蚊子腿表面多级微纳结构的超疏水特性

孔祥清, 吴承伟*

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

* 联系人, E-mail: cwwu@dlut.edu.cn

2009-12-03 收稿, 2010-02-21 接受

国家自然科学基金资助项目(10972050, 90816025, 10721062)

摘要 蚊子是一种能够在水面自由起落、行走、产卵而不从溺水的两栖昆虫。报道了蚊子腿表面的超疏水机理。单根蚊子后腿在水面上的静态承载力平均可达 $600\ \mu\text{N}$, 是整个蚊子体重的 20 多倍, 而利用柔软细钢丝做成的外观形状、结构和尺寸与蚊子腿几乎一致的“钢丝腿”, 其水面承载力仅为 $85\ \mu\text{N}$ 。扫描电子显微镜观察发现, 蚊子腿表面被大量有序排列的、瓦片状的、尺寸在十微米级的空心鳞片覆盖, 鳞片表面整齐排列了亚微米级的纵肋和纳米级的横筋结构。蚊子腿部表面具有很强的疏水性, 静态接触角约为 153° 。理论分析表明, 蚊子腿表面上的微纳多级结构是其具有超疏水性和高可靠性表面承载力的根本原因。

关键词

蚊子腿
鳞片
超疏水
微纳米结构

固体表面的超疏水性是材料表面重要的物理特性。生物材料表面给了我们许多重要启发^[1~7], 荷叶表面就是最为典型的一类。1997 年, Barthlott 和 Neinhuis^[1]认为荷叶表面的超疏水性是由其表面上微米乳突结构和表面蜡质层共同作用的结果。2002 年, 江雷课题组^[3]发现在荷叶表面微米的乳突结构上还存在着纳米结构, 并认为这种微纳多级结构是引起表面超疏水的根本原因。2004 年, Patankar 和 Lee^[8]根据荷叶表面结构构建了一种“具有二级复合结构的柱形沟槽”模型, 认为这样的多级结构更利于超疏水特性。除了植物以外, 自然界许多动物体表面也具有很强的疏水和自清洁功能。水黾是一种可以在水面快速划行、跳跃, 但腿不被水润湿的典型水面昆虫, 过去这种特殊功能被认为是由其腿分泌的油脂所致^[9~11]。2004 年, Gao 和 Jiang^[4]发现水黾腿表面是由很多按同一方向排列的微米尺度的刚毛组成, 刚毛表面有纳米尺度的螺旋状沟槽。Feng 等人^[12,13]通过理论分析进一步证明是水黾腿表面的多级微纳米结构实现了其超疏水性能。蝴蝶翅膀表面也具有较强的疏水性和自清洁性, 房岩等人^[14]发现其疏水性是由表面微米级

鳞片及其表面上亚微米级结构共同作用的结果。以上这些生物现象均表明, 表面疏水性与表面微纳形貌之间有着密切关系, 因而, 具有多级粗糙结构的超疏水性能的仿生自清洁表面受到越来越多的关注^[6,15]。

蚊子也是一种离不开水的两栖小型昆虫, 它能够在水面自由行走、起落、产卵和吸食等, 并且还能在空中实现高技能飞行。目前对于蚊子的生活习性、吸血绝技以及给人类带来的痛苦和疾病传播, 已经进行了大量研究^[16~18], 但是关于蚊子腿表面润湿性能及其与表面微纳结构之间的关系研究很少。Wu 等人^[19]通过初步研究发现, 蚊子腿表面是另外一种天然的超疏水表面, 具有超强的水面承载能力, 推测这可能与蚊子腿部特殊的微观结构有关。本文在前期研究工作的基础上, 进一步研究了蚊子腿部表面的超疏水机理, 发现蚊子腿表面具有十微米级、亚微米级和纳米级的特殊三级结构, 是蚊子腿具有超疏水特性的重要原因。

1 材料与方法

实验中所用蚊子为在大连市捕获的库蚊, 平均

英文引用格式: Kong X Q, Wu C W. Superior water repellency of mosquito legs with hierarchical micro-nano structures (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2010, 55: 1589—1594, doi: 10.1360/972009-1300

体重为 $26\ \mu\text{N}$, 身长约为 $5\sim 6\ \text{mm}$, 有 6 条细长的腿, 其中一对前腿长度约为 $6\sim 8\ \text{mm}$, 一对中腿长度约为 $8\sim 10\ \text{mm}$, 一对后腿最长, 长度约为 $10\sim 12\ \text{mm}$.

