

特约专栏

# 从低维到高维的仿生材料制备及其应用进展

沈 衡, 朱 唐, 梁飞跃, 汪 东, 董海侠, 赵 宁, 张小莉, 徐 坚

(中国科学院化学研究所 高分子物理与化学实验室, 北京 100190)

**摘 要:** 经过数十亿年的进化, 自然界中的生物材料表现出许多卓越的性质和独特的功能。这些生物材料通常是由生物体内的有限组分在温和条件下组装而成, 其优异的性能在很大程度上来源于复杂的多级结构, 例如含邻苯二酚单元的贻贝粘附蛋白具有普适的强粘附力, 珠-线结构的蜘蛛丝具有优异机械性能和集水能力, 空心结构的北极熊毛发具有隔热保温作用, 规则微纳结构的蝴蝶翅膀显示多彩的颜色, 梯度多孔结构的柚子皮具有优异的阻尼减震效果等。以自然界的设计原理为灵感制造人工材料在材料科学和工程领域受到了极大关注, 过去数十年, 这方面的研究成果不胜枚举。总结了仿生材料在结构仿生方面的研究进展, 选取了几个从低维到高维尺度上的典型例子概述了仿生材料的结构和功能之间的关系。

**关键词:** 仿生; 多级; 结构; 功能

**中图分类号:** TB3.39; O647 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)04-0201-11

## Progress in the Preparation and Application of Bio-Inspired Materials from Low to High Dimensional Structure

SHEN Heng, ZHU Tang, LIANG Feiyue, WANG Dong, DONG Haixia,  
ZHAO Ning, ZHANG Xiaoli, XU Jian

(Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry, CAS, Beijing 100190, China)

**Abstract:** As a result of evolution for billions of years, biomaterials have possessed various amazing properties. Generally, biomaterials are assembled with limited supply of constituents available to living organism under mild conditions, the surprising properties are largely due to the sophisticated hierarchical structures, for example, the mussel adhesive protein with catechol unit possesses strong and universal adhesion, the spider silks with bead-in-string structure have superior mechanical property and water-collection ability, the hollow polar bear hairs have the ability of thermal insulation, the wings of butterfly with ordered micro- and nanostructure exhibit beautiful colors and the foam-like peel of pummel with a gradient structure makes it impact resistance. Preparing manmade materials by following the design principles of nature has drawn great attention in materials science and engineering field. In the past decades, a large number of papers in this field have been published. In this review, the recent progress in the preparation of bio-inspired materials mimicking the structures of natural prototypes is summarized. Typical examples which are mentioned above from low to high dimensions are described with emphasis on the relationship between the structure and corresponding functions.

**Key words:** bio-inspired; hierarchical; structure; function

### 1 前 言

在数十亿年的进化演变过程中, 自然界中的生物材料体系逐渐形成了令人惊奇的卓越性能和智能行

为。它们的功能通常是由生物体内有限的资源在室温和水环境等温和条件下实现, 因此这些生物材料受到了材料学家的关注。生物材料往往具有与其性能相对应的复杂多级结构。研究者们从自然生物体获得灵感, 师法自然, 制造出了大量性能优异的仿生材料, 在过去数十年中, 已发表了数以千计的研究论文。本文通过几个典型的生物材料原型总结了近年来从零维到三维尺度上的仿生功能材料的研究进展, 着重描述了结构与性能之间的关系。

生物材料通常是由自下而上的方式自组装而成。近

收稿日期: 2014-01-10

基金项目: 国家自然科学基金委资助(21121001)

第一作者: 沈 衡, 男, 1989年生, 博士研究生

通讯作者: 赵 宁, 男, 1978年生, 副研究员, Email: zhaoning@iccas.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.04.02

期, 贻贝由于在水环境中具有的持久粘附能力而备受关注。贻贝之所以具有超强粘附能力, 主要是源于其分泌的粘附蛋白中高含量的 3, 4 - 二羟基苯丙氨酸(多巴, DOPA)单元, 这些单元容易和基底形成共价及非共价的相互作用<sup>[1-2]</sup>。受贻贝粘附蛋白的启发, 研究发现邻苯二酚及其衍生物, 尤其是多巴胺(Dopamine), 可通过螯合、氢键、 $\pi-\pi$ 堆积、静电以及共价键等物理和化学相互作用修饰各种不同的材料。本文首先选择仿贻贝粘附蛋白分子作为零维仿生材料的代表, 重点总结了其在微纳颗粒表面改性方面的应用。

在自然界中, 存在着大量纤维状的材料, 例如具有出众力学性能的蜘蛛丝<sup>[3]</sup>、定向水雾收集能力的仙人掌刺<sup>[4]</sup>、高效隔热和优异光学性能的北极熊毛发<sup>[5]</sup>和梯度分布的竹纤维<sup>[6]</sup>等。接着, 对模仿蜘蛛丝、北极熊毛发和多通道植物根系的一维仿生材料作了归纳。

作为体相和外部介质间不可缺少的部分, 表界面材料是最常见的二维材料。自然界中的表界面材料往往具有独特的性能, 如特殊浸润性<sup>[7]</sup>、多彩结构色<sup>[8]</sup>、可逆粘附能力<sup>[9]</sup>等等。随后, 将具有结构色的光子晶体作为二维仿生材料的代表作作了着重概述。

无论是自然材料还是人造材料, 都需要抵御外界载荷带来的损伤。一些生物复合材料, 如骨头<sup>[10]</sup>、贝壳<sup>[11]</sup>等, 已被证实具有多尺度的复杂三维多级结构, 这样的结构使其具有出众的机械性能。这类复合材料的结构通常具有相似的特征: 硬质和软质成份的组合以及多尺度的复杂排列。类似的设计原理可以被利用制造具有广泛工业应用前景的阻尼材料。本文着重概述了具有梯度组成及微结构的阻尼仿生材料。

最后, 本文对仿生功能材料的现存问题和发展前景作了总结。

## 2 零维仿生材料

受贻贝粘附蛋白的启发, 含多巴单元的化合物以及它们在防污<sup>[12-15]</sup>、凝胶<sup>[16-17]</sup>和复合材料<sup>[18]</sup>领域的应用已被广泛研究, Messersmith 及其研究小组是这方面研究的引领者。该课题组发现与多巴分子结构类似的多巴胺分子可通过聚合反应在几乎任何基底表面形成聚多巴胺涂层<sup>[19]</sup>。基于多巴胺化学的多功能性和生物相容性, 多巴胺及其衍生物在胶粘剂、涂层和生物医药领域均得到了应用, 这方面已有相关的综述文献<sup>[19-20]</sup>。除了多巴胺的聚合能力外, 由于苯环邻位羟基的存在, 邻苯二酚单元还是一个出色的配体, 易于螯合金属离子和金属氧化物。多巴胺、多巴和邻二羟基苄胺等一系列邻苯二酚衍生物已被用于修饰金属及金属氧化物。

金属氧化物纳米粒子广泛应用于材料、能源、催化和生物医药等各个领域。然而, 纳米粒子由于其小尺寸和高表面能, 十分容易发生团聚。这一缺点往往限制了它们的应用范围, 因此有必要对纳米粒子进行适当的表面修饰, 这样不仅可以避免团聚的发生, 还能引入其他特殊的功能基团。邻苯二酚衍生物是高效的二齿配体, 尤其对于铁离子。各种带有活性分子稳定剂以及邻苯二酚配体修饰的纳米粒子已被报道。这些纳米粒子在生理环境下具有长期稳定性和生物相容性, 在生物医药领域如核磁成像<sup>[21-23]</sup>、癌症理疗<sup>[24-25]</sup>等方面具有潜在应用。

