1596 ~ 1599

荷叶表面纳米结构与浸润性的关系

王景明1,王 轲1,郑咏梅1,江 雷1,2

(1. 北京航空航天大学化学与环境学院, 北京 100191;

2. 中国科学院化学研究所, 分子科学国家实验室, 北京 100190)

摘要 通过烘烤、化学萃取及物理剥除等方法改变荷叶表面的纳米结构和化学组成,在环境扫描电镜(ESEM)和全反射红外光谱(ATR)对样品的微观形貌和化学组成进行表征的基础上,为消除其它外界因素影响样品的真实微观形貌,进一步采用原子力显微镜(AFM)进行了表征.通过测量不同处理方法所得样品的表观接触角表征了样品的浸润性质.结果表明,荷叶表面的蜡质是产生表面疏水性的根本原因,其微米级结构放大了其疏水性,而纳米结构是导致其表面高接触角、低滚动角,即"荷叶效应"的关键原因.

关键词 荷叶效应;表面浸润性;纳米结构;原子力显微镜

中图分类号 0647

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)08-1596-04

近年来,荷叶的自清洁效应备受关注,科学家们不仅仿造荷叶表面制备了多种功能材料[1-9],而 且通过研究荷叶表面结构以及化学成分与浸润性的关系,揭示了荷叶表面自清洁效应的本质. Herminghaus 等[10] 通过大量实验发现这种自清洁性质是由表面蜡质和微米级结构共同作用引起的. Jiang 等[11] 进一步研究发现, 荷叶的微米级乳突上还存在纳米结构, 单纯的微米结构只能引起接触角的增 大,而微纳复合结构的表面却能同时实现高接触角和低滚动角,即自清洁效应. Cheng 等[12] 通过对荷 叶表面进行退火处理,进一步验证了微纳复合结构在荷叶自清洁效应中的重要作用.然而,现有的报 道主要是利用扫描电镜或环境扫描电镜作为荷叶微观形貌的表征手段,由于扫描电镜的预处理和观察 过程中需要高真空环境,会导致生物样品脱水,从而使表面微米乳突和纳米结构的形貌均发生改变; 环境扫描电镜虽然无需预处理且可以在低真空环境下使用, 但是其分辨率有限, 样品表面的一些细微 结构可能无法观测,此外电子束长时间对焦对生物样品纳米结构的形貌也会有很大影响,因此我们在 环境扫描电镜表征样品微观形貌的基础上,结合原子力显微镜对样品的纳米结构进行再次表征,以确 定自然条件下荷叶表面真实的微观形貌对其浸润性的影响. 原子力显微镜(AFM)不仅具有很高的分辨 率,无需对样品进行任何预处理,可以在常压甚至液体条件下使用,而且能够直接提供样品的三维图 像,适合研究生物样品,因此,本文采用原子力显微镜作为样品纳米结构的主要表征手段,通过对荷 叶表面进行高温烘烤[12]、有机萃取[13]和物理剥除[14]等处理,改变其表面纳米结构和化学组成,结合 处理后试样和新鲜荷叶的红外光谱和接触角测试, 研究了表面纳米结构和化学组成对浸润性的影响,

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯仿, 北京化工厂产品; 万达牌 WD3620 环氧结构胶, 上海康达化工有限公司. FEI Quanta 200 型环境扫描电镜(ESEM), 荷兰 FEI 公司; Nanoman VS 原子力显微镜(AFM), 美国 Veeco 公司; EQUZNOX 55 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Buker 公司; OCA20 光学视频接触角仪, 德国 Dataphysics 公司.

收稿日期: 2010-04-12.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20901006)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: YWF-10-01-B16)资助.

