第 27 卷 第 3 期
2013 年 06 月

实 验 流 体 力 学
Journal of Experiments in Fluid Mechanics

Vol. 27, No. 3
Jun., 2013

文章编号：1672-9897(2013)03-0001-06

壁面带微结构管道内 Cassie 状态稳定性的实验研究

孙树伟，郑 旭，孔高攀，李战华

（中国科学院力学研究所 非线性力学国家重点实验室，北京 100190）

摘要：保持液体在微结构表面处于 Cassie 状态，是流动减阻的关键。首先利用 MicroPTV 分别测量了带微结构侧壁处于 Cassie 和 Wenzel 状态下的流场速度，表明 Cassie 状态下近壁速度提高至光滑表面的 1.6 倍，而 Wenzel 状态下近壁速度将减小。通过精细控制微管道的驱动压强，观察了液体在近壁由 Cassie 向 Wenzel 状态的转变，并测出 C/W 转变的临界压强值 Δp_{cr} 约 10.9kPa，与 Laplace 理论预测值 10.15kPa 基本相符。考虑到 Cassie 状态失稳也会发生在液体进样过程中，实验还观察了微结构角点对液体进样的“锚定”作用，并初步分析了液体进样中自由液面在微结构表面保持 Cassie 状态的条件。

关键词：减阻；微结构；锚定；临界压强；MicroPTV

中图分类号：O363.2 **文献标识码**：A

Experimental study of cassie state stability inside a microchannel with microstructured surface

SUN Shu-wei, ZHENG Xu, Kong Gao-pan, Li Zhan-hua

(State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Keeping liquid stay at Cassie state at the surface of microstructured wall in the microchannel is a key point of drag reduction. In this paper, MicroPTV was used to measure the flow velocity profiles under Cassie/Wenzel states near microstructured wall respectively. The results showed that the velocity near microstructured wall under Cassie state was 1.6 times as great as near a smooth wall, on the other hand, the velocity under Wenzel state decreased. By controlling precisely the driven pressure, we observed the transition process from Cassie state to Wenzel state of the liquid-solid surface near the microstructures in a microchannel. It is shown that the critical transition-pressure is about 10.9kPa, which is in good agreement with the theoretical value 10.15kPa based on Laplace equation. Considering the transition from Cassie state to Wenzel state could happen during liquid injection into the microchannel, the “anchor” effect of the corner point of microstructure is observed, and an analysis is given to explain how the interface near microstructures maintains Cassie state during injection.

Key words: drag reduction; micro structure; anchor effect; critical pressure; MicroPTV

0 引 言

微流控芯片具有操控微米尺度流动的功能，在生物工程、材料制备等领域有广泛的应用前景。而降低流体输运能耗一直是芯片设计追求的目标。近 10 年来的研究表明，具有微/纳结构的疏水表面有明显减阻效果[1-2]。例如 Ou[2] 等在微柱和微槽组成的两种超疏水硅表面上进行了减阻测量，发现该表面的滑移长度达到微米量级，减阻效率随着微结构间距的增大和管道高度的减小而增大，最高可达 40%。带微结构表面减阻的原因在于微结构附近的液体处于 Cassie[3] 状态，即液体完全悬浮在微结构上方，使得微结构之间充满空气，液气界面的存在导致液固接触面积减小从而降低了流动阻力。而如果液体在带微结构表面处于 Wenzel[4] 状态，则液体完全充满于微结构之间，液固接触面积较光滑壁面增大，从而增加了流动阻力。因此，如何保持微结构表面的液体处于 Cassie 状态，成为利用微结构减阻方法中值得关注的问题。

根据 Laplace 公式，微结构附近液体由 Cassie 状

收稿日期：2012-02-23；**修订日期**：2012-08-31
基金项目：国家自然基金(10872203)和中科院重要方向性项目(CASKJCX2-YW-H18)资助