Xu 等人<sup>[24]</sup>首次将含邻苯二酚配体修饰的超顺磁纳米粒子应用于理疗领域, 提出了一种简单的方法来制备以多巴胺为界面配体的卟啉改性磁性纳米粒子, 如图 1 所示, 改性后的纳米粒子进入癌症细胞的细胞质后, 受到黄光照射可引起癌症细胞凋亡。与之相似, Park 等人<sup>[25]</sup>使用含多巴胺的透明质酸修饰了磁性纳米粒子。Bawendi 等人<sup>[22]</sup>合成了两性多巴胺磺酸盐配体, 用其改性超顺磁  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子。Mattoussiet 等人<sup>[23]</sup>使用多齿邻苯二酚-聚乙烯醇配体改性了氧化铁纳米粒子。这些杂化颗粒具有长期稳定性和生物相容性, 因而适用于生物医药领域。

Hyeon 等人<sup>[21]</sup>合成了一种新型具有多重相互作用的配体(MIL), 包含有甲氧基聚乙二醇(*m*PEG)、高度支化的聚乙烯亚胺(*b*PEI)以及聚(3, 4 - 二羟基苯丙氨酸)(polyDOPA)。调节 3 者的含量, 可以得到不同的配体, 其中一种配体 MIL2 中 PEG: PEI: DOPA 配比为 8: 1: 15, 使用该配体修饰的纳米粒子如  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、MnO 和 Au 等, 在强酸强碱、高浓度氯化钠溶液甚至沸水等严酷的溶液环境中均具有很好的稳定性。他们认为这种超高稳定性来源于不同相互作用的协同效应, 包括邻苯二酚和氨基对纳米粒子表面的配位作用、双亲性高度支化的嵌段共聚物形成的能将纳米颗粒包裹的胶束结构以及正电性 *b*PEI 和负电性纳米粒子表面的静电相互作用。MIL2 改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子已成功应用于活体成像, 如图 2 所示。

多巴胺在碱性有氧条件下容易发生聚合, 当溶液中存在模板时, 多巴胺聚合层(PDA)会沉积在模板表面, 达到表面修饰的目的。通过这种方法, 可以制造具有特殊结构和功能的材料。Dai 等人<sup>[26]</sup>利用  $\text{SiO}_2$  纳米球在多巴胺溶液中制备了聚多巴胺包覆的  $\text{SiO}_2$  颗粒( $\text{SiO}_2$ @PDA), 通过煅烧除去模板后, 获得了中空碳球。当用 Au@ $\text{SiO}_2$  代替  $\text{SiO}_2$  作为模板, 通过同样方法, 得到具有高催化性和稳定性的 Au@C 蛋黄型核壳结构的纳米复合材料。

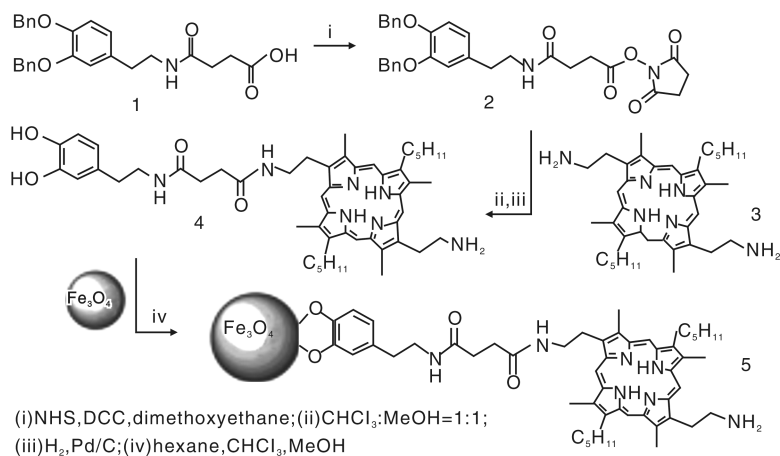
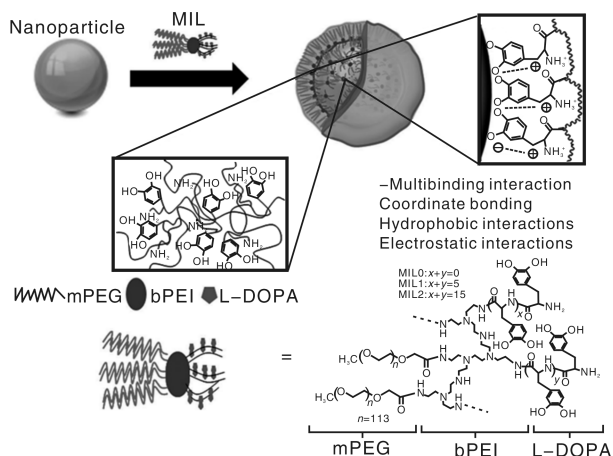
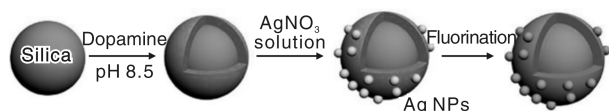
图1 卟啉修饰的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子合成示意图<sup>[24]</sup>Fig. 1 Synthesis procedure of porphyrin modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 图2 多重相互作用配体修饰的水分散纳米粒子合成示意图<sup>[21]</sup>

Fig. 2 Synthesis procedure of water-dispersible nanoparticles

Xu 等人<sup>[27]</sup> 结合荷叶超疏水性和贻贝粘附蛋白两种仿生概念, 发展了一种简单通用的制备超疏水微颗粒的方法。将聚多巴胺层沉积到不同的目标颗粒表面, 再利用聚多巴胺的还原性在表面还原生成纳米银颗粒, 从而形成了类似荷叶表面的多级微纳结构, 之后使用巯基氟烷改性, 便可以得到超疏水的颗粒, 如图3所示。当使用磁性颗粒作为内核时, 这种杂化颗粒在油水分离和运输上具有潜在应用。

图3  $\text{SiO}_2/\text{PD}/\text{Ag}$  超疏水杂化颗粒合成示意图<sup>[27]</sup>Fig. 3 Synthesis procedure of  $\text{SiO}_2/\text{PD}/\text{Ag}$ 

尽管对仿贻贝粘附蛋白的邻苯二酚化学的研究已经

有了大量成功结果, 但是依然有很多问题尚未解决。邻苯二酚配体和不同基底之间的相互作用是不同的, 例如, 它和二氧化硅之间的吸引力较弱, 但是和金属氧化物之间的吸引力却非常强。邻苯二酚配体和不同金属氧化物间的相互作用机理也不是完全清楚。此外, 多巴胺的聚合机理目前尚不完全明确, 在修饰模板时容易得到聚多巴胺的颗粒, 因此如何获得理想的条件以防止聚多巴胺颗粒的生成以及模板间的相互粘结十分重要。目前, 已有很多研究人员致力于解决这些问题, 期望能够扩展多巴胺化学在构筑多级结构功能材料方面的应用。

### 3 一维仿生材料

蜘蛛丝具有优异的机械性能, 如高强度和可延展性。研究发现这种出色的性能主要源自于两个因素: 纳米级的半晶体折叠结构以及无序区的水合作用<sup>[4]</sup>。除了传统的机械性能, 当环境湿度大于 60% 时, 与水接触后的蜘蛛牵引丝还具有超收缩性。这主要是因为, 在摄取水分的过程中, 蜘蛛丝蛋白分子的氢键发生了重构<sup>[3]</sup>。Agnarsson 等利用干/湿空气来控制蜘蛛丝的收缩和松弛, 将其作为高性能的仿生肌肉, 基于蜘蛛丝结构的肌肉比一般生物肌肉的能量密度高 50 倍。

除了惊人的机械性能和超级收缩性外, 蜘蛛丝还能够定向的吸收空气中的水分。如草间蜘蛛的干态蛛丝具有由无数纳米纤维和节点组成的周期性 puff 结构, 当蜘蛛丝处在潮湿环境中时, 一些微小的水滴首先在 puff 结构上聚集, 然后发生“湿态重建”过程, 在这个过程中, puff 收缩成不透明的块状, 形成含有冷凝水的纺锤结, 如图4所示。

