

天然超疏水生物表面研究的新进展*

高雪峰 江雷[†]

(中国科学院化学研究所 有机固体重点实验室 北京 100080)

摘要 文章简要地论述了表面浸润性的基本理论,介绍了几种天然超疏水生物表面最新的研究进展,包括荷叶、蝉翼、水稻叶以及水龟腿,特别介绍了作者的研究小组利用从壁虎脚高黏附力获得的灵感仿生制备出一种对水滴具有高黏附的超疏水阵列聚苯乙烯纳米管材料,最后对超疏水材料的研究趋势作了展望。

关键词 超疏水,荷叶,水龟,微纳米分级机构

Recent studies of natural superhydrophobic bio-surfaces

GAO Xue-Feng JIANG Lei[†]

(Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract An introduction is presented to the theories of surface wettability. Various natural superhydrophobic bio-surfaces such as cicada wings, lotus leaves, rice leaves and water strider legs are described. In particular, a successful bio-mimetic example of superhydrophobic polystyrene nanotubes with strong water adhesion is reported. The latest trends in the study of superhydrophobic materials are also discussed.

Keywords superhydrophobic, lotus leaf, water strider, hierarchical structures

1 引言

浸润性是固体表面的重要特征之一,它是由表面的化学组成和微观几何结构共同决定的.表面具有特殊浸润性能的材料由于其独特的理化性能引起了人们的广泛关注.如水(雾)滴在经过紫外光辐照的二氧化钛纳米晶表面可以迅速铺展,接触角接近零度,这种超亲水材料已经成功的被用作防雾及自清洁的透明涂层来使用^[1].近年来,由于受到来自荷叶表面超疏水和自清洁效应的灵感^[2,3],科学家和工程技术人员对于如何调控固体材料表(界)面微纳米结构实现超疏水的技术表现出极大的兴趣.所谓超疏水表面一般是指与水的接触角大于150°的表面,水滴在此表面上很难稳定地停留,与水滴有关的许多人们不愿见到的现象如材料表面的污染、积雪、氧化、电流的传导以及流体的粘滞等可以被有效遏制,这种新型材料将会给人们的日常生活和工

农业生产带来极大的便利^[2-4].

众所周知,接触角的大小是衡量固体表面浸润性最为常用的标准.对于光滑平整的理想固体表面,水滴在其表面上的形状是由固体、液体和气体三相接触线的界面张力来决定的,水滴的接触角 θ 的大小可以用经典杨氏方程来表示,

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}, \quad (1)$$

其中, γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} 分别是固-气、固-液和液-气两相界面单位面积的界面自由能. $\theta = 90^\circ$ 是固体表面亲疏水的判据,我们把与水的接触角 θ 大于 90° 的固体材料表面称为是疏水的;反之则是亲水的.然而,真实的固体材料表面往往都是粗糙的,并不能满足杨氏方程所适用的原子以及分子尺度上理想光滑的要求.在1936年,Wenzel教授研究了表面粗糙度对

* 国家重点基础研究(G1999064504)和国家自然科学基金(29992530)资助项目

[†] 通讯联系人. Email: jianglei@iccas.ac.cn

浸润性的影响并首次引进了表面粗糙度因子 r 对杨氏方程提出了如下的修改^[5],

$$\cos\theta' = \frac{r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} = r\cos\theta. \quad (2)$$

在这里,粗糙度因子 r 被定义为一个粗糙的固体表面的真实面积与表观几何面积之比. Wenzel 认为:粗糙表面固体部分的表面自由能可以被视作光滑表面自由能的 r 倍. 很显然,由于粗糙度因子 r 总是大于 1,粗糙表面与水滴的表观接触角 θ' 总是会大于光滑表面与水滴的本征接触角 θ ,换言之,对于同样低表面能物质组成的固体材料,表面越粗糙则憎水能力越强. 通过研究两种不同化学物质组成的异相表面浸润性, Cassie 和 Baxter 在 1944 年对杨氏方程提出了不同的修改^[6]:

$$\cos\theta' = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2, \quad (3)$$

