

● “十二五”国家重点图书出版规划项目·航空航天精品系列



微纳尺度下固液界面 流动阻力影响因素的研究

赵学增 潘昀路 著



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

● “十二五”国家重点图书出版规划项目 · 航空航天精品系列

微纳尺度下固液界面 流动阻力影响因素的研究

赵学增 潘昀路 著



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内容简介

基于微纳米技术的微纳流体系统的研究在近年取得了诸多令人瞩目的成果。对于微纳流体系统而言,流体在通道内快速、准确、可控地流动有着显而易见的重要意义,因此,对微纳尺度下流体流动的理论及实验研究成为微纳米技术的热门研究方向之一。本书针对影响微纳尺度下固液界面液体流动阻力的因素展开深入的研究与分析,以固液界面上影响液体流动阻力的因素作为研究基点,从多种角度,通过施加电场、改变溶液 pH、施加磁场等多种方法,对各个因素之间的耦合关系进行论述。

本书对从事微纳机电系统,特别是微纳流体系统的设计、分析等工作的科研人员具有一定的借鉴意义。

图书在版编目(CIP)数据

微纳尺度下固液界面流动阻力影响因素的研究/
赵学增,潘昀路著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,
2018.6

ISBN 978-7-5603-7071-2

I. ①微… II. ①赵… ②潘… III. ①液体—固体界面—
流动阻力—研究 IV. ①O354

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 283606 号

策划编辑 王桂芝 张凤涛
责任编辑 李长波 庞 雪
出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006
传 真 0451-86414749
网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>
印 刷 哈尔滨圣铂印刷有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 22.25 字数 555 千字
版 次 2018 年 6 月第 1 版 2018 年 6 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5603-7071-2
定 价 68.00 元



(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

近年来,纳米科技已成为研究热点之一,其成果为诸多领域的进步提供了有力的支撑。基于微纳米技术的微纳流体系统的发展,使纳米科技在机械、生物、化学、医学及生物医学等领域取得了引人瞩目的业绩。微纳尺度下流体阻力的控制成为制约微纳流体系统发展的关键因素之一,微纳尺度下流体阻力的形成机理和影响因素的研究具有重要的理论意义和应用价值。

传统的流体动力学认为,在任何固液界面上,液体分子将紧紧地贴在固体表面不动,即液体流动的边界条件为边界速度等于0。然而,随着测量手段与相关理论不断发展,人们发现不同材料的固体对在其表面流动液体的影响有所不同。这种差异主要体现在两个方面:①当固液接触时会在接触界面上产生电荷,表面电荷形成的电场对液体的流动产生作用,从而影响液体的流动速度,而不同材料组成的固液界面产生电荷的极性和密度不同,因此影响液体的流动速度的程度也不同。②在某些固体表面已经发现边界处液体的流动速度并不等于0,这个发现颠覆了传统流体动力学基本理论中的边界条件设定,这种现象被称为边界滑移。边界滑移在最初仅是一种并不被广泛接受的观点,然而随着测量手段的提高,在许多表面上测得了边界滑移,目前边界滑移的存在已被广泛认可。产生边界滑移并使之增大被认为是微纳尺度下增加流体流速、提高微纳流体系统效率的关键因素。与此同时,在固液界面上纳米气泡也被认为对液体流动有着重要的影响。纳米气泡的尺寸通常在数十纳米到数微米不等,高度在5~100 nm,故被称为固液界面上的纳米气泡。纳米气泡改变了固体与液体间的接触面,故对固液间的相互作用有较大影响。纳米气泡具有与宏观气泡不同的尺寸效应,引起了学者们的兴趣与关注。

纳米气泡与边界滑移之间的关系始终是研究的热点问题之一。由于纳米气泡和边界滑移具有“疏水性”这一共通的纽带,很多学者尝试建立纳米气泡与边界滑移之间的联系,希望借此进一步建立纳米气泡的分布与流体流动阻力之间的联系。有分析实验提出,边界滑移的来源就是纳米气泡,但这些理论与实验仍存在着众多疑点,越来越多的证据显示,在没有纳米气泡的表面流体依然可以有边界滑移。虽然关于纳米气泡与边界滑移关系的争论很多,但纳米气泡可以改变固液界面的状态,其对边界滑移产生影响毋庸置疑。而与此同时,表面电荷也被认为可以影响边界滑移和纳米气泡。可见,固液界面的表面电荷、边界滑移和纳米气泡与液体的流动阻力有着复杂的关系。在宏观尺度下这种关系可以忽略,然而在微纳尺度下它们对液体的流动影响则是至关重要的。

本书在总结作者科研工作的基础上,较全面地对微纳尺度下固液界面流动阻力的影响因素(包括表面电荷、电黏度效应、纳米气泡等)进行研究与探讨。

本书第1章论述利用原子力显微镜(AFM)测量流体阻力的方法和相关影响因素,针对基于AFM法测量得到的边界滑移、纳米气泡进行详细的分析,讨论可能使测量结果出现偏

差甚至误判的因素,为后续研究工作打下基础。第2章利用外加电场的方式研究多种表面在液体环境下的表面电荷、边界滑移和纳米气泡的变化规律,通过三者在外加电场刺激下的变化,尝试初步建立三者之间的联系,同时探索利用外加电场控制固液界面流体阻力的方法。第3章则利用改变溶液pH的方法进一步定量分析表面电荷与边界滑移和纳米气泡之间的关系,建立表面电荷密度与边界滑移长度关系的表达式并进行实验验证,同时对三者固液界面流体阻力的耦合作用进行定量分析。第4章对纳米气泡的相关特性进行系统深入的研究,特别是通过脱气实验证明了纳米气泡是产生边界滑移的主要原因之一,并建立纳米气泡的分布特征与边界滑移长度之间的关系式。第5章将边界滑移、表面电荷等对固液界面流体阻力的影响规律应用于薄板型微悬臂梁传感器的设计上,深入探讨其流固耦合特性,并进行相关实验验证。

