

猪笼草内表面微观结构及其浸润性研究*

张鹏飞 张德远 陈华伟

(北京航空航天大学机械工程及自动化学院, 北京 100191)

摘要: 测量了猪笼草内表面各部位的接触角,发现超滑区疏水,最大接触角 $(150 \pm 2)^{\circ}$;超滑区和消化区有明显的浸润分界线;消化区亲水,最低接触角 $(16 \pm 2)^{\circ}$ 。研究发现超滑区呈微米级新月形、纳米级片状的复合结构,消化区呈微米级凹坑、网状褶皱的复合结构。结合化学处理和直接复制成形分析了内表面微结构和成分对浸润性的影响。结果表明超滑区的纳米级片状、网状蜡质结构对其超疏水特性起决定作用,消化区的接近超亲水特性主要与其表面物质成分有关,两个区域浸润性的大跨度变化是化学组成和表面形貌共同作用的结果。

关键词: 猪笼草 浸润性 微观结构 仿生界面

中图分类号: Q647 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)01-0341-05

引言

浸润性是固体表面的一个重要特征,其能力由静态接触角体现,接触角小于 10° 的表面为超亲水表面,接触角在 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 之间的为亲水表面,在 $90^{\circ} \sim 150^{\circ}$ 之间的称为疏水表面,超疏水表面接触角度在 150° 以上。固体表面浸润性主要由两方面决定:一是表面化学组成,二是表面微观结构^[1]。

自然界中的生物经过亿万年的进化,形成了形式多样的功能表皮,探究它们的功能特征,并以此进行仿生设计成为近年来的研究热点^[2]。研究发现,生物体表面的微米、纳米级微结构是其具有独特浸润性的主要原因^[3-7]。猪笼草是一种奇特的植物,能捕食昆虫的捕虫笼引起了很多研究者的兴趣^[8]。研究发现猪笼草内表面上方带有新月形貌及不规则排列的蜡质晶体的区域具有超滑能力,对捕获和束缚昆虫起着关键作用^[9],而且超滑区域对具有多毛亲附系统的昆虫具有更明显的作用^[10],进一步的研究发现了超滑区域的分层特征^[11],一些学者对此进行了研究^[12-14]。已有的研究介绍了捕虫笼内表面的超滑表现和表面微结构对其超滑性能的影响,并进行了仿生设计,但缺乏对其表面浸润性的研究。考虑到环境湿度及昆虫足垫都可能对内表面产生浸润,而且上下部分的内表面形貌差异明显,有必要对捕虫笼内表面浸润性进行深入的研究。

本文利用扫描电子显微镜采集猪笼草内表面各部位的形貌。利用热氯仿对其内表面蜡质进行萃取处理,并测定处理前后的主要成分。采用软模板

法^[15-16]复制成形捕虫笼内表面。利用静态接触角仪测量表面的静态接触角,结合热氯仿处理、成分表征和复制成形分析各部位形貌和成分对其浸润性的影响。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料及仪器

猪笼草,江苏省沭阳县堰下花木总厂;氯仿,北京化工厂;Sylgard 184(PDMS),美国Dow Corning公司;环氧树脂,北京清大奇士新材料技术有限公司;Oxford link 860型X射线能谱分析仪,英国Oxford仪器公司;CS-3400型扫描电子显微镜,英国Camscan公司;SL200B型光学接触角仪,上海梭伦信息科技有限公司。使用的氯仿、乙醇均为分析级纯。

1.2 实验方法及内容

实验所选用的猪笼草生长良好,均为中龄植株。剪取捕虫笼后将其剖开,然后用去离子水浸泡处理30 min,中间换液一次,之后在空气中晾干,时间为30 min。

热氯仿处理:将样品清洗晾干后,在温度为 80°C 的热氯仿中进行浸泡处理,处理时间是30 s,取出之后迅速放进盛满去离子水的大烧杯中,浸泡处理30 min,中间换液一次。

内表面复制成形工艺:将PDMS和固化剂以质量比10:1混合,搅拌15 min后在真空干燥箱中抽真空15 min,然后倒入放有平整捕虫笼内表皮的塑料培养皿中,抽真空处理15 min后在常温空气中静置

