

仿生亲水微轨道-超疏水复合表面 液滴可控定向引导研究

刘洋¹, 张辉¹, 周彬², 董光能¹

(1.西安交通大学 现代设计及转子轴承系统教育部重点实验室, 西安 710049;

2.陕西汉德车桥有限公司, 西安 710201)

摘要: **目的** 实现液滴在超疏水表面定向可控滑动。**方法** 通过一种简单而有效的方法制备复合仿水稻叶亲水微轨道的超疏水表面。首先使用 NaOH 腐蚀铝合金表面形成微纳结构, 然后浸泡硬脂酸溶液使得粗糙表面自生长硬脂酸超疏水层, 最后使用纳秒激光系统去除局部超疏水层, 形成用于引导液滴的仿水稻叶微轨道。利用超疏水表面的超强憎水特性及亲水微轨道的亲水性, 得到水滴运动各向异性的微结构化表面。通过优化微轨道参数, 改变液滴各向异性润湿及滑动特性。**结果** 随着相邻亲水微轨道间隔的减小, 平行微轨道方向接触角也明显减小, 液滴沿轨道方向的滑动阻力明显增加。当相邻微轨道间距为 500 μm 时, 达到平行亲水微轨道方向和垂直亲水微轨道方向滑动角的差值超过 50°, 为液滴可控定向引导最佳间距。进一步提出了具有变密度亲水微轨道和曲线排列亲水微轨道的超疏水表面, 其具有在特定单方向液滴可控引导的特性, 并引导水滴沿微轨道聚集到亲水末端点。通过机理分析得出, 液滴在复合表面的各向异性润湿和定向滑动, 是由于超疏水表面和亲水微轨道之间的表面能性质差异, 以及毛细作用引起的预润湿效应等。**结论** 本研究制备的复合亲水微轨道超疏水表面可实现液滴定向引导, 在集水、水滴混合及污渍去除等领域具有应用潜力。

关键词: 超疏水表面; 亲水微轨道; 纳秒激光; 各向异性润湿; 定向引导; 预润湿

中图分类号: TH117; O647 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)10-0057-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.10.006

A Research of Bionic Hydrophilic Micro-track on Superhydrophobic Surface for Guiding Droplets' Directional Transportation

LIU Yang¹, ZHANG Hui¹, ZHOU Bin², DONG Guang-neng¹

(1. Key Laboratory of Education Ministry for Modern Design and Rotor-Bearing System, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Shaanxi Hande Axle Co., Ltd., Xi'an 710201, China)

收稿日期: 2021-06-23; 修订日期: 2021-09-03

Received: 2021-06-23; Revised: 2021-09-03

基金项目: 陕西省自然科学基金 (2019JQ-328); 国家自然科学基金项目 (52075418); 国家重点研发计划 (2018YFB1306100); 中国博士后科学基金 (2017M610633, 2019T120896); 陕西省博士后科学基金 (2017BSHEDZZ153)

Fund: Natural Science Fund of Shaanxi Province (2019JQ-328), National Natural Science Foundation of China (52075418), National Key R&D Program of China (2018YFB1306100), China Postdoctoral Science Foundation (2017M610633, 2019T120896), Postdoctoral Science Foundation of Shaanxi Province (2017BSHEDZZ153)

作者简介: 刘洋 (1994—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为表面液体引导调控。

Biography: LIU Yang (1994—), Male, Doctoral candidate, Research focus: droplets' directional transportation guiding.

通讯作者: 张辉 (1988—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为摩擦学及仿生表面设计等。

Corresponding author: ZHANG Hui (1988—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: tribology, bionic surface design, etc.

引文格式: 刘洋, 张辉, 周彬, 等. 仿生亲水微轨道-超疏水复合表面液滴可控定向引导研究[J]. 表面技术, 2021, 50(10): 57-65.

LIU Yang, ZHANG Hui, ZHOU Bin, et al. A research of bionic hydrophilic micro-track on superhydrophobic surface for guiding droplets' directional transportation [J]. Surface technology, 2021, 50(10): 57-65.

ABSTRACT: To achieve guiding droplets' directional transportation on superhydrophobic surfaces, a simple and effective method was employed to prepare the superhydrophobic surface and rice leaf biomimetic hydrophilic micro-tracks. Firstly, NaOH solution was used to corrode the aluminum alloy surface to form a micro and nano structure. Then the aluminum alloy was soaked in stearic acid solution to make the superhydrophobic layer self-grow on the rough surface. Finally, a nanosecond laser system was used to remove the partial superhydrophobic layer to form rice leaf biomimetic micro-tracks for guiding the droplets. An anisotropic wetting surface was obtained using the superhydrophobicity of the superhydrophobic surface and the hydrophilicity of the hydrophilic micro-tracks. The anisotropic wetting and sliding characteristics of the droplets were changed by optimizing the parameters of micro-tracks. As the spacing distance between adjacent hydrophilic micro-tracks decreased, the contact angle in the parallel micro-tracks' direction was significantly reduced, while the sliding resistance of the droplet along the micro-tracks path was increased. When the spacing distance between adjacent micro-tracks was 500 μm , the difference of two direction maximum sliding angle came to 50° , which was the best spacing distance for guiding directional droplet transportation. A superhydrophobic surface with variable density hydrophilic micro-tracks and curvilinear hydrophilic micro-tracks was further proposed. It was for guiding the droplets to gather along the micro-tracks to the hydrophilic endpoints. Through anisotropic sliding analysis, it was found that the anisotropic wetting and directional sliding of the droplets on the composite surface were due to the difference in surface energy properties and the pre-wetting effect caused by capillary action. The superhydrophobic surface composite hydrophilic micro-tracks for guiding directional droplet transport reported in this study has application potential in the fields of water collection, water drop mixing stain removal and etc.

