

## 蝴蝶翅膀表面非光滑形态疏水机理

房岩 孙刚 王同庆 丛茜\* 任露泉

( 吉林大学地面机械仿生技术教育部重点实验室, 长春 130025; 长春师范学院生命科学学院, 长春 130032; 东北师范大学生命科学学院, 长春 130024; 清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084. \* 联系人, E-mail: [congqian@jlu.edu.cn](mailto:congqian@jlu.edu.cn))

**摘要** 利用扫描电子显微镜和视频光学接触角测量仪, 对我国东北地区典型常见的6科24属29种蝴蝶翅膀非光滑表面的形态、疏水性及疏水机理进行了研究. 鳞片表面由亚微米级纵肋及横向连接组成, 鳞片间距为48~91  $\mu\text{m}$ , 长为65~150  $\mu\text{m}$ , 宽为35~70  $\mu\text{m}$ . 鳞片上亚微米级纵肋间距为1.06~2.74  $\mu\text{m}$ , 高为200~900 nm, 宽为200~840 nm. 蝴蝶翅膀表面较强的疏水性(静态接触角136.3°~156.6°)是翅膀表面微米级鳞片和亚微米级纵肋结构协同作用的结果. 对Cassie方程进行了修正, 建立了新的数学模型及方程.

**关键词** 仿生 非光滑表面 自清洁性 超疏水性 蝴蝶 鳞片 数学模型 微/纳米结构

物体表面的疏水性和自清洁性在防雪、防水、防雾、防污染、抗氧化等人们日常生活、工农业生产以及航天器、潜艇、雷达通讯等领域都有着极其广阔的应用前景, 引起人们的普遍关注. 蝴蝶经过长期进化和自然选择, 其翅膀表面具有较强的疏水性和自清洁性. 当雨雪污染物落到其表面上时, 它们能进行自我清洁, 而清洗同等面积的人工表面却要花费几倍的努力<sup>[1~4]</sup>. Cassie和Baxter<sup>[5]</sup>认为在疏水表面上的液滴并不能填满粗糙表面上的凹槽, 在液滴下将有截留的空气存在, 表观上的固液接触区实际上是由固体和气体共同组成, 并提出了Cassie模型. 1997年Neinhuis和Barthlott<sup>[6]</sup>对200种疏水自洁的植物表面进行分类描述, 并对其表面的微观物理结构进行测量. 1997年Barthlott和Neinhuis<sup>[7]</sup>用土壤和石灰灰等9种微粉对8种植物叶面进行人工污染, 然后用天然和人工雨进行清洗实验, 发现落到疏水性叶面上的水会迅速收缩成球状滴, 叶面经小于5°角倾斜后球状水滴即快速脱落而不残留任何污染物, 这种自清洁功能与污染物的尺寸和化学性质无关. 植物叶面蜡质材料和微观粗糙结构的综合作用使得叶面对颗粒污染物具有自清洁功能, 被称为“荷叶效应”. 1998年Neinhuis和Barthlott<sup>[8]</sup>对三种植物(白毛榉*Fagus sylvatica*、橡树*Quercus robur*、银杏*Ginkgo biloba*)的叶片表面微结构、润湿性与污染性的关系及其季节变化进行了研究. 2002年Edwin等人<sup>[9]</sup>对具有荷叶效应的植物表面的滚动角及滞后作用进行了研究. 2003年江

雷<sup>[10]</sup>对荷叶进行了研究, 指出其自清洁的特征是由粗糙表面上微米结构的乳突以及表面蜡状物的存在共同引起的. 2003年Wagner等人<sup>[11]</sup>对自然和人工疏水表面进行了定量评价.

