

植物表面非光滑形态与润湿性的关系

韩志武,邱兆美,王淑杰,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 130022)

摘要:从工程角度出发,应用多项对比试验与典型分析相结合的方法,选取吉林省长春地区的部分植物,应用体视显微镜、扫描电镜和静滴接触角测量仪等进行了植物功能叶表面的非光滑形态及与水的表面润湿性和粘附性的试验研究。试验结果表明,植物表面具有的非光滑形态与表面润湿能力的强弱有极大的关系,非光滑单元体的形状和分布是影响植物表面憎水性强弱的决定性因素;规律分布凸包形非光滑单元体的植物表面的憎水性强,脱附效果好;规律密布表皮毛形非光滑单元体次之。上述结果为生物表面仿生工程和复合材料表面设计提供了借鉴。

关键词:工程仿生学;非光滑;润湿性;憎水性;接触角;叶面

中图分类号:S183 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5497(2008)01-0110-06

Relationship between non-smooth appearance and wettability of plant leaf surface

Han Zhi-wu, Qiu Zhao-mei, Wang Shu-jie, Ren Lu-quan

(Key Laboratory for Terrain-Machine Bionics Engineering, Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130022, China)

Abstract: The plant leaf surface is generally characterized by microscopic or macroscopic non-smooth appearance, and is mostly water-repellent. From the engineering point of view, applying the method of multi-contrast experiment and the typical analysis in combination, selecting some plants in Changchun area as samples to study their non-smooth appearance of the functional leaf surface, their wettability (characterized by the surface contact angle) by means of a stereoscopic microscope, a scanning electron microscope, and the interface contact angle measurement. It was found that the relationship between the non-smooth appearance of leaf surface and its wettability is very strong, and the shape and distribution of the non-smooth elements are the decisive factors. The surface with regular distribution of convex elements presents large contact angle, strong water repellence, and good self-clearing ability, and that of hairy non-smooth elements takes the nextplace. The study is beneficial to the surface bionic engineering and the surface design of composite materials.

Key words: engineering bionics; non-smoothness; wettability; water repellence; contact angle; leaf surface

收稿日期:2007-02-03.

基金项目:国家自然科学基金重点项目(50635030);“973”前期研究专项项目(2007CB616913).

作者简介:韩志武(1969-),男,教授,博士生导师.研究方向:生物表面仿生工程. E-mail: zwhan@jlu.edu.cn

通讯联系人:邱兆美(1979-),女,博士研究生.研究方向:生物表面仿生工程. E-mail: qzm381@126.com

许多植物经过亿万年的进化优化,形成了各式各样的适应生存环境的非光滑表面形态结构,如凸包、凹坑、条纹、网格等,而且不同的非光滑形态结构有不同的目的和作用。例如在 SEM 下观察发现,荷叶表面密布着明显的凸包状非光滑单元体形态,其润湿性试验表明此种表面具有极强的憎水性,能够将附着于表面的杂质、灰尘等随自然力(滚落的雨滴)带离表面,这种自洁的润湿特性通常被叫做“荷叶效应”^[1]。润湿是指液体与固体表面相接触时,沿固体表面扩展的现象。一般来说,就水对固体表面的润湿性可以分为憎水性和亲水性两种情况。憎水性是憎液性的一种,憎水性(Water-repellent)与亲水性相反,就是不易被水所润湿。一般来说,接触角越大,固体表面的憎水性越强。影响接触角大小的决定性因素是表面能和表面粗糙程度。根据 Young 润湿方程,对于同一液体,固体的表面能越低,接触角越大。对于接触角大于 90° 的低能固体表面而言,表面的粗糙性即表面的非光滑程度是接触角大小的决定性因素^[2]。作者应用体视显微镜和扫描电镜观察了吉林省长春地区部分植物表面的微观非光滑结构形态,研究了几种典型植物表面非光滑微观结构与润湿性的关系。

1 试 验

1.1 样品制备

不同植物叶片存在不同的表面形态,同一植物叶片的不同表面(上表面和下表面)也呈现出不同的表面形态。因此,采用广泛采样、多重对比(从植物、实验表面、单元体形态、分布规律等多个角度)与典型分析(单元体形态、接触角值两个角度)相结合的方案选取样品。试验样品采自吉林省长春地区。

