



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105408031 B

(45)授权公告日 2019.07.16

(21)申请号 201480025368.1

(22)申请日 2014.03.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105408031 A

(43)申请公布日 2016.03.16

(30)优先权数据
61/794,493 2013.03.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.11.03

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/030179 2014.03.17

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/145414 EN 2014.09.18

(73)专利权人 利奎格莱股份有限公司

地址 美国马萨诸塞

(72)发明人 J·D·史密斯 C·W·海本
T·丛 J·卡贝克 C·波尔斯
K·瓦拉纳西 E·格林

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 王长青

(51)Int.Cl.
B05D 5/08(2006.01)
B29C 33/58(2006.01)
F16N 7/12(2006.01)

审查员 贺丽娜

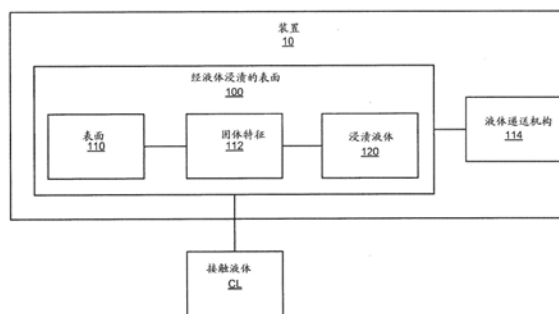
权利要求书4页 说明书33页 附图28页

(54)发明名称

具有增强的耐久性的经液体浸渍的表面

(57)摘要

一般而言,本文所述的实施方案涉及用于制备具有提高的耐久性的经液体浸渍的表面的设备、系统和方法。在一些实施方案中,经液体浸渍的表面包括具有第一滚动角的第一表面。在第一表面上设置多个固体特征,从而使得在所述多个固体特征之间限定了多个间隙区域。在间隙区域中设置浸渍液体。此外,确定所述间隙区域的尺寸并对所述间隙区域进行设置,从而使得表面保持被浸渍液体浸渍。设置在所述间隙区域中的浸渍液体限定了具有比第一滚动角小的第二滚动角的第二表面。所述装置还包括设置用于将浸渍液体输送至所述间隙区域的液体递送机构。



1. 一种具有经液体浸渍的表面的装置,其包括:
具有第一滚动角的第一表面;
设置在第一表面上的多个固体特征,所述多个固体特征限定了介于所述多个固体特征之间的间隙区域;
设置在所述间隙区域中的浸渍液体,确定所述间隙区域的尺寸并对所述间隙区域进行设置以通过毛细管作用保持被浸渍液体浸渍;
至少部分由设置在所述间隙区域中的浸渍液体限定的具有比第一滚动角小的第二滚动角的第二表面;
设置用于容纳浸渍液体供料的储槽;和
设置用于将浸渍液体供料根据需从所述储槽通过与所述储槽流体连接的导管输送至所述间隙区域的液体递送机构,其中所述液体递送机构包括设置用于将浸渍液体由所述储槽输送至所述间隙区域的泵送机构。
2. 权利要求1的装置,其中所述储槽与所述间隙区域流体连接,从而使得浸渍液体供料可通过毛细管作用流入所述间隙区域中。
3. 权利要求2的装置,其中容纳浸渍液体供料的储槽处于比所述间隙区域更高的压力下,从而使得所述浸渍液体供料由于压力差而被推动进入所述间隙区域。
4. 权利要求1的装置,其中所述经液体浸渍的表面具有如下中的至少一个:具有 $0 < \phi < 0.25$ 范围的浮出面积比例 ϕ ,和铺展系数 $S_{oe(v)} < 0$ 。
5. 权利要求4的装置,其中 $0.01 < \phi < 0.25$ 。
6. 权利要求5的装置,其中所述固体特征包括化学改性表面、涂覆表面和与单层结合的表面中的至少一种。
7. 权利要求1的装置,其中如下中的至少一种: $\theta_{os(e),后退} = 0$ 和 $\theta_{os(v),后退} = 0$ 。
8. 权利要求1的装置,其中如下中的至少一种: $\theta_{os(v),后退} > 0$,和 $\theta_{os(e),后退} > 0$ 。
9. 权利要求1的装置,其中如下中的至少一种: $\theta_{os(v),后退} < \theta_c$,和 $\theta_{os(e),后退} < \theta_c$ 。
10. 权利要求1的装置,其中如下中的至少一种: $\theta_{os(v),后退} < \theta_c^*$,和 $\theta_{os(e),后退} < \theta_c^*$ 。
11. 权利要求1的装置,其中在所述经液体浸渍的表面上设置接触液体,所述接触液体不同于所述浸渍液体。
12. 权利要求11的装置,其中所述装置包括如下中的至少一种:容器、管、喷嘴、阀门、模具、模口、斜槽和盖。
13. 权利要求12的装置,其中所述容器为如下中的至少一种:瓶、碗和盆。
14. 权利要求11的装置,其中所述装置包括如下中的至少一种:管线、器皿和盖。
15. 权利要求14的装置,其中所述器皿包括如下中的至少一种:盆和箱。
16. 权利要求11的装置,其中所述接触液体包括如下中的至少一种:食品、化妆品、水泥、沥青、焦油、水、酒精、水银、镓、制冷剂、牙膏、漆、洗衣洗涤剂、油和生物流体。
17. 权利要求16的装置,其中所述油为如下中的至少一种:汽油和石油产品。
18. 权利要求16的装置,其中所述生物流体为如下中的至少一种:血液和血浆。
19. 权利要求11的装置,其中所述接触液体包括如下中的至少一种:冰激凌、蛋黄、冻胶和调味品。
20. 权利要求19的装置,其中所述调味品包括如下中的至少一种:花生酱、果酱、蛋黄

酱、番茄酱和芥末。

21. 权利要求1的装置,其中设置所述液体递送机构以通过多个通孔将浸渍液体从所述储槽输送至所述间隙区域。

22. 权利要求1的装置,其中所述液体递送机构以控制流量将浸渍液体从所述储槽输送至所述间隙区域。

23. 权利要求1的装置,所述装置还包括与用于容纳浸渍液体供料的储槽流体连接的本地储槽,所述本地储槽设置用于容纳浸渍液体供料且与所述间隙区域流体连接。

24. 权利要求2的装置,其中所述容纳浸渍液体供料的储槽通过泵送机构与所述间隙区域连通。

25. 权利要求1的装置,其中所述多个固体特征具有大于1.01的wenzel粗糙度。

26. 一种具有经液体浸渍的表面的装置,其包括:

第一基材,其具有第一表面、第二表面和一个或多个从第一表面延伸至第二表面的孔;

第二基材,其与第二表面隔开且限定了介于第一基材的第二表面和第二基材之间的内部区域;

设置在第一基材的第一表面上的多个固体特征,所述多个固体特征限定了介于所述多个固体特征之间的间隙区域;

设置在所述间隙区域中的浸渍液体,确定所述间隙区域的尺寸并对所述间隙区域进行设置以通过毛细管作用保持被浸渍液体浸渍;

设置在所述内部区域中的补充浸渍液体供料,所述内部区域与所述间隙区域流体连接,从而使得所述补充浸渍液体供料可经由一个或多个孔根据需要流入所述间隙区域中;

设置用于容纳浸渍液体供料的储槽;和

包括与所述储槽和所述内部区域之间的流体流路流体连接的泵送机构的液体递送机构,设置所述液体递送机构用于将补充浸渍液体供料根据需从所述储槽输送至所述间隙区域。

27. 权利要求26的装置,其中对所述一个或多个孔进行设置,从而使得所述浸渍液体供料可通过毛细管作用流入所述间隙区域中。

28. 权利要求26的装置,其中第一基材的第一表面具有第一滚动角,且其中设置在所述间隙区域中的浸渍液体限定了具有第二滚动角的第三表面,当使用与用于测量第二滚动角相同体积的接触液体来测量第一滚动角时,第二滚动角小于第一滚动角。

29. 权利要求26的装置,其中第二基材为接触液体可流过其中的管线。

30. 权利要求26的装置,其中确定第一基材的形状并对所述第一基材进行设置以容纳液体。

31. 权利要求30的装置,其中设置在所述间隙区域中的浸渍液体限定了第三表面。

32. 权利要求26的装置,其中所述补充浸渍液体供料经由一个或多个孔以控制流量流入所述间隙区域中。

33. 一种装置,其包括:

容器,其具有内表面、外表面,且限定了设置用于容纳液体的内部区域,其中所述内表面具有第一滚动角;

设置在内表面上的多个固体特征,所述多个固体特征限定了介于所述多个固体特征之

间的间隙区域;

设置在所述间隙区域中的浸渍液体,确定所述间隙区域的尺寸并对所述间隙区域进行设置,从而使得毛细力将浸渍液体保留在所述间隙区域中;

至少部分由设置在所述间隙区域中的浸渍液体限定的第二表面;

与所述间隙区域流体相连的储槽,设置所述储槽用于容纳补充浸渍液体供料;和

设置用于将浸渍液体供料根据需从所述储槽输送至所述间隙区域的液体递送机构。

34. 权利要求33的装置,其中设置在所述间隙区域中的浸渍液体限定了具有比第一滚动角小的第二滚动角的接触表面。

35. 权利要求33的装置,其中设置所述液体递送机构,从而将浸渍液体供应至所述间隙区域以保持第二滚动角小于第一滚动角。

36. 一种提供具有增强的耐久性的经液体浸渍的表面的方法,其包括:

在第一表面上设置多个固体特征,所述第一表面具有第一滚动角;

将浸渍液体施加至第一表面,从而使得浸渍液体填充介于所述多个固体特征之间的间隙区域,所述浸渍液体形成具有比第一滚动角小的第二滚动角的第二表面;和

根据需要补充浸渍液体以保持第二表面的第二滚动角小于第一表面的第一滚动角,其中由液体递送机构补充浸渍液体,其中所述液体递送机构包括设置用于将浸渍液体供料由储槽通过导管输送至所述间隙区域的泵送机构。

37. 权利要求36的方法,其中设置所述液体递送机构以通过毛细管作用和压力差中的至少一种将浸渍液体送至所述间隙区域。

38. 权利要求36的方法,其中所述方法包括在第二表面上设置接触液体,所述接触液体不同于经液体浸渍的表面。

39. 权利要求38的方法,其中所述接触液体包括如下中的至少一种:食品、化妆品、水泥、沥青、焦油、水、酒精、水银、镓、制冷剂、牙膏、漆、洗衣洗涤剂、油和生物流体。

40. 权利要求39的方法,其中所述油包括如下中的至少一种:汽油和石油产品。

41. 权利要求39的方法,其中所述生物流体包括如下中的至少一种:血液和血浆。

42. 权利要求38的方法,其中所述接触液体包括如下中的至少一种:冰激凌、蛋黄、冻胶和调味品。

43. 权利要求42的方法,其中所述调味品包括如下中的至少一种:花生酱、果酱、蛋黄酱、番茄酱和芥末。

44. 权利要求38的方法,其中第一表面为如下中至少一种的表面:容器、管、喷嘴、阀门、模具、模口、斜槽和盖。

45. 权利要求44的方法,其中所述容器为如下中的至少一种:瓶和碗。

46. 权利要求38的方法,其中第一表面为如下中至少一种的表面:管线、器皿和盖。

47. 权利要求46的方法,其中所述器皿为如下中的至少一种:盆和箱。

48. 权利要求44的方法,其中在第二表面上设置接触液体,所述接触液体包括如下中的至少一种:食品、化妆品、水泥、沥青、焦油、水、酒精、水银、镓、制冷剂、牙膏、漆、洗衣洗涤剂、油和生物流体。

49. 权利要求48的方法,其中所述油为如下中的至少一种:汽油和石油产品。

50. 权利要求48的方法,其中所述生物流体为如下中的至少一种:血液和血浆。

51. 权利要求44的方法,其中在第二表面上设置接触液体,所述接触液体包括如下中的至少一种:冰激凌、蛋黄、冻胶和调味品。

52. 权利要求51的方法,其中所述调味品包括如下中的至少一种:花生酱、果酱、蛋黄酱、番茄酱和芥末。

53. 权利要求36的方法,其中以控制流量补充浸渍液体以保持第二表面的第二滚动角小于第一表面的第一滚动角。

具有增强的耐久性的经液体浸渍的表面

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年3月15日提交的名称为“Methods and Articles for Liquid-Impregnated Surfaces with Enhanced Durability”的美国临时专利申请61/794,493的优先权和权益,其公开内容通过引用全文并入本文。

[0003] 背景

[0004] 一般而言,本文所述的实施方案涉及用于制备具有增强的耐久性的经液体浸渍的表面的设备、系统和方法。

[0005] 在过去10年内微/纳米工程化表面的出现为提高热流体科学中的多种物理现象开辟了新的技术。例如,微/纳米表面织构的应用提供了能获得较低的粘性阻力、与冰和其它材料的降低的粘合性、自清洁和拒水性的非润湿性表面。这些改进通常由固体表面与相邻液体之间的减小的接触(即,较低的润湿)所导致。

[0006] 一种感兴趣的非润湿性表面是超疏水性表面。超疏水性表面通常包括位于固有疏水性表面如疏水性涂层上的微/纳米级粗糙度。由于微/纳米表面织构(其允许液滴下方的更高表面积比例为空气)中的空气-水界面,超疏水性表面抗拒与水接触。

[0007] 现有非润湿性表面(例如超疏水性、超疏油性和超疏金属性表面)的一个缺点是它们易于刺穿(impalement),这破坏了表面的非润湿能力。当冲击液体(例如液滴或液流)替代夹带在表面织构中的空气时,发生刺穿。防止刺穿的先前努力聚焦在将表面织构的尺寸由微米级降至纳米级。

[0008] 现有非润湿性表面的另一缺点是它们易于形成冰并粘合。例如,当在现有超疏水性表面上形成霜时,表面变为亲水性的。在冷冻条件下,水滴可粘附在表面上,且可累积冰。由于冰可与表面织构互锁,除冰可能是困难的。类似地,当这些表面暴露于盐饱和的溶液时(例如如在脱盐或油气应用中那样),污垢累积在表面上且导致功能的丧失。现有非润湿性表面的类似限制包括如下问题:在表面上形成水合物和形成其它有机或无机沉积物。

[0009] 因此,需要更坚固的非润湿性表面。特别地,需要更耐久且即使在反复使用后也可保持超疏水性的非润湿性表面。

[0010] 简述

[0011] 一般而言,本文所述的实施方案涉及用于制备具有增强的耐久性的经液体浸渍的表面的设备、系统和方法。在一些实施方案中,经液体浸渍的表面包括具有第一滚动角的第一表面。在第一表面上设置多个固体特征,从而使得在所述多个固体特征之间限定多个间隙区域。在所述间隙区域中设置浸渍液体,并确定所述间隙区域的尺寸且对其进行设置以使得浸渍液体由于毛细力而保留在所述间隙区域中。设置在所述间隙区域中的浸渍液体限定了具有比第一滚动角小的第二滚动角的第二表面。所述装置包括设置用于将浸渍液体输送至所述间隙区域的液体递送机构。

附图简介

[0012] 图1为根据一个实施方案的装置的示意图,其包括经液体浸渍的表面和液体递送

机构。

[0013] 图2A显示了表面上的液滴的示意图,其具有临界接触角。图2B显示了当表面倾斜时液滴的前进和后退接触角。

[0014] 图3为根据一个实施方案的具有半固体特征的表面的示意图。

[0015] 图4为根据一个实施方案的具有层次半固体特征的表面的示意图。

[0016] 图5为用浸渍液体部分浸渍的图3表面的示意图。

[0017] 图6为图3的经液体浸渍的表面的箭头A所示区域的放大图。

[0018] 图7a-b为根据一个实施方案的置于经液体浸渍的表面上的液滴的示意图。图7c-d显示了位于经液体浸渍的表面上的水滴的照片。图7e-f为激光共焦显微图像,图7i-j为根据一个实施方案的经液体浸渍的表面的ESEM图像。

[0019] 图8显示了经液体浸渍的表面各种热力学状态的示意图和相应的方程。

[0020] 图9显示了经液体浸渍的表面的各种状态的热力学状态图。

[0021] 图10a显示了不同经液体浸渍的表面的测得的滚动角的图线。图10b显示了具有固体特征的经液体浸渍的表面的SEM图像,图10c显示了具有层次固体特征的经液体浸渍的表面的SEM图像。图10d显示了作为图10a的经液体浸渍的表面的相关钉扎(pinning)力函数的滚动瞬间的经标度(scaled)的重力的无量纲图线。