其中, 1 和 2 分别表示组成界面的两种不同的化学物质, θ_1 和 θ_2 分别表示物质 1 和 2 的本征接触角; f_1 和 f_2 分别表示物质 1 和 2 与液体接触所占的面积分数,两者之和为 1. 鉴于空气能够被稳定地吸附在亚微米尺度的孔隙内,粗糙表面可以被视作是由空气和固体材料组成的复合界面, (3) 式可以进一步修改成

$$\cos\theta' = -1 + f(\cos\theta + 1), \quad (4)$$

在这里, f 和 $(1-f)$ 分别表示固-液和气-液界面的面积分数, θ 表示固体材料的本征接触角. 粗糙表面的表观接触角随着固-液接触面积的减少而增加.

尽管接触角是衡量固体表面疏水性能的最为常用的标准,但是要完整地判断其疏水效果还应该考虑动态的过程^[7]. 滚动角就是评价表面疏水性能的另一个重要指标,它指的是一定质量的水滴在倾斜表面开始滚动时的临界角度,等于前进接触角和后退接触角之差^[8]. 滚动角的大小表征了固体表面的滞后现象,只有拥有较大的接触角($CA > 150^\circ$)和较小的滚动角($SA < 10^\circ$)才是真正意义上的超疏水表面. 正如上面所讨论的, Wenzel 和 Cassie 模型都认为固体表面的粗糙度可以增强其表面的疏水性,但两者内在机制却是不一样的:前者是通过增加固液接触面积而实现表观接触角的增大,因此水滴几乎被牢固地黏附于固体表面上,滚动角 SA 非常大;后者则是通过减少固液接触面积而增强表观接触角的,滚动角 SA 非常小,宏观表现上水滴很容易在这样的表面上滚落.

一般来说,超疏水性表面可以通过两种方法来制备,一种是在疏水材料(接触角大于 90°)表面构

建粗糙结构;另一种是在粗糙表面上修饰低表面能的物质. 实验表明,即使采用最低表面能的氟硅烷单分子自组装修饰的光滑表面与水的接触角也不超过 120° ^[9]. 换言之,低表面能材料只是制备超疏水表面的基本条件,而具有足够粗糙度的微结构才是决定性的^[3]. 到目前为止,尽管已经有许多制备粗糙表面的方法被报道,例如,熔融烷基正乙烯酮二聚体(AKD,一种石蜡)的固化^[10],聚四氟乙烯(PTFE)存在时聚丙烯(PP)的等离子体聚合(或刻蚀)^[11],微波等离子体增强化学气相沉积法(MWPE-CVD)^[12],阳极氧化法^[13],将多孔氧化铝凝胶浸入沸水中^[14],将升华材料与硅石或铝石混合^[15]相分离法^[16],以及模板法等^[7]. 但是,这些粗糙的微结构从应用的角度来讲还不够理想,水滴在其表面上被牢固地黏附不易滚落,有着较大的接触角和滚动角. 自然界中某些生物表面经过亿万年的进化,已经用尽可能少的材料最优化成各种特殊形态的微纳米尺度分级结构,呈现出完美的超疏水特性^[17],因此,探索天然超疏水生物表面的奥秘进而人工仿生制备具有极其重要的意义. 下面本文作者就对天然的超疏水生物表面荷叶、蝉翼、水稻叶和水黾腿的工作进行简单的介绍,此外,还报道了近期的仿生研究的新结果:利用来自高黏附力的壁虎脚的灵感仿生制备一种新型的对水滴具有高黏附的超疏水阵列聚苯乙烯纳米管材料.

