

实验参数对力曲线中 Cassie-Wenzel 状态转换信息的影响

金卫凤^a, 李鑫^a, 李健^{b*}, 张家宇^a, 郑浩^a

(江苏大学 a.机械工程学院 b.材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: **目的** 探明合适的实验参数范围, 以获取稳定的润湿状态转换信息, 考察实验系统误差、实验过程参数、表面润湿性能和润湿状态转换条件等对力曲线上润湿状态转换信息的影响规律。**方法** 根据力曲线法的理论, 计算出采用不同实验参数时获取的含有润湿状态转换信息的力曲线, 并采用文献的实验结果验证理论计算分析出的实验参数影响规律。**结果** 采用体积为 0.1 mL 的液滴进行挤压液滴实验时, 1 μm 的距离误差和 0.8 mN 的作用力误差即可保证力曲线上润湿状态转换信息较为明显。对于一般精度的测试系统, 能保证较为明显的润湿状态转换信息的液滴体积为 0.050 mL 以上, 加载步长的优选值区间为 10~25 μm , 精度较高的系统可应用体积为 0.010 mL 的液滴。加载表面的润湿性能对力曲线上的润湿状态转换信息影响较小, 待测表面在 Cassie 状态的润湿性能影响也较小, 但待测表面在 Wenzel 状态的接触角大可能使代表润湿状态转换信息的凸起宽度减小。借助于润湿状态转换过程中液滴充填进超疏水表面微结构内导致的作用力下降信息, 可增强力曲线上的润湿状态转换信息。**结论** 通过选用较小的距离误差和作用力误差, 采用大体积液滴和可变加载步长, 可以增强力曲线上的润湿状态转换信息, 液滴充填微结构引起的力曲线上大幅度的凹陷也可以作为润湿状态转换的标志。

关键词: 超疏水表面; 状态转换; Cassie 状态; Wenzel 状态; 力曲线法; 实验参数

中图分类号: TG176 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)12-0169-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.12.015

Effect of Experimental Parameters on Cassie-Wenzel State Transition Information in Force Response Curve

JIN Wei-feng^a, LI Xin^a, LI Jian^{b*}, ZHANG Jia-yu^a, ZHENG Hao^a

(a. School of Mechanical Engineering, b. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Jiangsu Zhenjiang 212013, China)

ABSTRACT: Cassie-Wenzel wetting state transition is a typical phenomenon in the failure of superhydrophobic surfaces and has attracted much more attention recently. The force response curve method, which is carried out by squeezing a liquid droplet on the tested superhydrophobic surfaces, is a typical method to characterize the Cassie-Wenzel wetting state transition. In this

收稿日期: 2023-09-30; 修订日期: 2023-11-27

Received: 2023-09-30; Revised: 2023-11-27

基金项目: 国家自然科学基金 (51775248); 江苏大学 2023 年大学生创新训练计划 (202310299905X)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51775248); Funded by the Innovation Training Program of Jiangsu University in 2023 for university students (202310299905X)

引文格式: 金卫凤, 李鑫, 李健, 等. 实验参数对力曲线中 Cassie-Wenzel 状态转换信息的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(12): 169-177.

JIN Wei-feng, LI Xin, LI Jian, et al. Effect of Experimental Parameters on Cassie-Wenzel State Transition Information in Force Response Curve[J]. Surface Technology, 2023, 52(12): 169-177.

*通信作者 (Corresponding author)

force response curve method, extracting the wetting state transition information from the force response curve is critical, which requires choosing suitable value of experimental parameters. In order to find out the suitable experimental parameter range for obtaining stable transition information of wetting state, the work aims to investigate the effect of experimental system error, experimental process parameters, surface wettability and wettability transition conditions on the wettability transition information in the force response curve. According to the theory of the force response curve method, a series of force response curves with the Cassie-Wenzel wetting state transition information were calculated for the squeezing droplet processes with different experimental parameters. The calculated results were verified by comparison with the force response curve from the former experiments. When the volume of droplet was 0.1 mL in the squeezing droplet experiment, a distance error of 1 μm and a force error of 0.8 mN could ensure the obvious wetting state transition information in the force response curve. More errors in both the distance and the force would make a considerable fluctuation on the force response curve, which might cover up the wetting state transition information. In the general situation of testing systems with a less precision, a droplet with volume above 0.050 mL could be used in the experiments to obtain the wetting state transition information. A volume above 0.010 mL could be used in experiments on testing system with a higher precision. The optimum value range of loading step was 10~25 μm , which could guarantee a reasonable wetting state transition information over the fluctuation on the force response curve. The above calculated results were verified by comparison between the former experiments from two different groups. Moreover, it was observed that both the wettability of the loading surface and the wettability of the surface to be measured in Cassie state had few effect on the wetting state transition information on the force curve. However, increasing the contact angle of the surface to be measured in Wenzel state might decrease the width of the bulge that represented the wetting state transition information. The wetting state transition information on the force response curve can be enhanced by using a smaller distance error and a force error, a large droplet size and a variable loading step length. Another wetting state transition information, a much more deflection on the force response curve induced by the droplet filling into the microstructure of the tested superhydrophobic surface during the wetting state transition process, can be used in the squeezing droplet experiment. By optimizing the experimental parameters based on the guidance in this work, the mechanism of the Cassie-Wenzel wetting state transition may be further reliably explored.