本书是在赵学增教授和潘昀路博士多年从事微纳尺度下固液界面流体阻力相关方面科研工作的基础上完成的,在此感谢国家自然科学基金委员会(项目号:51505108,51475118)、微系统与微结构制造教育部重点实验室、中国博士后科学基金会相关项目的资助。书中部分内容选用了景大雷博士、李大勇博士、王晓明博士、王玉亮博士、Ahmed Khurshid博士的相关研究成果。全书由赵学增教授和潘昀路博士统稿,丁树阳博士、孔繁朝博士、孔文婷博士、李振宇博士、黄元丁博士参与了撰写和整理工作。美国俄亥俄州立大学机械工程系的Bharat Bhushan教授也对本书的撰写提出了宝贵的意见,特在此一并表示感谢。

由于作者水平有限,书中难免存在疏漏与不足之处,敬请广大读者批评指正。

赵学增 潘昀路

2018年1月

于哈尔滨工业大学

目 录

第 1 章 基于 AFM 的流体阻力测量和相关影响因素	1
1.1 概 述	2
1.2 基于胶体探针 AFM 的亲水表面边界滑移的测量及相关影响因素的分析	10
1.3 光滑疏水表面的流体动力学研究和边界滑移分析	23
1.4 粗糙亲水和疏水表面的流体动力学及边界滑移的研究	33
1.5 聚苯乙烯表面球冠状结构分析	42
本章小结	52
本章参考文献	52
第 2 章 电场下的表面电荷、边界滑移和纳米气泡	64
2.1 概 述	65
2.2 聚苯乙烯表面的电润湿效应研究	77
2.3 电场对固液界面纳米气泡分布特性的影响	84
2.4 电场对固液界面表面电荷和边界滑移的影响	96
2.5 纳米气泡与边界滑移关系和电场与流动阻力关系的研究	109
本章小结	122
本章参考文献	123
第 3 章 不同 pH 溶液中的表面电荷、边界滑移以及纳米气泡	132
3.1 概 述	133
3.2 基于 AFM 接触模式的固液界面表面电荷密度的测量	139
3.3 不同固液界面的油类液体边界滑移特性	149
3.4 固液界面表面电荷对边界滑移的影响	160
3.5 固液界面表面电荷对流体阻力影响的研究	168
本章小结	183
本章参考文献	183
第 4 章 固液界面纳米气泡及其对流体边界滑移影响的研究	190
4.1 概 述	191
4.2 固液界面气体形态和表面粗糙度对纳米气泡形貌的影响	204

4.3 纳米气泡的接触角及其尺寸效应	215
4.4 纳米气泡合并及稳定性研究	226
4.5 纳米气泡与边界滑移关系的研究	239
本章小结	253
本章参考文献	254
第5章 薄板型微悬臂梁流固耦合特性及其尺度效应	265
5.1 概 述	266
5.2 微平板力学特性中的尺寸效应研究	276
5.3 边界耦合作用下微平板频率响应特性研究	294
5.4 浸于流体中的微悬臂梁频率响应特性研究	313
5.5 微悬臂梁流固耦合特性实验研究	326
本章小结	337
本章参考文献	338
名词索引	347

第1章 基于 AFM 的流体阻力测量和 相关影响因素

原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)是当前表面和界面相互作用研究领域最为有效的仪器之一,它可以在纳米尺度上获得固液界面相互作用的直接和间接信息,因此 AFM 被视为在纳米尺度上研究流体阻力及相关影响因素的重要工具。然而,利用 AFM 对流体阻力进行测量依然存在较多问题,目前发现固液界面上的微纳流体阻力与边界滑移直接相关,且很多因素都影响固液界面的边界滑移,深入研究这些影响因素对精确测量固液界面微纳流体阻力和边界滑移具有重要的学术价值。本章旨在利用 AFM 测量固液界面边界滑移的影响因素,为后续固液界面微纳流体阻力的相关研究奠定基础。本章内容主要包括以下几个方面:

(1)分析了利用 AFM 测量边界滑移时的影响因素。研究了光滑亲水表面边界滑移产生的机理,探讨了边界滑移剪切斜率测量法中 AFM 微悬臂梁的形状、刚度和剪切斜率对测量结果的影响。研究发现测量时微悬臂梁产生的阻力对边界滑移测量结果存在较大影响,而且由于微悬臂梁刚度越小,对阻力越敏感,所以也就对边界滑移测量结果影响越大,而且边界滑移剪切斜率测量法都忽略了微悬臂梁阻力,因此存在较大缺陷。此外,研究发现微悬臂梁形状和施加的剪切率对边界滑移测量结果的影响相对较小。

(2)研究了光滑疏水表面的边界滑移。利用不同形状的胶体探针测量了水和电解液在光滑疏水表面上产生的边界滑移。测量结果显示接近于理论预测值,可以认定所制备的光滑疏水和亲水表面均不存在边界滑移,同时发现,表面或探针上的杂质对所测量的边界滑移长度具有较大的影响。

(3)研究了流体在粗糙疏水和亲水表面上的流动特性。研究结果表明,粗糙疏水表面上产生边界滑移的主要因素是粗糙度而非润湿性,另外,通过对具有不同粗糙度的表面进行流体动力学研究,发现纳米球状体凸起会对局部的边界滑移测量结果产生影响。

(4)研究了疏水的聚苯乙烯薄膜上形成的球状体凸起。研究结果表明,聚苯乙烯薄膜上的球状体凸起并非一定为纳米气泡,实验中得到的形貌更接近薄膜材料的“起泡”。对聚苯乙烯薄膜在接触水前后状态的测量表明,薄膜材料接触水后会产生舒张变形并且凸起,产生面积较大的“泡”,这可以解释为由于渗透作用,水分子侵入薄膜,或者由于成膜过程中产生的缺陷导致薄膜从基底上发生局部剥离,使薄膜舒展伸张而产生凸起,并且凸起与纳米气泡相比面积较大。