KEY WORDS: superhydrophobic surface; hydrophilic micro-tracks; nanosecond laser; anisotropic wetting; directional guidance; pre wetting

由于在自清洁^[1]、油水分离^[2]、微纳芯片^[3]、水收集^[4]、抗结冰^[5]和防雾^[6]等工程领域有着巨大应用前景^[7],超疏水表面(即水滴接触角大于 150° 的表面)在近几年来被世界范围众多研究人员进行了广泛研究。近年来,水滴在超疏水表面的操纵和各向异性引导已成为热门话题^[8-14]。进化和自然选择,使动植物拥有特殊的超疏水表面来实现其特定功能,通过水滴的各向异性滑动来开发表面的想法,最初是受到生物表面的启发,例如水黾、沙漠甲虫、蝴蝶等^[4,15-19]。生物表面的这种各向异性滑动特性吸引了许多研究人员,人们探索了其在许多工程领域中的潜在应用。例如对于微升尺度液滴的存贮、运输和混合等静态行为控制,集水、微小液滴的混合、微流体控制以及微尺寸液滴转移操作等,甚至在高通量细胞筛选、散热、蒸发控制以及干旱多雾地区水资源收集等新兴领域,也具有重要的作用价值^[20-24]。

研究人员已经进行了大量模拟各向异性润湿及滑动特性的仿生人造表面的开发和研究^[9,11,13]。例如受蝴蝶翅膀的启发, Fang 等人^[9]使用飞秒激光标刻 PDMS 表面形成“阶梯”结构,其表面表现出稻叶状和蝴蝶翅状特性的各向异性。Long 等人^[11]在铜表面制备具有仿生凹槽状结构的超疏水表面,通过这样的表面,他们证明了水滴的各向异性滑动行为主要取决于润湿状态。Yong 等人^[12]使用飞秒激光标刻 PDMS 表面,制备具有各向异性润湿和各向异性滑动的表面,其在具有超疏水性的同时,具有润湿性可控等特性。Wu 等人^[13]研究了通过组合光刻、聚二甲基硅氧烷(PDMS)压印和微/纳米结构涂层制成的三级分层

表面。结果表明,在分层表面适当布置微沟槽,可以指导微滴的各向异性滑动。Malvadkar 等^[14]使用了工程纳米膜,该纳米膜由聚对二甲苯阵列组成纳米棒,通过销钉释放的液滴棘轮机理,研究了各向异性的润湿行为。周冬冬等人^[25]研究发现,超亲水-疏水组合表面可以较好地调控冷凝液滴大小,其冷凝传热性能要优于光滑表面和疏水表面。

上述研究^[9,11-14]揭示了表面形态是决定微滴各向异性滑动的关键因素。这些表面均具有完全疏水性,因此研究人员仅通过简单改变表面的形貌来制造各向异性滑动表面。受限于表面完全的疏水性,其所能提供的各向异性差异受到限制,同时由于使用材料的限制及加工制备方法的复杂性,使得所制备的表面尺寸受到限制。这样的表面及其具有的异性的应用范围就十分局限。除了表面形态外,另一个微滴润湿性和滑动行为的影响^[10,26-27]因素是随表面化学性质而变化的表面能。对此,一些研究专门针对超疏水表面的亲水/疏水区域构图,主要涉及适当地改变表面能(化学性质),以控制水滴在其上的附着或流动。Wang 等^[28]开发了一种化学图案化的各向异性润湿表面,可用于控制微流控中的水滴流动行为。他们利用疏水/亲水区域的边界充当“虚拟”墙,专门用于引导水运输。Li 等人^[29]开发出一种具有液滴自分裂功能的表面,将撞击的液滴分成可预测的微液滴,并将它们沉积在预置点,以便同时进行多重检测。

尽管许多研究已经提出可实现微小液滴各向异性滑动的超疏水表面,但是此类各向异性表面的研究存在两个困难:(1)各向异性滑动特性的约束难实现^[11-12],

(2) 在特定滑动方向内易滑动特性难保持^[26]。这样的难点表明, 具有液滴定向运输控制的实现仍然是具有挑战性的研究方向。本研究报告了一种简单有效的在超疏水表面制备仿水稻叶亲水微轨道的方法, 可制备亲疏水复合图案化表面。通过调整相邻微轨道之间的距离, 改变液滴各向异性润湿及滑动特性。进一步提出了具有变密度亲水微轨道和曲线排列亲水微轨道的超疏水表面, 其具有在特定方向液滴可控定向引导的特性, 并引导水滴沿微轨道聚集到亲水末端点, 在集水、水滴混合及污渍去除等领域具有应用潜力。

1 材料及制备

1.1 材料、试剂及仪器

选择铝合金 (Al-Zn-Mg-Cu 等合金) 试样, 并使用磨抛机将其研磨抛光至表面粗糙度 Ra 为 $0.019\ \mu\text{m}$ 。采用的试剂包括 NaOH (AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、丙酮 (AR, 成都科龙试剂厂)、无水乙醇 (AR, 成都科龙试剂厂)、硬脂酸 ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, 相对分子质量 248.48, 天津圣奥化学试剂有限公司) 以及去离子水等。

使用到的仪器设备包括纳秒激光系统 (激光波长 $1064\ \text{nm}$, 频率 $20\sim 89\ \text{kHz}$, SCANLAB, 德国)、激光共聚焦扫描显微镜 (OLS4000, OLYMPUS, 日本)、

微纳轮廓划痕仪 (TR200, 时代集团公司)、扫描电子显微镜 (SEM, S-3000N, HITACHI, 日本)、接触角测量仪 (JC2000D2A, 上海中晨)、高速摄影机 (9501, AZ Instrument, 中国台湾) 以及光学相机等。

1.2 超疏水表面及亲水轨道制备

制备超疏水表面及其上仿水稻叶亲水微轨道基本包含以下步骤 (如图 1 所示):

1) 在室温 ($20\ ^\circ\text{C}$) 条件下, 将铝合金试样浸入 NaOH 溶液 ($1\ \text{mol/L}$) 中进行化学腐蚀, 静置反应容器 $2\ \text{h}$ 后, 取出试样, 然后在丙酮中对腐蚀试样超声清洗 $10\ \text{min}$ 。此操作使铝合金试样表面产生微米及纳米结构。

2) 将第 1 步化学腐蚀过后且具有微纳结构的铝合金试样浸入 $1\ \text{mmol/L}$ 的硬脂酸 ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) 乙醇-水溶液中 (作为溶剂的乙醇与去离子水的体积比为 $1:1$), 保持 $60\ ^\circ\text{C}$ 静置 $48\ \text{h}$ 后, 取出试样, 并放入真空干燥箱中, 在 $60\ ^\circ\text{C}$ 下保持 $2\ \text{h}$, 至表面完全干燥。此操作在蚀刻的铝合金上形成超疏水表面。

3) 使用纳秒激光系统在第 2 步制备的超疏水表面进行激光标刻, 设置激光功率为 $16\ \text{W}$, 频率为 $20\ \text{kHz}$, 光斑直径为 $20\ \mu\text{m}$, 扫描速度为 $300\ \text{mm/s}$ 。通过激光能量烧蚀超疏水层, 获得仿水稻叶亲水微轨道。

