多尺度仿生超疏水结构,并基于宏观柱杆阵列仿生绒毛的特殊性,设计了一种表征方法用于表征宏观非平面结构的疏水性。结果表明,在宏观柱杆阵列仿生绒毛的增益下,微观CNT黏附层仿生鳞片的疏水效果显著提高。

1 多尺度仿生超疏水结构的设计与制备

1.1 冰岛野罂粟花苞

冰岛野罂粟花苞表面的棕色绒毛是其具有优异的疏水性的关键。如图1(a)所示,在绒毛顶端停留的水滴呈球状,浸入水中的花苞也被一层银色的空气膜包围,水分子无法穿透空气膜接触花苞表面。图1(b)中的扫描电镜(SEM)照片显示,花苞表面的绒毛结构包括2部分:一是根粗端细且直径约为100 μm的柱杆,每根柱杆皆由长度不同、直径约为10 μm的纤维条集束而成,不同长度的纤维条在柱杆端部形成了一个台阶;二是柱杆表面上随机分布的微、纳尺度的鳞片。这种多尺度的复合结构利于绒毛锁住空气形成稳定的空气层,阻隔水的侵入,使得花苞表面表现出良好的超疏水性。此外,处于绒毛间隙中的水滴能挣脱绒毛的束缚,

自行从绒毛的粗端根部运动到细端顶部,如图 1(c)所示。冰岛野罂粟花苞表现出来的这些特性为超疏水结构的设计提供了灵感。

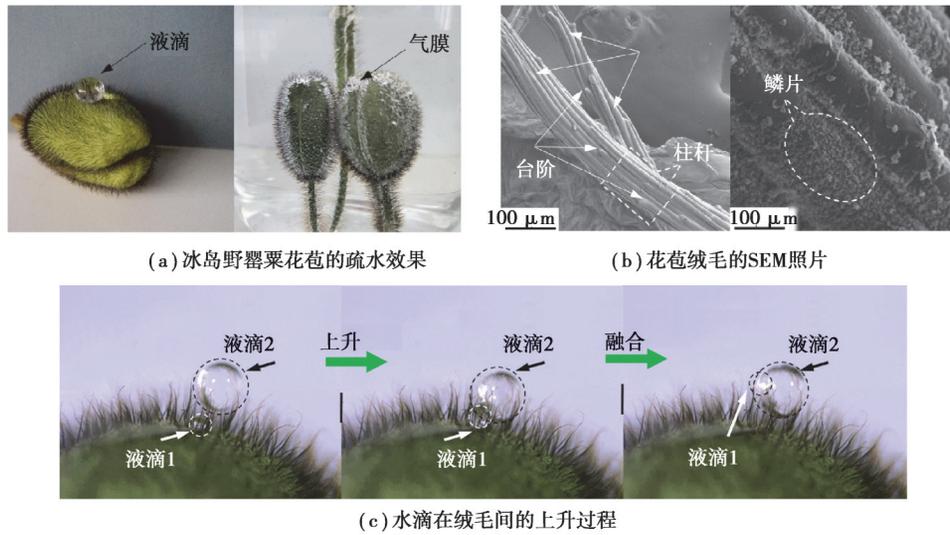


图 1 冰岛野罂粟花苞的疏水结构和性能
Fig. 1 Hydrophobic structure and properties of *Papaver nudicaule* Linn

1.2 样品制备

绒毛结构是冰岛野罂粟花苞疏水的关键。因此,仿照绒毛设计和制备多尺度超疏水结构时,需要同时具备以下 2 个特征:1)绒毛柱杆具有底部粗、端部细的锥度;2)柱杆表面具有微、纳尺度的鳞片。然而,单纯利用光固化 3D 打印技术制备直径为 10 μm、方向各异的纤维条及其表面上的微、纳尺度的鳞片,存在建模困难和无法保证打印精度等问题。为此,在设计超疏水结构时做了以下改进:1)纤维条集束而成的柱杆由平均直径 300 μm 的光滑细杆代替;2)柱杆表面微、纳米尺度的鳞片由 CNT 代替;3)花苞表皮由 20 mm × 20 mm × 1 mm 的平面基板代替,而细杆以规则阵列分布在基板上。多尺度仿生超疏水结构的制备过程如图 2 所示,包括如下 3 个步骤。

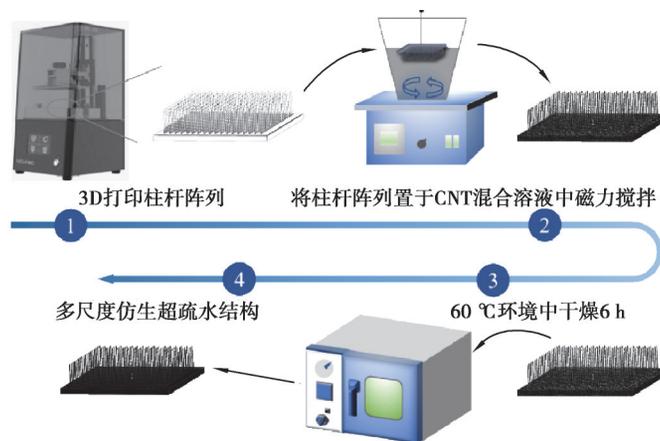


图 2 多尺度仿生超疏水结构制备过程
Fig. 2 Preparation procedure for multiscaled bionic superhydrophobic structure

