

## 光响应固体表面的浸润性调控\*

詹媛媛<sup>1</sup> 刘玉云<sup>1</sup> 吕久安<sup>1</sup> 赵勇<sup>2</sup> 俞燕蕾<sup>1\*\*</sup>

(1. 复旦大学材料科学系聚合物分子工程国家重点实验室 上海 200433; 2. 北京航空航天大学化学与环境学院 北京 100191)

**摘要** 物质表面能和表面微观结构是影响物质浸润性的两大主要因素,表面能决定了平滑表面的液体接触角,而表面微观结构影响表面的浸润性。在受到外界刺激时,物质表面可发生表面能和表面微观结构的变化,从而实现表面浸润性的变化。本文综述了近年来物质表面的浸润性在光刺激下发生转变的研究进展,其中包括无机氧化物表面超疏水和超亲水之间的转换,光响应聚合物表面液滴的运动及接触角的变化,以及光响应聚合物表面黏附性的变化。

**关键词** 浸润性 接触角 光响应 超疏水 超亲水

中图分类号:O644.1; O647 文献标识码:A 文章编号:1005-281X(2015)02/3-0157-11

## Photoresponsive Surfaces with Controllable Wettability\*

Zhan Yuanyuan<sup>1</sup> Liu Yuyun<sup>1</sup> Lv Jiuan<sup>1</sup> Zhao Yong<sup>2</sup> Yu Yanlei<sup>1\*\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191, China)

**Abstract** Surface energy and surface topography are two key factors in the wettability of solid substrates. The surface energy determines the contact angle (CA) of a liquid on a flat substrate and the geometrical factor enhances the wetting property for a hydrophilic surface (or non-wetting for a hydrophobic surface). Applying external stimuli is a valuable approach for rendering the change in surface chemistry and/or topography, and for driving the wettability transition of smart surfaces. This review describes the current state-of-the-art research on the reversibly switchable wettability of surface brought about by external stimuli, including surface conversion between superhydrophobicity and superhydrophilicity prepared from inorganic oxides or/and photoactive organic molecules, movement of liquid droplets driven by molecular machines, and light-driven switching of superhydrophobic adhesion.

**Key words** wetting property; contact angle; photoresponsive; superhydrophobicity; superhydrophilicity

## Contents

## 1 Introduction

## 1.1 Basic theory of surface wettability

## 1.2 Photoresponsive materials

## 2 Inorganic-oxide-based photoresponsive surfaces

## 3 Organic-compound-based photoresponsive surfaces

## 3.1 Non-azobenzene compound photoresponsive surfaces

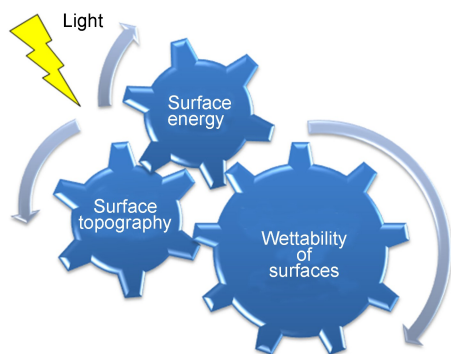
收稿:2014年8月,收修改稿:2014年10月,网络出版:2015年3月5日

\* 国家自然科学基金重点项目(No. 21134003),国家自然科学基金面上项目(No. 21273048)和国家杰出青年科学基金(No. 51225304)资助  
The work was supported by the State Key Program of National Natural Science of China(No. 21134003), the National Natural Science Foundation of China(No. 21273048), and the National Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China (No. 51225304).

\*\* Corresponding author e-mail: ylyu@fudan.edu.cn

## 3.2 Azobenzene compound photoresponsive surfaces

## 4 Conclusion



Surface energy and surface topography determine the wettability of solid surfaces. Light is the external stimuli that can change surface chemistry and/or topography, thus driving the wettability transition of smart surfaces. This article reviews reversibly switchable wettability of surfaces manipulated by light.

## 1 引言

光是一种重要的外界刺激<sup>[1]</sup>。与热刺激、电刺激等其他刺激相比,光刺激具有远程遥控性、高精确定位性和低热效应等,因而通过选择不同波长、偏振方向、照射区域和强度的光,可控制化学反应、特殊物理性质和生物进化等。

## 1.1 固体表面的浸润性

浸润性是固体表面一个重要的性质<sup>[2,3]</sup>。固体表面浸润性通常用接触角(contact angle, CA)来衡量,它反映液体对固体表面的润湿情况。通常,将CA小于90°的表面称为亲水表面,而CA小于5°的表面称为超亲水表面;将CA大于90°的表面称为疏水表面,而CA大于150°的表面则称为超疏水表面。在制备超疏水表面的过程中,表面自由能和表面粗糙度是影响浸润性的两大因素。

Wenzel模型<sup>[4]</sup>和Cassie模型<sup>[5]</sup>揭示了超疏水表面存在的浸润性状态。在Wenzel状态下,表面的黏附性较大,水滴以浸润模式接触表面,表现出极大的接触角滞后。此时水滴不能在表面上滚动,无法测量滚动角。在Cassie状态下,表面的黏附性较小,水滴以非浸润模式接触表面。此时由于水滴与表面的黏附力较低,水滴很容易从表面上滚落。这种表面的接触角滞后现象可以通过测量滚动角来反映。而超疏水表面的实际状态分为三种:Lotus状态, Wenzel与Cassie的过渡态,以及Gecko状态(如图1

所示)。

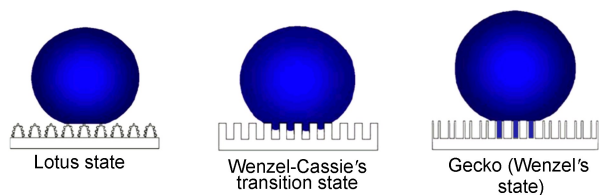


图1 超疏水表面存在的三种状态

Fig. 1 Three superhydrophobic states on a rough surface

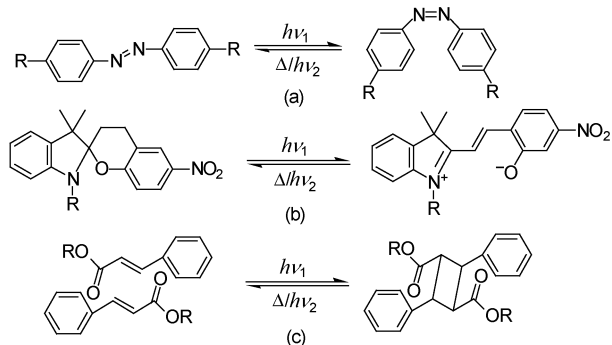
荷叶表面的超疏水自清洁效应来源于其表面所具有的微米与纳米复合的多级结构,即在表面微米结构的乳突上存在纳米结构。荷叶表面所表现出的超疏水状态是Cassie状态的特例,即Lotus状态。在实际的例子中,存在Wenzel与Cassie过渡的状态。此状态下表面的微结构可以使水滴悬挂在表面。此类表面存在一定的接触角滞后,并且可以通过测量滚动角来反映其接触角的滞后。Gecko状态是在研究壁虎脚的超黏附作用时发现的,此类表面具有特殊的精细纳米结构。当水滴静止在表面上时,存在于表面微结构中的空气导致接触角变大,水滴与表面存在范德华力作用,这种情况与Cassie状态类似;而当水滴受到外界拉力作用时,封闭在表面内的空气因体积变化而产生负压,将产生一个“黏附”力,因此这类表面具有很强的黏附作用。Gecko状态反应出气相对于固体表面浸润性的重要作用。在这种情形下,测量滚动角不能反映表面的接触角滞后,而将水滴与表面作用力作为表征参数。

