

摩擦磨损与润滑

利用液固界面摩擦力表征经典 特殊润湿性生物表面

张晋红^{1,2}, 石奎¹, 徐鹏¹, 李倩¹, 薛龙建¹

(1. 武汉大学 动力与机械学院, 武汉 430072; 2. 山西职业技术学院 机械工程系, 太原 030006)

摘要: **目的** 用毛细管投影传感技术 (MPCP) 定量表征经典生物材料表面的液固界面摩擦力, 揭示滚动角测试所无法揭示的液固界面作用规律。 **方法** 利用毛细管投影传感技术 (MPCP) 表征了水滴在荷叶、玫瑰花瓣和蝴蝶翅膀表面的摩擦力, 并进一步探讨了样品干燥、水滴大小和移动速度对液固摩擦力的影响规律。 **结果** 当液滴体积由 2 μL 增大到 10 μL 时, 水滴在新鲜荷叶表面的静摩擦力 F_S 从 $(10.01 \pm 0.75) \mu\text{N}$ 增大到 $(15.99 \pm 1.99) \mu\text{N}$, 动摩擦力 F_K 由 $(9.10 \pm 1.30) \mu\text{N}$ 增大到 $(11.31 \pm 0.75) \mu\text{N}$; 干燥过程使得 F_S 由 $(22.11 \pm 3.44) \mu\text{N}$ 上升到 $(34.72 \pm 1.99) \mu\text{N}$, F_K 由 $(10.40 \pm 0.75) \mu\text{N}$ 增大到 $(20.42 \pm 3.00) \mu\text{N}$ 。与荷叶不同的是, 新鲜玫瑰花瓣的静摩擦力 F_S 和动摩擦力 F_K 均高于冻干玫瑰花瓣, 且随着水滴尺寸的增大而明显增大。由于蝴蝶翅膀结构的各项异性, 顺着蝴蝶翅膀 D_F 方向的 F_S 和 F_K 比反向 D_O 方向要明显小一些, 有利于水滴从体表滚落。当液滴移动速度由 0.05 mm/s 增大到 2.05 mm/s 时, 荷叶表面的 F_S 和 F_K 变化不明显; 新鲜玫瑰花瓣的 F_S 由 $(70.22 \pm 1.99) \mu\text{N}$ 减小到 $(60.21 \pm 1.99) \mu\text{N}$, F_K 由 $(44.21 \pm 2.25) \mu\text{N}$ 显著减小到 $(18.21 \pm 1.30) \mu\text{N}$ 。而冻干玫瑰花瓣表面的 F_S 和 F_K , 随着液滴移动速度的增大而略微减小。蝴蝶翅膀的摩擦力对液滴移动速度表现出一定的方向依赖性, 随着液滴移动速度的增大, D_F 向的 F_S 和 F_K 保持恒定, 而 D_O 向的 F_S 和 F_K 减小则显著一些。 **结论** 用毛细管投影传感技术 MPCP 可以揭示水滴在固体表面的摩擦特征, 定量表征摩擦力, 弥补了滚动角只能表征液滴滚落一瞬间固体对水滴滑动的阻力, 无法表征液固动摩擦的不足; 定量地揭示了样品干燥、水滴大小和移动速度对水滴在荷叶、玫瑰花瓣和蝴蝶翅膀表面摩擦力的影响规律。

关键词: 表面润湿性; 接触角; 滚动角; 摩擦力; 毛细管投影传感技术

中图分类号: TH117; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)07-0187-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.07.019

Characterization of Classical Biological Surfaces with Special Wettabilities by Liquid-Solid Friction Force

ZHANG Jin-hong^{1,2}, SHI Kui¹, XU Peng¹, LI Qian¹, XUE Long-jian¹

(1. School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

收稿日期: 2020-10-16; 修订日期: 2021-02-14

Received: 2020-10-16; Revised: 2021-02-14

基金项目: 科技部重点研发计划 (2018YFB1105100); 国家自然科学基金 (51973165)

Fund: Supported by National Key R&D Program of China (2018YFB1105100) and National Natural Science Foundation of China (51973165)

作者简介: 张晋红 (1970—), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为表面工程。

Biography: ZHANG Jin-hong (1970—), Female, Master, Associate professor, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 薛龙建 (1983—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为仿生功能材料、表界面科学、增材制造等。

Corresponding author: XUE Long-jian (1983—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: bioinspired functional materials, surface/interface science, additive manufacturing.

引文格式: 张晋红, 石奎, 徐鹏, 等. 利用液固界面摩擦力表征经典特殊润湿性生物表面[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 187-193.

ZHANG Jin-hong, SHI Kui, XU Peng, et al. Characterization of classical biological surfaces with special wettabilities by liquid-solid friction force[J]. Surface technology, 2021, 50(7): 187-193.

2.Department of Mechanical Engineering, Shanxi Polytechnic College, Taiyuan 030006, China)