Jiang 等人指出, 水分定向收集过程中存在着两种驱动力: 由于纺锤结的曲率半径比节点处大而产生的拉

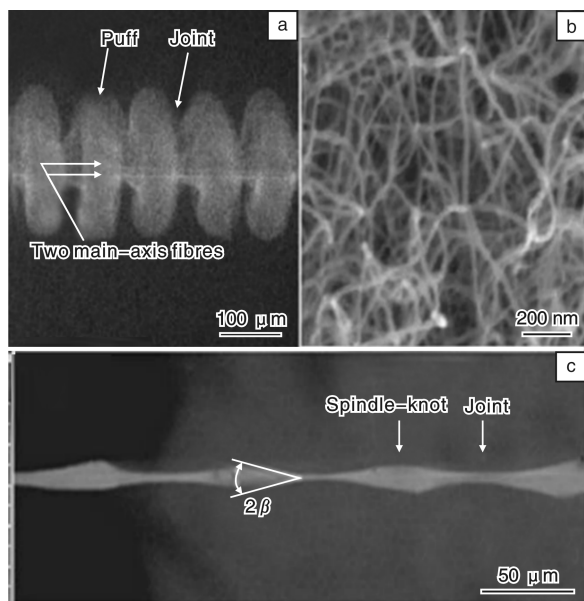


图 4 (a) 干蜘蛛捕获丝的低倍环境扫描电镜图, (b) 被随机纳米纤维包覆的 puff 结构的扫描电镜图, (c) 湿蜘蛛捕获丝环境扫描电镜图<sup>[28]</sup>

Fig. 4 (a) low magnification environmental SEM image of dry capture silk; periodic puffs and joints, (b) magnified SEM image of spindle puffs covered with random nanofibrils, and (c) environmental SEM image of wet capture silk; spindle-knots linked by joints<sup>[28]</sup>

普拉斯压力差, 以及由于节点处的粗糙度大于纺锤结而产生的表面能差异。该研究小组同时也制造了几种具有类似水分收集功能的仿生纤维。将尼龙纤维浸入到聚合物溶液中, 然后以一定速度垂直拉出。起初, 聚合物溶液在纤维表面形成一层圆柱形膜, 随后沿着纤维破裂生成液滴, 从而形成具有珠-线结构的纤维。通过在聚合物溶液中引入非溶剂, 由于相分离的作用, 在纺锤结上会出现多孔状纳米结构。控制合适的表面张力、聚合物溶液粘度和纤维拉出速度是获得类似蜘蛛丝结构纤维的关键要素, 而微小水滴的移动方向可以通过调节曲率半径、化学组成和纤维表面粗糙度来控制<sup>[28]</sup>。随后, 该研究小组又进一步开发了流体涂覆方法, 大规模连续制备了低成本耐用的仿生纤维<sup>[29]</sup>。此外, 还通过电动微流道技术获得了仿蜘蛛丝结构的纤维<sup>[30]</sup>。

到目前为止, 人们所了解的蜘蛛丝的结构和功能只有寥寥几种, 对蜘蛛丝的仿生研究重点主要集中于高强度、延展性、超强收缩性和定向水分收集能力。希望未来能有更多特殊的功能被开发利用。

北极熊的毛发具有中空结构, 几乎是透明的。它们具有光滑外表面, 内部却十分粗糙。空气可以被捕获在每根毛发的中空结构和毛发间的空隙中, 从而阻碍热对

流和热传导, 达到保温的目的。中空结构在保温方面起了重要作用, 可以被利用于隔热材料的制造。

为了模仿北极熊毛发的中空结构, Li 等人<sup>[31]</sup>通过同轴静电纺丝制备了  $\text{TiO}_2/\text{PVP}$  中空纤维。随后, 该研究小组以 20% PVA 乙醇溶液作为外轴纺丝液, 石蜡油作为内轴纺丝液, 通过类似技术得到了类似莲藕的多孔道结构。这种多孔道结构在轻质隔热纺织物、高效催化、多成分药物运输领域具有潜在应用前景。Xu 等人<sup>[32]</sup>利用 PVP/醋酸铜均匀混合液作为纺丝前驱溶液, 经单轴静电纺丝后, 再通过热处理和还原过程得到了多孔中空的  $\text{CuO}$  纤维。

作为自然界中的一种天然植物纤维, 木棉纤维具有类似北极熊毛发的中空结构。木棉纤维除了作为吸附材料和浮力材料应用外, Xu 等人<sup>[33]</sup>发现其具有优异的声阻尼性能, 有望用于吸声材料的制备。

目前来说, 仿生一维材料的研究主要集中于结构的制备和一些功能的探索, 在模型的建立和理论研究方面十分缺乏。此外, 由于目前设备和技术尚不成熟, 得到的一维仿生材料通常缺乏耐久性并且难以大规模制备, 这些缺陷都限制了其应用。因此, 改善现有设备和技术、改进制备方法、扩展功能性是一维仿生材料的发展趋势。

## 4 二维仿生材料

在自然界进化发展的过程中, 产生了许多奇特的结构和颜色。大自然的颜色主要有 3 个来源: 颜料色素、生物荧光和结构色。其中色素和生物荧光占了大多数, 但结构色也具有很重要的作用。结构色不同于其他的颜色, 它由有序的微纳米结构所产生, 具有炫目而明亮的颜色, 甚至是彩虹色<sup>[34]</sup>。因此, 结构色的研究成为了人们关注的热点。

近年来, 研究人员发现了越来越多的具有微纳米结构的矿物和生物, 通过这些微结构对光线的调控, 可以产生耀眼的彩虹色。Saranathan 等<sup>[35]</sup>发现卡灰蝶属的蝴蝶的翅膀具有特殊的微结构而显示鲜亮的结构色, 此外, 很多其他品种的显示明亮颜色的蝴蝶的翅膀也都具有规则的微纳米结构<sup>[36-39]</sup>。一些鸟类羽毛同样具有结构色, 红金刚鹦鹉的羽毛呈现蓝色, 且颜色不随观察角度改变而变化(非彩虹色), 主要是由于它具有重复的类似钻石的微纳米结构<sup>[40]</sup>。多年来, 研究人员在动物和昆虫身上普遍发现结构色, 而植物的结构色却没那么常见。“夜之女王”郁金香<sup>[41]</sup>、卷柏的叶子<sup>[42]</sup>以及杜若属植物的果实<sup>[43]</sup>是最新发现的植物中所存在的结构色。光子晶体是一种常见的具有结构色的材料, 早

在1987年Yablonovitch<sup>[44]</sup>和John<sup>[45]</sup>就分别提出了光子晶体的概念: 不同介电常数材料周期性结构变化可引起特殊光学性能的电介质结构。Yablonovitch的研究侧重于材料的发光性能, 而John的研究侧重于通过改变材料折光率来调节其光子局域<sup>[46-49]</sup>。

周期性的微纳米结构使得光线在光子晶体中传播时产生布拉格衍射, 从而显示耀眼的颜色。蛋白石结构的光子晶体最为常见, 它是一种具有不完全光子带隙的光子晶体, 典型制备方法是将微纳米球排列成三维面心立方结构, 通过可见光布拉格衍射产生出特定的颜色。胶体自组装法(Self-Assembly)<sup>[50]</sup>是制备蛋白石结构光子晶体最常用的方法, 主要通过重力沉降<sup>[51-52]</sup>、垂直沉积<sup>[53-54]</sup>、电泳<sup>[55-56]</sup>、旋转涂布<sup>[57-58]</sup>等方法实现, 其中, 重力垂直沉积法能够形成大面积的光子晶体, 其厚度和质量也可以控制, 因而使用最为广泛<sup>[59]</sup>。随着人们对光子晶体研究的深入, 新型的光子晶体组装方法逐渐涌现, 如磁场下自组装<sup>[60]</sup>、重力辅助对流自组装<sup>[61]</sup>等。研究者们不断开发出新的组装方法, 并通过多种方法的结合制备了新型的光子晶体, Satoshi Takeda等人<sup>[62]</sup>将不同粒径的聚苯乙烯微球组装在同一片玻璃基底的两侧, 测试了其反射光谱图, 这种方法的优点在于只利用少量的微球悬浮液就可得到高度有序的聚苯乙烯光子晶体。

