

仿生水下超疏油表面*

薛众鑫 江 雷**

(中国科学院化学研究所 有机固体重点实验室 北京 100190)

摘 要 水下超疏油表面是指在油/水/固三相体系中,对油的接触角大于 150° 的固体表面.从鱼体表面和荷叶下表面 2 种具有水下超疏油性质的生物体系出发,讨论了影响水下超疏油性质的因素,并据此提出了仿生水下超疏油表面的设计方法.通过介绍目前典型的人造水下超疏油表面的制备手段和研究进展,概括了水下超疏油体系的发展现状.对浸润性和黏附性响应性可控的智能水下超疏油体系以及水下超疏油体系在液滴操控、抗生物黏附和油水分离等领域的应用进行了简要介绍.最后对仿生水下超疏油体系目前研究存在的问题及挑战进行了总结,在此基础上展望了该领域未来的发展方向.

关键词 仿生,水下超疏油,超亲水,微纳复合结构

自然界中具有特殊浸润性的生物体表面,如荷叶,水龟腿,蝴蝶翅膀,沙漠甲虫背,蜘蛛丝等一直为我们设计制备新型的界面材料提供灵感^[1-7].人们受这些生物的启发,通过构筑微纳复合结构以及修饰低表面能物质,制备了一系列具有自清洁效应的超疏水表面,并在织物、建筑物表面和车窗玻璃等领域得到广泛应用^[8-12].但超疏油表面(对油的接触角大于 150°)的制备一直是一个难题.因为油等有机液体的表面张力远远小于水,一般在 $20 \sim 30 \text{ mNm}^{-1}$,这就对材料的选择提出了更为苛刻的要求.目前常用的做法是在微纳粗糙结构的基础上引入含氟的低表面能物质^[13-15].而这些含氟物质通常价格昂贵且对环境有毒有害,限制了超疏油材料发展和应用.更重要的是,这些表面只在空气中具有超疏油性质,一旦置于水下便会丧失超疏油性,变成亲油的表面^[16,17].目前,随着海洋油污染治理以及船舶、海洋设备、海洋输油管道防油污处理等领域需求的日益突出,开发具有水下超疏油性质的特殊浸润性表面已经成为摆在人们面前亟待解决的课题.自然是人类最好的老师,寻求水下超疏油体系的构筑方法,我们不妨将目光投向色彩斑斓的水下世界,在那些经过漫长进化而适应水下环境的水生生物身上寻找解决问题的答案.

本文对仿生水下超疏油体系的进展进行了详细介绍.首先,介绍目前研究比较成熟的水下超疏

油仿生体系.然后,对水下超疏油表面的设计方法进行总结.接下来,介绍几种常见的水下超疏油表面的制备方法.然后,对浸润性及黏附力响应性可控的水下超疏油表面进行简单介绍.接下来,介绍水下超疏油表面的几个重要应用.最后,对仿生水下超疏油体系进行总结,并对该领域的未来发展进行展望.

1 仿生水下超疏油表面

1.1 仿鱼体表的水下超疏油表面

通过对油污染水域生物活动情况的观察,我们会发现这样一个值得思考的现象.在被原油泄露污染的海域,具有超疏水性羽毛的海鸟往往浑身沾满原油.这些黏附在他们身上的油使它们丧失保暖,游泳、潜水和飞翔的能力,最后只能在饥寒交迫中死去.而鱼的表面却对油具有抗浸润的性质,往往能够逃脱厄运.另外,船舶和海上设备都遭受浮游生物和油污黏附的困扰,而鱼却可以独善其身,保持表面的清洁.为了找到鱼可以在油污染水环境下保持自身表面清洁的原因,我们对鱼体表的化学组成和鱼体表面的结构进行了详细的研究.

我们发现,鱼的表面覆盖鳞片,化学组成是亲水性的羟基磷灰石、蛋白质和一层薄薄的黏液.通过扫描电镜,可以清楚的观察到鱼鳞表面具有微纳复合结构(图 1(a) ~ 1(c))^[18].为了研究鱼体

* 仿生高分子与材料专题报道;2012-04-09 收稿,2012-05-28 修稿;国家自然科学基金委员会(基金号 20974113,51173099)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:jianglei@iccas.ac.cn

表面在空气和水中的浸润性质,我们测量了油滴在鱼体表面在空气和水相中的接触角. 在空气中,鱼体表是超亲油的,而在水下却表现出超疏油的性质,对油的接触角为 $(156.4 \pm 3.0)^\circ$. 对比其在空气中超亲油和水下超疏油的特点,我们认为对

于浸润性的转变,水相起到关键的作用. 当油滴接触到水中的鱼体表面时,水分子陷入亲水的鱼体表面的微纳米结构中,对油滴产生排斥,形成了油/水/固的复合界面,从而形成了超疏油的性质^[18].

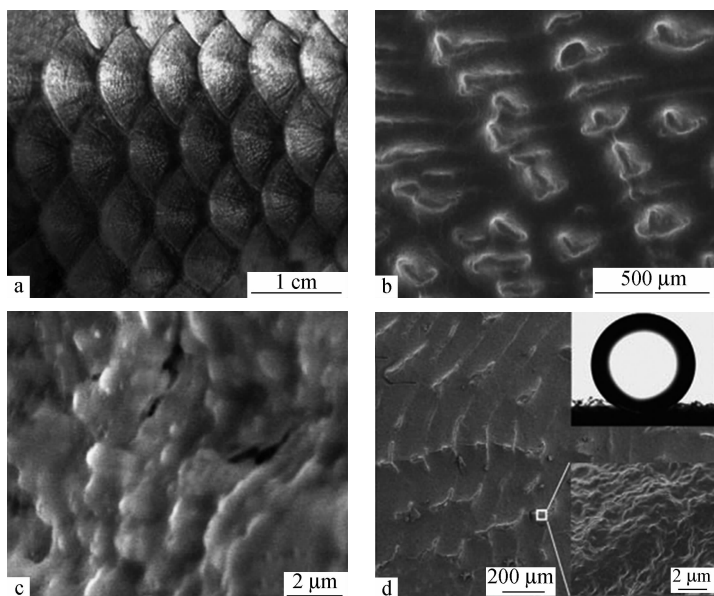


Fig. 1 Surface structures of fish scales and biomimetic PAM hydrogel surface: (a) optical image of the fish scales, (b ~ c) SEM images of fish scales at low and high magnifications and (d) PAM hydrogel film with fish-scale structures (The inserts are oil droplet on the surface underwater and high magnification image.) (Reproduced from Ref. [18], with permission from Wiley-VCH)

通过以上分析,水下超疏油材料的制备思路变得简单明了. 很多空气中具有亲水性质的材料都可用来尝试制备水下超疏油材料. 由于水凝胶是一类典型的亲水材料,且具有优良的吸水 and 保水性能,所以首先选择水凝胶材料进行鱼体表的仿生研究. 通过简单的二次覆形和光引发聚合过程,制备了具有鱼体表结构的聚丙烯酰胺水凝胶表面(图 1(d)). 该表面在水下对油的接触角大于 150° ,具有优良的超疏油性质^[18].