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

态转换为 Wenzel 状态时存在临界压力(见 1.3 节公式(3)),该值与微结构间距 b 有关(图 2)。静止液滴在固体表面上发生 C/W 转变已有许多研究[5-8]。液滴在疏水表面上处于 Cassie 状态的主要影响因素是表面的化学成分和几何形状。一旦克服了从高表面能的 Cassie 状态转化为低表面能的 Wenzel 状态的能量壁垒,C/W 转换就可发生[7-8]。但对管道内液体流过带结构表面处于 Cassie 或者 Wenzel 状态的研究不多。2008 年 Byun 等[9]利用 MicroPIV(Micro Particle Image Velocimetry)系统测量了带有横向沟槽疏水表面的微管道流速,并研究了流量及微结构几何形状对 C/W 转换的影响。他们发现只要微结构突起平台宽度 a 和间距 b 满足 $(a+b)/a>8$ 以后,在 3 种实验流量 2.4、4.8 和 9.6μl/min 下,均可发生 C/W 转换,而 $(a+b)/a\leqslant 8$ 则均不会发生 C/W 转换。而实际应用中,人们更关心 C/W 转换的临界压强 Δp_{cr},但目前尚未开展 Δp_{cr} 实验测量。

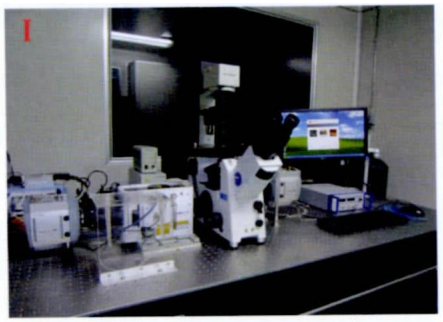
在流动建立后,驱动压力超过临界压力会发生 C/W 转换,在进样过程中,液柱自由面在通过壁面微结构时,也会发生 C/W 转变。因此进样时如何保持微结构表面处于 Cassie 状态也值得关注。Huang 等人用 LB 数值模拟方法[10]研究液滴在有结构管道内的运动,计算结果清楚表明液体在疏水微结构表面更容易处于 Cassie 状态,而且微结构拐点对自由液面推进有阻碍作用。但此现象尚未有实验证实。

研究了在具有壁面微结构的微流道中近壁液体处于 Cassie 状态的压力条件。首先,通过压强控制系统(MFCS)测量 Cassie 状态向 Wenzel 状态转换的临界驱动压强,并与 Laplace 理论值进行比较。实验观察了进样时液柱自由面在微结构表面的跳跃式前进过程,并分析了进样时壁面微结构拐角点对于 Cassie 状态向 Wenzel 状态转变的阻碍作用。为了定量显示 Cassie 状态减阻效果,上述实验开始前对微管道速度场进行了测量。

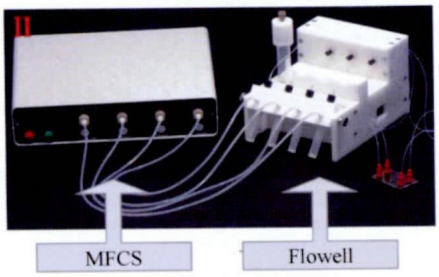
1 实验装置和方法

1.1 实验装置

实验在中国科学院力学研究所 LNM 实验室的微流动测量平台上进行,速度测量采用 MicroPTV (Micro Particle Tracking Velocimetry)系统[11](图 1(a)),包括 Olympus IX71 倒置荧光显微镜和 EMCCD 图像采集系统以及 z 向定位装置 PI。流场观测采用 100X/NA=1.35 油镜和 100W 汞灯照明。压力驱动采用 MFCS 压强控制系统(图 1(b)),压强调节的响应时间为 0.15s,精度在 0.5%以内。实验液体为纯水,示踪粒子采用直径 200nm 的聚苯乙烯荧光粒子,粒子体积浓度约为 10^{-5}。