[0022] 图11a显示了作为基材倾斜角函数的测得的水滴速度。图11b显示了在经液体浸渍的表面上运动的水滴的示意图,其显示了在本文所述的标度模型中考虑的各种参数。图11c显示了在经液体浸渍的表面上滚动的水滴中所夹带的咖啡颗粒的轨迹。图11d显示了由本文所述的模型获得的无量纲图线。

[0023] 图12显示了根据一个实施方案的经液体浸渍的表面。

[0024] 图13A-B显示了根据一个实施方案的与储槽流体连接的经液体浸渍的表面。

[0025] 图14显示了根据一个实施方案的容纳在容器中的经液体浸渍的表面,其中所述容器包含多相液体。

[0026] 图15A显示了装置的侧视截面图,所述装置包括具有经液体浸渍的表面的管和围绕该管设置的护套,从而使得在该管和护套之间形成用于容纳一定体积的补充浸渍液体的储槽。图15B显示了沿图15A中所示的线15B-15B的装置的前视截面图。

[0027] 图16显示了装置的侧视截面图,所述装置包括具有经液体浸渍的表面的管和围绕该管的通孔部分设置的T形管,从而使得在该管和T形管之间形成用于容纳一定体积的补充浸渍液体的储槽。

[0028] 图17显示了根据一个实施方案的包括海绵的液体递送机构。

[0029] 图18A显示了根据一个实施方案的呈第一设置的容器,其包括浸渍液体储槽和可变形表面。图18B显示了呈第二设置的图18A的容器。

[0030] 图19显示了根据一个实施方案的流程图,其显示了用于形成经液体浸渍的表面的方法。

[0031] 图20A显示了喷涂有蜂蜡颗粒的PET表面的SEM图像。图20B显示了图20A中所示的一部分表面的放大SEM图像。

[0032] 图21A显示了在酸中蚀刻以形成层次固体特征的铝表面的SEM图像。图21B显示了图21A中所示铝表面的的一部分的放大SEM图像,其显示了在表面上形成的层次纳米特征。

[0033] 图22A显示了喷砂以形成固体特征的不锈钢表面的SEM图像。图22B显示了图22A中所示的一部分铝表面的放大SEM图像。

[0034] 图23a显示了水滴在包含100cSt硅油作为浸渍液体的第一经液体浸渍的表面上上的冷凝。图23b显示了一部分第一经液体浸渍的表面的放大图。图23c显示了水滴在包括10cSt硅油作为浸渍液体的第二经液体浸渍的表面上上的冷凝。

[0035] 图24和25显示了示例性装置的光学图像,其包括具有经液体浸渍的表面的管和与该管的通孔部分连接的T形管,从而使得在该管和T形管之间形成用于容纳补充浸渍液体的储槽。

[0036] 图26显示了与通过不包括经液体浸渍的表面或储槽的第二管、包括经液体浸渍的表面但不包括储槽的第三管和不包括经液体浸渍的表面但包括浸渍液体储槽的第四管的接触液体的流量相比,通过图24和25所示管的接触液体的流量的图线。

[0037] 详细描述

[0038] 一些具有经设计的化学和粗糙度的已知表面具有显著的非润湿性(疏水性),这在宽范围的商业和技术应用中可能是极为有用的。一些疏水性表面受到大自然的启发,例如莲属植物,其包括存留在表面的微米或纳米织构中的气囊,从而提高置于该疏水性表面上的接触液体(例如水或任何其它水性液体)的接触角。只要这些气囊是稳定的,则该表面继续显示出疏水性行为。然而,该类包括气囊的已知疏水性表面具有某些限制,包括例如:i)气囊可由于外部润湿压力而坍塌,ii)气囊可扩散至周围液体中,iii)在织构破坏时,表面可丧失坚固性,iv)气囊可被低表面张力液体替代,除非使用特殊的织构设计,和v)可在织构各处上以纳米级形成的冷凝或霜核可完全改变润湿性质,且赋予织构化表面高度的润湿性。

[0039] 非润湿性表面也可通过将经液体浸渍的表面置于基材上而形成。该类经液体浸渍的表面可对任何液体呈非润湿性,即憎恶一切物质的(omniphobic)(例如超疏水性的、超疏油性的或超疏金属性的),且可对其进行设置以抵抗冰霜形成且可为高度耐久的。经液体浸渍的表面可设置在任何基材上,例如在管、容器或器皿的内表面上,且可设置用于为宽范围的产品如食品产品、药物、非处方药、营养品、健康和美容产品、工业油脂、油墨、沥青、水泥、胶粘剂、有害废弃物、消费产品或任何其它产品赋予非润湿性表面,从而使得该产品可显著容易地在经液体浸渍的表面上排空、脱离或者以另外方式除去。

[0040] 本文所述的经液体浸渍的表面包括浸渍进粗糙表面中的浸渍液体,所述粗糙表面包括限定了间隙区域的固体特征基体,从而使得间隙区域包括浸渍液体囊。浸渍液体设置用于优先润湿固体表面,且以强毛细力粘附至微-纳米织构化的表面,从而使得接触液体具有极高的前进接触角和极低的滚动角(例如约1°的滚动角和大于约100°的接触角)。这能使得接触液体显著容易地在经液体浸渍的表面上除去。因此,本文所述的经液体浸渍的表面提供了相对于常规超疏水性表面的某些显著优点,包括:i)经液体浸渍的表面为产品产生了低滞后,ii)该类经液体浸渍的表面可具有自清洁性质,iii)可经受高滴落冲击压力(即,耐磨的),iv)可在破坏后通过毛细芯吸自愈, v)可排斥各种接触液体,例如半固体,淤浆,混合物和/或非牛顿流体如水、可食用液体或配制剂(例如番茄酱、酱、芥末、蛋黄酱、糖浆、蜂蜜、冻胶等),环境流体(例如污水、雨水),体液(例如尿液、血液、粪便),或任何其它流体(例如发用凝胶、牙膏),vi)可减少冰的形成,vii)改善冷凝,viii)允许脱模,ix)防止腐蚀,

x) 减少冰或气体水合物粘合, xi) 防止盐或矿物质沉积物结垢, xii) 减少生物污损, 和 xiii) 改善冷凝。经液体浸渍的表面、制备经液体浸渍的表面的方法及其应用的实例描述于2012年8月16日提交的名称为“Liquid-Impregnated Surfaces, Methods of Making, and Devices Incorporating the Same”的美国专利8,574,704中, 其全部内容由此通过引用并入本文。用于在表面上形成固体特征的物质、浸渍液体和涉及可食用接触液体的应用的实例描述于2013年9月17日授权的名称为“Self-Lubricating Surfaces for Food Packaging and Food Processing Equipment”的美国专利8,535,779中, 其全部内容由此通过引用并入本文。无毒经液体浸渍的表面的实例描述于2013年9月16日提交的名称为“Non-toxic Liquid-Impregnated Surfaces”的美国临时申请61/878,481(‘481申请)中, 其全部内容由此通过引用并入本文。

[0041] 在一些情况下, 经液体浸渍的表面中所含的浸渍液体可从由该经液体浸渍的表面中所含的固体特征所限定的间隙区域中除去。例如, 流经经液体浸渍的表面的本体流体(例如非牛顿流体)的剪切力可剪切经液体浸渍的表面的浸渍液体。这可导致浸渍液体逐渐损失且可导致经液体浸渍的表面非润湿性能的降低。

[0042] 本文所述的经液体浸渍的表面的实施方案包括设置用于为该经液体浸渍的表面提供浸渍液体补充供料的制品、系统和方法。这可确保用新鲜浸渍液体替代从经液体浸渍的表面损失的任何体积的浸渍液体, 从而保持该经液体浸渍的表面的非润湿性质。因此, 本文所述的经液体浸渍的表面可具有增强的耐久性和长寿命。本文所述的经液体浸渍的表面可用于其中在长时间内需要液体连续流动或反复流动的系统中, 例如工艺管、管、导管、器皿、多用途容器或任何其它制品或容器。

[0043] 在一些实施方案中, 经液体浸渍的表面包括具有第一滚动角的第一表面。在第一表面上设置多个固体特征, 从而使得在该多个固体特征之间限定间隙区域。在间隙区域中设置浸渍液体。确定间隙区域的尺寸并对所述间隙区域进行设置, 从而使得浸渍液体通过毛细管作用保留在间隙区域中。置于间隙区域中的浸渍液体限定了具有比第一滚动角小的第二滚动角的第二表面。装置还包括设置用于将浸渍液体输送至间隙区域的液体递送机构。

[0044] 在一些实施方案中, 具有经液体浸渍的表面的装置可包括第一基材, 其具有第一表面、第二表面和多个孔, 从而使得该孔从第一表面延伸至第二表面。所述装置还包括与第二表面隔开的第二基材, 从而使得第一基材的第二表面和第二基材限定了内部区域。在第一基材的第一表面上设置多个固体特征, 从而使得该多个固体特征限定了介于该多个固体特征之间的间隙区域。在间隙区域中设置浸渍液体。确定间隙区域的尺寸并对所述间隙区域进行设置, 从而使得它们通过毛细管作用保持被浸渍液体浸渍。在由第一基材的第一表面和第二基材所限定的内部区域中设置浸渍液体供料, 其通过一个或多个孔与间隙区域流体连接, 从而使得浸渍液体可从内部区域经由所述一个或多个孔流至间隙区域。

[0045] 在一些实施方案中, 装置可包括容器, 所述容器具有内表面和外表面以使得内表面和外表面限定了设置用于容纳液体的内部区域。在容器的内表面上设置多个固体特征, 从而使得该多个固体特征限定了介于该多个固体特征之间的间隙区域。在间隙区域中设置浸渍液体且确定间隙区域的尺寸并对所述间隙区域进行设置以使得毛细力将浸渍液体保留在间隙区域中。在内部区域中设置液体混合物且与浸渍间隙区域的浸渍液体接触。所述

液体混合物包括处于其中的浸渍液体以使得该液体混合物可将浸渍液体供应至间隙区域。在一些实施方案中,所述液体混合物为多相液体。在一些实施方案中,配制液体混合物以使得当装置的温度由第一温度升至第二温度时,该液体混合物变得不稳定且分离成两个不同的本体相。在一些实施方案中,内表面可具有第一滚动角,同时置于间隙区域中的浸渍液体限定了具有比第一滚动角小的第二滚动角的接触表面。在一些实施方案中,对所述液体混合物进行配制以将浸渍液体供应至间隙区域,从而保持第二滚动角小于第一滚动角。

[0046] 在一些实施方案中,形成经液体浸渍的表面的方法包括在具有第一滚动角的第一表面上设置多个固体特征。将浸渍液体施加至第一表面,从而使得该浸渍液体填充介于多个固体特征之间的间隙区域且形成具有比第一滚动角小的第二滚动角的第二表面。所述方法进一步包括再次施加浸渍液体以保持第二表面的第二滚动角小于第一滚动角。在一些实施方案中,可由与置于间隙区域中的浸渍液体接触的多相液体施加浸渍液体。在一些实施方案中,由与间隙区域流体连通的液体递送机构再次施加浸渍液体。在一些实施方案中,所述液体递送机构通过如下方式的至少一种与间隙区域流体连通:毛细管作用、压力差、温度差、浓度和/或表面张力梯度。

[0047] 本文所用的术语“约”和“大约”通常意指所述值的正负10%,例如约250 μm 涵盖225-275 μm ,约1,000 μm 涵盖900-1,100 μm 。

[0048] 本文所用的术语“接触液体”、“本体材料”和“产品”可互换地使用以指代流动的固体或液体,例如非牛顿流体、宾厄姆流体、高粘度流体或触变流体,且与经液体浸渍的表面接触的固体或液体,除非另有说明。

[0049] 图1显示了装置10的示意性方框图,其包括经液体浸渍的表面100和液体递送机构114。经液体浸渍的表面包括表面110、多个固体特征112和浸渍液体120。浸渍液体120浸渍进由多个固体特征112限定的间隙区域中。经液体浸渍的表面可与接触液体CL接触,从而使得接触液体CL可容易地运动至经液体浸渍的表面100。如本文所述,液体递送机构114设置用于将浸渍液体输送至间隙区域。

[0050] 表面110可为设置用于与接触液体接触的任何表面。例如,在一些实施方案中,表面110可为容器的内表面且可具有第一滚动角,例如接触液体CL(例如,消费产品、洗衣洗涤剂、咳嗽糖浆、可食用接触液体、工业液体,或本文所述的任何其它接触液体)的滚动角。表面110可为平表面,例如棱形容器、硅晶片、玻璃晶片、桌面、墙壁、挡风装置、滑雪护目屏的内表面;或者波形(contoured)表面,例如容器(例如饮料容器),螺旋桨,管,圆形、长方形、矩形、椭圆形、卵形或其它波形容器的内表面。

[0051] 在一些实施方案中,表面110可为容器的内表面。容器可包括任何合适的容器,例如管、瓶、小瓶、烧瓶、模具、罐、盆、杯子、盖、玻璃器皿、壶、桶、箱、手提挂袋(tote)、槽、小桶、盆、注射器、听罐、袋、带内衬的盒、软管、圆筒和罐头。在该实施方案中,容器可构造成几乎任何所需的形状。容器可由刚性或柔性材料制成。也可使用箔内衬或聚合物内衬的纸板或纸盒来形成容器。在一些实施方案中,表面110可包括软管、管、导管、喷嘴、注射器针头、分配尖端(dispensing tip)、盖、泵的表面,和其它用于容纳、输送或分配接触液体CL的表面。表面110可由任何合适的材料形成,包括例如塑料、玻璃、金属、合金、陶瓷、涂覆的纤维、任何其它材料,或它们的组合。合适的表面可包含例如聚苯乙烯、尼龙、聚丙烯、蜡、氟化蜡、天然蜡、有机硅基蜡、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、聚碳酸丙烯酯、聚酰亚胺、聚乙烯、聚

氨酯、石墨烯、聚砜、聚醚砜、聚四氟乙烯 (PTFE)、四氟乙烯 (TFE)、氟化乙烯丙烯共聚物 (FEP)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、全氟烷氧基四氟乙烯共聚物 (PFA)、全氟甲基乙烯基醚共聚物 (MFA)、乙烯氯三氟乙烯共聚物 (ECTFE)、乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE)、全氟聚醚 (PFPE)、聚氯四氟乙烯 (PCTFE)、聚乙烯醇 (PVA)、聚乙酸乙烯酯 (PVAc)、聚乙二醇 (PEG)、聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)、聚乳酸 (PLA)、丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS)、Tecnoflon 乙酸钠纤维素、聚丙烯酸、聚氧化丙烯、D-山梨糖醇、赤藓醇、木糖醇、乳糖醇、麦芽糖醇、甘露糖醇和聚碳酸酯。

[0052] 在表面110上设置多个固体特征112,从而使得多个固体特征112限定了介于该多个固体特征112之间的间隙区域。在一些实施方案中,固体特征112可为桩、球、微/纳米针、纳米玻璃、孔、腔、互连孔、互连腔、提供微米和/或纳米表面粗糙度的任何其它无规几何形式。在一些实施方案中,固体特征的高度可为约10 μm 、20 μm 、30 μm 、40 μm 、50 μm 、60 μm 、70 μm 、80 μm 、90 μm 、100 μm 、200 μm 、300 μm 、400 μm 、500 μm 、600 μm 、700 μm 、800 μm 、900 μm 、至多约1mm,包括介于其间的所有范围,或者任何其它适于接受浸渍液体120的高度。在一些实施方案中,固体特征112的高度可小于约1 μm 。例如,在一些实施方案中,固体特征112可具有约1nm、5nm、10nm、20nm、30nm、40nm、50nm、100nm、200nm、300nm、400nm、500nm、600nm、700nm、800nm、900nm或约1,000nm的高度,包括介于其间的所有范围。此外,固体特征112的高度可例如基本上是均一的。在一些实施方案中,固体特征可具有大于约1.01、1.05、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.5、3、5或约10的wenzel粗糙度“r”。在一些实施方案中,固体特征112可具有例如约1-约100 μm ,或约1nm至约1 μm 的间隙间距。在一些实施方案中,结构化表面110可具有层次特征,例如微米级特征,其进一步包括位于其上的纳米级特征。在一些实施方案中,表面110可为各向同性的。在一些实施方案中,表面110可为各向异性的。