为了更好地理解油/水/固体体系的浸润行为,根据鱼体表的尺寸参数制备了光滑的、具有微米结构的和微纳复合结构的硅表面作为模型进行研究(图 2(a) ~ 2(c)). 通过浸润性测试发现,在空气中,平滑的硅表面是亲水的,微米和微纳复合结构的硅表面是超亲水的. 而在水下,平滑硅表面显示疏油性(对油的接触角为 $(134.8 \pm 1.6)^\circ$),微米和微纳复合结构的硅表面显示超疏油性(对油的接触角大于 150°). 另外,这 3 种表面对油滴的黏附行为存在很大差别. 光滑的硅表面对油滴黏附力很大(大于 $24.7 \mu\text{N}$),微米结构的硅表面显示相对较低的黏附力(约为 10.2

μN),微纳复合的硅表面对油滴几乎检测不到黏附力(小于 $1 \mu\text{N}$)(图 2(a) ~ 2(c)). 这些结果证明了微纳结构对水下超疏油性质和低黏附性质的重要作用.

1.2 仿荷叶下表面的水下超疏油表面

除了鱼的体表,荷叶的下表面也被发现具有水下超疏油的性质. 众所周知,荷叶暴露在空气中的上表面是一种典型的超疏水自清洁生物表面,而对于其水下表面的浸润性质却很少有人关注. 图 3(a)展示了一个浮在水面上的荷叶照片. 水滴在荷叶的上表面呈球形(图 3(b)),展示出超疏水性. 而在水下,油滴在荷叶的下表面也呈球形,展示出荷叶下表面的超疏油性质(图 3(b)). 荷叶的双面特殊浸润性质共同导致了荷叶“出淤泥而不染”的特性. 这一发现不但充实了传统荷叶体系的浸润性研究,更为新的水下超疏油仿生体系的制备提供了灵感.

我们对荷叶下表面的浸润性以及结构组成进行了详细研究,找寻其具有水下超疏油性质的原因^[19]. 从化学组成上看,荷叶的下表面没有疏水性的蜡质晶体,在空气中具有超亲水的性质. 而在

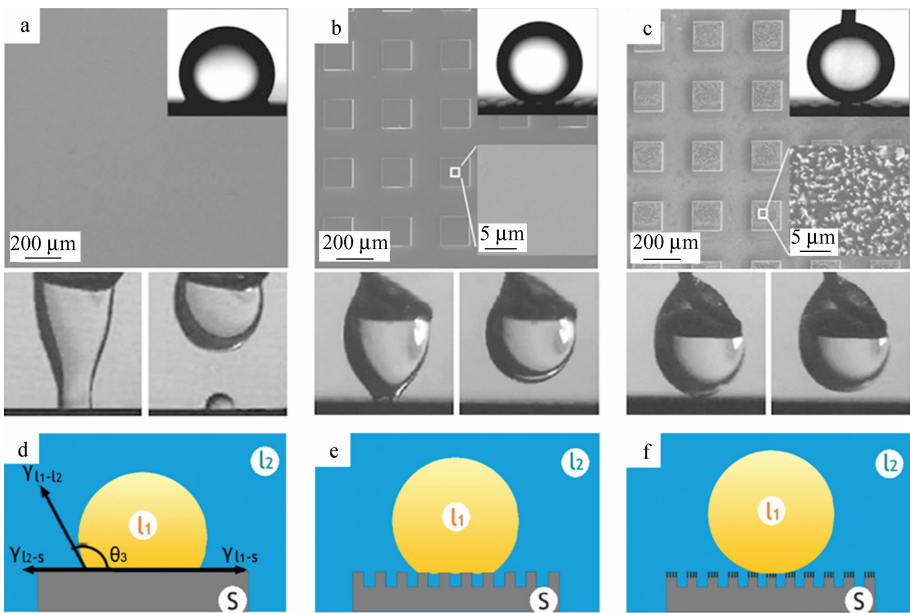


Fig. 2 (a ~ c) SEM images of the substrates and shapes of oil droplets taken at different stages during normal adhesive force measurement process on different substrates: on the (a) smooth, (b) microstructured and (c) micro/nanostructured silicon substrates; Diagrams illustrating the effect of surface structure on the wetting behaviors of solid substrates in oil/water/solid three-phase systems: A liquid 1 droplet on (d) smooth surface, (e) microstructured surface and (f) micro/nanostructured surface in a liquid 2 phase (Reproduced from Ref. [18], with permission from Wiley-VCH)

水下对各种极性的油均显示出超疏油的特性. 结合以上对鱼体表面的仿生研究,我们认为荷叶下表面亲水性的化学组成是导致其水下超疏油性的重要因素. 通过环境扫描电镜观察,荷叶下表面具有大量微乳凸,长 30 ~ 50 μm ,宽 10 ~ 30 μm (图 3(c)). 在微乳凸上还具有 200 ~ 500 nm 的沟槽结构. 这种微纳复合的粗糙结构有利于水陷入亲水性的粗糙结构中,形成复合界面导致其水下超疏油的性质.

通过以上研究,我们发现了荷叶的双面特殊浸润性质,即上表面的超疏水性和下表面的水下超疏油性. 受到这一现象的启发,我们利用荷叶为模板,通过简单的覆形方法仿生制备了 PDMS 为上表面和环氧树脂为下表面的双面特殊浸润性表面 (图 3(d)). 获得的仿生表面复制了荷叶的结构 (图 3(f) ~ 3(g)),并且具有上表面在空气中超疏水、下表面在水下超疏油的特殊浸润性质 (图 3(e))^[19].

对于水下超疏油体系的仿生工作才刚刚开始,面对浩瀚的水下世界,还有无数的神奇表面等待我们去发掘探索.