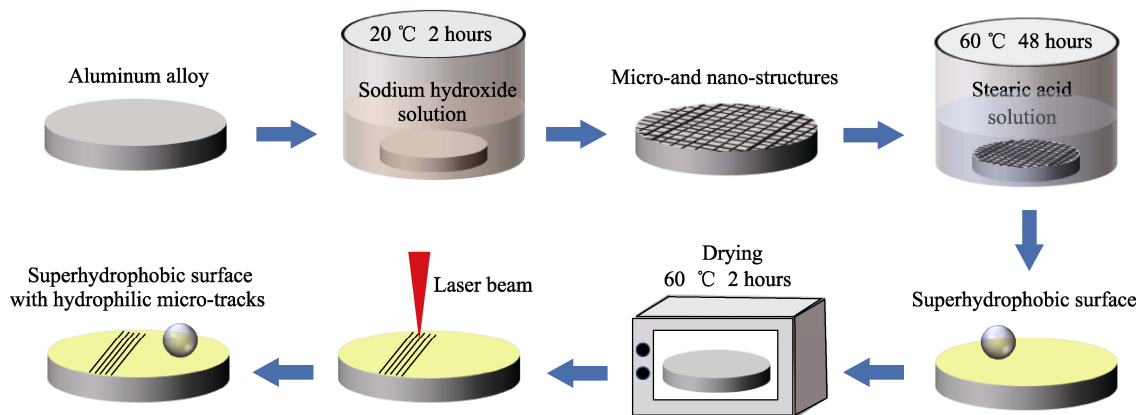


图 1 超疏水表面及其亲水微结构制备流程示意图

Fig.1 Fabrication processes of superhydrophobic surface and hydrophilic micro-tracks

2 结果及分析

2.1 超疏水表面及亲水微轨道形貌分析

首先使用光学相机对超疏水表面激光标刻形成的仿水稻叶亲水微轨道形貌进行观察, 液滴在具有亲水微轨道的超疏水表面, 呈现单向拉长的椭圆液滴状态, 如图 2a 所示。同时, 通过激光共聚焦扫描显微镜 (OLS4000) 对超疏水表面及亲水微轨道三维形貌进行表征。覆盖硬脂酸的超疏水表面呈现一定的粗糙形貌, 激光标刻形成的平行排列亲水微轨道具有加工

质量较好的边缘轮廓, 轨道底部及侧壁形貌统一, 如图 2b 所示。通过微纳轮廓划痕仪辅助对亲水轨道进行测量, 亲水微轨道深度约为 $30\ \mu\text{m}$, 宽度约为 $20\ \mu\text{m}$, 如图 2c 所示。

用 SEM 观察原始表面、亲水微轨道及超疏水表面, 如图 3 所示。由于高密度激光冲击, 亲水微轨道区域 (图 3b) 呈现粗糙钟乳石状凸起, 其 X 射线能谱 (EDS) 分析结果 (如图 3d) 与原始光滑表面基本一致, 均含少量 C、O 元素, 即表面基本没有硬脂酸存在而呈现亲水状态, 其接触角小于 9° (如图 3a 插图)。经过硬脂酸处理的表面 (如图 3c) 具有线状

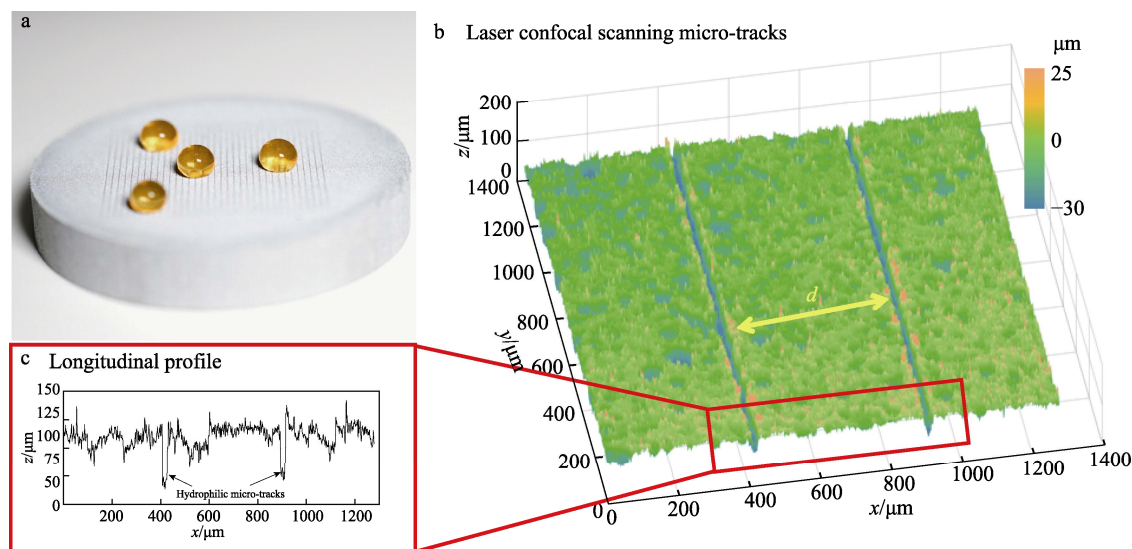


图2 复合亲水微轨道的超疏水表面及亲水微轨道形貌和深度

Fig.2 Photographical images of superhydrophobic surfaces with hydrophilic micro-tracks and measurement of morphology and depth