2 天然的超疏水生物表面

2.1 超疏水的蝉翼表面

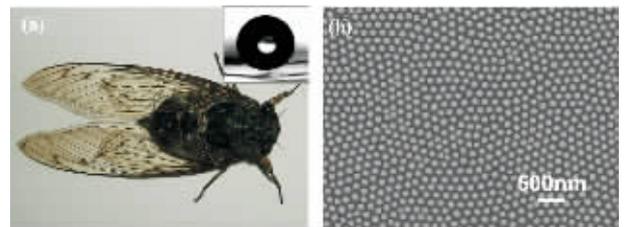


图1 超疏水的蝉翼和表面结构 (a)一只蚱蝉的光学图片,右上角的插图显示一个球形的水滴在其蝉翼表面上 (b)蝉翼表面的纳米结构

蝉,又名知了,隶属于昆虫纲、同翅目、蝉科. 世界已知有 3000 余种,我国已知种类有 120 多种,其中最常见的是蚱蝉. 图 1(a)是它的成虫形态. 蚱蝉的成虫体长 40—50 mm,翅展 120—130 mm,全体黑色,具有亮金属光泽. 蝉翼是成虫蝉用来飞行的工具,分为前后四翅. 过去,人们常把制作精巧、体薄透明的工艺品

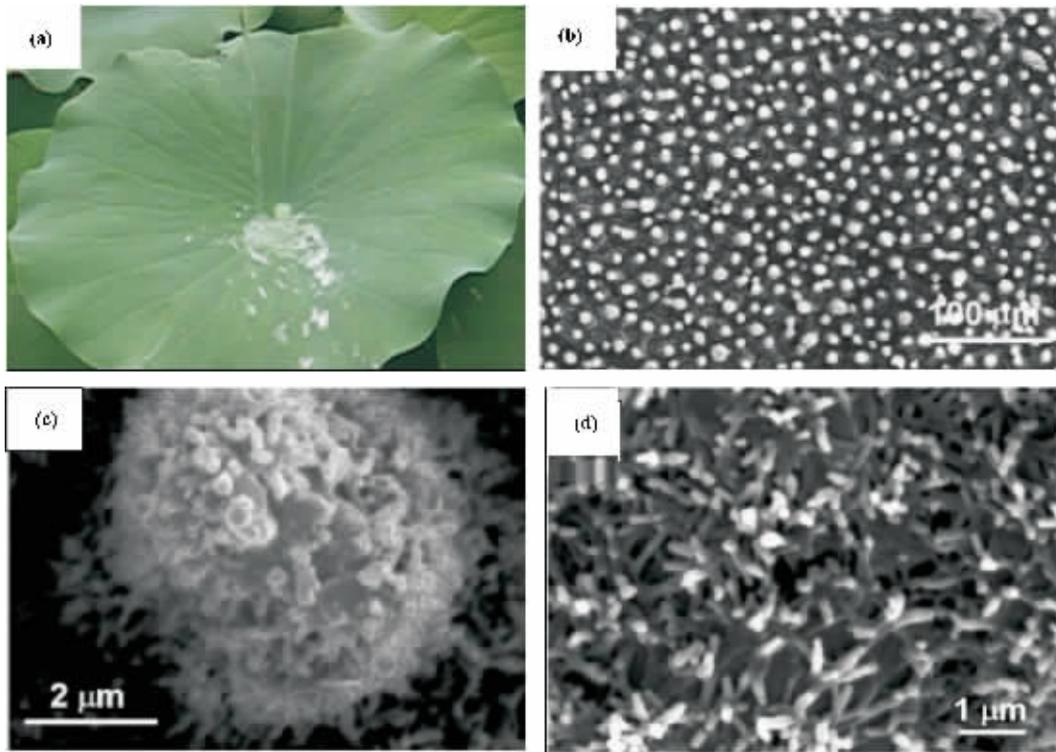


图2 超疏水的荷叶和表面结构 (a)球形的水滴在荷叶的表面 (b)荷叶表面大面积的微结构 (c)荷叶表面单个乳突 (d)荷叶背面的纳米结构

喻为“功薄蝉翼”。我们研究发现,蝉翼不仅透明轻薄,而且其表面有非常好的超疏水性和自清洁性^[17],可以使蝉保持其良好的飞行能力。如图1(a)右上方的插图所示,水滴在蝉翼的表面保持几乎完美的球形。

