

材料表面可逆润湿性行为研究进展

高正鑫, 王成毓

东北林业大学木材仿生智能科学研究中心, 哈尔滨 150040

摘要 综述了近几年制备可逆润湿性表面的常用方法及常见的控制润湿性可逆变换的手段, 例如在原材料表面添加光敏性物质、热响应性物质及 pH 敏感性物质等, 并介绍了其响应性机理; 总结了目前尚不能形成规模化生产、性能不稳定等研究薄弱点; 展望了未来研究方向及具有可逆润湿性生物材料前景, 认为后续研究的重点亦可放在性能稳定性等方面。

关键词 超疏水; 超亲水; 可逆润湿性; 接触角; 智能表面

荷叶表面具有微纳米结构的物理几何凸起, 同时其表面还附着有一层蜡质的化学物质, 从而使其表面具有了所谓的“荷叶效应”^[1-3]。这种特殊的物理现象称之为润湿性现象。

润湿性为固体表面的固有属性, 它不仅受到固体表面粗糙度的影响, 还受到固体表面化学物质的影响^[4-7]。人们通常借助接触角对固体表面的润湿性优劣进行表征, 接触角越大, 说明固体表面的疏水效果越好; 接触角小, 则说明固体表面的亲水性能优良。通常, 当固体表面的接触角小于 90° 时, 称之为亲水表面; 当固体表面的接触角大于 90° 且小于 150° 时, 称之为疏水表面; 当固体表面的接触角大于 150° 时, 称之为超疏水表面^[8-16]。自然界中, 许多动植物都表现出优良的超疏水特性, 例如玫瑰花瓣^[17]、稻叶^[18]、水黾腿^[19,20]、蝴蝶翅膀^[21]、蚊子眼睛^[22]等。这些自然现象常常启发研究人员探寻其内在的奥秘, 从而“仿生制备超疏水表面”这一科研课题被提出, 并得到广泛研究。

由于具有优良的疏水、排水及自清洁功能, 超疏水表面可以在众多领域得到应用^[23-25]: 超疏水表面应用于建筑材料上, 可以使其具有自清洁效果; 用于湿气较重或者降雪频发地区的卫星天线上, 可以有效防止信号受到干扰; 用于航空玻璃、汽车玻璃上, 可以通过自清洁效应对其表面上附着的灰尘等污染物进行及时有效的清理, 并且可以在雷雨时期及寒冷气候下有效地防止表面雾气的产生, 进一步预防了事故的发生; 用于流体运输装置中, 可以有效减少流体阻力, 甚至可以进行无损流体运输; 用于航海中, 当船舶表面具有超疏水结构时, 可以减少其与水之间的阻力, 减少马力的提供; 在油水分离领域也有着重要的应用, 可以轻松实现油水分离等。因此, 材料表面润湿性研究, 特别是超疏水表面的研究, 具有重要的意义。

1 材料表面超疏水及可逆润湿性的研究现状

随着研究的不断深入, 尤其是超疏水材料在药物释放^[26,27]、化学及生物化学^[28]、微流体控制^[29-31]、传感器^[32]、自清洁表面^[25,33]及分子技术分离^[34]等领域的应用研究, 发现单一的超疏水材料已经不能满足人们的需求, 具有功能化的超疏水材料开始受到重视。通过 SCI 检索发现, 超疏水研究在过去的 5 年呈现出明显的增长趋势, 而可逆润湿性研究也有了明显的增长。值得关注的是, 中国的科研人员在这场世界研究热潮中表现得非常活跃, 做出了很多具有开创性的工作。本文综述功能化超疏水方面的研究进展, 并对该领域发展方向进行展望。

2 材料表面超疏水及可逆润湿现象研究的发展

20 世纪 70 年代初期, Wilhelm Barthlott 等对荷叶表面进行研究后, 认为荷叶的自清洁现象是由粗糙表面上微米结构的乳突以及蜡晶来共同决定的, 同时他们首次提出了“荷叶效应”的概念^[1,2]。21 世纪初期, 江雷研究小组在 Wilhelm Barthlott 等的研究基础上, 发现了荷叶表面还存在纳米结构, 并认为荷叶具有超疏水效应的根本原因是这种微纳米相结合的多尺度结构, 从而使得荷叶表面具有较大的静态接触角及较小的滚动角^[18,35,36]。

此后, 各国研究人员纷纷开始了超疏水材料制备研究, 并发表了相当大数量的科研论文, 掀起了一股超疏水材料制备的热潮, 而这也为超疏水相关理论的完善奠定了坚实的基础。但随着超疏水研究的深入, 人们发现通过外部的影响或者刺激, 可以进一步强化材料的超疏水性, 同时也可以对某些超疏水材料进行可逆润湿性行为调控。就目前的研究看, 可逆润湿性研究主要集中在通过以下方式进行人为控制: 温

收稿日期: 2015-09-15; 修回日期: 2016-01-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(31470584)

作者简介: 高正鑫, 硕士研究生, 研究方向为生物材料可逆润湿性表面的制备, 电子信箱: gaozhengxin@outlook.com; 王成毓(通信作者), 教授, 研究方向为超疏水材料的制备, 电子信箱: wangcy@nefu.edu.cn