步骤 1,材料制备及 3D 打印。

将光敏树脂和 CNT 按照 1 000:1 的质量比进行混合,利用行星搅拌器搅拌 2 min,除泡 1 min,使二者混合均匀制成复合树脂。以复合树脂为材料,利用光固化 3D 打印机制备宏观柱杆阵列仿生绒毛。打印完成后无需二次固化,因为二次固化后的结构表面光滑坚硬,不利于 CNT 的黏附。

步骤2, 混合液制备和搅拌。

将含有CNT的有机混合溶液置于磁力搅拌器上, 加入搅拌子, 转速调至300 r/min。用支架将宏观柱杆阵列仿生绒毛固定, 调整支架高度至其刚好被有机混合溶液淹没, 搅拌时长为1 min。搅拌时间过长, 柱杆易被有机溶液腐蚀软化变形, 搅拌时长过短, CNT黏附不充分。有机混合溶液的制备过程如图3所示, CNT、丙酮、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、固化剂按照1:110:0.5:0.05的质量比进行混合。PDMS不溶于丙酮, 但两者混合经超声分散后丙酮溶液呈乳白色状, 具有较好的黏性, 利于搅拌过程中CNT稳固地附着在柱杆表面。

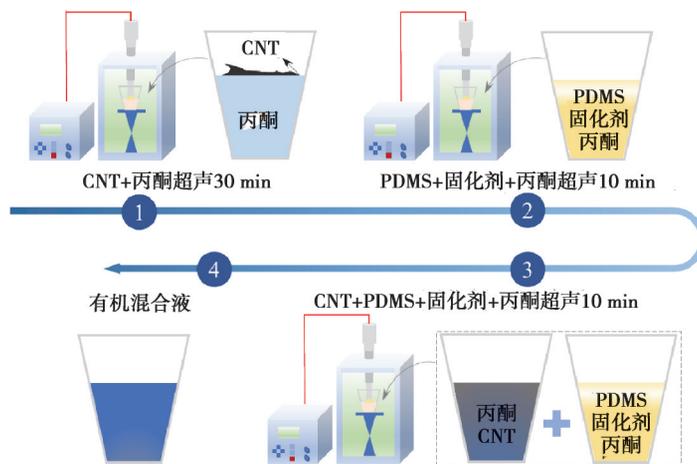


图3 有机混合溶液的制备过程

Fig. 3 Preparation procedure for organic mixed solution

步骤3, 干燥。

将经过磁力搅拌处理的仿生柱杆阵列置于通风处, 待其表面的丙酮溶剂挥发后, 再将其置于60 °C的干燥箱中干燥6 h, 最终制得多尺度仿生超疏水结构。

为了探究CNT的黏附方式对结构疏水性的影响, 分别制备了以下试件。

试件A: 按照上述步骤制备得到多尺度仿生超疏水结构。

试件B: 将CNT的黏附方式“搅拌”改为“抽滤”, 其余步骤一样。将3D打印好的宏观柱杆阵列仿生绒毛置于滤纸上并放置在抽滤机中, 再向抽滤机中倒入一定体积的CNT有机混合溶液进行抽滤, 宏观柱杆阵列仿生绒毛须被溶液完全淹没。抽滤过程中溶液不断向底部的三角集液瓶流动, 便于CNT与柱杆充分接触进而黏附在柱杆阵列表面。

试件C: 3D打印后不对宏观柱杆阵列仿生绒毛进行处理。

1.3 结果与讨论

图4为制备的试件A、B、C柱杆的SEM图像。从图中可以看出, 3组试件的柱杆是由等距分布的环状凸起堆叠而成, 环状凸起的间距约为50 μm。这些凸起模仿了绒毛柱杆的纤维条因长短不一而形成的台阶, 且利于CNT的黏附。试件A、B柱杆表面十分粗糙, 试件C的柱杆表面相对试件A、B较为光滑。CNT在试件A的柱杆表面及其凸起的衔接处呈均匀分布; 试件B柱杆表面的CNT集中分布在台阶中间且厚度不均, 凸起衔接处CNT分布稀少, 且部分台阶裸露出来, 并未被CNT覆盖。

图5(a)(b)(c)分别为试件A、B、C的疏水效果, 向柱杆阵列表面注射液滴, 液滴皆能在试件A、B表面停留且呈球状分布, 而对于试件C, 液滴迅速从柱杆阵列表面流动到柱杆间。如图5(d)(e)(f)所示, 将试件置于水下, 试件A、B的柱杆皆被银色的空气层包围, 液态水无法进入, 表现出拒水性, 而试件C的柱杆间隙被液态水填满。综上所述, 要达到类似绒毛结构的疏水效果, 只有光滑的柱杆结构是不够的, 还需微观疏水层如CNT仿生鳞片等以提高结构疏水性。同时, 试件A的“搅拌工艺”与试件B的“抽滤”方式相比, 前者使柱杆表面的CNT分布更均匀, 且该制备工艺成本更低、利用效率更高。另外, 当有机混合溶液中不含CNT时, 经过同样制备流程得到的结构疏水性较差, 液滴极易塌陷进入柱杆间隙, 故排除PDMS对疏水性的影响。如图6