以单分散微球组装而成的蛋白石光子晶体作为模板, 是一种获得规则多孔结构材料方便有效的方法。以蛋白石结构微球为模板, 在球与球之间的空隙填充另一种材料, 然后再去除这些微球, 即可得到具有反蛋白石结构的材料, 同样能够显示结构色。三维有序的反蛋白石多孔结构不仅具有光子晶体结构色, 同时具有双连续纳米结构, 因而具有广泛应用。

根据光子晶体产生结构色的机理, 通过改变折光指数和周期性结构的尺寸可达到调节结构色的目的<sup>[63]</sup>。具体来说, 通过改变外部环境或刺激条件, 如电压、湿度、温度、外力和化学环境等, 光子晶体均可以显示不同的颜色, 甚至实现全色彩。Ueno等人<sup>[64]</sup>制备了颜色可变的反蛋白石聚合物凝胶, 在电场的作用下可以在绿色和蓝色之间可逆变化。三星公司的研究人员<sup>[65]</sup>合成了表面带电的ZnS@SiO<sub>2</sub>颗粒, 自组装成光子晶体, 在电场的作用下, 颜色可以在红、绿、蓝3色之间可逆变化, 如图5a所示。除了电场作用外, 改变光子晶体所处的化学环境, 也可以使其颜色发生变化。光子晶体对pH值、离子强度、溶剂、特殊气体以及生物分子等均具有响应性。Asher等人<sup>[66]</sup>制备了对离子强度和pH值具有双响应性的光子晶体传感器; Liu等人<sup>[67]</sup>制备了

TiO<sub>2</sub>反蛋白石结构并在其中填充聚苯胺, 在NH<sub>3</sub>和HCl下会显示不同的颜色, 如图5b; Zhang等人<sup>[68]</sup>以大闪蝶翅膀为模板制备了聚甲基丙烯酸膜, 当pH值从10.51减小到1.62时, 其颜色从蓝色变为绿色; Hong等人<sup>[69]</sup>制备了交联的DMC-MMA共聚物的反蛋白石结构, 其对溶剂和离子强度具有响应性。除此之外, 一些国内外的学者还制备了对糖类具有响应性的光子晶体, 可用作生物传感器<sup>[70-71]</sup>。Hu等人<sup>[72]</sup>将Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C颗粒在磁场下自组装成光子晶体, 用聚丙烯酰胺凝胶填充固定其结构, 得到的薄膜在不同湿度下能够显示不同颜色, Hawkeye<sup>[73]</sup>和Zulian<sup>[74]</sup>也利用类似的方法制备了对湿度具有响应性的聚合物凝胶膜。基于光子晶体结构的材料还对温度具有响应性, Chen等人<sup>[75]</sup>将软的微凝胶球自组装成光子晶体, 然后用聚合物凝胶固定, 得到的凝胶薄膜在4~27℃显示不同的颜色, 并且能够可逆变化, 如图5c所示。除了上述方法, 拉伸或压缩是控制光子晶体颜色最直接方便的手段, Schäfer等人<sup>[76]</sup>通过一种新型的方法制备了弹性蛋白石薄膜, 只需要较小的拉伸形变即可使其反射光发生蓝移, 如图5d所示。Yue等人<sup>[77]</sup>制备的基于光子晶体结构的薄膜能够同时对温度、pH值以及机械外力具有响应性。

尽管近年来在制备方法上有了很大发展, 变色材料目前仍然局限于实验室的小规模制备。为了改善变色系统的应用前景, 如何提升其持久性和实现大规模制备是将来的研究重点。

## 5 三维仿生材料

对于阻尼材料, 其能量吸收能力通常由损耗因子( $\tan\delta$ )即损耗模量( $G''$ )与储能模量( $G'$ )的比值表征<sup>[78]</sup>。在实际应用中, 阻尼材料不仅要有高的阻尼峰值, 同时还要有宽的有效阻尼温度范围和频率范围, 一般而言, 优异阻尼材料的 $\tan\delta$ 大于0.3的温度范围至少为60℃。近年来, 研究人员开始从自然界寻找灵感, 通过模仿自然界生物材料的结构来获得更高效的阻尼材料。

在阻尼材料的设计方面, 空间梯度渐变的组成和结构受到了极大关注。组成和微结构的连续变化可以使界面应力最小化, 并且减小了各个点的应力集中现象, 从而增强了材料的力学强度和能量耗散能力<sup>[79]</sup>。

在植物的茎和动物骨头等生物材料中, 微结构和孔隙的梯度形态比较常见<sup>[80]</sup>。柚子是自然界中具有优异阻尼性能的典型代表之一, 它能从高于10m的地方落下却不会遭到损坏<sup>[81]</sup>。研究发现, 2~3cm厚且具有海绵状结构的柚子皮是其具有优异抗冲击能力的关键所

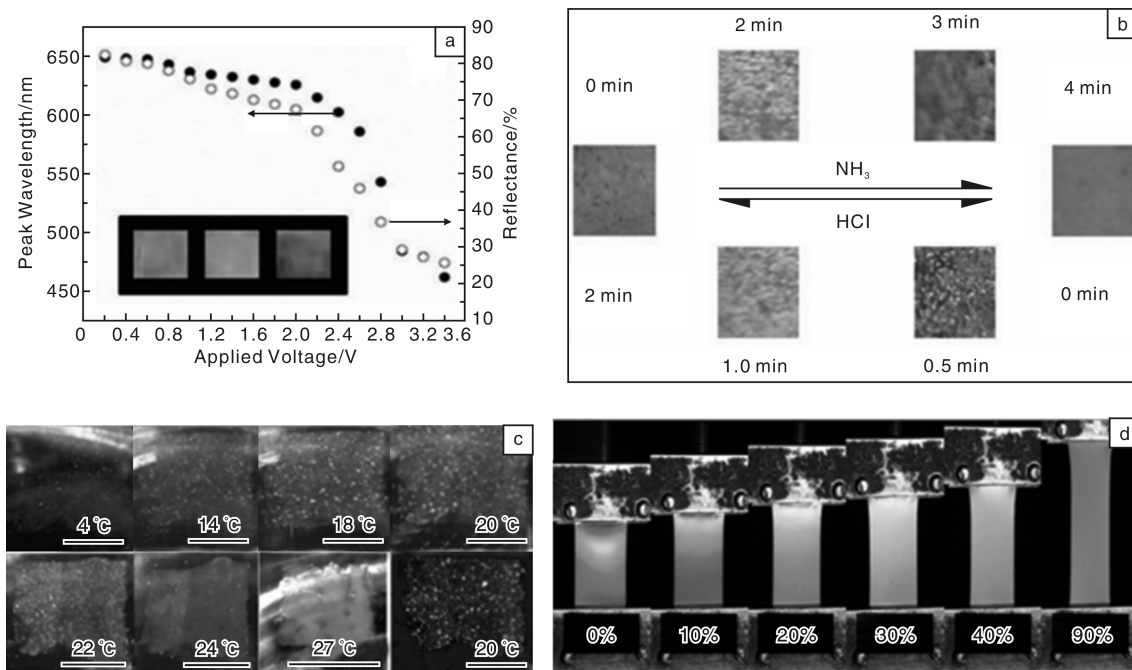


图 5 光子晶体的变色: (a) 电驱动变色<sup>[65]</sup>, (b) 酸碱气体变色 (pH 变色)<sup>[67]</sup>, (c) 温度变色<sup>[75]</sup>, (d) 拉伸变色<sup>[76]</sup>

