

分类号: O611

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210610109

题 目 竹叶表面亲疏水机理分析及仿生材料
设计与应用

题 目 Analysis on Hydrophobic Mechanism of
Bamboo Leaves Design and Application
of Biomimetic Materials

学生姓名: 祝子媚

指导教师: 许茂东(副教授)

专 业: 化学

研究方向: 功能高分子材料合成与应用

论文答辩日期: 2024 年 05 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：



日期：2024 年 6 月 1 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：祝子媚

指导教师签名：许良军

日期：2024 年 6 月 1 日

日期：2024 年 6 月 1 日

竹叶表面亲疏水机理分析及仿生材料设计与应用

摘 要

自清洁材料的设计灵感大多来源于自然界中动植物的仿生结构,然而,研究者在研究天然植物的自清洁能力时,往往会疏忽植物体叶片的感光面(以下简称:阳面)和背光面(以下简称:阴面)之间的亲疏水性和自清洁性能差异。以天然竹叶为例,其叶片阳面具有极好的亲水性,然而其阴面则呈现极强的疏水性,这一差异现象为自清洁材料的工作机制研究提供了条件。因而,为了进一步厘清竹叶阴阳两面亲疏水差异的本质和其自清洁机理,我们进行了以下系统考察。

(1) 竹叶阴阳两面的微观结构差异分析:

通过观察竹叶的微观结构,发现竹叶阴面相较于阳面,多了许多毛刺结构和球状物。为了找出影响竹叶阴面自清洁的根本原因,也为了分析自然界中为何会存在同一叶片而亲疏水存在差异的原因,开展了以下的实验探究工作。

(2) 竹叶表面生物蜡质成分分析与模拟:

分析竹叶阴面球状物的化学成分,以及分析其对竹叶阴面疏水性能有何影响。首先使用最原始最无害的人工刮取竹叶表面的方法,进行球状物的取样,然后再通过红外光谱分析、热分析、气相色谱-质谱分析、液相色谱-高分辨质谱仪等分析手段,确定球状物中绝大部分为疏水物质、且这些疏水成分绝大部分为“蜡”。这一结论说明了竹叶阴面存在疏水物,而且它能够像涂层一样覆盖在竹叶表面,从而使得竹叶阴面疏水。在确定竹叶阴面表面未知成分球状物为生物蜡后,使用了两种方法(气相沉积法、浸渍法)对该蜡涂层进行模仿,经过比对,最终采用浸渍法来给样品表面涂上石蜡,以此达到模拟竹叶自然生长的生物蜡。

(3) 竹叶表面结构的 3D 仿生与性能测试:

研究竹叶阴面毛刺结构对竹叶疏水自清洁的作用。该研究中使用了 3D 打印技术复刻竹叶阴面毛刺结构,因为 3D 打印能够打印出立

体的比拟天然竹叶阴面毛刺的结构。再通过调整 3D 毛刺阵列的参数,包括:毛刺角度(设置了 30° 、 40° 、 50° 、 60°)、毛刺针刺距离(设置了 $50\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$)、毛刺凹槽距离(设置了 $50\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$)、毛刺排列方式(毛刺平行或者错列),以此来找出影响样品表面润湿性的关键因素或者找出疏水性最大的毛刺阵列参数。[°]

为了提高 3D 样品的疏水性能,并进一步确定竹叶表面成分和表面毛刺结构对样品亲疏水性能的影响,借助浸渍涂布法在无毛刺结构的平板样品、3D 样品表面上涂“蜡”层,再经过亲疏水性能测试,通过比较涂蜡样品和未涂蜡样品的 WCA、SA 数据。最终确定毛刺结构和“蜡”在协同作用下使竹叶阴面具备自清洁能力,这也是竹叶阴阳面存在亲疏水性差别的本质原因。此外,对比天然竹叶阴面的数据,发现实验所制备的涂蜡的 3D 材料(以下统称为 3D 仿生材料)可比拟天然竹叶的阴面。

最后,探究了水滴在 3D 仿生材料上的接触角模型,近似 Transition 模型。竹叶这种感光面和背光面的结构和亲疏水性的差异,让我们能更加深入的理解生物体自清洁能力的根源和本质,并为自清洁材料的开发提供实验和理论依据。

关键词: 竹叶, 3D 打印, 毛刺阵列, 自清洁材料, 亲疏水性差异

ANALYSIS ON HYDROPHOBIC MECHANISM OF BAMBOO LEAVES DESIGN AND APPLICATION OF BIOMIMETIC MATERIALS

ABSTRACT

Most of the inspiration for the design of self-cleaning materials comes from the bionic structure of animals and plants in nature. However, studies on the self-cleaning ability of natural plants often neglect the differences in hydrophilicity and self-cleaning performance between the photosensitive surface (hereinafter referred to as 'yang side') and the backlit side (hereinafter referred to as 'yin side') of plant leaves. Taking natural bamboo leaves as an example, the yang side of natural bamboo leaves has excellent hydrophilicity, while the yin side shows strong hydrophobicity, which provides conditions for the study of the working mechanism of self-cleaning materials. Therefore, in order to further clarify the nature of the hydrophilic difference between yin and yang of bamboo leaves and its self-cleaning mechanism, we carried out the following systematic investigation.

(1) Analysis on the difference of microstructure between yin and yang of bamboo leaves:

By observing the microstructure of bamboo leaves, it is found that there are many burrs and balls on the yin side of bamboo leaves than on the yang side. In order to identify the root causes affecting the self-cleaning of the yin side of bamboo leaves, and to analyze the reasons why there are the same leaves in nature and the differences in hydrophobicity and hydrophobicity, the following experimental research work was carried out.

(2) Analysis and simulation of biological wax components on the surface of bamboo leaves:

The chemical composition of the spherical substance on the yin side of bamboo leaves was analyzed, and its effect on the hydrophobicity of bamboo leaves was analyzed. First of all, the most primitive and harmless method of artificially scraping the surface of bamboo leaves is used to sample the globules. Then, by means of infrared spectrum analysis, thermal analysis, gas chromatography-mass spectrometry analysis, liquid chromatography-high resolution mass spectrometer and so on, it is determined that most of the spherical substances are hydrophobic substances, and most of these hydrophobic components are "wax". This conclusion shows that there is a hydrophobic substance on the yin side of bamboo leaves, and it can cover the surface of bamboo leaves like a coating, thus making the yin side of bamboo leaves hydrophobic. After determining that the unknown component sphere on the yin surface of bamboo leaves is biological wax, two methods (vapor deposition method and impregnation method) are used to imitate the wax coating. Finally, the impregnation method is used to coat the sample surface with paraffin wax. in order to simulate the natural growth of bamboo leaves of biological wax.

(3) 3D Bionics and performance test of bamboo leaf surface structure:

The effect of yin burr structure of bamboo leaves on hydrophobic self-cleaning of bamboo leaves was studied. In this study, 3D printing technology was used to reproduce the yin burr structure of bamboo leaves, because 3D printing can print a three-dimensional structure similar to that of natural bamboo leaves. Then by adjusting the parameters of the 3D burr array, including: burr angle (set 30°, 40°, 50°, 60°), burr acupuncture distance (50 μm, 100 μm, 150 μm), burr groove distance (50 μm, 100 μm, 150 μm), burr arrangement (burr parallel or staggered), in order to find out the key factors affecting the wettability of the sample surface or to find the most hydrophobic burr array parameters.

In order to improve the hydrophobicity of 3D samples and further determine the effects of surface composition and surface burr structure of

bamboo leaves on the hydrophilic and hydrophobic properties of samples, the "wax" layer was coated on the flat and 3D samples without burr structure by dipping coating method, and then the hydrophobicity was tested. The WCA and SA data of waxed and unwaxed samples were compared. Finally, it is determined that the burr structure and "wax" make the yin side of bamboo leaves have the ability of self-cleaning, which is also the essential reason for the difference of hydrophilicity and hydrophobicity between yin and yang of bamboo leaves. In addition, compared with the data of the yin side of natural bamboo leaves, it is found that the waxed 3D materials prepared in the experiment (hereinafter referred to as 3D biomimetic materials) can be compared with the yin of natural bamboo leaves.

Finally, the contact angle model of water droplets on 3D biomimetic materials is explored, which is similar to the Transition model. The difference in structure and hydrophilicity between the photosensitive surface and the backlit surface of bamboo leaves enables us to have a deeper understanding of the origin and nature of the self-cleaning ability of organisms, and provides an experimental and theoretical basis for the development of self-cleaning materials.

Zimei Zhu (Chemistry)

Supervised by Maodong Xu

KEY WORDS: bamboo leaves, 3D printing, burr array, self-cleaning materials, hydrophilic and hydrophobic differences

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 自清洁材料的研究进展.....	2
1.2.1 超疏水材料的制备方法.....	2
1.2.2 超亲水表面的制备方法.....	6
1.2.3 超疏水超亲水可转换表面的制备方法.....	10
1.3 自清洁材料中的仿生超湿润材料.....	11
1.4 天然竹叶的仿生价值.....	12
1.5 本课题的研究目的及意义.....	13
第 2 章 竹叶阴阳两面的亲疏水性的差异.....	14
2.1 实验材料.....	14
2.2 实验仪器.....	15
2.3 实验方法.....	15
2.3.1 表面润湿性实验.....	15
2.3.2 光学显微镜观察.....	16
2.3.3 扫描电镜观察.....	16
2.4 结果与讨论.....	17
2.4.1 竹叶表观现象.....	17
2.4.2 竹叶微观现象.....	17
2.5 本章小结.....	19
第 3 章 竹叶表面成分分析及模仿.....	21
3.1 实验材料.....	21
3.2 实验仪器.....	22
3.3 实验方法.....	23
3.3.1 毛刺粉末样品的获取.....	23
3.3.2 毛刺样品的成分的红外光谱分析.....	23

3.3.3 毛刺样品的热分析	24
3.3.4 毛刺样品的气相色谱-质谱分析	24
3.3.5 毛刺样品的液相色谱-质谱分析	24
3.3.6 竹叶阴面成分模仿以及性能测试	25
3.3.6.1 气相沉积法涂层及其性能测试	25
3.3.6.2 浸渍法涂层及其性能测试	26
3.4 结果与讨论	26
3.4.1 毛刺样品的红外谱图分析	26
3.4.2 毛刺样品的 DSC 谱图分析	27
3.4.3 毛刺样品的 PGC 谱图分析	28
3.4.4 毛刺样品的液相色谱-质谱分析	29
3.4.5 模仿样品的性能测试结果	33
3.4.5.1 气相沉积法样品性能	34
3.4.5.2 浸渍法样品性能	36
3.5 本章小结	38
第 4 章 竹叶表面结构模仿及仿生材料的制备	39
4.1 实验材料	39
4.2 实验仪器	40
4.3 实验方法	40
4.3.1 3D 打印技术制备样品	40
4.3.1.1 第一批样品参数	41
4.3.1.2 第二批样品参数	43
4.3.2 3D 样品表观结构	44
4.3.3 3D 样品的表面润湿性测试	44
4.3.4 3D 样品涂层及其性能测试	44
4.3.4.1 3D 仿生样品制备	44
4.3.4.2 润湿性实验	45
4.3.4.3 自清洁实验	45
4.4 结果与讨论	46
4.4.1 3D 样品光学显微镜图	46

4.4.2 第一批样品实验数据讨论	46
4.4.3 第二批样品数据讨论	49
4.4.4 3D 样品涂层后性能讨论.....	53
4.4.4.1 水滴静态三相接触角 WCA 数据分析.....	53
4.4.4.2 滚动角 SA 数据的分析.....	57
4.4.4.3 自清洁实验结果分析.....	61
4.4.5 竹叶阴面疏水机理分析	61
4.5 本章小结	62
第 5 章 结论与展望	64
5.1 结论.....	64
5.2 展望.....	65
参考文献	67
附录 攻读学位期间发表的学术成果目录	80
致谢	81

第 1 章 绪论

1.1 引言

自清洁材料，顾名思义就是能够实现自我清洁^[1,2]的材料，其通常利用空气、阳光、雨水等因素实现表面自动清除污渍。此类材料常应用于桥梁及汽车、高层建筑^[3,4]、风力发电、幕墙、太阳能电池板^[5]、水过滤^[6]、航空航天、能源工程等领域，以便降低人工清洗成本和清洗操作难度，因此自清洁材料的重要应用价值^[7]不言而喻。

材料的自清洁本源通常表现为借助自身的功能表面实现有效地排除污垢和杂质，其核心是利用物质的低表面能，来调控水分子的运动^[8]，从而实现自清洁。根据水分子在固体表面上的润湿性的不同，可将自清洁材料分为超疏水表面、超亲水表面，两者还可以协同构成超疏水/超亲水表面。

超疏水表面^[9](水在其表面的三相接触角大于 150°)，当有水滴落在超疏水表面上时，会形成近似球状的水滴，通过在其表面滚动，带走污染颗粒，实现自清洁，这种现象被称为“荷叶效应”^[10]。超疏水材料表面的微细毛状物由微米尺度的乳突和纳米尺度的蜡状物构成，这些微纳毛状物结构之间存在着大量的空隙，使得水与材料表面的接触面积大大降低；再加上水的表面张力的存在，使得水滴在粗糙表面上呈近似圆形(Cassie-Baxter 模型)，降低了水滴与粗糙表面的附着面积和附着力、使水滴更易从材料表面滚落。超疏水表面存在的纳米和微米协作的双微管结构，是自清洁材料表面防水和防污的根本原因。

超亲水表面^[11](水在其表面的三相接触角小于 5°)，可以在空气中捕捉水分，当小水滴与涂层接触时，它就会快速铺展开来，形成均匀的水膜^[12]，不会对产品的光学性能造成任何影响。水膜可以逃脱静电流的作用，起到抗静电的作用，可以将粉尘等污染物与物质隔离，使得污染物可以自行脱落。对油污、污垢等具有很好的清洗作用。

自清洁表面构筑机制^[13,14]：一般来说，实现控制极端润湿状态(超疏水和超亲水)之间的润湿性能有两种方法：一、表面形貌(表面粗糙度)，二、定制表面化学(沉积涂层/添加光催化物)。下面是以超疏水表面制备为例的操作方法：第一种方法，首先通过金属刻蚀或氧化(腐蚀)等方法在衬底上形成层次化的形貌，然后在

沉积一层薄的疏水层后使表面能最小化。低表面能层必须足够薄，不能改变表面形态，同时有效和均匀地覆盖所有形态特征，以避免缺陷和分层。在第二种方法中，在相对光滑的衬底上沉积有机、无机或复合层；该层可以是超疏水的，也可以通过在其表面创建适当的形貌来转变为超疏水。

该领域的专家和学者提供许多构筑亲疏水表面的方法，但成本高、耐磨性差、回收性差、有毒化学品、特定的衬底(如硅片或铝箔)、加工的复杂性(如光刻和阳极氧化)、大规模制造困难；此外，有机化合物或细菌生物膜的油污染会破坏功能表面，等一系列问题^[15-17]，也是该研究方向亟待解决的困难。因而，如何构筑具有自清洁功能且性能稳定的表面，将成为研究者们未来不断探索的目标。

1.2 自清洁材料的研究进展

根据已有的文献报道，自清洁表面可划为三种表面：超疏水表面、超亲水表面和超亲水超疏水可转换表面，图 1-1 列出了各种自清洁表面的具体构筑方法。



图 1-1 近几年来各种自清洁表面的构筑方法汇总图

Fig. 1-1 A summary of various construction methods of self-cleaning surfaces in recent years

1.2.1 超疏水材料的制备方法

首先是超疏水表面的制备方法，可以大致粗分为定制表面化学与表面形貌，再细分为浸渍法、膜组装、共溅射、絮凝法、溶胶凝胶法、喷涂法、电沉积、光刻法、软光刻(模板法)等方法，如图 1-2 所示。以及各类方法的优缺点和适用范围如表 1-1。

表 1-1 超疏水表面构筑方法及其适用范围

Table 1-1 Superhydrophobic surface construction method and its scope of application

方法名称	优缺点	适用范围
浸渍法	优点：简单易行、高效性能、选择性强 缺点：均匀性差、时间和成本大、浸润剂回收困难	粉状、颗粒状有细孔的载体
喷涂法	优点：涂层均匀、效率高、漆膜光滑美观等 缺点：需要大量的涂料，喷洒在薄膜上，不能保证其纯净，会与空气相混合	适用范围广
磁控溅射法	优点：沉积速度快、基片温升小、对薄膜的损伤小、可重复使用、易于工业化 缺点：靶材利用率低、等离子体稳定性差、无法在低温条件下快速溅射出强磁物质	金属、半导体、绝缘体
电沉积法	优点：沉积的金属层，耐腐蚀性和耐用性好，操作简单，节省时间 缺点：只能沉积金属、且制作成本更昂贵	金属
溶胶-凝胶法	优点：均匀性高、反应容易进行、温度较低、可制备各种新型材料 缺点：生产原料价格昂贵，有些原料中还含有对人体有害的有机物质；实验制作周期较长，凝胶中存在大量微孔、会收缩。	玻璃、陶瓷、薄膜、纤维、复合材料
絮凝法	优点：去除率高、具有选择性、适用范围广 缺点：需要较多化学药剂、投入产出比低、操作技术要求高	带电材料
膜组装法	优点：简便，普适性强等 缺点：费时费力、制备工艺复杂、成本较高	聚电解质、无机带电纳米粒子
软光刻法	优点：分辨率高、灵活性强、生产效率高 缺点：成本高、对环境要求高、适用范围有限	平面或者非平面的微观结构
激光光刻法	优点：高分辨率、灵活性强、生产效率高 缺点：设备成本高、对材料选择有限、容易产生残余应力	适用范围广

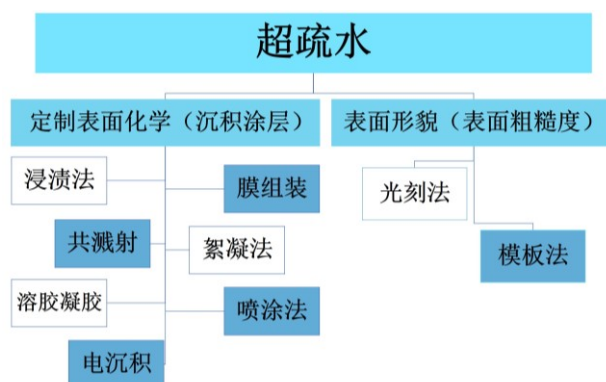


图 1-2 超疏水表面构筑方法

Fig. 1-2 Superhydrophobic surface construction method

超疏水表面的构筑，通常采用沉积涂层^[18]来达到超疏水，从而达到自清洁的目的。该机理指的是在不同基底材料表面沉积某种材料，在这过程中，采用何种的方法能够使沉积的涂层更加均匀、牢固，是该机理追求的最终目的。

以往的改性涂料是来自化学品，现在可以来自天然物。新型环境友好型生物可降解、超疏水涂料的制备，对人类和自然的可持续发展至关重要。Wang^[19]等采用浸渍法，以环保玉米秸秆为原料，制备具有自洁性能的超疏水涂料。该浸渍法所使用的浸泡改性液，为开发纯天然的超疏水涂料提供了一种新思路。张雪梅等人^[20]的研究，采用喷涂法将改性后的微纳米粒子均匀地喷涂于多种基底表面，可获得表面水静态接触角高达 163.4° 的超疏水表面。同样也是使用了来自自然的原料(硅藻土)来生产疏水涂料，说明自然对于人类社会的进步起着举足轻重的作用。

对金属表面来说，超疏水自清洁功能表面是使其免于被雨水侵蚀的强有力的保护层。Yoon 等^[21]研究采用直流磁控溅射和射频磁控溅射，在低温下($30-45^\circ\text{C}$)将聚四氟乙烯(PTEF)改性 Ag 杂化导体溅射到衬底上，制备了 Ag-PTEF 薄膜。Liu 等^[22]通过电化学沉积方法，在 316 不锈钢上形成了一层铜镍复合镀层，该超疏水 Cu-Ni 涂层，能形成强大的屏障，有效地缓解了钢表面的腐蚀损伤。采用磁控溅射法和电沉积有着大致相同的效果，进行金属表面疏水改性时，可以考虑上述两种办法来制备超疏水金属自清洁材料。

SiO_2 纳米颗粒也是超疏水表面构筑的常见用料。Multanen 等^[23]使用溶胶-凝胶法，将二氧化硅纳米颗粒添加到水凝胶中，并使用氟硅烷^[24]涂层来产生具有低倾角和自清洁性能的超疏水表面。Abou 等^[25]将高分散的二氧化硅纳米颗粒(SiO_2

NPs), 在乙二胺四乙酸 (EDTA) 作为交联剂的存在下, 添加到棉/莱卡织物上, 纤维素的羟基和二氧化硅纳米颗粒中的二氧化硅形成了共价键。Shchelokova 等^[26] 采用静电吸引异电荷粒子的异质絮凝^[27,28] 技术制备了 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 。上述几种材料制备的过程中都用到了 SiO_2 纳米颗粒, 说明低表面能物质的加入是使得材料获得超疏水自清洁能力的关键。

新技术也为功能表面的制备提供了新途径, Mruthunjayappa 等^[29] 采用层层组装 (Layer-by-Layer Assembly) 技术制备了一种金属蛋白生物杂化材料。丝基膜表面功能丰富, 由于其可能面临有机污染^[30] 的严重威胁, 因此将 FeOOH-SNF 膜保留在膜材料顶部, 使多层膜具有自清洁性能。该方法作为一种多层膜的制备方法, 通过简单的叠加各种功能膜, 使材料拥有 “1+1>2” 的效果。

以上是沉积涂层的各种方法, 想要基材获得自清洁能力, 需要在涂料中加入低表面能材料, 添加的物质可以是来自自然, 也可以是由多种工艺加工制得, 操作过程有难有易。此外, 沉积层涂料的流变性、自洁涂料的均匀度、涂料的自洁能力、自洁涂料的抗磨性、抗老化能力等方面是需要不断优化改进的。

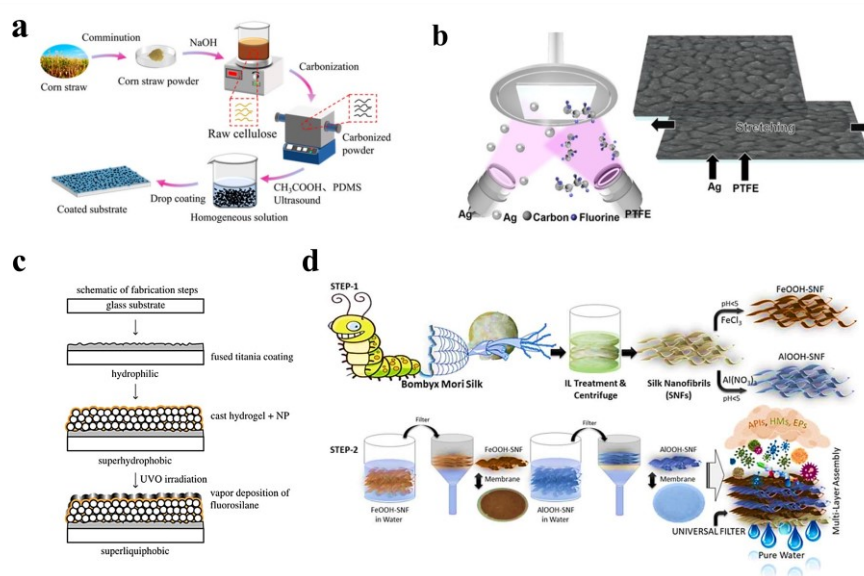


图 1-3 沉积表面的各类方法加工工艺图^[19,21,25,29]

Fig. 1-3 Processing process diagram of various methods for depositing surface

超疏水表面的构筑, 除了可以采用沉积涂层来达到超疏水, 还可以通过改变基材的表面形貌, 使材料达到自清洁的目的。不规则的表面形貌会托起水滴, 使水以水滴形式存在, 很容易从表面滚落脱离。如上图 1-2 所示, 表面形貌(表面粗糙程度)有光刻法、软光刻(模板法)等方法。

结构决定用途。Alon 等^[31]用软光刻技术制作番茄茄子和洋芋叶片的聚二甲基硅氧烷(PDMS)复制品。软光刻^[32]技术是一种利用软印刷技术实现图形化光刻的技术。上述研究利用天然叶片的自洁能力来了解表面疏水性和微观结构之间的关系；未来对微尺度表面清洗驱动机制的研究，可能会开发更有效的自清洁表面微观结构。

结构不同会带来不同的性能，进而用途不同，Milles 等^[33]用纳秒脉冲(DLW)、皮秒脉冲(DLIP)和两种技术的组合 (DLW+DLIP) 处理样品，处理过的样品进行自清洁能力测试，发现当实验所用技术不同时，制造的结构不同，自清洁能力强弱也不同，说明结构才是决定自清洁性能最重要因素。激光光刻^[34]是一项新兴的微制造技术，通过光化学的原理，在材料表面进行刻蚀，实现特定图案。

上述两种方法机理是：通过一定技术工艺在衬底上初步形成粗糙形貌，或再沉积疏水层，疏水层必须足够薄，不改变表面形貌，同时有效且均匀地覆盖所有形貌特征，以避免缺陷和分层。该机理下的加工工艺都有成本高、对环境要求高、适用范围有限等缺点。虽然该机理下的加工工艺存在一些缺点，但通过技术创新的提高，这些缺点可以逐渐被克服和改善。随着纳米技术、表面涂层制备技术的进步，基材改性的工艺将变得更加高效、低成本、牢固耐磨和适用于更广泛的范围，为超疏水表面的发展做出更大的贡献。

1.2.2 超亲水表面的制备方法

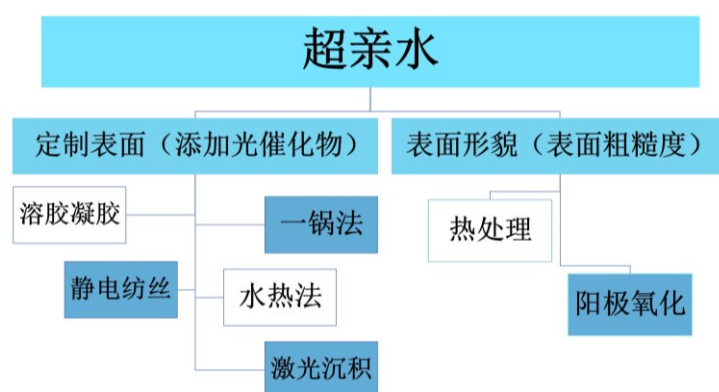


图 1-4 超亲水表面构筑方法

Fig. 1-4 Construction method of super-hydrophilic surface

超亲水表面的制备方法，可以粗略分为定制表面化学与表面形貌，再细分为溶胶凝胶法、一锅法、静电纺丝、水热法、电沉积、热处理法、阳极氧化法等方

法, 总体分类方式如图 1-4 所示。还有制备超亲水材料的各类方法优缺点及其适用范围也在表 1-2 中一一列出。

表 1-2 超亲水表面构筑方法及其适用范围

Table 1-2 Super hydrophilic surface construction method and its scope of application

方法名称	优缺点	适用范围
一锅法	优点: 简单方便、对实验要求低, 是合成技术中最易行的技术 缺点: 产物不够稳定	纳米材料、有机化合物
静电纺丝	优点: 适用性广、简易性高、产品质量良好 缺点: 工艺条件要求高、能耗高、产量受限	高分子材料
水热合成法	优点: 反应速度快、产物纯度高、分散性好、粒度易控制 缺点: 设备成本高、一般只能制备氧化物粉体	电子材料、磁性材料、传感器材料
激光沉积法	优点: 沉积效率高, 操作简单、节约材料低成本 缺点: 设备成本高、技术水平高、产品品质不稳定	电子器件、传感器、纳米结构
热处理法	优点: 设备简单、操作方便、表面精度高、成本低 但缺点: 材料有较高的极限, 旧零件不能用化学热处理修复。	钢材、铝合金、铜材
阳极氧化法	优点: 膜层厚度均匀、膜层结构稳定、工艺简单 缺点: 膜层厚度较薄、成本较高	铝材、铝合金、镁合金

超亲水表面的构筑, 往往在材料中添加光催化剂, 引发光催化来分解污染物, 或者降低表面接触角, 使水滴在材料表面迅速铺展, 形成保护膜, 隔绝污染物, 达到自清洁的目的。如上图 1-4 所示, 光引发亲水(添加光催化物), 大概有溶胶凝胶法、一锅法、静电纺丝、水热法、激光沉积等方法。

二氧化钛(TiO_2)具有优异的化学稳定性、低成本和无毒, 是目前研究最多的材料之一。Galiano 等^[35]使用静电纺丝法, 制备了一种负载无机二氧化钛纳米颗粒的聚偏二氟乙烯(PVDF)混合基质膜, 这种新型膜在 UV-A 照射下表现出较高的亲水性、稳定性和催化活性。Xing 等^[36]采用水热法, 在不同介质中, 合成了生长在钛箔上的 TiO_2 纳米棒/纳米管亲水薄膜。 TiO_2 除了提高膜的亲水性外, 还提供了膜过滤过程和光催化相结合的可能性, 这种协同作用产生了一个强大的系

统,可用于有害污染物的同时分离和降解,进一步合成有机化合物,甚至可以进行水裂解制氢。

粉体形态的纳米 TiO_2 颗粒团聚势强,再分散性差,严重影响了其去污和自洁性能,而纯溶胶形式的纳米 TiO_2 颗粒可以稳定地分散在水溶液中。Wang 等^[37]使用了溶胶-凝胶法,以异丙氧钛(TTIP)为原料水解合成了稳定、纳米分散的锐钛矿型 TiO_2 纯溶胶,该涂料对大气污染物有较好的自洁作用。González-Sánchez 等^[38]采用一锅法进行实验,开发了具有强光催化净化和自洁能力的新型空气石灰砂浆。上述两种方法都合成了溶胶形式的纳米 TiO_2 颗粒,但需要注意的是合成温度会影响纳米 TiO_2 颗粒的晶型、稳定性和水动力直径,这就需要今后科学家在应用 TiO_2 时不断优化实验条件。

使用设备将亲水材料直接沉积在基材表面,往往比其他方法来的更快速。Li 等^[39]利用脉冲激光沉积(PLD)^[40]和随后的退火法合成了具有六角非紧密堆积(hncp)顶层的层次化的二氧化钛有序粒子阵列。在没有紫外线照射的情况下,阵列表面水的三相接触角几乎为 0° 。

