

具有特殊浸润性的各向异性微纳米分级结构表面构筑的研究进展

蔡东海¹ 汪前彬² 赵天艺^{2*} 刘欢^{2*} 江雷^{2#}

(北京航空航天大学¹ 中法工程师学院² 化学与环境学院 北京 100191)

摘要 自然界存在许多具有各向异性表面结构的生物,其表面表现出典型的对液体操控的方向性的差异。近年来,这种表面微结构的构筑引起了广泛的研究兴趣,已成为一个热点研究方向。天然的各向异性浸润表面是由复杂的异质微纳米结构组成,基于基础研究和应用推广的目的,可以将其简化为一些有序的方向性结构表面。本文介绍了现在应用广泛的几种各向异性微纳米分级结构的构筑方法,并对比分析其可行性。同时,文中还深入讨论了各向异性微纳米分级结构表面对于液体行为的调控。这种各向异性微纳米分级结构表面在微流体运输、微流控芯片等领域将有重要应用,也会对生命科学(比如生物芯片和重大疾病的早期诊断)、能源(比如电极材料的可控制备)和环境(比如污染物的分离及定向转化)等研究做出巨大的贡献。

关键词 各向异性 浸润性 仿生 分级结构 液体运输

Research Progress in the Construction of Anisotropic Micro-/nano Hierarchical Structural Materials with Unique Wetting Behavior

Cai Donghai¹, Wang Qianbin², Zhao Tianyi^{2*}, Liu Huan^{2*}, Jiang Lei^{2#}

(¹Sino-French Engineering School, ²School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract Many natural biological anisotropic wetting surfaces showed a typical directional difference in the wetting behavior for manipulating water droplets. In recent years, the fabrication of micro-/nano- hierarchical structural materials with directional differences has attracted a widely research interest. Drawn inspirations from nature, building anisotropic structural surface is the key to realize the directional wetting behavior. Herein, the research progresses in fabricating anisotropic micro-/nano hierarchical structural materials, as well as the typical directional wetting behavior on their surfaces with different topological nature are summarized. It will be helpful for promising applications in various fields as microfluidic devices, water/oil separation and high efficient liquid collection and so on.

Keywords Anisotropic, Wetting properties, Bionics, Tilt structure, Liquid transport

物竞天择,适者生存。在长期优胜劣汰的压力下,自然界中的植物和动物为了适应复杂多变的环境,经过约 45 亿年的不断进化、自我修复和完善,形成了独特的、近乎完美的结构和功能,使其得以生存和发展^[1-3]。道法自然,向自然学习,向生物进军,利用生物体中近乎完美的微型物质传输系统探索 and 开发新奇的高效率、低能耗的物质传输系统是近年来迅速崛起和飞速发展的研究领域,已成为材料、化学、物理和生物等学科交叉

研究的前沿热点之一^[3-9]。表面浸润普遍存在于自然界中,通过生物进化和自然选择,使多样的生物表面展示出有利的浸润性能,从而更好的生存^[10]。其中,关于微液滴在表面的方向性可控操控的研究由于其在微流控芯片、生物传感器、高效集水以及液体的定向无损传输方面的重要应用而成为目前研究的一个热点内容。

固体的表面浸润性取决于固体材料表面能以及基于表面微观拓扑结构的表面粗糙度。一些植

蔡东海 男 25 岁。* 联系人, E-mail: zhaoty@buaa.edu.cn, liuh@buaa.edu.cn #中国科学院院士

国家重大研究计划项目(2013CB933000)和霍英东教育基金会高等院校青年教师基金项目(132008)资助

2013-11-14 收稿 2014-02-13 接受

物是通过其表面特殊结构和化学修饰来实现浸润性的,例如,荷叶表面就是通过这种方式来达到超疏水性能,从而实现自洁能力的^[11~14]。同样,一些动物(如蝴蝶^[15]、蛾睛^[16,17]、甲壳虫^[18])也是依靠其翅膀表面的明显的各向异性浸润性能来实现水滴的定向收集或者排出,使其更好的适应环境,实现物种传递。受到自然界生物表面结构的启发,人们通过大量实验来研究生物表面结构及其相关的应用^[19]。材料的物理化学性质往往由于其不对称的微纳米结构而具有很强的方向性,即各向异性。要想确定材料的各向异性性质,需要考虑一系列的因素,例如,材料的结构和几何形状的不对称性、外部应力或接触的不对称性、表面和边界条件的不对称性、关于应力应变等物理性质的不对称性以及由于物体运动而带来的不对称性^[20]等。

各向异性浸润是指液体及其伴随的浸润性质在材料表面的不均匀分布。各向异性也称“非均质性”,是图案化结构表面的重要特征之一。自然界中许多生物表面都表现出了典型的定向浸润的性能,即表现出各向异性的浸润性,例如,水稻叶片为了收集更多的水分而使水滴向着植株根茎方向滚动^[21];鸟类羽毛为了保持表面干燥可以让水滴沿着羽毛的排列方向运动^[15,22];蝴蝶翅膀也可以令水滴在其表面沿着固定方向滚落,从而避免身体被水滴沾湿。这类生物表面浸润性之所以呈现出明显的各向异性,正是由于其特殊的微纳米分级结构,例如,水稻叶片上的定向乳突排列,蝴蝶翅膀的微米级鳞片定向堆叠排列结构。研究分析表面各向异性浸润的原理,尤其是材料表面的微纳米分级结构与浸润性的关系,可以进一步完善表面浸润性理论^[4~12],具有着重要的理论研究以及实际应用价值,比如,将其应用于微流体运输研究、干旱地区收集水源等。本文就目前各向异性微纳米分级结构表面的构筑及其表面的特殊浸润性进行了总结,并展望了该领域的一些重要应用前景。