Fig. 5 Color shifting of photonic crystals: (a) relationship between applied voltage and reflectance and peak position of photonic crystals films<sup>[65]</sup>, (b) photographs of the as-constructed photonic crystals corresponding to different exposure time to  $\text{NH}_3$  and  $\text{HCl}$  vapor<sup>[67]</sup>, (c) photographs of a freestanding PMCC film taken when temperature rising from 4 to 27 °C<sup>[75]</sup>, and (d) reflection colors of the elastomeric opal film under strains up to 90%<sup>[76]</sup>

在, 如图 6a, b 所示, 这层具有梯度多孔多级结构的柚子皮足以将受到的冲击能量缓冲耗散掉, 从而保护内层组织免遭伤害。虽然对于柚子皮的结构和性能已有很多研究, 但是仿柚子皮结构的阻尼材料却鲜有报导。Sebastian 等人<sup>[82]</sup>成功地通过熔模铸造工艺将柚子皮的多级结构应用于三维的工程金属泡沫材料, 如图 6c 所示, 所得到的合金  $\text{Bi}_{57}\text{Sn}_{43}$  具有很好的阻尼和抗冲击性能。

除此之外, 组成连续变化的梯度互穿聚合物网络结构 (g-IPNs) 在制造优异阻尼材料方面也具有极大潜力, 相比于传统 IPN 结构, g-IPNs 能够显著拓宽有效阻尼温域。例如, 通过连续固化方法合成的聚氨酯/乙烯基酯树脂 g-IPNs 有效阻尼温域为  $-57 \sim 90$  °C ( $\tan \delta > 0.3$ )<sup>[83]</sup>。梯度结构聚氨酯/聚乙烯吡咯烷酮半互穿网络结构比传统的半互穿网络结构具有更宽的玻璃化转变温度和更高的模量<sup>[84]</sup>。

由于力学性能的尺度依赖性, 新型轻质微框架结构材料可具有高硬度、高强度和良好的能量吸收性能<sup>[85]</sup>。微框架结构在自然界中十分常见, 例如偕老同穴 (一种海绵生物) 的骨架和海绵的外骨骼<sup>[86]</sup>, 这些特殊的结构使得它们具有优异的机械性能。偕老同穴的骨架具有由纳米级到宏观尺寸组装形成的圆柱状方形格子笼状结

构, 如图 6d, e 所示, 这种独特的生物结构使其具有出众的机械强度和稳定性, 为材料学家制备新型轻质能量吸收材料提供了灵感。

最近, 三维周期性亚微米级框架结构由于具有更高的单位质量能量吸收率, 被作为潜在的阻尼材料受到广泛研究。Thomas 课题组在这种微结构的研究方面做了许多出色的工作<sup>[87-93]</sup>。他们利用激光干涉光刻技术制造了三维环氧 (SU-8) 微框架结构<sup>[87]</sup>, 这种周期性的多孔聚合物/空气结构具有特殊的塑性形变能力, 由于其机械性能的尺度依赖性, 局部断裂应变可达 300%, 这使其可作为潜在的新型能量吸收材料。利用微机械模型还进一步研究了 SU-8 的塑性耗散和机械响应行为, 获得了最大能量吸收率时的最佳条件<sup>[89]</sup>。此外还发现塑性形变和能量吸收受密度影响, 当具有较低的相对密度时, 这种环氧三维结构单位体积吸收能量更大<sup>[90]</sup>。

复杂的三维多级结构通过独特的机械形变使得生物材料具有优异的阻尼性能。尽管如上所述的梯度和微框架结构已用于制造新型阻尼材料, 但是相关研究仍然处于初期探索阶段。受限于当前技术, 人造结构相比于复杂精细的自然生物结构仍相对简单和单一化。因此, 建

立可靠的理论模型预测能量吸收能力十分必要,可以帮助我们更好地理解结构和阻尼性能的关系。

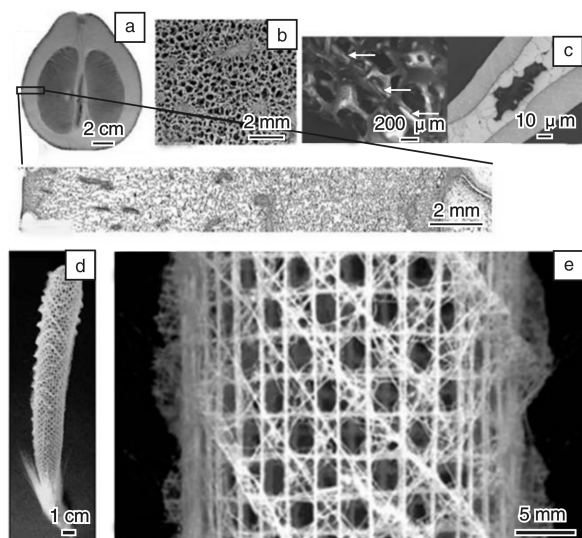


图6 (a)柚子皮的径向截面图, (b)柚子皮的扫描电镜照片:海绵状结构<sup>[81]</sup>, (c)具有仿柚子皮多级结构的金属泡沫:长纤维增强的开孔金属泡沫(左,白色箭头:纤维束),和由两种不同的材料组成的二级孔隙的海绵支撑体(右,外层为  $\text{Bi}_{57}\text{Sn}_{43}$ , 内部为  $\text{AlSi}_7\text{Mg}$ )<sup>[82]</sup>, (d)偕老同穴骨架构造图, (e)偕老同穴笼子骨架结构的部分放大图<sup>[86]</sup>

Fig. 6 (a) the section of pomelo peel in radial direction, (b) SEM image of the pomelo peels showing the foam-like structure<sup>[81]</sup>, (c) metal foams inspired by the hierarchical structures of pomelo peel: long fiber reinforced open pore metallic foam (left, white arrows; fiber bundle), and sponge strut with secondary porosity and two different materials ( $\text{Bi}_{57}\text{Sn}_{43}$  outer and  $\text{AlSi}_7\text{Mg}$  inner material)<sup>[82]</sup>, (d) structure of the entire *Euplectella* sp. skeleton, showing cylindrical glass cage, (e) magnification of the partial cage structure showing the square-grid lattice of vertical and horizontal struts with diagonal elements arranged in a chessboard manner<sup>[86]</sup>

## 6 结 语

追溯历史,通过模仿自然的设计原理来制造人工材料的思想是偶然出现的,时至今日,这种思想在材料设计和研究中已越来越受到关注,可以预见在不远的将来,会成为未来材料设计的主要引导方向之一。尽管仿生材料已在各个领域有很多成功例子,但与精巧的自然设计相比,依然有很大的差距。

首先,自然界作为制备高性能材料的灵感源泉,其结构与性能之间的相互关系还有待开发。例如,荷叶超疏水自清洁效应自1997年被 Barthlott<sup>[94]</sup>报道以来,已

有大量的相关研究。在材料表面与水滴之间形成固-液-气复合界面,即 Cassie 状态,是利用超疏水性实现自清洁、减阻以及防污功能的关键,已经有数以千计的研究论文通过调节表面粗糙度和表面能获得了该界面。然而, Aizenberg 最近模仿猪笼草的结构<sup>[95]</sup>,通过在多孔结构中浸入润滑液体获得了超润滑表面(SLIPS),不同于将空气捕获在粗糙结构中的类荷叶表面,这种界面 SLIPS 的孔洞被特殊液体所充满,形成了固-水-液界面。这种界面表面性能极大地提高,不仅对于几乎任何液体都具有极强的排斥性,同时还具备透明、防污、防结冰和防雾等功能<sup>[96-98]</sup>。