联系人简介:王景明,女,博士,讲师,主要从事仿生智能界面材料的界面性质研究. E-mail: wangjm@ buaa. edu. cn

江 雷,男,博士,教授,博士生导师,中国科学院院士,主要从事功能界面材料研究. E-mail: jianglei@iccas. ac. cn

1.2 实验过程

实验所选用的荷叶叶片生长良好无病变. 样品取自据叶缘 30~50 mm 处且避免大叶脉. 分别采用 3 种方法对荷叶进行处理: (1) 高温烘烤法,将一组样品(样品 I)放入烧杯中,用塑料膜封口,同时在膜上戳开几个小孔,在 150 ℃烘箱中保持 1 h 后取出;(2)有机萃取法,将另外一组样品(样品 II)浸泡在氯仿溶剂中,30 s 后取出;(3)物理剥除法,将环氧结构胶均匀涂抹在第三组样品(样品 III)表面,待胶固化后小心撕去,重复一次,以达到更好的处理效果.

采用环境扫描电镜(ESEM)和原子力显微镜(AFM)对样品表面形态进行表征;用全反射红外光谱 (ATR)测定表面化学组成;接触角的测量采用体积为2 μL 的水滴,待其在样品表面稳定后用软件测定.

2 结果与讨论

2.1 样品表面形貌和化学组成的表征

图 1 是荷叶表面处理前后的 ESEM 电镜照片.由图 1(A)可知,荷叶在处理前乳突饱满,随机分布在荷叶的表面,直径为 7~10 μm;由进一步放大的 ESEM 照片[图 1(A)插图]能够观察到在微米级乳突上还覆盖有绒毛状的结构.而经过高温烘烤的样品[图 1(B)]乳突明显缩小且出现一定的变形,乳突的直径为 4~8 μm,由进一步放大的 ESEM 照片[图 1(B)插图]可知,微米级乳突上不再出现明显的绒毛状结构.经有机溶剂萃取过的样品[图 1(C)]乳突的变形更为明显,且乳突表面也不能观察到绒毛状的结构.经过环氧胶处理的样品[图 1(D)]乳突较高温烘烤的样品又有所缩小,表面的绒毛状结构也已经消失.由此可见,3种处理方法在去除纳米结构上都有一定的作用.高温烘烤法由于选取在半密封的条件下进行,乳突水分有一部分散失,因此稍有变形;有机溶剂萃取法,虽然可以溶解掉乳突表面的蜡质,但同时导致叶片失水严重,故乳突变形严重;环氧胶剥除法通过胶与表面蜡质粘黏,再直接剥除,但由于环氧胶固化过程中水分散失,导致样品表面失水变形.此外,ESEM的真空环境以及电子束的长时间对焦.都可能对乳突的微观形貌造成影响.

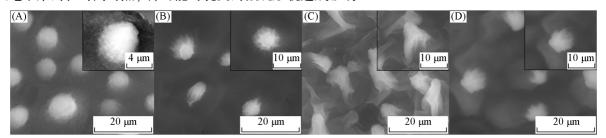


Fig. 1 ESEM pictures of louts samples

 $(A) \ Fresh \ sample \ ; \ (B) \ annealed \ sample \ ; \ (C) \ extracted \ sample \ ; \ (D) \ treated \ sample \ by \ glue. \ Insert \ is \ the \ single \ papilla \ on \ the \ louts.$

为获得更清晰和真实的单个乳突表面的微观形貌,采用原子力显微镜(AFM)对经过不同方法处理的样品进行了观察. 图 2 是不同方法处理前后荷叶单个乳突表面的 AFM 图像,由图 2(A)能够清楚地观察到在乳突表面的纳米棒状结构,样品 Ⅰ 经过高温烘烤后,已经看不到明显的纳米结构:样品 Ⅱ 由

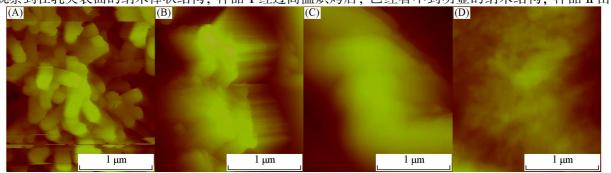


Fig. 2 AFM pictures of single papilla of louts samples

于表面蜡质被溶解, 纳米结构消失: 样品Ⅲ通过物理手段剥除表面蜡质后, 表面更加光滑.

