

超疏水表面的研究进展^{*}

赵 宁 卢晓英 张晓艳 刘海云 谭帅霞 徐 坚^{**}

(中国科学院化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 表面的浸润性是决定材料应用的一个重要性质,许多物理化学过程,如吸附、润滑、黏合、分散和摩擦等均与表面的浸润性密切相关。近年来,由于超疏水表面在自清洁表面、微流体系统和生物相容性等方面的潜在应用,有关超疏水表面的研究引起了极大的关注。本文综述了超疏水表面研究的新进展:简单介绍了表面浸润性的表征手段和影响因素,归纳了超疏水表面的制备方法和相关的理论分析,对超疏水表面研究的发展进行了展望。

关键词 超疏水 仿荷叶 多级结构 滞后 接触角 滚动角

中图分类号: O647 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2007)06-0860-12

Progress in Superhydrophobic Surfaces

Zhao Ning Lu Xiaoying Zhang Xiaoyan Liu Haiyun Tan Shuaixia Xu Jian^{**}

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Surface wetting behavior is of great importance in determining the application of various materials. Many physicochemical processes, such as adsorption, lubrication, adhesion, dispersion, friction and so forth are closely related with the wettability of materials. In the last decade, surfaces with ultra hydrophobicity have aroused much research interests owing to their potential application in self-cleaning coatings, microfluidics and biocompatible materials and so on. The recent progress in the study of superhydrophobic surface is summarized in three parts. In the first part the characterization and influences of wettability are briefly introduced; in the second part new development of superhydrophobic surfaces is summarized from both experimental and theoretical aspects; in the third part the prospect of the development in this field is proposed.

Key words superhydrophobic; lotus-leaf-like; hierarchical structure; hysteresis; contact angle; sliding angle

1 引言

表面的浸润性与许多物理化学过程,如吸附、润滑、黏合、分散和摩擦等密切相关。在催化、采油、选矿、润滑、涂饰、防水和生物医用材料等众多领域中,表面浸润性都有着重要的应用。因此,研究和开发具有特殊表面浸润性的材料对加深表面现象认识、扩展材料应用范围及提高材料应用性能有着重要的意义。

1.1 浸润性的表征

通常以接触角 表征液体对固体的浸润程度。在理想的固体表面上(结构、组成均一),接触角具有特定的值并由表面张力决定,满足 Young's 方程^[1]:

$$\cos \theta = (\sigma_{sg} - \sigma_{sl}) / \sigma_{lg} \quad (1)$$

σ_{sg} 、 σ_{sl} 、 σ_{lg} 分别为固气、固液、气液间的界面张力。

真实固体表面在一定程度上或者粗糙不平,或者化学组成不均一,所以实际测定的表观接触角与 Young's 方程预计值有较大的差异,而且真实表面的

收稿: 2006 年 8 月, 收修改稿: 2006 年 10 月

* 国家自然科学基金项目 (No. 50373049)、杰出青年基金项目 (No. 50425312) 和创新群体基金项目 (No. 50521302) 资助

** 通讯联系人 e-mail: jxu@iccas.ac.cn

接触角并不唯一。向某一固体表面上已达平衡的水滴通过加水或抽水的方式来使接触角增大或减小,定义接触线开始前移时的临界接触角为前进角(θ_a),而接触线收缩时的临界接触角为后退角(θ_r),两者的差值($\theta_a - \theta_r$)称为接触角滞后。表观接触角则处于前进角和后退角两个临界值范围之间^[2,3]。

接触角滞后的存在使得水滴在倾斜的表面上不一定向下移动。随着倾斜角的增大,在重力作用下,水滴前部分的接触角增加而后部分的接触角减小。只有同时达到临界接触角时水滴才会向下滑动,定义这时的倾斜角为滚动角(sliding angle, SA)。若表面的滞后较小,水滴在倾斜表面上始终保持球冠状形貌,那么与接触角滞后的关系可表示为^[4]:

$$l(\cos \theta_r - \cos \theta_a) = gV \sin \alpha \quad (2)$$

其中 l 是接触面积沿移动方向的直径, V 是水滴的体积, γ 是水的表面张力。从公式(2)可知,滞后越小,水滴就越易滚动。

1.2 影响表面浸润性的因素

Wenzel^[5,6]和 Cassie 等^[7,8]在上个世纪 40 年代分别揭示了真实表面的非均一性对表面浸润性的影响,对 Young's 方程进行了修正。

Wenzel^[5,6]发现表面的粗糙结构可增强表面的浸润性,认为这是由于粗糙表面上的固液实际接触面积大于表观接触面积的缘故。如图 1(a)所示,假设在某一粗糙表面上(组成均一,微观结构的尺寸远小于水滴的尺寸),水滴的接触线移动一个微小的距离 dx ,那么整个体系的表面能的变化 dE 可表示为:

$$dE = r(\gamma_{sl} - \gamma_{sg})dx + \gamma_l dx \cos \theta \quad (3)$$

其中 r 为表面粗糙因子,其值为表面的实际面积与几何投影面积之比。在平衡状态时表面能应最小,所以得到 Wenzel 方程

$$\cos \theta = r(\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) / \gamma_l = r \cos \theta_1 \quad (4)$$

方程(4)揭示了粗糙表面的实际接触角与 Young's 方程中的本征接触角之间有如下的关系:若 $\theta < 90^\circ$,则 $\theta < \theta_1$,即表面的亲水性随表面粗糙程度的

增加而增强;若 $\theta > 90^\circ$,则 $\theta > \theta_1$,即表面的疏水性随表面粗糙程度的增加而增强。

Cassie 等^[7]研究了组成的不均一性对表面浸润性的影响,如图 1(b)所示,认为这种组成非均一表面的浸润性是各个组分浸润性的加和,表观接触角(θ)与各组分本征接触角(θ_i)的关系如下:

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (5)$$

f_i 是构成表面各组分的重量分数, $f_1 + f_2 = 1$ 。

值得注意的是 Cassie 方程不适用于宏观尺度组成不均一的表面。Extrand^[9]以具有环状不均匀组成(1和2)的平整表面为模型,水滴与表面的接触面尺寸 w 与某一组分 i 的尺寸 D 相近,发现当水滴体积增大,使得 w 大于 D 时,接触角由 θ_1 变为 θ_2 ,而并非介于 θ_1 和 θ_2 之间的某一平均值。所以组成不均一的平整表面的接触角只与三相接触线处的组成有关,与固液接触面的组成无关;而在三相线处的组成对接触角的影响是符合 Cassie 方程的。此外,即便是同一组成的物质,由于晶型不同表面的接触角也会有明显的差异^[10]。

对于接触角的滞后,一般来说表面粗糙度会增加表面滞后^[2]。Johnson 等^[2]以粗糙的蜡表面为模型,通过在一定温度下使蜡融化来控制表面的粗糙度,发现表面的前进角随粗糙度的增加而增加至趋于恒定,而后退角则先减小,然后急剧增加至趋于恒定。所以接触角滞后随粗糙度的变化可分为两个区域:首先粗糙度的增加使得表面的滞后从 15° 增大到 100° ;当粗糙度继续增大,滞后则显著减小至 10° 左右。

Drelich 等^[11]在微米级条状亲水、疏水微区构成的平整表面上发现,表面浸润性与组成的取向有关。三相接触线垂直于条状微区处的表观接触角、前进和后退角均比平行于条状微区处的小 $2-10^\circ$ 。