1 自然界的各向异性材料

在自然界中,许多天然生物材料表面表现出各向异性浸润现象,例如,鸟类的羽毛或植物的叶子^[19]等。蝴蝶翅膀是一种典型的各向异性表面^[23,24]。水滴在沿着鳞片结构远离蝴蝶身体中心的方向很容易滚落,具有较低的滚动角;但逆着

鳞片结构朝向蝴蝶身体中心的方向却牢牢地粘附在翅膀表面,即使将翅膀竖直放置液滴也不会掉下(如图 1a 所示)。在对蝴蝶翅膀微观结构的观察中发现,蝴蝶翅膀表面交叠覆盖着微米尺寸的鳞片,每一个鳞片上又有排列整齐的纳米条带,每条条带由倾斜的周期性片层堆积而成,这种取向性的微结构能够调控水滴在翅膀表面的运动行为,使其处于不同的超疏水状态,从而产生不同的粘附力^[25~31]。当翅膀向下倾斜时,取向的纳米条带及微米鳞片互相分开,这种情况下,水滴在翅膀表面是 Cassie 态接触^[32],所以容易发生滚动(图 1b)。当翅膀向上倾斜时,纳米条带和微米鳞片紧密排列,此时水滴在翅膀表面是一种 Wenzel 态接触模式^[33],从而使得水滴可以粘附在翅膀表面(图 1c)。蝴蝶通过调控翅膀不同的转动角度,就可以调控水滴在翅膀上滚动或粘附。这种特殊水滴各向异性粘附,使得蝴蝶在飞行过程中,可以定向地将水滴从翅膀上移出,既清洁了表面,又避免了翅膀表面被水浸湿^[34~39]。

除了蝴蝶翅膀外,水稻叶表面也具有各向异性粘附特性。在稻田间,我们会注意到这样一种现象:水滴在水稻的叶子表面始终是沿着平行于叶子边缘的方向滚动,而在与叶子边缘垂直的方向上很难运动(图 1d)。通过对水稻叶表面微观结构的观察,人们发现,它的表面与荷叶表面一样也有微米级大小的乳突,只是这些乳突的排列方式与荷叶表面有所不同。水稻的叶子表面是由许多具有纳米级突起的微米级乳突状异质结构有序排列而成的,这些微乳突结构沿叶子边缘方向呈准一维方式排列,即乳突在平行于叶片边缘的方向上是有序的,而在其他方向是无序的(图 1e~f)。正是这种特殊的取向结构,使得水稻表面的水滴呈现出不同于荷叶的各向异性粘附性。沿着叶子边缘方向,水滴很容易滚落(滚动角 $3^\circ \sim 5^\circ$),但是,沿着与之垂直的方向,水滴的滚动明显变得困难(滚动角 $9^\circ \sim 15^\circ$),最终使得水滴相对于其他方向来讲,更加容易沿着叶片边缘的方向滚离^[3,19,40~41]。

除此之外,鹅、鸭以及其他水鸟的羽毛也存在着水滴的各向异性特性^[42]。我们经常见到鹅和鸭(图 1g)在水中嬉戏、觅食,而其羽毛却永远保持着干燥清洁的状态,展现了羽毛的良好的防水效果^[22,43]。研究表明,鹅和鸭羽毛的防水功能主要归因于其羽毛上排列整齐的微米及亚微米尺度

的纤维结构(图 1h~i),使其具有良好的疏水性和透气性,得以在水中保持羽毛的干燥,同时,这些定向排列的微观结构还可以使得水滴易于沿条带向外滚离,具有定向排水的功能。

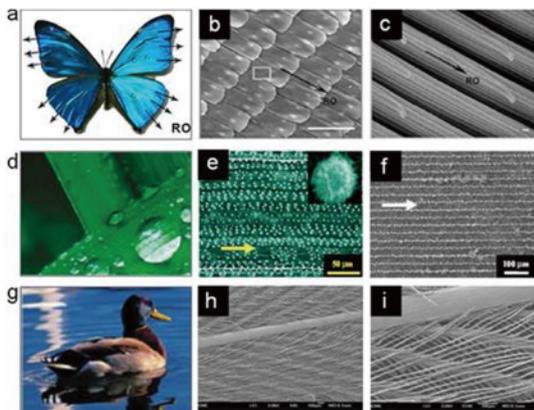


图 1 自然界典型的各向异性浸润性表面^[23,40]

Fig. 1 Typical anisotropic wetting surfaces in nature^[23,40]

(a) 蝴蝶翅膀的光学照片; (b)、(c) 蝴蝶翅膀表面的鳞片状结构扫描电镜照片; (d) 水稻叶片表面上的水滴呈现各向异性; (e) 水稻的叶子表面各向异性排列的乳突及乳突上的纳米结构; (f) 仿水稻叶子表面结构的碳纳米管阵列; (g) 鸭子的照片; (h)、(i) 鸭子羽毛的扫描电镜

综合考虑自然界典型的各向异性浸润性表面,发现这些各向异性微纳米分级结构都有一个比较显著的共同点,即:水滴沿着材料的分级结构梯度方向运动时受到的粘附力要明显小于其他方向运动时受到的力,并且更为稳定,简单来说,就是可以让水滴定向运动。了解这种通性可以使我们在设计仿生微纳米分级结构时充分利用微纳米分级结构对水滴运动的定向驱动作用,这对我们在微流体定向运输、干旱地区的水源收集及材料自清洁等方面有很大帮助。

2 各向异性材料的构筑

虽然天然各向异性浸润表面都是由复杂的异质纳米微米结构组成,但在基础研究层次上我们可以将这些结构简化为一些有序的表面形貌。基于此,研究人员发展了一系列的方法制备出了各种人工的各向异性微纳米分级结构表面材料。现在应用广泛的主要有以下几种。

2.1 光刻技术

光刻技术是一种传统的制备各向异性结构的方法。一般利用光学-化学反应原理和化学、物理刻蚀方法,将特定的图形刻制到一定的介质层上,形成具有一定图案化结构表面。光刻技术一般包