(a)所示,将多尺度仿生超疏水结构试件 A 平放,然后使用注射器向柱杆根部的间隙中连续注射液态水,当进入柱杆间隙中的水达到一定体积时,该部分水便脱离注射器针头,从柱杆根部移动到柱杆端部,形成球状水滴。光固化 3D 打印的柱杆是由树脂固化后形成的环状突起逐层堆积起来的,连续的环状凸起给柱杆带来了一定的曲率梯度,为液滴挣脱柱杆间的束缚实现自下而上的运移提供了驱动力^[7,34]。如图 6(b)所示,制备基板尺寸为 40 mm × 30 mm × 1 mm 的多尺度仿生超疏水结构试件。将试件倾斜,使用注射器沿着试件的平行方向往柱杆根部的间隙中连续注射液态水,到达柱杆顶部的水滴 1 受重力影响沿着柱杆阵列顶面下滑,此时柱杆根部间隙中的水又达到了一定的体积,再次出现液滴 2 向上运移,如此循环,可实现液态水的定量分离。

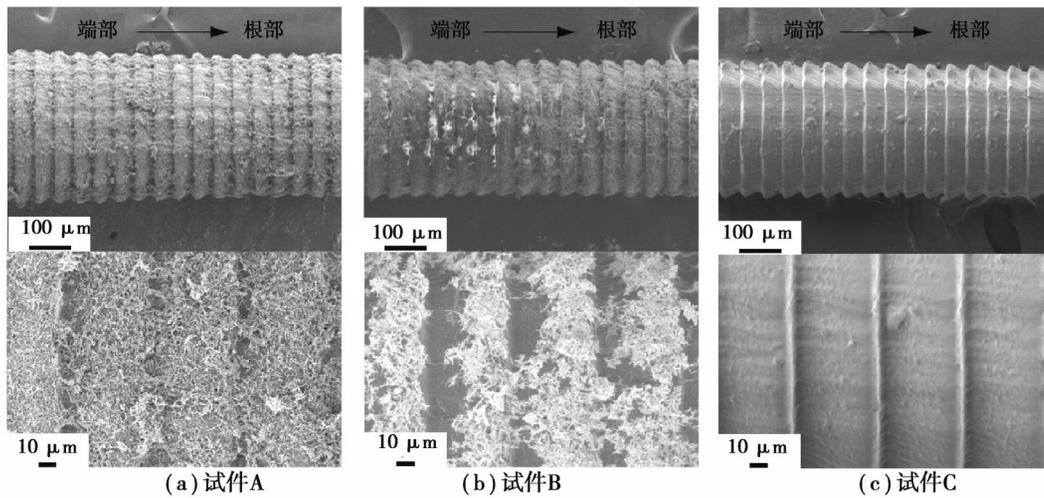
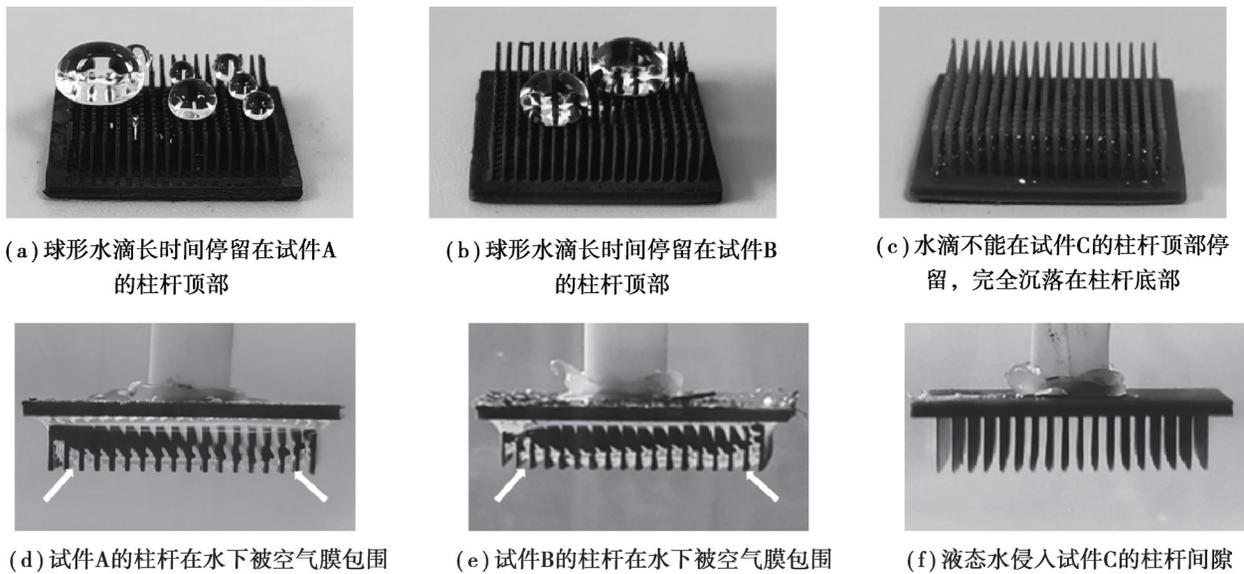


图 4 不同试件的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of test samples



(a) 球形水滴长时间停留在试件 A 的柱杆顶部

(b) 球形水滴长时间停留在试件 B 的柱杆顶部

(c) 水滴不能在试件 C 的柱杆顶部停留,完全沉落在柱杆底部

(d) 试件 A 的柱杆在水下被空气膜包围

(e) 试件 B 的柱杆在水下被空气膜包围

(f) 液态水侵入试件 C 的柱杆间隙

图 5 仿生结构的疏水性能实验

Fig. 5 Hydrophobic performance experiment of bionic structures

为了进一步探究 CNT 仿生鳞片黏附层与柱杆的多尺度协同增强效应,选择采用搅拌工艺在树脂基板表面覆盖 CNT 仿生鳞片黏附层,制备得到的 CNT 平面基板如图 7 所示。图 7(a)中,处于水中的 CNT 基板表面部分区域有银色气膜,当基板离开水后,其表面残留液态水,疏水性较差。如图 7(b)所示,光滑的平面结构不利于 CNT 的黏附,CNT 黏附层在基板表面存在裂纹,部分平面裸露出来。显然,仅有 CNT 仿生鳞片是无法形