[0053] 可使用任何合适的方法将固体特征112设置于表面110上。例如,在一些实施方案中,可使用自顶向下制造方法来在表面110上形成固体特征112。例如,可使用微米和/或纳米平版印刷法(例如光刻法、SU-8掩模、纳米压印、硬掩模、阴影光刻法等)来限定表面110如硅、玻璃、铬、金、PDMS、聚对二甲苯或任何其它合适表面上的固体特征112。在一些实施方案中,可使用微米和/或纳米图案作为固体特征112上的特征。在一些实施方案中,可使用微米和/或纳米图案作为用于进一步蚀刻表面110的掩模,例如湿化学蚀刻(例如使用缓冲的氢氟酸、金蚀刻剂、铬蚀刻剂),或干蚀刻(例如反应性离子蚀刻、深反应性离子蚀刻、SF₆蚀刻、电子束光刻法、等离子束光刻法等)。在一些实施方案中,固体特征112可在表面上原位生长,例如使用原子层沉积(ALD)、溅射、电子束沉积、化学气相沉积、等离子增强化学气相沉积等。

[0054] 在一些实施方案中,固体特征112可设置在容器(例如本文所述的任何容器)的内表面上或者与表面本身成为整体(例如聚碳酸酯瓶的织构可由聚碳酸酯形成)。在一些实施方案中,固体特征112可由颗粒的集合体或涂层形成,所述颗粒包括但不限于不溶性纤维(例如纯化的木材纤维素、微晶纤维素和/或燕麦麸纤维)、蜡(例如巴西棕榈蜡、日本蜡、蜂蜡、小烛树蜡、米糠蜡)、紫胶、氟化蜡、有机硅基蜡、其它多糖、果糖寡糖、金属氧化物、褐煤蜡、褐煤和泥煤、地蜡、纯地蜡、沥青、凡士林(petrolatum)、石蜡、微晶蜡、羊毛脂、金属或碱的酯,椰子、杏仁、马铃薯、小麦、果酱、玉米蛋白、糊精的粉,纤维素醚(例如羟乙基纤维素、羟丙基纤维素(HPC)、羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、乙基羟乙基纤维素)、氧化铁、氧化亚铁、二氧化硅、粘土矿物质、膨润土、坡缕石、高岭土、蛭石、磷灰石、石墨、二

硫化钼、云母、氮化硼、甲酸钠、油酸钠、棕榈酸钠、硫酸钠、藻酸钠、琼脂、明胶、谷蛋白、淀粉藻酸盐、角叉菜胶、乳清和/或本文所述的任何其它可食用固体颗粒或它们的任意组合。

[0055] 在一些实施方案中,表面110和/或固体特征112的表面能可改性以例如提高固体特征112与表面110的粘合性,或者提高浸渍液体120与固体特征112和/或表面110的粘合性。该类表面改性方法可包括例如溅射涂覆、硅烷处理、含氟聚合物处理、阳极化、钝化、化学气相沉积、物理气相沉积、氧等离子体处理、电弧处理、热处理、任何其它合适的表面化学改性方法或它们的组合。

[0056] 在一些实施方案中,固体特征112可通过将表面110(例如聚碳酸酯)暴露于溶剂(例如丙酮)中而设置。例如,溶剂可通过诱导结晶(例如,当暴露于丙酮时,聚碳酸酯可重结晶)而赋予织构。在一些实施方案中,固体特征112可通过如下方式设置:溶解,蚀刻,熔融,反应,处理或喷雾泡沫或充气溶液,将表面暴露于电磁波,例如紫外(UV)光或微波,或者蒸发掉一部分表面,从而留下含有多个固体特征112的织构化的、多孔和/或粗糙表面。在一些实施方案中,固体特征112可通过机械粗糙化(例如用磨料滚磨、喷砂、砂磨)、喷涂或聚合物旋涂、等离子喷涂、热喷涂、由溶液沉积颗粒(例如层层沉积、从与表面接触的液体/颗粒悬浮液中蒸发掉液体)和/或挤出或吹塑泡沫或泡沫形成材料(例如聚氨酯泡沫)而限定。在一些实施方案中,固体特征112也可通过如下方式形成:由溶液沉积聚合物(例如聚合物形成粗糙的、多孔的或织构化的表面);挤出或吹塑在冷却时膨胀的材料,从而留下起皱的表面;和将材料层施加至拉伸或压缩的表面上,随后使下方表面的拉伸或压缩松弛,从而导致织构化的表面。

[0057] 在一些实施方案中,固体特征112可通过如下方式形成:将材料如多孔介质置于表面上,其能在表面上形成包括不同尺寸的孔的材料层,和/或在表面110上自组装。例如,在一些实施方案中,固体特征112通过聚合物的非溶剂诱导相分离而设置,从而导致海绵状多孔结构。这可包括例如可将聚砒、聚乙烯基吡咯烷酮和DMAc的溶液浇铸至基材上,然后浸在水浴中。在浸入水中时,溶剂和非溶剂置换,且聚砒沉淀并硬化。所述材料可通过任何合适的方法如喷涂、浸涂、气相沉积、倾注和/或任何其它合适的方法置于表面110上,从而形成织构化的表面110。

[0058] 固体特征112可包括微米级特征,例如桩、柱、球、纳米针、孔、腔、互连孔、沟槽、脊、钉、峰、互连腔、凸起、小丘、颗粒、颗粒结块,或任何其它提供微米和/或纳米表面粗糙度的无规几何形状。在一些实施方案中,固体特征112可包括具有微米级或纳米级尺寸的颗粒,其可无规或均匀分散在表面上。固体特征112之间的特征间距可为约1mm、约900 μm 、约800 μm 、约700 μm 、约600 μm 、约500 μm 、约400 μm 、约300 μm 、约200 μm 、约100 μm 、约90 μm 、约80 μm 、约70 μm 、约60 μm 、约50 μm 、约40 μm 、约30 μm 、约20 μm 、约10 μm 、约5 μm 、1 μm 或100nm、约90nm、约80nm、约70nm、约60nm、约50nm、约40nm、约30nm、约20nm、约10nm或约1nm。在一些实施方案中,固体特征112之间的特征间距可为约100 μm -约100nm,约30-约1 μm 或约10-约1 μm 。在一些实施方案中,固体特征112之间的特征间距可为约100-约80 μm 、约80-约50 μm 、约50-约30 μm 、约30-约10 μm 、约10-约1 μm 、约1 μm -约90nm、约90-约70nm、约70-约50nm、约50-约30nm、约30-约10nm或约10-约1nm,包括介于其间的所有范围。

[0059] 在一些实施方案中,固体特征112如固体颗粒可具有约200 μm 、约100 μm 、约90 μm 、约80 μm 、约70 μm 、约60 μm 、约50 μm 、约40 μm 、约30 μm 、约20 μm 、约10 μm 、约5 μm 、1 μm 、约100nm、约

90nm、约80nm、约70nm、约60nm、约50nm、约40nm、约30nm、约20nm、约10nm或约1nm的平均尺寸。在一些实施方案中,固体特征112的平均尺寸可为约100 μm –约100nm、约30–约10 μm 或约20–约1 μm 。在一些实施方案中,固体特征112的平均尺寸可为约100–约80 μm 、约80–约50 μm 、约50–约30 μm ,或约30–约10 μm ,或10–约1 μm 、约1 μm –约90nm、约90–约70nm、约70–约50nm、约50–约30nm、约30–约10nm或约10–约1nm,包括介于其间的所有范围。在一些实施方案中,固体特征112的高度可为基本上均一的。在一些实施方案中,表面110可具有层次特征。例如,固体特征可包括微米级特征,该微米级特征进一步包括设置于其上的纳米级特征。

[0060] 在一些实施方案中,固体特征112(例如颗粒)可为多孔的。颗粒的特征孔尺寸(例如孔宽度或长度)可为约5,000nm、约3,000nm、约2,000nm、约1,000nm、约500nm、约400nm、约300nm、约200nm、约100nm、约80nm、约50nm、约10nm或约1nm,包括介于其间的所有范围。在一些实施方案中,特征孔尺寸可为约200nm–约2 μm 或约10nm–约1 μm ,包括介于其间的所有范围。控制孔尺寸(孔长度)和孔数量可允许更大程度地控制浸渍液体的流量、产品流量和总物料产率。

[0061] 在表面110上设置浸渍液体120,从而使得浸渍液体120浸渍由多个固体特征112限定的间隙区域,例如孔、腔,或者由表面110所限定的特征间间距,从而使得空气不残留在间隙区域中。可确定间隙区域的尺寸并对所述间隙区域进行设置以使得表面通过毛细管作用保持被浸渍液体120浸渍。对置于多个固体特征112的间隙区域中的浸渍液体120进行设置以限定小于第一滚动角(即,未改性表面110的滚动角)的第二滚动角。在一些实施方案中,浸渍液体120可具有在室温下小于约1,000cP的粘度,例如约1cP、10cP、20cP、50cP、约100cP、约150cP、约200cP、约300cP、约400cP、约500cP、约600cP、约700cP、约800cP、约900cP或约1,000cP,包括介于其间的所有范围。在一些实施方案中,浸渍液体120可具有小于约1cP的粘度,例如约0.1cP、0.2cP、0.3cP、0.4cP、0.5cP、0.6cP、0.7cP、0.8cP、0.9cP或约0.99cP,包括介于其间的所有范围。在一些实施方案中,浸渍液体120可填充由固体特征112限定的间隙区域,从而使得浸渍液体120在置于表面110上的多个固体特征112上形成至少约5nm厚的层。在一些实施方案中,浸渍液体120在置于表面110上的多个固体特征112上形成至少约100nm厚的层。在一些实施方案中,浸渍液体120在置于表面110上的多个固体特征112上形成至少约1 μm 厚的层。在一些实施方案中,多个固体特征可具有小于0.8 μm 的平均粗糙度Ra,例如符合监管机构(例如食品和药物管理局(FDA))的规定和规章。

[0062] 可使用任何合适的方式将浸渍液体120设置在由固体特征112限定的间隙空间中。例如,可将浸渍液体120喷涂(例如空气喷涂、热喷涂、等离子体喷涂)或刷涂至结构化表面110(例如,瓶的内表面上的结构)上。在一些实施方案中,可通过填充或部分填充包括结构化表面110的容器而将浸渍液体120施加至结构化的表面110上。然后从容器移除过量的浸渍液体120。在一些实施方案中,可通过将洗液(例如水、表面活性剂、酸、碱、溶剂等)或加热的洗液添加至容器中以从容器收集或提取过量液体而移除过量的浸渍液体120。在一些实施方案中,过量的浸渍液体可机械移除(例如用固体物体或流体推挤表面)、使用另一种多孔材料从表面110吸收掉,或者借助重力或离心力移除。在一些实施方案中,浸渍液体120可通过旋转与液体接触的表面110(例如容器)(例如旋涂法),并将浸渍液体120冷凝至表面110上而设置。在一些实施方案中,浸渍液体120通过沉积具有浸渍液体和一种或多种挥发性液体(例如借助前文所述的任何方法)并蒸发掉所述一种或多种挥发性液体而施加。在一

些实施方案中,固体材料可以以洗涤法移除,并在洗涤方法后再次施加。

[0063] 在一些实施方案中,浸渍液体120可使用铺展液体施加,其中所述铺展液体将浸渍液体沿表面110铺展或推动。例如,可将浸渍液体120(例如油酸乙酯)和铺展液体(例如水)在容器中合并并搅动或搅拌。容器内的流体流动可将浸渍液体120在浸渍固体特征112时围绕容器分布。

[0064] 在一些实施方案中,经液体浸渍的表面100中所含的浸渍液体120或与经液体浸渍的表面连通的浸渍液体(例如来自液体递送机构114)可用固体特征112(例如本文所述的任何固体特征)饱和,从而使得固体特征112不溶解至浸渍液体120中。

[0065] 在一些实施方案中,浸渍液体120可包括硅油,全氟化碳液,卤化真空油,油脂,润滑剂(例如Krytox 1506或Fromblin 06/6),氟化冷却剂(例如以FC-70销售的全氟三戊基胺,由3M生产),高温传热流体(例如Galden HT 200或Galden HT 270,Novec流体等),离子液体,不与水混溶的氟化离子液体,包括PDMS的硅油,氟化硅油,例如聚氟硅氧烷或聚有机硅氧烷,液态金属,合成油,植物油,植物油的衍生物,甘油单酯、甘油二酯或甘油三酯,电流变流体,磁流变流体,铁磁流体,电介质液体,烃液体如矿物油,聚 α -烯烃(PAO),氟化甘氨酸,氟化醚,或其它合成烃共低聚物,氟碳液体,例如聚苯醚(PPE)、全氟聚醚(PFPE),或全氟烷烃,制冷剂,真空油,相变材料,半液体,聚亚烷基二醇,饱和脂肪酸和二元酸的酯,聚脲,油脂,滑液,体液,或任何其它水性流体或本文所述的任何其它浸渍液体。在一些实施方案中,浸渍液体120可包括离子液体。该类浸渍离子液体可包括例如四氯乙烯(全氯乙烯)、异硫氰酸苯酯(苯基芥末油)、溴苯、碘苯、邻溴甲苯、 α -氯萘、 α -溴萘、四溴乙烷、1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺基)酰亚胺(BMim)、三溴代丙烷(1,2,3-三溴丙烷)、十四烷、环己烷、二溴乙烷、二硫化碳、溴仿、二碘甲烷(二碘代甲烷)、stanolax、Squibb液体凡士林、对溴甲苯、单溴苯、全氯乙烯、MCT油、二硫化碳、苯基芥末油、单碘代苯、三醋精、柠檬酸的甘油三酯、 α -单氯萘、四溴乙烷、苯胺、丁醇、异戊醇、正庚醇、甲酚、油酸、亚油酸、邻苯二甲酸戊酯、任何其它离子液体及它们的任意组合。

[0066] 在一些实施方案中,经液体浸渍的表面100可包含无毒物质,例如对人和/或动物无毒的浸渍液体120和/或固体112(例如用于形成固体特征的固体颗粒,例如蜡)。该类无毒经液体浸渍的表面可由此置于表面上,例如设置用于容纳配制用于人类应用或消费的产品的气体的内表面。该产品可包括例如食品产品、药物(例如FDA许可的药物)或健康和美容产品。

[0067] 在一些实施方案中,用于处理经液体浸渍的表面100的任意组分(例如固体表面)的任何溶剂可以以某种浓度保留在经液体浸渍的表面中,因此所述溶剂也可选为无毒的。在残留量下无毒的溶剂的实例包括乙酸乙酯、乙醇或任何其它无毒溶剂。

[0068] 该无毒要求可根据与经液体浸渍的表面接触的产品的预期用途而变化。例如,要求设置用于食品产品或分类为药物的产品的经液体浸渍的表面在与意欲仅接触口腔粘膜的产品(例如牙膏、漱口剂等)或局部施用的产品,例如健康和美容产品(例如发用凝胶、香波、化妆品等)相比时具有高得多水平的无毒性。

[0069] 在一些实施方案中,经液体浸渍的表面100可包括为美国食品和药物管理局(FDA)许可的直接或间接食品添加剂、FDA许可的食品接触物质、满足FDA监管要求以用作食品添加剂或食品接触物质、和/或为FDA GRAS物质的物质。该类物质实例可参见FDA联邦规章典

集第21编,在“<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/cfrsearch.cfm>”,其全部内容由此通过引用并入本文。在一些实施方案中,经液体浸渍的表面100的组分如浸渍液体可作为置于容器中的食品产品的组分存在。在一些实施方案中,经液体浸渍的表面100的组分可包括膳食增补剂或膳食增补剂的成分。经液体浸渍的表面100的组分也可包括FDA许可的食品添加剂或颜色添加剂。在一些实施方案中,经液体浸渍的表面100可包括天然存在或者衍生自植物和动物的物质。在一些实施方案中,用于食品产品的经液体浸渍的表面100包括无味或者具有低于500ppm的高味阈值、无气味或者具有高气味阈值和/或基本上透明的固体或浸渍液体。

[0070] 在一些实施方案中,经液体浸渍的表面100中所含的物质可包括FDA许可的药物成分,例如FDA许可药物数据库“<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cder/drugsatfda/index.cfm>”中所含的任何成分,其全部内容由此通过引用并入本文。在一些实施方案中,经液体浸渍的表面100可包括满足FDA用于药物的要求或者列于FDA国家药物发现代码目录“<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cder/ndc/default.cfm>”中的物质,其全部内容由此通过引用并入本文。在一些实施方案中,所述物质可包括FDA数据库“<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cder/ndc/default.cfm>”中所列的许可药物产品的非活性药物成分,其全部内容由此通过引用并入本文。在一些实施方案中,所述物质可包括满足可用于设置用于食品产品的经液体浸渍的表面中的物质要求的任何物质,和/或包括膳食增补剂或膳食增补剂的成分。