KEY WORDS: superhydrophobic surface; state transition; Cassie state; Wenzel State; force response curve method; experimental parameters

固液-气液复合界面（即接触界面处于 Cassie 接触状态^[1]）是超疏水表面的本质特征，这种界面特征使超疏水表面具有减阻、防污等功能。然而，固液-气液复合界面不稳定，在受到较大的液体内部压强或流体流动等作用时，容易转变为固液界面接触状态（Wenzel 接触状态^[2]），即发生 Cassie-Wenzel 润湿状态转换。界面的 Cassie-Wenzel 润湿状态转换是制约超疏水表面工程应用的主要问题之一^[3-6]，还有待深入研究，而开展系统的研究工作有赖于可靠测试系统的构建。

构建超疏水表面复合界面实验系统需要解决 Cassie-Wenzel 润湿状态转换诱导机制、润湿状态转换信息的识别和润湿状态转换信息与转换条件（如压强）之间的关联等问题。为了表征 Cassie-Wenzel 润湿状态转换，学术界已提出包括接触角测量法^[7-11]、光学反射法^[12-18]、环境扫描电子显微镜法^[19-20]、电阻法^[21]和声测量法^[22]等多种方法。然而，这些方法都是被动观察界面状态的变化，其中缺乏主动诱导 Cassie-Wenzel 润湿状态转换的有效策略。利用超疏水表面挤压液滴，从而改变液滴的内部压强，是一种诱

导 Cassie-Wenzel 润湿状态转换的策略^[23-24]。Yao 等^[24]通过超疏水表面挤压液滴的方法观察了挤压和松弛液滴过程中的力曲线，发现 2 个过程中力曲线具有明显差别。然而，他们所获得的力曲线是一条复杂的作用力-表面间距变化曲线，他们未建立力曲线变化规律的相关理论，曲线也没有显示润湿状态转换信息特征。Li^[25]建立了超疏水表面挤压液滴的力曲线理论模型，发现了挤压液滴过程中曲线变化的标度率，得到 Fang 等^[26]的实验证实。进一步，Li^[25]基于标度率特征，提出了将力曲线划直的方法，发现润湿状态转换的特征是直线背底上的凸起。利用超疏水表面挤压液滴的方法，Fang 等^[26]开展了 Cassie-Wenzel 润湿状态转换实验研究，发现实验转换压强比理论转换压强高。但最近 Garcia-Gonzalez 等^[27]开展类似实验则发现，实验转换压强比理论转换压强低。这 2 个工作所采用的实验参数有差别，这可能是导致相互冲突结论的根源。因此，为了更完善实验方法，需要系统地考察实验参数对润湿状态转换信息的影响规律，为后续实验开展提供指导。

本文基于超疏水表面挤压液滴的力曲线理论，考

察实验系统的误差、实验过程参数、表面的润湿性能以及润湿状态转换位置等参数对润湿状态转换信号的影响, 并通过文献[26-27]的实验数据验证实验参数对润湿状态转换信号的影响规律。

1 研究方法

1.1 挤压液滴力曲线理论

超疏水表面挤压液滴实验的基本原理如图 1 所示, 其中的嵌入图为装置的基本原理。通过两超疏水表面挤压其中的液滴, 同时测量出两表面间距的变化和施加的作用力变化。假设液滴轮廓的圆弧段, 根据表面间距 (H)、液滴在两表面上的接触角 (θ_A 和 θ_B) 可计算出液滴轮廓的半径 (r), 见式 (1)。

$$r = \frac{-H}{\cos \theta_A + \cos \theta_B} \quad (1)$$

当液滴铺展面积较大时, 忽略接触半径的影响, 根据 Laplace 方程可得液滴内部压强:

$$P_A \approx P_B \approx -\frac{\gamma(\cos \theta_A + \cos \theta_B)}{H} \quad (2)$$

式中: γ 为液体表面张力。在体积较大的液滴受到挤压时, 液滴与两表面的接触面积近似相等, 接触面积 (πR_A^2)、液滴体积 (V) 和两表面间距 (H) 之间的关系近似为 $\pi R_A^2 \approx V/H$ 。因此, 用于挤压液滴的作用力 F 与两表面间距 H 的关系 (即力曲线) 为:

$$F \approx P_A \pi R_A^2 \approx -\frac{\gamma(\cos \theta_A + \cos \theta_B) V}{H} \quad (3)$$

为了将力曲线划直, 首先对作用力进行微分处理:

$$\frac{\partial F}{\partial H} = \frac{2\gamma(\cos \theta_A + \cos \theta_B) V}{H^3} \quad (4)$$

进一步, 在实验步长 ΔH 不变的情况下, 将微分处理量变为实验步长和相邻测试点之间的力差别 (ΔF), 即可获得作用力与表面间距之间的标度率:

$$\Delta F^{-\frac{1}{3}} \approx \left[\frac{1}{2\gamma(\cos \theta_A + \cos \theta_B) V \Delta H} \right]^{\frac{1}{3}} H = C \Delta H^{-\frac{1}{3}} (H_m + \delta H) \quad (5)$$

式中: C 为常数, 与接触角、液滴体积和实验步长相关; H_m 为施压表面 A 的位置读数; δH 为 H_m 和表面间距 H 之差。式 (3) 和 (5) 是状态转换前作用力的变化规律。润湿状态变换后, 液滴在表面 B 上的接触角将变为 θ_{BW} 。假设润湿状态转换时, 两表面之间的临界距离 (与转换临界压强对应) 为 H_T , 则状态转换过程中和转换后的力作用为:

$$F = \max \left[-\frac{\gamma(\cos \theta_A + \cos \theta_{BW}) V}{H}, -\frac{\gamma(\cos \theta_A + \cos \theta_B) V}{H_T} \right] \quad (6)$$

基于润湿状态转换前后的力作用规律, 若考虑测

试中的距离测量误差和作用力误差, 则挤压液滴过程中典型的力曲线即为图 1 所示的变化曲线, 其中曲线上的凸起即为润湿状态转换信号。在实验中, 期望通过调节合适的实验参数, 使得润湿状态转换信号较明显, 利于复合界面润湿状态转换的研究工作。

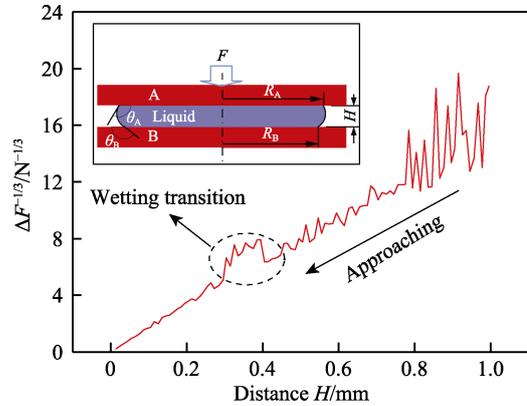


图 1 挤压液滴原理及力曲线
Fig.1 Mechanism of squeezing drop and force response curve

1.2 实验参数影响规律计算

为考察实验参数对润湿状态转换信号的影响规律, 首先根据公式 (3) 和 (6) 计算出作用力, 并引入作用力误差和测量距离误差。再根据公式 (5) 计算出 $\Delta F^{-1/3}-H$ 曲线, 考察曲线中代表润湿状态转换信号的凸起高度和宽度的变化情况。