引用格式: 高正鑫, 王成毓. 材料表面可逆润湿性行为研究进展[J]. 科技导报, 2016, 34(19): 154-160; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.19.027

度^[26,37,38]、光照(主要是指紫外光)^[4,39]、pH值^[27,40,41]、化学组分^[42-45]、机械振动^[46-49]、压强^[50,51]及电压^[45,52,53]等。通过这些方法,材料表面的润湿性可以发生可逆变化,例如超疏水与超亲水的可逆、超疏水与亲水的可逆、水下亲油与水下疏油的可逆等。当材料具备了以上特性后,其应用范围及应用领域将进一步扩大,从而满足人类的需要。

3 材料表面可逆润湿性转变研究

3.1 光响应

光作为一种重要的外界刺激,具有远程遥控性、高精确定位性和低热效应等,因此通过选择不同波长、偏振方向、照射区域和强度的光,可控制化学反应、特殊物理性质和生物进化等。

光响应的智能材料,是以光为媒介,从而改变材料的各种性质,光响应润湿性可逆材料就是其中的一种非常重要的材料。响应性可逆润湿性的基础是在光照条件下,材料表面的活性分子在化学组成、化学构型以及极性等性质上会发生可逆的变化,这种变化能够引起表面自由能的改变,从而带来润湿性的可逆变化^[39,54-57]。

Wang等^[58]于1997年首先报道了通过紫外光照射,在TiO₂表面实现超双亲(同时亲水和亲油)现象,即水和油的接触角均为0°。而通过黑暗条件储存后,材料表面可以恢复到原来的疏水状态,从而实现润湿性的可逆转变。通过分析,这种可逆转变主要是由于光致还原使得Ti⁴⁺转变为Ti³⁺氧化态,从而形成了Ti³⁺缺陷,以致形成由亲水相和亲油相组成的微观复合物。自此之后,通过TiO₂实现润湿性可逆转变的材料被相继报道出来。

作为超疏水材料制备方法的一种,电化学沉积法一直具有一定的优势。Wang等^[59]通过将WO₃沉积在氧化铟锡(ITO)玻璃表面,制备出了具有润湿性和颜色变化的双响应性材料。在通常情况下,该材料的表面呈现出褐色,同时它的接触角为(151.3±2.9)°;当受到紫外光照射后,该材料表面逐渐变为黄绿色,而接触角也变为0°。这主要是因为通过紫外光的照射,WO₃发生了氧化还原反应,从而产生了氧空位,这就使得材料表面更易吸收水分,在宏观上看,就表现为超亲水状态。颜色的变化主要是由于WO₃是一种出色的光致变色材料,在不同环境中会呈现出不同的颜色。研究人员同样测试了该材料的可逆性,发现经过多次循环实验,材料均表现出了良好的可逆润湿性,显示出了出色的耐疲劳强度。

除了无机材料实现光控的润湿性可逆变化,有机材料同样在该领域表现出了优异的性能。Nishikawa等^[60]研究了二噻吩乙烯微晶表面的光控润湿性,这一材料的润湿性可逆变化主要是由于材料表面的粗糙度变化引起的。1o分子(diarylethene, 1,2-bis(2-methoxy-5-trimethylsilylthien-3-yl)perfluorocyclopentene)为一种光致变色分子,通过紫外光照射,其会转变为1c分子(blue-colored isomer),而通过自然光照射,其又可转变回1o。在分子构象转变的同时,该分子在

不同的温度下所形成的微观形貌也会有所不同。当温度低于30°C,该物质微观形貌为立方体块,当温度高于30°C,该物质微观形貌为针状。因此,在照射紫外光的同时,由于温度的变化,该材料呈现出了不同的润湿状态。紫外光照射后,由于温度升高,材料表面变得粗糙,从而体现出超疏水现象,接触角为163°,滚动角小于2°。而经过自然光照射后,温度降低,材料表面恢复到之前的形态,超疏水现象消失,恢复到了之前的润湿状态。这一材料的可逆润湿性变化是通过紫外光照射,使得分子在开环和闭环之间转变,最终形成了材料表面粗糙度的不同。

3.2 热响应

温度作为一种重要的媒介,在人们的日常生活中扮演着重要的角色。通过改变温度,人们可以精确控制化学反应进行的方向以及反应速率;而通过恒定温度,人们又可以获得所需要的化学产品。因此,温度在材料的合成制备中起着重要的作用。

热响应型智能材料,是在材料中加入或者在材料表面附着有温度响应型聚合物。通常来讲,温度响应型聚合物大多含有较低的临界析相温度(LCST)或者是较高的临界互溶温度(UCST)的官能团,当材料所处环境的温度发生变化时,这类聚合物的LCST或UCST特性化功能基团的物理性质或化学性质就会发生变化,呈现出相反的特性^[37,61-63],例如亲水性与疏水性。因此,当这类物质应用于超疏水材料的制备时,通过改变温度,材料的润湿性就会发生显著的可逆变化。

