

NIR 驱动 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面液滴定向输运

钱晨露, 陈召川, 李强, 陈雪梅

(南京理工大学 能源与动力工程学院 电子设备热控制工信部重点实验室, 南京 210094)

摘 要: **目的** 制备多壁碳纳米管 (MWCNT) 修饰的超滑聚酰亚胺 (PI) 光热响应膜表面, 实现近红外光 (NIR) 驱动液滴定向输运。**方法** 基于静电纺丝结合喷涂法制备 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面, 分别通过扫描电子显微镜、接触角测量仪、红外热成像仪表征样品的微观形貌、润湿特性及光热特性, 分析液滴大小与润滑油黏度对液滴定向输运的影响规律, 研究 NIR 驱动液滴在 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面定向输运的作用机理。**结果** MWCNT 修饰 PI 膜表面的疏水性提高, 液滴静态接触角从 115° 增大至 160° 。NIR 连续照射 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面 90 s, 表面温度的最大上升速率为 $42.6\text{ }^\circ\text{C/s}$, 表面最大温度达到 $123.6\text{ }^\circ\text{C}$ 。通过 NIR 照射超滑 PI 纳米纤维膜表面, 表面局部温度上升, 产生润湿梯度力, 驱动液滴在表面定向输运。液滴定向输运与润湿梯度力及粘滞阻力有关。超滑 PI 光热响应膜表面的润滑油黏度相同时, 液滴体积越小, 粘滞阻力越小, 液滴定向输运的速度越快。 $5\text{ }\mu\text{L}$ 液滴在润滑油黏度为 $0.65\text{ mm}^2/\text{s}$ 的超滑 PI 光热响应膜表面的运动速度最大, 运动速度为 1.64 mm/s 。液滴体积相同时, 超滑 PI 光热响应膜表面的润滑油黏度越大, 液滴受到的润湿梯度力越小。 $5\text{ }\mu\text{L}$ 液滴在润滑油黏度为 $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 的超滑 PI 光热响应膜表面的润湿梯度力 $F_{\text{wet-grad}}$ 最小, 润湿梯度力为 $6.39\times 10^{-6}\text{ N}$ 。**结论** MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面具有良好的光热效应, NIR 可精准驱动单液滴及多液滴在表面的定向输运。

关键词: 多壁碳纳米管; 光热响应; 液滴; 超滑表面; 定向输运; 近红外光; 聚酰亚胺

中图分类号: O647 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)10-0048-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.10.005

NIR-Induced Directional Droplet Transport on MWCNT-modified Ultra-slippery PI Photothermal Responsive Membrane Surface

QIAN Chen-lu, CHEN Zhao-chuan, LI Qiang, CHEN Xue-mei

(MIIT Key Laboratory of Thermal Control of Electronic Equipment, School of Energy and Power Engineering,

收稿日期: 2021-06-29; 修订日期: 2021-08-13

Received: 2021-06-29; Revised: 2021-08-13

基金项目: 国家自然科学基金 (51706100); 江苏省自然科学基金 (BK20180477); 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (30918011205)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51706100), Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20180477), Fundamental Research Funds for the Central Universities (30918011205)

作者简介: 钱晨露 (1993—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为动态响应表面上液滴动力学特性。

Biography: QIAN Chen-lu (1993—), Female, Doctoral candidate, Research focus: droplet dynamic behavior on dynamic response surface.

通讯作者: 李强 (1971—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为传热传质。

Corresponding author: LI Qiang (1971—), Male, Doctor, Professor, Research focus: heat and mass transfer.

通讯作者: 陈雪梅 (1984—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为仿生功能表面。

Corresponding author: CHEN Xue-mei (1984—), Female, Doctor, Professor, Research focus: bionic functional surface.

引文格式: 钱晨露, 陈召川, 李强, 等. NIR 驱动 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面液滴定向输运[J]. 表面技术, 2021, 50(10): 48-56.
QIAN Chen-lu, CHEN Zhao-chuan, LI Qiang, et al. NIR-induced directional droplet transport on MWCNT-modified ultra-slippery PI photothermal responsive membrane surface[J]. Surface technology, 2021, 50(10): 48-56.

Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

ABSTRACT: This work aims to design ultra-slippy polyimide (PI) photothermal responsive membrane surface modified by the multi-walled carbon nanotube (MWCNT) and to achieve directional droplet transport under near-infrared (NIR) irradiation stimuli. The surface morphology, wettability and photothermal property of the sample characterized by scanning electron microscope (SEM), optical fiber goniometer and infrared thermal imager respectively, in combination of the MWCNT-modified ultra-slippy PI photothermal responsive membrane surface, fabricated through the combined electrostatic spinning technique and spray method, were used to investigate the influence of droplet volume and lubricant viscosity on the directional droplet transport and to study the mechanism of directional droplet transport under near-infrared (NIR) irradiation stimuli. The results indicated that the surface hydrophobicity of PI membrane was improved after being modified by MWCNT and the droplet static contact angle has increased from 115° to 160° . When the MWCNT modified slippy photothermal responsive PI membrane surface was exposed 90 s under NIR, the maximum surface temperature rising rate reached 42.6°C/s and the maximum surface temperature was up to 123.6°C . After the irradiation of NIR, the local temperature of MWCNT-modified ultra-slippy PI photothermal responsive surface rised, and wetting gradient force was formed on its surface, which driven droplets to transport directionally. Directional droplet transport was influenced by wetting gradient force and viscous resistance. With the same lubricant viscosity on the MWCNT-modified ultra-slippy PI photothermal responsive surface, the velocity of droplet transport increased with the decreasing of droplet volume and hydrodynamic resistance. For a water droplet ($5\ \mu\text{L}$) on the MWCNT-modified ultra-slippy PI photothermal responsive membrane surface (lubricant viscosity: $0.65\ \text{mm}^2/\text{s}$), the highest droplet velocity was $1.64\ \text{mm/s}$. With the same droplet volume, the wettability gradient force decreased with the increasing of lubricant viscosity. For a water droplet ($5\ \mu\text{L}$) on the MWCNT-modified ultra-slippy PI photothermal responsive membrane surface (lubricant viscosity: $100\ \text{mm}^2/\text{s}$), the smallest wettability gradient force was $6.39\times 10^{-6}\ \text{N}$. The experimental results shows that the MWCNT-modified ultra-slippy PI photothermal responsive membrane surface has good photothermal property and single-droplet and multiple-droplet both can be precisely manipulated on the MWCNT-modified ultra-slippy PI photothermal responsive membrane surface under NIR stimuli.

