



仿生水稻叶表面制备及其润湿性研究

姚佳, 王剑楠, 于颜豪, 杨罕*, 徐颖

吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点联合实验室吉林大学实验区, 长春 130012

* 联系人, E-mail: yanghan@jlu.edu.cn

2012-01-16 收稿, 2012-03-26 接受

国家自然科学基金(60525412, 61077002, 90923037)资助

摘要 自然界中, 水稻叶表面具有对水滴的各向异性滚动特性. 正是由于这种优良的特性在功能表面、微流体等领域广泛的应用前景, 水稻叶仿生研究逐渐成为研究热点. 虽然最近有研究者成功地仿生了水稻叶的微结构和功能, 但是技术手段比较复杂, 也不能进行大面积制备. 采用一种二次转写的方法来制备仿生水稻叶表面. 所制备的表面能精确复制天然水稻叶表面的微纳结构, 并能表现出良好的静态超疏水性. 在动态疏水性方面, 仿水稻叶表面也体现了非常明显的各项异性滚动特性. 系统的测量表明平行叶脉方向和垂直叶脉方向的滚动角分别为 25° 和 40° . 这一技术快捷、可靠、无需昂贵的设备和复杂的工艺, 实现了水稻叶大面积快速制备, 在仿生功能表面方面有着广泛的应用前景.

关键词

各向异性润湿性
超疏水
模板转写
功能材料
水稻叶表面

生物体表面的特殊微结构可以使生物体获得独特的浸润性. 如荷叶表面的乳突状结构使其拥有超疏水自清洁特性^[1]; 水蚤腿上的刚毛状微结构使其可以轻松的站立在水上^[2]; 玫瑰花表面矮宽的凸起状结构以及上面的纳米沟槽结构使其具有对水滴的高黏滞性^[3]等. 受此启发, 对生物体表面的微结构进行浸润性机理研究和仿生制备成了现今功能材料学研究的热点^[4,5]. 目前也已经涌现出多种物理化学方法成功实现了仿生表面的制备, 如模板法、气相沉积法、电纺法、自组装法、激光加工法等^[6~11]. 近年来, 水稻叶以其独特的润湿性得到了研究者的极大关注. 除了常见的超疏水特性, 它还具有各向异性滚动性^[12]. 即水滴倾向于沿平行叶脉方向滚动, 在这一方向呈现出极小的滚动角. 这些特性使得仿生水稻叶表面具有了广泛应用前景, 如控制液体定向流动、无损液体传输、自清洁材料、防腐材料制备等^[13~18]. 目前也出现了各种仿生水稻叶的制备技术, 主要包括光刻、表面褶皱、电纺丝、激光干涉技术等^[19~22]. 特别地, 人们对具有各向异性静态接触角的仿生表面研究制备取得了很大的发展. 如美国国家标准与技

术中心聚合物部的 Chung 等人利用表面起皱的方法制备占空比可调的沟槽结构来实现接触角的各项异性可控. Zhang 等人^[23]利用纳米压印法, 制作了包含微米和亚微米尺度光栅的层级结构, 通过改变亚微米尺度光栅在微米尺度光栅上的方向, 可以实现接触角各向异性的大范围调节. 新墨西哥大学的 Xia 等人^[24]利用双光束干涉来实现强的各向异性接触角; 吉林大学吴东等人^[25]利用四光束干涉来实现两个方向可控的各向异性润湿性. 这些研究对于探究浸润性的机理和摸索仿生技术起到了重要的推动作用. 然而他们并不能实现水稻叶表面良好的动态疏水性, 即极小的滚动角, 也就更无法实现水稻叶表面的各向异性疏水特性. 最近, Wu 等人^[26]通过对水稻叶表面微结构的进一步观察分析, 提出了解释其各向异性动态疏水特性的三级复合结构的新模型, 并通过光刻、转写和纳米涂覆的方法实现了三级复合结构. 实验结果表明, 所制备的表面具有类似水稻叶的各向异性滚动角, 实现了水滴的流向控制. 尽管这种方法实现了仿水稻叶结构和各向异性滚动特性, 但是稍显复杂, 而且对设备依赖性高. 因此, 找出一种快