1.1 概述

1.1.1 研究背景

通常情况下,传统的流体动力学并不完全适用于微纳尺度下流体系统的分析和设计,为了研究微纳流体动力学,不仅需要利用传统流体机械动力学、电磁学、热力学、固体力学和表面物理化学等知识^[1]进行跨学科的理论分析和计算,还需要进行表面物理化学和流体动力学相关参数的实验测量,以便验证理论分析的正确性,如必要的边界条件精确界定、表面气相结构准确成像等。其中,边界滑移的测量在表面积体积比较大的微纳流体系统设计中十分重要^[2],不准确的边界条件会导致无法正确计算流体阻力,使设计出来的系统参数与实际情况不符合,甚至会导致设计出来的系统无法进行实际应用。传统流体力学的求解过程中都会利用 Navier-Stokes 方程和伯努利(Bernoulli)于 1738 年提出的无滑移边界条件^[3],即在固液表面的临界层上流体相对固体表面的速度为 0。然而近年来一些研究者对这种无边界滑移的边界条件提出了质疑,并且提出了贴近固体表面的流体层速度并不为 0 的学术观点,并将其称为有边界滑移的边界条件^[4-7],可以用边界滑移长度 b 来表示,见式(1.1)。在这种有边界滑移的边界条件中,流体在固液接触面上的切向速度正比于流体流速沿垂直于固液接触面 z 向变化的梯度,如图 1.1 所示,即

$$v_{w,b} = b \frac{\partial v_w}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (1.1)$$

式中 $v_{w,b}$ —— 流体在固液接触面上的切向流速;

v_w —— 流体在离开固液接触面的液体中的切向流速;

b —— 滑移长度, m。

由式(1.1)可以看出,滑移长度越大,流体在固液接触面上的速度越高,边界滑移越明显。

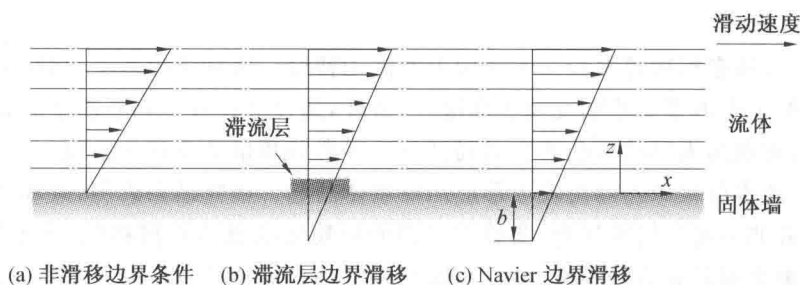


图 1.1 流体在两个平行平板之间的运动流场与边界条件示意图

边界滑移的存在将减小流体阻力,增强流体的流动性,因此是改善微纳流体系统传输效率潜在的有效工具^[8],所以如何准确界定微纳流体动力学的边界条件日益被学术界所关注。

原子力显微镜已经被证实是当前科技水平下,对表面和相互作用界面进行特性研究的有效实验仪器,它可以获得相互作用的固液界面直接和间接的信息。然而利用 AFM 对边界滑移和纳米气泡等进行测量目前尚缺乏深入的误差分析和适用条件有效性方面的考虑,

因此,本章将对基于 AFM 的测量流体阻力的方法进行研究,分析影响测量结果的各种因素,为后续相关研究的开展奠定基础。

1.1.2 流体动力学分析和边界条件界定的研究现状

如 1.1.1 节所述,准确界定边界条件被视为高效的微纳流体系统设计中的关键,因此,如何改变边界滑移和利用边界滑移逐渐成为这一领域的研究热点。下文将讨论测定边界条件的技术和方法,列出影响界定和应用边界条件的主要因素,进而对可改变边界滑移的影响因素进行研究和探讨。

首先需要明确几个在后续章节中反复使用的技术词汇的技术含义:

(1)润湿性:指一种液体在一种固体表面铺展的能力或倾向性,如某一表面对水的润湿性可理解为表面对水的亲和力。

(2)亲水表面:表示对水有很强亲和力的表面。

(3)疏水表面:表示对水的亲和力很差,并对水自然排斥的表面。

此外,固体的润湿性可用接触角表示,当液滴滴在固体表面时,润湿性不同则液滴可出现不同形状。液滴在固液接触边缘的切线与固体平面间的夹角称为接触角 θ_c ,如图 1.2 所示。接触角最小为 0° ,最大为 180° 。接触角越小,则固体的润湿性越好。

$\theta_c = 0^\circ$,表示液体可以完全润湿固体表面,液体在固体表面铺展; $0^\circ < \theta_c < 90^\circ$,表示液体可润湿固体表面,且 θ_c 越小,润湿性越好; $90^\circ < \theta_c < 180^\circ$,表示液体不能润湿固体表面; $\theta_c = 180^\circ$,表示液体完全不润湿固体表面,这时液体在固体表面凝聚成小球。

边界滑移(或称流体动力学滑移)是指固液界面出现的滑移现象,边界滑移长度用来表示边界滑移的大小量级。

光滑表面表示具有原子级粗糙度的表面特征,亦指表面具有原子级的光滑特性。粗糙的表面表示相对于原子级的光滑表面具有更粗糙的表面特征,粗糙表面会根据自身粗糙度参数值的大小进行区分。

