

· 综述 ·

## 浸润性梯度表面研究与应用\*

张继琳<sup>2</sup> 韩艳春<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)(<sup>2</sup> 美国明尼苏达大学双城校区 圣保罗 55108)

**摘 要** 浸润性梯度表面是指表面浸润性随着表面位置的变化而连续变化的一种特殊梯度表面. 在过去的 20 年间, 由于浸润性梯度表面在智能涂料、微流体器件和液体自输送等方面具有广阔的应用前景, 因此人们研发并制备了各种类型的浸润性梯度表面, 总体而言, 可分为三类: (1) 化学组成类浸润性梯度表面; (2) 表面形貌类浸润性梯度表面; (3) 化学组成-表面形貌复合型浸润性梯度表面. 重点介绍了这三大类浸润性梯度表面的分类与区别, 以及近些年来这些新型浸润性梯度表面的主要制备方法, 如扩散法、浸泡法、刻蚀与打印、机械拉伸法、半月板沉积法和温度梯度法等, 并归纳总结了这些方法的各自优缺点. 在目前的材料科学领域, 虽然关于浸润性梯度的研究还属婴儿期. 可是利用梯度表面研究生物蛋白或细胞吸附, 液体自输送等, 已经发展成为一门成熟的学科. 最后综述了近期关于浸润性梯度表面在研究生物蛋白或细胞吸附, 液体自输送等方面的应用进展, 并展望了该课题的未来发展.

**关键词** 浸润性, 梯度, 接触角, 自输送, 细胞吸附

液体在固体表面的铺展行为被称为浸润现象, 对于特定的固体表面, 液体浸润能力的大小可由接触角( $\theta$ )表示. 一般而言, 对于材质均匀的光滑固体表面, 当接触角  $< 90^\circ$  时, 定义为亲液表面; 当接触角  $> 90^\circ$  时, 则被称为疏液表面. 通常情况下, 由于固体表面存在极性/非极性差异, 因此对于同种液体(一般为水), 浸润行为会有很大的区别. 目前, 调节表面浸润性有 2 种方法, 一种是对材料表面进行化学修饰, 如自组装单分子层, 接枝高分子刷等. 另一种是对材料表面进行物理修饰, 即改变材料表面的微米/纳米结构, 从而改变浸润行为.

近些年来, 随着仿生学的快速发展, 以及从大自然中的各种生物受到启发, 如具有强抗水能力和自清洁能力的荷叶, 可在水上自由行走的水龟(water strider), 可在水中呼吸和捕食的“上帝”蜘蛛(Jesus spider), 人们制备了一系列具有特殊浸润性的表面, 如具有强抗水, 且自清洁功能的超疏水表面(水接触角  $> 150^\circ$ ), 浸润性可以随环境刺激而进行可逆变化的响应性表面, 以及浸润性随位置变化而连续变化的浸润性梯度表面. 由于这些具有特殊浸润性的表面在工业生产、科研和医

用等领域具有很高的应用价值, 因此吸引了人们的广泛注意. 目前, 在功能型浸润性表面领域, 关于超疏水表面, 刺激响应性表面的研究已经比较系统和成熟了, 而关于浸润性梯度表面的研究仍属婴儿期.

本文对浸润性梯度的研究进展进行了详细介绍, 集中在 3 种不同种类的浸润性梯度(化学组成类浸润性梯度, 表面形貌类浸润性梯度, 以及化学组成-表面形貌复合型浸润性梯度), 以及近些年来涌现的各种主要的制备方法, 如扩散法、浸泡法、刻蚀与打印、机械拉伸法、半月板沉积法和温度梯度法等. 总结了近期关于浸润性梯度表面在研究生物蛋白或细胞吸附, 液体自输送等方面的应用进展, 并简要展望了浸润性梯度表面的未来发展趋势以及在实际应用中还存在的挑战.

### 1 表面浸润性

表面浸润性是指液体(通常为水)在固体材料表面的铺展能力, 是固体材料的一项固有物理属性. 早在我国宋代, 大诗人周敦颐就发现水滴无法在荷叶上铺展, 因此在其作品《爱莲说》中写道“出淤泥而不染, 濯清涟而不妖”(图 1(a)). 现

\* 仿生高分子与材料专题报道; 2012-03-24 收稿, 2012-05-31 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20923003)资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: ychan@ciac.jl.cn

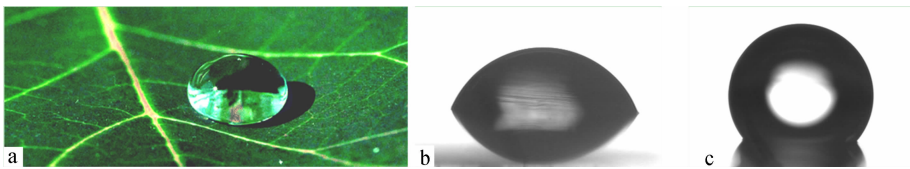


Fig. 1 (a) A water droplet on a louts leaf surface<sup>[2]</sup> (Copyright 2004 American Chemical Society; Reproduced with permission); (b) A water droplet on a hydrophilic surface and (c) a water droplet on a hydrophobic surface

今,人们以接触角 $\theta$ 的大小来表征液体对固体的浸润程度<sup>[1]</sup>.当 $\theta$ 小于 $90^\circ$ 时,则表示此液体可以在固体材料表面铺展,因此这种固体材料被定义为是亲液的(图1(b))<sup>[2]</sup>;相反,当 $\theta$ 大于 $90^\circ$ 时,则表示此液体不能在此种固体材料表面铺展,因此这种固体材料是疏液的(图1(c))<sup>[2]</sup>.近年来,随着生产生活的需要,一些新型的浸润性表面被人们研究并开发,如仿造荷叶表面制备的 $\theta$ 大于 $150^\circ$ 的超疏水(油)表面<sup>[2-37]</sup>,由于其超强的疏水(油)性,可以用来做自清洁涂层,防水(油)器件等.以及 $\theta$ 小于 $5^\circ$ 的超亲水(油)<sup>[38-48]</sup>表面,可以用作防水透明玻璃等.还有浸润性连续变化的梯度表面,由于其表面浸润性连续变化,因此可以用来研究细胞吸附,实现水滴自输送等.此类新型浸润性表面由于具有特殊的浸润性质,因此被广泛的应用于航空航天、交通运输业、化学工业、建筑业、能源工业和机械电子工业等.

1804年,英国科学家 Young's 最先提出了在理想的固体表面上,即表面绝对光滑,组成均一,接触角 $\theta$ 的大小由固体和液体的表面张力所决定,具有特定得值 $\theta_0$ ,其值大小满足 Young's 方程(1)(式1):

$$\cos\theta_0 = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \tag{1}$$

其中 $\gamma_{sg}, \gamma_{sl}, \gamma_{lg}$ 分别是固气、固液、液气间的界面张力.

但是,真实的固体表面由于会吸附上一些杂质,因此导致表面化学组成并不均一,并且表面上存在一定程度的粗糙度,所以实际观测到的接触角 $\theta$ 与材料的本征接触角 $\theta_0$ 存在一定的差异.为

了表示接触角差异的大小,人们通过向某一固体材料表面上已达到平衡状态的水滴内注水和抽水的方式来测出固体表面最大和最小接触角.其中定义定义固、液、气三相接触线开始前移时的临界接触角为前进角( $\theta_a$ )(图2(a)),而三相线开始收缩时的临界接触角为后退角( $\theta_r$ )(图2(b)),两者的差值( $\theta_a - \theta_r$ )称为接触角滞后,又名迟滞角.迟滞角大小反映了固体表面的均一度.迟滞角越大说明材料表面粗糙度越大或/且组分越复杂;反之,迟滞角小说明材料越光滑且组分越均一.表观接触角则是处于前进角与后退角两个临界值之间<sup>[49-51]</sup>.

迟滞角的存在使得水滴等液体能在倾斜的固体表面保持静止状态(图2(c)),逐渐增大固体斜面的倾斜角,液滴的前部接触角逐渐增大,后部接触角逐渐减小,当前部接触角达到临界接触角( $\theta_a$ )时,液滴则会在重力的作用下向下滑动,此时斜面的倾斜角被定义为滚动角(sliding angle, SA)

对于表面组成不均一,结构粗糙的实际固体表面,早在20世纪四五十年代, Wenzel<sup>[52,53]</sup>和 Cassie<sup>[54,55]</sup>两位科学家分别进行讨论,对 Young's 方程进行了修正. Wenzel<sup>[52,53]</sup>发现固体表面粗糙度可以增强表面浸润性(式3).他认为浸润性的增强是由于在固体表面上,固液的实际接触面积要大于表观接触面积所导致(图3(a))

$$\cos\theta_w = r\cos\theta_0 \quad r \geq 1 \tag{3}$$

其中 $r$ 为粗糙度因子. Wenzel 方程揭示了粗糙表面的实际接触角 $\theta_w$ 与 Young's 方程中的本征接触角 $\theta_0$ 之间存在如下的关系.若 $\theta_0 < 90^\circ$ ,则 $\theta_w <$

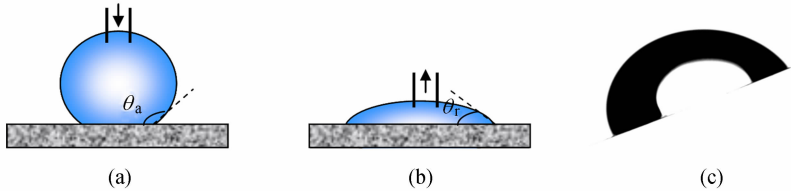


Fig. 2 (a) Advancing contact angle, (b) receding contact angle and (c) a water droplet on a sliding surface

$\theta_0$ , 即亲水表面的亲水性随着表面粗糙度的增加而增强; 若  $\theta_0 > 90^\circ$ , 则  $\theta_w > \theta_0$ , 即疏水表面的疏水性随着表面粗糙度的增强而增强。

Cassie 和 Baxter<sup>[54,55]</sup> 研究了组成不均一性对表面浸润性的影响 (图 3(b)). 他们认为这种非均一组成的复合表面的浸润性是个个组分浸润性的加和, 表观接触角 ( $\theta_c$ ) 与各组分本征接触角 ( $\theta_i$ ) 的关系如式 4:

$$\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (4)$$

其中  $f_i$  是固液接触面中固体各组分的面积分数,  $f_1 + f_2 = 1$ . 需要注意的是 Cassie 方程不适用于宏观尺度不均一的固体表面。

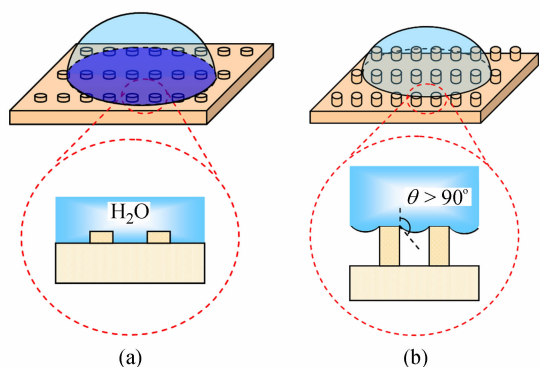


Fig. 3 Effect of roughness on the hydrophobicity of solid surface: (a) wenzel model and (b) Cassie-Baxter model

## 2 浸润性梯度表面研究与应用

### 2.1 浸润性梯度表面

梯度表面是指一种或几种表面性质 (如厚度、形貌和化学组成等) 随着表面位置的变化而连续变化的特殊功能表面. 而浸润性梯度表面则是指表面浸润性随着表面位置的变化而连续变化的一种特殊梯度表面 (图 4)<sup>[56-59]</sup>. 通常情况下, 人们主要制备和研究一维 (线性) 浸润性梯度表面. 要得到一个规整的浸润性梯度表面, 一般而言, 有 2 种制备方法, 一种是制备化学组成梯度, 另一种是制备表面形貌梯度. 对以一个浸润性梯度表面而言, 存在两个重要的参数: 梯度范围以及梯度率. 梯度范围是衡量梯度变化大小的物理量, 而梯度率则是衡量梯度变化快慢的物理量. 一般而言, 化学组成梯度的梯度范围受自然材料的限制, 变化范围在  $10^\circ \sim 110^\circ$  之间, 且梯度率较小. 表面形貌梯度表面的梯度范围则受选定材料以及表面结构的影响, 理论上变化范围在  $0 \sim 90^\circ$  或  $90^\circ \sim 180^\circ$  之间, 且梯度率较大. 最近, 人们利用粗

糙基底制备了化学组成梯度表面, 其梯度范围可超过  $150^\circ$ , 梯度率则大于表面形貌梯度表面.