选取傅里叶红外光谱仪的衰减全反射(ATR)表征样品表面的化学组成. 图 3 是不同方法处理的荷叶表面的红外吸收图. 从图 3 中可以看出,经过高温烘烤的样品 I [图 3(B)]与新鲜样品[图 3(A)]相比,吸收峰基本没有变化,主要区别在于吸收强度的不同,这可能是由于表面微观形貌不同造成的. 而样品 II [图 3(C)]和样品 III [样品 3(D)]在 3000 cm ⁻¹以上的吸收峰(主要是羟基、苯环或者氨基)强度很弱,样品 III 基本没有吸收峰,说明样品表面的化学组成经过处理已经发生了变化,而经过物理剥除处理的样品表面蜡质清除得更加彻底.

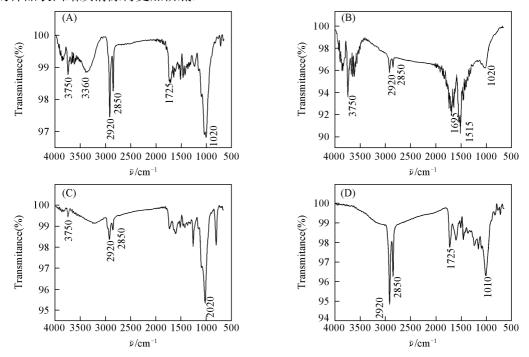


Fig. 3 IR spectra of fresh sample (A) and samples I to III(B-D)

2.2 样品浸润性的测试及分析

图 4 是不同方法处理前后荷叶表面的静态接触角和动态接触角的图片. 由图 4(A)及其插图可知,水滴在新鲜荷叶表面接触角大于 150°,且极易滚动,即显示出"荷叶效应";高温烘烤处理后的样品 I 其静态接触角为(133 ±4)°[图 4(B)],当叶片倾斜至大于 90°时,水滴仍可粘在其表面,显示了较大的黏附力[图 4(B)插图];有机溶剂萃取法处理得到的样品 II的静态接触角为(100 ±5)°[图 4(C)],物理剥除法得到的样品 II的静态接触角为(103 ±7)°[图 4(D)].

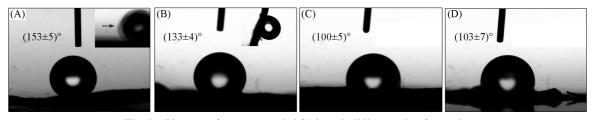


Fig. 4 Pictures of contact angle (CA) and sliding angle of samples

Insert of (A) is the picture of a drop on a fresh lotus leaf, the arrow shows the direction of the drop. Insert of (B) is the picture of sample I when rotated over 90° .

新鲜的荷叶上的液滴处于非稳定平衡状态,符合 Cassie 方程,即 $\cos\theta_c = f_1 \cos\theta_1 + f_2$,式中, f_1 为 固-液接触面积分数, f_2 为固-气接触面积分数,且 $f_1 + f_2 = 1$; θ_1 为 Young 方程中的接触角; θ_2 为表观接触角,由于新鲜荷叶的乳突顶端有纳米结构,而这些细小突起之间的空隙都被空气占据,水滴无法进入,因此水滴实际上只与乳突顶端部分接触,所以 f_1 变小,当 f_1 趋近于 0 时, θ_2 趋近于 180° ,水滴在其表面有很大的接触角,并且由于水滴与表面接触面积很小,其相互作用力也小,因此黏滞力小,水