KEY WORDS: MWCNT; photothermal responsive; droplet; slippy; directional transport; NIR; PI

调控液滴定向输运在微流控^[1-2]、防结冰^[3-5]、自清洁^[6]、液滴发电^[7-9]等方面具有广泛的科学意义及重要的工程应用价值。近年来,设计动态响应表面调控液滴定向运动成为研究热点。在温度^[10-12]、压力^[13-14]、光^[15-16]、电^[17-18]、磁场^[19-20]等外场刺激下,动态响应表面的形貌结构发生改变,改变表面润湿性、粘附性、温度分布等,从而改变液滴的位置及运动方式。如 Banuprasad 等^[21]制备了一种聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAAm)接枝的温度响应聚合物表面,利用 PNIPAAm 在不同温度刺激下的润湿梯度,实现了液滴的定向输运。Zhang 等^[22]制备了一种温度响应的 V 形棱柱阵列结构表面,不同温度刺激下,表面润湿性可动态调控,使得表面的液滴能够多方向输运。Yang 等^[23]利用红外激光诱导的光热效应实现了微通道内液滴的移动与合并。Wang 等^[24]利用 UV 照射,制备了不同磁颗粒分布的微柱阵列结构表面。通过调控磁响应微柱阵列结构的空分布,使得液滴在表面能沿着特定方向运动。Peng 等^[25]受仙人掌结构启发,制备了一种磁响应柔性圆锥阵列结构表面。施加外磁场作用,液滴能沿着圆锥尖端向基底定向运动,从而快速收集捕获液滴。然而,液滴的滑移速度与柔性圆锥

的刚度有关,难以控制。此外,Chen 等^[26]制备了石蜡浸润的 ZnO 微柱阵列薄膜,电场刺激下,利用表面底部贴合的银纳米线加热片加热表面石蜡,实现了液滴的钉扎与运动。Fang 等^[27]研究表明,通过施加电场可改变动态响应表面润湿性,实时控制液滴的运动状态。然而,温度场、电场等调控液滴运动需要外部能量供应,能耗大。

与电场等相比,光热诱导液滴定向运动具有非接触式外场刺激、响应速度快、优良的时间/空间控制等优点。一般地,通过设计表面结构掺杂如石墨烯、 Fe_3O_4 、多壁碳纳米管(MWCNT)等光热纳米材料,制备超滑光热响应表面。Manable 等^[28]制备了一种石蜡浸润的多孔石墨烯表面。近红外光照射表面后,表面的石墨烯产生热量,使表面局部温度升高,石蜡融化,液滴能沿着表面特定轨迹运动。然而,此表面液滴的接触角滞后大,限制了液滴的运动速度。Wu 等^[29]在微米结构 PDMS 表面中掺杂 Fe_3O_4 ,制备了一种超滑光热响应表面,然而近红外光驱动下,液滴的最大输运速度仅为 $1.15\ \text{mm/s}$ 。因此,设计一种新型光热响应表面,驱动液滴定向输运,提高液滴定向输运速度,仍面临巨大挑战。

本文基于静电纺丝结合喷涂法,制备了MWCNT修饰的超滑PI光热响应膜表面,对近红外光驱动超滑PI光热响应膜表面液滴定向输运的过程进行可视化研究,分析了液滴大小与润滑油黏度对液滴定向输运速度的作用规律,探讨了近红外光耦合超滑光热响应膜表面驱动液滴定向输运的作用机制,为发展新型动态响应表面提供了新思路。

1 试验与方法

1.1 试剂

试验试剂包括:4,4-二氨基二苯醚,纯度98%,天津希恩思奥普德科技有限公司;均苯四甲酸二酐,纯度99.5%,上海百灵威化学技术有限公司;N,N-二甲基乙酰胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;多壁碳纳米管,纯度>95%,南京晶格化学科技有限公司;无水乙醇,GR,南京晚晴化玻仪器有限公司;聚二甲基硅氧烷,Sylgard 184,道康宁,按前驱体与固化剂质量比10:1混合制备;1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷,纯度97%,南京巨优科学器材有限公司;

正己烷,纯度97%,南京晚晴化玻仪器有限公司;二甲基硅油,黏度0.65、5、10、20、100 mm²/s,PMX-200,道康宁。

1.2 样品制备

图1为超滑多孔聚酰亚胺表面制备过程示意图。首先将4,4-二氨基二苯醚(ODA)溶解到N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)溶液中,并在40℃下搅拌20 min。将一定量的均苯四甲酸二酐(PMDA)溶解到混合物中,并在40℃下搅拌1 h, PMDA、ODA、DMAC的质量比为6.68:7.28:44.2,再在40℃下进行缩聚反应12 h,制得聚酰胺酸(PAA)溶液。随后利用PAA溶液进行静电纺丝,采用硅纸包裹的旋转滚筒收集电纺纳米纤维。纺丝电压采用10 kV正电压、-1.8 kV负电压,推注速度为0.25 mm/min,滚筒转速为50 r/min,接收距离为18 cm。将电纺4 h后形成的PAA纳米纤维膜放入干燥箱中进行亚胺化处理(干燥箱温度梯度为:100℃保持1 h,120℃保持10 min,150℃保持30 min,180℃保持30 min,200℃保持1 h),制得多孔聚酰亚胺(PI)纳米纤维膜。

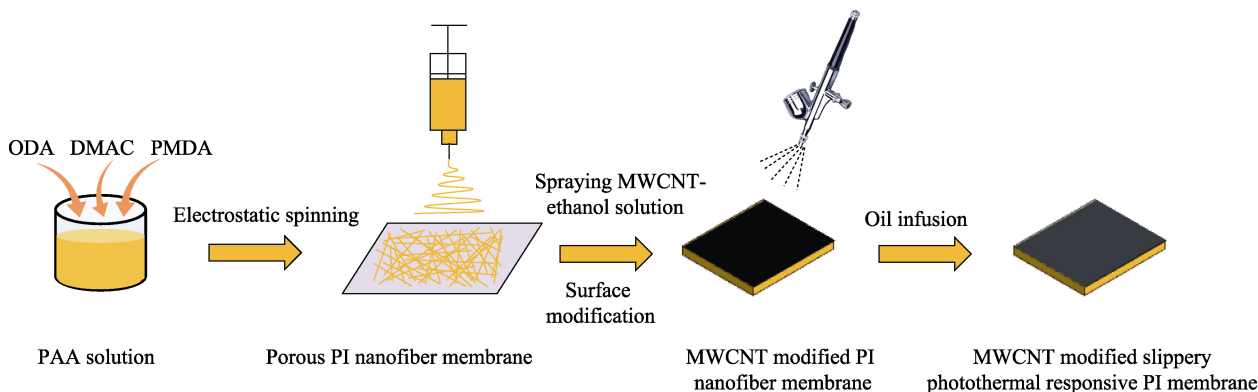


图1 MWCNT修饰的超滑PI光热响应膜表面制备方法示意图

Fig.1 Schematic diagram of fabrication process of MWCNT-modified ultra-slippy PI photothermal responsive membrane surface