成稳固的疏水界面,需要与其他结构组合形成复合材料,使水滴无法穿透粗糙的多尺度结构之间的空气层。宏观柱杆阵列仿生绒毛和CNT仿生鳞片黏附层不仅增强了结构的机械稳定性,还提高了疏水性能。

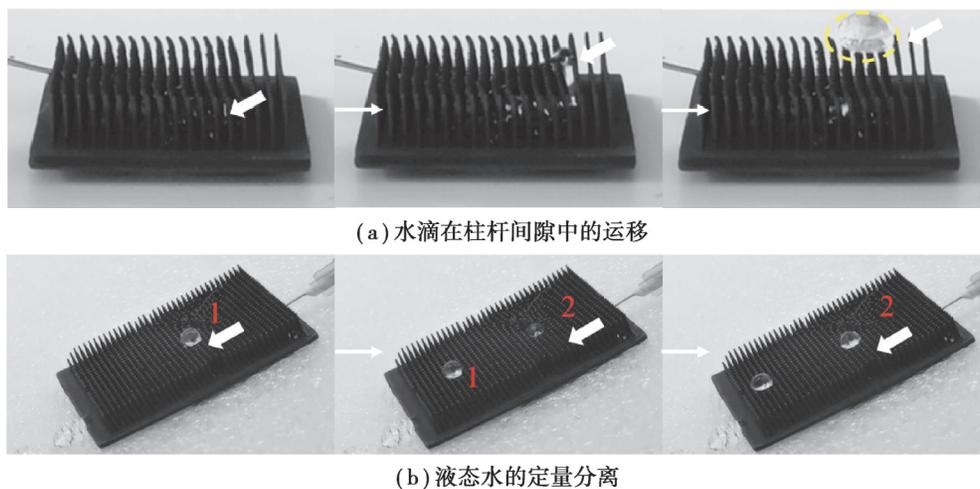
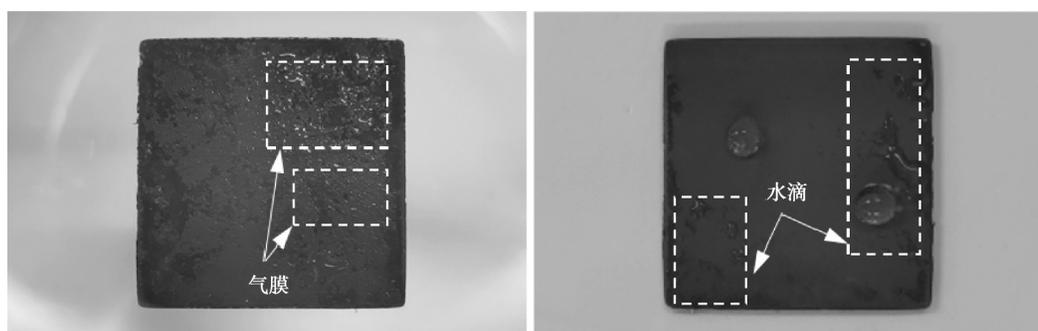
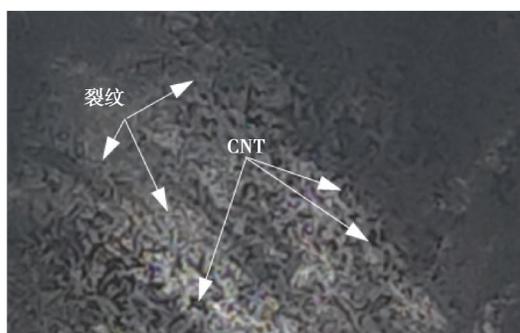


图6 多尺度仿生超疏水结构的水滴运移能力

Fig. 6 Transportability of multiscaled bionic superhydrophobic structures



(a) CNT基板的疏水效果



(b) 基板表面的CNT

图7 附着CNT仿生鳞片的平面基板

Fig. 7 A flat substrate with CNT bionic scales attached

2 多尺度仿生超疏水结构疏水性的表征

目前常用接触角的大小来表征结构的亲疏水性。接触角小于 90° ,则结构亲水;接触角大于 90° ,则结构疏水;接触角大于 150° ,则结构超疏水^[35-36]。然而,对于表面不连续或表征点起伏剧烈的非平面结构,测量接触角时不存在所谓的基准面,造成测量结果分散,误差大。图8为多尺度仿生超疏水结构试件A的3组静态接触角,最低为 163° ,最高为 171° ,测量误差率在4.9%左右。测量时,选择液滴轮廓与柱杆最下方的交点

为基点 O ,根据基点确定水平基线 l_1 和切线 l_2 ,接触角为水平基线与切线之间的夹角。然而,水平基线与基点的不确定性对接触角的准确度影响很大,且液滴的大小也会影响基点的位置。因此,用接触角的大小来表征类似本文中的宏观柱杆阵列仿生绒毛是不合适的。