1.2 表面形貌观察

首先将采集的植物样品在不破坏表面形态的前提下,用毛笔轻柔地去除杂质等表面附着物。将自然表面结构形态下的试验样品平铺于 X TJ-30 型体视显微图像电脑分析系统的目镜下方,完成植物叶表面形态的粗选和观察。

选取具有典型形貌特征的试验样品,剪成 4 mm × 4 mm 小块,用双面胶固定于铜柱表面,经喷金处理后送入 JXA-840 型扫描电子显微镜,观察叶表面的微观结构。

1.3 接触角测量

在室温条件下、干净的空气中,于 JC2000A 静滴接触角/界面张力测量仪上采用座滴法完成表面接触角测量,仪器测量范围为 0°~180°。试验用液体为蒸馏水,液滴大小为 0.005 mL。选取植物功能叶中段叶脉与叶缘之间部分切成 18 mm × 18 mm 小块,用双面胶固定在盖玻片上,然后放在静滴接触角测量仪的载物台上,用滴定针在样品表面滴下一滴蒸馏水,测量植物表面与水表面的接触角,接触角值为液滴在表面稳定的瞬时值,取多次试验的平均值作为最终结果。

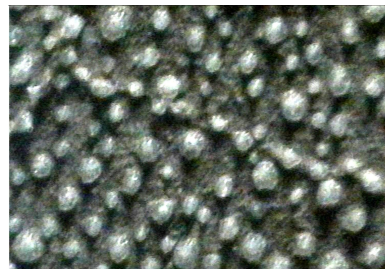
1.4 粘附性测量

将回软的植物功能叶剪成半径为 25 mm 的圆片,用双面胶固定在 WDW-20 型微机控制万能试验机的测盘上。以熟米饭(含水量约为 61%)作为粘性介质,在常温下分别测量叶面的粘附力。

2 结果与讨论

2.1 植物功能叶表面形态特征

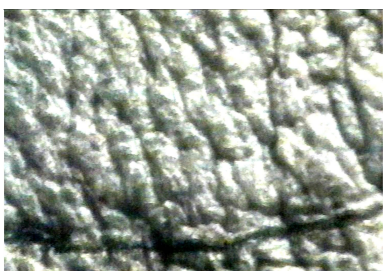
图 1 所示的 4 种植物叶表面都分布有包状突起,从整体上看,属于凸包形非光滑表面形态。图 1(a)为半球形包状突起,大小较均匀,基本呈线性分布,且沿线性方向分布密度大,垂直于线性方向分布密度较小,大约间隔一个单元体直径。图 1(b)和图 1(c)为包状突起大小不等,形状不定,相邻突起紧密相连,形状互补。图 1(d)为表面密布近似椭圆形颗粒状非光滑单元体,分布密度很大,



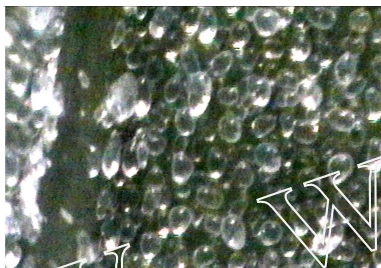
(a) 南瓜叶下表面形貌



(b) 蚊子草叶上表面形貌



(c) 水莲叶上表面形貌



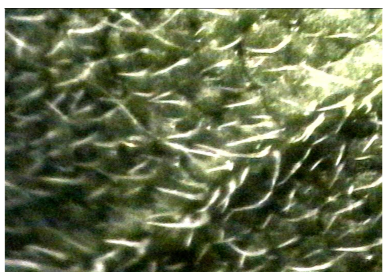
(d) 大叶灰菜叶下表面形貌

图 1 四种植物叶表面形貌(凸包形非光滑)

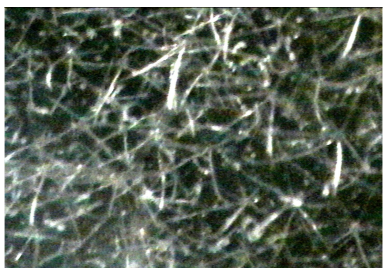
Fig. 1 Leaf surfaces of four plants(convex non-smooth)