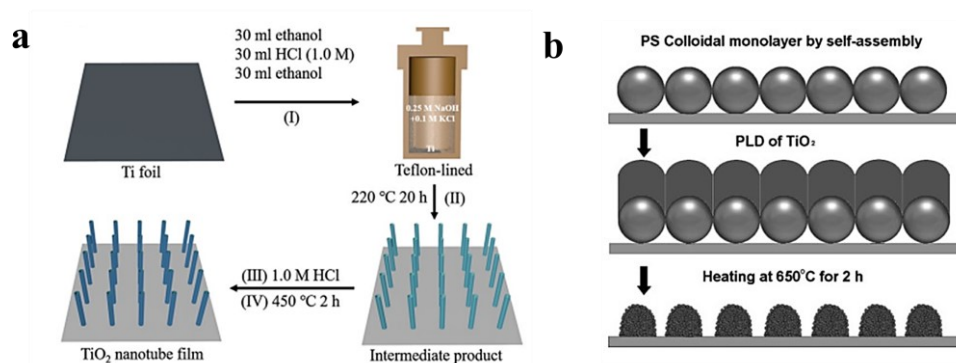


图 1-5 定制表面的各工艺流程图^[36,40]

Fig. 1-5 Each process flow chart of customized surface

在上述的几种方法中基本都有光催化剂的加入,光催化剂引发亲水,这是当材料被光照时,变得更加亲水的原因。光致亲水是对基材进行改性的最为直接有效的方法,此外还有一些光催化剂($\text{SiC}^{[41]}$, ZnO , V_2O_5 等)的使用也可以达到亲水效果。近年来, TiO_2 在技术和基础研究方面取得了重要突破,包括结构设计、衬底改性^[42]和多向应用,这也使得超亲水表面的应用更为广泛。超亲水的能力来源于光催化剂,同时也受限于光催化^[43],所以在对超亲水表面的研究

过程中，需要科学家摆脱对光催化的依赖，开发新方法、新工艺来制备不受限的超亲水表面。

与超疏水表面构筑方式类似，超亲水表面也可以通过改变基材表面的粗糙程度来达到亲水目的，当水滴在基材表面时，基材表面有许多微孔^[44]或者吸水纤维^[45]，水滴会直接铺展，形成水膜，将污染物直接带离材料表面。如上图 1-4 所示，表面形貌(表面粗糙程度)有热处理、阳极氧化法等方法。

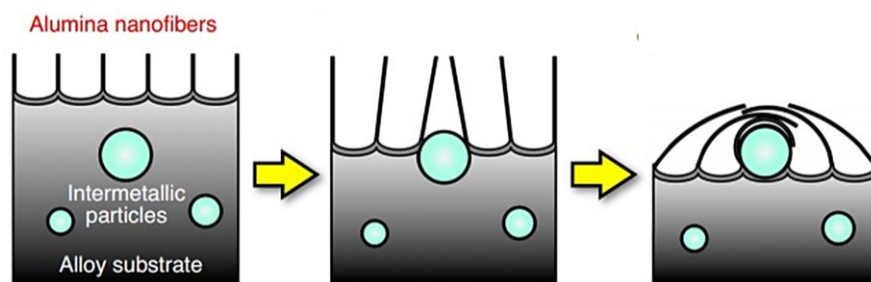


图 1-6 铝合金在焦磷酸溶液中阳极氧化过程的示意图模型^[48]

Fig. 1-6 Schematic model of anodizing process of aluminum alloy in pyrophosphoric acid solution^[48]

热处理是改变基材表面粗糙度的最简便的方法，Yu 等^[46]通过简单的热处理可以很容易地制备出，具有微/纳米层次结构的 NiO/Ni 网状结构，NiO/Ni 网状物具有超亲水和水下超疏油性能。微/纳复合结构^[47]比纳米和微米结构更能获得超快表面铺展。阳极氧化法也是改变表面结构的一种方法，图 1-6 所示，Kondo^[48]通过焦磷酸阳极氧化和自组装单分子膜(SAM)修饰，制备了超亲水铝合金。

上述两种方法都在基材表面合成了微纳米结构，该结构的优势可以使水滴在材料表面更快地铺展，大大提高了自清洁效率。但需要注意，表面结构的粗糙度会随着多次使用而磨损，从而失去自清洁能力，这就需要开发更耐磨的表面，提高材料的使用寿命，节约资源。为了解决表面结构磨损的问题，研究人员可以通过选择更耐磨的材料、采用涂层技术以及开发具有自修复能力的涂层等方法来增加表面的耐磨性。随着科学技术的不断进步和创新，相信我们可以解决这一问题，推动自清洁材料的应用领域的进一步发展。

1.2.3 超疏水超亲水可转换表面的制备方法

超疏水/超亲水可转变表面，顾名思义就是改变某种实验条件下，材料表面的亲疏水性能发生转变的特殊材料。这就需要超疏水表面和超亲水表面协同作用，所以该多功能表面的制备机理是定制表面化学与表面形貌之一或两者并存。

如图 1-7 所示，超疏水态和超亲水态的可逆转变可以通过紫外线照射和加热实现。Kang^[49]等通过简单的阳极氧化和加热工艺构建了一种可在油下超疏水和超亲水之间进行可逆切换的二氧化钛纳米管阵列(NTAS)。Feng 等^[50]使用简单的水热法，在玻璃基板上开发了一种特殊的 TiO₂ 微/纳复合膜，其表现出超疏水行为。紫外光照射后，样品的水相由超疏水转变为超亲水。

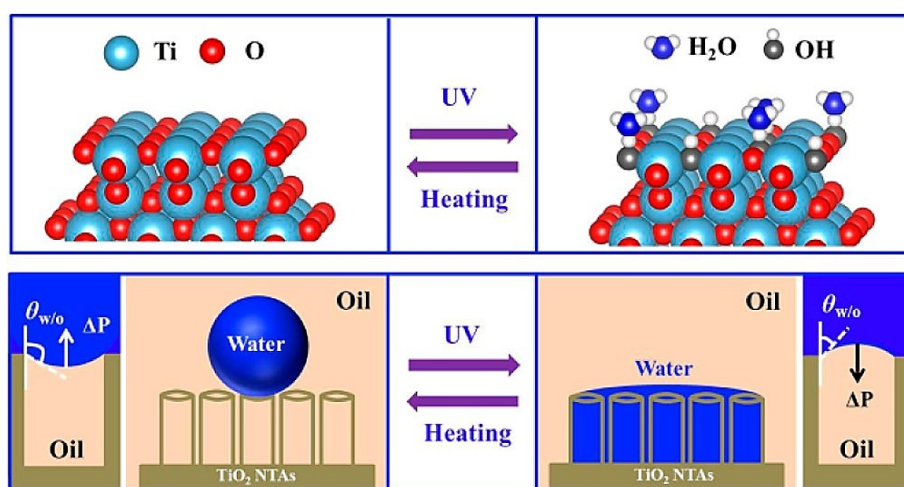


图 1-7 表面润湿切换示意图^[49]

Fig. 1-7 Schematic diagram of surface wetting switch^[49]

激光法也是亲疏水可转变表面制备的一种有力方法，激光波段不同，激光功率强度和脉冲重叠的不同，表面粗糙度和化学成分会发生变化，但结果基本都能满足实验需求。Niu 等^[51]利用纳秒激光($\lambda=1065\text{ nm}$)和无氟正辛基三乙氧基硅烷(OCTES)成功地制备了铝的超亲水-超疏水图案化表面。Li 等^[52]使用激光诱导石墨烯(LIG)，在可控气体气氛下，通过改变气体环境来获得超亲水和超疏水的 LIG。Du 等^[53]通过紫外激光直接纹理化，在聚酰亚胺表面的不同区域制造超疏水或超亲水图案。

另外，还有其他方法可用于制备亲疏水可转变表面。Duan 等人^[54]采用光敏溶胶-凝胶法，在氧化锆薄膜表面形成具有凹槽或乳突结构的图案，图案化的薄膜表现出超亲水性。用 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基三氯硅烷(PFOTCS)进行表面修饰，可以使图案化膜的润湿性从超亲水转变为疏水/超疏水。

从超疏水到超亲水的可调润湿性表面的研发,不仅为开发应用于复杂环境的功能材料提供了一些新的思路,而且有助于我们进一步了解影响表面润湿性的内在机理。高级应用的多功能表面的设计和构建,使得自清洁表面的应用更加多元化,许多只停留在设计图稿上的功能表面被不断开发,并且逐步应用到实际生活中,这是科学家们刻苦奋斗、不断创新的结果。

1.3 自清洁材料中的仿生超湿润材料

制备自清洁表面的方法已经取得了长足的进展,但仍有很多值得我们去研究和探索的地方。比如在自然界中,就存在着许多自然形成的超疏水、超亲水表面,我们将其称为仿生超湿润材料。以来源于自然界的动植物为设计灵感,制备而出的自清洁材料就是仿生超湿润材料,大自然在经历了几十亿年的发展之后,大部分的生物材料都具备了最合理、最优化的宏微观结构,并具有良好的自适应性能。天然生物材料具有复杂的结构,具有特殊的性质和优良的综合性能,是众多科学家争相模仿仿造的对象。

仿生超湿润材料的研究,起源于 1997 年 Barthlott 和 Neinhuis 对荷叶^[55]的研究,该研究指出荷叶表面的微米尺度的结构是导致其超疏水的根本原因。水稻叶片^[56]和蝴蝶翅膀^[57]是各向异性浸润性的典型代表,通过对定向排列的微纳米结构表面的研究,科学家制备了一系列具有各向异性浸润性的材料。Feng 等^[58]探索了玫瑰花瓣的微观结构,揭示了玫瑰花瓣高黏附特性的原理。Gao 等^[59]对蚊子复眼微观结构的研究,为开发干性防雾表面材料提供了研究思路。2004 年,Gao 和 Jiang^[60]发现独特的分层微纳米多尺度结构能够使得水黾腿在水面之间有效地捕捉气体而形成有力的气膜。Chen 等^[61]揭示了猪笼草口缘区保持湿润的原因。蜘蛛丝是能够定向集雾的天然纤维,Zheng 等^[62]发现蜘蛛的捕获丝在湿度环境下,能够形成由纳米尺度纤维构成的周期性纺锤节结构。鲨鱼皮^[63]、鱼皮粘液^[64]和蛇皮^[65]的研究在减阻方面有着不可忽视的作用。对于芋头叶^[66]的研究与对荷叶的研究很相似。随着研究技术的不断创新,以及人们对生活需求不断的提高,现在越来越多的研究都在朝着复刻立体三维天然动植物的方向发展,例如:亲疏水性并存的三维结构——丹参^[67],诱导液体定向转向的结构——南洋杉^[68],吸湿几何重塑的三维结构——松果^[69]。

了解了仿生超湿润材料的各种灵感来源,也需要知道制备他们的方法,以下是制备仿生材料的各种方法,其中包含了许多上述自清洁材料的制备方法,也有

扩充,总体来说有:软光刻^[70]、直接激光光刻^[71,72]、沉积法^[73]、静电纺丝^[74]、静电植绒^[75]、3D 打印^[76]、等离子体刻蚀^[77]、化学刻蚀^[78]、金刚石切割^[79]、逐层组装^[80]、自组装^[81]、溶胶-凝胶^[82]等。对于各种制备仿生材料方法的总结,有利于我们能够从中高效地挑选出适合本研究的方法。

1.4 天然竹叶的仿生价值

在自然界中,天然竹叶是一种具有特殊自清洁能力的植物叶片,过往有许多研究者对其展开了研究。如: Hwang^[83]研究使用了,聚二甲基硅氧烷(PDMS)模塑技术和紫外光压印技术,在玻璃基板上成功复制了近似竹叶表面的疏水结构。Wan^[84,85]以竹叶为灵感,采用激光加工和溶胶-凝胶法在铝合金表面构建仿生结构。并且找出了竹叶背面的微米级形貌和纳米针状结构是其抗水汽凝结的关键。Li^[86]采用一步成形金刚石磨削微加工,无需表面化学修饰或涂层,即可获得稳定的过渡性润湿性能。

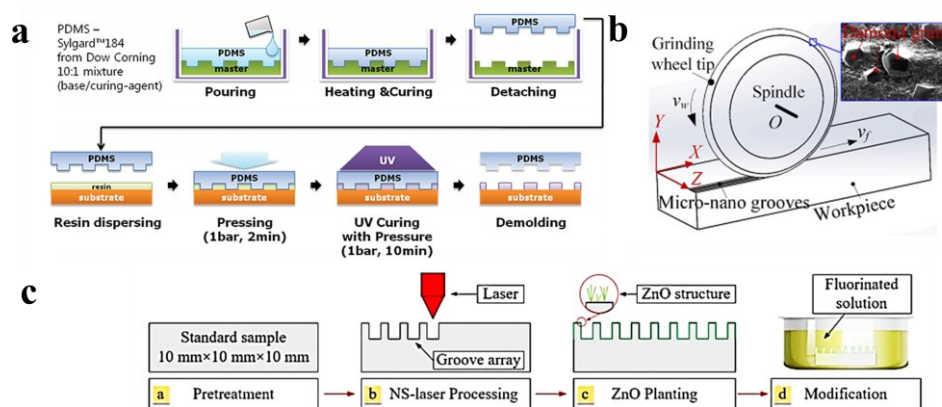


图 1-8 仿生竹叶的各种制备方法

Fig. 1-8 Various preparation methods of bionic bamboo leaves

总结过往对竹叶的研究中,我们发现了竹叶有着与莲花效应一般的自清洁能力,已经有无数优秀的研究者开发出了竹叶的自清洁材料,但是在他们的研究中,我们可以看到他们复刻的仅仅是竹叶的凹槽结构,或者说用了自组装的方法给仿生表面加上了疏水层,并没有对竹叶表面存在的毛刺因素进行系统的考察,并且在对竹叶进行仿生设计的过程中没有将竹叶阴阳面的差异考虑在内,没有探究为什么竹叶两面会有不一样的亲疏水性能的表现,所以对于竹叶还能进一步展开我们的研究。

1.5 本课题的研究目的及意义

天然竹叶是一种具有特殊自清洁能力的植物叶片，竹叶阴阳两面的亲疏水和自清洁性能上的差异也最具有代表性。因而，为了探究这一差异的本质，本研究首先对竹叶阴阳两面的微观结构进行了考察，发现竹叶阴面比阳面具有更多的毛刺和未知成分的球状物(经过后续的分析确定为生物蜡质)。为了进一步阐述导致竹叶阴面疏水且具有自清洁的能力的原因，我们借助 3D 打印技术和浸渍法，对天然竹叶阴面微观结构和表面化学物质进行复刻，通过对各样品的表观对比以及实验数据的比较，找出毛刺阵列结构与表面化学物质对于竹叶阴面疏水自清洁的作用是什么。同时，在实验探究过程中，我们制备出了仿竹叶的 3D 复刻样品，该样品具有与竹叶相近的自清洁性能和界面疏水性。

总的来说，在对竹叶研究的整个过程中，首先是发现了竹叶阴阳面存在亲疏水差异，然后我们找出竹叶疏水自清洁原因，这可能就是为什么竹叶阴阳两面存在亲疏水差异的原因，随后通过实验探究、分析出了竹叶阴面表面疏水机理，并且根据该机理制备出对应的自清洁材料，最终实现竹叶的仿生。

本研究的意义不仅阐述竹叶自清洁性能的表面构效关系，并补充了南洋杉木^[68]文章理论分析的不足，为阐述自然界中一些植物叶片的定向水输送的机理研究提供数据和实验支撑。

就目前的研究来说，随着科技的不断发展，越来越多的方法被发现用来制备超湿润表面，而且其发展速度非常快。需要注意的是，因不同领域使用材料的差异，所以自清洁表面的构筑方法，以及难易程度有着显著差别。根据不同实际情况，要采取何种方案构筑自清洁表面，需要科学家们今后进行更加系统的研究。

表面润湿性是一个复杂的科学问题，涉及许多表面参数。特别是超润湿表面的一些新现象，对传统的理论和概念提出了新的挑战；因此，在实际应用中还需要进行大量的实验探索。对于自清洁表面，有几个主要方面需要进一步探索：

(1)合成低成本材料，实现重要的多功能。(2)超湿润表面的机械耐久性仍然是其实际应用的一大挑战。(3)对具有纳米尺度的超湿润表面进行大规模制造仍然是一个难题。(4)许多设计的多功能表面材料仅停留在实验室，无法实际应用，需要考虑设计与应用的相接轨。超湿润表面的广泛应用还需要在材料制备和加工方面进行大量研究，以满足实际应用的需求。

第 2 章 竹叶阴阳两面的亲疏水性的差异

在对竹叶叶片展开文献调研时,发现研究者的关注点主要集中在对生物体表面性能与结构间的构效关系进行探讨,而忽略光照对天然植物叶片表面微观结构的影响。在自然界中,植物叶片朝着阳光的一侧为向阳侧,而背对着阳光的一侧为背阴侧,我们暂把这两个叶面分别称为阳面和阴面。植物叶片的阴阳两面由于受光照的影响不同,往往有着不同的结构,从而有着不同的亲疏水性能和自清洁能力,这一差别为自清洁仿生材料的设计带来了更多的灵感和启发,却也是最容易被研究者所忽略的。例如,例如, Feng 等人^[68]在 *Science* 上发表的一篇报道,研究者发现水滴会沿着南洋杉叶片向阳侧逐次迁移,而有机醇则沿着南洋杉叶的背阳面逐次迁移,研究者认为该现象仅归因于南洋杉木叶片的契型结构,而忽视了天然作物叶片内外侧亲疏水性的差异。

在自然界中,天然竹叶是一种具有特殊自清洁能力的植物叶片,竹叶阴阳两面的亲疏水和自清洁性能上的差异也最具有代表性。尽管人们对竹叶表面的疏水特性有很多研究,但是对于竹叶阴阳面存在的亲疏水差异研究却未提及。因而,为了探究这一差异的本质,本研究首先对竹叶阴阳两面的微观结构进行了考察,下面发现竹叶阴阳面存在差异的实验过程,以及对该差异进行的简单的初步探究实验操作。

2.1 实验材料

材料: 凤尾竹(*Bambusa multiplex*), 2021 年采摘于安徽省芜湖市鸠江区安徽工程大学校内(实验所用材料为新鲜的竹叶, 并从竹叶的正面、背面及侧面对其表面进行了观察, 观察标本均为同一品种, 且为同一时间采集, 其大小、形状和厚度均基本一致); 显微镜载玻片购自 Fishier Finest, 双面绵纸胶带宽 24 mm*9.1 m(以下简称双面胶)购于得力集团有限公司; 双面碳导电胶带 8 mm*20 m 购于日本日新(NEM)。实验过程中清洗以及测试所用皆为去离子水(H_2O), 该去离子水由实验室制得(HHitech 和泰实验室纯水系统, Basic-Q15), 电阻率为 $18.2 M\Omega \cdot cm$, pH 为 6.5 ± 0.2 。

2.2 实验仪器

表 2-1 所使用的主要设备名称、型号和生产厂家

Table 2-1 Names, models and manufacturers of the used major equipments

名称	型号	生产厂家
光学接触角仪	SL250	美国科诺科学仪器有限公司
光学显微镜	WMS-1030	上海无陌光学仪器有限公司
场发射扫描电子显微镜	S-4800	日本日立株式会社
真空干燥箱	DZF-6050	金坛市杰瑞电器有限公司
实验室纯水系统	Basic-Q15	上海和泰仪器有限公司

2.3 实验方法

2.3.1 表面润湿性实验

材料表面的润湿性直接反映了材料的亲疏水性,本实验使用美国科诺 SL250 光学接触角仪对待测样品进行测试^[87], 分别进行了样品表面水滴静态三相接触角(Water Staic Contact Angle, 简称 WCA), 以及滚动角(Sliding Angle 简称 SA)的测试。

竹叶阴阳面样品的制备及接触角和滚动角测试: 将新鲜采摘的竹叶进行清洗, 将表面的浮尘洗去, 自然风干; 再将其阴阳两面叶片分别粘在有双面胶的载玻片上, 这便制备好了样品。在干净针管中加入去离子水, 将准备好的样品放置在水平平台之上、针管之下, 调好光源、基准线(一般是与样品表面相切的水平线)和读数范围(能够容纳水滴和样品), 进液设置为 1 μL 。在电脑上点击开始测试, 设置好所需测定方法(停滴法)、计算接触角方法(Young-Laplace)和每秒拍摄图像数(5.0000 pcs/s)后, 打开电机控制, 点击 Z 轴向下, 使针管下移, 至针管底部大概 1 μL 液滴直径时停止, 开始进液, 将液滴滴落在样品表面上, 针管开始上移, 液滴接触角稳定后停止拍摄; 软件会根据拍摄图像直接读取数据, 该读数即为该样品的 WCA。对每个样品经过至少 5 次重复实验, 计算得到 WCA 的平均数据, 即为该样品表面的水滴静态三相接触角。

接触角拍摄完成后, 再进行滚动角的测定, 重新挤入约 3 μL 水滴, 转动放置样品的水平平台; 在电机控制中点击正向转动或者逆向转动就能调节水平平台与镜头水平线之间的角度, 从而带动样品旋转, 当水平平台转动到一定角度液滴滚落或

者发生移动，显示的数据角度就是样品的滚动角。使用视频编辑程序记录了液滴在竹叶表面上的滑移运动至少 10 次，以供进一步分析。

2.3.2 光学显微镜观察

为了进一步研究竹叶阴阳面为何存在性能差别，所以对竹叶的阴阳两面的表面结构进行观察分析。为了考察竹叶阴阳面的表观形貌和其表面结构中的尺寸，采用光学显微镜 WMS-1030(上海无陌光学仪器有限公司)对实验所用的竹叶阴阳面进行初步观测^[88]。

光学显微镜测试样品的制备及其观测：将新鲜采摘的竹叶进行清洗，将表面的浮尘洗去，为了保持竹叶的新鲜状态采用自然风干，将竹叶阴阳面叶片分别用双面胶粘到玻璃片上。将制备好的样品放置于显微镜镜头下，选择适宜的目镜和物镜，调节粗准焦螺旋、细准焦螺旋，直到出现清晰图像，拍摄图片。再调节样品与载物台的倾斜角度，从多个角度对竹叶表面进行观测。

2.3.3 扫描电镜观察

为了能够更好得观察竹叶阴阳面的结构，以及得到阴面毛刺尺寸等更为详尽的数据，还需要对竹叶阴阳面进行更加细致的观察，该步骤使用了日本 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜^[89]进行观察。

扫描显微镜测试样品的制备：将新鲜采摘的竹叶进行清洗，将表面的浮尘洗去，自然风干；为了制备出平整的竹叶表面样品，将竹叶阴阳面分别用长尾票夹固定于平整的玻璃片表面；将其放入 40 °C 的烘箱中，真空烘干 24 h 后，将干燥好的竹叶分别在阴阳面剪下 1 cm² 的竹叶叶片，用导电胶固定在电镜样品台(普通圆形平面台，倒 T 形台)上。

测试方法：使用 S-4800 场发射扫描电子显微镜进行观测。由于竹叶样品基本不存在导电元素，导电性很差，所以在使用扫描电子显微镜前需要对样品进行喷金处理。扫描电子显微镜加速电压在 1~5 kV，放大倍数范围在 300~20000 倍之间，最佳工作距离分辨率：5 kV，1.0 nm；1 kV，2.0 nm。普通圆形平面台，用于观察竹叶阴阳面俯视图；倒 T 形台用于观察竹叶阴阳面侧面结构，进一步得出竹叶毛刺与平面之间的角度数据。

2.4 结果与讨论

2.4.1 竹叶表面现象

从竹叶阴阳面的宏观图(图 2-1b)中可以看到, 竹叶阳面很绿, 直接是叶子透出的颜色, 在光照下尤其有光泽感, 而竹叶阴面颜色相比阳面更白, 表面看起来像是有层覆盖物, 紧接着就对竹叶阴阳面宏观上的差异进行测试分析。

经过接触角测试可得, 竹叶阳面水滴静态三相接触角为 $72^{\circ}\pm 3^{\circ}$, 阴面水滴静态三相接触角为 $127^{\circ}\pm 3^{\circ}$ 。其中一组数据如图 2-1 a、c 所示: 新鲜竹叶的水滴接触角阳面为 72.1° , 阴面为 126.5° 。在进行接触角测试的同时, 还做了滚动角测试, 表面润湿现象和滚动现象是紧密联系的, 并且不同表面之间的滚动角也不同。发现阳面属于亲水表面, 滑动角比较大, 只有当液滴体积较大($>3\ \mu\text{L}$), 其液滴可能由于重力, 使得其拥有了一定的滑动角, 该角度在 40° 左右, 而阴面滚动角却很低, 平均值仅为: $7.5^{\circ}\pm 3^{\circ}$ 。从接触角测试结果中可以得出结论: 竹叶阴面的疏水性能明显优于阳面, 并且较低的滚动角说明, 阴面具有良好的自清洁性能, 因此对阴面的研究将作为本研究的重点。

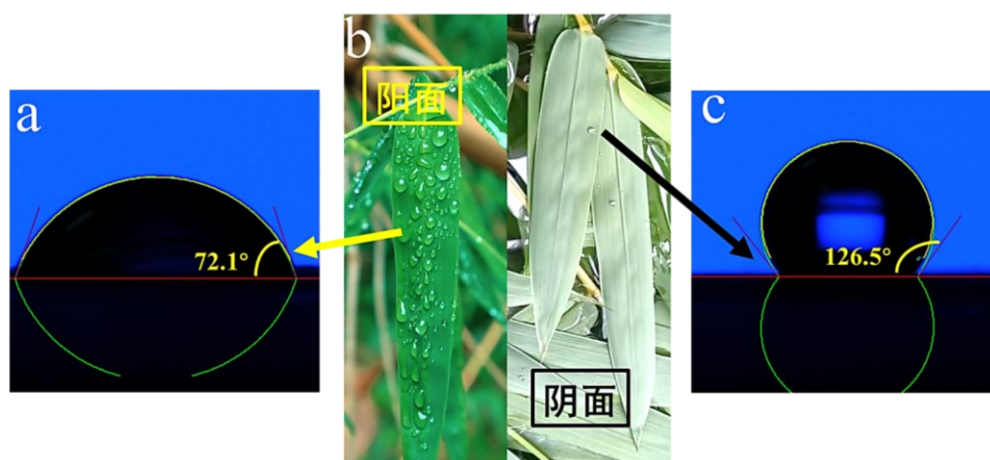


图 2-1 竹叶表面图。a) 竹叶阳面 WCA 图, b) 竹叶阴阳面宏观图, c) 竹叶阴面 WCA 图

Fig. 2-1 Apparent diagram of bamboo leaves. a) WCA map of the yang side of bamboo leaves, b) macroscopic map of the yin and yang side of bamboo leaves, c) WCA map of the yin side of bamboo leaves

2.4.2 竹叶微观现象

天然竹叶光学显微镜图显示, 竹叶阳面(图 2-2a)表面很光滑, 除了能够看到有反光的微晶结构、竖直生长的叶脉结构之外, 几乎看不见毛刺等其他结构分布。而天然竹叶阴面, 通过改变玻璃片与载物台之间的倾斜角度, 在光学显微镜下,

可以清楚地看到竹叶阴面表面有着明显的毛刺结构、突出的叶脉，以及从侧面观察叶片时，能够发现毛刺是高低起伏地生长在叶片上的(图 2-2b、c 和 d)，经过比例尺的绘制，测得竹叶阴面表面的毛刺长度约在 150-300 μm 左右、毛刺前后距离(针刺距离)约 50-300 μm 、叶脉间距(凹槽距离)约 100-150 μm 、叶脉高度约 50 μm 。

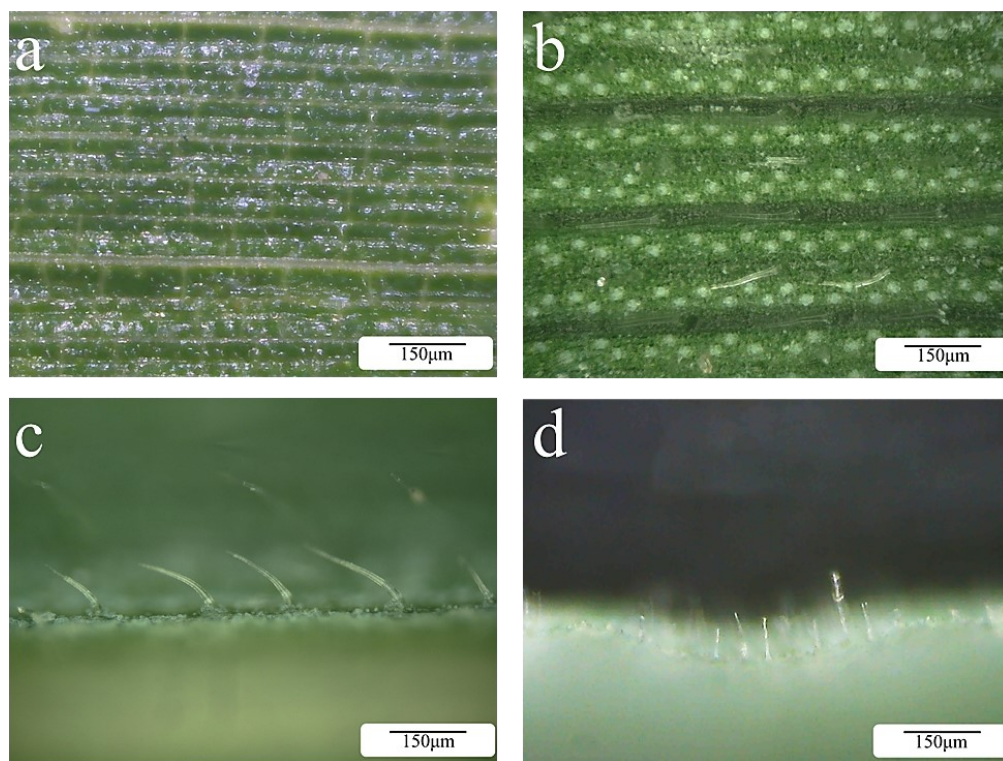


图 2-2 竹叶阴阳面光学显微镜图片。a)竹叶阳面图片，b)竹叶阴面俯视图，c)竹叶阴面毛刺图，d)竹叶阴面侧视图

Fig. 2-2 Optical microscope picture of the yin and yang side of bamboo leaves. a) the picture of the yang side of the bamboo leaf, b) the top view of the yin side of the bamboo leaf, c) the spiny picture of the yin side of the bamboo leaf, d) the side view of the yin side of the bamboo leaf

