第 40 卷 第 5 期 力 学 进 展 Vol. 40 No. 5
2010 年 9 月 25 日 ADVANCES IN MECHANICS Sep. 25, 2010

生物与仿生材料表面微纳力学行为*

吴承伟† 张 伟 孔祥清

大连理工大学运载工程与力学学部工业装备结构分析国家重点实验室, 大连 116024

摘 要 评述了国内外在生物材料表面微纳力学行为研究方面的若干分支, 包括: 生物材料的疏水特性、水面昆虫的浮水力学、生物材料表面的减阻特性、生物材料吸附与脱附微纳力学行为、以及表面疏水和吸附仿生材料的制备与应用, 并注重分析了在微纳尺度上生物结构、生物材料、生物生存技能与生存需求等方面的多功能自然协同进化和优化.

关键词 生物材料, 表面力学, 微纳结构, 进化与优化, 超疏水表面

1 引 言

大自然经过几十亿年的优胜劣汰, 生物材料和结构经过不断地进化和优化, 实现了结构、材料和功能的协同优化和统一, 微观与宏观、局部与整体的协调和统一. 随着科学技术的发展, 特别是近十几年微纳米观察与测试技术的进步, 人们从千奇百怪的生物生存技能和种类繁多的生物材料中发现了大量令人叹为观止的力学现象, 并发现很多生物现象或生物材料均在微纳米尺度上具有“奇异” 功能, 为仿生学和仿生材料学提供了无穷的探索和想象空间. 例如, 从荷叶表面的自清洁功能得到启示研究出了超疏水材料 [1~3]; 从鲨鱼皮等生物表面减阻性能的研究中得到启示研制出了表面减阻仿生材料 [4]; 从水黾腿部微纳米多尺度生物材料结构的超疏水特性和水上自由行走的力学原理研究中得到启示, 研制了相似功能的仿生材料 [5,6]; 从壁虎脚垫的吸附原理得到启发研究出了高强度吸附材料 [7]; 从牙齿、骨头等材料的微纳结构和力学行为研究中, 发现了这些生物材料具有高强度、高韧性的力学原理 [8,9]. 近年来迅速发展起来的纳米生物芯片材料、纳米马达、纳米复合材料、界面生物材料、纳米传感器等许多高科技多数都是得益于对纳米生物材料和纳米生物现象的研究 [10]. 诸如此类, 举不胜举.

收稿日期: 2010-02-04, 修回日期: 2010-06-17
* 国家自然科学基金 (10972050,90816025) 资助项目
† E-mail: cwwu@dlut.edu.cn

生物世界中的昆虫微系统实际上是一个由大自然创造的具有高度可靠性的微机械系统. 相关器官工作的力学原理从宏观、微观直至纳观常常出现多尺度的近乎完美的协调与统一, 使得昆虫具有许多令人类望洋兴叹的特殊绝技. 在小型昆虫世界, 表面力常常是其赖以生存的秘密武器. 动物世界特别是水下鱼类所表现出来的泳动技巧和表面减阻特性也是人类长期探索的不解之谜. 生物材料的表面性质, 例如湿润性、表面微纳结构、表面化学和物理性质等都会强烈影响整个系统的性能 [11]. 研究这些生物材料或结构的表面微纳力学行为及其科学原理, 对于仿生设计和制造高级微机械系统具有重要的参考价值 [12]. 本文主要介绍生物世界中经典的表面疏水、水面昆虫浮水原理、表面减阻、表面吸附和脱附等相关的表面微纳力学问题, 最后简要介绍了仿生界面材料及其应用.

2 生物材料的疏水特性及水面昆虫的浮水力学

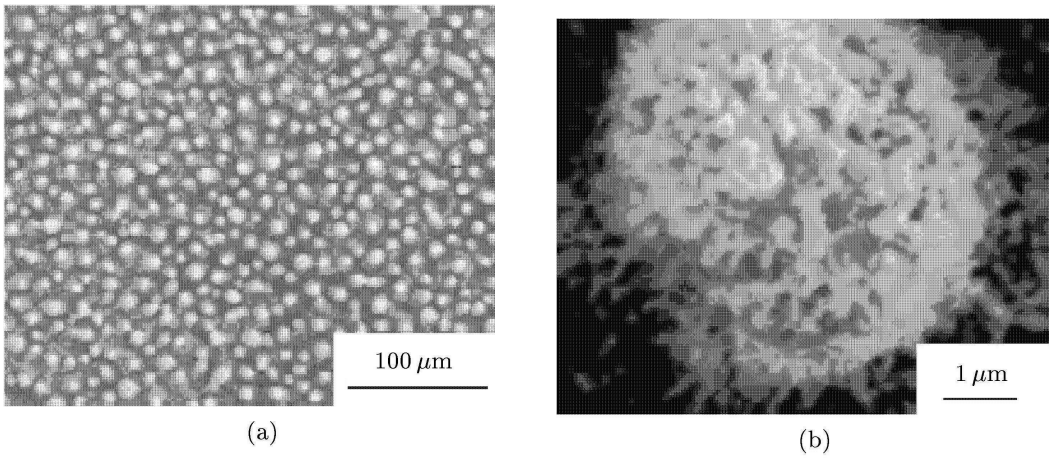
2.1 生物材料表面的多级粗糙结构及其超疏水特性

雨过天晴的美丽夏天, 当你漫步在公园湖畔, 就会发现荷叶 (lotus) 的表面是如此清洁, 几乎一

尘不染; 水面上水黾 (water strider, 一种水面小型昆虫) 悠闲自如地划过, 身后留下美妙无比的串串涟漪; 蚊子在水面随心所欲地起起落落, 鲜有意外发生. 不知你想过没有, 是什么创造了这些美丽的自然现象? 其实, 这些看似平常的自然现象背后蕴藏着深奥的科学原理.

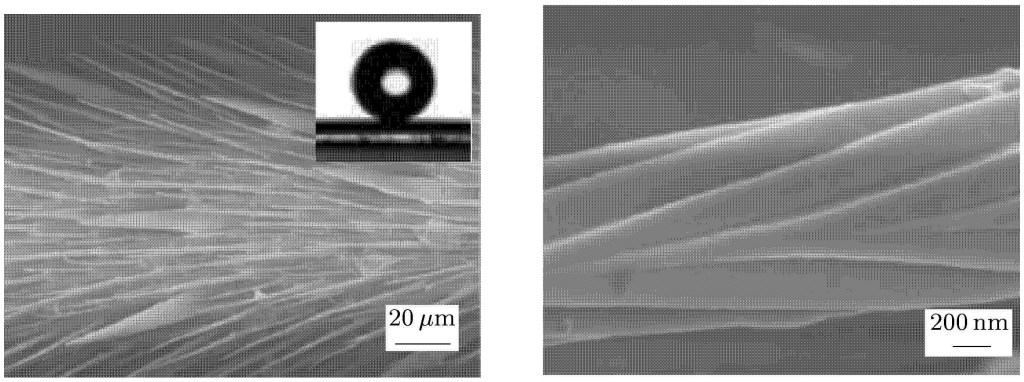
生物材料的疏水表面给人们许多重要启发 [13~19], 荷叶表面就是最为典型的一例. Barthlott 等 [13,14] 认为荷叶表面的超疏水 (superhydrophobicity) 性质是由表面上微米乳突结构和表面蜡质层共同作用的结果. Feng 等 [15] 发现在荷叶表面微米的乳突结构上还存在着纳米结构, 并认为这种微纳多级结构是实现表面超疏水性的根本原因 (图 1). Patankar 等 [16] 根据荷叶表面结构构建了一种 "具有二级复合结构的柱形沟槽" 模型, 认为这样的多级结构更有利于实现超疏水特性. 除了植物以外, 许多动物体表面也具有很强的疏水和自清洁功能. 水黾是一种可以在水面快速划行、跳跃, 但腿却不被水润湿的典型水面昆虫, 号称 "水上飞". 过去这种特殊功能被认为是由其腿部分泌的蜡质层所致 [20~22]. Jiang 等 [6] 发现水黾腿表面是由很多按同一方向排列的微米尺度的刚毛 (seta) 组成的, 刚毛表面呈现螺旋状纳米沟槽 (图 2), 这种微纳多级结构使得水黾腿表面的接触角达到 $167.6° \pm 4.4°$, 并且测出了单根水黾腿压穿水面的最大力是水黾体重的 15 倍. 水黾在水面上主要有 4 条长腿承载, 这样推算水黾腿在水面的总支撑力约达自身体重的 60 倍 [6,23]. Feng 等 [23,24] 通过理论分析进一步证明, 正是水黾腿表面的多级微纳米结构实现了其超疏水性能. 蝴蝶翅膀表面也具有较强的疏水性和自清洁性, Steve[25] 和房岩等 [26] 发现蝴蝶翅膀超疏水性是由表面微米级鳞片及其表面上亚微米级结构共同作用的结果. Callies 等 [27] 研究了以上这些生物现象并认为表面疏水性与表面微纳形貌之间存在密切关系. 目前, 具有超疏水性能的仿生自清洁表面受到了越来越多的关注.

蚊子也是一种离不开水的两栖小型昆虫, 它不但能在陆地生活, 而且能够在水面上自由行走、起落、产卵和吸食等, 并且还能在空中实现高技能飞行. 目前对于蚊子的生活习性、吸血技能以及给人类带来的痛苦和疾病传播, 已经进行了大量研究 [28~30], 但是关于蚊子腿表面润湿性能与表面微纳结构之间的关系研究的很少. 吴承伟等 [31,32] 发现蚊子全身几乎都为超疏水表面, 不同程度地有规律地覆盖着微纳结构的鳞片和刚毛, 尤以蚊子腿和翅膀最为突出 (图 3). 但是, 蚊子腿表面微纳结构与水黾明显不同, 是另外一种天然的超疏水表面, 表面具有 $10\,\mu$m 级 (空心鳞片, 图 3(a))、亚微米级 (鳞片表面的纵肋, 如图 3(c)) 和纳米级 (纵肋之间的横筋, 图 3(c) 和图 3(d)) 的特殊三级格栅结构, 这是蚊子腿具有超疏水特性的重要原因. 实验表明蚊子腿表面的接触角可以达到 153°. 如水黾和蚊子腿这样的结构表面所能实现的超级疏水性能, 如果仅仅用疏水材料制作成光滑表面是很难做到的.



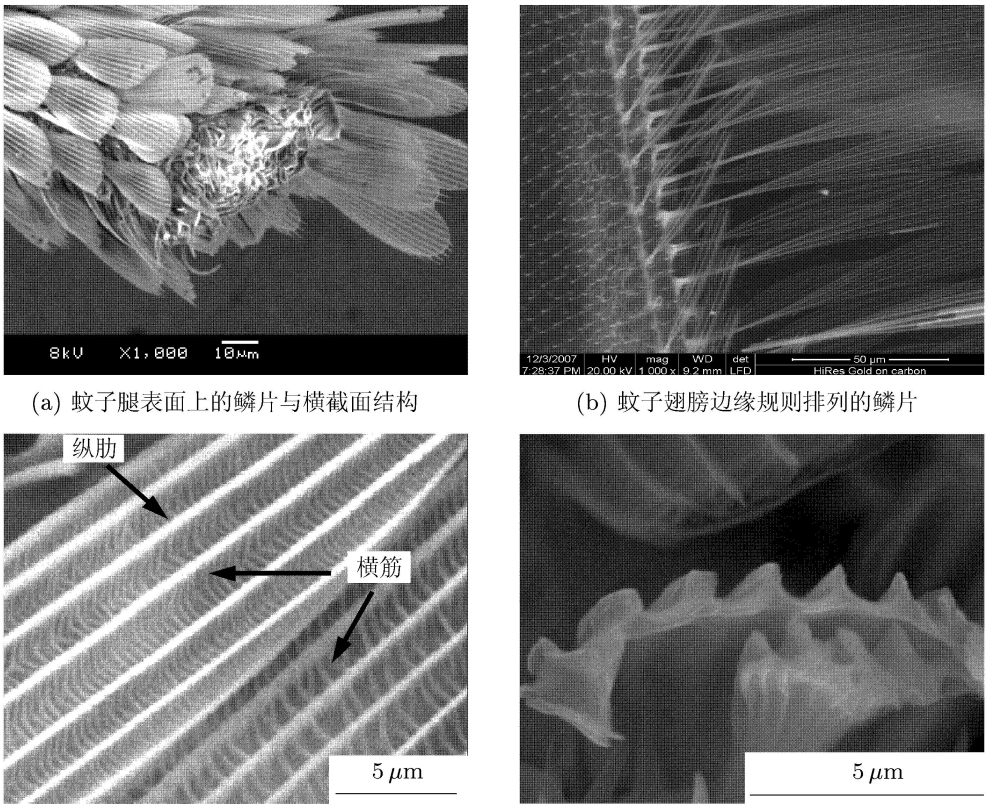
(a)　　(b)

图 1　荷叶表面的微纳观多级结构 [15]



(a) (b)

图 2 水黾腿的超疏水特性及表面多级微纳米结构 [6]



(a) 蚊子腿表面上的鳞片与横截面结构 (b) 蚊子翅膀边缘规则排列的鳞片

(c) 单个鳞片表面的纵肋和横筋 (d) 空心鳞片上壁横截面图

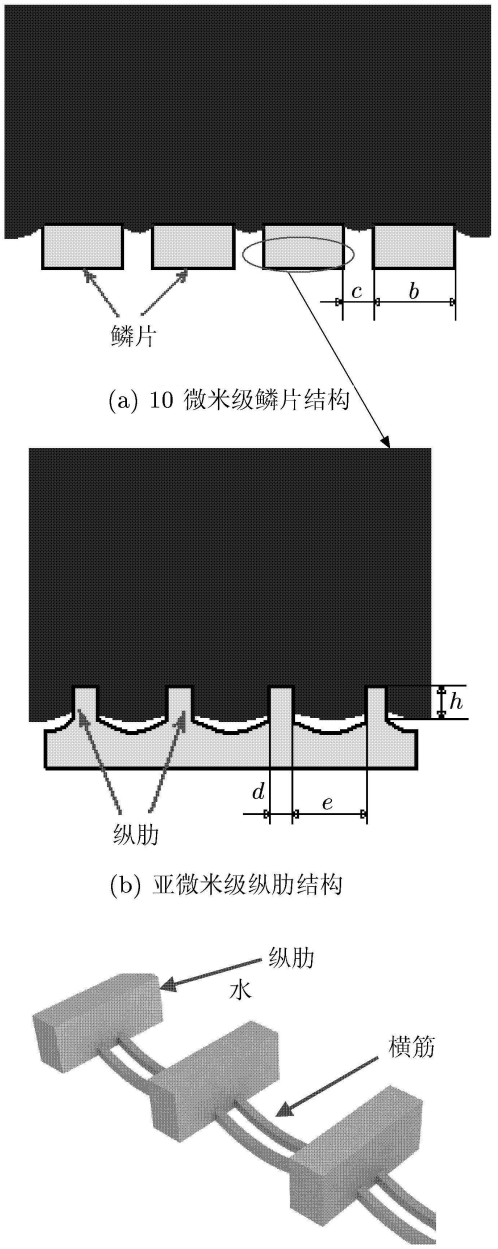
图 3 蚊子腿部和翅膀表面的鳞片微观形态

除了基体材料的疏水性以外, 固体表面的微纳观形貌是影响其表面疏水性的关键因素. 在具有低表面能的材料表面, 科学设计微纳结构能够增加固体表面的疏水性 [33~35]. 事实上, 蚊子腿表面的这种多级微纳结构在疏水性方面起到了重要作用. Cassi 等 [33] 认为, 当材料具有粗糙表面时, 由于空气的存在, 液滴与表面接触时不能完全填满粗糙表面上的凹槽; 此时, 表观上的液 – 固接触面实际上是由液体、固体和气体共同组成, 粗糙表面上水的接触角 (以下除了特殊声明以外, 接触角均指水与表面的接触角) 可用下式计算

$$\cos\theta_{\rm r} = f\cos\theta + f - 1 \tag{1}$$

其中, $\theta_{\rm r}$ 为复合接触表面与水的表观接触角, f 为复合接触表面中固体所占的面积分数 $(0 < f < 1)$, θ 为液体在光滑表面上的静态接触角, 又称本征接

触角. 采用 Cassie 模型来研究蚊子腿部表面的微纳结构对润湿性能的影响, 首先假设腿部鳞片形态完全一致, 并且呈规则排列. 根据蚊子腿部的实际表面形态, 构建一种 “具有多级复合结构” 的模型 (如图 4 所示): 第 1 级结构为规则排列的鳞片, 第 2 级结构为 “生长” 在每个鳞片上的亚微米级纵肋 (图 4 (a) 和图 4(b)), 第 3 级结构为 “生长” 在纵肋之间的横向 “纳米筋”(图 4(c)).