称取一定量的多壁碳纳米管(MWCNT)粉末与乙醇溶液混合,磁力搅拌4 h,超声水浴振荡6 h,使MWCNT在乙醇溶液中均匀分散,配制0.8%(质量分数)的MWCNT-乙醇溶液。用喷枪将4 mL MWCNT-乙醇溶液均匀喷涂到3 cm×3 cm的多孔PI纳米纤维膜表面,在60℃干燥箱中加热2 h。将干燥后的多孔PI膜在聚二甲基硅氧烷(PDMS)/1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷/正己烷溶液(质量比为2:0.5:97.5)中浸泡2 h,放入120℃干燥箱中干燥2 h,形成MWCNT修饰的超疏水PI纳米纤维膜。最后,将MWCNT修饰的超疏水PI纳米纤维膜在二甲基硅油中浸泡30 min,悬挂晾10 min,以去除表面多余润滑油,制备出MWCNT修饰的超滑PI光热响应膜表面。

1.3 样品表征

1)使用场发射扫描电子显微镜(S-4800 II FESEM Hitachi High-Technologies Corporation, Japan)观测未经MWCNT修饰的PI膜表面与MWCNT修饰的PI光热响应膜表面的微观形貌。

2)利用接触角测量仪(model 290-U1, Ramé-hart, USA)测量未经MWCNT修饰的PI膜表面与MWCNT修饰的PI光热响应膜表面的静态接触角。将5 μL去离子水液滴滴定在样品表面,为保证试验结果的可靠性,每个样品随机选取5个不同位置,并取其平均值作为静态接触角大小。

3)利用红外热像仪(A615, FLIR Systems, Inc., USA)测量近红外光(FU808AD300-BD10/BC10,深

圳市富喆科技有限公司, 中国) 照射未经 MWCNT 修饰的 PI 膜表面与 MWCNT 修饰的 PI 光热响应膜表面的温度变化, 其中润滑油为黏度 $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ 的二甲基硅油, 近红外光的波长为 808 nm , 功率为 300 mW , 距离样品表面 10 cm , 光斑大小为 $3.5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 。

1.4 试验过程

近红外光源与 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面的距离为 10 cm , 近红外光的水平运动通过滑轨控制, 速度在 $0.1 \sim 35 \text{ mm/s}$ 内可调。在超滑 PI 光热响应膜表面上滴定液滴, 近红外光驱动液滴定向运动的动态过程通过高速摄像机 (Phantom v1212, Vision Research, USA) 记录。

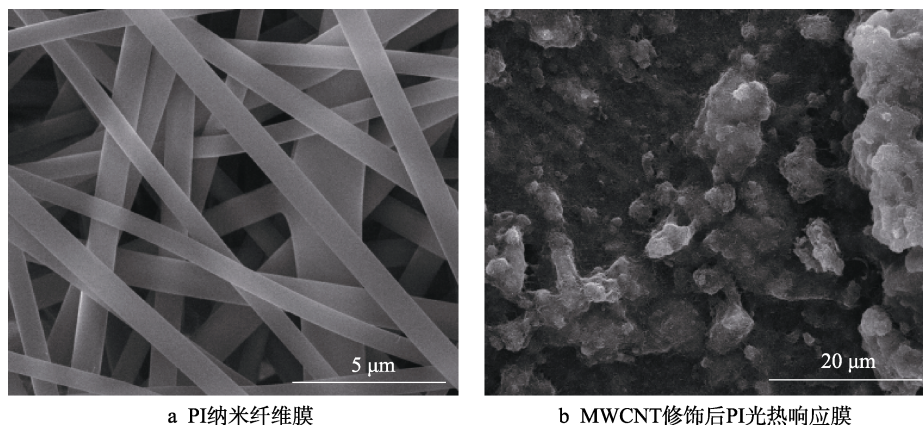
2 结果及分析

2.1 表征分析

图 2 为 MWCNT 修饰前 PI 膜与 MWCNT 修饰后 PI 光热响应膜的扫描电子显微镜 (SEM) 形貌特征图。如图 2 所示, 未经 MWCNT 修饰的 PI 膜表面由交错纳米纤维组成, 纳米纤维之间存在孔隙 (图 2a)。MWCNT 修饰后, 表面沉积一层微米级 MWCNT 粗糙结构, 增加了表面疏水性 (图 2b)。喷涂 MWCNT

后, 液滴静态接触角从喷涂前的 115° 增大至 160° , 如图 3 所示。

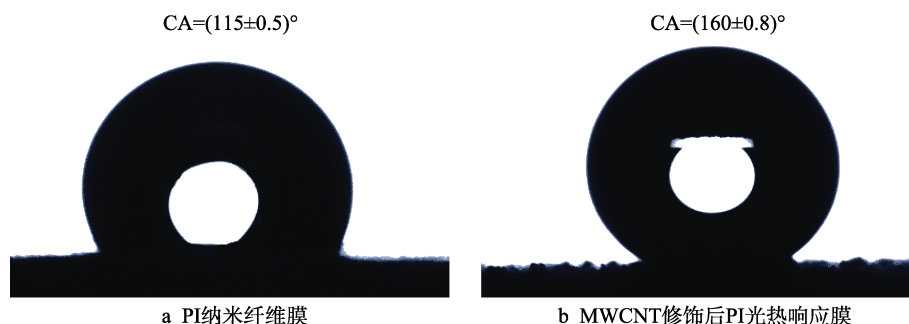
首先研究了近红外光 (NIR) 照射下, MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面的光热特性。如图 4a 所示, NIR 局部照射未经 MWCNT 修饰的超滑 PI 膜表面与 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热膜表面, 后者温度在 5 s 内迅速上升, 而前者温度在 5 s 内无明显变化。图 4b 为 NIR 照射下 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面的温度随时间的变化。 $0 \sim 12 \text{ s}$ 内无 NIR 照射, 表面温度保持 18.5°C 不变; 12 s 时, NIR 开始照射超滑 PI 光热响应膜表面, 由于 MWCNT 是一种优良的光热材料^[30-32], 可将近红外光的光能转换为表面的热能, 13 s 时, 表面温度上升到 45.1°C , 继续照射 NIR 88 s , 表面最大温度达到 123.6°C 。图 4c 为 NIR 照射下 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面的温度变化速率。如图 4c 所示, NIR 照射表面时, 表面温度的最大上升速率为 42.6°C/s , NIR 停止照射后, 表面温度在 5 s 内迅速下降至 61.1°C , 最大温度下降速度为 51.3°C/s 。可见, MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面具有良好的光热效应。为了保证 NIR 照射下超滑表面液滴的快速响应, 同时避免表面温度变化对液滴温度的影响, 试验过程中控制 NIR 局部照射表面同一位置的时间为 1 s 。