含以下步骤:首先要在介质(硅片)上涂覆一层光刻胶,然后让特定的光通过一块刻有目标图案的掩模照射在硅片上。这样被照射到的部分的光刻胶会发生变质,而不被照射到的部分的光刻胶仍覆盖在硅片上面。随后,使用一定的液体清洗,变质的光刻胶被除去,露出下面的硅片,而其余部分则在光刻胶的保护下不会受到影响。随后就是粒子沉积、掩膜、刻线等操作,直到最后形成图案化结构表面。

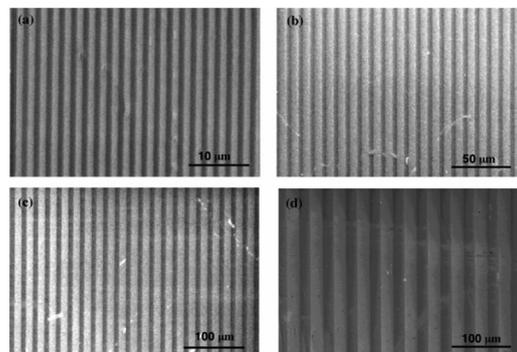


图 2 利用真空紫外光刻技术制备的微米级条带的 SEM 图^[44]
Fig. 2 FE-SEM images of Rf/Si-OH line-patterned surfaces^[44]
(a) 1 μm, (b) 5 μm, (c) 10 μm, (d) 20 μm

Morita 等^[44]于 2005 年开创性地发表了关于一维线型图案化表面上的各向异性浸润性的工作。他们通过真空紫外光刻技术成功制备了由氟硅烷和硅醇交替排列而成的微米级条带结构,得到如图 2 所示的平行线结构,线宽为 1~20 μm,并研究了这种结构表面上水滴在不同方向上的静态及动态浸润性质,用直径为 0.5mm 的液滴进行了浸润性试验,结果表明,沿着条带结构方向的滚动角为 27°,而垂直于条带结构方向的滚动角为 80°,表明该表面呈现出典型的各向异性的浸润性。他们认为这种现象源于材料表面的一维条带状结构。

Sommers 等^[45]在 2006 年利用标准光刻技术用 BCl₃ 和 Cl₂ 的混合气体来进行蚀刻,从而在铝表面获得了宽度在 30~100 μm 的平行沟槽。为了实现疏水性没有对表面进行化学处理,仅通过各向异性的表面形貌来实现操作,即将基准样本平面蚀刻出条带状凹槽。他们发现,当微小液滴放置在这个平面上时,接触角从基准样本平面时的 75°增加到了 129°,而滚动角则从基准面的 69°分别减到了平行于条带方向的 38°和垂直于条带方向的 55°(图 3)。他们认为,这些现象正是由于表面各向异性的结构表面的表现。

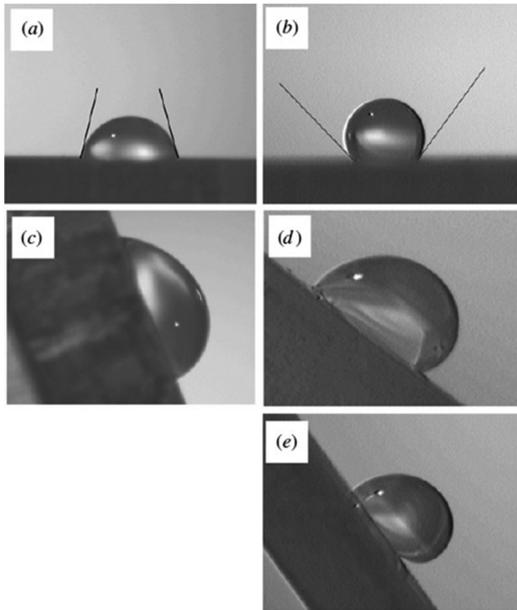


图 3 垂直和平行于条带方向的液滴图像^[45]

Fig.3 Droplet images on horizontal and inclined surfaces^[45]

(a) 基准样本平面接触角: $\theta = 75^\circ$; (b) 平行于条带方向(水平面 $\varphi = 0^\circ$): $\theta = 129^\circ$; (c) 基准样本平面浸润角: $\theta_{adv} = 79^\circ$, $\theta_{rec} = 60^\circ$, $\alpha_{critical} = 69^\circ$; (d) 平行于条带方向浸润角: $\theta_{adv} = 121^\circ$, $\theta_{rec} = 84^\circ$, $\alpha_{critical} = 38^\circ$; (e) 垂直于条带方向浸润角: $\theta_{adv} = 153^\circ$, $\theta_{rec} = 92^\circ$, $\alpha_{critical} = 55^\circ$

Zhao 等^[46]在 2007 年利用干涉光刻的方法制备了含有偶氮苯基团的聚合物条带结构。经过试验,他们证明:小尺寸光栅结构表面的液滴在垂直和平行于条带方向的滚动角仍有不同,表现出明显的各向异性浸润性,而且随着光栅深度的增加,水滴沿着不同方向的滚动角差异会随之增大,当光栅深度为 150.8nm、波长为 513nm 时,水滴在两个垂直方向的静态接触角之差可达 13.7°。图 4 为他们制备的光栅样品的 AFM 照片。

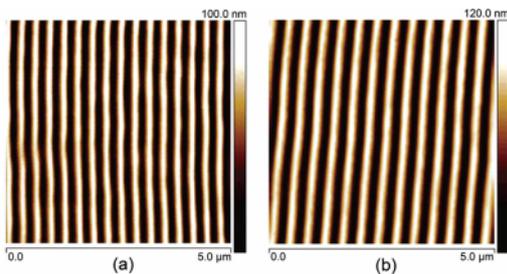


图 4 利用干涉光刻技术制备不同入射角的激光反应凹槽结构的 AFM 照片^[46]

Fig.4 AFM images of laser-induced grooved structures obtained at different incident angles of the laser beam^[46]