我们在扫描电子显微镜下观察蝉翼的截面和表面时发现蝉翼的厚度大约在8—10 μm,而且蝉翼的上下表面都是由规则排列的纳米柱状结构组成的。如图1(b)所示,这些纳米柱的直径大约在80 nm左右,纳米柱之间的间距大约在180 nm左右。此外,纳米柱的高度大约在200 nm左右。通过Cassie方程简单计算表明:正是这些规则排列纳米突起所构建的粗糙度使其表面稳定吸附了一层空气膜,诱导了其超疏水的性质,从而确保了自清洁功能,表面不会被雨水、露水以及空气中的尘埃所粘附,保证了受力平衡和飞行的安全。

2.2 超疏水的荷叶表面

在对生物表面特殊浸润性的研究中,荷叶表面的超疏水和自清洁效应最早被人所熟知。如图2(a)所示,水滴在荷叶表面的接触角和滚动角分别为 $161.0 \pm 2.7^\circ$ 和 2° ^[2,3],这样强的超疏水能力和不黏附的特性使荷叶产生了自清洁效应。雨水落到叶片

表面很容易滚落,同时带走脏物,实现自清洁。

Barthlott和Neibuiss通过观察^[2],认为这种特性是由粗糙叶面上微米结构的乳突和表面的蜡状物共同引起的。然而,通过理论计算表明,这样的模型下,接触角最大只能达到 147° ,远远小于实际测量的情况。最近,我们报道了一个新发现,认为荷叶表面的微米乳突上面还存在有纳米结构,这种微纳米尺度复合的阶层结构才是荷叶表面超疏水的根本原因^[3]。如图2(b)和(c)所示,荷叶表面由许多直径为5—9 μm的乳突构成,而每个乳突又是由平均直径为 124.3 ± 3.2 nm的纳米结构分支组成。此外,在荷叶的下层表面我们同样可以发现纳米结构(如图2(d)),它可以有效地阻止荷叶的下层被润湿。这些纳米结构,尤其是微米乳突上的纳米结构,对超疏水性起到重要的作用。我们的研究表明:正是这种特殊的表面微纳米复合结构有效地降低固体和液体之间紧密的接触,影响了三相接触线的形状、长度和连续性从而大大降低了滚动角,使得水滴在荷叶上易于滚动^[3]。

2.3 超疏水各向异性的水稻叶子

各向异性的结构是表面的重要特征之一,它对浸润性产生巨大的影响。水稻叶就是一个这样的

例子,水滴在其表面上不像在荷叶上面的那样易于向各个方向滚动,而是存在着滚动的各向异性^[3].从 SEM 照片观察(图 3),水稻叶表面有类似荷叶的微纳复合阶层结构,它也具有超疏水性,但不同于荷叶乳突均一分布的是,水稻叶表面乳突沿平行于叶边缘的方向(如箭头所示)一维有序排列,而在垂直方向上则是任意排列,在这两个方向上水滴的滚动角分别为 3—5°和 9—15°,很明显水滴更易于在沿平行叶边缘的方向流动.