1. 研究边界滑移的方法

现有的研究流体动力学流动性和相关边界条件的方法有分子动力学(MD)仿真^[9-11]、表面力测量仪(Surface Forces Apparatus, SFA)^[12-14]、粒子图像测速(PIV)^[15-16]、胶体晶体孔流量监测^[17-19]、光致漂白后的全内反射荧光恢复(TIR - FCCS)^[20]、石英晶体微量天平法^[14,21]和原子力显微镜胶体探针法(CP - AFM)^[22-29]等。

(1)分子动力学仿真。

通常,仿真会为实际的工程实践和科学研究提供一个很好的研究基础,分子动力学仿真是利用计算机对分子层级的多种相互作用进行仿真计算。许多重要的研究成果都曾利用分子动力学仿真探讨过分子层级的流动特性^[9-11,30-31],基底和液体之间的相互作用已可通过许多理论模型进行表述和分析,如兰纳德·琼斯(Lennard-Jones)法则、杨氏法则和玻耳兹曼(Boltzmann)法则等^[9-11,30-31]。

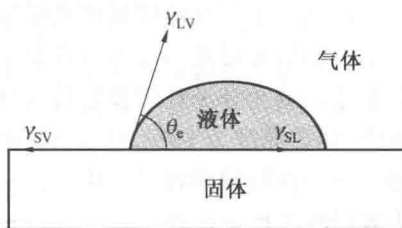


图 1.2 接触角示意图

研究边界滑移时需要控制温度,不同方法采用了不同的恒温装置,如郎之万(Langevin)恒温器、胡佛(Hoover)恒温器和贝伦德森(Berendsen)恒温器等^[9-10,31]。这些恒温装置对边界滑移不应该产生影响^[31],已有文献利用分子动力学仿真在不同润湿性(接触角 $CA \approx 0^\circ \sim 140^\circ$)的表面上成功进行仿真,结果显示边界滑移长度为 $0.2 \sim 20 \text{ nm}$ ^[9-11,30-31]。

(2) 表面力测量仪。

近 20 年来,SFA 已经被广泛应用^[32-35],除测量表面力外,它还可以用来对流体动力学边界条件进行界定^[12-14,36-40]。研究人员利用 SFA 已经发现了光滑亲水表面的无边界滑移现象^[13,37],然而相关研究在光滑疏水表面上发现了边界滑移现象,滑移长度范围为 $20 \sim 500 \text{ nm}$ ^[12-14,36-37]。SFA 的工作原理是利用两个表面相接触时,微悬臂梁产生的挠度进行测量的,因为表面的移动会导致液体在两个表面间的狭窄空间中流动,进而微悬臂梁产生挠度,挠度可以通过激光束的反射进行测量。

(3) 粒子图像测速。

粒子图像测速技术已经被广泛应用于界定流体动力学边界条件,PIV 主要研究流场中散布的粒子^[15-16]。利用 CCD 相机对粒子进行追踪,并通过 CCD 相机拍摄的图片来测量边界滑移长度,利用 PIV 测得的边界滑移长度范围在 $100 \text{ nm} \sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ ^[15-16],但是由于散布粒子范围的局限,因此 PIV 的探测范围有限。

该项技术已经被用来研究微纳尺度下流体的流动特性。同时,此技术也被用来确定边界条件和量化固液相互作用界面上的滑移量^[18-19]。在此项技术中,采用与液体分子尺寸近似相当的荧光分子代替玻璃粉或球粒^[15-16]进行轨迹追踪^[18]。荧光分子会通过隐矢波进行激励(穿透深度为 $80 \sim 100 \text{ nm}$),通过全内反射^[19]捕捉到能够反映贴近固体表面流体层流动速度的探针间的相互作用力。一些研究者利用此项技术在疏水表面进行了实验,获得的边界滑移长度近似在 $250 \sim 350 \text{ nm}$ ^[18-19]。

目前,一些研究者将该技术与粒子图像测速技术联合使用,已取得了良好效果^[41-42],边界滑移一般在 700 nm 以下。另一种相关的新技术——全内反射荧光关联能谱法(TIR-FCCS)也与布朗运动法结合使用,用来研究光滑疏水表面上的边界滑移^[20]。这项新结合技术相比于全内反射荧光探针和跟踪技术具有更高的分辨率。

(4) 原子力显微镜胶体探针法。

AFM 自从被发明以来不断地进行着改进^[43]。在使用初期,Griffith 等人^[44]曾利用 AFM 进行表面测量工作。此后,AFM 被改进后广泛应用于表面和胶体科学的研究中^[45-46]。由于该方法可以在液体中进行操作,因此它可以用来研究流体动力学的流动性。另外,该技术也广泛应用于多种表面上的流体动力学边界滑移条件的研究^[9-13,15-16,20,22-29]。近期的研究结果表明,相比于其他技术,AFM 对流体动力学边界条件的测量精度更高^[9-13,15-16,20,22-29,47],它可以对不确定范围的纳米级别边界滑移长度进行测量。在胶体探针测量过程中,表面会逐渐移向 AFM 测力微悬臂梁上的胶体探针自由端。胶体探针和表面之间的相对运动会引起周围液体的流动,而液体的流动会产生流动阻力。这个阻力会反馈给胶体探针,AFM 的光探测系统会检测这一阻力产生的探针的变形量。

在此方法中,流体动力学阻力数据被用来计算边界滑移长度,所以对流体动力学阻力的精确测量是得到边界滑移长度的关键。微纳尺度下的流体流动性是一个十分复杂的问题,许多因素都会影响流体流动性。

2. 影响边界滑移测量结果的因素

现有的研究表明,影响微纳尺度下的流体动力学流动性和流体动力学边界条件描述及分析的因素有很多。这些因素包括剪切斜率^[22,25,38,40]、表面粗糙度^[24,48-49]、杂质^[13,50]、实验误差、人为误差^[51-53]和数据分析时产生的差异^[49]等。一直以来,相关的研究重点都是对各影响因素造成的误差进行准确定量。下面针对确定对边界条件的测量及其结果产生影响的因素做简要讨论。