收稿日期: 2013-01-22 修回日期: 2013-03-26

* 国家自然科学基金资助项目(51290292)

作者简介: 张鹏飞, 博士生, 主要从事仿生与微纳米制造技术研究, E-mail: zhangpf89@hotmail.com

30 min,然后将样品置于 75℃干燥箱中固化 1 h。最后将固化后的 PDMS 与捕虫笼内表皮剥离,得到阴模板。得到阴模板后使用氯仿清洗,除掉在阴模上残留的蜡质,然后再用去离子水清洗,之后自然晾干。复型时使用的环氧树脂和固化剂质量比为 10:3,二者混合搅拌 5 min 后抽真空 15 min,然后倒在阴模板上,经过常温固化 24 h 后,将环氧树脂从软模板上分离,得到阳模板,即仿捕虫笼内表皮。复制工艺流程图如图 1 所示。

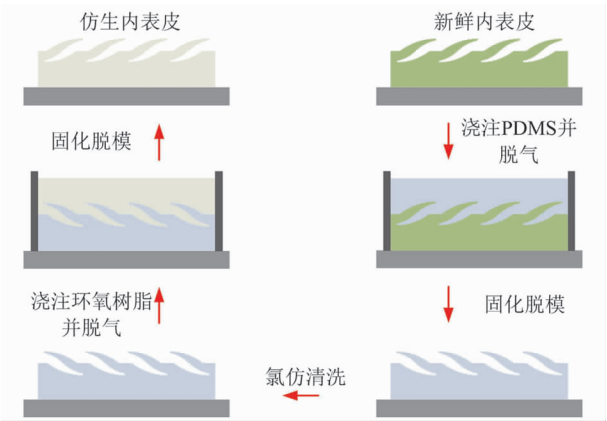


图 1 复制工艺流程

Fig. 1 Schematic illustration of the bio-replication process

使用扫描电子显微镜 (Scanning electron microscopy, SEM)对样品表面形态进行表征;利用 X 射线能谱分析仪 (Energy dispersive spectroscopy, EDS)测定表面化学组成;使用静态接触角仪测量样品的接触角,接触角测量采用体积为 4 μL 的水滴。

2 结果与分析

2.1 猪笼草内表面结构形貌

图 2 显示了所使用的猪笼草捕虫笼内表面样品,图 3 是处理前后捕虫笼内表面超滑区、过渡区、

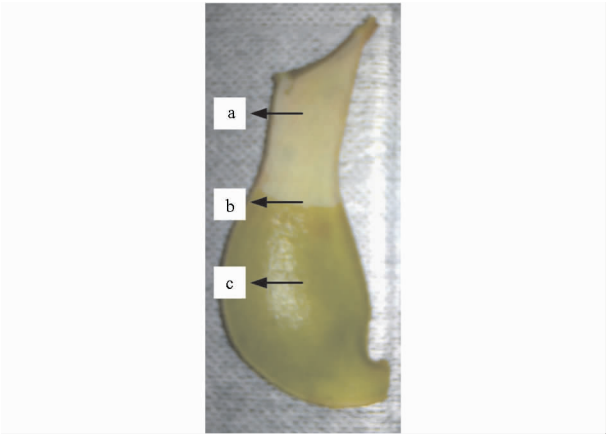


图 2 猪笼草捕虫笼内表面及其测试部位

Fig. 2 Inner surfaces of the *Nepenthes*

pitchers and the test parts

(a) 超滑区 (b) 过渡区 (c) 消化区

消化区的扫描电镜图片。图 3a 左侧图表明超滑区存在着大范围新月形结构,这些新月形结构朝向大致相同,都为内侧下方,密度约为 150 个/mm²;图 3a 右侧图是单个新月形结构的图像,新月形结构的边缘比较致密,宽度在 55 μm 左右,内部为中空结构,周围蜡质结构呈无规则片状、网状分布,其宽度为纳米级。超滑区和消化区有明显分界线,如图 3b 左侧图所示,蜡质层在过渡带上方层铺特征非常明显,而从图 3b 右侧图可以看到绒毛状蜡质在边界处逐渐消失。图 3c 左侧图为消化区,存在着直径 100 μm 左右的圆形凹状结构,而且一侧较低,另一侧为变形新月,密度约 5 个/mm²,图 3c 右侧图显示圆形区域内部存在着类似消化腺的微米级网状褶皱。图 4 是经过氯仿处理后的表面,超滑区的蜡质被萃取;蜡质层被萃取后,两个区域之间的过渡变得不再明显。