Fig. 4 Photograph of water drops on a wettability gradient surface<sup>[59]</sup> (Copyright 2003 American Chemical Society; Reproduced with permission)

浸润性梯度表面由于其独特的梯度变化式浸润性, 因此可以用来研究细胞吸附动力学, 提高热交换效率, 实现水滴自输送等. 目前, 浸润性梯度表面已在多个领域得到应用, 如交通运输业、农业、能源工业和生物医学研究等. 现今, 由于浸润性梯度表面的表面浸润性呈现出梯度式变化, 因此在理论上应该可以实现水滴的自输送过程, 可是在实际中, 真正能实现此过程 (即: 能自发的将表面能转化成机械能) 的浸润性梯度表面则鲜为所见. 由于液体自输送性质在药物输送, 开发智能微流体器件等方面有着重要的作用, 因此值得人们深入研究.

### 2.2 浸润性梯度表面的种类

在过去的 10 ~ 20 年间, 人们制备了种类繁多的浸润性梯度表面, 对于这些各种各样的浸润性梯度表面, 我们可以将其分为三大类进行讨论: (1) 化学组成类浸润性梯度表面; (2) 表面形貌类浸润性梯度表面; (3) 化学组成-表面形貌复合型浸润性梯度表面. 其中化学组成类浸润性梯度表面最为丰富, 讨论的也最多; 而化学组成-表面形貌类浸润性梯度表面由于其表面组成与形貌同时变化, 参数过多, 控制不易, 因此现在在国际上还研究的较少.

#### 2.2.1 化学组成类浸润性梯度表面

此类浸润性梯度表面是指表面化学组成或化学基团的含量随表面位置的变化而呈梯度式变化, 进而伴随着表面浸润性也呈现梯度式变化. 此类表面通常具有较小的迟滞角, 可以用来研究液滴运动, 细胞吸附动力学, 以及提高热交换效率等. 从目前来看, 此类表面主要分为三大类: (1) 有机小分子单分子层浸润性梯度表面; (2) 高分子刷浸润性梯度表面; (3) 混合高分子刷浸润性梯度表面.

(1) 有机小分子单分子层浸润性梯度表面. 此类梯度表面多是利用氯硅烷分子或硫醇分子分

别在新处理的硅片 ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) 或金基底上进行自组装形成单分子层. 通过控制基底上不同位置的单分子层密度来制得浸润性梯度<sup>[56~61]</sup> (图 5). 此外还有利用羧酸在铝基底上自组装来制备浸润性梯度表面. 此类梯度表面多被用来研究浸润动力学, 如研究液滴在梯度表面运动时动力和阻力的影响因素<sup>[62,63]</sup>, 也可用来研究微流体系统中, 浸润性对微流过程的影响<sup>[64]</sup>.

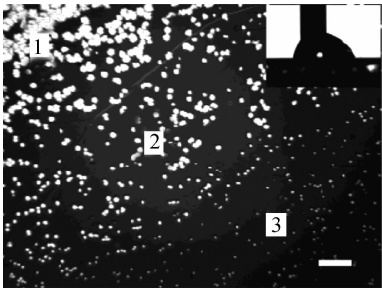


Fig. 5 The gradient was generated by the gradual contact printing of OTS using a hemispherical stamp having a radius of curvature of 20 mm<sup>[65]</sup> (Copyright 2003 American Chemical Society; Reproduced with permission)

(2) 高分子刷浸润性梯度表面. 此类梯度表面可分为 2 种类型<sup>[66~72]</sup>: (1) 当基底上接枝的引发剂分子呈梯度分布时, 通过聚合反应, 可得到分子链长相近但接枝密度梯度变化的高分子刷梯度. 如 Wu 等<sup>[66]</sup> 利用扩散法 (见 2.3.1 节) 先在硅片基底上接上梯度分布的 1-trichlorosilyl-2-(*m/p*-chloromethyl phenyl) ethane (CMPE) 引发剂单分子层. 然后通过聚合反应得到分子链长短相近, 密度呈现梯度分布的 poly(acrylamide) (PAAm) 高分子刷表面. (2) 当基底上接枝均匀分布的引发剂, 通过控制呈梯度变化的聚合时间, 可得到分子链密度相近但链长呈梯度变化的高分子刷梯度. 此类

梯度表面常被用来研究聚合物刷的一些表面性质, 如接枝密度对高分子链的伸展状态的影响等. 如 Bhat 等<sup>[72]</sup> 先在硅基底上均匀的接枝上引发剂, 通过抽液法控制原子转移自由基聚合 (ATRP) 的时间 (见 2.3.2 节), 可得到接枝密度相同, 分子量大小 (分子链长) 呈现梯度变化的 poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) 高分子刷表面 (图 6).

(3) 混合高分子刷浸润性梯度表面. 此类梯度表面是在高分子刷浸润性梯度的基础上发展起来的. 一般分为两类, 一类是在密度梯度高分子刷基础上, 在基底的“空位”再接枝上另一种高分子刷, 可得到 2 种梯度方向相反的混合高分子刷梯度表面, 如 Ionov 等<sup>[73]</sup> 先在硅基底上旋涂了一层 poly(glycidyl methacrylate) (PGMA) 作为高分子锚层, 然后再在 PGMA 锚层上旋涂一层约 500 nm 厚的羧基化了的 polystyrene (PS-COOH). 通过温度梯度法 (见 2.3.7 节), 可控制聚合接枝密度, 高温区反应剧烈, PS 接枝密度高, 低温区反应缓慢, PS 接枝密度低. 反应后通过甲苯冲洗, 可得到 PS 接枝密度梯度表面. 然后再旋涂上一层约 500 nm 厚的羧基化了的 poly(2-vinylpyridine) (P2VP-COOH), 通过高温反应, P2VP 可填满 PS 未反应区域, 得到 PS 和 P2VP 呈逆向接枝密度分布的混合高分子刷表面 (图 7). 另一类是在分子链长梯度高分子刷基础上, 进行共聚, 得到两种梯度方向相同或相反的嵌段共聚物高分子刷梯度表面. 此类表面多用来研究智能响应性, 如聚合物溶剂响应性等<sup>[73~77]</sup>.

### 2.2.2 表面形貌类浸润性梯度表面

表面形貌类浸润性梯度表面是最近才被发展

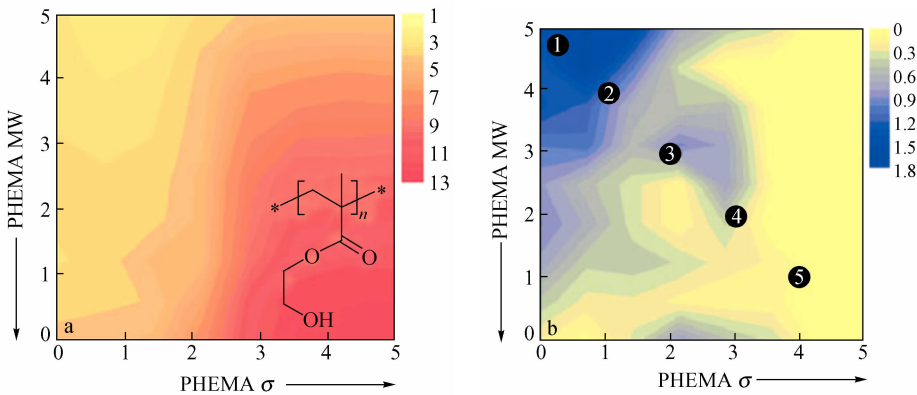


Fig. 6 (a) Dry thickness of PHEMA in a MW-*r* orthogonal PHEMA gradient (scale in nm), (b) Dry FN thickness in a MW-*r* orthogonal PHEMA/FN gradient (scale in nm), the scales depicting the position on the substrate in parts<sup>[72]</sup> (Copyright 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Reproduced with permission)

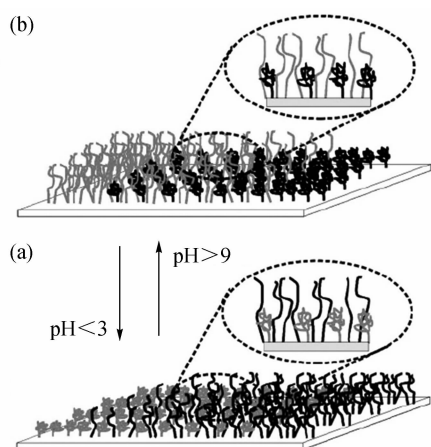


Fig. 7 Schematic representation of the switching behavior of mixed PE brushes upon change of pH: (a) low pH and (b) high pH<sup>[73]</sup> (Copyright 2004 American Chemical Society; Reproduced with permission)

的一类新型梯度表面,它既可以由无机材料也可以用有机材料来制备,种类繁多,制备方法多样.如电化学方法制备的铜纳米线长度梯度分布表面(图 8(a))<sup>[78]</sup>,温度梯度场法制备的聚苯乙烯结构梯度分布表面(图 8(b))<sup>[79]</sup>,半月板法制备的聚合物,聚二茂铁或金图案梯度分布的表面等(图 8(c))<sup>[80~86]</sup>,拉伸法制备的聚四氟乙烯晶体密度梯度(图 8(d))<sup>[87]</sup>. 此类梯度表面应用范围

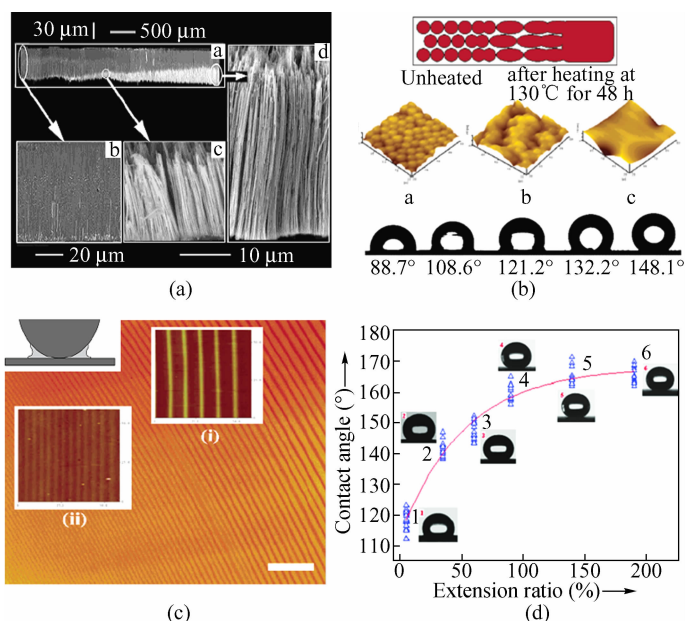


Fig. 8 (a) Gradient copper nanowires<sup>[78]</sup> (Copyright 2003 American Chemical Society; Reproduced with permission); (b) Gradient polystyrene morphology<sup>[79]</sup> (Copyright 2005 American Chemical Society; Reproduced with permission); (c) Gradient polymer patterns<sup>[84]</sup> (Copyright 2006 American Chemical Society; Reproduced with permission); (d) Wettability on PTFE films with different fibrous crystal density<sup>[87]</sup> (Copyright 2004 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Reproduced with permission)

非常广,可以用来拉伸蛋白质分子<sup>[88]</sup>,研究表面微形貌对表面浸润性影响<sup>[79]</sup>,也可用来制备有机无机光电器件<sup>[80~86]</sup>. 各类形貌梯度表面的制备方法以及用途将在 2.3 节进行详细介绍.

