

基于粒子辅助水滴模板法制备仿生复眼结构的研究*

孙 巍 沈利燕 王家鸣 计 剑**

(浙江大学高分子科学与工程学系 教育部高分子合成与功能构造重点实验室 杭州 310027)

摘 要 将微粒“皮克林乳化效应”(Pickering emulsions)和水滴模板法(breath figure method)有机结合,探索通过建立粒子辅助的水滴模板法,实现纳米粒子在蜂窝状多孔膜内壁的自组装复合,构建微纳复合的多级仿生结构.并进一步利用聚二甲基硅氧烷(PDMS)复制转移技术,获得类似于复眼结构的多级微纳复合界面仿生结构.

关键词 水滴模板法,复眼结构,超疏水,微纳复合结构

由自然选择、进化形成的多级界面结构,包括荷叶表面^[1],水黾腿部结构^[2],昆虫复眼结构^[3]等等,赋予生命体众多独特的高效性能^[4~9].近年来,对这些多级仿生界面结构与独特性能的研究,已经为新型高性能仿生材料的设计提供了无穷的启示^[10,11].然而,由于这些仿生微纳结构的高度规则性、多级性,如何实现复杂多级仿生界面结构的制备依然是界面材料科学研究面临的重要挑战之一.

昆虫的复眼具有奇妙的结构,这赋予了它先进的生物光学功能与特殊的表面浸润特性(防雾性能),典型的复眼结构是由众多微米尺寸的半球状突起阵列结构所组成,而在微米级突起上还分布有无数个纳米级的乳突结构,共同构成了复眼特殊的微纳复合结构. Wang 等^[12]直接苍蝇复眼为模板,通过金属薄膜技术直接以沉积氧化铝,获得了金属质的人工复眼. Jiang 和 Yang 等^[3]在多步光软刻技术制备微米级半球状突起阵列上,通过热压规则排列的纳米二氧化硅微球阵列,获得了表面覆盖有纳米小球的微米半球六方密排阵列结构,第一次利用间接结构设计的方法实现了复眼结构的仿生,证实了仿生型多级结构的构建与相应性能之间的必然联系.

本文旨在探索采用微粒界面自组装的途径,由自下而上(bottom-up)的自组装形成的多级仿生界面模板,进一步通过复制转移技术,获得类似于复眼结构的多级微纳复合界面仿生结构.研究

借鉴的水滴模板法(breath figure method),是一种以自发形成的水滴阵列作为图案化模板,实现蜂窝排列孔洞状结构的制备方法^[13~18].该过程的关键是需要通过合适的界面稳定手段,实现对水滴的包覆及稳定作用,从而获得高度有序的多孔模板.传统方法通常通过使用具有端基极性或者两亲性质的聚合物来实现该过程^[19~22].我们注意到,在乳液界面中,固体粒子同样可有效稳定水滴模板,形成稳定的“皮克林乳液”(Pickering emulsions)体系^[23~26].因此,我们探索将微粒“皮克林乳化效应”应用到水滴模板法中,通过微粒稳定水滴的多级自组装,制备微纳复合的多级仿生结构,并进一步利用聚二甲基硅氧烷(PDMS)复制转移技术,获得类似于复眼结构的多级微纳复合界面仿生结构.我们研究了通过控制粒子加量实现粒子阵列在所成膜片的孔洞结构及转移到突起结构上的覆盖程度,并考察了相应的微纳复合结构的表面浸润性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

线形聚苯乙烯(PS, $M_w = 1.4 \times 10^5$)由贵州大学郑强友情提供.聚二甲基硅氧烷(PDMS)硅橡胶(Sylgard 184)购于Dow Corning公司.三氯甲烷(上海化学试剂有限公司)AR级;(十三氟代辛基)三乙氧基硅烷((tridecafluorooctyl) triethoxysilane)购自Degussa公司.单分散二氧化