当表面不存在较大尺度的非均一性时,固液之间分子水平的相互作用差异也是造成滞后的原因^[12,13]。Extrand^[13]研究了一系列光滑的脂肪族聚酰胺表面的浸润性,发现表面的前进角和后退角随着聚合物表面酰胺基含量的增加而减小,但是接触角滞后的变化趋势却相反。Yoshida 等^[14]研究了光滑的甲基丙烯酸甲酯(MMA)及含氟甲基丙烯酸酯(FMA)的共聚物表面的浸润性,通过调节含氟链段的长度及共聚物中含氟甲基丙烯酸酯的比例来控制共聚物表面的氟含量,发现接触角随表面氟含量的增加而增大,但是滞后和滚动角的变化趋势却是先

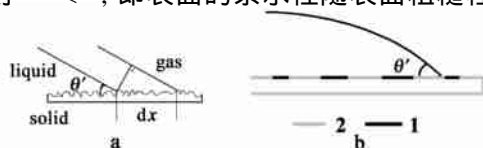


图 1 粗糙表面(a)和化学异质表面(b)上的表观接触角

Fig. 1 Apparent contact angle on (a) rough and (b) chemically heterogeneous surface

增加后减小。研究还发现,随着表面氟含量的增加,水滴滚动由匀速运动变成匀加速运动。

此外,表面的污染物或水中含有的一些溶质也会导致滞后的产生^[2]。

2 超疏水表面的研究与应用

2.1 超疏水表面的应用

从影响表面浸润性的主要因素可知,提高表面的粗糙度并降低其表面能可以显著地增强表面的疏水性。这一原则在自然界中有着生动的体现。许多植物叶面、水禽羽毛都具有超疏水性^[15-21]。这些动、植物的表面一般都分泌有疏水的油脂或蜡,而且表面非常粗糙,与水的接触角可达 150°以上。以荷叶为例,图 2a 的电镜照片显示荷叶表面有许多微米级的小乳突,而这些乳突及乳突之间又被众多纳米级的蜡晶所覆盖。这种微纳二次结构不仅减少了固液接触面积,而且也使得表面与污染物的接触面积较少,作用力较弱;液滴滚动时,表面的污染物很容易被带走(如图 2b 所示)。

超疏水表面的自清洁特性引起了研究者的极大兴趣,这种效应在生产和生活中具有非常广阔的应用^[22-26]。例如,Khorasani 等^[27]用血小板黏附实验证实二氧化碳脉冲激光处理后的超疏水有机硅弹性体表面具有优异的血液相容性,可用作人体植入材料的表面涂层;Barrat 等^[28]发现在微流体管道内壁涂敷粗糙的超疏水表面可以降低微流体通过通道时的阻力;Nun 等^[29]制备出适用于生活用品表面的具有抗菌自清洁效应的超疏水表面。超疏水表面涂层用于卫星接收天线还可避免积雪造成的通讯质量变差或中断^[22]。

由于超疏水表面的优异性质和重要应用,有关超疏水表面的研究近十年来受到极大的关注。表面微结构与表面浸润性之间关系的理论研究也不断深入,为制备最佳的表面结构提供理论指导。

2.2 超疏水表面的制备方法

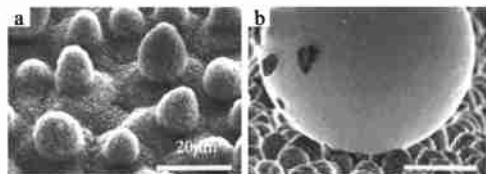


图 2 荷叶表面的电镜照片及汞在表面滚动时对污染物的黏附^[15]

Fig. 2 SEM images of (a) lotus leaf and (b) mercury drop that picks up contaminants while sliding on the lotus leaf^[15]

2.2.1 刻蚀技术

McCarthy 等^[30]利用等离子体聚合的方法,在对苯二甲酸乙二醇酯表面上制备七氟丙烯酸酯薄膜,得到的表面与水的接触角为 173°;Teare 等^[31]用等离子体聚合的方法,分别在玻璃和棉花纤维上聚合含氟烯烃,也得到了超疏水表面。McCarthy 等^[32]用射频等离子体刻蚀双轴取向的聚丙烯膜,并加入聚四氟乙烯对聚丙烯的表面进行氟化改性,通过调节时间来控制聚丙烯表面的粗糙度和氟化程度,接触角可达 $\theta_{\text{a}}/\theta_{\text{r}} = 172^\circ/169^\circ$ 。他们^[33]还利用光刻蚀的方法制备具有微米级柱状阵列结构的硅表面(图 3),然后用硅烷偶联剂进行疏水处理得到超疏水表面;Bico 等^[34]利用模板刻蚀法,在硅表面上制备了具有微米级的针状、孔状及条状结构的粗糙表面,经氟化处理后表面与水的接触角(contact angle, CA)分别为 167°, 131° 和 151°。

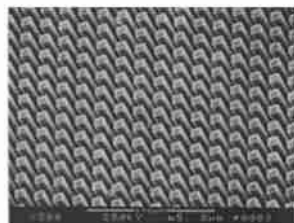


图 3 等离子刻蚀硅片形成的微米级柱状体的形貌^[33]

Fig. 3 Morphology of silicon wafer with microscaled pillars prepared by plasma etching^[33]

冯琳等^[35]利用激光刻蚀有机硅表面,得到了微米-亚微米-纳米多级结构的超疏水表面,并用高精度的微电子机械天平测定了表面与水的黏附力。结果表明,随着表面粗糙度的增加,黏附力显著降低。Kim 等^[36]使用辉光放电射频等离子体技术,在大气环境下在基体表面上生成了尺寸在几十纳米的 CF_x 聚集体。整个过程无需真空环境,还可在线连续进行。不必在基体表面形成微结构,这些 CF_x 聚集体修饰的基体表面就显示超疏水性,CA 达 170°。表面的平均粗糙度只有 10 nm,这是文献报道的表面结构尺寸最小的超疏水表面。

2.2.2 溶胶凝胶

Rao 等^[37]用溶胶凝胶的方法,以甲基三甲氧基硅烷为前驱体,在甲醇溶液中,氨水为催化剂,得到的粗糙硅气溶胶表面的 CA 可达 170°。用类似的方法,Shirtcliffe 等^[38]也得到了形貌相似的超疏水表面。

2.2.3 化学气相沉积

Lau 等^[39]在碳纳米管阵列薄膜的表面上以化学气相沉积法沉积一层共形的聚四氟乙烯膜,得到的材料表面具有很好的疏水性,环境扫描电镜 (ESEM) 观察到即使是微米级的水珠也可以球状停留在表面上 (图 4)。江雷等^[40]利用化学气相沉积法在石英基底上制备了各种蜂窝状、柱状和岛状的阵列碳纳米管膜,接触角均大于 160° 。

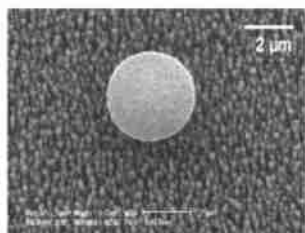


图 4 超疏水碳纳米管阵列表面微米级水滴的环境扫描电镜照片^[39]

Fig. 4 ESEM image of microscale water drop on superhydrophobic carbon nanotube alignment surface^[39]

2.2.4 机械拉伸

Genzer 等^[41]在处于拉伸状态的硅橡胶表面光引发接枝一层半氟烷基三氯硅烷,形变恢复后表面的氟烷烃密度增加,表面与水的接触角仅为 131° ,但有着优异的持久疏水性。在水中浸泡 7 天后,接触角仅下降 $5\sim 10^\circ$ 。韩艳春等^[42]通过对 PTFE 橡胶带进行简单的拉伸,随着拉伸率的增大,构成橡胶的纤维状 PTFE 晶体之间的距离增大,导致表面的粗糙度增加,表面 CA 也随之增加。在 190% 的拉伸率时,CA 达 165° 。