(a) 测量平台



(b) 压强控制系统

图 1 微流动测量平台和 MFCS 压强控制系统

Fig. 1 Platform of micro flow measurement and MFCS pressure control system

1.2 微管道制作

PDMS 微管道采用标准的软光刻方法制作,微管道长 $L=1.0\pm0.1$cm、高 $H=6.2\pm0.1$μm、宽 $w=22.4\pm0.1$μm(图 2)。为了便于观测液固界面,管道的一个侧壁保持光滑($y=w/2$),另一侧壁加工了凹陷式微结构($y=-w/2$)。本组曾在光滑 PDMS 表面加工微结构,使得其表观接触角提高至 146°(图 3)。借助该方面的研究[12],管道内设计的微结构的宽度 $a=1.8$μm,深度 $h=6.0$μm,间距 $b=5.8$μm ($l=a+b$)。由图 6 看出,在液体进样时,最大前进角可达 145°。

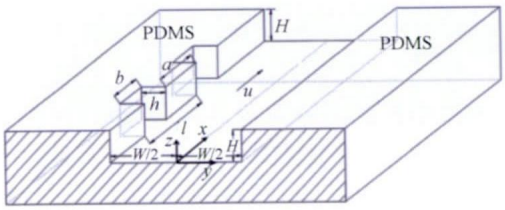


图 2 侧壁带微结构管道几何尺寸及流场坐标图

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental microchannel with microstructure at sidewall including the physical dimensions and coordinates

1.3 图像采集与数据处理方法

(1) 速度场测量

采用 PTV 方法测量速度场。将显微镜焦平面定位至 $z=H/2$ 处,设定曝光时间 Δt_e 为 0.015s 或 0.020s,

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

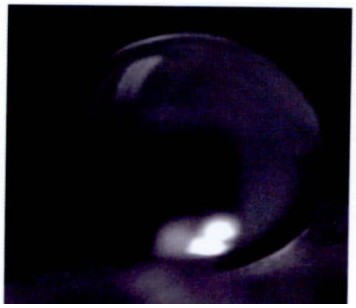


图 3　液滴在带微结构表面的照片[12]

Fig. 3　Water droplet on a microstructured PDMS surface[12]

每帧图像上记录曝光时间内粒子的运动轨迹，拍摄 100～300 帧图像序列。驱动压强在 6.0kPa 时，流体保持 Cassie 状态，拍摄此驱动压力下的流场。增大驱动压强，使 Cassie 转变为 Wenzel 状态后，再将驱动压强降低到 6.0kPa，拍摄相同驱动压强下 Wenzel 状态下的图像。对于采集的图像，沿微管道宽度 y 方向均匀划分 10 个判读区，每个判读区宽约 2.2μm。在连续拍摄的照片上读取相应判读区内的粒子轨迹，然后做平均，确定为该判读区的测量速度。

为了与理论速度剖面进行比较，根据 White 给出的三维光滑管道在无滑移边界条件公式，获得管道截面上速度分布为[13]：

$$u_x(y,z)=\frac{4H^2\Delta p}{\pi^3\mu L}\sum_{n=1,3,5\ldots}^{\infty}\frac{1}{n^3}\left[1-\frac{\cosh(n\pi\frac{y}{H})}{\cosh(n\pi\frac{w}{2H})}\right]\sin(n\pi\frac{z}{H}) \tag{1}$$

其中 Δp 为驱动压强，μ 为水动力粘度，L 为微管道的长度。将实验管道几何参数和驱动压强代入公式(1)得到理论速度剖面。

(2) Cassie/Wenzel 状态转换的临界压强测量

在测量 Cassie 和 Wenzel 状态转换的临界压强时，观测平面同样位于管道中央距离底壁 $z=3.1\mu m$ 处。驱动压强范围由下述理论预测。

光滑管道液体进样时，弯曲液气界面的毛细压强由 Laplace 公式计算：

$$\Delta p_{in}=-2\gamma_{LV}\cos\theta\left(\frac{1}{w}+\frac{1}{H}\right) \tag{2}$$