2.2 纳米压印技术

纳米压印技术是一种非传统的微加工技术,

主要用于构造微纳米结构聚合物^[30,47,48]。与传统的光刻技术^[49]不同,纳米压印技术并不依赖于光子或者电子来改变光刻胶的物理化学性质。通过这种技术可以直接构筑微纳米结构,因此不受光的衍射及粒子束散射等效应的影响,从而得到很高精度的微纳米结构。纳米压印的原理(图 5)很简单,在一定的压力和温度下,将表面具有微纳米结构的硬模具(通常为聚二甲基硅氧烷,PDMS)压印到旋涂在基片表面的聚合物或预聚体(例如,聚苯乙烯(PS)或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA))层上,经过退火或者辐射交联处理,使材料定型,从而得到具有反相结构的微纳米结构聚合物^[50-52]。

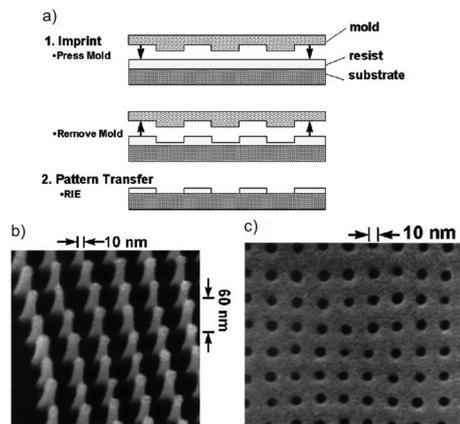


图 5 (a) 最初的纳米压印过程的原理图; (b) 直径为 10nm 组装模型的扫描电镜图像; (c) 用这个模型压印 PMMA 得到孔阵列的 SEM 图像^[52]

Fig.5 (a) Initially nanoimprint process schematics; (b) SEM image for an assembly model of diameter 10nm; (c) SEM image with using this model to get imprinted poly hole array (PMMA)^[52]

一般来说,根据加工方式纳米压印技术可以分为热塑纳米压印技术和光辐照纳米压印技术,前者主要用于加工热塑性聚合物材料,先升温使聚合物材料熔融再填充至模板里,然后降温定型,最终得到与模板反相的聚合物微结构^[53];后者主要适用于一定流动性的聚合物前驱体材料的加工,先将前驱体材料填充至模具,利用光照方式使其失去流动性,从而得到的聚合物材料表面具有一定微纳米结构^[54,55]。

2009 年, Yang 等^[56]发表了利用压印技术制备 PMMA 的条带结构。通过 400pL 到 4.5L 不同体积的液滴滴量,他们发现,液滴在所制备的条带结构的凹槽的垂直和平行方向有着明显的接触角差别,在平行于凹槽的方向液滴的接触角为

116°,而在垂直于凹槽的方向液滴的接触角为 53°,液滴更易于沿着平行于凹槽的方向移动(图 6)。

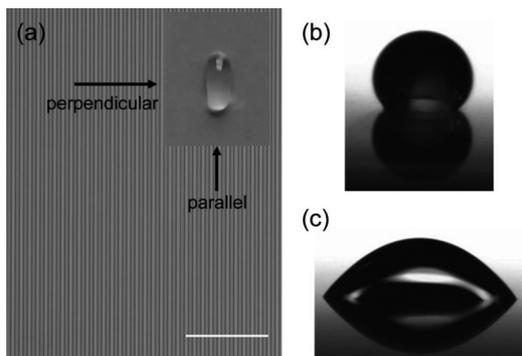


图 6 利用压印技术制造的 PMMA 条带结构的 光学图像^[56]
 Fig. 6 Optical images (top view) of the PMMA substrate with alternating grooves and ridges of equal sizes^[56]

(a) 5 μm 的 PMMA 凹槽; (b) 和 (c) 平行与垂直于凹槽的液滴形貌

纳米压印技术具有产出量高、精度高、消耗低等优点,近年来多被用于半导体工业的精细制造。但是,由于该技术的压印精度受制于模具精度,而高精度的模具的制备目前还存在困难;同时,由于直接剥离模板的方法制造的纳米柱的弯曲角度具有一定的限制,无法精确控制纳米柱的几何形状,且硬模具在脱模过程中易破裂。尽管如此,直接纳米压印技术提供了一种简单可靠的方法来大面积制备具有定向结构表面的方法,而且无需额外的表面改性,也无需准备昂贵的实验装置。

2.3 倾角腐蚀成型法

一般来说,具有倾斜角度的纳米柱阵列可以通过直接复型硅纳米柱阵列制得。但在常规的硅刻蚀技术(例如反应离子刻蚀)中,因为在基片表面会形成一层等离子鞘层,因此通过简单的倾斜角度并不会得到成角度刻蚀的样品。为了解决倾角腐蚀问题,法拉第笼被用于常规的干法刻蚀系统中,从而形成一种新的倾角刻蚀技术^[57],如图 7 所示。这个系统能控制离子在试样上的入射角度,从而使样品刻蚀出一定的角度。此外,通过结合直接复型和光聚合反应技术,这种倾角腐蚀方法可以为制备倾斜的纳米柱阵列提供一种强大的手段,特别是制备大面积的具有多尺度的粗糙结构表面。

2.4 斜电子束照射

有时不能一步到位得到需要的各向异性分级结构,这时就需要对样品进行后护处理,样品的后护方法(如电子束照射^[58]、金属沉积^[59]和退

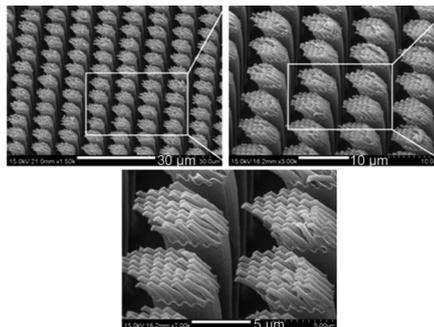


图 7 用倾角腐蚀成型法制备的硅纳米柱阵列 SEM 图^[47]
 Fig. 7 Fabrication of hierarchical hairs of corrosion dip molding^[47]