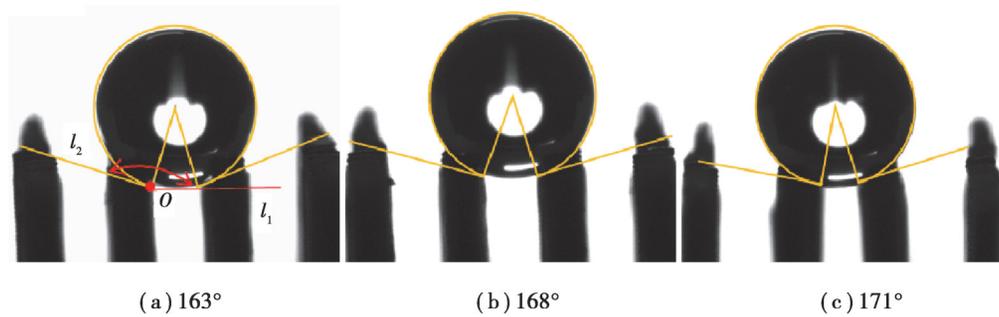


图 8 液滴在多尺度仿生超疏水结构表面的接触角

Fig. 8 Contact angle of droplet on the surface of multiscaled bionic superhydrophobic structure

2.1 微力测量仪原理

为了克服传统接触角疏水性表征法的问题,提出了面向宏观不连续面疏水性能的量化表征方法。疏水结构具有排斥水的能力,当疏水结构与水面接触时,带有疏水结构的表面需要克服一定的力才能浸入水中。疏水性能越强,浸入水中时所需的力越大,即对水的排斥力可以用来表征测试样品的疏水性能。基于电容传感器原理,设计了一种测量浸水斥力的疏水性表征方法,即微力测量仪。

如图 9 所示,微力测量仪主要由环形弹簧、平行电容、横梁、探针、LCR(电感、电容、电阻)测试仪、导线和微流控制器等组成。LCR 测试仪用于实时记录电容变化值;横梁起导电和连接作用,连接平行电容、环形弹簧和探针;探针的上下移动可带动横梁、上极板移动和引起环形弹簧变形;微流控制器用于控制水流速度,液态水经输水管进入玻璃杯中。LCR 测试仪的导线一端连接环形弹簧,一端连接下极板,而探针不导电,横梁和环形弹簧导电,整个微力测量仪形成一个闭合回路。环形弹簧的变形是线性的,因此,微力测量仪所测得的力与电容是符合线性变化的。

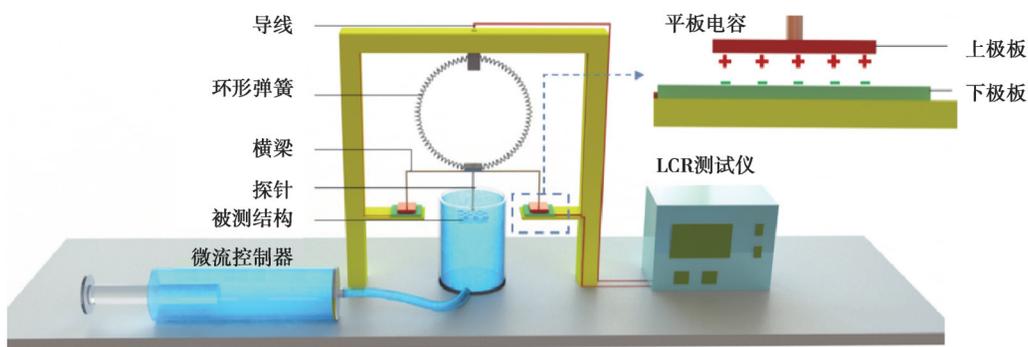


图 9 微力测量仪

Fig. 9 Micro force measuring instrument

超疏水结构在水中形成疏水面,根据力的相互作用原理,疏水面对水的排斥力反作用于其自身。超疏水结构受到水对其向上的作用力,与其相连的探针带动横梁和上极板上移,引起环形弹簧受压变形,同时电容上下极板间的距离 l 也相应改变,导致电容器的电容 C 发生变化。通过测量电容改变量计算电容器极板之间的距离变化,从而根据弹簧的刚度计算排斥力,最终由排斥力的大小来表征超疏水结构疏水性的强弱。通过在垂直方向上对探针施加不同的拉力并测量对应的电容改变量可标定微力测量仪,结果如图 10 所示。电容与力之间的关系可用线性方程 $F = \Delta C / \lambda$ 描述,其中, $\lambda = 0.324 \text{ nF/N}$ 。经过标定的微力测量仪每次测量后,探针和 LCR 测试仪皆可恢复到初始位置和初始值。

微力测量仪表征过程实际上是利用液面上升将固定的被测结构淹没在水中的过程,液面只有上升到一定高度才能将结构淹没。单位时间内液面上升的高度决定了结构被淹没部分的体积,进而确定排斥力的大小。实验过程中,对于同一试件,在时间 t 内,水的总流量 Q 和液面的上升速度 v 是恒定的,玻璃杯的横截面积为 S ,满足