Hu等^[64]研究发现,将分子量为10000 g/mol的聚己内酯滴涂在不同粗糙度的硅基底表面上,可以在常温下获得不同润湿性的疏水材料。特别地,不同粗糙度的硅基底是通过刻蚀法得到,而当刻蚀柱之间的距离为40 nm时,材料表面的疏水性能最好,达到超疏水状态,接触角为(166.9±2.7)°。当把制备的超疏水硅基底放置在60°C的环境中后,经过测试发现,硅基底表面从超疏水状态转变为超亲水状态,接触角为(9.7±1.8)°。同时,当环境温度恢复到常温下时,硅基底表面又可以恢复到之前的超疏水状态,这一循环至少可以重复4次。这种润湿状态的可逆变化主要是由于聚己内酯分子在不同温度条件下呈现出来的不同取向分布导致的。常温时,聚己内酯分子中的疏水部分(—(CH₂)₅—)朝向材料的外表面,从而降低了材料表面的化学能,呈现出疏水的现象;当温度升高到聚己内酯的相转变温度(60°C)时,聚己内酯分子会在材料表面发生重排,亲水性的基团(—COOH和—OH)会暴露在外表面,从而使材料表现为亲水状态。

喷涂法在超疏水材料的制备中也占有一席之地。Yang等^[65]通过在铜的表面喷涂多壁纳米碳管,制备了接触角为(155±1)°、滚动角为(3.1±2)°的超疏水材料。但将制备的超疏水铜管放置在300°C中1 h后,材料表面的润湿性发生了变化,接触角变为16°。也就是说,材料通过高温处理后,其表面从超疏水状态变为了超亲水状态。随着温度的逐渐降低,当材料恢复到常温时,其表面的超疏水状态也得到了恢复,

这一可逆过程可以重复至少5次。通过各种性能的分析,研究者认为,超疏水铜管具有热响应性的主要原因是其表面电荷随着温度的变化而变化。当温度升高时,材料表面的电荷会累积,从而使材料表面带电,进而接触角就会变小,呈现出亲水的状态;而温度降低后,材料表面的电荷得到释放,表面达到电荷平衡,接触角也就恢复到之前的状态。

除此之外,研究人员也制备了低温亲水、高温疏水的热响应智能材料。Zhang等^[66]通过使用三甲基氯硅烷对SiO₂进行疏水改性,随后与聚合物聚(二甲基硅氧烷)混合喷涂到玻璃基底,得到了厚度为4~6 μm的超疏水涂层。该涂层在常温下表现为超疏水性,接触角达到了168°,当低温(-15°C)储存后,涂层表面呈现出亲水的特性,接触角大约为71°,而这个亲疏转换的过程同样是可逆的,只需要调节环境的温度即可实现。这一可逆润湿性的实现,主要是水汽在材料表面凝结和蒸发所导致。当材料从低温环境中取出进行润湿性测定时,空气中的水汽会凝结在材料的表面,进而改变了材料表面的化学组成,使得材料表面从Cassie状态变到了Wenzel状态,表现为亲水特性;而当材料的温度恢复到室温时,水汽会从材料表面蒸发,材料表面重新回到Cassie状态,恢复了其超疏水特性。

3.3 pH值响应

pH值的大小反映了溶液酸碱性的程度,这在人们的生活中也发挥着重要的作用。金属的腐蚀往往是由酸性物质引起,而橡胶的老化则又是碱性因素居多,因此,酸碱值的探讨就成为材料制备和使用的重要标准之一。

pH值响应型超疏水表面是在材料的表面附着一层具有pH值响应功能的聚合物,这种聚合物大多含有一个可以稳定存在的可离子化的功能基团,一般为羧基官能团的质子化和去质子化过程^[40,63,67-71]。当介质的pH值发生变化时,这类化合物的功能官能团的物理性能或者化学性能就会发生响应的变化。pH值响应型的聚合物通常为两种,一种是弱酸性聚合物,另一种是弱碱性聚合物。

Zhang研究小组报道了通过将pH值响应的聚合物修饰在具有多尺度结构的粗糙表面,得到了酸性及中性环境下表面呈超疏水而碱性条件下表面呈超亲水的可逆智能转化润湿性表面^[72]。首先,他们利用树枝状分子修饰的金基底表面进行电化学沉积,得到了具有微纳结构的粗糙金表面,随后通过浸泡两种含有硫醇分子的混合溶液,在粗糙的金表面自组装了同时含有烷基和羧基的混合单层膜。由于羧基的存在,该表面具有pH值响应性,而粗糙结构则放大了这种响应性,从而实现了超疏水和超亲水的可逆转变。当pH=1时,表面具有超疏水性,接触角为154°;当pH=13时,水滴会在较短的时间内铺展开,接触角为0°,为超亲水性。同时,这一可逆变换可以重复多次而材料表面不受任何损害。

在生物质材料方面,Lindqvist等^[73]制备了以纤维素为基底的聚4-乙烯基吡啶(P4VP)刷子型聚合物薄膜,他们通过在纤维素表面采用引发原子转移自由基聚合物的方法,将4-

乙烯基吡啶(4VP)接枝在纤维素上,从而使得这种薄膜同样具有pH值响应性。当pH值小于5时,由于吡啶部分质子化的作用,产生了静电排斥,该聚合物刷子会呈现出舒展的状态,则此时处于伸展状态的吡啶部分则具有亲水性,从而使得薄膜呈现出亲水性,接触角为0°。当pH值大于5时,吡啶部分由于去质子化的作用,聚合物此时会从舒展状态变为卷曲状态,疏水性得到了增强,因而薄膜此时会呈现出疏水性,接触角大约为125°。通过将pH值多次改变,该组研究人员同时发现该薄膜依然保持有润湿性可逆的现象,从而说明该薄膜具有良好的pH值响应智能转变功能。