a PI纳米纤维膜

b MWCNT修饰后PI光热响应膜

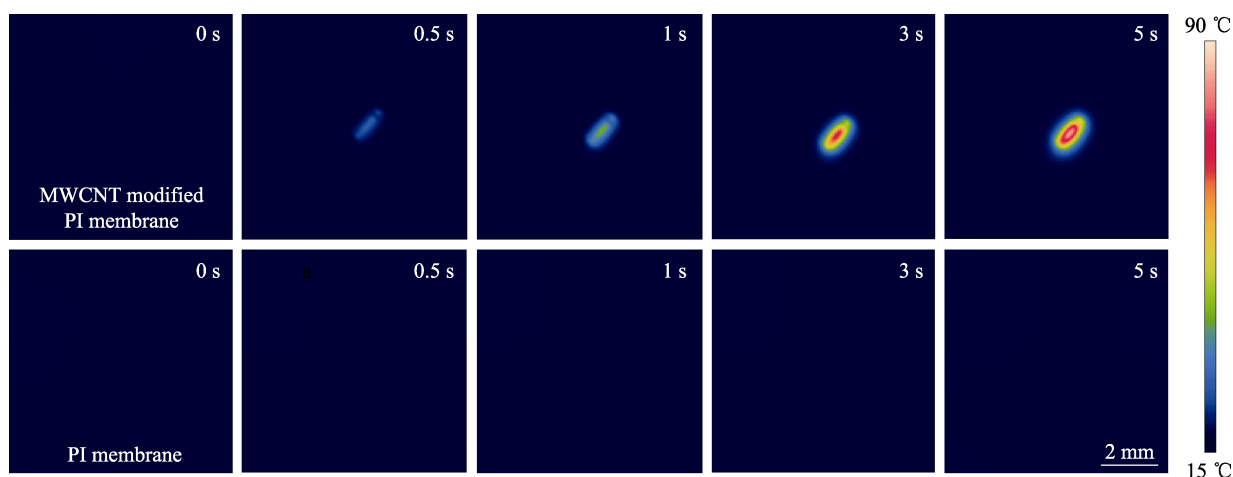
图 2 MWCNT 修饰前 PI 纳米纤维膜与 MWCNT 修饰后 PI 光热响应膜的表面形貌
Fig.2 SEM of PI nanofiber membrane (a) and MWCNT-modified PI photothermal responsive membrane (b)



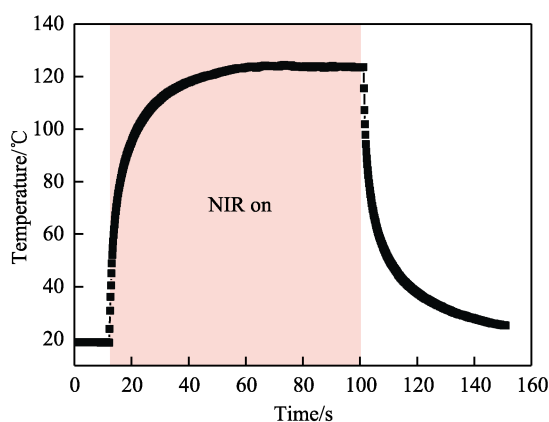
a PI纳米纤维膜

b MWCNT修饰后PI光热响应膜

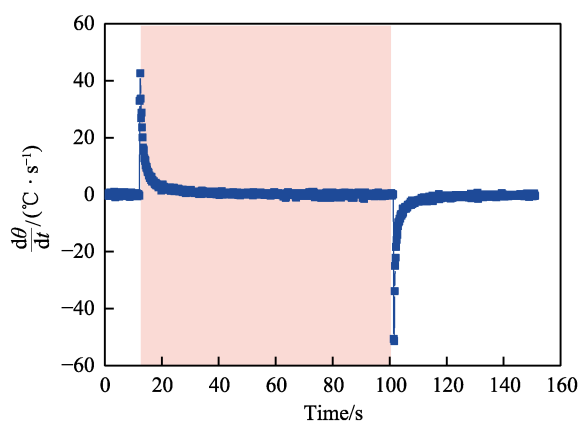
图 3 MWCNT 修饰前 PI 纳米纤维膜与 MWCNT 修饰后 PI 光热响应膜的静态接触角
Fig.3 Static contact angle of PI nanofiber membrane (a) and MWCNT-modified PI photothermal responsive membrane (b)



a NIR照射PI纳米纤维膜表面与MWCNT修饰的超滑PI光热膜表面的红外图



b 温度随时间的变化规律



c 温度变化速率随时间的变化规律

图4 MWCNT 修饰的超滑 PI 膜的光热特性

Fig.4 Photothermal property of MWCNT-modified ultra-slippy PI membrane surface: (a) infrared images of PI nanofiber membrane and MWCNT-modified ultra-slippy PI photothermal responsive membrane surface under NIR stimuli, (b) temperature versus time curve, (c) temperature rising rate versus time curve

2.2 液滴体积对其在超滑 PI 膜表面定向输运的影响

图5给出了NIR驱动MWCNT修饰的超滑PI光热响应膜表面不同体积液滴的动态运动行为。其中，MWCNT修饰的超滑PI光热响应膜表面润滑油黏度 μ_o 为 $0.65 \text{ mm}^2/\text{s}$ ，液滴体积分别为5、10、15、20、25 μL 。NIR照射后，超滑光热响应表面的局部温度上升，产生润湿梯度力，驱动表面上的液滴定向运动。其中，5 μL 液滴在8 s内的运动距离约为11 mm，而20 μL 液滴在8 s内的运动距离仅为4 mm。图6a为NIR照射超滑PI光热响应膜表面时，不同体积液滴在超滑表面的特征长度，以液滴前进方向上的液滴长度 d 表示。5、10、15、20、25 μL 液滴在超滑PI光热响应膜表面的特征长度 d 分别为3.46、3.96、4.67、5.31、5.71 mm，液滴体积越大，其特征长度越长。图6b—c分别给出了不同体积的液滴在超滑PI光热响应膜表面的定向输运距离与定向输运速度 v 。可以看出，液滴在超滑表面匀速运动，液滴体积为5、10、15、20、25 μL 时，NIR驱动液滴定向输运的速度 v

分别为1.64、1.39、0.76、0.60、0.30 mm/s。可见，超滑PI光热响应膜表面的润滑油黏度相同时，液滴体积越小，液滴定向输运速度越快，液滴最大输运速度 v 为1.64 mm/s。

2.3 润滑油对超滑 PI 膜表面液滴定向输运的影响

NIR驱动液滴定向输运的行为与超滑PI光热响应膜表面润滑油的黏度 μ_o 有关。为探究润滑油黏度 μ_o 对液滴定向输运的影响，将MWCNT修饰的PI光热响应膜分别在黏度为10、20、100 mm^2/s 的硅油中浸泡30 min，制备不同润滑油黏度的超滑PI光热响应膜表面。润滑油黏度10、20、100 mm^2/s 对应的油气表面张力 γ_{oa} 分别为0.0201、0.0206、0.0209 N/m。图7给出了5 μL 液滴在润滑油黏度为10、20、100 mm^2/s 的超滑PI光热响应膜表面的动态运动过程。从图7中可以看出，8 s时，润滑油黏度10、20、100 mm^2/s 对应的液滴定向输运距离分别为5、3.96、1.25 mm，对应的液滴定向输运速度 v 分别为0.63、0.50、0.16 mm/s。可见，润滑油黏度越大，液滴在超