颗粒间紧密接触,交错叠加覆盖整个表面。

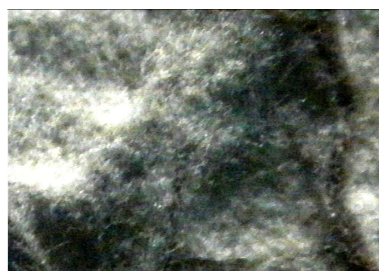
图 2 所示的 3 种植物叶表面都分布有表皮毛,属于毛状非光滑表面形态。图 2(a)所示的单根独立的表皮毛随机分布在近表面凸包形非光滑单元体的间隙处,表皮毛形状、长度相近,沿一定方向生长。图 2(b)所示的表皮毛呈密羽状交错密布于整个叶表面,且每簇表皮毛多有六根,呈六角星形。图 2(c)所示表皮毛呈一定厚度的细棉絮状,均匀密布于整个叶面。



(a) 翠菊叶下表面形貌



(b) 线麻叶下表面形貌

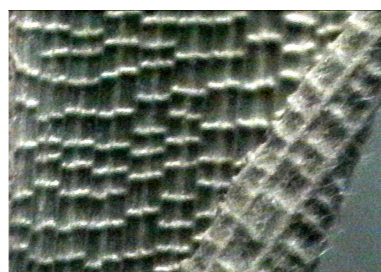


(c) 蚊子草叶下表面形貌

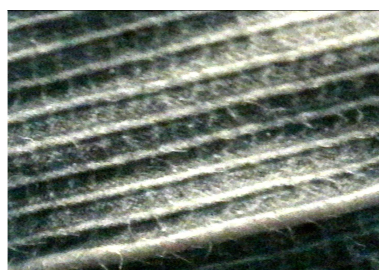
图 2 三种植物叶表面形貌(毛状非光滑)

Fig. 2 Leaf surfaces of three plants(trichomes non-smooth)

图 3 所示为同种植物不同表面的形貌,属于网格形非光滑表面形态。图 3(a)所示的表面整体呈网格形,径向间隔均匀,呈平行线分布,但纵向网纹间距不均匀,网纹不在一条直线上,同一行纵向网纹大致呈阶梯状,交错着平行分布。每个单元体都近似平行四边形,且平行于径向的两边是直线形边,另两边是波纹形边。图 3(b)所示表



(a) 箬叶上表面形貌



(b) 箬叶下表面形貌

图 3 同种植物叶上下表面形貌(网格形非光滑)

Fig. 3 Leaf surfaces of *Indocalamus tessellatus* (grid non-smooth)

面网格形态沿径向脉络清晰,呈平行线状排布,分布均匀,沿纵向网纹浅,呈微波纹状,单元网格呈凹坑形,且径向网纹上随机分布有单根的纤细柔软的表皮毛。可见,不同植物表面的不同非光滑形态,其非光滑单元体的类型、分布规律不同;不同植物表面的相同非光滑形态,其非光滑单元体的类型不一定相同,相同范围内非光滑单元体的

分布密度、分布规律也不一定相同;同一植物不同表面的非光滑形态不同,其非光滑单元体的类型不同,相同范围内非光滑单元体的分布密度、分布规律也不同;同一植物同一表面不同部位的非光滑形态也可能不同。