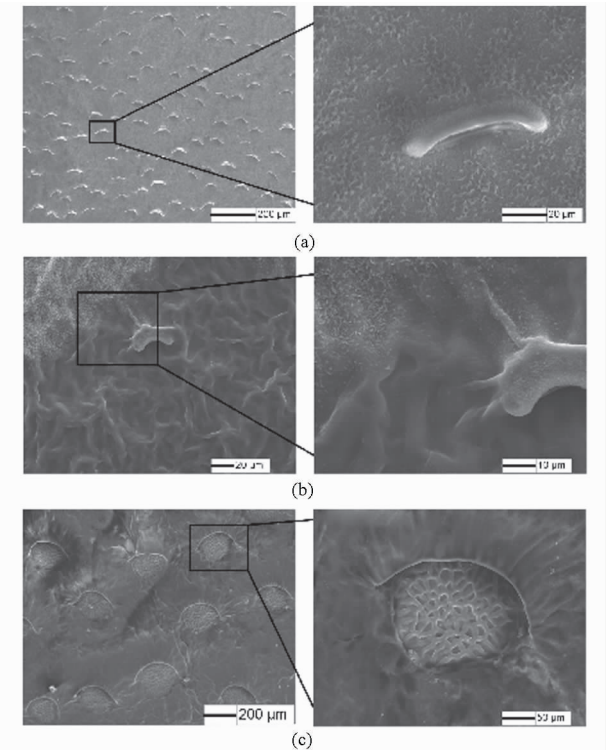


图 3 猪笼草内表面各部位扫描电子显微镜照片

Fig. 3 SEM images of the fresh sample of the pitcher surfaces

(a) 超滑区 (b) 过渡区 (c) 消化区

使用 EDS 表征处理前后表面的化学组成,测定了 C 元素及元素周期表中 C 元素之后的化学成分。表 1 中所列是各区域 C、O 的相对含量,可以看到未处理的超滑区 C 含量最高,和其他两区差异明显,过渡区和消化区也存在微小差异;氯仿处理后 3 个区域的 C/O 比均发生了变化,均存在被氯仿萃取的情况,而且超滑区变化最为明显。

2.2 浸润性

使用静态接触角仪测量氯仿处理前后的猪笼草内表面静态接触角,探究纳米结构和微米结构对其

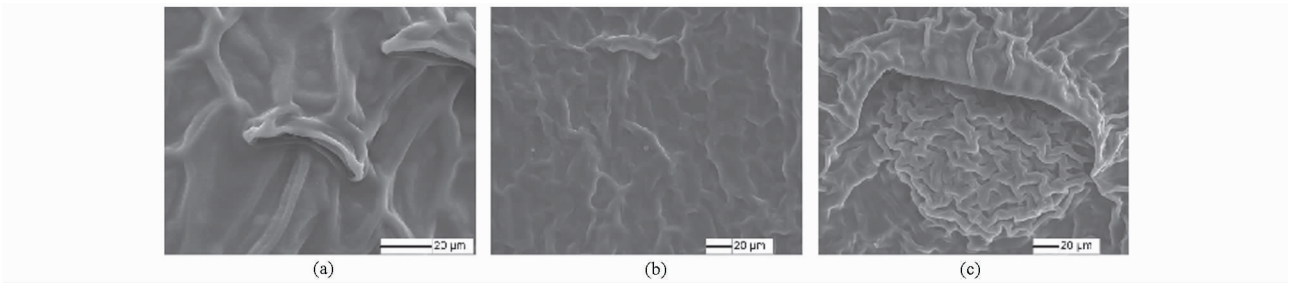


图 4 氯仿处理后的内表面各部位扫描电子显微镜照片

Fig. 4 SEM images of the extracted sample of the pitcher surfaces

(a) 超滑区 (b) 过渡区 (c) 消化区

表 1 内表皮表面成分

Tab. 1 Compositions of the inner surfaces

种类	部位	相对质量分数/%		C/O 质量比
		C	O	
未处理	超滑区	68. 71	31. 29	2. 20
	过渡区	56. 64	43. 36	1. 31
	消化区	59. 33	40. 67	1. 46
氯仿处理	超滑区	60. 93	39. 07	1. 56
	过渡区	62. 11	37. 89	1. 64
	消化区	64. 46	35. 54	1. 81