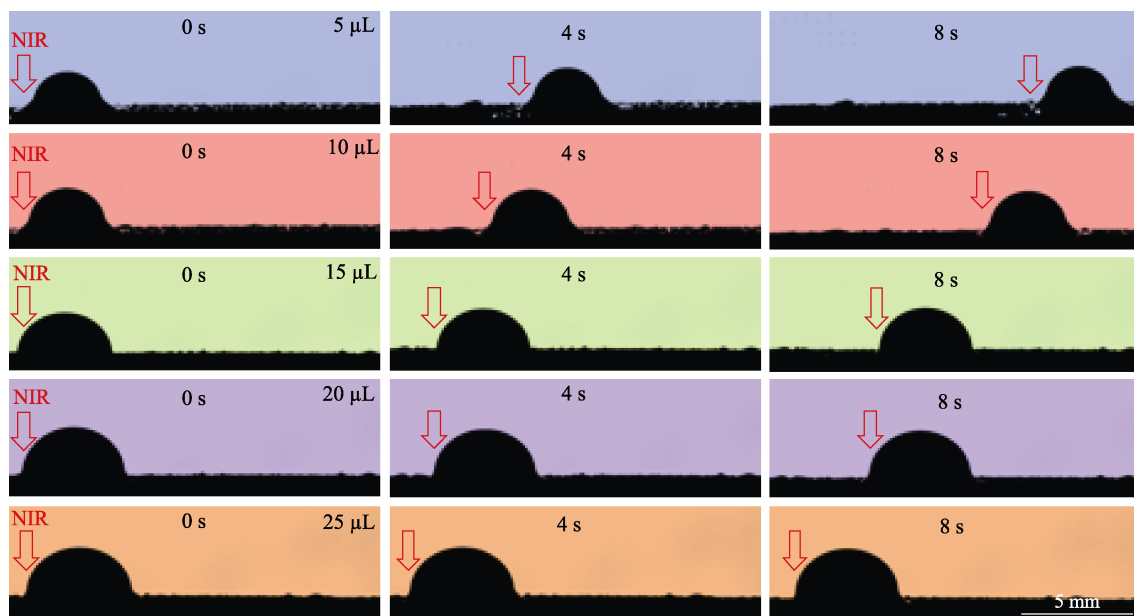


图 5 NIR 驱动 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面不同体积液滴定向运输

Fig.5 Selected snapshots of NIR-induced directional droplet transport with volumes of 5 μL , 10 μL , 15 μL , 20 μL and 25 μL on MWCNT-modified ultra-slippy PI photothermal responsive membrane surface

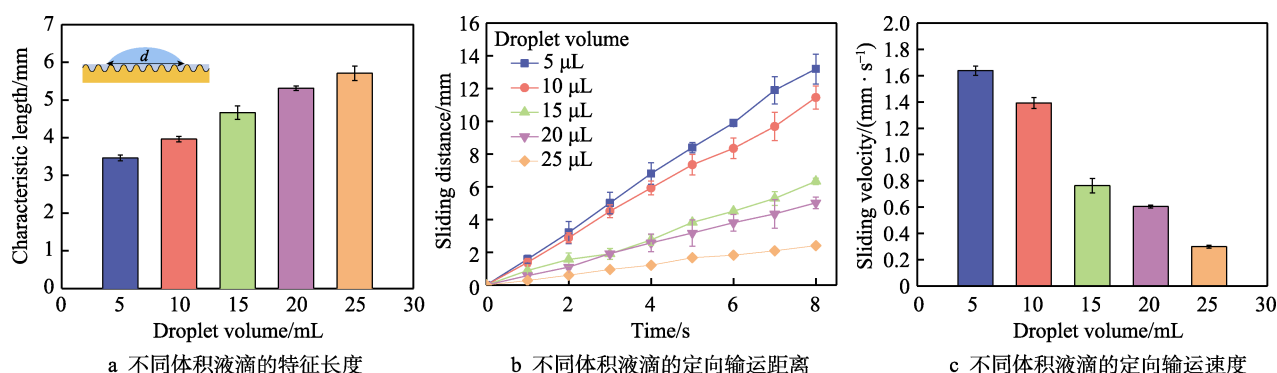


图 6 液滴大小对 NIR 驱动 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面液滴定向运输的影响

Fig.6 Effect of droplet volume on directional droplet transport on MWCNT-modified ultra-slippy PI photothermal responsive membrane surface under NIR stimuli: (a) droplet characteristic length versus droplet volume, (b) droplet sliding distance as a function of droplet volume, (c) droplet sliding velocity as a function of droplet volume

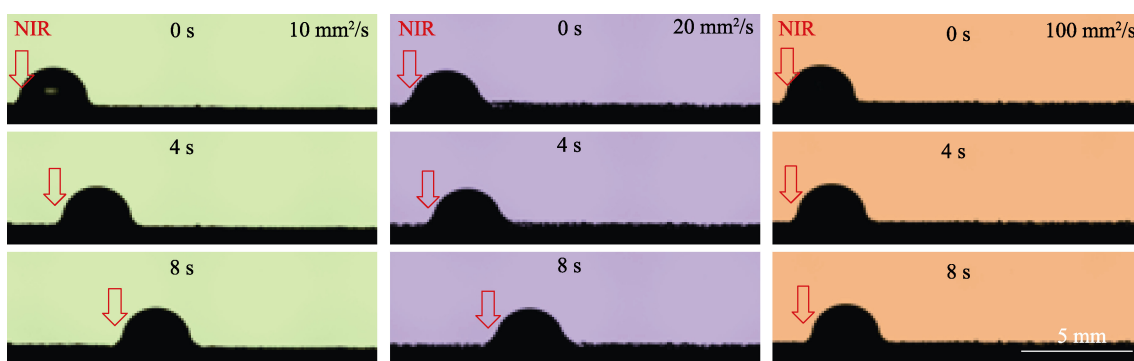


图 7 NIR 驱动不同润滑油黏度的 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面液滴定向运输

Fig.7 Selected snapshots of NIR-induced directional droplet transport on MWCNT-modified ultra-slippy PI photothermal responsive membrane surface with lubricant viscosity of 10 mm^2/s , 20 mm^2/s and 100 mm^2/s

滑 PI 光热响应膜表面定向运输的速度越慢。

2.4 超滑 PI 膜表面液滴定向运输的作用机理

为分析 NIR 驱动 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响

应膜表面液滴定向运输的作用机制,对液滴运动过程进行受力分析。如图 8 所示,在 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面滴定液滴,液滴在油-气表面张力 γ_{oa} 、液-气表面张力 γ_{la} 、油-液表面张力 γ_{ol} 作用中