近年来,固体表面可控浸润性的研究引起了极大的关注<sup>[6-8]</sup>。自然界中许多动植物具有超疏水表面,典型的有荷叶和玫瑰花瓣。荷叶表面具有特殊的微纳二级粗糙结构,这种结构减小了固液接触面积,使荷叶表面具有超疏水性,且滞后角较小,其CA为 $161.0^\circ \pm 2.7^\circ$ ,滚动角(sliding angle, SA)为 $2.0^\circ$ 。这种疏水性称为“荷叶效应”。此外,玫瑰花瓣虽具有超疏水性,其CA值约为 $152.4^\circ$ ,但接触角的滞后性强,导致花瓣倾斜任何角度后,水滴仍吸附在花瓣上,称为“花瓣效应”。Feng等<sup>[9]</sup>将这种“花瓣效应”归属为自然界存在的另一种具有吸附作用的Cassie浸渍润湿状态。其原理是由于花瓣表面的微结构和化学成分不同于荷叶,且花瓣的分层微纳结构的尺寸比荷叶大,因而水滴只能渗进尺寸较大的凹槽,对花瓣表面黏附性较大。花瓣效应的研究有助于我们模拟自然界制备超疏水性和具有黏附性的仿生薄膜。

## 1.2 光响应性材料

光响应的智能材料以光作为刺激,可改变材料的各种性质。因此,通过光刺激来智能地控制表面浸润性也成为可能。这种响应性浸润性的基础是在光照条件下,材料表面的活性分子在化学组成、化学构型以及极性等性质上会发生可逆的变化,这种变化能够引起表面自由能的改变,从而带来浸润性的可逆变化。

本文主要关注于光刺激下物质的表面能和表面微观结构对浸润性的影响。对于无机氧化物,有些表现出光致亲水性,如二氧化钛、氧化锌、氧化钙和氧化锡等。这种现象不同于光催化,其原理是光照产生的电子和空穴有助于吸收水分子,从而改变物质的表面自由能。而对于有机聚合物,一些带有光敏性基团(如偶氮苯、螺吡喃、肉桂酸)的化合物及其衍生物,在光照刺激下,这些基团的构型会发生转变(如图式 1 所示),同时,分子的极性和表面自由能发生变化,从而改变了表面浸润性<sup>[1]</sup>。



图式 1 光化学转变示意图:(a)偶氮苯基团的可逆光致异构化转变;(b)螺吡喃基团的可逆光致化学键断裂;(c)肉桂酸基团的可逆光二聚作用

**Scheme 1** Schematic illustration of light-induced isomerization and photochemical reactions: (a) *trans-cis* photoisomerization of azobenzene groups; (b) photoinduced reversible photochemical cleavage of the C—O bond in spirocyclic groups; (c) photodimerization of the cinnamic acid group

受荷叶表面和玫瑰花瓣表面的启发,人们借助各种构筑微米与纳米相结合的多级结构结合低表面能化学组成的方法,获得了各种超疏水表面,如超疏水低黏附性表面<sup>[10]</sup>、超疏水高黏附性表面<sup>[11]</sup>以及对固体具有高黏附性的表面<sup>[12]</sup>,其中包括纳米结构无机氧化物<sup>[13~17]</sup>、有机聚合物<sup>[18~22]</sup>以及其他<sup>[23,24]</sup>。通过光刺激对固体表面的化学组成或微观结构进行调节,从而实现对表面浸润性如接触角、

黏附性大小的智能控制。近年来,人们利用响应性智能材料开发出了各种特殊浸润性表面,在智能纳米器件、可控微流体器件、信息储存器件的制造和液体智能传输等方面具有广泛应用前景。

## 2 无机光控浸润性表面

无机氧化物因具有稳定的化学性质和力学性能、光电性质显著、价廉等优势,在工业上应用广泛。近年来,无机氧化物材料在光刺激下表面浸润性改变的研究备受关注。光敏感型无机氧化物,如 TiO<sub>2</sub>、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等,其中 TiO<sub>2</sub> 是研究最多的光响应性浸润性转变型金属氧化物材料。TiO<sub>2</sub> 由于其固有的光催化作用和光响应性,因而能不受自然环境影响保存完好。最近,TiO<sub>2</sub> 已广泛应用于防雾和自清洁材料中。

随着荷叶自清洁效应研究的深入,无机氧化物薄膜表面浸润性可逆转换也成为研究热点。1997年,Wang 等<sup>[17]</sup>首先报道了 TiO<sub>2</sub> 材料表面在紫外光的照射下可以发生超双亲(同时亲水和亲油),即对水和油的接触角都为 0°。在暗处存放几天后可以恢复到原来的疏水状态,表现为浸润性的可逆转变(如图 2 所示)。研究表明,这种表面独特的性质是紫外光诱导产生的尺寸为几十纳米的亲油相和亲水相组成的微观结构引起的。亲水相的存在是由于在疏水的 TiO<sub>2</sub> 表面,光致还原使 Ti<sup>4+</sup> 变为 Ti<sup>3+</sup> 氧化态,在特定位置上产生光生 Ti<sup>3+</sup> 缺陷,以致形成由亲水相和亲油相组成的微观复合物。

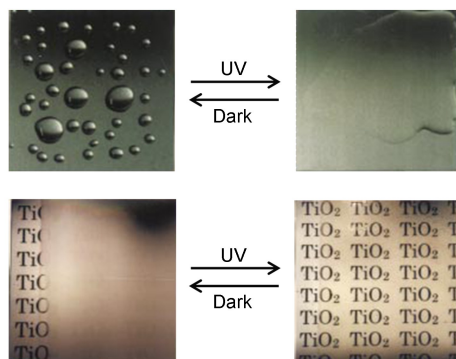


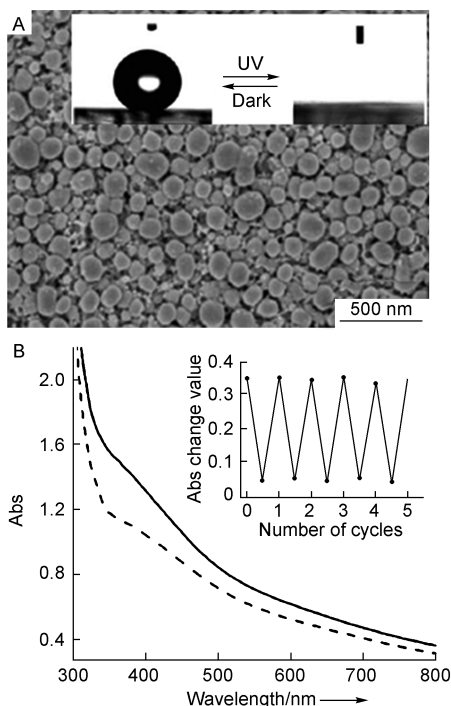
图 2 紫外光照下超双亲表面的浸润性可逆转变<sup>[17]</sup>

**Fig. 2** Light-induced amphiphilic surfaces conversion between superhydrophobicity and superhydrophilicity<sup>[17]</sup>