首先测量了单根蚊子腿的水面静态承载力, 实验装置如图 1 所示. 将单根蚊子腿胶结到细钢针上, 再一同固定到与实验机相连的钢丝上, 控制蚊子腿以 $1\ \text{mm/min}$ 的速度匀速向下运动, 压向静止水面, 蚊子腿与水面的角度调节在 $20^\circ\sim 30^\circ$ (图 1 中 ϕ 所示), 据观察这是蚊子落向水面时其腿部与水面经常保持的角度. 当蚊子腿与水面接触以后, 记录下水面承载力的变化. 利用扫描电子显微镜 (QUANTA200) 观察蚊子腿部的微观结构, 并用傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 对蚊子腿部成分进行分析, 最后用视频光学接触角测量仪 (OCA20) 测量蚊子腿部表面的接触角.

2 结果与讨论

(i) 蚊子腿水面承载力. 我们首先采用如图 1 所示的实验装置对蚊子腿的水面静态承载力进行测试. 从同一只蚊子活体上的一对前腿、一对中腿和一对后腿中各取下一条, 并分别测量在水面上的静态承载力, 结果如图 2 所示. 由于蚊子前中后三条腿长度不等, 测得水面承载力大小也有所不同, 长度越长, 水面承载力越大. 其中蚊子的后腿最长, 水面承载力最大, 平均约为 $600\ \mu\text{N}$, 可达蚊子平均体重 (约 $26\ \mu\text{N}$) 的二十几倍; 而利用相同直径的柔软细钢丝做成的与实际蚊子腿长度、形状及结构都几乎一致的“钢丝腿”的水面最大承载力仅为 $85\ \mu\text{N}$, 远远小于蚊子

图 1 蚊子腿水面承载力测试装置示意图

图 2 蚊子腿水面承载力-位移实验曲线

腿的水面承载力. 正是这样的超强承载力使得蚊子在水面起飞和降落时能够产生一个足够的动态反力.

我们知道, 水黾腿属于超疏水生物材料, 它在水面上的强承载能力 (单根后腿水面承载力约为其体重的 15 倍^[4]) 是其腿部表面疏水蜡脂和微纳米多级结构协同作用的结果^[12]. 为了确定蚊子腿表面是否也有蜡脂层存在, 我们从蚊子活体上取下一根后腿, 首先测量了其水面承载力, 实验结果如图 3 中虚线所示. 接着用丙酮浸泡 12 h 后捞出晾干并重复原来的实验, 实验结果如图 3 中实线所示. 从图中可以看出, 水面承载力大小几乎没有变化, 这说明蚊子腿表面可能并不像水黾腿一样存在一层疏水蜡脂.

(ii) 蚊子腿部微纳结构及表面静态接触角. 为了进一步分析蚊子腿部的超强水面承载力产生的原因, 我们利用扫描电子显微镜观察了蚊子腿的微纳结构. 从图 4(a) 和 (b) 可以看出, 整个蚊子腿部表面覆

图 3 丙酮浸泡前后蚊子后腿水面承载力-位移实验曲线

盖一层同方向排列的鳞片状微米结构,鳞片呈现履瓦状规则排列,排列方向均朝向蚊子腿部末端,整个腿部鳞片排列紧密有序,鳞片间距约为 $3.5\ \mu\text{m}$,长度约为 $40\ \mu\text{m}$,宽度约为 $12.5\ \mu\text{m}$;鳞片表面沿生长方向规则分布有近似平行的间隔约 $1.5\ \mu\text{m}$ 的纵向肋结构;在纵向肋结构中间又有间距为几百纳米的横向纳米加筋结构(图 4(c));鳞片的纵肋横截面近似为矩形(图 4(d)).蚊子腿部鳞片、纵肋和横筋的典型尺寸列于表 1.