2.2 植物功能叶表面润湿性

2.2.1 植物功能叶表面润湿性试验

由表 1 给出的几种典型植物功能叶表面接触角的测量结果与对应的表面形态特征可以看出,植物表面分布的非光滑单元体形状主要是凸包形、表

表 1 几种典型植物叶表面接触角与表面形态比较

Table 1 Contact angle and surface configuration of typical plant leaves				
植物名称	接触角 / (°)	单元体形状	分布规律	非光滑形态
蚊子草 <i>Filipendula palmate</i> <i>Maxim</i> ¹	153.5	凸包形	规律分布	凸包形
<i>Filipendula palmate</i> <i>Maxim</i> ²	116.0	表皮毛形	均匀分布	网格形
睡莲叶 <i>Pygmy water</i> <i>Lily</i> ¹	145.5	凸包形	规律分布	凸包形
箬叶 <i>Indocalamus tessellatus</i> ¹	76.5	凹坑形与波纹形的综合	规律分布	网格形
<i>Indocalamus tessellatus</i> ²	53.0	表皮毛形与凹坑形的综合	规律分布	网格形/波纹面形
灰菜 <i>Chenopodium serotium</i> ²	153.0	凸包形	规律密布	凸包形
翠菊 <i>Callistephus chinensis</i> <i>Nees</i> ²	152.0	表皮毛形与凸包形的综合	均匀分布	毛状
线麻 <i>Cannabis sativa</i> ²	105.5	表皮毛形	规律分布	毛状/网格形
南瓜 <i>Cucurbita moschata</i> <i>Duch</i> ²	83	凸包形	随机分布	凸包形

注:上角标 1 代表叶片的上表面;2 代表叶片的下表面,以下同。

皮毛形、凹坑形、波纹形和综合型。从整体上看,植物表面非光滑形态主要是凸包形非光滑、毛状非光滑、波纹面形非光滑和网格形非光滑等。非光滑单元体在植物叶表面的分布状况大致可分成三种类型:均匀分布型,指单元体大小、形状、分布空间基本相同;规律分布型,指单元体类型相同,单元体大小、分布空间不同,但有一定规律性;其他属于随机分布型。

2.2.2 植物功能叶表面形态与润湿性分析

对由试验测得的表面接触角值和表面非光滑形态进行分析发现:具有凸包形非光滑单元体的表面接触角值最大,多数大于 140°,具有极强的憎水性;其次是具有表皮毛形非光滑单元体的表面接触角,多数大于 100°,憎水能力较强;具有凹坑形或波纹形非光滑单元体的表面接触角最小,低于 80°,表面憎水性差,亲水性强。非光滑单元体按照规律分布的表面接触角最大,按照均匀分布的表面接触角次之,按照随机分布的表面接触角最小。

对分布凸包形非光滑单元体表面测得的接触角值和表面非光滑形态进行进一步分析发现:规律分布非光滑单元体的表面接触角最大,多数大于 140°;均匀分布非光滑单元体的表面接触角次之,多数在 90°~140°;随机分布非光滑单元体的表面接触角通常小于 90°。也就是说,规律分布凸包形非光滑单元体表面憎水性最好,均匀分布凸包形非光滑单元体表面憎水性次之。

分析接触角大于 90°的分布有凸包形非光滑单元体的表面发现:蚊子草上表面的非光滑单元体形状互补,分布密度接近 100%,接触角达 153.5°;灰菜表面非光滑单元体可以看成近似椭圆形的颗粒,单元体交互叠加,孔隙度很大,分布密度接近 100%,接触角达 153°。也就是说,单元体的分布密度是影响表面接触角大小的因素之一。

综上所述,植物表面的非光滑形态与表面润湿性的强弱有极大的关系。非光滑单元体形状、分布规律、整体形貌和分布密度等是植物表面润湿性的重要影响因素,而且前两项是植物表面憎水能力的决定性因素。

2.3 植物功能叶表面粘附性试验

表 2 给出了 5 种植物 6 个表面的粘附力均值。由试验数据可以看出,在相同的实验条件下,不同植物叶面的粘附力值不同,箬叶下表面的粘

附力均值最小,约为 2.163 kPa,与其他植物叶面的粘附情况相比较,粘附力下降最大可达 51%,减粘效果最好;其次是箬叶上表面粘附力均值也较低,小于 2.5 kPa;而线麻叶、翠菊叶的毛状非光滑形态的减粘效果居中。

表 2 几种典型植物叶表面的粘附力

Table 2 Adhesive force on surface of typical plant leaves

植物名称	下陷深度 S/mm	拉脱力 F/N	粘附力 P/kPa
<i>Filipendula palmate maxim</i> ¹	8.869	8.578	4.371
<i>Pygmy water lily</i> ¹	8.527	8.593	4.379
<i>Callistephus chinensis Nees</i> ²	8.778	7.495	3.819
<i>Cannabis sativa</i> ²	8.720	6.535	3.330
<i>Indocalamus tessellatus</i> ¹	8.894	4.783	2.414
<i>Indocalamus tessellatus</i> ²	8.824	4.245	2.163

