

新型仿生智能材料研究进展

梁秀兵¹, 崔辛^{1,2}, 胡振峰¹, 涂龙¹

1. 军事科学院国防科技创新研究院前沿交叉技术研究中心, 北京 100071

2. 国防科技大学空天科学学院, 长沙 410073

摘要 仿生智能材料是20世纪90年代兴起并蓬勃发展的一类新型先进功能材料,已成为一个涉及材料学、化学、物理学和生物学等多学科的前沿交叉研究方向,对推动材料科学与工程创新发展具有重要意义。研发仿生智能材料的本质是通过学习和模仿自然界生物体的化学成分、材料结构和功能特性,将仿生理念与材料制备技术相结合,优化设计并制备结构功能一体化和功能多样化的新型先进材料体系。综述了近年来仿生智能材料领域所取得的一系列有创新意义和实用价值的研究成果,包括防冰涂层材料、海洋防污材料、自修复自愈合材料、红外隐身材料、水下黏结材料等,评述了这些新型智能材料的仿生设计原理、制备加工技术和发展前景。

关键词 仿生智能材料;结构功能一体化;功能多样化

材料是人类文明进步的物质基础。近年来,随着现代航空航天、电子电气、机械自动化、生物医学、海洋工程和新能源等高新技术领域的快速发展,人们对材料的要求日益提高,传统意义下的功能材料和结构材料之间的界限逐渐消失,材料科学向多功能化和智能化方向发展。复杂多变的生态环境对自然界中的各种生物进行着残酷的淘汰和选择。物竞天择,适者生存,种类繁多的生物体经过长期的优胜劣汰进化出各自最合理最优化的结构和功能,从而能够完美地适应其所在的环境。向自然学习是科技进步的基本动力之一,也是新型先进材料的重要发展思路 and 方向,形形色色的生物资源为科学家们研发和制备新型仿生智能材料提供了丰富多样的灵感源泉。仿生智能材料的迅猛发

展对于推动材料科学与技术的革新具有重大意义。

仿生智能材料是受生物启发或者模仿生物的各种特性而开发出的具有感知环境(包括内环境和外环境)刺激,并对其进行分析、处理、判断,采取一定的措施进行适度响应的类似生物智能特征的材料。新型仿生智能材料的研发是一个认识自然、模仿自然,进一步超越自然的过程,其基础是从分子水平上阐明生物体的材料特性和构效关系,进而模仿生物材料的特殊成分、结构和功能,将仿生理念与材料制备技术相结合,将基础研究与应用研究相结合,以实现成分、结构和功能的协调统一,设计并制备出结构、功能与原生物对象类似或更优的新型材料体系^[1-4]。自20世纪90年代以来,仿生智能材料学科迅速崛起并飞速发展,已成为一个涉及

收稿日期:2018-05-16;修回日期:2018-08-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51375492,51575527)

作者简介:梁秀兵,研究员,研究方向为材料科学与工程,电子信箱:liangxb_d@163.com;崔辛(共同通信作者),博士研究生,研究方向为仿生智能材料,电子信箱:xincui11@sina.com

引用格式:梁秀兵,崔辛,胡振峰,等.新型仿生智能材料研究进展[J].科技导报,2018,36(22):131-144;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2018.22.012

材料学、化学、物理学和生物学等多学科的交叉性研究领域,为推进科技创新、解决工程应用中的实际问题提供了新的理论和策略,为人类更加合理、有效地开发利用各种自然资源提供了新的方法和途径。本文综述近年来新型仿生智能材料领域的防冰涂层材料、海洋防污材料、自修复自愈合材料、红外隐身材料、水下黏结材料等的基础理论、仿生设计原理、制备加工技术和发展前景。

1 防冰涂层材料

在高寒地区服役的飞机、雷达、机车、舰船、风电叶片等面临着严重的冰冻环境的考验。冷表面结冰会增加设备的能耗,降低设备的稳定性和操控性,严重影响设备的正常运转。因此,新型防冰涂层材料的研发已经成为工程应用中的一个热点。自然界中一些动植物具有出众的防冰能力,为设计和制备新型仿生防冰涂层提供了丰富的灵感。

受荷叶效应启发制备的超疏水涂层凭借其出色的防水性能(水滴表观接触角 $> 150^\circ$, 接触角滞后 $< 5^\circ$)被认为是一种优良的防冰涂层材料。独特的微纳层次结构和疏水性质使水滴在涂层表面呈现 Cassie-Baxter 状态,由气穴和疏水微纳结构形成的复合涂层表面能够极大地减小与水滴的接触面积,当过冷度不大时,水滴在超疏水涂层表面可以自由滚动、融合、反弹,从而大幅缩短涂层表面与水滴的接触时间,降低冰成核几率,确保在结冰之前及时去除涂层表面的水滴,实现防冰的效果^[5-8]。Peng 等^[9]通过共混氟化环氧树脂(fluorinated epoxy resin)、全氟聚醚(perfluoropolyether)和含氟聚合物纳米颗粒(fluoropolymeric nanoparticles),构筑了一种表层与内部结构、性能一致的柔性、均相、全有机纳米复合物超疏水涂层,如图 1(a)所示。环氧树脂具有上佳的机械性能、化学稳定性和基材黏附力,全氟聚醚有助于调整涂层的表面能和柔性,含氟聚合物纳米颗粒能够提供微纳结构控制并进一步降低涂层表面能,因此这种纳米复合物涂层除了具有很好的疏水性,还展现出很好的机械性能和化学稳定性。经过多次高黏性胶带剥离和载荷循环磨损测试,纳米复合物超疏水涂层的表面形貌和超疏水性能未产生明显变化,水滴的接触角仍然 $> 150^\circ$, 接触角滞后仍然 $< 5^\circ$ 。在高速水流喷射测试中,纳米复合物超疏水涂层的表面结构并

没有观察到有明显损失,相比于以往的超疏水涂层,纳米复合物超疏水涂层的抗液体冲刷性能提高了近 1 个数量级。采用王水以及强碱溶液浸渍,纳米复合物超疏水涂层仍然保持完整表面形貌和超疏水特性。此外,纳米复合物超疏水涂层的柔性使其可用于柔性基材表面,且通过喷涂、涂刷等常规方法即可用于多种基材表面,应用工艺十分简便,进一步扩大了其应用范围。这种全有机纳米复合物超疏水涂层展现出前所未有的优异的综合性能,在防冰领域具有巨大的应用潜能。然而,纳米复合物超疏水涂层表面的防冰效果严重受限于很多环境因素,例如在高湿极寒环境下,过冷小水滴能在超疏水涂层表面凝结并且破坏气穴结构,以 Wenzel 润湿状态固定在涂层表面而难以自由滚动,增加了水滴与涂层表面接触的时间和面积,加速了结冰过程,难以实现防冰的效果^[10-13]。

除纳米复合物超疏水防冰机制外,在基材表面构建水润滑层以降低覆冰黏附力也是一种防冰的有效策略。许多植物体内和表皮具有一些特殊的亲水性天然高分子多糖和防冻蛋白,其主链上大量的羟基能够通过氢键作用吸附空气中的水分子,并能降低液态水的冰点和冰的熔点,形成稳定的结合水层,在微观尺度上呈现为液体状态的润滑层,这种超亲水润滑层能够有效地降低冰在其表皮的黏附力,覆冰在风力或重力等作用下可以轻易地从其表皮脱离。由此模仿制备的超亲水型吸湿聚合物涂层,如二羟甲基丙酸改性聚氨酯(dimethylolpropionic acid-modified polyurethane)、接枝交联聚丙烯酸(grafted cross-linked poly(acrylic acid))、多巴胺改性玻璃酸(dopamine-modified hyaluronic acid)以及可置换抗衡离子的聚电解质刷(polyelectrolyte brush surface)涂层等具有出色的防冰效果,在涂层表面结冰时,涂层的水润滑表面能使覆冰轻易地脱落^[14-17],如图 1(b)所示。但是,这类涂层制备方法相对复杂,难以大规模制备,而且其防冰性能的持久性较差,限制了其在防冰领域的应用。

猪笼草开口部位具有优异的润滑特性和柔软的液体表皮。受此启发,研究者^[18-22]将具有低表面能的润滑油如全氟油(perfluoro oil)或硅油(silicone oil)等灌注到具有低表面能的多孔介质中,制备了润滑液体浸渍多孔涂层,如图 1(c)所示。这种润滑涂层表面没有气穴结构,而是一层稳定而光滑的疏水润滑油层,液体与液体之间的低摩擦属性使水滴具有高流动性,接触角滞