继 Wang 等的研究之后,一些与 TiO<sub>2</sub> 有关的光控浸润性研究也相继报道<sup>[2, 14, 25~28]</sup>。Lin 等<sup>[29]</sup>在多孔粗糙的 TiO<sub>2</sub> 表面,通过修饰不同组分的化学物质,制备了具有较低和较高黏附的超疏水表面。除

TiO<sub>2</sub> 之外,人们探究其他氧化物是否也能发生这种光控浸润性的变化。Tadanaga 等<sup>[16]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了一种花朵状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜,该膜的浸润性在紫外光照下能发生超疏水到超亲水的转变,且超疏水和超亲水面之间的 CA 差值超过 150°。

Wang 等<sup>[30]</sup>利用电化学沉积制备了纳米结构的氧化钨(WO<sub>3</sub>)薄膜,该薄膜显示出光照前后浸润性及颜色变化的双响应性。如图 3A 所示,光照前,该薄膜表面的接触角为 151.3° ± 2.9°,显示出良好的超疏水性;紫外光照后,氧化钨发生氧化还原反应,产生氧空位,使表面更易吸收水分子,呈现出超亲水状态。将该薄膜置于暗处一段时间后,表面又恢复到超疏水状态。由于氧化钨是优秀的光致变色材料,伴随着浸润性的开关过程,薄膜的紫外可见光谱上也表现出明显的可逆响应性行为。如图 3B 所示,紫外光照后,薄膜从原始的褐色变为黄绿色;将膜放置黑暗中,又恢复成褐色。这种开关可以循环

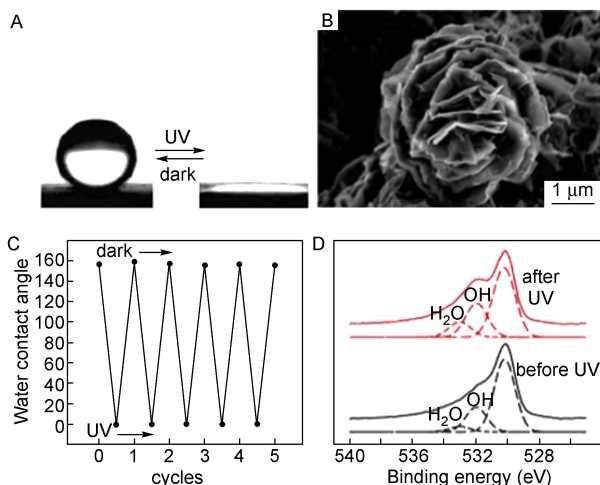


**图 3** A) WO<sub>3</sub> 纳米结构的 SEM 照片,插图为光刺激下浸润性的变化;B) 纳米薄膜在紫外光照前(实线)和光照后(虚线)的吸收曲线,插图为可逆重复曲线<sup>[30]</sup>

**Fig. 3** A) Typical SEM image of tungsten oxide films. The inset shows a photoresponsive switch between superhydrophobicity and superhydrophilicity; B) absorption spectra of the film before (solid line) and after (dashed line) irradiation with 365 ± 10 nm UV light. The inset shows the good reversibility<sup>[30]</sup>

多次,表现出良好的耐疲劳性。

近年来,人们发现 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 也能在紫外光照下发生浸润性的变化。Cho 等<sup>[15]</sup>首先报道了一种玫瑰花状的具有纳米结构的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜在紫外光照下,能发生超疏水到超亲水的浸润性变化(如图 4 所示),且该膜的水接触角变化高达 156° ± 2°。发生这种浸润性变化的原因是,紫外光照射后产生的表面缺陷点对水分子的吸收所致。紫外光照下,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 产生电子和空穴对,空穴易与晶格氧结合,导致表面氧空位的产生;而电子与晶格金属离子结合,诱导 V<sup>5+</sup> 变为 V<sup>3+</sup> 缺陷点。动力学上来说缺陷点对羟基的吸收较氧容易,以致游离态的水更容易进入缺陷点,结果使得 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜表面变得亲水。XPS 谱图证实了这一点(如图 4D 所示)。



**图 4** 光控浸润性的转变:A) 紫外光照和黑暗下水滴的变化;B) 单个 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 玫瑰花状球状结构;C) 紫外光照和黑暗下润湿性的可逆转变;D) 光照前后的 O 1s X 射线光电子能谱<sup>[15]</sup>

**Fig. 4** Photoresponsive wettability changes in the nanostructured V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> substrate: A) water droplet profiles; B) closed-up image of an individual rose-like spherical structure; C) reversible wettability transitions through UV exposure and dark storage, respectively; D) X-ray photoelectron spectroscopy spectra of the O 1s level before and after UV irradiation<sup>[15]</sup>

进一步研究表明,紫外光照后薄膜表面能的变化改变了表面浸润性,除此之外,具有亚微米或微米尺寸孔径的纳米结构也能极大地提高表面浸润性的变化。对于紫外光照前的疏水表面,粗糙度增大了空气/水的界面;而对于紫外光照后的亲水表面,表面的微观结构则有利于水浸入粗糙面的微沟。

Feng 等<sup>[31]</sup>成功实现了紫外光响应的超疏水/超

亲水可逆“开关”。他们首先利用水热法制备 ZnO 纳米棒阵列表面,纳米棒垂直于基底排列,顶部呈现六角形片状结晶,这种阵列的 ZnO 纳米棒具有最低的表面自由能,因此,所得到的 ZnO 纳米棒表面具有超疏水特性,与水的接触角为  $161.2^\circ$ ,当表面倾斜时液滴即可滚落。该阵列 ZnO 纳米棒薄膜在紫外光的照射下,其表面的浸润性由超疏水向超亲水转变,与水的接触角达到了  $0^\circ$ ,液滴在此表面迅速铺展,并渗入到阵列材料表面。将其在暗处放置一段时间后,又恢复到超疏水的状态。因此,通过光照与暗处放置这两个过程的交替,实现了材料在超疏水与超亲水之间的可逆转变。

### 3 有机光控浸润性表面

与无机材料相比,有机材料在化学改性、反应多样性等方面更具优势。通常,光响应性有机材料具有光诱导的双稳态变化,在这个过程中,多种物理性质和化学性质发生改变,例如表面能、吸收光谱、折射率、介电常数、氧化/还原势能以及几何结构。许多含有光致变色功能基团的有机聚合物(如偶氮苯<sup>[19]</sup>、螺吡喃<sup>[22]</sup>、二苯乙烯类<sup>[32]</sup>)能在紫外/可见光照的条件下发生构型的可逆转变,从而发生浸润性的变化。

#### 3.1 非偶氮类光控浸润性表面

有机类光控超疏水表面浸润性的变化多基于光照引起的表面极性变化的原理<sup>[14, 33]</sup>,而 Uchida 等<sup>[34]</sup>研究了二噻吩乙烯微晶表面的光控浸润性,其表面浸润性变化是表面粗糙度的变化引起的,且这种表面在紫外/可见光的照射和温度控制下可同时表现出荷叶效应及花瓣效应。如图 5A 所示,化合物 1o 是一种光致变色分子,在紫外光照后可转变成蓝色异构体 1c,可见光照后又可恢复。1o 和 1c 的晶体形状分别为立方体和针状。由于  $30^\circ\text{C}$  为 1o 和 1c 的共熔温度,所以  $30^\circ\text{C}$  时在交替的紫外/可见光照下,可观察到晶体的可逆生长和熔化。紫外光照后,1c 的针状晶体在表面上生长,使表面变得粗糙,从而提高了超疏水性;可见光照后,针状晶体熔化,而尺寸较大的立方体状的 1o 则在表面上生长,CA 恢复到初值。如图 5B(a) 和 (c) 所示,在  $30^\circ\text{C}$  下放置 24 h 制备了一种紫外光照后具有荷叶效应的二噻吩乙烯表面,其 CA 为  $163^\circ$ ,SA 小于  $2^\circ$ ,与荷叶的测试值相似。与此同时,这种表面也具有花瓣效应。如图 5B(b) 所示,紫外光照后, $70^\circ\text{C}$  黑暗中放置 3 h,表面会长出棒状晶体,同时还覆盖有立方状 1o。