由于光学显微镜观察倍数有限，要想进一步了解竹叶表面结构，需要进行扫描电镜的拍摄，获取更加有效的表面结构信息。可以从拍摄的扫描电镜图中看出，竹叶的阳面(图 2-3)表面比较光滑，除了能够看到纵向生长的叶脉结构以外，几乎看不到任何毛刺结构或者其他生物结构，这种比较光滑的结构在遇到水滴时没有足够的支撑结构和空隙能够托起水滴，而且纵向叶脉结构可能会起到引导水流的作用，使得水滴在其表面很顺利的铺展，从而呈现出亲水的性能。

而天然竹叶阴面(图 2-4)，其叶片背面整齐地分布着毛刺和球状物，进一步放大倍数，还可以观察到竹叶表面还存在大量的不规则孔洞，球状物、毛刺上还有分布杂乱的鳞片状物。竹叶阴面表面存在的毛刺结构以及未明成分的表面球状物，可能是竹叶阴面疏水能力大于竹叶阳面的原因。

猜测可能是阴面比阳面多的这些毛刺结构或者球状物，使得竹叶阴面自清洁能力远远高于竹叶阳面。但是因为竹叶阳面同时都不存在毛刺结构和球状物，所以究竟是何种因素导致竹叶阴面拥有这种自清洁能力，不得而知。接下来将针对阴面存在的毛刺和未明成分的球状物，进行下一步的分析。

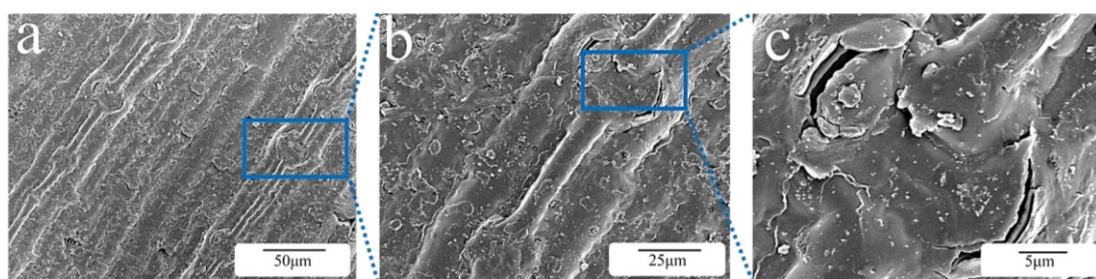


图 2-3 竹叶阳面不同尺寸的 SEM 图

Fig. 2-3 SEM images of different sizes of bamboo leaves on the yang side

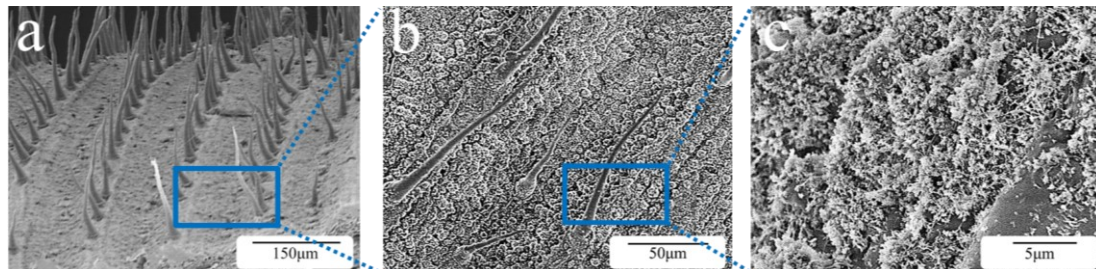


图 2-4 竹叶阴面 SEM 图。a)竹叶阴面毛刺图，b)竹叶阴面毛刺和球状物图，c)球状物放大后的片状物

Fig. 2-4 SEM image of bamboo leaves. A) the figure of bamboo leaf's yin burr, b) the figure of bamboo leaf's yin burr and ball, c) the enlarged sheet of ball

2.5 本章小结

新鲜竹叶从表观上就存在明显的颜色差别，引起了研究者的注意，对于这一奇特现象，实验者对竹叶感光面、背光面(下面称为：阴阳面)的叶片分别取样进行接触角和滚动角测试，发现竹叶阳面 WCA 比较小(为 $72^\circ \pm 3^\circ$)，并且几乎没有滚动角(较大液滴时有 40° 的滑动角)，而竹叶阴面 WCA($127^\circ \pm 3^\circ$)相比于阳面

WCA 很大，并且具有低滚动角($7.5^{\circ}\pm 3^{\circ}$)，说明该表面具有自清洁能力，有模仿价值，能够作为仿生超疏水自清洁材料的模仿对象。

从竹叶宏观发现了竹叶阴阳面存在着亲疏水性的差异，为了找出是何种原因导致同一竹叶叶片却存在不同的表现表象，对竹叶进行了微观结构的观察。光学显微镜下，能够看到竹叶阴面比阳面多了许多毛刺。扫描电镜图中发现竹叶阳面比较光滑，而竹叶阴面存在毛刺结构和未知成分的球状物。众所周知，植物叶片表面结构是由其内部组织结构决定的。因而，当我们在显微镜下观察到竹叶表面结构时，我们不能简单地将其视为是表面粗糙度的结果。表面存在的物质可能也与竹叶表面的亲疏水性相关，所以还需要对竹叶阴面存在的物质进行化学成分分析。

第 3 章 竹叶表面成分分析及模仿

根据上一章结论可知, 竹叶阴面比较阳面多了毛刺结构和球状物, 为了探究是何种原因导致竹叶阴面能够实现自清洁, 本章就是对竹叶阴面存在的球状物的成分组成展开研究。对于未知样品的纯度测定一般可以采用以下多种方法: 最简单的滴定法^[90]、原位红外光谱法(FTIR)、X 射线荧光光谱法(XRF)、拉曼光谱法(Ram)^[91]、核磁共振波谱法(NMR)^[92]、差示扫描量热法(DSC)、X 射线衍射法(XRD)^[93]、色谱法包括高效液相色谱法(HPLC)、气相色谱法(PGC)、质谱分析法(MS)^[94]等技术手段。上述方法中各个方法或多或少都存在一定的缺陷, 以及不适用于本样品的检测, 比如: 滴定方法对于化学结构中无特征酸碱基团的样品不适用; 采用 NMR 方法对仪器设备和人员有较高的专业要求; XRD 仅适用于晶体物质的鉴定检测; 对于大多数成分具体含量未知的物质, 由于还没有公认的对照品供应, 仅仅使用单个的色谱方法进行纯度测定时, 会导致测出的数据不准确, 需要同时采用其他分析方法对标定结果进行佐证, 所以一般都是几种色谱法联用, 再使用一些新型科技软件进行物质比对分析。在对竹叶表面成分物进行检测前, 进行了大量文献阅读, 以及对植物体的了解, 推测可能存在生物蜡, 所以使用了下面详述的几种方法进行化学物质检测, 根据谱图的特征峰, 可以推测是否确实存在“蜡”。

对竹叶阴面表面成分组成进行上述几种分析实验后, 能够得到详细的分析结果, 确定竹叶阴面主要存在物就是“蜡”后, 对竹叶阴面表面成分进行了模仿, 以磨砂玻璃片为基材, 在玻璃片上采用浸渍法^[95]或者气相沉积法^[96]给其添加涂层, 然后对两种方法制备的模拟竹叶的样品进行性能测试, 总结两种方法的优缺点, 选择合适的方法将在下一章中进行应用, 下文是对两种方法的具体操作以及优缺点的详细阐述。

3.1 实验材料

材料: 凤尾竹(*Bambusa multiplex*), 2021 年采摘于安徽省芜湖市鸠江区安徽工程大学校内; 丙酮(CH_3COCH_3 , 纯度 99.5%)、对二甲苯(C_8H_{10} , 纯度 99.0%)、乙醇(CH_3COOH , 纯度 99.5%)、甲醇(CH_3OH 纯度, 99.5%)、甲酸(HCOOH , 纯度 99.0%)、乙腈(CH_3CN 纯度, 99.0%)购自 Thermo Fisher 公司; 溴化钾(KBr)、

切片石蜡(病理级, 熔点 60-62 °C)、正癸烷(C₁₀H₂₂, 纯度 99.0%)购自阿拉丁试剂有限公司。所有的化学品都是在没有进一步提纯的情况下使用的。实验过程中清洗以及测试所用皆为去离子水(H₂O), 该去离子水由实验室制得(HHitech 和泰实实验室纯水系统, Basic-Q15), 电阻率为 18.2 MΩ·cm, pH 为 6.5±0.2。显微镜载玻片(磨砂边)购自 Fishier Finest; 1.5 mL 离心管、15 mL 离心管及进样小瓶购自 Axygen 公司; 玛瑙研钵购于天津恒创立达科技发展有限公司; 蜡烛、剪刀, 美术刀购于超市。

3.2 实验仪器

表 3-1 所使用的主要设备名称、型号和生产厂家

Table 3-1 Names, models and manufacturers of the used major equipments

名称	型号	生产厂家
原位红外光谱仪	Nicolet iS20	Thermo Scientific
差热扫描量热仪	DSC-1	瑞士 Mettler Toledo 公司
气相色谱仪	Trace1310	Thermo Fisher
高分辨液质联用仪	Q Exactive Plus Orbitrap	Thermo Fisher
超高效液相色谱及自动进样器	U300	Thermo Fisher
涡旋混合器	Vortex-2 Genie	Scientific Industries
低温离心机	5810R	Eppendorf
超声波清洗器	WD-9415C	北京市六一仪器厂
色谱柱	ACQUITY UPLC HSS T3, 2.1 × 100 mm, 1.8 μm	Waters
光学接触角仪	SL250	美国科诺科学仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6050	金坛市杰瑞电器有限公司
数显恒温水浴锅	HH-4J	金坛市杰瑞电器有限公司
实验室纯水系统	Basic-Q15	上海和泰仪器有限公司
分析天平	FA2004N	常州市幸运电子设备有限公司

3.3 实验方法

3.3.1 毛刺粉末样品的获取

在对竹叶阴阳面进行观察的时候发现了，阴面比阳面表面多了许多不明成分的物质，为了确定是否是因为这些物质的存在，而让阴面的疏水性能优于阳面，所以对竹叶阴面表面存在的物质进行刮取，然后通过各种表征方法，进行毛刺粉末成分含量的分析检测。为何采用刮取的方法，是因为在文献调研^[97-100]过程中发现，传统的物质提取办法是对整个叶片表面、甚至是整个叶片进行物质萃取，而我们现在仅仅相对竹叶阴面的成分进行分析，所以我们使用了最为直接的刮取方法。

将新鲜采摘的竹叶进行清洗，将表面的浮尘洗去，将清洗干净的竹叶自然晾干，竹叶离开竹子后很快就会蜷缩，所以要尽快完成毛刺的刮取。如图 2-1 所示，将洗净的竹叶用剪刀去除掉竹叶叶脉，再用美术刀刮竹叶阴面，即可获取部分未知成分的毛刺粉末。每片竹叶毛刺粉末的量很少，大概需要刮取 30000 片竹叶才能获得 0.3000 g 左右的毛刺粉末。

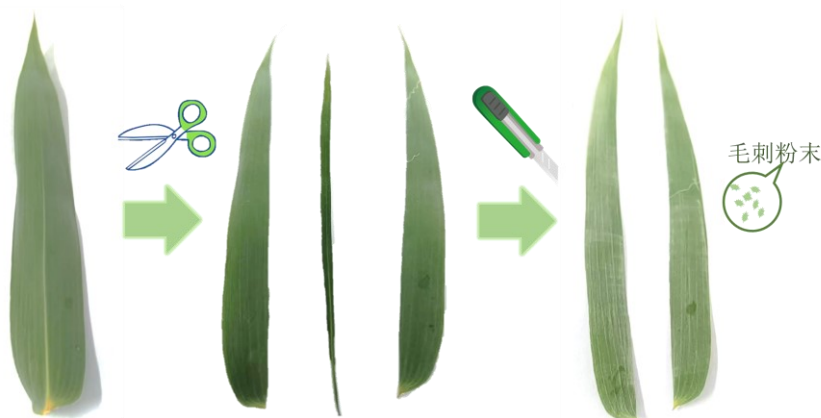


图 3-1 获取竹叶阴面毛刺粉末的流程图

Fig. 3-1 Flowchart of obtaining burr powder on the yin side of bamboo leaves

3.3.2 毛刺样品的成分的红外光谱分析

红外光谱分析^[101-103]，是利用物质吸收和散射等红外辐射的特性，有效地分析出物质、或者分子上的官能团，是物质分析的重要手段。

样品制备：将上述刮取的毛刺粉末，放置在 40 °C 烘箱中干燥 24 h；实验还需的溴化钾一并干燥备用。将 20~40 mg 毛刺粉末与干燥完全的溴化钾混合，一

起放到玛瑙研钵中研细(研磨至颗粒粒度小于 $2\ \mu\text{m}$), 将研磨好的粉末置于模具中, 用压片机压制成薄片。

测试方法: 使用原位红外光谱仪(Nicolet iS20)对毛刺粉末进行分析。打开红外光谱仪, 在电脑上打开软件设置好分辨率、波数范围和扫描速度; 然后将压好的薄片置于样品架上, 将样品架放入原位红外样品池中。点击开始实验, 开始记录红外色谱, 最后根据所得光谱数据进行峰位、峰形、峰面积等图像参数处理。

3.3.3 毛刺样品的热分析

差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)^[104], 定量分析化学药品时, 具有简便、快速、样品用量少和测定准确的优点。同时, 差示扫描量热法可以为我们找出对应物质的熔点、晶型等^[105-107]理化性质和结构信息

测试方法: 称取 5~10 mg 待测样品均匀平整的放在样品盘中, 再将样品盘放置在样品仓中。设置好实验所需参数, 在 N_2 氛围下, $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速度, 温度区间设置为 $0\ ^\circ\text{C}$ ~ $300\ ^\circ\text{C}$, 记录 DSC 曲线, 为了保证数据可靠性需要进行多次重复实验。

3.3.4 毛刺样品的气相色谱-质谱分析

热解气相色谱法^[108-110]是一种测定聚合物组成成分很有效的方法, 该方法测出的结果相比于其他分析方法来说更为可靠。

测试方法: 取少量样品放入石英管中, 然后将其放入温度为 $600\ ^\circ\text{C}$ 、压力为 15.0 psi 的微型炉中。MS 传输线温度为 $290\ ^\circ\text{C}$, MS 离子源温度保持在 $250\ ^\circ\text{C}$ 。质谱仪在 EI 正离子模式(70 eV)下运行, 扫描范围为 35–500 m/z。

将柱温箱设置温度程序为 $40\ ^\circ\text{C}$ (保持 5 min)至 $280\ ^\circ\text{C}$, 加热速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ (保持 10 min), 载气(He)在 10.0 psi 的恒压模式下使用。得出的谱图用 Turbomas Ver 6.1.0(Perkin Elmer)和 AMDIS 软件分析数据。每次 Py-GC-MS 分析都重复三次。

3.3.5 毛刺样品的液相色谱-质谱分析

液相色谱-质谱分析^[111,112]是一种高效分析混合物中各种化合物的方法, 通过对比标准图样, 以及相关分析软件的助力, 可以较为准确得得出实验结果。

样品制备: 取样品 200 mg, 加入 10 mL 50% 甲醇水溶液($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=50:50$), 超声 30 min, 取上清 1 mL 置于离心管中, 14000 rpm 离心 5 min, 取上清过 0.22

um 微孔滤膜后，置入进样瓶中，待 UHPLC-MS/MS 分析。空白样品采用相同条件处理。

测试方法：采用 Thermo QE plus 液相色谱串联高分辨质谱仪和 Compound discover 数据处理软件进行分析样品中的化学成分。

(1)液相条件：

色谱柱: ACQUITY UPLC HSS T3 柱(2.1x100 mm, 1.8 μ m); 柱温:35 $^{\circ}$ C; 进样体积:10 μ L; 流速:0.3 mL/min; 流动相:A(去离子水, 含 0.1%甲酸): B(乙, 含 0.1%甲酸), 梯度洗脱。具体梯度洗脱条件如下:

表 3-2 洗脱条件表

Table 3-2 Table of elution conditions

Time	Flow Rate(mL/min)	%A	%B
0	0.3	100	0
10	0.3	70	30
25	0.3	60	40
30	0.3	50	50
40	0.3	30	70
45	0.3	0	100
60	0.3	0	100
60.5	0.3	100	0
70	0.3	100	0

(2)质谱条件

采用 Q Exactive Orbitrap 高分辨质谱进行质谱数据采集,检测模式为 Full MS-ddMS², 正离子和负离子模式分别扫描, 扫描范围为 m/z 100-1200, MS¹ 分辨率设置为 70000, MS² 分辨率设置为 17500, 离子源电压为 3.2 kV,毛细管离子传输管温度(Capillary temp)为 320 $^{\circ}$ C,辅助气加热温度(Aux gas heater temp)为 350 $^{\circ}$ C,鞘气流速(Sheath gas flow rate)为 40 L/min, 辅助气流速(Aux gas flow rate)为 15 L/min, AGC Target 设置为 1e6, TopN 设置为 5, 触发 MS² 扫描的碰撞能量采用阶梯式碎裂电压 NCE, 设置为 30, 40, 50。

3.3.6 竹叶阴面成分模仿以及性能测试

3.3.6.1 气相沉积法涂层及其性能测试

气相沉积法^[113]是一种将易挥发物质, 通过一定技术沉积到待沉积固体物表面的技术。该方法简单快捷, 适用范围广, 可操作性强。本实验就是将蜡烛燃烧时, 释放出的未燃烧完全的“碳”附着在玻璃片上, 形成类似于竹叶表面的

涂层。

样品制备：将洗净并烘干后的光玻璃片、磨砂玻璃片(为了测试表面状况不同，实验结果是否会不同)用镊子夹住，放在蜡烛的外焰处熏烤，熏烤时间为 1 分钟、两分钟(为测试样品在不同熏制时间下，是否会出现不同的实验结果)。在熏制样品期间要不断移动玻璃片使受热均匀，防止玻璃爆裂。因为熏制过程是人工手动的，会导致熏在玻璃片上的涂层厚薄不一致，所以需要进行重复实验，得出可靠的实验结果。

测试方法：使用美国科诺 SL250 光学接触角仪，分别测量“熏好的玻璃片的水滴静态三相接触角和滚动角。

3.3.6.2 浸渍法涂层及其性能测试

浸渍法^[114-116]是一种将溶液通过浸泡的方式，让固体物质吸附或扩散到固体材料内部的方法。此方法简单易行、高效性能、选择性强。本实验就是利用石蜡受热能够溶解在正癸烷中形成溶液，并且冷却后正癸烷能够挥发、离开材料表面，而石蜡正好发生形变由液态变成固态物质，能够附着于玻璃片表面，形成涂层。该实验使用的玻璃片为磨砂面的玻璃片，因为后续需要涂层的材料表面不是平整表面，为了实验的准确性所以使用了带磨砂面的玻璃片进行涂层。

样品制备：将石蜡按照质量分数 0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%、0.5 wt%分别放入 50 mL 小烧杯中，再分别加入正癸烷，每一杯称重约 14.600 g。称好实验药品的小烧杯中放入磁石、盖上保鲜膜，放到事先加热到 60 °C 的水浴锅中，加热搅拌 1 min。用镊子夹取将清洗好的磨砂玻璃片浸入溶液中，大约 5 s 后取出玻璃片，为确保涂层能够完全干透，放在通风橱中，自然晾干 1 d。待涂层晾干后将玻璃片表面打湿，放在黑色背景板上拍摄光学图片，以此可以看到有蜡层附着在玻璃片表面，以此判断何种浓度石蜡涂层是既能均匀又能最轻薄。

测试方法：同上，使用美国科诺 SL250 光学接触角仪，测量涂上石蜡的玻璃片的水滴静态三相接触角和滚动角。

3.4 结果与讨论

3.4.1 毛刺样品的红外谱图分析

根据得到的 FTIR 谱图(图 3-1)进行分析，在 3432 cm^{-1} 时的吸收峰为羟基振动峰， 2919 cm^{-1} 时的吸收峰为 C-H 的伸缩振动， 1710 cm^{-1} 时、 1625 cm^{-1} 的吸

收峰为羧基振动峰， 1383 cm^{-1} 时的吸收峰为 C-H 振动峰， 1052 cm^{-1} 时的吸收峰，可能是 C-O 伸缩振动引起的。

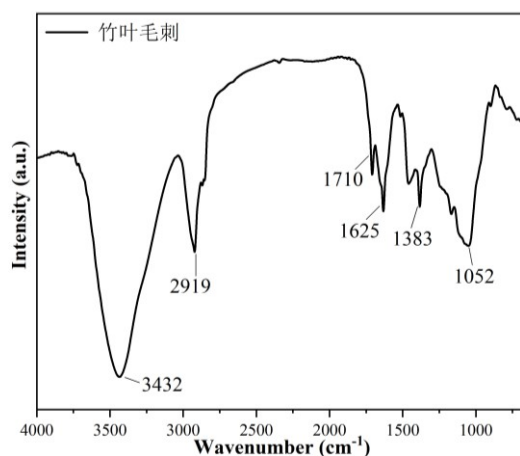


图 3-1 毛刺粉末的 FTIR 谱图

Fig. 3-1 FTIR spectrum of burr powder

通过对光谱图的分析以及比对标准物质谱图可以得出，该样品大致与木聚糖半纤维素特征峰及其相似(图 3-2)，推测可能原因是毛刺粉末样品由于人工刮取的手法有限，导致样品中大部分都是植物天然纤维素，因此对于竹叶样品的化学成分的分析存在着很大的挑战。

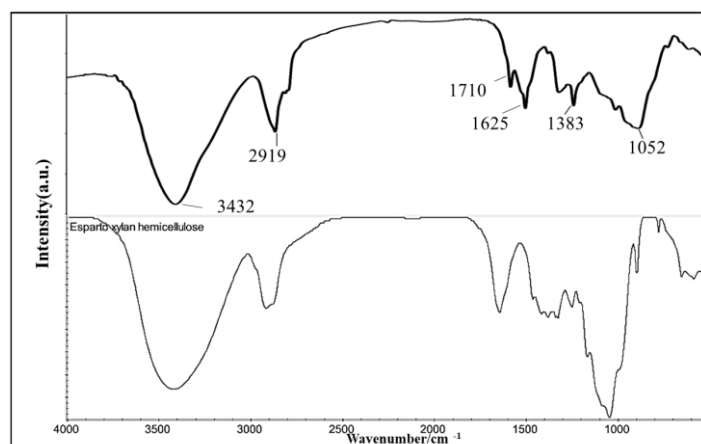


图 3-2 毛刺粉末与木聚糖半纤维 FTIR 谱图的对比

Fig. 3-2 Comparison of FTIR spectra of burr powder and esparto xylan hemicellulose

3.4.2 毛刺样品的 DSC 谱图分析

根据得到的 DSC 曲线(图 3-3)可知，该未知样品吸热峰面积很大(图中淡蓝色区域)，该样品初始融化温度为 $39.04\text{ }^{\circ}\text{C}$ (但是由于样品分布不均匀，导致测试出现了偏折点 $51.58\text{ }^{\circ}\text{C}$)，融化结束温度 $177.41\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，吸热峰峰值为 $106.55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

通过图像可知,该样品中含有能够熔融、发生相变的物质,根据之前文献中的描述,以及各种分析对照,可以得出结论,该物质中含有蜡。

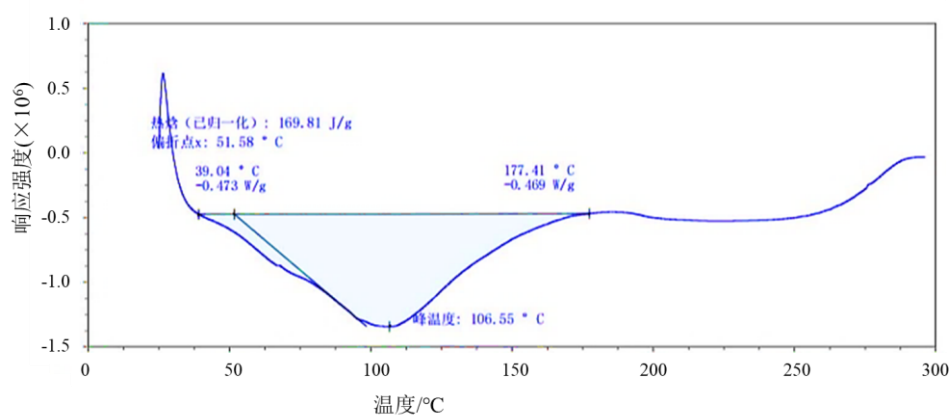


图 3-3 毛刺粉末的 DSC 曲线

Fig. 3-3 DSC curve of burr powder

3.4.3 毛刺样品的 PGC 谱图分析

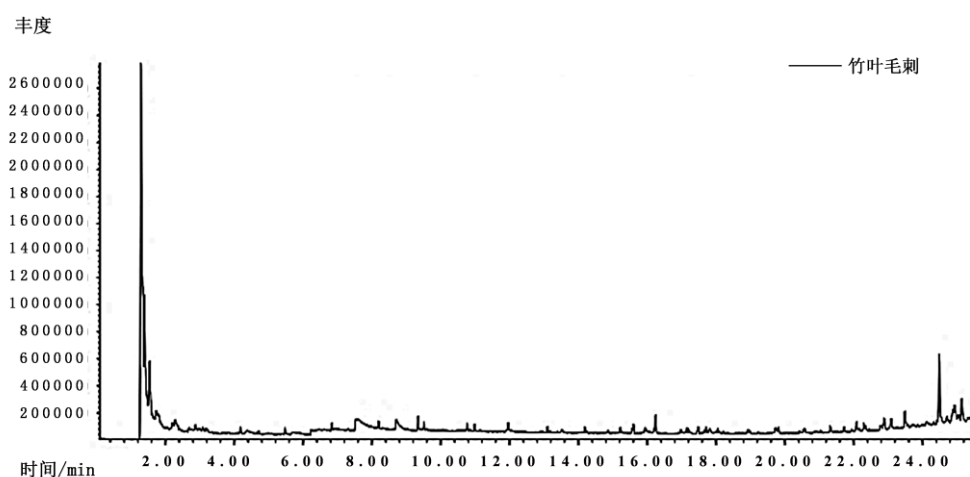


图 3-4 毛刺粉末的 PGC 图

Fig. 3-4 PGC diagram of burr powder

根据实验得到的 PGC 图中(图 3-4)可知,该样品的化学组成成分非常复杂。热处理过程非常复杂,伴随的有机基质产品可能会造成干扰,因此,适当的谨慎和经验对于数据解释是必要的。热分解气相色谱法-质谱法只能对物质进行整体水平上进行分析,存在局限性,若想知道更加详细报告还需要进行其他的分析测试。

经过上述几种检测方法,能够大致推测出该毛刺粉末样品大部分为纤维素,大致含量为 89-90%,还有 9-10%为有熔点的未知成分的“蜡”,剩余 0.5-1%为其

他杂质物，但是样品的具体组成成分，以及成分的亲疏水性还是未知，所以又使用了液相色谱-质谱分析方法进行进一步的检测。

3.4.4 毛刺样品的液相色谱-质谱分析

大多数分析评估研究都与颗粒大小、形状和数量有关，因此其他各种测试分析技术是不可或缺的。由于样品存在众多未知成分的物质，普通的分析测试方法不能分析出毛刺粉末的成分，所以使用了液相色谱-高分辨质谱仪的方法，对毛刺粉末进行了更加详细的分析。

使用液相色谱-高分辨质谱仪分析竹叶阴面表面粉末样品，可得总离子色谱图(图 3-5, 3-6)。图 3-7, 图 3-8 为空白对比样品的 TIC 图。我们可以通过实验所得谱图看到整个分析过程中全体化合物的信息，如每个化合物的保留时间信息，但是由于 TIC 图给出的是累加信号，很难对每个分析物进行分析，所以整个分析过程使用了 Compound discover 3.2 软件进行辅助分析，进行原始 Raw 质谱数据特征峰提取，(其中特征峰元素匹配、分子式预测及同位素分布匹配的质量偏差均设置为 5 ppm 以内)。

再经过手动确证和重复结果剔除后，给出阴面表面样品中具体包含的物质，结果如表 3-3(表中仅列出前 25 种物质)，再根据每种物质的结构式，通过文献调研^[117-119]、书籍查阅等手段，对每种物质对应属性值，判断亲疏水性，具体参考分类项目为：油水分配系数比值的对数值 $\log P$ ^[120-122]值(该值越大越亲油)、所属类别判断(划分出是否属“蜡”，属于蜡的化合物类别包括：碳氢化合物、脂肪酸、酯类、醇类、烃类、萜类、酸类)。在这里我们将 $\log P < 0$ 的视为亲水物， $\log P > 0$ 的视为疏水物；将主要属于萜类的物质视为“蜡”，可以看到萜类物质主要是疏水物。

不断分析确认各物质特性，最终确认竹叶毛刺中有大概 54.633%的疏水物，38.479%的亲水物，还有 10%左右的物质未列出、未分类，并且这些疏水物质大部分都属于“蜡”。