(a) 10 微米级鳞片结构

(b) 亚微米级纵肋结构

(c) 纳米级横筋结构

图 4　蚊子腿表面多级微纳结构示意图

当表面第 1 级结构即 10 μm 级的鳞片单独作用时, 假设鳞片为光滑平面, 不考虑表面的微纳结构影响. 此时根据 Cassie 模型得到蚊子腿部表面的理论接触角与其表征接触角之间的关系

$$\cos\theta_1 = f_1\cos\theta + f_1 - 1 \tag{2}$$

其中, $f_1 = ab/[a(b+c)] = b/(b+c)$($a$, b, c 分别为鳞片的长, 宽和间距). 表征接触角 θ 为 95°, 代入表 1 中的实测数据, 可得此时蚊子腿部表面的理论接触角 θ_1 为 107°, 与实验值 153° 相差甚远, 显然蚊子腿部表面 10 μm 尺度的鳞片结构单独作用下不足以导致蚊子腿部表面的超疏水性.

表 1　蚊子腿部鳞片表面的典型形态表征参数 [32]

鳞片	长度 a/ μm	宽度 b/ μm	间距 c/ μm
	40	12.5	3.5
纵肋	高度 h/ μm	宽度 w/ μm	间距 e/ μm
	0.55	0.4	1.5
横筋	高度 h/nm	宽度 w/nm	间距 e/nm
	150	100	350

当第 2 级结构即鳞片表面的亚微米级纵肋单独作用时, 忽略鳞片间距, 引入粗糙度系数 r 对式 (1) 进行修正 [36~38]

$$\cos\theta_2 = rf_2\cos\theta + f_2 - 1 \tag{3}$$

其中, $r = (w+2h)/w$, $f_2 = w/(w+e)$(w 为纵肋厚度, e 为纵肋间距, h 为纵肋深度). 材料表征接触角 θ 为 95°, 计算出该情况下蚊子腿部表面的理论接触角 θ_2 为 148°, 可见相对于蚊子腿部表面的特征尺寸在 10 μm 级的鳞片结构, 亚微米级纵肋结构对于腿部的超疏水性能具有更重要的影响, 这一发现与 Bhushan 等 [39] 对植物叶的疏水性能方面的研究结果相吻合. 尽管如此, 当只考虑第 2 级结构即鳞片表面的亚微米纵肋单独作用时, 计算出的蚊子腿表面的理论接触角仍与实验值 153° 有偏差.

当第 1 与第 2 级复合结构共同作用时, 结合式 (2) 和式 (3), 理论接触角 θ_3 的计算公式为

$$\cos\theta_3 = f_1\cos\theta_2 + f_1 - 1 \tag{4}$$

代入实验数据, 可以得到鳞片与纵肋联合作用时蚊子腿部表面的理论接触角 θ_3 为 151.6°, 与实验值 153° 基本吻合. 表明蚊子腿部表面的微纳米多级耦合结构增强了表面的疏水性, 是导致其表面超疏水和自清洁的关键因素.

有趣的是蚊子腿部表面除了这两级结构以外, 还存在着第 3 级结构, 即纳米级的横向加筋结构

(图 4(c) 所示), 此纳米横筋结构生长在两个微米纵肋之间, 实际上与第 2 级结构几乎处在同一个层次上, 但是几何上比较隐蔽. 这与其它多级表面结构最微小的一级结构暴露在最外层有很大区别 (例如水黾腿表面结构, 见图 2(b)). 在蚊子腿接触水面时, 第 3 级结构由于处在第 2 级结构的底部, 一般情况很少接触到水. 但是可以肯定地说, 从结构力学的角度来看, 第 3 级结构的重要作用之一是增强了第 2 级结构的力学稳定性, 防止在外力作用下第 2 级结构的失稳破坏. 另一方面, 从疏水性的角度来看, 第 3 级结构又是超疏水特性的最后一道防线, 并且第 3 级结构能够阻止表面气泡沿第 2 级结构之间的自由流动, 提高了超疏水性能的可靠性.

2.2 水面小型昆虫的浮水力学

具有多级粗糙结构表面的疏水性显著依赖于表面粗糙度微纳结构特征 [36]. 蚊子腿生物材料主要由蛋白质、脂类和几丁质等构成, 这些物质本身具有一定的疏水性, 而蚊子腿部表面的微纳米多级结构使其疏水性显著增强, 这是引起蚊子在水面上超强负载力的主要原因. 实验测量表明 [31], 库蚊 (*culex* species) 的单根蚊子腿在水面的静态平均压穿力为 600 μN, 是蚊子平均体重的 23 倍, 蚊子有 6 条长腿, 那么蚊子腿全部压穿水面的合力是其体重的 100 多倍, 远远超出水黾 [6,23]. 蚊子是目前发现的在水面支撑能力最大的小型昆虫, 不仅可以毫不费力地站在水面上, 而且能在水面上安全起飞和降落, 鲜有 “事故” 发生. 这项研究在 *Nature* 杂志上被称为 “顶级腿” 作为研究亮点加以报道 [40].

关于水黾腿的疏水机理有人认为表面有一层蜡质层, 如果把蜡质层清洗掉, 水黾腿可能就变为亲水腿. 为了检查蚊子腿表面是否有蜡质等疏水膜, 将蚊子腿放在丙酮溶剂中浸泡 8 小时后再晾干, 重新做水面压穿试验, 没有发现水面支撑力有明显下降 (幅度减小不到 5%)[32].

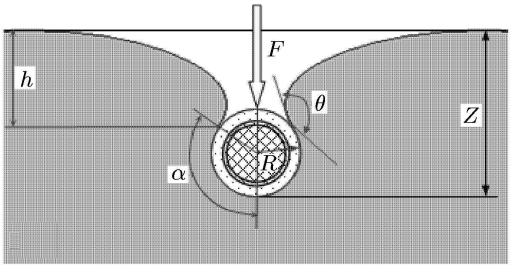
为什么水黾、蚊子等小型水面昆虫的腿不但超疏水而且细长? 例如库蚊两条前腿长度约为 (6~8) mm, 两条中腿长度约为 (8~10) mm, 两条后腿最长, 长度约为 (10~12) mm. 但是腿的外径 (包括鳞片) 只有约 (80~220) μm(从脚垫到大腿越来越粗). 这主要是大自然的进化使得水面昆虫具有多功能化的生存功能. 蚊子无论在空中飞行还是在水面生活, 在强度允许的前提下, 要求身体结构 (体重) 越轻越好, 因而蚊子腿是一个空心薄壁圆管, 内部充满纤维外部覆盖着大量的空心疏水鳞片, 如图 3 所示. 至于蚊子身体上这些空心鳞片对于飞行空气动力学有什么影响目前尚不清楚, 本文只讨论蚊子腿表面结构对于蚊子在水面支撑力的影响.

图 5 为疏水物体压向水面时的二维作用力示意图, 假设一个无限长的疏水圆柱被压入水中, 单位长度上受到压力为 F(包括物体重力). 严格来讲对于物体在水面的浮水力学问题用 “浮力” 二字不太合适, 容易与经典的阿基米德浮力定律相混淆. 因此对于图 5(a) 所示的情况, 即物体没有刺穿水面而是部分的浸入水中, 物体受到向下的压力为 F, 它的反作用力是物体受到水表面张力向上的合力与物体表面受到的静水压力之和. 为了叙述方便以下称这个反作用力为水作用力, 方向向上, 大小等于 F. 物体被压入水面越深, 受到的水作用力越大, 当达到一个临界深度时水作用力达到最大, 称这个最大临界压力为 “水面支撑力”, 用 $F_{\max}$ 表示. 继续下压时, 需要的压力 (水作用力) 减小, 水面很快会被 “压穿”, 物体完全被水淹没 (图 5(b)). 在水面被完全压穿之前即使物体的密度大于水的密度, 物体也不一定完全浸入水中. 当外力 (包括重力) 撤去以后, 物体会自动向上浮起, 直到达到与重力平衡的位置为止, 即在物体没有完全浸入水中之前, 物体在水面的起伏是可逆的, 此种情况难以用宏观意义上的阿基米德浮力定律来解释. 但是对于图 5(b) 所示的情形, 一旦物体完全浸入水中, 物体的受力就完全可以用阿基米德浮力定律来解释, 只要物体的密度大于水, 就会一直沉入水底不再浮起. 图 5(c) 为疏水物体被压入水面过程中的水作用力变化示意图.

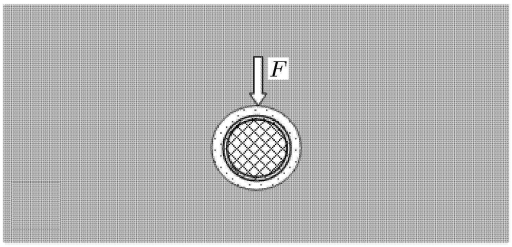
关于图 5(a) 所示的情形引发了两个科学问题: (1) 什么样的物体接触水面后, 即使全部低于水面也不会被水淹没? (2) 水面支撑力取决于什么因素?

当疏水物体 ($\theta > 90°$) 受到外力作用被压入液面时会出现图 5(a) 所示的情形, 液体表面张力越大、固体表面接触角越大, 这种效应越明显. 在日常生活中, 肉眼见到的物体一般较大, 当物体被压入水中之前, 物体上方的水涡与物体尺寸相比太小, 因而不容易注意到这种现象. 关于第 2 个问题, 疏水物体受到的水作用力等于物体本身排开水的

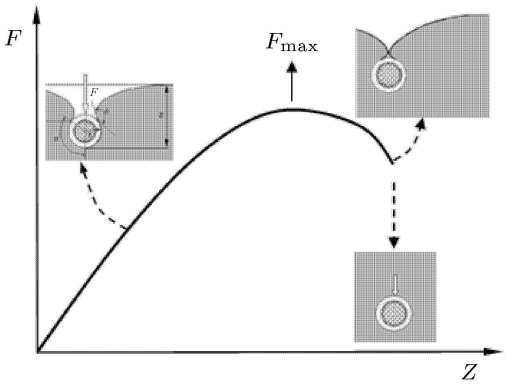
体积加上物体上方水涡的体积总和的水重量. 清华大学冯西桥教授研究小组 2007 年发表的两篇论文对这个问题进行了精彩的理论分析 [23,24], 发现疏水物体受到的水作用力随压入水面深度的增加而增加, 当 α 角达到一定值后 (见图 5(a)), 物体受到的水作用力达到最大值 $F_{\max}$(水面支撑力), 如果再继续下压物体, 立即被水淹没 (见图 5(c)).



(a) 物体压穿水面前的情形



(b) 物体压穿水面后的情形



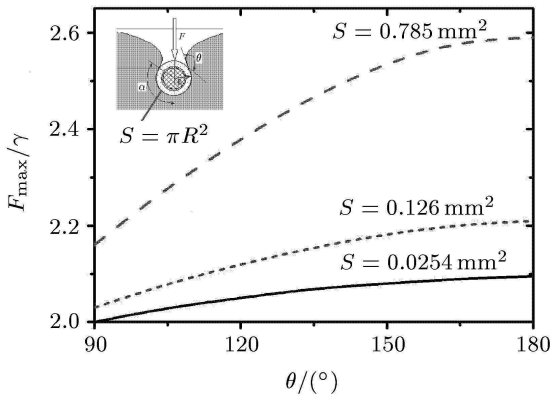
(c) 物体受到的水反作用力随压入水面深度的变化示意图

图 5　疏水物体压入水面示意图

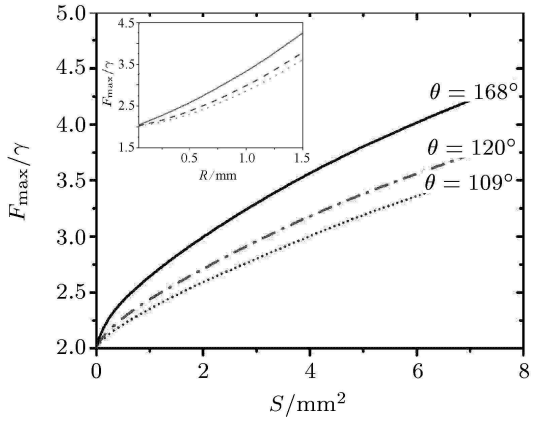
要增加圆柱物体在水面的承载能力, 可以从以下几个方面入手: (1) 增大物体表面的接触角; (2) 增大圆柱横截面积 (即增大半径); (3) 增加圆柱长度; (4) 降低物体密度; (5) 增加水表面张力. 对于水面小型昆虫而言, 第 5 个因素是完全由大自然决定的, 只能适应、不可改变. 那么来看看小型昆虫是怎么实现水面承载微型细长腿的多目标协同优化的.