此时,CA 值仅为  $145^\circ (< 150^\circ)$ ,水滴吸附在表面上,为一般润湿状态。为了增大 CA 值,再用紫外光照,于  $50^\circ\text{C}$  放置 1 h。如图 5B(d) 所示,棒状晶体下长出了较小的针状晶体,CA 值增大到  $154^\circ$ ,水滴紧紧吸附在表面上。表面形貌发生以上变化是由于通过适当调节温度后,紫外/可见光照下,开环与闭环异构体之间的转变,使得表面大部分区域晶体尺寸发生变化,进而粗糙度发生变化。

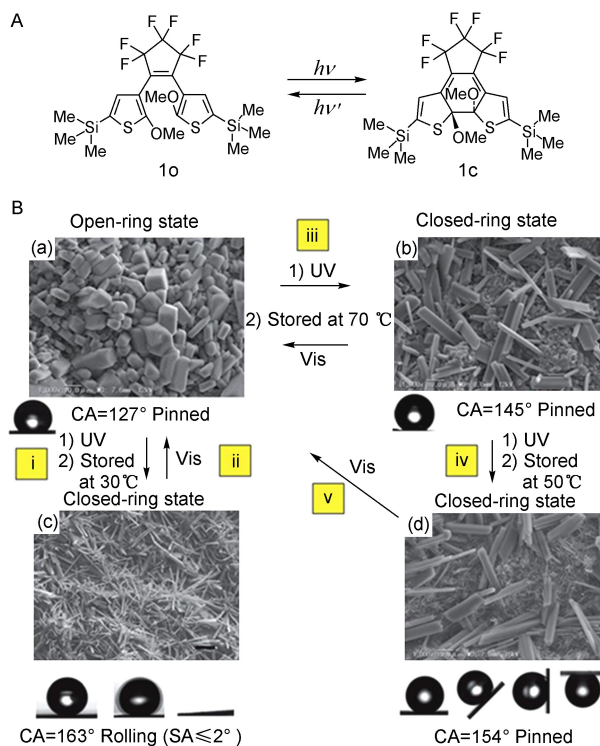


图 5 A) 二噻吩乙烯的光致变色反应; B) 具有荷叶效应和花瓣效应的循环周期示意图<sup>[34]</sup>

Fig. 5 A) Photochromic reaction of diarylethene; B) repetitive cycles showing lotus and petal effects<sup>[34]</sup>

聚合物刷子纳米粒子组装已经应用于传感器、医疗诊断、和信息存储等方面<sup>[35, 36]</sup>。Karim 等<sup>[37]</sup>报道了一种在紫外光和臭氧照射下浸润性发生改变的具有浸润性梯度的仿生纳米结构的薄膜。该膜是由带有负电荷的二氧化硅与带有正电荷的聚丙胺酸盐通过层层组装技术制备而成,紫外和臭氧光照可改变自组装膜表面的化学性质和纳米结构,因而膜表面的粗糙程度和纳米孔隙率具有可控性。紫外和臭氧光照下,尾部接甲基的疏水烷基链段光照后转变为接有羧酸盐、羰基类的亲水链段,从而在不同光照时间下,薄膜表面的疏水分子密度不同,亲水分子密度也变得不同,导致表面出现不同梯度的浸润性。如图 6 所示,沿着膜浸润性梯度变化的方向,可

以观察到膜表面从超疏水态(CA 值约为  $165^\circ$ ) 逐渐变为亲水态(CA 值约为  $10^\circ$ )。这种层层组装技术不仅可以产生表面粗糙和纳米多孔结构,同时也使得表面浸润性变化范围可控,有利于制备浸润性范围内特定 CA 的表面。

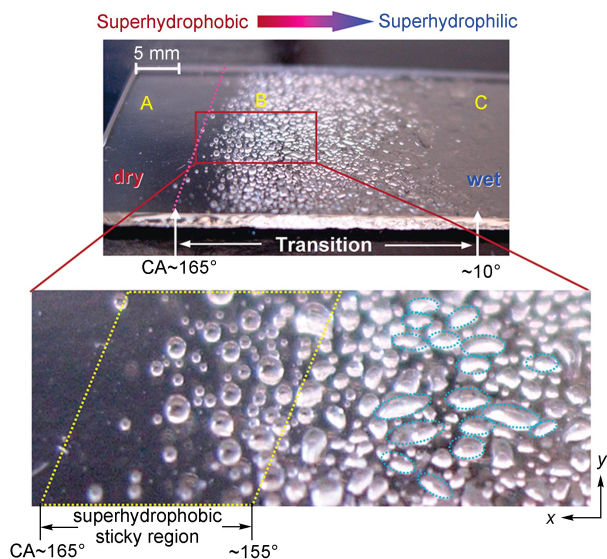


图 6 薄膜上接触角测试照片<sup>[37]</sup>

Fig. 6 Photographs of water contact angles on the films<sup>[37]</sup>

螺吡喃结构在光照下可以发生开环反应,在闭环状态时分子不具有极性,而在开环状态时分子具有极性,因此通过光控可以控制分子的极性变化(如图式 1 所示)。Belfort 等<sup>[38]</sup>将一种含有螺吡喃的响应性聚合物接枝到合成的薄膜表面,发现该表面具有光控的浸润性变化,对蛋白质的吸收能力也

呈现出光控的可逆变化。

### 3.2 偶氮类光控浸润性表面

偶氮苯基团具有顺式(*cis*)和反式(*trans*)两种几何异构体,如图式 1(a)所示,在紫外光照下,偶氮苯基团可以从稳定的 *trans* 结构转变为较不稳定的 *cis* 结构。在加热或可见光的作用下,又可以从 *cis* 结构恢复到 *trans* 结构<sup>[39]</sup>。*trans* 和 *cis* 结构的偶氮苯在分子长度和偶极距方面有较大的差别:反式偶氮苯分子长度约为 0.9 nm,偶极距较小,为 0.5 D;顺式的偶氮苯分子长度约为 0.55 nm,偶极距较大,为 3.1 D。由于分子极性的差异,*trans* 和 *cis* 的偶氮苯基团具有不同的亲疏水性,前者较为疏水,而后者较为亲水。然而,偶氮苯的平整表面在紫外/可见光交替照射下,水接触角的变化不超过  $10^\circ$ <sup>[19]</sup>。这一微小的变化促使科学家们开始研究偶氮苯膜层的表面粗糙度和分子结构对浸润性的影响。