在计算作用力的过程中, 为考虑实验系统的误差, 引入距离误差 (σ_H) 和作用力误差 (σ_F)。在根据式 (3) 和 (6) 计算作用力时, 首先在设定的 H 或 H_T 上添加距离误差, 再进行作用力的计算, 对计算得到的作用力添加作用力误差。计算时, 假设距离误差和作用力误差都遵循标准偏差为 (σ) 的高斯分布。这些误差的生成方式: 首先通过数值方法生成 0~1 内遵循高斯分布的随机数序列, 再将这些随机数乘以设定的标准偏差 (σ_H 或 σ_F)。

计算出作用力以后, 计算挤压液滴过程中的 $\Delta F^{-1/3}$, 从而构建作用力参数 $\Delta F^{-1/3}$ 与表面间距 H 之间的线性关系, 其中 ΔF 为两连续测量步骤的作用力差 (即 $F_B(H)-F_B(H+\Delta H)$), 而 ΔH 为加载步长, 即两相邻测量过程中表面间距之差。考察 σ_H 、 σ_F 、 V 、 ΔH 、 θ_A 、 θ_B 、 θ_{BW} 和 H_T 等参数对润湿状态转换信号的影响, 其中液体表面张力取值为 $\gamma=0.072$ N/m, 所设置的其他实验参数见表 1。

1.3 实验参数影响规律实验验证方法

为验证计算结果的可靠性, 借助于最近的实验数据[26-27], 对计算结果进行实验验证。首先采用 GetData 软件手动获取文献[26-27]力曲线图片的实验数据; 再计算出 $\Delta F^{-1/3}$, 考察 $\Delta F^{-1/3}-H$ 曲线情况。对文献[27]

表 1 计算时所设置的实验参数
Tab.1 Experimental parameters set for the calculation

Parameters	$\sigma_H/\mu\text{m}$	σ_F/mN	V/mL	$\Delta H/\mu\text{m}$	$\theta_A/(\text{°})$	$\theta_B/(\text{°})$	$\theta_{\text{BW}}/(\text{°})$	H_T/mm
σ_H	0.5/1.0/2.0/4.0	0.1	0.100	10	150	160	120	0.4
σ_F	1.0	0.1/0.2/0.4/0.6	0.100	10	150	160	120	0.4
V	1.0	0.1	0.200/0.100/ 0.050/0.025	10	150	160	120	0.4
ΔH	1.0	0.1	0.100	10/15/20/25	150	160	120	0.4
θ_A	1.0	0.1	0.100	10	120/140/160/180	160	120	0.4
θ_B	1.0	0.1	0.100	10	150	150/160/ 170/180	120	0.4
θ_{BW}	1.0	0.1	0.100	10	150	160	110/120/ 130/140	0.4
H_T	1.0	0.1	0.100	10	150	160	120	0.2/0.4/0.6/0.8

中的数据进行2次采集(采集步长 ΔH 设定为 $27\ \mu\text{m}$),以模拟作用力误差和距离误差的影响。然后在3种不同步长(11、27、 $54\ \mu\text{m}$)情况下进行数据采集,验证数据采集步长的影响。由于文献[26-27]中所采用的液滴体积不同,但作用力误差相当,通过比较2篇文章中的曲线,以验证实验液滴体积的影响。

2 结果及分析

2.1 实验系统误差的影响

实验系统误差是决定力曲线法能否实现的重要因素,为此考察了实验系统误差对润湿状态转换信号的影响,其中距离误差 σ_H 的影响如图 2a 所示。当距离误差为 $0.5\ \mu\text{m}$ 时,代表润湿状态转换信号的凸起宽度和高度都最大。距离误差 σ_H 的增大加剧了 $\Delta F^{-1/3}$ 值的波动,这可能掩盖润湿状态转换信号。对于距离误差 σ_H 为 $4.0\ \mu\text{m}$ 的情况,在润湿状态转换前,表面间距 H 较大,加载表面挤压液滴时测试到的作用力 F 较小,距离误差导致的作用力波动和作用力本身的误差使得相邻测试点之间的作用力差别 (ΔF) 波动较

大,甚至出现负值信号。在这种情况下,代表润湿状态转换信号的凸起容易被曲线波动掩盖,信号很不明显。根据式(5),考虑到距离误差 σ_H 远小于表面间距 H ,距离误差对力曲线的影响主要表现为对加载步长 (ΔH) 精度的影响,力曲线的波动 $d\Delta F^{-1/3} \sim (-1/3)C\Delta H^{-4/3}H\sigma_H \sim (-1/3)\Delta F^{-1/3}(\sigma_H/\Delta H)$,即力曲线的波动与 $\sigma_H/\Delta H$ 相关。在计算中,所采用的加载步长为 $10\ \mu\text{m}$ 。以上的结果表明,实验测试中应尽量保证较小的距离误差范围,最好能达到测试步长的 0.1(即所计算的案例中小于 $1\ \mu\text{m}$)。目前,已有的仪器设备尤其是精密仪器设备已能实现纳米尺度的精确定位,这为力曲线法的实现提供了保证。对于一般的测量系统,通过改善距离测量方式(如采用光学干涉法)可实现距离的精确测量,这将有利于提取润湿状态转换信息。

作用力误差 σ_F 对力曲线的影响如图 2b 所示。可以看出,当作用力误差为 $0.1\ \text{mN}$ 时,力曲线波动较小,润湿状态转换信号宽度和高度都较大。随着作用力误差 σ_F 增大, $\Delta F^{-1/3}-H$ 曲线尤其在 H 接近于 $1\ \text{mm}$ 处的波动较大。与距离误差的影响类似,力曲线的波动与相对力作用误差 σ_F/F 相关。 H 接近于 $1\ \text{mm}$ 时,