[0071] 在该实施方案中,经液体浸渍的表面100可包括FDA许可且满足FDA药物要求而列于FDA全国药物发现代码目录中的物质,且还可包括满足FDA用于健康和美容产品的要求、满足合适包装和标记条例(FPLA)或联邦食品、药物和化妆品条例(FD&C条例)中包含的FDA法规的FDA许可健康和美容成分。

[0072] 在一些实施方案中,经液体浸渍的表面100可包括如下物质:FDA许可的健康和美容成分、满足FDA用于健康和美容产品的要求的物质、满足合适包装和标记条例(FPLA)或联邦食品、药物和化妆品条例(FD&C条例)中包含的FDA法规的物质。在一些实施方案中,所述物质可包括调料或香料。

[0073] 在一些实施方案中,所述的经液体浸渍的表面100中所含的物质可为无味或者具有低于500ppm的高味阈值,且可为无气味的或者具有高气味阈值。在一些实施方案中,经液体浸渍的表面100中所含的物质可为基本上透明的。例如,可对固体特征112或浸渍液体120加以选择以使得它们具有基本上相同或类似的折射率。通过匹配它们的折射率,它们可光学匹配以减少光散射和提高光透射。例如,通过使用具有类似折射率且具有澄清透明性质的物质,可形成具有基本上透明特性的表面。在一些实施方案中,经液体浸渍的表面100中所含的物质为有机的,或者衍生自有机生长的产品。在一些实施方案中,浸渍液体120可包含一种或多种添加剂。添加剂可设置例如用于降低浸渍液体的粘度、蒸气压或溶解度。在一些实施方案中,添加剂可设置用于提高经液体浸渍的表面的化学稳定性,例如添加剂可为设置用于抑制经液体浸渍的表面氧化的抗氧化剂。在一些实施方案中,可添加添加剂以降低或提高液体的凝固点。在一些实施方案中,添加剂可设置用于降低氧气或CO₂通过经液体浸渍的表面的扩散系数,或者能使经液体浸渍的表面吸收更多的紫外(UV)光,例如保护置于其上设置有无毒经液体浸渍的表面的容器中的产品(例如本文所述的任何产品)。在一些

实施方案中,添加剂可设置用于提供有意的气味,例如香料(例如花、果实、植物、新鲜度、香味等的气味)。在一些实施方案中,添加剂可设置用于为经液体浸渍的表面提供颜色,且可包括例如染料,或FDA许可的颜色添加剂。在一些实施方案中,无毒经液体浸渍的表面包含可释放至产品中的添加剂,例如调料或防腐剂。

[0074] 在一些实施方案中,任何经液体浸渍的表面100中所含的物质可为有机的,或者衍生自有机生长的产品。例如,浸渍液体120可包括通常或者有时是无毒的有机液体。该类有机液体可例如包括落入下述类别中的物质:脂质、植物油(例如橄榄油、轻质橄榄油、玉米油、大豆油、菜籽油、亚麻籽油、葡萄籽油、亚麻仁油、花生油、红花油、棕榈油、椰子油或葵花油)、脂肪、脂肪酸、植物油或脂肪酸的衍生物、酯、萜烯、甘油单酯、甘油二酯、甘油三酯、醇和脂肪酸醇。适于用作浸渍液体120的植物油实例描述于Gunstone,F.,“Vegetable Oils in Food Technology:Composition,Properties and Uses:第2版”,Wiley,John和Sons Inc.,2011年5月出版,其内容由此通过引用全文并入本文。

[0075] 在一些实施方案中,本文所述的经液体浸渍的表面100可包含无毒且落入下述类别的有机固体和/或液体:脂质、蜡、脂肪、纤维、纤维素、植物油的衍生物、酯(例如脂肪酸的酯)、萜烯、甘油单酯、甘油二酯、甘油三酯、醇、脂肪酸醇、酮、醛、蛋白质、糖、盐、矿物质、维生素、碳酸盐、陶瓷材料、烷烃、烯烃、炔烃、酰卤、碳酸酯、羧酸酯、羧酸、甲醇盐(methoxies)、氢过氧化物、过氧化物、醚、半缩醛、半缩酮、缩醛、缩酮、原酸酯、原碳酸酯、磷脂、卵磷脂、任何其它有机材料或它们的任意组合。在一些实施方案中,本文所述的任何无毒经液体浸渍的表面可包括为含硼、磷或硫的化合物的无毒物质。食品安全的浸渍液体的一些实例为MCT(中链甘油三酯)油、油酸乙酯、月桂酸甲酯、丙二醇二辛酸酯/二癸酸酯,或植物油、甘油、角鲨烯。在一些实施方案中,任何无毒经液体浸渍的表面可包括无机材料,例如陶瓷、金属、金属氧化物、二氧化硅、玻璃、塑料、任何其它无机材料或它们的组合。在一些实施方案中,本文所述的任何无毒经液体浸渍的表面可包括例如防腐剂、增甜剂、颜色添加剂、调料、佐料、增味剂、脂肪替代品,以及用于代替脂肪的配制剂的成分,营养物、乳化剂、表面活性剂、填充剂、清洁剂、脱毛剂、稳定剂、乳液稳定剂、增稠剂、调料或香料、调料或香料的成分、粘合剂、织构化剂、湿润剂、pH控制剂、酸化剂、发酵剂、抗结块剂、去头皮屑剂、抗菌剂、防汗剂、抗皮脂溢药、收敛剂、漂白剂、变性剂、脱毛剂、润肤剂、起泡剂、头发调理剂、头发固定剂、卷发剂、吸收剂、防蚀剂、消泡剂、抗氧化剂、防牙斑剂、抗静电剂、粘合剂、缓冲剂、螯合剂、化妆着色剂、除臭剂、解结剂(detangling agent)、乳化剂、成膜剂、泡沫促进剂、凝胶形成剂、染发剂、直发剂、溶角蛋白剂、保湿剂、口腔护理剂、珠光剂、增塑剂、加脂剂、皮肤调节剂、光滑剂、抚慰剂、滋补剂和/或UV过滤剂。

[0076] 在一些实施方案中,经液体浸渍的表面100可包括平均分子量为约100-约600g/mol且包括在位于“<http://www.springermaterials.com/docs/index.html>”的Springer Material Landolt-Bornstein数据库或位于“www.mits.nims.go.jp/index_en.html”的MatNavi数据库中的无毒物质。在一些实施方案中,浸渍液体120可具有高于150℃或优选250℃的沸点,从而使得浸渍液体120不被归类为挥发性有机化合物(VOC)。在一些实施方案中,浸渍液体120可具有基本上等于产品密度的密度。

[0077] 可设置固体特征112(例如颗粒)与浸渍液体120之比以确保很少部分或没有固体特征112在浸渍液体-接触液体界面上方突出。例如,在一些实施方案中,表面110上的固体

特征112与浸渍液体120之比可小于约15%或小于约5%。在一些实施方案中,固体特征112与液体-浸渍液体120的投影面积之比可小于约50%、约45%、约40%、约35%、约30%、约25%、约20%、约15%、约10%、约5%或小于约2%。在一些实施方案中,固体特征112与浸渍液体120之比可为约5-约50%、约10-约30%或约15-约20%,包括介于其间的所有范围。在一些实施方案中,可使用基本上尖的、凹的或圆的表面织构实现低比值。作为对比,平的表面织构可导致更大的比值,其中过多的固体材料暴露在表面上。

[0078] 在一些实施方案中,经液体浸渍的表面100可具有“浮出面积比例” ϕ ,其定义为经液体浸渍的表面112的投射表面积(对应于未浸没的固体(未被浸渍液体浸没))的代表性比例。在室温下,可与接触液体接触的该部分小于约0.50、约0.50、约0.30、约0.25、约0.20、约0.15、约0.10、约0.05、约0.01或小于约0.005。在一些实施方案中, ϕ 可大于约0.001、约0.005、约0.01、约0.05、约0.10、约0.15或大于约0.20。在一些实施方案中, ϕ 可为约0-约0.25。在一些实施方案中, ϕ 可为约0-约0.01。在一些实施方案中, ϕ 可为约0.001-约0.25。在一些实施方案中, ϕ 可为约0.001-约0.10。

[0079] 在一些实施方案中,经液体浸渍的表面100可具有铺展系数 $S_{oe(v)} < 0$,其中 $S_{oe(v)}$ 为铺展系数,定义为 $\gamma_{ev} - \gamma_{eo} - \gamma_{ov}$,其中 γ 为由下标所指定的两个相之间的界面张力,所述下标选自e、v和o,其中e为表面外部且不同于浸渍液体的非蒸气相(例如液体或半固体),v为表面外部的蒸气相(例如空气),且o为浸渍液体。

[0080] 在一些实施方案中,固体特征112提供了介于其间或其中的浸渍液体120的稳定浸渍,从而使得 $\theta_{os(v),后退} < \theta_c$,其中 θ_c 为临界接触角。在一些实施方案中,固体特征112可提供介于其间或其中的浸渍液体120的稳定浸渍,从而使得:(i) $\theta_{os(w),后退} = 0$;和/或(ii) $\theta_{os(v),后退} = 0$ 且 $\theta_{os(w),后退} = 0$,其中 $\theta_{os(w),后退}$ 为在水(下标“w”)存在下浸渍液体120(例如油,下标“o”)在表面100(下标“s”)上的后退接触角,且其中 $\theta_{os(v),后退}$ 为在蒸气相(下标“v”,例如空气)存在下浸渍液体120(例如油,下标“o”)在表面100(下标“s”)上的后退接触角。在一些实施方案中,固体特征112提供了介于其间或其中的浸渍液体120的稳定浸渍,从而使得:(i) $\theta_{os(v),后退} > 0$;和/或(ii) $\theta_{os(w),后退} > 0$,其中 $\theta_{os(v),后退}$ 为在蒸气相(下标“v”,例如空气)存在下浸渍液体120(例如油,下标“o”)在表面100(下标“s”)上的后退接触角,且其中 $\theta_{os(w),后退}$ 为在水(下标“w”)存在下浸渍液体120(例如油,下标“o”)在表面100(下标“s”)上的后退接触角。在一些实施方案中, $\theta_{os(v),后退} > 0$,同时 $\theta_{os(w),后退} > 0$ 。在一些实施方案中,固体特征112提供了介于其间或其中的浸渍液体120的稳定浸渍,从而使得:(i) $\theta_{os(v),后退} < \theta_c$;和/或(ii) $\theta_{os(w),后退} < \theta_c$,其中 θ_c 为临界接触角。在一些实施方案中,固体特征112提供了介于其间或其中的浸渍液体120的稳定浸渍,从而使得:(i) $\theta_{os(v),后退} < \theta^*_c$;和/或(ii) $\theta_{os(w),后退} < \theta^*_c$,其中 $\theta^*_c = \cos^{-1}(1/r)$,且其中r为表面100的固体部分的粗糙度。

[0081] 在一些实施方案中,固体特征112提供了介于其间或其中的浸渍液体120的稳定浸渍,从而使得 $\theta_{os(v),后退} < \theta_c$,其中 θ_c 为临界接触角。在一些实施方案中,固体特征112可提供介于其间或其中的浸渍液体120的稳定浸渍,从而使得:(i) $\theta_{os(e),后退} = 0$;和/或(ii) $\theta_{os(v),后退} = 0$ 且 $\theta_{os(e),后退} = 0$,其中 $\theta_{os(e),后退}$ 为在接触液体CL(下标“e”)存在下浸渍液体120(例如油,下标“o”)在表面100(下标“s”)上的后退接触角,且其中 $\theta_{os(v),后退}$ 为在蒸气相(下标“v”,例如空气)存在下浸渍液体120(例如油,下标“o”)在表面100(下标“s”)上的后退接触角。在一些实施方案中,固体特征112提供了介于其间或其中的浸渍液体120的稳定浸渍,从而使得:(i)

$\theta_{os(v),后退} > 0$; 和/或 (ii) $\theta_{os(e),后退} > 0$, 其中 $\theta_{os(v),后退}$ 为在蒸气相(下标“v”, 例如空气)存在下浸渍液体120(例如油, 下标“o”)在表面100(下标“s”)上的后退接触角, 且其中 $\theta_{os(w),后退}$ 为在接触液体CL(下标“e”)存在下浸渍液体120(例如油, 下标“o”)在表面100(下标“s”)上的后退接触角。在一些实施方案中, $\theta_{os(v),后退} > 0$, 同时 $\theta_{os(e),后退} > 0$ 。在一些实施方案中, 固体特征112提供了介于其间或其中的浸渍液体120的稳定浸渍, 从而使得: (i) $\theta_{os(v),后退} < \theta_c$; 和/或 (ii) $\theta_{os(e),后退} < \theta_c$, 其中 θ_c 为临界接触角。在一些实施方案中, 固体特征112提供了介于其间或其中的浸渍液体120的稳定浸渍, 从而使得: (i) $\theta_{os(v),后退} < \theta^*_c$; 和/或 (ii) $\theta_{os(e),后退} < \theta^*_c$, 其中 $\theta^*_c = \cos^{-1}(1/r)$, 且其中 r 为表面100的固体部分的粗糙度。

[0082] 在一些实施方案中, 经液体浸渍的表面100可具有有利的液滴滚动性能, 这使得接触液体CL在表面上的累积最小化。不限于任何特定的理论, 在一些实施方案中, 滚动角(即, 在其上置于结构化固体上的接触液体的液滴开始运动时的经液体浸渍的表面100倾斜的角度)对特定体积的接触液体而言可小于约50°、小于约40°、小于约30°、小于约25°或小于约20°。在该实施方案中, 滚动角可随液滴中所含的接触液体体积而变化, 但对特定体积的接触液体而言, 滚动角保持基本上相同。

[0083] 在一些实施方案中, 浸渍液体120可包括一种或多种添加剂以防止或减少浸渍液体120的蒸发。例如, 可在浸渍液体120中添加表面活性剂。表面活性剂可包括但不限于二十二烯酸、反-13-二十二烯酸、顺-13-二十二烯酸、壬基苯氧基三(乙烯氧基)乙醇、12-羟基十八烷酸甲酯、1-二十四烷醇、含氟化学品“L-1006”, 及它们的任意组合。本文所述的表面活性剂和可包含在浸渍液体中的其它表面活性剂的实例可参见White, I., “Effect of Surfactants on the Evaporation of Water Close to 100 C”, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals 15.1 (1976): 53-59, 其内容通过引用全文并入本文。在一些实施方案中, 所述添加剂可包括 $C_{16}H_{33}COOH$ 、 $C_{17}H_{33}COOH$ 、 $C_{18}H_{33}COOH$ 、 $C_{19}H_{33}COOH$ 、 $C_{14}H_{29}OH$ 、 $C_{16}H_{33}OH$ 、 $C_{18}H_{37}OH$ 、 $C_{20}H_{41}OH$ 、 $C_{22}H_{45}OH$ 、 $C_{17}H_{35}COOCH_3$ 、 $C_{15}H_{31}COOC_2H_5$ 、 $C_{16}H_{33}OC_2H_4OH$ 、 $C_{18}H_{37}OC_2H_4OH$ 、 $C_{20}H_{41}OC_2H_4OH$ 、 $C_{22}H_{45}OC_2H_4OH$ 、二十二烷基硫酸钠(SDS)、聚硬脂酸乙烯酯、聚丙烯酸十八烷基酯、聚甲基丙烯酸十八烷基酯及它们的任意组合。添加剂的其它实例可参见Barnes, G.T., “The potential for monolayers to reduce the evaporation of water from large water storages”, Agricultural Water Management 95.4 (2008): 339-353, 其内容由此通过引用全文并入本文。

[0084] 液体递送机构114设置用于将浸渍液体120输送至固体特征112之间的间隙区域中。以此方式, 液体递送机构114可设置用于保持将浸渍液体120补充供应至间隙区域中, 从而使得由经液体浸渍的表面100损失的任何浸渍液体120通过液体递送机构114由新鲜浸渍液体120替代。在一些实施方案中, 液体递送机构114可包括含浸渍液体120供料且与间隙区域流体连接的储槽, 从而使得浸渍液体120供料可通过毛细管作用流至间隙区域中。在一些实施方案中, 浸渍液体120的储槽可处于比间隙区域更高的压力下, 从而使得浸渍液体供料由于压力差而被推动进入间隙区域中。在一些实施方案中, 液体递送机构可包括设置用于将浸渍液体由储槽输送至间隙区域的泵送机构。

[0085] 例如, 在一些实施方案中, 液体递送机构114可包括双壁表面100, 其包括限定了用于容纳浸渍液体120供料的储槽的内部区域。表面100的与固体特征112接触的第一表面可具有将储槽中的浸渍液体120与固体特征112的间隙区域流体连接的孔。例如, 浸渍液体120