2.2.5 聚合物溶液成膜

Erbil 等^[43]以等规聚丙烯为成膜物质,通过选择合适的溶剂、沉淀剂和成膜温度来调控溶液成膜过程中聚合物的结晶速率,得到了具有多孔结构的聚合物表面,与水的 CA 可达 160° 。采用类似的方法用低密度聚乙烯^[44]、聚氯乙烯^[45]和聚偏氟乙烯^[46]等也可得到多级结构的超疏水表面。徐坚等^[47]利用混合聚合物在溶液成膜过程中的自聚集、曲面张力和相分离的原理,在温和的大气环境中直接成膜,简单方便地得到了与水、油的 CA 分别为 166° 和 140° 的超疏水表面,滚动角仅为 $3.4 \pm 2.0^\circ$ ($5\mu\text{l}$ 水滴)。此外,徐坚等^[48]还通过分子设计,以含低表面能嵌段的聚苯乙烯-*b*-聚二甲基硅氧烷 (PS-*b*-PDMS) 为成膜物质,用 PDMS 来降低表面的表面能、用 PS 来构筑粗糙表面,通过水蒸气诱导该嵌段共聚物的胶束溶液进行相分离,一步实现了表面粗糙化和对粗糙

表面进行低表面能修饰的目的,得到了共聚物超疏水表面 (图 5)。Vogelaar 等^[49]将聚合物溶液浇注在具有微米结构的模板上,利用模板本身的微结构和成膜过程中的微相分离,得到了具有多级结构的超疏水表面。

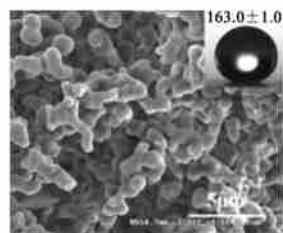


图 5 PS-*b*-PDMS 超疏水表面的形貌^[48]

Fig. 5 Morphology of superhydrophobic copolymer surface^[48]

2.2.6 模板技术

江雷等^[50]将聚丙烯腈原溶液通过多孔氧化铝模板挤入凝固液中固化,制备的针状聚丙烯腈纳米纤维阵列与水的 CA 达 173° ;将该纳米阵列聚丙烯腈纤维膜进行热解处理,得到了在全 pH 值范围内具有超疏水性的纳米结构碳膜^[51]。用类似的模板挤压法,以亲水性的聚乙烯醇为原料制备出了超疏水的纳米纤维表面 (图 6),纤维表面与水的 CA 大于 170° ^[52]。研究认为产生这一奇特现象的原因在于聚乙烯醇分子的构象在表面发生了重排,亲水性基团形成向内的分子间氢键,使得疏水的 CH_2 基团向外,导致整个体系的表面能降低。这是文献中首次以亲水物质制备超疏水表面的报道,但是文中并未研究该表面的接触角滞后。Lee 等^[53]用多孔氧化铝为模板,通过热压的方法将模板上的聚苯乙烯 (PS) 压入孔中,然后降温去除模板,得到具有纳米结构的 PS 表面,通过模板的尺寸,可以控制 PS 表面的微结构。研究发现得到的 PS 表面的疏水性随着表面粗糙度的增加而增强。具有纳米纤维阵列形貌的 PS

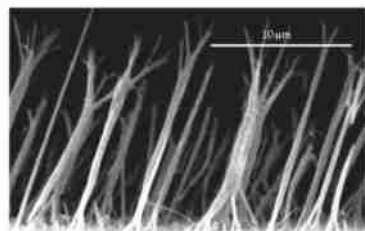


图 6 模板挤出法制备的聚乙烯醇纳米纤维垫的电镜照片^[51]

Fig. 6 SEM image of PVA nanofiber mat prepared by template extrusion^[51]

表面的前进角和后退角分别为 155° 和 147°。

2.2.7 电纺技术

江雷等^[54]通过电纺的方法制备出一种具有多孔微球与纳米纤维复合结构的聚苯乙烯超疏水薄膜。其中多孔微球对薄膜的超疏水性起主要作用,而纳米纤维则交织成一个三维的网络骨架,“捆绑”住多孔微球,增强了薄膜的稳定性,CA 为 160.5°。Acatay 等^[55]将丙烯腈与二甲基异丙苯基二异氰酸酯共聚,得到的共聚物与全氟线性二元醇、己酸乙基锡在 DMF 中混合,通过调节溶液的黏度和聚合物的分子量,用电纺丝的方法得到表面形貌可控的、分别为微米级小球堆积、小球与纤维复合及完全由微纤维交织构成的多种表面形貌。研究发现小球堆积的表面上三相线更为不连续,疏水性更好,得到的最佳疏水表面的 CA 达 166°,SA 为 4.3°(10 mg 水滴)。Rutledge 等^[56]用电纺技术得到 PS 与 PS-*b*-PDMS 的共混物(57/43, vol %)的纤维(图 7),直径在 150—400nm。由于 PDMS 的表面能低且与 PS 的相容性很差,共混物在纺丝过程中发生相分离且 PDMS 向表面富集。电纺得到的混合聚合物无纺布表面自身所具有的粗糙度及低表面能物质向表面富集的共同作用使得表面具有超疏水性,CA 达 163°,滞后 15°($\gamma_a/\gamma_r = 164^\circ/149^\circ$)。此外,他们还将电纺丝技术与化学气相沉积技术相结合,先通过电纺得到粗糙的聚己内酯表面,然后在表面沉积一层薄层低表面能的甲基丙烯酸全氟辛基乙酯,得到的表面 CA 可高达 175°且滞后很小^[57]。Singh 等^[58]用电纺丝技术得到含氟聚磷氮烯的无纺垫,无纺垫自身的粗糙结构及氟原子向表面富集的共同作用致使表面呈现超疏水性。朱美芳等^[59]用亲水性的聚合物——聚羟基丁酸戊酸共聚酯通过电纺的方法得到多级结构的聚合物表面,无须疏水处理,CA 即可高达 158°。

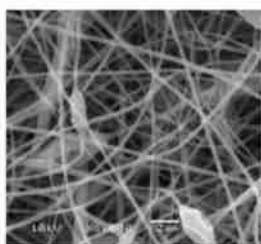


图 7 电纺法制备的超疏水无纺布的典型形貌^[56]

Fig. 7 Typical topography of the superhydrophobic nonwaved fabric from electrospinning^[56]

2.2.8 电化学方法

张希等^[60-64]以电化学方法为基础制备了一系

列的超疏水表面。他们将层层自组装技术与电化学沉积相结合,在组装有聚电解质的氧化铟锡电极表面沉积金颗粒,通过控制电压和电解液中的沉积时间,得到了表面形貌和密度可控的金颗粒的聚集体。枝状聚集体密集堆积的表面经十二烷基硫醇进行疏水处理后,水接触角高达 156°,而且滞后很小,滚动角仅为 1.5°^[60]。该方法也可用于电沉积银颗粒来制备超疏水表面^[61]。此外,他们还利用原电池反应在 *p*-硅片(100)等其它基板表面沉积一层纳米结构的银颗粒,经过同样的疏水处理后得到 CA 为 154°,SA 小于 5°(4μl 水)的超疏水表面^[62]。江雷等^[63]用电化学沉积得到粗糙的氧化锌表面,CA 为 128°,经氟硅烷处理后 CA 提高到 152°。用同样的方法,Fujishima 等^[66]制备的氧化锌表面的粗糙度更高。这种粗糙度的差异明显影响到表面的疏水性,所得表面的前进角 167°,后退角 159°,水滴在表面上很容易滚动(图 8)。