ABSTRACT: Contact angle and sliding angle are usually used to characterize the wettability of solid surfaces, though the technique has its own inherent limitations. In the current work, a newly established technique for the measurement of liquid-solid interfacial friction is employed to quantitatively characterize the classical biological surfaces with superwettabilities, including lotus leaves, rose petals and butterfly wings. The liquid-solid friction forces of these classical surfaces are characterized by the technique of MPCP (monitoring the projection of capillary position). The influences of sample drying, size and moving velocity of water droplet on the liquid-solid friction force are also discussed. When the droplet volume is increased from 2 μL to 10 μL , the static friction force, F_S , of fresh lotus leaves increases from $(10.01 \pm 0.75) \mu\text{N}$ to $(15.99 \pm 1.99) \mu\text{N}$, while the kinetic friction force, F_K , slightly increases from $(9.10 \pm 1.30) \mu\text{N}$ to $(11.31 \pm 0.75) \mu\text{N}$. The drying process increases both the F_S and F_K of lotus leaves that F_S increases from $(22.11 \pm 3.44) \mu\text{N}$ to $(34.72 \pm 1.99) \mu\text{N}$, and F_K increases from $(10.40 \pm 0.75) \mu\text{N}$ to $(20.42 \pm 3.00) \mu\text{N}$ upon the increase of droplet volume. Different from lotus leaves, both F_S and F_K of rose petals increase significantly upon the droplet-volume increase, and are larger than that of the dried ones. Due to the anisotropic structures on butterfly wing, F_S and F_K along the D_F direction of butterfly wings are significantly smaller than that along D_O direction, facilitating the rolling off of water droplets. When the moving speed of the droplet increases from 0.05 mm/s to 2.05 mm/s, F_S and F_K do not change obviously; in contrast, F_S of fresh rose petals decreases from $(70.22 \pm 1.99) \mu\text{N}$ to $(60.21 \pm 1.99) \mu\text{N}$, and F_K significantly decreases from $(44.21 \pm 2.25) \mu\text{N}$ to $(18.21 \pm 1.30) \mu\text{N}$, while F_S and F_K of dried rose petals slightly decreases. The velocity dependence on butterfly wings shows directional dependence that F_S and F_K along D_F direction are almost constant and significantly decreased in the opposite direction D_O . The MPCP technology has the capability to reveal all the detailed features of a friction process and to quantitatively characterize the wettability of solid surfaces. It overcomes the drawbacks of the measurement of sliding angle which measures the instant force when water droplet starts to sliding. Moreover, the quantitative characterization of the influences of the sample drying, size and moving velocity of water droplet on the liquid-solid friction force is helpful to reveal the scientific rules that cannot be revealed by the tests of contact angle and rolling angle.

KEY WORDS: surface wettability; contact angle; sliding angle; friction force; MPCP

自然界的动植物体表具有不同的润湿性,使其能适应自然环境^[1-7]。在材料表面模拟这些特殊润湿性,可获得某些特殊的功能,例如:类荷叶的超疏水表面具有自清洁、水收集、防结冰、液滴转移等功能^[1-4,8-13]。静态接触角(CA)和滚动角(SA)测试一直被认为是表征固体材料表面润湿性的黄金标准。对于荷叶表面,微纳复合结构中的空气大幅度减少了固液的实际接触面积,形成了较大的接触角(大于 150°)和较小的滚动角(小于 5°)^[14]。如果水进入微纳复合结构,类似于在玫瑰花瓣表面,虽然接触角大于 150° ,但水滴会粘附在表面,即使表面被翻转向下^[15]。当液滴粘在材料表面或液滴以非常小的滚动角滑动时,滚动角测量将无法准确区分材料表面。此外,接触角测量的固有局限性在很大程度上被忽视:基线定义中的一个像素误差将导致接触角测量出现较大误差,当表面接触角大于 150° 时更为显著。为定量探究液固界面相互作用,Ras等^[16]提出通过测试液固界面作用力来表征疏水表面。Wang等^[17]将液滴粘附于原子力显微镜探针的悬臂上,能检测出液滴与固体表面间的微小作用力,但该技术对于实验设备以及实验技术的要求非常严格。Butt等^[18]使用激光束检测毛细传感器的偏移度,详细阐述了液固界面摩擦的特征,该技术适用于

光滑、粗糙和结构化的多种表面润湿性的定量测试。由于水滴是一种镜面,其对激光束的反射/散射作用,导致在测试过程中对安全防护的要求较高。最近,Shi等人^[19]开发了简单易行的毛细管投影传感技术(MPCP),可以精确测量水滴在固体表面的摩擦力。该技术可以定量地测量液固界面的摩擦力,区分SA测试无法区分的表面。

对生物表面润湿性的深入理解,尤其是对经典特殊润湿性生物表面(如Cassie态的荷叶表面,Wenzel态的玫瑰花瓣以及呈现各向异性的蝴蝶翅膀等)的定量理解,将有助于新型仿生表面的设计与制备,具有重要的科学与实践意义^[20-21]。本文将使用毛细管投影传感技术对经典特殊润湿性表面重新检测,从另一个角度来重新认识经典。本文在对各向同性的荷叶、玫瑰花瓣以及各向异性的蝴蝶表面进行传统接触角与滚动角测试的基础上,检测液滴在表面发生相动移动的具体过程,定量地表征摩擦力,并详细讨论了新鲜和冻干荷叶、玫瑰花瓣表面摩擦力与液滴体积、速度的关系,还对蝴蝶翅膀进行了各向异性液滴粘附与摩擦力测试。本文不仅提供了一种液固界面相互作用的表征技术,而且从新的角度对这些经典特殊润湿性表面进行了新的解读。

1 试验

1.1 试验材料

新鲜荷叶: 新鲜荷叶采摘于武汉东湖, 用去离子水反复清洗干净, 选取结构完整的部分剪成 $10\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 的试样。

冻干荷叶: 取部分新鲜荷叶试样, 用液氮冷冻后放入真空冷冻干燥机 48 h 后取出, 制作成冻干荷叶试样。

新鲜玫瑰花瓣: 摘取新鲜玫瑰花瓣, 用去离子水反复清洗干净, 晾干后获得试样。

冻干玫瑰花瓣: 取部分新鲜玫瑰花瓣, 将新鲜玫瑰花瓣用液氮冷冻后放入真空冷冻干燥机 48 h 后取出, 制作成冻干玫瑰花瓣试样。

蝴蝶翅膀: 取蝴蝶翅膀剪成 $5\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 的试样。

1.2 试验仪器与测量方法

取新鲜荷叶、冻干荷叶、新鲜玫瑰花瓣、冻干玫瑰花瓣和蝴蝶翅膀试样, 分别用双面胶粘在载玻片上做成本样品。用白光干涉 3D 表面轮廓仪 (New View9000, 美国 ZGYO 公司) 观察样品的微观形貌。用接触角测量仪 (OCA25 型, 德国 Dataphysics 公司)