2 水下超疏油表面的设计

2.1 亲水性的化学组成

固体表面的浸润性通常通过液体在其表面的接触角衡量,而接触角可由杨氏方程 (Young's equation) 得到. 尽管杨氏方程是基于气/液/固体系的,但也可以扩展到油/水/固体系中,用来计算水环境下油滴在平滑固体表面的接触角^[20,21]. 通过杨氏方程我们可以推导出下面这个公式,用来计算一种液体在与之不互溶的另一种液体环境下在固体表面接触角^[16,18] (式(1)) (图 2(d)).

$$\cos\theta_3 = \frac{\gamma_{l_1-g}\cos\theta_1 - \gamma_{l_2-g}\cos\theta_2}{\gamma_{l_1-l_2}} \quad (1)$$

其中 γ_{l_1-g} , γ_{l_2-g} 和 $\gamma_{l_1-l_2}$ 分别是液体 1/气的界面张力,液体 2/气的界面张力和液体 1/液体 2 的界面张力. θ_1 , θ_2 和 θ_3 分别是液体 1 在空气中的接触角,液体 2 在空气中的接触角,和液体 1 在液体 2 中的接触角. 当油滴在水下接触固体表面时,液体 1 为油相,液体 2 为水相. 想要获得一个具有疏油性质的表面, $\cos\theta_3$ 应该是负值. 所以 $\gamma_{l_1-g}\cos\theta_1$ 应该小于 $\gamma_{l_2-g}\cos\theta_2$. 因为油的表面张力 (γ_{l_1-g}) 远远小于水的表面张力 (γ_{l_2-g}), 所以 $\cos\theta_1$ 和 $\cos\theta_2$ 应该为正. 也就是说该固体表面应该具有亲水的性

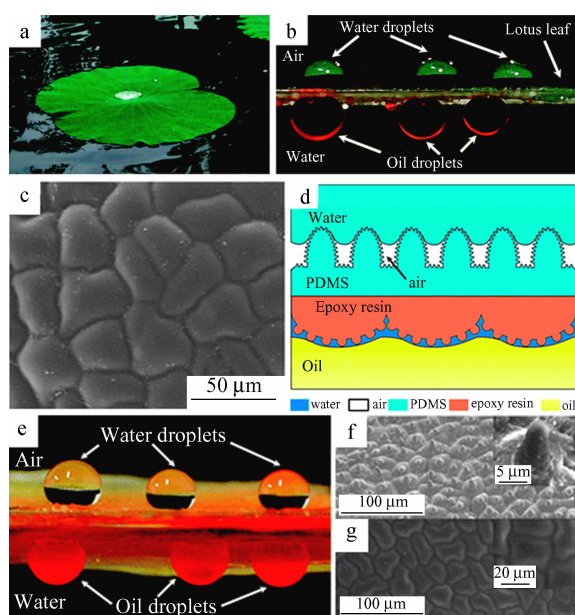


Fig. 3 Underwater superoleophobic surfaces inspired by lower side of lotus leaf: (a) digital photographs of a floating lotus leaf with water droplets on the upper side, (b) water droplets spheres on its upper side and oil droplets as spheres in water on its lower side, (c) environment scanning electron microscope (ESEM) image of the lower side of lotus leaf, (d) schematic illustrations of liquid droplets in contact with Janus interface of lotus leaf, (e) the artificial Janus interface material with the same special wettability as lotus leaf, (f) SEM image of the PDMS replica with micro-/nanoscale hierarchical structure on the upper side of the lotus leaf, (g) the epoxy resin replica with tabular and slightly convex papillae on the lower side of the lotus leaf (Reproduced from Ref. [19], with permission from the Royal Society of Chemistry)

质. 通过以上分析, 我们发现在空气中具有亲水性质的表面在水下具有疏油的性质.

2.2 微纳复合的粗糙结构

在水/气/固三相体系中, Cassie 提出了理论模型用于计算水滴在气/固复合界面的接触角. 在油/水/固体系中, 粗糙的表面形成水/固复合界面 (图 2(e) ~ 2(f)), Cassie 方程也可以进行推广, 如式(2)所示:

$$\cos\theta'_3 = f\cos\theta_3 + f - 1 \quad (2)$$

其中 f 是固体表面所占水/固界面的比例, θ_3 是水下油滴在光滑的固体表面的接触角, θ'_3 是水下油滴在粗糙的固体表面的接触角. 当带有微纳复合结构的表面接触油滴时, 水会陷入微纳粗糙结构中, 导致水/油复合界面的形成 (图 2(f)). 这个新的复合界面显示出水下超疏油的性质. 换句话说, 陷入到微纳粗糙结构中水是油滴的排斥相, 起到支

撑油滴, 防止油滴渗入固体表面结构的作用. 最近, 利用引入排斥相液体体制备超抗浸润表面引起了人们的广泛关注^[22~24]. 这一设计思路也为该领域的发展指引了方向.

总的来讲, 亲水性的化学组成和微纳复合的粗糙结构是设计水下超疏油表面的关键因素. 对于水下超疏油体系的研究才刚刚开始, 其基础理论还需要进一步的深入和完善.

3 水下超疏油表面的制备

水下超疏油表面的制备方法主要包括“自下而上”和“自上而下”两类方法. “自下而上”的方法通常用来制备没有规则结构的水下超疏油表面, 具有简单, 成本低廉, 适用于实际应用等优点. 主要包括电化学聚合, 胶体自组装等. “自上而下”的方法通常用来制备结构有序的水下超疏油表面, 用来进行理论研究, 如光刻法等. 水下超疏油体系的发展不到 5 年, 却已经涌现出许多优秀的制备方法. 下面就将目前比较典型的水下超疏油表面的制备方法加以总结.

3.1 模板法

通常来讲, 模板法制备水下超疏油表面包括 3 个步骤: 首先准备一个带有所需结构的模板, 然后通过覆形过程得到带有模板结构的表面, 最后将表面从模板取出. 所用的模板可以是自然界中的生物表面, 如上文提到的鱼体表面和荷叶下表面, 也可以是带有微米结构的硅片、带有纳米结构的多孔氧化铝等人造表面.

Lin 等利用鱼体表为模板, 仿生制备了高强度水下超疏油的黏土——聚异丙基丙烯酸酰胺复合凝胶材料^[25]. 通过覆形的方法得到表面的反模板后, 将 PNIPAAm 和黏土 (clay) 的混合溶液注入模板, 经光引发自由基聚合反应, 得到 PNIPAAm-Clay 复合水凝胶. 压缩实验和拉伸实验表明经过黏土复合, 水凝胶的力学强度大大提高, 具备实际应用的能力. 水下油滴接触角表明仿鱼鳞结构的 PNIPAAm-Clay 凝胶表面具有水下超疏油自清洁效果, 而且随着黏土含量的增加, 水下超疏油的稳定性随之提高. 这是因为聚合物高分子链和无机纳米黏土具有协同作用, 在微纳尺寸上挺高了表面的力学性能, 从而支撑了凝胶表面微纳结构的稳定性, 使复合凝胶呈现出稳定的超疏油、低黏附的性质.