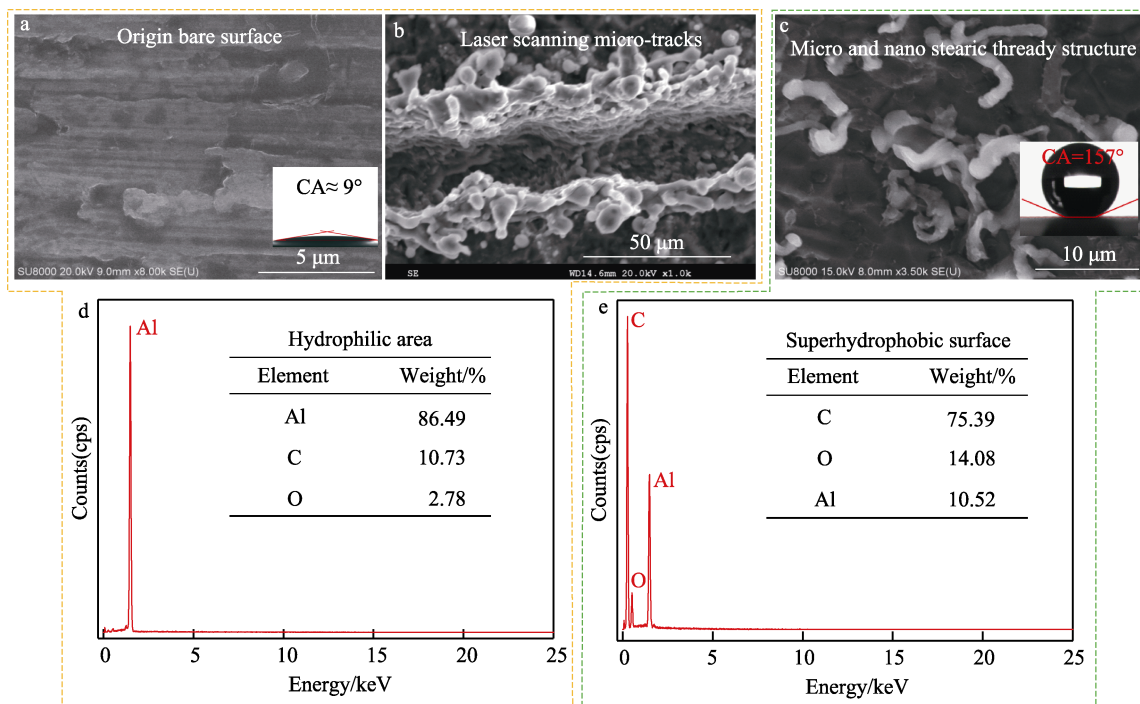


图3 原始表面、亲水微轨道及超疏水表面 SEM 图及 EDS 分析

Fig.3 SEM image and EDS analysis of the original surface, hydrophilic micro-tracks and superhydrophobic surface

硬脂酸高分子链，EDS 分析（如图 3e）表明，这些线状硬脂酸高分子链已经基本将铝合金表面完全覆盖形成超疏水表面，其接触角大于 157° （如图 3c 插图）。上述亲水微轨道和超疏水表面之间巨大的亲疏水性差异，为后续液滴各向异性润湿及定向操控提供了可能性。

2.2 各向异性润湿及滑动特性

将亲水条纹图案均布于整个超疏水表面，可得到具有水滴各向异性滑动表面。为测试超疏水表面亲水

微轨道各向异性润湿行为，将 $15\ \mu\text{L}$ 液滴通过微量注射器滴在表面，如图 4 所示。激光标刻的亲水微轨道的间距 d 分别为 300 、 400 、 500 、 600 、 $700\ \mu\text{m}$ 。分别从顶部观测可知，相邻亲水条纹之间的距离变小，即条纹密度增加，会使表面各向异性润湿性差异增强，进而逐渐将圆形液滴拉伸成椭圆形。

对上述 $15\ \mu\text{L}$ 液滴在亲水微轨道上的接触角进行测量，对于不同的轨道条纹间隔，在平行于微轨道方向，液滴具有稳定在 140° 至 150° 之间的接触角，然而在垂直于微轨道的方向上，随着轨道条纹间隔的增

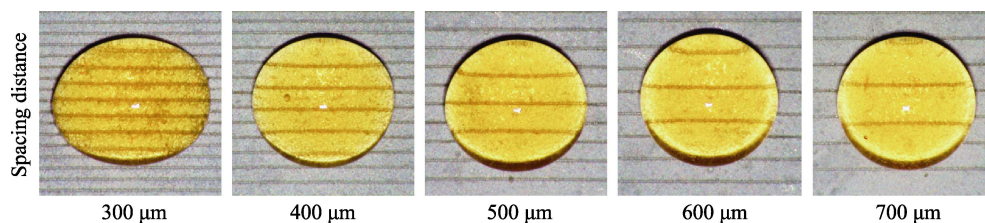


图 4 不同间隔宽度的亲水微轨道条纹上水滴的各向异性润湿行为

Fig.4 Anisotropic wetting behavior of water droplets on hydrophilic micro-track with different spacing distance

大, 接触角也明显增加, 如图 5 所示。这是由于亲水性微轨道具有将圆形液滴沿平行微轨道方向拉伸至椭圆形的趋势, 即亲水微轨道间隔越小, 在超疏水表面产生的亲水润湿性越大, 该方向液滴的接触角较小。而沿垂直微轨道方向, 液滴没有受到拉伸作用, 所以保持相对稳定的接触角。

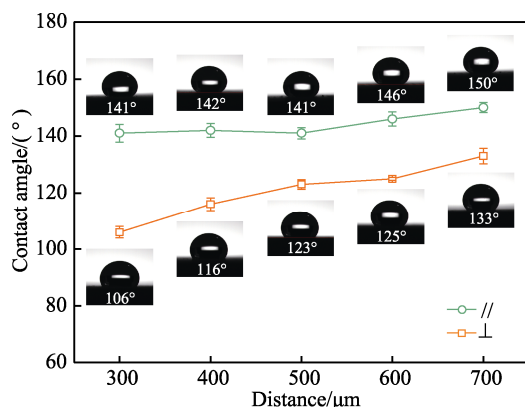


图 5 平行和垂直于微轨道方向不同间隔下接触角变化

Fig.5 The variation of contact angle at different spacing distance in the direction parallel to the micro-tracks and in the vertical direction

该各向异性润湿特性现象也在液滴滑动各向异性中有所体现。间隔为 300 μm 的亲水微轨道由于过于密集, 导致水滴在两个方向上都发生了粘附, 其滑动角都趋于 90°, 如图 6 所示。除了 300 μm 间隔的情况外, 液滴在平行微轨道方向的滑动角比垂直微轨

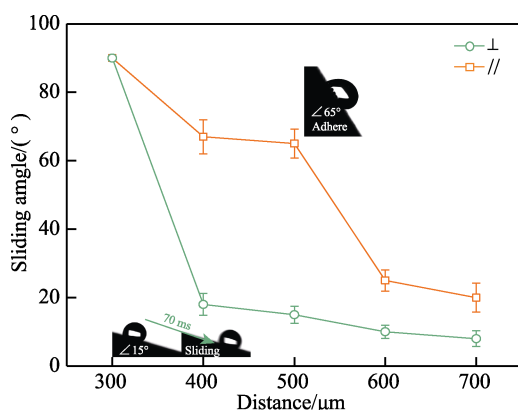


图 6 平行和垂直于微轨道方向不同间隔下滑动角变化

Fig.6 The variation of sliding angle at different spacing distance in the direction parallel to the micro-tracks and in the vertical direction