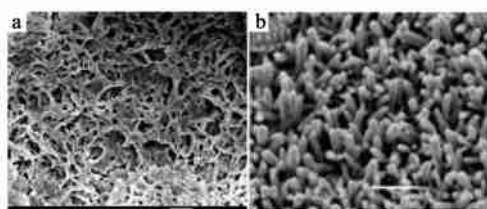


图 8 不同形貌(a)^[65]和(b)^[66]的氧化锌超疏水表面

Fig. 8 SEM images of superhydrophobic ZnO surface of (a)^[65] and (b)^[66] with different morphology

2.2.9 自组装技术

Schlenoff^[67]利用层层自组装技术得到含氟聚电介质和棒状黏土复合的超疏水表面。在组装过程中黏土发生聚集,形成微米尺度的聚集体(图 9)。黏土堆积造成的粗糙表面与含氟聚电介质的低表面能的共同作用使得表面的疏水性显著提高。CA 达 168°,滞后 13°。Rubner^[68]用静电自组装技术得到蜂窝状的聚电介质表面,然后在表面引入无机纳米硅颗粒提高表面的粗糙度,经含氟硅烷疏水修饰后,得到超疏水表面。用类似的方法,Cho 等^[69]用氧化锆和氧化硅的纳米颗粒来提供粗糙度,得到有机-无机杂化超疏水表面。但是组装次数显著降低(约 10 次即可),而且通过在薄膜中引入交联剂对表面进行后交联,提高了表面的硬度和强度。Ji 等^[70]利用聚电解质自组装成多层膜时的指数增长特点,无须添加纳米粒子即形成了多级结构的粗糙表面。经疏水处理后,表面具有优异的疏水性,CA 可达 172°,SA 为 6.5°(4μl 水)。

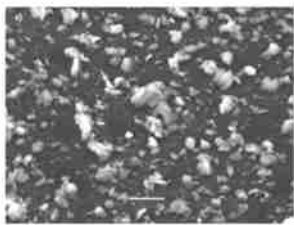


图 9 层层自组装技术得到的有机-无机杂化超疏水表面的典型形貌^[67]

Fig. 9 Representative SEM image of organic-inorganic superhydrophobic surfaces fabricated by layer-by-layer technique^[67]

2.2.10 腐蚀金属

沈自求等^[71]用蚀刻剂腐蚀 Zn、Cu 和 Al 等多晶型金属表面,利用金属中缺陷易于先被腐蚀的性质,通过控制金属在蚀刻剂中的浸泡时间,可以得到粗糙的金属表面(图 10)。再经低表面能物质疏水处理后,表面的 CA 大于 150°,SA 小于 10°(8μl 水)。刘维民等^[72]用氢氧化钠溶液腐蚀铝或铝合金的表面来得到粗糙表面,分别经氟烷或乙烯基有机硅疏水修饰后,也得到金属基底的超疏水表面。

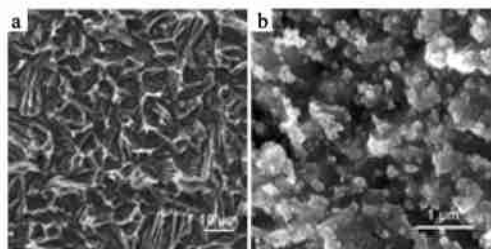


图 10 溶剂腐蚀金属制备的粗糙表面的形貌^[71]

Fig. 10 SEM images of rough metal surface prepared by solution etching: (a) Zn and (b) Cu^[71]

2.3 透明超疏水表面的制备

通常超疏水表面由于表面的粗糙结构而不透明,影响了其应用范围,既有超疏水性又在可见光范围内透明性好的表面在镜片、挡风玻璃等应用领域很有吸引力。Nakajima 等^[73,74]首次制成同时具有超疏水性、光学透明性和使用耐久性的水软铝石薄膜和二氧化硅薄膜。利用高温煅烧过程中致孔剂乙酰丙酮铝的升华,得到的薄膜表面具有尺度在 30—100 nm 范围内的微结构,微结构的尺寸远小于可见光的波长,所以透明性很好。表面经氟硅烷处理后,CA 可达 150°。Takai 等^[75,76]利用微波等离子增强化学气相沉积法,以氩气作载气,将四甲基硅烷和含氟硅氧烷的混合气体沉积在玻璃或硅片上,通过改变

时间和压力来改变薄膜的粗糙程度,当表面的微结构尺度在 11.3—60.8 nm 时,CA 可达 160°。该方法得到的纳米结构表面的透明性很好。Tadanaga 等^[77,78]利用溶胶凝胶的方法得到透明的氧化铝薄膜,该薄膜经沸水中浸泡、干燥和煅烧等工艺处理后可得到具有花瓣状结构的粗糙表面。通过调整工艺参数可将表面凹凸尺度控制在 20—50 nm 范围内,再经氟硅烷修饰后即可得到透明的超疏水表面,对于可见光的透过率为 92%。Shimomura 等^[79]在潮湿环境下将含氟聚合物溶液成膜,利用“breath figure”效应得到蜂窝状表面,通过调整溶液的厚度来控制形成的孔的直径。当孔的直径小于可见光的波长时,所得到的表面的透光率高于 80%,CA 为 160°(图 11)。但是文中并未讨论接触角滞后。Fresnais 等^[80]用 O₂ 和 CF₄ 等离子处理低密度聚乙烯,得到表面的微结构尺寸小于 50 nm 时 CA 即大于 160°。微结构的尺度远小于可见光的波长,所以得到的超疏水表面的透明性很好。

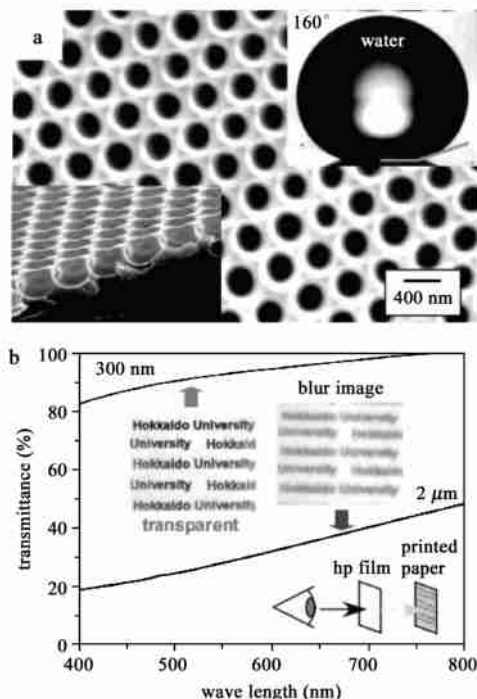


图 11 蜂窝状超疏水表面的形貌(a)及其透光性(b)^[79]

Fig. 11 (a) SEM image of honeycomb-like polymer surface and (b) the optical property^[79]

2.4 超疏水性的理论分析

Wenzel 公式的不合理之处在于只有本征接触角大于 90°时,表面粗糙度的增加才会使得表面疏水性提高,即表观接触角增大(公式 3),而且只要粗糙度因子 $r = 1/\cos \theta$,那么表面的接触角就可达 180°,这

都与实验事实不相符。Cassie 认为对于非常粗糙的疏水表面,液体实际只与表面局部接触,液体与表面之间存在许多空气,接触面实际是空气和固体物质组成的复合表面,接触角表达式应为:

$$\cos \theta_f = f \cos \theta_s + (1 - f) \cos 180^\circ = f \cos \theta_s + f - 1 \quad (6)$$

f 是复合表面中固体表面所占的百分数。

Onda 等^[81] 在研究具有分形结构的超疏水表面的接触角与本征接触角之间的关系时,引入表面修正因子 $(L/l)^{D-2}$ (D 是表面的分形维数, L 和 l 分别是具有分形行为表面的最大和最小尺寸极限),得到方程(7),该方程与其实验结果十分吻合。

$$\cos \theta_f = (L/l)^{D-2} \cos \theta_s \quad (7)$$

Nakajima 等^[82] 研究了在具有规则微观结构的粗糙表面上结构尺寸与疏水性之间的关系(图 12)。研究表明当 $1.00 < r < 1.10$ 时,水与整个表面都接触,接触角与 Wenzel 公式计算值相吻合;若 $1.23 < r$,水只与表面局部接触,接触角与 Cassie 公式的计算值相吻合。