利用带有微米凹陷结构的硅片为模板, Chen

等通过直接覆形和热引发自由基聚合的方法得到了带有规则微米突起聚异丙基丙烯酸酰胺(PNIPAAm)水凝胶表面(图4(a))^[26]. 该表面不但具有水下超疏油性质的,而且对油滴的黏附力具有热响应调控的能力. Jung 等利用带有微米柱结构的硅片为模板,通过二次覆形的方法也同样得到了具有水下超疏油性质的环氧树脂表面^[16].

3.2 电化学聚合

电化学聚合是一种简单有效的构筑表粗糙面结构的方法. Liu 等在喷金的硅片基底上利用电化学聚合的方法制备了十二烷基苯磺酸阴离子掺杂的聚吡咯(PPy)膜^[27]. 该膜表面由紧密堆积的纳米尺度颗粒组成,具有粗糙的表面结构. 在高氯酸锂为电解液条件下,该膜在还原态时具有优异的水下超疏油性质,同时还具有原位电响应的油滴黏附力调控性能. 2011 年, Liu 等又利用多孔阳极氧化铝为模板,采用电化学聚合的方法制备

了 PPy 纳米管阵列表面(图4(b)). 该表面在还原态时具有水下超疏油性质^[28].

3.3 胶体粒子自组装

自组装法是制备有序粗糙表面的常用方法, Huang 等利用球形、花椰菜形和单腔形亲水性粒子通过自组装的方式制备了具有不同形貌的粗糙表面(图4(c))^[29]. 这些表面具有水下超疏油的性质,并且通过调节自组装粒子的结构和化学组成还可以实现表面对油滴黏附力的调控.

3.4 聚合物分子刷法

通过聚合反应在粗糙基底表面制备亲水性聚合物分子刷也是制备水下超疏油表面的一种有效途径. Chen 等利用硅纳米线阵列为基底,通过原子转移自由基聚合(ATRP)过程制备了 PNIPAAm 接枝的硅纳米线复合表面(图4(e))^[30]. 该表面在高于或低于 PNIPAAm 的低临界溶解温度(LCST)时都具有稳定的水下超疏油特性.

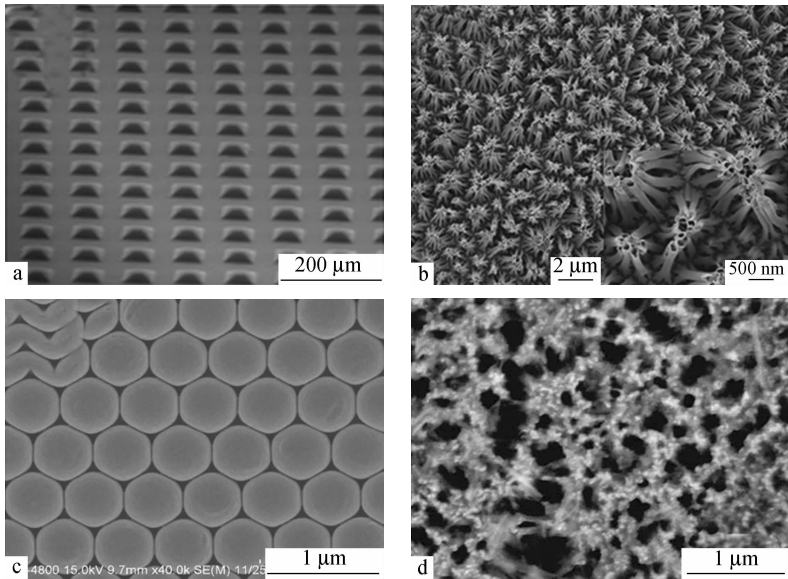


Fig. 4 Structures of underwater superoleophobic surfaces from typical fabrication approaches: (a) PNIPAAm hydrogel with micro stage arrays fabricated by templating method (Reproduced from Ref. [26], with permission from the Royal Society of Chemistry), (b) PPy nanotube arrays fabricated by electrochemical polymerization (Reproduced from Ref. [28], with permission from the Royal Society of Chemistry), (c) Films with nanoparticles arrays fabricated by self-assemble method (Reproduced from Ref. [29], with permission from Wiley-VCH), (d) PNIPAAm grafted silicon nanowire arrays fabricated by surface-initiated atom transfer radical polymerization (Reproduced from Ref. [30], with permission from American Chemical Society)

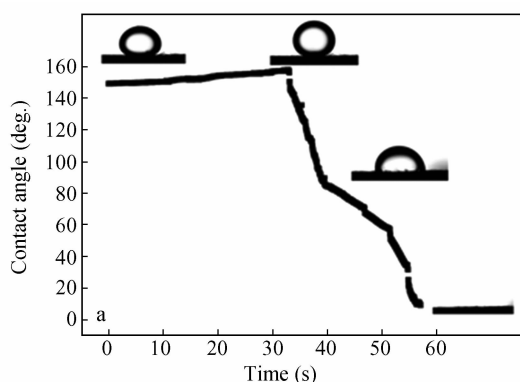
4 浸润性及液-固界面黏附性智能可控的水下超疏油表面

刺激-响应性材料在外界刺激作用下其化学组成、化学构型、极性等会发生可逆的变化,这种变化会引起表面自由能的改变,从而导致表面浸

润性质或液-固界面的黏附性质发生变化^[1,12,31]. 通常这种转变比较有限,可以通过增大表面的粗糙度来放大表面浸润性质的差异. 所以,通过结合刺激响应材料与表面粗糙结构可以制备超疏油到超亲油可逆转换和液-固界面黏附力可控的智能表面.