道方向的要小得多。同时, 随着微轨道间隔的增大, 即微轨道密度的减小, 平行方向上的滑动角急剧减小, 但是垂直方向减小较少。当微轨道间隔为 500 μm 时, 平行方向的滑动角仅为 15°, 与垂直方向滑动角相差 50°, 具有差异极大的各向异性润湿和滑动特性, 这主要归因于超疏水表面亲水微轨道造成的化学性质或表面能的差异。

2.3 滑动速度影响

使用高速相机 (9501 AZ Instrument) 观察微轨道间隔对水滴沿轨道滑动速度的影响。将体积为 15 μL 的液滴, 在倾斜角为 20°、长度为 16 mm 的超疏水表面的亲水微轨道顶端释放, 同时对测试液滴在没有微轨道的超疏水表面释放的情况, 高速摄影机抓拍如图 7 所示。在没有亲水轨道条纹的超疏水表面, 从初始释放到运动至微轨道长度末端仅用 110 ms。当亲水微轨道间隔的距离从 700 μm 调整至 600、500 μm 时, 滑动时间略微延长至 120 ms。当继续减小间距至 400 μm 时, 滑动时间大幅延长至 150 ms。当间距减小至 300 μm 时, 水滴粘附于表面无法滑动 (如图 6 所示)。结合图 6 中平行和垂直于微轨道方向不同间隔下滑动角的分析表明, 500 μm 的轨道条纹间隔下, 液滴各向异性润湿及滑动特性差异达到最大, 但其沿微轨道的滑动速度没有显著降低, 该排布参数是本研究中液滴快速定向引导的最佳值。

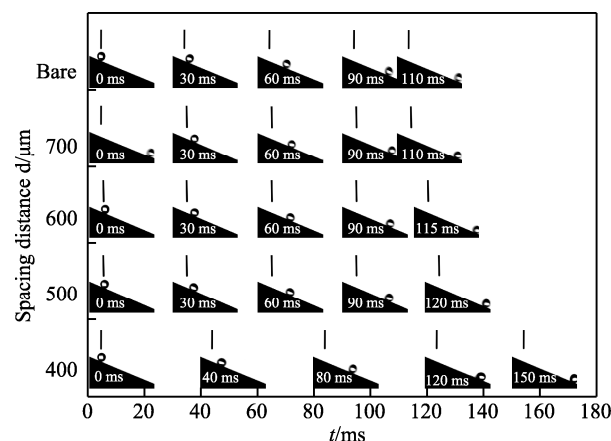


图 7 微轨道不同间隔对液滴定向引导速度差异高速摄影抓拍照片

Fig.7 High-speed photograph of variation of droplet directional guiding velocities at different spacing distance

除了上述微轨道间隔对各向异性润湿性和液滴滑动速度的影响以外,超疏水表面的亲水微轨道的收敛性排布将对液滴滑动性产生影响。设计收敛性排布微轨道,其亲水微轨道间隔由 $500\text{ }\mu\text{m}$ 向 $300\text{ }\mu\text{m}$ 过渡,如图 8 中插图所示。分别从间隔 $500\text{ }\mu\text{m}$ 和 $300\text{ }\mu\text{m}$ 两端释放液滴,与由疏向密滑动相比,由密向疏更容易且速度更快,即方向 2 的滑动速度明显快于方向 1,如图 8 所示。这样就进一步在超疏水表面形成了一个

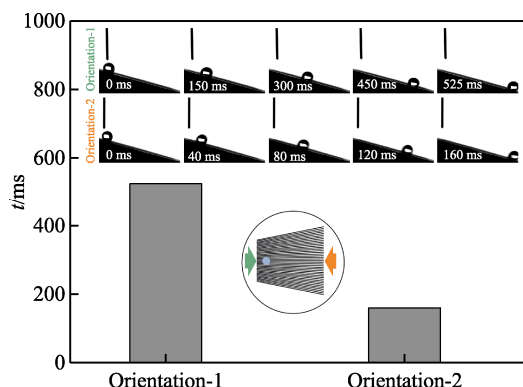


图 8 收敛性间隔微轨道两方向滑动时间对比及高速摄影照片
Fig.8 Comparison of sliding time in two directions of convergent micro-tracks and high-speed photography

水滴在特定单方向易滑动的微轨道设计。

2.4 滑动路径控制

除平行条纹外,进一步研究了弯曲轨道条纹上的液滴滑动及液流引导,实现超疏水表面复合亲水轨道可控液滴定向输送。水滴可以沿直线或 S 形条纹滑动,当滑动的液滴到达轨道条纹的末端时,微轨道的亲水性可以使其停止在轨道条纹末端,如图 9 所示。由于 S 形亲水微轨道的路径比直线轨道长,液滴在其上运动可以经过表面更多位置,这样的液滴运动路径控制在某些特定的工程领域(如散热控制等)具有重要的应用前景。

进一步地,在超疏水表面设计单端汇集的亲水微轨道,可以定向将水滴或水流向一个点进行引导或收集。围绕该会聚点的轨道条纹密度极高,形成亲水性较强区域,可暂时收集汇聚液滴并在达到一定体积时脱落释放。使用移液器分别按顺序释放第一、第二液滴,液滴受亲水微轨道约束,沿轨道定向滑动并在亲水点汇集,如图 10 所示。这对不同方向来源的液滴或液流的引导具有十分重要的意义,其可应用于形成微小液滴混合物,并执行自清洁和污渍粒子捕获任务。

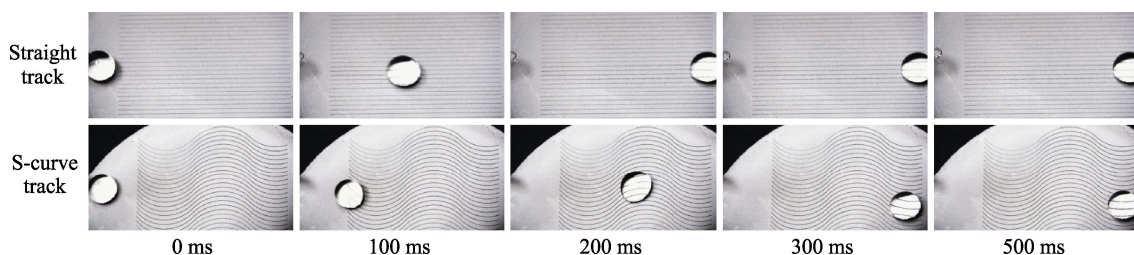


图 9 水滴沿直线和 S 形曲线滑动抓拍(倾斜角为 15°)

Fig.9 Selected shot snaps of water droplets sliding along straight and S-shaped micro-tracks (inclination angle 15°)