除此之外,将聚甲基丙烯酸-2-(二异丙胺基)乙酯(PDPAEMA)或聚甲基丙烯酸-2-(二乙胺基)乙酯(PDEAEMA)通过在样品表面引发原子转移自由基聚合的方法,Stratakis等^[74]制备了具有pH值响应性的可逆超疏水智能材料。这种材料的表面在较低pH值下呈现出超亲水状态,而在较高pH值下呈现出超疏水状态,而其主要的机制同样是质子化和去质子化过程。特别地,研究人员发现,当样品表面为光滑表面时,碱性状态下最大接触角只能为(88±1)°(PDPAEMA修饰)和(83±1)°(PDEAEMA修饰),而当表面呈现出一定粗糙度后,PDPAEMA修饰的样品润湿性可以达到超疏水状态,接触角为(154±1)°。从而可以看出,材料表面的粗糙度是超疏水结构形成的重要因素之一,无论是对于单一的超疏水表面还是具有智能润湿响应性的表面。

3.4 其他润湿性响应机制的研究

除了上述提到的3种可以实现润湿性可逆转变的方法外,研究人员发现通过其他的一些方法,同样可以实现材料表面润湿性的智能转变。

PDMS薄膜表面修饰金后,Wu等^[75]得到了粗糙表面结构,而这一表面通过等离子空气溅射后,可以实现超疏水到超亲水的转变,接触角为0°,而将材料升温到120°C保存10 min后,其超疏水结构得到恢复,接触角为159.3°。而Zhu等^[76]同样制备了等离子空气溅射改变润湿性的材料,同时这一材料也可以实现液滴的黏附性可逆转变。

Shi等^[77]发现当粗糙表面修饰十二硫醇后,具有了超疏水性,而通过退火的方式移除十二硫醇后,又恢复到了超亲水性,即通过添加/移除十二硫醇达到了表面润湿性的可逆变化。

通过溶液浸渍方法,Bharathibai等^[78]在玻璃基底上构建了氢氧化钴的粗糙结构,润湿性表现为亲水,接触角小于5°。但当材料表面修饰硬脂酸后,表面呈现出超疏水特性,接触角为165°。通过反复将制备好的表面分别浸泡于硬脂酸溶液和乙酸乙酯溶液中,Bharathibai等成功实现了材料表面的润湿性可控设计,同时材料表现出良好的可逆效果。

通过较为复杂的方法,Hua等^[5]在玻璃基底上构建了具有离子响应性的可逆润湿性表面。该表面用全氟辛酸阴离子(PFO⁻)处理后,具有超疏水性质,接触角表现为164°;而用氯离子(Cl⁻)处理后,该表面又具有超亲水特性,接触角为3°。

通过这种材料表面阴离子的改变,实现了材料的亲疏可逆润湿现象。

Langer等^[53]用低密度单层自组装方法在金基底上修饰了球形端基的(16-巯基)十六酸脂类衍生物,随着水解的进行,得到了羧基负离子,制备了在电势作用下润湿性可逆的表面。这一表面具有可逆效应主要是由于羧基在不同电势下的表现不同,在正电势下,其对金基底产生强烈的吸引力而向下弯曲,使得疏水结构暴露在表面,从而体现出材料具有疏水性;在负电势下,其受到电荷的斥力而直立在表面上,使得亲水基团暴露在表面,从而体现出材料的亲水性。这种通过改变电势的方式得到的润湿性可逆的表面说明物理作用同样可以实现材料润湿性的改变。

此外,还有多种方法可以实现材料表面润湿性可逆变换^[79-85],例如改变气氛、电刺激、震动刺激等,但这些方法大多比较繁琐或者效果不如之前提到的方法好,因此并未受到广泛关注,但随着技术及理论的完善,相信这些方法在如何制备可逆润湿性表面上也将发挥重要作用。

4 生物质材料表面润湿性研究

随着生物质材料成为近些年的研究热点,生物质材料表面功能化也开始受到关注。生物质材料作为可再生能源,具有易于加工、良好的环境学特性^[86]以及绿色化学等性质,长久以来一直在社会经济建设及人类基本生活中扮演着重要的角色。

作为可以直接使用的生物质材料,木材和竹材是目前在润湿性方面探讨得最多的生物质基材。在这些材料上制备具有超疏水现象的表面,与其他材料相比具有较大的差异,这主要是由于木材和竹材表面含有丰富的羟基基团,同时还受到了切割方式的影响^[87,88]。尽管如此,研究人员依旧成功制备了具有超疏水现象的木竹材。