其中，液气表面张力 $\gamma_{LV}=7.2\times10^{-2}$ N/m，光滑 PDMS 表面接触角 $\theta=102°$。管道宽 $w=22.4\mu m$，高 $H=6.2\mu m$，由此得到 $\Delta p_{in}=6.2$kPa。只有当驱动压强大于 Δp_{in}，液体才能进入微管道。进样后，液体在微结构间隙保持 Cassie 状态的临界压强同样由 Laplace 公式计算得到：

$$\Delta p_{cr}=-2\gamma_{LV}\cos\theta\left(\frac{1}{b}+\frac{1}{H}\right) \tag{3}$$

其中，b 和 H 分别为微结构凹陷部分的宽度和深度，θ 为液固接触角。C/W 转变的临界压强为 $\Delta p_{cr}|_{th}=10.15$kPa。

2　实验结果和讨论

2.1　速度场测量结果

MicroPTV 速度测量结果如图 4 所示，实验雷诺数 $Re=0.027$。测量平面位于管道深度 $z=3.1\mu m$ 处。符号“•”表示 Cassie 状态下的速度测量值，“▲”表示 Wenzel 状态下的速度测量值，实线为公式(1)给出的理论速度分布。速度剖面右侧($y>0$)靠近光滑表面，而左侧($y<0$)靠近带结构表面。从实验结果看出：(1) 在光滑壁面 $y>0$ 一侧，Cassie 或 Wenzel 状态下的测量速度值均与理论值相符。而靠近微结构 $y<-7\mu m$ 一侧，Cassie 状态下的速度明显大于理论值；(2) 在微结构附近(距离微结构突起约 1.5μm)，Cassie 状态的速度是理论值的 1.59 倍，而 Wenzel 状态下的速度仅为理论值的 0.84 倍。Cassie 状态下近壁速度明显大于光滑表面或 Wenzel 状态下速度值，具有明显减阻效果，而 Wenzel 状态使阻力增大。由于 Cassie 状态下，管壁微结构使得液固接触面部分被液气接触面所取代，减小了流体流过壁面的摩擦阻力，使得流动加快。而 Wenzel 状态下流体仍与固体壁面接触，而且壁面微结构增加了流体在微结构之间的流动路程和流态复杂性，从而增加了流动阻力。

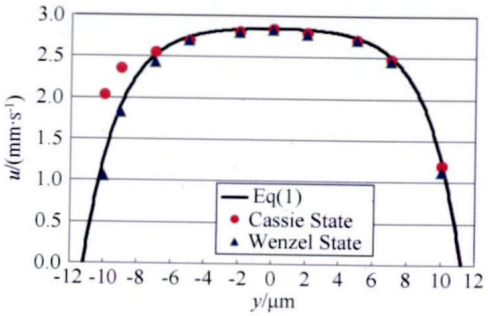


图 4　Cassie/Wenzel 状态下流速测量值与无滑移三维理论速度剖面比较($y=11.2\mu m$ 为光滑壁面，$y=-11.2\mu m$ 为带微结构壁面)

