

黄斑大蚊的喜湿性及其翅膀、腿表面的超疏水性

石彦龙^①, 冯晓娟^①, 杨武^②, 王永生^①, 吴冬青^①

^① 河西学院化学化工学院, 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

E-mail: yanlongshi726@126.com

2010-11-07 收稿, 2010-12-21 接受

国家自然科学基金资助项目(20475077)

摘要 黄斑大蚊的翅膀、腿表面有很好的超疏水性, 水滴在其表面的静态接触角分别为 150° , 155° , 滚动角接近 5° , 通过扫描电子显微镜观察发现, 在黄斑大蚊的翅膀、腿表面分布有大量呈规则排列的微纳米级复合凹槽、乳突, 复合结构及其表面的低表面能物质的协同作用使其表面具有良好的超疏水性, 这一特性使黄斑大蚊能在潮湿的环境中自由生存. 本文用 Cassie 理论对这种超疏水性进行了理论分析.

关键词

黄斑大蚊
超疏水
接触角
翅膀
腿

黄斑大蚊(拉丁学名: *Nephrotoma* sp., 英文名 large yellow spots mosquitoes), 属双翅目, 大蚊科, 又称土大蚊、蚕豆切蛆等, 主要分布在我国宁夏、内蒙古、河南、山东、江苏、甘肃等省或自治区, 是一种偶发性害虫, 危害蚕豆、苜蓿、麦类、黄瓜、茄子、辣椒、番茄、草莓等. 其生长发育分4个时期: 卵、幼虫、蛹、成蚊. 黄斑大蚊的生长发育、生活习性都与潮湿的环境密切相关, 能在潮湿的环境中自由生存.

固体表面的超疏水性是材料表面一种重要的物理性质, 由表面的化学组成和微观几何结构共同决定. 通常用接触角(contact angle, CA)和滚动角(glide angle, GA)衡量固体表面的超疏水性, 当水滴在固体表面的接触角大于 150° 时, 称为超疏水表面; 接触角越大, 滚动角越小, 则超疏水性越好, 把 $CA > 150^\circ$, $GA < 5^\circ$ 的表面, 称为“自清洁表面”. 超疏水表面因其在防腐、防雪、抗氧化、减少流体的黏滞等方面有广泛的应用前景而引起人们的极大关注. 雨滴落在荷叶的表面会自动滚落、水黾可以在水面上自由滑行而不会被水吞噬、蚊子复眼能在雾气中保持明亮、甲虫(*Stenocera*)可以在茫茫干旱沙漠中获得水分而生存, 这些特殊的功能都与其表面因微纳米级复合结构产

生的超疏水性有关^[1-5]. 受以上几种具有超疏水性能生物表面的启发, 人们仿生制备了各种超疏水表面^[6]. 人工制备超疏水表面的途径主要有两种: (1) 在低表面能材料上构建粗糙结构; (2) 先构建粗糙的表面微结构, 再用低表面能材料修饰^[7]. 目前, 构建固体表面粗糙结构的方法有阳极氧化法^[8]、等离子体刻蚀^[9]、等离子体聚合法^[10]、光刻蚀技术^[11]、化学气相沉积^[12]、模板法^[13]、相分离技术^[14]、水热法^[15]等. 常用来修饰粗糙表面的低表面能材料有氟化烷基硅烷^[16]、氟聚合物^[17]等.

本文以黄斑大蚊为研究对象, 通过观察其翅膀、腿表面的微结构及其身体部位的超疏水性, 经理论分析, 研究其身体部位的超疏水性和其翅膀、腿表面微结构的关系, 以为黄斑大蚊病虫害的防治及超疏水表面微结构的构筑提供新的思路.

1 材料与方法

实验中的黄斑大蚊于9月中旬在张掖河西学院捕获, 体长 1.5 cm, 将其腿紧密有序排列, 与翅膀分别置于载玻片上, 测量其腿部和翅膀表面的接触角和滚动角.

英文引用格式: Shi Y L, Feng X J, Yang W, et al. Large yellow spot mosquitos favor humid conditions and display superhydrophobic properties on their wings and legs (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2011, 56: 1241-1245, doi: 10.1360/972010-2081

采用 JSM-5601F 冷场发射型扫描电子显微镜 (FE-SEM, 日本电子光学公司) 分析观察翅膀、腿表面的微观结构和形貌, SEM 的分辨率约为 1.0 nm (15 kV); 水滴与样品表面接触角由德国 sKRüSS 的 DSA 100 接触角仪测量, 水滴量为 5 μL .