4.1 浸润性响应性可控的水下超疏油表面

Liu 等报道了一种基于导电高分子纳米结构阵列的液相下浸润性开关. 通过调控施加在纳米结构阵列上的电化学电位可以实现超疏油到超亲油的可逆转化^[28]. 他们通过电化学聚合的方法制备了十二烷基苯磺酸钠对阴离子(DBS^-)掺杂的聚吡咯(PPy)纳米管阵列膜. 该膜在还原态时具有水下超疏油性质, 对 1,2-二氯乙烷探测油滴的接触角约为 149.8° . 当改变电位使之处于氧化态时, 油滴会在一分钟内在膜表面铺展, 接触角降为 0° (图 5(a)). 当对 PPy (DBS^-) 纳米管阵列膜重新施加一个负电位还原约 2 min 后, 一个新的油滴滴在膜表面表征其浸润性, 可以发现盖表面重新获得超疏油的性质. 在这个氧化还原的过程中,



由于 DBS^- 的体积较大, 因此不会从 PPy 分子链中脱掺杂, 为了维持 PPy 分子内的电中性, 电解液中的 Li^+ 和水分子将会在 PPy 分子链中发生掺杂或脱掺杂. 在还原态时, 由于 Li^+ 的掺杂将会使膜变得亲水, 电解液会陷入纳米管中形成水/固复合界面, 从而导致水下超疏油性质. 而当在氧化状态时, Li^+ 脱掺杂, 膜表面亲水性降低, DBS^- 的长碳链增大了表面的亲油性质, 在纳米管粗糙结构的放大下形成超亲油的表面. 这一超疏油到超亲油的转换具有很好的可逆性, 整个过程可重复十几次, 直到 PPy (DBS^-) 纳米管阵列膜在电极表面脱落 (图 5(b)). 这一液相下的浸润性可逆转换是由于导电高分子表面组成的智能响应性与阵列状的纳米结构协同作用的结果.

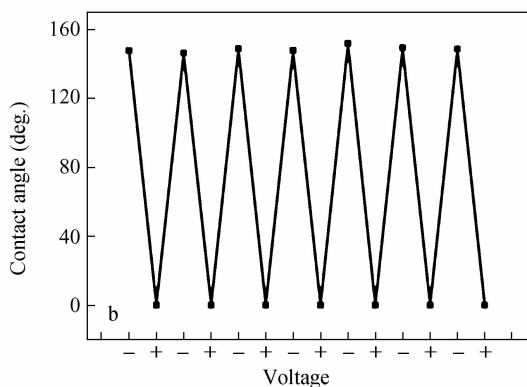


Fig. 5 (a) The real-time transition from superoleophobicity to superoleophilicity of the PPy nanotube arrays (The inset images are the shapes of the oil drop at different oxidation stages); (b) Reversible wettability switched by applying negative and positive potentials (Reproduced from Ref. [28], with permission from the Royal Society of Chemistry)

4.2 液-固界面黏附力响应性可控的水下超疏油表面

利用自由基聚合方法, Chen 等得到 PNIPAAm 水凝胶材料. 该表面具有水下油滴黏附状态温度响应性可控的性能^[26]. 该 PNIPAAm 水凝胶表面在低于 LCST 的室温下为低滚动角, 低黏附的状态 (黏附力为 $(5.8 \pm 1.8) \mu\text{N}$); 在高于 LCST 的 40°C 时, 则表现出表面倒置油滴也不滚落的典型高黏附性的状态 (黏附力为 $(23.1 \pm 1.9) \mu\text{N}$) (图 6(a), 6(c)). 这种黏附状态的转换是在两种温度下可以稳定可逆的变化的. 黏附力响应性变化的原因是温度引起的 PNIPAAm 高分子链由亲水向疏水产生的相转变所产生的结果. 利用这种水下对油滴黏附的可逆调控能力作者设计了一种无需耗能和外力的温度控制油滴释放系统: 在高于 LCST 时在表面滴加密度小于水的油

滴, 比如正己烷, 由于表面的高黏附性油滴可以很容易的黏附在表面; 然后使体系的温度降低, 这时由于表面对油滴的黏附性的逐渐降低, 油滴在水中受到的向上的浮力会逐渐克服表面的黏附力, 最终在室温下实现油滴的释放 (图 6(b)). 这个过程完全是自发的, 无需外界设备和能量. 因此有可能用于微流控系统温度响应控制油滴的运动及释放, 具有潜在的应用前景.

2009 年, Liu 等报道了一种基于 PPy 的电响应原位黏附性可控表面^[27]. 通过电化学反应调控 PPy 表面的组成及 PPy 表面的微纳米结构, 油滴的浸润状态能够实现从普通疏油到超疏油的可逆转变, 从而导致表面油滴的黏附状态实现高黏附到低黏附的可逆转换. 具体表现在同一油滴的接触角与黏附力可以随着外加电位的变化可逆的增大与减小. 这种原位的黏附性电响应可逆变化可

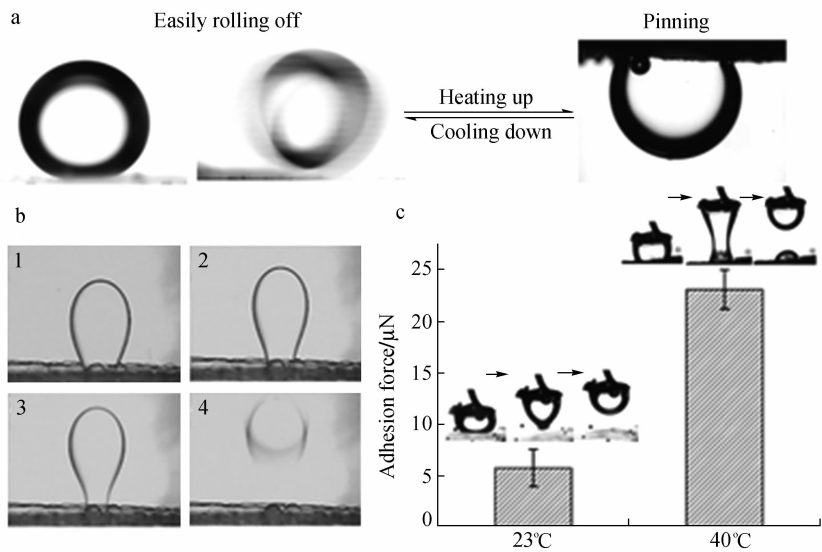


Fig. 6 The thermal-responsive adhesion between the surface of PNIPAAm hydrogel and oil droplets: (a) the oil droplet can easily roll off the surface at 23 $^{\circ}\text{C}$, while firmly adheres on the surface at 40 $^{\circ}\text{C}$, (b) an *n*-hexane oil droplet could spontaneously “fly away” from the surface when decreasing the environmental temperature from 40 $^{\circ}\text{C}$ to 23 $^{\circ}\text{C}$, (c) adhesive force measurements using oil droplets as detecting probes (Reproduced from Ref. [26], with permission from the Royal Society of Chemistry)

以进一步用于智能控制油滴的运动行为,即通过对膜施加不同的电化学电位,可以原位的调控油滴在 PPy 膜表面滚动与停止(图 7). 这一原位的油滴黏附性可控表面有望应用于如微流体、生物检测、液滴操纵等许多领域.