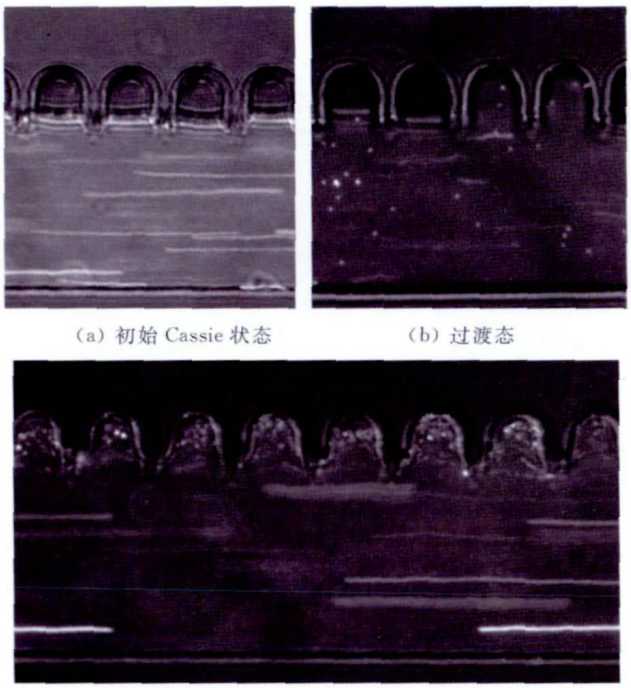
Fig. 4　Direct comparison of the velocity results of Cassie or Wenzel state measured by Micro-PTV, the solid line indicates the theoretical velocity profile with no slip boundary condition. Note that $y=11.2\mu m$ is the position of the smooth wall and $y=-11.2\mu m$ is the location of the microstructured wall

2.2　临界驱动压强测量

在距离管道入口 0.5cm 和距离底壁 $z=3.1\mu m$ 的水平面观测流动。当进样驱动压强 $\Delta p=6.0$kPa 时，

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

液体在微结构间隙处于 Cassie 状态(图 5(a))。利用 MFCS 系统取 1.0kPa 增量逐步提高压强。若液气界面 Cassie 状态在 5min 内没有变化,继续增加 1.0kPa。当压强增加到 10.9kPa 时,液气界面开始向微结构间隙内部扩展。从图 5(b)中可以看到,左边第 1 个间隙为液体浸润深度约 $h/3$,第 2 个间隙尚为 Cassie 状态,第 3 个和第 4 个间隙已经完全转变为了 Wenzel 状态。保持 10.9kPa 压强 1min 后,管道内微结构间隙处的 Cassie 状态完全消失(图 5(c)),仅在管道下游出口处约有 10 个间隙保持为过渡态。整个管道加工的微结构约 1300 个,在 10.9kPa 的驱动压强下 99%的微结构间隙在 1min 内均发生了 C/W 状态转变。