#### 3.2.1 光控液滴运动与接触角变化

研究人员利用偶氮苯材料在光控液滴运动方面取得了有趣的成果。Ichimura 等<sup>[19]</sup>首先在平滑的固体表面上修饰了含有光响应性偶氮苯分子的杯间苯二酚(CRA-CM)单层。如图 7 所示,光照使偶氮苯发生光致异构,从而导致表面自由能呈现梯度,引导液滴沿着一定的方向运动。如图 7B(a)所示,紫外光照后,固体表面的偶氮苯呈顺式体,表面自由能增加,固体表面呈亲水趋势;如图 7B(b)所示,紫外光照射 35 s 后,用 436 nm,  $1.0 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  的梯度蓝光照射,偶氮苯分子发生顺式到反式的异构化反应,固体表面呈疏水趋势;如图 7B(c)所示,梯度蓝光照射

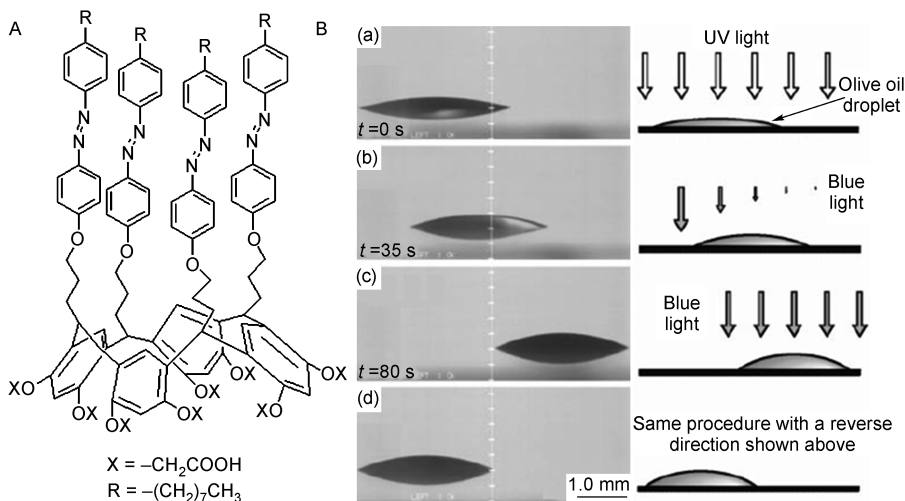
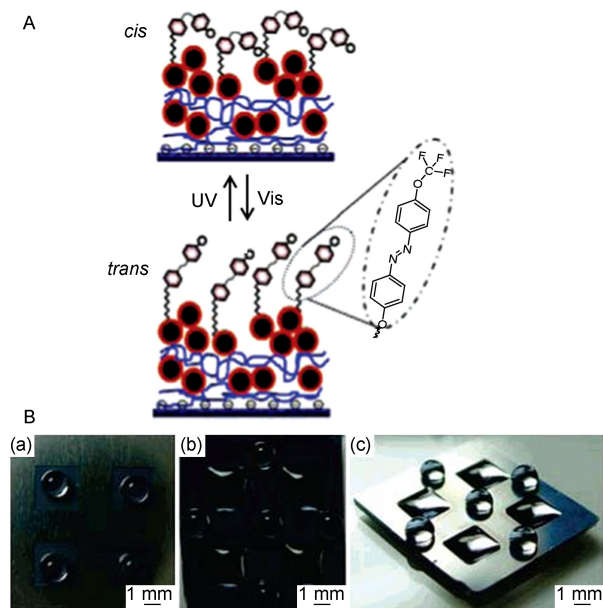


图 7 A) 光响应两亲性杯间苯二酚 CRA-CM 分子式; B) 液滴在光响应表面上的运动<sup>[19]</sup>

Fig. 7 A) schematic diagram of a macrocyclic amphiphile tethering photochromic azobenzene units (CRA-CM); B) lateral photographs of light-driven motion of an olive oil droplet on a silica plate modified with CRA-CM<sup>[19]</sup>

射 45 s 后,用非梯度蓝光照射,液滴前后接触角发生不平衡变化以及表面自由能呈现出梯度变化驱使液滴发生定向运动。该研究使偶氮苯材料在光控液滴运输方面取得了巨大的进步,但由于固体表面修饰的偶氮苯衍生物为两亲性物质,故不能实现微液滴的无损传输,且传输速度慢。

Cho 等<sup>[33]</sup>首先报道了一种具有纳米多孔结构的有机-无机杂化多层膜,薄膜在紫外/可见光照下能发生超疏水和超亲水的可逆浸润性变化,且在选择性紫外光照下浸润性具有“擦除”和“重写”的功能。如图 8A 所示,采用含氟的偶氮苯对聚合电解质表面进行改性,偶氮苯分子在紫外/可见光照后发生偶极距变化。由于烷基链之间的范德华力以及芳环间的  $\pi$  堆积作用,偶氮苯分子处于反式构型状态时,自组装成单层阵列,使基片表面的偶极距变小,表面能更低,同时链尾端的氟原子使表面的 CA 较高。当紫外光照射后,偶氮苯分子发生反式到顺式的异构化转变,分子偶极距大幅增加,偶氮

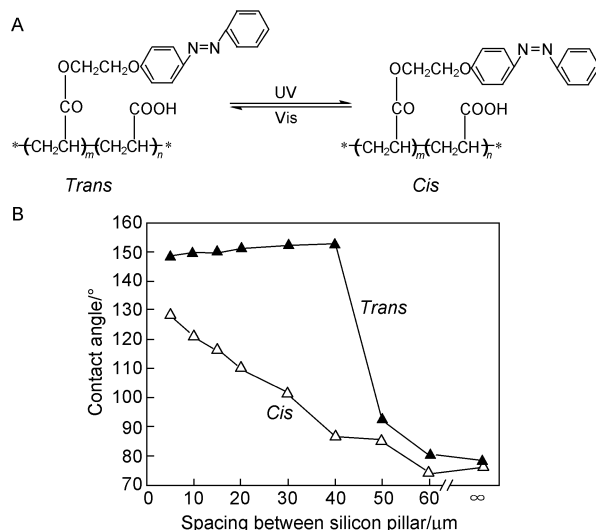


**图 8** A) 光控粗糙面上的可逆光致异构化反应; B) 图案化基板表面上的润湿性: (a) 制备的掩模板和水滴形态; (b) 俯视和 (c) 一定角度下 UV 光照后图案化基板表面水滴的形态<sup>[33]</sup>

**Fig. 8** A) Reversible photoisomerization of a roughness-enhanced photoswitchable surface; B) photographs of substrates with patterned extreme wetting properties: (a) photomask and water droplet profiles on the as-prepared substrate; (b) top and (c) angled views of water droplet profiles on the patterned substrate as a result of selective UV irradiation<sup>[33]</sup>

苯层中的链有序性也被破坏,引起顺式异构体状态下的表面 CA 值变小。为充分表现这种光控浸润性的转变,文中在一块样品膜上制备了兼有超疏水和超亲水区域的样板,如图 8B 所示,采用铝掩模板遮盖住部分样品膜,在选择性紫外光的照射后,遮盖住的部分仍保持超疏水状态,而被紫外光照射后的区域则呈超亲水状态。若用可见光照射后,CA 值又恢复初始值。