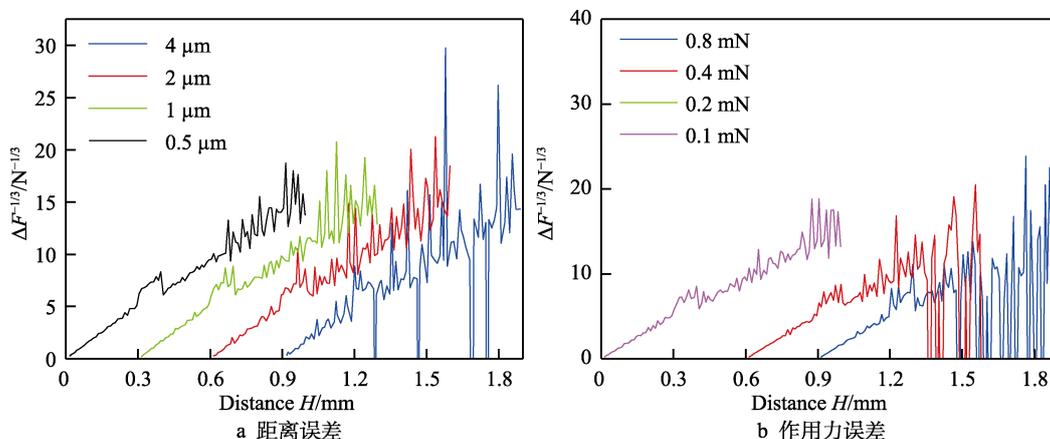


图 2 实验系统误差对状态转换信号的影响

Fig.2 Effect of experimental error on the wetting transition information: a) distance error; b) force error

液滴内部的压强较小, 作用力 F 本身较小, 相邻加载步骤所施加的作用力差距较小, 作用力误差可能大于相邻采样点的作用力差别, 所以导致力曲线上较大的波动。然而, 由于这种波动仅出现在 H 较大的位置, 所以对较小 H 处出现的润湿状态转换信息的影响较小, 这使得图 2b 中几种情况的润湿状态转换所导致的凸起在高度和宽度上差异较小。该结果表明, 若状态转换对应的临界表面间距较小, 且液滴体积较大时, 0.8 mN 的作用力误差即可满足力曲线法的测试需求。为避免曲线波动的影响, 实验中可以选转换距离附近的局部曲线来提取润湿状态转换信息 (例如, 图 2 中可以选择 $H < 0.60$ mm 的范围)。作用力大小与液滴体积密切相关, 若系统的作用力误差较大, 在样品表面面积允许的情况下, 可采用较大的液滴开展实验。

事实上, 力曲线法对作用力误差的要求不高, 这是由 Cassie-Wenzel 润湿状态转换特征决定的。Cassie-Wenzel 润湿状态转换一般发生在液滴内部具有较高压强的情况^[28-30], 此时作用力远大于作用力误差。尤其是液滴具有较大铺展面积 (大体积液滴) 的情况, 作用力误差的影响基本可以忽略。因此, 采用具有 0.1 mN 作用力误差的常规力学测量仪器即可实现润湿状态转换信息的测量。

为了验证计算结果, 借助文献[27]的实验数据, 采用 GetData 软件进行 2 次手动数据采集 (手动采集时引入肉眼观测的作用力误差和距离误差), 计算出的 $\Delta F^{-1/3}-H$ 曲线如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 在表面间距小于 0.8 mm 时, 2 次数据采集得到的结果一致, 力曲线波动较小; 在表面间距大于 0.8 mm 时 (即作用力较小时), 力曲线具有较大的波动, 而且 2 次采样得到的曲线差别较大。这种波动变化趋势是由实验条件及距离误差和作用力误差决定的, 由于文献实验中所采用的液滴体积较小 (0.002 mL), 挤压液滴的初始阶段作用力较小, 作用力误差将带来较大的波动。图 3 的作用力误差来源于实验设备本身的误差和手动采集数据引入的误差, 其中的实验设备本身的误差根据文献[27]数据估计为 0.04 mN 左右, 而手动采集数据引入的误差为 0.01 mN (取为曲线图片上的两个像素)。由于文献[27]所使用的液滴体积为 0.002 mL, 根据式 (3), 作用力 F 与液滴体积 V 之间为成正比关系, 再考虑加载步长的影响, 文献中 0.04 mN 的作用力误差相当于图 2b 中 1 mN 的作用力误差, 所以在表面间距大于 0.8 mm 时, 曲线波动很大。在表面间距小于 0.8 mm 时, 一方面, 液滴在表面上发生了状态转换, 与表面具有较大的接触面积, 使得作用力增大; 另一方面, 表面间距较小时, 可增大液滴内部压强从而增大作用力, 所以力曲线上的波动减小。图 3 的距离误差主要来源于手动采集数据引入的误差, 这一误差为 3 μm (取为曲线图片上的 1

个像素大小), 而手动采集数据时加载步长为 27 μm , 距离误差与加载步长的比值 $\sigma_H/\Delta H \sim 0.1$, 所以表面间距小于 0.8 mm 时, 曲线波动较小, 且 2 次采样获得的曲线基本一致。文献[27]的实验结果验证了前述的计算结果, 说明在实验测试中需要保证较高的精度。