(a) 初始 Cassie 状态 (b) 过渡态

(c) Wenzel 状态

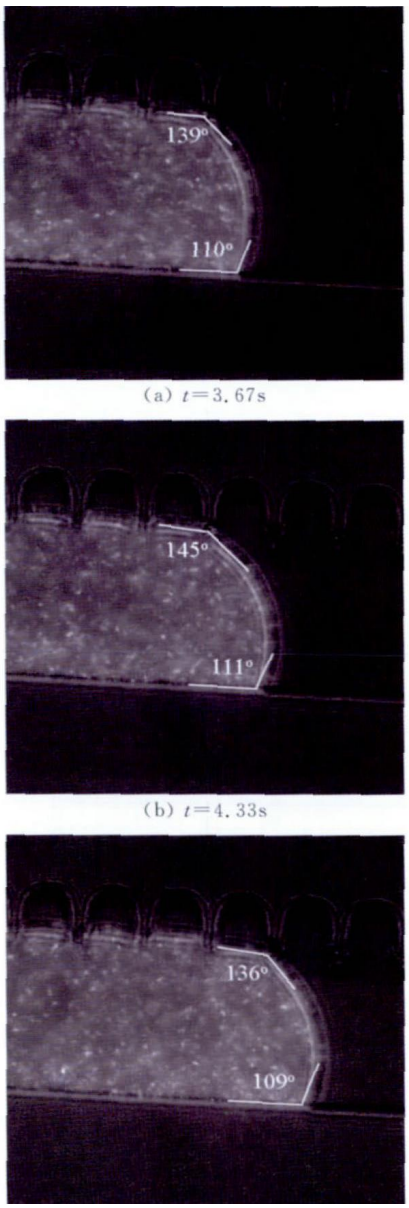
图 5 微管道浸润过程

Fig. 5 Wetting process in the microchannel

根据公式(3)计算的微结构保持 Cassie 状态的临界压强 Δp_{cr} 为 10.15kPa,实验测量值 Δp_{cr} 为 10.9kPa,测量值相对于理论值偏大 7.4%(0.75kPa)。误差来源可能是微结构顶部转角的加工误差,并非严格的直角。显然利用 Laplace 公式计算的临界压强可初步预测 Cassie 状态向 Wenzel 状态的转变,而且由公式(3)说明 Δp_{cr} 对微结构间隙宽度 b 比微结构 a 宽度更敏感。

2.3 进样过程观测

在液体进样过程中,实验观察到自由液面前进到微结构角点时会暂时停止前进,出现"锚定"现象,而光滑壁面处的液面继续前进(图 6(a),(b))。自由液面形状的改变使得角点处的液体接触角增大到 139°,而光滑壁面接触角仍保持约 110°。当时间变化 $\Delta t=0.67$s 后,自由液面保持向前运动,微结构角点处接触角进一步增大(图 6(b)),达到 145°,光滑壁面接触角略微增大到 111°。继续观察 $2\Delta t$ 时间,当 $t=5.67$s 时,液气弯曲液面搭到下游微结构上,自由液面形状恢复如图 6(a)所示形状,此时,微结构角点处接触角减小到约 136°,光滑壁面接触角也略微减小到 109°。整个过程中,微结构侧壁处液体保持 Cassie 状态。由于微结构的"锚定"作用,液气界面在微结构表面"跳跃式"前进,且自由液面在微结构表面的推进比光滑表面滞后。微结构"锚定"效应对保持 Cassie 状态起重要作用。



(a) $t=3.67$s

(b) $t=4.33$s

(c) $t=5.67$s

图 6 液体进样时被微结构角点"锚定"的观测

Fig. 6 The observation of the curved liquid-gas interface "anchored" at the corner point of the microstructure during liquid injection

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.4　微结构角点对 Cassie 状态稳定的作用

进一步分析进样过程中微结构突起的角点对稳定 Cassie 状态的作用。设疏水壁面 PDMS 接触角为 $\theta(\theta>\pi/2)$，γ_{SL}、γ_{LV} 和 γ_{SV} 分别表示液固、液气和固气界面的表面张力系数。如图 7 所示，液体流动沿 x 方向，微结构间隙开口方向沿管道侧壁法向 y。微流道及微结构尺寸见 1.2 节，微结构角点位置为 O。

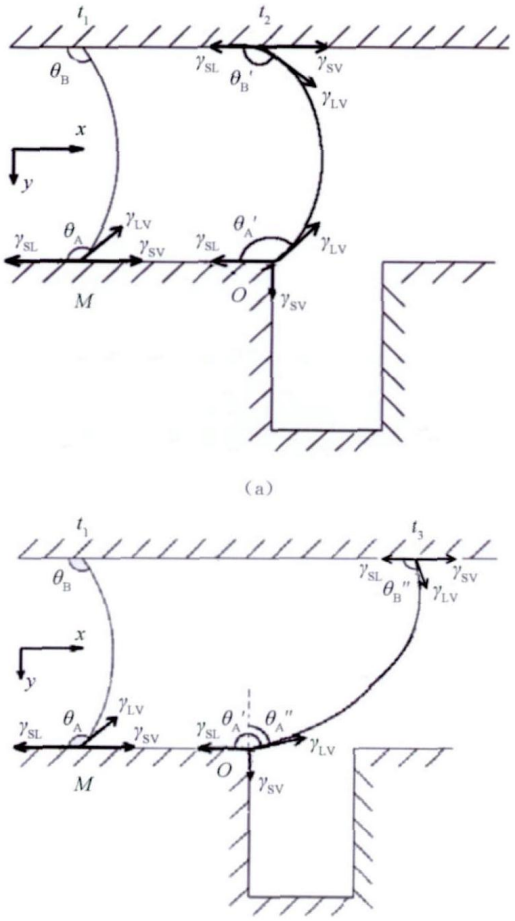


图 7　液体进样时微结构拐角处“锚定”作用示意图

Fig. 7　Schematic diagram of the “anchor” effect at the corner point of the microstructure during the liquid injection