* 仿生高分子与材料专题报道;2012-05-02 收稿,2012-06-18 修稿;国家自然科学基金杰出青年基金(基金号 51025312)、国家自然科学基金重点项目(基金号 50830106)和国家自然科学基金青年基金(基金号 21104036)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: jijian@zju.edu.cn

硅粒子(直径约 200 nm)参照经典的 Stöber 法进行制备^[27],即利用氨水作为正硅酸乙酯水解反应的催化剂,在醇溶液中实现对二氧化硅粒子的粒径大小和形状的控制.利用该方法制备得到的粒子在使用前均经过多次的超声-离心循环进行清洗,最后烘干称重后配制为相应悬液备用.使用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-T20, JEOL)观察所制膜片表面形貌,所有样品在测试前表面都经过离子溅射镀上一层金导电层;接触角测试使用型号为 KRUSS DSA 10-MK2 的接触角测试仪进行,以躺滴法(sessile drop)测试接触角.

1.2 微粒辅助水滴模板法的实施

配制一定浓度的 PS/三氯甲烷溶液和二氧化硅粒子/乙醇悬液备用.将粒子悬液分别以一定加量与 PS/三氯甲烷溶液超声混合均匀,配制为成膜液,在一定温度和湿度条件下,移取一定量的成膜液在玻璃片上浇铸成膜,最后在湿气由上至下吹扫的条件下,待溶剂和水都挥发完毕以后,将获得的聚合物膜片在干燥器中过夜干燥完成膜片制备.

1.3 PDMS 复制转移制备仿生复眼结构

首先将 PDMS 预聚体与固化剂以 10:1 的质量比混合均匀,在高真空环境中静置 1 h 除净搅拌产生的气泡,然后将混合液均匀倾倒在制备有图案化膜片的基底之上,130℃ 下放置 2 h 完成固化,之后用三氯甲烷溶解掉聚合物薄膜模板,真空干燥,获得 PDMS 图案化膜片.

1.4 PDMS 组装基底的疏水化处理

经过二次自组装处理的 PDMS 膜片在进行接触角测试之前均进行过疏水处理,采用化学气相沉积的方法,将膜片悬挂于密闭容器中,同时放入(十三氟代辛基)三乙氧基硅烷试剂,在 130℃ 下热处理 2.5 h,待受热挥发的氟硅烷试剂在膜片表面完成充分沉积反应后,再将温度升高到 180℃ 加热 0.5 h,以除去未反应的硅烷分子.

2 结果与讨论

2.1 粒子辅助水滴模板法制备微纳复合多孔阵列模板

在本研究中,我们依据皮克林乳化效应理论,采用新型界面活性组分——固体粒子替代两亲分子来实现对水滴模板的稳定化作用.图 1 的结果显示,微粒的加入可有效稳定水滴模板,获得具有高规整微孔结构的聚合物薄膜.同时,放大的