图 6 给出了长圆柱疏水物体单位长度的水面支撑力与固体表面接触角和横截面尺寸的关系. 图中 γ 为水的表面张力, θ 为接触角, $S = \pi R^2$ 为圆截面面积. 图 6(a) 中 3 个圆截面的半径分别为 0.09 mm, 0.20 mm 和 0.50 mm; 由图 6(a) 可以看出, 接触角越大水面支撑力越大. 例如, 当接触角增大一倍 (由 90° 到 180°), 横截面积 S=0.785 mm^2(半径 R=0.5 mm) 的圆柱水面支撑力增加了约 20%; 但是, 对应图中所示的较大的两个横截面积 S=0.785 mm^2 和 S=0.126 mm^2 (R=0.5 mm 和 R=0.2 mm), 当接触角达到 165° 以后, 水面支撑力基本不再增加; 对应于横截面积 S=0.0254 mm^2(R=0.09 mm), 当接触角达到 150° 以后水面支撑力似乎不再增加. 这说明, 为了增加水面支撑力, 当接触角达到某个临界值以后, 再一味追求增加接触角的意义已经不大, 特别是当圆柱直径较小时更明显. 如上所述, 蚊子从小腿到大腿半径约为 (20~110) μm, 显然接触角达到 150° 时 (实测值为 153°) 几乎达到最佳状态. 水黾腿比蚊子腿略粗一点 [23,24], 前腿半径约为 70 μm, 据报道最大接触角可达 167.6° ± 4.4°[6,23]. 这样一个最佳的接触角绝不是一种巧合, 而是自然的完美进化和优化的结果. 图 6(b) 显示, 水面支撑力随着圆柱横截面积的增加而增加, 当半径从 0.05 mm 增加到 0.5 mm, 横截面积增加了约 100 倍. 但是对应于图中效果最好的表面 (接触角为 168°), 水面支撑力仅仅增加了约 25%. 接触角越小增加横截面积对于水面支撑力的贡献越不明显, 并且横截面积的增加必然带来圆柱的重力同比例增加 (这对于蚊子等飞行昆虫是极为不利的), 显然依靠增加圆柱横截面积并不是一种科学有效的办法, 因而大自然选择了增加水黾和蚊子等浮水昆虫腿的长度. 从理论上来讲, 水面支撑力与长度是成比例增加的 (即长度增加 100 倍水面支撑力也增加 100 倍), 是增加横截面积 (或重量) 来提高水面支撑力效率的 400 倍. 这可能就是水黾、蚊子等水上小型昆虫选择了细长腿而不是粗短腿或者大脚垫的原因. 还应该指出, 大自然的多目标协调优化和进化并没有到此为止, 如图 3(a) 所示的蚊子腿主结构是一个薄壁圆管结构, 外部覆盖了大量规则排列的空心疏水鳞片, 内部充满了纤维多孔结构, 这样使得蚊子腿的重量减轻了许多, 不但有利于增加水面支撑力, 而且有利于减少起飞、降落和飞行时的能量消耗. Feng 等 [24] 还研究了横截面形状对水黾腿水面支撑力的影响, 比较了圆形、正六角

形、倒三角形和椭圆形横截面的刚性疏水长线的水面支撑力, 发现仅仅就水面支撑力而言, 倒三角形最好, 圆形其次, 但仅相差约 10%, 其他横截面形状较差. 大自然选择了圆形截面的水黾腿或者蚊子腿, 除了美观以外还有其他综合优异性能的考虑. 从力学的角度来讲, 薄壁圆管内充满多孔纤维的复合结构使得蚊子腿具有良好的刚度和强度, 充分利用了生物材料的各种特性. Shi 等 [41] 发现, 模仿水黾腿的表面超疏水金丝浮在水面上运动时具有良好的减阻效果. 至于蚊子腿表面的鳞片是否还有飞行减阻等功能目前还不得而知.



(a) 疏水角的影响



(b) 圆柱横截面面积的影响, 插图为圆柱半径的影响

图 6 长圆柱疏水物体单位长度的水面支撑力与固体表面接触角和横截面尺寸的关系 [24]

上面的分析都是二维问题, 即假设水面昆虫具有细长腿 (例如库蚊的长腿可以达到 10 mm, 直径从脚垫到大腿由约 80 μm 增大到 220 μm), 水面支撑力与长度成正比. 实验测量已经证明了蚊子腿平行水面强行下压时, 水面支撑力与截取蚊子腿长度成正比 (图 7). 当最大截取长度为 6 mm 时, 水面支持力约为 440 μN, 比自然变形的蚊子长腿压入水面同等长度时的水面支撑力略低. 这可能是由于图 7 所示蚊子腿被剪断后平行压入水面时两端刚度较大, 不能适应水涡两端的自然变形, 容易在两端首先刺破水面所致. 观察发现, 聪明的蚊子降落和浮在水面上时前脚垫总是上翘, 以便在水涡两端尽量实现平滑过渡 (实际上起到了增加腿的有效长度的效果). 水黾腿的水面支撑力二维模型计算值 [23,24] 比实验值 [6] 略小可能也是这个原因.

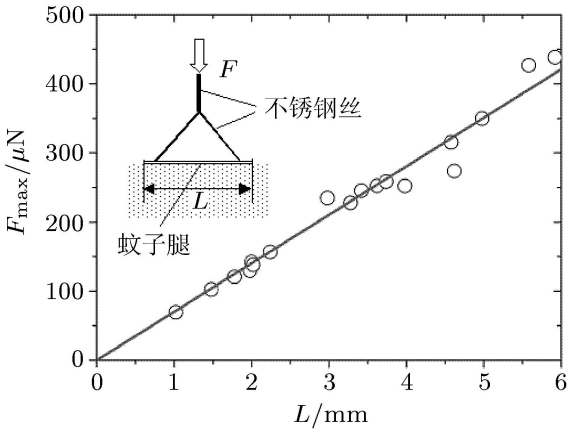


图 7 蚊子腿被剪断后平行压入水面时的水面支撑力与实验长度的关系 [31]

关于水黾腿的工作机理, 曾经有人猜测刚毛之间的气体使得 “浮力” 增大. 为了考察这种猜测, 将蚊子腿垂直水面压入水中, 发现 “浮力” 仅仅为十几个 μN, 是蚊子腿正常水面支撑力的 1/40, 并且这个支撑力主要是表面张力的贡献 [31]. 其实简单分析这个问题就会非常清晰 [32], 假设蚊子腿 (不包括鳞片) 平均直径为 d=140 μm, 若鳞片平均厚度为 t=5 μm, 则在腿的长度 L=8 mm 上, 鳞片之间的空隙所占体积约为 $\pi(d+t/2)tL\frac{c}{a+b} \approx 0.004\,\mathrm{mm}^3$($a$, b, c 的定义和尺寸见表 1), 鳞片之间的间隙排开水的重量为 0.004 mg (约 0.04 μN), 显然鳞片的间隙排开水的重量对于水面支撑力的贡献还不到万分之一. 这说明无论水黾腿还是蚊子腿, 刚毛或者鳞片之间的气体对于增强水面支撑力没有实质性贡献.

水黾和蚊子腿的超级疏水机理被报道以后, 某些报刊认为可以制造新型仿生交通工具, 这是不现实的. 例如, 一个 70 kg 体重的成年人, 依靠蚊子腿这样的水面承载力, 如果要想静态站立在水面上, 需要约 10^4m 与蚊子腿相同的材料. 昆虫在水上行走依靠什么机理承载主要由其体重与表面张力的比值决定, 美国麻省理工学院 Bush 等 [5] 定义了一个无量纲参数 $\xi = mg/\sigma L$, 其中 m 为昆虫质量, g 为重力加速度, σ 为水面张力, L 为昆虫细

长腿与水面的接触长度. 当 $\xi < 1$ 时, 疏水昆虫的体重 (一般小于 1g) 可以由水面张力轻易浮起, 例如水黾; 当 $\xi > 1$ 时, 昆虫或者动物必须依靠脚垫对水面的拍打才能浮出水面并快速泳动, 例如蛇怪蜥蜴 (basilisk lizard). 人类的自由泳和蝶泳也属于这种运动. 关于不同质量的水上小型动物或昆虫的水面行走的力学机理, Bush 等 [42,43] 最近发表了两篇比较全面的综述文章.

小型水面昆虫之所以拥有超疏水的细长腿, 不仅仅是为了增加水面支撑力, 而且是为了自我保护. 如果是亲水表面 ($\theta < 90°$), 一旦不小心刺破了水面, 腿马上就会被水 “吸住”, 即使费尽气力把腿彻底拔出水面也会带起一两滴水滴. 实际上对于亲水表面, 即使没有刺破水面, 与水面接触后在离开水面时也可能带起水滴. 以蚊子为例, 库蚊的平均体重约 2.5 mg[31], 安蚊 (*aedes albopictus*) 空腹时平均体重只有约 1.6 mg[44], 直径为 2 mm 的一滴水重约 4.2 mg, 如果蚊子腿是亲水性的话, 只要有一条腿吸上这样大的一滴水, 蚊子身体就会失去平衡, 很难起飞. 亲水的苍蝇腿就是最好的一个例子 [31]. 如果将一只苍蝇的腿全部压入水中, 这只苍蝇就很难直接飞离水面了, 而且苍蝇越挣扎、时间越长越糟糕, 因为水会沿着亲水的苍蝇腿表面向上爬, 很快湿润全腿甚至部分身体. 图 8 是一根苍蝇腿滴上一滴水的例子, 水会很快通过刚毛湿润腿表面.

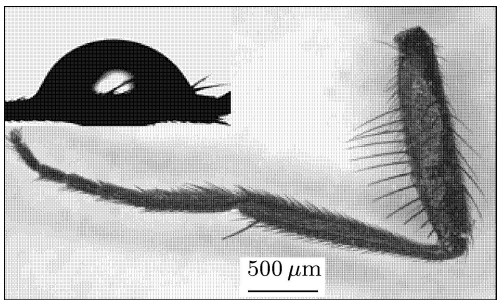
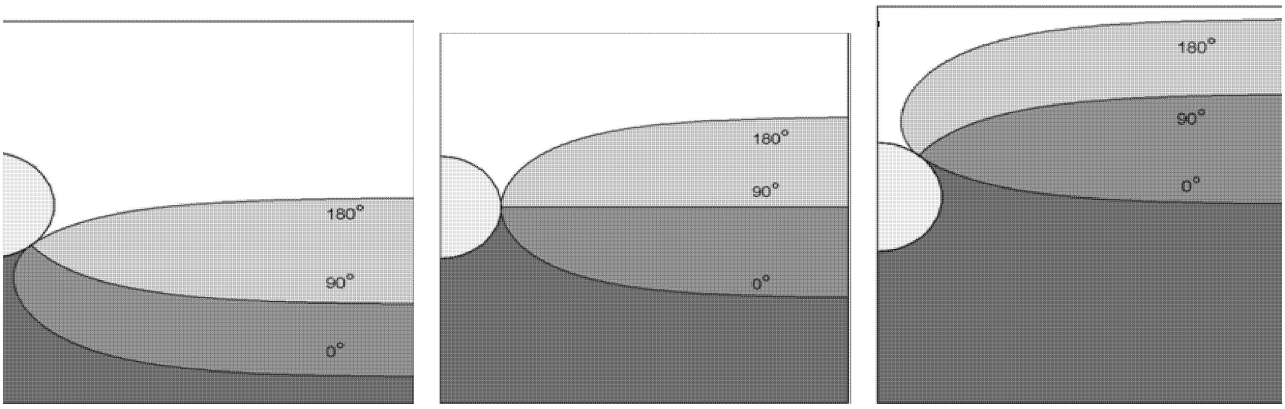


图 8 苍蝇腿表面的粗大亲水刚毛结构, 插图为水滴在苍蝇腿表面的湿润情况 [31]

将一个长圆柱物体缓慢垂直压入水中, 如果圆柱侧面垂直水平面, 侧面附近的水面曲率半径会出现 3 种情况: (1) 当表面接触角 $\theta < 90°$ 时 (亲水), 液面凹弯, 即物体表面上的水面高于宏观水平面, 表面张力对物体的作用合力向下; (2) 当 $\theta = 90°$ 时, 液面完全为一平面, 表面张力对物体的作用合力为零; (3) 当 $\theta > 90^o$ 时 (疏水), 液面凸弯, 即物体表面附近的水面低于宏观水平面, 表面张力对物体的作用合力向上. 但是, 如果将圆柱体平行压向水面, 情况就比较复杂 (如图 9 所示), 图 9(a) 和图 9(b) 中, 圆柱中心高于水表面, 水的表面张力总是对亲水圆柱施加一个向下的合力, 对疏水圆柱总是施加一个向上的合力 (“浮力”); 图 9(c) 的情况比较复杂. 图中的数据为圆柱表面湿润角. 圆柱侧面的水面曲向与圆柱被压入水面深度有关.



(a) 圆柱轴心高于宏观水面　　(b) 圆柱轴心高度等于宏观水面　　(c) 圆柱轴心低于宏观水面

图 9 长圆柱平行压向水面时侧面的水面形状与被压入水面深度示意图

对于超亲水表面的物体, 如果密度远大于水的密度, 放在水面上就会很快沉入水底. 对于疏水表面的物体 (例如长圆柱), 有一个科学问题比较有趣, 圆柱物体的密度、半径和表面接触角存在一种什么关系才能使得圆柱物体自由浮在水面上而不沉入水中? 前面已经介绍过圆柱受到的向上

水面支撑力随圆柱横截面积 (或半径) 的增加而增加, 但是圆柱半径增加时其重力也在增加 (向下), 二者作用的方向相反. 如果二者的合力向上, 则有利于圆柱的浮起, 否则圆柱会下沉. Feng 等 [24] 对这个问题进行了理论分析 (如图 10 所示), 可能浮起的圆柱的最大半径取决于圆柱体的密度以及表面接触角, 这个分析得到了实验证实 [45].