火)是采用多步法制备倾斜结构的纳米柱阵列表面。斜电子束是其中一种重要方法,首先通过复模成型法制备出具有竖直排列的纳米柱阵列,然后暴露在倾斜的电子束照射下,便可制备出倾斜度可控、高长径比的定向纳米柱阵列表面。

在制备倾斜纳米柱结构时,一般采用具有可调弹性模量和良好柔韧性的材料(如聚氨酯丙烯酸酯(PUA))^[60,61]。首先将 PUA 按照之前所述方法制备出具有可控几何形貌、高长径比的大面积阵列结构。一般,可以使用场发射扫描电子显微镜作为电子束源。当粒子束以一定的角度达到垂直的纳米柱时,粒子束撞击并穿透到聚合物分子中,使得纳米柱在粒子束的照射下由竖直慢慢变成弯曲^[62]。然后通过改变粒子束的加速电压和照射时间可以精确控制纳米柱阵列的倾斜角度,如图 8 所示。

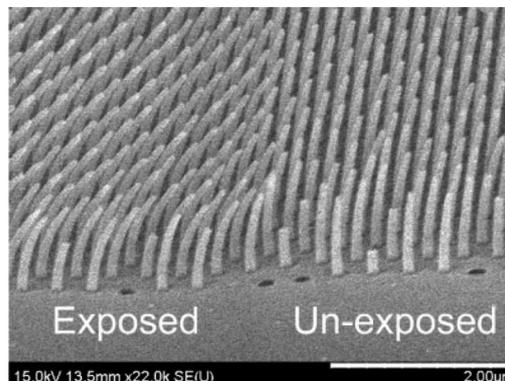


图 8 斜电子束照射后的 PUA 倾斜纳米柱阵列扫描电镜图^[47]。
 Fig. 8 Schematic illustrations of the fabrication of stooped nanohairs for structural transformation replicated soft PUA pillars^[47]

这种倾斜的电子束照射技术是一种制备倾斜纳米柱结构表面的简单实用方法。此外,可以通过调节电子束照射的时间与强度控制纳米柱阵列

的倾斜角度^[63]。然而,目前的电子束照射制备图案是一个串行过程,如果制备一个大面积的结构则需要很长一段时间。未来平行照射技术或者多电子束照射技术的发展必将克服这一弊端,使得电子束照射制备倾斜纳米柱结构表面成为一种真正简单可行的方法。

2.5 倾斜金属沉积

倾斜金属沉积技术是另一种制备倾斜纳米柱阵列表面的样品后处理方法。和斜电子束照射一样,倾斜金属沉积首先需要制备具有高长径比的竖直纳米柱阵列,然后倾斜放置样品,倾斜沉积几纳米厚的金属层在纳米柱一侧,使得纳米柱呈现出两面不同的结构:一侧覆盖有金属涂层,另一侧则为聚合物面。当加热这些材料时,由于金属和聚合物不同的热膨胀系数,使得纳米柱在加热过程中向着沉积有金属涂层的一侧弯曲,形成倾斜的纳米柱阵列,如图 9 所示。

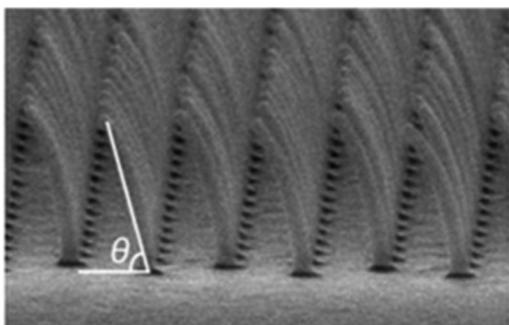


图 9 倾斜金属沉积法制备的纳米柱阵列 SEM 图像^[47]

Fig. 9 Fabrication of hierarchical hairs with inclined-metallic-deposited^[47]

倾斜金属沉积技术制作简单,成本低廉,可以用来大面积制备具有倾斜角度的纳米柱阵列表面,而且其纳米柱的倾斜角度可以通过调节退火温度、退火时间和金属涂层厚度来精确控制。值得一提的是,由于金属涂层的存在,可以显著提高纳米柱结构的稳定性^[15]。

3 各向异性材料的特殊浸润性

众所周知,表面浸润性是对液滴与材料表面的接触行为的描述^[64-67],包括铺展及滚动行为,通常取决于材料的表面化学组成和表面形貌^[48, 68-73]。当浸润材料表面不均匀分布时,液滴就会表现出各向异性浸润^[74]。即,当固气液三相线与材料表面的物理不连续及化学异质相遇时,液滴便会产生定向铺展或者沿着一个方

向滚动的特性。

3.1 定向滚动

定向滚动是最典型的各向异性的浸润性,很多研究人员都对各向异性中液滴的定向滚动做了深入研究。Hancock 等^[19]就对液滴在各向异性结构表面的运动展开了深入研究。他们首先分析了各向异性在机械角度的意义,然后在各向异性表面进行了液滴滚动实验,发现液滴在平行于分层结构梯度方向的滚动要比在垂直方向的滚动远为容易。如图 10,在顺着分层结构梯度方向液滴滚落比逆着分层结构梯度方向要远,这也说明液滴在顺着梯度方向滚落所携带的能量要多。

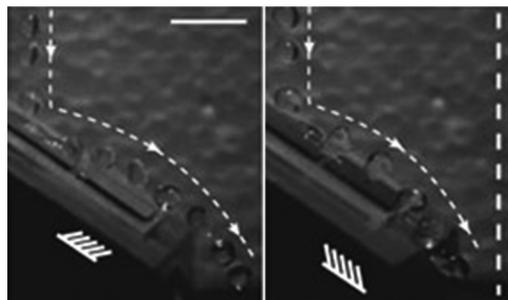


图 10 液滴的定向滚动试验^[19]

