划蝽后翅翅面的超疏水性

王永生^①, 石彦龙^{①*}, 冯晓娟^①, 杨武^②, 岳国仁^①

① 河西学院化学化工学院, 甘肃省高校河西走廊特色资源利用省级重点实验室, 张掖 734000;

② 西北师范大学化学化工学院, 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 兰州 730070

* 联系人, E-mail: yanlongshi726@126.com

2011-12-12 收稿, 2012-02-02 接受

甘肃省高校河西走廊特色资源利用省级重点实验室面上项目(ZX1101)资助

摘要 以生活在水中的昆虫划蝽为研究对象, 发现在划蝽的腹部、背部及后翅面存在疏水、超疏水性, 水滴在其后翅面的接触角达到 159° , 滚动角约为 8° . 结果显示, 其腹部、背部及后翅面微纳级阶层结构的存在是其形成疏水、超疏水性的关键因素, 疏水、超疏水性能使其能在水中自由升降、正常呼吸或者当环境不利时飞离水面. 用 Cassie 理论对其超疏水性机理进行了探讨与分析.

关键词

划蝽
超疏水性
后翅面
阶层结构
接触角

自然界中的生物在几十亿年的孕育、进化过程中, 大都形成了最合理、最优化的复合结构和优异的自愈合能力. 宏微观结合的复合结构使其表现出稳定的综合性能和非同寻常的环境适应能力. 水黾能在水面上自由滑动而不会掉入水中^[1], 甲虫能在干旱的沙漠中汲取水分^[2]、白蚁在雨天依旧能正常飞行^[3]、蚊子能在水面上轻易着陆^[4-6]、荷叶表面有“自清洁效应”^[7,8], 这些特殊功能的形成分别与其腿、背面、翅面、叶面的微纳二元阶层结构有关. 荷叶表面的“自清洁效应”又称“荷叶效应”或超疏水性, 通常把水滴在固体表面的接触角大于 150° 而滚动角小于 5° 的表面称为超疏水表面^[9]. 超疏水表面因其在基础研究和实际生活中潜在的应用前景而引起人们的极大关注^[10-19]. 通过对荷叶表面超疏水效应的研究, 发现超疏水效应的产生由物质表面的化学组成和微观形貌共同决定^[8], 并仿生制备了各种超疏水表面.

目前, 超疏水表面的研究、制备大都集中在水面或水面以上的材料, 通过测试水滴在其表面的接触角以表征其疏水性. 然而研究在水中生长、生存并有超疏水性能的生物, 探讨、分析其超疏水性能产生的机理, 有望为仿生制备环境适应性强、机械强度高、

疏水性能稳定的超疏水材料提供有益的指导. 本文通过对水中生活的划蝽的研究, 探讨其在水中随意上升、下降、潜伏的奥秘, 希望能为将来潜艇的设计、制造提供借鉴和启发.

划蝽属半翅目(Hemiptera), 异翅亚目(Heteroptera), 划蝽科(Corixidae). 有翅两对, 前翅基部革质, 后翅为膜质, 后翅藏于前翅下面. 体扁平、船型, 前足短、中足细长、后足呈扁浆状, 时而升到水面呼吸, 时而沉到水底潜伏, 升降敏捷. 当环境不利时, 可从水域飞走. 当其下潜水底时, 顺着太阳光观察其翅面边缘可发现有发亮的空气膜. 研究发现空气膜的存在源于其后翅面优异的超疏水性能, 超疏水性能的形成又与其翅面的微纳复合结构有关.

1 材料与方法

实验中的样品划蝽于2011年11月中旬在张掖河西学院人工湖中捕获, 体长~0.5 cm, 剪取其下翅面并用双面胶固定于载玻片表面, 测量其翅面的接触角和滚动角.

采用 SEM (HITACHI S-4800) 扫描电子显微镜分析观察划蝽后翅面的微观结构和形貌; 水滴在样

英文引用格式: Wang Y S, Shi Y L, Feng X J, et al. Investigation of superhydrophobicity on water boatman's hind wings (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2012, 57: 1227-1230, doi: 10.1360/972011-2636

品表面的接触角由德国 KRÜSS 的 DSA 100 接触角仪测量, 水滴量为 5 μL .

2 结果与讨论

图 1 是划蝽背部和腹部的扫描电子显微镜图. 从图 1(a), (b) 可以看出, 划蝽的背部分布有大量的纳米棒, 纳米棒底部呈圆球状, 从根部到顶端直径逐渐缩小, 顶部细而尖, 纳米棒直径 50~200 nm, 棒与棒相距 300~1000 nm, 棒长 1~2.5 μm . 在划蝽的腹部, 分布有“麦芒”状的针刺, 针刺大致呈平行走向, 针刺长 25~50 μm , 直径 600~1500 nm, 针刺间相距 10~17 μm , 在针刺之间还分布长 1~2 μm , 直径为 200 nm 的小针刺. 划蝽背部、腹部这种微纳米级复合结构使其背部、腹部有较好的疏水性, 见图 1 内嵌图(水滴在背部、腹部的数码相机图, 因其背部、腹部为非平整表面, 无法准确测量水滴在其表面的静态接触角), 这种复合结构可以在其表面吸附空气, 以满足划蝽在水中呼吸所需要的空气.