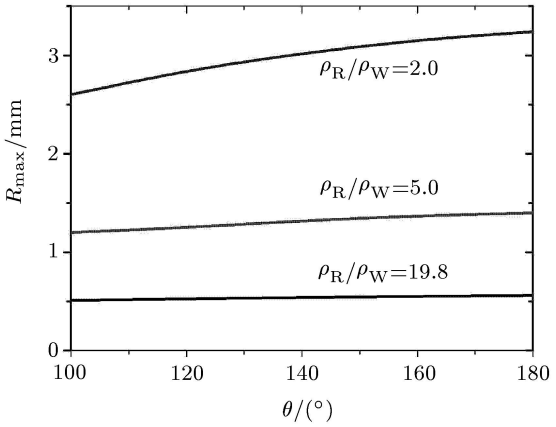


图 10 长圆柱沉入水底的最大半径 R_{max} 与表面接触角 θ 的关系 (ρ_R 为圆柱体的密度, ρ_w 为水的密度)[24]

超疏水和超亲水表面在工程上都有重要的应用价值, 例如超疏水表面经常用于自清洁表面, 超亲水表面可以用于微流体的传输与控制等, 这些将在第 5 节讨论. 关于流体与固体表面的微观相互作用原理用宏观流体力学是很难解释的, 例如, 如果单纯用物体本身排开水的体积来解释 “浮力”, 在水面没有完全被刺破之前, 阿基米德浮力定律就不成立了. 但是, 如果把表面张力考虑在内 (疏水和亲水表面的水面张力方向可能相反, 如图 9), 阿基米德浮力定律无论在微观和宏观上都是成立的.

3 生物材料的表面减阻特性

大自然为人们创造了丰富多彩的动物世界, 为了捕食、逃生、生殖和繁衍等基本生存需要, 经过漫长的自然选择和进化, 每一种动物都练就了具有自身特点并适应自然的独特技能. 无论陆地或水下动物, 减小运动阻力对于减少体能消耗、增加逃避速度或加强进攻速度来说都是必不可少的一种基本技能. 为了减小运动阻力, 除了动物身体的运动形态以外, 动物身体表面的减阻问题也是一个重要因素. 这里涉及到许多固体与流体 (包括气体) 界面耦合的微纳观力学问题, 需要探索的空间复杂而巨大, 无论从科学研究和工程应用角度都有重大研究价值 [46].

鱼类水下泳动的动力学和减阻一直是科学家感兴趣的问题之一. Gray[47] 早在 1936 年就对海豚的泳动减阻进行了研究, 他只做了一个刚性海豚模型以约 20 节 (约 37 km/h) 的速度在水中运动, 发现其运动阻力约是自然海豚的 7 倍. 并由此推理自然生物海豚在水中泳动时存在着重要的减阻机理, 后来这个推理被称为 Gray 之谜. Kramer[48] 猜测由于海豚皮肤的复杂性, 使得海豚皮肤表面的水流动稳定并延迟了湍流的发生, 因而显著降低了水与皮肤的摩擦拖拽力. 后来, 这个猜测一定程度上得到了理论与实验研究的支持 [49~52], 但是仍然无法合理解释海豚快速泳动如此省力的 Gray 之谜.

关于鱼类在水下泳动的驱动原理有很多研究, 主要是基于流体动力学或者流固耦合问题的实验与数值模拟 [53~58]. 研究发现死鱼和活鱼实验模型泳动阻力存在很大差异, 活鱼具有自主运动功能, 因而比死鱼减阻 50% 以上. 关于鱼类泳动的宏观控制与驱动机理本文不做过多论述.

与其他生物材料和结构一样, 鱼类表面皮肤材料和结构也是多功能的. 例如, 水生物皮肤表面的黏液 (mucus), 一方面可以避免水中细菌或其他有害物质渗入体内, 另一方面由于其黏滑特性有利于从进攻者的抓捕中逃生, 并且可能还有助于减小泳动阻力 [4,59], 以提高速度. 例如长梭鱼 (barracuda) 和小嘴黑鲈 (smallmouth bass) 在进攻时速度很快. 根据黏液减阻的原理, 人类也制造出了许多减阻添加剂 [60], 例如在阿拉斯加的石油输送管道中加入一定量的减阻添加剂, 管道原油流动驱动力可以减少 30%[61]. 但是人类对于鱼类黏液的减阻与多功能机理的了解还很肤浅, 特别是在多功能化方面与大自然相比还相差甚远.

鲨鱼号称水中王, 在进攻猎物时速度很快. 研究表明鲨鱼皮并不是光滑表面, 而是非常有规律的粗糙表面. 如图 11 所示, 鲨鱼皮表面很规则覆盖了大量亚毫米尺度鳞片, 鳞片表面与头部方向同向排列了许多平行的纵向微肋条 (riblet). Bechert 等 [4,62~67] 在鲨鱼皮减阻与仿生研究方面做了大量工作, 他们用黏性流动理论研究了表面减阻问题, 研究表明肋条的高度 h 与肋条间距 d 之间存在一个最佳比值 $h/d \geq 0.6$, 其实验值 ($h/d \approx 0.5$)

与理论值接近. 采用仿生鲨鱼皮测试表面剪力, 比光滑表面减小达 7.3%. Bechert 小组的研究还发现鳞片与肌体的角度和联接刚度对运动阻力影响很大, 刚性联接时阻力最大. 水中鱼类或者陆地上的毛皮动物, 在快速运动时鳞片或者皮毛与肌体的联接刚度是否具有自适应功能, 以达到最佳减阻效果尚不得而知. 壁面减阻问题目前是一个非常具有挑战性的研究课题, 无论是科学探索还是工程应用 (特别是军事需求) 都有重要的研究价值, 已经有多篇综述文章专门论述这个问题 [53,68,69]. 要想彻底揭开生物表面的减阻之迷, 需要研究的问题很多, 微纳尺度上的流固耦合力学问题是必不可少的研究内容之一.

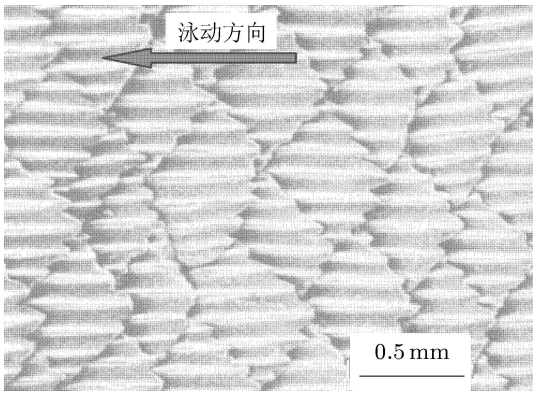


图 11　鲨鱼皮的典型微观结构 [4]

层流状态下, 流体在光滑壁面上的流动剪切应力为

$$\tau = \eta \frac{\partial u}{\partial y} \tag{5}$$

其中, η 为流体黏度, u 为流体在表面上的切向速度, y 为壁面的法向坐标. 显然为了减小流动阻力有两种途径: (1) 减小流体黏度; (2) 减小流体在壁面法向方向的速度变化梯度 $\partial u/\partial y$. 对于在水中泳动的水生物或者空气中飞行的鸟类而言, 要想改变水或者空气的黏度几乎是不可能的, 只有通过降低流体在固体表面的速度变化梯度才可以改变表面阻力. 图 12 所示为两个平板间流体层流流动的速度分布情况, 上表面以速度 V 运动, 下表面静止. 无滑移边界条件认为流体的流动速度分布如图中虚线所示, 有滑移时的速度分布如图中实线所示.

以速度 V 运动的上板与流体之间没有滑移, 静止的下板表面流体与固体有边界滑移. 假设下表面上的滑移速度为 V_s, 那么无滑移时壁面剪切应力为

$$\tau = \eta \frac{V}{h} \tag{6}$$

有滑移时壁面剪切应力为

$$\tau = \eta \frac{V - V_s}{h} \tag{7}$$

显然滑移速度越大, 表面剪切阻力越小. 一般来讲, 表面越疏水滑移速度越大. 近年来, 表面滑移速度的本构关系以及影响因素是一个备受关注的微纳力学问题, 已经有许多研究论文发表 [68~72]. 当壁面剪切率 $\dot{\gamma} = \partial u/\partial y$ 较小时滑移速度与 $\dot{\gamma}$ 成正比 (对于气体和液体均有较好的精度), 这就是通常所说滑移长度模型. 当壁面剪切率 $\dot{\gamma}$ 较大时, 液体的壁面滑移速度呈强非线性增加特点, 可以近似用极限剪应力模型来描述 [70,73], 与理想黏塑性流体的本构关系极为相似. 通常来说, 超疏水表面容易产生表面滑移, 滑移速度越大减阻效果越明显. 图 13 是将一个超疏水球向一个超疏水平面挤压时的减阻情况 (流体黏度 η=4.2 cP 球面挤压速度 ν=63 nm/s, 球面半径 R=0.02 m, 表面极限剪应力 τ_{L}=0.6 Pa), 流体承载力理论预测与实验结果非常吻合. 随着流体膜厚度的减小, 当发生大面积滑移时, 流体承载力不再明显增加, 达到了饱和状态, 在可比范围内与无滑移解相差两个数量级以上, 但滑移长度模型无论在量级还是趋势上都与实验结果相差甚大.

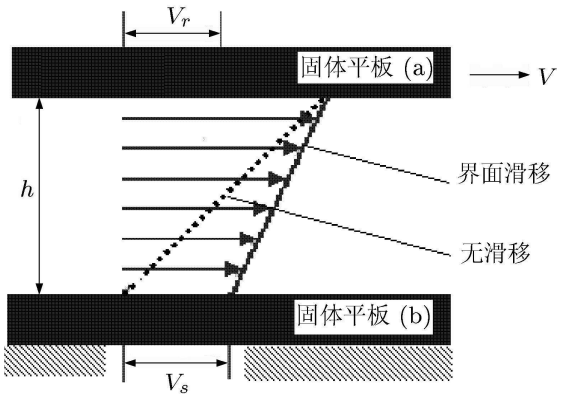


图 12　两平行平板间流体流动速度分布情况

生物体表面在微纳尺度上一般都是粗糙的 (第 2 节已经讨论过), 规则的多级粗糙表面有利于产生超疏水表面. 从减阻角度来讲, 多级粗糙表面有利于表面滑移, 从而起到减阻效果.

表面空泡减阻技术是利用各种方法在液体与运动固体的界面上产生大量的微纳尺度空泡, 降低界面上流体有效黏度, 并改变液体流场分布, 从

而达到减阻目的. 如果有很多空泡包围了固体表面, 就相当于在固体表面上产生了一层气垫. 由于气体的黏度远远小于液体的黏度, 因而减阻效果非常惊人. 目前超空泡技术已经成功应用到重要军事领域 [73~75].

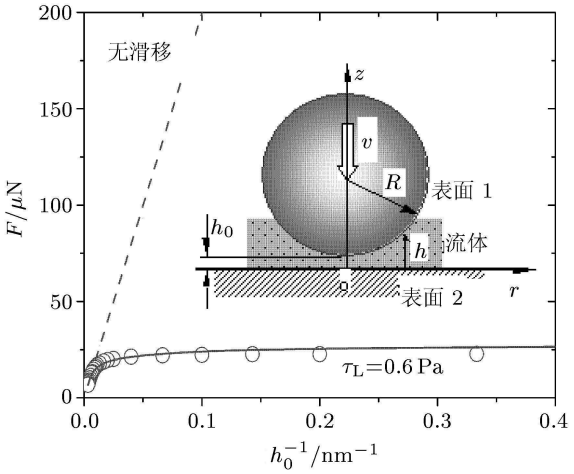
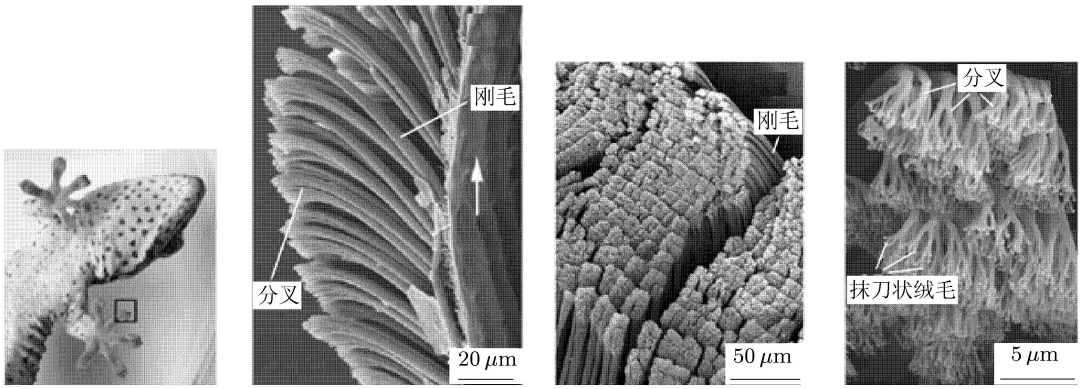


图 13 理论预报流体承载力 [70] 与表面力仪实验结果 [71] 的比较, 流体: 十四烷, 固体: 韵母表面镀膜 (十八烷基三乙氧基硅氧烷)

4 生物材料的表面吸附与脱附特性

壁虎 (gecko) 是最典型的 “墙上飞”, 它可以轻松自如地在墙壁上 “飞舞”, 也可以在天花板上倒立行走. 除了壁虎之外, 苍蝇、蚊子、蜜蜂、飞蛾等小型飞行昆虫也有超强的壁面吸附和行走功能, 关于壁虎、苍蝇、蚊子等脚垫的微纳观结构以及吸附与脱附机理国内外已经有大量研究.

图 14 为壁虎脚垫的多级微纳结构. 从宏观结构来看, 壁虎的脚垫除了不是一个很光滑的表面以外并没有什么特殊结构, 外观很像鸡的脚垫. 但是在微纳尺度上却呈现了有趣的多级结构 (hierarchical structures). 扫描电镜观察发现每个壁虎脚垫大约有 5×10^5 根刚毛, 每根刚毛长度从 30 μm 到 130 μm 不等, 其端部又经过多级分叉变为数百根直径为 (200~500) nm 的绒毛 [78~80]. 每根绒毛的末端呈现略带内凹状的纳米脚垫 [81]. 例如, 大壁虎 (tokay gecko) 脚垫/mm^2 约有 5 000 根刚毛 [80~82], 在大约 1 cm^2 的单只脚垫上可以产生约 10 N 的吸附力, 因而可以推测平均每根刚毛可以产生 20 μN 的吸附力, 或 0.1 MPa 的界面吸附应力. 然而, 壁虎在运动时不可能每一根刚毛都同时工作, 刚毛的最大吸附力可能远远大于此平均值. Autumn 等 [81] 测试了单根壁虎刚毛在固体表面上的吸附力, 其最大吸附力达到 194 μN. 根据大壁虎单只脚垫整体吸附力推算, 这个值接近刚毛平均吸附力的 10 倍 [80]. 这个实验强有力地支持了壁虎脚垫具有超强表面吸附力的主要原因是壁虎多级结构脚垫与固体表面之间的范德华力所致. Huber 等 [83] 研究了毛细效应对壁虎脚垫末端结构绒毛吸附力的影响, 发现绒毛对玻璃表面的吸附力随着空气湿度的增加而增加, 当空气湿度由 5% 增加到 60% 时 (室温, 表面接触角 θ=58.4°), 绒毛的吸附力增加了约 55%; 吸附力随固体表面的亲水性增加 (疏水性降低) 而大幅增加, 例如表面接触角从 110° 降低到 10° 时 (室温, 空气湿度 52%), 绒毛的吸附力增加了约 170%(从 6.8 nN 增加到 18.4 nN).