1996年Wagner等人<sup>[12]</sup>选取了97种昆虫, 对昆虫翅膀上的微观结构和润湿性以及它们在受污染时的变化进行了研究, 指出“SM指数”(SM Index, 翅膀表面积与身体质量的商)与自清洁效应有关, “SM指数”高的昆虫, 有较强的疏水性能, 水滴可以移除尘埃. 2002年Steve<sup>[13]</sup>对蝴蝶翅膀鳞片的化学成分及特性进行了研究. 2004年Cong等人<sup>[14]</sup>和Chen等人<sup>[15]</sup>对蝴蝶鳞片进行了超微结构观察. 目前对蝴蝶鳞片表面纳米结构影响蝴蝶表面浸润性质的规律及其机制的研究仍然非常有限. 本文应用扫描电子显微镜和视频光学接触角测量仪对我国东北地区典型常见蝴蝶翅膀非光滑表面的疏水性进行定量测量, 采用数学模拟方法对其疏水机理进行分析, 旨在探讨纳米结构对浸润性质的影响规律.

## 1 实验

### 1.1 实验材料

蝴蝶标本于2005年6~8月采自长春市(南湖公园、动植物公园、净月潭国家森林公园)、吉林市(左家特区)和大连市(旅顺口区), 隶属6科24属29种. 标本鉴定由昆虫分类学家帮助完成, 采用系统分类法进行分类鉴定<sup>[16,17]</sup>.

### 1.2 实验仪器与测量方法

取展翅后的蝴蝶标本每种各 10 头, 按照正面和背面分别剪成 5 mm × 5 mm, 再剪取蝴蝶翅膀横切材料, 分别用双面胶粘在扫描电子显微镜样品台上, 使用扫描电子显微镜(S-570 型, 日本 HITACHI 公司)观察并拍照. 样品喷金处理使用离子溅射仪(SBC-12 型, 中国科学院北京仪器研制中心), 金粉厚度约为 20 nm. 使用视频光学接触角测量仪(OCA20 型, 德国 Dataphysics 公司), 采用座滴法(sessile drop)测量各样品中室处的接触角, 每种平行样本 10 个, 取其平均值. 温度控制在 25 .

## 2 结果与讨论

### 2.1 鳞片形态

29 种蝴蝶翅膀表面鳞片形状包括窄叶形和阔叶形. 翅膀表面由多个鳞片覆瓦状排列组成(图 1(a)), 鳞片间距为 48~91 μm, 长为 65~150 μm, 宽为 35~70 μm. 暴露在空气中的鳞片长为 35~120 μm. 两种形状鳞片的表面均由亚微米级纵肋及横向连接组成(图 1(b)), 亚微米级纵肋间距为 1.06~2.74 μm, 高为 200~900 nm, 宽为 200~840 nm(表 1), 鳞片的纵肋横截面均为规则的三角形(图 1(c)).

### 2.2 鳞片表面接触角

对 29 种蝴蝶翅膀表面有无鳞片时进行接触角(CA)测量(表 1). 有鳞片蝴蝶翅膀均具有较强疏水性(接触角 136.3°~156.6°), 6 种(蛱蝶科 Nymphalidae 5 种, 弄蝶科 Hesperiiidae 1 种)蝴蝶具有超疏水性(接触角大于 150°). 由于非光滑鳞片的存在, 改变了蝴蝶翅膀表面的润湿性, 使疏水性增强. 与去鳞片时相比, 翅

膀表面的接触角增加了 14.3°~43.3°, 增加幅度为 11.2%~40.1%. 尤其是小鳞片蝴蝶的接触角增加的幅度较大. 这与 Athanassiou 等人 [18] 的结论一致. 蛱蝶科和弄蝶科接触角较大, 是由于它们的鳞片尺寸较小, 水滴与翅膀表面接触时鳞片间隙承担了较多的接触面积, 提高了表面的疏水性.

## 3 疏水性机理分析

蝴蝶翅膀表面物质为几丁质(chitin), 是疏水材料, 接触角在 100°左右. 对 29 种蝴蝶翅膀表面进行接触角测量, 应用 Cassie 模型((1)式)研究蝴蝶翅膀表面的非光滑结构(微米级的鳞片和鳞片上亚微米级的纵肋)对润湿性的影响:

$$\cos \theta_r^c = \phi_s \cos \theta_e + \phi_s - 1, \quad (1)$$

其中  $\theta_r^c$  为复合接触表面的表观接触角,  $\phi_s$  为复合接触表面中固体所占的面积分数( $0 < \phi_s < 1$ ),  $\theta_e$  为液体在光滑表面上的静态接触角, 一般称为本征接触角.