Fig. 10 Drops impacting a directional surface with the grain (top) bounce further than those impacting against the grain (bottom)^[19]

Malvadkar 等^[75]进一步利用自然界中的疏水界面的各向异性性质,制备了一种由各向异性排列的纳米棒组成的仿蝴蝶翅膀结构的表面(图 11)。他们将聚对二甲苯(PPX)通过倾斜化学气相沉积法修饰在基底表面并进行超疏水处理,得到定向致密排列的纳米棒薄膜。研究表明,这种表面由于具有纳米尺度的各向异性粗糙结构,显示出各向异性的浸润性。在这种表面上的水滴,沿着阵列导向的方向阻力较小,液滴更容易滚离;而逆着阵列导向的方向液滴运动所需克服阻力较大,不易运动,易于粘附在其表面,进而实现了液滴的各向异性浸润。同时,他们还发现,由于纳米尺度的粗糙结构,在这两个相反方向上液滴运动的阻力之差达到了 80N 以上,这个差值比传统的各向异性表面大了 10 倍以上。他们将表面水平放置,施加一定的振动,由于各向异性的润湿作用,液滴能够在表面上顺着纳米棒倾斜方向定向运动,从而实现了微流体的定向传输和控制。

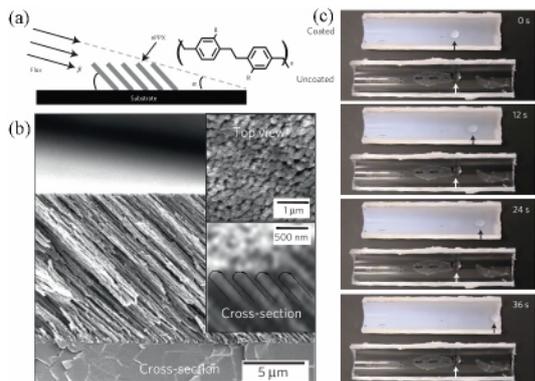


图 11 液滴在各向异性表面的定向传输 [72]

Fig. 11 Unidirectional liquid motion on anisotropic surfaces [72]

(a) 倾斜气相沉积 PPX 纳米薄膜的原理图; (b) 电子显微镜下 PPX 纳米薄膜的横截面(插图是横截面高分辨率电子照片的俯视图); (c) 随时间流逝,液滴在有 PPX 涂层和不加涂层的表面运动,其中箭头表示液滴的位置

3.2 定向铺展

液滴的各向异性浸润可能发生在 Z 轴方向(如倾斜的纳米柱)或者 XY 方向(如定向电纺纤维)。Koga 等 [76] 对液滴在各向异性表面的定向滚动进行了研究,对其动态性能测试发现,10L 水滴在平行和垂直于条带方向上的滚动角分别为 27°和大于 80°,表现出强烈的各向异性,充分说明了液滴在各向异性分级表面的滚动受到结构的影响(图 12)。

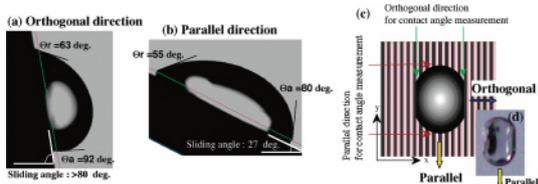


图 12 液滴在模型上的动态浸润光学图片 [44, 76]

Fig. 12 Optical micrographs of the dynamic wetting for a water droplet on a patterned surface [44, 76]

(a) 液滴沿着正交方向浸润; (b) 沿着平行方向浸润; (c) 测量方向示意图; (d) 液滴在平行方向的俯视图

由于 Z 轴方向的非对称的纳米结构通常具有高的长径比和弯曲的形貌,液滴在此纳米结构表面上的单向浸润特性,有利于液滴在单一方向上的浸润。最近,美国麻省理工学院的研究人员通过在基底表面建立定向的粗糙结构,使液滴只向一个方向定向铺展(图 13)。他们采用光刻法和离子刻蚀技术,制备出具有很大长径比的硅纳米柱定向阵列,发现不需要外加机械或者电力的控制,液滴在这种定向表面上就会朝着一个方向铺展开。

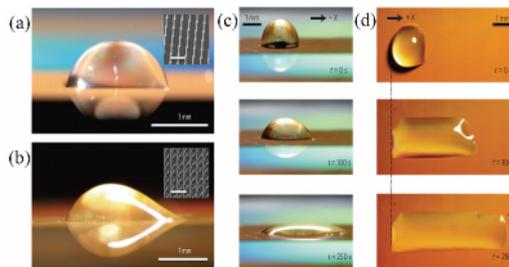


图 13 液滴在各向异性表面的定向铺展 [52]

Fig. 13 Unidirectional liquid spreading on anisotropic surfaces [52]

(a) 1L 去离子水垂直滴在轴对称纳米材料表面上的铺展; (b) 与 (a) 一样尺寸的液滴在不对称纳米表面的铺展,内部偏角为 12°; (c) 和 (d) 随时间推移,液滴在 +X 方向上定向铺展的侧视图与俯视图

为了证明液滴的定向铺展特性不是由于表面化学成分的差异造成的,他们在制备的定向结构表面覆盖了一层薄的聚合物,使得液滴只能与聚合物接触。结果表明,当硅纳米柱朝一个方向弯曲,液体也朝这一方向定向铺展。此外,他们还发现液滴的定向铺展性能取决于表面硅纳米柱定向结构的倾斜度、硅纳米柱的长径比和材料的本征接触角等因素 [77]。Kim 等 [78] 也通过制备出长径比大约为 10.51 的聚合物纳米柱阵列,观测到了液滴的定向铺展性能。他们通过覆膜成型和倾斜电子束照射方式制备出几何形貌可控的定向阵列,将液滴滴到所制备的定向阵列中观测发现,随着时间的推移,液滴的前进角和后退角都随之减小,同时液滴会朝着定向纳米柱弯曲的方向铺展。