(a) 壁虎前脚垫的宏观照片 (b) 壁虎脚垫侧视微结构 (c) 壁虎脚垫刚毛的端部微结构 (d) 壁虎脚垫刚毛端部的绒毛

图 14 壁虎脚垫的多级结构 [76,77]

范德华力 (van der Waals force) 是永远存在于分子间的吸引力, 其作用比化学键能小一到两个数量级. Autumn 等 [81] 对刚毛的范德华吸附引力做了简单分析, 如果假设绒毛端部是半径为 R 的球面, 壁虎刚毛末端的绒毛与固体平面的范德华吸附力与间距 d 的平方成反比, 与绒毛端部曲率半径 R 成正比, 即范德华引力 $F = HR/(6d^2)$, 这里 H 为哈马克 (Hamaker) 常数. 若取 H=10^{-19}J, $d \approx 0.3$ nm, $R = 1\mu$m 时, 单根绒毛的范德华引力约为 200 nN, 由于每根刚毛上约有 (100∼1 000) 根绒毛, 每根刚毛的范德华吸附力应该在 20∼200 μN, Autumn 等 [81] 单根刚毛的实验数据基本落在这个范围内. 但是 Huber 等 [83] 对单根绒毛吸附力的实验值小于 20 nN, 比 Autumn 等由单根刚毛实验值推算的绒毛吸附力小一个量级. 原因一方面可能是实验方法和实验误差造成的, 另一方面从单根绒毛吸附力到刚毛的吸附力乃至整个脚垫的吸附力是否可以用线性求和叠加原理来计算也是值得商榷的, 目前尚未见到这方面的实验数据与理论分析.

关于绒毛与基体之间的吸附力理论模型, 主要有 Johnson–Kendall–Roberts (JKR) 模型 [84], Maugis–Dugdale (MD) 模型 [85] 和 Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) 模型 [86]. 其中, JKR 模型最具代表性. 但是这 3 种模型都是假设绒毛的尖端为半球形, 当绒毛半径很小时预报吸附力偏大. 因而 Gao 等 [76] 提出了修正的 JKR 等模型, 即把 JKR 模型的绒毛端部球面的一部分修正为平面, 根据最大吸附力估计出绒毛的可能半径约为 225 nm, 与 Autumn 等的实验测试接近. 最近几年对绒毛端部几何形状对吸附力的影响有多篇有趣的论文发表. Spolenak 等 [87] 比较了若干绒毛端部几何形状对吸附力的影响, 发现端部为浅喇叭口状 (toroidal) 的绒毛吸附力最大, 绒毛直径越大, 端部几何形状的影响越明显. 当绒毛直径小于 100 nm 和材料很软时, 绒毛端部几何形状对吸附力的影响很小, 几乎可以忽略. Campo 等 [88] 制作了端部具有不同三维几何形状的绒毛, 实验比较了平面 (flat)、球面 (spherical)、抹刀状 (spatular)、凹面 (concave) 和管状 (tube) 的柱状绒毛, 如图 15 所示. 发现抹刀状的端部吸附力最大, 凹面状端部只有在预压力达到一定值之后才会显示出较强的吸附力, 球面状绒毛端部吸附力最差. 这说明简单的 JKR 模型距离大自然的最优解较远. 精细的观察发现壁虎脚垫绒毛的端部 [81]、苍蝇脚垫绒毛的端部 [89,90] 和蚊子脚垫绒毛的端部 [31] 的纵截面都呈现近似抹刀状的几何形状并附加轻微的内凹 (图 16). 人类的许多研究都是这样, 经过千辛万苦发现了一个 “最优解”, 最后又发现大自然早就在某个领域应用自如了. 但是这个发现决不是徒劳, 不但可以从中发现科学原理, 而且启发人类更加创造性地研究自然和超越自然.

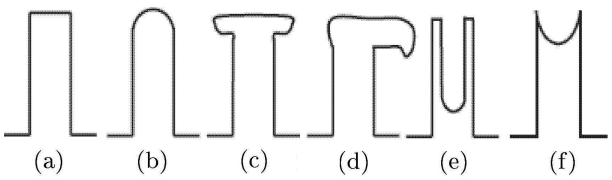
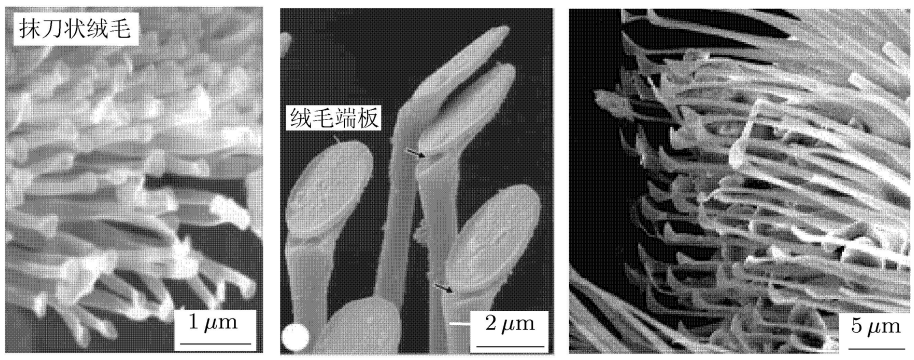


图 15　端部几何为 (a) 平面, (b) 球面, (c) 和 (d) 抹刀状, (e) 管状和 (f) 凹面的柱状绒毛示意图 [88]

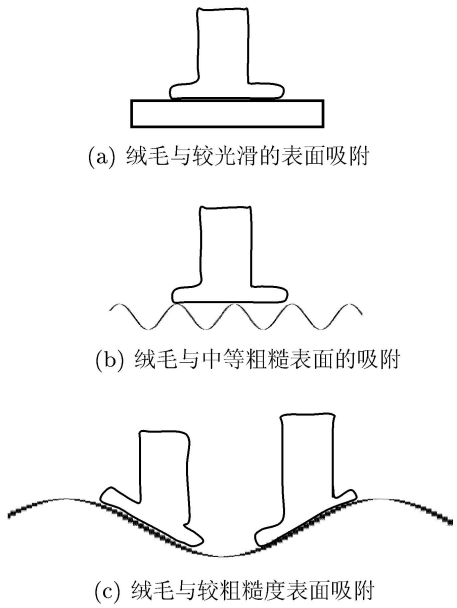


(a) 壁虎脚垫绒毛的端部　(b) 苍蝇脚垫绒毛的端部　(c) 蚊子脚垫绒毛的端部

图 16　三种典型昆虫脚垫上绒毛的端部结构

从理论上来讲, 无穷接近的两个光滑平面之间的范德华吸引力与吸附面积 A 成正比, 与两个表面之间的距离 d 的立方成反比 [91], 即 $F = HA/(6\pi d^3)$. 提高单根绒毛与固体平面间的范德华吸引力有两种办法: (1) 降低绒毛与固体表面的距离 (最有效); (2) 增加绒毛的直径. 那么为什么大自然反而选择了直径只有 (200~500) nm 的绒毛作为壁虎脚垫刚毛的末端结构呢? 或者为什么没有选择像大型动物那样的实心脚垫呢?

Huber 等 [92] 研究了壁虎绒毛与不同粗糙度表面的吸附力, 发现当表面粗糙度均方根 (root-mean-square, RMS) 值在 200 nm 左右时吸附力最小, 与苍蝇脚垫上的绒毛对粗糙表面的吸附力 [93] 的影响有相似的趋势. 从理论上来讲, 两个表面之间的吸附力与真实接触面积有关, 但是两个工程表面之间的真实接触面积与施加的法向载荷有关 [94], 一般很难超过名义面积的 50%. 如果施加法向载荷小到 10^{-3}N 以下的水平, 那么两个表面之间的真实接触面积趋于零, 因而当两个表面分离时, 吸附力趋于零. 机械加工的工程表面粗糙度一般在微米或亚微米级, 对于金属表面之间的接触来说, 以很小的法向载荷实现大面积接触或者实现大面积亚纳米间隙是不可能的. 换而言之, 宏观尺度上要想实现整体吸附几乎是不可能的. 但是壁虎的脚垫有四级分叉结构, 有很强的表面粗糙度自适应与控制能力. 虽然 Huber 等 [92] 关于壁虎绒毛与粗糙表面之间吸附力的实验可能只是一个特例, 但是可以从中获得启发. 如图 17 所示, 当绒毛与很光滑的表面吸附时, 真实吸附面积较大, 因而吸附力也较大 (图 17a); 当绒毛与中等粗糙度表面吸附时, 绒毛端部的微垫无法自我调节实现吸附面积最大化, 因而吸附力也较小 (图 17b); 当绒毛与较粗糙度表面吸附时, 绒毛端部的微垫可以实现自我调节使得吸附面积最大, 因而吸附力也较大 (图 17c). 应该指出, 用表面粗糙度的 RMS 值来衡量绒毛的吸附力是不科学的, 表面形貌的波长或者主频率也是一个很关键的影响因素. 显然, 即使 RMS 值相同, 当表面粗糙度信息的主周期远大于绒毛端部尺寸时, 也容易使吸附力达到最佳状态. 换句话来说, 吸附力主要与很小尺度范围内 (绒毛端部尺度) 的粗糙度有关, 与表面整体的粗糙度关系不是很大. 由于生活中的大部分表面在采样范围 ($1\,\mu$m × $1\,\mu$m) 左右都是比较光滑的, 因而壁虎等依靠表面吸附功能生活的昆虫的绒毛直径一般都在此范围左右, 大自然为它们提供了广阔的生活空间. 至此, 可以回答上面提到的两个问题, 壁虎的脚垫之所以进化为多级结构, 并且末端结构 —— 绒毛的直径尺度在 (200~500) nm, 主要目的是为了适应大自然中各种非理想光滑表面, 使得大部分绒毛末端可以与基体表面实现直接接触 (或者把距离降低到最小), 从而采用一种最有效的手段提高界面吸附力.



(a) 绒毛与较光滑的表面吸附

(b) 绒毛与中等粗糙表面的吸附

(c) 绒毛与较粗糙度表面吸附

图 17 绒毛与不同粗糙度表面的吸附机理示意图

Gorb 等 [95] 用 PVS (poly vinyl sulfate) 制做了端部为抹刀状的人造 "绒毛" 列阵微结构表面, 绒毛高度约为 $100\,\mu$m, 端部为直径 $40\,\mu$m、厚度 $2\,\mu$m 的微型圆盘, 微圆盘下方为直径为 $25\,\mu$m 的锥柱 (根部直径为 $60\,\mu$m). 尽管这个仿生绒毛的尺寸比壁虎等自然绒毛大两个数量级, 但仍可以得到一些启发. Gorb 等比较了这样一个微结构表面以及实体 PVS 材料表面与玻璃表面之间的吸附力. 玻璃表面粗糙度的 R_a 值为 1 nm, PVS 表面的 R_a 值为 82 nm. 实验结果非常有趣: 在预加载荷相同时 (在直径为 2.9 mm 的面积上, 预加载大于 40 mN, 加载时间 90 s), 实体 PVS 材料光滑表面的真实接触面积虽然是上述微结构表面的真实接触面积的两倍, 但是前者与光滑玻璃表面的吸附力仅仅是后者的约 50%. 该研究小组 [96] 指出吸附力与真实接触面积没有直接比例关系, 而是与所有真实接触面积的周长总和成正比. 目前这两个有趣实验还没有完整的理论模型可以解释, 是否与接触面积太大有关还不得而知, Gorb 等猜测可能是绒毛端

部接触的边界效应引起的.

除了壁虎具有很强的壁面吸附能力以外, 苍蝇、蚊子、蜜蜂、蝴蝶等昆虫也具有类似的功能 [97~99], 但是苍蝇略有不同, 因为其脚垫可能还有分泌黏液的功能.

壁虎、苍蝇等在壁面上的运动不仅具有吸附功能, 而且也具有脱附功能. 壁虎脚垫与基体的分离一般只需要几十 ms, Autumn 等 [81] 的实验发现, 当壁虎绒毛与基面的夹角大于 30° 以后很容易发生脱附现象, Gao 等 [76] 用有限元分析也得出了同样的结论.

5 仿生表面及其工程应用

人类的许多重大发明的灵感都是源于生物世界. 例如, 飞机的发明源于对鸟类或蜻蜓飞行的观察, 但是经过人类的不懈努力, 飞机已经由滑翔机、螺旋桨机发展到现代的喷气飞机, 现代飞机的飞行和载重能力已经远远超过了任何自然鸟类, 源于自然、胜于自然. 然而, 这并不等于人类飞机的所有性能已经全部超过鸟类, 特别是在微型飞行器等方面的研究, 人类还有许多方面需要向鸟类和飞行昆虫学习, 人类对于大自然的学习和研究是永无止境的. 关于仿生表面 (或界面) 目前国内外均有大量的研究报道. 由于篇幅和知识所限, 本文仅仅介绍在超疏水和高吸附表面两个方面的一些仿生研究工作.

5.1 超疏水仿生表面

所谓超疏水表面一般是指表面接触角 (或湿润角) 达到 150° 以上的固体表面. 如前所述, 人类对超疏水生物材料表面的研究发现, 紧紧依靠改变固体材料的表面化学成分很难实现这一目标, 必须附加精致的表面多级微纳结构. 由于材料的化学成分相对比较容易控制, 目前研究热点主要集中在如何产生各种多级表面微纳结构. 江雷研究小组最近几年在仿生超疏水界面材料研究方面取得了多项研究成果 [1,12,100~104]. 他们制备了类似荷叶的表面结构 [101], 表面由直径约 3 μm 的碳纳米管团构成, 碳纳米管可以构成表面的更精细结构, 这样一个多级结构仿生表面接触角可达 166°. 他们利用过电位电化学沉积法在导电氧化铟锡片 (又称导电玻璃, indium tin oxide, ITO) 表面制备了具有粗糙结构的 ZnO 薄膜 [102], 与水的接触角为 128.3°, 薄膜表面再经过低表面能物质氟硅烷修饰后具有超疏水性, 与水的接触角达到了 152°. 他们还研究了各向异性的表面微纳结构对表面湿润性的影响, 利用化学气相沉积法在规则分布阵列微方柱结构的硅片基底上沉积了三维各向异性微纳结构的阵列碳纳米管 (aligned carbon nanotube, ACNT) 薄膜, 发现表面超疏水和超亲水 (接触角小于 30°) 的性质可以通过仅仅改变表面结构参数来控制. 对于这样的各向异性 ACNT 表面, 水的湿润性取决于表面 ACNT 的分布结构, 对于微方柱间距为 20 μm, 15 μm, 10 μm 和 6 μm 的 ACNT 表面, 接触角分别为 22.2°, 142.9°, 25.5° 和 10°. 但是, 当表面采用 2– 已基 – 三甲基硅氧烷 (2-ethyl trimethoxysilane, FETMS) 修饰以后, 对应于微方柱间距为 20 μm, 15 μm, 10 μm 和 6 μm 的 ACNT 表面, 均表现出了超疏水的性质, 接触角分别达到 162.7°, 159.6°, 154.2° 和 153.8°. 蚊子的复眼是由直经为十几 μm 的微米球非常规则排列组成, 表面上又规则排列了纳米乳突状微柱, 因而属于超疏水表面. Gao 等 [103] 合作研制了表面结构类似蚊子复眼的仿生材料. 此外, Chen 等 [105] 也报道了表面的多级纳米化结构具有超疏水的特性 (图 18).

