

自清洁功能的高分子 仿生表面研究取得新进展*

徐 坚

(化学研究所 北京 100080)

摘要 我们仿造有超疏水性质和自清洁功能荷叶表面的微米-纳米双重结构,通过分子设计和大分子在溶液及凝聚过程中分子形态的控制,采用一步法浇铸成膜制备出相应的高分子仿生表面,得到了可与荷叶相媲美的超疏水性质和荷叶所不具备的疏油特性,该表面具备自清洁功能和“自修复”功能。

关键词 仿生学,高分子仿生表面,荷叶,超疏水/自清洁功能

自然界中的动物和植物经历了几百万年的进化,其结构与功能已经达到了近乎完美的程度。人类在科学和生产实践当中也不断地向大自然学习,师法自然,这极大地丰富了我们认识世界和改造世界的能力。在这一过程当中产生了一门新的科学——仿生学。1960年9月13日在美国召开的第一届仿生学研讨会上,斯蒂尔博士首次提出了仿生学(Bionics)概念^[1],对仿生学的定义如下:仿生学是模仿生物系统的原理来建造技术系统,或者使人造技术系统具有或类似于生物系统特征的科学。简而言之,仿生学就是“模仿生物的科学”。尽管仿生学概念的提出只有几十年,可是人类对仿生学的研究却可以追溯到几千年以前,如战国时期的鲁班仿照叶子的结构发明了锯;古代人模仿鸟类的翅膀发明了风筝等。

仿生学的发展与人类认识自然的水平和层次直接相关,在现代科学手段还没有发明之前,人类模仿生物的功能是在宏观尺度上进行的。随着人类对生物微观结构和化学结构认识的加深,仿生学也进入了一个全新的发展阶

段。如,模仿狗的嗅觉功能制成“电子警犬”;模仿鲎(一种海洋动物)的视觉原理制成“鲎眼电子模型”;模仿神经细胞的机能制成许多种人造神经元;模仿生物酶的功能合成人工酶。仿生学所涉及到的科学领域非常广,已分成许多分支。如,仿生电子学、航空仿生学、化学仿生学、材料仿生学、建筑仿生学、人工肌肉和人工智能等。现代仿生学在微米、纳米尺度上正在进入分子水平上的模拟生物体系,并成为日益关注的科学前沿和创新领域。

生物材料通常具有复杂的内部结构和整体多样性,研究发现其主要构成成分是水、核苷酸(4种)、氨基酸(20种)、多糖和生物矿物等,且在空间上具有分层、有序的结构。这种结构使得它们具有一些优异的性能。家蚕蚕丝由两根丝素和包覆它们的多层丝胶构成分级结构,一根丝素是由900—1400根直径为0.2—0.4 μm 的纤维构成,一根纤维是由800—900根直径为10nm的微纤维构成,微纤维之间存在空隙。蚕丝蛋白的这种结构使得它具有非常优异的力学性能,沿纤维轴向既有较高的强度又有较大的伸长率。竹子是以具有空心结构微纤组成,构成了高径向强度又节省材

* 收稿日期 2004年12月25日

料的结构。植物叶子的表面具有多级结构,表面粗糙结构的差异会导致水在其表面上完全不同的润湿性,德国的巴斯洛特教授研究了上千种植物叶子的表面微结构^[1],几种典型植物叶子表面和其对水的润湿性质如图 1。

在自然界中,荷叶表面是具有疏水性质和自清洁功能的最典型例子之一,图 1 中 c 是荷叶表面的电子显微镜照片,其表面由很多 $10\mu\text{m}$ 左右乳突所组成,而每一个乳突上存在纳米级的二次结构,这种结构使得荷叶表面具有超疏水特性和非常小的滚动角。通过对植物表面的分析,人们认识到由低表面自由能材料构成的粗糙表面应该具有较高的疏水性。众所周知,表面性质是物质最重要的物理化学性质之一,许多物理化学过程,如吸附,催化,润滑,粘合,分散,摩擦,磨损等都与物质的表面性能密切相关。因此物质表面性质研究一直备受关注,而浸润性又是表面性质的一个主要性质,在催化、采油、选矿、润滑、涂饰、防水、生物医用材料等领域有着重要的应用。通过仿生研究,应用不同的材料将可能制备和开发具有特殊表面浸润性材料,这对于加深对表面现象的认识、扩展材料应用范围及提高材料性能有着重要的理论意义和应用价值。

在国家“863”计划新材料领域课题、国家自然科学基金委材料学部课题、中国科学院和化学所创新项目的支持下,徐坚研究员课题组与江雷研究员、董金勇研究员合作,在仿生表面研究上取得了新进展,有关研究成果分别发表在材料领域国际著名学术期刊《先进材料》上。