后非常小,因此即使是在高湿环境下凝结的水滴也能在润滑涂层表面自由地滑动和融合,并在冰成核之前由于风力或重力作用离开润滑涂层表面;另外,所采用的润滑油具有很低的冰点,在寒冷的条件下仍然能保持液体状态和润滑特性,能够有效地减少潜在的冰成核点的数量,显著地延迟冰成核过程并提高其过冷能力。与超疏水涂层相比,这类润滑涂层至少能将冰点降低 $3\sim 4^{\circ}\text{C}$,即便发生了结冰现象,冰霜在润滑涂层表面的黏附力远远小于在超疏水涂层表面的黏附力,很

容易脱离润滑涂层表面;同时,稳定的润滑油层能够耐高速液体冲击压力,即使在剪切力作用下润滑油层被破坏,多孔介质储层中的润滑油会自动补充到涂层表面,使其恢复到原来的稳定状态。因此,润滑油浸渍多孔涂层具有优异的防冰效果,在新型防冰涂层领域具有广阔的应用前景。如何制备具有高机械强度、与润滑油相容性更好的低表面能多孔结构,减少润滑油损耗,提高其在不同环境下的耐久性已成为这个领域的研究重心。

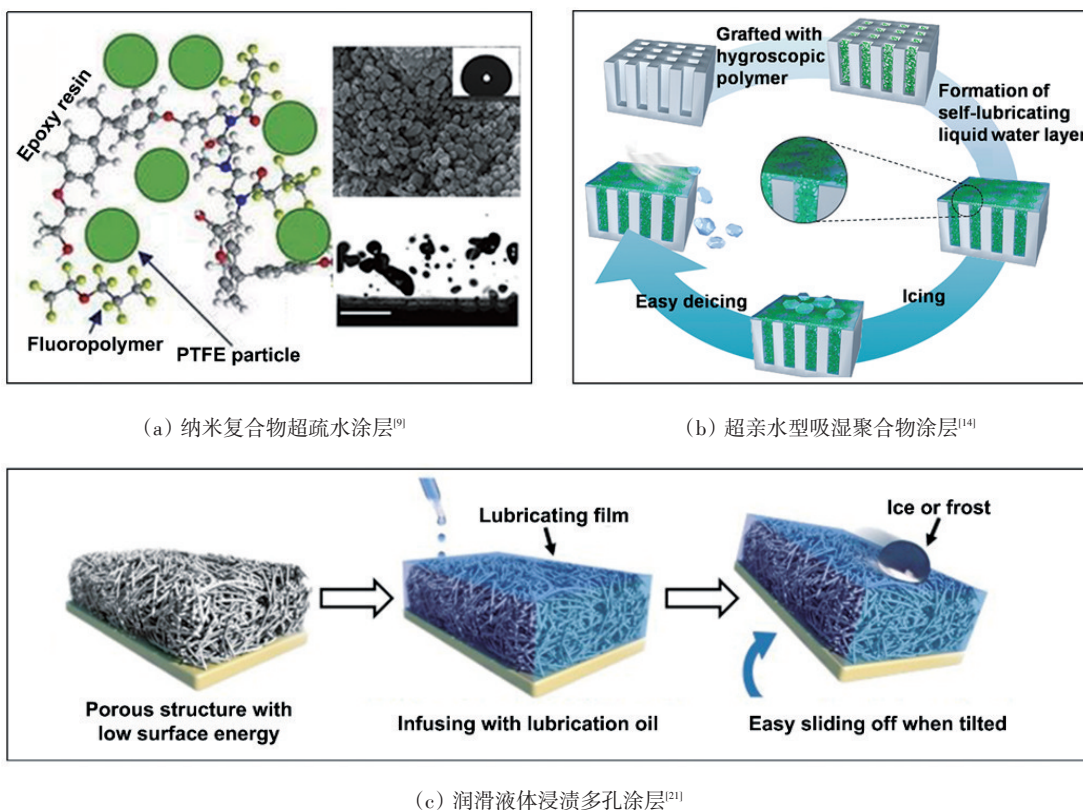


图1 仿生防冰涂层及其机理

Fig. 1 Schematics of current bio-inspired anti-icing coatings and the corresponding mechanisms

2 海洋防污材料

舰船码头等海洋设备和工事的水线以下部分长期与海水接触,海洋油污和生物污损不仅会增大船舶航行阻力和燃料损耗、加速金属表面腐蚀、缩短设备服役期,还会堵塞海水输送管道,严重影响核电站和潮汐发电机组等大型设施的正常运行。由于海洋环境的多样性和复杂性,海洋防污已成为了世界性的难题,涉及到能源、环境、国防等重大国家需求,因此研发高效持久

的新型海洋防污材料体系具有重要意义。

许多海洋生物能够在复杂的海洋环境中表现出优异的防污能力,为研发新型海洋防污材料指引了新的方向。其中,一些海洋生物的皮肤中普遍存在着含有大量羟基等亲水性基团的多糖基体和带有正负电两性离子的磷酸胆碱类成分,这些超亲水基团具有很强的水合能力,在生物表皮形成的稳定牢固的水合层能够有效地阻碍油污、非特异蛋白和细菌的吸附,保持表皮清洁。受此启发制备的聚乙二醇刷(polyethylene gly-

col brush)、聚多糖刷(polysaccharide brush)、两性离子聚合物刷(zwitterionic polymer brush)涂层等具有极强的水合能力和优异的水下防污性能,而且对于两性离子聚合物刷这种超亲水性涂层,即使其在空气中被污染,在浸入水中后污染物也会在超强的水合作用下迅速脱离涂层表面,达到水下自清洁的效果^[23-31],如图2(a)所示。这类超亲水性聚合物刷材料虽然在实验室内能有效抑制油污和生物蛋白的附着,但在复杂多样的海洋环境中的长期防污性能仍有待考察。一些海洋

动植物表皮的特殊微观结构也为开发新型仿生海洋防污涂层提供了灵感和思路,例如模仿鲨鱼体表的盾鳞沟槽结构,在聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane)、聚氯乙烯(polyvinyl chloride)、聚碳酸酯(polycarbonate)等基体上构建凹凸微纳结构也可以在一定程度上实现海洋防污^[32-34]。然而凹凸微纳结构制备工艺复杂,容易机械磨损,在海水中不易长期保持稳定的防污效果,尤其是在静止状态下难以阻止海洋生物和油污的附着,因此防污效果欠佳。

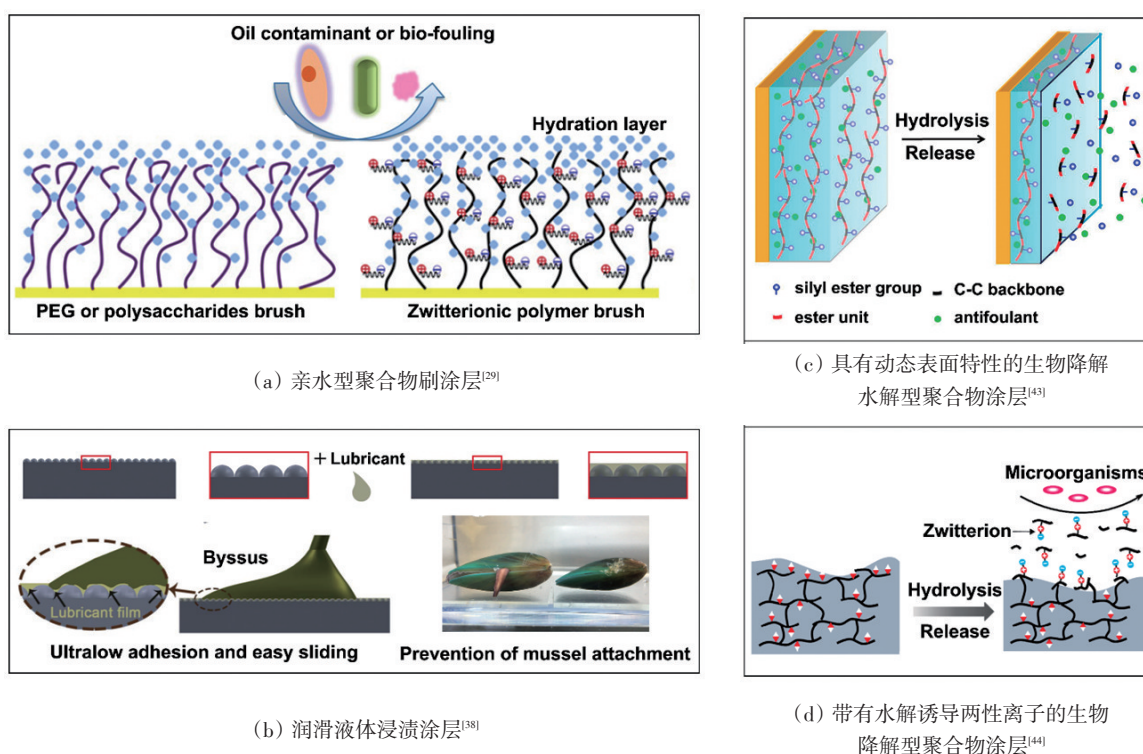


图2 仿生海洋防污涂层及其机理

Fig. 2 Schematics of current bio-inspired marine anti-fouling coatings and the corresponding mechanisms