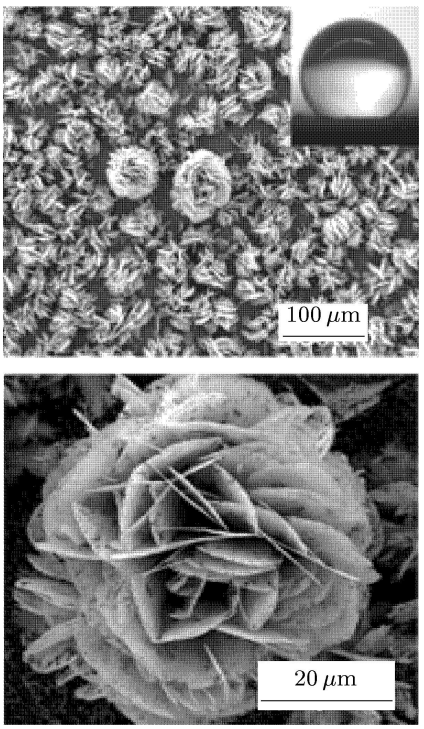


图 18 表面 SnO_2 纳米花微结构的扫描电镜照片, 水的接触角可达 155°[105]

日本学者 Onda 等 [106] 将玻璃片浸渍于熔融

的烷基正乙烯酮二聚体 (alkylketene dimmer, AKD) 中, 在室温下使 AKD 冷却、固化, 在固化过程中, 同时使用氮气保护. 通过这种方法制备的 AKD 表面具有分形结构的超级疏水特性 (图 19), 与水的接触角可以达到 174°, 而光滑的 AKD 表面的水接触角仅仅为 109°. Gao 和 McCarthy[107] 将聚四氟乙烯粉末 (oligomerictetrafluoroethylence, OTFE) 置于两个平面 (铝片或厚纸片) 之间, 通过挤压两个平面制备了超疏水表面材料, 其接触角可达 180°, 达到理想状态. 他们认为这种超疏水性能的获得与多尺度表面对液滴移动的动力学以及润湿的热动力学的影响有关. 这项技术简单易行, 为超疏水表面材料提供了一种商业化的可能性.

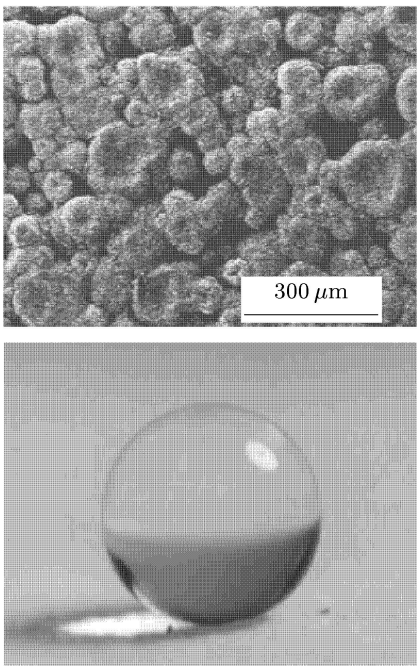


图 19 具有分形表面微纳结构 AKD 超疏水表面的扫描电镜照片及其表面水滴形貌图 [106]

Öner 和 McCarthy[35] 利用光刻蚀方法制备出一系列微柱列阵结构硅表面, 然后进行表面疏水化处理. 研究发现方形微柱的边长和间距分别为 2 μm 和 32μm 时表面超疏水性能最佳, 在微柱高度为 (20∼140) μm 时接触角与高度无关; 当微柱边长和距离分别为 64 μm 和 128 μm 时表面不具有超疏水性. 总之, 受生物世界的表面多级微纳结构的启发, 目前有许多种制备超疏水表面的方法, 文献 [100] 中有比较详细的描述. 毫无疑问, 超疏水表面并不仅仅限于表面清洁技术, 在工程和微纳米流体流动与控制方面都有巨大的应用空间.

哈尔滨工业大学的 Pan 等 [108] 报道了一种超疏水网壁小船, 船壁是由铜丝网经过表面疏水处理做成的, 接触角为 157°. 小船的尺寸为: 长 × 宽 × 高 =4 cm × 2 cm × 1 cm. 小船的体积只有 8 cm^3, 但是最大承重可以达 13.2 g (当铜网尺寸为 50 μm 时). 小船的最大承重达到了小船本身体积排水重量的 1.65 倍, 这个实验用宏观造船理论是无法解释的.

5.2 梯度疏水表面及其应用

上文叙述的都是疏水性质均匀的表面, 如果表面的疏水性质在与表面平行的方向上呈现有规律的梯度变化, 表面上的微液滴会出现什么样的力学行为呢?

利用表面化学成分变化制备梯度疏水表面是较早发展起来的一种表面梯度疏水材料制备技术. Whitesiders 和 Chaudhury[109] 首次报道利用扩散控制气相沉积技术, 在光滑的硅基片上制备出梯度疏水的烷基单层膜, 并观察到由表面张力驱动的液滴自发移动现象 (由强疏水一侧向弱疏水一侧移动), 这项研究成果为微液滴的输送与控制提供了全新的思路. Daniel 等 [110] 以梯度疏水表面为冷凝板, 水蒸气凝结在表面上时, 水滴会快速地向亲水区移动. 如果以这种梯度疏水表面作为热交换器的内表面时, 水滴会快速移动到亲水区, 减少了导热性差的水膜存在, 从而提高了热交换器的效率. 把这个思想用于燃料电池扩散层微结构设计 [111], 能有效提高燃料电池的排水性能.

目前已经有很多产生梯度疏水表面的技术和方法, 包括采用表面微纳结构、力场、温度场、电场、磁场、光照等技术控制表面疏水梯度. 通过改变表面化学性质或者改变微纳结构来实现梯度疏水表面是研究比较多的一种方法. 清华大学 Zhang 等 [112] 在粗糙的金片基底上, 利用控制十二烷基硫醇的浸泡时间来控制表面疏水特性, 实现了在 25 mm 距离上接触角从 156.4° 到小于 10° 的连续变化. 适当控制表面微结构的尺寸和分布密度也可以实现梯度疏水表面 [112,113]. 但是这种方法制备的表面的梯度疏水特性是 “固化” 性质的, 很难在应用中随意控制和改变.

中国科学院长春应用化学研究所 Han 等 [114] 研究发现, 在轴向拉伸聚四氟乙烯薄膜时, 当拉伸应变从 0% 增加到 200% 时, 水的接触角从 115° 增加到 165°. 显然表面疏水特性受到应变场的控制.

他们还报道了三角形网结构的聚酰胺弹性膜在双轴拉伸时, 可以实现从超疏水到超亲水的可逆转变 [115]. 该聚酰胺网结构薄膜在未拉伸时接触角可达 151.2° , 表现出超疏水的性质; 但在双向拉伸应变超过 125% 后, 接触角趋于零, 又表现出超亲水的性质, 并且这个过程是可逆的. 江雷研究小组 [116] 利用表面引发原子转移自由基聚合物技术, 在硅片基底上接枝温度响应性高分子聚异丙基丙烯酰胺 (PNIPAAm) 薄膜, 通过控制表面微结构 (粗糙度) 来控制表面与水的接触角, 实现了超疏水和超亲水性质的可逆转变, 温度在 29°C 以下, 接触角均为 0°, 温度在 40°C 以上时接触角达到了 150°. 图 20 是粗糙硅片基底上接枝高分子聚乙烯丙烯酰胺薄膜的表面湿润性的温度响应, 并且稳定性很好. 这种材料可以作为超疏水与超亲水的 “开关” 功能材料, 有广泛的应用前景.

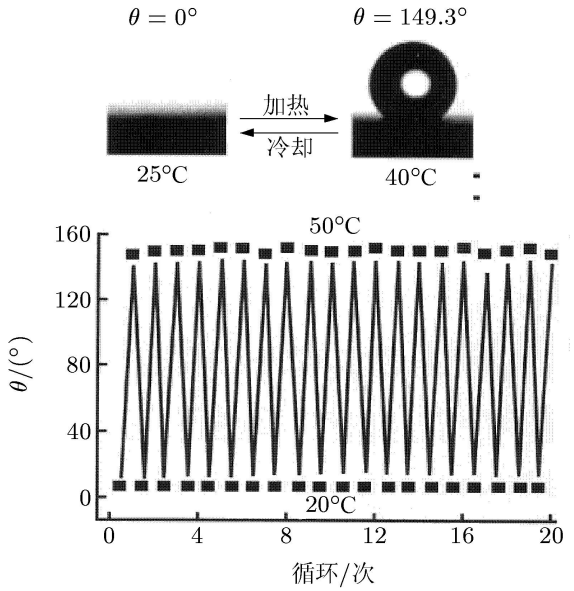


图 20 硅片基底上接枝高分子聚乙烯丙烯酰胺薄膜的表面湿润性温度响应 [116]

电场可以改变表面的湿润特性, 这种现象又称为电湿润现象 (electrowetting). 由于电场变化速度快、控制方便, 因而有广泛的潜在应用领域. Pollack 等 [117,118] 利用电压作为控制手段, 实现了不连续液体的快速可控运动, 液滴的运动速度可以达到 10 cm/s, 比光学驱动快 2000 倍, 比电化学驱动快 40 倍. Krupenkin 等 [119~121] 在纳米结构表面, 利用电场控制液滴从超疏水到超亲水的转变过程, 他们制备了一种可控液体显微镜头, 该镜头是一种特殊的电湿润可控光学装置, 由一滴透明的导电液体放置在绝缘基底上构成, 基底涂有低表面能物质涂层. 以电湿润技术为基础, Hayes 和 Feenstra[122] 开发了一种反射型彩色电湿润显示器, 该显示器薄如纸片, 显示亮度比液晶显示器高 4 倍. 美国 Duke 大学 [123] 研制了一种电路可以交替控制液滴前后的电压, 从而可以控制液滴沿着圆周方向快速移动 (速度可变). 最近 Cho 研究小组 [124] 研制了一种依靠电湿润技术驱动的微型小船, 如图 21 所示 (长 × 宽 × 高为 2.5 cm × 1 cm × 1 cm). 小船的右侧 (前端) 面设计为疏水表面, 在小船的左侧设计一个疏水介电层 (表面接触角为 120°), 并在介电层下面镶嵌一个电极, 接通交流电源后 (1~100 Hz), 左侧面的水面不断地上下快速移动, 从而实现了驱动小船向前运动.

据报道最大运动速度可以达到 5 mm/s. 同理, 在小船的两侧非对称设计电湿润表面可以控制小船的航向, 小船的最大传动速度可达 20 r/min.

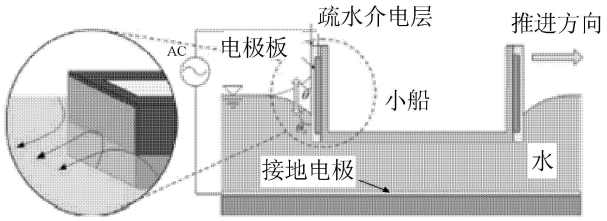


图 21 利用电湿润技术驱动微型小船在水面自由运动 (不需要马达和螺旋桨)[124]

Prins 等 [125] 利用电场控制毛细管液面快速升降技术 (毛细管直径为 350 μm) 组成阵列毛细管结构. 最大施加电压达到 252V, 最高液面上升速度可达 12 cm/s, 这个毛细管液面驱动速度比其他的电致驱动技术高两个数量级. Zhou 和 Wu[126] 利用波尔兹曼方法数值模拟电致毛细管液面的电致可控运动, 得到液面的运动规律与 Prins 等的试验结果吻合良好. 除了电场以外, Katz 等 [127], Hong 等 [128] 还报道了利用磁场改变和控制表面湿润性以及微液滴输运技术.

Wang 等 [129] 发现: 紫外光照射疏水 TiO_2 材料表面能够产生同时超亲水和超亲油表面 (超双亲表面), 停止紫外光照射后把材料放在暗室存放一段时间后, 又恢复到原来的疏水状态. 这个发现引发了一系列相关研究 [100], 并用来制作光学控制超疏水与超亲水 “开关” 材料.

5.3 仿生吸附材料及其应用

利用壁虎脚垫的超级吸附原理可以仿制出具有高吸附特性的纳米生物材料, 期望具有很强的

吸附和脱附以及自清洁功能. 英国曼切斯特大学的 Geim 等 [7] 进行了仿制壁虎脚垫的研究, 利用电子束刻蚀等技术制备出聚酰亚胺阵列 "绒毛". 绒毛的直径在 200 nm 到 4μm 不等, 绒毛高度为 (150~2) μm, 绒毛间距为 (400~4.5) μm. 与 SiO_2 表面的法向吸附力实验发现, 吸附力与绒毛的表面分布密度密切相关 (与绒毛分布间距的平方成反比), 与绒毛直径和高度关系不大. 最大吸附强度可达 30 kPa, 接近于真实壁虎脚垫的吸附强度 100 kPa[81]. Geim 等能够用 0.5 cm^2 的仿生壁虎脚垫轻易吸附起 40 g 重的蜘蛛人玩具. 但是当绒毛分布密度增大 (直径减小) 时, 绒毛容易打团, 不能像自然壁虎脚垫绒毛那样能够保持相对独立. 这是目前仿生壁虎脚垫没有解决的技术难题之一. 另外绒毛材料必须有良好的弹性和挠性, 以保证当脚垫工作时能够有尽量多的绒毛端部与基体材料发生有效接触. 壁虎脚垫绒毛材料的弹性模量一般在 (1.3~2.5) GPa, 但是活壁虎绒毛表现出来有效弹性模量却较小, 在 100 kPa 左右 [130]. 有趣的是 Geim 等的实验发现吸附力与接触面积成正比, 与 Gorb 小组 [95,96] 的实验结果不一致. 其原因除了前面讨论的边缘效应以外, 适当设计材料的弹性模量, 保证尽可能多的绒毛发生吸附接触也可能是关键技术之一, Geim 等最初的实验没有成功就是因为没有解决好这个问题.