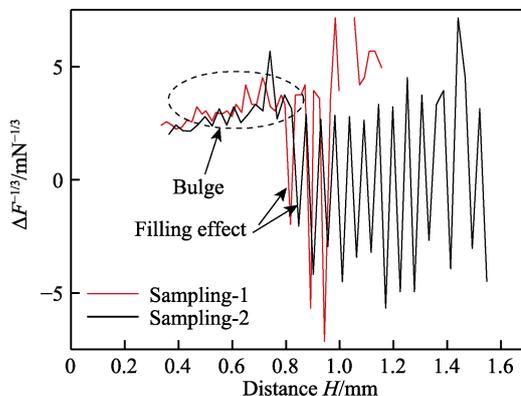


图 3 不同取样时的力曲线变化
Fig.3 Variation of force response curve for different sampling

2.2 实验过程参数的影响

力曲线法的主要实验过程参数包括液滴体积和加载步长。不同体积液滴受挤压时的力曲线变化情况如图 4a 所示。可以看出, 当液滴体积为 0.2 mL 时, $\Delta F^{-1/3}-H$ 力曲线的波动较小, 代表润湿状态转换信号的凸起在曲线上较为明显。随着液滴体积的减小, 曲线斜率增大, 但在初始加载时 (H 较大时) 曲线波动较大。从图 4a 中还可看出, 几种体积的液滴受压时, 曲线波动较大的位置对应的力参数 $\Delta F^{-1/3}$ 的值大于 10 的位置, 这说明影响曲线波动的主要因素还是作用力误差和距离误差, 使得几种情况对应的波动位置对应的力参数相同。在几种体积液滴受压的力曲线上, 润湿状态转换信号的宽度和高度并没有差别, 但由于大体积液滴对应的力曲线波动较小, 与润湿状态转换信息对应的曲线凸起较明显, 所以采用力曲线方法研究润湿状态转换时, 一般采用较大体积的液滴。当液滴体积大于 0.050 mL 时, 力曲线上润湿状态转换信息的可识别度较好。采用大体积液滴进行实验时, 需要采用大面积的加载表面和样品表面。

加载步长对力曲线的影响情况如图 4b 所示。当加载步长 ΔH 为 10 μm 时, 力曲线具有较大的波动。增大加载步长, 可使力曲线变得平滑, 这有利于提取润湿状态转换信息。然而, 在大加载步长情况下 (如 25 μm 时), 润湿状态转换信息对应的曲线凸起宽度和高度下降, 即曲线凸起本身也变得平滑。综合以上 2 种效应, 实验过程中可考虑选用可变加载步长 (即在表面间距 H 较大时, 采用大加载步长 ΔH , 而表面间距 H 较小时, 采用小加载步长 ΔH), 以提取润湿状态转换信息。

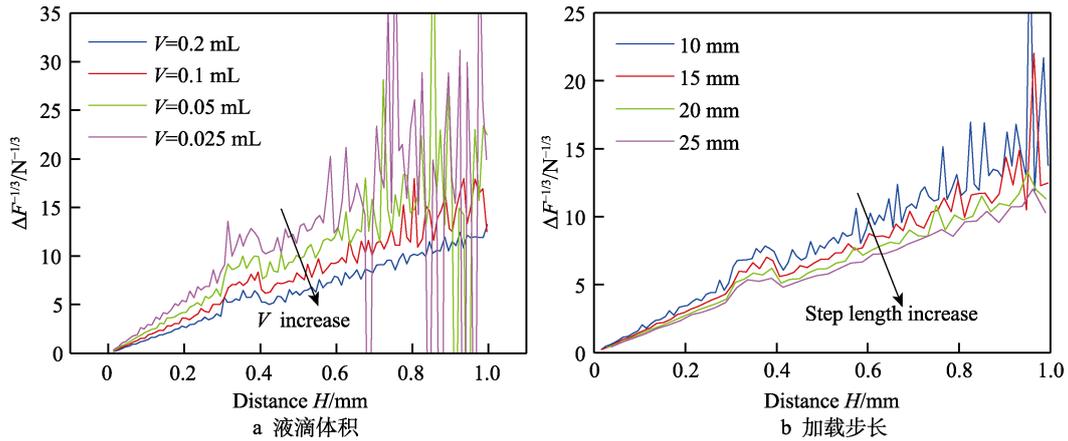


图4 计算的实验过程参数对状态转换信号的影响
 Fig.4 Effect of calculated process parameters on the state transition information: a) droplet volume; b) step length

为了验证液滴体积和加载步长对力曲线的影响规律。考虑到文献[26-27]实验时采用不同的液滴体积,通过比较两文献的力曲线,即可定性地说明确液滴体积的影响(两文献的作用力误差相当,文献[26]的作用力误差估计为0.05 mN左右,文献[27]的作用力误差估计为0.04 mN左右)。为验证加载步长的影响规律,采用不同步长对文献[27]的实验结果进行采样,比较获得的力曲线来说明加载步长的影响规律。实验过程中,实验过程参数对力曲线 $\Delta F^{-1/3}-H$ 的影响情况如图5所示。从图5a中可以看出,由于文献[26]所使用的液滴体积较大(0.0045 mL),力曲线波动较小;而文献[27]所使用的液滴体积仅为0.002 mL,这使得对应的力曲线整体波动加大,在较大的表面间距情况下(较小的作用力),波动尤为明显。根据公式(3),作用力 F 与液滴体积 V 成正比,文献[27]的力作用较小,在作用力误差相当的情况下,文献[27]的波动较大,这一结果验证了前述的计算结果。由于两文献所使用的实验装置具有较小的作用力误差和距离误差,所以文献[26]中仅采用体积为0.0045 mL的液滴时即

可实现较理想的力曲线效果。不同采样步长情况下的力曲线如图5b所示。可以看出,增大采样步长可以有效平滑较小表面间距时的力曲线,但同时也弱化了润湿状态转换信号,这一结果与前述的计算结果一致。较大表面间距时的大幅度波动决定于液滴体积的大小,改变加载(采样)步长并不能有效降低曲线波动。因此,即使是在测试系统误差较小的情况下,建议采用较大体积液滴(0.010 mL)开展测试以保证力曲线具有较小波动,从而凸显润湿状态转换信号。

2.3 表面润湿状态的影响

在力曲线实验中,压强加载是通过超疏水表面(图1中的表面A)挤压液滴来实现的。该表面的润湿性能对实验结果具有一定影响,因此考察了表面A的接触角(θ_A)对润湿状态转换信息的影响,计算结果如图6所示。从图6中可以看出,接触角从120°到180°的变化范围内,润湿状态转换信息变化很小,这意味着力曲线法可采用光滑疏水表面来实现压强加载。采用光滑疏水表面加载带来的优势在于,光滑