Jiang 等<sup>[40]</sup>利用光刻法和电感耦合等离子体刻蚀技术,制备了具有正方形微柱阵列的粗糙硅片,通过将静电自组装技术制备的偶氮苯涂布于具有微观结构的硅片上,获得了超疏水表面。在平滑的硅面上,偶氮苯薄膜在 365 nm 的紫外光和 494 nm 的可见光交替照射下,其 CA 值在  $78.3^\circ \pm 1.5^\circ$  和  $76.4^\circ \pm 1.3^\circ$  之间发生可逆变化。相比之下,若将偶氮苯薄膜转移至粗糙硅片上,在紫外/可见光照下,其 CA 值变化多达  $66^\circ$ ,较平滑表面的大 32 倍之多。由于微柱增大了硅片表面的粗糙度,空气可渗入微柱间微沟,使空气/水的界面增大,粗糙硅片表面更疏水。故选择合适的柱间距离即可实现表面从超疏水到亲水的变化。如图 9 所示,无论是反式还是顺式异构体,CA 值都随着微柱的间距减小而增大。而当柱间距离减小至  $40 \mu\text{m}$  及更小时,反式异构体表面发生超疏水变化,顺式异构体逐渐变为疏水状态。发生



**图 9** A) 偶氮苯在紫外和可见光照下的反式和顺式异构体; B) 图案化基板上光响应性薄膜的 CA 随二氧化硅微柱间距的变化曲线<sup>[40]</sup>

**Fig. 9** A) The *trans* and *cis* structures of azobenzene upon UV and visible irradiation; B) the variation of water CA of a photo-responsive monolayer on a patterned substrate with pillar spacing<sup>[40]</sup>

这种现象的原因是顺式异构体的偶极距较大,疏水性较弱。因而,表面粗糙度对改变有机光响应表面上的 CA 至关重要。

以往的研究中,偶氮苯介晶基元在接受光照后接触角的变化都不超过  $10^\circ$ ,而 Blasco 等<sup>[41]</sup>采用腈亚胺介导的四唑烯环加成方法(NITEC)在无机材料表面上通过接枝反应制备了两种含有偶氮苯基团的光控浸润性高分子材料,此研究中聚合物膜在接受光照后接触角的变化为  $15^\circ$ 。如图 10A 所示,偶氮苯聚合物 AZO1 是 R 基为含有偶氮苯衍生物 1 的聚合物;偶氮苯聚合物 AZO2 是 R 基为含有偶氮苯衍生物 2 的聚合物。由于偶氮苯的反式-顺式异构体转变引起了偶氮苯分子极性的变化,因而改变了材料表面的浸润性。如图 10B 用 355 nm 的紫外光分

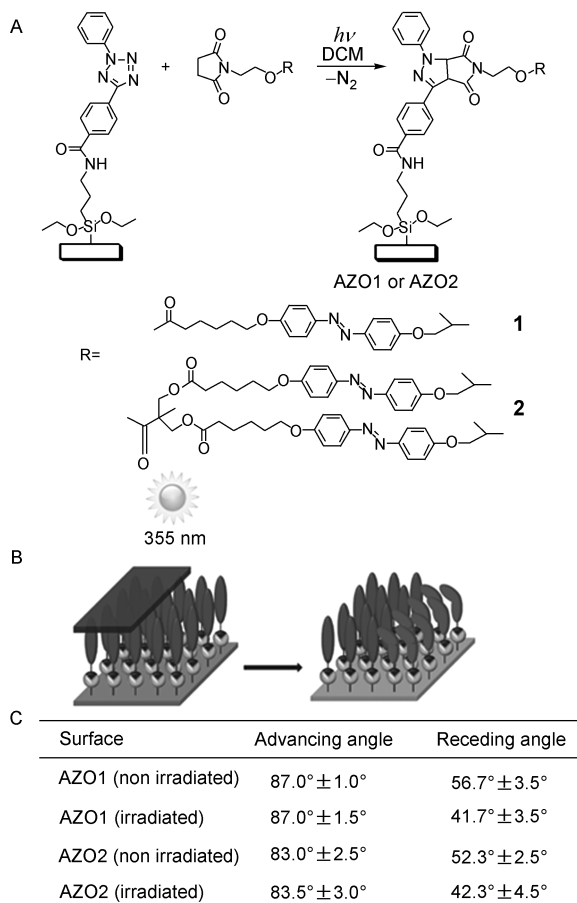


图 10 A) 偶氮苯衍生物 1 和 2 的 NITEC 合成路线; B) 掩模板部分遮盖下偶氮苯薄膜的光异构化反应; C) 偶氮苯薄膜的接触角测试<sup>[41]</sup>

Fig. 10 A) NITEC reaction of azobenzene derivatives 1 and 2; B) partial photoisomerization of an azobenzene-functionalized surface employing a shadow mask covering half of the surface; C) contact angle measurements of the prepared azo-functional surfaces<sup>[41]</sup>

别照射 AZO1 和 AZO2 两种聚合物,照射时,都采用掩模板遮盖住一半聚合物膜;照射后,由于暴露在光照下的偶氮苯发生了反式-顺式异构化反应,膜被划分为两个极性不同的区域。如图 10C 所示,两种聚合物膜的前进角都没有明显的变化,但是 AZO1 的后退角发生明显的变化,未照射区域与照射区域之间的后退角多达  $15^\circ$ ;而 AZO2 可能由于膜表面的偶氮苯功能化区域更少且分布不均匀,未照射区域与照射区域之间的后退角只有约  $10^\circ$ 。将 AZO1 聚合物膜置于紫外光照下,在未照射区域和照射区域各滴加了一滴水,并迫使水滴移动。结果在未照射区域,水滴在外力的作用下发生移动,说明膜表面偶氮苯呈反式构型;而照射区域水滴保持原位不动,说明膜表面偶氮苯呈顺式构型。随后,将此聚合物薄膜置于黑暗中 24 h,重复上述步骤,两个区域的水滴都发生移动,表明表面的顺式异构体置于黑暗中一段时间后,转变为反式异构体。

### 3.2.2 光控超疏水表面黏附力变化

低黏附超疏水表面的构筑在自清洁材料的开发中发挥了广泛的作用,而高黏附超疏水界面材料则在微液滴无损运输及开放式微反应器设计等领域具有重要意义。因此,如何实现对超疏水表面黏附性的调控成为一个新的研究热点。相关工作主要从调控表面结构和改变化学组成两个方面来实现对超疏水表面黏附性的调控。

为了能够实现超疏水黏附性的非接触式快速调控以及实用化微流体器件的设计, Yu 等<sup>[11]</sup>首先利用优化的微纳复合表面设计和偶氮高分子涂层的光驱动 *trans/cis* 异构化,成功实现了超疏水表面黏附性的原位可逆全光控制。如图 11(A、B)所示,用波长为 365 nm,光强为  $120 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  的紫外光照射偶氮苯薄膜 5 s 后,表面转换为高黏附的顺式异构体,水滴能够平衡地悬挂在表面上而不滚落。随后,用波长为 470 nm,光强为  $30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  的可见光照射水滴处 10 s 后,表面回复到低黏附的反式异构体,悬挂的水滴从表面上滚落。如图 11(D、E)所示,紫外光照后,表面呈超疏水状态,对水滴的接触角为  $147.7^\circ \pm 0.9^\circ$ ,且对水滴具有较大的黏附力,其平均值为  $80.8 \pm 4.9 \mu\text{N}$ 。如图 11(F、G)所示,可见光照后,表面呈超疏水状态,对水滴的接触角为  $148.2^\circ \pm 0.7^\circ$ ,而黏附力减小到  $60.6 \pm 12.3 \mu\text{N}$ 。如图 11(C)所示,在紫外光和可见光的交替照射下,表面对水滴的接触角没有发生明显变化,因此在整个光照的过程中,水滴可以在表面上保持球状的形