对于不同微结构对黏附性质的影响也得到了研究, Huang 等制备了由球形以及花椰菜状粒子,单腔粒子自组装成的功能膜,具有不同的水下对油黏附性质^[29]. 其水下对油黏附力表现出从高黏附力至低黏附力的变化,这一变化是通过改变乳胶粒的结构和表面化学组成,从而改变膜与油滴的接触模式和浸润状态来实现的. 表面的不同形貌导致表面粗糙度的不同,球形,花菜状和单腔粒子自组装表面的粗糙度分别为 17.9, 39.5 和 76.3. 粗糙度的增到导致更多的水可以陷入到固体表面结构中,固体与油滴的接触面积变小,三相线连续性变差,从而导致水下疏油性的增强和黏附力的降低. 这种简单的制备水下疏油/超疏油可控黏附力的功能膜的方法,将为发展新型功能膜提供重要思路.

5 水下超疏油表面的应用

水下超疏油表面在船舶、海洋设备防污涂层,体内抗生物黏附材料以及油水分离等领域具有广泛的应用前景.

5.1 水下对油滴的操控

Su 等利用一种利用空气中超亲水、水下超疏油的微纳复合结构玻璃基底来实现水下油滴的可控运动^[32]. 由于玻璃亲水的特性和微纳复合结构的存在,使得毛玻璃表面能够在水下表现出超疏油的特性. 因此,当用这种材料组装成镊子和基底时,能够在水下无黏附地夹住和释放油滴,实现油滴的无损移动. 当将含有不同化学物质的油滴通过这种模式进行融合后,实现了油滴中微型化学反应的构筑(图 8).

5.2 抗血小板黏附的水下超疏油表面

聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)是一种广泛用作细胞培养,药物载体的温敏材料,但是在人体温度(37 $^{\circ}\text{C}$)下容易引起血小板黏附. 这是由于处在 37 $^{\circ}\text{C}$ 时其表面为疏水塌缩的高分子构型,容易吸附导致血小板激活与黏附. 增强生物材料表面的血液相容性是一个非常重要的课题,因此如何让 PNIPAAm 材料在人体温度下也具有抗血小板黏附的特性,成为了研究者关注的焦点. Chen 等制备了 PNIPAAm 接枝的硅纳米线阵列表面,该表面在低于或高于 PNIPAm 的 LCST 时均具有稳定的水下超疏油性质和对油低黏附的性质^[30]. 纳米结构的引入使得水分子能够进入到纳米线的间隙之间,使得这一特殊的 PNIPAAm 表面能够保存更多的水分子,提高表面在水下的亲水性,从而

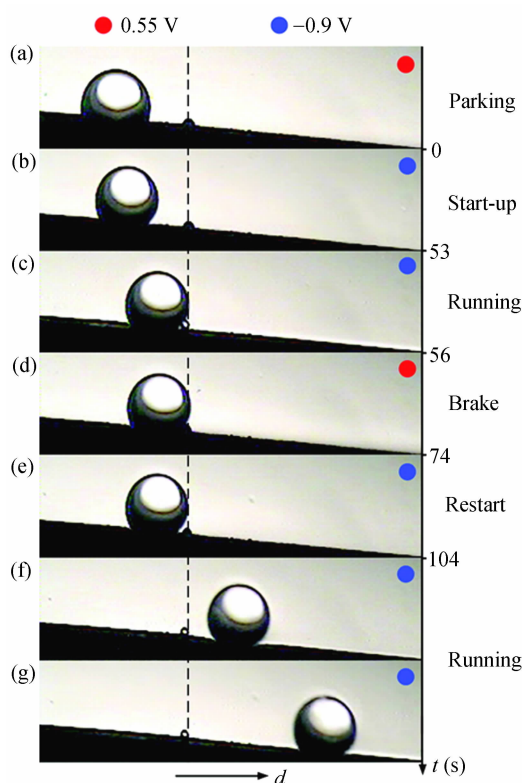


Fig. 7 The smart control of an oil droplet motion on the nanostructured PPV surface by adjusting the electrochemical potentials: (a) an oil droplet was parking on the surface by adhesion, (b) the contact angle of oil droplet increased and adhesion decreased when the PPV surface was reduced, (c) the oil droplet began to run, (d) the oil droplet braked and adhered on the surface again, (e ~ g) the oil droplet came back to the superoleophobic and low-adhesion state and rolled down. (Reproduced from Ref. [27], with permission from American Chemical Society)

极大的减少了血小板在表面的黏附作用,达到不论在室温下还是人体温度下都能够有效减少血小板的黏附和降低血小板的激活程度的目的(图9).这一工作解决了 PNIPAAm 材料表面在人体温度下容易引起血小板黏附的血液相容性问题,改善了 PNIPAAm 的应用前景,也为我们利用水下超疏油表面研究制备具有更好的生物相容性的医用材料提供了新的思路.

5.3 油水分离

随着生产生活中含油污水的大量排放和海上原油泄漏事故的频频发生,油水分离已经成为备受关注的世界性课题.由于油水分离是涉及界面科学的问题,如何利用特殊浸润性质来设计新型的油水分离材料成了人们关注的焦点.传统的疏水亲油型材料可以选择性的吸收或过滤油水混合

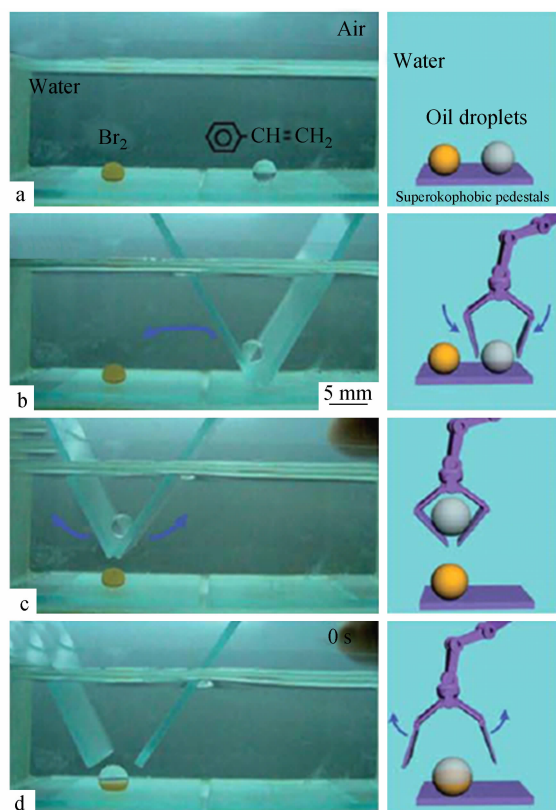


Fig. 8 The process of miniature organic addition reaction by the coalescence of oil droplets containing different reagents in water: (a) a bromine tetrachloromethane droplet was carefully placed on the superoleophobic plate, forming a dark yellow spherical shape, (b, c) another transparent styrene tetrachloromethane droplet was picked up by a pair of superoleophobic tweezers and dropped onto the yellow droplet, (d) the two droplets slowly coalesced into a larger one. (Reproduced from Ref. [32], with permission from the Royal Society of Chemistry)