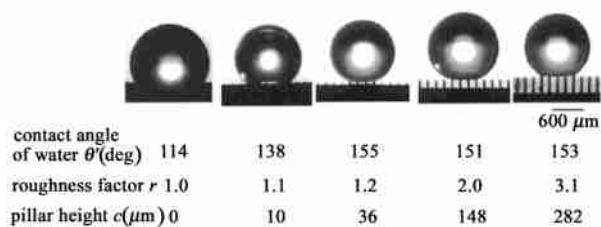


图 12 接触角与粗糙因子之间的关系^[82]

Fig. 12 Relationship between water contact angle on a rough surface with a roughness of r ^[82]

Qu é 等^[83] 在研究超疏水表面时指出,粗糙的疏水表面上存在两种疏水状态:对于中等疏水的表面($90^\circ < \theta < \theta_c$, θ 是表面的本征接触角, θ_c 是由表面粗糙结构决定的临界值),表观接触角 θ^* 可由 Wenzel 公式计算,称之为 Wenzel 状态;如果 $\theta > \theta_c$,粗糙表面上的水珠实际是停留于空气和固体组成的复合表面上,该状态为 Cassie 态。在 Wenzel 和 Cassie 状态下都具有高的接触角,但是一般来说,后者的接触角滞后要明显小于前者,水滴易滚动。在一定的条件下超疏水表面可由 Cassie 转变到 Wenzel 状态^[84-87]。Patankar^[85] 也认为水珠在粗糙的疏水表面上具有多种平衡状态,每个平衡态均对应一个局部最低能量,而表面上水滴的形成方式决定了所处的疏水状态。若提供足够的能量来克服能垒,水滴可由一种平衡态转化到另一种平衡态。徐坚等^[87]

研究了具有微纳二级粗糙结构的荷叶和仿荷叶超疏水表面上水滴挥发的模式,并用椭球和球形模型进行拟合,揭示了水滴在超疏水表面上挥发的特征。他们发现挥发过程中水蒸气会逐渐润湿界面,从新的角度揭示了超疏水表面从 Cassie 到 Wenzel 状态的转变。Dupuis 等^[88] 则给出了一个描述在微结构化表面上水滴铺展的运动方程的晶格 Boltzmann 解,以此为模型研究了超疏水表面的浸润行为,特别是由 Cassie 到 Wenzel 状态的动态转化过程。

作为天然的超疏水表面,荷叶表面独特的多级结构也引起理论研究者的极大兴趣。Patankar^[89] 用模型模拟了荷叶表面的二级粗糙结构,分析了结构与表面疏水性之间的关系,结果表明这种多级结构不仅有利于提高表面的表观接触角,还使得表面难以被水浸润,表面易于与水形成复合的 Cassie 界面。Bhushan 等^[90] 从模型角度全面分析了实现仿荷叶超疏水表面的最优的结构模式。Marmur^[91] 通过模型揭示了自然界中的荷叶表面选择 Cassie 状态而非 Wenzel 状态的内在原因。从模型分析可知:(1)对于绝大多数结构尺寸,Cassie 接触角常大于 Wenzel 接触角;(2)Cassie 接触角对于微结构的变化不敏感;(3)通常 Cassie 状态时固液之间的浸润面积远小于 Wenzel 状态。实际上,Wenzel 状态是热力学稳定状态,而 Cassie 状态是热力学亚稳态,因而在一定条件下会发生从 Wenzel 到 Cassie 的不可逆转换。乌学东等^[92] 从热力学角度细致地评述了导致这两种状态产生的原因及其之间的内在联系。

所以,仅从接触角大于 150° 来定义超疏水表面是不全面的,接触角滞后更为重要。McCarthy 等^[93] 认为粗糙表面上三相线的连续性是决定表面滞后大小的关键因素。接触线越不连续,则接触线变化时所需克服的能垒就越小,表面的滞后也越小。他们声称得到了一种几乎没有滞后,前进角和后退角均为 180° 的超疏水表面。

此外,Qu é 等^[94] 还发现快速下落的水滴在超疏水表面上会像小球一样弹起。这是由于在超疏水表面上,水滴的接触角很高,接触线处的黏性耗散几乎可以忽略,即黏滞损失很小。水滴撞击超疏水表面的瞬间,虽然变形很大,但是水滴变形过程中始终保持高的接触角,使得动能得以储存,从而水滴能够发生回弹。这一性质也可以用来定量表征超疏水表面的疏水强弱。水滴的回弹与撞击速度 v 有关。只有 v 适中时($V_{cl} < v < V_{ch}$)水滴才会回弹。如果 v 小于最低临界值 V_{cl} ,那么水滴黏附在表面上;相

反,若 v 大于最高临界值 v_{ch} ,则只有部分水滴弹起。

2.5 超疏水表面研究的新进展

2.5.1 超双疏表面的制备

一般有机溶剂的表面张力都要比水低,所以疏水表面不一定疏油,而疏油表面一定疏水。从热力学角度分析,制备超疏油表面更为困难。Tsujii等^[95]用阳极氧化的方法得到表面粗糙的氧化铝基材,然后用氟化单烷基磷酸酯进行疏水处理,得到的表面与菜籽油的接触角达 150° ,油滴很容易在该表面上滚动而无黏附;与水的接触角可达 170° 。研究表明,要制备超疏油表面的关键是在粗糙表面上获得紧密堆积的三氟甲基基团。江雷等^[96]用氟硅烷处理阵列碳纳米管膜,得到的膜表面与水和油的接触角分别为 $171 \pm 0.5^\circ$ 和 $161 \pm 1^\circ$ 。徐坚等^[47]制备的仿荷叶超疏水表面,对油的接触角也高达 140° 。McCarthy等^[33]认为在定义表面的疏油性时,小的接触角滞后比高的接触角滞后更为合适。他们以氯硅烷对玻璃表面进行硅烷化反应后得到的表面尽管与水、碘甲烷、十六烷的接触角较小,但是水和油在表面上很容易滚动而无黏附。Yabu等^[97]用低表面能的含氟聚合物作为成膜物质,利用“breath figure”效应得到针垫状的表面,苯在该表面上的CA可达 135° ,而水的CA为 170° 。

2.5.2 表面浸润性的控制

江雷等^[98]将平板印刷术和等离子体刻蚀技术相结合,制备了具有特殊几何形貌的硅基底,并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。纵向的碳纳米管阵列提供了疏水的贡献,而横向的碳纳米管阵列提供了亲水性的贡献,并有利于水滴的铺展。不改变薄膜表面的化学组成而仅改变结构参数,即横向和纵向碳纳米管阵列的组合方式,薄膜能从超亲水变化到超疏水。Chen等^[99]在基底上紧密堆积一层单分散的聚苯乙烯小球,然后通过氧等离子体刻蚀技术来改变聚苯乙烯小球的大小而不改变小球之间的距离,从而达到表面形貌可控的目的。运用该方法,将粒径为 440nm 的聚苯乙烯小球组成的表面刻蚀成微观尺寸分别为 400nm 、 360nm 、 330nm 和 190nm 的表面,用十八烷基硫醇进行疏水处理后,与水的接触角分别为 135° 、 144° 、 152° 和 168° 。