可借助毛细管作用由储槽流至间隙区域中。在一些实施方案中,可使用泵送机构将浸渍液体120由储槽泵送至间隙区域中。在一些实施方案中,还可使用液体递送机构将浸渍液体120递送至固体特征112的间隙区域中。在一些实施方案中,包括经液体浸渍的表面100的管或导管可包括一个或多个限定在该管侧壁上的通孔或孔。可围绕管或导管设置护套,从而在护套和管之间形成用于容纳一定体积的补充浸渍液体的储槽。在下文中,该储槽可称为“第二储槽”或者“本地储槽”。以此方式,由经液体浸渍的表面损失的任何浸渍液体可被来自储槽的补充浸渍液体代替。因此,浮出面积比例 ϕ 保持小于特定值,如上文所述。在一些实施方案中,仅一部分表面110包括孔。在该实施方案中,夹套如T形管结构可封闭表面110的包含孔的部分。夹套可包括浸渍液体120的储槽,所述储槽经由表面110中所含的孔与固体特征112的间隙区域流体连通。以此方式,浸渍液体120的补充供料可与经液体浸渍的表面100连通。

[0086] 经液体浸渍的表面100可与接触液体CL接触,从而使得接触液体CL容易地在经液体浸渍的表面100上运动。接触液体CL可为任何与浸渍液体120稍微混溶或不混溶的液体,例如水、可食用液体或水性配制剂(例如番茄酱、芥末、蛋黄酱、蜂蜜等),环境流体(例如污水、雨水),体液(例如尿液、血液、粪便),或任何其它流体。在一些实施方案中,接触液体CL可为食品产品或食品成分,例如粘性的、高度粘稠的和/或非牛顿流体或食品产品。该类食品产品可包括例如糖果、巧克力糖浆、醪液、酵母醪、啤酒醪、太妃糖(taffy)、食用油、鱼油、棉花糖、生面团、糊状物、烘焙品、口香糖、泡泡糖、黄油、花生酱、冻胶、果子酱、生面团、口香糖、奶酪、奶油、奶油干酪、芥末、酸奶、酸奶油、咖喱、酱油、ajvar、咖喱香肠酱、salsalizano、酸辣酱、pebre、鱼酱、酸奶黄瓜、是拉差香甜辣椒酱(sriracha sauce)、维吉麦(vegemite)、奇米秋里酱(chimichurri)、HP酱/棕色沙司、哈里萨辣酱(harissa)、苦椒酱(kochujang)、海鲜酱(hoisan sauce)、泡菜、乔鲁拉辣酱(cholula hot sauce)、塔塔酱(tartar sauce)、芝麻酱(tahini)、鹰嘴豆泥(hummus)、七味粉(shichimi)、番茄酱、芥末、意粉酱(pasta sauce)、白酱(Alfredo sauce)、意大利面酱、糖霜、甜点配料,或搅打稀奶油、液体鸡蛋、冰激凌、动物食物、任何其它食品产品或它们的组合。在一些实施方案中,接触液体CL可包括局部或口服药物、奶油、软膏、洗剂、滴眼液、口服药物、静脉药物、肌肉药物、悬浮液、胶体或任何其它形式,且可包括FDA许可药物数据库中所含的任何药物。在一些实施方案中,接触液体CL可包括健康和美容产品,例如牙膏、漱口剂、口霜剂、假牙固定化合物、任何其它口腔卫生产品、防晒剂、防汗剂、抗菌清洁剂、洗剂、香波、调理剂、保湿剂、洗面液、发用凝胶、医用流体(例如抗菌软膏或霜)、任何其它健康或美容产品,及它们的组合。在一些实施方案中,接触液体CL可包括任何其它非牛顿、触变或高度粘稠的流体,例如洗衣洗涤剂、漆、油、胶水、蜡、石油产品、织物软化剂、工业溶液或任何其它接触液体CL。

[0087] 经液体浸渍的表面中各相之间的相互作用

[0088] 与接触液体接触的经液体浸渍的表面限定了四个不同的相:浸渍液体、周围气体(例如空气)、接触液体和结构化表面。不同相之间的相互作用决定了接触线(即,限定了接触液体液滴与经液体浸渍的表面的接触角的接触线)的形态,这是因为接触线形态显著影响了液滴钉扎且因此影响了接触液体在表面上的流动性。各种参数可在限定经液体浸渍的表面的非润湿性能方面发挥作用。关键参数包括:浸渍液体和接触液体的相对接触角、铺展系数、固体特征的尺寸、界面能以及浸渍液体和接触液体的粘度。其它因素包括例如接触液

体的滚动角,其影响了液滴如何脱落(它们是滚动还是滑动)以及它们的脱落速度如何。此外,与浸渍液膜的长寿命及其由于蒸发和被脱落的液滴夹带而造成的可能消耗有关的问题可对经液体浸渍的表面如经液体浸渍的表面100的设置具有显著影响。下文将描述一些关键参数及其对经液体浸渍的表面的影响。

[0089] 1) 浸渍液体的接触角

[0090] 接触角 $\theta_{os(e)}$ 一般定义为通常通过测角法作为液体o与表面s在外部相“e”(液体或气体)存在下在平衡状态下相交时的角度测得的角度。接触角可为液体和固体表面的疏水性或亲水性或表面能的函数。接触角也可依赖于表面粗糙度。图2A显示了设置在表面s(例如与表面112材质相同的光滑表面)上的液体“o”(例如浸渍液体)的液滴在空气中的接触角 $\theta_{os(a)}$ (也称为在空气中的“本征角”或“平衡接触角”)。如果表面倾斜以使得液滴o如图2B所示开始在表面上移动,则液滴o现在可限定前进(或最大)接触角 $\theta_{os(a),前进}$ 和后退(或最小)接触角 $\theta_{os(a),后退}$ 。此时,接触角滞后通常定义为前进和后退接触角之差。

[0091] 经液体浸渍的表面(例如经液体浸渍的表面100)可限定两个接触角。第一个为接触角 $\theta_{os(a)}$,其是浸渍液体(下标“o”)在空气(下标“a”)存在下在与结构化表面具有相同化学性质或材质的光滑表面(下标“s”)上的接触角。换言之,其是当将浸渍液体(例如浸渍液体120)的液滴置于与112材质相同的光滑固体表面上且被空气围绕时形成的接触角。如果接触角 $\theta_{os(a)} = 0^\circ$,则可发生结构化表面完全浸入空气中的现象,从而使得浸渍液体能完全覆盖表面112的多个固体特征,从而将 ϕ 降至0。尽管可通过沉积过量浸渍液体而暂时获得完全浸没,然而该过量的浸渍液体最终会排走或流走(例如在重力或剪切应力下)且液体-空气界面可与结构化表面112接触。

[0092] 第二个是接触角 $\theta_{os(w)}$,其由被接触液体(下标“w”)如水、水性液体或本文所述的任何其它接触液体围绕时的浸渍液体所限定。在这种情形下,如果接触角 $\theta_{os(w)}$ 也等于0,则结构化表面可保持浸没在浸渍液体中。关于 $\theta_{os(a)} = 0^\circ$ 和 $\theta_{os(w)} = 0^\circ$ 二者是否影响浸渍液体如浸渍液体120的选择的信息可用于给定液滴和结构化基材材料(例如包括置于其上的多个固体特征112的固体表面110)。如果 $\theta_{os(a)} = 0^\circ$ 且 $\theta_{os(w)} = 0^\circ$,则 $\phi = 0$,从而导致接触液体与表面112的零接触。尽管该条件是所希望的,然而其并非是必需的。作为替代,下文描述了较少的限制性要求。

[0093] 2) 经液体浸渍的表面的固体特征之间的间距

[0094] 临界接触角 θ_c 还依赖于经液体浸渍的表面(例如经液体浸渍的表面100)中所含的固体特征之间的间隙间距。临界接触角可定义为:

$$[0095] \quad \theta_c = \cos^{-1}((1 - \phi) / (r - \phi))$$

[0096] 其中 ϕ 为本文所述的浮出面积比例。临界接触角 θ_c 可指示经液体浸渍的表面中的液体稳定性。可对固体特征之间的间距加以控制,以使得临界接触角 θ_c 增大至大于后退接触角 $\theta_{后退,os(w)}$,从而使得表面100保持被浸渍液体120浸渍。在这种情况下,接触液体不替代浸渍液体从而刺穿固体特征,且容易地从经液体浸渍的表面脱落。如果间隙间距过大,则后退接触角 $\theta_{后退,os(w)}$ 可大于临界接触角 θ_c ,从而使得接触液体可替代浸渍液体并刺穿固体特征,即钉扎在固体特征中。在 $\theta_{后退,os(a)} > \theta_c$ 的情况下,浸渍液体不能浸渍表面112。

[0097] 现在参照图3-6,经液体浸渍的表面200包括结构化表面210和浸渍液体220。结构化表面210包括通过使用标准光刻法在硅中蚀刻出的正方形微桩212(图3)。使用具有正方

形窗口的光掩膜,并使用UV光曝光将图案转移至光刻胶上。随后,使用在电感耦合等离子体中反应性离子蚀刻来蚀刻曝光区域以形成微桩212,从而使得微桩212被间隙区域214隔开。各微桩212具有宽度“a”为约10 μm 、高度h为约10 μm 且边至边的可变间距为约5、10、25或50 μm 的正方形几何形状。在一些情况下,通过产生纳米玻璃216在微桩212上产生第二水平的粗糙度(图4)。为此,将Piranha清洁的微桩212表面在SF₆和O₂气体的交替流中在电感耦合等离子体中蚀刻10分钟。

[0098] 然后将试样在Piranha溶液中清洁并用低能硅烷(十八烷基三氯硅烷(OTS))通过溶液沉积处理。使用浸渍液体220(图5和6)如BMI_m(1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺基)酰亚胺)、硅油或去离子水通过将织构化表面缓慢浸入润滑剂储槽中而浸渍织构化表面210。然后,将织构化表面210以足以使得毛细管数 $Ca = \mu_o S / \gamma_{oa} < 10^{-5}$ 的缓慢速率S取出,从而确保无过多的流体残留在微桩212顶部,其中 μ_o 为动态粘度,且 γ_{oa} 为浸渍液体220的表面张力。当前进角 $\theta_{前进,os(a)}$ 小于 θ_c 时,浸渍液体220膜不自发铺展至织构化表面210中,这可从图5对于BMI_m看出。图6显示了图5中箭头A所限定区域的放大图。然而,通过将织构化表面210从BMI_m储槽中取出,浸渍膜保持稳定,因为对 $b = 5\mu\text{m}$ 和 $10\mu\text{m}$ 的微桩212而言, $\theta_{后退,os(a)} < \theta_c$ 。

[0099] 表1显示了在织构化表面210上形成的特征的各种设置。表2包括浸渍液体220在与织构化材料210材质相同的光滑表面上的本征接触角。注意到,如果织构化表面210未用OTS涂覆,则对浸渍液体220和所有桩间距b二者而言, $\theta_{os(w)} > \theta_c$ 。因此,水滴应替代疏水性液体220,且被微桩212刺穿,从而导致显著的钉扎,这由该液滴不在这些织构化表面上滚动得以证实。

[0100] 表1

桩间距, $b(\mu\text{m})$	R	ϕ	$\theta_c(^{\circ})$
5	2.8	0.44	76
7.5	2.3	0.33	70
10	2.0	0.25	65
25	1.3	0.08	42
50	1.1	.093	26

[0102] 3) 铺展系数和“遮蔽(cloaking)”

[0103] 在一些实施方案中,浸渍液体可“遮蔽”接触液体的液滴。当浸渍液体铺展至接触液体的液滴时,发生遮蔽。在一些实施方案中,遮蔽可导致接触液体刺穿浸渍液体,因此不利地影响经液体浸渍的表面(例如经液体浸渍的表面100)的非润湿特性。此外,遮蔽也可导致浸渍液体被接触液体夹带。这可由于接触液体从经液体浸渍的表面除去而导致浸渍液体损失。接触液体被浸渍液体遮蔽的程度依赖于浸渍液体在空气中在接触液体上的铺展系数 $S_{ow(a)}$ 。铺展系数 $S_{ow(a)}$ 可由浸渍液体、接触液体和空气各自界面处的相对表面张力通过方程 $S_{ow(a)} = \gamma_{wa} - \gamma_{wo} - \gamma_{oa}$ 确定。此处, γ_{wa} 为接触液体和空气之间的界面表面张力, γ_{wo} 为接触液体和浸渍液体之间的界面表面张力,且 γ_{oa} 为浸渍液体和空气之间的界面表面张力。如果 $S_{ow(a)} > 0$,则发生遮蔽;如果 $S_{ow(a)} < 0$,则仅发生部分遮蔽或基本上不发生遮蔽。该知识可用于

选择在接触液体和浸渍液体之间提供界面表面张力 γ_{wo} 的浸渍液体,从而使得 $S_{ow(a)} < 0$,且可减少或者基本上消除遮蔽。

[0104] 在一些实施方案中,遮蔽可能是希望的,且可用作防止环境污染的方式,例如保存遮蔽物质的时间胶囊。遮蔽可导致材料的包封,由此切断其与环境的接触。这可用于将物质(例如生物测定)以该物质不被环境污染的方式输送一段长度。在一些实施方案中,遮蔽可用于防止腐蚀、污染等。在一些实施方案中,遮蔽可用于防治蒸气-液体转变(例如水蒸气、金属蒸气等)。在一些实施方案中,遮蔽可用于抑制液体-固体形成(例如冰、金属等)。在一些实施方案中,遮蔽可用于使储槽携带物质,从而使得可通过外部方式(如电场或磁场)控制和引导独立的遮蔽物质。

[0105] 在一些实施方案中,遮蔽量可通过浸渍液体的各种性质控制,例如浸渍液体的粘度和/或表面张力。额外或者替代地,也可控制遮蔽物质的反润湿以释放出物质,例如其中将产品置于经液体浸渍的表面一端上,且在达到另一端时暴露于导致该产品未被遮蔽的环境的系统。

[0106] 现在参照图7a和7b,用两种不同的浸渍液体220(硅油,其 $S_{ow(a)} \approx 6\text{mN/m}$,和离子液体(1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三甲基磺基)酰亚胺-BMIm),其 $S_{ow(a)} \approx -5\text{mN/m}$)浸渍包括置于其上的固体特征212的表面210。离子液体具有极低的蒸气压($\sim 10^{-12}\text{mmHg}$),因此它们减轻了对浸渍液体由于蒸发而损失的担忧。实施这些液体在空气和水存在下的前进和后退接触角及其界面张力的测角测量,且示于表2和表3中。

[0107] 表2

[0108]

浸渍液体	表面	$\theta_{\text{前进, } os(a)}$ (°)	$\theta_{\text{后退, } os(a)}$ (°)	$\theta_{\text{前进, } os(w)}$ (°)	$\theta_{\text{后退, } os(w)}$ (°)
硅油	经OTS处理的硅	0	0	20±5	0
BMIm	经OTS处理的硅	67.8±0.3	60.8± 1.0	61.3±3.6	12.5±4.5
去离子水	经OTS处理的硅	112.5±0.6	95.8±0.5	NA	NA
硅油	硅	0	0	153.8± 1.0	122±0.8
BMIm	硅	23.5±1.8	9.8±0.9	143.4±1.8	133.1±0.9
去离子水	硅	20±5°	0	NA	NA

[0109] 表3显示了表面和界面张力测量和所得的9.34、96.4和970cP Dow Corning PMX 200硅油在空气中在水上的铺展系数 $S_{ow(a)} = \gamma_{wa} - \gamma_{ow} - \gamma_{oa}$ 。 γ_{ow} 值由Dow Corning提供。

[0110] 表3

[0111]

浸渍液体	$\gamma_{ow}(\text{mN/m})$	$\gamma_{oa}(\text{mN/m})$	$\gamma_{wa}(\text{mN/m})$	$S_{ow(a)}(\text{mN/m})$
硅油 (9.34cP, 96.4cP)	46.7	20.1	72.2	5.4
硅油 (970cP)	45.1	21.2	72.2	5.9

[0112] 如图7b所示,在BMI_m的情况下,在限定润湿脊的液滴周长处存在三条不同的3相接触线:油-水-空气接触线、液滴外部的油-固体-空气接触线和液滴下方的油-固体-水接触线。由于 $\theta_{os(a)} > 0$, $\theta_{os(w)} > 0$ 且 $S_{ow(a)} < 0$,因此存在这些接触线。相反,在硅油(图7a)的情况下,由于 $\theta_{os(a)} = 0$, $\theta_{os(w)} = 0$ 且 $S_{ow(a)} > 0$,因此不存在这些接触线。