依据具有自清洁特性的天然荷叶表面微结构,每个微米级乳突同时又是由许多纳米级小乳突构成,通过分子设计制备高分子表面微米-纳米双重结构(Micro-nano-binary structure, NMBs),利用聚合物在溶剂蒸发过程中自聚集、曲面张力和相分离的原理,在室温和大气条件下一步法直接成膜构筑类似荷叶微纳米双重结构的聚合物表面(图 2),得到

图 1 植物叶子表面微结构与水滴的接触角^[1]

图 2 天然荷叶表面微结构(A 和 B)和一步法制备的高分子仿生表面 NMBs 形态(C 和 D)^[2]

了超疏水和疏油性质的仿生涂层,水和油的接触角可高达 166° 和 140° (图 3),而通常荷叶表面的水接触角为 160° (并不具有疏油的性质);所制备的高分子仿生表面的滚动角仅为 $3.4\pm 2.0^\circ$,水珠在表面上可以自由滚动,具有与荷叶表面相似的自清洁效应,同时该仿生表面还具有类似荷叶的“自修复”功能,仿生表面最外层在被破坏的状况下仍然保持超疏水和自清洁的功能。首次提出了一种简便易行的直接成膜法,可在室温下、大面积制备具有与荷叶表面微结构相似的聚合物仿生表面^[2],对于开发新一代的仿生表面具有指导意义。

论文评阅人认为:“这是一篇非常有趣的论文,描述了利用自聚集和纳米微相分离一步法制备具有类荷叶表面结构的聚合物膜,论文非常适合发表在《先进材料》上。该研究成果还申请中国发明专利 2 项。美国化学会在 2004 年 3 月 29 日网页的 Heart Cut 上以“一步法浇铸成膜制备具有荷叶自清洁效应的超双疏表面”为题,评价有关研究结果时指出:“荷叶出淤泥而不染的特性被中国古代的诗人所称赞……从技术上发展有用的自清洁制备方法,徐等人应用了一种非常简单的方法制备出类似荷叶的仿生表面。”

图3 在天然荷叶表面水珠(A)和高分子仿生表面水珠(B)及油珠(C)的接触角^[2]

1×10⁻⁴g/ml 5×10⁻²g/ml MNBs 仿生形态 表面的水润湿性

图4 聚丙烯-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物的单个胶束、聚集体及其表面性质^[3]

在已有文献报道中,制备自清洁功能的超疏水表面大多使用低表面能的含氟、硅基团的物质对表面进行修饰,以降低表面能。然而,自然界中具有自清洁功能的荷叶、芸苔等植物表面仅为表面能较低的植物蜡所覆盖。我们研究的结果是以通用型高分子材料-聚丙烯-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物作为成膜物质,利用两嵌段共聚物在选择性溶剂中溶解性不同而得到多分子胶束溶液(浓度 1×10⁻⁴g/ml),单一胶束粒径在 50—200nm 之间。在溶剂挥发过程中,胶束彼此之间聚集以减小体系的表面能,形成尺寸在 1—2 μm 的球形胶束团聚体(浓度 5×10⁻²g/ml),每个团聚体的表面为众多纳米级的单个多分子胶束所覆盖。构筑高分子表面具有与天然荷叶表面相似的微纳双重结构(图4),用直接成膜法得到了具有三维微纳结构的高分子仿生表面,这一高分子仿生表面表现出类似天然荷叶的自清洁功能^[3],5μl 水滴的接触角为 160.5±2.1°,滚动角 9±2.1°。

该研究结果的意义在于以普通的高分子材料构筑出具有仿荷叶的微纳双重结构表面。尽管表面的浸润性是由表面组成和表面微观

结构两方面所决定,但研究结果表明浸润性对表面微观结构依赖性更大。只要能构筑合适的表面仿生微观结构,无需低表面能物质的修饰就可得到类似荷叶的自清洁仿生表面。论文评阅人认为:“由徐等制备的嵌段共聚物超疏水表面涉及了一个非常有趣主题并且对材料科学具有显著的重要性。”由于高分子材料在涂料工业中所占有的重要地位,该研究成果对扩大制备自清洁仿生表面的材料可选择范围、推动涂料科技发展有潜在的应用价值。