英文版见: Yao J, Wang J N, Yu Y H, et al. Biomimetic fabrication and characterization of an artificial rice leaf surface with anisotropic wetting. Chin Sci Bull, 2012, 57, doi: 10.1007/s11434-012-5220-1

捷、简单的制备仿生水稻叶表面的技术变成一项亟待解决的难题。

转写技术^[27]是一种仿生领域广泛应用的方法,利用这一方法可以直接复制模板表面的微纳结构。本文中,我们采用了一种十分简便的二次转写技术来实现对水稻叶表面的仿生。直接采用天然水稻叶作为模板,采用弹性聚合物材料通过两次转写,来直接复制水稻叶表面的精细微结构。通过扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对得到的表面与天然水稻叶表面进行对比分析。同时,从静态接触角、滑动角两方面来考察得到的仿生表面的静、动态润湿性。各方面实验结果表明,这一技术在仿生表面制备方面取得了较好的结果,因此,有望在仿生水稻叶表面领域得到推广应用。

1 材料和方法

(i) 材料。实验中我们应用的转写模版为天然的水稻绿色非枯萎叶,采摘自湖南岳阳。两次转写采用的聚合物材料均为美国 Dow Corning 公司生产的聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS),每次转写前将其与配套的固化剂按 10:1 的比例混合均匀使用。氟硅烷购买自福建泉州思康化学,全称为十七氟癸基三乙氧基硅烷。乙醇为分析纯试剂。

(ii) 仿生水稻叶的实验制备方法。图 1 为我们对水稻叶表面进行仿生的流程图。首先截取约 5 cm 长天然水稻叶,用乙醇溶液小心地清洗其表面,晾干后将其平整地粘贴固定于载玻片上。以其为模版,在上面浇注约 3 mm 厚的 PDMS 进行第一次转写。烘烤固化后的 PDMS 表面上会得到水稻叶表面微结构的反结构。将转写后的 PDMS 层小心地揭开,将没有结构的一面小心地粘贴固定在另一块载玻片上,以其表面为模板进行第二次浇注转写。成型后的 PDMS 层便是得到的仿生水稻叶表面。具体的实验步骤如

下:将 PDMS 的前聚体和交联剂按 10:1 的质量比均匀搅拌混合于玻璃容器中,然后将其置于真空烘箱中进行抽真空以去除其中的气泡;每次转写中,将得到的材料浇注于模板上,并在真空烘箱中抽真空去除气泡,在 70℃ 的烘箱中加热固化 4 h,冷却后剥离即得到转写结构。由于两次转写材料都是 PDMS,为了便于第二次转写后两者的剥离,需要在第二次转写操作之前对 PDMS 模版进行表面改性处理。我们采用氟硅烷进行低表面能修饰,将带有模版的载玻片置于培养皿中,载玻片旁边滴两滴氟硅烷,密封培养皿。将培养皿置于 60℃ 烘箱中 3 h,关闭烘箱电源让其自然冷却。这样便将具有低表面自由能的氟硅烷嫁接于结构表面,以降低界面间黏附力,这样进行第二次转写时便可轻松的剥离两种材料而不损伤两者结构。如此通过两次转写便可以便捷的获得仿生水稻叶表面。