[0113] 图7c显示了置于硅油浸渍的织构化表面210上的8 μ l水滴。该水滴形成大的表观接触角($\sim 100^\circ$),但非常接近固体表面(图7c中的箭头),其轮廓由凸的变为凹的。当向硅油中添加荧光染料且在UV光下成像时,拐点对应于其中硅油的环形脊被拉起以满足在拐点处界面张力的垂直力平衡的高度(图7e)。尽管油应铺展至整个液滴(图7c),然而遮蔽膜过薄,从而不能被捕捉到这些图像中。在离子液体的情况下,也观察到“润湿脊”(图7d,图7f)。该润湿脊令人想起在软质基材上的液滴周围观察到的那些。

[0114] 如本文所述,如果 $\theta_{os(a)} = 0^\circ$,则织构化表面210可完全浸没在浸渍液体220中。发现该条件对硅油适用,这意味着微桩212的顶部应被稳定的薄油膜覆盖。该膜使用激光共焦荧光显微法(LCFM)实验观察;微桩212顶部由于存在溶于油中的荧光染料而显得明亮(图7g)。表面的环境SEM图像(图7i)显示了油填充的织构,且证实该膜厚度小于数微米,这与先前对完全润湿膜的估计相符。另一方面,BMI_m在光滑的OTS涂覆的硅表面上具有非零接触角($\theta_{os(a)} = 65 \pm 5^\circ$),这表明在使用该浸渍液体下,桩顶部应保持干燥。这通过LCFM图像(图7h)得到证实,这显示由于不存在发荧光的染料,因此桩顶部发暗。由于BMI_m是导电性的且具有极低的蒸气压,其可在SEM中成像。如图7j所示,看到在微桩顶部存在离散液滴,从而证实在这种情况下,桩顶部上的薄膜不稳定。

[0115] 接触液体液滴在经液体浸渍的表面上的稳定设置

[0116] 浸渍液体的接触角和铺展系数之间的关系可用于开发热力学框架以确定经液体浸渍的表面的各种状态。基于表面、浸渍液体、接触液体和周围空气的界面能的热力学框架可用于确定为任何特定接触液体提供最有利的非润湿性的织构化表面和浸渍液体的组合。

[0117] 如文本所述,包括置于织构化表面的浸渍液体(例如油)的经液体浸渍的表面在空气存在下(即,无接触液体)可具有三种可能的状态。这些包括第一状态A1,其中表面的固体特征未被浸渍液体浸渍(即,是干燥的);第二状态A2,其中表面的固体特征被浸渍液体浸渍,但具有浮出的特征;和第三状态A3,其中固体特征完全被浸渍液体浸渍(即,包封的)。当接触液体(例如水)与经液体浸渍的表面接触时,该同一经液体浸渍的表面可具有三种独立的状态。这些包括第一状态W1,其中织构化表面被接触液体刺穿;第二状态W2,其中表面的固体特征被浸渍液体浸渍,但具有浮出的特征;和第三状态W3,其中固体特征完全被浸渍液体浸渍(即,包封的)。稳定状态为具有最低界面能E的那一种。例如,如果状态W3具有最低的

界面能 E_{W3} ,则该状态是最稳定的状态。在该状态下,浸渍液体在接触液体的存在下基本上包封织构化表面的固体特征,由此提供最佳的非润湿性。因此,界面能的知识可用于选择对给定接触液体而言为织构化表面和浸渍液体的最佳组合。

[0118] 图8显示了包括作为浸渍液体的油和作为接触液体的水的经液体浸渍的表面的各种状态。首先讨论经液体浸渍的表面在空气中(即,无接触液体)的状态。从油储槽中缓慢取出织构化表面,例如织构化表面210。所得的表面可为状态A1、A2和A3的任意状态,这取决于哪一种具有最低能量。例如,如果状态A2具有最低的总界面能,即 $E_{A2} < E_{A1}, E_{A3}$,则该状态是稳定的。由图8可见,这导致:

[0119]

$$E_{A2} < E_{A1} \quad \Leftrightarrow \quad (\gamma_{sa} - \gamma_{os}) / \gamma_{oa} > (1 - \phi) / (r - \phi) \quad (1)$$

$$[0120] \quad E_{A2} < E_{A3} \quad \Leftrightarrow \quad \gamma_{sa} - \gamma_{os} - \gamma_{oa} < 0 \quad (2)$$

[0121] 其中 ϕ 为浮出面积比例,且 r 为固体的总表面积与投射面积之比。在具有宽度 a 、边至边间距 b 和高度 h 的方形桩的情况下, $\phi = a^2 / (a+b)^2$ 且 $r = 1 + 4ah / (a+b)^2$ 。使用杨氏方程 $\cos(\theta_{os(a)}) = (\gamma_{sa} - \gamma_{os}) / \gamma_{oa}$,方程(1)换算成油扩展通过织构化表面的半芯吸标准: $\cos(\theta_{os(a)}) > (1 - \phi) / (r - \phi) = \cos(\theta_c)$ 。该要求可方便地表示为 $\theta_{os(a)} < \theta_c$ 。在方程(2)中, $\gamma_{sa} - \gamma_{os} - \gamma_{oa}$ 简单地为油在空气存在下在织构化表面上的铺展系数 $S_{os(a)}$ 。这可重组为 $(\gamma_{sa} - \gamma_{os}) / \gamma_{oa} < 1$,且再次使用杨氏方程,方程(2)可写成 $\theta_{os(a)} > 0$ 。将方程(1)以铺展系数 $S_{os(a)}$ 表示,得到: $-\gamma_{oa}(r-1) / (r-\phi) < S_{os(a)}$ 。然后,上述简化得到处于状态A2下的表面的下述等效准则:

[0122]

$$E_{A2} < E_{A1}, E_{A3} \quad \Leftrightarrow \quad \theta_c > \theta_{os(a)} > 0 \quad \Leftrightarrow \quad -\gamma_{oa}(r-1) / (r-\phi) < S_{os(a)} < 0 \quad (3)$$

[0123] 类似地,如果 $E_{A3} < E_{A2}, E_{A1}$,则状态A3是稳定的。从图8看出,这得到:

[0124]

$$E_{A3} < E_{A2} \quad \Leftrightarrow \quad \theta_{os(a)} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \gamma_{sa} - \gamma_{os} - \gamma_{oa} \equiv S_{os(a)} \geq 0 \quad (4)$$

[0125]

$$E_{A3} < E_{A1} \quad \Leftrightarrow \quad \theta_{os(a)} < \cos^{-1}(1/r) \quad \Leftrightarrow \quad S_{os(a)} > -\gamma_{oa}(1-1/r) \quad (5)$$

[0126] 注意到方程(5)由方程(4)自动满足,因此方程(4)给出了状态A3(即包封)稳定时的标准。遵循类似的程序,状态A1稳定时的条件可推导为:

[0127]

$$E_{A1} < E_{A2}, E_{A3} \quad \Leftrightarrow \quad \theta_{os(a)} > \theta_c \quad \Leftrightarrow \quad S_{os(a)} < -\gamma_{oa}(r-1) / (r-\phi) \quad (6)$$

[0128] 方程(4)的最右边的表达式可重写为 $(\gamma_{sa} - \gamma_{os}) / \gamma_{oa} \geq 1$ 。杨氏方程表明,如果 $\theta_{os(a)} = 0^\circ$,则 $(\gamma_{sa} - \gamma_{os}) / \gamma_{oa} = 1$ (即 $S_{os(a)} = 0$)。然而, $\theta_{os(a)} = 0^\circ$ 还适用于 $(\gamma_{sa} - \gamma_{os}) / \gamma_{oa} > 1$ (即 $S_{os(a)} > 0$)的情形。杨氏方程基于接触线上的表面张力平衡预测了接触角,从而使得仅在静态平衡下对接触线存在等式。对铺展膜($S_{os(a)} > 0$)而言,不存在静态接触线,因此排除了杨氏方程的适用。

[0129] 现在参照在作为接触液体的水存在下经液体浸渍的表面的状态,液滴下方的界面获得三种不同状态之一—W1、W2或W3(图8)—这取决于哪一种具有最低的能量(如本文所

述)。如本文所述,使用相同的方法来确定液滴下方界面的稳定设置,且使用图8中提供的总界面能,稳定性要求呈现类似于方程(3)、(4)和(6)的形式,其中分别用 γ_{ow} 、 γ_{sw} 、 $\theta_{os(w)}$ 、 $S_{os(w)}$ 替换 γ_{oa} 、 γ_{sa} 、 $\theta_{os(a)}$ 、 $S_{os(a)}$ 。临界接触角 θ_c 不受周围环境的影响,因为其仅仅是织构参数 ϕ 和 r 的函数。因此,当满足如下条件时,织构保持被液滴下方的油浸渍且具有浮出的桩顶部(即状态W2):

[0130]

$$E_{W2} < E_{W1}, E_{W3} \Leftrightarrow \theta_c > \theta_{os(w)} > 0 \Leftrightarrow -\gamma_{ow}(r-1)/(r-\phi) < S_{os(w)} < 0 \quad (7)$$

[0131] 当满足如下条件时,状态W3(即油包封织构)是稳定的:

[0132]

$$E_{W3} < E_{W1}, E_{W2} \Leftrightarrow \theta_{os(w)} = 0 \Leftrightarrow \gamma_{sw} - \gamma_{os} - \gamma_{ow} \equiv S_{os(w)} \geq 0 \quad (8)$$

[0133] 当满足如下条件时,液滴将替代油且被织构刺穿(状态W1):

[0134]

$$E_{W1} < E_{W2}, E_{W3} \Leftrightarrow \theta_{os(w)} > \theta_c \Leftrightarrow S_{os(w)} < -\gamma_{ow}(r-1)/(r-\phi) \quad (9)$$

[0135] 该热力学框架可与本文所述的遮蔽标准合并,从而获得可用于预测经液体浸渍的表面在任何特定接触液体存在下的性能的总体框架。图9显示了用浸渍液体(油)浸渍且包括设置于其上的接触液体(水)液滴的织构化表面的各种热力学状态。预测经液体浸渍的表面的状态为第一设置,其中铺展系数 $S_{ow(a)} > 0$ (即,浸渍液体遮蔽接触液体的液滴),和第二设置,其中铺展系数 $S_{ow(a)} < 0$ (即,不发生遮蔽)。遮蔽标准由图9中所示的上方两个示意图表示。对这些设置各自而言,可能存在六种不同状态,这取决于在空气(图9中的纵轴)和水(图9中的横轴)存在下油与表面织构如何相互作用。纵轴和横轴分别是归一化的铺展系数 $S_{os(a)}/\gamma_{oa}$ 和 $S_{os(w)}/\gamma_{ow}$ 。首先考虑图9的纵轴,当 $S_{os(a)}/\gamma_{oa} < -(r-1)/(r-\phi)$ (即满足方程(6))时,油甚至不浸渍织构。随着 $S_{os(a)}/\gamma_{oa}$ 增大至高于该临界值,浸渍变得可行,但桩顶部仍保持浮出。一旦 $S_{os(a)}/\gamma_{oa} > 0$,则桩顶部也浸没在油中,从而导致织构的完全包封。类似地,在图9的x轴上由左至右,随着 $S_{os(w)}/\gamma_{ow}$ 增大,液滴从刺穿状态转变至浸渍状态至完全包封的状态。

[0136] 图9显示可存在至多三条不同的接触线,其中两条可钉扎在织构上。钉扎程度决定了滚动角 α^* (其为置于织构化表面上的接触液体液滴开始运动时的倾斜角)。预期完全替代油的液滴(图8中的状态A3-W1、A2-W1)不会在表面上滚走。当 $\theta_{os(w)} > \theta_c$ 时,获得这些状态,当硅基材未用OTS处理(参见表1)时,这适用于经BMI-Im和硅油浸渍的表面的情形。正如所预期的那样,液滴不从这些表面上滚走。处于具有浮出的桩顶部状态(A3-W2、A2-W2、A2-W3)下的液滴预期具有降低的流动性,其中该流动性具有强烈的织构依赖性;而处于具有液滴外部和下方的包封桩状态(图8中的A3-W3状态)下的那些预期不显示出钉扎,因此具有无限小的滚动角 α^* 。

[0137] 固体特征间距、层次固体特征和滚动角

[0138] 在一些实施方案中,可对置于表面上的固体特征进行设置以包括层次特征,如本文所述。该层次特征可使得浸渍液体完全浸渍和包封固体特征,否则在不存在层次特征下,浸渍液体不会完全包封固体特征。图10a-d显示了测量 $5\mu\text{l}$ 水滴在具有不同桩间距 b 的经硅油和BMI浸渍的织构化表面上的滚动角 α^* 。为了进行对比,还评价了不含浸渍液体(无浸渍

液体,这是常规超浸渍的情况)的相同结构化表面。经硅油包封的结构化表面具有与桩间距 b 和油粘度无关的极低滚动角 α^* ,这表明接触线钉扎可忽略不计,正如所预测的A3-W3状态下的液滴在结构化基材上不具有接触线的那样。另一方面,经BMIm浸渍的机构显示出高得多的滚动角 α^* ,该滚动角 α^* 随间距的减小而增大—该趋势类似于超浸渍表面上的Cassie液滴。该观察结果表明,在这种情况下,钉扎是显著的,且在浮出的桩顶部发生(图10b)。通过添加第二较小长度标度的机构(即桩上的纳米玻璃)而显著降低钉扎,从而使得BMIm甚至浸渍桩顶部上的机构,由此显著降低浮出面积比例 ϕ 。滚动角 α^* 从超过 30° 降至仅约 2° 。注意到浮出面积比例 ϕ 的降低并非是由于机构特征的绝对尺寸所导致的;因为油-水和油-空气界面与表面特征以接触角 $\theta_{os(w)}$ 和 $\theta_{ow(a)}$ 相交,且 ϕ 取决于这些接触角和特征几何学。

[0139] 机构对滚动角 α^* 的影响可通过用钉扎力平衡重力而模拟。水滴在初始运动时在光滑固体表面上的力平衡给出了 $\rho_w \Omega g \sin \alpha^* \approx 2R_b \gamma_{wa} (\cos \theta_{后退,ws(a)} - \cos \theta_{前进,ws(a)})$,其中 ρ_w 为体积 Ω 的接触液体液滴的密度, g 为重力加速度, R_b 为液滴底部半径,且 $\theta_{前进,ws(a)}$ 和 $\theta_{后退,ws(a)}$ 为接触液体液滴在空气中在光滑固体表面上的前进和后退接触角。钉扎来自于至多两条接触线的接触角滞后:具有由 $\gamma_{oa} (\cos \theta_{后退,os(a)} - \cos \theta_{前进,os(a)})$ 给出的每单位长度钉扎力的油-空气-固体接触线,和具有由 $\gamma_{ow} (\cos \theta_{后退,os(w)} - \cos \theta_{前进,os(w)})$ 给出的每单位长度钉扎力的油-水-固体接触线。其上发生钉扎的接触线的长度预期标度为 $(scale\ as) R_b \phi^{1/2}$,其中 $\phi^{1/2}$ 为与结构化表面的浮出特征接触的液滴周长($\sim R_b$)的分数。因此,与表面相切的力平衡给出了:

$$[0140] \quad \rho_w \Omega g \sin \alpha^* \sim R_b \phi^{1/2} [\gamma_{ow} (\cos \theta_{后退,os(w)} - \cos \theta_{前进,os(w)}) + \gamma_{oa} (\cos \theta_{后退,os(a)} - \cos \theta_{前进,os(a)})] \quad (10)$$

[0141] 将方程(10)除以 $R_b \gamma_{wa}$,我们得到了无量纲的表达式:

$$[0142] \quad Bo \sin \alpha^* f(\theta) \sim \phi^{1/2} [\gamma_{ow} (\cos \theta_{后退,os(w)} - \cos \theta_{前进,os(w)}) + \gamma_{oa} (\cos \theta_{后退,os(a)} - \cos \theta_{前进,os(a)})] / \gamma_{wa} \quad (11)$$

[0143] 其中 $f(\theta) = \Omega^{1/3} / R_b = [(\pi/3) (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 / \sin^3 \theta]^{1/3}$,其中假定液滴为与表面成表观接触角 θ 的球形盖。 $Bo = \Omega^{2/3} \rho_w g / \gamma_{wa}$ 为Bond数,其比较了重力与表面张力的相对量级。表2和3提供了 $\theta_{后退,os(w)}$ 、 $\theta_{前进,os(w)}$ 、 $\theta_{后退,os(a)}$ 、 $\theta_{前进,os(a)}$ 、 γ_{ow} 、 γ_{oa} 和 γ_{wa} 的值。图10d表明,测得的数据与方程(11)的标度合理地吻合。经硅油包封的表面的数据以及经BMIm浸渍的纳米玻璃覆盖的桩的数据与初始值相近,因为在这些情况下, ϕ 和 α^* 都非常小。