(1) 测量系统本身对边界滑移测量结果的影响。

胶体探针检测技术非常容易受到外界影响,现已证实,虚拟偏转^[6,25]、压电陶瓷转换的非线性^[49]、微悬臂梁的刚度^[6,51,53]和微悬臂梁的形状^[52]都会对胶体探针法的测量结果产生影响。在胶体探针技术的应用过程中,虚拟偏转对流体动力学阻力的测量会产生很大影响。这种虚拟偏转随着探针与表面的分离距离的增大而增大,进而对流体动力学阻力信号产生影响^[25];随着分离距离的减小,虚拟偏转也会减小。Honig 和 Ducker^[2]发现,由于压电陶瓷驱动微悬臂梁和探测器,它们之间会产生相对运动,这样即使没有作用力,也会产生一定的虚拟偏转量,所以他们认为实际上并不存在流体动力阻力,在测量过程中应该排除这种阻力的影响。不久之后,另一组研究表明,可以通过使控制光电二极管和探测器的转盘振动的方法减小虚拟偏转^[51]。Zhu 等人^[25]对此进行了评论并表示在实验台中间的压电陶瓷换能器引入的压力使得 z 向产生了弹性形变,从而产生了虚拟偏转。他们表示,边缘 z 向挠曲应力也对虚拟偏转的产生有很大影响。他们的研究表明,通过在较大分离距离处在曲线上减去一段与进程回程同等斜率的线性部分便可以从测量过程中移除虚拟偏转。这种方法的典型例子如图 1.3 所示。

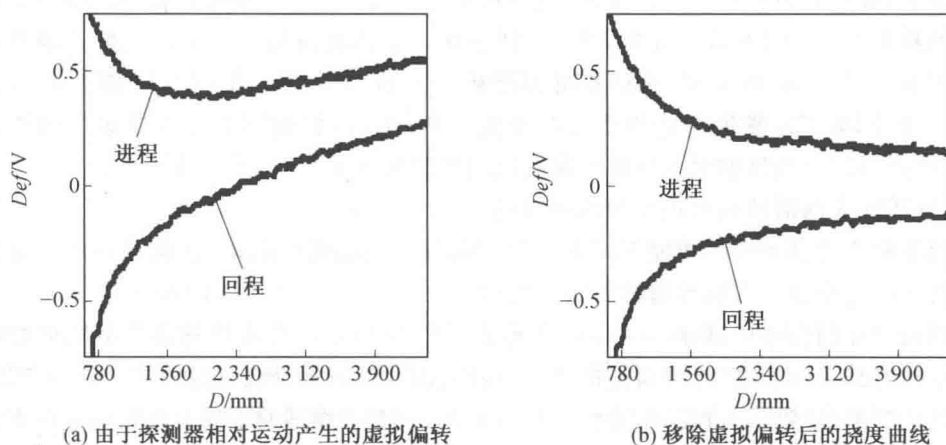


图 1.3 移除虚拟偏转的测量方法的典型例子

图 1.3 中, D 是接近表面与胶体附加到原子力显微镜探针之间的分离距离, D_{ef} 是由动力排水力引起的微悬臂梁的偏转量。

同时, Honig 和 Ducker^[51]观测了在较大速度下 (≥ 1 kHz) 从属迟滞作用的驱动速度。他们指出,可以通过增大滤波器频率来移除这种迟滞作用。此外,利用非线性压电陶瓷换能器也会引起测量过程中的不确定性。也有研究表明,在利用 AFM 对流体动力学边界条件进行测定时,因测力微悬臂梁的刚度^[6,51,53]和形状^[52-53]变化产生的影响也十分重要。

Honig 和 Ducker 在发表的文章中已经提出过微悬臂梁的刚度会影响力的测量结果和边界滑移的测量结果。Rodrigues 等人^[53]在不同形状和刚度的微悬臂梁上进行实验研究,发现低刚度矩形微悬臂梁会在亲水二氧化硅(SiO_2)表面测得较大数值的边界滑移,但刚度较高的微悬臂梁却测得接近于 0 的边界滑移量。早期, Henry 和 Craig^[52]还发现微悬臂梁的形状会影响边界滑移,他们在文章中指出当亲水表面浸在质量分数为 60% 的蔗糖溶液中时,利用矩形微悬臂梁测不出任何边界滑移,但是利用 V 形/三角形微悬臂梁却在相似情况下测到了边界滑移。但在以上研究中,由于缺乏对压电陶瓷虚拟偏转、斯托克斯力、静电力等因素的考虑,只能代表在当时的技术条件下所得出的影响边界滑移测量结果的因素。

(2) 剪切速率对边界滑移的影响。

有诸多研究认为边界滑移与施加的剪切速率有关。换言之,在胶体探针实验中,边界滑移会随着逼近速度的变化而改变。Zhu 和 Granick^[38,40]的研究表明,边界滑移会随着施加的剪切速率的增大而增大。在分子动力学仿真中, Martini 等人^[54]发现了相似的结果。同样,在 Zhu 近期的一项研究中发现当剪切速率达到一定程度后,边界滑移会减小^[55]。然而与此同时,有许多文献显示边界滑移与施加的剪切速率没有任何关系^[13,20,51,56-57]。