浸润性的影响。图 5 是与图 2 各个位置对应的实测接触角。可以看到蜡质超滑区接触角最高可达 $(150 \pm 2)^{\circ}$, 如图 5a 所示, 具有超疏水性; 从蜡质超滑区到消化区的浸润性分界线十分明显, 如图 5b 所示, 交界处疏水区一侧接触角为 $(126 \pm 2)^{\circ}$, 另一

侧亲水区的接触角为 $(40 \pm 1)^{\circ}$; 图 5c 表明消化区接触角度最低可达 $(16 \pm 2)^{\circ}$, 接近超亲水。图 6 是氯仿处理后、与图 4a ~ 4c 对应的各个部位接触角。在萃取蜡质之后超疏水部位疏水性能下降, 过渡区浸润性位置变化不再明显, 亲水部位的接触角增大。

由图 4a 知疏水部位只剩下微米级的新月形结构, 研究发现疏水蜡质的接触角大致为 $(104.6 \pm 0.5)^{\circ}$ ^[17], 这说明超滑区的超疏水性受纳米级结构影响显著; 疏水能力下降, 表明叶片底层物质比蜡质疏水性差。消化区在进行氯仿处理之后接触角增大, 由 SEM 照片 (图 3c 与图 4c) 可知处理前后的底层形貌变化较小, 这说明消化区表面应该存在着某种能够被氯仿萃取的亲水物质。