貌;同时,黏附性却发生了较为明显的可逆转变,对于同一水滴,实现了由黏附到滚落的变化。这项研究实现了光驱动液滴快速无损传输,但对光刺激下超疏水表面发生更大微观结构变化及由此产生的更大黏附力变化的研究有待继续。

此外, Yu 等<sup>[42]</sup>还利用偶氮苯交联液晶高分子制备了一种具有微结构的光控黏附性的超疏水膜。这种超疏水薄膜表面水的吸附性可实现快速、精确、定位控制。由于偶氮苯介晶基元平行排列在微柱表面区域,在 365 nm 的紫外光和 530 nm 的可见光交替照射下薄膜可发生快速的光响应(小于 1 min),且超疏水黏附性能发生可逆的转变。如图 12C 所示,膜表面表现出较高的滚动角(即水的吸附性较大),2  $\mu\text{L}$  的水滴悬挂吸附在超疏水膜表面。水滴在紫外/可见光照下成功发生

快速可逆的滚动-吸附的超疏水黏附性转变。随后,在 530 nm 的可见光照 30 s 后,膜表面的介晶基元发生顺式到反式的转变,黏附性又恢复到较小的状态,故当基板倾斜 67.7° 时,水滴就发生滚动。如图 12D 所示,超疏水黏附性的快速可逆转变在紫外/可见光照下可重复循环多次。如图 12B 所示,用 365 nm 紫外光照 6 s 后,偶氮苯聚合物薄膜表面的偶氮苯介晶基元发生反式到顺式的转变,由于液晶基元的协同运动使得部分液晶基元的排列方向紊乱,引起分子取向的变化,使得膜表面极性变大,从而黏附性增大。与热和化学刺激相比,这种光控表面体系对微流体的化学环境影响最小,如不会使体系温度过度升高或引入化学污染物;响应速度快,使微流体在表面的黏附性转变的速度提高到秒级范围。

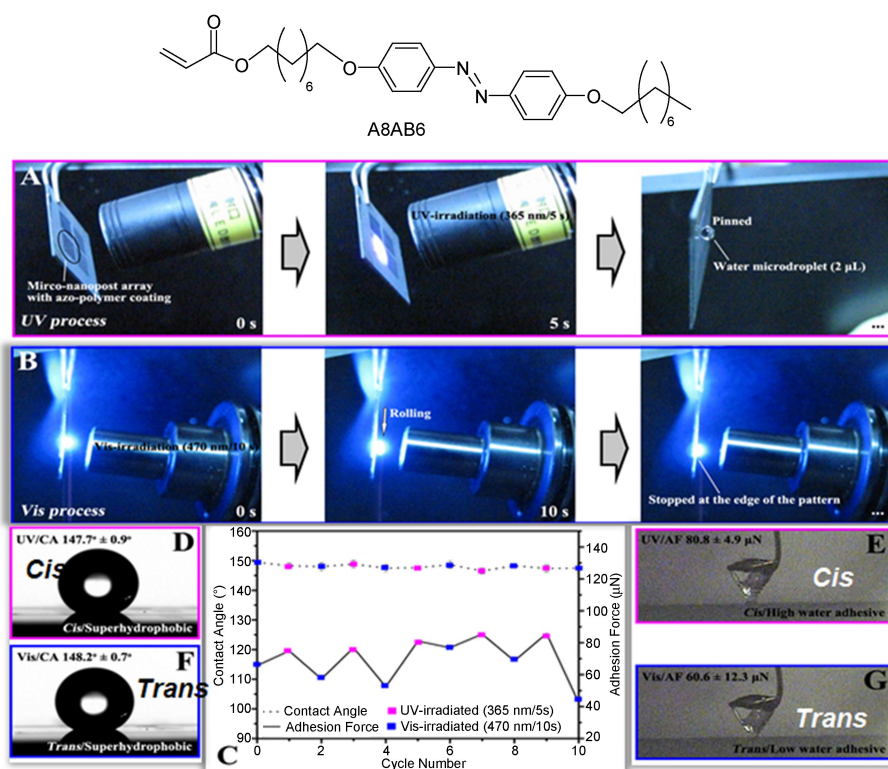


图 11 上图:液晶单体结构式;下图:A) 紫外光照下 2  $\mu\text{L}$  水滴垂直悬挂在微纳结构阵列化表面上;B) 可见光照后悬挂的水滴滚落;C) 紫外/可见光交替照射下 CA 和 AF 的循环周期;D) 紫外光照后水滴的接触角测试;E) 紫外光照后表面对水滴的黏附力测试;F) 可见光照后水滴的接触角测试;G) 可见光照后表面对水滴的黏附力测试<sup>[11]</sup>

**Fig. 11** Top: chemical structure of LC monomer; bottom: A) A 2  $\mu\text{L}$  water droplet can be pinned on the array poised vertically by UV process; B) The pinned water droplet rolls off by Vis process; C) CA and AF results with alternating UV-vis irradiation; D) Profile of the water droplet on the array after UV light irradiation; E) Optical image of the maximum-deformed water droplet on the array after UV light irradiation; F) Profile of the water droplet on the array after visible light irradiation; G) Optical image of the maximum-deformed water droplet on the array after visible light irradiation<sup>[11]</sup>

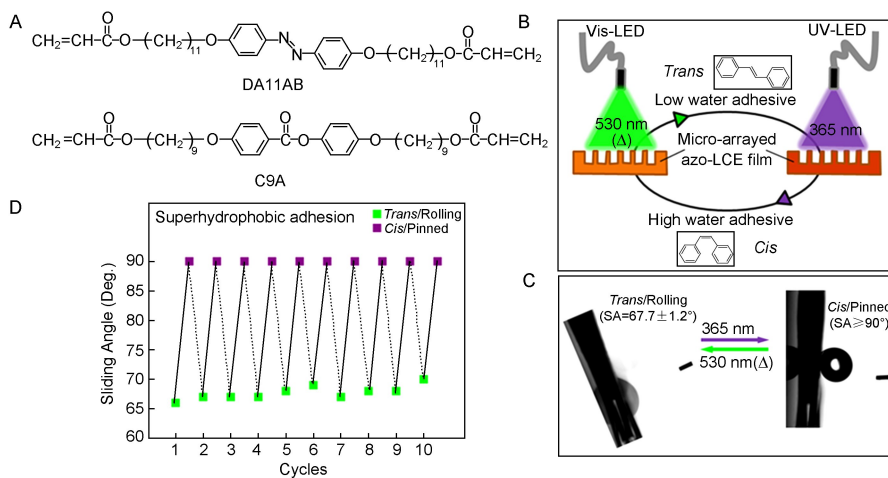


图 12 A) 液晶单体结构式; B) 黏附性变化示意图; C) 滚落和悬挂的水滴在显微镜下的状态图; D) 紫外/可见光交替光照下薄膜的超疏水黏附性的 10 个循环周期<sup>[42]</sup>

Fig. 12 A) Chemical structures of LC monomers; B) top-irradiation mode for the adhesion switch; C) microscopic profiles of the rolling and pinned water droplets; D) 10-cycle measurement of the superhydrophobic adhesion switching by alternating irradiation of UV and visible light (365 nm/530 nm)<sup>[42]</sup>