4 展望

大自然是我们最好的老师。各向异性材料构筑技术的迅速发展,为我们创造多样的具有仿生微纳米复合的各向异性结构的人工合成材料表面提供了重要的技术支撑,并进一步为制备各种具有不同表现行为的各向异性浸润性的材料表面提供了科学依据。围绕这一主题的研究由于其在很多生产、生活实践中的重要应用,比如,微小液滴的定向收集和无损运输在微流体以及微型生物检测器(生物芯片)中的应用,已成为目前的一个热点研究方向。随着器件尺寸的不断缩小,许多反应需要在很微小的空间内进行,甚至可能局限于一滴反应液中。为此,通过各向异性微纳米分级结构表面,实现微小液滴的定向可控操作具有重要的意义。同样,各向异性微纳米复合结构表面对于定量样品中的病变样品的快速反应和定向

转移,对于重大疫病的早期诊断具有重要的意义。再是,各向异性微纳米复合结构表面对于不同表面能的液体的不同的方向性输运行为,在污染物的高效分离及定向收集(例如油水分离)中非常重要。由此可见,各向异性微纳米分级结构表面必将在科技进步、改善人们生活条件等方面扮演重要角色。

参 考 文 献

- [1] 江雷,冯琳. 仿生智能纳米界面材料. 北京: 北京化工出版社, 2007.
- [2] K Koch, W Barthlott. *Phil. Trans. Soc. A*, 2009, 367: 1487 ~ 1509.
- [3] 刘克松, 江雷. *科学通报*, 2009, 54(18): 2667 ~ 2681.
- [4] I A Aksay, M Trau, S Manne et al. *Science*, 1996, 273: 892 ~ 898.
- [5] R W Cahn. *Nature*, 1996, 382: 684.
- [6] J N Cha, G D Stucky, D E Morse et al. *Nature*, 2000, 403: 289 ~ 292.
- [7] C Sanchez, H Arribart, M M G Guille. *Nature Mater.*, 2005, 4: 277 ~ 288.
- [8] F T Moutos, L E Freed, F Guilak. *Nature Mater.*, 2007, 6: 162 ~ 167.
- [9] R V Bellamkonda. *Nature Mater.*, 2008, 7: 347 ~ 348.
- [10] C W Extrand. *Langmuir*, 2007, 23(4): 1867 ~ 1871.
- [11] W Barthlott, C Neinhuis. *Planta*, 1997, 202: 1 ~ 8.
- [12] Z G Guo, W M Liu. *Plant Sci.*, 2007, 172: 1103 ~ 1112.
- [13] C Neithuis, W Barthlott. *Ann. Bot.*, 1997, 79(6): 667 ~ 677.
- [14] T Onda, S Shibuichi, N Satoh et al. *Langmuir*, 1996, 12(9): 2125 ~ 2127.
- [15] Y M Zheng, X F Gao, L Jiang. *Soft Matter*, 2007, 3: 178 ~ 182.
- [16] K H Jeong, J Kim, L P Lee. *Science*, 2006, 312(5773): 557 ~ 561.
- [17] X Gao, X Yan, X Yao et al. *Adv. Mater.*, 2007, 19(17): 2213 ~ 2217.
- [18] L Zhai, M C Berg, F C Cebeci et al. *Nano Lett.*, 2006, 6(6): 1213 ~ 1217.
- [19] M J Hamcock, K Sekeroglu, M C Demirel. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22(11): 2223 ~ 2234.
- [20] K S Liu, X Yao, L Jiang. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39: 3240 ~ 3255.
- [21] Z G Guo, W M Liu, B L Su. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2011, 353(2): 335 ~ 355.
- [22] L Feng, S H Li, Y S Li et al. *Adv. Mater.*, 2002, 14: 1857 ~ 1860.
- [23] 王珂, 王景明, 江雷. *高等学校化学学报*, 2013, 34(1): 180 ~ 184.
- [24] T Wagner, C Neinhuis, W Barthlott. *Acta Zool.*, 1996, 77(3): 213 ~ 225.
- [25] R Kannan, V Vaikuntanathan, D Sivakumar. *Eng. Aspects*, 386(1~3): 36 ~ 44.
- [26] X Y Zhang, Y Cai, Y L Mi. *Langmuir*, 2011, 27(15): 9630 ~ 9637.
- [27] W Li, G P Fang, Y F Li et al. *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112(24): 7234 ~ 7243.
- [28] Q F Xu, J N Wang, I H Smith et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(23): 233112.
- [29] D Wu, Q D Chen, J Yao et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(5): 053704.
- [30] 梅欢, 罗丁, 汪晶 等. *高等学校化学学报*, 2012, 33(3): 575 ~ 579.
- [31] M J Liu, Y M Zheng, J Zhai et al. *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43(3): 368 ~ 377.
- [32] A B D Cassie, S Baxter. *Trans. Faraday Soc.*, 1944, 40: 546 ~ 551.
- [33] R N Wenzel. *Eng. Chem.*, 1936, 28(8): 988 ~ 994.
- [34] X M Li, D Reinhoudt, M Crego-Calama. *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36: 1350 ~ 1368.
- [35] P Roach, N J Shirtcliffe, M I Newton. *Soft Matter*, 2008, 4: 224 ~ 240.
- [36] M Callies, D Quere. *Soft Matter*, 2005, 1: 55 ~ 61.
- [37] T L Sun, L Feng, X F Gao et al. *Acc. Chem. Res.*, 2005, 38(8): 644 ~ 652.
- [38] D Quere. *Ann. Rev. Mater. Res.*, 2008, 38: 71 ~ 99.
- [39] N J Shirtcliffe, G McHale, M I Newton. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2011, 49(17): 1203 ~ 1217.
- [40] 柏浩. *中国科学院研究生院博士学位论文*, 2011, 1 ~ 36.
- [41] X F Gao, L Jiang. *Nature*, 2004, 432: 36.
- [42] Y F Ding, J Sun, H W Ro et al. *Adv. Mater.*, 2011, 23(3): 421 ~ 425.
- [43] X J Liu, Y M Liang, F Zhou et al. *Soft Matter*, 2012, 8: 2070 ~ 2086.
- [44] M Marita, T Koga, H Otsuka et al. *Langmuir*, 2005, 21(3): 911 ~ 918.
- [45] A D Sommers, A M Jacobi. *J. Micromech. Microeng.*, 2006, 16: 1571 ~ 1578.
- [46] Y Zhao, Q H Lu, M Li et al. *Langmuir*, 2007, 23: 6212 ~ 6217.
- [47] M K Kwak, H E Jeong, T Kim et al. *Soft Matter*, 2010, 6: 1849 ~ 1857.
- [48] F X Zhang, H Y Low. *Langmuir*, 2007, 23(14): 7793 ~ 7798.
- [49] D Y Xia, S R J Brueck. *Nano Lett.*, 2008, 8(9): 2819 ~ 2824.
- [50] B Aksak, M P Murphy, M Sitti. *Langmuir*, 2007, 23(6): 3322 ~ 3332.
- [51] K Y Suh, Y S Kim, H H Lee. *Adv. Mater.*, 2001, 13: 1386 ~ 1389.
- [52] 王铁强. *吉林大学博士学位论文*, 2013, 10 ~ 31.
- [53] S Y Chou, P R Krauss, W Zhang et al. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1997, 15: 2897 ~ 2904.