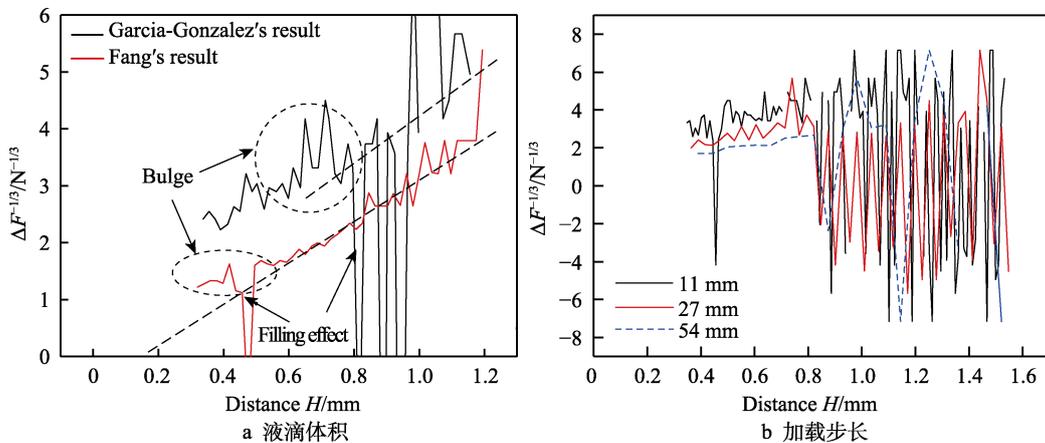


图5 实验过程中实验过程参数对力曲线的影响
 Fig.5 Effect of process parameters on the force response curve in experiment: a) droplet volume; b) step length

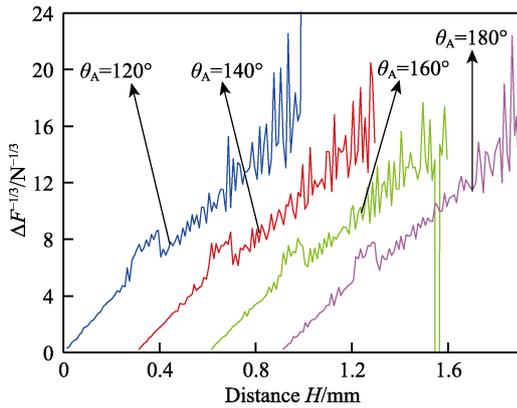


图 6 加载表面润湿性能对力曲线的影响
Fig.6 Effect of wetting property of the loaded surface on the force response curve

疏水表面不会产生润湿状态转换。采用不同加载表面所导致的作用力或压强随距离 H 的变化方式不同(即曲线的斜率依赖于 θ_A)，因此对于给定加载表面，在实验前首先要标定 θ_A ，以确定转换距离 (H_T) 与压强之间的关系。

待测表面的润湿性能对测试结果也会产生影响。一般情况下，超疏水表面处于 Cassie 状态，接触角大于 150° ^[31-34]。因此，对超疏水表面处于 Cassie 状态时，计算了 θ_B 为 150° 、 160° 、 170° 和 180° 等 4 种情形的力曲线。计算结果如图 7a 所示，曲线中的润湿状态转换信息没有本质差别，意味着超疏水表面处于 Cassie 状态的润湿性能对润湿状态转换信息影响很小。这种影响可以忽略，主要是因为 $\cos\theta_B$ 在接触角 θ_B 大于 150° 时，随接触角 θ_B 的变化很小。

超疏水表面处于 Wenzel 状态的接触角 (θ_{BW}) 对润湿状态转换信息的影响如图 7b 所示，其中接触角 θ_{BW} 从 110° 变化到 140° 。从图 7b 中可以看出，代表润湿状态转换信息的凸起宽度随的接触角增大而减小。这种效应是由润湿状态转换前后大 θ_{BW} 状态产生的较小的压强差决定的，即由于 $\cos\theta_B$ 与 $\cos\theta_{BW}$ 相差

不大，通过式 (6) 计算出的力作用与式 (3) 差距较小。理论上，接触角 θ_{BW} 从 110° 变化到 140° 过程中， $\Delta\cos\theta_{BW} \approx \sin\theta_{BW}\Delta\theta_{BW}$ ， $\Delta\theta_{BW}$ 为 10° 时， $\sin\theta_{BW}$ 随 θ_{BW} 的增大而减小，所以凸起宽度在 θ_{BW} 较小时，随接触角 θ_{BW} 的变化较为明显，而 θ_{BW} 较大时，变化不大。如果 Wenzel 状态的接触角与 Cassie 状态的接触角相等，液滴内部的压强连续变化，此时将探测不到任何润湿状态转换信号。然而，一般情况下，超疏水表面上的液滴处于 Wenzel 状态的接触角小于 Cassie 状态接触角^[4-6,9-11]，这有利于力曲线法的应用。

2.4 润湿状态转换信息特征

转换距离 (H_T) 是润湿状态转换的一个重要参数，不同转换距离对应的力曲线如图 8a 所示。可以看出，在转换距离 H_T 较小时，代表润湿状态转换信息的曲线凸起高度和宽度较小，不利于润湿状态转换信息探测；转换距离 H_T 较大时，代表润湿状态转换信息的曲线凸起则容易与曲线波动混淆。因此，对于转换距离 H_T 较小和较大的情况，需要优化实验参数 (如增大液滴体积和采用精度较高的测试系统) 以增强润湿状态转换信息。

一般来说，具有潜在应用价值的超疏水表面是那些具有微观结构或微观结构与纳米结构 (所谓的层次结构) 相结合的表面^[32-34]。在这种超疏水表面上，当压力大于 $1\ 000\ \text{Pa}$ (相当于 $50\ \mu\text{m}$ 的临界距离) 时，经常发生润湿转变。如上所述，这样的低临界距离可能使润湿状态转换信息检测不到，因此应采用优化的实验参数。通过设置参数 $\sigma_F=0.01\ \text{mN}$ ， $\sigma_D=0.2\ \mu\text{m}$ ， $V=0.100\ \text{mL}$ ， $\Delta H=1\ \mu\text{m}$ ， $\theta_A=150^\circ$ ， $\theta_B=160^\circ$ ， $\theta_{BW}=110^\circ$ ，计算了临界距离 $H_T=50\ \mu\text{m}$ 情况下的力曲线，图 8b 为计算结果。若忽略液滴向超疏水表面微结构内充填导致的液滴体积减少的影响，从曲线上仅能看到微弱的凸起信号。实际上，在润湿状态转换过程中，液滴充填进入超疏水表面微结构间 (即变为 Wenzel 接触