### 3.1 模型 1(微米级鳞片单独作用)

假设 1 同一种蝴蝶翅膀上的鳞片是完全相同的; 鳞片排列紧密、规则、完全平铺; 鳞片上没有亚微米级纵肋(图 2).

则这种情况下的理论静态接触角  $\theta_\mu^t$  满足如下公式:

$$\cos \theta_\mu^t = \frac{b}{c} \times \cos \theta_e + \frac{b}{c} - 1, \quad (2)$$

其中  $a, b$  和  $c$  分别为鳞片的长度、宽度和间距. 微米级鳞片单独作用时 29 种蝴蝶翅膀表面理论静态接触角  $\theta_\mu^t$  在 100.3°~117.1°之间, 小于实验测得的蝴蝶翅膀表面的接触角  $\theta$ (表 1), 说明蝴蝶翅膀表面疏水性

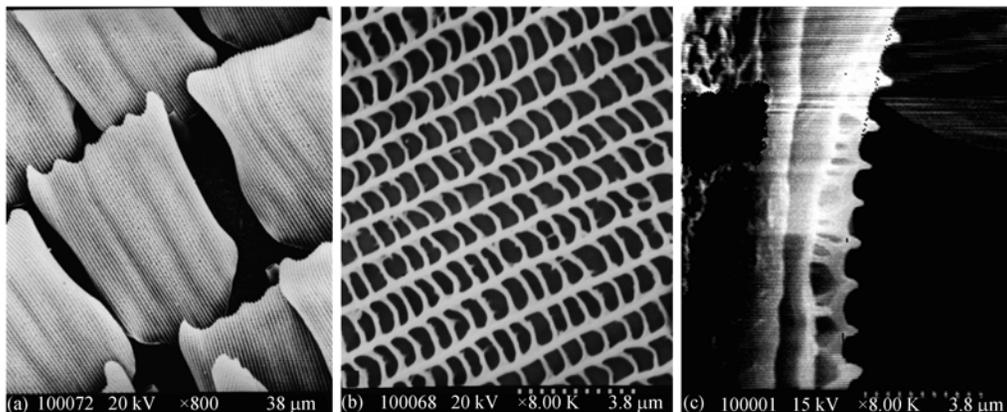


图 1 蝴蝶翅膀鳞片微观形态

(a)为平铺, 800 倍, 示鳞片覆瓦状排列; (b)为平铺, 8000 倍, 示平行排列纵肋; (c)为横切, 8000 倍, 示鳞片纵肋横截面

表1 蝴蝶翅膀鳞片形态表征及接触角

蝴蝶种类	鳞片/ $\mu\text{m}$			纵肋/ $\mu\text{m}$			接触角/ $^\circ$				
	长	宽	间距	高	宽	间距	有鳞片	无鳞片	模型1	模型2	模型3
绿豹蛱蝶 <i>Argynnis paphia</i>	70	35	54	0.34	0.37	2.27	156.6	123.0	114.1	144.2	152.5
红线蛱蝶 <i>Limenitis populi</i>	90	50	76	0.20	0.30	1.49	150.3	129.0	113.5	140.8	149.0
老豹蛱蝶 <i>Argyronome laodice</i>	85	55	77	0.40	0.27	1.63	146.0	104.2	110.4	142.3	150.2
曲纹银豹蛱蝶 <i>Childrena zenobia</i>	90	45	60	0.25	0.20	1.06	146.0	121.5	108.4	140.4	147.7
银斑豹蛱蝶 <i>Speyeria aglaja</i>	70	60	77	0.28	0.35	1.17	140.7	126.4	106.8	131.2	138.2
伊诺小豹蛱蝶 <i>Brenthis ino</i>	65	60	79	0.45	0.41	1.83	147.7	123.6	107.9	137.1	144.9
云豹蛱蝶 <i>Nephargynnis anadyomene</i>	125	65	78	0.42	0.25	1.62	149.9	114.5	103.9	143.2	149.8
伊络环蛱蝶 <i>Neptis ilos</i>	100	60	76	0.48	0.26	1.60	149.5	110.2	106.2	141.7	149.6
福蛱蝶 <i>Fabriciana noibe</i>	75	55	74	0.34	0.21	1.24	154.1	133.3	108.8	141.5	149.6
青豹蛱蝶 <i>Damora sagana</i>	95	55	80	0.39	0.34	1.58	153.3	117.2	111.8	137.9	146.7
黄钩蛱蝶 <i>Polygonia c-aureum</i>	115	65	84	0.54	0.35	1.57	152.4	109.1	107.1	135.8	144.6
小红蛱蝶 <i>Vanessa cardui</i>	95	65	91	0.31	0.57	1.80	140.3	116.5	110.4	130.8	138.7