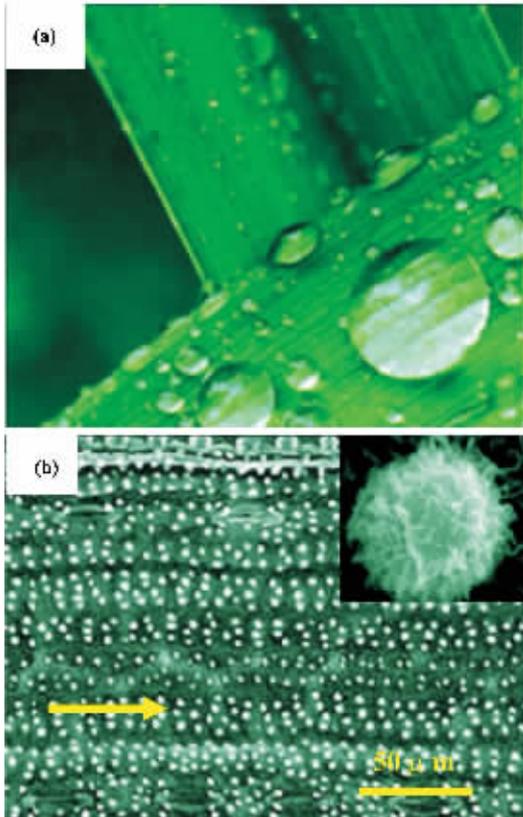


图 3 (a)水滴在水稻叶表面呈现各向异性 (b)表面微结构的扫描电子显微图

我们的研究表明:这种各项异性的滚动行为是由于三相接触线的各项异性所决定的^[3].在不改变表面自由能的条件下,我们可以通过调控微米乳突的排列方式设计具有二维各项异性浸润性的表面,使得水滴在这样的表面上沿着不同的方向具有不同的滚动能力^[18].利用这样的设计思路,有望设计出具有方向依赖性的超疏水材料,能够应用于微流管道和无损失液体传输.

2.4 超疏水的水黾腿

水黾是一种在水塘、小溪中常见的昆虫,它可以轻易地站在水面并在水面快速划行、跳跃,但腿不被

水润湿.过去,这种特性被认为是由其腿部分泌的油脂所产生的表面张力造成的^[19—22].最近,我们发现事实并非如此,水黾是通过其腿部独特的微纳复合阶层结构来实现其超疏水和高表面支撑力^[23].

水黾腿压到水面时会压出一个漩涡,我们发现这个漩涡直到被压至 $4.38 \pm 0.02 \text{ mm}$ 深时,水面都不会被水黾腿刺破(如图 4(a)).单根腿的最大支撑力达到 152 达因(1 达因 = 10^{-5} N),这大约是水黾自身重量的 15 倍,它所排开水形成气泡的体积约为腿的 300 倍,显示出水黾腿有非常大的排水力.通过接触角的测量发现,水在水黾腿表面的 CA 高达 $167.6 \pm 4.4^\circ$,呈现很强的超疏水性.通过 SEM 观察[图 4(b)和 4(c)],水黾腿表面定向排列着微米尺度的针状刚毛,大部分刚毛长 $50 \mu\text{m}$ 左右,直径根部的几个微米渐变至尖部的几百纳米,定向地排列与腿表面成约 20° 角,每根刚毛上都明显有螺旋状纳米尺度沟槽,形成了独特的阶层结构.空气被有效地吸附在这些取向的微米刚毛和螺旋纳米沟槽的缝隙中,在表面形成一层稳定的气膜,有效阻碍了水滴的浸润,这才是水黾腿超疏水性和高表面支撑力的根源.这一发现有助于在不远的将来设计出新型的水上机器人和微型水上交通工具.

3 仿壁虎脚的超疏水聚苯乙烯纳米管薄膜及其高黏附力

壁虎脚有很大的黏附力,这使它们可以方便地在光滑的垂直墙面和天花板上快速移动.研究发现:这样强大的黏附力是由每只壁虎脚上大约 50 万根极细的刚毛造成的^[24].大量的刚毛与物体表面分子间的距离非常近,使壁虎脚和表面之间有很大的接触面积,通过积累的范德华力作用,使壁虎脚有高黏附力,能够贴在任何角度的表面.