其次,自然界中的生物材料往往通过生物系统中的简单材料在温和的环境下自组装而成。然而,这种复杂的生物多级结构却难以被现有的技术所复制,因此,如何在大尺度上精确地控制结构依然是一个巨大挑战。考虑到用于模仿生物结构的人造材料十分丰富,并且在某些性能上优于自然材料,因此有可能在相对简单的结构下获得相似的性能。可以确信的是,在不远的未来,通过合理的结构设计和更高效的材料部件,可以获得比自然原型更优异的仿生材料。尤其是当这些材料应用于严酷苛刻的服役环境时,这一点显得更为重要。

最后,生物材料一般都具有响应性、自适应性和自修复能力,具有时间依赖性,或者可以把时间参数称之为第四维。相比之下,大部分的仿生材料在结构被破坏之后就会丧失其功能。在未来的研究中,理解和掌握自然系统中的动态分子机理,在仿生材料中复制这种适应性和自修复性尤为重要。

随着仿生技术的不断发展,仿生高效能量转换系统、智能传感器和灵活机械系统的设计、制造、集成和评价极具挑战性,也是将来需要重点研究的对象。一个典型的例子是2013年初由英国科学家制造出的第一个仿生人“雷克斯”,这个仿生人由来自世界各地的人造假肢和器官组成<sup>[99]</sup>。相信在不远的将来,功能更为完善的仿生人和其他仿生系统将越来越多的走进我们的日常生活。

## 参考文献 References

- [1] Waite J H, Qin X X. Polyphosphoprotein from the Adhesive Pads of *Mytilus Edulis* [J]. *Biochemistry*, 2001, 40 (9): 2 887 - 2 893.
- [2] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings [J]. *Science*, 2007, 318 (5 849): 426 - 430.
- [3] Agnarsson I, Dhinojwala A, Sahni V, et al. Spider Silk as a

- Novel High Performance Biomimetic Muscle Driven by Humidity [J]. *Journal of Experimental Biology*, 2009, 212(13): 1 989 – 1 993.
- [4] Porter D, Vollrath F. Silk as a Biomimetic Ideal for Structural Polymers[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(4): 487 – 492.
- [5] Wang Q L, He J H, Li Z B. Fractional Model for Heat Conduction in Polar Bear Hairs[J]. *Thermal Science*, 2012, 16(2): 339 – 342.
- [6] Ma Y H, Shen S L, Tong J, *et al.* Effects of Bamboo Fibers on Friction Performance of Friction Materials[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2013, 26(6): 845 – 859.
- [7] Liu M J, Zheng Y M, Zhai J, *et al.* Bioinspired Super-Antiwatering Interfaces with Special Liquid-Solid Adhesion[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43(3): 368 – 377.
- [8] Saito A. Material Design and Structural Color Inspired by Biomimetic Approach[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2012, 13(2): 065 709.
- [9] Sameoto D, Menon C. Recent Advances in the Fabrication and Adhesion Testing of Biomimetic Dry Adhesives[J]. *Smart Materials and Structures*, 2010, 19(10): 103 001.
- [10] Tai K, Dao M, Suresh S, *et al.* Nanoscale Heterogeneity Promotes Energy Dissipation in Bone[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(6): 454 – 462.
- [11] Tang Z Y, Kotov N A, Magonov S, *et al.* Nanostructured Artificial Nacre [J]. *Nature Materials*, 2003, 2(6): 413 – 418.
- [12] Dalsin J L, Hu B H, Lee B P, *et al.* Mussel Adhesive Protein Mimetic Polymers for the Preparation of Nonfouling Surfaces [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(14): 4 253 – 4 258.
- [13] Dalsin J L, Lin L J, Tosatti S, *et al.* Protein Resistance of Titanium Oxide Surfaces Modified by Biologically Inspired mPEG-DOPA[J]. *Langmuir*, 2005, 21(2): 640 – 646.
- [14] Statz A R, Meagher R J, Barron A E, *et al.* New Peptidomimetic Polymers for Antifouling Surfaces[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(22): 7 972 – 7 973.
- [15] Statz A, Finlay J, Dalsin J, *et al.* Algal Antifouling and Fouling-Release Properties of Metal Surfaces Coated with a Polymer Inspired by Marine Mussels[J]. *Biofouling*, 2006, 22(6): 391 – 399.
- [16] Lee B P, Dalsin J L, Messersmith P B. Synthesis and Gelation of DOPA-Modified Poly(Ethylene Glycol) Hydrogels[J]. *Biopolymers*, 2002, 3(5): 1 038 – 1 047.
- [17] Lee B P, Chao C Y, Nunalee F N, *et al.* Rapid Gel Formation and Adhesion in Photocurable and Biodegradable Block Copolymers with High DOPA Content [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(5): 1 740 – 1 748.
- [18] Podsiadlo P, Liu Z Q, Paterson D, *et al.* Fusion of Seashell Nacre and Marine Bioadhesive Analogs: High-Strength Nanocomposite by Layer-by-layer Assembly of Clay and L-3, 4-dihydroxyphenylalanine Polymer[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(7): 949.
- [19] Lee B P, Messersmith P B, Israelachvili J N, *et al.* Mussel-Inspired Adhesives and Coatings[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2011, 41: 99 – 132.
- [20] Lynge M E, van der Westen R, Postma A, *et al.* Polydopamine-a Nature-Inspired Polymer Coating for Biomedical Science [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(12): 4 916 – 4 928.
- [21] Ling D, Park W, Park Y I, *et al.* Multiple-Interaction Ligands Inspired by Mussel Adhesive Protein: Synthesis of Highly Stable and Biocompatible Nanoparticles[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011, 50(48): 11 360 – 11 365.
- [22] Wei H, Insin N, Lee J, *et al.* Compact Zwitterion-Coated Iron Oxide Nanoparticles for Biological Applications[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(1): 22 – 25.
- [23] Bin Na H, Palui G, Rosenberg J T, *et al.* Multidentate Catechol-Based Polyethylene Glycol Oligomers Provide Enhanced Stability and Biocompatibility to Iron Oxide Nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(1): 389 – 399.
- [24] Gu H W, Xu K M, Yang Z M, *et al.* Synthesis and Cellular Uptake of Porphyrin Decorated Iron Oxide Nanoparticles-A Potential Candidate for Bimodal Anticancer Therapy[J]. *Chemical Communications*, 2005(34): 4 270 – 4 272.
- [25] Lee Y H, Lee H, Kim Y B, *et al.* Bioinspired Surface Immobilization of Hyaluronic Acid on Monodisperse Magnetite Nanocrystals for Targeted Cancer Imaging[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(21): 4 154 – 4 157.
- [26] Liu R, Mahurin S M, Li C, *et al.* Dopamine as a Carbon Source: the Controlled Synthesis of Hollow Carbon Spheres and Yolk-Structured Carbon Nanocomposites[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011, 50(30): 6 799 – 6 802.
- [27] Zhang L, Wu J J, Wang Y X, *et al.* Combination of Bioinspiration: A General Route to Superhydrophobic Particles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(24): 9 879 – 9 881.
- [28] Bai H, Tian X L, Zheng Y M, *et al.* Direction Controlled Driving of Tiny Water Drops on Bioinspired Artificial Spider Silks[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(48): 5 521 – 5 525.
- [29] Bai H, Sun R, Ju J, *et al.* Large-Scale Fabrication of Bioinspired Fibers for Directional Water Collection [J]. *Small*, 2011, 7(24): 3 429 – 3 433.
- [30] Bai H, Ju J, Zheng Y M, *et al.* Functional Fibers with Unique Wettability Inspired by Spider Silks[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(20): 2 786 – 2 791.
- [31] Boldrin L, Scarpa F, Chowdhury R, *et al.* Effective Mechanical Properties of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(50): 505 702.