单环蛱蝶 <i>Neptis rivularis</i>	70	35	56	0.40	0.55	2.10	147.2	120.1	115.4	134.8	145.4
朝鲜环蛱蝶 <i>Neptis philyroides</i>	70	40	56	0.35	0.44	1.16	140.2	123.9	110.4	124.6	134.8
白钩蛱蝶 <i>Polygonia c-album</i>	105	70	90	0.56	0.63	2.20	140.3	102.4	101.5	132.0	136.3
黄环链眼蝶 <i>Lopinga achine</i>	80	35	51	0.48	0.41	1.99	148.7	105.8	111.9	138.7	147.5
蛇眼蝶 <i>Minois dryas</i>	150	50	66	0.50	0.53	2.74	143.8	129.3	107.9	140.8	147.5
牧女珍眼蝶 <i>Coenonympha amaryllis</i>	70	65	85	0.42	0.53	1.98	148.0	112.4	107.6	134.0	140.8
白眼蝶 <i>Melanargia halimede</i>	115	45	68	0.40	0.57	2.08	136.5	105.5	113.3	133.8	143.7
钩粉蝶 <i>Gonepteryx rhamni</i>	75	55	67	0.90	0.84	2.39	143.8	114.2	104.5	125.6	133.4
菜粉蝶 <i>Pieris rapae</i>	95	40	64	0.37	0.20	1.63	146.5	118.7	115.4	146.9	156.7
云粉蝶 <i>Pontia daplidice</i>	80	60	74	0.69	0.69	1.87	139.3	112.1	105.1	124.5	132.4
暗脉菜粉蝶 <i>Pieris napi</i>	95	40	67	0.61	0.54	1.92	136.3	119.0	117.1	131.5	144.9
斑缘豆粉蝶 <i>Colias erate</i>	75	40	52	0.61	0.48	1.82	143.8	122.2	107.3	132.7	141.5
欧洲粉蝶 <i>Pieris brassicae</i>	80	45	60	0.49	0.47	1.97	140.8	118.5	108.4	135.9	143.5
优秀洒灰蝶 <i>Satyrrium eximium</i>	75	45	50	0.22	0.22	1.28	146.5	120.8	100.3	142.9	146.5
蓝灰蝶 <i>Everes argiades</i>	55	50	65	0.29	0.29	1.42	147.7	127.9	107.3	139.5	146.4
白弄蝶 <i>Abraximorpha davidii</i>	95	35	48	0.26	0.25	1.32	150.4	122.4	109.5	140.9	148.1
朴喙蝶 <i>Libythea celtis</i>	80	45	66	0.33	0.31	1.74	143.0	109.2	112.2	142.1	150.1

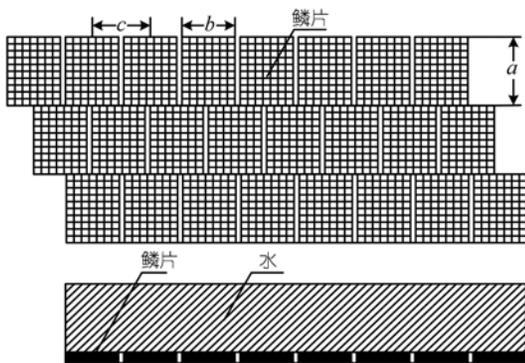


图2 蝴蝶翅膀鳞片排列(上)及水在微米级鳞片上接触状态(下)示意图

的增强并不完全由微米级的鳞片引起。  $\theta'_\mu$  与  $b/c$  的值呈反比，即鳞片宽度越小、间距越大，微米级鳞片对其表面疏水性的增强作用越明显。