SEM 图显示,固体微粒会在蜂窝状多孔膜内壁的自组装复合,获得微纳复合的多级仿生结构.依据皮克林乳化原理,球形的胶体粒子从一相(水相或油相)中被转移到水油界面处所需要的能量 E 可以由以下公式给出: $E = \pi R^2 \gamma_{wo} (1 - |\cos\theta|)^2$ (其中 R 是粒子的半径尺寸, γ_{wo} 是水 and 有机溶液之间的界面张力,而 θ 是粒子在界面处的三相接触角).除了粒子呈现出极度疏水(等于 180°)或极度亲水(等于 0°)性质的情况以外,粒子总是能较容易地在降低系统自由能趋势的驱动下发生界面处的吸附.当热力学扰动的能量值小于 E 值时,微粒就可以向界面自发组装.由于在水滴模板法施行过程中粒子参与界面定向组装的主要驱动力是皮克林乳化效应,因此可通过对粒子本身实验参数的控制,影响其界面自组装的形貌.我们尝试用调控粒子加量的方式实现粒子阵列在孔洞内壁处的修饰形貌的控制.图 1 为使用了不同加量的硅球悬液作为成膜组分辅助聚苯乙烯实施水滴模板法之后获得的形貌结果.可以看到随着粒子加量的增加,孔洞内壁处吸附的粒子量也随之增加,可见在水滴模板法过程中,形成的水油界面对于溶液中粒子的诱导迁徙作用是非常明显的,粒子的界面自组装活性非常高,造成溶液中粒子加量的区别可以直接体现在最终孔洞内壁上(也就是界面处)所吸附的粒子数量上.在低加量的情况下(图 1(a), 1(b)),粒子在粒子边缘处优先组装,以环状形态修饰于孔洞上沿,关于这种特殊组装现象我们在之前的报道中已进行了详细的阐述^[28,29],其主要原因在于成膜液的快速挥发会产生由下至上的毛细管流,并将吸附在水滴表面的粒子夹带至由浮在成膜液上的水滴所形成的三相线处,最终待溶剂与水滴都依次挥发完成,原先三相线区域处的粒子阵列被固定在聚合物基体形成的孔洞上端边缘处,形成环状修饰的结构.而当加量增加时(图 1(c)),粒子同样会在毛细管流的作用下以从上至下的方式“铺展”式地分布在孔洞内.

2.2 反向复制过程制备仿复眼多级结构

利用粒子辅助水滴模板法所制备的微米级孔洞和纳米粒子阵列相复合的分级结构,我们借助软刻技术中的复制转移的手段,获得这一微纳复合结构的反向结构(如图 2),以粒子阵列修饰的聚合物有序多孔膜为阳性结构模板,利用 PDMS 这种在软刻技术中常用的硅橡胶材料进行了阴性

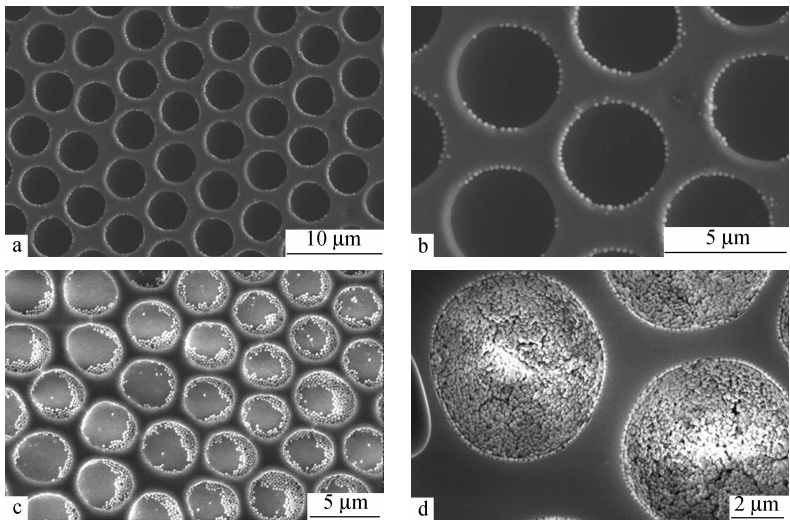


Fig. 1 SEM images of films fabricated from solutions prepared by adding 30 μL (a,b), 50 μL (c) and 70 μL (d) of silica particle alcoholic suspension with concentration of 20 mg/mL into 1 mL PS chloroform solution with concentration of 15 g L^{-1}

反向复制,最后在溶解掉聚合物模板之后,获得的PDMS基底上不仅复制得到了蜂窝状多孔基底的反向结构-蜂窝状微米级突起阵列,而且还将孔洞中选择性分布的纳米粒子阵列有效地转移到对应的突起结构之上,保留了微纳复合的多级结构(图3).