- [32] Xiang H F, Long Y H, Yu X L, *et al.* A Novel and Facile Method to Prepare porous Hollow CuO and Cu Nanofibers Based on Electrospinning [J]. *Crystengcomm*, 2011, 13 (15): 4 856 – 4 860.
- [33] Xiang H F, Wang D, Liu H C, *et al.* Investigation on Sound Absorption Properties of Kapok Fibers[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2013, 31(3): 521 – 529.
- [34] Kinoshita S, Yoshioka S, Miyazaki J. Physics of Structural Colors[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2008, 71(7): D76 401.
- [35] Saranathan V, Osuji C O, Mochrie S G J, *et al.* Structure, Function, and Self-Assembly of Single Network Gyroid Photonic Crystals in Butterfly Wing Scales[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2010, 107(26): 11 676 – 11 681.
- [36] Siddique R H, Diewald S, Leuthold J, *et al.* Theoretical and Experimental Analysis of the Structural Pattern Responsible for the Iridescence of Morpho Butterflies [J]. *Optics Express*, 2013, 21(12): 14 351 – 14 361.
- [37] Chung K, Yu S, Heo C J, *et al.* Flexible, Angle-Independent, Structural Color Reflectors Inspired by Morpho Butterfly Wings[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(18): 2 375 – 2 379.
- [38] Zhang W, Zhang D, Chen W X, *et al.* Optical Characters Measurement and Simulation of 2D Cross Grating Microstructures of Butterfly Wings[J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2012, 13(9): 1 647 – 1 653.
- [39] Kang S H, Tai T Y, Fang T H. Replication of butterfly wing microstructures using molding lithography[J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(2): 625 – 630.
- [40] Yin H W, Dong B Q, Liu X H, *et al.* Amorphous Diamond-Structured Photonic Crystal in the Feather Barbs of the Scarlet Macaw [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(30).
- [41] Fernandes S N, Geng Y, Vignolini S, *et al.* Structural Color and Iridescence in Transparent Sheared Cellulosic Films[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2013, 214(1): 25 – 32.
- [42] Thomas K R, Kolle M, Whitney H M, *et al.* Function of Blue Iridescence in Tropical Understorey Plants[J]. *Journal of the Royal Society Interface*, 2010, 7(53): 1 699 – 1 707.
- [43] Vignolini S, Rudall P J, Rowland A V, *et al.* Pointillist Structural Color in Pollia Fruit[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(39): 15 712 – 15 715.
- [44] Yablonovitch E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics [J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58(20): 2 059 – 2 062.
- [45] John S. Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices [J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58(23): 2 486 – 2 489.
- [46] John S. Electromagnetic Absorption in a Disordered Medium Near a Photon Mobility Edge [J]. *Physical Review Letters*, 1984, 53(22): 2 169 – 2 172.
- [47] Anderson P W. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices [J]. *Physical Review*, 1958, 109(5): 1 492 – 1 505.
- [48] Drake J M, Genack A Z. Observation of Nonclassical Optical Diffusion [J]. *Physical Review Letters*, 1989, 63(3): 259 – 262.
- [49] Genack A Z, Garcia N. Observation of Photon Localization in a 3-Dimensional Disordered System [J]. *Physical Review Letters*, 1991, 66(16): 2 064 – 2 067.
- [50] Norris D J, Arlinghaus E G, Meng L L, *et al.* Opaline Photonic Crystals: How Does Self-Assembly Work? [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(16): 1 393 – 1 399.
- [51] Yan Q F, Zhou Z C, Zhao X S. Inward-Growing Self-Assembly of Colloidal Crystal Films on Horizontal Substrates [J]. *Langmuir*, 2005, 21(7): 3 158 – 3 164.
- [52] Kang P G, Ogunbo S O, Erickson D. High Resolution Reversible Color Images on Photonic Crystal Substrates [J]. *Langmuir*, 2011, 27(16): 9 676 – 9 680.
- [53] Zhang J H, Sun Z Q, Yang B. Self-Assembly of Photonic Crystals from Polymer Colloids[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2009, 14(2): 103 – 114.
- [54] Li J A, Han Y C. Optical Intensity Gradient by Colloidal Photonic Crystals with a Graded Thickness Distribution [J]. *Langmuir*, 2006, 22(4): 1 885 – 1 890.
- [55] Shim T S, Kim S H, Sim J Y, *et al.* Dynamic Modulation of Photonic Bandgaps in Crystalline Colloidal Arrays under Electric Field [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(40): 4 494 – 4 498.
- [56] Rogach A L, Kotov N A, Koktysh D S, *et al.* Electrophoretic Deposition of Latex-Based 3D Colloidal Photonic Crystals: A Technique for Rapid Production of High-Quality Opals [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(9): 2 721 – 2 726.
- [57] Jiang P, McFarland M J. Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(42): 13 778 – 13 786.
- [58] Wang D Y, Mohwald H. Rapid Fabrication of Binary Colloidal Crystals by Stepwise Spin-Coating [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(3): 244 – 247.
- [59] Jiang P, Bertone J F, Hwang K S, *et al.* Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness [J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(8): 2 132 – 2 140.
- [60] He L, Wang M S, Ge J P, *et al.* Magnetic Assembly Route to Colloidal Responsive Photonic Nanostructures [J]. *Accounts of*