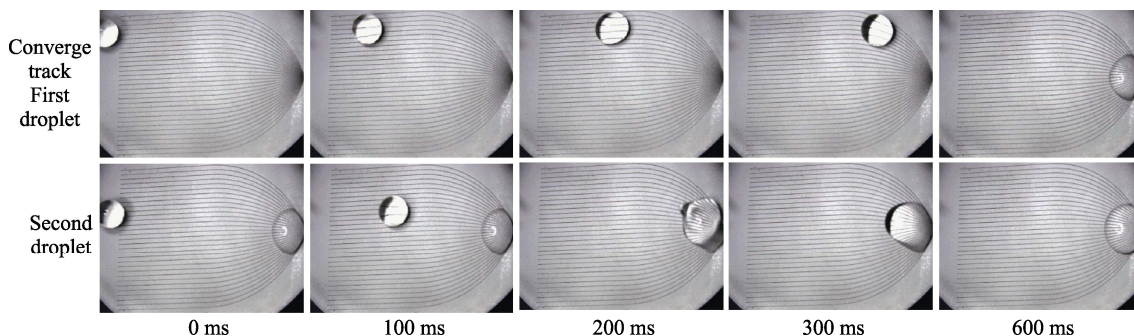


图 10 汇集形轨道条纹对水滴的引导和收集作用(倾斜角为 15°)

Fig.10 Guiding and collecting effects of convergent micro-tracks on water droplets (inclination angle 15°)

2.5 各向异性滑动分析

对液滴在亲水微轨道复合超疏水表面的各向异性润湿及滑动行为原理进行简要分析。在超疏水表面的亲水区域中,附着在轨道条纹上的水滴,由于微轨道的亲水特性,将被拉伸成椭圆形,如图 4 所示。由

于在液滴滑动方向前部和后部的表面能几乎相同,因此液滴在滑入轨道或沿轨道滑行时,不会获得或损失任何表面能,仅需要克服周围的摩擦阻力。当这些亲水微轨道被预润湿后(如图 11 所示),摩擦阻力会进一步减少。

当摩擦阻力小于驱动力(重力沿斜面向下的分力)

时,液滴在预润湿效应对液滴运动产生“牵引”作用而扩大接触面积的同时,减小接触角而向前滑动^[30-32],最终呈现被拉长的椭圆形,进而沿轨道移动。但是,垂直于微轨道方向,液滴受限于亲水轨道约束,仅在静止状态增大接触角,而不发生滑动^[30-32],液滴粘附于表面,如图 12 所示。当液滴有沿垂直于轨道条纹方向滑动的趋势(如图 12 所示)时,液滴将需要克服的张力 F_A 与液体和亲水轨道之间的粘性力 F_V 之和大于主要驱动力 F_R (重力沿斜面向下的分力),即如公式(1)所示。

$$F_A + F_V > F_R \quad (1)$$

以 15 μL 液滴在 500 μm 间隔微轨道上倾斜 15° 为例。液滴重力沿斜面向下的分力约为 $F_R = 63 \mu\text{N}$,依据 Furmidge 模型^[33],液滴将需要克服的张力 $F_A =$

396 μN ,依据牛顿内摩擦定律^[34],液体和亲水轨道之间的粘性力 $F_V = 0.65 \mu\text{N}$ 。液滴重力沿斜面向下的分力远小于液体表面张力和粘性力之和,所以在垂直亲水微轨道方向,液滴滑动困难,且更加密集的亲水微轨道条纹会进一步增加垂直亲水微轨道方向的滑动角。

然而,当液滴在沿亲水微轨道方向产生运动趋势时(如图 12 所示),只需要克服液体和亲水轨道之间的粘性力 F_V 和忽略不计的由超疏水表面形成的摩擦阻力,同时由于预润湿效应对液滴运动产生“牵引”作用,液体表面张力 F_A 将提供促进液滴滑动的向下分力,即如公式(2)所示。因此,液滴在平行于亲水微轨道的方向,滑动会更加容易,并且在较小倾角斜面上发生。

$$F_R + F_A > F_V \quad (2)$$

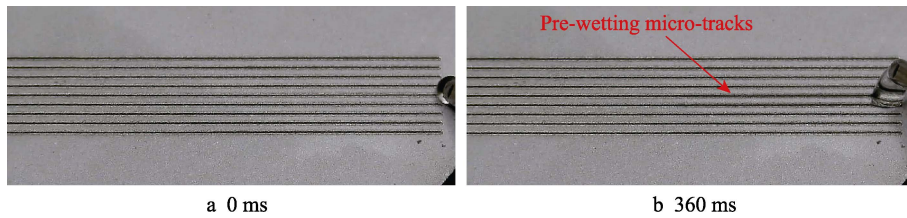


图 11 亲水微轨道上的液滴预润湿效果

Fig.11 Effect of droplet prewetting on hydrophilic micro-tracks

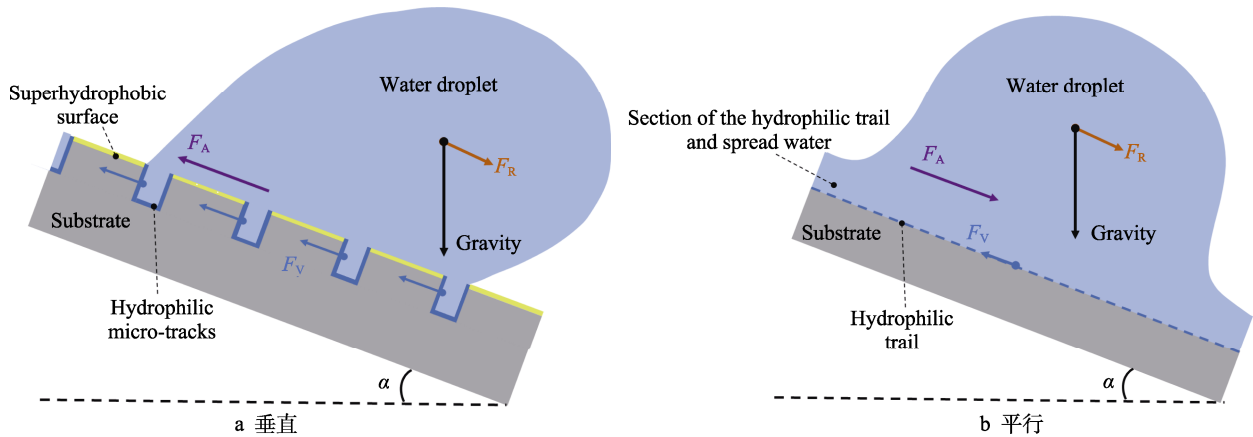


图 12 液滴在倾斜表面于垂直和平行微轨道方向的受力分析

Fig.12 Force analysis of droplet in vertical (a) and parallel (b) direction of micro-tracks on inclined surface