[0144] 液滴脱落(Shedding)-滚动角以及滚动速度的动力学

[0145] 置于经液体浸渍的表面上的具有体积 Ω 的接触液体在该经液体浸渍的表面上滚动时的速率或速度依赖于浸渍液体的粘度和接触液体的液滴在经液体浸渍的表面上的接触线的钉扎。一旦作用在接触液体液滴上的重力克服钉扎力,则液滴获得的速度决定了它可多快地脱落,这反映了表面的非润湿性能。水滴在基本上类似于经液体浸渍的表面200的经液体浸渍的表面上的稳态流动速度 V 使用高速照相机测量,同时系统地改变浸渍液体的动态粘度 μ_o 、桩间距 b 、结构化表面倾斜角 α 和液体体积 Ω 。这些测量示于图11a中,其中将 V 作为 α 的函数对不同的 μ_o 、 b 和 Ω 作图;速度随 α 和 Ω 而增大,因为这二者使得作用在液滴上的重力增大。正如所示的那样, V 随 μ_o 和 ϕ 而降低,因为这二者使得液滴运动的阻力增大。

[0146] 为了解释该趋势,首先确定液滴是滚动还是滑动。考虑图11b所示的液滴下方的油-水界面。该界面处水侧的剪切应力标度为 $\tau_w \sim \mu_w (V - V_i) / h_{cm}$ 且油侧的剪切应力标度为 $\tau_o \sim \mu_o V_i / t$,其中 V_i 为油-水界面的速度, h_{cm} 为固体表面上方的液滴质量中心的高度,且 t 为油膜的厚度。由于在油-水界面处, τ_w 必须等于 τ_o ,因此 $\mu_w (V - V_i) / h_{cm} \sim \mu_o V_i / t$ 。将该式重排得到:

$$[0147] \quad V_i / V \sim \left(1 + \frac{\mu_o h_{cm}}{\mu_w t} \right)^{-1} \quad (12)$$

[0148] 由于如本文所述 $(\mu_o / \mu_w) (h_{cm} / t) \gg 1, V_i / V \ll 1$,即油-水界面以相对于水滴的质量中心的忽略不计的小速度运动。这表明在织构化表面如织构化表面210上脱落的水滴发生滚动。这得到了如下的进一步证实:将磨碎的咖啡颗粒添加至水滴中,并在水滴移动通过表面时用高速照相机跟踪它们相对于水滴的运动。图11c中所示的颗粒轨迹清楚表明水滴在其脱落时滚动通过经液体浸渍的表面($\mu_o = 96.4 \text{ cP}$)。

[0149] 为了测定 V 的量级,当液滴沿斜坡滚下时,重力势能的变化速率与由于接触线钉扎和粘性作用而产生的能量耗散总速率平衡。所得的能量平衡给出了:

$$[0150] \quad V(F_g - F_p) \sim \mu_w \int_{\Omega_{\text{液滴}}} (\nabla \bar{u})^2 d\Omega + \mu_o \int_{\Omega_{\text{膜}}} (\nabla \bar{u})^2 d\Omega + \mu_o \int_{\Omega_{\text{脊}}} (\nabla \bar{u})^2 d\Omega \quad (13)$$

[0151] 其中 F_g 和 F_p 表示作用在水滴上的净重力和钉扎力, Ω 项为在其上发生粘性耗散的体积,且 $\nabla \bar{u}$ 项为相应的速度梯度。方程(13)的形式类似于在完全非润湿性表面上滚动的粘性接触液滴的那个,尽管由于存在浸渍油而存在其它项。方程(13)右侧的三项表示液滴内的粘性耗散速率(I)、液滴下方的油膜内的粘性耗散速率(II)和三相接触线附近的润湿脊中的粘性耗散速率(III)。

[0152] 水滴内的粘性耗散(即接触液滴的滚动液滴由于其粘度而损失的能量)速率(I)主要局限在其质量中心下方的体积,且可近似为 $I \sim \mu_w (V / h_{cm})^2 R_b^2 h_{cm}$,其中 R_b 为液滴底部半径。应用球形盖的几何关系 $R_b / h_{cm} = g(\theta) = 4/3 (\sin\theta) (2 + \cos\theta) / (1 + \cos\theta)^2$ 获得:

$$[0153] \quad I \sim \mu_w V^2 R_b g(\theta)$$

[0154] 膜内的粘性耗散速率(II)可近似为 $II \sim \mu_o (V_i / t)^2 R_b^2 t$ 。由于 $(\mu_w / \mu_o) (t / h_{cm}) \ll 1$,因此从方程(12)得到 $\nabla \bar{u}_{\text{膜}} \sim V_i / t \sim (\mu_w / \mu_o) (V / h_{cm})$ 。使用 $h_{cm} = R_b / g(\theta)$ 可将其重写,从而使得:

$$[0155] \quad II \sim \frac{\mu_w^2}{\mu_o} V^2 [g(\theta)]^2 t$$

[0156] 最后,润湿脊中的粘性耗散速率(III)可近似为 $III \sim \mu_o (V / h_{\text{脊}})^2 R_b h_{\text{脊}}^2$,由于润湿脊内的流体速度必须标度为质量中心的速率,且在固体表面消失,从而获得标度为 $\nabla \bar{u}_{\text{脊}} \sim V / h_{\text{脊}}$ 的速度梯度,其中 $h_{\text{脊}}$ 为润湿脊的高度。因此,

[0157] $III \sim \mu_o V^2 R_b$

[0158] 注意到 $F_{g=\rho_w \Omega g \sin \alpha}$ 和 $F_{p=\rho_w \Omega g \sin \alpha^*}$, 在方程 (13) 的两边都除以 $R_b V \gamma_{wa}$, 得到:

$$[0159] \quad Bo(\sin \alpha - \sin \alpha^*) f(\theta) \sim Ca \left\{ g(\theta) + [g(\theta)]^2 \frac{\mu_w}{\mu_o} \frac{t}{R_b} + \frac{\mu_o}{\mu_w} \right\} \quad (14)$$

[0160] 其中 $Ca = \mu_w V / \gamma_{wa}$, 为毛细管数, $Bo = \Omega^{2/3} \rho_w g / \gamma_{wa}$, 为Bond数, 且 $f(\theta) = \Omega^{1/3} / R_b$ (如前文所述)。由于在我们的试验中 $(\mu_w / \mu_o) (t / R_b) \ll 1$ 且 $\mu_o / \mu_w \gg g(\theta)$, 方程 (14) 可简化为:

$$[0161] \quad Bo(\sin \alpha - \sin \alpha^*) f(\theta) \sim Ca \frac{\mu_o}{\mu_w} \quad (15)$$

[0162] 将图11a中所示的数据组根据方程 (15) 整理, 发现集中在一条图线上 (图11d), 这证实上述标度模型抓住了该现象的本质物理性质: 滚动水滴的重力势能主要消耗在滚动水滴底部周围的润湿脊中的粘性耗散中。类似的结论适用于在粘性油的薄膜上滚动的固体球。此外, 方程 (14) 和方程 (15) 适用于遮蔽和未遮蔽的液滴, 因为遮蔽膜中的惯性力和重力非常小。因此, 膜上速度是均一的, 且粘性耗散可忽略不计。

[0163] 接触液体在经液体浸渍的表面上的流量

[0164] 接触液体在经液体浸渍的表面上的流量依赖于接触液体的粘度、浸渍液体的粘度、固体特征的高度、接触液体的深度 (例如经液体浸渍的表面上的接触液体的高度)。这可通过研究接触液体通过包括经液体浸渍的表面的管或通道的流动而理解。典型地, 流动通过在其内部上具有经液体浸渍的表面的管或通道可由如下方程描述:

$$[0165] \quad Q / (\Delta p / L) \sim (R^4 / \mu_1) (1 + C (h / R) (\mu_1 / \mu_2)) \quad (16)$$

[0166] 其中 Q 为体积流量, R 为管半径, h 为织构高度, μ_2 为浸渍液体的粘度, 且 μ_1 为流动通过管的接触液体的粘度。 C 为常数, 其与由于织构而导致浸渍液体流动堵塞有关。在无限稀疏的织构极限 (无织构) 中 $C=1$, 对非常紧密间隔的织构而言接近 0。 $\Delta p / L$ 为每 L 的压降。注意到 $C \cdot h \cdot (\mu_1 / \mu_2)$ 定义了滑移长度 b 。不受限于任何具体理论, 据信 $(h / R) (\mu_1 / \mu_2)$ 大于 1 对此具有显著的影响且这相对于粘度设定了织构的高度。

[0167] 功率 $\sim (\Delta p / L) * Q$ (此处 “ $\sim$ ” 意指 “标度为”)。

[0168] 因此, 方程 (16) 变为:

$$[0169] \quad \frac{Q^2}{\text{功率}} \sim \left(\frac{R^4}{\mu_1} \right) \left[1 + C \left(\frac{h}{R} \right) \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} \right) \right] \quad (17)$$

[0170] 然后, 在相同泵送功率下, 在没有涂层下液体的流量与在有涂层下液体的流量之比为:

$$[0171] \quad \frac{Q_{\text{涂层}}}{Q_{\text{未涂层}}} \sim \left[1 + C \left(\frac{h}{R} \right) \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} \right) \right]^{1/2} \quad (18)$$

[0172] 或者为了获得相同的流量所需要的功率换算为

$$[0173] \quad \frac{P_{涂覆}}{P_{未涂覆}} \sim \left[1 + C \left(\frac{h}{R} \right) \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} \right) \right]^{-1} \quad (19)$$

[0174] 如果 $h \ll R$, 则产物的流动还以由下式表示的流量 Q_f 拖曳膜中的物质:

$$[0175] \quad Q_f/Q = h/R [2b/R + (b/R)^2] / [1/2 + 2b/R + (b/R)^2] \quad (20)$$

[0176] 如果 $b/R \ll 1$, 则:

$$[0177] \quad Q_f/Q \sim 4hb/R^2 \text{ (适用于 } h < R \text{ 和 } b/R) \quad (21)$$

[0178] 尽管对管流动进行了模拟, 该一般原理还适用于开放体系, 例如产品容器, 其中 R 被流动物质的特征深度替换。平均流速 $\sim Q/A$, 其中 A 为流动流体的横截面积。

[0179] 例如, 作为宾厄姆塑性体的蛋黄酱在低剪切速率下具有接近无穷大的粘度 (它是非牛顿的), 因此行为类似于固体, 只要其中的剪切应力保持低于临界值。然而, 对牛顿的蜂蜜而言, 流动要慢得多。对这两个体系而言, h 和 R 均处于相同的数量级, 且 μ_2 相同。然而, 由于 $\mu_{\text{蜂蜜}} \ll \mu_{\text{蛋黄酱}}$, 此时 $(h/R) (\mu_{\text{蜂蜜}}/\mu_2) \ll (h/R) (\mu_{\text{蛋黄酱}}/\mu_2)$, 因此, 蛋黄酱比蜂蜜要快得多地从瓶中流出。因此, 为了提高蜂蜜的流量, 可选择具有较低粘度 μ_2 的浸渍液体, 从而使得比例 $\mu_{\text{蜂蜜}}/\mu_2$ 增大, 由此提高接触液体在经液体浸渍的表面上的流量。在一些实施方案中, μ_1/μ_2 可大于约 1、约 10、约 10^3 、约 10^6 、约 10^9 。

[0180] 耐久性增强

[0181] 如本文所述的那样, 经液体浸渍的表面中所含的浸渍液体可夹带在与该经液体浸渍的表面接触的接触液体 (例如本文所述的任意接触液体) 中。定义“夹带”在下文中指代浸渍液体由于可或不可与该浸渍液体混溶的接触液体的剪切应力而从经液体浸渍的表面损失。该剪切应力导致浸渍液体以本文之前所述的流量 Q_f 流动, 且这导致浸渍液体逐渐从经液体浸渍的表面贫化。在一些实施方案中, 浸渍液体可通过逐步溶入接触液体或者通过蒸发而贫化。在一些实施方案中, 浸渍液体可通过重力或者浮力而排出。为了提高经液体浸渍的表面如经液体浸渍的表面 100 和/或 200 的耐久性, 可使浸渍液体的溶解和/或蒸发程度最小化、可减少夹带在接触液体中的浸渍液体的量、可减少通过重力或浮力而排出的量, 和/或可连续或周期性地补充浸渍液体。

[0182] 在一些实施方案中, 经液体浸渍的表面可包括浸渍在结构化表面中的足够浸渍液体, 从而使得浸渍液体漫过结构化表面且基本上高于结构化表面。图 12 显示了经液体浸渍的表面 300, 其包括表面 310, 表面 310 具有设置于表面 310 上的多个固体特征 312。用浸渍液体 320 如硅油、BMI 或本文所述的任何浸渍液体浸渍多个固体特征 312 之间的间隙区域 314。使过量的浸渍液体 320 浸入结构化表面 320 中, 从而使得浸渍液体 320 漫过或高于固体特征 312 达高度 d 。在一些实施方案中, 结构化表面 310 的固体特征 312 上方的浸渍液体 320 的高度 d 可为至少约 $1\mu\text{m}$ 。过量的浸渍液体 320 可例如确保全部浸渍液体 320 需要显著长的时间才能被例如接触液体移除, 因此提高经液体浸渍的表面 300 的耐久性。

[0183] 在一些实施方案中, 液体递送机构可与经液体浸渍的表面流体连接, 且设置用于将浸渍液体输送至经液体浸渍的表面所含的固体特征之间的间隙区域。在一些实施方案中, 液体递送机构可包括浸渍液体的储槽。储槽可与经液体浸渍的表面流体连接, 从而提供连续的浸渍液体补充供料。

[0184] 图 13A 和 13B 显示了装置 400, 其包括第一基材 410 和第二基材 416。第一基材 410 具

有设置在第一基材410的第一表面413上的多个固体特征412,从而使得该多个固体特征412限定了间隙区域414。在一些实施方案中,固体特征412的材料可与第一基材410相同。确定间隙区域414的尺寸和形状以利用毛细力保持被置于其中的浸渍液体420浸渍。第一基材410的第二表面411与第二基材416隔开,从而使得第一基材410的第二表面411和第二基材416限定了内部区域418(例如储槽)以容纳和储存浸渍液体420。图13B显示了箭头B所示的装置400区域的放大图。正如所示的那样,第一基材410包括多个孔419,其将第一基材410的第一表面413和第二表面411流体连接,从而使得内部区域418与固体特征412的间隙区域414流体连接。因此,从第一基材410的织构化表面413损失的任何浸渍液体420被来自内部区域418的浸渍液体420替换。在一些实施方案中,对多个孔419进行设置,从而使得浸渍液体420可通过毛细管作用从内部区域418流至间隙区域414。在一些实施方案中,第一基材410的第一表面413可具有第一滚动角。浸渍液体420可置于多个固体特征412的间隙区域414中,从而使得浸渍液体420限定了具有小于第一滚动角的第二滚动角的第三表面,因此形成非润湿性表面。

[0185] 在一些实施方案中,装置400可为管,例如如图13A所示,从而使得第一基材410可形成管的侧壁,且第二基材416可形成包围基材410外部的表面的侧壁。在该实施方案中,第一基材410的第一表面413限定了导管,从而允许箭头AA所示的接触液体流动。此外,内部区域418可由第一基材410和第二基材416之间的空间(例如环形区域)限定。在一些实施方案中,第一基材410可设置以容纳接触液体,从而使得置于间隙区域414中的浸渍液体420限定了与所述接触液体接触的第三表面。在一些实施方案中,所述装置可为容器。

[0186] 在一些实施方案中,容器也可包括经液体浸渍的表面。图14显示了容器500的一部分,容器500包括限定了用于容纳液体混合物530的内部区域518的外表面516和内表面510。在内表面510上设置多个固体特征512,由此限定了设置用于接受浸渍液体520的间隙区域514。间隙区域514通过毛细力保持被浸渍液体520浸渍。对置于容器的内部区域518中的液体混合物530进行设置以使得液体混合物530包含乳化或溶于其中的浸渍液体520,从而使得液体混合物530可将浸渍液体520供应至间隙区域514中。例如,内表面510可具有第一滚动角,且浸渍间隙区域514的浸渍液体520限定了具有第二滚动角的与液体混合物530接触的接触表面,从而使得第二滚动角小于第一滚动角。置于容器500中的液体混合物530的流动(如箭头CC所示)可将一部分浸渍液体530从间隙区域514中移除(如箭头DD所示)。配制液体混合物530以包含浸渍液体并将浸渍液体供应至间隙区域514,从而保持第二滚动角小于第一滚动角。因此,液体混合物530可替换间隙区域514的损失浸渍液体520(如箭头EE所示),由此提高容器500的经液体浸渍的表面的寿命。