Hsieh等^[89]通过在松木表面喷涂二氧化硅和全氟烷基甲基丙烯酸酯的共聚物,得到具有水接触角 168° 、油接触角 153° 的超疏水木材表面。但由于含氟物质价格昂贵,同时对环境有污染性,为了降低成本及实现绿色化学的目的,Wang等^[90]通过水热反应,在杨木表面原位生成了球形的 α -FeOOH,最后通过修饰低表面能物质十八烷基三氯硅烷,制备了水接触角为 158° 、滚动角为 4° 的超疏水木材。Liu等^[91]则在此基础上,通过在超疏水涂层中加入环氧树脂,制备了具有一定机械性能的超疏水木材。除此之外,Gao等^[92]利用二氧化钛和碳酸钙复合粒子,通过修饰硬脂酸,在木材表面制备了水接触角为 155° 的超疏水图层。特别的是,这一方法实现了超疏水木材的化学稳定性及耐久性。

在竹材方面,孙庆丰团队做了大量研究。他们不仅通过在竹材表面附着ZnO粒子得到超疏水竹材^[93],还通过负载 γ -Fe₂O₃^[94]及Ag纳米粒子^[95],实现了超疏水竹材的磁效应。同时,制备了具有超疏水/超亲水可逆转变现象的竹材^[96],这一可逆转变机理与光响应机理相同,也是通过紫外光照后无机

粒子价态变化,从而产生氧空位,进而实现了润湿性的转变。

除木竹材外,在棉花、棉布、滤纸以及其他材料上也都实现了超疏水表面的制备^[97-100],但由于成本及制备方法的限制,尚不能用于工业化生产。

5 结论

从润湿性的概念入手,回顾了制备特殊润湿性材料的发展历史,发现可逆润湿性材料已成为研究热点,同时对近年来的重要研究成果进行了概述。目前,可逆润湿性研究越来越受到关注,但主要研究内容依然保留在表面能的调控,对表面粗糙结构的调控鲜见提出。同时,可逆润湿性研究也面临着寿命短、机械稳定性不佳及成本高昂的缺点,因而无法大面积推广生产。

将生物质材料的研究与润湿性相结合,从仿生学角度来看具有较好的发展与应用前景。可逆润湿性的棉织物可以带给人更舒适的穿衣体验,具有可逆润湿性的生物过滤材料则可以在分离领域独占鳌头;具有可逆润湿性的木基材料在工业生产中也将会发挥自己的优势。这一交叉学科的提出,不仅拓宽了生物质材料的研究领域,还会将生物质材料的使用应用于更为广阔的生产实际中。

可逆润湿性的研究与仿生学密不可分,而其更深入的研究必将发挥更重要的作用,人们将会制备出更多更具有实用性的功能材料,而可逆润湿性的理论研究也将会更加地完善。

参考文献(References)

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.
- [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] Cui Xiaosong, Yao Xi, Liu Haihua, et al. Superhydrophobic surfaces: Design and fabrication of micro/nanomicrotextures and tuning of wetting behavior[J]. *Materials China*, 2009, 28(12): 41-52.
- [4] Wang S, Song Y, Jiang L. Photoresponsive surfaces with controllable wettability[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2007, 8(1): 18-29.
- [5] Hua Z, Yang J, Wang T, et al. Transparent surface with reversibly switchable wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity[J]. *Langmuir*, 2013, 29(33): 10307-10312.
- [6] Li A, Sun H X, Tan D Z, et al. Superhydrophobic conjugated microporous polymers for separation and adsorption[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(6): 2062-2065.
- [7] Shen L, Qiu W, Wang W, et al. Facile fabrication of superhydrophobic conductive graphite nanoplatelet/vapor-grown carbon fiber/polypropylene composite coatings[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 117: 39-45.
- [8] Zhang W, Lu P, Qian L, et al. Fabrication of superhydrophobic paper surface via wax mixture coating[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 250: 431-436.
- [9] Liu C, Wang S, Shi J, et al. Fabrication of superhydrophobic wood sur-