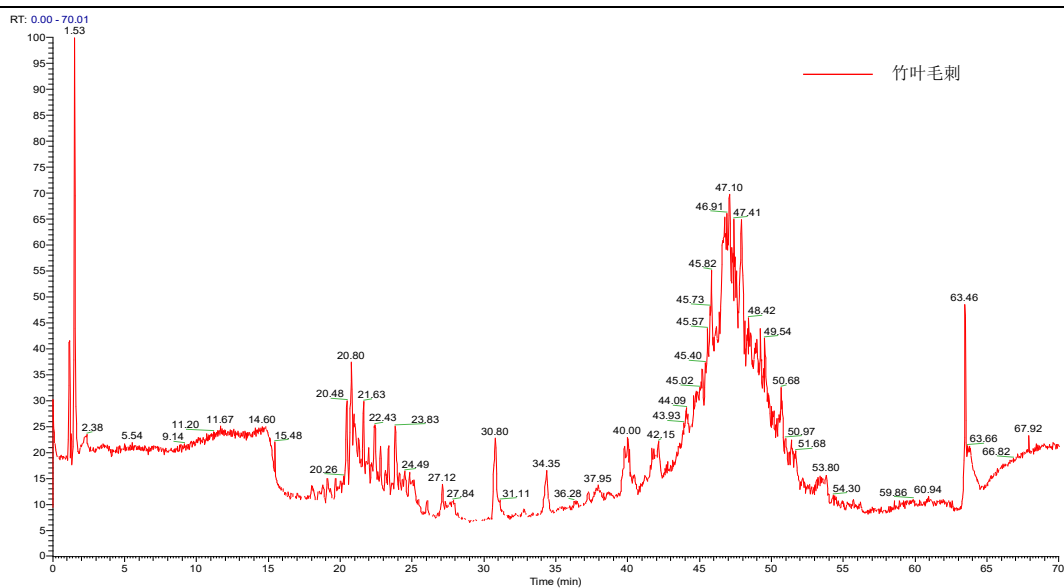


图 3-5 正离子模式下的毛刺粉末样品 TIC 图

Fig. 3-5 TIC diagram of burr powder sample in positive ion mode

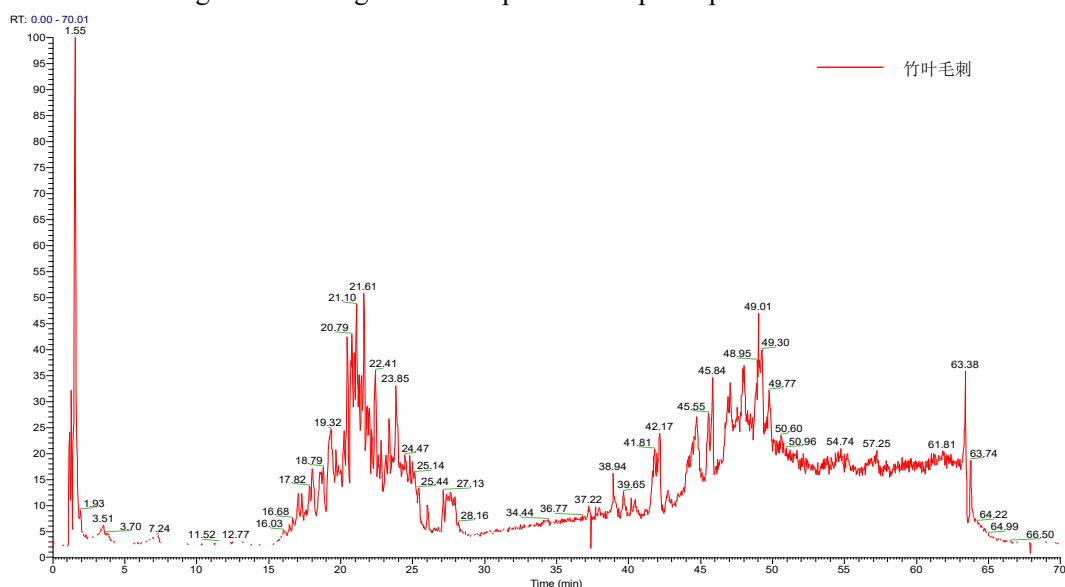


图 3-6 负离子模式下的毛刺粉末样品 TIC 图

Fig. 3-6 TIC diagram of burr powder sample in negative ion mode

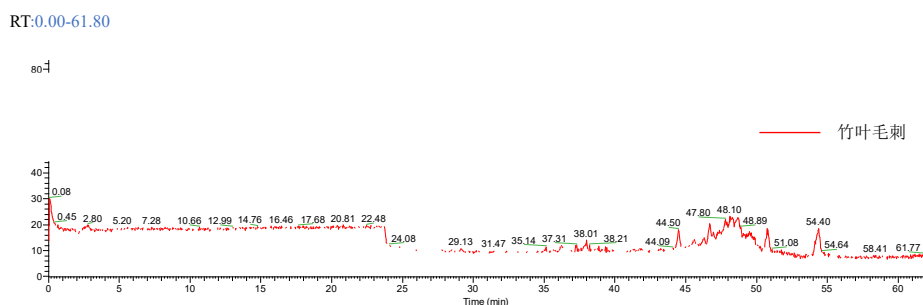


图 3-7 正离子模式下的空白样品 TIC 图

Fig. 3-7 TIC diagram of blank sample in positive ion mode

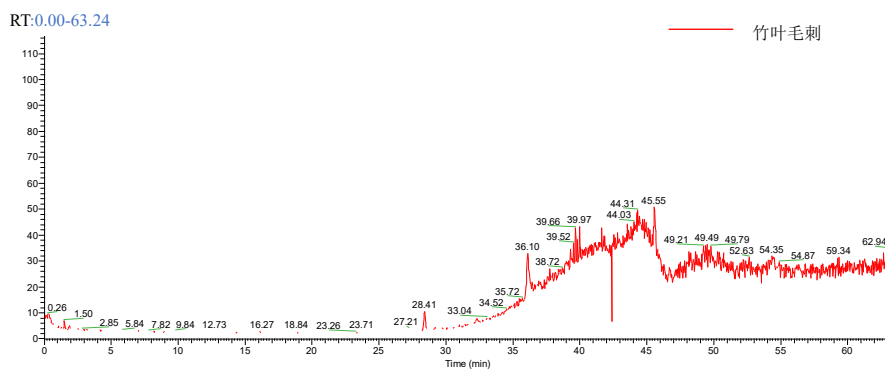


图 3-8 负离子模式下的空白样品 TIC 图

Fig. 3-8 TIC diagram of blank sample in negative ion mode

根据通过样品谱图中数据与空白样品谱图的对比,再根据特征峰所在位置和每个物质的保留时间与标准样品谱图进行一一对比,可以对该样品具体组成化学物质的分子量以及含量进行合理推断。下面是举例说明:剩余样品的分析判断过程都是如此,所以在此不再一一赘述。

(1) Homoorientin 异荭草素。从实验所得谱图中能够得出以下数据:异荭草素的保留时间为 20.712min, 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{11}$, 分子量 448.099。通过这些数据再通过对标准溶液的对应化合物的色谱、质谱图,能够确定该物质为异荭草素。

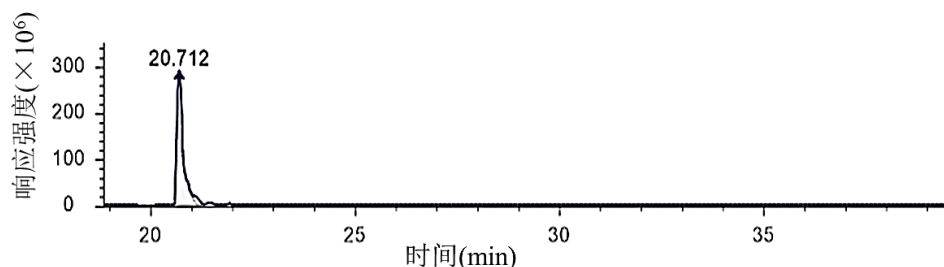


图 3-9 异荭草素标准溶液提取离子色谱图

Fig. 3-9 Extracted ion chromatograms of Homoorientin

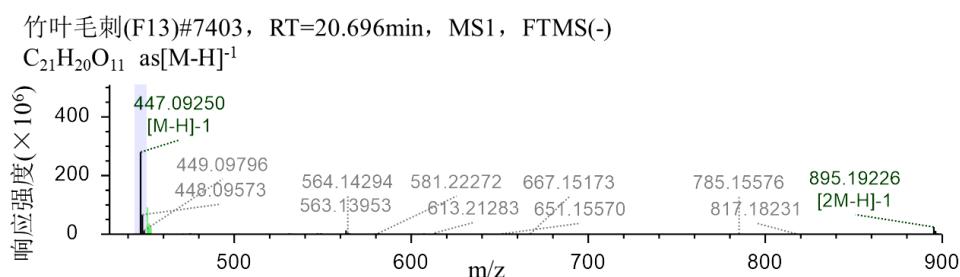


图 3-10 竹叶毛刺 MS1 质谱图

Fig. 3-10 MS1 mass spectra of bamboo leaf burrs

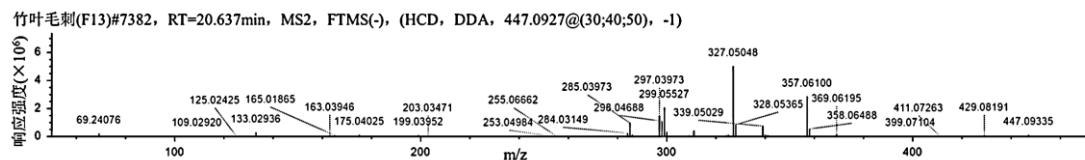


图 3-11 竹叶毛刺 MS2 质谱图

Fig. 3-11 MS2 mass spectra of bamboo leaf burrs

(2) Wilforlide A 雷公藤内酯甲。实验结果谱图数据：保留时间为 47.924min，分子式为 $C_{30}H_{46}O_3$ ，分子量 454.34933[M+H]⁺+1。通过对比标准谱图，能够确定该物质为雷公藤内酯甲。

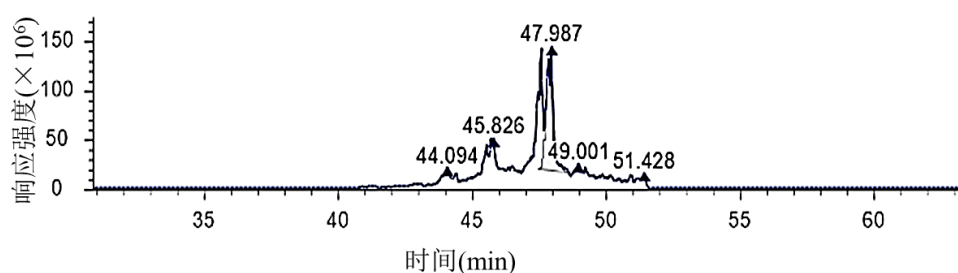


图 3-12 雷公藤内酯甲标准溶液提取离子色谱图

Fig. 3-12 Extracted ion chromatograms of Wilforlide A

竹叶毛刺(F13)#17177, RT=47.924min, MS1, FTMS(+)
 $C_{30}H_{46}O_3$ as[M+H]⁺

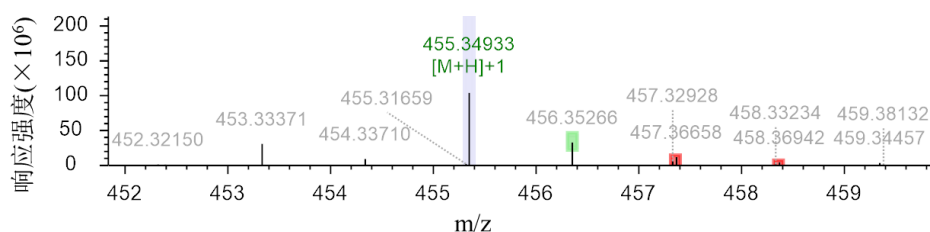


图 3-13 竹叶毛刺 MS1 质谱图

Fig. 3-13 MS1 mass spectra of bamboo leaf burrs

竹叶毛刺(F13)#17156, RT=47.869min, MS2, FTMS(+), (HCD, DDA, 454.3374@(20;40;60),+1)

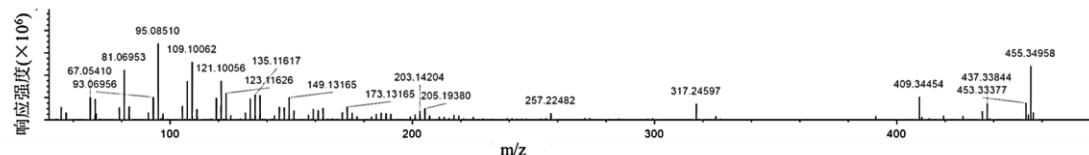


图 3-14 竹叶毛刺 MS2 质谱图

Fig. 3-14 MS1 mass spectra of bamboo leaf burrs

表 3-3 毛刺粉末成分分析表

Table 3-3 Analysis table of burr powder composition

名称	logP	亲水含量(%)	疏水含量(%)	类别
Homoorientin 异荭草素	1.58		15.340	黄酮类
Wilforlide A 雷公藤内酯甲	7.47		10.927	二萜类化合物
Schaftoside 夏佛塔苷	-2.43	9.249		黄酮类
Vicenin III 维采宁 III	-1.75	8.787		黄酮类
Sucrose 蔗糖	-4.49	7.554		糖类
Isovitexin 异牡荆素	0.091		6.127	黄酮类
Echinocystic acid 刺囊酸	7.58		4.065	五环三萜类化合物
Lactose 乳糖	-5.55	3.336		糖类
18 β -Glycyrrhetinic Acid 甘草次酸	6.412		3.251	二萜类化合物
Ursolic acid 熊果酸	8.731		3.202	三萜羧酸化合物
Citric acid 柠檬酸	-1.64	2.999		三羧酸类化合物
Roburic acid 栌樱酸	8.285		2.734	四环三萜类化合物
p-Coumaric acid 对羟基肉桂酸	1.460		2.112	羟基衍生物(木质素的主要成分)
α -Linolenic acid α -亚麻酸	6.52		1.855	不饱和脂肪酸
Methyl 4-hydroxy-3-methoxycinnamate 阿魏酸甲酯	-0.25	1.820		酯类
Aurantio-obtusin β -D-glucoside 橙黄决明素-6-O-葡萄糖苷	—	1.660		蒽醌类
Pinoresinol 4-O-glucoside (+)- 松脂素- β -D-吡喃葡萄糖苷	2.103		1.351	苷类
Lupenone 羽扇烯酮	10.40		1.331	五环三萜类

续表 3-3

Continuation table 3-3

名称	logP	亲水含量(%)	疏水含量(%)	类别
3-[(Carboxycarbonyl)amino]- L-alanine 三七素	-1.51	0.983		氨基酸/肽类
8-Geranyloxypsoralen 8-香叶草氧基补骨脂素	5.850		0.868	木质素
Hecogenin 海柯皂苷元	4.22		0.797	苷类
Pinoresinol diglucoside 松脂醇二葡萄糖苷	-1.86	0.708		松脂是木质素
Trigonelline HCl 盐酸葫芦巴碱	-1.13	0.702		氮杂环酯类化合物
Raffinose 棉籽糖	-7.89	0.681		糖类
7-Methoxycoumarin 甲氧基香豆素	1.827		0.673	香豆素类
总计	——	38.479	54.633	——

注：—表示未知数据，——表示空白

3.4.5 模仿样品的性能测试结果

3.4.5.1 气相沉积法样品性能

气相沉积后的各个样品光学实物图，如下图 3-11 所示；水滴三相接触角如图 3-12 所示；以及测得的滚动角 SA 数据：分别为磨砂面玻璃熏 2 分钟的样品——6.2°、磨砂面玻璃熏 1 分钟的样品——4.4°、光面玻璃熏 2 分钟的样品——8°、光面玻璃熏 1 分钟的样品——3°。

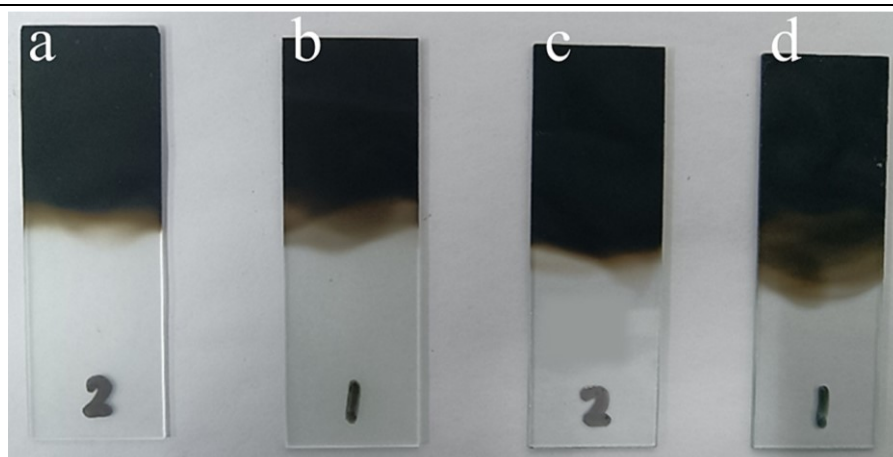


图 3-11 气相沉积法制备样品实物图。a、b)磨砂面玻璃熏 2 分钟、1 分钟的样品实物图；

c、d)光面玻璃熏制 2 分钟、光 1 分钟的样品实物图

Fig. 3-11 Physical diagram of sample prepared by vapor deposition. a、b) Physical drawings of samples with frosted glass smoked for 2 minutes and 1 minute; c、d) Sample physical diagram of smooth glass smoked for 2 minutes and exposed for 1 minute

能够从实验所得的接触角图片数据(图 3-12)和滚动角 SA 数据中看出，通过气相沉积法所制备的样品，它的接触角以及滚动角性能都非常优异。但是通过实物图(图 3-11)也可以明显看出它的缺点，就是不通光，还有实验操作过程中高温的问题，因为之后对毛刺结构进行复刻时的所使用的 3D 样品材料耐高温程度有限，所以最终考虑放弃采用气相沉积法对其表面进行改性处理。

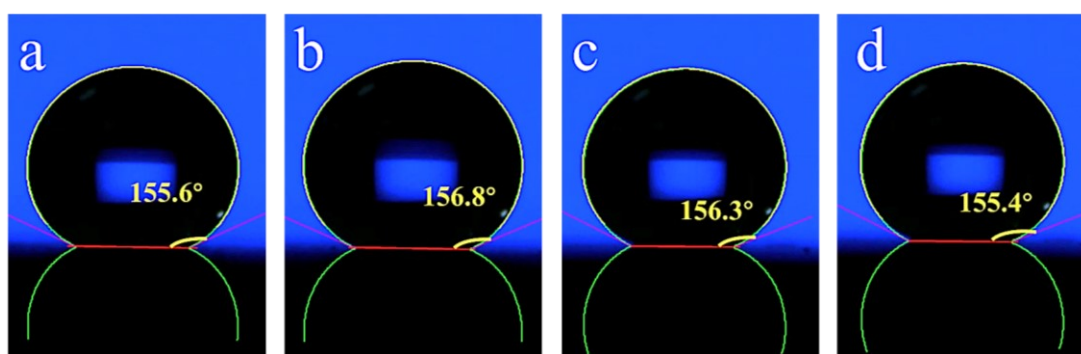


图 3-12 气相沉积法制备样品的 WCA。a、b、c、d)分别对应磨砂面玻璃熏 2 分钟、1 分钟，光面玻璃熏制 2 分钟、光 1 分钟的样品

Fig. 3-12 WCA of samples prepared by vapor deposition. a、b、c、d) correspond to the samples smoked for 2 minutes and 1 minute on the frosted glass, and smoked for 2 minutes and exposed for 1 minute on the smooth glass respectively

3.4.5.2 浸渍法样品性能

浸渍法是将石蜡融于正癸烷液体中、形成溶液后、将溶液涂于磨砂玻璃片，形成蜡质涂层的方法，下面是对涂层后的样品的分析讨论。

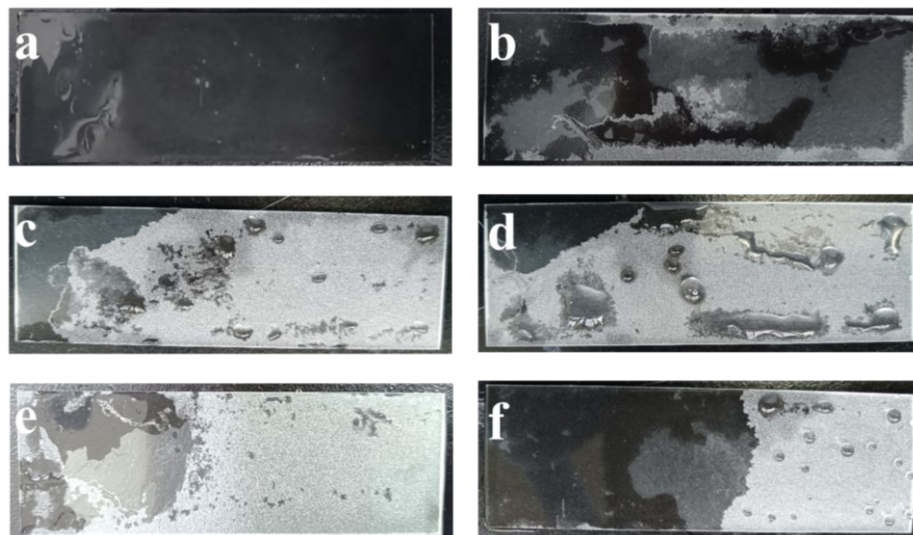


图 3-13 磨砂玻璃片涂蜡层前、后拍摄的实物图，白色部分为蜡层。a-f)分别为 0 wt%，0.1 wt%，0.2 wt%，0.3 wt%，0.4 wt%，0.5 wt%对应的玻璃片光学图

Fig. 3-13 The physical picture taken before and after the frosted glass sheet is coated with wax layer, and the white part is wax layer. a-f) optical diagrams of glass sheets corresponding to 0 wt%, 0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.3 wt%, 0.4 wt% and 0.5 wt% respectively

将涂层后的玻璃片用水对其进行喷淋处理，由于蜡质为典型的疏水性物质，所以不怎么会被打湿、通过肉眼可以看到白色部分为附着在玻璃片上的蜡层，而磨砂玻璃面很容易被打湿，放在黑色背景板上拍摄图片时会显示出黑色。为了记录该过程，通过相机拍摄下了玻璃片的光学实物图(图 3-13)。

从图 3-13 中我们能够发现 0.2 wt%时可以形成比较均匀的蜡层，0.1 wt%时未形成均匀的蜡层，为了能够满足实验需要——有均匀涂层，同时，减少蜡的使用量，最佳的实验涂层浓度应在 0.1 wt%-0.2 wt%中。所以还需从 0.1 wt%-0.2 wt%中再取更准确的合适的质量分数梯度进行涂层实验，最终找到了 0.15 wt%是最合适涂层的石蜡浓度，该数据将在之后仿生材料的制备中起到关键作用。

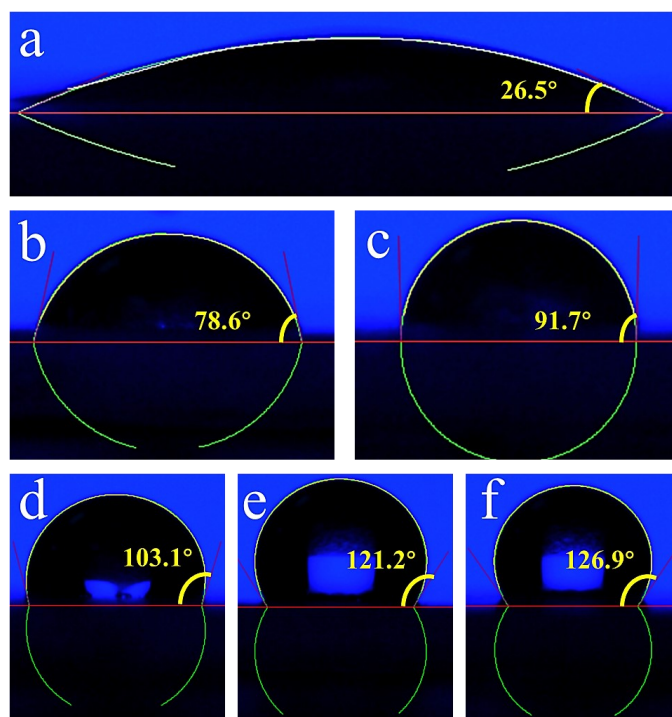


图 3-14 样品的水滴静态三相接触角。a、b、c、d、e、f)对应 0 wt%、0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%、0.5 wt%样品的 WCA

Fig. 3-14 Static three-phase contact angle of water droplets of samples. a, b, c, d, e, f) correspond to WCA of 0 wt%, 0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.3 wt%, 0.4 wt% and 0.5 wt% samples

通过对涂层后的样品进行水滴接触角的测试数据图(图 3-14)能够发现, 石蜡涂层能够带来良好的疏水能力(原先玻璃片的 WCA 为 26.5° , 涂层后最小 WCA 为 78.6° , 明显提高了样品疏水性), 并且随着石蜡浓度的提高疏水能力逐步增强。当石蜡浓度占总溶液浓度的 0.2% 时, 样品的 WCA 已经 $>90^\circ$ (疏水), 同时可以看到随着石蜡浓度的上升到一定程度时, 对应样品的湿润性的提高程度也逐渐减缓 (0.4 wt% 和 0.5 wt% 时样品的 WCA 数据仅仅提高了 6°), 说明太高浓度的石蜡也不能够带来更大的疏水能力, 反而由于蜡质存在的粘附性可能会削减样品的自清洁能力。

将 6 个样品进行滚动角测试, 发现 6 个样品的 SA 都在 70° 以上, 甚至不发生滚动、或者滑动。

磨砂玻璃片的 WCA 数据可以再次证明“蜡”拥有良好的疏水性能, 但是该浸渍法制备样品的滚动角 SA 数据 $>70^\circ$ (由于蜡的高黏附性, 导致滚动角数据 $>70^\circ$, 可以认为不存在滚动角), 离新鲜竹叶阴面的滚动角 SA 数据 ($7.5^\circ \pm 3^\circ$) 还有

很大的出入，说明光有表面涂层并不能让材料表面完全达到自清洁效果，所以还要再对另一种竹叶阴面存在的毛刺进行下一步研究。

3.5 本章小结

综合上述所有检测实验，最后得出结论，阴面表面粉末样品中疏水成分明显多于亲水成分(疏水物占 54.633%，亲水物占 38.479%，还有 10%左右的物质未分类)，并且对疏水物质经过反复查阅资料确定，大多数属于“蜡”类，合理推测竹叶阴面表面存在这一层“生物蜡”，这相当于给竹叶阴面覆盖上了疏水涂层使得竹叶阴面疏水，这无疑是能够使得竹叶阴面疏水的原因之一。

对这种生物蜡进行模仿，即给材料表面涂上涂层。通过许多文献调研，再加上对实验室现有条件的考虑，最终选择使用上文中的两种涂层方法，对两种涂层方法制备出的样品进行性能测试，再对两种方法的实验条件的考虑，最终选择了浸渍法来对样品进行表面涂层。下一章将用该方法去合成仿生材料。

在研究中发现“蜡”虽然拥有着疏水能力，却同时拥有高黏附性、无法实现自清洁功能，但竹叶阴面却是低滚动角的，所以竹叶表面仅存在生物蜡时，并不能拥有优异的自清洁能力，考虑到第一章的发现，说明阴面存在的另一种物质——竹叶阴面毛刺对竹叶自清洁能力也有所影响，具体存在何种作用，以及整个竹叶阴面疏水自清洁的原因，将在下一章展开阐述。

第 4 章 竹叶表面结构模仿及仿生材料的制备

上面两章内容已经提出了本研究的目的，上一章内容解决了第一个问题：表面化学成分是竹叶疏水的原因之一。本章内容就是对竹叶阴面比阳面多的毛刺结构，对于表面疏水自清洁的影响，进行探究的实验过程的整体阐述。根据之前对仿生材料研究现状的研究，以及对各种仿生材料制备方法的详细统计记录，加之以目前研究技术、实验要求的考虑，所以选择了 3D 打印法^[76]来对竹叶阴面立体的毛刺结构进行复刻，同时也是对竹叶阴面毛刺结构是否其疏水自清洁的讨论。在对竹叶阴面结构进行复刻过程中，涉及到许多毛刺结构参数，再考虑到自然界竹叶阴面毛刺都是有着独特排列方式的，所以为了更加全面的考察毛刺结构对于自清洁性能有何影响，这里设计了多组 3D 样品数据进行实验探究。

同时，结合上一章的结论，在对竹叶阴面毛刺结构进行研究的同时，还可以加入表面涂层，将表面成分和表面结构这两个因素一同进行探究，看看是否可以以此打造出更近似新鲜竹叶阴面结构的仿生材料。这种在 3D 样品表面涂上蜡层的样品，我们可以把它称作 3D 仿生样品。最终结果是美好的，通过对打印出的 3D 样品和涂蜡后的仿生样品进行性能检测，根据所得数据之间的差异，通过合理的结构模拟、机理推断，最终能够得出竹叶阴面疏水自清洁的原因。这便是竹叶阴阳面存在差异的根本原因，之后有望根据所得结论对其他材料进行仿生结构的设计。

4.1 实验材料

实验材料：切片石蜡(病理级，熔点 60-62 °C)，正癸烷($C_{10}H_{22}$ ，纯度 99.0%)，乙醇(CH_3COOH ，纯度 99.5%)购自阿拉丁试剂有限公司；所有的化学品都是在没有进一步提纯的情况下使用的。硬性树脂 GR(WCA 为 $72^\circ \pm 0.5^\circ$ 、拉伸强度 85 MPa、弹性模量 3.8 GPa、弯曲强度 97.4 MPa、弯曲模量 3.2 GPa、热变形温度 @0.45 MPa 102 °C、硬度 86Shore D、半透明黄色)由深圳摩方新材料科技有限公司提供，3D 打印样品由中国科学技术大学提供；显微镜载玻片购自 Fishier Finest。实验过程中清洗、测试、以及配置溶液所用去离子水(H_2O)，皆由实验室制得(HHitech 和泰实验室纯水系统，Basic-Q15)。

4.2 实验仪器

表 4-1 所使用的主要设备名称、型号和生产厂家

Table 4-1 Names, models and manufacturers of the used major equipments.