(iii) 仿生水稻叶的表征方法。仿生水稻叶表面的表面微结构形貌主要采用场发射扫描电子显微镜(日本 JEOL 生产,型号 JSM-7500F)来进行表征。分别观察两次转写得到的 PDMS 表面微结构,并与天然水稻叶进行对比,从亚毫米、微米、纳米 3 个量级分别考察得到的表面的微结构的完整性。仿生水稻叶表面的疏水特性主要从静态和动态两个方面来表征,采用接触角测量仪(德国 DataPhysics Instruments GmbH 生产,型号 OCA20)。静态疏水性用静态接触角来表征,将约 4 mL 的超纯水缓慢滴于水平放置的仿生水稻叶表面上,来测量仿生水稻叶表面垂直和平行叶脉两个方向上的接触角。动态疏水性用滚动角来表征,采用的仪器仍是接触角测量仪。将仿生水稻叶表面水平置于测试台上,滴上约 4 mL 的水滴。然后缓慢调整倾斜测试平台,当水滴刚要滑动时,记下测试平台倾斜的角度。这一角度即是该表面的滚动角,同样我们考察两个方向上的滚动角。

2 结果与讨论

图 2 为自然水稻叶表面微结构的 SEM 照片。从图 2(a)可以看出,水稻叶表面存在一个亚毫米量级的大尺寸沟槽周期结构,测量表明其宽度和高度可以分别达到约 200 和 50 μm 。这种大尺寸的沟槽相当于光栅结构,这也正是水稻叶表面会呈现各项异性的静态疏水角的根本原因。沟槽上分布着无数宽约 3~5 μm ,高约为 5~8 μm 的微米级微柱。进一步放大可以

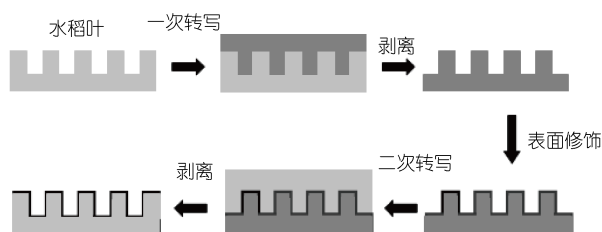


图 1 仿生水稻叶的制备过程

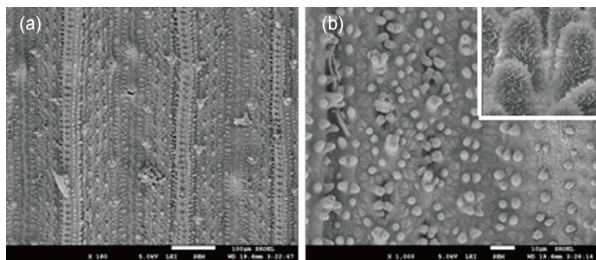


图2 水稻叶表面的SEM图

(a) 水稻叶表面的大周期沟槽结构 SEM 照片, 标尺为 100 μm . 沟槽延伸的方向即叶脉方向; (b) 水稻叶表面微纳复合结构 SEM 照片, 标尺为 10 μm . 嵌入的图为微柱进一步放大图, 可以看出很明显的纳米片状结构

看出(图 2(b)), 微柱上有丰富的纳米片状结构. 微米柱和纳米片层结构一起构成了复合微纳结构. 这种微纳复合结构提供了足够的粗糙度, 从而使得水稻叶表面有很好的超疏水性. 另外, 大尺度的沟槽结构沿叶脉方向延伸, 微柱阵列也在这一方向呈现规则排布, 而在垂直叶脉方向则呈无序排列. 这一结构的特性使得水滴更易沿着叶脉方向运动, 即水滴在此方向拥有最小的滑动角, 水稻叶表面具有各向异性的滚动特性.