- [54] P Ruchhoeft, M Colburn, B Choi et al. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1999, 17: 2965 ~ 2969.
- [55] M D Stewart, S C Johnson, S V Sreenivasan et al. *J. Microlithogr. Microgabr. Microsyst.*, 2005, 4: 011002.
- [56] J Yang, F R A J Rose, N Gadegaard et al. *Langmuir*, 2009, 25: 2567 ~ 2571.
- [57] H E Jeong, S H Lee, P Kim et al. *Nano Lett.*, 2006, 6(7): 1508 ~ 1513.
- [58] R J Kennedy. *Nature*, 1970, 227(5259): 736 ~ 737.
- [59] H E Jeong, J K Lee, H N Kim et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2009, 106(14): 5639 ~ 5644.
- [60] H Yoon, H E Jeong, T Kim et al. *Nano Today*, 2009, 4(5): 385 ~ 392.
- [61] J Lee, R S Fearing, K Komvopoulos. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93: 191910 ~ 191913.
- [62] P J Yoo, S Choi, J H Kim et al. *Chem. Mater.*, 2004, 16(24): 5000 ~ 5005.
- [63] T Azuma, K Chiba, H Abe et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, 2004, 22(1): 226 ~ 230.
- [64] T Kim, C Y Pang, K Y Suh. *Langmuir*, 2009, 25(16): 8879 ~ 8882.
- [65] R Wang, K Hashimoto, A Fujishima et al. *Nature*, 1997, 388: 431 ~ 432.
- [66] A Y Vorobyev, C Guo. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94: 224102.
- [67] R Xiao, K H Chu, E N Wang. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94: 193104.
- [68] L Courbin, E Denieul, E Dressaire et al. *Nature Mater.*, 2007, 6: 661 ~ 664.
- [69] J Bico, C Marzolin, D Quere. *Europhys. Lett.*, 1999, 47(2): 220 ~ 226.
- [70] Y Chen, B He, J Lee et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2005, 281: 458 ~ 464.
- [71] J Y Chung, J P Youngblood, C M Stafford. *Soft Matter*, 2007, 3: 1163 ~ 1169.
- [72] H Kusumaatmaja, R J Vrancken, C W M Bastiaansen et al. *Langmuir*, 2008, 24: 7299 ~ 7308.
- [73] J Drelich, J L Wilbur, J D Miller et al. *Langmuir*, 1996, 12: 1913 ~ 1922.
- [74] H Gau, S Herminghaus, P Lenz et al. *Science*, 1999, 283: 46 ~ 49.
- [75] N A Malvadkar, M J Hancock, K Sekeroglu et al. *Nature Mater.*, 2010, 9: 1023 ~ 1028.
- [76] M Marita, T Koga, H Otsuka et al. *Langmuir*, 2005, 21(3): 911 ~ 918.
- [77] K H Chu, R Xiao, E N Wang. *Nature Mater.*, 2010, 9: 413 ~ 417.
- [78] T Kim, K Y Suh. *Soft Matter*, 2009, 5: 4131 ~ 4135.

网络版论文摘要

w2014008

盐酸瑞伐拉赞及其关键中间体的合成研究进展

何 姗 任会静 曹云云

(天津渤海职业技术学院 天津 300402)

摘 要 盐酸瑞伐拉赞是已经上市的新型可逆型质子泵抑制剂,合成过程中用到了昂贵的关键中间体 1-甲基-1,2,3,4-四氢异喹啉。本文综述了盐酸瑞伐拉赞及其关键中间体的各种合成方法,并讨论了它们的优缺点。

关键词 盐酸瑞伐拉赞 1-甲基-1,2,3,4-四氢异喹啉 合成

Progress in the Synthesis of Revaprazan Hydrochloride and Its Key Intermediates

He Shan, Ren Huijing, Cao Yunyun

(Tianjin Bohai Vocational Technical College, Tianjin 300402)

Abstract Revaprazan hydrochloride is a new reversible proton pump inhibition which has been on the market. In its synthesis process the expensive 1-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline as key intermediate is used. The synthetic methods of titled compound and its key synthetic intermediate and their disadvantages and advantages were summarized.

Keywords Revaprazan hydrochloride, 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline, Synthesis