物中的油而被广泛研究和应用.但是这类“除油型”的材料由于其亲油的性质而极易被油污染,从而影响其分离效率和使用寿命,油和材料的回收都存在困难.Xue 等从改变材料浸润性质的本质入手,以具有优良亲水和保水性能的水凝胶材料为原料,采用光引发聚合的简单方法成功制备了新型的在水环境下具有超亲水和超疏油性质的油水分离网(图10(a)~10(b))^[33].该分离网可以有效将水从各类油水混合物中分离出来,如植物油、汽油、柴油和原油油水混合物等等(图10(c)~10(d)).分离效率高达99%.在分离过程中,网膜的水下超疏油和对油低黏附的特性使网膜不易被油黏附和污染,从而使油和材料的回收变的简单易行.这种新型的“除水型”油水分离材料具有和传统的“除油型”材料完全相反的浸润

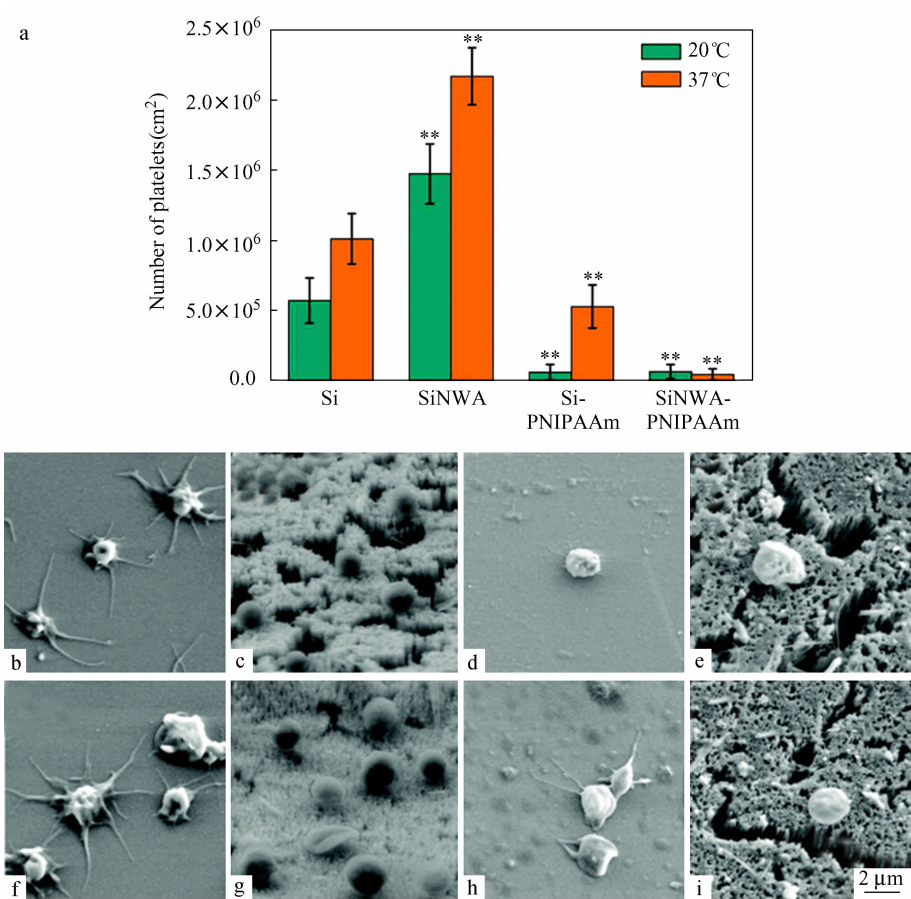


Fig. 9 (a) the number of adhered platelets on different surfaces(smooth silicon wafer, silicon nanowire array, PNIPAAm grafted onto Si, PNIPAAm grafted onto SiNWA) at 20°C and 37°C, (b ~ i) ESEM images of adhered platelets on (b, f) Si, (c, g) SiNWA, (d, h) Si-PNIPAAm and (e, i) SiNWA-PNIPAAm at 20°C and 37°C, respectively (Reproduced from Ref. 30, with permission from American Chemical Society)

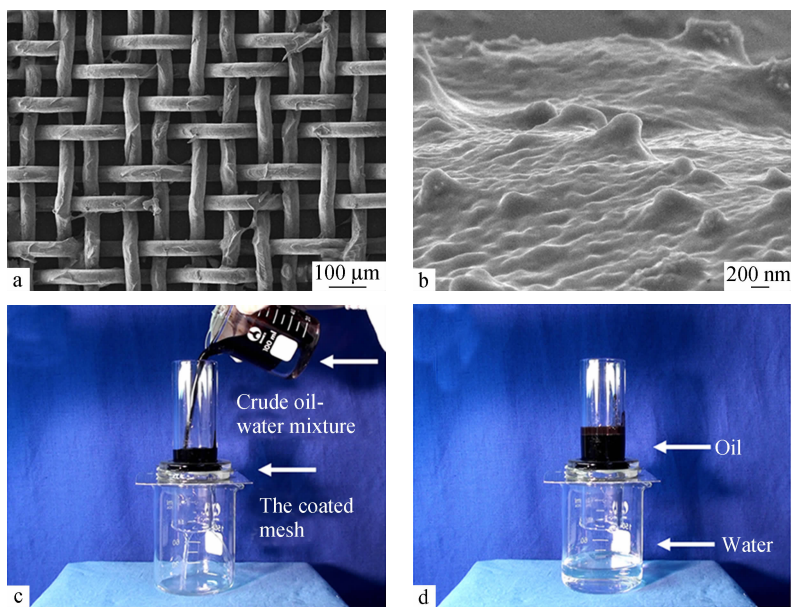


Fig. 10 Underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation: (a ~ b) SEM images of the hydrogel coated mesh, consisting of micro-scale porous substrates and nano-structured hydrogel coatings, (c ~ d) the separation process of crude oil/water mixtures by utilizing this hydrogel coated mesh (Reproduced from Ref. [33], with permission from Wiley-VCH)

性质. 从而在本质上克服了传统材料易污染难回收的缺点. 这是利用特殊浸润性质制备下一代油水分离材料的创新型尝试, 在工业含油废水和海上原油泄漏事故的处理等领域具有广泛的应用前景.