测量接触角 (CA)、滚动角 (SA), 接触角和滚动角分别用 $3\text{ }\mu\text{L}$ 和 $6\text{ }\mu\text{L}$ 的去离子水液滴进行测量。利用毛细管投影传感技术 (MPCP) 测试水滴在样品表面的摩擦力。在接触角测量仪的样品台上安装电动位移平台测量摩擦力, 测量样品用双面胶带粘在电动位移平台上, 用去离子水液滴通过不锈钢毛细管注射到样品表面, 毛细管的长度、内径和外径分别为 50 、 0.11 、 0.21 mm 。毛细管末端定位在液滴的中心位置, 液滴相对样品移动 30 s , 用 OCA25 摄像机记录毛细管的变形量, 再把变形量转换成摩擦力。改变液滴体积和液滴移动速度, 分别测量摩擦力的变化情况, 用 2 、 4 、 6 、 8 、 $10\text{ }\mu\text{L}$ 的液滴在 0.05 mm/s 的速度下进行测量, 再选择 $6\text{ }\mu\text{L}$ 的液滴在 0.05 、 0.55 、 1.05 、 1.55 、 2.05 mm/s 的速度下进行测量。接触角、滚动角和摩擦力至少测量样品的 3 个不同位置, 取其平均值。所有测试均在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌分析

用白光干涉 3D 表面轮廓仪表征新鲜和干燥后生物样品的表面, 如图 1 所示。新鲜荷叶表面有微米级

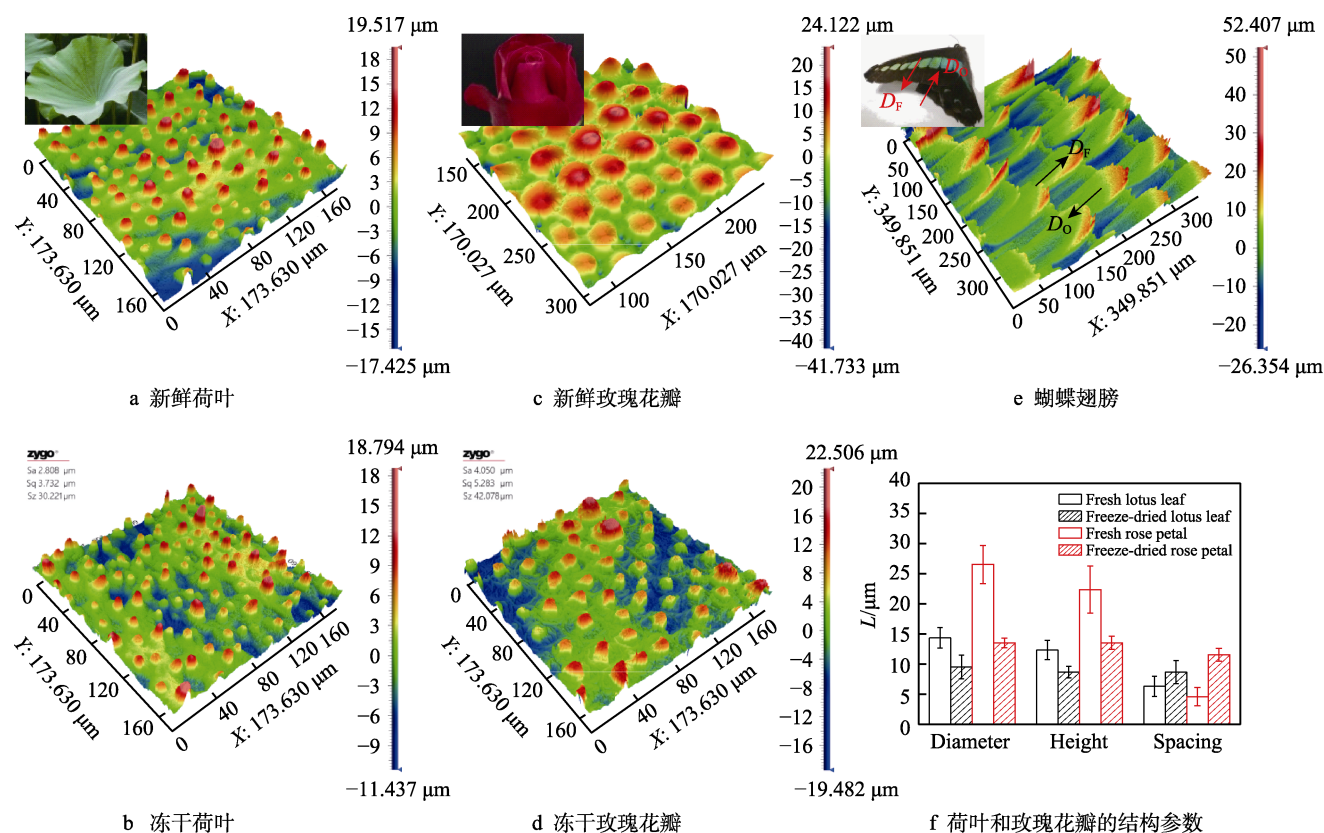


图 1 荷叶、玫瑰花瓣和蝴蝶翅膀的 3D 形貌图及相应的结构参数

Fig.1 3D topographies of lotus leaf, rose petal, and butterfly wing and corresponding structural parameters: a) fresh lotus leaf, b) freeze-dried lotus leaf, c) fresh rose petal, d) freeze-dried rose petal, e) butterfly wing, f) diameter, height and spacing of lotus leaf and rose petal