2.4 植物功能叶微观结构观察

根据上述植物叶面润湿性和粘附性试验结果分析,选取规律分布非光滑单元体,且具有高憎水性和高脱附性的两种植物叶面——睡莲叶和箬叶,在 SEM 下进一步观察植物叶面的微观结构。

由图 4 和图 5 所示叶面的 SEM 微观结构图可知,具有高憎水性的睡莲叶上表面和具有高减粘效果的箬叶下表面都规律分布凸包形非光滑单元体。

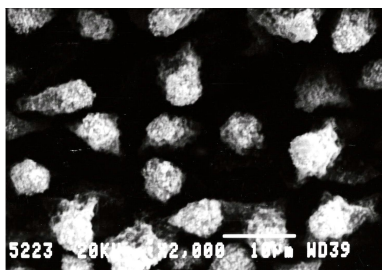


图 4 睡莲叶上表面 SEM 图

Fig. 4 SEM image of up leaf surface of Pygmy water lily



图 5 箬叶下表面 SEM 图

Fig. 5 SEM image of downward leaf surface of Indocalamus tessellatus

因此,结合润湿性试验、粘附性试验和微观结构的试验分析可知,具有良好的憎水、减粘效果的非光滑结构模型是规律分布凸包形非光滑单元体的表面结构,其次是规律分布表皮毛形非光滑单元体的表面结构。

2.5 植物功能叶表面润湿性理论分析

2.5.1 表面润湿理论

表面润湿是指水从植物表面取代空气的过程。在固(植物表面)、液(水)、气(空气)三相交界处,自固-液界面经过液体内部到气-液界面之间的夹角(如图 6)称为接触角,通常以 θ 表示。

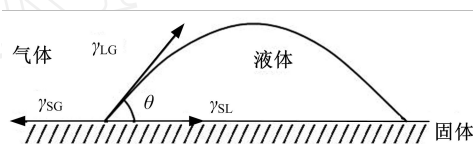


图 6 液体在固体表面的平衡状态

Fig. 6 Balance state of a drop of water on solid surface

根据表面热力学理论,设接触面为单位面积,等温等压条件下,水对固体表面的粘湿能力可以用粘附功 W_A 表示

$$W_A = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

式中: γ 为界面张力,下标 S、L、G 分别代表固体、液体、气体。

Young 方程也称为润湿方程,表达了接触角与三相(固体、液体、气体)界面张力之间的关系

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta \quad (2)$$

结合式(1)得

$$W_A = \gamma_{LG} (\cos \theta + 1) \quad (3)$$

由上述公式分析可知,液体为水时(水的表面张力为 72 mN/m), γ_{LG} 是常数,因而接触角大小成为判断润湿性能的度量标准,即接触角越小,润湿性越好。

由于自然进化,生物界中大多数固体表面都是非光滑表面, Wenzel^[3] 引入了表征固体表面平整程度的(液固真实接触面积和表观接触面积的比率)表面粗糙度系数 r 修正了上述公式,描述了表面粗糙性对润湿性的影响:

$$\cos \theta_r = r \cos \theta \quad (4)$$

式中: θ_r 是液体在粗糙表面上的接触角; θ 是在表面粗糙因子为 r 的同种固体上的接触角。

对于粗糙表面,由于液固真实接触面积总是大于表观接触面积,因此 $r > 1$ 。当 $\theta > 90^\circ$ 时,必有 $\theta_r > 90^\circ$,水在固体表面的表观接触角 θ_r 越大, r 越大,固体表面越不平整;当 $\theta < 90^\circ$ 时同

理。因此,固体与液体相接触时,液体在固体表面的表观接触角越大,固体表面的粗糙性越严重,即液固真实接触面积越大。换言之,固体表面的粗糙性增强了表面对液体的憎水性^[2-6]。