保持平衡,液滴前进角与后退角分别以 θ_A 、 θ_R 表示。此时,液滴后退角与前进角相等,即 $\theta_R = \theta_A$,液滴保持静止状态(图 8a)。当 NIR 照射 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面时,由于光热效应,NIR 一侧的局部表面温度上升,油-气表面张力 γ_{oa} 减小,液-气表面张力 γ_{la} 与油-液表面张力 γ_{ol} 不变,基于杨氏方程^[33],液滴后退角 θ_R (式 1)增大。而液滴前端的表面温度不变,此侧表面张力不变,液滴的前进角 θ_A 相对于液滴静止状态时不变。因此,NIR 照射超滑 PI 光热响应膜表面后,液滴后退角 θ_R 大于液滴前进角 θ_A ,液滴处于非对称变形状态,为液滴定向输运提供润湿梯度力 $F_{\text{wet-grad}}$ (图 8b)。润湿梯度力 $F_{\text{wet-grad}}$ 表示为(2)式^[34]。

$$\cos \theta_R = \frac{\gamma_{oa} - \gamma_{ol}}{\gamma_{la}} \quad (1)$$

$$F_{\text{wet-grad}} = \gamma_{la} \times d \times (\cos \theta_A - \cos \theta_R) \quad (2)$$

同时,由于润滑油的影响^[35],液滴运动过程中会受到阻碍液滴运动的粘滞阻力 F_H ,粘滞阻力 F_H 的方向与润湿梯度力 $F_{\text{wet-grad}}$ 的方向相反,大小表示为^[36]:

$$F_H = \alpha(\mu_0 + \mu_1)v\pi d \quad (3)$$

式中, α 为无量纲常数, μ_1 为液滴黏度。因此,液滴体积越大,润滑油的黏度 μ_0 越大,液滴受到的粘滞阻力 F_H 越大。由公式(2)与公式(3)可知,NIR 驱动液滴在超滑 PI 光热响应膜表面运动,当 $F_{\text{wet-grad}} > F_H$ 时,液滴加速运动, $F_{\text{wet-grad}} = F_H$ 时,液滴匀速运动;超滑表面没有 NIR 照射且 $F_{\text{wet-grad}} = 0$ 时,液滴停止运动。

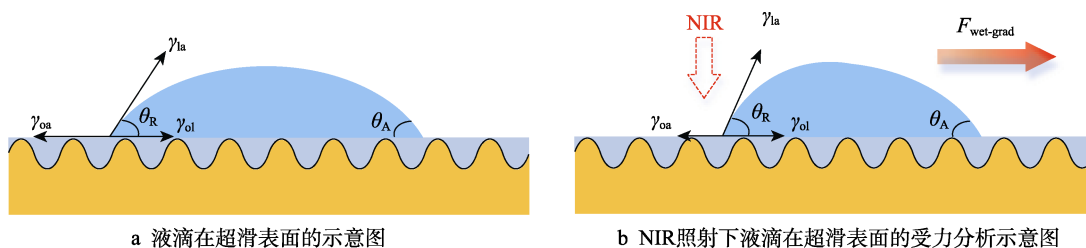


图 8 NIR 驱动 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面液滴定向输运的作用机理

Fig.8 Mechanism of NIR-induced directional droplet transport on MWCNT-modified ultra-slippy PI photothermal responsive membrane surface: (a) schematic diagram of droplet on the surface without a NIR stimuli, (b) force analysis of droplet on the surface with a NIR stimuli

如图 9a 所示, NIR 照射下, 5 μL 液滴在润滑油黏度为 10、20、100 mm^2/s 的超滑 PI 光热响应膜表面运动过程中的后退角 θ_R 与前进角 θ_A 分别为 63.6°/57.5°、57.4°/52.9°、53.5°/52.1°。可以看出,超滑 PI 光热响应膜表面润滑油的黏度增大时,运动过程中液滴的前进角与后退角均减小。液滴在超滑 PI 光热响应膜表面的静态接触角也与润滑油黏度呈负相关^[37](图 9b)。对于同一表面, NIR 照射后,表面温度升高,润滑油的黏度降低,表面张力降低,疏水性提高,从而会导致液滴在超滑 PI 光热响应膜表面的接

触角升高。同时,经测量,5 μL 液滴在润滑油黏度为 10、20、100 mm^2/s 的超滑 PI 光热响应膜表面的特征长度 d 分别为 4.03、4.33、4.46 mm。图 9c 给出了 NIR 照射下, 5 μL 液滴在润滑油黏度为 10、20、100 mm^2/s 的超滑 PI 光热响应膜表面运动时的润湿梯度力 $F_{\text{wet-grad}}$ 。由图 9c 可知,液滴体积相同时, $F_{\text{wet-grad}}$ 随超滑 PI 光热响应膜表面润滑油黏度的增大而减小。润滑油黏度为 10 mm^2/s 对应的 $F_{\text{wet-grad}}$ 最大,为 $29.12 \times 10^{-6} \text{ N}$; 润滑油黏度为 100 mm^2/s 对应的润湿梯度力 $F_{\text{wet-grad}}$ 最小,为 $6.39 \times 10^{-6} \text{ N}$ 。

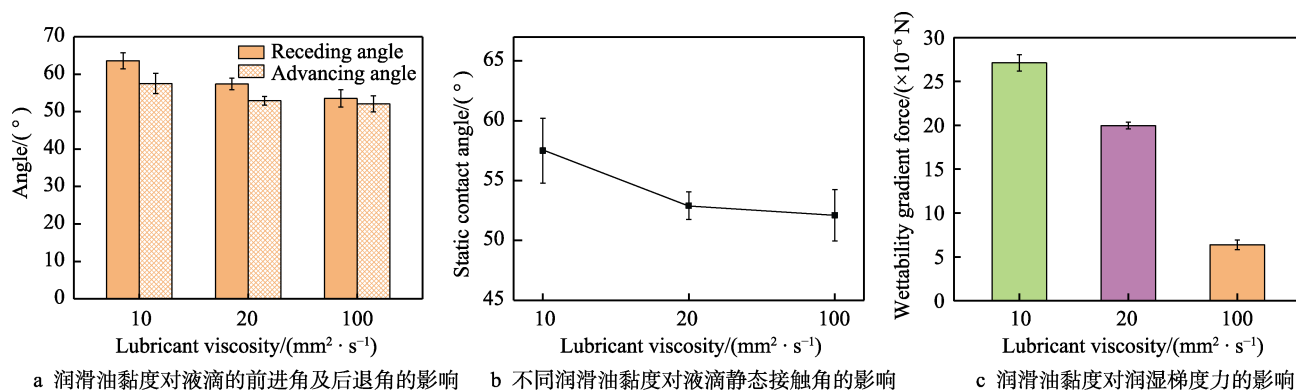


图 9 润滑油黏度对 NIR 驱动 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面液滴定向输运的影响