的乳突,乳突上有纳米级的绒毛,乳突呈无规律分布状态,表现为各向同性。乳突直径为 $(14.35 \pm 1.70) \mu\text{m}$,高度为 $(12.35 \pm 1.60) \mu\text{m}$,间距为 $(6.33 \pm 1.68) \mu\text{m}$ (图1a和图1f),表面RMS粗糙度为 $4.64 \mu\text{m}$ 。冻干荷叶表面的乳突直径和高度分别减小到 $(9.53 \pm 1.96) \mu\text{m}$ 和 $(8.66 \pm 0.96) \mu\text{m}$,乳突间距则增大到 $(8.68 \pm 1.93) \mu\text{m}$,表面RMS粗糙度为 $3.73 \mu\text{m}$ (图1b和图1f)。新鲜玫瑰花瓣表面有直径为 $(26.52 \pm 3.16) \mu\text{m}$ 、高度为 $(22.36 \pm 3.91) \mu\text{m}$ 、间距为 $(4.59 \pm 1.52) \mu\text{m}$ 的乳突(图1c和图1f),每个乳突顶端有纳米级的皱褶结构,表面RMS粗糙度为 $9.01 \mu\text{m}$ 。和荷叶一样,玫瑰花表面结构同样表现出各向同性。冻干过程使得玫瑰花瓣的乳突直径萎缩为 $(13.94 \pm 0.10) \mu\text{m}$,高度下降到 $(13.74 \pm 0.49) \mu\text{m}$,乳突间距增大到 $(11.54 \pm 1.05) \mu\text{m}$,表面RMS粗糙度为 $5.28 \mu\text{m}$ (图1d和图1f)。整体来说,干燥过程保留了新鲜荷叶和新鲜玫瑰花的原有结构,但乳突直径和高度变小,乳突间距变大,表面粗糙度下降。与荷叶和玫瑰花瓣不同,蝴蝶翅膀表面由微米级的鳞片覆瓦状排列组成,鳞片上分布有亚微米级的纵肋,表现出各向异性;鳞片长度和宽度分别为 $(123.68 \pm 7.419) \mu\text{m}$ 和 $(52.111 \pm 2.97) \mu\text{m}$,鳞片间距为 $(23.56 \pm 4.38) \mu\text{m}$ (图1e)。为研究方便,顺着鳞片方向定义为 D_F 向,反向定义为 D_O 向。

2.2 表面浸润性分析

分别用 $3 \mu\text{L}$ 和 $6 \mu\text{L}$ 的水滴检测样品表面的接触角和滚动角。如图2所示,新鲜荷叶的接触角为 $(154.9 \pm 1.7)^\circ$,冻干荷叶的接触角为 $(153.6 \pm 2.1)^\circ$ (图2a)。干燥过程保留了新鲜荷叶的超疏水性能,均表现出良好的超疏水性,呈现Cassie状态^[22]。但是,干燥过程使得水滴的滚动角由 $(16.1 \pm 3.0)^\circ$ 增大到 $(20.7 \pm 1.5)^\circ$,增大了28.6%。干燥过程使得荷叶表面空气的占比变小,导致滚动角变大。这可能是由于表面粗糙度的降低,减少了表面空气的占比,从而增大了粘附力(图2b)。新鲜玫瑰花瓣的接触角为 $(152.6 \pm 1.7)^\circ$ (图2a),将 $6 \mu\text{L}$ 的水滴滴在玫瑰花瓣表面,即使翻转 180° ,水滴也不会滚落(滚动角定义为 -180° ,图2b)。水滴在新鲜玫瑰花瓣上既有很大的接触角又有很强的粘附作用,呈“壁虎态”^[23],表现为Wenzel状态^[24]。冻干玫瑰花瓣的接触角为 $(154.3 \pm 3.8)^\circ$,保留了新鲜花瓣的超疏水性,但水滴可以滚动,滚动角为 $(45.4 \pm 5.4)^\circ$ 。冻干玫瑰花对水滴的粘附力明显下降,这是由于表面结构的萎缩引起表面粗糙度降低,从而导致实际接触面积下降。

蝴蝶翅膀表现出各向异性,顺着蝴蝶翅膀 D_F 向的接触角为 $(158.6 \pm 0.6)^\circ$,滚动角为 $(3.8 \pm 0.4)^\circ$,反向 D_O 向的接触角和滚动角分别为 $(154.6 \pm 0.9)^\circ$ 和 $(6.5 \pm 0.4)^\circ$ 。沿着 D_O 向的滚动角比 D_F 向增大了71.1%,表现出明显的方向依赖性。

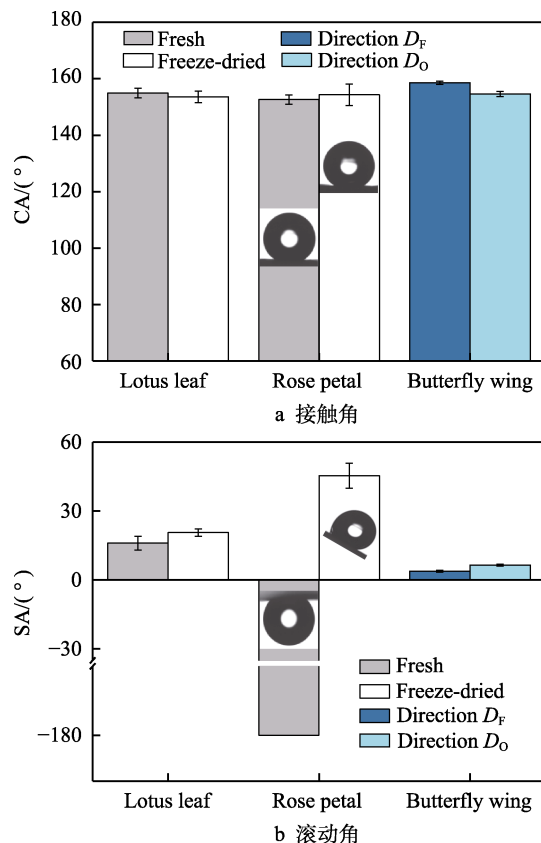


图2 荷叶、玫瑰花瓣和蝴蝶翅膀的接触角和滚动角
Fig.2 Contact angle (CA) (a) and sliding angle (SA) (b) of lotus leaf, rose petal and butterfly wing