2.5.2 二维接触理论模型分析

根据 Wenzel 理论^[3,7]建立了如图 7 所示的液体与凸包形及表皮毛形非光滑表面结构相接触时的润湿结构模型。由式(4)得知,在相同条件下,固液在平滑表面的接触角是常值,固液实际接触角随粗糙因子 r 的变化而变化,即水与植物表面的实际接触面积越大,粗糙因子 r 越大,接触角越大,憎水性越强。如图 7 所示,三种非光滑表面的单元体中心距 l 相同、高度 h 和底面半径 r 相同,其中凸包形非光滑单元体的实际接触面积(见图 7-I) $S = 2rh$;圆锥体形非光滑单元体的实际接触面积(见图 7-II) $S = r\sqrt{h^2 + r^2}$ 。

又因为当接触角大于 90° 时,水与植物表面相接触时呈近似球体(见图 8),球冠高 h 大于等

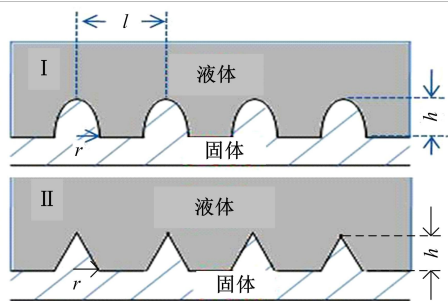


图 7 非光滑表面结构与液体接触的二维理论模型

Fig.7 Two-dimensional contact theoretical model of liquid droplet on non-smooth surface structure

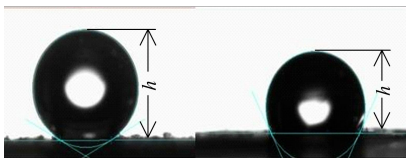


图 8 水与非光滑表面接触稳定态的液滴形状

Fig.8 Shape of liquid droplet on non-smooth surface structure

于半径 r 。所以,在植物表面非光滑单元体形态中,凸包形的表面积 S 大于表皮毛形(近似锥体形)的表面积 S 。因此,非光滑单元体形态按照憎水性强弱依次是:凸包形、表皮毛形、波纹形和凹坑形。就植物表面非光滑单元体分布规律而言,显然有规律分布和均匀分布的接触面积比随机分布的接触面积大,以凸包形非光滑单元体的分布为例,在一定水平面上分布相同形状和大小

的单元体,固液实际接触面积按照均匀分布和规律分布的状态远大于随机分布状态。由此可以看出试验分析结果与机理分析结果是一致的。

3 结 论

(1)植物叶片表面普遍具有非光滑形态,主要有凸包形非光滑形态、毛状非光滑形态和网格形非光滑形态。

(2)非光滑单元体的形状和分布规律是影响植物表面润湿性强弱的决定性因素。

(3)按照一定规律分布的凸包形非光滑单元体的植物表面接触角最大,憎水性和减粘脱附能力最强;规律密布的表皮毛形非光滑单元体的植物表面憎水性和减粘脱附能力次之。

参考文献:

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces [J]. *Planta*, 1997, 202: 1-8.
- [2] 赵振国. 接触角及其在表面化学中的应用[J]. *化学研究与应用*, 2000, 12(4): 370-374.
Zhao Zhen-guo. Contact angle and its application in surface chemistry research [J]. *Chemical Research and Application*, 2000, 12(4): 370-374.
- [3] Wenzel R. Surface roughness and contact angle [J]. *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 1949, 53: 1466-1467.
- [4] 张世文, 廉育英. 憎水性与接触角的测量[J]. *现代计量测试*, 1994(3): 36-41.
Zhang Shi-wen, Lian Yu-ying. Water repellence and contact angle measurement [J]. *Modern Measurement and Test*, 1994(3): 36-41.
- [5] 潘慧铭, 黄素娟. 表面、界面的作用与粘接机理(一) [J]. *粘接*, 2003, 24(2): 40-45.
Pan Hui-ming, Huang Su-juan. Effect of surface, interface and adhesion principle(一) [J]. *Adhesion in China*, 2003, 24(2): 40-45.
- [6] 任露泉, 王淑杰, 韩志武, 等. 典型植物叶片非光滑表面的纳米力学特性[J]. *吉林大学学报: 工学版*, 2007, 37(5): 1121-1125.
Ren Lu-quan, Wang Shu-jie, Han Zhi-wu, et al. Nanometer mechanical characteristics of sculptured surfaces of typical plant leaves [J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2007, 37(5): 1121-1125.
- [7] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1936, 28: 988-994.