2 结果与讨论

图 1 是黄斑大蚊和水滴在黄斑大蚊各个身体部位的数码相机照片, 可以看出, 黄斑大蚊的头部、腹部、背部、腿部和翅膀表面都有很好的疏水性.

经接触角测量仪测定, 水滴在黄斑大蚊的翅膀、腿表面的接触角分别是 150° , 155° (如图 2(a)和(b)所示), 表现为超疏水性. 在黄斑大蚊的翅膀、腿表面, 水滴很不稳定, 其滚动角接近 5° (分别将翅膀、紧密排列的腿粘在载玻片上, 慢慢提升载玻片的一边粗略测量).

图 3 是黄斑大蚊翅膀表面的扫描电子显微镜图片, 从图 3(a) 可以看出, 在其翅膀表面, 分布有大量呈规则状排列的“钉子状”微米棒, 棒与棒之间相距 150 nm, 棒长约 12 μm , “钉帽”直径约为 2 μm , “针尖”直径约为 500 nm, 经放大倍数观察发现(图 3(b), (c)), 在“钉子状”微米棒表面有大量的“螺纹状”凹槽, 凹槽

大致呈平行、盘旋状分布, 凹槽槽底宽约 100 nm, 高约 50~80 nm, 凹槽与凹槽相距约为 100 nm, 由图 3(b)和(d)可以看出, 在“钉子状”微米棒周围, 均匀分布着大量的“乳头”状颗粒, 颗粒直径为 120~170 nm, 颗粒与颗粒间相距 50~400 nm, 该复合结构与姚昱星等人^[18]对普通家蚊翅膀表面的研究结果类似.

图 4 是黄斑大蚊腿部的扫描电子显微镜图, 由图 4(a)看出, 其腿部表面分布有大量的“象牙状”突兀, “牙与牙”之间平行, 呈规则状排列, “牙”长 75~95 μm . “牙”根处宽约 7.5 μm , “牙”尖约为 300~500 μm , “牙”与“牙”之间左右相距 16~26 μm . 前后相距 50~60 μm , 放大倍数发现, 在牙的表面, 分布有平行状、纵向排列的凹槽(图 4(b), (c)), 凹槽呈“V”字形, 宽约 0.6 μm , 在凹槽壁上又分布了大量相互平行的小凹槽, 凹槽与凹槽之间相距 45 nm, 长约 0.8 μm , 宽约 50 μm . 此外, 由图 4(a)和(b)可以看出, 在“长象牙”的周围, 分布有大量的“小象牙”, 长约 5~7 μm . 其表面也有纵向排列的凹槽, 在“小象牙”的顶端, 有一个呈“象鼻子”末端状的突起(图 4(d)). 由以上观察发现, 黄斑大蚊的翅膀、腿部表面是由大量的棒、凹槽或颗粒组合而成的微纳米级复合结构.