接触角和滚动角测量实验表明,新鲜荷叶、冻干荷叶、新鲜玫瑰花瓣、冻干玫瑰花瓣和蝴蝶翅膀都有超疏水性,且新鲜玫瑰花瓣还具有超粘附性,与之前的研究结果一致^[25]。但是,滚动角测量只能表征液滴在样品表面滚动的瞬间状态,无法监测液滴在样品表面运动的后续状态,即:滚动角测量技术无法揭示液滴在样品表面运动的摩擦过程以及动摩擦力的大小。

2.3 摩擦力分析

用毛细管投影传感技术 MPCP 表征液滴在固体表面上的摩擦力行为。按照胡克定律,水滴在固体表面的摩擦力 $F=k \cdot X$,式中 k 为毛细管的弹性系数, X 为毛细管的变形量^[18-19]。如图3a所示,用毛细管拖动去离子水液滴在固体表面移动的过程中,再用接触角测量仪监测毛细管的变形量 X ,由胡克定律把变形量转化为摩擦力,揭示水滴在固体表面摩擦过程的详细特征。

2.3.1 摩擦过程

液滴通过毛细管滴在样品表面后,把毛细管末端定位到液滴中心。如图3b所示,在起始位置,毛细管是垂直的,如图中红线显示的基准线。在毛细管拖动液滴移动的过程中,毛细管相对于基准红线产生位移,毛细管相对于基准红线产生最大变形量 L 时,静

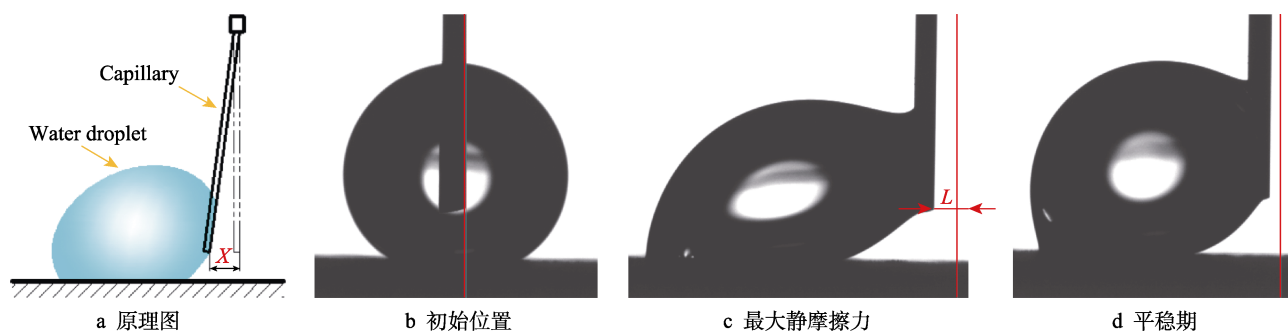


图 3 毛细管投影传感技术测试原理和液固界面摩擦过程

Fig.3 Schematic diagram of MPCP technique and friction process of a water droplet on the solid surface: a) schematic diagram of MPCP technique, b) initial position, c) maximum static friction force, d) stationary phase

摩擦力 F_s 达到最大值, 如图 3c 所示。在之后移动的过程中进入平稳期 (动摩擦过程), 毛细管变形较小, 产生的动摩擦力小于静摩擦力, 如图 3d 所示。

液滴在测试表面发生相对移动的过程中, 摩擦力的实时变化过程如图 4a 所示。由于液滴处于 Wenzel 状态, 液滴在玫瑰花瓣表面相对于毛细管发生位移后, 摩擦力 F 急剧增加, 3.09 s 时静摩擦力 F_s 达到最大值 (59.82 μN); 在后续移动过程中, 摩擦力明显

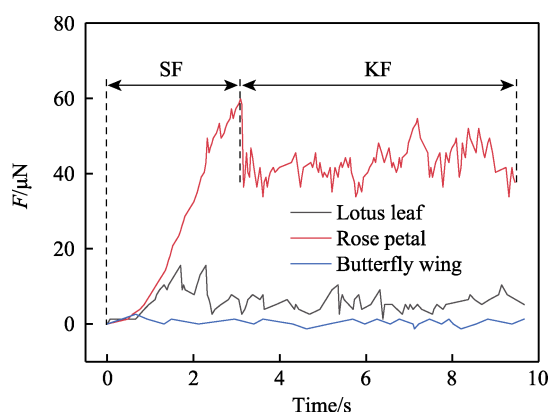
变小, 动摩擦力 F_k 保持为 33.8~54.6 μN 。由于大接触角和小滚动角, 水滴在新鲜荷叶和蝴蝶翅膀表面发生相对移动后, 较快达到最大静摩擦力, 且最大静摩擦力较小。新鲜荷叶的 F_s 在 2.29 s 时达到最大值 (15.6 μN), 而在蝴蝶翅膀表面, 沿着 D_O 向 F_s 在 0.66 s 时达到最大值 (2.6 μN), 达到最大静摩擦力的时间大幅度小于在玫瑰花瓣表面, 且达到的 F_s 更是大幅度小于荷叶。

同时, 在这两个样品表面的 F_k 也远小于玫瑰花表面, 基本保持为 1.3~10.4 μN (荷叶) 和 0~1.3 μN (蝴蝶翅膀)。同时也注意到在荷叶表面, 当水滴相对滑动经过叶脉时, 即在图 4b 中 A 和 B 两个区域之间, F_k 发生明显的波峰波谷突变, F_k 由正常的 8 μN 左右突变到 20 μN 左右, 说明通过叶脉时的摩擦力也较大。这从另一方面也说明了 MPCP 技术的突出优势, 对摩擦力的波动非常灵敏, 可以反馈表面微观结构的变化。