## 4 结语

光控浸润性表面在表面科学和智能微纳器件中至关重要,因而受到越来越多的关注。本文综述了近年来无机氧化物和有机聚合物的光控浸润性的可逆转变的研究进展。在光照刺激下,表面能和微观结构发生变化的无机氧化物和有机材料都能发生润湿性的变化,在智能器件方面有潜在的应用。虽然人们已经制备出多种光响应性智能表面,且这些表面存在许多潜在应用,但仍有一系列问题有待解决。例如,当表面为超疏水状态时,接触角滞后会制约智能表面的应用,但这一现象的本质未能解释,故需要研究并建立接触角滞后与表面结构和化学组成之间的关系。现阶段制备响应性表面的方法大多仅适用于实验研究,而适用于工业化生产的则屈指可数,大规模产业化的技术问题有待解决。此外,实际应用中表面的稳定性也是主要问题。对于智能表面来说,若力学性能和热稳定性等较差,则工业化应用就无法完成。总之,若上述问题都一一攻破,那么智能光响应性表面将在环境自清洁材料、药物释放、癌症诊断、微流体器件、智能器件等方面有重大应用。

有关光控浸润性的研究刚刚开始,这种光控浸润性变化的表面实际应用还未能普及,已有的报道中大多数表面制备周期长,涉及原料较昂贵。因而,将来的研究将着重设计、制备以及应用这些浸润性可控的新型材料,其中包括稳定性好、光敏性高的光响应性新材料的设计;大面积表面的制备;赋予新材

料生物活性和生物相容性;材料在微流体阀门中的应用等。未来有望将具有低表面能的氟化材料引入研究中,从而获得性能更加优良的材料。同时,纳米材料和纳米科技的发展将为研究光响应性表面提供机会。

## 参考文献

- [1] Wang S T, Song Y L, Jiang L. J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev., 2007, 8: 18.
- [2] Feng X J, Jiang L. Adv. Mater., 2006, 18: 3063.
- [3] Kumar G, Prabhu K N. Adv. Colloid Interfac., 2007, 133: 61.
- [4] Wenzel R N. Ind. Eng. Chem., 1936, 28: 988.
- [5] Cassie A B D, Baxter S. Trans. Faraday Soc., 1944, 40: 0546.
- [6] Sun T L, Feng L, Gao X F, Jiang L. Accounts. Chem. Res., 2005, 38: 644.
- [7] Liu Y, Mu L, Liu B H, Kong J L. Chem.-Eur. J., 2005, 11: 2622.
- [8] Shi F, Song Y Y, Niu J, Xia X H, Wang Z Q, Zhang X. Chem. Mater., 2006, 18: 1365.
- [9] Feng L, Zhang Y A, Xi J M, Zhu Y, Wang N, Xia F, Jiang L. Langmuir, 2008, 24: 4114.
- [10] Wu Z L, Buguin A, Yang H, Taulemesse J M, Le Moigne N, Bergeret A, Wang X G, Keller P. Adv. Funct. Mater., 2013, 23: 3070.
- [11] Li C, Zhang Y Y, Ju J, Cheng F T, Liu M J, Jiang L, Yu Y L. Adv. Funct. Mater., 2012, 22: 760.
- [12] Jin M H, Feng X J, Feng L, Sun T L, Zhai J, Li T J, Jiang L. Adv. Mater., 2005, 17: 1977.
- [13] Myint M T Z, Kumar N S, Hornyak G L, Dutta J. Appl. Surf. Sci., 2013, 264: 344.

- [14] Feng X J, Zhai J, Jiang L. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2005, 44: 5115.
- [15] Lim H S, Kwak D, Lee D Y, Lee S G, Cho K. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 4128.
- [16] Tadanaga K, Morinaga J, Matsuda A, Minami T. *Chem. Mater.*, 2000, 12: 590.
- [17] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A, Shimohigoshi M, Watanabe T. *Nature*, 1997, 388: 431.
- [18] Kitagawa D, Nishi H, Kobatake S. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2013, 52: 9320.
- [19] Ichimura K, Oh S K, Nakagawa M. *Science*, 2000, 288: 1624.
- [20] Jin M H, Li S S, Wang J, Liao M Y, Zhao Y. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 258: 7552.
- [21] Jin M H, Wang J, Hao Y, Liao M Y, Zhao Y. *Polym. Chem.*, 2011, 2: 1658.
- [22] Rosario R, Gust D, Garcia A A, Hayes M, Taraci J L, Clement T, Dailey J W, Picraux S T. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 12640.
- [23] Zhai L, Berg M C, Cebeci F C, Kim Y, Milwid J M, Rubner M F, Cohen R E. *Nano Lett.*, 2006, 6: 1213.
- [24] Furstner R, Barthlott W, Neinhuis C, Walzel P. *Langmuir*, 2005, 21: 956.
- [25] Caputo G, Nobile C, Kipp T, Blasi L, Grillo V, Carlino E, Manna L, Cingolani R, Cozzoli P D, Athanassiou A. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 701.
- [26] Antony R P, Mathews T, Dash S, Tyagi A K. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117: 6851.
- [27] Liu Z F, Wang Y, Peng X L, Li Y B, Liu Z C, Liu C C, Ya J, Huang Y Z. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2012, 13.
- [28] Wang D A, Liu Y, Liu X J, Zhou F, Liu W M, Xue Q J. *Chem. Commun.*, 2009, 7018.
- [29] Lai Y K, Lin C J, Huang J Y, Zhuang H F, Sun L, Nguyen T. *Langmuir*, 2008, 24: 3867.
- [30] Wang S T, Feng X J, Yao J N, Jiang L. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2006, 45: 1264.
- [31] Feng X J, Feng L, Jin M H, Zhai J, Jiang L, Zhu D B. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 62.
- [32] Driscoll P F, Purohit N, Wanichacheva N, Lambert C R, McGimpsey W G. *Langmuir*, 2007, 23: 13181.
- [33] Lim H S, Han J T, Kwak D, Jin M H, Cho K. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 14458.
- [34] Nishikawa N, Uyama A, Kamitanaka T, Mayama H, Kojima Y, Yokojima S, Nakamura S, Tsujii K, Uchida K. *Chem. -Asian. J.*, 2011, 6: 2400.
- [35] Chen T, Ferris R, Zhang J M, Ducker R, Zauscher S. *Prog. Polym. Sci.*, 2010, 35: 94.
- [36] Orski S V, Fries K H, Sontag S K, Locklin J. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21: 14135.
- [37] Han J T, Kim S, Karim A. *Langmuir*, 2007, 23: 2608.
- [38] Nayak A, Liu H W, Belfort G. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2006, 45: 4094.
- [39] 王威(Wang W), 王晓振(Wang X Z), 程伏涛(Cheng F T), 俞燕蕾(Yu Y L), 朱玉田(Zhu Y T). *化学进展(Progress in Chemistry)*, 2011, 23: 1165.
- [40] Jiang W H, Wang G J, He Y N, Wang X G, An Y L, Song Y L, Jiang L. *Chem. Commun.*, 2005, 3550.
- [41] Blasco E, Pinol M, Oriol L, Schmidt B V K J, Welle A, Trouillet V, Bruns M, Barner-Kowollik C. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23: 4011.
- [42] Li C, Cheng F T, Lv J A, Zhao Y, Liu M J, Jiang L, Yu Y L. *Soft Matter*, 2012, 8: 3730.