Fig.9 Effect of lubricant viscosity on directional droplet transport on MWCNT-modified ultra-slippy PI photothermal responsive membrane surface under NIR stimuli: (a) droplet advancing and receding angle versus lubricant viscosity, (b) droplet static contact angle versus lubricant viscosity, (c) wettability gradient force as a function of lubricant viscosity

2.5 超滑 PI 膜表面多液滴定向运输

在 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面,除了单液滴定向运动, NIR 还可驱动多液滴合并后定向运输。如图 10 所示,超滑 PI 光热响应膜表面的润滑油黏度为 $10 \text{ mm}^2/\text{s}$,在超滑 PI 光热响应膜表面不同位置滴定 2 个(图 10a)与 3 个(图 10b) $5 \mu\text{L}$ 液滴。由图 10a 可知, NIR 照射超滑 PI 光热响应膜表面后,表面左侧的单液滴向右运动,在 8 s 时与右侧单液滴

合并,随后合并液滴继续向右运动至 25 s。由图 10b 可知,在超滑 PI 光热响应膜表面不同位置滴定 3 个单液滴后, NIR 驱动左侧第 1 个液滴向右运动并在 10 s 时与第 2 个液滴合并,在 19 s 时与第 3 个液滴合并。由于 3 个液滴合并后的体积 ($15 \mu\text{L}$) 大于 2 个液滴合并后的体积 ($10 \mu\text{L}$),因此 25 s 时 3 个液滴合并后定向运输的距离小于 2 个液滴合并后定向运输的距离。

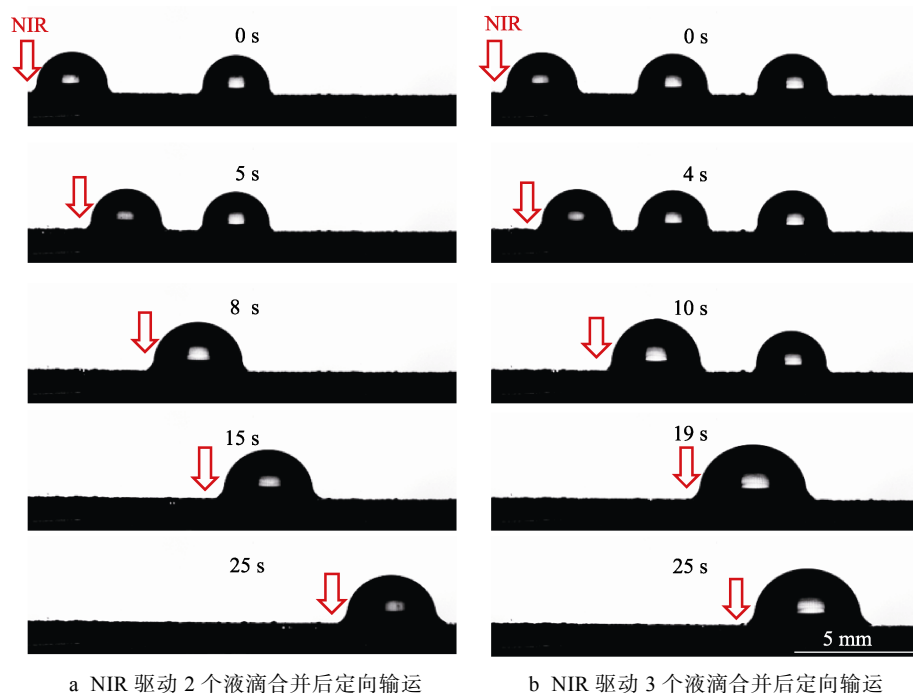


图 10 NIR 驱动 MWCNT 修饰的超滑 PI 光热响应膜表面多液滴定向运输

Fig.10 Multiple-droplet directional transport on MWCNT-modified ultra-slippy PI photothermal responsive membrane surface under NIR stimuli: (a) two droplets coalesce and directional transport under NIR stimuli, (b) three droplets coalesce and directional transport under NIR stimuli

3 结论

本文基于静电纺丝结合喷涂法制备了 MWCNT 修饰的超滑 PIPI 光热响应膜表面,研究了 NIR 驱动超滑 PI 光热响应膜表面的定向输运行为规律,分析了近红外光耦合超滑光热响应表面对液滴定向运输的作用机理,结论如下:

1) 功率为 300 mW 的 NIR 连续照射 MWCNT 修饰的超滑 PI 纳米纤维膜表面 88 s,表面温度的最大上升速率为 $42.6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$,表面最大温度达到 $123.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 。MWCNT 修饰的超滑 PIPI 光热响应膜表面具有良好的光热效应。

2) 通过 NIR 照射超滑 PI 纳米纤维膜表面,表面局部温度上升,产生润湿梯度力,驱动液滴在表面定向输运。液滴定向输运与润湿梯度力及粘滞阻力有关。

3) 超滑 PI 光热响应膜表面的润滑油黏度相同时,液滴体积越小,粘滞阻力越小,液滴定向运输的速度

越快。 $5 \mu\text{L}$ 液滴在润滑油黏度为 $0.65 \text{ mm}^2/\text{s}$ 的超滑 PI 光热响应膜表面的运动速度最大,为 $1.64 \text{ mm}/\text{s}$ 。液滴体积相同时,超滑 PI 光热响应膜表面的润滑油黏度越大,液滴受到的润湿梯度力越小,液滴的运动速度越慢。

4) NIR 可驱动超滑 PI 光热响应膜表面的多液滴定向输运。

参考文献:

- [1] LARSEN A C, DUNN M R, HATCH A, et al. A general strategy for expanding polymerase function by droplet microfluidics[J]. Nature communications, 2016, 7: 11235.
- [2] SHANG Luo-ran, CHENG Yao, ZHAO Yuan-jin. Emerging droplet microfluidics[J]. Chemical reviews, 2017, 117(12): 7964-8040.
- [3] LV Jian-yong, SONG Yan-lin, JIANG Lei, et al. Bio-inspired strategies for anti-icing[J]. ACS nano, 2014, 8(4): 3152-3169.
- [4] WANG Lei, GONG Qi-hua, ZHAN Shi-hui, et al. Robust