### 3.2 模型2(亚微米级纵肋单独作用)

假设2 蝴蝶翅膀表面上布满完全平铺的鳞片，

鳞片之间没有间隙；鳞片上的亚微米级纵肋是平行的，排列规则；鳞片上纵肋的横截面呈规则的三角形。则水在鳞片纵肋上的接触状态如图3，对(1)式进行修正如下：

$$\cos \theta'_n = \sqrt{\frac{4d^2}{e^2} + 1} \times \frac{e}{f} \times \cos \theta_e + \frac{e}{f} - 1, \quad (3)$$

其中  $d$ ,  $e$  和  $f$  分别为纵肋的高度、宽度和间距， $\sqrt{\frac{4d^2}{e^2} + 1}$  为粗糙表面的实际面积与几何投影面积之比，由(3)式计算出亚微米级纵肋单独作用时 29 种蝴蝶

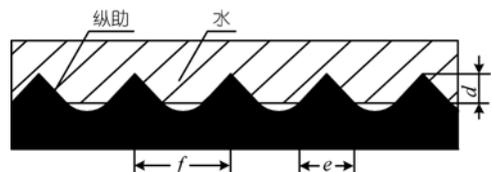


图3 水在蝴蝶翅膀鳞片亚微米级纵肋上的接触状态示意图

蝶翅膀表面的理论静态接触角(表 1)。

亚微米级纵肋单独作用下蝴蝶翅膀表面的理论静态接触角  $\theta'_n$  在  $124.5^\circ\sim 146.9^\circ$  之间, 小于实验测得的蝴蝶翅膀表面的接触角  $\theta$  ( $136.3^\circ\sim 156.6^\circ$ ), 说明蝴蝶翅膀表面疏水性的增强不是完全由亚微米级的纵肋引起的。

### 3.3 模型 3(微米级鳞片与亚微米级纵肋协同作用)

假设 3 同一种蝴蝶翅膀上的鳞片是完全相同的; 鳞片排列紧密、规则、完全平铺; 鳞片上的亚微米级纵肋是平行的, 排列规则; 鳞片上亚微米级纵肋的横截面呈规则的三角形(图 4)。

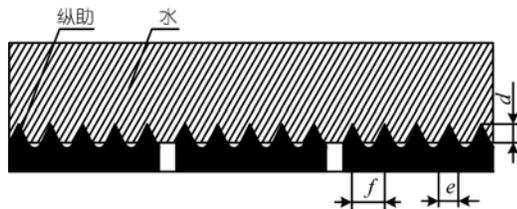


图 4 水在蝴蝶翅膀微米级鳞片与亚微米级纵肋上的接触状态示意图

根据(2)和(3)式, 可以得到这种情况下的理论接触角  $\theta'$ :

$$\cos \theta' = \sqrt{\frac{4d^2}{e^2} + 1} \times \frac{be}{cf} \times \cos \theta_e + \frac{be}{cf} - 1. \quad (4)$$

由(4)式计算出 29 种蝴蝶翅膀表面的理论静态接触角(表 1), 模型 3 的理论值与实验结果比较吻合, 相对误差在  $0\sim 7.23\%$  之间。由模型 1 和 2 计算得到的接触角与实验测得的接触角不符合, 说明蝴蝶翅膀表面疏水性的增强不是由微米级鳞片或亚微米级纵肋单独作用的结果, 而是由微米级鳞片与亚微米级纵肋协同作用引起的。