设备名称	设备型号	生产厂家
3D 打印机	S130	深圳摩方新材科技有限公司
真空干燥箱	DZF-6050	金坛市杰瑞电器有限公司
实验室纯水系统	Basic-Q15	上海和泰仪器有限公司
分析天平	FA2004N	常州市幸运电子设备有限公司
光学接触角仪	SL250	美国科诺科学仪器有限公司
光学显微镜	WMS-1030	上海无陌光学仪器有限公司
数显恒温水浴锅	HH-4J	金坛市杰瑞电器有限公司

4.3 实验方法

4.3.1 3D 打印技术制备样品

根据第二部分的结论,现在对竹叶阴面毛刺结构是否是影响其疏水原因进行研究。在对竹叶表面的观察中,可得出:自然界存在的竹叶阴面毛刺是有一定规律的形式生长在竹叶叶片上的叶脉之上,并且能够测得毛刺结构数据(毛刺长度约在 150-200 μm 左右、叶脉间距约 100-150 μm 、叶脉高度约 50 μm),以此为据,进行 3D 样品建模,并打印^[123]。

具体实验步骤:用 3D 绘图软件对 3D 样品进行绘制,以 1 cm^2 为一个设计平面,进行毛刺阵列设计,每组参数都有对应的设计图样。通过控制变量的方法,设计多组阵列规格相互关联、但又不完全相同的 3D 图样。

阵列规格包括:毛刺长度、毛刺角度(Burr angle)、毛刺前后间距(Acupuncture distance 毛刺针刺距离)、毛刺左右(Groove spacing 毛刺凹槽间距)、毛刺排列方式(毛刺平行或者错列)。图 4-2 给我们展示的就是,毛刺左右排列方式,分为平行和错列,平行(为图 4-2 a)排列指的是毛刺由上至下由、左至右都能排成一条直线,错列(为图 4-2 b)则是毛刺有一定规律但是非规整排布。设计完成后使用 3D 打印机进行样品的打印。

下面是使用 3D 绘图软件对 3D 样品进行绘制的 3D 模型图(图 4-1),如图所示,是以 1 cm^2 为一个设计平面的设计图样,图上还标注了各个毛刺参数的具体含义,以及从不同角度观察样品时其 WCA 的不同命名方式。大角度(Large WCA)

为平行与叶脉的观察方向所观察到的数据；小角度(Small WCA)为垂直于叶脉的观察方向所观察到的数据。

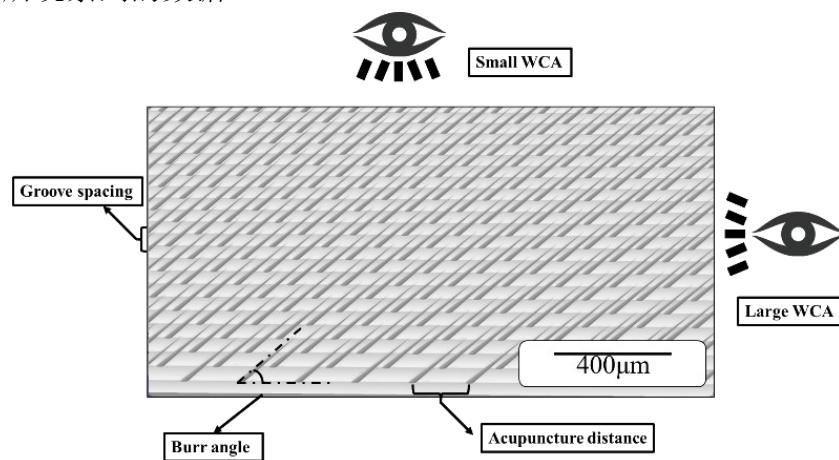


图 4-1 3D 建模整体图

Fig. 4-1 3D modeling overall diagram

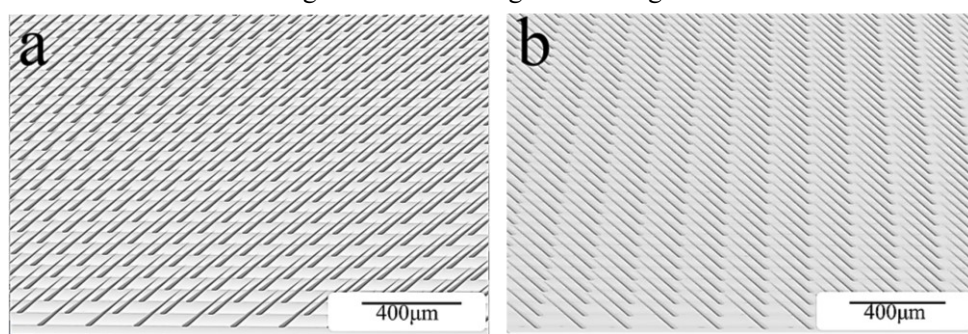


图 4-2 3D 样品建模图。a)图为错列排布、b)图为平行排布

Fig.4-2 3D sample modeling diagram. a) the figure shows staggered arrangement, b) the figure shows parallel arrangement

4.3.1.1 第一批样品参数

下图 4-3，是第一批样品参数的设计思路，考虑到天然竹叶毛刺的长度大概在 150-300 μm ，为了方便统计，所有样品的毛刺长度都为 200 μm ，每一组都包含一个平行排列的样品和一个错列排列的样品。下表 4-2 则是第一批样品具体参数。

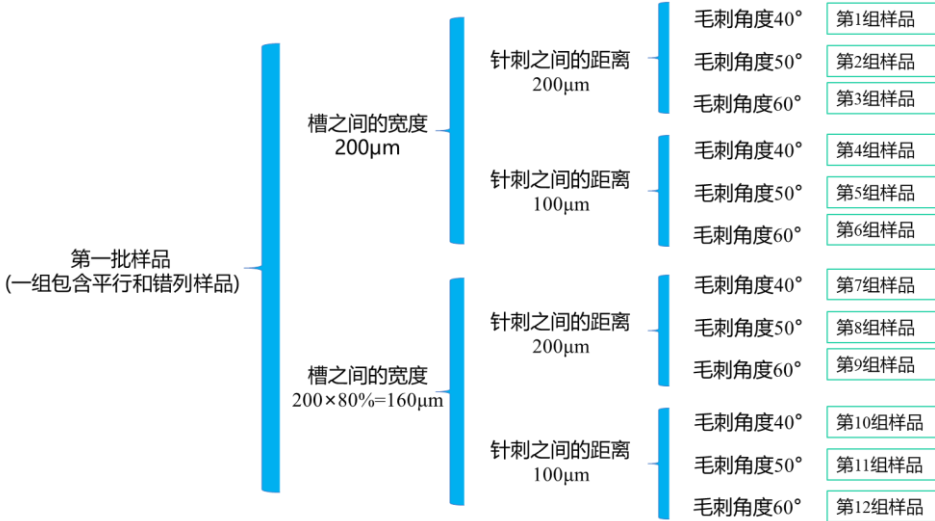


图 4-3 第一批样品的设计思路

Fig. 4-3 Design idea of the first batch of samples

表 4-2 第一批样品的参数

Table 4-2 Parameters of the first batch of samples

样品名称	具体参数(一个平行、一个错列为一组)
第 1 组样品	角度 40°、毛刺长 200 μ m、毛刺前后左右间距 200 μ m，凹槽约为 50 μ m
第 2 组样品	角度 50°、毛刺长 200 μ m、毛刺前后左右间距 200 μ m，凹槽约为 50 μ m
第 3 组样品	角度 60°、毛刺长 200 μ m、毛刺前后左右间距 200 μ m，凹槽约为 50 μ m
第 4 组样品	角度 40°、针刺前后之间距离缩短为原来的一半，其余不变
第 5 组样品	角度 50°、针刺前后之间距离缩短为原来的一半，其余不变
第 6 组样品	角度 60°、针刺前后之间距离缩短为原来的一半，其余不变
第 7 组样品	角度 40°、凹槽之间距离缩短为原来的 80%，其余不变
第 8 组样品	角度 50°、凹槽之间距离缩短为原来的 80%，其余不变
第 9 组样品	角度 60°、凹槽之间距离缩短为原来的 80%，其余不变
第 10 组样品	角度 40°、针刺前后之间距离缩短为原来的一半、凹槽之间距离缩短为原来的 80%，其余不变
第 11 组样品	角度 50°、针刺前后之间距离缩短为原来的一半、凹槽之间距离缩短为原来的 80%，其余不变
第 12 组样品	角度 60°、针刺前后之间距离缩短为原来的一半、凹槽之间距离缩短为原来的 80%，其余不变

4.3.1.2 第二批样品参数

经过进一步实验研究发现，考虑到自然界存在的毛刺都是以错列的形式生长在竹叶叶片上的，以及第一批样品得出平行样品与错列样品性能几乎一致的结论，因此在之后的设计中将平行样祛除。设计了毛刺长度 $200\text{ }\mu\text{m}$ ，毛刺角度 30° 、 40° 、 50° 、 60° ——对应命名为 A、B、C、D 组样品，每组各 9 个样品，设计思路如下图 4-4，各组样品除了角度不同，其余参数都是一样的设计思路。具体参数见下表 4-3：

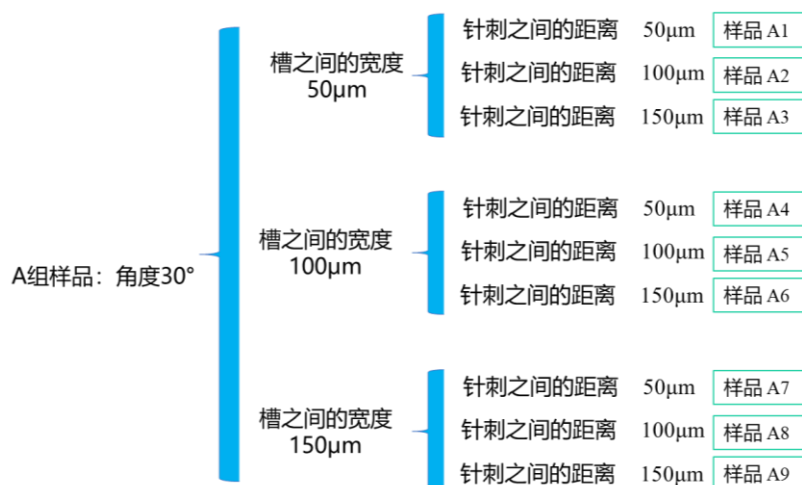


图 4-4 A 组样品的设计思路

Fig. 4-4 Design idea of group A samples

表 4-3 A、B、C、D 组样品参数

Table 4-3 Sample parameters of A, B, C and D group

具体参数	样品名称				
	A 30°	B 40°	C 50°	D 60°	
毛刺 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、凹槽之间 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、针刺前后距离 $50\text{ }\mu\text{m}$	A1	B1	C1	D1	
毛刺 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、凹槽之间 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、针刺前后距离 $100\text{ }\mu\text{m}$	A2	B2	C2	D2	
毛刺 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、凹槽之间 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、针刺前后距离 $150\text{ }\mu\text{m}$	A3	B3	C3	D3	
毛刺 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、凹槽之间 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、针刺前后距离 $50\text{ }\mu\text{m}$	A4	B4	C4	D4	
毛刺 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、凹槽之间 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、针刺前后距离 $100\text{ }\mu\text{m}$	A5	B5	C5	D5	
毛刺 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、凹槽之间 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、针刺前后距离 $150\text{ }\mu\text{m}$	A6	B6	C6	D6	
毛刺 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、凹槽之间 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、针刺前后距离 $50\text{ }\mu\text{m}$	A7	B7	C7	D7	
毛刺 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、凹槽之间 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、针刺前后距离 $100\text{ }\mu\text{m}$	A8	B8	C8	D8	
毛刺 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、凹槽之间 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、针刺前后距离 $150\text{ }\mu\text{m}$	A9	B9	C9	D9	

4.3.2 3D 样品表观结构

为了考察 3D 样品是否与原来新鲜竹叶阴面的表观形貌一致,采用光学显微镜 WMS-1030(上海无陌光学仪器有限公司),对打印出的各个 3D 样品进行表观观测。

光学显微镜观测 3D 样品:将打印好的 3D 样品,放置于显微镜镜头下,选择适宜的目镜和物镜,分别调节粗准焦螺旋、细准焦螺旋,直到出现清晰图像,拍摄图片(该角度为样品的俯视图)。因为毛刺是立体的,所以需要调节样品与载物台的倾斜角度,从不同角度对 3D 样品进行观测,并拍摄留存各个样品的光学图片。

4.3.3 3D 样品的表面润湿性测试

材料表面的润湿性能直接反映材料的亲疏水性,本实验使用美国科诺 SL250 光学接触角仪对打印出的各个 3D 样品表面,分别进行了样品表面水滴静态三相接触角(Water Static Contact Angle),以及滚动角(Sliding Angle)的测试。

用光学接触角仪进行水滴静态接触角和滚动角测试:在干净针管中加入去离子水,将准备好的 3D 样品(去离子水洗后的)放置在针管之下,调好光源,进液设置为 1 μL 。在电脑上点击开始测试,使针管下移至接近 1 μL 液滴直径时停止,开始进液,将液滴滴落在样品上,针管开始上移,液滴 WCA 稳定后停止拍摄。测绘 3D 样品水滴的 WCA 大小,经过至少 5 次重复实验,统计计算得到 WCA 的平均数据。

使用同一接触角仪进行了水滴滑移测试,以进一步分析样品表面的润湿性和粘接特性。通过注射器将一个液滴(体积约 3 μL)注射到样品表面上,转动放置待测样品的样品台,让样品与镜头水平面产生倾斜角度(该角度即为滚动角 SA),使用视频编辑程序记录了液滴在竹叶表面上的滑移运动至少 10 次,以供进一步分析。

4.3.4 3D 样品涂层及其性能测试

4.3.4.1 3D 仿生样品制备

由于在 3D 样品的测试中,发现毛刺结构并不能带来很好的疏水性。综合第二部分和第三部分的结论,发现竹叶阴面除了毛刺结构还有“蜡质”存在,所以在这里考虑给 3D 样品添加疏水层,来提高 3D 样品的疏水能力,从而更加接近天然的竹叶,同时也是为了探究“蜡”对竹叶阴面的自清洁能力有何影响。同时

为了再次验证毛刺对于样品表面疏水自清洁也有作用,因此准备了没有毛刺结构的平板样品(下面都是用“平板样品”名称来形容它),给平板样品涂上蜡层后,再与涂上蜡层的 3D 样品进行比较,以此来说明竹叶毛刺的作用。

样品制备^[124]:将石蜡按照质量分数 0.15 wt%(计算值 0.438 g),称取 0.0441g 放入 50 mL 小烧杯中,再往同一烧杯中加入正癸烷,至总悬浊液重约 29.2090 g(计算值 29.2 g)。将盛有混合药品的小烧杯中放入磁石、盖上保鲜膜,放置于预先加热到 60 °C 的水浴锅中,加热搅拌 1 分钟,制成溶液。用镊子夹取将清洗好的待涂层样品浸入溶液中,大约 3 s 后取出样品,放在通风橱中,自然晾干 1 d,得到的就是 3D 仿生样品(还有:涂层后的平板样品)。下图是制备 3D 仿生样品的流程示意图。

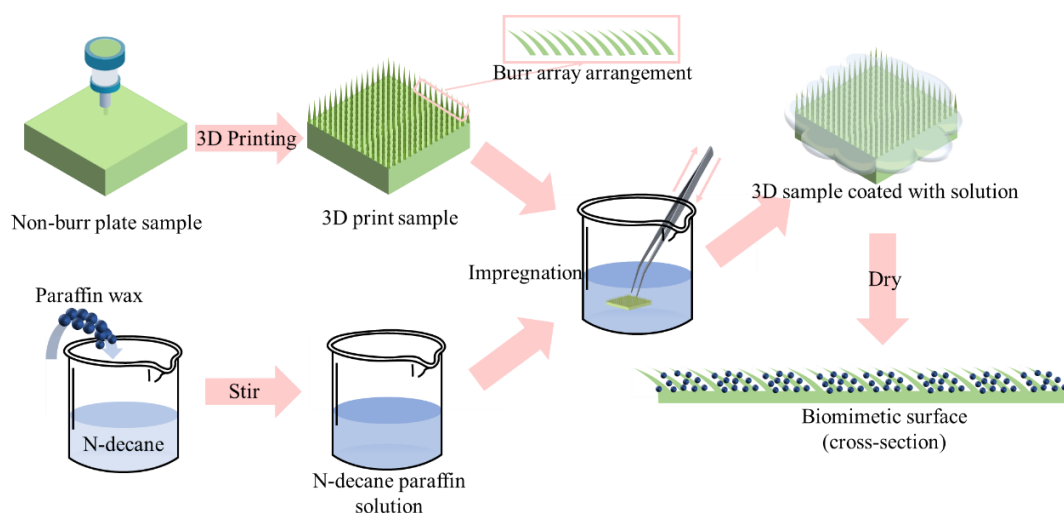


图 4-5 制备竹叶阴面仿生 3D 自清洁材料示意图

Fig. 4-5 Schematic diagram of preparation of bionic 3D self-cleaning material for the yin side of bamboo leaves

4.3.4.2 润湿性实验

测试方法:同上 3D 样品的测试方法。使用美国科诺 SL250 光学接触角仪,测量 3D 仿生样品的水滴静态三相接触角和滚动角。

4.3.4.3 自清洁实验

为了考察制备出的 3D 仿生样品是否拥有与竹叶阴面一样优异的自清洁能力,对 3D 仿生样品进行自清洁实验测试。

自清洁实验^[125,126]:首先,将有毛刺结构并涂“蜡”的 3D 样品表面放置上“污染物”(污染物为实验室自制的莲蓬粉末)。然后将 3D 仿生样品放置在有一

定倾斜角度的玻璃片上，在样品上方用进液器挤出水滴，模拟自然条件下的雨水情况，冲刷 3D 仿生样品表面。记录冲刷前后其表面“污染物”情况，以此判断 3D 仿生样品的自清洁效果。

4.4 结果与讨论

4.4.1 3D 样品光学显微镜图

3D 样品实物图是淡黄色的树脂材料(该材料 WCA 为 $72^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$)所打造的，在光学显微镜下，图 4-6 是 3D 样品的俯瞰图。在观察样品过程中，通过改变 3D 样品与载物台的倾斜角度，可以清楚的看到打印出的 3D 毛刺与新鲜竹叶阴面表面的毛刺一样都规则排列，说明 3D 打印能够制备出与原来新鲜竹叶一样的立体毛刺结构，能够代替天然毛刺，以便进行进一步的实验探究。

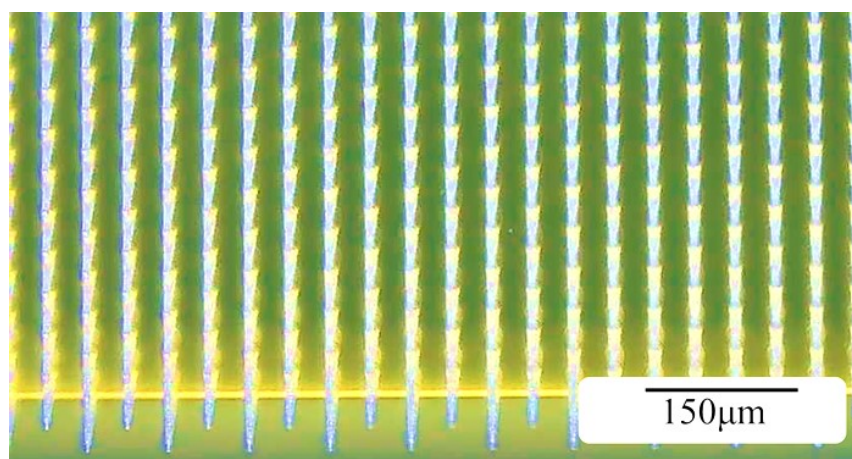


图 4-6 3D 样品实物图

Fig. 4-6 3D sample physical map

4.4.2 第一批样品实验数据讨论

从 3D 建模图可知 3D 样品是四方的，所以从不同角度看 WCA 会不同。因此将 WCA 进行了自定义，分为大角度 WCA 和小角度 WCA。WCA 大角度为平行与叶脉的观察方向所观察到的数据；WCA 小角度为垂直于叶脉的观察方向所观察到的数据。

第一批样的水滴静态三相接触角数据，如下表 4-4 所示，以及对应的整体数据趋势如图 4-7。对测试所得的 WCA 数据进行归纳总结画出规律图 4-8、图 4-9。在对每个样品进行滚动角测试时，根据倾斜方向不同分为了顺毛刺、逆毛刺、跨毛刺三种。(注：顺毛刺：从顺着毛刺的方向滚落的水滴滚动角；逆毛刺：从与毛刺走向相反方向滚落的水滴滚动角；跨毛刺：从横跨叶脉的方向滚落的水滴滚

动角)。在测试中我们发现许多样品不存在滚动角,或者三种滚动角出入较大,水滴在其表面不易滚落(相比较新鲜竹叶),这批样品的测试所得滚动角 SA 数据的规律不可测,因此不在文中论述。

表 4-4 第一批样品的水滴静态三相接触角数据

Table 4-4 WCA of the first batch of samples

名称	平行大角度(°)	平行小角度(°)	错列大角度(°)	错列小角度(°)
样品 1-40°	121.3	62.8	124.7	68.9
样品 2-50°	124.2	92.1	129.5	100.1
样品 3-60°	123.7	84.9	126.9	82.4
样品 4-40°	139.3	114.0	127.7	81.0
样品 5-50°	133.4	89.4	132.2	93.6
样品 6-60°	131.3	92.5	141.4	104.2
样品 7-40°	127.8	51.2	117.3	81.3
样品 8-50°	126.1	89.2	121.3	81.6
样品 9-60°	129.0	87.1	127.5	88.4
样品 10-40°	128.9	61.7	120.8	61.9
样品 11-50°	118.5	48.3	111.7	54.3
样品 12-60°	122.4	62.2	133.2	62.1

注：图中所有数据皆为，对应样品实验测得所有数据的平均值。

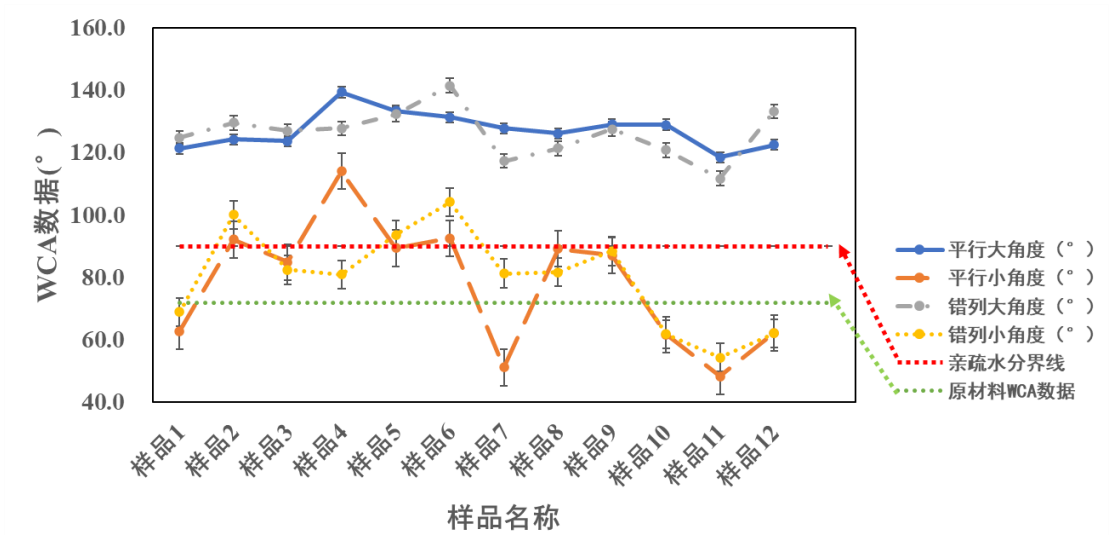


图 4-7 第一批样品 WCA 总体数据图

Fig. 4-7 Overall WCA data map of the first batch of samples

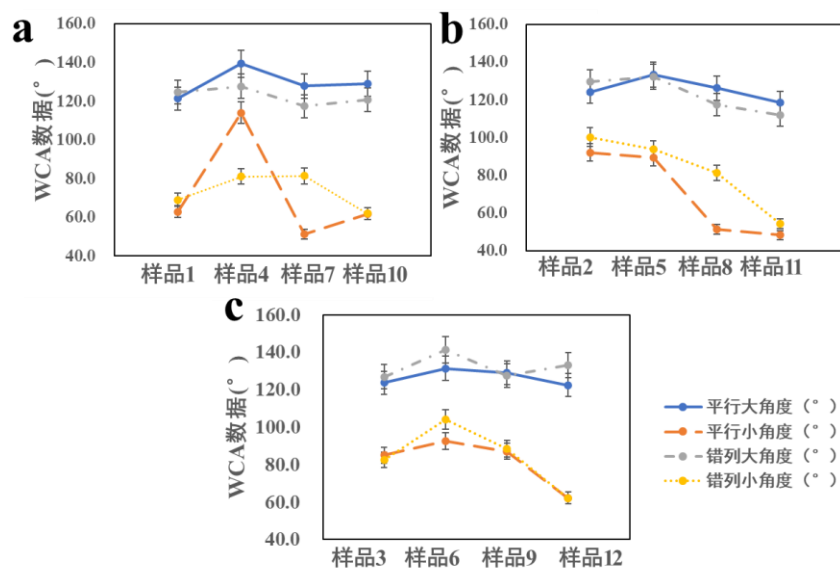


图 4-8 同一角度、其余参数发生变化时 3D 样品亲疏水性规律图。a、b、c)分别对应毛刺角度为 40°、50°、60°的三小组样品规律图

Fig. 4-8 Hydrophilicity of 3D samples at the same angle when other parameters change. a、b、c) three groups of samples with burr angles of 40°,50°and 60°respectively

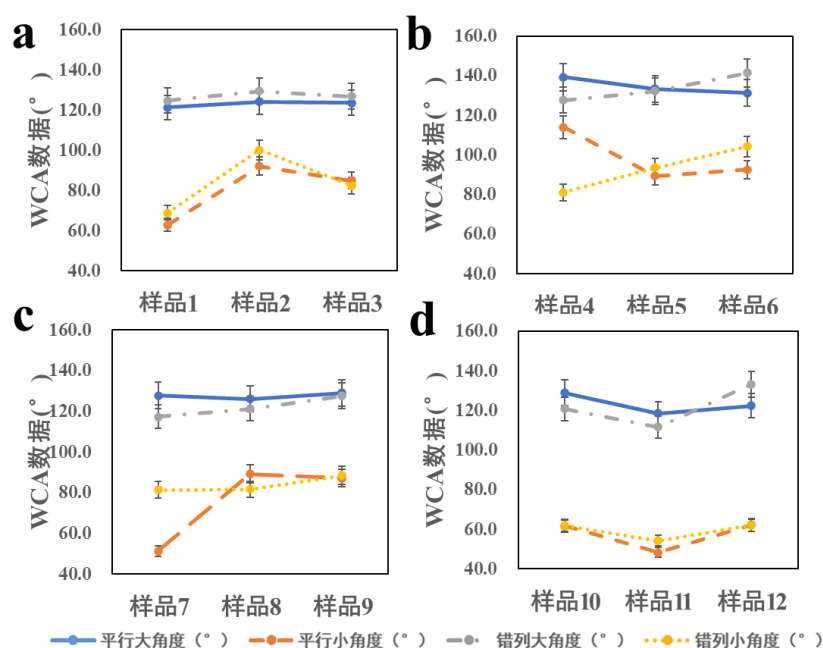


图 4-9 其余参数不变、毛刺角度不同时 3D 样品亲疏水性变化规律图

Fig. 4-9 Variation law of hydrophilicity of 3D samples with other parameters constant and different burr angles

从图 4-9 中不难看出,除了可知毛刺平行、错列排布不会对 WCA 产生影响这一结论之外。其他参数会对样品表面的 WCA 产生何种影响并不明确,因此为了进一步找出影响 3D 样品疏水性能的毛刺结构参数,打印了第二批名为 ABCD 组的新样品。重新设定了毛刺的参数,并对各参数进行了更准确的控制变量,以便更直观得出改变样品 WCA 的关键参数。

4.4.3 第二批样品数据讨论

由于第一批样品在参数设计不够严谨,所以重新设置更系统的样品参数,进行第二批样品的打造,以及对打印出的样品进行更加细致、严谨的实验测试。下面是重新打印出的 ABCD 组样品,经过实验测得的 WCA 数据所绘制的各数据图。滚动角 SA 数据由于各样品亲疏水性的差异,有些样品不存在滚动角或准确的说滚动角 $>70^\circ$,很多样品 SA 数据缺失,导致数据图表不能很好的汇总、绘制,所以在论文中未列出。

可以从 ABCD 组样品的 WCA 数据图中得出一些规律。

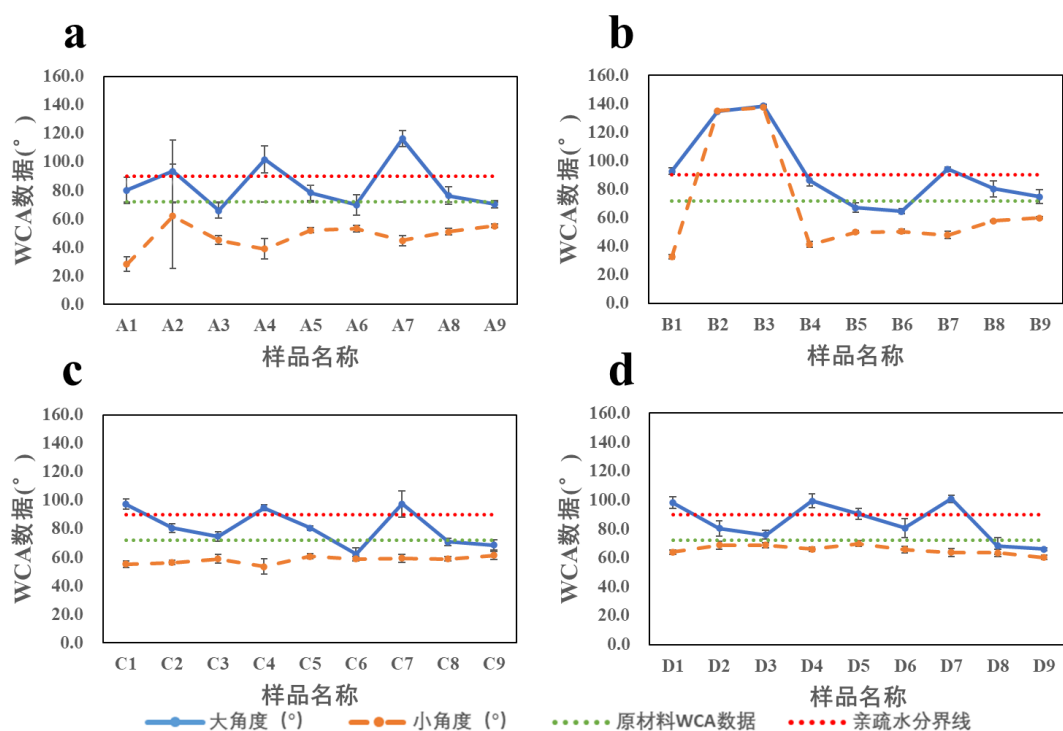


图 4-10 水洗后 ABCD 组各样品的 WCA 总体趋势图。a、b、c、d)分别对应 ABCD 组样品的 WCA 数据

Fig. 4-10 WCA general trend diagram of each sample in ABCD group after water washing. a, b, c and d) respectively correspond to WCA data of ABCD group samples

从图 4-10 中看出：大部分 3D 样品并不是疏水的。其毛刺角度为 50° 、 60° 时，两个组的 9 个样品无明显变化。说明当毛刺角度达到 50° 以上时，其他参数不变的情况下，毛刺角度再增加也不能改变样品的亲疏水性。也可以从四个图中看到，B 组，当毛刺角度 40° 时，疏水样品是最多的。除此之外到底还有何种规律，还需进行更加细致的解析，所以根据毛刺角度、毛刺针刺距离、毛刺凹槽距离这三个参数，进行了更加系统的分类绘图。