### 2.2.3 化学组成-表面形貌复合型浸润性梯度表面

化学组成-表面形貌复合型浸润性梯度表面是最近刚出现的一类梯度,目前较为少见. 此类表面由于同时涉及表面组成和表面形貌两个最重要的研究表面科学的参数. 因此对于一维的(线型的)此类梯度表面,讨论起来非常复杂,不利于研究<sup>[89]</sup>. 为了更简易有效的研究表面形貌以及化学组成对表面浸润性的影响,系统的研究表面浸润性和表面组成以及表面形貌间的关系. 最近,本课题组制备了一种化学组成-表面形貌复合型二维浸润性梯度表面,用以研究表面形貌,组成以及浸润性三者间的关系<sup>[90]</sup>.

### 2.3 浸润性梯度表面的制备

在过去的 20 年中,人们为了得到理想的浸润性梯度表面,发明了多种制备方法. 在这些制备法中,有些方法虽然操作简单,但结果并不理想,难于控制,而有些方法则能得到很好的结果,但操作复杂,不利于应用. 目前,评价一个制备法的优劣,主要看 3 个方面:(1)是否能很好的控制梯度率;

(2)是否能很好的控制梯度范围;(3)是否易于制备并推广. 本小节综述了目前已有的各种制备法, 并比较这些方法各自的优缺点.

2.3.1 扩散法

扩散法是人们最早用来制备浸润性梯度表面的简便方法. 它利用物质扩散时, 离源点越近, 物质在基底的沉积则越多; 而离源点越远, 则物质沉积越少这一原理进行工作. 1965 年, Carter<sup>[91]</sup> 发明了将钯丝悬于醋酸纤维素覆盖的玻璃片的一端, 在  $10^{-4}$  mmHg 的压力下, 通过加热钯丝至白热, 释放钯原子, 这些钯原子能梯度式扩散在醋酸纤维素覆盖的玻璃片上, 形成分布梯度钯分布 (图 9 (a)). 1987 年, Elwing 等<sup>[92]</sup> 改进了此方法, 他们将新处理的硅片竖直的放入一预先准备好的容器内, 此容器内底部注入重溶剂的硅烷溶液, 上部注入轻溶剂. 硅烷则会自发的从重溶剂内向轻溶剂

内扩散, 形成一种梯度浓度分布, 于硅片反应后, 则会在基底上形成单分子层梯度表面. 1992 年, Chaudhury 和 Whitesides<sup>[56]</sup> 则利用液体物质自身可以挥发这一特点, 更进一步的发展了这一方法. 他们将含有三氯氟硅烷的环己烷溶液滴在靠近新处理的硅片基底一端, 随着溶液的挥发, 靠近源点的硅片基底上三氯氟硅烷蒸汽浓度较大, 与硅片反应后, 形成堆砌比较密集的氟硅烷单分子层, 而远离源点的一端, 硅片基底上三氯氟硅烷蒸汽浓度较小, 在基底上则形成堆砌较松散的单分子层, 沿着源点到远离源点方向, 硅片基底上可自组装上完好的单分子层梯度 (图 9 (b)). 扩散法最大的优点在于操作简单, 而且得到的浸润性梯度表面具有较小的迟滞角, 一般在  $6^{\circ} \sim 8^{\circ}$ <sup>[56]</sup>. 但是此方法不易控制梯度率, 且重复性也不太理想.

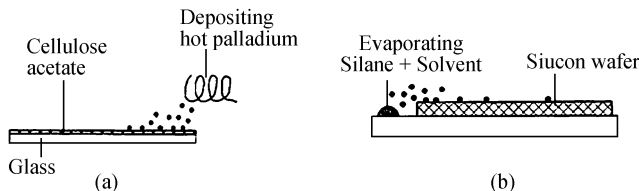


Fig. 9 Preparation of gradient wettability surfaces by the diffusion technique: (a) diffusion and deposition of palladium metal, (b) diffusion and self-assembly of silane molecules on a silicon wafer (in air)<sup>[56,91~93]</sup> (Copyright 1997 Elsevier; Reproduced with permission Ref. [93])

此外, Gölander 等<sup>[94]</sup> 在 1987 年使用了液体混合技术, 他们将处理好的硅片置于一滑动容器内, 再在另外一个容器中预先注入一种低密度纯溶剂, 然后用泵将此轻溶剂间断的抽入于一滑动容器内, 同时注入另外一种含有特定浓度的硅烷溶液 (高密度) 于容器中. 此时一个竖直分布的硅烷梯度浓度将会在滑动容器内得到, 从而能在硅片上自组装形成单分子层梯度表面. 虽然此方法能很好的控制梯度表面的生成和梯度率, 但是此方法太过复杂繁琐, 不宜操作. 为了避免繁琐操作对此方法带来的不便, Liedberg 和 Tengvall 在 1995 年对此技术进行了改进<sup>[95]</sup>. 他们将两种硫醇溶液分别置于 2 个玻璃过滤器中, 两种硫醇溶液则能在两玻璃过滤器中的聚糖阵列 (聚糖水凝胶) 中自发混合, 各自形成梯度分布, 自组装在金基底上, 可得到两种硫醇分子的反向梯度分布 (图 10(a)). 最近 Riepl 等又将此方法进行了延伸, 利用二维技术可以得到 4 种不同硫醇分子的反向梯度分布 (图 10(b))<sup>[96]</sup>. 这种方法大大简化

了操作过程, 而且可以得到多组分梯度表面, 但是, 此方法对于各种硫醇分子的敏感性有很严格的要求, 不能作为普适方法加以应用.

2.3.2 浸泡法 (抽液-注液技术)

Ueda-Yukoshi 和 Matsuda 在 1995 年提出了简便易行的浸泡法<sup>[97]</sup>. 他们利用聚酯在碱溶液中会发生水解, 形成亲水的盐, 且其分解程度由反应时间来决定这一特点, 匀速得将一片疏水的聚碳酸乙烯酯薄片 (poly (vinylene carbonate)) 缓缓的浸入到浓度为 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液中, 等到薄片全部浸入到溶液中后, 迅速取出后清洗. 由于薄片底部与溶液反应时间长, 顶部与溶液反应时间短, 因此沿着薄片底部到顶部方向聚酯水解度呈现梯度分布. 这种方法不仅操作简单, 便于控制, 而且能很好的调控梯度范围以及梯度率. 因此, 目前仍被广泛的用来制备浸润性梯度表面. 如 Morgenthaler 等<sup>[59]</sup> 将镀了金的基底匀速浸入到硫醇溶液中, 可得到硫醇单分子层梯度表面, 其浸润性变化范围为  $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$ . Zhang 等<sup>[60]</sup> 则将此方法

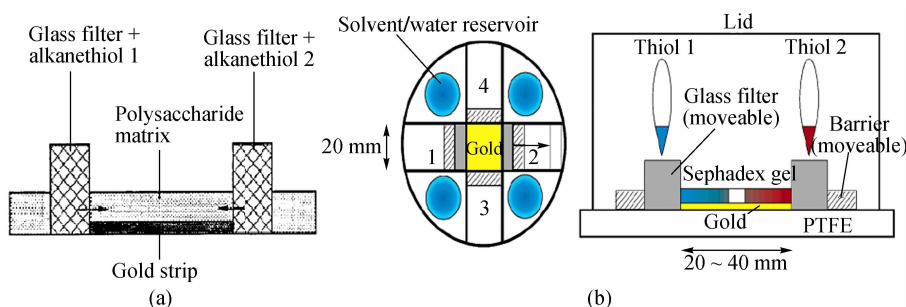


Fig. 10 Preparation of gradient wettability surfaces with multi-compositions by the advanced liquids mixture technique

(a) Gradient wettability surfaces with two different compositions<sup>[95]</sup> (Copyright 1995 American Chemical Society; Reproduced with permission); (b) Gradient wettability surfaces with four different compositions<sup>[96]</sup> (Copyright 2005 American Chemical Society; Reproduced with permission)

做了延伸,他们预先将蒸金基底置于空的容器内,然后通过匀速地向容器内滴加反应液(硫醇溶液)也可得到硫醇单分子层梯度表面.不仅如此,此单分子层梯度的梯度率严格受反应液滴加速度的调控.相比于前者,控制反应液滴加速度则更加简便易行,而且便于控制梯度率(图 11). Ganzel 等<sup>[73]</sup>对此法也进行了小的修改,得到了更加复杂的梯度表面.他们将表面含有均匀分布溴硅烷引发剂的基底预先置入装满甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体的甲醇溶液中(单体溶液中同时含有一定量的  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$  以及联吡啶),引发原子转移自由基聚合(ATRP),同时在容器底端匀速的抽出单体溶液,这样基底上端聚合时间短,聚合度小,聚合物分子链较短,而下端聚合时间长,聚合度较大,聚合物分子链较长,这样便形成了聚合物分子链长度分布梯度,此方法可以适用于制备更为复杂不同梯度方向的双组分梯度表面.

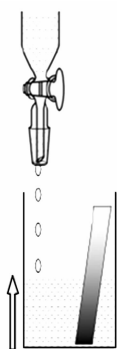


Fig. 11 Preparation of gradient wettability surfaces by the advanced immergence technique<sup>[60]</sup> (Copyright 2006 American Chemical Society; Reproduced with permission)

### 2.3.3 刻蚀/打印法

Lee 等首先提出了等离子体电晕放电刻蚀技术制备浸润性梯度表面.他们将聚合物薄片(薄膜)置于高频等离子体放电器(radio frequency plasma discharge)中,中间被一可活动的挡板隔离.开启仪器后,匀速的将挡板从一端抽出.远离抽出方向的一端,聚合物样品被高频等离子体照射时间较长,靠近抽出方向的一端,聚合物样品被照射时间短一些,因此聚合物表面的被照射时间则呈现梯度式分布,表面氧化度也呈现梯度分布<sup>[98~100]</sup>(图 12(a)).电晕放电技术和高频等离子体放电技术类似,也是由 Lee 等提出的<sup>[101~107]</sup>.他们将聚合物薄片(薄膜)水平置于电晕的一个刀形电极下,随着刀形电极沿着样品长度的增加,逐渐加大电晕的能量,则聚合物样品表面的氧化度会表现出梯度分布(图 12(b)).这种技术可以适合于任何聚合物表面,而且可以在多种气体环境中来进行,其中以电晕放电最为方便,在空气中即可进行.此方法目前常被用来制备梯度接枝聚合物表面.但是此方法经常会引起聚合物样品表面粗糙度的增大,而导致表面化学组分的无规律性,另外得到的样品表面的化学稳定性不高,需及时处理<sup>[108]</sup>.