大部分海洋生物之所以能够表现出优异的防污特性,与其表皮黏液分泌、活性分子释放、表层自脱落等有密切的关系。受此启发制备的一系列仿生润滑液体浸渍多孔涂层具有出众的海洋防污能力^[35-37]。Aizenberg团队^[38]创造性地从宏观生物实验和纳米接触力学等多个尺度证明了这种超润滑材料涂层能够充分地阻碍活体贻贝等海洋生物在涂层表面的黏附,稳定而柔软的润滑液体涂层能够欺骗贻贝的机械感应能力,抑制贻贝的黏结足丝的分泌,如图2(b)所示。仿生润滑液体浸渍涂层独特的超润滑特性可大幅降低黏结足丝与润滑涂层表面之间的黏附力,使贻贝很难在润滑涂层表面附着,即使有个别贻贝附着也能轻易地被水流

带走。这种新型超润滑仿生材料已成为新型海洋防污领域的重要研究方向之一,具有很大的应用前景。Zhang团队^[39-44]提出动态涂层防污的理论,设计、制备了具有优异力学性能和可控降解速率的生物降解型高分子基海洋防污材料,其中主链降解-侧链水解型防污减阻一体化树脂聚(己内酯-甲基丙烯酸硅烷酯)(poly(ester-co-silyl methacrylate))体系与低毒高效的异噻唑啉酮类防污剂(DCOIT)具有良好的相容性。该树脂体系能够协调树脂侧基的水解和聚合物主链的降解速率,形成动态涂层,能够有效地控制防污剂的释放,从而抑制海洋生物污损在涂层表面黏附和生长;同时,动态涂层在海水中会层层更新,降解后会从涂层表面可控稳

定地脱落,带动污损生物脱落,并且降解生成的小分子对海洋环境污染副作用很小。将生物降解高分子与高效低毒防污材料相结合,两种机制之间的协同作用使这种海洋防污树脂体系能够满足长效防污和动静态防污的需求,如图2(c)所示。进一步研究,在该树脂体系中引入水解型正负电两性离子前驱体(hydrolysis-induced zwitterion segments),制备了主链降解型自抛光两性离子防污树脂,这种新型防污树脂体系还能够通过其涂层表面的水解过程生成超亲水两性离子涂层表面,结合主链的不断降解更新,可形成具有优异抗海洋污损的动态涂层表面,因而具有出色的动静态防污效果,如图2(d)所示。海洋环境复杂多变,海洋防污不能仅依靠单一途径,综合防污以及高效环境友好型海洋防污材料是未来研究的重点方向。

3 自修复自愈合材料

材料在使用过程中不可避免地会产生损伤和裂纹,由此引发的宏观裂缝会影响材料性能和设备运行,甚至造成材料失效和严重事故。如果能对材料的早期损伤或裂纹进行修复,对于消除安全隐患、延长材料使用寿命、提高材料利用率具有重要意义。然而材料产生微裂纹的第一时间是不易察觉的,因此实现材料的自我修复和自我愈合便是一个现实而复杂的问题。自修复自愈合材料是近十几年来兴起的一种新型仿生智能材料,其技术核心源于对生物体损伤愈合机理的研究与模仿,通过物质和能量补给,实现材料内部或者外部损伤的自修复自愈合,可广泛用于表面涂层、人造肌肉、医疗器械、传感器、电子皮肤等前沿热点领域。

上文中提到的模仿猪笼草等表皮制备的润滑液浸渍涂层,同样也是一种不错的自修复自愈合材料。类似于很多动植物表层分泌保护液的过程,当表面的润滑油层受到机械力作用的破坏时,在多孔介质储层中的润滑油会通过多孔介质的动态反馈机制自动补充到表面油层,使其恢复到原来的稳定状态,从而维持原有的材料性能^[21]。Aizenberg 团队^[45]通过缩合聚合方法制备了以聚二甲基硅氧烷-尿素(polydimethylsiloxane-urea)共聚物为基体的润滑油浸渍材料,其中聚二甲基硅氧烷与润滑油液体之间有优良的相容性,能够牢固地将润滑油束缚在基体表面和内部,避免润滑油在外部机械力作用下流失;大量的酰胺基团间的氢键作用

使线型聚二甲基硅氧烷-尿素大分子之间形成可逆物理交联网络,在受到外力破坏时,动态多氢键作用可使基体迅速修复愈合,如图3(a)所示。聚合物基体和润滑油层的双重自修复自愈合机制间的协同作用,更加扩展了这种新型润滑油浸渍材料的应用空间。

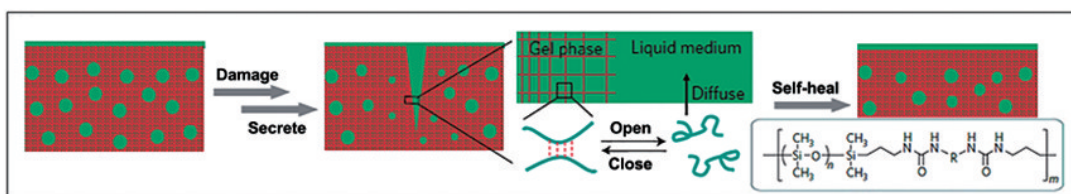
更多被提及的自修复自愈合材料,是通过可逆化学反应或物理过程控制的高分子材料或无机-高分子复合材料。例如,将各种动态化学键如阻碍型脲键(hindered urea bonds)、双硫键(disulfide bonds)、狄尔斯-阿尔德反应(Diels-Alder reaction)、席夫碱反应(Schiff base reaction)等,引入到高分子材料体系中,可使材料在损伤部位进行快速的化学键交换,形成新的化学键,从而实现自修复自愈合效果^[46-50],如图3(b)所示。Yan 等^[51]利用席夫碱反应动态化学键制备了一种新型的基于两种柔性高分子材料醛基化聚乙二醇(aldehyde-modified polyethylene glycol)和支化聚乙烯亚胺(branched polyethylenimine)的水凝胶网络,其中独特的支化聚乙烯亚胺与线性乙二醇结构赋予了这种材料仿生组织的应变-硬化特性,动态席夫碱化学键与分子间氢键使其具有优异的自修复自愈合能力和形状记忆效应,在经受剧烈应变或切割后可迅速恢复到其原有的形状和机械性能,达到接近100%的修复愈合效果。该水凝胶具有很好的生物相容性,对于制备人造肌肉等新型仿生智能材料具有重要意义。

在材料体系中引入某些特殊可逆物理交联网络结构,如脲基嘧啶酮衍生物(UPy derivatives)、脲键(urea linkages)、邻苯二酚基团(catechol groups)等多氢键结构,也可以实现材料高效自修复自愈合的目的^[52-56]。Bao 与 Chen 合作团队^[56]通过缩合聚合方法制备的超分子聚合物弹性体具有聚丁二醇-四甘醇柔性主链(polytetramethylene glycol-tetraethylene glycol flexible backbone)和脲基嘧啶酮二聚体四重氢键交联剂(UPy-dimer quadruple hydrogen-bonding cross-linker),前者构成了材料内部的软区域,后者赋予了材料理想的机械性能,柔软可拉伸且具有一定的韧性,如图3(c)所示。该柔性聚合物弹性体可作为金薄膜电极基底,能使金薄膜电极保持其导电性,并具有良好的界面黏合性、高拉伸性、断裂/缺口不敏感性和自修复性,在制造新一代可穿戴和植入式柔性电子器件领域具有广阔的应用潜能。