近年来关于仿生壁虎绒毛国内外均有大量的研究报道 [131]. Kustandi 等 [132] 利用模板注塑成型技术得到直径约为 60 nm、长径比为 (100:1) 的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 绒毛. 他们还利用刻蚀技术制备聚苯乙烯绒毛 [133](宽为 250 nm、长宽为 (10:1)) , 单根纳米纤维产生的吸附力约为 1 nN, 绒毛垫能紧紧地吸附在玻璃板上, 并且同样具有与壁虎相似的自清洗能力. Kim 和 Sitti[134] 首先用传统的光刻方法制得多孔模板, 再将聚合物制成末端呈抹刀状的圆盘形绒毛, 表面略显内凹状, 并在表面上沉积一层薄的疏水膜以防止相互之间的粘合. 这种绒毛每 cm^2 能够产生的最大吸附力为 18 N, 比平面端部的绒毛高出约 4 倍. 在壁虎绒毛仿生中, 纳米碳管由于具有优异的吸附性能, 得到了广泛的重视. Ge 等 [135] 用热化学沉积法, 在 750° 乙烯和氢气环境下生长纳米管, 制备出来的仿壁虎绒毛平均直径只有 8 nm, 每 cm^2 的仿生 "壁虎脚垫" 可以产生 36 N 的吸附力, 其绒毛的吸附力是壁虎的近 4 倍. Qu 等 [136] 制备的纳米阵列仿生壁虎绒毛每 cm^2 能产生 29 N 的吸附力.

美国加州大学伯克利分校 Fearing 教授研究小组 [137] 报道了一种仿生壁虎脚垫 (见图 22). 设计了一种悬臂梁结构的层叠弹性薄片, 与基体有一倾角, 在薄片上面生长了大量纳米绒毛. 虽然在光滑表面上, 这种复合结构是没有弹性薄片的单独绒毛结构切向吸附强度的 62%, 但是对于峰谷值为 100 μm 的粗糙表面, 前者的吸附强度是后者的 5 倍. 当粗糙表面峰谷值为 200 μm 时, 前者还能吸附, 但是后者已失去吸附能力. 南京航空航天大学、北京航空航天大学等 [82,138,139] 在仿壁虎机器人研究方面也做了许多有价值的研究工作. 目前仿生壁虎脚垫大多数是功能单一的呆板吸附系统, 并且集中在材料和表面微纳结构的设计和研究上. 真实的壁虎脚垫是由神经系统控制的 [139], 它对表面工况是有感知的, 并有自动调节和适应功能. 人类要想完全模仿壁虎飞檐走壁还有较长的路要走.

仿生壁虎脚垫材料的潜在用途很多, 例如壁虎式微型机器人、足球守门员或登山运动员使用的手套、外科手术用的夹子和逢线、消防队员的手套或鞋底、军事上步兵的攀爬工具等.

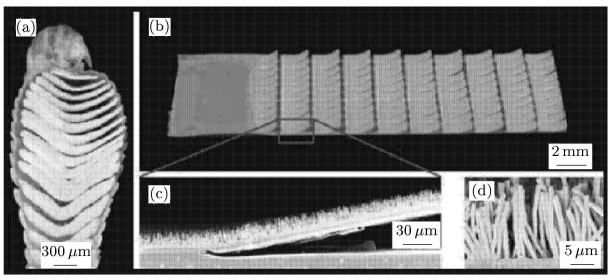


图 22 仿生壁虎脚垫的扫描电镜 (SEM) 照片 [137]. (a) 自然壁虎脚垫; (b) 在 2cm^2 的基底上设计的层叠薄片悬臂梁 (厚度 15 μm, 宽 0.8 mm, 长 1.3 mm) 列阵; (c) 薄片与基底的连接; (d) 薄片上面分布的纳米线绒毛 (长度 18 μm, 直径 600 nm)

6 结 语

经过大自然几十亿年的优胜劣汰, 生物材料和结构不断地进化和优化, 实现了结构、材料和功能的协同优化和统一、局部与整体的多尺度协调和统一. 本文主要评述了国内外在生物材料表面微纳力学行为研究方面的若干分支, 包括: 生物材料的表面微纳结构及其疏水特性、水面昆虫的浮水力学、生物材料表面的减阻特性、生物材料表面吸附与脱附的微纳力学行为、具有特定表面功能

的仿生材料及其应用等. 虽然这些仅仅是生物世界小小的一个角落, 但是其中蕴藏了许多微纳力学原理, 而生物世界已经熟练运用了几十亿年. 目前, 微纳器件、微纳系统、纳米材料、仿生智能材料的研究日新月异, 在这些新技术、新材料的研发中, 表面微纳力学是不可回避的首要力学问题, 而这些问题用传统的宏观思维和手段往往无法解决. 生物世界特别是微小型生物的生存技能给了人们很多启发, 相关的生物系统和生物材料往往在微纳尺度上表现出令人叹为观止的奇妙功能. 这里不但有微纳力学问题, 也有大量多学科耦合的科学问题需要人们去探索、学习和研究.

参 考 文 献

1 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米材料. 化工进展, 2003, 22: 1258∼1264
2 许坚. 自清洁功能的高分子仿生表面研究取得新进展. 中国科学院院刊, 2005, 20: 45∼48
3 Marmur A. The lotus effect: superhydrophobicity and metastability. *Langmuir*, 2004, 20: 3517∼3519
4 Bechert D W, Bruse M, Hage W, et al. Fluid mechanics of biological surfaces and their technological application. *Naturwissenschaften*, 2000, 87: 157∼171
5 Hu D L, Chan B, Bush J W M. The hydrodynamics of water strider locomotion. *Nature*, 2003, 424: 663∼666
6 Gao X F, Jiang L. Water-repellent legs of water striders. *Nature*, 2004, 432: 26∼26
7 Geim A K, Dubonos S V, Grigorieva I V, et al. Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair. *Nature Materials*, 2003, 2: 461∼463
8 Gao H J, B H Ji, Jäger I L, et al. Materials become insensitive to flaws at nanoscale: lessons from nature. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2003, 100: 5597∼5600
9 Ji B H, Gao H J. Mechanical property of nanostructure of biological materials. *Journal of Mechanics & Physics of Solids*, 2004, 52: 1963∼1990
10 崔大祥, 高华健. 生物纳米材料的进展与前景. 中国科学院院刊, 2003, 1: 20∼24
11 Scherge M, Gorb S. Biological Mecro- and Nanotribology: Nature's Solution. Berlin Heidelberg: Soringer-Verlag, 2001
12 刘可松、江雷. 仿生结构及其功能材料研究进展. 科学通报, 2009, 54(18): 2667∼2681
13 Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, 202(1): 1∼8
14 Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals Botany*, 1997, 79(6): 667∼677
15 Feng L, Li S H, Li Y S, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial. *Advanced Materials*, 2002, 14 (24): 1857∼1860
16 Patankar N A, Lee J. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces. *Langmuir*, 2004, 20(17): 7097∼7102
17 Nakajima A, Hashimoto K, Watanabe T. Recent studies on superhydrophobic films. *Monatsh. Chem*, 2001, 132(1): 31∼41
18 Sun T, Feng, L, Gao, X , et al. Bioinspired surfaces with special wettability. *Accounts of Chemical Research*, 2005, 38(8): 644∼652
19 Blossey R. Self-cleaning surfaces-virtual realities. *Natural Materials*, 2003, 2: 301∼306
20 Caponigro M A, Erilsen C H. Surface film locomotion by the water strider, gerris remigis. *The American Midland Naturalist*, 1976, 95(2): 268∼278
21 Hu D L, Chan B, Bush J W M. The hydrodynamics of water strider locomotion. *Nature*, 2003, 424 (6949): 663∼666
22 Dickinson M. Animal locomotion: how to walk on water. *Nature*, 2003, 424(6949): 621∼622
23 Feng X Q, Gao X F, Wu Z N, et al. Superior water repellency of water strider legs with hierarchical structures: experiments and analysis. *Langmuir*, 2007, 23 (9): 4892∼4896
24 Liu J L, Feng X Q, Wang G L. Buoyant force and sinking conditions of a hydrophobic thin rod floating on water. *Physical Review E*, 2007, 76: 066103
25 Steve H. The wing of a butterfly. *Global Cosm Ind*, 2002, 170(8): 32∼35
26 房岩, 孙刚, 王同庆, 等. 蝴蝶翅膀表面非光滑形态疏水机理. 科学通报, 2007, 52(3): 354∼357
27 Callies M, Quéré D. On water repellency. *Soft Matter*, 2005, 1(1): 55∼61
28 Gordon R M, Lumsden W H R. A study of the behavior of the mouth-parts of mosquitoes when taking up blood from living tissue together with some observations on the ingestion of microfilariae. *Annals of Tropical Medicine & Parasitology*, 1939, 33(3-4): 259∼278
29 Hudson A. Notes on the piercing mouthparts of three species of mosquitoes viewed with the scanning electron microscope. *Canadian Entomologist*, 1970, 102: 501∼509
30 Jones J C. The feeding behavior of mosquitoes. *Scientific American*, 1978, 6: 138∼148
31 Wu C W, Kong X Q, Wu D. Micronanostructures of the scales on a mosquito's legs and their role in weight support. *Physical Review E*, 2007, 76: 017301
32 孔祥清, 吴承伟. 蚊子腿表面多级微纳结构的超疏水特性. 科学通报, 2010, 55 (16): 1589-1594
33 Cassie A, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of Faraday Society*, 1944, (40): 546∼551
34 Bico J, Marzolin C, Quéré D. Pearl drops. *Europhysics Letters*. 1999, 47(2): 220∼226
35 Öner D, McCarthy T J. Ultrahydrophobic surfaces. Effect of topography length scales on wettability. *Langmuir*, 2000, 16(20): 7777∼7782
36 Michael N, Bharat B. Hierarchical roughness makes superhydrophobic states stable. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84(3): 382∼386
37 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料. 北京: 化学工业出版社, 2007
38 王晓俊, 丛茜, 张建军, 等. 夜蛾翅膀表面疏水性能的多元耦合机理分析. 科学通报, 2008, 53(22): 2704∼2709
39 Bhushan B, Jung Y C. Micro- and nanoscale characterization of hydrophobic and hydrophilic leaf surfaces. *Nanotechnology*, 2006, 17(11): 2758∼2772
40 Chan K L, Hickson I D. Biomechanics: top legs. *Nature*, 2007, 448(19): 228∼228
41 Shi F, Niu J, Liu J, et al. Towards understanding why a superhydrophobic coating is needed by water striders. *Advanced Materials* , 2007, 17: 2257∼2261
42 Bush J W M, Hu D L. Walking on water: biolocomotion at the interface. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2006, 38: 339∼370
43 Bush J W M, Hu D L, Prakash M. The integument of water-walking arthropods: form and function. *Advances In Insect Physiology*, 2007, 34: 117-192
44 Kong X Q, Wu C W. Measurements and prediction of insertion force for the mosquito fascicle penetration into