- Chemical Research*, 2012, 45(9): 1 431 – 1 440.
- [61] Ye R, Ye Y H, Zhou Z T, *et al.* Gravity-Assisted Convective Assembly of Centimeter-Sized Uniform Two-Dimensional Colloidal Crystals[J]. *Langmuir*, 2013, 29(6): 1 796 – 1 801.
- [62] Takeda S, Wiltzius P. Growth of Highly Ordered Colloidal Crystals Using Self-Assembly at Liquid-Liquid Interfaces[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(24): 5 643 – 5 645.
- [63] Bhuvana T, Kim B, Yang X, *et al.* Reversible Full-Color Generation with Patterned Yellow Electrochromic Polymers[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, 52(4): 1 180 – 1 184.
- [64] Ueno K, Sakamoto J, Takeoka Y, *et al.* Electrochromism Based on Structural Colour Changes in a Polyelectrolyte Gel [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(27): 4 778 – 4 783.
- [65] Han M G, Shin C G, Jeon S J, *et al.* Full Color Tunable Photonic Crystal from Crystalline Colloidal Arrays with an Engineered Photonic Stop-Band [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(48): 6 438 – 6 444.
- [66] Zhang J T, Wang L L, Luo J, *et al.* 2-D Array Photonic Crystal Sensing Motif[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(24): 9 152 – 9 155.
- [67] Liu C H, Gao G Z, Zhang Y Q, *et al.* The Naked-Eye Detection of NH<sub>3</sub>-HCl by Polyaniline-Infiltrated TiO<sub>2</sub> Inverse Opal Photonic Crystals[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2012, 33(5): 380 – 385.
- [68] Yang Q Q, Zhu S M, Peng W H, *et al.* Bioinspired Fabrication of Hierarchically Structured, pH-Tunable Photonic Crystals with Unique Transition[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(6): 4 911 – 4 918.
- [69] Hong W, Li H R, Hu X B, *et al.* Independent Multifunctional Detection by Wettability Controlled Inverse Opal Hydrogels [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(38): 4 609 – 4 611.
- [70] Jin L, Zhao Y J, Liu X, *et al.* Dual Signal Glucose Reporter Based on Inverse Opal Conducting Hydrogel Films [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(18): 4 911 – 4 917.
- [71] Ayyub O B, Ibrahim M B, Briber R M, *et al.* Self-Assembled Block Copolymer Photonic Crystal for Selective Fructose Detection[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2013, 46: 124 – 129.
- [72] Hu H B, Chen Q W, Cheng K, *et al.* Visually Readable and Highly Stable Self-Display Photonic Humidity Sensor[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(3): 1 021 – 1 027.
- [73] Hawkeye M M, Brett M J. Optimized Colorimetric Photonic-Crystal Humidity Sensor Fabricated Using Glancing Angle Deposition[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(19): 3 652 – 3 658.
- [74] Zulian L, Emilietti E, Scavia G, *et al.* Structural Iridescent Tuned Colors from Self-Assembled Polymer Opal Surfaces[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(11): 6 071 – 6 079.
- [75] Chen M, Zhou L, Guan Y, *et al.* Polymerized Microgel Colloidal Crystals: Photonic Hydrogels with Tunable Band Gaps and Fast Response Rates[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, 52(38): 9 961 – 9 965.
- [76] Schafer C G, Gallei M, Zahn J T, *et al.* Reversible Light-, Thermo-, and Mechano-Responsive Elastomeric Polymer Opal Films[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(11): 2 309 – 2 318.
- [77] Yue Y F, Haque M A, Kurokawa T, *et al.* Lamellar Hydrogels with High Toughness and Ternary Tunable Photonic Stop-Band [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(22): 3 106 – 3 110.
- [78] Chung D D L. Materials for Vibration Damping[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(24): 5 733 – 5 737.
- [79] Suresh S. Graded Materials for Resistance to Contact Deformation and Damage[J]. *Science*, 2001, 292(5 526): 2 447 – 2 451.
- [80] Chen P Y, McKittrick J, Meyers M A. Biological Materials: Functional Adaptations and Bioinspired Designs[J]. *Progress in Materials Science*, 2012, 57(8): 1 492 – 1 704.
- [81] Thielen M, Speck T, Seidel R. Viscoelasticity and Compaction Behaviour of the Foam-Like Pomelo (Citrus Maxima) Peel [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(9): 3 469 – 3 478.
- [82] Fischer S F, Thielen M, Loprang R R, *et al.* Pummelos as Concept Generators for Biomimetically Inspired Low Weight Structures with Excellent Damping Properties[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2010, 12(12): B658 – B663.
- [83] Qin C L, Cai W M, Cai J, *et al.* Damping Properties and Morphology of Polyurethane/Vinyl Ester Resin Interpenetrating Polymer Network[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 85(2–3): 402 – 409.
- [84] Karabanova L V, Mikhailovsky S V, Lloyd A W, *et al.* Gradient Semi-Interpenetrating Polymer Networks Based on Polyurethane and Poly(Vinyl Pyrrolidone) [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(4): 499 – 507.
- [85] Lee J H, Singer J P, Thomas E L. Micro-/Nanostructured Mechanical Metamaterials [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(36): 4 782 – 4 810.
- [86] Aizenberg J, Weaver J C, Thanawala M S, *et al.* Skeleton of Euplectella sp: Structural Hierarchy from the Nanoscale to the Macroscale[J]. *Science*, 2005, 309(5 732): 275 – 278.
- [87] Jang J H, Ullal C K, Choi T Y, *et al.* 3D Polymer Microframes that Exploit Length-Scale-Dependent Mechanical Behavior[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(16): 2 123.
- [88] Maldovan M, Ullal C K, Jang J H, *et al.* Sub-Micrometer Scale Periodic Porous Cellular Structures: Microframes Prepared by Holographic Interference Lithography[J]. *Advanced Materi-*

- als, 2007, 19(22): 3 809–3 813.
- [89] Wang L F, Boyce M C, Wen C Y, *et al.* Plastic Dissipation Mechanisms in Periodic Microframe-Structured Polymers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(9): 1 343–1 350.
- [90] Li F Y, Song Y L. *Nanofibers* [M]. INTECH: Croatia, 2010: 438.
- [91] Wang L F, Boyce M C. Bioinspired Structural Material Exhibiting Post-Yield Lateral Expansion and Volumetric Energy Dissipation During Tension [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(18): 3 025–3 030.
- [92] Wang L F, Lau J, Thomas E L, *et al.* Co-Continuous Composite Materials for Stiffness, Strength, and Energy Dissipation [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(13): 1 524–1 529.
- [93] Lee J H, Wang L F, Boyce M C, *et al.* Periodic Bicontinuous Composites for High Specific Energy Absorption [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(8): 4 392–4 396.
- [94] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces [J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1–8.
- [95] Wong T S, Kang S H, Tang S K Y, *et al.* Bioinspired Self-Repairing Slippery Surfaces with Pressure-Stable Omniphobicity [J]. *Nature*, 2011, 477(7 365): 443–447.
- [96] Vogel N, Belisle R A, Hatton B, *et al.* Transparency and Damage Tolerance of Patternable Omniphobic Lubricated Surfaces Based on Inverse Colloidal Monolayers [J]. *Nature Communications*, 2013, 4.
- [97] Yao X, Hu Y H, Grinthal A, *et al.* Adaptive Fluid-Infused Porous Films with Tunable Transparency and Wettability [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(6): 529–534.
- [98] Kim P, Wong T S, Alvarenga J, *et al.* Liquid-Infused Nanostructured Surfaces with Extreme Anti-Ice and Anti-Frost Performance [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 6 569–6 577.
- [99] Farhat. *REX: Real \$1 Million Bionic Man Going Live with Artificial Organs, Synthetic Blood and Robot Limbs* [EB/OL]. [2013–02–05]. <http://hitechanalogy.com/rex-real-1-million-bionic-man-going-live-with-artificial-organs-synthetic-blood-and-robot-cimbs/>.

## 西英格兰大学开发出改进型 3D 打印陶瓷技术

日前,英国布里斯托的西英格兰大学(UWE)的研究人员开发出了一种改进型 3D 打印陶瓷技术,该技术可用于定制陶瓷餐具,如漂亮的茶杯和复杂的装饰物,还可能最先用于打印陶瓷产品快速原型。在此之前,陶瓷产品原型主要用塑料或石膏制作,但这种原型无法过火或者测试釉质。于是研究人员改进了一种 3D 打印陶瓷工艺,可以使用真正的陶瓷材料打印产品开发中的概念模型,根据 CAD 数据直接进行打印、烧制、上釉和装饰。

使用这种新工艺,陶瓷材料上釉、烧窑、装饰等环节只需数天即可完成,它将加快餐具行业的新产品设计周期。据了解,该技术灵感来自古埃及彩陶陶瓷技术,可以使陶瓷艺术家、设计师和手工艺者使用他们熟悉的材料 3D 打印陶瓷对象并在一次烧制过程中完成上釉和玻璃化。UWE 精细打印研究中心(CFPR)主任 Stephen Hoskins 教授说,“我们在 3D 打印瓷器餐具领域的成果世界领先,该技术基于 CFPR 开发的专利材料。”

在此技术中,研究人员创新性地使用了标准 ZCorp 3D 打印机上的一种陶瓷粉末,一般这种材料用于石膏材料打印。采用 CFPR 专利的陶瓷打印工艺,可以成功进行打印、上釉并在 1 200 °C 温度下对其进行烧制,陶瓷对象可迅速完成上釉和装饰。

他们开发的可 3D 打印陶瓷材料,被称为“ViriClay”,在白色陶瓷餐具行业有广阔的应用前景。研究人员称,他们的材料会使 3D 打印陶瓷对象所需的时间、劳动力和能源减少超过 30%。ViriClay 还能与标准的 3D 打印机兼容,使用户无需建模或使用模具即可制作独特的艺术作品。Hoskins 教授解释说,“CFPR 开发的用于 3D 打印的陶瓷材料,既美观又是一种功能材料,可以成为不同 3D 打印机的常用原型材料。因为它的美学特质,它能够满足那些想要创造既耐用又美观产品的设计师和艺术家的需要。”

(From [http://www.sic.ac.cn/xwzx/kjxx/201404/t20140415\\_4090378.html](http://www.sic.ac.cn/xwzx/kjxx/201404/t20140415_4090378.html))