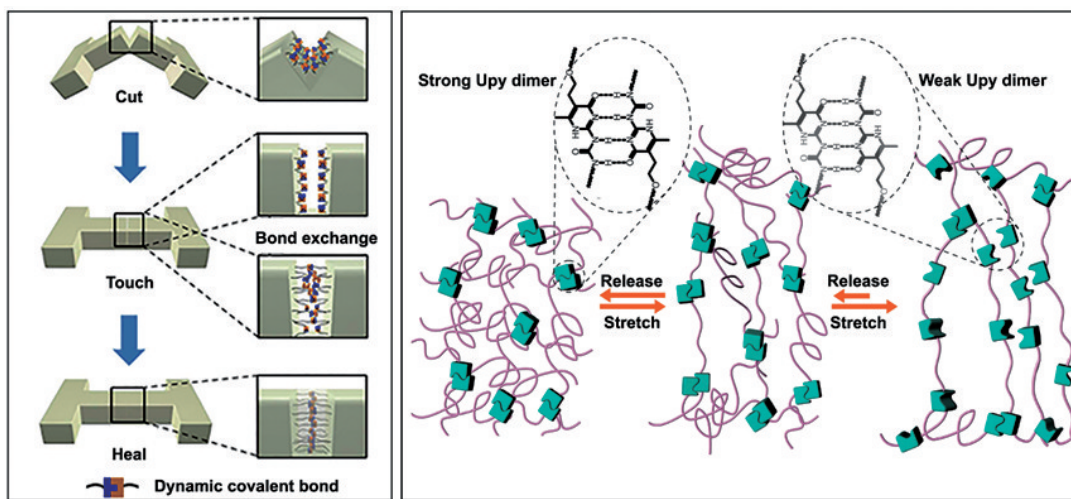
在超分子化学中金属离子配位是最强的超分子间

相互作用力之一,通过选择合适的配体和金属离子,可使配位键具有物理可逆性,从而构筑自修复自愈合材料^[57-60]。Bao 团队^[60]在聚甲基硅烷高分子中引入 2,6-吡啶二甲酰胺配体(2,6-pyridinedicarboxamide ligands),可提供多个金属(三价铁离子 Fe^{3+})配位点,得到不同强度的配位键,这样在材料受到拉伸作用时,弱配位键断开使能量得到耗散,而强配位键仍然得以保持材料不

至断裂,使材料具有很好的拉伸性能;同时,这种多强度配位键构型使材料具有高度动态性,受到破坏后能够快速自发恢复,因此材料在受损后无需外界刺激即可完全修复,如图 3(d)所示。该弹性体材料具有超高延展性和自愈合性,对于制备人造肌肉等新型智能材料具有重大意义。

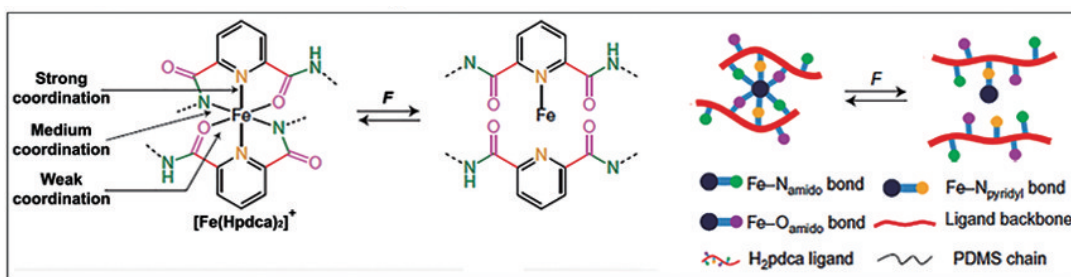


(a) 基于润滑油浸渍的自修复愈合材料^[45]



(b) 基于动态化学键的自修复愈合材料^[46]

(c) 基于多氢键的自修复愈合材料^[52]



(d) 基于金属离子配位的自修复愈合材料^[60]

图3 仿生自修复自愈合材料及其机理

Fig. 3 Schematics of current self-healing materials and the corresponding mechanisms

4 红外隐身材料

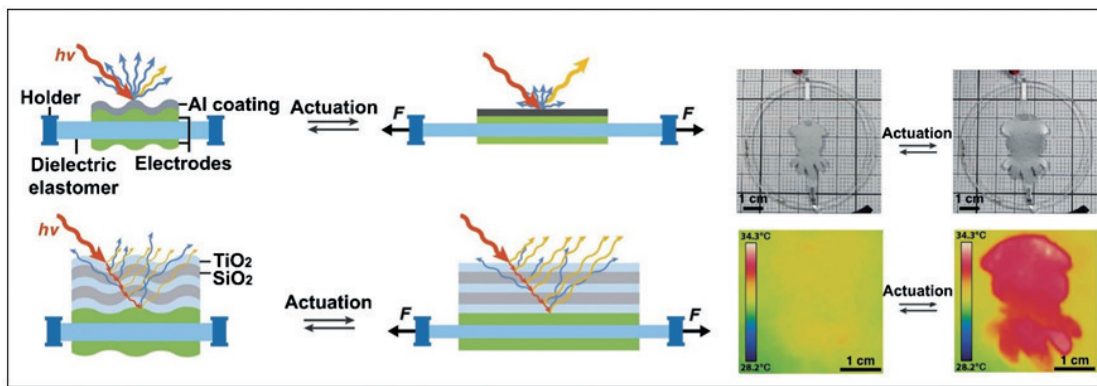
由于各种探测侦察技术尤其是红外探测技术的发

展,在现代战争中被发现即意味着有极高的被摧毁的可能。因此,世界主要的军事强国都在加大力度发展反红外探测技术,以提高武器装备和人员在战争环境

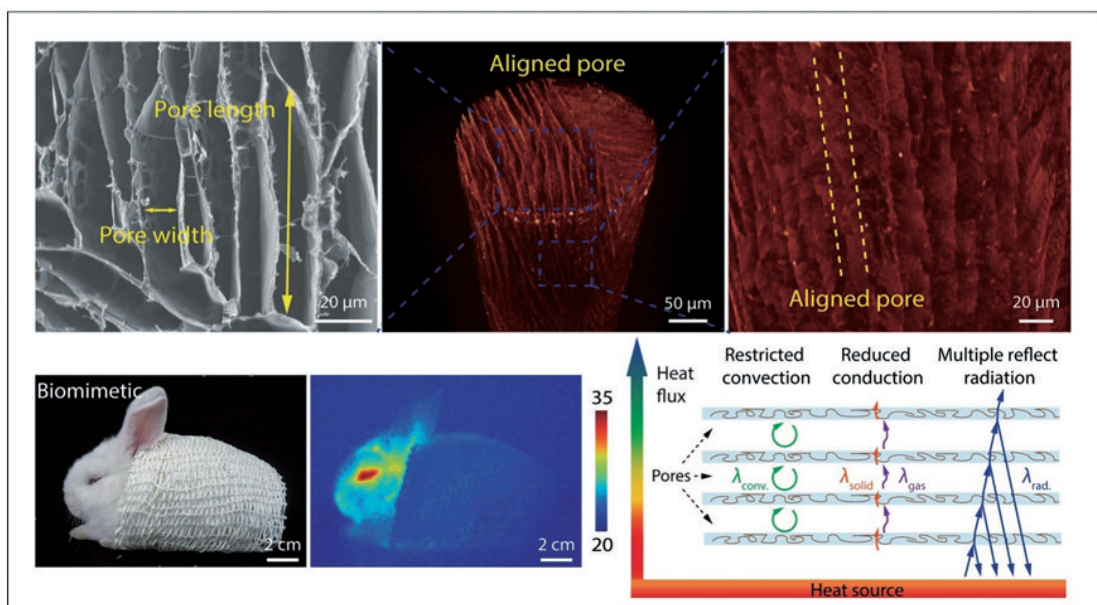
中的生存和作战效能。红外隐身材料是红外隐身技术的重要组成部分,是实现红外隐身的物质基础,通过降低红外发射率和红外镜面反射率,或隔断目标的红外辐射能力,使其难以被识别和追踪。自然界中的很多动物能够感知周边环境的变化来调节皮肤中的组织结构和生物蛋白,从而改变自身的颜色、反射光线能力或热量耗散程度,以达到环境伪装或红外隐身的目的。

乌贼、章鱼等头足类动物的皮肤是一种性能优异的变色系统,由色素细胞构成的囊泡结构可在与之相连的肌肉组织的控制下扩张或收缩,如同尺寸可变的生物滤光片吸收和反射特定波长的红外光;自适应型反光细胞含有交替排列的膜封装纳米结构蛋白层和空隙层,其几何形状和遮光系数可以通过信号级联机制