human skin. *Journal of Bionic Engineering*, 2009, 6: 143∼152
45 Vella D, Lee D G, Kim H Y. The load supported by small floating objects. *Langmuir*, 2006, 22: 5979∼5981
46 童秉纲, 陆夕云. 关于飞行和游动的生物力学研究, 力学进展, 2004, 34: 1∼8
47 Gray J. Studies in animal locomotion VI. The propulsive powers of the dolphin. *Journal Experimental Biology*, 1936, 13: 192∼199
48 Kramer M O. Boundary layer stabilization by distributed damping. *Journal of the American Society for Naval Engineers*, 1960, 2: 25∼33
49 Benjamin T B. Effects of a flexible boundary on hydrodynamic stability. *Journal of Fluid Mechanics*, 1960, 9: 513∼532
50 Landahl M T. On the stability of a laminar incompressible boundary layer over a flexible surface. *Journal of Fluid Mechanics*, 1962, 13: 609∼632
51 Gaster M. Is the dolphin a red herring? In: Proc IUTAM Conf Turbulence Management and Relaminarization, Bangalore, India. New York: Springer, 1988. 285∼304
52 Lucey A D, Carpenter P W. Boundary layer istability over compliant walls: comparison between theory and experiment. *Physics of Fluids*, 1995, 7: 2355∼2363
53 Triantafyllou M S, Triantafyllou G S, Yue D K P. Hydrodynamics of fishlike swimming. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2000, 32: 33∼53
54 Wu T Y. Swimming and Flying in Nature. New York: Reinhold Publisher Corp, 1975
55 Barret D S, Triantafyllou G S, Yue D K P, et al. Drag reduction in fish-like locomotion. *Journal of Fluid Mechanics*, 1998, 360: 41∼72
56 Domenici P, Blake R. The kinematics and performance of fish fast-start swimming. *Journal of Experimental Biology*, 1997, 200: 1165∼1178
57 Anderson J M, Streilien K, Barret D S, et al. Oscillating foils of high propulsive efficiency. *Journal of Fluid Mechanics*, 1998, 360: 41∼72
58 Triantafyllou M S, Triantafyllou G S. A new paradigm of propulsion and maneuvering for marine vehicles. *Transactions- The Society of Naval Architects and Marine Engineering*, 1996, 104: 81∼100
59 Hoyt J W. Hydrodynamic drag reduction due to fish slimes. In: Wu TYT, Brokaw CJ, Brennen C eds. Swimming and Flying in Nature, 2. New York: Plenum, 1975
60 焦利芳, 李凤臣. 添加剂湍流减阻流动与换热研究综述. 力学进展, 2008, 38: 339∼357
61 Motier J F, Carrier A M. Recent studies on polymer drag reduction in commercial pipelines. In: Sellin RHJ, Moses RT eds. Drag Reduction in Fluid Flows: Techniques for Friction Control. Chichester: Ellis Horwood, 1989
62 Bechert D W, Bartenwerfer M. The viscous flow on surfaces with longitudinal ribs. *Journal of Fluid Mechanics*, 1989, 206: 105∼129
63 Bechert D W, Hoppe G, Reif W E. On the drag reduction of the shark skin. AIAA, 85-0546. 1985
64 Bechert D W, Hoppe G, van der Hoeven J G T, et al. The Berlin oil channel for drag reduction research. *Experiments in Fluids*, 1992, 12: 251∼260
65 Bechert D W, Bruse M, Hage W, et al. Biological surfaces and their application – laboratory and flight experiments on drag reduction and separation control. AIAA, 97-1960, 1997
66 Bechert D W, Bruse M, Hage W, et al. Experiments on drag-reducing surfaces and their optimization with an adjustable geometry. *Journal of Fluid Mechanics*, 1997, 338: 59∼87
67 Bechert D W, Bruse M, Hage W. Experiments with three-dimensional riblets as an idealized model of shark skin. *Experiments in Fluids*, 2000, 28: 403∼412
68 Bushnell D M, Moore K J. Drag reduction in nature. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1991, 23: 65∼79
69 Ceccio S L. Friction Drag reduction of external flows with bubble and gas injection. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2010, 42: 183∼203
70 吴承伟, 马国军. 关于流体流动的边界滑移. 中国科学 G 辑, 2004, 34: 681∼690
71 Zhu Y X, Granick S. Rate-dependence slip of Newtonian liquid at smooth surfaces. *Physical Review Letters*, 2001, 87(9): 096105
72 Neto C, Evans D R, Butt H J, et al. Boundary slip in Newtonian fluids: a review of experimental studies. *Reports on Progress in Physics*, 2005, 68: 2859∼2897
73 吴承伟, 马国军, 周平. 流体流动的边界滑移问题研究进展. 力学进展, 2008, 38: 265∼282
74 Rothstein J P. Slip on superhydrophobic surfaces. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2010, 42: 89∼109
75 曹伟, 魏英杰, 王聪, 等. 超空泡技术现状、问题与应用. 力学进展, 2006, 36: 571∼579
76 Gao H, Wang X, Yao H M, et al. Mechanics of hierarchical adhesion structure of geckos. *Mechanics of Materials*, 2005, 37: 275∼285
77 Yao H M, Gao H. Mechanics of robust and releasable adhesion in biology: bottom-up designed hierarchical structures of gecko. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 2006, 54: 1120-1146
78 Maderson P E A. Keratinized epidermal derivatives as an aid to climbing in gekkonid lizards. *Nature*, 1964, 203: 780∼781
79 Russel A P. A contribution to the functional morphology of the foot of the tokay, Gekko gecko (Reptilia, Gekkoindae). *Journal of Zoology*, 1975, 176: 437∼476
80 Ruibal R, Ernst V. The structure of the digital setae of lizards. *Journal of Morphology*, 1965, 117: 271∼294
81 Autumn K, Liang Y A, Hsieh S T, et al. Adhesive force of a single gecko foot-hair. *Nature*, 2000, 405: 681∼685
82 郭策, 王文波, 于敏, 等. 大壁虎与无蹼壁虎脚底刚毛结构与其黏附性能的比较研究. 中国科学 C 辑, 2007, 37: 568∼574
83 Huber G, Mantz H, Spolenak R, et al. Evidence for cappliarity contributions to gecko adhesion from single spatula nanomechanical measurements. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2002, 99: 12252∼12256
84 Johnson K L, Kendall K, Roberts A D. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society*, 1971, A324: 301∼313
85 Maugis D. Adhesion of spheres: the JKR–DMT transition using a Dugdale model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992, 150: 243∼269
86 Derjaguin BV, Muller V M, Toporov Y P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1975, 53: 314∼326
87 Spolenak R, Gorb S, Gao H J. Effects of contact shape on the scaling of biological attachments. *Proceedings of the Royal Society*, 2005, A461: 305∼319
88 del Campo A, Greiner C, Álvarez I, Arzt E. Patterned surface with pillars with controlled 3D tip geometry mimicking bioattachment devices. *Advanced Materials*, 2007, 19: 1973∼1977
89 Gorb S. The design of the fly adhesive pad: distal tenent setae are adapted to the delivery of an adhesive secretion. *Proceedings of the Royal Society*, 1998, B265: 747∼752
90 Gorb S, Gorb E, Kastner V. Scale effects on the attachment pads and friction forces in syrphid flies (Diptera, Syrphidae). *The Journal of Experimental Biology*, 2001, 204: 1421∼1431

91 唐薇薇, 孟永钢. 范德华力对计算机磁头/磁盘超薄气膜承载性能的影响. 摩擦学学报, 2007, 27(1): 6-10

92 Huber G, Gorb S N, Hosoda N, et al. Influence of surface roughness on gecko adhesion. *Acta Biomaterialia*, 2007, 3: 607∼610

93 Peressadko A G, Gorb S N. Surface profile and friction force generated by insects. In: Boblan I, Bannasch R eds, The International Industrial Conference, Bionik, 2004, 15(249): 257∼263

94 吴承伟. 粗糙表面接触研究进展. 力学进展, 1991, 21(1): 96∼108

95 Gorb S, Varenberg M, Peressadko A, et al. Biomimetic mushroom-shaped fibrillar adhesive microstructure. *Journal of the Royal Society: Interface*, 2007, 4: 271∼275

96 Verenberg M, Peressadko A, Gorb S, et al. Effect of real contact geometry on adhesion. *Applied Physics Letters*, 2006, 89: 121905

97 Langer M G, Ruppersberg J P, Gorb S. Adhesion force measured at the level of a terminal plate of the fly's seta. *Proceedings of the Royal Society*, *B*, 2004, 04PB0437-1∼7

98 Niederegger S, Gorb S, Jiao Y. Contact behavior of tenent seta in attackment pads of the blowfly Calliphora vicina (Diptera, calliphoridae). *Journal of Computational Physiology*, 2002, 187: 961∼970

99 Niederegger S, Gorb S. Tarsal movements in flies during leg attachment and detachment on a smooth substrate. *Journal of Insect Physiology*, 2003, 49: 611∼620

100 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料. 北京: 化学工业出版社, 2007

101 Feng L, Li S H, Li Y S, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1857∼1860

102 Li M, Zhai J, Liu H, et al. Electrochemical deposition of conductive superhydrophobic zinc oxide thin films. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107: 9954∼9957

103 Gao X F, Yan X, Yao X, et al. The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artifical analogues prepared by soft lithography. *Advanced Materials*, 2007, 19: 2213∼2217

104 Wang S T, Feng L, Jiang L. One-step solution-immersion process for the fabrication of stable bionic superhydrophobic surfaces. *Advanced Materials*, 2006, 18: 767∼770

105 Chen A X, Peng X, Koczkur K, et al. Super-hydrophobic tin oxide nanoflowers. *Chemical Communication*, 2004, 17: 1964∼1965

106 Onda T, Shibuichi S, Satoh N, et al. Super-water-repellent fractal surfaces. *Langmuir*, 1996, 12(9): 2125∼2127

107 Gao L C, McCarthy T J . Acommercially available perfectly hydrophobic materials. *Langmuir*, 2007, 23(18): 9125∼9127

108 Pan Q M, Wang M. Miniature boats with stricking loading capacity fabricated from superhydrophobic copper meshes. *Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(2): 420∼423

109 Chaudhury M K, Whitesiders G M. How to make water uphill. *Science*, 1992, 256: 1539∼1541

110 Daniel S, Whitesiders G M, Chen J C. Fast drop movement resulting from the phase change on a gradient surface. *Science*, 2001, 291: 633∼636

111 Zhou P, Wu C W. Liquid water transport mechanism in the gas diffusion layer. *Journal of Power Sources*, 2009, 195(5): 1408∼1415

112 Yu X, Wang Z, Zhang X. Surface gradient material: from superhydrophobicity to superhydrophilicity. *Langmuir*, 2006, 22: 4483∼4486

113 Zhang J L, Xue L J, Han Y C. Fabrication gradient surfaces by changing polystyrene microsphere topography. *Langmuir*, 2005,21: 5∼8

114 Zhang J L, Li J, Han Y C. Superhydrophobic PTFE surfaces by extension. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, 25: 1105∼1108

115 Zhang J L, Lu X Y, Huang W H, et al. Reversible superhydrophobicity to superhydrophilicity transition by extending and unloading an elastic polyamide film. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, 26: 477∼410

116 Sun T L, Wang G J, Feng L, et al. Reversible switching between superhydrophilicity and superhydrophobicity. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(3): 357∼360

117 Pollack M G, Fair R B, Shenderov A D. Electrowetting-based actuation of liquid droplets for micrifluidic applications. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(11): 1725∼1726

118 Pollack M G, Shenderov A D, Fair R B. Electrowetting-based actuation of droplets for integrated microfluidics. *Lab Chip*, 2002, 2: 96-101

119 Krupenkin T N, Taylor J A, Schneider T M, et al. From rolling ball to complete wetting: the dynamic tuning of liquids on nanostructured surfaces. *Langmuir*, 2004, 20: 3824∼3827

120 Krupenkin T N, Yang S, Mach P. Tunable liquid microlens. *Appllied Physics Letters*, 2003, 82(3): 316∼318

121 Yang S, Krupenkin T N, Mach P. et al. Tunable and latchable liquid microlens with photopolymerizable components. *Advanced Materials*, 2003, 15: 940∼943

122 Hayes R A, Feenstra B J. Video-speed electronic paper based on electrowtting. *Nature*, 2003, 425: 383∼385

123 Hsu B N. Digital microfluidics. http: //microfluidics.ee.duke.edu

124 Chung S K, Ryu K, Cho S K. Electrowetting propulsion of water-floating objects. *Applied Physics Letters*, 2009, 95: 041107-1∼3.

125 Prins M W J, Welters W J J, Weekamo J W. Fluid control in multichannel structures by electrocapillary pressure. *Science*, 2001, 291: 277∼280

126 Zhou P, Wu C W. Numerical simulation of electrocapillary driven flows. *Micro and Nanosystems*, 2009, 1(1): 57∼62

127 Katz E, Sheeney-Haj-Ichia L, Basnar B, et al. Magnetoswitchable controlled hydrophilicity/hydrophobicity of electrode surfaces using alkyl-chain-functionalized magnetic particles: application for switchable electrochemistry. *Langmuir*, 2004, 20: 9714∼9719

128 Hong X, Gao X F, Jiang L. Application of superhydrophobic surface with high adhesive force in no lost transport of superparamagnetic microdroplet. *Journal of the American Chemistry Society*, 2007, 129: 1478∼1479

129 Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, 1997, 388: 431∼432

130 Autumn K, Majidi C, Goff R E, et al. Effective elastic modulus of isolated gecko setal arrays. *The Journal of Experimental Biology*, 2006, 209: 3558∼3568

131 杨文伍, 何天贤, 邓文礼. 壁虎的动态吸附与壁虎纳米材料仿生学. 化工进展, 2009, 21(4): 777∼783

132 Kustandi T S, Samper V D, Nig W S, et al. Fabrication of a gecko-like hierarchical fibril array using a bonded porous alumina template. *Journal of Micromechanical Microengineering*, 2007, 17: N75∼N81

133 Kustandi T S, Samper V D, Yi D K, et al. Self-assembled nanoparticles based fabrication of gecko foot-hair-inspired polymer nanofibers. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17: 2211∼2218

134 Kim S, Sitti M. Biologically inspired polymer microfibers with spatulate tips as repeatable fibrillar adhesives. *Applied Physics Letters*, 2006, 89: No.261911

135 Ge L H, Sethi S, Ci L J, et al. Carbon nanotube-based synthetic gecko tapes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2007, 104(26): 10792∼10795

136 Qu L G, Dai L M. Gecko-foot-mimetic aligned single-walled carbon nanotube dry adhesives with unique electrical and thermal properties. *Advanced Materials*, 2007, 19: 3844∼3849
137 Lee J, Bush B, Maboudian R, et al. Gecko-inspired combined lamellar and nanofibrillar arry for adhasion nonplanar surface. *Langmuir*, 2009, 25(21): 12449∼12453
138 王田苗, 孟偲, 斐葆青, 等. 仿生壁虎机器人研究综述. 机器人, 1007, 29(3): 290∼297
139 郭策, 蔡雷, 谢合瑞, 等. 大壁虎脚趾运动和感觉的区分分级调控. 科学通报, 2009, 54(7): 959∼965

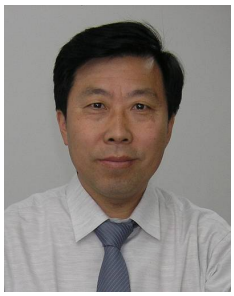
THE SURFACE MICRO/NANOMECAHNICAL BEHAVIORS OF BIO- AND BIONIC-MATERIALS*

WU Chengwei† ZHANG Wei KONG Xiangqing

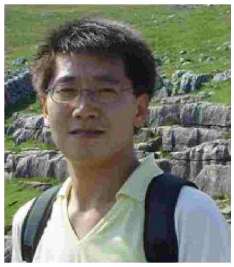
State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Faculty of Vehicle Engineering and Mechanics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

Abstract The present paper reviews several aspects of the development of the study on the surface micro-nanomechanical behavior of biomaterials, including the hydrophobic behavior, buoyany mechanics of water-surface-living insects, friction drag reduction of biomaterials, attachment and detachment of biomaterials, hydrophobic and attachment biomaterials and their possible applications. Attention is focused on the analyses and discussions of the natural cooperative evolution and optimization of biostructure, biomaterials, biological surviving skills and requirements at the micro- and nano-scale level.

Keywords biomaterials, surface mechanics, micoronanostructure, evolution and optimization, superhydrophobic surface



吴承伟 (1957-), 博士学位, 现任大连理工大学运载工程与力学学部副部长, 教授、博士生导师. 吴承伟教授以力学为主线, 围绕生物与纳米材料、新能源、大型工业装备强度与可靠性等方面开展交叉科学研究. 与国内外学者合著英文著作 2 部, 中文著作 2 部, 获得和申报国家发明专利 5 项. 共发表学术论文 160 余篇, 其中被 SCI 收录 50 余篇, 论文在国际重要学术刊物上被他人引用 600 余次, 国内核心学术刊物上他引 200 余次. 获得辽宁省科技进步奖二等奖 2 项, 沈阳市科技进步一等奖 1 项. 曾获得大连市劳动模范、大连市优秀专家, 辽宁省青年技术拔尖人才, 中国力学学会青年科技奖、中国青年科技奖 (第四届)、全国力学教学优秀教师等荣誉称号.



张伟 (1976-), 男, 辽宁大连人, 英国萨里大学研究员 (Research Fellow), 英国利兹大学博士,2003 年英国政府海外研究学生奖学金 (ORS) 获得者,2007 年度中国国家优秀自费留学生, 主要从事基于碳纳米管的功能材料的制备以及其在智能变色、气体感应器、超疏水性表面以及阻燃性能等方面的应用研究; 同时开展聚合物基导电复合材料的制备及其在传感器和打印有机电路等方面的应用研究. 已发表期刊论文 30 余篇, 现任全英纺织服装学会主席.



孔祥清 (1982-), 女, 山东人, 大连理工大学在读博士生, 应用与实验力学专业, 研究方向为生物材料与结构的微纳米力学行为.

* The project supported by National Natural Science Foundation of China (10972050, 90816025)

† E-mail: cwwu@dlut.edu.cn