- anti-icing performance of a flexible superhydrophobic surface[J]. *Advanced materials*, 2016, 28(35): 7729-7735.
- [5] CHU Fu-qiang, GAO Si-hang, ZHANG Xuan, et al. Droplet re-icing characteristics on a superhydrophobic surface[J]. *Applied physics letters*, 2019, 115(7): 073703.
 - [6] HASSAN G, YILBAS B S, AL-SHARAFI A, et al. Self-cleaning of a hydrophobic surface by a rolling water droplet[J]. *Scientific reports*, 2019, 9: 5744.
 - [7] XU Wang-huai, ZHENG Huan-xi, LIU Yuan, et al. A droplet-based electricity generator with high instantaneous power density[J]. *Nature*, 2020, 578(7795): 392-396.
 - [8] XU Wang-huai, WANG Zuan-kai. Fusion of slippery interfaces and transistor-inspired architecture for water kinetic energy harvesting[J]. *Joule*, 2020, 4(12): 2527-2531.
 - [9] WANG Xiang, FANG Sun-miao, TAN Jin, et al. Dynamics for droplet-based electricity generators[J]. *Nano energy*, 2021, 80: 105558.
 - [10] WANG Jie, GAO Wei, ZHANG Han, et al. Programmable wettability on photocontrolled graphene film[J]. *Science advances*, 2018, 4(9): eaat7392.
 - [11] WANG B L, HENG Li-ping, JIANG Lei. Temperature-responsive anisotropic slippery surface for smart control of the droplet motion[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(8): 7442-7450.
 - [12] SUN Ling-yu, BIAN Fei-ka, WANG Yu, et al. Bioinspired programmable wettability arrays for droplets manipulation[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, 117(9): 4527-4532.
 - [13] CHEUNG Y N, NGUYEN N T, WONG T N. Droplet manipulation in a microfluidic chamber with acoustic radiation pressure and acoustic streaming[J]. *Soft matter*, 2014, 10(40): 8122-8132.
 - [14] VOORDAS N, PASHOS G, KOKKORIS G, et al. Droplet mobility manipulation on porous media using backpressure[J]. *Langmuir: The ACS journal of surfaces and colloids*, 2016, 32(21): 5250-5258.
 - [15] HE Xue-feng, CHEN Rong, LIAO Qiang, et al. IR laser assisted photothermal condensation in a microchannel[J]. *Chemical engineering science*, 2014, 119: 288-294.
 - [16] TANG Xin, WANG Li-qiu. Loss-free photo-manipulation of droplets by pyroelectro-trapping on superhydrophobic surfaces[J]. *ACS nano*, 2018, 12(9): 8994-9004.
 - [17] GUO Tian-qi, CHE Peng-da, HENG Li-ping, et al. Anisotropic slippery surfaces: Electric-driven smart control of a drop's slide[J]. *Advanced materials*, 2016, 28(32): 6999-7007.
 - [18] CHEN Chao, HUANG Zhou-chen, ZHU Su-wan, et al. *In situ* electric-induced switchable transparency and wettability on laser-ablated bioinspired paraffin-impregnated slippery surfaces[J]. *Advanced science*, 2021, 8(14): 2100701.
 - [19] WANG Hu-jun, ZHANG Zhi-hui, WANG Zuan-kai, et al. Multistimuli-responsive microstructured superamphiphobic surfaces with large-range, reversible switchable wettability for oil[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11(31): 28478-28486.
 - [20] LI An, LI Hui-zeng, LI Zheng, et al. Programmable droplet manipulation by a magnetic-actuated robot[J]. *Science advances*, 2020, 6(7): 5808.
 - [21] BANUPRASAD T N, VINAY T V, SUBASH C K, et al. Fast transport of water droplets over a thermo-switchable surface using rewritable wettability gradient[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(33): 28046-28054.
 - [22] ZHANG Qiu-ya, HE Lin-lin, ZHANG Xiao-fang, et al. Switchable direction of liquid transport via an anisotropic microarray surface and thermal stimuli[J]. *ACS nano*, 2020, 14(2): 1436-1444.
 - [23] YANG Yi-jing, WANG Zhi-bin, CHEN Rong, et al. Droplet migration and coalescence in a microchannel induced by the photothermal effect of a focused infrared laser[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2021, 60(4): 1912-1925.
 - [24] WANG Zheng-zhi, WANG Kun, LIANG De-shan, et al. Hybrid magnetic micropillar arrays for programmable actuation[J]. *Advanced materials*, 2020, 32(25): 2001879.
 - [25] PENG Yun, HE Ya-xu, YANG Shuai, et al. Magnetically induced fog harvesting via flexible conical arrays[J]. *Advanced functional materials*, 2015, 25(37): 5967-5971.
 - [26] CHEN Chao, HUANG Zhou-chen, JIAO Yun-long, et al. *In situ* reversible control between sliding and pinning for diverse liquids under ultra-low voltage[J]. *ACS nano*, 2019, 13(5): 5742-5752.
 - [27] FANG Jia-hao, ZHANG Ya-bin, XIAO Lin, et al. Self-propelled and electrobraking synergetic liquid manipulator toward microsampling and bioanalysis[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2021, 13(12): 14741-14751.
 - [28] MANABE K, MATSUBAYASHI T, TENJIMBAYASHI M, et al. Controllable broadband optical transparency and wettability switching of temperature-activated solid/liquid-infused nanofibrous membranes[J]. *ACS nano*, 2016, 10(10): 9387-9396.
 - [29] WU Si-zhu, ZHOU Li-li, CHEN Chao, et al. Photothermal actuation of diverse liquids on an Fe₃O₄-doped slippery surface for electric switching and cell culture[J]. *Langmuir: The ACS journal of surfaces and colloids*, 2019, 35(43): 13915-13922.
 - [30] LI Fu-dong, HOU Hong-hao, YIN Jie, et al. Near-infrared light-responsive dynamic wrinkle patterns[J]. *Science advances*, 2018, 4(4): 5762.
 - [31] WANG Yu-chao, WANG Can-zhu, SONG Xiang-ju, et al. A facile nanocomposite strategy to fabricate a rGO-MWCNT photothermal layer for efficient water evaporation[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2018, 6(3): 963-971.
 - [32] TONG Yi-jie, BOLDOO T, HAM J M, et al. Improvement of photo-thermal energy conversion performance of MWCNT/Fe₃O₄ hybrid nanofluid compared to Fe₃O₄ nanofluid[J]. *Energy*, 2020, 196: 117086.
 - [33] GOOD R J. A thermodynamic derivation of wenzel's modification of Young's equation for contact angles; together with a theory of Hysteresis1[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, 74(20): 5041-5042.
 - [34] CHAUDHURY M K, WHITESIDES G M. How to make water run uphill[J]. *Science*, 1992, 256(5063): 1539-1541.
 - [35] SMITH J D, DHIMAN R, ANAND S, et al. Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces[J]. *Soft matter*, 2013, 9(6): 1772-1780.
 - [36] BJELOBRK N, GIRARD H L, BENGALURU SUBRAMANYAM S, et al. Thermocapillary motion on lubricant-impregnated surfaces[J]. *Physical review fluids*, 2016, 1(6): 063902.
 - [37] SEMPREGON C, MCHALE G, KUSUMAATMAJA H. Apparent contact angle and contact angle hysteresis on liquid infused surfaces[J]. *Soft matter*, 2017, 13(1): 101-110.