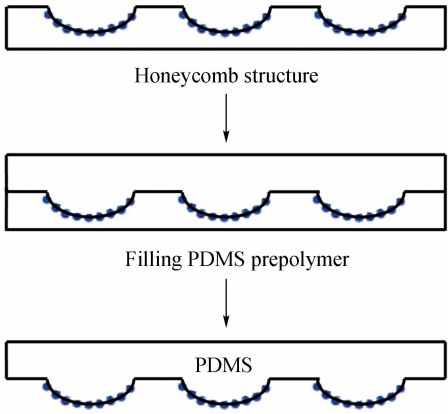


Fig. 2 A schematic illustrating the procedure used to prepare PDMS negative replicas from honeycomb-patterned polymer substrate decorated by arrays of nanoparticles

图3展示了利用复制转移过程制备得到的不同粒子覆盖程度的PDMS表面的微纳复合结构,较低粒子用量下制备得到的蜂窝多孔膜具有极高的规整度,相应复制得到的PDMS表面得到了高度规则的微米级岛状突起阵列(图3(a),3(b)),放大照片中可以看到零星存在的粒子,值得指出的是由于低加量条件下粒子容易发生在孔洞上边

缘的取向性分布,转移得到的粒子则往往处于突起结构的底部边缘,难以直接观察到.而高加量微粒辅助所成膜片复制得到的PDMS突起结构上呈现出极高的粒子包覆程度,粒子阵列被非常完整地转移到PDMS反向突起结构之上,形成了新型的微纳复合结构(图3(d)),而这种微米级半球状突起上规则紧密排列纳米级球状阵列的结构很好地模拟了苍蝇复眼的物理微结构.具有该规则结构的PDMS膜片在普通日光照射条件下用肉眼观察可见到多彩颜色,而表面平坦的空白PDMS膜片则为透明质的样品,这种“彩光效应”是由高度规则的微米级阵列结构所产生的光学现象,属于宏观光学性质上的结构色,这种结构色在利用水滴模板法制备蜂窝状多孔结构的方法中较为常见^[30,31].

由此我们利用简单的两步法设计实现了苍蝇复眼仿生结构的制备.我们还进一步考察了这种微纳复合结构表面的亲疏水性质,首先将制得的PDMS/纳米粒子复合膜片用化学气相沉积法镀上一层低表面能物质,然后进行接触角的测试,结果证实所制备的微纳复合结构接触角均落在130到140度范围内,未能实现和苍蝇复眼相同的超疏水性质.这可能是本研究中采用的纳米微粒和由此获得的微米多孔膜的结构参数都与天然的复眼结构存在差距^[3].进一步系统研究该多元组装过程和微纳复合结构上的关联,对于提高该性能将是十分必要的.