由(4)式可以得出,  $\sqrt{\frac{4d^2}{e^2} + 1}$  和

$\frac{be}{cf}$  的值越小, 理论接触角  $\theta'$  值越大, 即蝴蝶翅膀表面上微米级鳞片宽度越小、间距越大, 亚微米级纵肋上的高度越小、宽度越小、间距越大, 蝴蝶翅膀表面的疏水性越强, 为超疏水自清洁表面的制备提供理论依据。

## 4 结论

( ) 由于蝴蝶翅膀表面非光滑鳞片的存在, 改变了蝴蝶翅膀表面的润湿性, 接触角由  $100^\circ$  左右提高到  $136.3^\circ\sim 156.6^\circ$ , 增加了  $14.3^\circ\sim 43.3^\circ$ , 增加幅度为

$11.2\%\sim 40.1\%$ , 使蝴蝶翅膀表面疏水性增强, 尤其是小鳞片蝴蝶的接触角增加幅度较大。

( ) 建立了三个模型, 得到了新的接触角方程。蝴蝶翅膀的疏水自洁性是由非光滑鳞片上的微米级和亚微米级结构协同作用的结果。蝴蝶翅膀表面上微米级鳞片宽度越小、间距越大, 亚微米级纵肋上的高度越小、宽度越小、间距越大, 蝴蝶翅膀表面的疏水性越强。

致谢 感谢东北师范大学生命科学学院任炳忠教授、厉锡亮副教授和吉林大学地面机械仿生技术教育部重点实验室陈广化同学在论文实验和撰写过程中的无私帮助。

## 参 考 文 献

- 1 Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind Eng Chem*, 1936, 28(8): 988—994
- 2 Bo H, Neelesh A P, Junghoon L. Multiple equilibrium droplet shapes and design criterion for rough hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2003, 19(12): 4999—5003[DOI]
- 3 Aurelie L, David Q. Super-hydrophobic states. *Nature Mater*, 2003, 2(7): 457—460[DOI]
- 4 Neelesh A P. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces. *Langmuir*, 2003, 19(4): 1249—1253[DOI]
- 5 Cassie A, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546—551
- 6 Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals Botany*, 1997, 79(6): 667—677[DOI]
- 7 Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, 202(1): 1—8[DOI]
- 8 Neinhuis C, Barthlott W. Seasonal changes of leaf surface contamination in beech, oak and ginkgo in relation to leaf micromorphology and wettability. *New Phytol*, 1998, 138(1): 91—98[DOI]
- 9 Edwin N, Markus O, Bernhard S. Lotus-effect-surfaces. *Macromol Symp*, 2002, 187(1): 677—682[DOI]
- 10 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料. *化工进展*, 2003, 22(12): 1258—1264
- 11 Wagner P, Fürstner R, Barthlott W, et al. Quantitative assessment to the structural basis of water repellency in natural and technical surfaces. *J Exp Botany*, 2003, 54(385): 1295—1303[DOI]
- 12 Wagner T, Neinhuis C, Barthlott W. Wettability and contaminability of insect wings as a function of their surface sculptures. *Acta Zoologica (Stockholm)*, 1996, 77(3): 213—225
- 13 Steve H. The wing of a butterfly. *Global Cosm Ind*, 2002, 170(8): 32—35
- 14 Cong Q, Chen G H, Fang Y, et al. Study on the super-hydrophobic characteristic of butterfly wing surface. *J Bionics Eng*, 2004, 1(4): 249—255
- 15 Chen G H, Cong Q, Feng Y, et al. Study on the wettability and self-cleaning butterfly wing surface. In: Collins M, Brebbia C, eds. *Design and Nature II*. Boston: WIT Press, 2004. 245—252
- 16 周尧. 中国蝴蝶原色图鉴. 郑州: 河南科学技术出版社, 1999. 26—273
- 17 周麟, 朱俊义. 中国长白山蝶类彩色图志. 长春: 吉林教育出版社, 2003. 47—196
- 18 Athanassiou A, Lygerakim I, Pisignano D, et al. Photocontrolled variations in the wetting capability of photochromic polymers enhanced by surface nanostructuring. *Langmuir*, 2006, 22(5): 2329—2333[DOI]