- faces via a solution-immersion process[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258(2): 761-765.
- [10] Wang S, Liu C, Liu G, et al. Fabrication of superhydrophobic wood surface by a sol-gel process[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258(2): 806-810.
- [11] De Francisco R, Tiemblo P, Hoyos M, et al. Multipurpose ultra and superhydrophobic surfaces based on oligodimethylsiloxane-modified nanosilica[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2014, 6(21): 18998-19010.
- [12] Tuvshindorj U, Yildirim A, Ozturk F E, et al. Robust Cassie state of wetting in transparent superhydrophobic coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(12): 9680-9688.
- [13] Yildirim A, Khudiyev T, Daglar B, et al. Superhydrophobic and omnidirectional antireflective surfaces from nanostructured ormosil colloids [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(3): 853-860.
- [14] Li J, Yan L, Zhao Y, et al. One-step fabrication of robust fabrics with both-faced superhydrophobicity for the separation and capture of oil from water[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(9): 6451-6457.
- [15] Afzal S, Daoud W A, Langford S J. Superhydrophobic and photocatalytic self-cleaning cotton[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(42): 18005-18011.
- [16] Jiang Y, Wang Z, Yu X, et al. Self-assembled monolayers of dendron thiols for electrodeposition of gold nanostructures: Toward fabrication of superhydrophobic/superhydrophilic surfaces and pH-responsive surfaces[J]. *Langmuir*, 2005, 21(5): 1986-1990.
- [17] Feng L, Zhang Y, Xi J, et al. Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force[J]. *Langmuir*, 2008, 24(8): 4114-4119.
- [18] Feng L, Li S, Li Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [19] Uchida K, Yamaguchi S, Yamada H, et al. Photoisomerization of an azobenzene gel by pulsed laser irradiation[J]. *Chemical Communications*, 2009(29): 4420-4422.
- [20] Tachikawa T, Majima T. Single-molecule fluorescence imaging of TiO₂ photocatalytic reactions[J]. *Langmuir*, 2009, 25(14): 7791-7802.
- [21] Zheng Y, Gao X, Jiang L. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings[J]. *Soft Matter*, 2007, 3(2): 178-182.
- [22] Gao X, Yan X, Yao X, et al. The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(17): 2213-2217.
- [23] Kind H, Bonard J M, Emmenegger C, et al. Patterned films of nanotubes using microcontact printing of catalysts[J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(15): 1285-1289.
- [24] Callies M, Quéré D. On water repellency[J]. *Soft Matter*, 2005, 1(1): 55-61.
- [25] Blossey R. Self-cleaning surfaces: Virtual realities[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(5): 301-306.
- [26] Chen L, Liu M, Bai H, et al. Antiplatelet and thermally responsive poly(N-isopropylacrylamide) surface with nanoscale topography[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(30): 10467-10472.
- [27] Gupta P, Vermani K, Garg S. Hydrogels: From controlled release to pH-responsive drug delivery[J]. *Drug Discovery Today*, 2002, 7(10): 569-579.
- [28] Tokarev I, Minko S. Multiresponsive, hierarchically structured membranes: New, challenging, biomimetic materials for biosensors, controlled release, biochemical gates, and nanoreactors[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(2): 241-247.
- [29] Tian D, Zhang X, Tian Y, et al. Photo-induced water-oil separation based on switchable superhydrophobicity-superhydrophilicity and underwater superoleophobicity of the aligned ZnO nanorod array-coated mesh films[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(37): 19652-19657.
- [30] Wu D, Wu S Z, Chen Q D, et al. Facile creation of hierarchical PDMS microstructures with extreme underwater superoleophobicity for anti-oil application in microfluidic channels[J]. *Lab on a Chip*, 2011, 11(22): 3873-3879.
- [31] Ionov L, Houbenov N, Sidorenko A, et al. Smart microfluidic channels [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(9): 1153-1160.
- [32] Ruan C, Ong K G, Mungle C, et al. A wireless pH sensor based on the use of salt-independent micro-scale polymer spheres[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, 96(1): 61-69.
- [33] Wu Z, Wang H, Xue M, et al. Facile preparation of superhydrophobic surfaces with enhanced releasing negative air ions by a simple spraying method[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 94: 111-116.
- [34] Roy I, Rao M V, Gupta M N. Purification of lysozyme from other hen's-egg-white proteins using metal-affinity precipitation[J]. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 2003, 37(1): 9-14.
- [35] Sun T, Feng L, Gao X, et al. Bioinspired surfaces with special wettability[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2005, 38(8): 644-652.
- [36] Gao X, Jiang L. Biophysics: Water-repellent legs of water striders[J]. *Nature*, 2004, 432(7013): 36-36.
- [37] Sun T, Wang G, Feng L, et al. Reversible switching between superhydrophilicity and superhydrophobicity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(3): 357-360.
- [38] Chen L, Liu M, Lin L, et al. Thermal-responsive hydrogel surface: Tunable wettability and adhesion to oil at the water/solid interface[J]. *Soft Matter*, 2010, 6(12): 2708-2712.
- [39] Feng X, Feng L, Jin M, et al. Reversible super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(1): 62-63.
- [40] Cheng Z, Lai H, Du Y, et al. pH-induced reversible wetting transition between the underwater superoleophilicity and superoleophobicity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 6(1): 636-641.
- [41] Zhang Q, Xia F, Sun T, et al. Wettability switching between high hydrophilicity at low pH and high hydrophobicity at high pH on surface based on pH-responsive polymer[J]. *Chemical Communications*, 2008(10): 1199-1201.
- [42] Wang C F, Tzeng F S, Chen H G, et al. Ultraviolet-durable superhydrophobic zinc oxide-coated mesh films for surface and underwater - oil capture and transportation[J]. *Langmuir*, 2012, 28(26): 10015-10019.
- [43] Cheng M, Gao Y, Guo X, et al. A functionally integrated device for effective and facile oil spill cleanup[J]. *Langmuir*, 2011, 27(12): 7371-7375.
- [44] Feng X, Zhai J, Jiang L. The fabrication and switchable superhydrophobicity of TiO₂ nanorod films[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(32): 5115-5118.
- [45] Xu L, Chen W, Mulchandani A, et al. Reversible conversion of conducting polymer films from superhydrophobic to superhydrophilic[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(37): 6009-6012.