利用视频光学接触角测量仪(OCA20)测量了蚊子腿部表面的接触角,发现蚊子腿部表面具有很强的疏水性,接触角约为 153° (图 4(b)插图).利用接触角测量仪测量接触角,常用的方法是用微量注射器在所测量表面注射一滴液滴,由于蚊子腿表面超疏水而且很细(由小腿到大腿直径约 $80\sim 210\ \mu\text{m}$),如果用注射液滴的办法,则水滴较大,很难落在蚊子腿表面.这里我们利用微液滴喷射器在蚊子腿表面喷射出一排液滴进行接触角测量,液滴直径在 $0.2\sim 0.4\ \text{mm}$ 之间并且正好落在蚊子腿的正上方时,可以观察到液滴接触角.但是由于基体不是一个平面,而是一个圆柱曲面,可能带来一定的测量误差(估计测量值

偏小).另外,为了进一步排除蚊子腿部表面蜡脂层的存在,用丙酮浸泡蚊子腿 12 h 后取出晾干,再用同样的方法测量其接触角,发现其接触角基本没有变化.采用傅里叶红外光谱仪(FTIR)分析蚊子腿部分,发现蚊子腿表面的主要成分与蝴蝶翅膀表面一致^[20],都是由蛋白质、脂类和几丁质构成,这些有机物质具有一定的疏水性能,接触角在 95° 左右^[20],可见简单依靠这种疏水物质明显不足以导致蚊子腿部的超疏水性.

3 超疏水机理分析

如前所述,固体表面的微纳观形貌是影响固体表面疏水性的关键因素.具有低表面能的材料表面的微观结构能增加固体表面的疏水性^[21~24].事实上,蚊子腿表面的这种多级微纳结构在疏水性方面起到了重要作用.当粗糙表面结构疏水性较强时,Cassie 和

表 1 蚊子腿部鳞片的典型形态表征参数

	长度 a	宽度 b	间距 c
鳞片	$40\ \mu\text{m}$	$12.5\ \mu\text{m}$	$3.5\ \mu\text{m}$
	高度 h	宽度 w	间距 e
纵肋	$0.55\ \mu\text{m}$	$0.4\ \mu\text{m}$	$1.5\ \mu\text{m}$
横筋	$150\ \text{nm}$	$100\ \text{nm}$	$350\ \text{nm}$

图 4 蚊子腿部表面鳞片微观形态

(a) 单根蚊子腿; (b) 蚊子腿部表面规则排列的鳞片; (c) 单个鳞片表面的纵肋和凹槽; (d) 鳞片横截面图

Baxter^[21]认为,在疏水表面上的液滴并不能填满粗糙表面上的凹槽,在液滴下将有空气存在,于是表观上的液-固接触面其实由固体和气体共同组成,此时,粗糙表面上的接触角可用下式表示:

$$\cos \theta_r = f \cos \theta_e + f - 1, \quad (1)$$

其中 θ_r 为复合接触表面的表观接触角, f 为复合接触表面中固体所占的面积分数($0 < f < 1$), θ_e 为液体在光滑表面上的静态接触角,又叫本征接触角。

我们根据 Cassie 模型来研究蚊子腿部表面的微观结构对润湿性的影响。首先假设腿部鳞片形态完全一致,并且排列规则。根据蚊子腿部的实际表面形态,构建一种“具有多级复合结构”的模型(图 5),第一级结构为规则排列的鳞片(图 5(a)),第二级结构为“生长”在每个鳞片上的亚微米级纵肋(图 5(b)),第三级结构为“生长”在纵肋之间的横向“纳米筋”(图 5(c))。

当第一级结构即十微米级的鳞片单独作用时,假设鳞片为光滑平面,不考虑其表面的微纳米级结构的影响。根据 Cassie 模型得到蚊子腿部表面此时的理论接触角与其本征接触角之间的关系为

$$\cos \theta_1 = f_1 \cos \theta_e + f_1 - 1, \quad (2)$$

其中 $f_1 = \frac{a \times b}{a \times (b+c)} = \frac{b}{b+c}$ (a, b, c 分别为鳞片的长、宽和间距),本征接触角 θ_e 为 95° ,代入表 1 中的实测数据,可得此时蚊子腿部表面的理论接触角 θ_1 为 107° ,与实验值 153° 相差甚远,显然蚊子腿部表面十微米尺度的鳞片结构单独作用下不足以导致蚊子腿部表面的超疏水性。