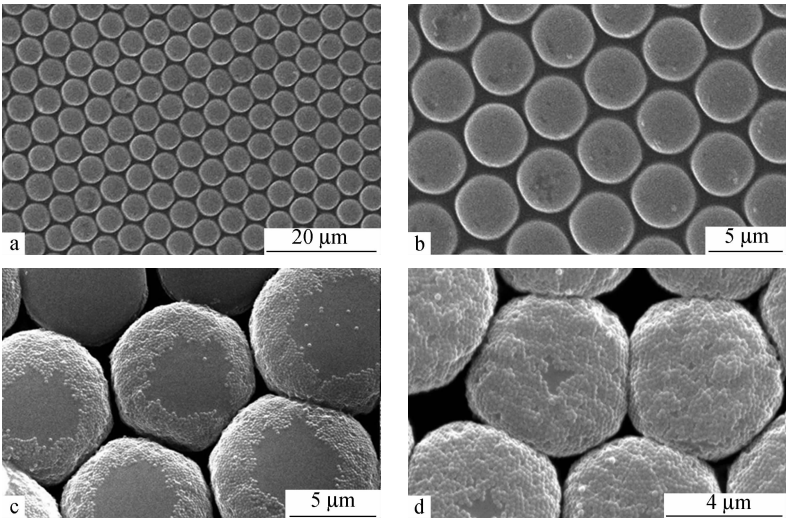


Fig. 3 SEM images of PDMS substrates with island-like arrays replicated from structure of microporous polymeric films via soft lithography. The patterned molding template was fabricated by using silica nanoparticle-assisted BF method. Specifically, the microporous polymeric films which were used as templates of PDMS replicas shown in the Figure were fabricated from solutions prepared by adding (a, b) 30 μL , (c) 50 μL , and (d) 70 μL of silica particle alcoholic suspension with a concentration of 20 mg/mL into 1 mL of PS chloroform solution with a concentration of 15 g L^{-1}

2.3 仿生复眼结构的表面浸润性能表征与分析

研究进一步分析了不同粒子加量条件下, 所获得结构特点与其表面浸润性能的关系. 图 4 分别是低粒子加量和高粒子加量条件下的多孔模板和反向 PDMS 结构的 SEM 照片, 可以看到在低粒子加量条件下多孔模板的孔径相比高加量条件下小, 孔间距则更大, 而且孔洞阵列的规整程度随着粒子加量的增大而明显降低, 甚至孔洞形状也从规则的圆形变为较不规则的形状. 这一变化过程可以解释为在较大量粒子发生界面吸附的情况下, 膜孔阵列的规整度和均一度都在一定程度上

受到了破坏. 我们认为粒子在水滴表面的吸附可能会延缓水滴的挥发速度, 粒子吸附越多, 水滴挥发速度就越慢, 水滴生长时间越长, 最终孔洞尺寸也会越大, 孔洞之间的间隙变小, 同时这也会造成水滴越难以得到有效地稳定, 导致孔洞的规整度下降. 另一方面, 粒子在液相界面处的大量吸附被认为会造成液相边界形状的改变, 这也解释了高加量条件下膜孔发生变形的原因. 由不同粒子加量条件下模板所制备的 PDMS 反向结构同样保留了相应的结构特征, 图 4(e), 4(f) 中的突起阵列上覆满了纳米粒子, 半球状突起阵列的尺寸要比