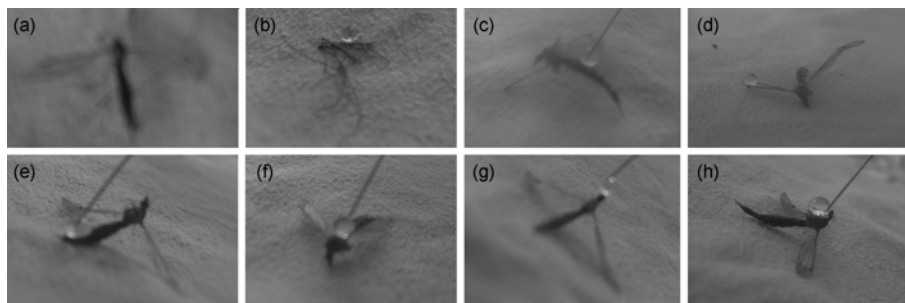


图 1 黄斑大蚊及水滴在其不同身体部位的数码相机照片

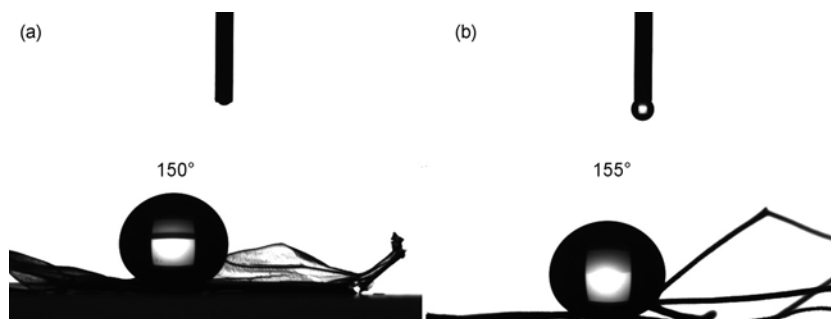


图 2 水滴在黄斑大蚊翅膀、腿表面的接触角光学显微图

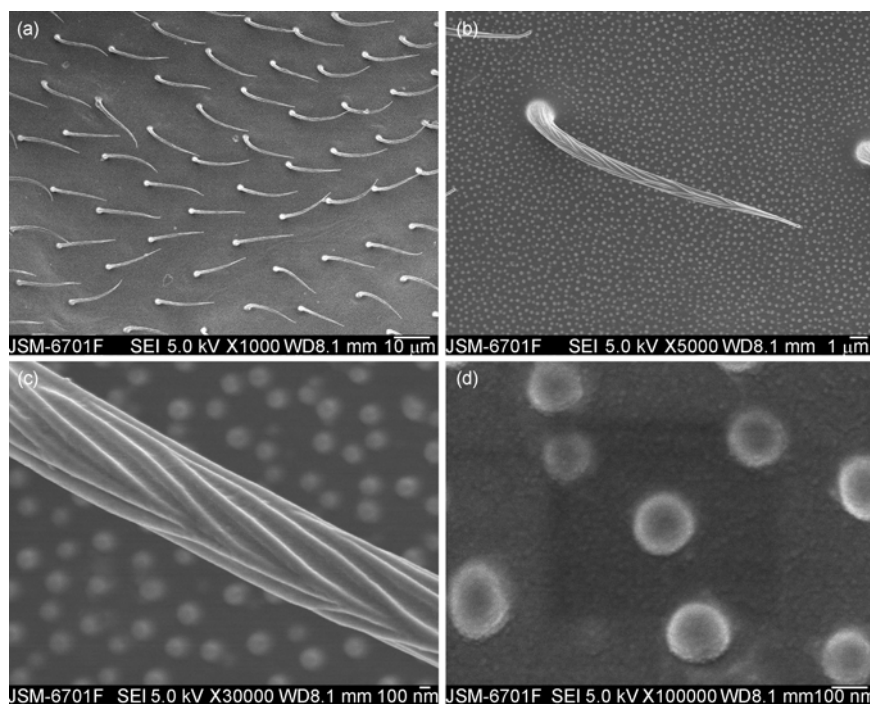


图 3 黄斑大蚊翅膀表面的扫描电子显微镜图

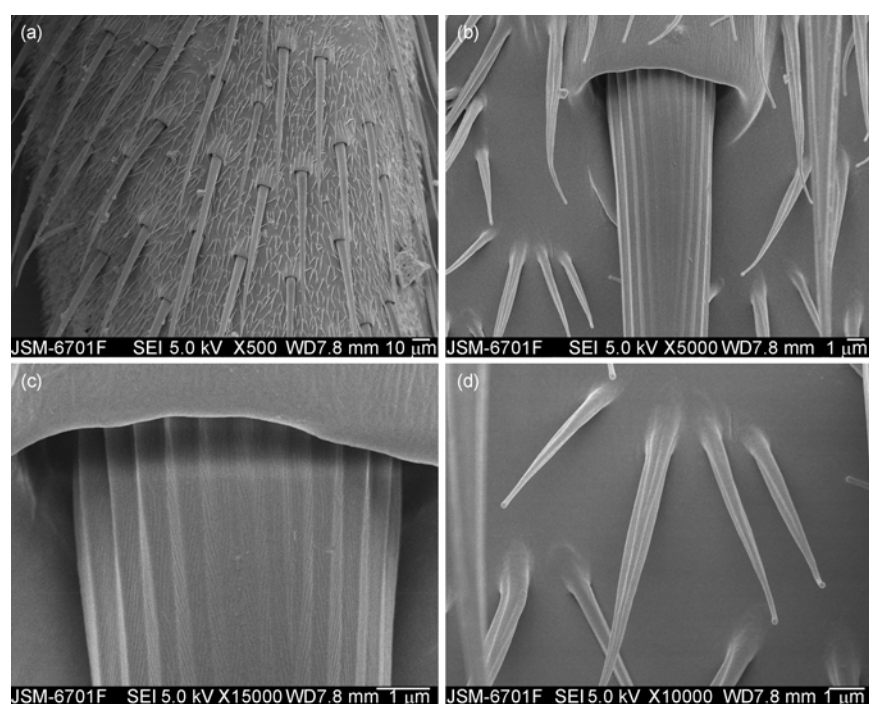


图 4 黄斑大蚊腿部不同放大倍数的扫描电子显微镜图

3 翅膀、腿表面超疏水性理论分析

在这种微纳米级的复合翅膀、腿表面,水滴极不稳定,基底(载玻片)稍微倾斜,水滴就会滚落,说明

其表面具有良好的超疏水性,这种现象可以用 Cassie^[19]理论来说明, Cassie 和 Baxter 认为,液滴在粗糙表面的接触是一种复合接触.微细结构化了了的表面因为结构尺度小于表面液滴的尺度,在这种疏

水表面,液滴并不能填满粗糙表面的凹槽,在液珠下将有截留的空气存在,于是表观上的液固接触面其实由固体和气体共同组成.根据 Cassie 方程:

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

式中 θ^* 表示粗糙表面的表观接触角, f_s 表示水滴与基底的接触界面占复合界面的面积分数(相应地, $1-f_s$ 则表示水滴与空气的接触界面所占的面积分数), θ_c 表示和粗糙表面有相同化学组成的平表面的接触角(用水滴在“光滑”的鞘翅目昆虫 *Gyrinus marinus* 翅鞘上的接触角^[20]粗略模拟, $\theta_c=105^\circ$), 根据 $\theta^*=150^\circ$, $\theta^*=155^\circ$, $\theta_c=105^\circ$, 得 $f_{s1}=18.1\%$, $f_{s2}=12.6\%$, 即在水滴与黄斑大蚊的翅膀、腿的接触面上, 水滴与空气的接触面所占的面积分数分别是 81.9% 和 87.4%. 由此可见, 多级微纳米粗糙结构对于超疏水性表面的构筑起到了决定性作用. 假设当 $f_s=0$, $\cos \theta^*=180^\circ$ 时, 液滴将能“坐”在“针尖”上, 表现出超级超疏水效应.

此外, 蚊子的翅膀和腿部的成分主要由蛋白质、脂类和几丁质等构成, 这些物质的表面能较低, 本身具有一定的疏水性^[21], 而蚊子翅膀、腿表面的微纳米级复合结构使其表面的超疏水效应增强, 有利于蚊子在潮湿环境中顺利生存并繁衍后代.

4 结论

黄斑大蚊的身体表面有良好的超疏水性, 水滴在其翅膀、腿表面的静态接触角达到 150° , 155° , 通

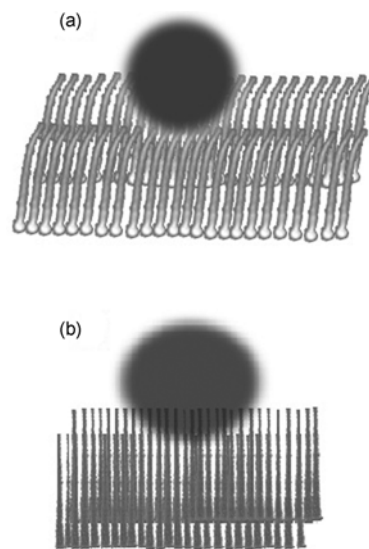


图5 黄斑大蚊翅膀、腿表面超疏水性效应的形成模拟图

过扫描电子显微镜观察发现, 在其翅膀、腿表面分布有大量规则排列的微纳米级复合结构, 在翅膀、腿表面的多级微纳米“凹槽”或“乳突”之间, 可以有效地吸附空气, 在其表面形成一层稳定的气膜, 阻碍水滴的浸润, 宏观上表现出蚊子翅膀、腿部的超疏水性, 在水滴与其翅膀、腿部的接触面上, 水滴与空气的接触面所占的面积分数分别是 81.9% 和 87.4%. 总之, 翅膀、腿表面微纳米多级复合结构及其表面的低表面能物质的协同效应使其表面产生优异的超疏水性. 希望本发现能为研究黄斑大蚊的生活习性和通过表面微结构的构筑制备仿生超疏水表面提供新的思路.