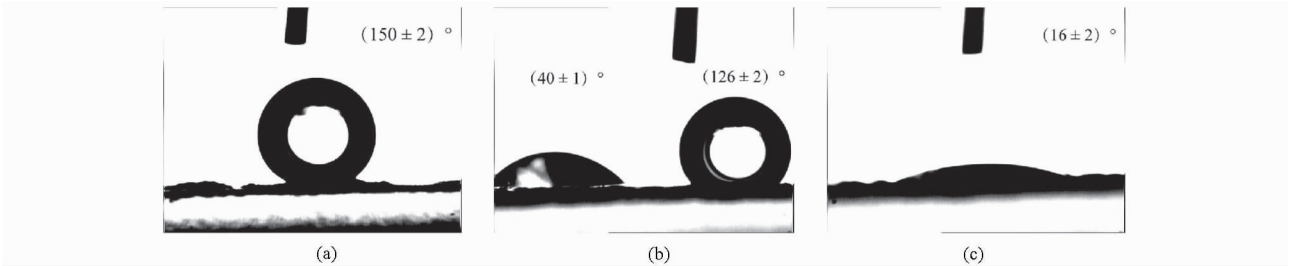


图 5 未处理时测试部位对应的接触角照片

Fig. 5 Images of contact angles of fresh sample

(a) 超滑区 (b) 过渡区 (c) 消化区

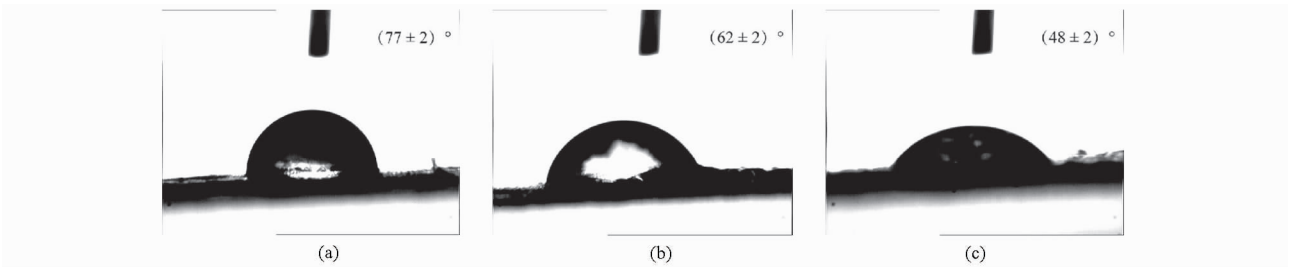


图 6 氯仿处理后测试对应的接触角照片

Fig. 6 Images of contact angles of extracted sample

(a) 超滑区 (b) 过渡区 (c) 消化区

由表 1 知氯仿处理后超滑区、过渡区、消化区的表面成分存在差异, 但因为表面蜡质层是否去除干净无法判断, 图 6 并不能反映 3 个区域的微米级形

貌对其浸润性的影响, 采用软刻工艺中的软模板方法复制得到了仿生表面, 在同质的仿生表面上表征 3 个区域微米结构的浸润表现。

2.3 复制成形与理论分析

图 7 为复制成形得到的阴模板和阳模板。可以看到,所得表面具备与猪笼草内表面相似的微米级结构,但纳米尺度的微结构未能被完全复制。植物体表纳米级的蜡质复制是目前仿生材料领域的一个难点^[18],实现纳米尺度结构的直接复制成形是下一

步的研究重点。
图 8 是复制成形表面各部位的浸润性表现,无形貌固化环氧树脂样品接触角为 $(91 \pm 1)^\circ$,从各部位实测接触角可以看到,3 个区域的微结构均增大了表面接触角。