$$Q = Svt。 \quad (1)$$

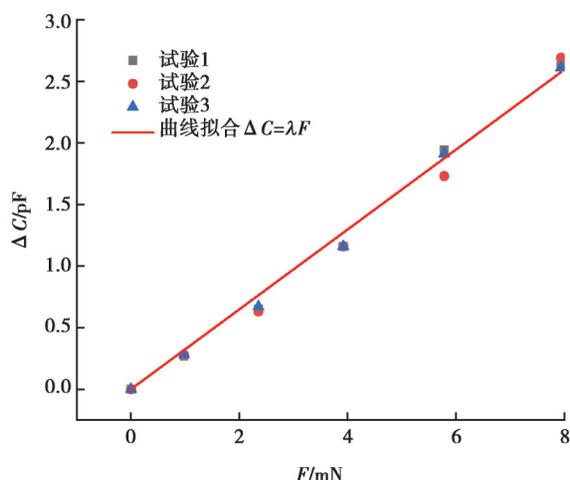


图10 力与电容变化量之间的关系

Fig. 10 Relationship between force and capacitance change

玻璃杯中液面上升的高度为

$$h = \frac{Q}{S}。 \quad (2)$$

联立式(1)和式(2)得

$$h = vt。 \quad (3)$$

液面上升高度与时间相关,从而将位移与排斥力的关系转换为时间与排斥力的关系。微力测量仪所测得的浸水斥力代表水对结构的作用力,而与探针相连的环形弹簧所测力为探针的拉力。在本研究中,探针结构的作用力皆为拉力,拉力可为负值。测量时,并未考虑试件的重力对浸水斥力的影响。

微力测量仪测量结构在水中的排斥力流程如下:

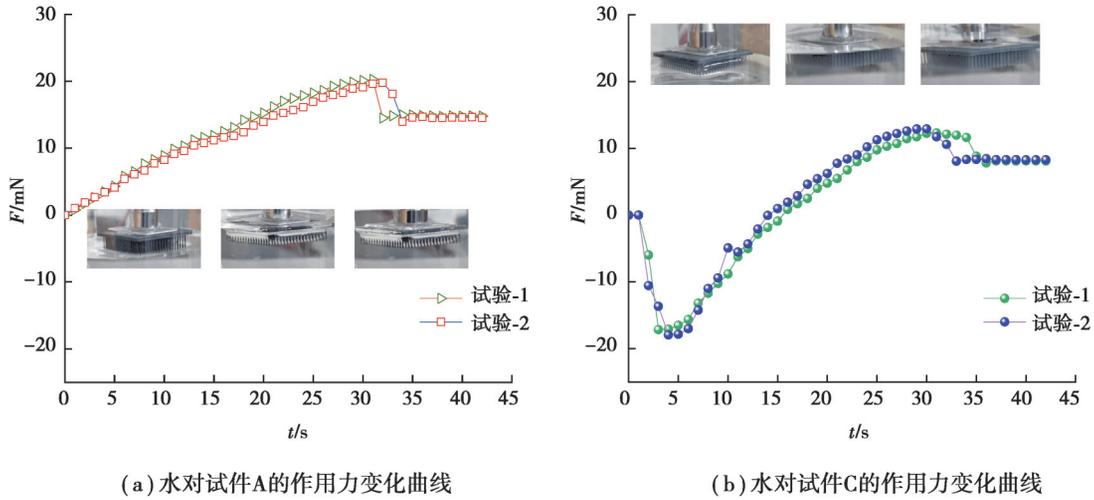
- 1)将结构倒置固定在探针上,使之与玻璃杯中的液面相平行;
- 2)打开LCR测试仪电源,调整到测量电容界面;
- 3)打开微流控制器的电源,使水以恒定速度注入玻璃杯中,直至结构被水完全淹没,观察并记录淹没过程中结构内空气层的变化、水面的变化和电容变化;
- 4)关闭电源。

2.2 结果与讨论

结构疏水性越强,微力测量仪测得的排斥力越大。选择疏水性能优异的多尺度仿生超疏水结构试件A和无疏水性的试件C进行疏水表征,实验结果如图11所示。其中,CNT仿生鳞片黏附层对试件质量的影响可忽略,试件A、C的质量为0.66 g,重力为6.47 mN。

图11(a)表明具有超疏水性的多尺度结构试件A在水中的排斥力变化曲线呈先升后降的趋势。柱杆与液面刚接触时,由于柱杆阵列仿生绒毛内部锁住大量空气,水因为表面张力无法侵入柱杆间隙,这时柱杆周围的液面凹陷,随着被淹没部分体积增加,浸入水中的空气层越多,对水的排斥力也越大;当液面上升到基板处,柱杆及空气层被液态水完全包围,此时,基板周围的液面凹陷,基板需要克服水的表面张力才能被水淹没,整个结构对水的排斥力增加直至刚好完全被淹没,试件A对水的排斥力达到最大值20.27 mN;当结构被水完全淹没,但柱杆间隙的空气层仍存在,试件A及空气层自身的重力、探针的拉力与水对结构的作用力相

平衡,此时,水对该结构和空气层的作用力约为 14.80 mN。本研究中用于测试的多尺度仿生超疏水结构基板面积为 400 mm²,斥水力达到 50.68 N/m²。



(a) 水对试件A的作用力变化曲线

(b) 水对试件C的作用力变化曲线

图 11 疏水性表征

Fig. 11 Hydrophobic characterization

图 11(b)表明试件 C 在水中的排斥力变化曲线呈先降后升的趋势,与多尺度仿生超疏水结构试件 A 的变化趋势不同。试件 C 的柱杆阵列与液面刚接触时,由于毛细作用,液面立即上升并迅速充满部分柱杆之间的间隙,与柱杆接触的液面拉拽柱杆,整个结构受力向下,最大拉力达 17.93 mN,无疏水性的试件 C 锁住空气的性能差,柱杆间隙的空气在淹没过程中也逐渐被液态水挤出;试件 C 仍需要克服水的表面张力才能被淹没,结构对水的排斥力随着被淹没部分体积的增加而增大,直至完全被淹没,此时,结构自身的重力和探针的拉力与水对结构的作用力相平衡,水对 C 试件的作用力为 8.28 mN 左右。所以,微力测量仪可以用于表征宏观尺度结构的疏水性。