要考察我们的仿生水稻叶制备方法是否优良, 首先要对得到的表面形貌进行比较. 图 3 为用扫描电

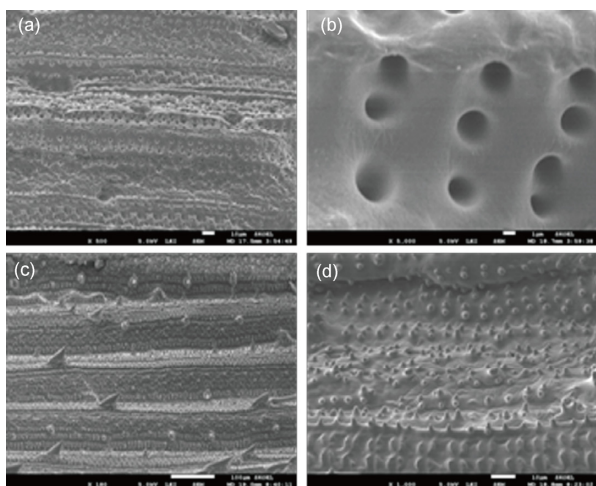


图3 第一、二次转写得到的表面结构的SEM图

(a) 第一次转写的PDMS模板SEM图; (b) 局部放大图, 可以看出第一次转写能完整的保留水稻叶的亚毫米、微米、纳米三级结构的反结构; (c) 二次转写后得到地PDMS的SEM照片; (d) 为其局部放大图, 可以看出这一仿生表面能完整地复制水稻叶表面的亚毫米尺度沟槽结构和微米尺度的柱状结构, 较好地复制纳米级片状结构

子显微镜得到的第一、二次转写的结构表面形貌图. 图 3(a), (b)为第一次转写得到的模板的SEM照片. 对比图 2, 可以看出第一次得到的结构是水稻叶表面结构的反结构, 其中包括亚毫米尺度沟槽的反结构和其上单向规则排列的微米级孔阵列(图 3(a)). 微米级孔阵周围有无规则分布的纳米级褶皱结构(图 3(b)), 这也正是水稻叶表面结构上纳米级片状结构的反结构. 图 3(c), (d)为我们二次转写得到的仿生水稻叶表面. 图 3(c)明显地显示了与水稻叶表面一致的亚毫米级结构和微米结构, 从标尺可以读出, 微米结构的尺寸基本保持在原来的大小. 图 3(d)则表明了微米柱上及周围保留了部分的纳米片层结构. 所以总的来说, 我们的方法能够很好地复制保留水稻叶表面的宏观结构以及微纳复合结构.

进一步地, 我们对制备的仿生表面的浸润性进行测试, 并与天然水稻叶进行对比. 静态接触角方面, 对于天然水稻叶来说, 对应垂直和平行叶脉两个方向的静态接触角测量结果分别为 $151^\circ \pm 2^\circ$ (图 4(a)) 和 $146^\circ \pm 4^\circ$ (图 4(b)), 表现出良好的超疏水性和明显的各向异性的接触角特性. 对于仿生水稻叶表面, 这两个方向的测量结果分别为 $153^\circ \pm 3^\circ$ (图 4(c)) 和 $145^\circ \pm 2^\circ$ (图 4(d)). 这一数据表明, 由于 PDMS 良好的图形复制能力和低表面能材料特性, 制备的仿生水稻叶表现出和天然水稻叶几乎相同的静态疏水性.

水稻叶独特的浸润性尤其体现在其各向异性的滚动角特性上. 滚动角即当液滴静置在表面上, 倾斜表面当水滴刚好滚动时表面倾斜的角度. 这一参数越低, 说明水滴在表面越易滚动, 表面的动态疏水性