与之相反,Whitesides 等<sup>[109]</sup>提出了微接触打印技术制备微米级图案,目前已得到广泛的应用.最近,Zhang 等<sup>[65]</sup>首次提出了利用微接触打印技术可以用来制备微米级尺寸的浸润性梯度表面.他们以一种半球形,半圆柱形或四分之一圆柱形的弹性人造橡胶(Sylgard 184)为“印章”,以十八烷基三氯硅烷(OTS)为“墨水”,以新处理的硅片为“印纸”,通过接触打印方法,可以将特定量的

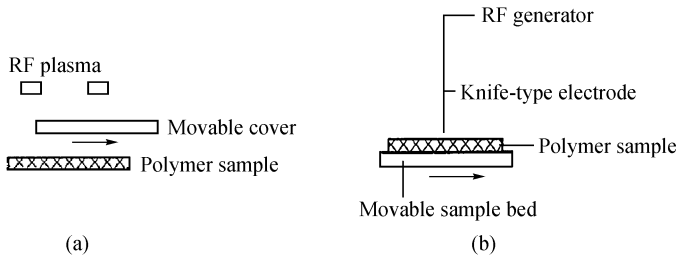


Fig. 12 Preparation of gradient wettability surfaces by the discharge technique  
(a) Radio frequency plasma discharge; (b) Corona discharge ( Copyright 1997 Elsevier; Reproduced with permission<sup>[93]</sup> )

“墨水”打印到“印纸”上,形成单分子层.受“印章”形状的调控,“印章”中心与“印纸”的接触要比其边缘与“印纸”的接触充分的很多.因此“印纸”上的单分子层则呈现出由接触中心向边缘方向的梯度分布.并且梯度形状可以受到“印章”形状调控.此方法非常简单,易于操作,是一种高效制备微米级尺寸浸润性梯度表面的新型方法.但是由于此方法不能得到大尺寸(毫米级以上)的浸润性梯度表面,因此目前还没有得到广泛地应用,需要人们的进一步研究(图 13).

2.3.4 机械拉伸法

拉伸法是一种可以用来制备浸润性梯度表面的新型方法.例如,本课题组利用单向拉伸聚四氟乙烯生料带,由于该材料具有高结晶度和取向性,因此,通过控制拉伸比率,可以得到一系列具有不同晶体密度的聚四氟乙烯薄膜(图 14),随着拉伸率的上升,表面晶体密度逐渐降低(即表面空气组分不断增加),因此薄膜表面的疏水性不断的提高.当拉伸比率达到 90% 时,该薄膜表面的浸润性会实现从疏水到超疏水的转变(图 8 (d))<sup>[87]</sup>.最近 Genzer 等<sup>[69]</sup>对骨头形的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 弹性橡胶薄膜进行单轴拉伸.由

于 PDMS 薄膜内各处的膜宽不同,因此各处倔强系数也有所不同.倔强系数呈现由“骨端”向“骨间”递减趋势.在受力相同的条件下,PDMS 薄膜各处的伸长度也有所不同,呈现梯度式变化.均匀接枝上聚合物分子刷后释放该薄膜,薄膜各处的收缩量也呈现梯度式变化.因此可得到二维分布的聚合物刷接枝密度梯度表面(图 15).此方法虽然新颖而且可以一步得到二维梯度表面,但是只能适于弹性基底,不利应用.

2.3.5 电化学技术(电沉积和电击穿)

利用电化学技术来制备梯度表面是一种新颖的方法.电沉积法制备梯度表面最早由 Sehayek 等<sup>[77]</sup>在 2003 年提出.他们将表面被巯基硅氧烷处理的多孔氧化铝模板压在表面蒸有金的基底上,再将整个系统置于  $\text{CuSO}_4$  溶液中,给装置两端加上不同的电势.则整个系统中的电势呈现梯度式分布,多孔氧化铝中的铜纳米线的生长也呈梯度式分布,电压越大,生长越快;电压越小,生长越慢(图 10 (a)).电击穿技术由 Gallardo 等在 1999 年提出<sup>[111]</sup>,并随后被 Terrill 等<sup>[112]</sup>以及 Yamada 等<sup>[113]</sup>发展.此方法利用导电率差的材料在较高电压下可以被击穿而改变表面的化学性质

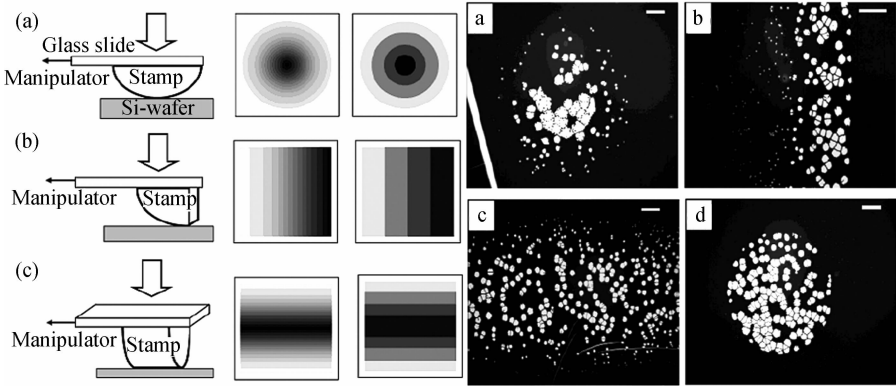


Fig. 13 Preparation of gradient wettability surfaces by the micro-contact printing technique<sup>[65]</sup> ( Copyright 2003 American Chemical Society; Reproduced with permission )

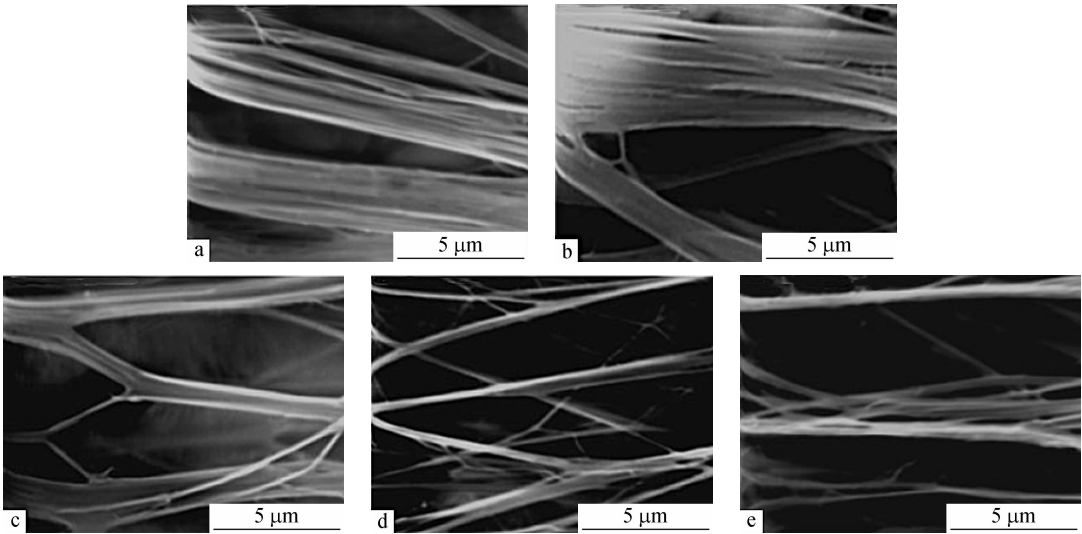


Fig. 14 FESEM images of the Teflon tape at different extension ratios; (a)  $\varepsilon = 5\%$  , (b)  $\varepsilon = 35\%$  , (c)  $\varepsilon = 90\%$  , (d)  $\varepsilon = 140\%$  and (e)  $\varepsilon = 190\%$  . Errors < 5% <sup>[87]</sup> ( Copyright 2004 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA ; Reproduced with permission )

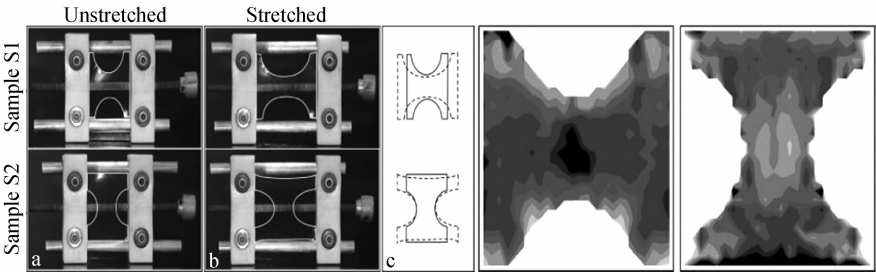


Fig. 15 Preparation of gradient wettability surfaces by the stretch and release technique<sup>[69]</sup> ( Copyright 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA ; Reproduced with permission )

这一特点,可以很好的控制材料的表面化学组成,得到浸润性梯度表面. 此方法得到的浸润性梯度表面的梯度范围以及梯度率由所加电压来调控,并且梯度方向是可逆变化的,能实现水滴的自输送. 电化学技术作为一种新颖的制备浸润性梯度表面的方法,具有易操作、梯度可控等优点,具有较大的发展空间.

2. 3. 6 半月板法

半月板法是一种用来制备形貌梯度表面的高效方法,最早由 Cao 等提出<sup>[114]</sup>. 他们将亲水的玻璃基底斜浸入到胶体溶液中,在固液气三相线处,溶剂在张力作用下会在基底上形成一个微小的半月板,随着溶剂挥发,基底表面会形成梯度排列的胶体晶体. 随后 Stone 等用毛细管代替平板基底,得到高梯度率的胶体晶体<sup>[115]</sup> (图 16). 本课题组<sup>[116]</sup>随后改进了此法,利用胶体溶液在双界面间会形成半月板型弯液面,随着液滴缓慢的挥发,液滴会逐渐向内收缩,且胶体浓度也不断上升,因

此最终会形成厚度由液滴边缘向液滴中间逐渐增加的微米尺寸胶体晶体梯度. 本课题组<sup>[117]</sup>并将玻璃基底垂直放置,同时得到大范围梯度排列的胶体晶体,并研究了光学特性. Lin 等<sup>[80~87]</sup>用多种聚合物溶液和双基底法制备出了各种梯度环表面(图 8(c)). Yabu 等<sup>[118]</sup>在双基底法中控制上基底抽拉速率,可以得到更为复杂的形貌梯度表面. 半月板法操作简便,能有效地得到各种形貌梯度表面,是制备形貌梯度的主要方法.