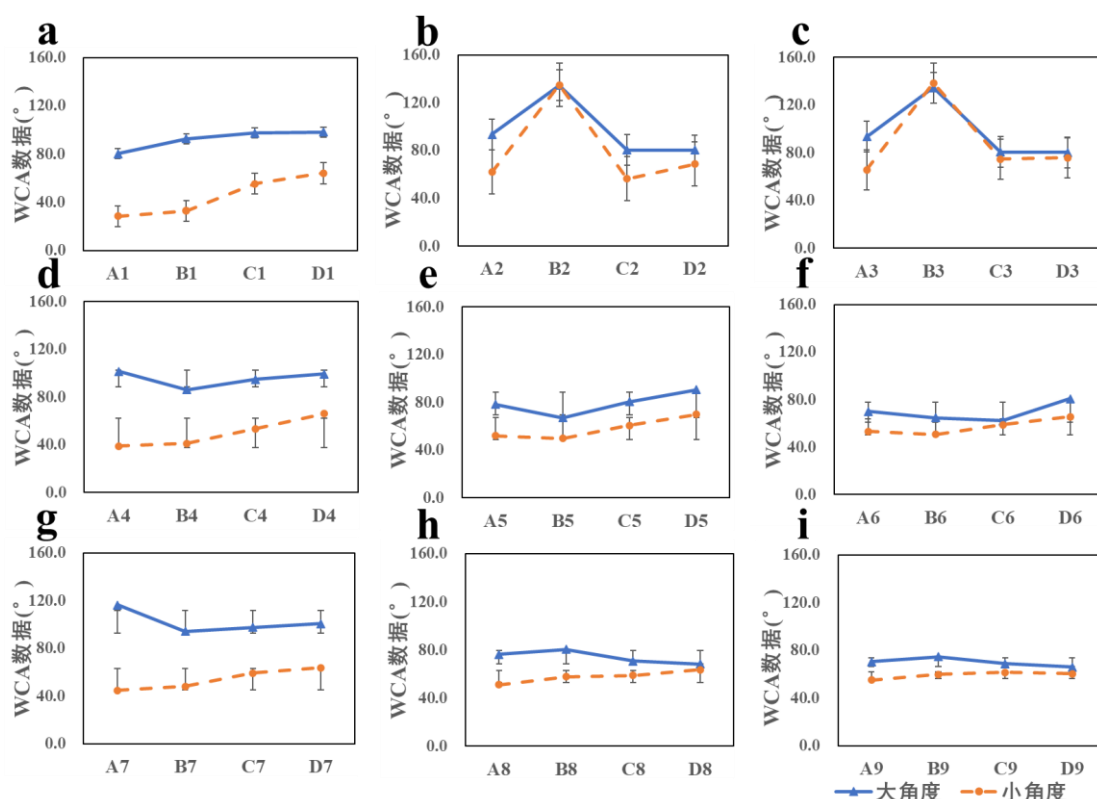


图 4-11 其他参数不变时，毛刺角度对 WCA 的影响。a-i)代表 ABCD 组各组中除了毛刺角度不同，其余参数都一一相同的 9 小组样品，所对应的 WCA 数据图像

Fig. 4-11 The influence of burr angle on WCA when other parameters are constant. a-i) represents the WCA data images of nine groups of samples with the same parameters except the burr angle in each group of ABCD group

从图 4-11 中看出，a, d, e, f, g, h 和 i 图中的曲线趋势都是近似直线，说明在这些毛刺阵列参数下，毛刺角度发生改变，对样品表面的亲疏水性改变不大。b、c 图则说明了 3D 样品大概在毛刺角度 40° 时，疏水性能最佳。

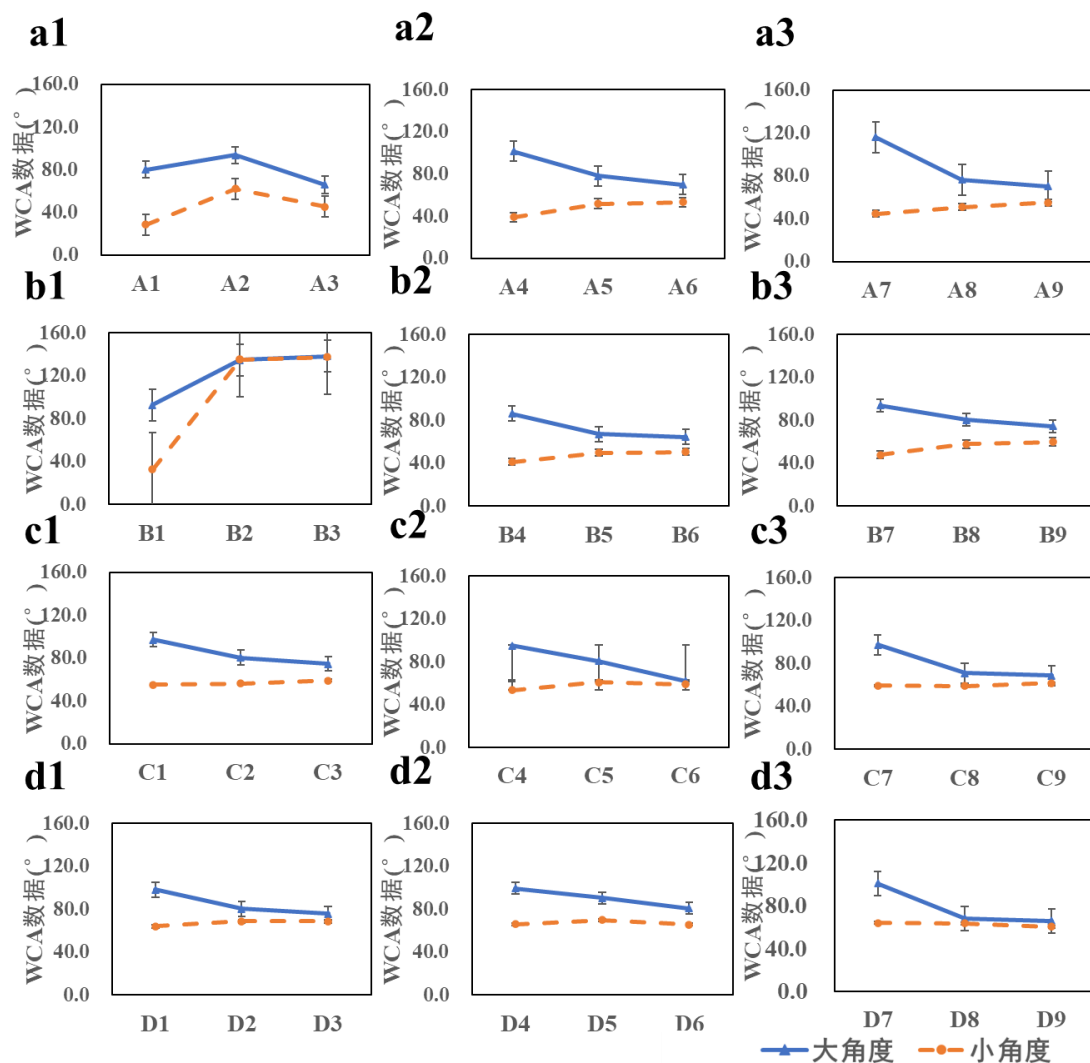


图 4-12 毛刺针刺距离对样品 WCA 的影响。a、b、c、d) 分别代表 ABCD 组样品；1, 2, 3 则代表每组分成的 3 个小组

Fig. 4-12 Influence of burr acupuncture distance on sample WCA. a, b, c, d) respectively correspond ABCD group samples. 1, 2, and 3 represent three groups that each group is divided into

从图 4-12 中看出, 当改变样品的针刺距离, 其余参数不变时, 可以看到除 a1, b1 图之外, 其余样品的 WCA 数据都是随着针刺距离的增大而减小的。C、D 样品对应的 6 个图片(图 c1, c2, c3, d1, d2 和 d3), 两两对比, 发现整体趋势都是差不多的, 进一步说明了说明当毛刺角度到 50° 时, 其他参数固定时, 毛刺角度再增加也不能改变样品的亲疏水性。

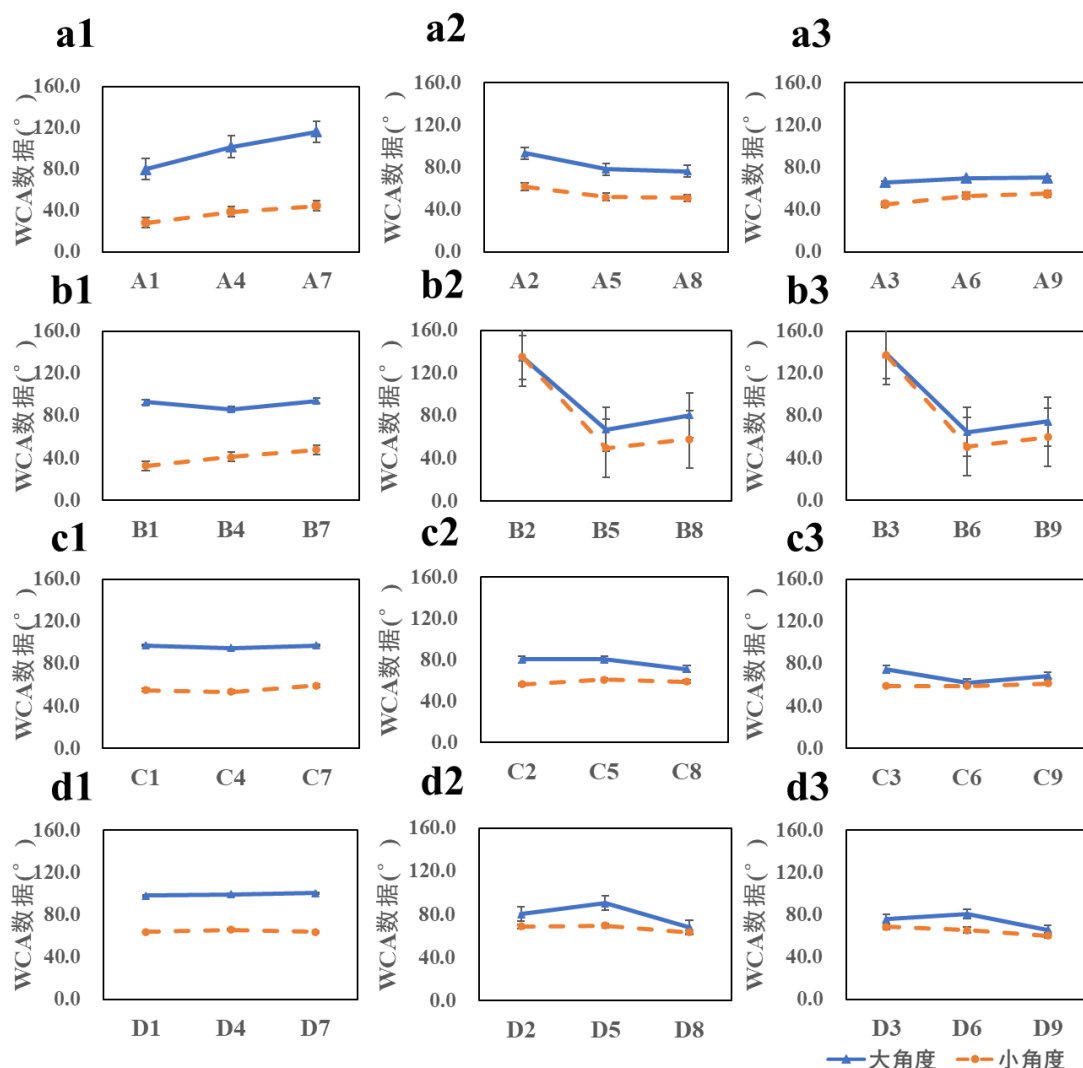


图 4-13 毛刺槽宽对样品 WCA 的影响。a、b、c、d)分别代表 ABCD 组样品；1, 2, 3 则代表每组分成的 3 个小组

Fig. 4-13 Effect of burr groove spacing on sample WCA. a, b, c, d) respectively correspond ABCD group samples. 1, 2, and 3 represent three groups that each group is divided into

从图 4-13 中看出，各组样品的数据折线的趋向大多都是平稳的，其中 b2、b3 图中的数据折线，能通过粗略相加减误差棒数据，可以看到大概是平稳的，因此能够得出结论——凹槽宽度对 WCA 的影响很小。

总的来说：3D 样品毛刺阵列参数中的①毛刺排列方式：平行或者错列对样品 WCA 数据没有产生较大影响；②毛刺角度：当毛刺角度在 $30\text{-}50^\circ$ 时， 40° 相对于样品来说，表面的 WCA 数据很大，疏水性能最佳，当毛刺角度在 $50\text{-}60^\circ$ 时，样品的 WCA 数据变化不大；③针刺距离：在 $50\text{-}150\ \mu\text{m}$ 之间，样品的 WCA 数据都是随着针刺距离的增大而减小的；④凹槽宽度对 WCA 的影响很小。

4.4.4 3D 样品涂层后性能讨论

4.4.4.1 水滴静态三相接触角 WCA 数据分析

可以看到涂层之后的 3D 样品拥有非常优异的疏水性能(除 C9、D9 号样品外), 样品表面 WCA 数据明显提升。

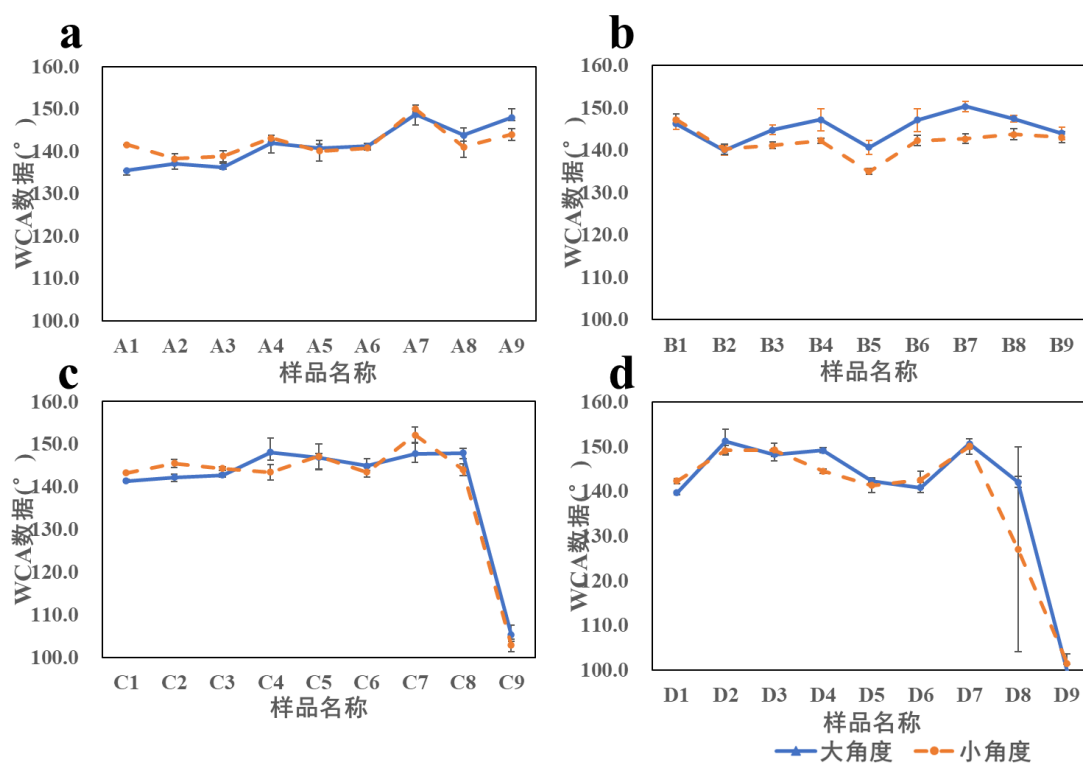


图 4-14 涂蜡后 ABCD 组各样品的 WCA 总体趋势图。a、b、c、d) 分别对应 ABCD 组样品的 WCA 数据

Fig. 4-14 WCA general trend diagram of each sample in ABCD group after waxing. a, b, c, d) respectively correspond to WCA data of ABCD group samples

从图 4-14 中看出, 除了 C9, D9 的 WCA 数据(大概在 $100^{\circ} \pm 3^{\circ}$)不是很高之外, 但也是属于疏水表面($WCA > 90^{\circ}$), 其余样品的 WCA 数据都很高, 甚至有些样品表面 WCA 达到了 150° , 形成了超疏水表面。说明当样品表面涂上“蜡”涂层时, 能够赋予样品以优异的疏水性能。

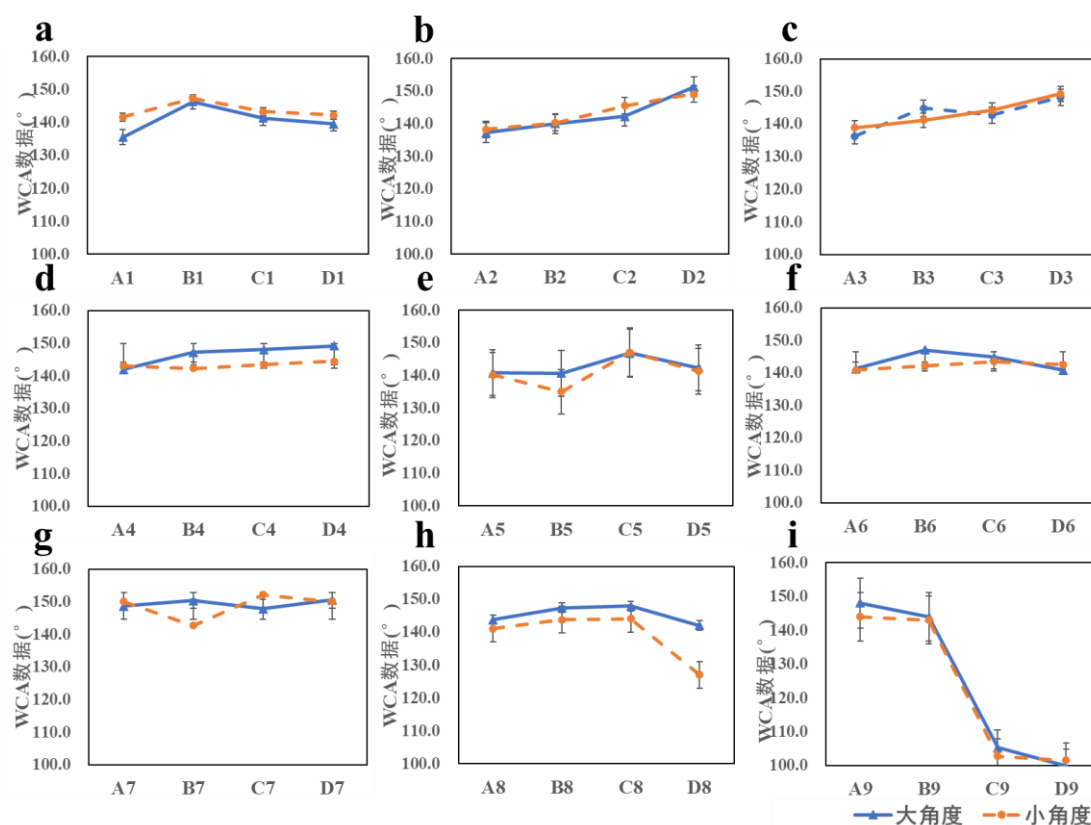


图 4-15 涂蜡后 ABCD 组各样品的毛刺角度对 WCA 的影响。a-i)代表 ABCD 组各组中除了毛刺角度不同，其余参数都一一相同的 9 小组样品，所对应的 WCA 数据图像

Fig. 4-15 Effect of burr angle of each sample in ABCD group on WCA after waxing. a-i) represents the WCA data images of nine groups of samples with the same parameters except the burr angle in each group of ABCD group

从图 4-15 中观察样品 WCA 数据时，并不能够从中看出：当毛刺角度发生变化时样品表面的亲疏水性能会发生何种变化。这可能是因为当 3D 样品涂上蜡后，光是有“蜡”层就能够起到很好的隔水作用，当水滴滴到样品表面时，让水滴尽可能地不发生扩散。但是当毛刺角度为 50° 、 60° 时，各有一个样品的 WCA 数据不是很完美，这说明可能当毛刺角度过大时，样品疏水性会变差。

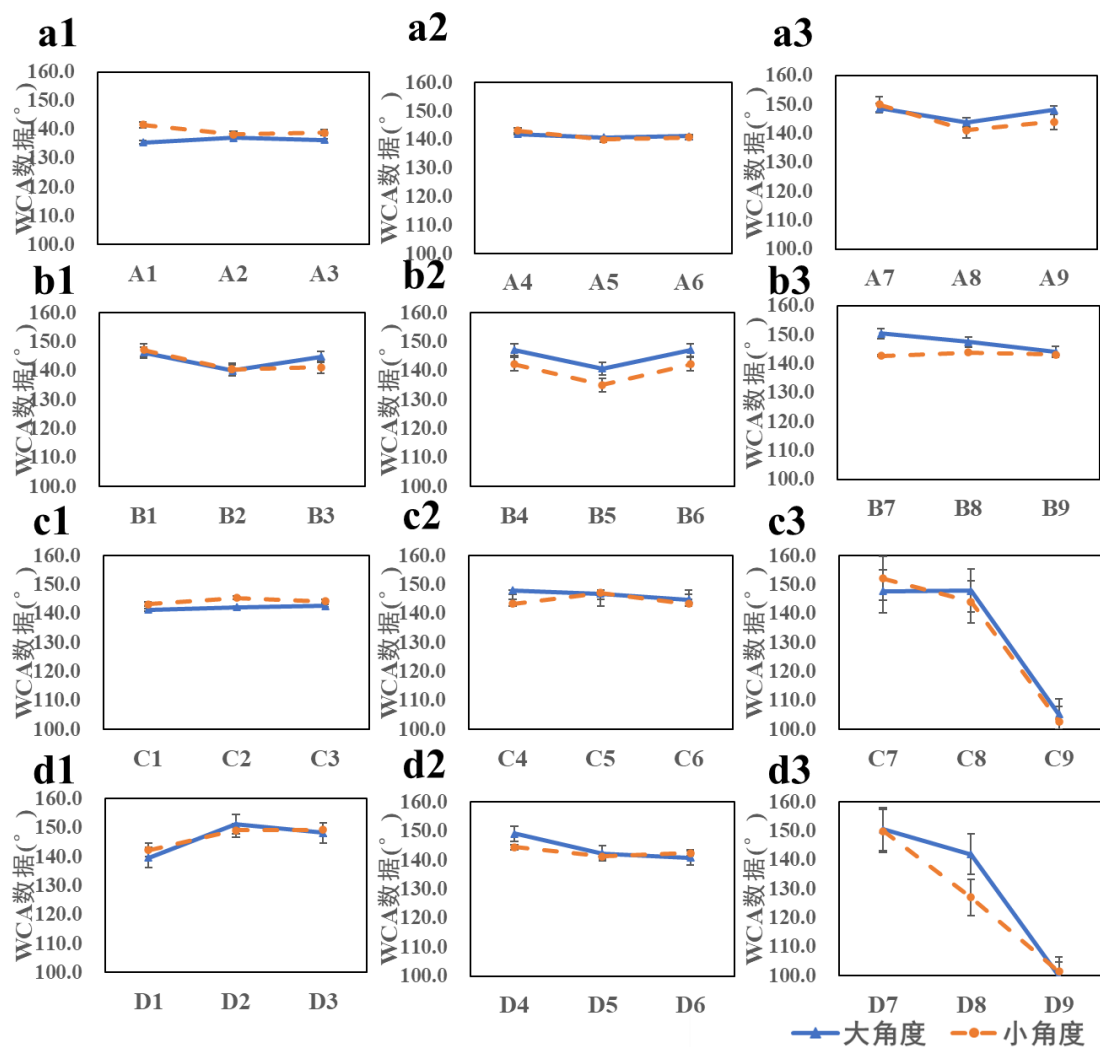


图 4-16 涂蜡后 ABCD 组各样品的针刺距离对 WCA 的影响。a、b、c、d)分别代表 ABCD 组样品；1, 2, 3 则代表每组分成的 3 个小组

Fig. 4-16 Influence of acupuncture distance of each sample in ABCD group on WCA after waxing. a, b, c and d) respectively correspond ABCD group samples. 1, 2, and 3 represent three groups that each group is divided into

由图 4-16 中 c3、d3 可看出，当样品涂上蜡层后，毛刺的针刺距离过于大时，会导致样品(C9、D9)表面毛刺无法起到托起水滴的作用，从而削弱样品的疏水能力。

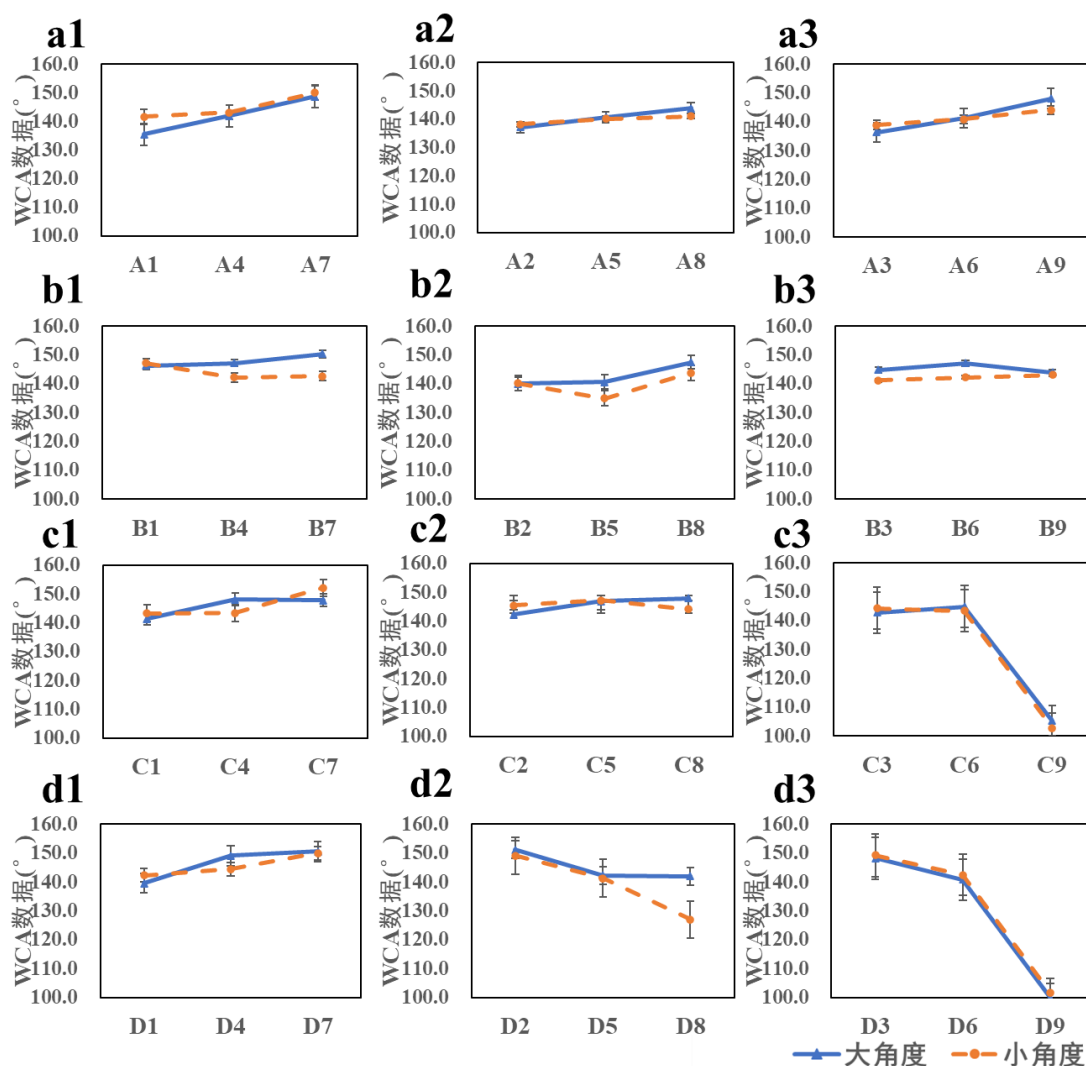


图 4-17 涂蜡后 ABCD 组各样品的毛刺槽宽对 WCA 的影响。a、b、c、d)分别代表 ABCD 组样品；1, 2, 3 则代表每组分成的 3 个小组

Fig. 4-17 Effect of burr groove spacing of each sample in ABCD group on WCA after waxing. a, b, c, d) respectively correspond ABCD group samples. 1, 2, and 3 represent three groups that each group is divided into

图 4-17 中 A(图 a1、a2、a3)、B(图 b1、b2、b3)全组样品随着毛刺凹槽距离的增加,疏水性逐渐增大,这可能是当毛刺凹槽距离过小,单位面积内毛刺很多,凹槽之间可能充当起了“疏解员”,会将水滴有序得疏散开。C(图 c1、c2)、D(图 d1)组的部分样品也是随着凹槽距离增加,疏水性能变好的,这可能是因为虽然过高角度的毛刺虽然会砸破水滴,但是过于密集的毛刺依旧可以限制水滴的走向,从而使得水滴在其表面聚集。但是当看图 c3、d2 和 d3 时,发现随着凹槽距离增加、疏水性能变差,这可能是因为当样品毛刺角度到达 50-60°时,毛刺比较竖立、

已经不能够托起水滴，同时随着凹槽距离增加，当水滴落下时可能直接滴在了毛刺根部的平面上。这个时候不论单位面积内有多少毛刺，都不能够去托起水滴。

总的来说：3D 样品涂蜡后的 WCA 数据都大幅度的提高了，毛刺阵列参数中的①毛刺角度：当毛刺角度在 50-60°时，可能会对削减样品的疏水性能；②针刺距离：在 50-150 μm 之间，样品的 WCA 数据都是随着针刺距离的增大而减小的；③凹槽宽度对 WCA 的影响有一个最佳值，这个最佳值的界定还需要毛刺角度来配合，当毛刺角度在 30-40°时，在 50-150 μm 范围内 150 μm 为最佳值，当毛刺角度在 50-60°时，在 50-150 μm 范围内 50 μm 为最佳值。

4.4.4.2 滚动角 SA 数据的分析

涂蜡后 3D 样品，不仅 WCA 数据很优秀，而且滚动角 SA 数据相比较于平板涂蜡样品(滚动角为 $56.7^\circ \pm 0.5^\circ$)也很优秀，除 C9、D9 样品之外，这两样品滚动角 SA 数据无法测得，涂蜡后的 3D 样品滚动性能，甚至能够和天然竹叶阴面相媲美。