- [46] Fang G, Li W, Wang X, et al. Droplet motion on designed microtextured superhydrophobic surfaces with tunable wettability[J]. *Langmuir*, 2008, 24(20): 11651–11660.
- [47] Li W, Amirfazli A. Microtextured superhydrophobic surfaces: A thermodynamic analysis[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007, 132(2): 51–68.
- [48] Meiron T S, Marmur A, Saguy I S. Contact angle measurement on rough surfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 274(2): 637–644.
- [49] Volpe C D, Maniglio D, Morra M, et al. The determination of a 'stable-equilibrium' contact angle on heterogeneous and rough surfaces[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 206(1): 47–67.
- [50] Bico J, Marzolin C, Quéré D. Pearl drops[J]. *Europhysics Letters*, 1999, 47(2): 220.
- [51] Lafuma A, Quéré D. Superhydrophobic states[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(7): 457–460.
- [52] Krupenkin T N, Taylor J A, Schneider T M, et al. From rolling ball to complete wetting: the dynamic tuning of liquids on nanostructured surfaces[J]. *Langmuir*, 2004, 20(10): 3824–3827.
- [53] Lahann J, Mitragotri S, Tran T N, et al. A reversibly switching surface[J]. *Science*, 2003, 299(5605): 371–374.
- [54] Zhan Yuanyuan, Liu Yuyun, Lü Jiuan, et al. Photoresponsive surfaces with controllable wettability[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 27(2/3): 157–167.
- [55] Yin Yunjie, Wang Chaoxia. Preparation and properties of hydrophobic-hydrophilic switchable coating via UV irradiation on cotton fabric[J]. *Journal of Textile Research*, 2013, 34(2): 120–124.
- [56] Qu Guangjian, Xin Bingwei, Feng Congshu, et al. Progress of reversibly switchable wettability films of ZnO[J]. *Chemical Reagents*, 2014, 36(10): 907–912.
- [57] Lim H S, Kwak D, Lee D Y, et al. UV-driven reversible switching of a rose-like vanadium oxide film between superhydrophobicity and superhydrophilicity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(14): 4128–4129.
- [58] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces[J]. *Nature*, 1997, 388: 431–432.
- [59] Wang S, Feng X, Yao J, et al. Controlling wettability and photochromism in a dual-responsive tungsten oxide film[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(8): 1264–1267.
- [60] Nishikawa N, Uyama A, Kamitanaka T, et al. Photoinduced reversible topographical changes on diarylethene microcrystalline surfaces with biomimetic wetting properties[J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2011, 6(9): 2400–2406.
- [61] Jiang C, Wang Q, Wang T. Thermoresponsive PNIPAAm-modified cotton fabric surfaces that switch between superhydrophilicity and superhydrophobicity[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(11): 4888–4892.
- [62] Shirtcliffe N J, McHale G, Newton M I, et al. Porous materials show superhydrophobic to superhydrophilic switching[J]. *Chemical Communications*, 2005(25): 3135–3137.
- [63] Ma Jun, Li Haiyan, Wang Ming. Research progress of the stimulus-responsive polymer brushes[J]. *Polymer Bulletin*, 2012, 2: 37–47.
- [64] Hu S, Cao X, Song Y, et al. New responsive property of poly(ϵ -caprolactone) as the thermal switch from superhydrophobic to superhydrophilic[J]. *Chemical Communications*, 2008(17): 2025–2027.
- [65] Yang J, Zhang Z, Men X, et al. Thermo-responsive surface wettability on a pristine carbon nanotube film[J]. *Carbon*, 2011, 49(1): 19–23.
- [66] Zhang X, Guo Y, Zhang P, et al. Superhydrophobic and superoleophilic nanoparticle film: synthesis and reversible wettability switching behavior[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(3): 1742–1746.
- [67] Zhou X, Zhang Z, Xu X, et al. Fabrication of super-repellent cotton textiles with rapid reversible wettability switching of diverse liquids[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 276: 571–577.
- [68] Zhu Y, Shi M, Wu X, et al. Amphiphilic copolymer grafted "smart surface" enhanced by surface roughness[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 315(2): 580–587.
- [69] Wu Y, Liu Z, Liang Y, et al. Switching fluid slippage on pH-responsive superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2014, 30(22): 6463–6468.
- [70] Lü Y, Cao Y, Svec F, et al. Porous polymer-based monolithic layers enabling pH triggered switching between superhydrophobic and superhydrophilic properties[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(89): 13809–13812.
- [71] Li Xin, Jin Junping, Wang Rui. pH-responsive polyaniline chromic textile with superhydrophobicity and washability[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(5): 61–68.
- [72] Yu X, Wang Z, Jiang Y, et al. Reversible pH-responsive surface: from superhydrophobicity to superhydrophilicity[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(10): 1289–1293.
- [73] Lindqvist J, Nyström D, Östmark E, et al. Intelligent dual-responsive cellulose surfaces via surface-initiated ATRP[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(8): 2139–2145.
- [74] Stratakis E, Mateescu A, Barberoglou M, et al. From superhydrophobicity and water repellency to superhydrophilicity: Smart polymer-functionalized surfaces[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(23): 4136–4138.
- [75] Wu J, Bai H J, Zhang X B, et al. Thermal/plasma-driven reversible wettability switching of a bare gold film on a poly(dimethylsiloxane) surface by electroless plating[J]. *Langmuir*, 2009, 26(2): 1191–1198.
- [76] Zhu X, Zhang Z, Xu X, et al. Rapid control of switchable oil wettability and adhesion on the copper substrate[J]. *Langmuir*, 2011, 27(23): 14508–14513.
- [77] Shi Y, Yang W, Bai J, et al. Fabrication of flower-like copper film with reversible superhydrophobicity - superhydrophilicity and anticorrosion properties[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 253: 148–153.
- [78] Basu B J, Manasa J. Reversible switching of nanostructured cobalt hydroxide films from superhydrophobic to superhydrophilic state[J]. *Applied Physics A*, 2011, 103(2): 343–348.
- [79] Zhu Y, Li J, He H, et al. Reversible wettability switching of polyaniline-coated fabric, triggered by ammonia gas[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, 28(23): 2230–2236.
- [80] Lai Y, Pan F, Xu C, et al. In situ surface-modification-induced superhydrophobic patterns with reversible wettability and adhesion[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(12): 1682–1686.
- [81] Tu S H, Wu H C, Wu C J, et al. Growing hydrophobicity on a smooth copper oxide thin film at room temperature and reversible wettability transition[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 316: 88–92.
- [82] Robinson L, Hentzell A, Robinson N D, et al. Electrochemical wettability switches gate aqueous liquids in microfluidic systems[J]. *Lab on a Chip*, 2006, 6(10): 1277–1278.