当液柱进入管道后流经光滑壁面区，t_1 时刻弯曲自由液面在固壁 M 点处液气固三相表面张力在水平方向的分量满足 Young 公式：

$$\gamma_{SL}-\gamma_{SV}=-\gamma_{LV}\cos\theta_A \tag{4}$$

此处 θ_A 为液面前进角（图 7(a)）。(4)式表示液柱自由面在固壁处沿 x 方向所受表面张力达到平衡。当 t_2 时刻液体进样到达角点 O 时，处于表面斜率不连续点，出现“锚定”现象[5]，液面在 O 点被“钉住”。而管道另一侧壁为光滑表面，液体继续向前，使得自由面拉斜，前进角增大 $\theta_A'>\theta_A$，上表面前进角 θ_B' 略大于 θ_B。如果微结构间隙 b 设计合理，自由液面拉长后可以接触到下一个微结构的前角点，气体被封在间隙中，Cassie 状态出现。而在自由液面封闭间隙之前，液气界面在 O 点上被拉伸的最大限度（图 7(b)），即 θ_A' 达到 $\theta_{A\max}'$ 仍保持液体不进入间隙的条件可做以下简单分析。

为了方便考虑角度正余弦的符号，设接触角为 $\theta_A''(\theta_A''+\frac{\pi}{2}=\theta_A')$，在 O 点三相表面张力在 x 和 y 方向的平衡方程分别为：

$$\gamma_{SL}=\gamma_{LV}\cos\theta_A'' \tag{5}$$

$$\gamma_{SV}=\gamma_{LV}\sin\theta_A'' \tag{6}$$

如果 θ_A'' 再增大，即 $\cos\theta_A''$ 减小，则液体有可能转过 O 点浸入微结构间隙。因此从方程(5)和(6)推导保持液体留在微结构间隙外的条件。将方程(5)减去(6)得到：

$$\frac{\gamma_{SL}-\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}=\sin\theta_A''-\cos\theta_A''=\sqrt{2}\sin(\theta_A''-\frac{\pi}{4}) \tag{7}$$

即当 $\sin(\theta_A''-\frac{\pi}{4})\le\frac{\gamma_{SL}-\gamma_{SV}}{\sqrt{2}\gamma_{LV}}$ 可以保证液体不浸入间隙。将 Young 公式(4)代入公式(7)即可得：

$$\sin(\theta_A''-\frac{\pi}{4})=-\cos\theta_A/\sqrt{2} \tag{8}$$

由此式可估计 θ_A'' 的大小。如果 $\theta_A\sim110°$，则 $\theta_A''=45°+14°=59°$。只要当 $\theta_A'\le59°+\frac{\pi}{2}=149°$ 可使液面在 O 点驻留。从 2.3 节实验结果看出，液面前进角由 139°增大到 145°后即与下一微结构接触，因此液面保持在 Cassie 状态。可见，要维持 Cassie 状态稳定性，微结构间隙宽度不能过大，使液面尚未向下浸润就接触到下一个微结构前角点，如实验图 6(c)所示。此后，两个微结构将共同承担抵抗浸润的作用，直到外加压力大于微结构间隙处弯曲液面所能承受的临界毛细压，Cassie 状态才会向 Wenzel 状态转换（参考 2.2 节）。