(3) 表面粗糙度对边界滑移的影响。

表面粗糙度对边界滑移的影响已经被广泛研究,并被证实确实会对边界滑移和流体动力学阻力的测量产生影响。多数学者认同边界滑移会随着表面粗糙度的变化而变化^[40,48,58-61],然而却不能达成一致,即仍不能确定边界滑移是随着表面粗糙度的增大而增大,还是会随之增大而减小。理论上,已有学者证实稀疏分布的纳米凸起会产生压降^[62],这样可以明显地减小流体动力学阻力。为了弥补这种流体动力学阻力的损失,就需要调用一个补偿参数,如边界滑移长度^[6]。这样,表面粗糙度或者不同类型纳米凸起的出现就能够导致明显的边界滑移。另外, Chen 等人^[63]的分子动力学仿真指出边界滑移长度会随着粗糙度的增大而减小。同样,实验研究表明表面粗糙度的增大会减小固液界面上的边界滑移^[40,58]。至今,表面粗糙度对边界滑移产生的影响和影响机制一直存在争议。但普遍认为,在计算边界滑移量级的时候应该考虑表面粗糙度的因素。

(4) 杂质和表面活性剂对边界滑移的影响。

表面杂质会起到和表面粗糙度增大类似的效果。理论研究表明,杂质可以减小流体动力学阻力并引起明显的大边界滑移^[50]。

在两篇单独的报道中, Cottin-Bizonne 等人^[13,36]提到多次的边界滑移测量结果之间存在较大差异,因此他们怀疑这种误差的产生可能是因为杂质的存在。他们进一步研究指出,较大值的边界滑移结果不可复现。此外,报道表明,表面活性剂的出现会使相同条件下的无边界滑移变成有边界滑移^[64-65],并且边界滑移不仅会出现在亲水表面,也会出现在疏水表面^[65]。

(5) 表面润湿性对边界滑移的影响。

通常来说,一种液体对某种表面的润湿性是用该液体在该表面上的接触角(CA)来定义的。根据表面的润湿性程度,表面被定义为亲水表面或疏水表面。不同表面对水的排斥或吸引效果如图 1.4 所示。图 1.4 中不同表面上水的接触角是利用 Dropmeter Element A-60 仪器进行测量的。

许多研究表明,边界滑移长度与表面润湿性有关^[11,64-67]。有研究结果认为,在光滑疏

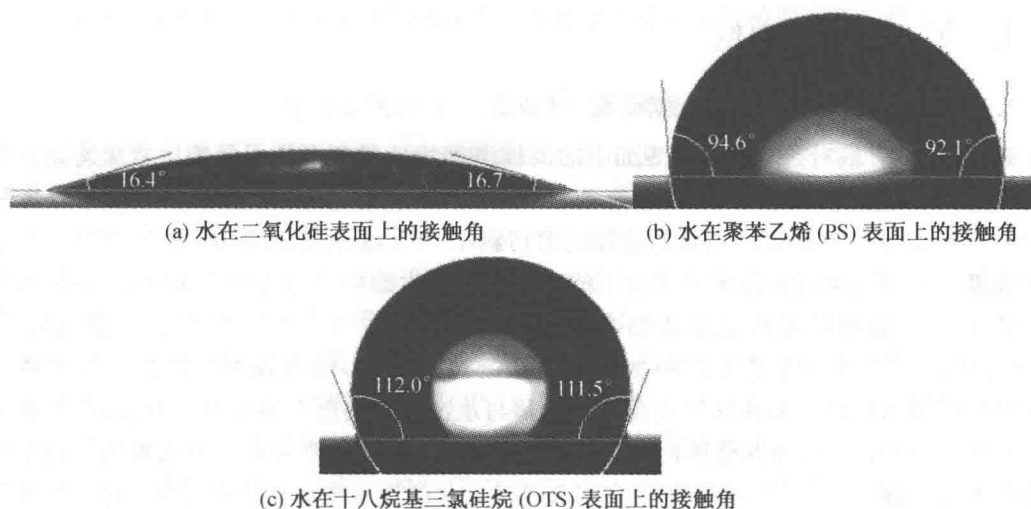


图 1.4 不同表面对水的排斥或吸引效果示意图

水表面上的边界滑移长度很小($b \leq 5 \text{ nm}$)。相反,在另外一些研究中^[6,20,51],大多数实验结果表明边界滑移长度超过 20 nm ^[13,15-16,27-29,36,38,40,68]。这就表明边界滑移是与疏水性有关的,然而实验结果显示的边界滑移长度从 10 nm 到 $1 \mu\text{m}$ 不等^[13,15-16,27-29,36,38,40,68]。一些研究在超疏水表面发现了更大的边界滑移^[23,69-71]。这些超疏水表面上测到的边界滑移范围从几百纳米到几微米不等^[23,69-72]。随着表面疏水性增强而增大的边界滑移长度表明了边界滑移与表面润湿性的依存关系^[67]。

(6) 气层和气泡的影响。

在疏水表面上的边界滑移与表面气体区域的出现也是有关的,这些气体区域包括纳米气泡、气层^[11,30-31,62,73]等。Huang 等人^[11]的分子动力学仿真研究表明,在相互作用表面上的纳米过渡气层会引起边界滑移。类似地,Janecek 和 Sendner 等人^[30-31]研究发现过渡气层可以引起边界滑移。另外,Doshi 等人^[73]利用直接无中子反射技术在重水—十八烷基三氯硅烷(D_2O —OTS)相互作用表面测出过渡气层厚度为 0.5 nm 。他们认为 OTS 表面的边界滑移是因为过渡气层的存在而出现的。然而,Doshi 的实验结果得到的过渡气层厚度要比 Huang^[11]和 Chinappi^[9]利用分子动力学仿真得到的结果($<0.2 \text{ nm}$)大一些。所以,对于实验测得的边界滑移长度^[13,15,16,26-29,36,38,40]与分子动力学仿真得出的长度^[9,11]之间的差异,始终没能找到合理解释。根据实验结果可知,水在 OTS 一类的疏水表面上的边界滑移长度至少在 20 nm 以上,然而理论研究却显示在相似表面上的边界滑移计算结果是 $0.2 \sim 5 \text{ nm}$ 。理论上讲,理想状态下,纳米气泡是可以导致表面产生边界滑移的^[62]。然而,这一点并未被证实,不过有实验表明纳米气泡的存在确实会增大边界滑移,但是这些观点仍需进一步研究。