当第二级结构即鳞片表面的亚微米级纵肋单独作用时,忽略鳞片间距,考虑其上的亚微米肋结构,则引入粗糙度系数 r 对(1)式进行修正^[25-28]:

$$\cos \theta_2 = r f_2 \cos \theta_e + f_2 - 1, \quad (3)$$

其中 $r = \frac{w+2h}{w}$, $f_2 = \frac{w}{w+e}$ (w 为纵肋厚度, e 为纵肋间距, h 为纵肋深度),本征接触角 θ_e 为 95° ,计算出该情况下蚊子腿部表面的理论接触角 θ_2 为 148° ,可见相比于蚊子腿部表面的特征尺寸在十微米级的鳞片结构,其亚微米级纵肋结构对于其腿部的超疏水性能具有更重要的作用,这一发现与 Bhushan 和 Jung^[29]对植物叶的疏水性能方面的研究结果相吻合。尽管如此,还是可以看出,当只考虑第二级结构即鳞片表面的亚微米纵肋单独作用时,计算出的蚊子腿表面的理论接触角仍与实验值(153°)有差距。

当第一级与第二级复合结构共同作用时,结合(2)和(3)式,理论接触角 θ_3 的计算公式为

$$\cos \theta_3 = f_1 \cos \theta_2 + f_1 - 1. \quad (4)$$

代入实验数据,计算出该情况下蚊子腿部表面的理论接触角 θ_3 为 151.6° ,与实验值 153° 基本吻合。这一结果表明,蚊子腿部表面的微纳米相结合的阶层结构增强了表面的接触角,是导致表面超疏水性和自清洁性的关键因素。

有趣的是,蚊子腿部表面除了这两级结构以外,还存在着第三级结构,即纳米级的横向加筋结构(图 5(c))。此横筋结构生长在两个纵肋之间,实际上与第二级结构几乎处在同一个层次上,但是比较隐蔽。这与其他多级表面结构最微小的一级结构暴露在最外层有很大区别。在蚊子腿接触水面时,第三级结构由于处在第二级结构的底部,一般情况很少接触到水。但是可以肯定地说,从结构力学的角度来看,第三级结构的重要作用之一是增强了第二级结构的力学稳定性,防止在外力作用下第二级结构的失稳破坏。另

图 5 多级复合结构模型

(a) 十微米级鳞片结构; (b) 亚微米级纵肋结构; (c) 纳米级横筋结构示意图

一方面,从疏水性的角度来看,第三级结构又是超疏水特性的最后一道防线,并且第三级结构能够阻止表面气泡沿第二级结构之间自由流动,提高了超疏水可靠性。

表面的多级微纳粗糙结构对于表面的超疏水性起到了决定性作用。具有多级结构的粗糙疏水表面的疏水性会由于表面粗糙度的增加而显著增加^[25]。蚊子腿部成分主要由蛋白质、脂类和几丁质等构成,这些物质本身具有一定的疏水性,而蚊子腿部表面的微纳米相结合的多级结构使得表面疏水性更加增强,这是导致蚊子在水面上超强负载力的根本原因,从而允许它毫不费力地站在水面上,并能快速地起飞和降落。

关于表面超疏水与水面承载力之间的关系, Liu 和 Feng^[13]做了理论分析,水面承载力包括水面张力和物体本身排开水的重量两部分,接触角越大水面承载力越大。例如,当接触角由 90°增加到 150°,半径 $R=200\text{ }\mu\text{m}$ 的圆柱水面支撑力增加了约 8%,但是当接触角达到 155°以后,水面承载力似乎不再增加(增加甚微);当半径为 $R=90\text{ }\mu\text{m}$,接触角达到 150°以后水面承载力也似乎不再增加。这就是说,为了增加水面承载力,当接触角达到某个临界值以后,再一味追求增加接触角已经意义不大,特别是当圆柱直径较小时,这种效应更明显。如上所述,蚊子从前腿到后腿半径约为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 到 $105\text{ }\mu\text{m}$,显然接触角达到 150°几乎达到最佳状态,实测值为 153°。