调节,这种可重构型生物布拉格堆栈结构可以反射不同波长的红外光^[61-63]。Gorodetsky 团队^[64]模仿上述生物功能,开发了一种能在红外波段下实时隐身的薄膜材料,如图4(a)所示。该研究对丙烯酸酯类介电弹性体 VHB4906 红外反射薄膜施加一定的拉伸载荷,随后在其上下表面沉积特制的柔性磺化嵌段共聚物电极材料 NEXAR,并在此夹层结构的表面镀上厚度只有数百纳米的铝(aluminum)或者由二氧化钛(titanium dioxide)与二氧化硅(silicon dioxide)交替组成的薄膜材料,在松弛掉载荷后薄膜材料表面呈现出微米级的褶皱结构,在通电或进行机械拉伸后薄膜材料表面趋于平整,大幅增强了对红外光的镜面反射率以及总反射率,降低了漫反射率;而在断电或松弛拉伸后,薄膜材料表面的



(a) 通过调控红外反射实现红外隐身的薄膜材料^[64]



(b) 通过降低散热实现红外隐身的纤维材料^[67]

图4 仿生红外隐身材料及其机理示意

Fig. 4 Schematics of current infrared stealth materials and the corresponding mechanisms

微米褶皱结构恢复,大幅降低镜面反射率以及总反射率,增强漫反射率,从而实现了宽带和窄带红外反射的动态调控。测试显示,通过改变对红外光的反射率制备的薄膜材料,能成功地逃过红外相机的监测和捕捉。该薄膜材料在军事伪装等一系列需要动态调控红外辐射的领域,将具有重要的应用价值。

除了降低红外镜面反射率,通过隔热等方式阻断目标的红外辐射能力也是实现红外隐身的一种有效途径。北极熊等生活在高寒环境中的哺乳动物的中空毛发是一种绝佳的保温材料,能有效地阻隔向外界环境的红外发射,减少热量的散失,并能使它们逃过红外摄像机的捕捉,达到红外隐身的效果^[65-67]。Bai团队^[67]模仿这种具有优异隔热性能的中空毛发,通过其自主研发的冷冻纺丝技术制备了一种可穿戴型有序多孔纤维材料,不仅具有高效的隔热保温功能,还能使穿戴者在红外成像设备观测中实现热隐身,如图4(b)所示。该研究将蚕丝蛋白(fibroin)和壳聚糖(chitosan)纺丝水溶液慢慢注入冷冻装置,形成直径约为200 μm的单丝纤维,再通过冷冻干燥使纤维中的冰晶升华留下有序多孔结构。研究发现,仿生有序多孔纤维的导热系数低于北极熊毛发,具有更好的保暖性能,其原因在于数量众多的微孔结构中的空气能大幅降低纤维内部的热对流和热传导,同时大量有序排列的微孔结构具有许多固体-空气界面,能大幅增加红外线在纤维内部的反射,且多重反射效应使红外线难以向外辐射,大大降低了热量的耗散。将制备的有序多孔纤维织物覆盖在兔子身上进行实验,结果显示,在-10℃~40℃的环境中,红外线相机几乎观测不到被织物覆盖的兔子所散发出的热量,成功实现了红外隐身。这种仿生有序多孔纤维织物具有优良的可加工性、透气性和舒适度,对于研制高寒地带使用的新型隔热保温作战服、红外隐身军事伪装材料等领域具有重要意义。

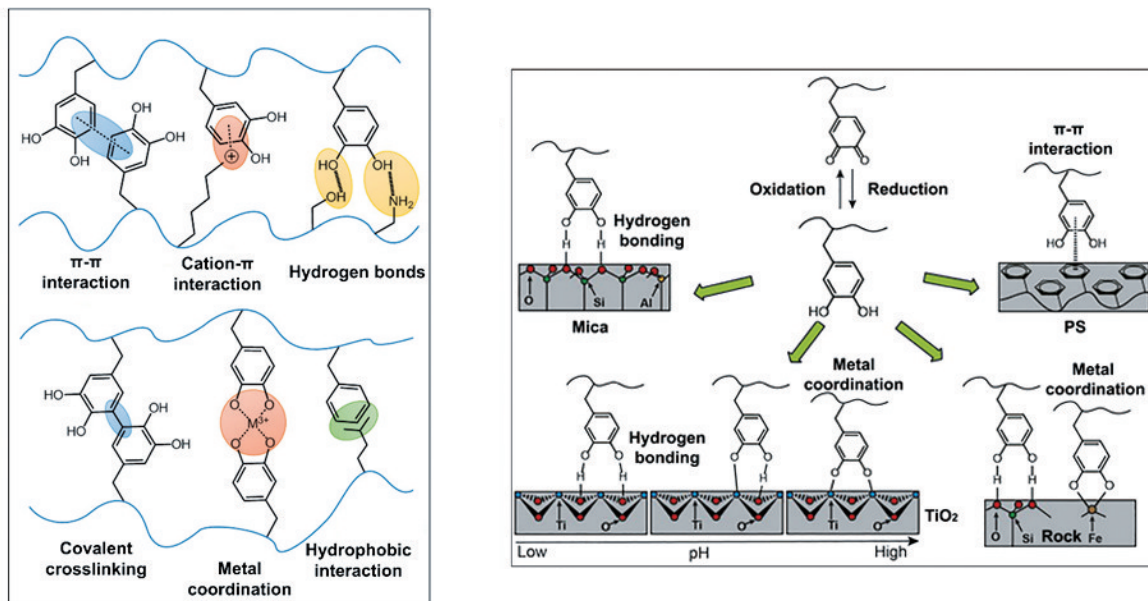
5 水下黏结材料

目前大多数的黏结剂只能用于干燥环境,若处于水中或者潮湿状况下,水分子会进入黏合界面处,对胶黏剂分子产生水化、溶胀、降解作用,从而使得黏结性能迅速丧失。因此,研发水下高性能黏结材料,以实现在潮湿或水下环境中对舰船、潜艇、隧道、电缆以及其他设施、设备等的迅速堵漏修复,已经成为工程材料领域的研究热点、难点之一。变幻莫测的海洋环境,要求

新型水下胶黏材料具有耐盐、耐温、耐腐蚀、耐海洋生物等特性,以满足海洋工程中的各种需求。

很多海洋生物(如贻贝、藤壶、牡蛎等)在水中对各种固体表面(如岩石和船体等)具有极强的黏附能力,为制备仿生水下黏结材料提供了借鉴。以贻贝为例,当它们识别到一个适宜的位置从而定居下来,贻贝足丝会分泌一系列的生物蛋白,其中富含3,4-二羟基苯丙氨酸侧链(DOPA),这些独特的邻苯二酚官能团(catechol groups)能够通过双配位氢键(bidentate hydrogen bonding)、金属离子配位(metal coordination)、硼酸络合(borate complexation)、 π - π 堆积(π - π stacking)、阳离子- π 作用(cation- π interaction)、疏水力(hydrophobic force)等机制自聚集黏附在各种固体表面^[68-72],如图5(a)(b)所示。邻苯二酚官能团极易发生氧化反应,形成半醌或醌式结构(quinone or semi-quinone),进一步的化学偶联作用导致的共价键在材料内部和界面处产生很强的结合力^[73-75]。Israelachvili与Waite合作团队^[76-78]利用先进的表面力测试仪,对邻苯二酚材料体系进行纳米力学性能测试,结果表明,只含有邻苯二酚基团的物质在水中固体表面的黏附力远远小于在空气中的黏附力,其原因在于固体表面在水中带有一定的负电性,在水、固界面会吸引一层水合阳离子,水合层的存在会严重阻碍固体表面与邻苯二酚官能团之间的相互作用,从而大幅降低黏附效果。但是,如果在邻苯二酚基团附近通过化学键引入带有正电荷的基团如赖氨酸残基(lysine residues)等,界面上的水合阳离子会被移除,使邻苯二酚基团能够穿透水合层与固体表面的紧密接触,如图5(c)所示。这样一套“组合拳”形式的特殊协同机制,能促使邻苯二酚基团与固体表面中金属离子以及氧化物之间形成稳定的双配位稳定结构,从而大幅提高黏附力。

模仿贻贝等海洋生物在水中的黏附机理,利用邻苯二酚基团的特殊性质,已成为人工研发新型水下黏结材料的主流思路和方法。Wilker团队^[79]模仿贻贝黏附蛋白等制备了聚(邻苯二酚-苯乙烯)黏结剂(poly(catechol-co-styrene) adhesives),邻苯二酚基团与苯环之间的双配位氢键、 π - π 堆积和化学偶联作用使其在纯水中表现了出色的水下黏结性能,但其黏结性能在盐溶液中表现一般。Hwang团队^[80]制备了聚(儿茶酚胺)(poly(catecholamine))涂层,此材料体系中存在大量的带正电的铵离子,它们能够有效地替换掉涂层表面