(7) 电场和表面电荷对边界滑移的影响。

当表面浸在极性液体中时会产生电荷^[74-75],增加或减少表面电荷可以改变表面上的边界滑移大小^[76]。已有研究表明,施加电场可以增大边界滑移,减少表面电荷^[26-27]。也有研究表明,增加离子浓度也可以影响边界滑移,并且研究证实增大 pH 也可以减小边界滑移^[28,77]。

1.1.3 近期研究总结

1. 光滑表面上边界滑移的近期研究

近些年,学者们对亲水和疏水表面上的流体流动特性进行了广泛研究。这里将对具有确定结论的研究进行简要回顾。目前的研究一致认为,亲水表面上是不存在边界滑移的^[24,56-57]。但是一些研究依然认为施加的剪切斜率^[22,48],悬臂梁的形状、刚度^[52-53,57]和表面粗糙度^[24,48]还是会对光滑亲水表面上的边界滑移产生影响。与光滑亲水表面不同,大多数实验研究结果表明光滑疏水表面会产生边界滑移^[13,15,16,26-29,36,38,40,69]。近期,Zhu 等人^[25]研究了 OTS 表面上邻苯二甲酸二异辛酯的边界滑移,他发现边界滑移长度大概在 23~60 nm。Bowles 和 Ducker^[29]发现边界滑移与水在疏水表面上的接触角有关,结果显示接触角为 $90^{\circ}\sim 120^{\circ}$ 时,边界滑移长度是 40~100 nm。然而,依然存在一个未解决的理论和实验的分歧。理论上,Huang 等人^[11]利用分子动力学仿真发现水在疏水表面上存在边界滑移,并发现水的边界滑移长度不会随着润湿性的增大而呈线性增大。同时还发现,当水在疏水表面上的接触角 $CA \leq 110^{\circ}$ 时,边界滑移长度小于 5 nm。另外,在超疏水表面上的边界滑移长度不会超过 20 nm。同样,Chinappi 等人^[9]也利用分子动力学仿真研究水在实际 OTS 表面上的边界滑移并发现边界滑移长度小于 1 nm。近期,Schaeffel 等人^[20]利用 TIR-FCCS 技术研究光滑疏水表面上水的边界滑移,得出水在该表面上的接触角接近 100° ,基本没有边界滑移出现在疏水表面上。综上,可得到的结论是光滑疏水表面上的边界滑移依然存在很大争议,需要进一步的研究分析。

2. 粗糙表面上边界滑移的近期研究

粗糙表面上的边界滑移是一个复杂的课题。尽管已经有报道称在不考虑表面润湿性的情况下,粗糙表面上会出现边界滑移,但问题是边界滑移是否明显或者说是不是真正的边界滑移还不清楚。有研究称在粗糙亲水表面上测得了几十纳米的边界滑移^[24,48-49,52,62]。理论上,Fan 和 Vinogradova^[62]已经对该问题进行研究,并表示流体动力学阻力是会受到表面粗糙度的影响的。表面上的纳米凸起会使得局部压力降低,这样就会明显减小流体动力学的阻力^[49]。这种流体动力学阻力的减小会导致人们误以为出现了边界滑移。Guriyanova 等人^[24]对该问题也进行了深入研究,他们研究了有纳米凸起和粗糙模式的表面上的边界滑移,并证实局部的流体动力学阻力的减小确实是由于纳米凸起引起的。他们认为需要利用一个额外的修正系数(如边界滑移),来弥补这种流体动力学阻力明显的衰减对数据产生的影响。

如果同时考虑到表面粗糙度和疏水性的耦合作用,问题会变得更加复杂。粗糙和疏水组合在一起可产生超疏水表面^[78-80],已有研究在超疏水表面上发现了微米级别的边界滑移^[71]。Bhushan 等人^[69]利用动力学 AFM 法测量边界滑移长度,并发现在其所测超疏水表面上的边界滑移长度大概为 236 nm。Maali 等人^[81]利用相互作用界面上的 Cassie 型和 Wenzel 型微观形貌进行边界滑移长度的研究,发现相比于 Cassie 型微观形貌,Wenzel 型微观形貌上的液体具有更大的边界滑移,Cassie 型微观形貌上的流体动力学阻力要大于 Wenzel 型微观形貌上的。Jing 和 Bhushan^[72]发现,超疏水表面上具有较大边界滑移,大致是 80~1 350 nm。超疏水表面上巨大的边界滑移一般都归因于表面本身的不可润湿特性。然

而,表面粗糙度的影响也不可以被忽略,所以需要分别对表面粗糙度和疏水性的影响进行研究。

3. 关于固液接触表面纳米气泡、纳米凹痕和凸起形成的近期研究^[83-111]