试件的受力分析如图 12 所示, G 为结构的重力, T 为探针对结构的拉力, F_w 为水对结构的作用力。将试件 A 固定在探针上,液面未与试件 A 接触时,环形弹簧处于拉伸状态,根据受力平衡有 $G = T$,如情况①;液面逐渐上升,水对试件 A 的作用力向上,与探针相连的环形弹簧受到向上的压力,但弹簧仍处于拉伸状态,此时满足 $G = T + F_w$,如情况②;当结构上升至环形弹簧的变形量为零时, $T = 0$, $G = F_w$,此后,结构上升,环形弹簧处于压缩状态,满足 $G + T = F_w$,如情况③;然而,对于无疏水性的试件 C,与液面刚接触的柱杆被拉拽,环形弹簧也被拉伸,水对试件 C 的作用力向下,满足 $G + F_w = T$,如情况④,之后试件 C 的受力情况与试件 A 一致。

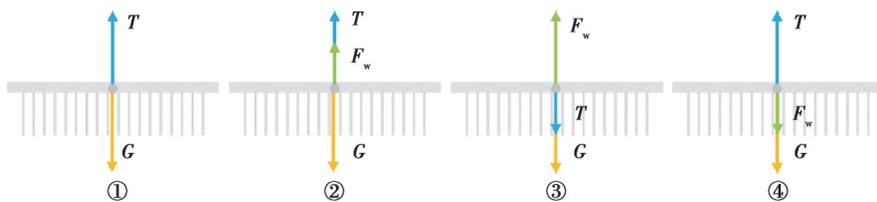


图 12 试件的受力分析

Fig. 12 Stress analysis of samples

3 结 论

基于冰岛野罂粟花苞的绒毛结构,利用 3D 打印技术制备了宏观柱杆阵列仿生绒毛,采用化学辅助修饰

工艺在柱杆表面制备了微观CNT黏附层仿生鳞片,开发了疏水性能优异的多尺度仿生超疏水结构,并提出了面向宏观不连续面疏水性能的量化表征方法。试验结果表明:

1)光固化3D打印技术制备的宏观柱杆阵列仿生绒毛几何尺寸大于仿生研究对象,但并不影响试件的疏水性能,这为采用其他高效工艺制备大尺度的仿生表面结构提供了试验参考。

2)黏附在柱杆表面的次级仿生鳞片CNT黏附层是提高仿生柱杆阵列疏水性能的关键结构。本研究提出的制备工艺具有操作简单可控、材料利用率高和CNT与柱杆的黏附效果好等优点,制得的超疏水结构的疏水性能稳定。

3)宏观柱杆阵列仿生绒毛尺寸大,储存的空气量多,在水下可形成较大的空气层,这为未来设计水下气体交换器件提供了新思路。此外,该多尺度仿生表面结构可实现水滴定向运移和液态水的定量分离,为微流控器件的制造等提供了新途径,在生物医学等领域具有潜在的应用价值。

4)利用疏水结构对水的排斥力表征疏水表面的疏水性能的微力测量仪,结构简单,成本低廉,可用于接触角疏水性表征法受限的宏观不连续结构的疏水性表征。

参考文献

- [1] Liu Y, Tang J, Wang R, et al. Artificial lotus leaf structures from assembling carbon nanotubes and their applications in hydrophobic textiles[J]. *Journal of Materials chemistry*, 2007, 17(11): 1071-1078.
- [2] Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces[J]. *Annals of Botany*, 1997, 79(6): 667-677.
- [3] Li B C, Zhang J P. Durable and self-healing superamphiphobic coatings repellent even to hot liquids[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(13): 2744-2747.
- [4] Jeevahan J, Chandrasekaran M, Britto Joseph G, et al. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2018, 15(2): 231-250.
- [5] Liu K, Jiang L. Bio-inspired self-cleaning surfaces[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2012, 42: 231-263.
- [6] Han Z W, Feng X M, Jiao Z B, et al. Bio-inspired antifogging PDMS coupled micro-pillared superhydrophobic arrays and SiO₂ coatings[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(47): 26497-26505.
- [7] Pan S, Wang N, Xiong D S, et al. Fabrication of superhydrophobic coating via spraying method and its applications in anti-icing and anti-corrosion[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 547-553.
- [8] Xiao F, Yuan S, Liang B, et al. Superhydrophobic CuO nanoneedle-covered copper surfaces for anticorrosion[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(8): 4374-4388.
- [9] Lv J, Gong Z J, He Z K, et al. 3D printing of a mechanically durable superhydrophobic porous membrane for oil-water separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(24): 12435-12444.
- [10] Si Y F, Dong Z C, Jiang L. Bioinspired designs of superhydrophobic and superhydrophilic materials[J]. *ACS Central Science*, 2018, 4(9): 1102-1112.
- [11] Liu H, Liu Z, Yang M, et al. Superhydrophobic polyurethane foam modified by graphene oxide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(5): 3530-3536.
- [12] Liu H D, Gu B, Yuan W F, et al. Fabrication of a superhydrophobic polyurethane foam and its application for continuous oil removal[J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(2): 025005.
- [13] Amabili M, Giacomello A, Meloni S, et al. Unraveling the Salvinia paradox: design principles for submerged superhydrophobicity[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(14): 1500248.
- [14] Hebets E A, Chapman R F. Surviving the flood: plastron respiration in the non-tracheate arthropod *Phrynos marginemaculatus* (Amblypygi: Arachnida)[J]. *Journal of Insect Physiology*, 2000, 46(1): 13-19.
- [15] Liu H D, Zhang H, Pang J, et al. Superhydrophobic property of epoxy resin coating modified with octadecylamine and SiO₂ nanoparticles[J]. *Materials Letters*, 2019, 247: 204-207.
- [16] Osawa S, Yabe M, Miyamura M, et al. Preparation of super-hydrophobic surface on biodegradable polymer by transcribing microscopic pattern of water-repellent leaf[J]. *Polymer*, 2006, 47(11): 3711-3714.
- [17] Sharifi N, Pugh M, Moreau C, et al. Developing hydrophobic and superhydrophobic TiO₂ coatings by plasma spraying[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 289: 29-36.