(a) 邻苯二酚材料内部自聚集机理

(b) 邻苯二酚材料在各种固体表面黏附机理

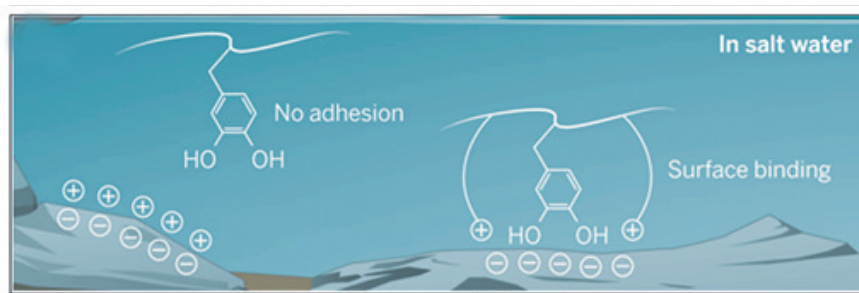
(c) 正电离子-邻苯二酚基团协同作用促进水下黏附机理^[77]

图5 邻苯二酚材料体系水下黏结机理

Fig. 5 Schematics of the underwater adhesion mechanisms of the catechol-based materials

的水合阳离子,使两涂层之间能够更加紧密地作用,强力的阳离子- π 作用、 π - π 堆积使两涂层表面之间即使在盐溶液中也具有极强的黏结力。Stewart 团队^[81]制备了含有大量邻苯二酚和磷酸根基团的共聚物 (poly (catechol-co-phosphate)),在钙离子 (Ca^{2+}) 和聚氨基明胶 (poly-aminated gelatin) 的配合下,得到的材料体系表现出优良的水下黏结性能。Waite 团队^[82]制备了邻苯二酚-丙烯酸共聚物 (poly (catechol-co-acrylic acid)),并用壳聚糖用季胺基团改性,将这两种带有相反电荷的聚电解质在二甲基亚砷 (dimethyl sulfoxide) 中共混,通过与水的溶剂交换作用涂在固体材料表面,超分子体系中超强的静电络合作用使两涂层之间表现出极强的黏结力。Zhou 与 Wang 合作团队^[83]在聚(多巴胺-丙烯酸甲氧基乙酯) (poly(DOPA-co-methoxyethyl acry-

late)) 中引入金刚烷支链 (adamantine side chains),在温度响应型聚(异丙基丙烯酰胺) (poly (N-isopropylacrylamide)) 中引入 β -环糊精 (β -cyclodextrin),通过金刚烷与环糊精之间主客体分子识别作用 (host-guest molecular recognition) 实现高效组装,这种材料体系不受基底限制,在多种基体表面均具有水下黏附强度可逆调控的性质。

目前的仿生水下黏结材料的研发工作大多停留在理论研究和实验室应用的层面上,如何实现大规模工程应用,增强不受基底限制的能力,提高黏结的速度与强度,改善黏结的可逆调控性,已成为设计、制备新型仿生水下黏结材料的前沿热点,在未来工作中值得重点关注。

6 其他新型仿生智能材料

仿生智能材料在其他新型先进功能材料研究领域也获得了广泛的关注和充分的发展。例如,沙漠甲虫表面具有局部亲水特性,在空气中能够有效地凝结水蒸气和捕捉小水滴;水稻叶和沙漠甲虫表面具有独特的定向微纳结构,可使水滴沿特定的方向流动;猪笼草表面具有超润滑特性,能使水滴迅速地滚动和滑落。模仿这些生物特性,Wong团队^[84]利用表面刻蚀等方法在硅片表面构建了具有纳米结构的定向微米级沟槽(nanotextured directional microgrooves),硅烷化处理之后,悬涂上羟基封端的聚二甲硅氧烷(hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane),制备了一种既能快速高效凝结空气中水分,又能使水分快速脱落便于收集的亲水型润滑液体浸渍粗糙表面,实现了亲水材料滴水不粘的突破,在冷凝换热和淡水收集等领域具有广阔的应用潜能。

人体表皮具有特殊的分层结构,受到损伤时,表皮底部的活性角质细胞可以修复下层损伤区,并向上层扩散补充,从而修复损伤;表面的角质层能够发挥屏障作用,使内部结构免受外力破坏。Yang团队^[85]制备了一种仿人体表皮状分层结构的智能硬质涂层,其表层为聚乙烯醇-氧化石墨烯/聚乙烯醇(polyvinyl alcohol-graphene oxide/polyvinyl alcohol)层层组装结构,为涂层提供机械阻隔性能;下层为聚乙烯醇/单宁酸(polyvinyl alcohol/tannic acid)层层组装结构,为自修复过程提供扩散高分子。该涂层不仅表现出优异的协同自修复功能,而且具有可以媲美牙齿釉质的刚度和硬度。这种仿生策略为设计多功能智能涂层提供了新颖的思路。

许多动物能够改变它们皮肤或表皮的结构色彩,例如变色天牛,其鞘翅在干燥的环境下呈现绿色,但是遇到湿气后,黑色素蛋白层吸收水分膨胀,使鞘翅变成红色。受这种变色机制启发,He团队^[86]在接枝有反应官能团的高反射底片上,通过化学共价键沉积基于聚(羟乙基甲基丙烯酸酯-丙烯酸)(poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-acrylic acid))体系的水凝胶膜,制备成水凝胶干涉仪。这种结构简单的水凝胶干涉仪能够快速吸收各种挥发性有机物而溶胀,膜厚的变化导致颜色的变化,通过RGB颜色数学计量可以实现精确的定量检测;而且将不同膜厚的干涉仪组合成一个图案阵列,可以同步可视化检测多种被检测物。该技术可极大地促进有机气体检测等领域的发展。

很多长喙水鸟的喝水方式十分特别,它们的长喙像镊子一样不断地张开闭合,使水滴在毛细作用的推动下以逐步棘轮运动的方式从喙尖移动到嘴部。以这个原理为出发点,Yu团队^[87]设计并制备了一种具有光响应特征的管状微流体驱动器。采用的材料是一种新型的线型光致变色高分子(linear liquid crystal polymer),长烷基主链中的碳碳双键使其具有很高的柔性,支链上的偶氮苯液晶基元(azobenzene mesogens)使其具有光响应特性,偶氮苯基团与主链之间的间隔链段使其具有足够的自由体积,这种高分子能够自组装成具有纳米级层状结构的微管。不同强度的光刺激诱导微管管径不同程度地变化,从而产生轴向方向的毛细作用力梯度,驱使微管中的液体运动。该微管驱动器在生物医药和微流体反应器等领域具有可观的应用价值。

7 结论

经过了数百万年的进化,自然界中的各种生物体的结构和功能实现了有机的协调统一,近乎完美的构效特征为设计、制备先进仿生智能材料提供了新颖的思路、理论和策略。作为生物学与材料科学之间的桥梁,仿生智能材料的研究对于解决工程应用中的各种技术难题,推动科技创新具有重要的意义。近年来,化学、生物、电子、机械等学科,尤其是纳米科学技术的迅猛发展,为更加合理、优化地研发仿生智能材料提供了有力的理论和技术支撑,科研工作者不仅能够在微观尺度上更加深刻、全面地剖析生物体独特的化学成分和材料结构,揭示其优异宏观性能的潜在原因和形成机理,而且可以充分地利用各种先进技术、设备有效地改善新型仿生智能材料的制备方法,从而最大限度地提高仿生智能材料的性质和功能。

随着新科技革命的不断推陈出新,传统材料已经远远不能满足新型高新技术产业发展的需求,材料学科的发展方向逐渐向结构功能一体化、功能多样化过渡和转变,而仿生智能材料则具有这两方面的特征,已经成为新材料技术领域中的重要组成部分。在认识自然、模仿自然的过程中,将仿生科学与纳米科学等有机结合,精确地构建多尺度宏观/微观结构,细致地合成并控制不同结构的化学组成,以实现结构与功能的协同互补,设计并制备结构功能一体化和功能多样化的新型高性能材料,是仿生智能材料领域的重点方向之