有关疏水引力导致固液接触表面形成纳米气泡的说法一直存在争议。长程引力一直被认为是由纳米气泡引起的^[112],纳米气泡也被认为可以用来减小固液接触表面的流体阻力^[113]。现有研究表明,由于气泡很软且容易产生变形,这些都可以减小固液接触面上的摩擦力^[114]。目前已有多种方法(如 FTIR、分子动力学仿真和 AFM 等)可以用来对纳米微米气泡进行特性研究^[112,115-116]。FTIR 研究指出了在硅基底上丁烷气层的存在^[115]。后续的一些研究也指出,在硅和硅烷化的疏水基底表面上也存在纳米气泡^[117]。此后,利用 AFM 研究发现,在硅、高度面向热解石墨(HOPG)、聚苯乙烯(PS)和十八烷基三氯硅烷(OTS)等不同表面上都可以产生纳米气泡^[118-124]。还有许多不同的方法可以在上述基底表面上产生纳米气泡,如液体中固体表面上的空气卷吸法^[120,122,123,125]、溶剂互换法^[126-127]、温度梯度法^[126,127]和高压气体平衡法^[127,128]等。研究显示,在接触水后,聚苯乙烯表面上很容易产生纳米气泡^[23,120,122,123,129-131]。目前,研究发现聚苯乙烯表面上的气泡大小从几十纳米到几微米不等^[23,120,122,123,129-130]。另外,除纳米气泡的出现之外,部分聚合物的聚集^[132]、纳米结构的影响^[133]、球形气泡的凸起^[134]也在超疏水表面上被发现。Evans 等人^[132]发现高聚物会在聚二甲基硅烷表面上聚集,并且会在表面上呈现出纳米气泡的样式。Berkelaar 等人^[134]也曾报道过旋涂在二氧化硅镜片上的聚苯乙烯薄膜可以生长凸起鼓泡。Wang 等人^[135]发现与凸起相似的现象还有纳米凹痕。他们指出纳米气泡是由于纳米凹痕的形成而产生的。他们的研究呈现出了聚苯乙烯薄膜的凸起,促成了纳米气泡的可能性。

1.1.4 存在问题与解决方案

流体动力学阻力和边界条件的准确界定是发展高效无故障工程设计的至关重要的一步。由于较大的表面体积比,在微纳尺度下,边界条件的选择会变得尤为重要。研究表明,无边界滑移条件可能不适用于这种小型的微纳流体流动系统。同时也有研究提出,边界滑移与小型流体系统的结合会使流动性增强,增大流量。因此,如果选用的流体动力学边界条件与系统不匹配,那么微纳流体系统便不能获得预期的高效率表现。

根据当前的文献与现存问题的探讨,现将尚待完善的问题与提出的相应解决办法列出如下:

(1) AFM 已经被证实是一种对流体动力学阻力研究极为有效的方法。目前,已被大量的研究者所采用。研究表明,利用 AFM 对流体动力学阻力和边界条件进行测量时,人为的操作误差会对测试结果产生影响。这些误差主要体现在虚拟偏转、悬臂梁组里悬臂梁的形状和刚度等。本章将会对这些因素产生的影响细致、系统地进行研究,分析确定对测量结果产生影响的各种主次因素,并探讨避免影响的方法。

(2) 现有文献显示,在光滑疏水表面上的边界滑移条件存在着很大差异(有边界滑移和无边界滑移)。显然,边界滑移的量级也并没有得到一致的结论。正如前文提到的,微纳流体系统设计中匹配不精确甚至错误的边界条件会导致低效、失败的设计结果。因此,剔除影响光滑表面边界滑移测量结果的误差有着显而易见的重要意义。

(3) 已有研究显示,边界滑移与表面润湿性有关,并且研究认为增强表面的不可润湿特

性会增加边界滑移的大小。为此,本章将把疏水性和表面粗糙度两种因素进行结合来提升表面不可润湿的特质。另外,表面粗糙度的变化也被认为可以引起明显的边界滑移。所以,有必要在研究中分别考虑表面粗糙度和疏水性对边界滑移的影响。

(4)流体动力学流动特性也被认为会被诸如在特定表面上形成的微纳米气泡、凝聚体、纳米凹痕和凸起等影响。现已发现气泡容易在聚苯乙烯薄膜上形成,尺寸从几十纳米到几微米不等。但与此同时,在聚苯乙烯薄膜上还可能形成微凸起。这些气泡或凸起的特性还需要详细分析,找到甄别二者的方法,以确定所测量的结构形式。

1.2 基于胶体探针 AFM 的亲水表面边界滑移的测量及相关影响因素的分析

当前,随着测量科学的不断发展,研究微纳尺度下流体相关特性已成为可能。通过原子力显微镜这样的先进仪器设备可以对微纳尺度下影响流体流动的相关因素进行研究。绝大多数的研究证明在亲水表面上流体存在边界滑移现象^[8,68,77]。然而,仍有一些研究发现亲水表面在某些特定条件下才存在边界滑移现象。例如,一些研究发现亲水表面的边界滑移现象取决于 AFM 受力悬臂的几何形状。与之相类似,研究发现当使用刚度较低的悬臂($\leq 1 \text{ N/m}$)进行测量时,存在明显的边界滑移现象^[6,53,57],当悬臂刚度增大到一定程度时(约 10 N/m),不存在边界滑移现象。本节将利用胶体探针原子力显微镜,针对浸有去离子水的光滑亲水表面,着重对液体流体的特性进行分析研究。分别运用矩形胶体探针和 V 形胶体探针对液体流体阻力和相应的边界滑移长度进行分析研究。通过对相关数据进行分析,得出探针形状和边界滑移测量结果之间的关系,分析悬臂刚度对测量边界滑移长度的影响。此外,还会对不同切应变速率下的流体进行分析。最后,结合已有发现,得出相应结论。

1.2.1 数学模型的建立

胶体探针法是用来测量流体阻力的常用方法,该方法通过测量玻璃胶体和浸在液体中的表面样本的相对运动来间接测量流体阻力。相对运动使平整的表面和胶体之间产生一种梯度压力,进而使二者之间产生一层液体薄膜。这种梯度压力沿横轴方向,即与相对运动相垂直的方向变化。Vinogradova^[108]根据这种流动模式提出了一种模型,并将这种模型运用在以往的许多研究中。

本节利用上述模型计算液体的流体阻力,具体计算过程如下。

液体的流体阻力可以通过一个连续方程(式(1.2a))和两个动量方程(式(1.2b)和式(1.2c))来得到:

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rv_r) = 0 \quad (1.2a)$$

$$\rho_l \left(v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \eta \nabla^2 v_r \quad (1.2b)$$

$$\rho_l \left(v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \eta \nabla^2 v_z \quad (1.2c)$$

式中 ρ_l ——液体密度。