受这种高黏附力的启发,我们研究小组进一步研究固体和液体之间的相互作用,利用一种简单的模板覆盖法,制备了高黏附性的超疏水阵列聚苯乙烯(PS)纳米管膜^[25].我们把多孔氧化铝模板放入 PS 溶液中,使薄 PS 层覆盖到氧化铝孔洞的内壁.24 小时后,用 NaOH 溶液溶解掉氧化铝模板,于是得到了阵列 PS 纳米管膜.这样得到的粗糙膜表面与壁虎脚很相似,通过 SEM 观察[图 5(a)和(b)],PS 碳纳米管的密度为约 $6.76 \times 10^6 \text{ mm}^2$,长度 $57.9 \pm 0.8 \mu\text{m}$,直径 $283.4 \pm 4.1 \text{ nm}$.光滑 PS 膜的 CA 约 95° ,

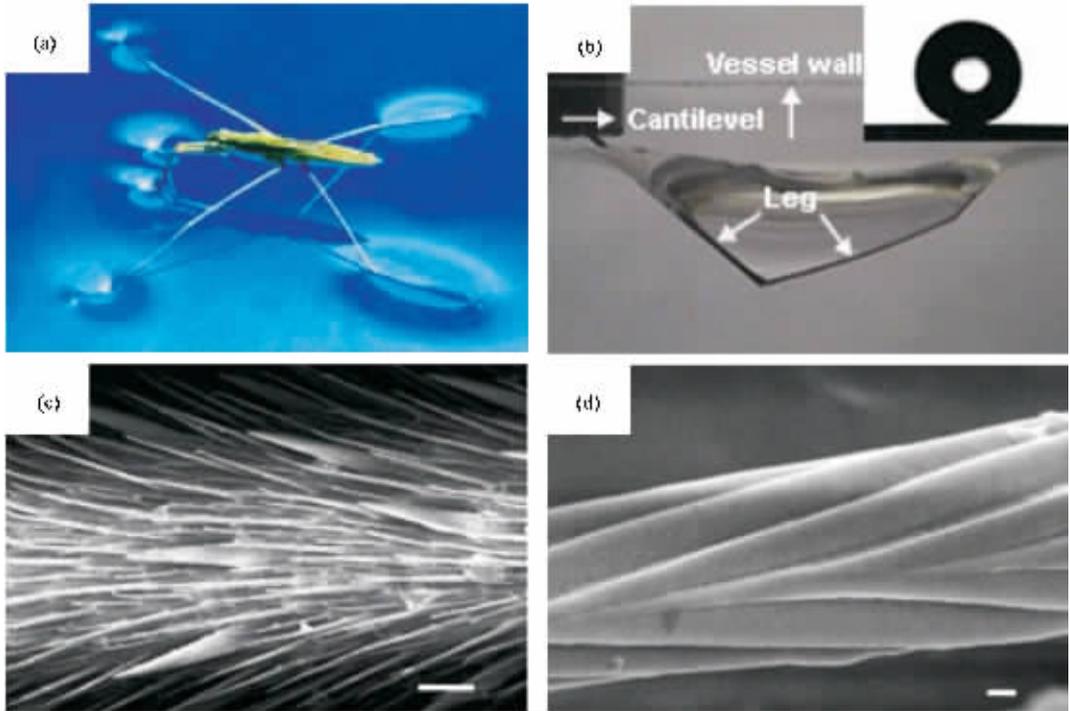


图4 (a)一只水龟站在水面上 (b)水龟腿在水面压出最深 $4.38 \pm 0.02\text{mm}$ 的漩涡 插图水龟腿的接触角 (c)腿上取向排列的微米级刚毛 (d)刚毛上的纳米沟槽