参考文献

- 1 Wagner P, Fürstner R, Barthlott W, et al. Quantitative assessment to the structural basis of water repellency in natural and technical surfaces. *J Exp Bot*, 2003, 54: 1295–1303
- 2 Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, 202: 1–8
- 3 Feng L, Li S H, Li Y S. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Adv Mater*, 2002, 14: 1857–1860
- 4 Gao X, Yan X, Yao X, et al. The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography. *Adv Mater*, 2007, 19: 2213–2217
- 5 Parker A R, Lawrence C R. Water capture by a desert beetle. *Nature*, 2001, 414: 33–34
- 6 Xin B W, Hao J C. Reversibly switchable wettability. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 769–782
- 7 Zhao Y, Li M, Lu Q H. Tunable wettability of polyimide films based on electrostatic self-assembly of ionic liquids. *Langmuir*, 2008, 24: 3937–3943
- 8 Tsujii K, Yamamoto T, Onoue T, et al. Super oil-repellent surfaces. *Angew Chem Int Ed*, 1997, 36: 1011–1012
- 9 Fresnais J, Chapel J P, Poncin-Epaillard F. Synthesis of transparent superhydrophobic polyethylene surfaces. *Surf Coat Technol*, 2006, 200: 5296–5305
- 10 Woodward I, Schofield W C E, Roucoules V, et al. Super-hydrophobic surfaces produced by plasma fluorination of polybutadiene films. *Langmuir*, 2003, 19: 3432–3438

- 11 He B, Patankar N A, Lee J. Multiple equilibrium droplet shapes and design criterion for rough hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2003, 19: 4999–5003
- 12 Li S H, Li H J, Wang X B, et al. Super-hydrophobicity of large-area honeycomb-like aligned carbon nanotubes. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 9274–9276
- 13 Guo C W, Feng L, Jin M H, et al. Large-area fabrication of a nanostructure-induced hydrophobic surface from a hydrophilic polymer. *Chem Phys Chem*, 2004, 5: 750–753
- 14 Han J T, Lee D H, Ryu C Y, et al. Fabrication of superhydrophobic surface from a supramolecular organosilane with quadruple hydrogen bonding. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 4796–4797
- 15 Feng X J, Zhai J, Jiang L. The fabrication and switchable superhydrophobicity of TiO₂ nanorod films. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 5115–5118
- 16 Jiang Z X, Geng L, Huang Y D. Design and fabrication of hydrophobic copper mesh with striking loading capacity and pressure resistance. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 9370–9378
- 17 Morra M, Occhiello E, Garbassi F. Contact angle hysteresis in oxygen plasma treated poly(tetrafluoroethylene). *Langmuir*, 1989, 5: 872–876
- 18 姚昱星, 姚希, 李作林, 等. 蚊子体表面的微纳米结构与浸润性. *高等学校化学学报*, 2008, 29: 1826–1828
- 19 Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546–551
- 20 Holdgate M W. The wetting of insect cuticles by water. *J Exp Biol*, 1955, 32: 591–617
- 21 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

Large yellow spot mosquitos favor humid conditions and display superhydrophobic properties on their wings and legs

SHI YanLong¹, FENG XiaoJuan¹, YANG Wu², WANG YongSheng¹ & WU DongQing¹

¹College of Chemistry and Chemical Engineering of HeXi University, Zhangye 734000, China;

²College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Eco-Environmental Related Polymer Materials of MOE, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

The *Genus species* mosquito exhibits perfect superhydrophobicity on the surface of its wings and legs, with contact angles of 150° and 155°, respectively. The glide angle is approximately 5°. Many regularly arranged composite grooves and mastoids were found on these surfaces through observations with a field emission scanning electron microscope. Superhydrophobicity formed because of the cooperative effects of composite structures and low surface energies. These features of superhydrophobicity enable the mosquito to live freely in a humid atmosphere; we have discussed the superhydrophobicity based on Cassie's theory.

large yellow spots mosquito, superhydrophobicity, contact angle, glide angle, wing, leg

doi: 10.1360/972010-2081