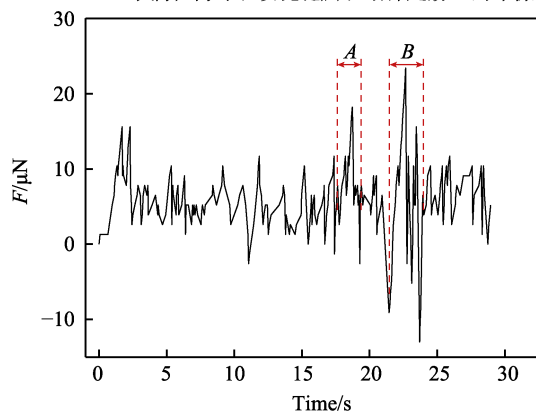
2.3.2 液滴体积对摩擦力的影响

用 2、4、6、8、10 μL 的液滴以 0.05 mm/s 的相对移动速度测量样品的液固摩擦力 (图 5), 考察液滴体积对摩擦力的影响。如图 5a 所示, 新鲜荷叶用 2 μL 的液滴测到的 F_s 为 (10.01 \pm 0.75) μN , 用 10 μL 的液滴测到的 F_s 为 (15.99 \pm 1.99) μN 。相应地, F_k 由 (9.10 \pm 1.30) μN 增大到 (11.31 \pm 0.75) μN 。在新鲜荷叶表面, F_s 和 F_k 随液滴体积的增大而略微增大, 但变化不明显。和新鲜荷叶非常类似, 当液滴体积由 2 μL 增大到 10 μL 时, 液滴在冻干荷叶表面的 F_s 从 (22.11 \pm 3.44) μN 上升到 (34.72 \pm 1.99) μN ; 同时, F_k 由 (10.40 \pm 0.75) μN 增大到 (20.42 \pm 3.00) μN 。冻干荷叶的 F_s 和 F_k 明显都大于新鲜荷叶, 且随着液滴体积的增大, F_s 和 F_k 增大的幅度也明显高于新鲜荷叶, 表明干燥荷叶对水滴的摩擦阻力变大。这是因为干燥过程使得荷叶表面的粗糙度降低, 减少了表面空气的含量, 从而增大了粘附力以及摩擦阻力。

如图 5b 所示, 随液滴体积的增大, 新鲜玫瑰花瓣的 F_s 和 F_k 都明显增大。新鲜玫瑰花瓣用 2 μL 的液滴测到的 F_s 以及 F_k 分别为 (55.92 \pm 2.60) μN 和



a 水滴在荷叶、玫瑰花瓣和蝴蝶翅膀上的摩擦



b 水滴通过荷叶叶脉的摩擦力

图 4 水滴在荷叶、玫瑰花瓣和蝴蝶翅膀表面的摩擦力测试
Fig.4 Friction force measurements of a water droplet on lotus leaf, rose petal and butterfly wing: a) friction of a water droplet on lotus leaf, rose petal and butterfly wing with static, b) friction of a water droplet passing over lotus leaf veins (positions A and B) friction (SF) and kinetic friction (KF) noted

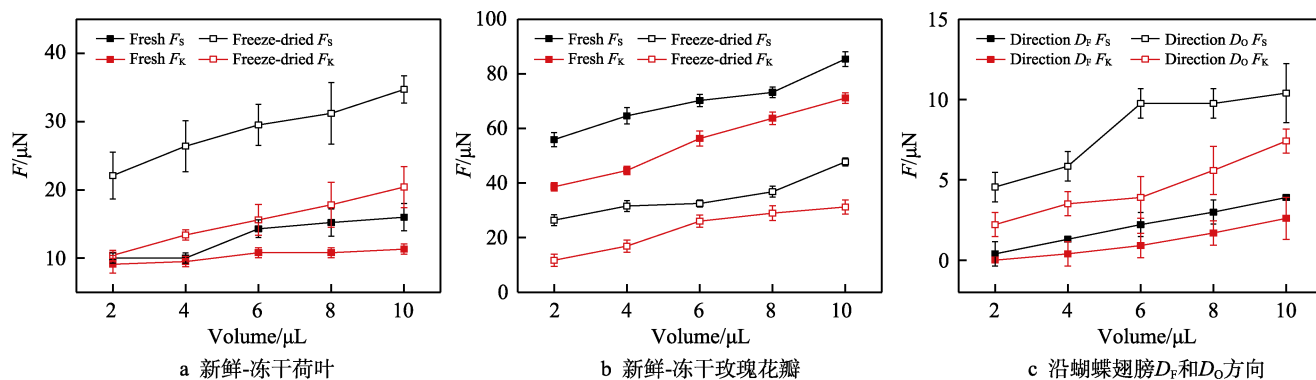


图5 水滴在荷叶、玫瑰花瓣和蝴蝶翅膀表面的静摩擦力和动摩擦力随水滴体积的变化

Fig.5 Static and kinetic friction force of a droplet on lotus leaf, rose petal and butterfly wing upon the change of droplet volume: a) fresh and freeze-dried lotus leaf, b) fresh and freeze-dried rose petal, c) along directions of D_F and D_O on butterfly wing

(38.62 ± 1.50) μN ; 而当液滴体积增大到 10 μL 时, F_S 和 F_K 分别达到(85.44 ± 2.71) μN 和(71.13 ± 1.99) μN 。冻干玫瑰花瓣的 F_S 从(26.40 ± 1.99) μN 增大到(47.72 ± 1.50) μN , F_K 从(11.70 ± 2.25) μN 增大到(31.21 ± 2.60) μN 。随着液滴体积的增大, 冻干玫瑰花瓣的 F_S 和 F_K 也增大。与荷叶不同的是, 新鲜玫瑰花瓣的 F_S 和 F_K 均高于冻干玫瑰花瓣, 说明新鲜玫瑰花瓣的粘附力更大。干燥使得玫瑰花瓣表面的粗糙度降低, 减少了固液的接触面积, 从而减少了粘附力以及摩擦阻力。