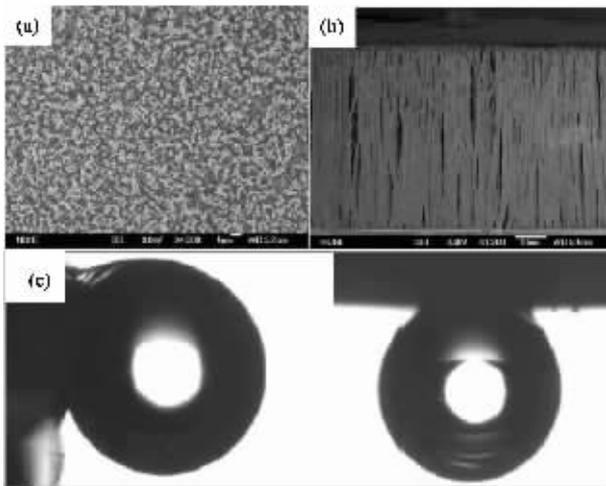


图5 超疏水高黏附力的PS纳米管膜 (a)PS纳米管膜的俯视图 (b)PS纳米管膜的横截面图 (c)表面竖直和倒置时水在该膜上的黏附行为

而该PS碳纳米管膜却呈现出超疏水的性质,CA达到 $162.0 \pm 1.7^\circ$ 。更加奇特的是,一般情况下超疏水表面的滚动角都很小,而该膜却表现出了非常大的滞后效应。实验结果显示,对于临界质量为 8mg 的水滴,即使让表面竖直或倒置,水滴在该表面都不会滑动[如图5(c)]。测量这种表面的最大黏附力可高达 $59.8\ \mu\text{N}$,由于该黏附力源于范德华力,所以随膜上纳米管密度的增加而增大。这种表面可以有效

应用于在进行微量样品分析时,无损失无污染地使水滴从超疏水表面向超亲水表面传输。

4 结束语与展望

本文对近年来我们研究小组在天然超疏水表面研究方面的最新进展作了一个简单的介绍。通过对荷叶、水稻叶、蝉翼以及水龟腿的研究,我们发现各种特殊形态的微纳米尺度阶层结构在产生生物表面的超疏水性能上起到了关键性的作用。对这样的生物表面进行模仿,通过控制合适的表面形态,我们已经成功制得了超疏水自清洁表面、滚动各向异性表面和高黏附性超疏水表面等具有特殊表面性质的材料。今后的研究重点将致力于加强理论研究,彻底搞清楚各种形态的微米结构和纳米结构分别对超疏水的影响,为大规模人工制备实用化的超疏水材料打下坚实的理论基础。预计这些新型超疏水材料的使用将会给人们的日常生活和工农业生产带来极大的便利和高附加产值。例如,超疏水界面材料用在室外天线上,可以防积雪,从而保证高质量的接收信号;超疏水界面材料可涂在轮船的外壳、燃料储备箱上,可以达到防污、防腐的效果;用于石油管道的运输过程中,可以防止石油对管道壁粘附(用于液化天然气输送时可以避免管壁水合物的聚集阻塞管道)从而减少运输过程中的损

耗,并防止管道堵塞;用于水中运输工具或水下核潜艇上,可以减少水的阻力,提高行驶速度;用于微量注射器针尖上,可以完全消除昂贵的药品在针尖上的黏附及由此带来的对针尖的污染,也可用它来修饰纺织品,做防水和防污的服装等。

参 考 文 献

[1] Wang R *et al.* Nature ,1997 ,388 :43
 [2] Barthlott W ,Neinhuis C. Planta ,1997 ,202 :1
 [3] Feng L *et al.* Adv. Mater. ,2002 ,14 :1857
 [4] Nakajima A ,Hashimoto K ,Watanabe T. Monatshefte für Chemie ,2001 ,132 :31
 [5] Wenzel R N. Ind. Eng. Chem. ,1936 ,28 :988
 [6] Cassie A B D ,Baxter S. Trans. Faraday Soc. ,1944 ,40 :546
 [7] Miwa M *et al.* Langmuir ,2000 ,16 :5754
 [8] Furmidge C G L. J. Colloid Sci. ,1962 ,17 :309
 [9] Nishino T *et al.* Langmuir ,1999 ,15 :4321
 [10] Onda T ,Shibuichi S ,Satoh N *et al.* Langmuir ,1996 ,12 :2125
 [11] Chen W *et al.* Langmuir ,1999 ,15 :3395