目前主要有 2 种理论描述非光滑材料表面的浸

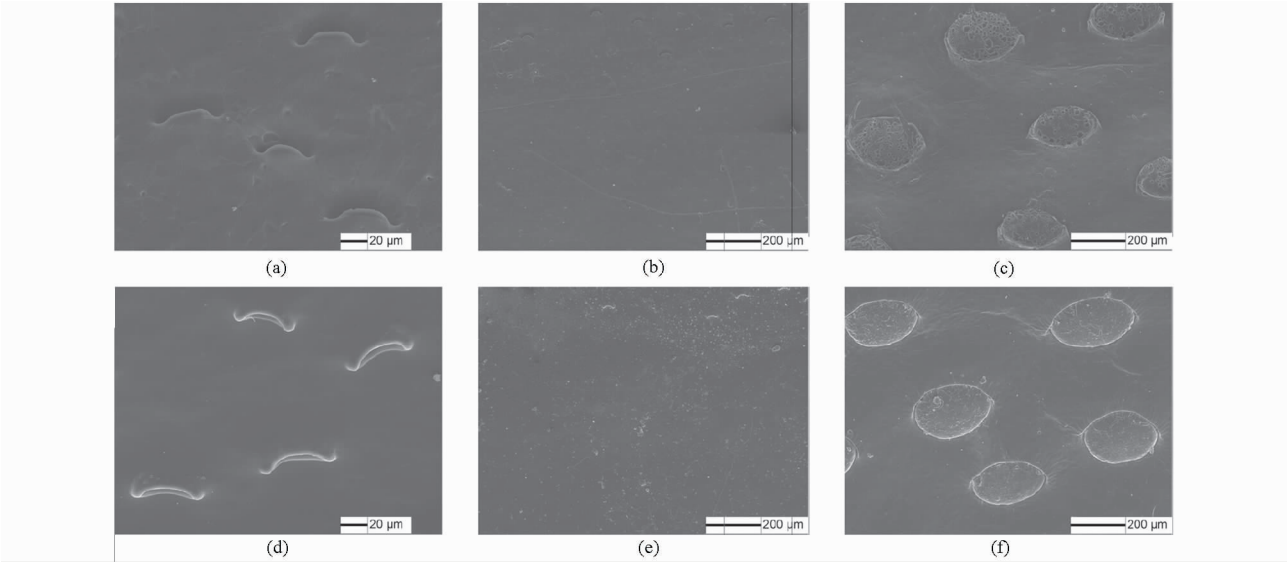


图 7 复制成形表面不同部位的扫描电镜照片

Fig. 7 SEM images of the negative template and positive template

(a) 阴模板超滑区 (b) 阴模板过渡区 (c) 阴模板消化区 (d) 阳模板超滑区 (e) 阳模板过渡区 (f) 阳模板消化区

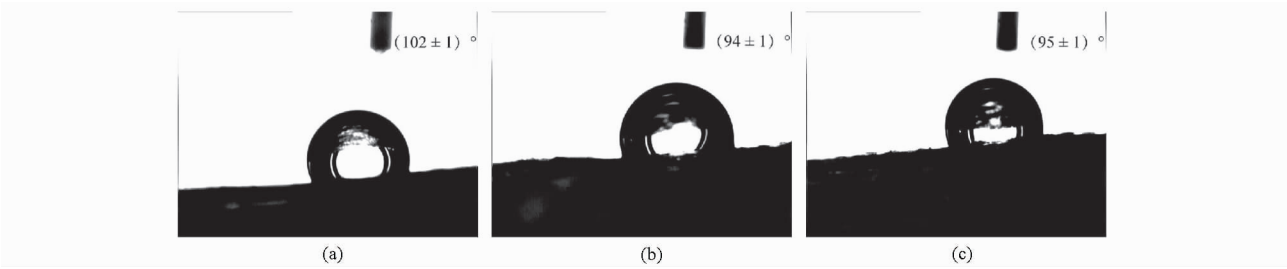


图 8 复制成形表面接触角照片

Fig. 8 Images of contact angles of the positive template

(a) 超滑区 (b) 过渡区 (c) 消化区

润状态:一种是 Wenzel 态,描述液体能够进入固体微结构的状态;一种是 Cassie - Baxter 态,描述固体微结构被空气占据而使液体不能进入的状态。对于这里的微米级结构,满足 Wenzel 方程

$$\cos \theta = R_f \cos \theta_0$$

式中 θ, θ_0 ——粗糙表面接触角、Young 氏接触角
 R_f ——粗糙度因子

对于复制得到的仿生表面,满足 Wenzel 态方程。设定超滑区、过渡区、消化区的粗糙度因子分别为 R_{f1}, R_{f2}, R_{f3} ,则它们满足关系式: $R_{f1} : R_{f2} : R_{f3} = \cos 102^\circ : \cos 94^\circ : \cos 95^\circ \approx 2.08 : 0.70 : 0.87$ 。

由此可知超滑区的微结构粗糙度因子要显著大于另外两个区域,这符合 SEM 图片上表面微米结构的密度实测结果。根据所得接触角可以看出,它们

的这种微米级粗糙结构并不能显著增大表面的接触角度,而只能是稍微增大表面接触角。由此可见猪笼草内表皮上的微米级结构对于整个浸润性的贡献相较于纳米结构并不明显。

3 结论

(1) 猪笼草内表面超滑区具有超疏水性,消化区接近超亲水,二者有明显的浸润分界线。

(2) 猪笼草内表面超滑区的超疏水性由表面微纳多级结构和疏水蜡质成分共同决定,其中微米级的新月形貌只能增大接触角,关键因素是纳米级的不规则片状、网状结构。消化区微米级多级结构能微弱的增强浸润能力,其接近超亲水性主要与其表面上可溶于氯仿的亲水物质有关。

参 考 文 献

1 Kerstin K, Wilhelm B. Superhydrophobic and Superhydrophilic plant surfaces; an inspiration for biomimetic materials [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 2009,367:1 487 ~ 1 509.

2 刘克松, 江雷. 仿生结构及其功能材料研究进展[J]. 科学通报, 2009,54(18):2 667 ~ 2 681.

3 Lin Feng, Li Shuhong, Li Yingshun, et al. Super-hydrophobic surface; from natureal to artificial[J]. Advanced Materials, 2002, 14(24):1 857 ~ 1 860.

4 王景明, 王轲, 郑咏梅, 等. 荷叶表面纳米结构与浸润性的关系[J]. 高等学校化学学报,2010,31(8):1 596 ~ 1 599.

5 邱宇辰, 刘克松, 江雷. 花生叶表面的高黏附超疏水特性研究及其仿生制备[J]. 中国科学:化学, 2011, 41(2):403 ~ 408.

6 姚佳, 王剑楠, 于颜豪, 等. 仿生水稻叶表面制备及其润湿性研究[J]. 科学通报, 2012, 57(15):1 362 ~ 1 366.