2.5.3 表面浸润性的可逆转换

Minko等^[100]报道一种制备具有二级结构自适应聚合物表面的方法。第一级结构是经等离子体刻蚀聚四氟乙烯后所形成的微米级针状结构,二级结构

是由接枝到针状结构表面上的苯乙烯五氟苯乙烯共聚物和聚乙烯基吡啶混合分子刷自组装而成的纳米级微区。通过溶剂对表面分子刷的选择性作用,可以可逆地调控表面的浸润性。表面与甲苯接触后与水的接触角为 160° ,水珠很容易滚动,而当表面浸入 $\text{pH}=3$ 的水浴中几分钟后,水珠在表面上铺展。江雷等^[101]用表面引发原子转移自由基聚合方法,在基底上得到温敏型聚异丙基丙烯酸酰胺的薄膜,通过控制表面形貌实现了在很窄的温度范围内(10°)超亲水和超疏水性质之间的可逆转变。在低温时,聚合物链上的羰基和胺基被水分子缔合,分子间氢键是主要的驱动力;随着温度的升高,分子内氢键起了主要作用,高分子链采取更为紧密的排列方式,排斥水分子。他们^[102]通过水热法制备的氧化锌纳米棒阵列表面与水的接触角为 150° ,在紫外光照射下,表面会由超疏水向超亲水转变,与水的接触角可达 0° ,液滴迅速铺展并渗入到阵列材料表面。将其在暗处放置一段时间后,又可恢复到超疏水的状态。通过光照与在暗处放置这两个过程的交替,即可实现材料在超疏水与超亲水之间的可逆转变。该小组在纳米结构的氧化钨表面也实现了这种具有“光开关”性质的亲水、疏水转换^[103]。最近他们还实现了具有 pH 和温度双响应的疏水亲水可逆转换^[104]。Yan等^[105]则在多孔的导电聚合物-聚吡咯表面上实现了电场诱导下的超亲水和超疏水的可逆转换。

2.5.4 仿荷叶表面的制备

植物叶面蜡的组成很复杂,主要是长链烷烃及其衍生物的混合物^[106]。在这些混合物的光滑表面上 $\text{CA} \sim 90^\circ$ 。但是由于荷叶表面具有特殊的微纳二级粗糙结构,导致荷叶表面具有超疏水性^[20]。也正是这种超疏水性质使得荷叶免于被淤泥中的微生物侵蚀。

受荷叶表面的启发,越来越多的科研人员认识到表面微观结构对表面浸润性的重要影响。固体表面的浸润性是由表面能和表面微观结构两方面因素决定的,仅通过降低表面能的方式来提高表面疏水性是有限的^[2],而增加表面粗糙程度对疏水性的提高更为有效。

冯琳等^[107]用电纺的方法,得到了具有类似荷叶表面突起的微结构的导电聚苯胺和聚苯乙烯混合物薄膜(图13a)。该薄膜表面不仅具有超疏水性(CA达 166° ,SA小于 5°),由于聚苯胺的存在使得表面还具有导电性。Ming等^[108]利用直径为 700nm 的单分散球状硅酸盐颗粒表面的环氧基团与直径为 70nm

的单分散硅酸盐小球表面的氨基反应,将小球化学接枝到大球表面,得到具有两级结构的草莓状硅酸盐粒子(图 13b)。将这些粒子通过化学反应接在环氧树脂表面,经 PDMS 疏水处理后,表面的 CA 达 165° ,滞后约 2° , $10\ \mu\text{l}$ 水滴的滚动角为 3° 。研究表明这种类似荷叶的多级结构对于疏水性的提高至关重要。使用相同的处理步骤,单一的大球与聚合物复合得到的粗糙表面的 CA 为 151° ,但是滞后高达 57° ;同样地纳米尺度的小球与聚合物复合得到的粗糙表面的 CA 为 $48/85^\circ$ 。这说明单一尺度的粗糙表面上液滴处于 Wenzel 状态,固液接触面积较大,而类似荷叶的多级结构使得表面粗糙度提高,固液界面中有空气,表面处于 Cassie 状态。陈庆民等^[109]用喷砂打磨铝片,得到微米尺度的粗糙结构,然后引入纳米二氧化硅颗粒修饰表面,得到的仿荷叶多级结构的表面经疏水处理后 CA 达 173° ,SA 约 $2-3^\circ$ 。

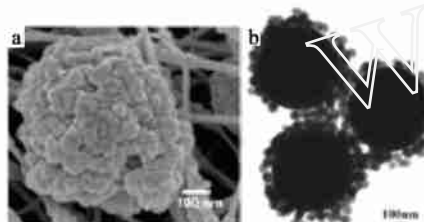


图 13 (a) PAN 和 PS 的混合物^[107]及(b)硅粒子^[108]仿荷叶多级结构的形貌

Fig. 13 Hierarchical structure of (a) PAN and PS blend^[107] and (b) silica particles^[108]

文献报道的具有自清洁功能的超疏水表面制备中,大多使用低表面能的含氟、硅氧烷的化合物对表面进行修饰,以降低表面的表面能。然而自然界中具有自清洁功能的荷叶、芋叶等植物叶面仅为普通的植物蜡所覆盖。徐坚等^[110]应用聚丙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯两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,单一胶束粒径在 $50-200\text{nm}$ 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 $1-2\ \mu\text{m}$ 的球形胶束团聚体,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,构筑聚合物涂层表面具有微纳双重结构。无需低表面能修饰,该表面就表现出超疏水性,水滴($5\ \mu\text{l}$)的 CA 为 $160.5 \pm 2.1^\circ$,SA 为 $9 \pm 2.1^\circ$ 。在仿生的思想启发下,徐坚等^[111]还以普通的塑料聚碳酸酯为原料,通过非溶剂诱导相分离的方法得到了具有类似荷叶的微纳二次结构的粗糙表面(图 14a),该

表面具有优异的疏水性能。他们还利用 PC 的溶剂诱导结晶的特性,在温和条件下通过向丙酮溶胀的 PC 表面引入沉淀剂来控制结晶的增长,得到了与荷叶表面形貌非常相似的聚合物超疏水表面(图 14b),表观接触角大于 150° ,滚动角小于 10° 。该方法简单快捷,整个过程只需几分钟即可,适宜于大面积制备,具有很好的应用前景^[112]。

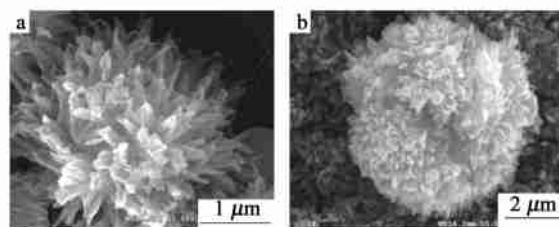


图 14 仿荷叶聚碳酸酯表面的形貌:(a)溶液成膜^[111];(b)溶剂诱导结晶^[112]

Fig. 14 SEM images of biomimetic PC surface prepared by (a) solution casting^[111] and (b) solvent induced crystallization^[112]

Furstner 等^[113]以自然界中的超疏水植物叶面为模板,用有机硅复制了叶面的微结构,得到了形貌与天然叶面相似的各种人造表面。所以得到的仿荷叶表面具有超疏水性,CA 大于 150° 而滚动角在 $7-12^\circ$ 之内。但是不足之处在于叶面上的尺寸在几百纳米的植物蜡的微晶结构易被破坏而难以得到复制。文中还系统研究了各种超疏水表面的自清洁性。Ji 等^[114]也使用荷叶作为模板得到了仿荷叶超疏水表面。Xia 等^[115]利用电化学的方法得到了微纳多级结构的仿荷叶表面,经疏水处理后 CA 超过 160° 。