[12] Wu Y ,Sugimura H ,Inoue Y *et al.* Chem. Vap. Deposition ,2002 ,8 :47
 [13] Tsujii K ,Yamamoto T ,Onda T *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl. ,1997 ,36 :1011
 [14] Tadanaga K ,Katata N ,Minami T. J. Am. Ceram. Soc. ,1997 ,80 :3213
 [15] Nakajima A ,Abe K ,Hashimoto K *et al.* Thin Solid Films ,2000 ,376 :140
 [16] Bico J ,Marzolin C ,Quéré D. Europhys. Lett. ,1999 ,47 :220
 [17] Sun T ,Feng L ,Gao X *et al.* Acc. Chem. Res. ,2005 ,388 :644
 [18] Sun T L *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,2003 ,125 :14996
 [19] Caponigro M A ,Erilsen C H. Am. Midland Nat. ,1976 ,95 :268
 [20] Bowdan E. J. Comp. Physiol. ,1978 ,123 :43
 [21] Hu D L ,Chan B ,Bush J W M. Nature ,2003 ,424 :663
 [22] Dickinson M. Nature ,2003 ,424 :621
 [23] Gao X F ,Jiang L. Nature ,2004 ,432 :36
 [24] Autumn K *et al.* Nature ,2000 ,405 :681
 [25] Jin M H *et al.* Adv. Mater. ,2005 ,17 :1977



· 书评和书讯 ·

科学出版社物理类新书推荐

书 名	作(译)者	定价	出版日期	发行号
半导体异质结物理(第二版)	虞丽生	¥52.00	2006年5月	0-2443
高等原子分子物理学(第二版)	徐克尊	¥60.00	2006年6月	0-2488
辐射和光场的量子统计理论	曹昌祺	¥60.00	2006年3月	0-2463
实验物理中的概率和统计(第二版)	朱永生	¥72.00	2006年3月	0-2464
物理学中的群论(第二版)	马中骥	¥68.00	2006年2月	0-2421
微分几何入门与广义相对论(上册,第二版)	梁灿彬,周彬	¥59.00	2005年12月	0-2363
液晶光学与液晶显示	王新久	¥59.00	2005年12月	0-2424
量子信息物理原理	张永德	¥59.00	2005年12月	0-2347
相互作用的规范理论(第二版)	戴元本	¥68.00	2005年6月	0-2148
计算物理学	马文淦	¥37.00	2005年5月	0-2147
物理学家用微分几何(第二版)	侯伯元,侯伯宇	¥98.00	2005年3月	0-1976
数学物理方程及其近似方法	程建春	¥58.00	2005年2月	0-1952
量子力学系统控制导论	丛爽	¥46.00	2006年1月	0-2369
计算电磁学要论	盛新庆	¥32.00	2005年3月	0-1900
窄禁带半导体物理学	褚君浩	¥120.00	2005年5月	0-2093
半导体量子器件物理	傅英,陆卫	¥50.00	2005年1月	0-2004
准晶物理学	王仁卉	¥45.00	2004年8月	0-1802
非平衡凝固新型金属材料	陈光,傅恒志	¥42.00	2004年8月	0-2027
软X射线射线与极紫外辐射的原理和应用	张杰	¥59.00	2003年9月	0-1682
拉曼布里渊散射——原理及应用	程光煦	¥48.00	2003年5月	0-1301
广义相对论和引力场理论	胡宁	¥15.00	2003年3月	0-1157

欢迎各界人士邮购科学出版社各类图书.如果您有出版意向,请和我们联系.凡购书者均免邮费,请按以下方式和我们联系:

电 话:010-64017957 64033515 电子邮件:mlhukai@yahoo.com.cn 或 dpyan@esp.gov.net

通讯地址:北京东黄城根北街16号 科学出版社 邮政编码:100717 联系人:胡凯 鄢德平

欢迎访问科学出版社网址 <http://www.sciencep.com>