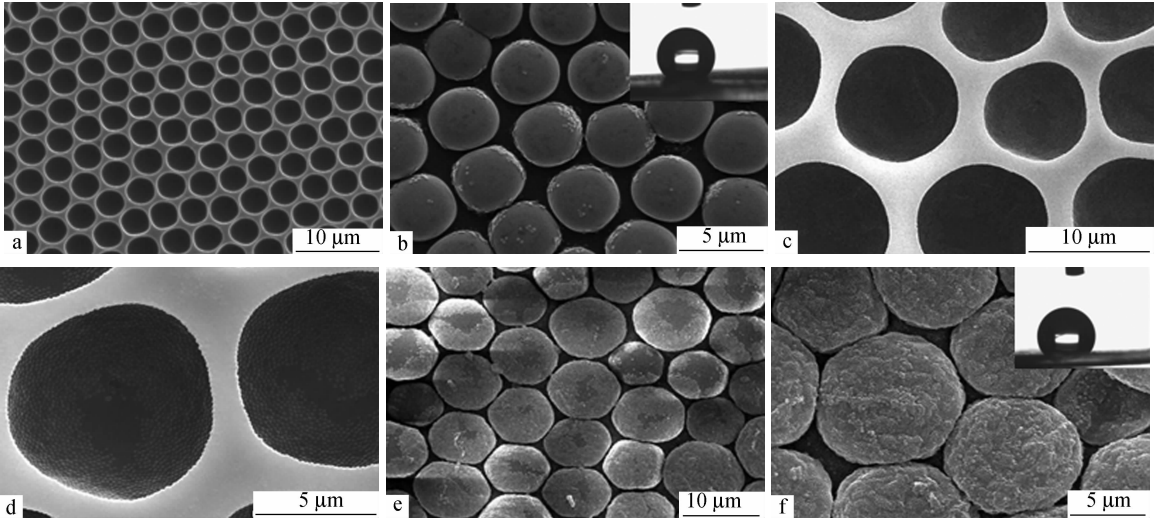


Fig. 4 SEM images of honeycomb-patterned molding templates prepared by adding (a) 40 μL and (c, d) 80 μL of silica particle alcoholic suspension with a concentration of 20 mg/mL into 1 mL of PS chloroform solution with a concentration of 15 g L^{-1} and their corresponding PDMS replicas (b) and (e, f) respectively. The insertions of (b, f) are water droplet images from the water contact angle analysis on the structures shown in Fig. 3(b, f).

图 3(b) 中大很多, 而突起之间的间隙尺寸则非常小. 一般认为如果在微米级结构的基础上引入纳米级结构形成微纳复合的粗糙度, 可以很大程度地改变对应的表面浸润性质. 高粒子加量下获得反向 PDMS 复刻结构表面覆盖了大量的纳米硅球, 而低加量样品则基本只存在微米级的粗糙度, 但接触角测试结果却反映了随着粒子加量的提高, 表面接触角反而降低(从 146° 降为 132°). 我们认为这主要是由于粒子加量的提高在提供纳米级粗糙度的同时, 也破坏了微米级粗糙度的结构, 尤其造成微米级突起间隙的减少, 使得整体结构的起伏程度下降, 无法形成良好的微纳复合效应. 这反映了粒子辅助水滴模板法在实施过程中, 由于其自组装和非稳态过程的本质所造成的粒子加

量与结构规整性之间的矛盾.

3 结论

本研究利用粒子辅助水滴模板法首先制备得到纳米粒子规则阵列选择性修饰于蜂窝状多孔膜内壁的微纳复合型多级图案化结构, 进一步通过软刻技术对这种微纳复合阵列进行简单复刻, 制备得到了不同粒子覆盖率的粒子层/岛状突起复合阵列结构, 模拟了苍蝇复眼的多层次结构. 这一创新性仿生结构制备方法具备自组装过程简便、结构规则的优点, 但同时也存在可调控性上的不足, 导致所制备仿生结构在浸润性上未达严格意义上超疏水性. 该性能可望通过加入具有特定形状和微粒尺寸的纳米微粒进行优化.