滚动角 SA 数据命名方式的具体含义，顺毛刺：从顺着毛刺的方向滚落的水滴滚动角；逆毛刺：从与毛刺走向相反方向滚落的水滴滚动角；跨毛刺：从横跨叶脉的方向滚落的水滴滚动角；平均值指的是三个方向滚动角 SA 数据的加和平均值。

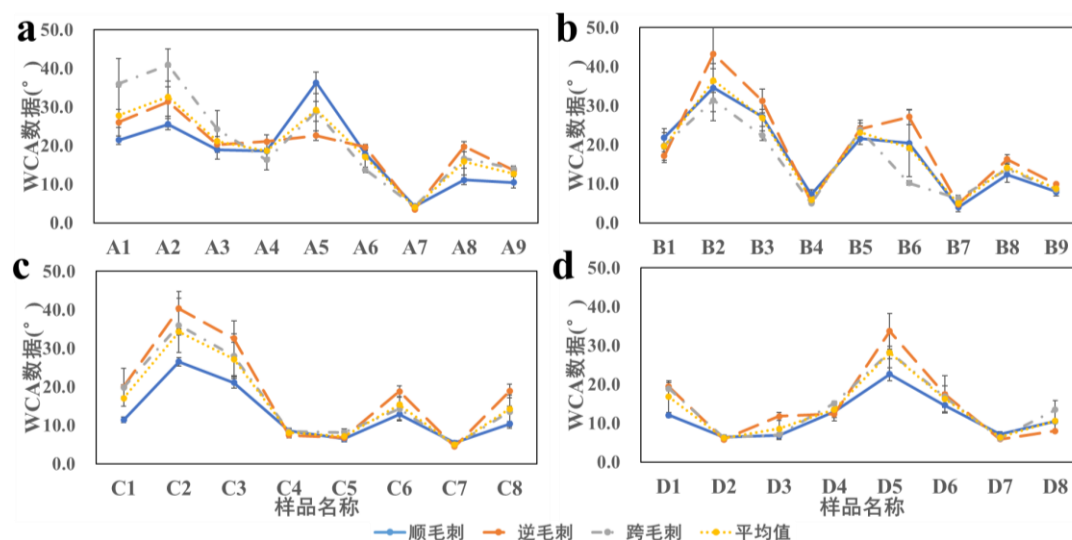


图 4-18 涂蜡后 ABCD 组各样品的滚动角总体趋势图。a、b、c、d)分别对应 ABCD 组样品的 WCA 数据

Fig 4-18 Overall trend diagram of rolling angle of each sample in ABCD group after waxing. a, b, c, d) respectively correspond to WCA data of ABCD group samples

图 4-18: 从图中可以看到, 当平板样品同时拥有毛刺结构和蜡层时, 样品表面的滚动性能都大大提升了, 滚动角都要比平板样品、平板涂蜡样品都要低。而且能够看到四张图片中, 基本上蓝色曲线就是顺毛刺的滚动角是最小的, 说明顺着毛刺水滴最容易滚落, 这正符合天然竹叶毛刺生长的走向, 说明竹叶生长的结构都是最利于其生长的结构。

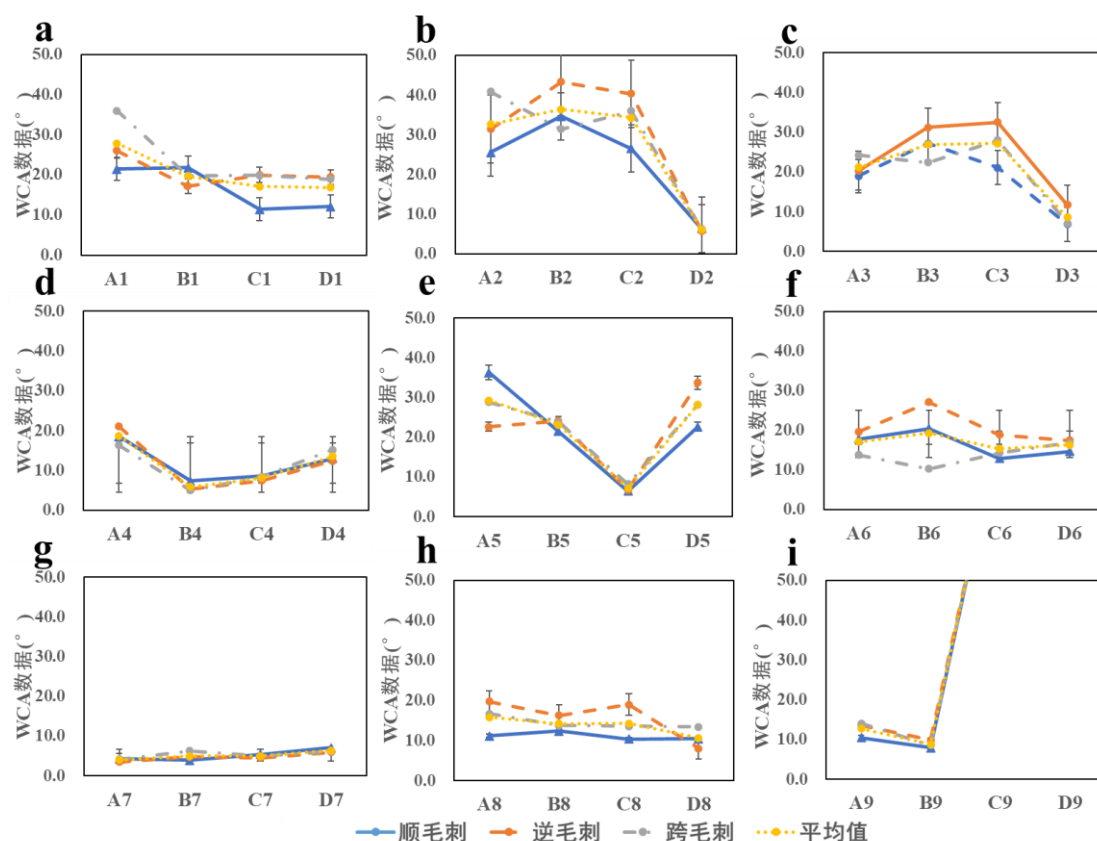


图 4-19 涂蜡后 ABCD 组各样品的毛刺角度对滚动角的影响。a-i)代表 ABCD 组各组中除了毛刺角度不同, 其余参数都一一相同的 9 小组样品, 所对应的 WCA 数据图像, 其中 i 图中把 C9、D9 滚动角设成了 90° =无滚动角

Fig. 4-19 Influence of burr angle of each sample in ABCD group on rolling angle after waxing. a-i) represents the WCA data images of nine groups of samples with the same parameters except the burr angle in each group of ABCD group. In figure i, the rolling angles of C9 and D9 are set to 90° = no rolling angle

从图 4-19 的 g 图中看到, 该小组的样品能够有很好的滚动性能。其余样品在图片上看不出其他的规律。不同参数下, 各个样品的不同毛刺角度都可以拥有低滚动角。

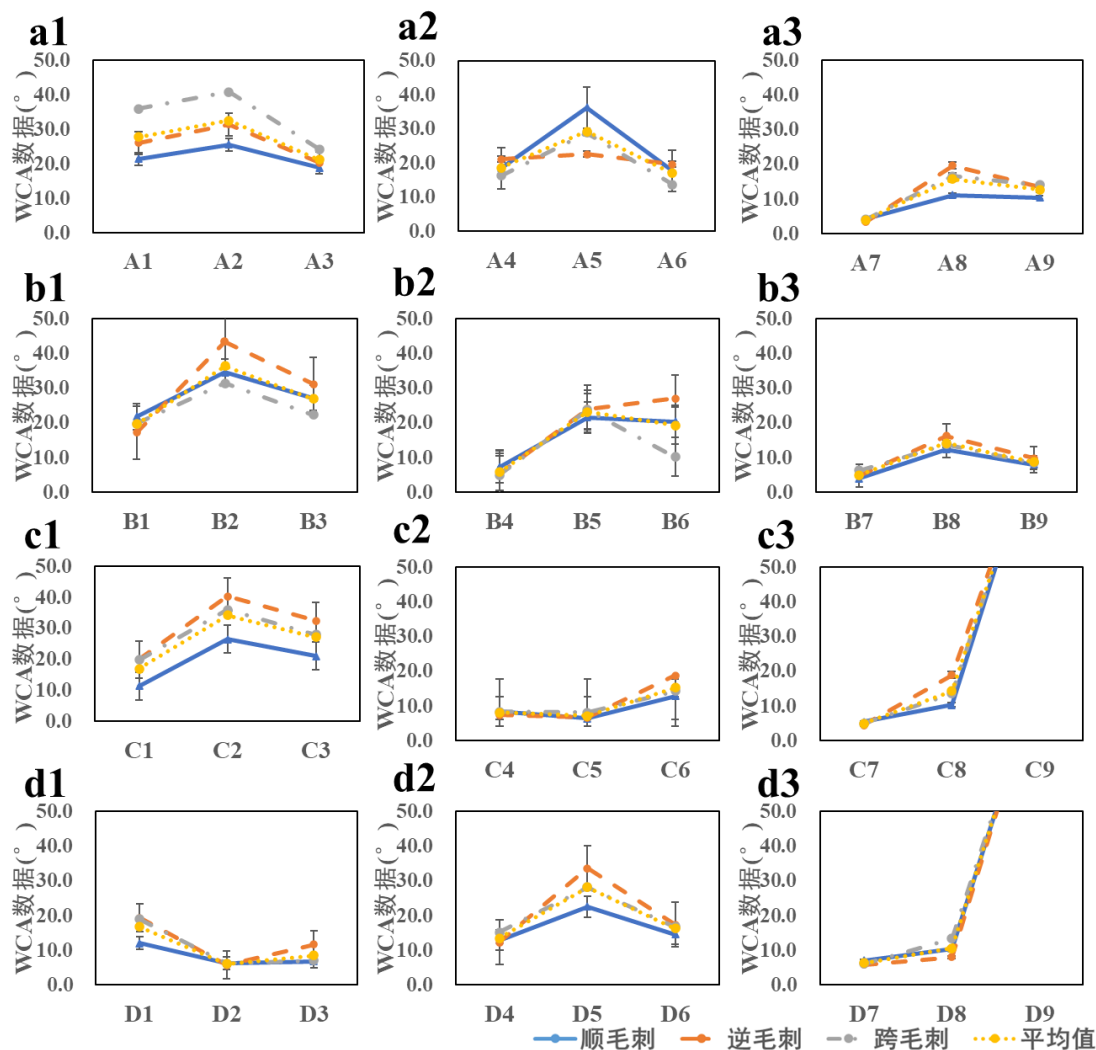


图 4-20 涂蜡后 ABCD 组各样品的针刺距离对滚动角的影响。a、b、c、d) 分别代表 ABCD 组样品；1, 2, 3 则代表每组分成的 3 个小组

Fig. 4-20 Influence of acupuncture distance of each sample in ABCD group on rolling angle after waxing. a, b, c, d) respectively correspond ABCD group samples. 1, 2, and 3 represent three groups that each group is divided into

由图 4-20 可知, 除图 a1、a2、和 d1 之外, 其他样品都是在针刺距离最小 $50\ \mu\text{m}$ 的时候拥有最好的滚动性能, 说明当单位面积内的毛刺数量变多时, 毛刺更好地托起水滴, 使得水滴与表面接触面积变小, 有利于水滴的滚动, 所以样品拥有低滚动性。

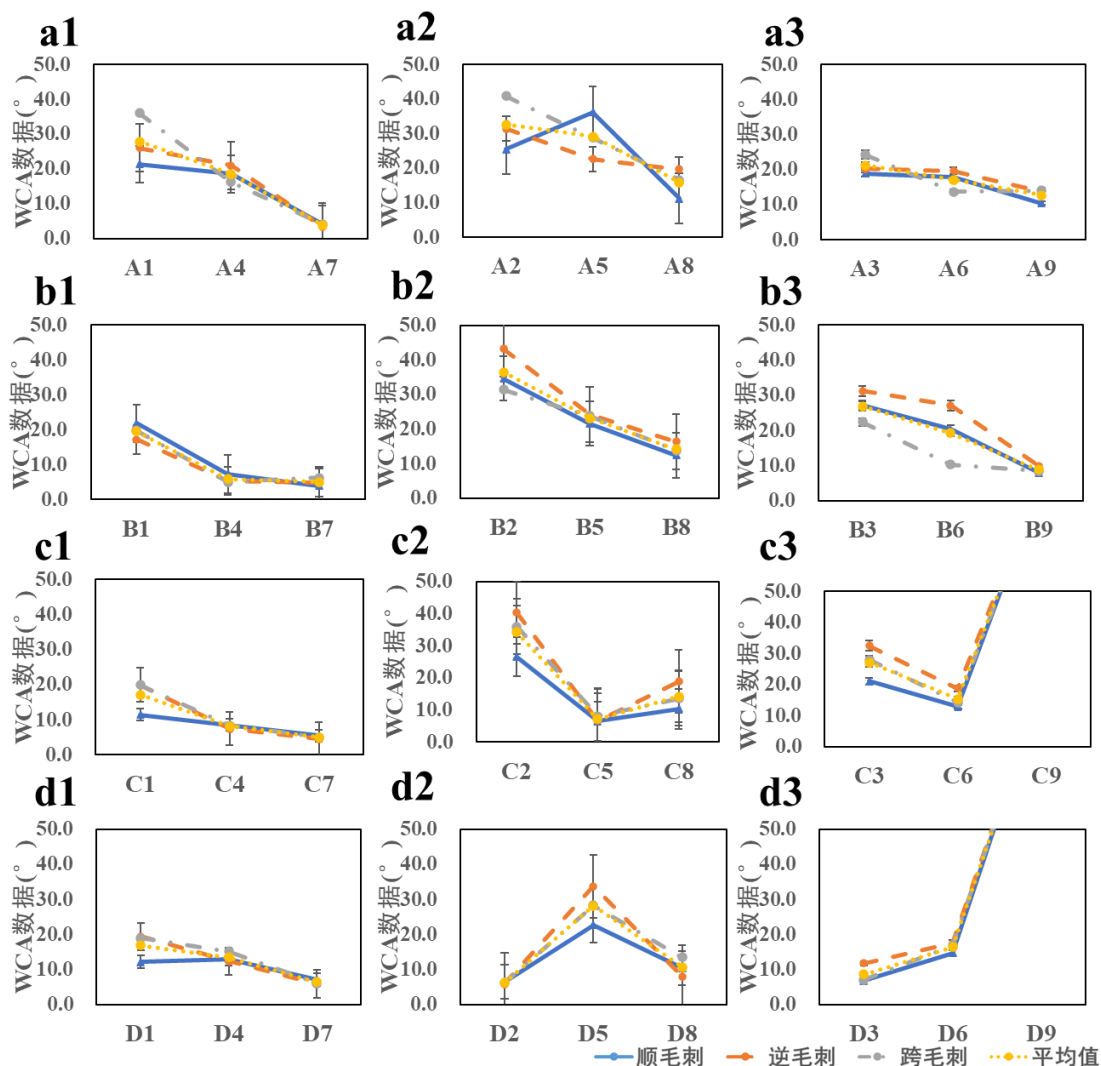


图 4-21 涂蜡后 ABCD 组各样品的毛刺槽宽对滚动角的影响。a、b、c、d) 分别代表 ABCD 组样品；1, 2, 3 则代表每组分成的 3 个小组

Fig. 4-21 Effect of burr groove spacing of each sample in ABCD group on rolling angle after waxing. a, b, c and d) respectively correspond ABCD group samples. 1, 2, and 3 represent three groups that each group is divided into

由图 4-21 可发现，除了图 c3 和 d3 之外，其他图片中的样品组，都是当毛刺凹槽距离变大时，滚动角反而是在变好的走向，这可能是因为，当凹槽距离变宽时，水滴在滚动时，受到的限制变少。

总的来说：涂蜡后的 3D 样品滚动性能大幅度增加。样品毛刺阵列参数中对滚动性能的影响结果结论如下：①毛刺角度：当毛刺角度在 30-60°时，表面的 SA 数据变化有点难以定义；②针刺距离：在 50-150 μm 之间，针刺距离最小 50 μm

的时候拥有最好的滚动性能；③毛刺凹槽距离：在 50-150 μm 之间，毛刺凹槽距离变大时，滚动角反而是在变好的走向。

4.4.4.3 自清洁实验结果分析

因为复刻出了各项数据都很接近天然竹叶阴面的仿生 3D 样品，同时为了进一步说明仿生 3D 样品拥有和竹叶一样的自清洁能力，所以对仿生 3D 样品进行了自清洁实验，使用光学影像的方式展示了仿生表面的自洁效果实验，将样品放在倾斜的玻璃板上，使用进液器模拟雨水滚落的水滴形态，发现“雨水”能够轻松带走样品表面的“污染物”，图 4-22 中虚线框内是水滴滚过，带走“污染物”后的清洁区域。可以看到 3D 仿生样品拥有同天然竹叶阴面一般，优异的自清洁能力，同时也说明了使用 3D 打印技术结合浸渍法，能够制备出竹叶阴面的仿生材料。

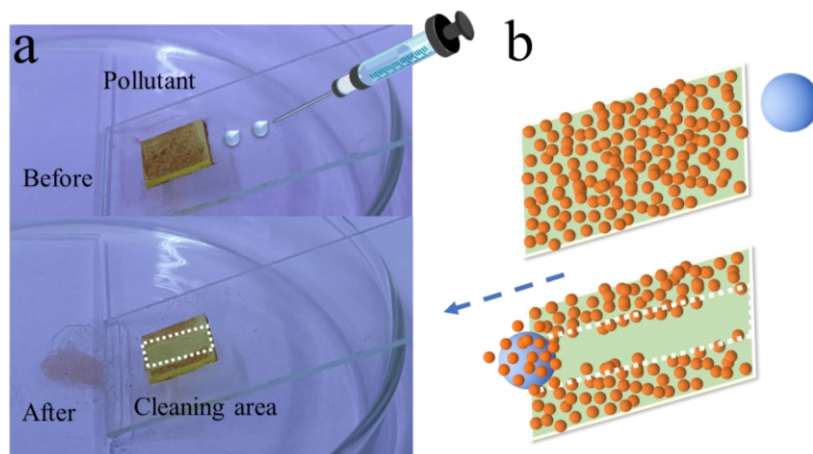


图 4-22 自清洁实验效果图。a)实验现象图，b)实验过程模拟图

图 4-22 Self-cleaning effect of the biomimetic surface. a) experimental phenomenon diagram, b) experimental process simulation diagram

4.4.5 竹叶阴面疏水机理分析

根据上述所有实验结果可得，竹叶阴面表面存在的“蜡”与毛刺都是使得竹叶阴面比竹叶阳面疏水的原因。如果样品表面仅有毛刺存在时，进行样品表面润湿性测试时，发现有许多样品表面的 WCA 数据，相比于没有毛刺的样品(硬性树脂 WCA $72^\circ \pm 0.5^\circ$)几乎没有提高。但是在也有一些 3D 样品在测试中表现得较为疏水，比如 B2、B3 号样品。与此同时，在对一些所谓的“亲水”样品进行测试的时候，研究者从平行于叶脉角度观察水滴情况时，观察到有一瞬间，水滴能够被毛刺托起，但是水滴很快就被“扎破”、铺展、进入到毛刺根部，从而在表观

上呈现出亲水状态；这说明毛刺如果调整好参数，是可以有托起水滴的能力，但是不够稳定。恰好“蜡”的存在，能够给予样品表面良好的疏水性能，但是光有“蜡”，会让表面粘附力也变大，使得滚动角变大(平板涂蜡样品的滚动角 SA 数据为 $56.7^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$)，不能完全达到自清洁效果。所以蜡和毛刺的两者的相互作用，恰好能够弥补各自的缺憾，可以看到涂蜡的 3D 样品的 WCA 能够达到超疏水程度，并且极大的降低了原来只涂蜡样品的滚动角，可以说是达到了自清洁(如 A7、B7、C7、D7 号样品)。

分析 3D 仿生样品自清洁成因，可能毛刺形成架桥现象；使样品表面与水滴接触时拥有更多的空隙，同时蜡质的存在降低了样品的表面能，使得水滴能被更稳定地托起，二者共同作用使得竹叶阴面拥有高 WCA、低滚动角的优异性能。所以 3D 仿生样品 WCA 模型，是涂有蜡的毛刺与水滴的接触面之间产生空隙，类似于 Transition 模型如图 4-23a，滚动角模型如图 4-23b。

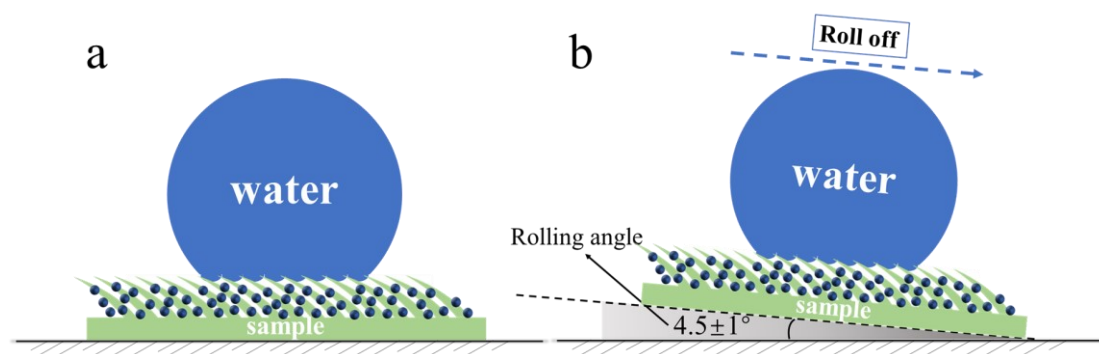


图 4-23 3D 仿生材料表面示意图。a)3D 仿生材料接触角示意图，b)3D 仿生材料滚动角示意图

Fig. 4-23 Schematic diagram of 3D bionic material surface. a) 3D biomimetic material contact angle diagram, b) 3D bionic material rolling angle diagram

4.5 本章小结

使用 3D 技术复刻竹叶阴面毛刺结构，制得 3D 样品，通过测试 3D 样品表面的润湿性能，来推测毛刺结构的对竹叶阴面的自清洁起到何种作用。通过实验发现，3D 样品相较于没有毛刺结构的平板样品来说，WCA 并没有很好的提升(平板样品 WCA 为 $72.12^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ ，A3 号 3D 样品的 WCA 为 65.84°)；但是滚动角数值有所下降(平板样品没有滚动角，B2 号 3D 样品的滚动角为 52.14°)。

在设计 3D 样品的过程中，为了探究 3D 样品最佳参数，以及探究各参数对样品亲疏水性会产生何种影响，所以设计了多种有规律性参数的 3D 样品。通过

对这些 3D 样品进行测试, 根据所得数据进行分析, 得出结论: 毛刺排列方式: 毛刺平行或者错列对样品表面的润湿性没有任何影响; 从图 4-10 b 中能够得出, 当毛刺角度在 40° 时, 样品表面 WCA 数据最好; 从图 4-12 中能看出, 毛刺针刺间距在 $50\text{-}150\ \mu\text{m}$ 之间时, 毛刺针刺距离为 $50\ \mu\text{m}$ 时, 样品表面 WCA 数据最佳; 从图 4-13 中能够看到, 毛刺凹槽间距在 $50\text{-}150\ \mu\text{m}$ 之间, 对样品 WCA 数据影响不大。

考虑到 3D 样品的 WCA(A3 样品 WCA 为 65.84°) 数据与原来竹叶阴面 WCA($127^\circ \pm 3^\circ$) 数据存在很大差异; 为了提高样品疏水性能, 综合上一章结论, 在 3D 样品表面涂上了蜡层。测试发现涂上蜡层后的 3D 样品中, 有些样品的 WCA 可以达到 150° (A7、B7、C7、D2 和 D7 号样品), 并且滚动角 SA 数据也很优秀, A7、B4、B7、C5、C7、D2、D3 和 D7 号样品的滚动角 SA 数据都小于 7° 。

通过对平板样品涂蜡(滑动角为 $56.7^\circ \pm 0.5^\circ$) 和 3D 样品涂蜡后的 SA 数据相比较, 说明了毛刺的存在对于样品的滚动角来说是至关重要的, 这也是竹叶阴面为什么不仅是疏水的, 又是自清洁的本质原因。

最后通过对平板样品、3D 样品、涂蜡平板样品、涂蜡 3D 样品的 WCA、SA 数据的分析比较, 分析 3D 仿生样品自清洁成因, 可能毛刺形成架桥现象; 同时蜡质的存在降低了样品的表面能, 使得水滴能被更稳定地托起, 二者共同作用使得竹叶阴面拥有高 WCA、低滚动角的优异性能。并且得出 3D 仿生样品 WCA 模型, 类似于 Transition 模型。根据实验得出的竹叶阴面疏水自清洁机理, 能够为之后自清洁材料的开发提供理论依据。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

在对天然竹叶生物材料进行研究的过程中,发现天然叶片阴阳面亲疏水性不同,通过对阴阳面的微观结构进行考察,发现竹叶阴面有明显的毛刺和球状物分布,而阳面无明显毛刺分布。同时,在显微镜观察过程中,测得了竹叶阴面表面的毛刺长度约在 150-300 μm 左右、毛刺前后距离(针刺距离)约 50-300 μm 、叶脉间距(凹槽距离)约 100-150 μm 、叶脉高度约 50 μm ,这些数据将作为之后的实验参考。为了找出竹叶阴面疏水原因进行了下面的实验探究。

首先,采用红外光谱分析、X 射线荧光光谱分析、热分析、气相色谱-质谱分析、液相色谱-高分辨质谱仪等对竹叶阴面的球状物的成分进行分析,最终确定球状物中疏水物质约占 54.633%,且疏水物中大部分属于“蜡”质。在确定竹叶阴面未知成分为生物蜡后,使用了两种方法(气相沉积法、浸渍法)对该蜡涂层进行模仿,经过实验现象以及实验结果的比对,最终采用浸渍法来给样品表面涂上石蜡,以此达到模拟竹叶自然生长的生物蜡。实验探究出了竹叶阴面表面物质,是使得竹叶阴面疏水的原因之一。

然后,利用 3D 技术复刻竹叶阴面毛刺阵列结构,对阴面立体毛刺进行系统的分析,通过不断调整毛刺阵列的各个参数,找出影响毛刺结构润湿性能力的关键因素或者说找出毛刺阵列的最佳参数:毛刺长度 200 μm ;毛刺角度 40°-50°;毛刺针刺距离 50 μm ;毛刺凹槽距离 50-150 μm 都对阵列亲疏水性无影响,但在涂蜡的情况下 150 μm 为最佳值;毛刺排列方式平行或者错列对其表面湿润性无影响。实验所得的这些参数,将有助于构造出仿天然竹叶阴面的仿生材料。实验通过 3D 技术复刻了竹叶阴面毛刺结构,从结果能够看出竹叶阴面的毛刺结构因素也是使其变得疏水的原因之一。

最终,通过对竹叶表面成分的模仿加竹叶结构的模仿,制备出了 3D 仿生材料。下图 5-1 是未有毛刺结构的平板样品、涂有“蜡”的平板样品、有毛刺结构的 3D 样品(拥有最佳性能的 3D 样品)、有毛刺结构并涂“蜡”的 3D 样品(3D 仿生材料)一一对应的水滴三相接触角数据图。从图中我们能够看到蜡质涂层、毛

刺结构都能对样品表面的湿润性产生影响，两者相加能够达到了“1+1>2”的较为完美的建构物(A7号样品涂蜡层后的 WCA 为 150° ， $SA < 7^\circ$)。

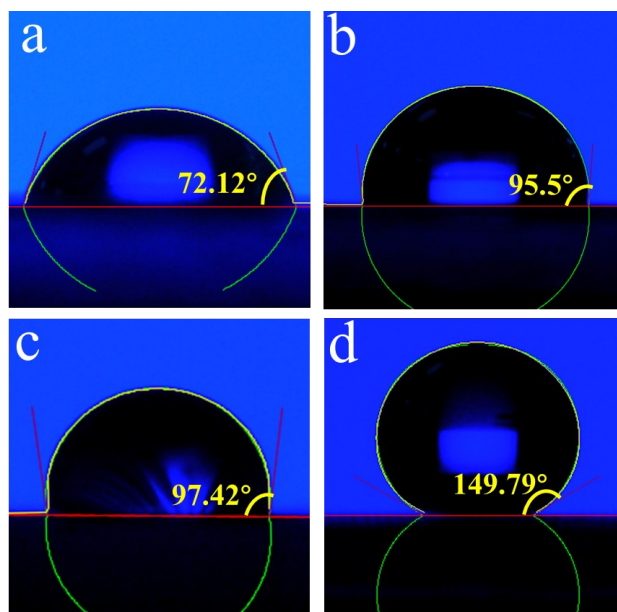


图 5-1 样品性能测试图。a、b、c、d)分别为未有毛刺结构的平板样品，涂有“蜡”的平板样品，有毛刺结构的 3D 样品，有毛刺结构并涂“蜡”的 3D 样品对应的 WCA

Fig. 5-1 Sample performance test diagram. a, b, c, d) are respectively flat samples without burr structure, flat samples coated with wax, 3D samples with burr structure and WCA corresponding to 3D samples with burr structure and coated with wax

通过水滴三相接触角、滚动角的测定和实验结果数据对比分析，发现竹叶表面的球状蜡质使竹叶具有较大的疏水性(WCA $127^\circ \pm 3^\circ$)，从而实现水滴的团聚成液滴状；加之，竹叶表面的毛刺能够形成架桥现象，借助“桥下”的空气层，使团聚的液滴更容易滚落($SA 7.5^\circ \pm 3^\circ$)，两者相互协作、从而使竹叶阴面具备自清洁性能。

通过对比自然界中竹叶感光面和背光面的结构差异，能让我们更加深刻、深入的去理解生物体自清洁能力的根源，为自清洁材料的开发，提供更深刻的实验和理论依据。

5.2 展望

借助 3D 打印仿生和表界面疏水性涂层处理，本文完美的复刻了竹子叶的微纳结构和界面特性，并发现竹叶的自清洁能力归因于竹叶阴面的三维毛刺立体结构和表面生物蜡质的微纳结构的协同作用。此外，本文还探究了水滴在 3D 仿生

材料上的接触角模型，近似 **Transition** 模型。总之，通过本文对竹叶感光面和背光面的结构和亲疏水性的差异性研究，有助于更加深入的理解生物材料自清洁能力的根源和本质，并为自清洁材料的开发提供实验和理论依据。

然而，本研究对竹叶阴面结构仿生研究和 3D 结构复刻，仍有一定的不足，例如：①3D 样品的耐磨性不高，样品的绒毛结构容易坍塌或受损，从而导致样品测试数据的标准偏差较大。②3D 打印成品尺寸有限，以及打印成本较大，暂时还无法进行实际应用。因而，后续我们将期望用陶瓷材料替代光固化树脂进行 3D 复刻，以便获得具有更高强度和结构稳定性的仿生材料，为自清洁结构膜产品开发提供可能。此外，借助竹叶表面的自清洁特性，开发防雾、防冰结构的材料也将成为下一步工作的重点。

参考文献

- [1] Zhang C, Zhang X, Shen H C, et al. Superior self-cleaning surfaces via the synergy of superhydrophobicity and photocatalytic activity: Principles, synthesis, properties, and applications[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 428: 139430-139447.
- [2] Sethi K S, Manik G. Recent progress in super hydrophobic/hydrophilic self-cleaning surfaces for various industrial applications: a review[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2018, 57 (18): 1932-1952.
- [3] Anna R, Maria Z, Wojciech K, et al. Self-cleaning coatings and surfaces of modern building materials for the removal of some air pollutants[J]. *Materials*, 2021, 14(9): 2161-2178.
- [4] AnanthaIyengar G, JunCheol L, Gopalan S, et al. Recent progress in the abatement of hazardous pollutants using photocatalytic TiO₂-based building materials[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(9): 1854-1901.
- [5] Dounia D, Bouchra L, Abdelfettah B. Review on dew water effect on soiling of solar panels: Towards its enhancement or mitigation[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2022, 49(11): 101774-101786.
- [6] Gao T, Yu S W, Wang H H, et al. MOFs-based photocatalytic self-cleaning membranes for highly efficient wastewater treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 278: 118891-118908.
- [7] Pu H K, Dai H Z, Zhang T, et al. Metal nanoparticles with clean surface: the importance and progress[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022, 32: 100927-100933.
- [8] Zhu C Q, Gao Y R, Huang Y Y, et al. Controlling states of water droplets on nanostructured surfaces by design[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(46): 18240-18245.
- [9] Wang S, Jiang L. Definition of superhydrophobic states[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(21): 3423-3424.