2. 3. 7 温度梯度法

温度梯度法也是一种用来制备浸润性梯度表面的新型方法,目前比较常用. 利用温度梯度法可以得到各种梯度组分分布或梯度结构分布的浸润性梯度表面. Ionov 等<sup>[68]</sup>利用一些热聚反应,如聚合苯乙烯等,在温度梯度场中接枝高分子刷. 在高温端,聚合反应较彻底,基底上的聚合物接枝密度大;而在低温端,聚合反应率低,基底上的聚合物接枝密度小. 因此,可以在基底表面得到接枝密度

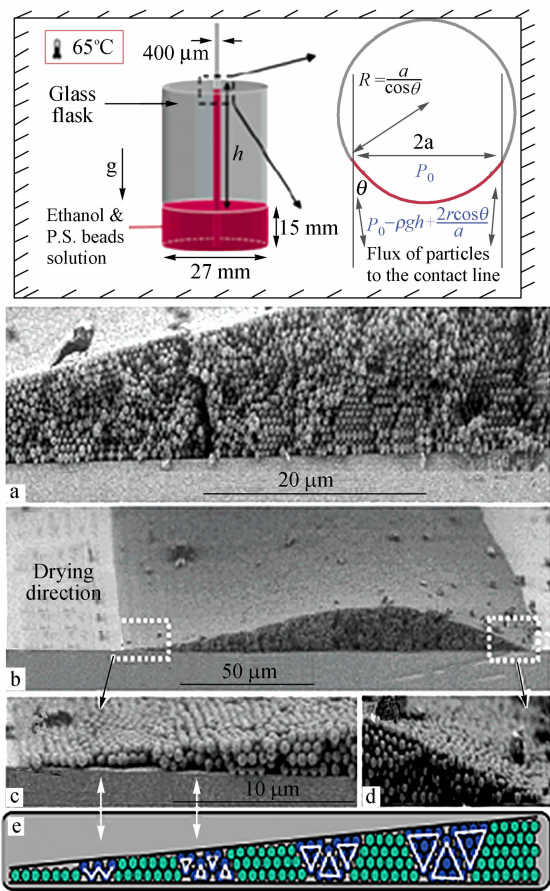


Fig. 16 Preparation of gradient colloid crystals by the meniscus technique<sup>[115]</sup>: (a) magnification view in the middle of colloid crystal, (b) overview of the colloid crystal, (c) magnification view of the colloid crystal's left part, (d) magnification view of the colloid crystal's right part and (e) schematic of the colloid crystal (Copyright 2004 American Chemical Society; Reproduced with permission)

呈梯度分布的高分子刷(图 17). Shovsky 等<sup>[119]</sup>利用酯类物质的水解度和水解温度有关这一特点,将表面含有酯类单分子层的基底浸泡在碱液中,然后加上温度梯度场,则基底上可形成水解度呈梯度分布的单分子层表面. 本课题组利用温度梯度法制备了聚苯乙烯形貌梯度表面<sup>[79]</sup>. 通过利用聚合物具有玻璃化转变温度这一性质,即聚合物分子链只有在高于其玻璃化转变温度时才可以运动这一特点,我们将表面具有一定微图案的聚苯乙烯薄膜置于温度梯度场内,由于高温区温度高于聚苯乙烯的玻璃化转变温度,退火 48 h 后,表面行貌几乎完全消失. 与此同时,由于低温区温度始终低于聚苯乙烯的玻璃化转变温度,因此退火 48 h 后,表面行貌几乎没有变化. 而在温度接近(或略高于)聚苯乙烯的玻璃化转变温度区域,表

面形貌则部分消失. 由于表面浸润性不仅受表面化学组成控制,同时也受表面形貌影响,因此,此形貌梯度表面也具有浸润性梯度的性质,表面接触角可以从  $\sim 90^\circ$  连续变化致  $\sim 150^\circ$ (图 8(b)). 同时,本课题组还利用温度梯度法实现了低密度聚乙烯形貌梯度表面并利用该表面的浸润性梯度性质,比较了表面粗糙度对迟滞角的影响<sup>[120]</sup>. 温度梯度法操作简便,能很好地控制梯度范围以及梯度率,目前是一种比较常见的制备梯度表面的方法.

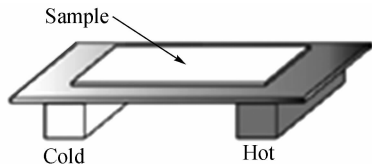


Fig. 17 Preparation of gradient wettability surfaces by a gradient temperature field<sup>[120]</sup> (Copyright 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Reproduced with permission)

### 2.3.8 其他方法

近期,本课题组制备了一种几何梯度表面,可用于实现液体自输送. 通过将预先切割好的具有几何形状的云母片(强亲水性)复合到疏水材料表面,如石蜡、低密度聚乙烯. 由于存在强烈的亲疏水性差异,以及空间上的受限,水滴可以自发的进行水平或爬坡输送<sup>[121]</sup>(图 18). 并且本课题组对该方法进行了改进,制备了双通道几何梯度表面,实现了电信号控制的,水滴可逆定向自输送<sup>[122]</sup>.

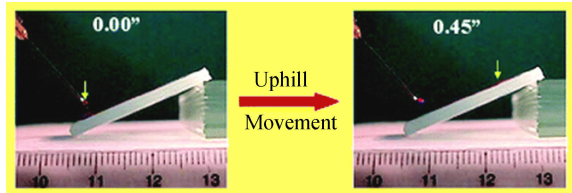


Fig. 18 Water droplet self-running uphill (inclined at an angle of  $25^\circ$  with respect to the horizon)<sup>[121]</sup> (Copyright 2007 American Chemical Society; Reproduced with permission)

另外,本课题组最近利用一种复合方法,即温度梯度法和浸泡法,制备了呈直角分布的二维表面组成-形貌梯度聚苯乙烯表面<sup>[90]</sup>. 用以研究表面组成和形貌对表面浸润性的影响关系. 通过将具有纳米棒结构的聚苯乙烯薄片置于温度梯度场中,可得到一维形貌梯度表面( $x$  方向). 再将该一维形貌梯度竖直放入一烧杯中,缓慢滴如预热的浓硫酸,可得到另一反向上的一维组成梯度( $y$  方

向)(图 19). 该二维梯度包含很多特殊的一维浸润性梯度, 如疏水-亲水梯度; 超疏水-疏水梯度; 超疏水-超亲水梯度等. 这些一维浸润性梯度分别具有不同的梯度率和梯度范围, 而这些参数强烈的依赖于表面化学组成以及表面粗糙度. 当粗糙度因子为 0 时(平坦表面); 梯度最平滑(梯度率最低). 与之相反的是, 当粗糙度最大时, 梯度最陡峭(梯度率最低), 且梯度范围也最大. 因此, 粗糙度的增加不仅可以增强表面浸润性, 同时也可以使得梯度率和梯度范围增加. 此外, 表面各处的迟滞角也有所不同, 通过观察比较迟滞角的变化, 我们可以明显发现表面浸润现象由 Cassie 模型转变成了 Wenzel 模型, 并且此转变过程既可以通过改变表面化学组成来实现, 也可以通过改变表面粗糙度来实现. 并且改变表面化学组成这一方法要比改变表面微结构的方法敏感的多.

### 3 浸润性梯度表面的应用

#### 3.1 蛋白质与细胞吸附

研究发现, 在生物材料方面, 材料表面的各种性质, 如表面浸润性、化学性质和粗糙度等因素对生物相容性有着重要的作用. 由于在设计生物材料或器件方面, 表面浸润性是一重要的参数, 因此目前, 有很多研究小组正在积极的研究表面浸润性对固体表面生物相容性的影响关系. 表面物理化学性质明确的梯度表面在研究生物相互作用方面有着巨大的潜力<sup>[123-130]</sup>. 目前, 已经有一些小组

研究了在具有不同表面浸润性的多种固体基底上(主要是聚合物基底), 不同类型的种植细胞或血红蛋白的生物相容性与表面浸润性的关系. 但是有一个最大的问题是不同类型的基底, 其表面均一性无法保证, 即无法保证均一的化学组成、粗糙度、硬度和结晶度等, 从而导致结果有些出入. 还有一些小组研究了不同类型的细胞或蛋白在不同浸润性的嵌段共聚物表面的作用, 如 HEMA/MMA 嵌段、HEMA/EMA 嵌段和 HEMA/苯乙烯嵌段.

Lee 等<sup>[124]</sup>研究了在聚乙烯梯度表面上, CHO 细胞, 纤维组织细胞(fibroblasts), 以及内层细胞(EC)的吸附和生长情况. 研究发现三类细胞的最佳吸附点均为中等亲水区域( $\theta = 57.5^\circ$ ), 并且在此区域, 细胞具有最大的吸附、扩散以及生长速率. Genzer 等<sup>[72]</sup>制备的 PHEMA 高分子刷的分子量/接枝密度二维梯度表面, 随后得到与之成反比例关系的纤维(FN)吸附层. 研究发现, 随着 FN 厚度的降低, 细胞吸附量明显的呈递减关系(图 20), 说明 PHEMA 高分子层越厚, 表面吸附的细胞量越大. 两者成正比例关系.

最近, Gallant 等<sup>[128]</sup>研究了精氨酸-氨基乙酸-天冬氨酸(RGD)分子刷对细胞的吸附的影响情况, 研究发现有意思的是, 在梯度长为 30 mm 处, 表面具有最大吸附量, 而在长为 10 mm 处, 细胞具有最大扩散量. Simon 等<sup>[129]</sup>通过制备具有不同纳米粗糙度的金表面, 并研究细胞吸附在其表面

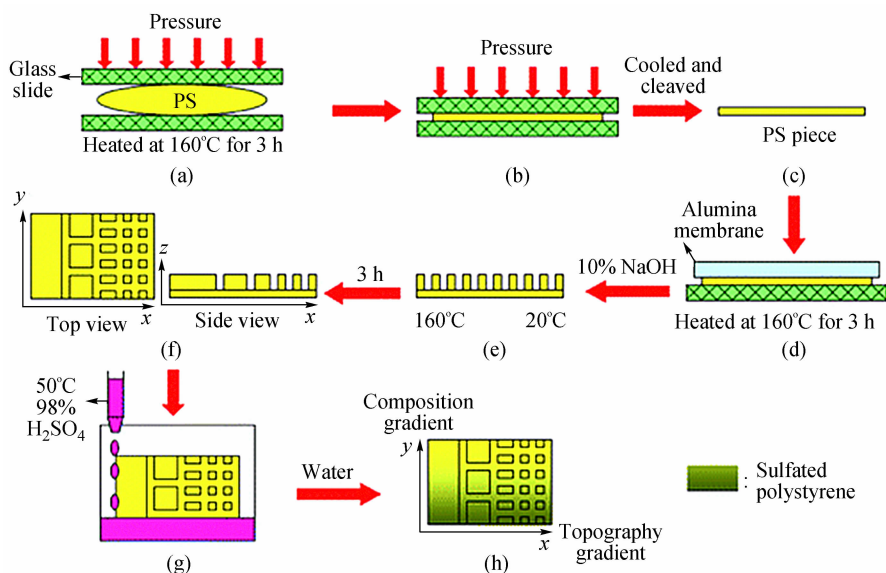


Fig. 19 Schematic illustration of the preparation process of an orthogonal gradient polystyrene surface<sup>[90]</sup> (Copyright 2008 American Chemical Society; Reproduced with permission)

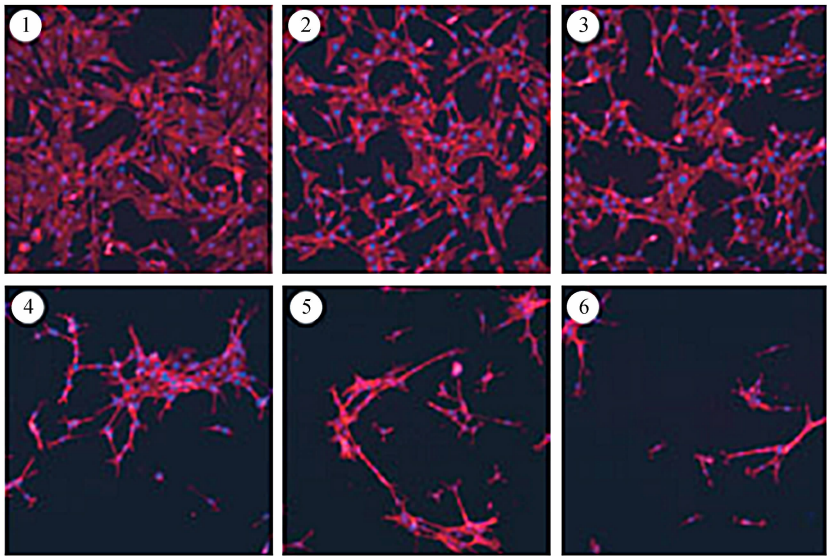


Fig. 20 Fluorescence microscopy (10x) images of fluorescently labeled MC3T3-E1 cells cultured on the PHEMA/FN gradient substrates. Images were taken at positions on the sample marked with the numbers in the top panel of the Figure. The error bars associated with the thickness and nitrogen content measurements are smaller than the symbols size<sup>[72]</sup> ( Copyright 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Reproduced with permission)

的吸附情况,得到了表面粗糙度对细胞吸附的影响关系. 他们发现,粗糙度越大,细胞吸附越紧密,即越不容易迁移(图 21).