滴很容易从叶片上滚落. 样品 I 经过烘烤处理后纳米结构消失,气体很容易从突起之间的空隙中被水滴挤走,从而使水滴与乳突的表面完全接触,水滴和叶片的相互作用变大,液滴在样品 I 表面达到热力学稳定平衡,处于 Wenzel 态,即 $\cos\theta_r = \gamma\cos\theta$,式中, γ 为反映表面粗糙度的因子,即实际固液接触面积和表观固液接触面积之比,且 $\gamma > 1$; θ_r 为 Wenzel 状态下的表观接触角. 可以看出,当 $\theta > 90^\circ$ 时,表观接触角 θ_r 增大;当 $\theta < 90^\circ$ 时, θ_r 减小,即表面粗糙结构可以增强液体在表面的浸润性,使液滴在表面上不易滚动. 样品 II 经过有机萃取后表面蜡质变少,因而接触角进一步减小,说明表面蜡质对于叶片的疏水性有重要影响,样品 III 的蜡质去除更为彻底,而且微米级结构也减少,接触角也比样品 I 减小很多,但仍然大于 90° ,说明虽然表面蜡质被去除,但叶片表面仍然处于疏水状态,这说明在蜡质下方的植物叶片表皮细胞也具有一定的疏水性.

参考文献

- [1] Neinhuis C., Barthlott W.. Ann. Bot. London[J], 2007, 79: 667—677
- [2] Barthlott W., Neinhuis C.. Planta[J], 1997, 202: 1-8
- [3] Li S., Li H., Wang X., Song Y., Liu Y., Jiang L., Zhu D., J. Phys. Chem. B[J], 2002, 106: 9274—9276
- [4] Erbil H. Y., Demirel A. L., Avci Y., Mert O., Science [J], 2003, 299: 1377—1380
- [5] Blossey R.. Nat. Mater. [J], 2003, 2: 301—306
- [6] ZHANG Ya-Nan(张亚南), XIA Fan(夏帆), WANG Nü(王女), FENG Lin(冯琳). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, 28(3): 568—570
- [7] Barthlott W.. Langmuir [J], 2005, 21: 956—961
- [8] PAN Li-Ning(潘立宁), DONG Hui-Ru(董慧茹), BI Peng-Yu(毕鹏禹). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2009, 30(7): 1371—1374
- [9] Lee S. M., Kwon T. H.. Nanotechnology [J], 2006, 17: 3189—3196
- [10] Herminghaus S. . Europhys. Lett. [J], 2000, 52(2): 165—170
- [11] Feng L., Li S. H., Li Y. S., Jiang L., Zhu D., Adv. Mater. [J], 2002, 14: 1857—1860
- [12] Cheng Y. T., Rodak D. E., Wong C. A., Hayden C. A., Nanotechnology[J], 2006, 17: 1359—1362
- [13] Bharat Bhushan, Yong Chae Jung, Adrian Niemietz, Kerstin Koch. Langmuir [J], 2009, 25: 1659—1666
- [14] Kerstin Koch, Christoph Neinhuis, Wilhelm Barthlott. J. Exp. Bot. [J], 2004, 55: 711-718

Effects of Chemical Composition and Nano-structures on the Wetting Behaviour of Lotus Leaves

WANG Jing-Ming^{1*}, WANG Ke¹, ZHENG Yong-Mei¹, JIANG Lei^{1,2*}

- (1. School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191, China;
- 2. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract Anneal, chemical extraction, stripping were used to change the chemical composition and microstructure on the surface of the lotus leaf. The morphology and chemical composition of samples were characterized by environmental scanning electron microscope (ESEM) and total reflection infrared spectroscopy (ATR). Besides, atomic force microscope (AFM) was further used to avoid other external factors affecting the real morphology of samples. The sample wettability was characterized by the apparent contact angle. The results show that surface hydrophobicity is mainly caused by the wax on lotus leaf surface. The micro-scaled structure enhances its hydrophobicity, and the nano-scaled structure take important role in low tilt angle.

Keywords Lotus effect; Surface wettablility; Nano-structure; Atomic force microscope