6 结论与展望

本文总结了仿生水下超疏油体系的设计、制

备、应用和近期进展. 水下超疏油体系的研究才刚刚开始, 这一领域还存在很多的挑战. 首先水下超疏油的理论体系需要进一步的发展和完善, 尤其对于排斥相液体的作用机理需要进一步的研究. 第二, 更多的具有水下特殊浸润性质的生物表面有待探索. 第三, 水下超疏油表面的制备方法和材料选择有待丰富. 第四, 多功能和智能响应性水下超疏油表面的构筑需要更多的关注与研究.

REFERENCES

1 Liu M J, Zheng Y M, Zhai J, Jiang L. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43: 368 ~ 377

2 Sun T L, Feng L, Gao X F, Jiang L. *Accounts of Chemical Research*, 2005, 38: 644 ~ 652

3 Feng L, Li S H, Li Y S, Li H J, Zhang L J, Zhai J, Song Y L, Liu B Q, Jiang L, Zhu D B. *Adv Mater*, 2002, 14: 1857 ~ 1860

4 Gao X F, Jiang L. *Nature*, 2004, 432: 36 ~ 36

5 Zheng Y M, Gao X F, Jiang L. *Soft Matter*, 2007, 3: 178 ~ 182

6 Zheng Y M, Bai H, Huang Z B, Tian X L, Nie F Q, Zhao Y, Zhai J, Jiang L. *Nature*, 2010, 463: 640 ~ 643

7 Parker A R, Lawrence C R. *Nature*, 2001, 414: 33 ~ 34

8 Yao X, Song Y L, Jiang L. *Adv Mater*, 2011, 23: 719 ~ 734

9 Shirtcliffe N J, McHale G, Newton M I. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2011, 49: 1203 ~ 1217

10 Bhushan B, Jung Y C. *Prog Mater Sci*, 2011, 56: 1 ~ 108

11 Xia F, Jiang L. *Adv Mater*, 2008, 20: 2842 ~ 2858

12 Feng X J, Jiang L. *Adv Mater*, 2006, 18: 3063 ~ 3078

13 Tuteja A, Choi W, Ma M, Mabry J M, Mazzella S A, Rutledge G C, McKinley G H, Cohen R E. *Science*, 2007, 318: 1618 ~ 1622

14 Tuteja A, Choi W, Mabry J M, McKinley G H, Cohen R E. *Proc Nat Acad Sci USA*, 2008, 105: 18200 ~ 18205

15 Li H J, Wang X B, Song Y L, Liu Y Q, Li Q S, Jiang L, Zhu D B. *Angew Chem-Int Ed*, 2001, 40: 1743 ~ 1746

16 Jung Y C, Bhushan B. *Langmuir*, 2009, 25: 14165 ~ 14173

17 Jin M H, Wang J, Yao X, Liao M Y, Zhao Y, Jiang L. *Adv Mater*, 2011, 23: 2861 ~ 2864

18 Liu M J, Wang S T, Wei Z X, Song Y L, Jiang L. *Adv Mater*, 2009, 21: 665 ~ 669

19 Cheng Q, Li M, Zheng Y, Su B, Wang S, Jiang L. *Soft Matter*, 2011, 7: 5948 ~ 5951

20 Granqvist M, Jarn B, Lindfors J, Kallio T, Rosenholm J B. *Adv Colloid Interface Sci*, 2006, 123: 137 ~ 149

21 Starkweather B A, Zhang X G, Counce R M. *Ind & Eng Chem Res*, 2000, 39: 362 ~ 366

22 Wong T S, Kang S H, Tang S K Y, Smythe E J, Hatton B D, Grinthal A, Aizenberg J. *Nature*, 2011, 477: 443 ~ 447

23 Nosonovsky M. *Nature*, 2011, 477: 412 ~ 413

24 Cheng D F, Urata C, Yagihashi M, Hozumi A. *Angew Chem-Int Ed*, 2012, 51: 2956 ~ 2959

25 Lin L, Liu M J, Chen L, Chen P P, Ma J, Han D, Jiang L. *Adv Mater*, 2010, 22: 4826 ~ 4830

26 Chen L, Liu M J, Lin L, Zhang T, Ma J, Song Y L, Jiang L. *Soft Matter*, 2010, 6: 2708 ~ 2712

27 Liu M J, Nie F Q, Wei Z, Song Y, Jiang L. *Langmuir*, 2009, 26: 3993 ~ 3997

28 Liu M J, Liu X L, Ding C M, Wei Z X, Zhu Y, Jiang L. *Soft Matter*, 2011, 7: 4163 ~ 4165

29 Huang Y, Liu M, Wang J, Zhou J, Wang L, Song Y, Jiang A L. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 4436 ~ 4441

30 Chen L, Liu M J, Bai H, Chen P P, Xia F, Han D, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 10467 ~ 10472

31 Liu M J, Jiang L. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3753 ~ 3764

32 Su B, Wang S, Song Y, Jiang L. *Soft Matter*, 2011, 7: 5144 ~ 5149

33 Xue Z, Wang S, Lin L, Chen L, Liu M, Feng L, Jiang L. *Adv Mater*, 2011, 23: 4270 ~ 4273

BIOINSPIRED UNDERWATER SUPEROLEOPHOBIC SURFACES

Zhong-xin Xue, Lei Jiang

(*Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS)*, *Key Laboratory of Organic Solids*,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Underwater superoleophobic surfaces are surfaces that display contact angle with oil droplets larger than 150° in oil/water/solid three-phase system. In this review two typical biological surfaces which own excellent superoleophobic property in water, the fish scales and lower side of lotus leaf were introduced. The key factors influencing the underwater superoleophobicity were discussed and concluded. Based on this, a design route of constructing underwater superoleophobic systems was raised. Then the fabrication approaches and recent developments of underwater superoleophobic surfaces were introduced. The intelligent underwater superoleophobic surfaces with stimuli-responsive wettability and oil adhesion were summed up briefly. The applications of underwater superoleophobic surfaces, such as oil droplets manipulation, anti-bioadhesion and oil water separation, were introduced. At the end of this review, the challenges and future developments of underwater superoleophobic system were discussed.

Keywords Bioinspired, Underwater superoleophobicity, Superhydrophilic, Micro/nano hierarchically structures