当液滴倾斜放置在复合表面时,图 13 虚线椭圆轮廓表示液滴可能偏移滑动后所处的位置。在垂直于轨道方向上具有侧向移动趋势的水滴会粘附于表面(如图 12 所示),因此液滴被限制在垂直于轨道方向而不能发生相对移动。覆盖在最左侧亲水轨道上的水滴部分(如图 13 中 S 区域),由于具有固液分离的趋势,往往会从固液接触转移到固气接触,其他亲水轨道与液滴的接触保持不变。将覆盖在最左侧亲水轨道上的水滴部分(如图 13 中 S 区域)作为研究对象,使得这一部分液滴脱离亲水微轨道表面需要粘附功 W ,其通常被认为是表面能的相反数,与界面的产生和破坏有关,见公式(3)。

$$W = -S[(\gamma_{s2-g} - \gamma_{l-s2}) - (\gamma_{s1-g} - \gamma_{l-s1})] \quad (3)$$

其中, S 是水滴覆盖的最左侧亲水轨道的面积(如图 13 所示)。下标 1、2 分别用于描述超疏水表面和亲水表面,下标 s、l、g 分别用于描述固体表面、液体、空气。根据杨氏方程,表面张力 γ 与接触角 θ 的关系可用公式(4)表示,对于超疏水表面和亲水表面,可进一步写成公式(5)和公式(6)。

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{l-s}}{\gamma_{l-g}} \quad (4)$$

$$\gamma_{s1-g} - \gamma_{l-s1} = \cos \theta_1 \cdot \gamma_{l-g} \quad (5)$$

$$\gamma_{s2-g} - \gamma_{l-s2} = \cos \theta_2 \cdot \gamma_{l-g} \quad (6)$$

将公式(5)和公式(6)代入公式(3)中,得到公式(7):

$$W=S(\cos\theta_1-\cos\theta_2)\gamma_{lg}$$
 (7)

根据对超疏水表面和激光标刻亲水区域的测量,其接触角分别为 157° 和 9° (如图3插图所示),水的表面张力 γ_{lg} 为 72 mN/m ,最左侧亲水轨道上的水滴接触面积 S 约为 0.03 mm^2 (以 $15\text{ }\mu\text{L}$ 液滴在 $500\text{ }\mu\text{m}$ 间隔微轨道上为例),粘附功 $W=4.13\times 10^{-3}\text{ mN}\cdot\text{mm}$ 。这意味着水滴在垂直于微轨道方向的滑动需要克服的由最左侧亲水轨道上的水滴接触部分所带来的表面能为 $4.13\times 10^{-3}\text{ mN}\cdot\text{mm}$,即表示需要外界对其做功,液滴才能发生相对滑动。因此,液滴在垂直于轨道方向的运动将受到限制。

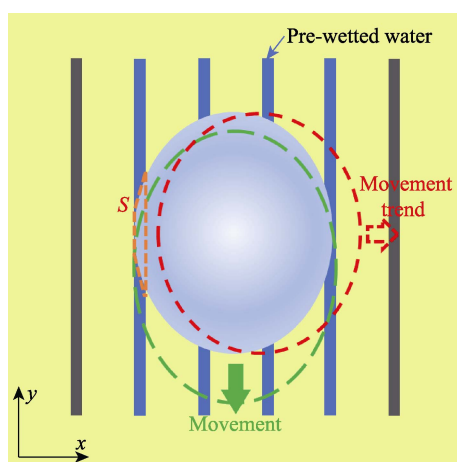


图13 预润湿亲水微轨道的水滴运动示意图
 Fig.13 Schematic diagram of droplet movement on pre-wetting hydrophilic micro-tracks

3 结论

本研究提出并制备了一种复合亲水微轨道的超疏水表面。在超疏水表面,通过激光烧蚀去除超疏水层,获得微细亲水轨道。所制备的复合亲水微轨道的超疏水表面,具有各向异性润湿和液滴可控定向引导的特性。研究结论如下:

1) 相邻亲水微轨道间距对平行和垂直微轨道方向的接触角和滑动角具有影响。随着亲水微轨道条纹间隔的减小,平行微轨道方向的接触角也明显减小,液滴沿轨道方向的滑动阻力明显增加。

2) 通过调整相邻微轨道间距,确定适合可控液滴定向输送的最佳间距为 $500\text{ }\mu\text{m}$,即达到平行方向和垂直方向 50° 滑动角的最大差值,滑动速度的损失较小。

3) 进一步提出了具有变密度亲水微轨道和曲线排列亲水微轨道的超疏水表面。其具有在特定方向可控液滴定向输送的特性,并引导水滴沿微轨道聚集到亲水末端点,在集水、水滴混合及污渍去除等领域具有应用潜力。

4) 通过分析得到,液滴在复合表面的各向异性润湿和定向滑动,是由于超疏水表面和亲水微轨道之间的表面能性质差异,以及毛细作用引起的预润湿效应。

参考文献:

- [1] FU Yu-chen, JIANG Jing-xian, ZHANG Qing-hua, et al. Correction: Robust liquid-repellent coatings based on polymer nanoparticles with excellent self-cleaning and antibacterial performances[J]. Journal of materials chemistry A, 2017, 5(3): 1313.
- [2] SU Xiao-jing, LI Hong-qiang, LAI Xue-jun, et al. Dual-functional superhydrophobic textiles with asymmetric roll-down/pinned states for water droplet transportation and oil-water separation[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(4): 4213-4221.
- [3] DONG Ting, MCCARTHY T J. Superhydrophobic, low-hysteresis patterning chemistry for water-drop manipulation[J]. ACS applied materials & interfaces, 2017, 9(47): 41126-41130.
- [4] ZHENG Yong-mei, BAI Hao, HUANG Zhong-bing, et al. Directional water collection on wetted spider silk[J]. Nature, 2010, 463(7281): 640-643.
- [5] HE Min, DING Yue, CHEN Jing, et al. Spontaneous uphill movement and self-removal of condensates on hierarchical tower-like arrays[J]. ACS nano, 2016, 10(10): 9456-9462.
- [6] ZHANG Hui, HUA Meng, DONG Guang-neng, et al. Boundary slip surface design for high speed water lubricated journal bearings[J]. Tribology international, 2014, 79: 32-41.
- [7] WARE C S, SMITH-PALMER T, PEPOU-CHAPMAN S, et al. Marine antifouling behavior of lubricant-infused nanowrinkled polymeric surfaces[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(4): 4173-4182.
- [8] LI Jia-qian, ZHOU Xiao-feng, LI Jing, et al. Topological liquid diode[J]. Science advances, 2017, 3(10): 3530.
- [9] FANG Yao, YONG Jia-le, CHEN Feng, et al. Bioinspired fabrication of Bi/tridirectionally anisotropic sliding superhydrophobic PDMS surfaces by femtosecond laser[J]. Advanced materials interfaces, 2018, 5(6): 1701245.
- [10] DU Qi-feng, AI Jun, QIN Zhong-li, et al. Fabrication of superhydrophobic/superhydrophilic patterns on polyimide surface by ultraviolet laser direct texturing[J]. Journal of materials processing technology, 2018, 251: 188-196.
- [11] LONG Jiang-you, FAN Pei-xun, JIANG Da-fa, et al. Anisotropic sliding of water droplets on the superhydrophobic surfaces with anisotropic groove-like micro/nano structures[J]. Advanced materials interfaces, 2016, 3(24): 1600641.
- [12] YONG Jia-le, YANG Qing, CHEN Feng, et al. A simple way to achieve superhydrophobicity, controllable water adhesion, anisotropic sliding, and anisotropic wetting based