3.2 液体自输送

在浸润性梯度表面上,液滴在梯度方向受到的界面张力不相等,因此有可能向高表面能处(亲液区)自输送<sup>[130-142]</sup>. 根据这一理论分析,在 1978 年, Greenspan 预言<sup>[130]</sup>水滴应该可以在浸润性梯度表面实现自输送,即浸润性梯度表面可以实现界面自由能自发的转化为水滴机械能. 根据 Greenspan 分析,在浸润性梯度表面上,由于液滴

在梯度方向上接触角各不相同,因此导致梯度方向上的界面张力也不相同. 在图 22(b)中,相对于平衡态(图 22(a)), A 点所受的附加的力为  $dF_A$  可由式 5 得出, B 点所受的附加的力为  $dF_B$  如式 6 所示,液滴所受动力  $dF$  ( $dF = dF_A + dF_B$ ) 可由式 7 算得.

$$dF_A = \gamma_{lg} [\cos(\theta_0) - \cos(\theta_A)] \times dy \quad (5)$$

$$dF_B = \gamma_{lg} [\cos(\theta_B) - \cos(\theta_0)] \times dy \quad (6)$$

$$dF = \gamma_{lg} [\cos(\theta_B) - \cos(\theta_A)] \times dy \quad (7)$$

其中  $\gamma_{lg}$  为液滴表面张力;  $\theta_B$  和  $\theta_A$  为水滴两端的最小和最大静态接触角.

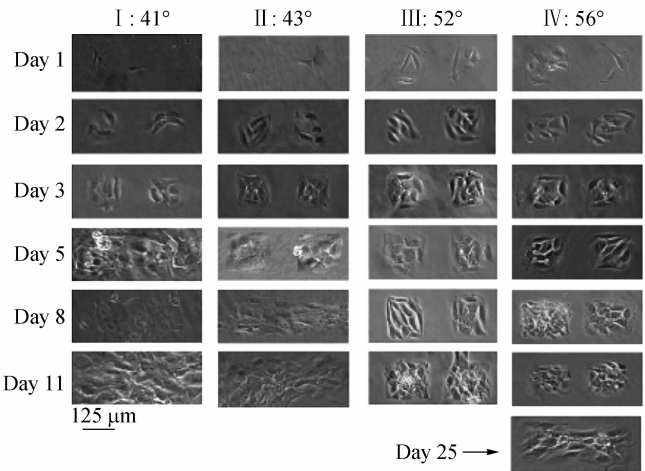


Fig. 21 Micrograph of albino 3T3 fibroblasts on patterned SAMs on gradient gold film The angle of gold deposition is shown above the micrograph; the number of days of cell culture is indicated on the left. <sup>[129]</sup> ( Copyright 2007 American Chemical Society; Reproduced with permission)

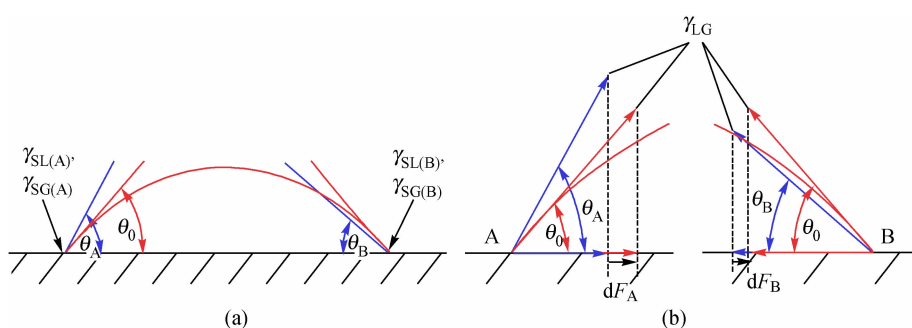


Fig. 22 (a) Droplet on gradient surface; (b) Driving forces at both ends of the drop on a gradient surface

而液滴在固体表面运动同时会受到迟滞力的作用,即阻力  $df$  (式 8). 当液滴所受动力大于阻力时,即  $dF > df$ , 液滴则会自运动,否则将静止.

$$df = \gamma_{lg} [\cos(\theta_r) - \cos(\theta_a)] \times dy \quad (8)$$

其中  $\gamma_{lg}$  为液滴表面张力;  $\theta_r$  和  $\theta_a$  为固体表面的后退角和前进角.

1992 年, Chaudhury 和 Whitesides<sup>[56]</sup> 首次在实验中实现了这一预言, 他们制备的硅烷单分子层梯度表面可以实现水滴的自输送, 并且当梯度表面处于倾角为  $15^\circ$  的条件下, 水滴仍可以在此表面以  $1 \sim 2$  mm/s 的速度实现“自爬坡”输送. Lee 等<sup>[131]</sup> 利用非共价键分子间吸附(物理吸附)实现了液滴在图案化基底上的自输送. Ichimura 等<sup>[132]</sup> 在基底上自组装光敏性单分子层(偶氮分子), 通过光照, 可以控制表面的浸润性, 液滴在受不均匀光照条件下, 可以实现在单分子层表面来回的自运动. Sumino 等<sup>[133, 134]</sup> 制备了一个化学敏感性液滴, 此液滴可以在 Marangoni 效应下<sup>[135, 136]</sup>, 周而复始的在表面运动. Yamada 等<sup>[113]</sup> 制备了巯基二茂铁单分子层, 通过电化学控制, 水滴可以在此表面来回的运动. 虽然这些人造浸润性梯度表面可以在适当的条件下实现能量的转

化. 但是, 其中绝大多数表面都不能直接的将界面自由能自发的转化为液滴机械能, 而是需要其他外力作催化, 例如: 化学能<sup>[131, 133, 134]</sup>、电能<sup>[113]</sup>、光能<sup>[132]</sup> 和热能等. 因此, 严格的来说, 这些表面都不能算是真正意义上的液体自输送梯度表面, 即无须外力作用, 界面自由能即可自发转化为液滴机械能的表面. 此外, 液滴自输送速度太小 (mm/s), 输送距离较短 (mm) 也限制了其应用价值. 因此为了得到严格意义上的水滴自输送梯度表面, 即无须任何外力作用, 无论是处于水平还是具有一定的倾角, 水滴都可以在梯度表面上以较高的速率实现水平自输送或爬坡自输送.

最近, 本课题组通过制备几何梯度复合表面, 成功实现了无须外力的水滴高速爬坡自输送. 由于强亲水性的云母与强疏水性的石蜡或低密度聚乙烯具有很大的浸润性差异, 当水滴滴到复合表面的界面时, 水滴会自发的移向云母表面, 并且在空间受限的情况下, 自发的伸展, 收缩至“储存区”. 该表面可实现水滴在无外力的情况下高速自输送, 其输送速率可达到  $10$  cm/s<sup>[121]</sup>. 并且我们对该几何梯度表面进行了改进, 利用光刻法制备了双通道型几何梯度表面. 由于在静电场作用

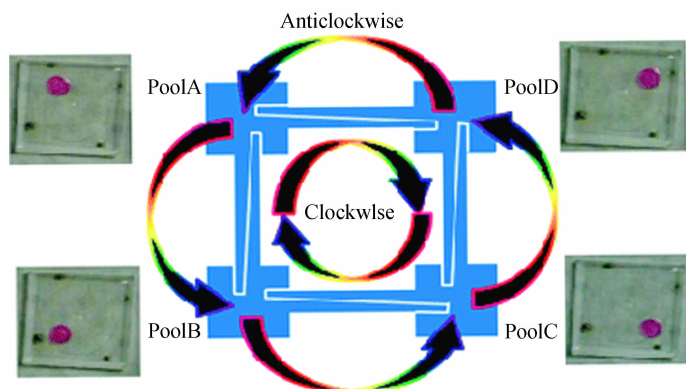


Fig. 23 Reversible and oriented motion of water droplets on the dual-parallel-channel shape gradient surface with four pools<sup>[122]</sup> (Copyright 2010 American Chemical Society; Reproduced with permission)

下,疏水表面的亲水性会得到瞬间提高,甚至可转变成强亲水表面,因此,通过电信号控制,此双通道型几何梯度表面可实现水滴可逆定向自输送过程(图 23)<sup>[122]</sup>.

液体自输送过程可以将界面自由能自发地转化成液滴的机械能,因此具有很高的应用潜力.最近人们利用浸润性梯度表面可能实现液体自输送这一特点,在提高热交换效率,微流体输送,以及密度发生器等方面作了初步的应用.

在 2001 年,Chaudhury 等<sup>[137]</sup>利用液滴可以在浸润性梯度表面自输送这一特点,将浸润性梯度表面引入水热交换器中(图 24).对于普通的水热交换器,由于高温区水蒸气热交换后冷却液化,形成水滴附着在热交换壁上,如同一层“棉被”.因此使得热交换效率大大降低.而将浸润性梯度表面引入水热交换器中,由于具有液体自输送功能,冷凝的水滴则会在水蒸气的“吹动”下自发的移向出水口一端排除,防止了绝热水膜的出现,使得热交换效率大幅提高.

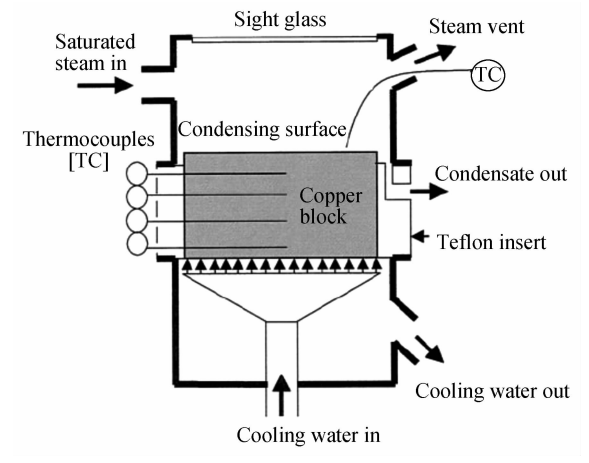


Fig. 24 Schematics of a heat exchanger<sup>[137]</sup> ( Copyright 2001 American Association for the Advancement of Science; Reproduced with permission )

3.3 密度发生器

2005 年,Pihl 等<sup>[138]</sup>在各个势井中,加入不同浓度的溶液,可得到浓度呈密度梯度分布的微流体系统.此微流体系统可以用来作为密度发生器,制备各种浓度的微流溶液(图 25).最近 Wu 等<sup>[139]</sup>利用浓度不同的溶液,黏度不相同,因此流动性能也不相同这一原理,利用微流系统,也成功得到了各种浓度分布的溶液系统,是一个很好的密度发生装置.