石高全等^[116]将干净的铜箔放在氧气氛中,表面用磷酸溶液腐蚀,得到具有多级结构的二水磷酸铜聚集体。表面经疏水修饰后 CA 达 155° ,SA 为 3° 。类似地,王树涛等^[117]将铜板浸入十四烷基酸的乙醇溶液中,利用铜与溶液中的氧气及十四烷基酸反应,得到了多级结构的十四酸铜的聚集体。通过控制浸泡时间可以控制表面生成的聚集体的数目。由这些聚集体紧密堆积而成的铜表面的 CA 达 160° ,SA 为 2° ($4\ \mu\text{l}$ 水)。沈自求等^[118]用过硫酸钾和氢氧化钾的水溶液处理铜表面,得到了具有花朵状形貌的氧化铜表面,再经氟化处理可得到超疏水表面。

3 展望

超疏水表面具有广泛的应用前景,近年来已成为材料研究的热点,已经开发了众多不同的制备原

料和工艺方法;通过模型分析,对于表面微观结构与接触角、滞后、浸润状态之间的关系也有了更深入的认识,为制备具有特殊表面浸润性材料提供了一定的理论指导^[119]。但是超疏水表面的实际应用还未能普及,许多问题还亟待解决。首先,简单经济、环境友好的制备方法有待开发。现有报道的大多数超疏水表面的制备过程中均涉及到用较昂贵的低表面能物质,如含氟或硅烷的化合物来降低表面的表面能,而且许多方法涉及到特定的设备、苛刻的条件和较长的周期,难以用于大面积超疏水表面的制备。其次,从实际应用角度考虑,现有的超疏水表面的强度和持久性差,使得这种表面在许多场合的应用受到限制^[120, 121]。表面的微结构也因机械强度差而易被外力破坏,导致超疏水性的丧失;另外在一些场合或长期使用中表面也可能被油性物质污染,使得疏水性变差。开发具有表面微结构可修复的超疏水表面及实现超双疏功能(既疏水又疏油)可能是解决实际应用问题的最佳方案。此外,从理论分析角度考虑,对于表面微结构的几何形貌、尺寸与表面浸润性,尤其是与滞后直接联系的定量研究还有待深入^[122]。最后,超疏水表面的应用领域还有待拓展,尤其是在生物领域中。在超疏水表面上具有生物活性物质如细胞、蛋白等的生长、与表面间的相互作用等都将是值得研究的内容^[123, 124]。

参 考 文 献

- [1] Young T. Phil. Trans. R. Lond., 1805, 95: 65—87
- [2] Johnson R E, Dettre R H. Contact Angle, Wettability and Adhesion. Washington D C: American Chemical Society, 1964. 112—144
- [3] De Gennes P G. Rev. Mod. Phys., 1985, 57: 827—863
- [4] Dussan V E B, Chow R T P. J. Fluid Mech., 1983, 137: 1—29
- [5] Wenzel R N. Ind. Eng. Chem., 1936, 28: 988—994
- [6] Wenzel R N. J. Phys. Chem., 1949, 53: 1466—1470
- [7] Cassie A B D, Baxter S. Trans. Faraday Soc., 1944, 40: 546—551
- [8] Cassie A B D. Discuss. Faraday Soc., 1948, 3: 11—15
- [9] Extrand C W. Langmuir, 2003, 19: 3793—3796
- [10] Heng J Y Y, Williams D R. Langmuir, 2006, 22: 6905—6909
- [11] Drelich J, Wilbur J L, Whitesides G M, et al. Langmuir, 1996, 12: 1913—1922
- [12] Extrand C W. J. Colloid Interface Sci., 1998, 207: 11—49
- [13] Extrand C W. J. Colloid Interface Sci., 2002, 248: 136—142
- [14] Yoshida N, Abe Y, Nakajima A, et al. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 743—747
- [15] Barthlott W, Neinhuis C. Planta, 1997, 202: 1—7
- [16] Wagner T, Neinhuis C, Barthlott W. Acta Zool., 1996, 3: 213—225
- [17] Gao X F, Jiang L. Nature, 2004, 432: 36—36
- [18] Lee W, Jin M K, Lee J K, et al. Langmuir, 2004, 20: 7665—7669
- [19] Gu Z Z, Wei H, Zhang R, et al. Appl. Phys. Lett., 2005, 86: art. no. 201915
- [20] Gu Z Z, Uetsuka H, Fujishima A, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42: 894—897
- [21] Feng L, Li S H, Jiang L, et al. Adv. Mater., 2002, 14: 1857—1860
- [22] Nakajima A, Hashimoto K, Watanabe T. Monatshefte für Chemie, 2001, 132: 31—41
- [23] Zhao B, Moore J S, Beebe D. Science, 2001, 291: 1023—1026
- [24] Blossey R. Nat. Mater., 2003, 2: 301—306
- [25] Sun T L, Feng L, Gao X F, Jiang L. Acc. Chem. Res., 2005, 38: 644—652
- [26] Callies M, Quéré D. Soft Matter, 2005, 1: 55—61
- [27] Khorasani M T, Mirzadeh H. J. Appl. Polym. Sci., 2004, 91: 2042—2047
- [28] Cottin-Bizonne C, Barrat J L, Charlaix E, et al. Nat. Mater., 2003, 2: 237—240
- [29] Nun E, Oles M. US2003 147 932-A1, 2003
- [30] Chen W, Fadeev A Y, McCarthy T J, et al. Langmuir, 1999, 15: 3395—3399
- [31] Teare D O H, Spanos C G, Ridley P. Chem. Mater., 2002, 14: 4566—4571
- [32] Youngblood J P, McCarthy T J. Macromolecules, 1999, 32: 6800—6806
- [33] Cher D, McCarthy T J. Langmuir, 2000, 16: 7777—7782
- [34] Bico J, Marzolin C, Quéré D. Europhys. Lett., 1999, 47: 220—226
- [35] Jin M H, Feng L, Jiang L. Macromol. Rapid Commun., 2005, 26: 1805—1809
- [36] Kim S H, Kim J H, Kang B K, Uhm H S. Langmuir, 2005, 21: 12213—12217
- [37] Rao A V, Kulkarni M M, Seth T, et al. J. Non-Crystalline Solids, 2003, 330: 187—195
- [38] Shirtcliffe N J, McHale G, Perry C C. Langmuir, 2003, 19: 5626—5631
- [39] Lau K K S, Bico J, Geason K K. Nano Lett., 2003, 3: 1701—1705
- [40] Li S H, Jiang L, Zhu D, et al. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 9274—9276
- [41] Genzer J, Efimenko K. Science, 2000, 290: 2130—2133
- [42] Zhang J L, Li J, Han Y C. Macromol. Rapid Commun., 2004, 25: 1105—1108
- [43] Erbil H Y, Demirel A L, Avci Y, Mert O. Science, 2003, 299: 1377—1380
- [44] Lu X Y, Zhang C C, Han Y C. Macromol. Rapid Commun., 2004, 25: 1606—1610
- [45] Li X, Chen G, Ma Y M. Polymer, 2006, 47: 506—509
- [46] Peng M, Li H, Wu L, et al. J. Appl. Polym. Sci., 2005, 98: 1358—1363