REFERENCES

- 1 Barthlott W, Neinhuis C. *Planta*, 1997, 202: 1 ~ 8
- 2 Gao X, Jiang L. *Nature*, 2004, 432: 36
- 3 Gao X F, Yan X, Yao X, Xu L, Zhang K, Zhang J H, Yang B, Jiang L. *Adv Mater*, 2004, 19: 2213 ~ 2217
- 4 Feng L, Li S, Li Y, Li H, Zhang L, Zhai J, Song Y, Liu B, Jiang L, Zhu D. *Adv Mater*, 2002, 14: 1857 ~ 1860
- 5 Sun T, Feng L, Gao X, Jiang L. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 644 ~ 652
- 6 Vukusic P, Sambles J R. *Nature*, 2003, 424: 852 ~ 855
- 7 Miller W H, Bernard G D, Allen J L. *Science*, 1968, 162: 760 ~ 767
- 8 Losic D, Mitchell J G, Voelckera N H. *Chem Commun*, 2005: 4905 ~ 4907
- 9 Losic D, Mitchell J G, Lal R, Voelcker N H. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 2439 ~ 2446
- 10 Neinhuis C, Barthlott W. *Ann Bot*, 1997, 79: 667 ~ 677
- 11 Jiang Lei(江雷). *Chem Ind Eng Prog(化工进展)*, 2003, 22(12): 1258 ~ 1262
- 12 Huang J, Wang X, Wang Z. *Nanotechnology*, 2008, 19: 025602
- 13 Srinivasarao M, Collings D, Philips A, Patel S. *Science*, 2001, 292: 79 ~ 83
- 14 Peng J, Han Y, Li B. *Polymer*, 2004, 45: 447 ~ 452
- 15 Bu W, Li H, Sun H, Yin S, Wu L. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 8016 ~ 8017
- 16 Bunz U H F. *Adv Mater*, 2006, 18: 973 ~ 989
- 17 Sun Wei(孙巍), Tang Yuechao(唐越超), Ji Jian(计剑). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2007, 28(7): 1388 ~ 1392
- 18 Fan D W, Jia X F, Tang P Q, Hao J C, Liu T B. *Angew Chem, Int Ed*, 2007, 46: 3342 ~ 3345
- 19 Zhang Y, Wang C. *Adv Mater*, 2007, 19: 913 ~ 916
- 20 Ting S R S, Min E H, Escal P, Save M, Billon L, Stenzel M H. *Macromolecules*, 2009, 42: 9422 ~ 9434
- 21 Min E H, Wong K H, Stenzel M H. *Adv Mater*, 2008, 20: 3550 ~ 3556
- 22 Galeotti F, Calabrese V, Cavazzini M, Quici S, Poleunsi C, Yunus S, Bolognesi. *Chem Mater*, 2010, 22: 2764 ~ 2769
- 23 Binks B P. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2002, 7: 21 ~ 41
- 24 Duan H, Wang D, Kurth D G, Möhwald H. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 5639 ~ 5642
- 25 Wang J, Wang D, Sobal N S, Giersig M, Jiang M, Möhwald H. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 7963 ~ 7966
- 26 Binks B P, Murakami R, Armes S P, Fujii S. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 4795 ~ 4798
- 27 Stöber W, Fink A, Bohn E. *J Colloid Interface Sci*, 1968, 26: 62 ~ 69
- 28 Sun W, Ji J, Shen J. *Langmuir*, 2008, 24: 11338 ~ 11341
- 29 Sun W, Shao Z, Ji J. *Polymer*, 2010, 51: 4169 ~ 4175
- 30 Ghannam L, Manguian M, Francis J, Billon L. *Soft Matter*, 2007, 3: 1492 ~ 1499
- 31 Ma C, Zhong Y, Li J, Chen C, Gong J, Xie S, Li L, Ma Z. *Chem Mater*, 2010, 22: 2367 ~ 2374

FACILE FABRICATION OF ARTIFICIAL COMPOUND EYES BASED ON PARTICLE-ASSISTED BREATH FIGURE METHOD

Wei Sun, Li-yan Shen, Jia-ming Wang, Jian Ji

(*Department of Polymer Science and Engineering, MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis
and Functionalization, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract For fabrication of biomimetic structures, it is in lack of a facile and versatile method other than simple replication of bio-template. By using particle-assisted breath figure (BF) method in which solid particles are used as stabilizers in the BF method, we prepared regularly patterned porous polymer films with particle arrays decorating the inside walls of the open pores. First, particle-assisted fabrication of honeycomb-structured hybrid films was carried out by employing solid particles as stabilizers in the BF method. The self-assembly of nanoparticles at the fluid/fluid interface (Pickering emulsions) in the BF method has been explored to direct nanoparticles onto BF microarrays. Regularly patterned porous polystyrene films with particles decorating the inside walls of the open pores can be readily prepared. Furthermore, micropores decorated by particles with different covering densities were formed by carefully controlling the application quantity of silica nanoparticles. Using the obtained BF porous film as molding substrate, we prepared poly(dimethylsiloxane) (PDMS) negative replica (reverse honeycomb-structured substrate) with arrays of island-like protuberances by means of soft lithography. Hierarchical PDMS surfaces were successfully fabricated by complete transfer of the decorating particles onto the PDMS protuberances. And such structure highly mimics the compound eyes. It could provide inspirations for designing the artificial biomimetic structures based on self-assembly and soft lithography.

Keywords Breath figure method, Compound eyes, Superhydrophobic surface, Micro- and nanoscale hierarchical structure