- [83] Zhu Y, Feng L, Xia F, et al. Chemical dual-responsive wettability of superhydrophobic PANI-PAN coaxial nanofibers[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, 28(10): 1135-1141.
- [84] Yuan W, Jiang G, Wang J, et al. Temperature/light dual-responsive surface with tunable wettability created by modification with an azobenzene-containing copolymer[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(3): 1300-1303.
- [85] Xia F, Feng L, Wang S, et al. Dual-responsive surfaces that switch between superhydrophilicity and superhydrophobicity[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(4): 432-436.
- [86] Liu Ming, Wu Yiqiang, Qing Yan, et al. Progress in the research of functional modification on bionic fabrication of superhydrophobic wood [J]. *Journal of Functional Materials*, 2015(14): 14012-14018.
- [87] Wang C, Piao C, Lucas C. Synthesis and characterization of superhydrophobic wood surfaces[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119(3): 1667-1672.
- [88] Fu Y, Yu H, Sun Q, et al. Testing of the superhydrophobicity of a zinc oxide nanorod array coating on wood surface prepared by hydrothermal treatment[J]. *Holzforschung*, 2012, 66(6): 739-744.
- [89] Hsieh C T, Chang B S, Lin J Y. Improvement of water and oil repellency on wood substrates by using fluorinated silica nanocoating[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(18): 7997-8002.
- [90] Wang S, Wang C, Liu C, et al. Fabrication of superhydrophobic spherical-like α -FeOOH films on the wood surface by a hydrothermal method[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 403: 29-34.
- [91] Liu F, Gao Z, Zang D, et al. Mechanical stability of superhydrophobic epoxy/silica coating for better water resistance of wood[J]. *Holzforschung*, 2015, 69(3): 367-374.
- [92] Gao Z, Ma M, Zhai X, et al. Improvement of chemical stability and durability of superhydrophobic wood surface via a film of TiO_2 coated CaCO₃ micro-/nano-composite particles[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(79): 63978-63984.
- [93] Jin C, Li J, Han S, et al. A durable, superhydrophobic, superoleophobic and corrosion-resistant coating with rose-like ZnO nanoflowers on a bamboo surface[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 320: 322-327.
- [94] Jin C, Yao Q, Li J, et al. Fabrication, superhydrophobicity, and microwave absorbing properties of the magnetic γ - Fe_2O_3 /bamboo composites [J]. *Materials & Design*, 2015, 85: 205-210.
- [95] Jin C, Li J, Han S, et al. Silver mirror reaction as an approach to construct a durable, robust superhydrophobic surface of bamboo timber with high conductivity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 635: 300-306.
- [96] Li J, Sun Q, Han S, et al. Reversibly light-switchable wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity of hybrid ZnO/bamboo surfaces via alternation of UV irradiation and dark storage[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 87: 155-160.
- [97] Liu F, Ma M, Zang D, et al. Fabrication of superhydrophobic/superoleophilic cotton for application in the field of water/oil separation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 103: 480-487.
- [98] Zhang M, Wang S, Wang C, et al. A facile method to fabricate superhydrophobic cotton fabrics[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 261: 561-566.
- [99] Zhang M, Wang C, Wang S, et al. Fabrication of superhydrophobic cotton textiles for water-oil separation based on drop-coating route[J]. *Carbohydrate polymers*, 2013, 97(1): 59-64.
- [100] Gao Z, Zhai X, Liu F, et al. Fabrication of TiO_2 /EP superhydrophobic thin film on filter paper surface[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 128: 24-31.

Advance of studies of reversible switchable wettability behavior

GAO Zhengxin, WANG Chengyu

Research Center of Wood Bionic Intelligent Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

Abstract This paper reviews the related researches in recent years, including the preparations and methods for fabricating and controlling the reversible switchable wettability materials. The mechanism for the responsiveness is also discussed. Some weak spots in the related researches are analyzed, like the difficulty in production and the instability, and the possible future studies and the applications of bio-based materials with reversible switchable wettability are pinpointed. It is expected that the stability of the properties should be paid more attentions in further studies, and the materials with smart wettability surfaces will have an important application in the future.

Keywords superhydrophobic; superhydrophilic; reversible switchable wettability; contact angle; smart surfaces

(责任编辑 王媛媛)