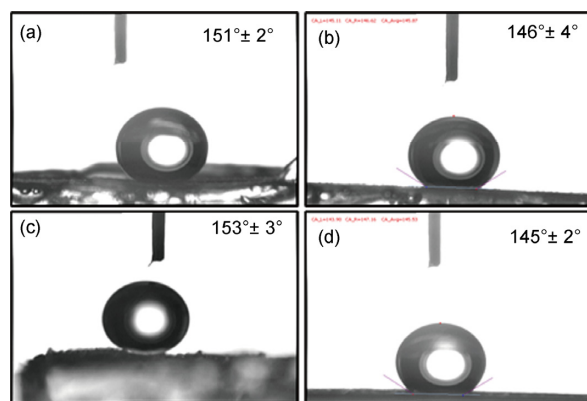


图4 水稻叶和仿生水稻叶表面的静态疏水性测试

(a), (b)分别为水稻叶表面的垂直、平行叶脉方向的接触角; (c), (d)分别为仿生水稻叶表面的垂直、平行叶脉方向接触角

越好。同样, 我们进行了两个方向上动态滚动角的测试。测试结果如图 5 所示。由于接触角测量仪系统中, 样品平台和 CCD 是一体的, 所以我们捕获的图片中水滴和平台始终都是水平的。但是可以从针头倾斜来看出倾斜的效果。测量结果显示, 在垂直和平行于叶脉方向上, 滚动角分别为 40° (图 5(a))和 25° (图 5(b)), 虽然这两个方向的接触角各向异性较小(图 3), 但是滚动角却有很大的差异, 证明我们制备的仿生水稻叶表现出明显的各向异性滚动特性。但是对于自然水稻叶来说, 这两个方向的滚动角分别为 9° 和 3° , 这主要归因于我们的材料和天然水稻叶的差异以及部分纳米结构的缺失。

3 结论

针对目前水稻叶表面特殊浸润性的特点, 以及当前对水稻叶表面各向异性润湿性仿生技术手段的不足。本文以水稻叶表面作为模板, 采用二次转写的方法制备了仿生水稻叶表面。实验获得的仿生表面, 很好的复制了天然水稻叶表面的三级宏、微和纳结构, 并且呈现出和水稻叶类似的各向异性疏水特性, 即高的接触角和各向异性滚动角。所以总的来说, 这一方法能很好地仿生水稻叶表面的结构和功能。这一方法简单可靠, 成本低廉, 无设备依赖。采用这一方法

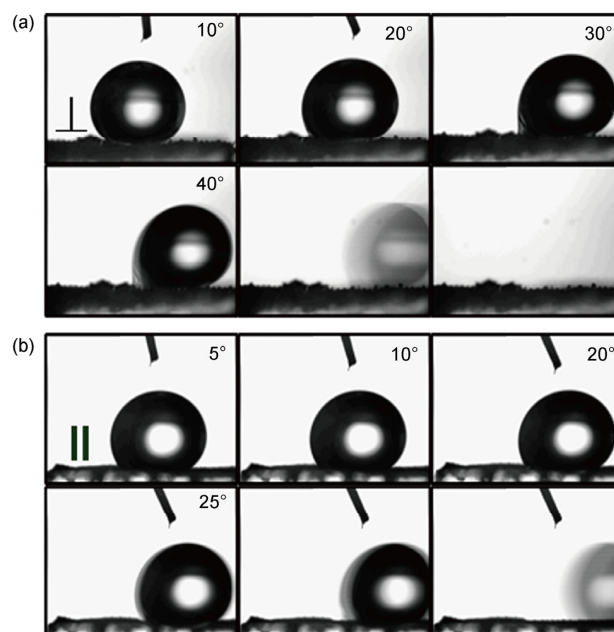


图 5 仿生水稻叶各向异性滚动角测试

(a) 仿生水稻叶表面垂直叶脉方向的滚动角测试过程图, 当平台倾斜 40° 时, 水滴即开始滚动。(b) 为仿生水稻叶表面平行叶脉方向的滚动角测试过程图, 滚动角约为 25° 。两个方向滚动角差距很大, 表现了很明显的各项异性滚动特性