- [47] Xie Q D, Xu J, Han C C. *Adv. Mater.*, 2004, 16: 302—305
- [48] Zhao N, Xie Q D, Xu J, et al. *Macromolecules*, 2005, 38: 8996—8999
- [49] Vogelaar L, Lammertink R G H, Wessling M. *Langmuir*, 2006, 22: 3125—3130
- [50] Feng L, Li S, Jiang L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41: 1221—1223
- [51] Feng L, Yang Z L, Jiang L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42: 4217—4220
- [52] Feng L, Song Y, Jiang L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42: 800—802
- [53] Lee W, Jin M Y, Yoo W C, Lee J K. *Langmuir*, 2004, 20: 7665—7669
- [54] Jiang L, Zhao Y, Zhai J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43: 4338—4341
- [55] Acatay K, Simsek E, Menceoglu Y Z, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43: 5210—5213
- [56] Ma M, Hill R M, Rutledge G C, et al. *Langmuir*, 2005, 21: 5549—5554
- [57] Ma M, Mao Y, Rutledge G C, et al. *Macromolecules*, 2005, 38: 9742—9748
- [58] Singh A, Steely L, Allcock H. *Langmuir*, 2005, 21: 11604—11607
- [59] Zhu M F, Zou W, Yu H, et al. *J. Mater. Sci.*, 2006, 41: 3793—3797
- [60] Zhang X, Shi F, Li X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 3064—3065
- [61] Zhao N, Shi F, Zhang X, et al. *Langmuir*, 2005, 21: 4713—4716
- [62] Shi F, Song Y, Zhang X, et al. *Chem. Mater.*, 2006, 18: 1365—1368
- [63] Yu X, Wang Z Q, Zhang X. *Adv. Mater.*, 2005, 17: 1289—1293
- [64] Jiang Y G, Wang Z Q, Zhang X, et al. *Langmuir*, 2005, 21: 1986—1990
- [65] Li M, Zhai J, Jiang L, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 9954—9957
- [66] Zhang X, Sato O, Fujishima A. *Langmuir*, 2004, 20: 6065—6067
- [67] Jir R M, Rmaile H H, Schlenoff J B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44: 782—785
- [68] Zhai L, Cebeci F, Cohen R E, et al. *Nano Lett.*, 2004, 4: 1349—1353
- [69] Han J T, Zheng Y, Cho K, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 20773—20778
- [70] Ji J, Fu J, Sheng J. *Adv. Mater.*, 2006, 18: 1441—1444
- [71] Qian B T, Shen Z Q. *Langmuir*, 2005, 21: 9007—9009
- [72] Guo Z, Zhou F, Hao J, Liu W M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 15670—15671
- [73] Nakajima A, Hashimoto K, Fujishima A, et al. *Langmuir*, 2000, 16: 7044—7047
- [74] Nakajima A, Fujishima A, Watanabe T, et al. *Adv. Mater.*, 1999, 16: 1365—1367
- [75] Hozumi A, Takai O. *Thin Solid Films*, 1997, 303: 222—225
- [76] Wu Y, Sugimura H, Inoue Y, Takai O. *Chem. Vap. Depos.*, 2002, 8: 47—50
- [77] Tadanaga K, Morinaga J, Minami T. *Chem. Mater.*, 2000, 12: 590—592
- [78] Tadanaga K, Morinaga J, Matsuda A. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2000, 19: 211—214
- [79] Yabu H, Shimomura M. *Chem. Mater.*, 2005, 17: 5231—5234
- [80] Fresnais J, Chapel J P, Poncirr-Epaillard F. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, 200: 5296—5305
- [81] Onda T, Shibuichi T, Satoh N, Tsujii K. *Langmuir*, 1996, 12: 2125—2127
- [82] Yoshimitsu Z, Nakajima A, Watanabe T, et al. *Langmuir*, 2002, 18: 5818—5822
- [83] Lafuma A, Quédor. *Nat. Mater.*, 2003, 2: 457—460
- [84] He B, Patankar N A, Lee J. *Langmuir*, 2003, 19: 4999—5003
- [85] Patankar N A. *Langmuir*, 2004, 20: 7097—7102
- [86] Patankar N A. *Langmuir*, 2003, 19: 1249—1253
- [87] Zhang X F, Tan S X, Xu J, et al. *ChemPhysChem*, 2006, 7: 2067—2070
- [88] Dupuis A, Yéomans J M. *Langmuir*, 2005, 21: 2624—2629
- [89] Patankar N A. *Langmuir*, 2004, 20: 8209—8213
- [90] Nosonovsky M, Bhushan B. *Microsyst. Technol.*, 2005, 11: 535—549
- [91] Marmur A. *Langmuir*, 2004, 20: 3517—3519
- [92] 郑黎俊 (Zheng L J), 乌学东 (Wu X D), 楼增 (Lou Z). *科学通报 (Chin. Sci. Bull.)*, 2004, 49: 1691—1699
- [93] Gao L C, McCarthy T J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 9052—9053
- [94] Richard D, Quédor. *Europhys. Lett.*, 2000, 50: 769—775
- [95] Shibuichi S, Onda T, Tsujii K, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, 208: 287—294
- [96] Li H, Wang X, Jiang L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40: 1743—1746
- [97] Yabu H, Tanaka M, Shimomura M, et al. *Langmuir*, 2005, 21: 3235—3237
- [98] Sun T L, Wang G J, Jiang L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 14996—14997
- [99] Shiu J, Kuo C, Chen P, Mou C. *Chem. Mater.*, 2004, 16: 561—564
- [100] Minko S, Muller M, Stamm M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 3896—3900
- [101] Sun T L, Wang G J, Jiang L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43: 357—360
- [102] Feng X, Feng L, Jiang L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 62—63
- [103] Wang S, Feng X, Yao J, Jiang L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45: 1264—1267
- [104] Xia F, Feng L, Jiang L, et al. *Adv. Mater.*, 2006, 18: 432—436
- [105] Xu L, Chen W, Yan Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44: 6009—6012

- [106] Kunst L, Samuels A L. *Progress in Lipid Research*, 2003, 42: 53—80
- [107] Zhu Y, Zhang J, Feng L, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16: 568—574
- [108] Ming W, Wu D, de With G, et al. *Nano Lett.*, 2005, 5: 2298—2301
- [109] 粟常红 (Su C H), 肖怡 (Xiao Y), 陈庆民 (Cheng Q M) 等. *无机化学学报 (Chin. J. Inorg. Chem.)*, 2006, 22: 785—788
- [110] Xie Q D, Fan G Q, Zhao N, Xu J, et al. *Adv. Mater.*, 2004, 16: 1830—1833
- [111] Zhao N, Xu J, Xie Q, et al. *Macromol. Rapid Commun.*, 2005, 26: 1075—1080
- [112] Zhao N, Weng L, Xu J, et al. *ChemPhysChem*, 2006, 7: 824—827
- [113] Furstner R, Barthlott W, Walzel P, et al. *Langmuir*, 2005, 21: 956—961
- [114] Sun M M, Luo C X, Chen Y, et al. *Langmuir*, 2005, 21: 8978—8981
- [115] Wang C, Song Y, Xia X H, et al. *Surface Science*, 2006, 600: 38—42
- [116] Wu X, Shi G Q. *Nanotechnology*, 2005, 16: 2056—2060
- [117] Wang S T, Feng L, Jiang L. *Adv. Mater.*, 2006, 18: 767—770
- [118] 钱柏太 (Qian B T), 沈自求 (Shen Z Q). *无机材料学报 (J. Inorg. Mater.)*, 2006, 21: 747—752
- [119] Qu \acute{e} D. *Rep. Prog. Phys.*, 2005, 68: 2495—2532
- [120] Wier K A, McCarthy T J. *Langmuir*, 2006, 22: 2433—2436
- [121] Marmur A. *Langmuir*, 2006, 22: 1400—1402
- [122] Extrand C W. *Langmuir*, 2006, 22: 1711—1714
- [123] Toes G J, van Muiswinkel K W, van Oeveren W, et al. *Biomaterials*, 2002, 23: 255—262
- [124] Yan H, Shiga H, Tsujii K, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2006, 284/285: 490—494

www.cnki.net