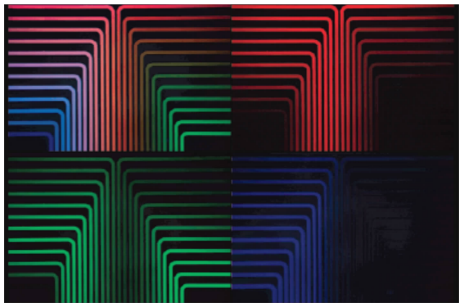


Fig. 25 The resulting gradient of the three different fluorophores just before the exit into the open volume<sup>[138]</sup> ( Copyright 2005 American Chemical Society; Reproduced with permission )

3.4 液滴模板制备不同曲率的微透镜

本课题组最近通过浸泡法在硅片表面制备了 *n*-Octadecyltrichlorosilane (OTS) 单分子层一维梯度,其梯度范围大约为 35° ~ 90°.利用水滴在此表面的不同位置具有不同的接触角,将水滴冷却至冰点以下可制成冰模板,利用冰模板可倒模出一系列具有不同曲率的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 微透镜<sup>[143]</sup>(图 26).

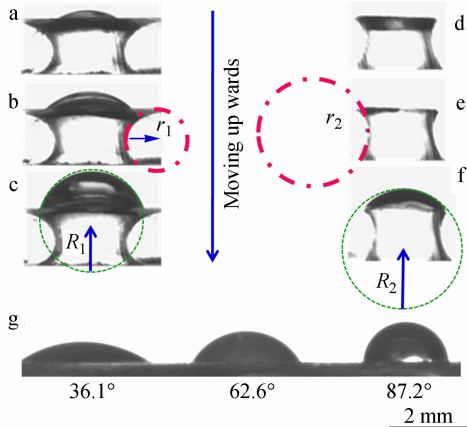


Fig. 26 DSA images of the gradient and the microlens with tuning sensitivity<sup>[143]</sup> ( Copyright 2010 American Chemical Society; Reproduced with permission )

4 展望

目前,随着材料科学以及表面科学的迅速发展,具有特殊功能的浸润性梯度表面在科研和工业生产方面都有着长足的增长.浸润性梯度表面不仅可以用来制备“多姿多彩”的表面图案,更重要的是,它便于系统的研究一些物理化学,表面化学,以及界面科学现象.作为新一代智能/响应的表面,浸润性梯度提供了动态调整手段来调节表

面物理化学性质. 在目前的材料科学领域, 关于浸入性梯度的研究还属婴儿期. 可是利用梯度表面研究生物蛋白或细胞吸附, 液体自输送等, 已经发展成为一门成熟的学科. 利用梯度表面来研究蛋白的吸附/解吸附以及细胞的黏附与增殖最主要的优势在于可以对同一表面的不同浸润区间进行同时比较. 节省了大量的时间和物力. 并且, 这种方法有助于分析生物细胞的动态行为. 例如, 分析

功能生物物种在单个梯度表面上的行为远远方便且优越于不断改变实验条件下, 使用一系列单一的简单聚合物表面. 在未来, 梯度浸润性表面所提供的潜力包括, 建立分子识别系统, 建立生物系统间相互作用模型, 提供细胞运动规律, 帮助病症研究, 同时也为实际应用, 如细胞分离, 药物输送系统和生物传感器等提供广阔的应用前景<sup>[93,144~147]</sup>.

## REFERENCES

- 1 Young T, Philos Trans R Soc. London, 1805, 95: 65 ~ 87
- 2 Otten A, Herminghaus S. Langmuir, 2004, 20: 2405 ~ 2408
- 3 Zhang J, Han Y. Langmuir, 2007, 23: 6136 ~ 6141
- 4 Nakajima A, Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. Adv Mater, 1999, 11: 1365 ~ 1368
- 5 Bico J, Marzolin C, Quéré D. Europhys Lett, 1999, 47: 220 ~ 226
- 6 Chen W, Fadeev A Y, Heieh M C, Öner D, Youngblood J, McCarthy T J. Langmuir, 1999, 15: 3395 ~ 3399
- 7 Genzer J, Efimenko K. Science, 2000, 290: 2130 ~ 2133
- 8 Li H, Wang X, Song Y, Liu Y, Li Q, Jiang L, Zhu D. Angew Chem Int Ed, 2001, 40: 1743 ~ 1746
- 9 Liu M F, Chen Y L, Zhang C, Bo Z S. Chinese J Polym Sci, 2012, 30(2): 308 ~ 315
- 10 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
- 11 Dai X H, Wang Z G, Xiao B, Zhang Y J, Wang C, Bai C L, Zhang X L, Xu J. Chinese J Polym Sci, 2004, 22(1): 117 ~ 122
- 12 Feng L, Li S, Li H, Zhai J, Song Y, Jiang L, Zhu D. Angew Chem Int Ed, 2002, 41: 1221 ~ 1223
- 13 Gu Z, Uetsuka H, Takahashi K, Nakajima R, Onishi H, Fujishima A, Sato O. Angew Chem Int Ed, 2003, 42: 894 ~ 897
- 14 Feng L, Song Y, Zhai J, Liu B, Xu J, Jiang L, Zhu D. Angew Chem Int Ed, 2003, 42: 800 ~ 802
- 15 Feng L, Yang Z, Zhai J, Song Y, Liu B, Ma Y, Yang Z, Jiang L, Zhu D. Angew Chem Int Ed, 2003, 42: 4217 ~ 4220
- 16 Erbil H Y, Demirel A L, Avci Y, Mert O. Science, 2003, 299: 1377 ~ 1380
- 17 Shao L, Wu J, Xu Z. Chinese J Polym Sci, 2009, 27(1): 115 ~ 120
- 18 Xie Q, Fan G, Zhao N, Guo X, Xu J, Dong J, Zhang L, Zhang Y, Han C C. Adv Mater, 2004, 16: 1830 ~ 1833
- 19 Xie Q, Xu J, Feng L, Jiang L, Tang W, Luo X, Han C C. Adv Mater, 2004, 16: 302 ~ 305
- 20 Shiu J Y, Kuo C W, Mou C Y. Chem Mater, 2004, 16: 561 ~ 564
- 21 Extrand C W. Langmuir, 2004, 20: 5013 ~ 5018
- 22 Ma J, Li B, Liu H, Zheng Z, Xu J. Chinese J Polym Sci, 2004, 22(1): 131 ~ 135
- 23 Gao X, Jiang L. Nature, 2004, 432: 36
- 24 Shirtcliffe N J, McHale G, Newton M I, Chabrol G, Perry C C. Adv Mater, 2004, 16: 1929 ~ 1932
- 25 Zhang J, Li J, Han Y. Macromol Rapid Commun, 2004, 25: 1105 ~ 1108
- 26 Jiang L, Zhao Y, Zhai J. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 4338 ~ 4341
- 27 Zhang X, Shi F, Yu X, Liu H, Fu Y, Wang Z, Jiang L, Li X. J Am Chem Soc, 2004, 126: 3064 ~ 3065
- 28 Zhao N, Xu J, Xie Q, Weng L, Guo X, Zhang X, Shi L. Macromol Rapid Commun, 2005, 26: 1075 ~ 1080
- 29 Hosono E, Fujihara S, Honma I, Zhou H. J Am Chem Soc, 2005, 127: 13458 ~ 13459
- 30 Yan H, Kurogi K, Mayama H, Tsujii K. Angew Chem Int Ed, 2005, 44: 3453 ~ 3456
- 31 Sun T, Feng L, Gao X, Jiang L. Acc Chem Res, 2005, 38: 644 ~ 652
- 32 Quéré D. Rep Prog Phys, 2005, 68: 2495 ~ 2532
- 33 Callies M, Quéré D. Soft Matter, 2005, 1: 56 ~ 61
- 34 Feng X, Jiang L. Adv Mater, 2006, 18: 3063 ~ 3078
- 35 Gao L, McCarthy T J. J Am Chem Soc, 2006, 128: 9052 ~ 9053
- 36 Gao L, McCarthy T J. Langmuir, 2006, 22: 2966 ~ 2967
- 37 Zheng Y, Gao X, Jiang L. Soft Matter, 2007, 2: 178 ~ 182
- 38 Minko S, Müller M, Nitschke M, Grundke K, Stamm M. J Am Chem Soc, 2003, 125: 3896 ~ 3900
- 39 Feng X, Feng L, Jin M, Jiang L, Zhu D. J Am Chem Soc, 2004, 126: 62 ~ 63
- 40 Feng L, Zhang Z, Mai Z, Ma Y, Liu B, Jiang L, Zhu D. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 2012 ~ 2014