- [18] Liu Y, Song Y, Niu S, et al. Integrated super-hydrophobic and antireflective PDMS bio-templated from nano-conical structures of cicada wings[J]. RSC advances, 2016, 6(110): 108974-108980.
- [19] Huang K Y, Ning H M, Hu N, et al. Ultrasensitive MWCNT/PDMS composite strain sensor fabricated by laser ablation process [J]. Composites Science and Technology, 2020, 192: 108105.
- [20] Hu B, Liu Y, Hu N, et al. Conductive PVDF-HFP/CNT composites for strain sensing[J]. Functional Materials Letters, 2016, 9(2): 1650024.
- [21] 张豪, 林栎阳, 吴博, 等. 复合材料在柔性电化学储能装置中的应用及研究进展[J]. 河北工业大学学报, 2020, 49(3): 1-20.
Zhang H, Lin L Y, Wu B, et al. Research progress on the application of composite materials in flexible electrochemical energy storage devices[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2020, 49(3): 1-20. (in Chinese)
- [22] Li Y, Hu N, Kojima T, et al. Experimental study on mechanical properties of epoxy/MWCNT nanocomposites-effects of acid treatment, pressured curing, and liquid rubber[J]. Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine, 2012, 3(1): 011004.
- [23] 王静, 张佳, 张旭, 等. 纳米超疏水防护涂层对石质材料透气性能影响研究[J]. 河北工业大学学报, 2020, 49(3): 63-68.
Wang J, Zhang J, Zhang X, et al. Effects of nano super-hydrophobic protective coatings on the gas permeability of rock materials[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2020, 49(3): 63-68. (in Chinese)
- [24] 张静, 张衍, 刘育建, 等. MWCNTs改性复合超疏水涂层及其耐化学性能[J]. 材料科学与工程学报, 2020, 38(2): 250-255.
Zhang J, Zhang Y, Liu Y J, et al. MWCNTs modification of superhydrophobic composite coating with high chemical resistance [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2020, 38(2): 250-255. (in Chinese)
- [25] Feng S L, Zhu P G, Zheng H X, et al. Three-dimensional capillary ratchet-induced liquid directional steering[J]. Science, 2021, 373(6561): 1344-1348.
- [26] Feng S L, Delannoy J, Malod A, et al. Tip-induced flipping of droplets on Janus Pillars: from local reconfiguration to global transport[J]. Science Advances, 2020, 6(28): eabb4540.
- [27] Barthlott W, Schimmel T, Wiersch S, et al. The *Salvinia* paradox: superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water[J]. Advanced Materials, 2010, 22(21): 2325-2328.
- [28] Tricinci O, Terencio T, Mazzolai B, et al. 3D micropatterned surface inspired by *Salvinia molesta* via direct laser lithography[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(46): 25560-25567.
- [29] Li X, Yang Y, Liu L, et al. 3D-Printed cactus-inspired spine structures for highly efficient water collection[J]. Advanced Materials Interfaces, 2020, 7(3): 1901752.
- [30] Xiang Y L, Huang S L, Huang T Y, et al. Superrepellency of underwater hierarchical structures on *Salvinia* leaf[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2020, 117(5): 2282-2287.
- [31] Vuckovac M, Latikka M, Liu K, et al. Uncertainties in contact angle goniometry[J]. Soft Matter, 2019, 15(35): 7089-7096.
- [32] Lin N B, Liu X Y. Correlation between hierarchical structure of crystal networks and macroscopic performance of mesoscopic soft materials and engineering principles[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(21): 7881-7915.
- [33] Yang Y, Li X, Zheng X, et al. 3D-printed biomimetic super-hydrophobic structure for microdroplet manipulation and oil/water separation[J]. Advanced Materials, 2018, 30(9): 1704912.
- [34] 原子超, 詹海洋, 刘聪, 等. 浸润性表面液滴定向输运研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(8): 1-17.
Yuan Z C, Zhan H Y, Liu C, et al. Research progress on droplet directional transport on wetting surfaces[J]. Surface Technology, 2021, 50(8): 1-17. (in Chinese)
- [35] Wen Q Y, Guo Z G. Recent advances in the fabrication of superhydrophobic surfaces[J]. Chemistry Letters, 2016, 45(10): 1134-1149.
- [36] 吕鹏宇, 薛亚辉, 段慧玲. 超疏水材料表面液-气界面的稳定性及演化规律[J]. 力学进展, 2016, 46: 179-225.
Lv P Y, Xue Y H, Duan H L. Stability and evolution of liquid-gas interfaces on superhydrophobic surfaces[J]. Advances in Mechanics, 2016, 46: 179-225. (in Chinese)