关于水黾腿表面刚毛之间的空隙所排开水的体积对水面承载力的贡献曾经有一些猜测。其实简单的分析就会发现,水黾或蚊子腿表面刚毛或鳞片之间的空隙本身排开水的体积对于水面承载力的直接贡献是微不足道的。以蚊子腿为例,假设蚊子腿(不包括鳞片)平均直径为 $d=140\text{ }\mu\text{m}$,若鳞片平均厚度为 $t=5\text{ }\mu\text{m}$,则在 $L=8\text{ mm}$ 长度的腿上,鳞片之间的空隙约占体积为(a, b, c 的定义和尺寸见表 1): $\pi(d+t)tLc/(b+c)=$

$3.14\times 0.145\times 0.005\times 8\times 0.0035/(0.0125+0.0035)\approx 0.004\text{ mm}^3$,鳞片间隙排开水的重量为 $0.004\text{ mg}(\sim 0.04\text{ }\mu\text{N})$,显然依靠间隙排开水的重量对于水面承载力的贡献不足蚊子腿水面承载力的万分之一。

4 结论

蚊子腿在水面上具有超强的承载力,通过测量发现单根蚊子后腿的水面承载力平均可达 $600\text{ }\mu\text{N}$,是其整个身体平均体重的 20 几倍,蚊子可能是目前发现的单腿水面承载力与自身体重比最大的水面昆虫。通过测量同一根蚊子腿在丙酮浸泡前后的水面承载力发现,水面承载力减小不到 5%。通过傅里叶红外光谱仪(FTIR)对蚊子腿部成分进行分析发现,蚊子腿主要成分为蛋白质、脂类和几丁质,这些有机物质也具有一定的疏水性。

蚊子腿具有超疏水性能,其静态接触角可达 153°。利用扫描电子显微镜观察蚊子腿,发现其表面覆盖有规则排列的、尺寸在十微米级的鳞片,鳞片表面分布有平行的亚微米级纵肋与连接纵肋的横向“纳米筋”结构。根据蚊子腿表面的这种多级粗糙表面形态,基于 Cassie 方程构建了蚊子腿表面的“多级复合结构”模型,接触角理论值与实验值基本吻合。分析发现,蚊子腿表面的超疏水性是由多级微纳结构共同作用的结果,第二级结构的主要作用是在第一级结构基础上增强表面疏水特性,第三级的“纳米筋”结构起到了增强第二级结构力学稳定性的作用,并成为超疏水特性的最后一道防线。蚊子正是利用这种特殊的微纳米多级结构,将空气有效地吸附在尺寸在十微米级的鳞片、亚微米级纵肋和纳米级横筋内,在其表面形成一层稳定的气膜,阻碍了水滴的浸润,宏观上表现出蚊子腿部的超疏水性能及高水面承载力,使得蚊子在水面上可以安全起飞、降落和自由行走,成为永无事故的“水面直升机”。该发现对于设计具有超疏水性能的仿生自清洁表面有一定的启发作用。

参考文献

- 1 Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, 202: 1—8
- 2 Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Ann Bot*, 1997, 79: 667—677
- 3 Feng L, Li S H, Li Y S, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Adv Mater*, 2002, 14: 1857—1860
- 4 Gao X F, Jiang L. Water-repellent legs of waterstriders. *Nature*, 2004, 432: 36
- 5 Nakajima A, Hashimoto K, Watanabe T. Recent studies on superhydrophobic films. *Monatsh Chem*, 2001, 132: 31—41
- 6 Sun T, Feng L, Gao X, et al. Bioinspired surfaces with special wettability. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 644—652