划蝽在水下游动时, 扁状的后足不断摆动, 靠后足与水的反作用力将自身向前、向下推进. 当后足停

止摆动而呈“一”字型支开时, 后翅优异的超疏水性能使其浮力增大, 其身体会由水下垂直向上浮出水面. 当其下潜于水底时, 后足呈“一”字型支开, 靠中足将自己的身体附着在水底的淤泥、石块或植物上. 通过扫描电子显微镜观察其后翅面, 发现其翅面分布有大量的“乳突”, 乳突直径~80 nm, 乳突之间相距 50~200 nm, 在乳突之间, 还有大量“大头针”状的纳米棒, 纳米棒顶细根粗, 直径 50~100 nm, 棒与棒之间相距 300~1000 nm, 高~600 nm(图 2(a)~(c)). 此外, 昆虫翅的主要成分为蛋白质、脂类和几丁质, 这些物质的表面能较低, 本身具有一定的疏水性, 这种微纳米级的复合阶层结构及其低表面能物质的协同作用使其翅面表现出优异的超疏水性能. 水滴在其翅面的静态接触角达到 159°(图 2(b)内嵌图), 滚动角约为 8°. 后翅面的这种复合结构使其表面有更大的比表面积, 超疏水翅能有效吸附空气使其翅面在水下时形成空气膜, 顺着阳光观察, 能清楚观察到其翅面边缘发亮的空气膜(图 2(c)内嵌图). 空气膜的存在不仅能够满足划蝽在水面下呼吸的需要, 同时使其在水中所受的浮力变大, 体轻于水, 当其“浆状”的后腿停止摆动时(图 2(d)), 在水中浮力的作用下便能迅速上升到水面. 划蝽背、腹、翅面这种“洁身自好”的疏水、超疏水特性, 能使其离开水域时“滴水不沾”, 避免因身体润湿增重带来的不利影响, 当环境不利时, 便能迅速飞离水面.

3 划蝽后翅面超疏水性机理分析

划蝽后翅面有优异的超疏水性, 水滴在其表面的接触角达到 159°, 根据 Cassie 理论^[20], 水滴在这种微纳米级阶层结构表面的接触是一种固-气-液复合接触, 这种微纳米尺度的表面可以吸附空气而在其表面形成一层空气膜. 空气膜的存在使水滴很难浸入纳米棒之间的空隙和凹槽, 在水滴的下面截流有空气, 表观上的固液接触实际上由固体-气体-液体共同组成. 根据 Cassie's 方程:

$$\cos \theta^* = f_s (1 + \cos \theta_c) - 1, \quad (1)$$

$$\text{得} \quad f_s = \frac{\cos \theta^* + 1}{1 + \cos \theta_c}, \quad (2)$$

式中 θ^* 表示水滴在粗糙后翅面的表观接触角, $\theta^*=159^\circ$; θ_c 表示具有和粗糙表面相同化学组成的平表面的接触角, $\theta_c=105^\circ$, 这里用鞘翅目昆虫 *Gyrinus*

图 1 划蝽背部(a)和腹部(b)扫描电子显微镜图
内嵌图分别为水滴在划蝽背部、腹部的数码相机图

图2 划蜻后翅面((a)~(c))和后腿部(d)的扫描电子显微镜图

marinus 的翅鞘粗略模拟理论上理想的光滑表面^[21]. f_s 表示水滴下面水滴与基底的接触面占整个复合接触面的面积分数, 相应地, $1-f_s$ 则表示水滴与空气的接触面占整个接触面的面积分数. 由式(2)可以估算出水滴与空气的接触面约占整个复合接触面的 91%. 说明水滴与这种微纳米级的复合接触面, 主要是水滴与空气的接触(占 91%), 水滴与固体界面的接触只占 9%. 划蜻背、腹、后翅面的超疏水机理如图 3 所示.

4 结论

本文以水中生活的昆虫划蜻为研究对象, 通过研究其背部、腹部、后翅面的表面微结构, 分析了疏水、超疏水性对划蜻在水中自由升降、正常呼吸及条件不利时飞离水面的重要性. 结果显示, 划蜻背部、腹部、后翅面存在微纳米级复合结构. 此外, 昆虫翅面主要由表面能较低的蛋白质、脂类和几丁质等物质

组成, 微纳米复合结构及低表面能物质的协同作用使其表现出优异的疏水、超疏水性. 该研究结果有望为将来潜水艇的设计与制造提供有益的思路.