- on femtosecond-laser-induced line-patterned surfaces[J]. *J mater chem A*, 2014, 2(15): 5499-5507.
- [13] WU Dong, WANG Jian-nan, WU Si-zhu, et al. Three-level biomimetic rice-leaf surfaces with controllable anisotropic sliding[J]. *Advanced functional materials*, 2011, 21(15): 2927-2932.
- [14] MALVADKAR N A, HANCOCK M J, SEKEROGLU K, et al. An engineered anisotropic nanofilm with unidirectional wetting properties[J]. *Nature materials*, 2010, 9(12): 1023-1028.
- [15] GAO Xue-feng, JIANG Lei. Water-repellent legs of water striders[J]. *Nature*, 2004, 432(7013): 36.
- [16] PARKER A R, LAWRENCE C R. Water capture by a desert beetle[J]. *Nature*, 2001, 414(6859): 33-34.
- [17] ZHENG Yong-mei, GAO Xue-feng, JIANG Lei. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings[J]. *Soft matter*, 2007, 3(2): 178-182.
- [18] COMANNS P, BUCHBERGER G, BUCHSBAUM A, et al. Directional, passive liquid transport: The Texas horned lizard as a model for a biomimetic 'liquid diode'[J]. *Journal of the Royal Society, interface*, 2015, 12(109): 20150415.
- [19] CHEN Hua-wei, ZHANG Peng-fei, ZHANG Li-wen, et al. Continuous directional water transport on the peristome surface of *nepenthes alata*[J]. *Nature*, 2016, 532(7597): 85-89.
- [20] CHU Kuang-han, XIAO Rong, WANG E N. Uni-directional liquid spreading on asymmetric nanostructured surfaces[J]. *Nature materials*, 2010, 9(5): 413-417.
- [21] DANIEL S. Fast drop movements resulting from the phase change on a gradient surface[J]. *Science*, 2001, 291(5504): 633-636.
- [22] ZHANG Yong-lai, XIA Hong, KIM E, et al. Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique structural and functional properties[J]. *Soft matter*, 2012, 8(44): 11217.
- [23] 鲁祥友, 潘雨阳, 谢远来. 微纳复合结构超疏水铝表面抑霜特性研究[J]. *表面技术*, 2020, 49(3): 106-111.
- LU Xiang-you, PAN Yu-yang, XIE Yuan-lai. Frost inhibition characteristics of superhydrophobic aluminum surface of micro-nano composite structure[J]. *Surface technology*, 2020, 49(3): 106-111.
- [24] 周宝玉, 杨辉, 冯伟, 等. 超疏水材料表面冷凝液滴自移除及液滴尺寸分布规律[J]. *表面技术*, 2020, 49(5): 170-176.
- ZHOU Bao-yu, YANG Hui, FENG Wei, et al. Self-propelled and size distribution of condensate droplets on superhydrophobic surfaces[J]. *Surface technology*, 2020, 49(5): 170-176.
- [25] 周冬冬, 纪献兵, 代超, 等. 超亲水-疏水组合竖直表面强化蒸汽冷凝传热[J]. *机械工程学报*, 2018, 54(10): 182-187.
- ZHOU Dong-dong, JI Xian-bing, DAI Chao, et al. Steam condensation heat transfer enhancement on superhydrophilic-hydrophobic hybrid vertical surface[J]. *Journal of mechanical engineering*, 2018, 54(10): 182-187.
- [26] XU Chen, FENG Rui, SONG Fei, et al. Continuous and controlled directional water transportation on a hydrophobic/superhydrophobic patterned surface[J]. *Chemical engineering journal*, 2018, 352: 722-729.
- [27] DORRER C, RÜHE J. Some thoughts on superhydrophobic wetting[J]. *Soft matter*, 2009, 5(1): 51-61.
- [28] WANG Shu-li, WANG Tie-qiang, GE Peng, et al. Controlling flow behavior of water in microfluidics with a chemically patterned anisotropic wetting surface[J]. *Langmuir*, 2015, 31(13): 4032-4039.
- [29] LIU Ji-yu, SONG Jin-long, WANG Guan-song, et al. Maskless hydrophilic patterning of the superhydrophobic aluminum surface by an atmospheric pressure microplasma jet for water adhesion controlling[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(8): 7497-7503.
- [30] NOSONOVSKY M, BHUSHAN B. Roughness-induced superhydrophobicity: A way to design non-adhesive surfaces[J]. *Journal of physics: Condensed matter*, 2008, 20(22): 225009.
- [31] NOSONOVSKY M. Multiscale roughness and stability of superhydrophobic biomimetic interfaces[J]. *Langmuir: The ACS journal of surfaces and colloids*, 2007, 23(6): 3157-3161.
- [32] ZHANG Wen-luan, WANG De-hui, SUN Zheng-nan, et al. Robust superhydrophobicity: Mechanisms and strategies[J]. *Chemical Society reviews*, 2021, 50(6): 4031-4061.
- [33] FURMIDGE C G L. Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention[J]. *Journal of colloid science*, 1962, 17(4): 309-324.
- [34] GEORGE H F, QURESHI F. Newton's law of viscosity, Newtonian and non-Newtonian fluids[M]. Boston: Springer US, 2013: 2416-2420.