在表面浸润性调控和实现材料疏水-亲水可逆转变方面,江雷研究员领导的课题组最近取得了创新性的研究结果。例如,与徐坚研究员课题组合作,以亲水性的高分子聚乙烯醇为原料,利用模板挤压法制备了具有超疏水性的纳米纤维表面,实现了由亲水性材料向材料超疏水表面的转变^[4]。以该课题组为主,将平板印刷术和等离子体刻蚀技术相结合,用化学气相沉积方法在基底表面上沉积具有三维各向异性微结构的阵列碳纳米管薄膜,利用阵列组合方式的改变,导致了在不同方向上薄膜的浸润性质^[5];用表面引发原子转移自由基聚合方法制备温敏型聚异丙基丙烯酸酰胺薄膜,在 10℃ 温度范围内实现了超亲水和超疏水性质之间的可逆转变^[6]。通过水热法制备氧化锌纳米棒阵列,与水的接触角为 150°,该氧化锌纳米棒阵列薄膜在紫外光的照射下,表面浸润性由超疏水向超亲水转变^[7],接触角为 0°。

生物体在进化过程中,不断地进化以适应环境,已达近乎完美的程度,产生了目前还无法依靠人工合成能得到的高性能、高智能的材料,如骨骼、皮肤等等。仿生材料的研究期望通过结构仿生和功能仿生及其理论计算与模拟,获得高效、低能耗、环境和谐与快速智能应变的新材料及其新性质。通过制备与生物相似结构或者形态,得到人造材料新的性能和与自然界不同的特异性能,如人工类珐琅质高强韧陶瓷、仿生人工骨材料、仿蜘蛛人造纤维;仿造自然界动物和植物的特异功能和智能响应,发展

具有与生物相似或者超越生物现有功能的人工材料,如仿荷叶自清洁材料、仿鲨鱼的自润滑材料、在基因改造的细胞中高效合成手性分子和大分子等。短短百年间,合成材料取得如此成绩不凡的进展,远远超过了自然界的进化速度。从生物产生到现在,已有数亿年乃至更长的历史,生物在自然进化过程中形成了极其高效、智能响应的体系。自然界正好是发展历时很短,同时进步更为快速的人类去学习和模仿的最好和最直接的“老师”和“模特”,材料科学正在从更微观的层次师法自然,通过对原先“熟悉”的天然材料进行再认识,从“仿生学”中汲取自身再发展的营养,这就是正在成为 21 世纪材料科学领域发展的热点和前沿的“仿生科学”的依据和基础。

主要参考文献

- 1 Barthlott W. *Planta* 1997, 202, 1-8; *Annals of Botany* 1997, 79, 667-677.
- 2 Xie Q D, Xu J, Feng L *et al.* *Adv. Materials*, 2004, 16(4), 302.
- 3 Xie Q D, Fan G Q, Zhao N *et al.* *Adv. Materials*, 2004, 16(20), 1 830.
- 4 Feng L, Song Y L, Zhai J *et al.* *Angew Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 800.
- 5 Sun T, Wang G J, Liu H *et al.* *JACS*, 2003, 125, 14 996.
- 6 Sun T L, Wang G J, Feng L *et al.* *Angew Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 357.
- 7 Feng X, Feng L, Jin M *et al.* *JACS*, 2004, 126, 62.

Development of Bionic Polymer Surface with Self-cleaning Function

Xu Jin

(Institute of Chemistry, CAS, 100080 Beijing)

Bionics, an artificial imitation of natural products, has always been a forever dream in the fairy tale or scientific fiction when we were childhood and children live now. However, the development of science in molecular scale makes this dream of childhood and manhood realize today. Such a typical bionic surface, so called “Lotus-effect”, is a symbol or a totem that scientists can develop one-step approach to prepare desired polymer surface and to control its microstructure or morphology at one's pleasure.

The bionic polymer surface is prepared by the formation of multi-molecular micelles of polypropylene-polymethylmethacrylate block copolymer (PP-b-PMMA) in N, N'-dimethylformamide selective solvent. Similar polymer surface is made by one-step casting method of poly (methyl methacrylate)(PMMA) and fluorine-terminated polyurethane (FPU) solution under ambient conditions. The biomimetic micro-nano binary structures, similar to lotus leaf microstructure, are formed on the polymer surfaces. Excellent surface properties are given for these bionic polymer surfaces.

Keywords Bionics, polymer bionic surface, lotus, superhydrophobicity/self-cleaning

徐 坚, 男, 化学研究所副所长, 研究员, 博士生导师。1961 年出生于黑龙江省安达市。现任所学术委员会委员, 国家“863”计划新材料领域高性能结构材料主题专家组组长, 中国材料学会常务理事, 北京市化学会副秘书长。近年来主要研究仿生高分子的构筑、智能响应及其特异性性质; 智能凝胶的凝聚动态过程、分子扩散与识别、控制释放及细胞固定化; 高性能的功能聚合物材料和聚合物光纤材料。2005 年获国家自然科学基金委杰出青年基金。发表论文 100 余篇, 获得授权发明专利 16 项, 申请发明专利 13 项。