一。在这个新兴的材料技术领域,另一个重要的前沿热点问题是如何提升并完善材料的智能化水平,使其能够迅速地感知来自外界及内部的环境刺激,并进行分析、判断、处理,从而通过改变自身的物理化学特性做出适度响应,兼备识别、传感、反馈、自诊断、自适应等功能特征,做到集材料结构、智能处理、执行控制等系统于一身,全面升级材料的综合性能,以满足各种复杂环境和不同应用背景的特殊需求。另外,目前许多与仿生智能材料相关的科研工作仅停留在实验室制备和应用的层面上,在工业生产、工程应用中的实际效果仍有待考察和检验。因此,合理设计制备路线,优化制备方法,实现大规模精确制造与加工成型,同时降低维护成本,延长使用寿命,提高耐水、耐盐、耐菌、耐酸碱、耐光照、耐冷热、耐老化等性质,从而使材料在所在环境中能保持长期的优异性能,也是仿生智能材料领域亟待解决的关键问题。

仿生智能材料等新材料技术的创新与发展在科技革命进程中处于关键地位,其成果必将对各个高新技术领域的高速发展起到积极的推动和支撑作用,在航空航天、海洋工程、生物医学、电子电气、人工智能、清洁能源等各个领域具有广阔的应用前景。

参考文献(References)

- [1] 刘克松, 江雷. 仿生结构及其功能材料研究进展[J]. 科学通报, 2009, 54(18): 2667-2681.
Liu Kesong, Jiang Lei. Research progress on biomimetic structural and functional materials[J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(18): 2667-2681.
- [2] 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
Jiang Lei, Feng Lin. Bioinspired intelligent nanostructured interfacial materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [3] Shoseyov O, Levy I. Nanobiotechnology: Bioinspired devices and materials of the future[M]. New Jersey: Humana Press, 2008.
- [4] 王鹏伟, 刘明杰, 江雷. 仿生多尺度超浸润界面材料[J]. 物理学报, 2016, 65(18): 186801.
Wang Pengwei, Liu Mingjie, Jiang Lei. Bioinspired multiscale interfacial materials with superwettability[J]. Acta Physica Sinica, 2016, 65(18): 186801.
- [5] Mishchenko L, Hatton B, Bahadur V, et al. Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets[J]. ACS Nano, 2010, 4(12): 7699-7707.
- [6] Wang Y, Xue J, Wang Q, et al. Verification of icephobic/anti-icing properties of a superhydrophobic surface[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(8): 3370-3381.
- [7] Lv J, Song Y, Jiang L, et al. Bio-inspired strategies for anti-icing[J]. ACS Nano, 2014, 8(4): 3152-3169.
- [8] Kreder M J, Alvarenga J, Kim P, et al. Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery[J/OL]. Nature Reviews Materials, 2016, 1(1): 15003. <https://www.nature.com/articles/natrev-mats20153>.
- [9] Peng C, Chen Z, Tiwari M K. All-organic superhydrophobic coatings with mechanochemical robustness and liquid impalement resistance[J]. Nature Materials, 2018, 17(4): 355-360.
- [10] Narhe R, Beysens D. Nucleation and growth on a superhydrophobic grooved surface[J]. Physical Review Letters, 2004, 93(7): 076103.
- [11] Lafuma A, Quéré D. Superhydrophobic states[J]. Nature Materials, 2003, 2(7): 457-460.
- [12] Jung S, Tiwari M K, Doan N V, et al. Mechanism of supercooled droplet freezing on surfaces[J/OL]. Nature Communications, 2012, 3: 615. <https://www.nature.com/articles/ncomms1630>.
- [13] Nosonovsky M, Hejazi V. Why superhydrophobic surfaces are not always icephobic[J]. ACS Nano, 2012, 6(10): 8488-8491.
- [14] Dou R, Chen J, Zhang Y, et al. Anti-icing coating with an aqueous lubricating layer[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(10): 6998-7003.
- [15] Chen J, Luo Z, Fan Q, et al. Anti-ice coating inspired by ice skating[J]. Small, 2014, 10(22): 4693-4699.
- [16] Chen J, Dou R, Cui D, et al. Robust prototypical anti-icing coatings with a self-lubricating liquid water layer between ice and substrate[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(10): 4026-4030.
- [17] He Z, Xie W J, Liu Z, et al. Tuning ice nucleation with counterions on polyelectrolyte brush surfaces[J/OL]. Science Advances, 2016, 2(6): e1600345. <http://advances.sciencemag.org/content/advances/2/6/e1600345.full.pdf>.
- [18] Wilson P W, Lu W, Xu H, et al. Inhibition of ice nucleation by slippery liquid-infused porous surfaces(SLIPS)[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(2): 581-585.
- [19] Zhu L, Xue J, Wang Y, et al. Ice-phobic coatings based on silicon-oil-infused polydimethylsiloxane[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(10): 4053-4062.
- [20] 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): 6569-6577.
- [21] Wong T S, Kang S H, Tang S K, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity[J]. Nature, 2011, 477(7365): 443-447.

- [22] Vogel N, Belisle R A, Hatton B, et al. Transparency and damage tolerance of patternable omniphobic lubricated surfaces based on inverse colloidal monolayers[J/OL]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2176. <https://www.nature.com/articles/ncomms3176>.
- [23] Ding X, Yang C, Lim T P, et al. Antibacterial and antifouling catheter coatings using surface grafted peg-b-cationic polycarbonate diblock copolymers[J]. *Biomaterials*, 2012, 33(28): 6593-6603.
- [24] 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): 7972-7973.
- [25] Rana D, Matsuura T. Surface modifications for antifouling membranes[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(4): 2448-2471.
- [26] Dalsin J L, Messersmith P B. Bioinspired antifouling polymers [J]. *Materials Today*, 2005, 8(9): 38-46.
- [27] Mi L, Jiang S. Integrated antimicrobial and nonfouling zwitterionic polymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(7): 1746-1754.
- [28] Jiang S, Cao Z. Ultralow-fouling, functionalizable, and hydrolyzable zwitterionic materials and their derivatives for biological applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(9): 920-932.
- [29] Chen S, Li L, Zhao C, et al. Surface hydration: Principles and applications toward low-fouling/nonfouling biomaterials[J]. *Polymer*, 2010, 51(23): 5283-5293.
- [30] Shi C, Yan B, Xie L, et al. Long-range hydrophilic attraction between water and polyelectrolyte surfaces in oil[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(48): 15017-15021.
- [31] He K, Duan H, Chen G Y, et al. Cleaning of oil fouling with water enabled by zwitterionic polyelectrolyte coatings: Overcoming the imperative challenge of oil-water separation membranes[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(9): 9188-9198.
- [32] Kirschner C M, Brennan A B. Bio-inspired antifouling strategies[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2012, 42: 211-229.
- [33] Scardino A J, De Nys R. Mini review: Biomimetic models and bioinspired surfaces for fouling control[J]. *Biofouling*, 2011, 27(1): 73-86.
- [34] Callow J A, Callow M E. Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings[J/OL]. *Nature Communications*, 2011, 2: 244. <https://www.nature.com/articles/ncomms1251>
- [35] Epstein A K, Wong T-S, Belisle R A, et al. Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(33): 13182-13187.
- [36] Xiao L, Li J, Mieszkin S, et al. Slippery liquid-infused porous surfaces showing marine antibiofouling properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(20): 10074-10080.
- [37] Wang P, Zhang D, Lu Z, et al. Fabrication of slippery lubricant-infused porous surface for inhibition of microbially influenced corrosion[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(2): 1120-1127.
- [38] Amini S, Kolle S, Petrone L, et al. Preventing mussel adhesion using lubricant-infused materials[J]. *Science*, 2017, 357(6352): 668-673.
- [39] Chen S, Ma C, Zhang G. Biodegradable polymer as controlled release system of organic antifoulant to prevent marine biofouling[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 104: 58-63.
- [40] Xie Q, Zhou X, Ma C, et al. Self-cross-linking degradable polymers for antifouling coatings[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(18): 5318-5324.
- [41] Xie Q, Ma C, Zhang G, et al. Poly (ester)-poly (silyl methacrylate) copolymers: Synthesis and hydrolytic degradation kinetics [J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(12): 1448-1454.
- [42] Chen S, Ma C, Zhang G. Biodegradable polymers for marine antibiofouling: Poly (ϵ -caprolactone)/poly (butylene succinate) blend as controlled release system of organic antifoulant[J]. *Polymer*, 2016, 90: 215-221.
- [43] Zhou X, Xie Q, Ma C, et al. Inhibition of marine biofouling by use of degradable and hydrolyzable silyl acrylate copolymer [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(39): 9559-9565.
- [44] Xie Q, Xie Q, Pan J, et al. Biodegradable polymer with hydrolysis-induced zwitterions for antibiofouling[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(13): 11213-11220.
- [45] Cui J, Daniel D, Grinthal A, et al. Dynamic polymer systems with self-regulated secretion for the control of surface properties and material healing[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(8): 790.
- [46] Ying H, Zhang Y, Cheng J. Dynamic urea bond for the design of reversible and self-healing polymers[J/OL]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3218. <https://www.nature.com/articles/ncomms4218>
- [47] Canadell J, Goossens H, Klumperman B. Self-healing materials based on disulfide links[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2536-2541.
- [48] Oehlenschlaeger K K, Mueller J O, Brandt J, et al. Adaptable hetero diels-alder networks for fast self-healing under mild conditions[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(21): 3561-3566.
- [49] Roy N, Bruchmann B, Lehn J M. Dynamers: Dynamic polymers as self-healing materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(11): 3786-3807.
- [50] Wei Z, Yang J H, Zhou J, et al. Self-healing gels based on