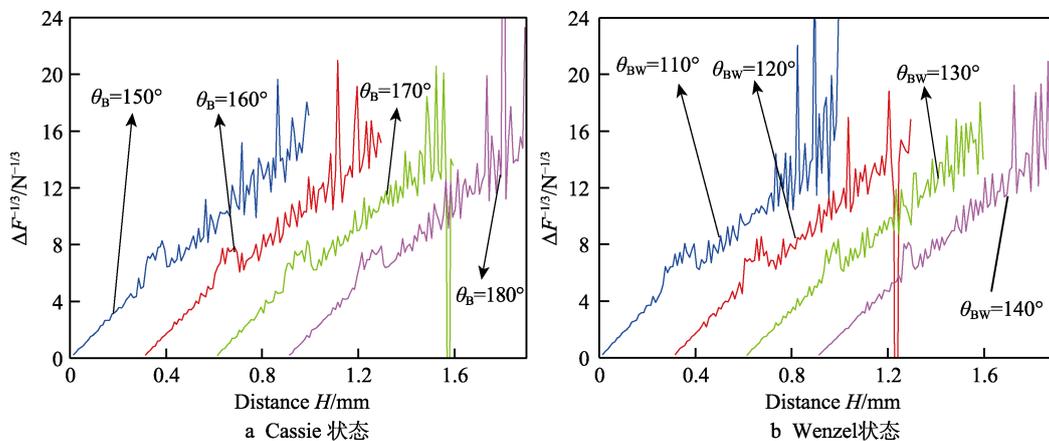


图 7 待测表面润湿性能对力曲线的影响
Fig.7 Effect of wetting property of the tested surface on the force response curve: a) Cassie state; b) Wenzel state

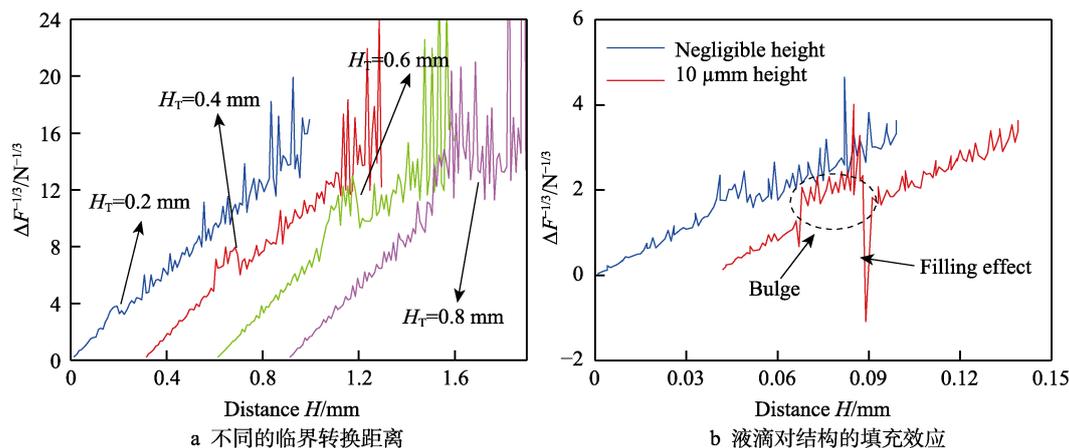


图8 力曲线上润湿状态转换信息特征的变化

Fig.8 Change of wetting transition information characteristics on the force response curve: a) different critical distance of transition; b) filling effect of droplet into structure

状态), 消耗部分液体, 将使液滴内部压强大幅度降低, 使得状态转换后测量到的作用力较小。该作用力远远低于发生状态转换前的作用力, 这种效应在力曲线上表现为一个尖锐的凹陷信号, 如图 8b 所示的 Filling effect。图 3 和图 5 中的实验结果曲线上也有这种尖锐的凹陷信号。此外, 由于液滴填充进入微结构, 这使得曲线上代表润湿状态转换信息的凸起加强, 高度和宽度明显增大, 所以图 3 和图 5 中的曲线凸起部位仅表现为偏离状态转换前的曲线, 并没有明显的凸起终止点。

3 结论

1) 作用力误差和距离测试误差对力曲线的波动有较大影响, 在开展实验时需要保证测试系统的精度。

2) 为了凸显力曲线上的润湿状态转换信息, 一般需要采用较大的液滴体积 (高精度系统上为 0.01 mL, 一般精度系统上为 0.05 mL 以上) 和合适的加载步长。

3) 表面润湿性能对力曲线的影响中, 待测表面处于 Wenzel 状态下的接触角对力曲线上代表润湿状态转换信息的凸起信号影响较大, 接触角越大, 信息越不明显, 而加载表面和待测表面处于 Cassie 状态下的接触角影响很小。

4) 力曲线上润湿状态转换信息对转换距离的依赖较强, 一般需要采用精度较高的测试系统, 并采用较大的液滴体积来增强润湿状态转换信号。同时, 液滴充填微结构引起的力曲线上大幅度的凹陷也可以作为润湿状态转换的标志。

参考文献:

[1] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944,

40: 546-551.

- [2] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.
- [3] KANG S M, LIM S, CHOI J S. On the Nature of Wetting Transition on High-Aspect-Ratio pNIPAAm Micropillar Structures[J]. Surfaces and Interfaces, 2022, 31: 102062.
- [4] SUI Xin, TAM J, ERB U, et al. Thermodynamic Analysis on Wetting State Transitions of Rough Surfaces with 3D Irregular Microstructure[J]. Surfaces and Interfaces, 2022, 34: 102378.
- [5] YI Chang-li, HU Cheng-zhi, SHI Lin, et al. Wettability of Complex Long-Chain Alkanes Droplets on Pillar-Type Surfaces[J]. Applied Surface Science, 2021, 566: 150752.
- [6] ZHANG Xiao-long, SCARAGGI M, ZHENG You-bin, et al. Quantifying Wetting Dynamics with Triboelectrification[J]. Advanced Science, 2022, 9(24): 2200822.
- [7] LAFUMA A, QUÉRÉ D. Superhydrophobic States[J]. Nature Materials, 2003, 2(7): 457-460.
- [8] VRANCKEN N, SERGEANT S, VEREECKE G, et al. Superhydrophobic Breakdown of Nanostructured Surfaces Characterized in Situ Using ATR-FTIR[J]. Langmuir, 2017, 33(15): 3601-3609.
- [9] RAJAK A, RÜHE J. High Hysteresis Suspended Wetting State: A Wetting Regime for Controlled Trapping of Drops on Micro-Trench Covered Surfaces[J]. Advanced Materials Interfaces, 2022, 9(28): 2201018.
- [10] HE Yang, JIANG Cheng-yu, WANG Sheng-kun, et al. Control Wetting State Transition by Micro-Rod Geometry [J]. Applied Surface Science, 2013, 285: 682-687.
- [11] BORMASHENKO E, MUSIN A, WHYMAN G, et al. Wetting Transitions and Depinning of the Triple Line[J]. Langmuir, 2012, 28(7): 3460-3464.
- [12] LIN Hui-ping, CHEN L J. Direct Observation of Wetting Behavior of Water Drops on Single Micro-Scale Roughness Surfaces of Rose Petal Effect[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 603: 539-549.
- [13] 黄建业, 王峰会, 赵翔, 等. 超疏水状态的润湿转变与