制备仿生水稻叶将在微流控和无损液体传输等领域有广泛的应用前景。

参考文献

- 1 Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Ann Bot*, 1997, 79: 667–677
- 2 Gao X F, Jiang L. Water-repellent legs of water striders. *Nature*, 2004, 432: 36
- 3 Xi J M, Jiang L. Biomimetic superhydrophobic surface with high adhesive forces. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 6354–6357
- 4 Li M H, He B, Qin H Y, et al. A wet adhesion inspired biomimetic pad with direction dependence and adaptability. *Chin Sci Bull*, 2011, 56: 1935–1941
- 5 Hyuneui L, Jung D H, Noh J H. Simple nanofabrication of a superhydrophobic and transparent biomimetic surface. *Chin Sci Bull*, 2009, 54: 3613–3616
- 6 Feng L, Song Y L, Zhai J, et al. Creation of a superhydrophobic surface from an amphiphilic polymer. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 115: 824–826
- 7 Lau K K S, Bico J, Teo K B K, et al. Superhydrophobic carbon nanotube forests. *Nano Lett*, 2003, 3: 1701–1705
- 8 Lu X B, Zhou J H, Zhao Y H, et al. Room temperature ionic liquid based polystyrene nanofibers with superhydrophobicity and conductivity produced by electrospinning. *Chem Mater*, 2008, 20: 3420–3424
- 9 Srinivasan S, Praveen V, Philip R, et al. Bioinspired superhydrophobic coatings of carbon nanotubes and linear π systems based on the “bottom-up” self-assembly approach. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 5750–5754
- 10 Wang L, Xu B B, Chen Q D, et al. Maskless laser tailoring of conical pillar arrays for antireflective biomimetic surfaces. *Opt Lett*, 2011, 36: 3305–3307
- 11 Wu D, Chen Q D, Xia H, et al. A facile approach for artificial biomimetic surfaces with both superhydrophobicity and iridescence. *Soft Matter*, 2010, 6: 263–267
- 12 Feng L, Li S H, Li Y S, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Adv Mater*, 2002, 14: 1857–1860

- 13 Haneveld J, Jansen H, Berenschot E, et al. Wet anisotropic etching for fluidic 1D nanochannels. *J Micromech Microeng*, 2003, 13: 62–66
- 14 Feng R T, Wu X D, Xue Q J. Profile characterization and temperature dependence of droplet control on textured surfaces. *Chin Sci Bull*, 2011, 56: 1930–1934
- 15 Gau H, Herminghaus H, Lenz P, et al. Liquid morphologies on structured surfaces: Microchannels to microchips. *Science*, 1999, 283: 46–49
- 16 Wu D, Wu S Z, Chen Q D, et al. Curvature-driven reversible in situ switching between pinned and roll-down superhydrophobic states for water droplet transportation. *Adv Mater*, 2011, 23: 545–549
- 17 Fürstner R, Barthlott W. Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2005, 21: 956–961
- 18 Fang Y, Sun G, Wang T Q. Hydrophobicity mechanism of non-smooth pattern on surface of butterfly wing. *Chin Sci Bull*, 2007, 52: 711–716
- 19 Sommers A D, Jacobi A M. Creating micro-scale surface topology to achieve anisotropic wettability on an aluminum surface. *J Micro-mech Microeng*, 2006, 16: 1571–1578
- 20 Chung J Y, Youngblood J P, Stafford C M. Anisotropic wetting on tunable micro-wrinkled surfaces. *Soft Matter*, 2007, 3: 1163–1169
- 21 Wu H, Zhang R, Sun Y, et al. Biomimetic nanofiber patterns with controlled wettability. *Soft Matter*, 2008, 4: 2429–2433
- 22 Yang Y L, Hsu C C, Chang T L, et al. Study on wetting properties of periodical nanopatterns by a combinative technique of photolithography and laser interference lithography. *Appl Surf Sci*, 2010, 256: 3683–3687
- 23 Zhang F X, Low H Y. Anisotropic wettability on imprinted hierarchical structures. *Langmuir*, 2007, 23: 7793–7798
- 24 Xia D Y, Brueck S R J. Strongly anisotropic wetting on one-dimensional nanopatterned surfaces. *Nano Lett*, 2008, 8: 2819–2824
- 25 Wu S Z, Wu D, Yao J, et al. One-step preparation of regular micropearl arrays for two-direction controllable anisotropic wetting. *Langmuir*, 2010, 26: 12012–12016
- 26 Wu D, Wang J N, Wu S Z, et al. Three-level biomimetic rice-leaf surfaces with controllable anisotropic sliding. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 2927–2932
- 27 Zheng B, Tice J D, Ismagilov R F. Formation of arrayed droplets by softlithography and two-phase fluid flow, and application in protein crystallization. *Adv Mater*, 2004, 16: 1365–1368