- constitutional dynamic chemistry and their potential applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(23): 8114–8131.
- [51] Yan B, Huang J, Han L, et al. Duplicating dynamic strain-stiffening behavior and nanomechanics of biological tissues in a synthetic self-healing flexible network hydrogel[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 11074–11081.
- [52] Yan X, Liu Z, Zhang Q, et al. Quadruple H-bonding cross-linked supramolecular polymeric materials as substrates for stretchable, antitearing, and self-healable thin film electrodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(15): 5280–5289.
- [53] Burattini S, Greenland B W, Merino D H, et al. A healable supramolecular polymer blend based on aromatic π - π stacking and hydrogen-bonding interactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(34): 12051–12058.
- [54] Li L, Yan B, Yang J, et al. Novel mussel-inspired injectable self-healing hydrogel with anti-biofouling property[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(7): 1294–1299.
- [55] Cordier P, Tournilhac F, Soulié-Ziakovic C, et al. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly [J]. *Nature*, 2008, 451(7181): 977–980.
- [56] Lin Y, Li G. An intermolecular quadruple hydrogen-bonding strategy to fabricate self-healing and highly deformable polyurethane hydrogels[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(39): 6878–6885.
- [57] Holten-Andersen N, Harrington M J, Birkedal H, et al. Ph-induced metal-ligand cross-links inspired by mussel yield self-healing polymer networks with near-covalent elastic moduli [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108(7): 2651–2655.
- [58] Fages F. Metal coordination to assist molecular gelation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(11): 1680–1682.
- [59] Mozhdghi D, Ayala S, Cromwell O R, et al. Self-healing multiphase polymers via dynamic metal-ligand interactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(46): 16128–16131.
- [60] Li C H, Wang C, Keplinger C, et al. A highly stretchable autonomous self-healing elastomer[J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8(6): 618–624.
- [61] Phan L, Walkup W G, Ordinario D D, et al. Reconfigurable infrared camouflage coatings from a cephalopod protein[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(39): 5621–5625.
- [62] Phan L, Ordinario D D, Karshalev E, et al. Infrared invisibility stickers inspired by cephalopods[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(25): 6493–6498.
- [63] Phan L, Kautz R, Leung E M, et al. Dynamic materials inspired by cephalopods[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(19): 6804–6816.
- [64] Xu C, Stiubianu G T, Gorodetsky A A. Adaptive infrared-reflecting systems inspired by cephalopods[J]. *Science*, 2018, 359(6383): 1495–1500.
- [65] Zhao N, Wang Z, Cai C, et al. Bioinspired materials: From low to high dimensional structure[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(41): 6994–7017.
- [66] Tao P, Shang W, Song C, et al. Bioinspired engineering of thermal materials[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(3): 428–463.
- [67] Cui Y, Gong H, Wang Y, et al. A thermally insulating textile inspired by polar bear hair[J/OL]. *Advanced Materials*, 2018, 30(14): 1706807. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201706807>.
- [68] Li S C, Chu L N, Gong X Q, et al. Hydrogen bonding controls the dynamics of catechol adsorbed on a TiO_2 (110) surface[J]. *Science*, 2010, 328(5980): 882–884.
- [69] Zeng H, Hwang D S, Israelachvili J N, et al. Strong reversible Fe^{3+} mediated bridging between dopa-containing protein films in water[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107(29): 12850–12853.
- [70] Narkar A R, Barker B, Clisch M, et al. Ph responsive and oxidation resistant wet adhesive based on reversible catechol-boronate complexation[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(15): 5432–5439.
- [71] Salonen L M, Ellermann M, Diederich F. Aromatic rings in chemical and biological recognition: Energetics and structures [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(21): 4808–4842.
- [72] Gebbie M A, Wei W, Schrader A M, et al. Tuning underwater adhesion with cation- π interactions[J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9(5): 473–479.
- [73] Hofman A H, Van Hees I A, Yang J, et al. Bioinspired underwater adhesives by using the supramolecular toolbox[J/OL]. *Advanced Materials*, 2018, 30(19): 1804640. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201704640>.
- [74] Li L, Zeng H. Marine mussel adhesion and bio-inspired wet adhesives[J]. *Biotribology*, 2016, 5: 44–51.
- [75] Ahn B K. Perspectives on mussel-inspired wet adhesion[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(30): 10166–10171.
- [76] Maier G P, Rapp M V, Waite J H, et al. Adaptive synergy between catechol and lysine promotes wet adhesion by surface salt displacement[J]. *Science*, 2015, 349(6248): 628–632.
- [77] Wilker J J. Positive charges and underwater adhesion[J]. *Science*, 2015, 349(6248): 582–583.
- [78] Rapp M V, Maier G P, Dobbs H A, et al. Defining the catechol-cation synergy for enhanced wet adhesion to mineral sur-

- faces[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(29): 9013–9016.
- [79] North M A, Del Grosso C A, Wilker J J. High strength underwater bonding with polymer mimics of mussel adhesive proteins[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(8): 7866–7872.
- [80] Lim C, Huang J, Kim S, et al. Nanomechanics of poly (catecholamine) coatings in aqueous solutions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(10): 3342–3346.
- [81] Shao H, Stewart R J. Biomimetic underwater adhesives with environmentally triggered setting mechanisms[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(6): 729–733.
- [82] Zhao Q, Lee D W, Ahn B K, et al. Underwater contact adhesion and microarchitecture in polyelectrolyte complexes actuated by solvent exchange[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(4): 407–412.
- [83] Zhao Y, Wu Y, Wang L, et al. Bio-inspired reversible underwater adhesive[J/OL]. *Nature Communications*, 2017, 8: 2218. <https://www.nature.com/articles/s41467-017-02387-2>.
- [84] Dai X, Sun N, Nielsen S O, et al. Hydrophilic directional slippery rough surfaces for water harvesting[J/OL]. *Science Advances*, 2018, 4(3): eaaq0919. <http://advances.sciencemag.org/content/advances/4/3/eaaq0919.full.pdf>.
- [85] Qi X, Zhang D, Ma Z, et al. An epidermis-like hierarchical smart coating with a hardness of tooth enamel[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1062–1073.
- [86] Qin M, Sun M, Bai R, et al. Bioinspired hydrogel interferometer for adaptive coloration and chemical sensing[J/OL]. *Advanced Materials*, 2018, 30(21): 1800468. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201800468>.
- [87] Lv J A, Liu Y, Wei J, et al. Photocontrol of fluid slugs in liquid crystal polymer microactuators[J]. *Nature*, 2016, 537(7619): 179–184.

Research progress in novel bio-inspired intelligent materials

LIANG Xiubing¹, CUI Xin^{1,2}, HU Zhenfeng¹, TU Long¹

1. Advanced Interdisciplinary Technology Research Center, National Innovation Institute of Defense Technology, Academy of Military Sciences, Beijing 100071, China
2. College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China

Abstract This paper reviews the major research progress in designing, preparing and optimizing the bio-inspired intelligent materials in a variety of engineering applications such as anti-icing, marine anti-fouling, self-healing, infrared stealth and underwater adhesives, and the associated bionic principles are discussed as well. Finally, the outlook and prospect of this field are also addressed. As a solid bridge between fundamental researches and practical applications, the development of bio-inspired intelligent materials will definitely provide novel ideas, theories and strategies to meet the requirements for the multifunctional and structural-functional integrated materials and to solve the current technological problems in many scientific and engineering fields, which is of great importance in accelerating the innovation of science and technology.

Keywords bio-inspired intelligent materials; structural function integration; functional diversification ●



(责任编辑 韩星明)