沿着蝴蝶翅膀表面 D_F 方向, 液滴体积由 2 μL 增加到 10 μL 时, F_S 由(0.39 ± 0.75) μN 增大到(3.90 ± 0.35) μN , 而 F_K 由 0 μN 增大到(2.60 ± 1.30) μN , 如图 5c 所示。在 D_O 方向, 随着液滴体积的增大, F_S 和 F_K 的增大较明显, F_S 从(4.55 ± 0.92) μN 增大到(10.40 ± 1.84) μN , F_K 从(2.21 ± 0.75) μN 增大到(7.41 ± 0.75) μN 。显然, 顺着蝴蝶翅膀的 D_F 方向对水滴滚动的阻力更小, 更有利于水滴从表面滑落, 保持体表的干燥。

2.3.3 液滴移动速度对摩擦力的影响

选择 6 μL 的液滴在 0.05、0.55、1.05、1.55、2.05 mm/s 的速度下测量样品的摩擦力 (图 6), 考察液滴移动速度对摩擦力的影响。如图 6a 所示, 在新鲜荷叶表面, 液滴以 0.05 mm/s 的速度移动时, 测得

的 F_S 为(10.79 ± 1.50) μN , 当液滴移动速度增大到 2.05 mm/s 时, F_S 略微下降至(9.49 ± 1.99) μN ; 同时, F_K 由(7.41 ± 1.99) μN 降低为(6.50 ± 1.30) μN 。也就是说, 随液滴移动速度的增大, 新鲜荷叶表面的 F_S 和 F_K 略微减小, 但变化不明显。当液滴移动速度由 0.05 mm/s 增大到 2.05 mm/s 时, 液滴在冻干荷叶表面的 F_S 由(22.11 ± 3.44) μN 略微增大到(23.80 ± 2.71) μN , 同时, F_K 由(13.39 ± 0.75) μN 略微减小到(12.61 ± 0.75) μN 。整体而言, 液滴移动速度对新鲜和冻干荷叶表面液滴移动阻力的影响非常有限。这是因为水滴在荷叶表面 (新鲜和干燥) 表现为 Cassie 状态, 水滴只接触乳突的顶端。随着移动速度的增大, 由于水滴表面张力的作用, 水滴和表面的有效接触面积略微减少, 从而导致摩擦力略微降低, 但影响有限。

如图 6b 所示, 对于新鲜玫瑰花瓣, 当液滴移动速度从 0.05 mm/s 提高到 2.05 mm/s 时, F_S 由(70.22 ± 1.99) μN 减小到(60.21 ± 1.99) μN , F_K 由(44.21 ± 2.25) μN 减小到(18.21 ± 1.30) μN 。当液滴移动速度较慢时, 液滴可以充分进入表面的微观空隙, 形成的接触面积较大, 所以摩擦力较大; 而当液滴移动速度较快时, 部分液体来不及充分进入表面的空隙, 就被拖走, 液滴与表面的接触面积变小, 所以摩擦力变小。对于冻干

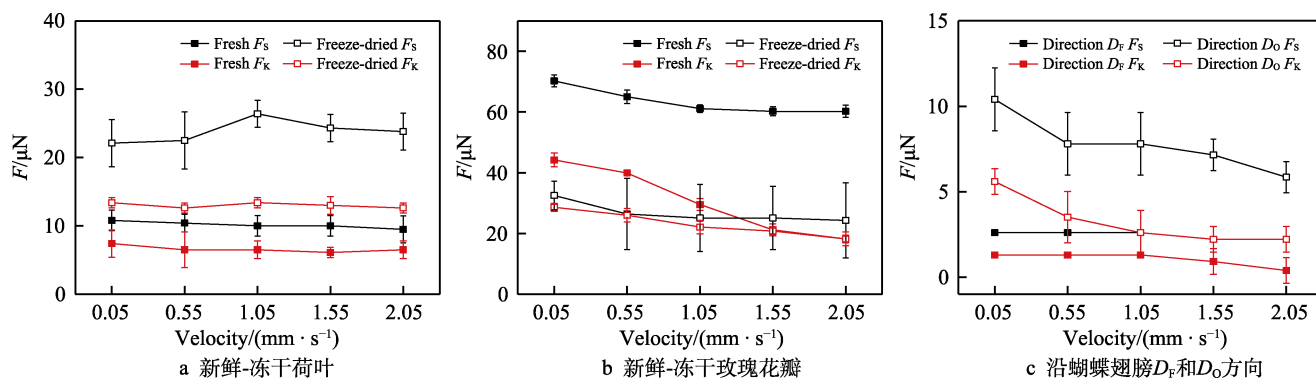


图6 荷叶、玫瑰花瓣和蝴蝶翅膀随液滴速度变化的静摩擦力和动摩擦力

Fig.6 Static and kinetic friction force of a droplet on lotus leaf, rose petal and butterfly wing upon the change of moving speed of water droplet: a) fresh and freeze-dried lotus leaf, b) fresh and freeze-dried rose petal, c) along directions of D_F and D_O on butterfly wing

玫瑰花瓣, 随液滴移动速度的增大, F_S 和 F_K 略微减小。

如图 6c 所示, 随着液滴移动速度的增大, 蝴蝶翅膀在 D_F 向的 F_S 和 F_K 略微减小, 但变化不明显, 而在 D_O 向的 F_S 和 F_K 减小较为明显。顺着 D_F 向, 在液滴移动速度由 0.05 mm/s 提高到 2.05 mm/s 的过程中, F_S 由 $(2.60 \pm 0) \mu\text{N}$ 减小到 $(2.21 \pm 0.75) \mu\text{N}$, F_K 由 $(1.3 \pm 0) \mu\text{N}$ 减小到 $(0.39 \pm 0.75) \mu\text{N}$; 在反向 D_O 方向, F_S 由 $(10.40 \pm 1.84) \mu\text{N}$ 减小到 $(5.85 \pm 0.92) \mu\text{N}$, F_K 由 $(5.59 \pm 0.75) \mu\text{N}$ 减小到 $(2.21 \pm 0.75) \mu\text{N}$ 。蝴蝶翅膀表现出和荷叶表面类似的速度依赖性, 但由于结构的各项异性, 摩擦力对移动速度的依赖性也表现出一定的方向依赖性。