7 弯艳玲,丛茜,金敬福, 等. 蜻蜓翅膀微观结构及其润湿性[J]. 吉林大学学报:工学版,2009,39(3):732 ~ 736.

8 Ellison A M. Nutrient limitation and stoichiometry of carnivorous plants[J]. Plant Biology, 2006, 8(6):740 ~ 747.

9 Gorb E, Hass K, Henrich A, et al. Composite structure of the crystalline epicuticular wax layer of the slippery zone in the pitchers of the carnivorous plant *Nepenthes alata* and its effect on insect attachment[J]. The Journal of Experimental Biology, 2005,208(24):4 651 ~ 4 662.

10 Gaume L, Perret P, Gorb E. How do plant waxes cause flies to slide? Experimental tests of wax-based trapping mechanisms in three pitfall carnivorous plants[J]. Arthropod Structure & Development, 2004, 33(1):103 ~ 111.

11 Martin J T, Juniper B E. The cuticles of plants[M]. Edinburgh: Edward Arnold,1970.

12 Ulrike B, Ulmar G, Walter F. Evidence for alternative trapping strategies in two forms of the pitcher plant, *Nepenthes rafflesiana* [J]. Journal of Experimental Biology,2011,62(10):3 683 ~ 3 692.

13 Tak S W, Sung H K, Joanna A, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity [J]. Nature, 2011, 477(7365):443 ~ 447.

14 周强, 周荣伟, 王立新, 等. 仿生光滑表面显微结构计算机仿真与设计[J]. 农业机械学报, 2009,40(9):201 ~ 204. Zhou Qiang, Zhou Rongwei, Wang Lixin, et al. Computer simulation and design on bionic slippery microstructure surfaces[J]. Transactions of Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009,40(9):201 ~ 204. (in Chinese)

15 Liu Bin, He Yaning, Fan Yin, et al. Fabricating super-hydrophobic lotus-leaf-like surfaces through soft-lithographic imprinting [J]. Macromol Rapid Communications, 2006, 27(21):1 859 ~ 1 864.

16 张德远, 李元月, 韩鑫, 等. 高精度复合减阻鲨鱼皮复制成形研究[J]. 科学通报, 2010, 55(32):3 122 ~ 3 127. Zhang Deyuan, Li Yuanyue, Han Xin, et al. High-precision bio-replication of synthetic drag reduction shark skin[J]. Chinese Science Bulletin, 2011,55(32):3 122 ~ 3 127. (in Chinese)

17 Wilhelm B, Christoph N, David C, et al. Classification and terminology of plant epicuticular waxes[J]. Botanical Journal of the Linnean Society, 1998,126(3):237 ~ 260.

18 del Campo A, Arzt E. Fabrication approaches for generating complex micro- and nanopatterns on polymeric surfaces [J]. Chemical Reviews, 2008, 108(3):911 ~ 945.

Microstructure and Wettability Character of *Nepenthes’* Pitcher Surfaces

Zhang Pengfei Zhang Deyuan Chen Huawei
(School of Mechanical Engineering and Automation, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: *Nepenthes’* pitchers are marvelous leaves working as insect traps which is mainly caused by the inner surfaces. While the wettability of the inner pitcher surface is still a lack of in-depth research. Through various measuremnts of the contact angle of *Nepenths’* pitcher surfaces, it was found that the slippery zone is hydrophobic with the maximum contact angle (150 ± 2)° and the digestive zone is hydrophilic with the minimum contact angle (16 ± 2)°, and there exists an obvious wettability dividing line between slippery zone and digestive zone. Micro- and nanoscale hierarchical structures are present on the slippery zone, while a microscale hierarchical structure is present on the digestive zone. The effect of the material composition and microstructure of the inner surfaces on wettability were analysed through chemical treatment and bio-replication. The results show that hydrophobic of the slippery zone is mainly caused by the wax on pitcher surface and hydrophilic of the digestive zone may be caused by some kinds of hydrophilic materials. The large span of wettability between slippery zone and digestive zone is depend on both its chemical composition and its surface morphology. This research may provide a reference for the design of slippery surfaces.

Key words: *Nepenthes* Wettability Microstructure Biomimetic surface