- [10] Abraham M. The Lotus effect: Superhydrophobicity and metastability[J]. *Langmuir*, 2004, 20(9): 3517-3519.
- [11] Jaroslaw D, Emil C. Superhydrophilic and superwetting surfaces: definition and mechanisms of control[J]. *Langmuir*, 2010, 26(24): 18621-18623.
- [12] Otitoju T, Ahmad A, Ooi B. Superhydrophilic (superwetting) surfaces: A review on fabrication and application[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 47: 19-40.
- [13] Wang D H, Sun Q Q, Hokkanen M J, et al. Design of robust superhydrophobic surfaces[J]. *Nature*, 2020, 582(7810): 55-59.
- [14] Si Y F, Dong Z C, Jiang L. Bioinspired designs of superhydrophobic and superhydrophilic materials[J]. *ACS Central Science*, 2018, 4(9): 1102-1112.
- [15] Fernando L D, Ray S, Simpson C, et al. Remediation of fouling on painted steel roofing via solar energy assisted photocatalytic self-cleaning technology: Recent developments and future perspectives[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2022, 24(7): 2101486-2101520.
- [16] Hadi S, Reza N, Ahmad R. Evaluation of super-hydrophobicity of chemical-resistant magnetic spiky nickel nanowires grafted with silane coupling agent for highly efficient oil/water separation[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 28: 101685.
- [17] Henry T, Martins P, Eustache E, et al. Assessment of atomic layer deposited TiO₂ photocatalytic self-cleaning by quartz crystal microbalance[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2020, 38(4): 043404-043409.
- [18] Ou Y X, Wang H Q, Ouyang X, et al. Recent advances and strategies for high-performance coatings[J]. *Progress in Materials Science*, 2023, 136: 101125-101175.
- [19] Wang Y B, Kang L H, Li Z X, et al. Preparation and self-cleaning performance of carbon-based superhydrophobic coatings based on non-fluorine and non-toxic corn straw[J]. *Molecules*, 2021, 26(21): 6401-6413.
- [20] 张雪梅, 梅新奇, 王广, 等. 喷涂法制备超疏水涂层及其在多种基底表面的应用研究[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(01): 277-281+286.

- [21] Yoon S Y, Kim Y J, Lee Y R, et al. Highly stretchable metal-polymer hybrid conductors for wearable and self-cleaning sensors[J]. NPG Asia Materials, 2021, 13(1) :4-18.
- [22] Liu E Y, Yin X L, Hu J H, et al. Fabrication of a biomimetic hierarchical superhydrophobic Cu-Ni coating with self-cleaning and anti-corrosion properties[J]. Colloids and Surfaces A, 2020, 586(C): 124223-124232.
- [23] Multanen V, Bhushan B. Bioinspired self-healing, Super-liquiphobic and self-cleaning hydrogel-coated surfaces with high durability[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 2019, 377(2150): 0117-0134.
- [24] Pan Y Y, Qiu C D, Qin S J, et al. In situ construction of a favorable cathode electrolyte interphase through a fluorosilane additive for high-performance Li-rich cathode materials[J]. Rare Metals, 2022, 41(11): 3630-3638.
- [25] Abou E T, Elsisy H G, Elsayad G M, et al. Fabrication of new multifunctional cotton/lycra composites protective textiles through deposition of nano silica coating[J]. Polymers, 2021, 13(17): 2888-2900.
- [26] Shchelokova E A, Tyukavkina V T, Tomaini, Tsiryatyeva A V, et al. Synthesis and characterization of SiO₂-TiO₂ nanoparticles and their effect on the strength of self-cleaning cement composites[J]. Construction and Building Materials, 2021, 283(2): 122769-122780.
- [27] 朱四琛, 孙永军, 孙文全, 等. 絮凝法在重金属废水处理中的研究进展与应用[J]. 净水技术, 2018, 37(11): 40-50.
- [28] 孙永军, 吴卫杰, 肖雪峰, 等. 絮凝法去除水中藻类研究进展[J]. 化学研究与应用, 2017, 29(02): 153-159.
- [29] Mruthunjayappa M H, Kotrapannavar N S, Mondal D. Bioinspired engineering protein nanofibrils-based multilayered self-cleaning membranes for universal water purification[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127561-127563.
- [30] Zia J, Fatima F, Riaz U. A comprehensive review on the photocatalytic activity of polythiophene-based nanocomposites against degradation of organic pollutants[J]. Catalysis Science & Technology, 2021, 11(20): 6630-6648.

- [31] Alon H, Vitoshkin H, Ziv C, et al. Self-Cleaning biomimetic surfaces—the effect of microstructure and hydrophobicity on conidia repellence[J]. *Materials*, 2022, 15(7): 2526-2532.
- [32] Wolfe D B, Qin D, Whitesides G M. Rapid prototyping of microstructures by soft lithography for biotechnology[J]. *Methods in molecular biology*, 2010, 583: 81-107.
- [33] Milles S, Soldera M, Kuntze T, et al. Characterization of self-cleaning properties on superhydrophobic aluminum surfaces fabricated by direct laser writing and direct laser interference patterning[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 525: 146518-146527.
- [34] Tian W C. Research progress of laser lithography[J]. *Journal of Physics Conference Series*, 2023, 2608(1): 012016-012024.
- [35] Galiano F, Song X, Marino T, et al. Novel photocatalytic PVDF/Nano-TiO₂ hollow fibers for environmental remediation[J]. *Polymers*, 2018, 10(10): 1134-1154.
- [36] Xing Y H, Lei E, Chen Y N, et al. Morphological control and hydrophilic properties of TiO₂ nanorod/nanotube films by hydrothermal method[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2022, 51(8): 4565-4579.
- [37] Wang Z X, Florent G, Pan F, et al. Self-cleaning and air purification performance of Portland cement paste with low dosages of nano dispersed TiO₂ coatings[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 263: 120588-120596.
- [38] González-Sánchez J F, Taşci B, Fernández J M, et al. Improvement of the depolluting and self-cleaning abilities of air lime mortars with dispersing admixtures[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 292: 126069-126087.
- [39] Li Y, Sasaki T, Shimizu Y, et al. A hierarchically ordered TiO₂ hemispherical particle array with hexagonal-non-close-packed tops: synthesis and stable superhydrophilicity without UV irradiation[J]. *Small*, 2008, 4(12): 2286-2291.
- [40] Teghil R, Curcio M, De Bonis A. Substituted hydroxyapatite, glass, and glass-ceramic thin films deposited by nanosecond pulsed laser deposition (PLD) for biomedical applications: A systematic review[J]. *Coatings*, 2021, 11(7): 811-842.

- [41] Xu M, Shen L, Jiang W, et al. Fabrication of Ni-SiC superhydrophilic surface by magnetic field-assisted scanning electrodeposition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 799: 224-230.
- [42] Wang X W, Fan W, Fan Z W, et al. Substrate modified thermal stability of mono- and few-layer MoS₂[J]. Nanoscale, 2018, 10(7): 3540-3546.
- [43] 刘萍, 林益军, 艾陈祥, 等. 自清洁表面研究进展[J]. 涂料工业, 2016, 46(05): 76-80.
- [44] Löffler R J G, Hanczyc M H, Gorecki J. A camphene-camphor-polymer composite material for the production of superhydrophobic absorbent microporous foams[J]. Scientific Reports, 2022, 12(1): 243-253.
- [45] Kharbanda Y, Urbańczyk M, Laitinen O, et al. Comprehensive NMR analysis of pore structures in superabsorbing cellulose nanofiber aerogels[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(51): 30986-30995.
- [46] Yu Z W, Yun Frank F, Gong Z Y, et al. A novel reusable super-hydrophilic NiO/Ni mesh produced by a facile fabrication method for superior oil/water separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(22): 10821-10826.
- [47] Huang F C, Zhao Q H, Yang J, et al. Spherical mesophase soft carbon materials with micro-nano composite structure and their applications in lithium-ion batteries[J]. Energy Sources Part A Recovery Utilization and Environmental Effects, 2018, 40(14): 1675-1680.
- [48] Kondo R, Nakajima D, Kikuchi T, et al. Superhydrophilic and superhydrophobic aluminum alloys fabricated via pyrophosphoric acid anodizing and fluorinated SAM modification[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 725: 379-387.
- [49] Kang H J, Liu Y Nio, Lai H, et al. Under-Oil switchable super-hydrophobicity to superhydrophilicity transition on TiO₂ nanotube arrays[J]. ACS Nano, 2018, 12: 1074-1082.
- [50] Feng X J, Zhai J, Jiang L. The fabrication and switchable super-hydrophobicity of TiO₂ nanorod films[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(32): 5115-5118.

- [51] Niu C N, Han J Y, Hu S P, et al. Fast and environmentally friendly fabrication of superhydrophilic-superhydrophobic patterned aluminum surfaces[J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 22: 100830-100841.
- [52] Li Y L, Luong D X, Zhang J B, et al. Laser-Induced graphene in controlled atmospheres: from superhydrophilic to superhydrophobic surfaces[J]. Advanced Materials, 2017, 29(27): 0496-0504.
- [53] Du Q F, Ai J, Qin Z L, et al. Fabrication of superhydrophobic/superhydrophilic patterns on polyimide surface by ultraviolet laser direct texturing[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2016, 251: 188-196.
- [54] Duan Z F, Luo D, Liu Z super hydrophilic, et al. Patterning ZrO₂ films surface: superhydrophilic and superhydrophobic properties[J]. Ceramics International, 2017, 43(6): 5089-5094.
- [55] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. Planta, 1997, 202(1): 128-136.
- [56] Zheng Y, Gao X, Jiang L. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings[J]. Soft Matter, 2007, 3(2): 178-182.
- [57] Wong T, Kang S, Tang S, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity[J]. Nature, 2011, 477(7365): 443-447.
- [58] Feng L, Zhang Y N, Xi J M, et al. Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force[J] Langmuir, 2008, 24(8): 4114-4119.
- [59] Gao X, Yan X, Yao X, et al. The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography[J]. Advanced Materials, 2007, 19(17): 2213-2217.
- [60] Gao X F, Jiang L. Water-repellent legs of water striders[J]. Nature, 2004, 432(7013): 36-37.
- [61] Gorb E V, Gorb S N. Physicochemical properties of functional surfaces in pitchers of the carnivorous plant *nepenthes alata* blanco (nepenthaceae)[J]. Plant Biology, 2006, 8(6): 841-848.
- [62] Zheng Y M, Bai H, Huang Z B, et al. Directional water collection on wetted spider silk[J]. Nature, 2010, 463(7281): 640-643.

- [63] Peng L Y, Lin G C, Wang L. The preliminary study on antifouling mechanism of shark skin [J]. *Advanced Materials Research*, 2009, 865(79): 977-980.
- [64] Su X, Hao D Z, Li Z N, et al. Design of hierarchical comb hydrophilic polymer brush (HCHPB) surfaces inspired by fish mucus for anti-biofouling[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2019, 7(8): 1322-1332.
- [65] 闻治瑄, 辛伟闻, 徐倩, 等. 蛇皮非对称结构启发增阻/减阻表面的设计与构筑[J]. *高等学校化学学报*, 2023, 44 (10): 212-218.
- [66] Li K K, Jiang L, Xie Y X, et al. An easy-to-implement method for fabricating superhydrophobic surfaces inspired by taro leaf [J]. *Science China Technological Sciences*, 2021, 64(12): 2676-2687.
- [67] Barthlott W, Schimmel T, Wiersch S, et al. The salvinia paradox: superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(21): 2325-2328.
- [68] Feng S L, Zhu P J, Zheng H X, et al. Three-dimensional capillary ratchet-induced liquid directional steering[J]. *Science*, 2021, 373(6561): 1344-1346.
- [69] Zhang F L, Yang M, Xu X T, et al. Unperceivable motion mimicking hygroscopic geometric reshaping of pine cones[J]. *Nature Materials*, 2022, 21(12): 1357-1365.
- [70] Wang F P, Li S, Wang L. Fabrication of artificial super-hydrophobic lotus-leaf-like bamboo surfaces through soft lithography[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 513: 389-395.
- [71] Tricinci O, Eason V E, Filippeschi C, et al. Approximating gecko setae via direct laser lithography[J]. *Smart Materials and Structures*, 2018, 27(7): 075009-075026.
- [72] Wang W L, Chang J L, Chen L, et al. A laser-processed micro/nanostructures surface and its photothermal de-icing and self-cleaning performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 655: 307-318.
- [73] Maryam S, Chia Y Y, Vahid H, et al. Multiscale manufacturing of amorphous alloys by a facile electrodeposition approach and their property dependence on the local atomic order[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(7): 9260-9271.

- [74] Hervé E, Sébastien N, Fritz V, et al. In-drop capillary spooling of spider capture thread inspires hybrid fibers with mixed solid-liquid mechanical properties[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, 113(22): 6143-6147.
- [75] Zheng Y W, Zhou X, Xing Z Q, et al. Fabrication of a superhydrophobic surface with underwater air-retaining properties by electrostatic flocking[J]. RSC Advances, 2018, 8(20): 10719-10726.
- [76] Belén B, Felipe O, Gino M, et al. Superhydrophobic SLA 3D printed materials modified with nanoparticles biomimicking the hierarchical structure of a rice leaf[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2022, 23(1): 300-321.
- [77] Xia Y, Zhu N, Zhao Y, et al. Construction of durable self-cleaning PDMS film on polyester fabric surface[J]. Materials, 2022, 16(1): 52-62.
- [78] Matin A, Merah N, Ibrahim A. Superhydrophobic and self-cleaning surfaces prepared from a commercial silane using a single-step drop-coating method[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 99: 322-329.
- [79] Zhang J G, Rosenkranz A, Zhang J J, et al. Modified wettability of micro-structured steel surfaces fabricated by elliptical vibration diamond cutting[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology, 2021, 9(5): 1-11.
- [80] Li E, Pan Y M, Wang C F, et al. Asymmetric superhydrophobic textiles for electromagnetic interference shielding, photothermal conversion, and solar water evaporation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(24): 28996-29007.
- [81] Celik N, Torun I, Ruzi M, et al. Fabrication of robust superhydrophobic surfaces by one-step spray coating: Evaporation driven self-assembly of wax and nanoparticles into hierarchical structures[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396(15): 125230-125241.
- [82] Wang Y D, GeZhang S J, Mu P X, et al. Advances in sol-gel-based superhydrophobic coatings for wood: A review[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24(11): 9675-9684.

- [83] Hwang J, Hong S H, Lee H, et al. Mimicking the nanostructure of bamboo leaves (backside) for hydrophobicity using polydimethylsiloxane moulding and nano-imprint lithography[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, 9(6): 3644-3647.
- [84] Wan Y L, Wang X H, Zhang M, et al. Biomimetic bamboo leaf double-sided microstructure composite surface and its delayed icing performance[J]. *Surface Topography: Metrology and Properties*, 2022, 10(2): 025037-025045.
- [85] Wan Y L, Zhang C Y, Zhang M, et al. Anti-condensation behavior of bamboo leaf surface (backside) and its bionic preparation[J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(5): 055002-055007.
- [86] Li P, Wang J X, Huang J L, et al. The transitional wettability on bamboo-leaf-like hierarchical-structured Si surface fabricated by microgrinding[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(16): 2888-2904.
- [87] Li X W, Yan J Y, Yu T, et al. Versatile nonfluorinated superhydrophobic coating with self-cleaning, anti-fouling, anti-corrosion and mechanical stability[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 642(5): 128701-128710.
- [88] Marius G, Hauke H, Andreas D, et al. Complex material analysis of a TiC coating produced by hot pressing with optical light microscopy, EDS, XRD, GDOES and EBSD[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2024, 476: 130265-130276.
- [89] Zhou G, Zhao Y L, Hu C, et al. Lithium deposition behavior in hard carbon hosts: Optical microscopy and scanning electron microscopy study[J]. *Nano Research*, 2022, 16(6): 8368-8376.
- [90] 张婧元, 何沛, 梁迎春, 等. 碱溶-电位滴定法测定重整催化剂中氯含量新标准的建立及应用[J]. *现代化工*, 2023, 43(12): 225-229+236.
- [91] Ambre D, Sheyyab M, Lynch P, et al. A Raman spectroscopy based chemometric approach to predict the derived cetane number of hydrocarbon jet fuels and their mixtures[J]. *Talanta*, 2024, 271: 125635-125650.
- [92] Mildner M, Hanio S, Endres S, et al. In situ setup for screening of drug permeation by NMR spectroscopy[J]. *Analytical methods: advancing methods and*

- applications, 2024, 16: 1468-1472.
- [93] Halder B, Middya P, Chattopadhyay S. Recent advances in the synthesis, X-ray diffraction characterization and application of cadmium complexes with hydrazine based bis-pyridine Schiff base ligands[J]. Journal of Molecular Structure, 2024, 1302: 137416-137452.
- [94] Ninomiya S, Turner R S, Akashi S, et al. Solvent effect on the detection of peptides and proteins by nanoelectrospray ionization mass spectrometry: Anomalous behavior of aqueous 2-propanol[J]. Analytical Biochemistry, 2024, 688: 115461-115468.
- [95] Ye X, Wu Y Y, Xun H X, et al. Transparent, multifunctional and multiform ionic sensors prepared by one-step impregnation[J]. Materials Today Nano, 2024, 25: 100447-100460.
- [96] Surendran S, Pathan M, Walke P, et al. Green synthesis and characterization of multiwall carbon nanotubes from sugarcane bagasse as a biogenic catalyst via chemical vapour deposition method using LPG as hydrocarbon source[J]. Materials Letters, 2024, 359: 135904-135908.
- [97] 杨海军, 赵光瑞, 石芸, 等. 淡竹叶挥发油成分GC-MS分析[J]. 食品与药品, 2023, 25(01): 36-39.
- [98] 杨丽. 竹叶提取物化学成分的研究[D]. 天津: 天津中医药大学, 2021.
- [99] 郭静. 不同品种竹叶主要化学成分分析及竹叶牙膏的制备[D]. 上海: 上海中医药大学, 2019.
- [100] 张飞虎, 于燕子, 张胜, 等. 指纹图谱与质谱分析竹叶化学成分[J]. 实验室研究与探索, 2019, 38(04): 25-28.
- [101] Kenji A, Yusuke A, Yoko K, et al. In-situ infrared spectroscopy analysis of proton-conducting oxy-hydroxides Ba (Zn, M) O_{2.9-y}(OH)_{2y} (M = Ta or W) [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2023, 323: 124026-124032.
- [102] Philippe D, Françoise B. Thermogravimetric, morphological and infrared analysis of blends involving thermoplastic starch and poly (ethylene-co-methacrylic acid) and its ionomer form[J]. Molecules, 2023, 28(11): 4519-4538.
- [103] Stanislav R, Kiryl Z, Tianyi D, et al. Characterization of substrates and surface-

- enhancement in atomic force microscopy infrared analysis of amyloid aggregates[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(8): 4157-4162.
- [104]邵会会, 雷康璠, 秦通, 等. 抗脂肪肝新药IMH的差示扫描量热法纯度定值研究及不确定度评估[J]. *药学学报*, 2023, 58(03): 767-772.
- [105]Grzegorz G, Marcin S. Trends for the thermal degradation of polymeric materials: Analysis of available techniques, issues, and opportunities[J]. *Applied Sciences*, 2022, 12(18): 9138-9159.
- [106]刘丹, 高锦红, 王虎, 等. 热分析技术在药物分析和鉴定中的应用[J]. *分析仪器*, 2019, 02: 8-13.
- [107]Marek W, Edyta L. Coupled and simultaneous thermal analysis techniques in the study of pharmaceuticals[J]. *Pharmaceutics*, 2023, 15(6): 1596-1621.
- [108]付友健, 徐旗, 孙世悦, 等. 裂解气相色谱-质谱法定量分析硫化胶中的丁苯橡胶[J]. *轮胎工业*, 2021, 41(09): 583-585.
- [109]Germinario G, Mirabile A, Sabbatini L. Pyrolysis gas chromatography – mass spectrometry of pressure sensitive adhesive tapes[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 151: 104904-104910.
- [110]Sebastian P, Marten F, Claudia L, et al. Comparison of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry and hyperspectral FTIR imaging spectroscopy for the analysis of microplastics[J]. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2020, 412(30): 1-16.
- [111]Brown Alistair K, Farenhorst A. Quantitation of glyphosate, glufosinate, and AMPA in drinking water and surface waters using direct injection and charged-surface ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chemosphere*, 2024, 349: 140924-140934.
- [112]Wang A, Zhang J, Hu L, et al. Trace analysis of 47 psychotropic medications in environmental samples by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) [J]. *Journal of Chromatography A*, 2024, 1715: 464627-464641.
- [113]Dmitry S, Victor R, Dmitry K, et al. Three-dimensional opal-like photonic crystals made of diamond shells by chemical vapor deposition[J]. *Optical*

- Materials, 2024, 147: 114702-114711.
- [114]Wang Y, Zhang Q, Li P P, et al. A durable and sustainable superhydrophobic surface with intertwined cellulose/SiO₂ blends for anti-icing and self-cleaning applications[J]. Materials & Design, 2022, 217: 110628-110629.
- [115]Jabbar A A, Haider A J, Haider M J, et al. Preparation and characterization of nio/psi as self-cleaning surface[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 15123-15131.
- [116]Chen H, Fang G G, Deng Y J, et al. Robust galactomannan/graphene oxide film with ultra-flexible, gas barrier and self-clean properties[J]. Composites Part A, 2020, 131(C): 105780-105789.
- [117]Hu C, Liao H, Yuan K. Chemical composition and antioxidant activity of essential oil of bamboo leaves from four species in China[J]. Asian Journal of Chemistry: An International Quarterly Research Journal of Chemistry, 2011, 23(6): 2543-2547.
- [118]Hong P, Zhou M Y, Yu Z P, et al. Fractionation and characterization of hemicelluloses from young bamboo (*phyllostachys pubescens mazel*) leaves[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 95(1): 262-271.
- [119]Sun J, Tang F, Yue Y D, et al. TLC screening for antioxidant activity of extracts from fifteen bamboo species and identification of antioxidant flavone glycosides from leaves of bambusa. *textilis mcelure*[J]. Molecules, 2012, 17(10): 12297-12311.
- [120]Sun Y C, Hou T J, He X B, et al. Development and test of highly accurate endpoint free energy methods. 2: Prediction of logarithm of n-octanol-water partition coefficient (logP) for druglike molecules using MM-PBSA method[J]. Journal of computational chemistry, 2023, 44(13): 1300-1311.
- [121]Wang Y T, Xiong J C, Xiao F, et al. LogD7.4 prediction enhanced by transferring knowledge from chromatographic retention time, microscopic pKa and logP[J]. Journal of cheminformatics, 2023, 15(1): 76-89.
- [122]Ignacio A, Alberto G, Li M L, et al. Comparison of logP and logD correction models trained with public and proprietary data sets[J]. Journal of computer-aided molecular design, 2022, 36(3): 253-262.

- [123]Gong H, Bickham Bryce P, Woolley Adam T, et al. Custom 3D printer and resin for $18\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ microfluidic flow channels[J]. Lab on a chip, 2017, 17(17): 2899-2909.
- [124]Francesca S, Luca Z, Pietro G, et al. Effect of annealing treatments on the mechanical behaviour of UHTCMCs prepared by mild polymer infiltration and pyrolysis[J]. Ceramics International, 2023, 49(6): 10032-10040.
- [125]Mei Y, Huang Y S, Xu H C, et al. Thin film composite membrane with self-cleaning properties via a catalytic interlayer for dye wastewater treatment[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 688(15): 122107-122117.
- [126]Wang W L, Chang J J, Chen L, et al. A laser-processed micro/nanostructures surface and its photothermal de-icing and self-cleaning performance[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 655: 307-318.

附录 攻读学位期间发表的学术成果目录

论文:

- [1] Self-cleaning performance of 3D structure imitating Bamboo Leaf [J].投稿中. (第一完成人)
- [2] 祝子媚, 马兴涛, 吴菲, 许茂东*. 自清洁材料的研究进展 [J/OL]. 现代化工, 1-7 [2024-06-04].
- [3] 祝子媚, 梁影, 许茂东*. 不同极性物质在竹子叶表面的分离[C]. 全国金属有机化学学术讨论会, 中国化学会论文集, 安徽芜湖, 2022: 08-23.
- [4] 祝子媚, 许茂东*. 纯天然果核颗粒稳定的 Pickering 乳液[C]. 全国胶体与界面化学学术会议, 中国化学会论文集, 陕西西安, 2023: 04-11.

专利:

- [5] 一种纯天然颗粒乳化剂稳定的乳液及其制备方法[P]. ZL 2022 1 1396350.5, 2024-1-26. (排名 2/5, 导师第 1)
- [6] Emulsion stabilized by pure natural particle emulsified and preparation method therefor[P]. 国际专利: 2022/13567, 2023-02-09. (排名 4/7)
- [7] 一种纯天然破乳颗粒的制备方法及其应用方法[P]. 中国专利: 116603275, 2023-07-05. 已实审. (排名 5/7)

致谢

行文至此，忽觉岁短。拿到录取通知书的那天，我觉得三年是欣喜可贵的，但现在这一刻，回望这三年，它的短暂令我倍感不舍。这是我学生生活的末章，也是另一段路的开端。我要感谢这段路程中的每一位给予我帮助和支持的人生嘉宾。

桃李不言，下自成蹊。我首先要感谢的是我的导师许茂东老师，感谢他对我研究生学习之路的指导。他是一位教学上呕心沥血，科研中一丝不苟，亲力亲为，生活上亦师亦友、令人尊敬的好老师，他教会我的不仅是知识，更是思考问题的方法。当我实验遇到困难时，他总是第一时间亲临现场，给予我即时可靠的纠正；当我脑子不开窍时，他会不厌其烦的再次讲解知识点；当我们的观点产生分歧时，他会耐心倾听、认真思考学生的想法，从不固执己见。得遇良师，何其有幸。还要感谢每一位对我课题提出建议的老师，感谢他们对我课题存在问题的及时指正，令我对我研究方向能够有一个更加全面的认识，让我能够更加顺利的完成我的论文。

春晖寸草，山高海深。在这我要感谢一直无私奉献、全力支持我学业的家人。我爸爸是一个严厉的父亲，他的严格要求，是不断督促我向前的推动力。我的妈妈是一个严慈相济的母亲，她无微不至地照顾我的生活，她是我无论何时都能躲藏起来的庇护所。她爱孩子但她不溺爱我们，她会教我为人处世的道理，并且言传身教，我很幸运有我妈妈的关心和教导。我弟弟是一个可爱的玩伴，小时候他是我的跟屁虫，长大了他成长成了一个男子汉，能够支撑起我们这小小的四口之家。我的人生真的很幸运，有爱我的父母、可爱的弟弟，他们是我的后盾，是我面对困难的勇气，也是让我不断前进的动力。

山水一程，三生有幸。非常感谢我的朋友们，不仅是这三年的新朋友，还有人生道路上的每一位过往的朋友们，她们是能够随时倾听我苦闷的树洞，是给予我无限精神动力的发电机。在这单调的研究生三年时间里，我和我的朋友李思琪、施彩、刘田菊们一起聚会、一起高谈阔论、一起天马行空、一起哭哭笑笑、一起探讨科研工具的学习方法，等等.....这三年的时间真的很短暂，记忆还在停留

2021年初见时的夏天，转眼就到了2024的酷夏。感谢三年间的陪伴，是你们的陪伴让我觉得这生活多了许多不一样的颜色，更是多了一份温暖。还要感谢我的老姐妹郭晴，因为她也在读研，所以我们更能感同身受，生活总有困扰，向她倾诉，压力便变成了两瓣，尽管我们身在不同城市，但她给予我的温暖依旧非常炽热。我还要非常感谢我的梁影师姐，她不仅在科研上帮我许多，更在生活上给予我许多关怀，她像是一位姐姐，年长但不失温柔。还要感谢我实验室的几位师弟，他们给我单调的科研增加了几丝趣味和意外。

此外我也非常感谢母校给予我继续学习的机会，在这里我不仅学习到了知识，更是找到了今后努力的目标，也深刻理解了“尚德敏学、唯实惟新”的校训，校园种种都是我今后宝贵的财富。

最后感谢党和国家，给予学子们一个和平、安全、舒适的学习环境，以及平等的教育机会。此生无悔入华夏，愿以此身长报国。

回望过去24年的人生，求学之路何其幸运。不仅有全力支持我的家人，还遇见了众多良师益友，更有庇护并指引我不断向前的党和国家。在这里我再次向他们致以我诚挚的感谢，谢谢你们！