3 结论

1) 用毛细管投影传感技术 MPCP 表征摩擦力的大小, 能显示摩擦过程的详细特征, 定量地表征固体表面润湿性的大小, 清晰地分辨出静摩擦和动摩擦阶段, 弥补了滚动角只能表征液滴滚落一瞬间固体对水滴滑动的阻力, 无法表征液固摩擦行为的不足。

2) 随着液滴体积的增大, 新鲜荷叶、冻干荷叶、新鲜玫瑰花、冻干玫瑰花以及沿着蝴蝶翅膀鳞片取向的摩擦力增大。新鲜荷叶的摩擦力大于冻干荷叶的摩擦力, 新鲜玫瑰花瓣的摩擦力小于冻干玫瑰花瓣的摩擦力; 顺着蝴蝶翅膀的 D_F 方向的摩擦力小于反向 D_O 方向的摩擦力。

3) 液滴移动速度对新鲜荷叶和顺着蝴蝶翅膀的 D_F 方向的摩擦力影响不大, 而冻干荷叶和蝴蝶翅膀反向 D_O 方向的摩擦力随着液滴速度的增大而减小, 这是由于高移动速度进一步降低了固液接触面积。

4) 随着液滴移动速度的增大, 新鲜玫瑰花瓣表面的 F_K 明显减小。这是因为液滴的移动速度较慢时, 液滴与表面的接触面积较大, 有更多的液体进入表面纳米级的皱褶, 摩擦力较大; 而液滴移动速度较快时, 液滴来不及进入乳突之间的间隙, 与表面的接触面积变小, 摩擦力变小。

5) 液滴顺着蝴蝶翅膀方向的摩擦力比反向的小, 表现出明显的各向异性。

参考文献:

- [1] VOGEL S. Life's devices: The physical world of animals and plants[M]. Princeton: Princeton University Press, 1988.
- [2] ZHENG Y, GAO X, JIANG L. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings[J]. Soft matter, 2007, 3(2): 178-182.
- [3] BUSH J W M, HU D L, PRAKASH M. The integument of water-walking arthropods: Form and function[J]. Advances in insect physiology, 2007, 34(147): 117-192.
- [4] OELSCHLAGEL B, GORB S, WANKE S, et al. Structure and biomechanics of trapping flower trichomes and their role in the pollination biology of aristolochia plants[J]. New phytologist, 2009, 184(4): 988-1002.
- [5] SUN T, FENG L, GAO X, et al. Bioinspired surfaces with special wettability[J]. Chem inform, 2005, 36(44): 586.
- [6] CHEN H, ZHANG P, ZHANG L, et al. Continuous directional water transport on the peristome surface of nepenthes alata[J]. Nature, 2016, 532(7597): 85-89.
- [7] HANSEN W R, AUTUMN K. Evidence for self-cleaning in gecko setae[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005, 102(2): 385-389.
- [8] WANG S, LIU K, YAO X, et al. Bioinspired surfaces with superwettability: New insight on theory, design, and applications[J]. Chemical reviews, 2015, 115: 8230-8293.
- [9] NEINHUIS C, BARTHLOTT W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces[J]. Annals of botany, 1997, 79: 667-677.
- [10] GENZER J, EFIMENKO K. Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: A review[J]. Biofouling, 2006, 22: 339-360.
- [11] LI Q, LI L, SHI K, et al. Reversible structure engineering of bioinspired anisotropic surface for droplet recognition and transportation[J]. Advanced science, 2020, 200: 1650.
- [12] HE M, ZHANG Q, ZENG X, et al. Hierarchical porous surface for efficiently controlling microdroplets' self-removal[J]. Advanced materials, 2013, 25(16): 2291-2295.
- [13] TOURKINE P, LE MERRER M, QUERE D. Delayed freezing on water repellent materials[J]. Langmuir, 2009, 25(13): 7214-7216.
- [14] LIU M, WANG S, JIANG L. Nature-inspired superwettability systems[J]. Nature reviews materials, 2017, 2(7): 17036.
- [15] FENG L, ZHANG Y, XI J, et al. Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force[J]. Langmuir, 2008, 24(8): 4114-4119.
- [16] LIU K, VUCKOVAC M, LATIKKA M, et al. Improving surface-wetting characterization[J]. Science, 2019, 363: 1147-1148.
- [17] WANG Z, XU Q, WANG L, et al. Temperature-induced switchable interfacial interactions on slippery surfaces for controllable liquid manipulation[J]. Journal of materials chemistry A, 2019, 7: 1810-18518.
- [18] GAO N, GEYER F, PILAT D W, et al. How drops start sliding over solid surfaces[J]. Nature physics, 2018, 14(2): 191-196.
- [19] SHI K, LI Q, ZHANG J, et al. Quantitative characterization of surface wettability by friction force[J]. Applied surface science, 2020, 536: 147788.
- [20] KOCH K, BARTHLOTT W. Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: An inspiration for biomimetic materials[J]. Philosophical transactions, 2009, 367: 1487-1509.
- [21] WANG Y, LAI H, CHENG Z, et al. Smart superhydrophobic shape memory adhesive surface toward selective, capture/release of microdroplets[J]. ACS applied materials & interfaces, 2019, 11: 10988-10997.
- [22] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546-551.
- [23] WANG S, JIANG L. Definition of superhydrophobic states[J]. Advanced materials, 2010, 19(21): 3423-3424.
- [24] WENZEL, ROBERT N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Transactions of the Faraday Society, 1936, 28(8): 988-994.
- [25] SI Y, DONG Z, JIANG L. Bioinspired designs of superhydrophobic and superhydrophilic materials[J]. ACS central science, 2018, 4: 1102-1112.