此处需要说明，上述分析中没有引入自由液面压力效应，也没有考虑自由液面实际形状，因此无法定量计算 $b_{\max}$。另外微结构角点对平移中的自由液面的“锚定”作用机理（从 θ_A 到 θ_A'）尚未作详细讨论。这些都是值得关注的问题，有待于进一步深入研究。

3　结　论

采用微流动测量平台和 MFCS 系统，观察了微管道内微结构表面 Cassie/Wenzel 状态转变，测量了 C/W 转变的临界压强。同时利用 microPTV 方法测量了微管道中 Cassie 和 Wenzel 状态流场，主要结论如下：

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(1) Cassie 和 Wenzel 状态速度场的对比测量结果表明,在微结构附近(~1.5μm),Cassie 状态下近壁流场速度为光滑壁面速度理论值的 1.59 倍,而 Wenzel 状态下的近壁速度仅为理论值的 0.84 倍,液固界面 Cassie 状态确实起到减阻的效果。

(2) 微结构表面的 Cassie 状态是否稳定存在取决于临界驱动压强 Δp_{cr} ,超过 Δp_{cr} 后 Cassie 状态转变为 Wenzel 状态。测量得到的 Δp_{cr} 与 Laplace 公式预测值基本符合,偏大约 7.4%,Laplace 公式可用于预测微管道内液气界面 Cassie 状态向 Wenzel 状态转变的临界驱动压强。

(3) 进样过程中,实验观察到自由液面在微结构附近的"跳跃式"前进,表明微结构角点的"锚定"效应。通过分析微结构角点对保持 Cassie 状态的作用,预测了在本实验条件下,液面前进角在角点处 $\theta_A' \leq 149°$可保证微结构之间液固界面处于 Cassie 状态。实验观测到微结构角点处液面前进角约 145°时即与下游微结构衔接而呈现出 Cassie 状态。

致谢:衷心感谢国家自然科学基金(10872203)和中科院重要方向性项目(CASKJCX2-YW-H18)对项目研究给予的资助。

参考文献:

[1] JOSEPH P, TABELING P. Direct measurement of the apparent slip length[J]. Physical Review E, 2005, 71: 1-4.

[2] OU J, ROTHSTEIN J P. Direct velocity measurements of the flow past drag-reducing ultrahydrophobic surfaces [J]. Physics of Fluids, 2005, 17: 103606.

[3] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546.

[4] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28: 988.

[5] AFUMA A, QUERE D. Superhydrophobic states[J]. Nature Materials, 2003, 2(7): 457-460.

[6] BARBIERI L, WAGNER E, HOFFMANN P. Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscale obstacles [J]. Langmuir, 2007, 23: 1723.

[7] PATANKAR N A. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces[J]. Langmuir, 2003, 19: 1249-1253.

[8] PATANKAR N A. Transition between Superhydrophobic States on Rough Surfaces[J]. Langmuir, 2004, 20: 7097-7102.

[9] BYUN D, KIM J, KO H S, et al. Direct measurement of slip flows in superhydrophobic microchannels with transverse grooves[J]. Physics of Fluids, 2008, 20: 113601.

[10] HUANG J J, SHU C, CHEW Y T. Lattice Boltzmann study of droplet motion inside a grooved channel[J]. Physics of Fluids, 2009, 21: 022103.

[11] 王绪伟, 李战华. MPT 方法中的粒子识别技术[J]. 实验流体力学, 2010, 24(3): 77.

[12] ZHENG X, Silber-Li Z H. The hydrophobicity of surfaces with micro-structures[C]//MEMS'06. 1st IEEE International conference. IEEE, 2006: 674-678.

[13] WHITE F. Viscous fluid flow[D]. New York: McGraw-Hill book company, 1974.

作者简介:

孙树伟(1986-),男,山东聊城人,硕士。研究方向:微尺度流动。通讯地址:北京市北四环西路 15 号非线性力学国家重点实验室(100190),电话:010-82543925,E-mail:sunshw04@126.com

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net