5 展望

仿生学的研究是近年来快速崛起和发展的热门领域, 成为多知识、多学科交叉融合的前沿方向之一. 师法自然, 通过对自然界中生物材料的结构和功能的认知, 研究并仿生设计、制备有综合性能、环境适应性强的新型材料, 能更好的为人类的生产、生活服务. 仿“荷叶效应”的超疏水材料近年因其广泛的应用前景而引起人们极大关注, 通过研究水中生长、生活的超疏水性生物材料, 能更好地为人们研究、制备实用性强的疏水材料提供有益的探索与思路. 如何通过简单、低廉的构筑方法制备机械强度高、疏水性能好、环境适应性强的超疏水性材料, 还需我们进行持续不断的研究、探索、创新与实践.

图3 水滴在划蜻背部(a), 腹部(b), 后翅面(c)及划蜻在水下时其翅面的空气膜效应(d)模拟图

参考文献

- 1 Gao X F, Jiang L. Water-repellent legs of water striders. *Nature*, 2004, 432: 36
- 2 Andrew R P, Chris R L. Water capture by a desert beetle. *Nature*, 2001, 414: 33–34
- 3 Watson G S, Cribb B W, Watson J A. How micro/nanoarchitecture facilitates anti-wetting: An elegant hierarchical design on the termite wing. *ACS Nano*, 2010, 4: 129–136
- 4 姚昱星, 姚希, 李作林, 等. 蚊子体表面的微纳结构与浸润性. *高等学校化学学报*, 2008, 29: 1826–1828
- 5 孔祥清, 吴承伟. 蚊子腿表面多级微纳结构的超疏水特性. *科学通报*, 2010, 55: 1589–1594
- 6 石彦龙, 冯晓娟, 杨武, 等. 黄斑大蚊的喜湿性及其翅膀、腿表面的超疏水性. *科学通报*, 2011, 56: 1241–1245
- 7 Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, 202: 1–8
- 8 Feng L, Li H S, Li Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Adv Mater*, 2002, 14: 1857–1860
- 9 Öner D, McCarthy T J. Ultrahydrophobic surfaces effects of topography length scales on wettability. *Langmuir*, 2000, 16: 7777–7782
- 10 Tsai H J, Lee Y L. Facile method to fabricate raspberry-like particulate films for superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2007, 23: 12687–12692
- 11 Gau H, Herminghaus S, Lenz P, et al. Liquid morphologies on structured surfaces: From microchannels to microchips. *Science*, 1999, 283: 46–49
- 12 Tuteja A, Choi W J, McKinley G H, et al. Design parameters for superhydrophobicity and superoleophobicity. *MRS Bull*, 2008, 33: 752–758
- 13 Liu T, Chen S, Cheng S, et al. Superhydrophobic surfaces improve corrosion resistance of copper in seawater. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 3709–3713
- 14 Kulkarni S A, Ogale S B, Vijayamohan K P. Tuning the hydrophobic properties of silica particles by surface silanization using mixed self-assembled monolayers. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 318: 372–379
- 15 Quere D. Non-sticking drops. *Rep Prog Phys*, 2005, 68: 2495–2532
- 16 Satoh K, Nakazumi H, Morita M. Preparation of super-water-repellent fluorinated inorganic-organic coating films on nylon 66 by the sol-gel method using microphase separation. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2003, 27: 327–332
- 17 Kako T, Nakajima A, Irie H, et al. Adhesion and sliding of wet snow on a super-hydrophobic surface with hydrophilic channels. *J Mater Sci*, 2004, 39: 547–555
- 18 Sun T, Feng L, Gao X F, et al. Bioinspired surfaces with special wettability. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 644–652
- 19 Zhang X B, Zhao J, Zhu Q, et al. Bioinspired aquatic microrobot capable of walking on water surface like a water strider. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 2630–2636
- 20 Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546–551
- 21 Holdgate M W. The wetting of insect cuticles by water. *J Exp Biol*, 1955, 32: 591–617

Investigation of superhydrophobicity on water boatman's hind wings

WANG YongSheng¹, SHI YanLong¹, FENG XiaoJuan¹, YANG Wu² & YUE GuoRen¹¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Hexi Corridor Resources Utilization of Gansu Universities, HeXi University, Zhangye 734000, China;² College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Lab of Eco-Environmental Related Polymer Materials, Ministry of Education, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

In this paper, water boatman, an insect which lives in water was observed. It is found that there exists hydrophobicity and superhydrophobicity on the surface of insect's abdomen, dorsa and hind wings. The water contact angle and glide angle on the hind wings was about 159° and 8°, respectively. It reveals that the micro and nanometer hierarchical structures of abdomen, dorsa and hind wings play a crucial role for the formation of hydrophobicity and superhydrophobicity. Possessions of hydrophobicity and superhydrophobicity enable waterman to swim upward or downward, breath freely in water or take off from water under unfavorable condition. Finally, the formation mechanism of superhydrophobicity was discussed on the basis of Cassie's theory.

water boatman, superhydrophobicity, hind wing, hierarchical structure, contact angle

doi: 10.1360/972011-2636