- 稳定性测试[J]. 物理化学学报, 2013, 29(11): 2459-2464.
- HUANG Jian-ye, WANG Feng-hui, ZHAO Xiang, et al. Wetting Transition and Stability Testing of Superhydrophobic State[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(11): 2459-2464.
- [14] HENSEL R, HELBIG R, ALAND S, et al. Tunable Nano-Replication to Explore the Omniphobic Characteristics of Springtail Skin[J]. NPG Asia Materials, 2013, 5(2): e37.
- [15] VERHO T, KORHONEN J T, SAINIEMI L, et al. Reversible Switching between Superhydrophobic States on a Hierarchically Structured Surface[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2012, 109(26): 10210-10213.
- [16] XU Wen-shuai, LIU Yu, XIAO Bo-ya, et al. Directional Metastable Wetting Evolution of Droplets on Artificial Patterned Microcavity Surfaces[J]. Advanced Materials Interfaces, 2021, 8(15): 2100174.
- [17] SAMAHA M A, VAHEDI TAFRESHI H, GAD-EL-HAK M. Effects of Hydrostatic Pressure on the Drag Reduction of Submerged Aerogel-Particle Coatings[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 399: 62-70.
- [18] PAPADOPOULOS P, MAMMEN L, DENG Xu, et al. How Superhydrophobicity Breaks down[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110(9): 3254-3258.
- [19] JUNG Y C, BHUSHAN B. Wetting Behaviour during Evaporation and Condensation of Water Microdroplets on Superhydrophobic Patterned Surfaces[J]. Journal of Microscopy, 2008, 229(1): 127-140.
- [20] NOSONOVSKY M, BHUSHAN B. Patterned Nonadhesive Surfaces: Superhydrophobicity and Wetting Regime Transitions[J]. Langmuir, 2008, 24(4): 1525-1533.
- [21] TUBERQUIA J C, SONG W S, JENNINGS G K. Investigating the Superhydrophobic Behavior for Underwater Surfaces Using Impedance-Based Methods[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(16): 6184-6190.
- [22] DUFOUR R, SAAD N, CARLIER J, et al. Acoustic Tracking of Cassie to Wenzel Wetting Transitions[J]. Langmuir, 2013, 29(43): 13129-13134.
- [23] BLOSSEY R. Self-Cleaning Surfaces—Virtual Realities [J]. Nature Materials, 2003, 2(5): 301-306.
- [24] YAO Xi, CHEN Qin-wen, XU Liang, et al. Bioinspired Ribbed Nanoneedles with Robust Superhydrophobicity [J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(4): 656-662.
- [25] LI Jian. Characterization for Cassie-Wenzel Wetting Transition Based on the Force Response in the Process of Squeezing Liquid Drops by Two Parallel Superhydrophobic Surfaces[J]. Review of Scientific Instruments, 2016, 87(6): 065108.
- [26] FANG Wei, GUO Hao-yuan, LI Bo, et al. Revisiting the Critical Condition for the Cassie-Wenzel Transition on Micropillar-Structured Surfaces[J]. Langmuir, 2018, 34(13): 3838-3844.
- [27] GARCIA-GONZALEZ D, CORRALES T P, DACUNZI M, et al. Squeezing Drops: Force Measurements of the Cassie-to-Wenzel Transition[J]. Langmuir, 2022, 38(48): 14666-14672.
- [28] WILKE K L, SONG Y, LU Zheng-mao, et al. Enhanced Laplace Pressures for Functional Surfaces: Wicking, Switchability, and Selectivity[J]. Advanced Materials Interfaces, 2023, 10(4): 2201967.
- [29] AFFERRANTE L, CARBONE G. The Effect of Drop Volume and Micropillar Shape on the Apparent Contact Angle of Ordered Microstructured Surfaces[J]. Soft Matter, 2014, 10(22): 3906-3914.
- [30] AFFERRANTE L, CARBONE G. Statistical Theory of Wetting of Liquid Drops on Superhydrophobic Randomly Rough Surfaces[J]. Physical Review E, 2015, 92(4): 042407.
- [31] EVLASHIN S A, BONDAREVA J V, ASLYAMOV T F, et al. Plasma Modification of Carbon Nanowalls Induces Transition from Superhydrophobic to Superhydrophilic [J]. Nanotechnology, 2021, 32(43): 435706.
- [32] WU Yang, LIU Zhi-lu, LIANG Yong-min, et al. Switching Fluid Slippage on PH-Responsive Superhydrophobic Surfaces[J]. Langmuir, 2014, 30(22): 6463-6468.
- [33] LI Jian, ZHOU Ming, YE Xia, et al. Self-Comparison Measurement for Slippage on Superhydrophobic Surfaces Based on the Wetting Transition[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2010, 20(11): 115022.
- [34] ZHOU Ming, LI Jian, FENG Cheng-cheng, et al. Bionic Superhydrophobic and Drag-Reduction Properties on ZnO-Nanostructured Functional Surfaces[J]. Chemical Vapor Deposition, 2010, 16(1/2/3): 12-14.

责任编辑: 刘世忠