- 41 Sun T, Wang G, Feng L, Liu B, Ma Y, Jiang L, Zhu D. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 357 ~ 360
- 42 Premkumar J R, Khoo S B. *Chem Comm*, 2005, 640 ~ 642
- 43 Jiang W, Wang G, He Y, Wang X, An Y, Song Y, Jiang L. *Chem Comm*, 2005, 3550 ~ 3552
- 44 Shirtcliffe N J, McHale G, Newton M I, Perry C C, Roach P. *Chem Comm*, 2005, 3135 ~ 3137
- 45 Yu X, Wang Z, Jiang Y, Shi F, Zhang X. *Adv Mater*, 2005, 17: 1289 ~ 1293
- 46 Zhang J, Lu X, Huang W, Han Y. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 477 ~ 480
- 47 Xu L, Chen W, Mulchandani A, Yan Y. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 2 ~ 5
- 48 Feng X, Zhai J, Jiang L. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 5115 ~ 5118
- 49 Johnson R E, Dettre R H. *Advances in Chemistry Series*. Washington, DC: American Chemistry Society, 1964, 43: 112 ~ 135
- 50 Dettre R H, Johnson R E. *Advances in Chemistry Series*. Washington, DC: American Chemistry Society, 1964, 43: 136 ~ 144
- 51 Gennes P G De. *Rev Mod Phys*, 1985, 57: 827 ~ 863
- 52 Wenzel R N. *Ind Eng Chem*, 1936, 28: 988 ~ 994
- 53 Wenzel R N. *J Phys Chem*, 1949, 53: 1466 ~ 1470
- 54 Cassie A B D, Baxter S. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546 ~ 551
- 55 Cassie A B D. *Discuss Faraday Soc*, 1948, 3: 11 ~ 15
- 56 Chaudhury M K, Whiteside G M. *Science*, 1992, 256: 1539 ~ 1541
- 57 Ostuni E, Yan L, Whitesides G M. *Colloids and Surf B: Biointerfaces*, 1999, 15: 3 ~ 30
- 58 Lestelius M, Engquist I, Tengvall P, Chaudhury M K, Liedberg B. *Colloids and Surf B: Biointerfaces*, 1999, 15: 57 ~ 70
- 59 Morgenthaler S, Lee S, Zürcher S, Spencer N. *Langmuir*, 2003, 19: 10459 ~ 10462
- 60 Yu X, Wang Z, Jiang Y, Zhang X. *Langmuir*, 2006, 22: 4483 ~ 4486
- 61 Ballav N, Shaporenko A, Terfort A, Zharnikov M. *Adv Mater*, 2007, 19: 998 ~ 1000
- 62 Suda H, Yamada S. *Langmuir*, 2003, 19: 529 ~ 531
- 63 Daniel S, Sircar S, Gliem J, Chaudhury M K, Langmuir, 2004, 20: 4085 ~ 4092
- 64 Burdick J A, Khademhosseini A, Langer R, Langmuir, 2004, 20: 5153 ~ 5156
- 65 Choi S H, Zhang Newby B. *Langmuir*, 2003, 19: 7427 ~ 7435
- 66 Wu T, Efimenko K, Vlcek P, Šubr V, Genzer J, *Macromolecules*, 2003, 36: 2448 ~ 2453
- 67 Xu C, Wu T, Drain C M, Batteas J D, Beers K L, *Macromolecules*, 2005, 38: 6 ~ 8
- 68 Ionov L, Zdyrko B, Sidorenko A, Minko S, Klep V, Luzinov I, Stamm M, *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 360 ~ 365
- 69 Genzer J, Fischer D A, Efimenko K. *Adv Mater*, 2003, 15: 1545 ~ 1547
- 70 Bhat R R, Genzer J, Chaney B N, Sugg H W, Liebmann-Vinson A. *Nanotechnology*, 2003, 14: 1145 ~ 1152
- 71 Bhat R R, Tomlinson M R, Genzer J. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 270 ~ 274
- 72 Bhat R R, Chaney B N, Rowley J, Liebmann-Vinson A, Genzer J. *Adv Mater*, 2005, 17: 2802 ~ 2807
- 73 Ionov L, Sidorenko A, Stamm M, Minko S, Zdyrko B, Klep V, Luzinov I. *Macromolecules*, 2004, 37: 7421 ~ 7423
- 74 Tomlinson M R, Genzer J. *Chem Commun*, 2003, 1350 ~ 1351
- 75 Ionov L, Houbenov N, Sidorenko A, Stamm M, Minko S. *Adv Funct Mater* 2006, 16: 1153 ~ 1160
- 76 Ionov L, Houbenov N, Minko S, Sidorenko A, Stamm M. *Biointerphases*, 2009, 4: FA45 ~ FA49
- 77 Ionov L, Houbenov N, Sidorenko A, Stamm M, Luzinov I, Minko S. *Langmuir*, 2004, 20: 9916 ~ 9919
- 78 Sehayek T, Vaskevich A, Rubinstein I. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 4718 ~ 4719
- 79 Zhang J, Xue L, Han Y. *Langmuir*, 2005, 21: 5 ~ 8
- 80 Lin Z, Granick S. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 2816 ~ 2817
- 81 Xu J, Xia J, Hong S W, Lin Z, Qiu F, Yang Y. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 066104
- 82 Hong S W, Xu J, Xia J, Lin Z, Qiu F, Yang Y. *Chem Mater*, 2005, 17: 6223 ~ 6226
- 83 Hong S W, Giri S, Lin V S Y, Lin Z. *Chem Mater*, 2006, 18: 5164 ~ 5166
- 84 Hong S W, Xu J, Lin Z. *Nano Lett*, 2006, 6: 2949 ~ 2954
- 85 Xu J, Xia J, Lin Z. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 1860 ~ 1863
- 86 Hong S W, Xia J, Lin Z. *Adv Mater*, 2007, 19: 1413 ~ 1417
- 87 Zhang J, Li J, Han Y. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 1105 ~ 1108
- 88 Cao H, Tegenfeldt J O, Austin R H, Chou S Y. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 3058 ~ 3060
- 89 Liu H, Xu J, Li Y, Li B, Ma J, Zhang X. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 1603 ~ 1607
- 90 Zhang J, Han Y. *Langmuir*, 2008, 24: 796 ~ 801
- 91 Carter S B. *Nature*, 1965, 208: 1183 ~ 1189
- 92 Elwing E, Askendal A, Lundström L. *J Biomed Mater Res*, 1987, 21: 1023 ~ 1028

- 93 Ruardy T G, Schakenraad J M, van der Mei H C, Busscher H J. *Surf Sci Rep*, 1997, 29: 1 ~ 30
- 94 Gölander C G, Caldwell K, Lin Y S. *Colloid Surf*, 1989, 42: 165 ~ 172
- 95 Liedberg B, Tengvall P. *Langmuir*, 1995, 11: 3821 ~ 3827
- 96 Riepl M, Östblom M, Lundström I, Svensson S C T, van der Gon A W D, Schäferling M, Liedberg B. *Langmuir*, 2005, 21: 1042 ~ 1050
- 97 Ueda-Yukoshi T, Matsuda T. *Langmuir*, 1995, 11: 4135 ~ 4140
- 98 Lee H B. In: Saegusa T, Higashimura T, Abe A, eds. *The Frontiers of Macromolecular Science*. London: Blackwell Science Publisher, 1989. 579
- 99 Pitt W G. *J Colloid Interface Sci*, 1989, 133: 223 ~ 227
- 100 Gölander C G, Pitt W G. *Biomaterials*, 1990, 11: 32 ~ 35
- 101 Lee J H, Kim H G, Khang G S, Lee H B, Jhon M S. *J Colloid Interface Sci*, 1992, 151: 563 ~ 570
- 102 Lee J H, Lee H B. *J Biomater Sci Polym Ed*, 1993, 4: 467 ~ 481
- 103 Kim H G, Lee J H, Lee H B, Jhon M S. *J Colloid Interface Sci*, 1993, 157: 82 ~ 87
- 104 Lee J H, Kim H W, Pak P K, Lee H B. *J Polym Sci A (Polym Chem)*, 1994, 32: 1569 ~ 1579
- 105 (a) Jeong B J, Lee J H, Lee H B. *J Colloid Interface Sci*, 1996, 178: 757 ~ 763  
(b) Whittle J D, Barton D, Alexander M R, Short R D. *Chem Commun*, 2003: 1766 ~ 1767
- 106 Lee J H, Khang G S, Lee J W, Lee H B. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 205: 323 ~ 330
- 107 Lee J H, Lee S J, Khang G, Lee H B. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 230: 84 ~ 90
- 108 Kim M S, Seo K S, Khang G, Lee H B. *Bioconjugate Chem*, 2005, 16: 145 ~ 249
- 109 Kumar A, Biebuyck H A, Whitesides G M. *Langmuir*, 1994, 10: 1498 ~ 1511
- 111 Gallardo B S, Gupta V K, Eagerton F D, Jong L I, Craig V S, Shah R R. *Abbott N L. Science*, 1999, 283: 57 ~ 60
- 112 Terrill R H, Balss K M, Zhang Y, Bohn P W. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 988 ~ 989
- 113 Yamada R, Tada H. *Langmuir*, 2005, 21: 4254 ~ 4256
- 114 Cong H, Cao W. *Langmuir*, 2003, 19: 8177 ~ 8181
- 115 Abkarian M, Nunes J, Stone H A. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 5978 ~ 5979
- 116 Zhang J, Xue L, Han Y. *Langmuir*, 2005, 21: 5667 ~ 5671
- 117 Li J, Han Y. *Langmuir*, 2006, 22: 1885 ~ 1890
- 118 Yabu H, Shimomura M. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 575 ~ 581
- 119 Shovsky A, Schönherr H. *Langmuir*, 2005, 21: 4393 ~ 4399
- 120 Lu X, Zhang J, Zhang C, Han Y. *Macromol Rapid Comm*, 2005, 26: 637 ~ 642
- 121 Zhang J, Han Y. *Langmuir*, 2007, 23: 6136 ~ 6141
- 122 Zhang J, Han Y. *Langmuir*, 2009, 25: 14195 ~ 14199
- 123 Ruardy T G, Moorlag H E, Schakenraad J M, van der Mei H C, Busscher H J. *J Colloid Interface Sci*, 1997, 188: 209 ~ 217
- 124 Lee J H, Khang G, Lee J W, Lee H B. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 205: 323 ~ 330
- 125 Caelen I, Bernard A, Junker D, Michel B, Heinzelmann H, Delamarche E. *Langmuir*, 2000, 16: 9125 ~ 9130
- 126 Caelen I, Gao H, Sigrist H. *Langmuir*, 2002, 18: 2463 ~ 2467
- 127 Kärmer S, Xie H, Gaff J, Williamson J R, Tkachenko A G, Nouri N, Feldhein D A, Feldheim D L. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 5388 ~ 5395
- 128 Gallant N D, Lavery K A, Amis E J, Becker M L. *Adv Mater*, 2007, 19: 965 ~ 969
- 129 Simon K A, Burton E A, Han Y, Li J, Huang A, Luk Y. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 4892 ~ 4893
- 130 Greenspan H P. *J Fluid Mech*, 1978, 84: 125 ~ 143
- 131 Lee W, Laibinis P E. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 5395 ~ 5396
- 132 Ichimura K, Oh S K, Nakagawa M. *Science*, 2000, 288: 1624 ~ 1626
- 133 Sumino Y, Kitahata H, Yashikawa K, Nagayama M, Nomura S M, Magome N, Mori Y. *Phys Rev E*, 2005, 72: 041603
- 134 Sumino Y, Magome N, Hamada T, Yashikawa K. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 068301
- 135 Magome N, Yoshikawa K. *J Phys Chem*, 1996, 100: 19102 ~ 19105
- 136 Shioi A, Katano K, Onodera Y. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 266: 415 ~ 421
- 137 Daniel S, Chaudhury M K, Chen J C. *Science*, 2001, 291: 633 ~ 636
- 138 Pihl J, Sinclair J, Sahlin E, Karlsson M, Petterson F, Olofsson J, Orwar O. *Anal Chem*, 2005, 77: 3897 ~ 3903
- 139 Wu H, Huang B, Zare R N. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4194 ~ 4195
- 140 Bain C D, Burnett-Hall G D, Montgomerie R R. *Nature*, 1994, 372: 414 ~ 415
- 141 Nagai K, Sumino Y, Kitahata H, Yashikawa K. *Phys Rev E*, 2005, 71: 065301 (R)
- 142 Oh S K, Nakagawa M, Ichimura K. *J Mater Chem*, 2002, 12: 2262 ~ 2269
- 143 Hu B, Xue L, Yang P, Han Y. *Langmuir*, 2010, 26: 6350 ~ 6356
- 144 Morgenthaler S, Zink C, Spencer N D. *Soft Matter*, 2008, 4: 419 ~ 434

145 Genzer J, Bhat R R. Langmuir, 2008, 24: 2294 ~ 2317  
146 Wei Y H, Pan C Y, Li B Y, Yu X H, Han Y C. Chinese J Polym Sci, 2011, 29(3): 325 ~ 335  
147 Kim M S, Khang G, Lee H B. Prog Polym Sci, 2008, 33: 138 ~ 164

RESEARCH AND APPLICATION OF WETTABILITY GRADIENT SURFACES

Ji-lin Zhang<sup>2</sup>, Yan-chun Han<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)  
(<sup>2</sup> University of Minnesota, Twin Cities Campus, St Paul, MN, 55108)

**Abstract** Wettability gradient surfaces are specific gradients on which surface wettability continuously changes with surface position variation. In the past 20 years, due to the wide applications in smart coatings, microfluidic devices and liquid self-transportations, people investigated and prepared a lot of kinds wettability gradient surfaces, which overall could be divided into three categories: (1) chemical-composition gradients, (2) surface-morphology gradients and (3) topography/chemical composition gradients. This paper focuses on the classification and distinction of these three categorized gradients, and also summarizes novel and mainly techniques appeared recently in the preparation of wettability gradients, such as diffusion method, immersion method, etching/printing, mechanical stretching method, meniscus template and the temperature gradient method, etc. The advantages and disadvantages of these methods are also summarized. At present, although the research of wettability gradients is still in infancy, however, the applications of these gradients in the research of biological protein or cell adsorption, liquid transportation have developed into a mature discipline. At the end of this paper, the recent research progresses of wettability gradient surfaces in the areas of biological protein, cell adsorption, liquid self-transportation and the future development of this subject are reviewed.

**Keywords** Wettability, Gradient, Contact angle, Self-transportation, Cell adsorption