- 7 Blossley R. Self-cleaning surfaces-virtual realities. *Nat Mater*, 2003, 2: 301—306
- 8 Patankar N A, Lee J. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces. *Langmuir*, 2004, 20: 7097—7102
- 9 Caponigro M A, Erilsen C H. Surface film locomotion by the water strider, *Gerris remigis* say. *Am Midland Nat*, 1976, 95: 268—278
- 10 Hu D L, Chan B, Bush J W M. The hydrodynamics of water strider locomotion. *Nature*, 2003, 424: 663—666
- 11 Dickinson M. Animal locomotion: How to walk on water. *Nature*, 2003, 424: 621—622
- 12 Feng X Q, Gao X F, Wu Z N, et al. Superior water repellency of water strider legs with hierarchical structures: Experiments and analysis. *Langmuir*, 2007, 23: 4892—4896
- 13 Liu J L, Feng X Q. Buoyant force and sinking conditions of a hydrophobic thin rod floating on water. *Phys Rev E*, 2007, 76: 066103
- 14 房岩, 孙刚, 王同庆, 等. 蝴蝶翅膀表面非光滑形态疏水机理. *科学通报*, 2007, 52: 354—357
- 15 Callies M, Quéré D. On water repellency. *Soft Matter*, 2005, 1: 55—61
- 16 Gordon R A I, Lumsden V H R. A study of the behavior of the mouth-parts of mosquitoes when taking up blood from living tissue together with some observations on the ingestion of microfilariae. *Ann Trop Med Parasit*, 1932, 33: 259—278
- 17 Anne H. Notes on the piercing mouthparts of three species of mosquitoes viewed with the scanning electron microscope. *Can Entomologist*, 1970, 102: 501—509
- 18 Jones J C. The feeding behavior of mosquitoes. *Sci Am*, 1978, 238: 138—148
- 19 Wu C W, Kong X Q, Wu D. Micronanostructures of the scales on a mosquito's legs and their role in weight support. *Phys Rev E*, 2007, 76: 017301
- 20 Steve H. The wing of a butterfly. *Global Cosm Ind*, 2002, 170: 32—35
- 21 Cassie A, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546—551
- 22 Bico J, Marzolin C, Quéré D. Pearl drops. *Europhys Lett*, 1999, 47: 220—226
- 23 Oner D, McCarthy T J. Ultrahydrophobic surfaces: Effect of topography length scales on wettability. *Langmuir*, 2000, 16: 7777—7782
- 24 Herminghaus S. Roughness-induced non-wetting. *Europhys Lett*, 2000, 52: 165—170
- 25 Michael N, Bharat B. Hierarchical roughness makes superhydrophobic states stable. *Microelectron Eng*, 2007, 84: 382—386
- 26 亚当森 A W. 表面的物理化学. 顾惕人, 译. 北京: 科学出版社, 1984
- 27 颜肖慈, 罗明道. 界面化学. 北京: 化学工业出版社, 2005
- 28 王晓俊, 丛茜, 张建军, 等. 夜蛾翅膀表面疏水性能的多元耦合机理分析. *科学通报*, 2008, 53: 2704—2709
- 29 Bhushan B, Jung Y C. Micro- and nanoscale characterization of hydrophobic and hydrophilic leaf surfaces. *Nanotechnology*, 2006, 17: 2758—2772

Superior water repellency of mosquito legs with hierarchical micro-nano structures

KONG XiangQing & WU ChengWei

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

Mosquitoes are a type of amphibian insects with remarkable ability to walk freely, lay eggs and safely take off or land on the water surface without drowning. This article reports the water repellency mechanism of mosquito legs. The maximal supporting force of a single hind leg against water surprisingly reaches up to 600 μN , over twenty times the total body weight of this insect. While for the artificial leg made with the wire which has the same diameter, shape and structure to the mosquito leg, the supporting force is only 85 μN , far less than the value of mosquito leg. Scanning electron microscope (SEM) observations reveal the uniquely hierarchical micro-nano structure on the legs, consisting of numerous oriented ten-micro scales with uniform sub-micro longitudinal ridges and nanometer cross ribs. The surface of mosquito leg has superior water repellency, and its static contact angle is about 153° . We theoretically demonstrate that the hierarchical micro-nano structure on the surface of the mosquito leg renders such superior water repellency and high water-supporting force. This finding might be helpful in the design of innovative non-wetting materials.

mosquito leg, scales, super hydrophobicity, micro-nano structure

doi: 10.1360/972009-1300

1594