[0187] 在一些实施方案中,液体混合物530可为多相液体。在一些实施方案中,可配制多相液体以使得当容器500的内表面510的温度由第一温度变化至第二临界温度时,该多相液体变得不稳定且分离成两个不同的本体相。在一些实施方案中,可配制液体混合物530以转变成不稳定的超饱和条件,从而使得在内表面上诱导浸渍液体成核。在该实施方案中,可将内表面510保持在一定温度下,从而使得在内表面510的温度下,浸渍液体在接触液体中的溶解度小于浸渍液体材料的浓度,由此导致过饱和的接触液体且诱导浸渍液体在表面上成核。

[0188] 在一些实施方案中,间隙区域514可通过浸渍液体520由与内表面510接触的蒸气

相冷凝而再次供应浸渍液体520。在该实施方案中,可将内表面510保持在一定温度下,从而使得在内表面510的温度下的饱和浓度低于浸渍液体物质在蒸气中的浓度。在一些实施方案中,可将非溶剂添加至浸渍液体520中以将其溶解度降至低于非溶剂溶解时的浓度。

[0189] 在一些实施方案中,装置可包括管或导管,其包括经液体浸渍的表面和围绕该管或导管同心设置的浸渍液体储槽。现在参照图15A和15B,装置600可包括具有第一直径或另外的横截面的管602。管602限定了通过其中的内部区域604,该内部区域604设置用于允许接触液体(例如本文所述的任何接触液体)流过内部区域604,例如以箭头FF所示的方向流过。在管602的侧壁上限定多个通孔或互连孔或腔606。通孔606可具有圆形、正方形、矩形、多边形、椭圆形或任何其它合适形状的横截面。在一些实施方案中,通孔606可为锥形的、倒角的或波形的。在一些实施方案中,通孔606可具有一定的尺寸和形状,或者给定合适的化学性,从而允许浸渍液体620通过其中,但阻止接触液体通过通孔606(如本文所示)。在一些实施方案中,孔606可具有如下直径、特征尺寸或另外的横截面:约10nm、100nm、1 μ m、2 μ m、4 μ m、6 μ m、8 μ m、10 μ m、20 μ m、30 μ m、40 μ m、50 μ m、60 μ m、70 μ m、80 μ m、90 μ m、100 μ m、200 μ m、300 μ m、400 μ m、500 μ m、600 μ m、700 μ m、800 μ m、900 μ m、1mm、5mm或约10mm,包括介于其间的所有范围。通孔/孔606可通过合适的方法形成,例如钻孔、蚀刻、刺、激光切割、机加工、穿孔、模制、印刷,或者通过它们的组合的任何其它合适的方法形成。在一些实施方案中,多孔材料表面是多个固体特征构成的经液体浸渍的表面。在一些实施方案中,管602可由固有的多孔材料形成,例如陶瓷、聚合物、纤维,它们的组合的任何其它合适的多孔材料。管602的内表面610可包括多个固体特征,所述固体特征被浸渍液体620浸渍,从而限定了经液体浸渍的表面。通孔606可在将经液体浸渍的表面的固体特征置于管侧壁的内表面上之前形成,或者在设置固体特征之后形成。

[0190] 护套614围绕管602设置且可具有基本上与管602长度类似的长度,或者小于管602长度的任何长度,例如比管长度短得多的长度。护套614和管602之间的区域限定了储槽616。将浸渍液体620置于空间616中,从而使得浸渍液体620经由通孔606与置于管602侧壁的内表面610上的经液体浸渍的表面流体连接。以此方式,护套614设置用于形成围绕管602的浸渍液体620的储槽。护套614的末端可例如用堵塞物(例如塞子、橡胶垫、密封环、凸缘形轴套、胶粘剂等)封闭,以防止浸渍液体620从护套614的末端泄露。例如由于接触液体中的剪切或夹带而从经液体浸渍的表面损失的任何浸渍液体620可被来自空间616的浸渍液体620替代。在一些实施方案中,浸渍液体620可以以被动方式如通过毛细管作用、文丘里效应、压力差或重力流由空间616连通至经液体浸渍的表面。通孔606可具有一定的尺寸或形状以控制浸渍液体620至经液体浸渍的表面的流量和/或压力。在一些实施方案中,可使用主动泵送机构将浸渍液体620由空间616连通至经液体浸渍的表面。该类泵送机构可包括例如离心泵、重力泵、虹吸泵、蠕动泵、隔膜泵、注射泵、气泵、真空泵、手动泵,或任何其它合适的泵送机构。此外,可使用装设仪器如流量阀、流量计、控制器、PID控制器、压力计或任何其它装设仪器来控制浸渍液体620至经液体浸渍的表面的流量。例如,可调节浸渍液体620的流量以确保固体特征被浸渍液体620完全浸渍。泵送机构也可与浸渍液体620的外部储槽连通,且将浸渍液体620由外部储槽连通至空间616。在一些实施方案中,可在空间616中所含的浸渍液体620上施加正压以防止接触液体经由通孔606流入空间616中。在一些实施方案中,可控制压力以例如提供浸渍液体620至经液体浸渍的表面的所需流量。尽管显示为具有

护套614,然而在一些实施方案中,装置600可包括T形管、Y形管、薄膜、连接容器、在线混合器或可提供浸渍液体620储槽的槽。

[0191] 在一些实施方案中,装置可包括管或导管,其包括经液体浸渍的表面和围绕仅一部分管或管道同心设置的浸渍液体储槽。例如,图16显示了装置700的一部分的侧视截面图。装置700包括具有第一直径或另外的横截面的管702。管702限定了内部体积704,其设置用于允许接触液体(例如本文所述的任何接触液体)流过该内部体积,如箭头GG所示。在管702侧壁的一部分705(也称为“通孔部分”)上设置多个通孔706。通孔706可基本上类似于就装置600所述的通孔606,因此此处不进一步详细描述。管702的内表面710可包括多个固体特征,其被浸渍液体720浸渍,从而限定了经液体浸渍的表面。

[0192] T形管714围绕通孔部分705同心设置。T形管714具有显著大于管702第一直径的第二直径,从而使得管702的侧壁和T形管714限定了介于其间以容纳浸渍液体720的补充供料的储槽716。储槽716经由通孔706与设置在通孔部分705内表面710上的经液体浸渍的表面流体连通。以此方式,T形管714设置用于形成围绕管702的包括通孔706的部分的浸渍液体720的同心储槽716。例如由于接触液体中的剪切或夹带而从经液体浸渍的表面损失的任何浸渍液体可由储槽716补充至经液体浸渍的表面。补充浸渍液体720可经由毛细管作用扩散至经液体浸渍的表面的未被通孔706服务的部分,从而使得在整个经液体浸渍的表面保持大致恒定的浸渍液体720液位(即,保持浮出面积比例 Φ)。T形管714可经由导管718与浸渍液体720的外部储槽(未示出)流体连接。以此方式,储槽716可保持浸渍液体720的恒定供料。在一些实施方案中,浸渍液体720可以以被动方式如通过毛细管作用、文丘里效应、压力差或重力流由储槽716连通至经液体浸渍的表面。在一些实施方案中,可使用主动泵送机构将浸渍液体720由储槽716连通至经液体浸渍的表面。该类泵送机构可包括例如重力泵、离心泵、气泵、真空泵、注射泵、虹吸泵、蠕动泵、手动泵,或任何其它合适的泵送机构。此外,可使用装设仪器如流量阀、流量计、控制器、PID控制器、压力计或任何其它装设仪器来控制浸渍液体720至经液体浸渍的表面的流量。例如,可调节浸渍液体720的流量以确保固体特征被浸渍液体720完全浸渍。泵送机构也可与浸渍液体720的外部储槽连通,且将浸渍液体720由外部储槽连通至空间716。尽管显示为具有单一通孔部分705,然而在一些实施方案中,管702可包括多个通孔部分。通孔部分可位于沿管702长度的预定位置。各通孔部分可具有围绕该通孔部分设置的T形管714。各T形管714可设置用于提供围绕本文所述的各通孔部分的浸渍液体720储槽。以此方式,可将浸渍液体720在沿管702整个长度的预定位置处供应至经液体浸渍的表面。在一些实施方案中,液体递送机构可间断地位于管702的段中,从而维持经液体浸渍的表面。在一些实施方案中,液体递送机构和浸渍液体720可提供在要求浸渍液体720补充供料的储槽、器皿或任何装置和/或工艺设备中的不同位置和高度处。来自各通孔部分705的补充浸渍液体720可扩散至经液体浸渍的表面的不具有通孔706的位置,从而使得可在整个经液体浸渍的表面保持大致恒定的浸渍液体720液位。尽管显示为具有T形管714,然而在一些实施方案中,装置700可包括可提供浸渍液体720储槽的夹套、Y形管、薄膜、连接器皿或槽,或它们的任意组合。

[0193] 在一些实施方案中,管702或本文所述的任何其它管的内表面可通过喷砂机械蚀刻,从而形成多个固体特征。然后,可在管702的侧壁中机械钻入一系列孔或通孔。可在孔上方设置形成浸渍液体720储槽的夹套或T形管以产生液体递送机构。在一些实施方案中,在

机械蚀刻后,可对管702的内表面进行表面改性如通过溅射喷涂,从而改变固体特征的表面能。

[0194] 在一些实施方案中,经液体浸渍的表面中所含的固体特征可设置用于限定通过其中的通孔如就装置600或700所述的通孔606或706。例如,在一些实施方案中,固体特征可包括蜂窝状结构,从而使得各蜂窝结构的边缘用作固体特征(例如用作具有约 $2\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 或至多约 $200\mu\text{m}$ 高度的鳍状物),且在由边缘围绕的部分中限定通孔。在一些实施方案中,固体特征可包括方形桩或锥形桩,其中在接近桩基底的桩之间的间隙空间中限定通孔。在一些实施方案中,固体特征可包括沟槽如连续沟槽或图案化的沟槽(例如类似于轮胎胎面),其中与浸渍液体储槽流体连通的通孔(例如微孔、狭缝或孔)与所述沟槽相交。在一些实施方案中,固体特征可包括环形、圆形、椭圆形、圆柱形、管形、凸出的杯形、筛孔形、菱形或任何其它多边形固体特征,其具有中空芯,从而使得该固体特征限定了通过其中的通孔。

[0195] 在一些实施方案中,液体再供应机构可包括海绵。现在参照图17,经液体浸渍的表面800包括表面810,其包括多个固体特征(出于清楚的原因,未示出)和置于由固体特征限定的间隙区域中的浸渍液体820。表面810、固体特征和浸渍液体820可包括本文所述的任何表面、固体特征或浸渍液体。海绵814设置在表面810的一端。海绵814与浸渍液体820的储槽816连接,从而使得储槽816经由海绵814与经液体浸渍的表面流体连通。压缩机构815与海绵814连接。压缩机构815可设置用于周期性或者根据需要如箭头A所示压缩海绵814,从而将浸渍液体820的补充供料与经液体浸渍的表面800连通。

[0196] 海绵再供应机构可例如用于将浸渍液体再供应至漆盘,所述漆盘包括置于其上的经液体浸渍的表面。图17中所示的液体再供应机构可用于在倾倒漆之前,将浸渍液体手动供应至经液体浸渍的表面。所述漆可在使用后倾出,且海绵可被再次压缩,从而在再次将漆倾倒至盘上之前再供应浸渍液体。在一些实施方案中,经液体浸渍的表面可设置在洗衣洗涤剂盖的内表面上。在该实施方案中,可使海绵液体递送机构与一部分经液体浸渍的表面接触且压缩以连通新鲜浸渍液体。这可在洗衣洗涤剂的倾倒循环期间进行。在该实施方案中,可由用户手动使海绵与表面接触,或者可将海绵置于洗衣容器的开口处,从而使得每次在洗衣洗涤剂盖拧在容器上时,海绵受到压缩。

[0197] 在一些实施方案中,用于容纳接触液体的容器可包括可根据需要启动的液体递送机构。现在参照图18A和18B,容器90(例如洗涤剂瓶的盖)包括侧壁902。经液体浸渍的表面900(例如本文所述的任何经液体浸渍的表面)设置在容器90侧壁902的内表面上。包含一定体积的浸渍液体920的储槽904设置在侧壁906上如容器90的基底上。储槽包括可变形部分906,其可通过施加压力而变形如弯曲或以其它方式移位。阀908如隔膜、蝶阀、压力阀或任何其它合适的阀门设置在储槽904的基底上。阀908可设置用于防止所述体积的浸渍液体920与由容器90限定的内部体积连通,直至浸渍液体920的压力增大至高于特定阈值。例如,在图18A所示的第一设置中,储槽904可填充有浸渍液体920供料。用户可沿箭头B所示的方向在可变形部分906上施加力,从而促使容器变为图18B所示的第二设置。在第二设置中,可变形部分906变形,由此使储槽904的体积减小。这在置于储槽904中的浸渍液体920上施加压力。该压力可足以将浸渍液体920如箭头C所示从阀908中排出,由此将浸渍液体再供应至经液体浸渍的表面900。

[0198] 在一些实施方案中,装置可包括具有内径的第一管或导管。所述装置也可包括具

有基本上与第一管的内径相似的外径的第二管或导管,从而使得第二管可以以紧公差装配至第一管的内腔中。本文所述的经液体浸渍的表面可设置在第二管侧壁的内表面上,该经液体浸渍的表面为流经第二管内腔的接触液体的非润湿性表面。第二管的侧壁可为中空的、具有沟槽的、粗糙化的或者以其它方式结构化,从而使得在第一管和第二管之间形成用于容纳浸渍液体补充供料的储槽。此外,可将通孔或孔限定通过第二管的侧壁,从而允许浸渍液体的补充供料由储槽连通至经液体浸渍的表面,其中浸渍液体还从外部供料(未示出)流入储槽中。在一些实施方案中,浸渍液体可以以被动方式如通过毛细管作用、文丘里效应、压力差或重力流由储槽连通至经液体浸渍的表面。在一些实施方案中,可使用主动泵送机构将浸渍液体由储槽连通至经液体浸渍的表面。该类泵送机构可包括例如重力泵、虹吸泵、蠕动泵、手动泵、气泵或任何其它合适的泵送机构。此外,可使用装设仪器如流量阀、流量计、压力传感器、控制器或任何其它装设仪器来控制浸渍液体至经液体浸渍的表面的流量。

[0199] 在一些实施方案中,装置可包括管或导管,其包括与所述管和另一管、配件或容器的末端连接的浸渍液体储槽。例如,在一些实施方案中,管或另外的导管可为无缝管,其包括置于该管内表面上的经液体浸渍的表面。浸渍液体的储槽可与该管的上游端或上游部分连接如借助法兰、配件或任何其它合适的连接机构。储槽可用于将浸渍液体连续或根据需要供应至经液体浸渍的表面。在一些实施方案中,储槽可为包含预定量浸渍液体的可互换或一次性法兰配件。浸渍液体可与经液体浸渍的表面连通,直至来自法兰配件的浸渍液体被消耗掉。然后,可用另一法兰配件储槽替代该储槽,或者用浸渍液体再次填充如在该管的预定维修期间。在一些实施方案中,两个管两端之间的间隙可包括上文所述的浸渍液体流经其中的通孔(例如狭缝)。间隙例如可通过采用T将管固定原位来保持,其中间隔器通过限定的间隙空间(例如0.1-1mm)保持管隔开。

[0200] 在一些实施方案中,可使用加压递送系统将浸渍液体再次供应至设置在内表面或管、导管、容器或任何其它表面上的经液体浸渍的表面。例如,可在管的上游或下游端、在混合槽的边缘、在输送器的上方、在料斗处或者在容器的开口处(它们包括经液体浸渍的表面)设置高功率喷射器、鼓风机、喷枪或任何其它合适的加压递送系统。加压递送系统可设置用于递送浸渍液体的高压射流或喷流,从而使得置于经液体浸渍的表面上的任何接触液体被从经液体浸渍的表面推走,且使补充浸渍液体与经液体浸渍的表面连通。在一些实施方案中,所述装置可包括返回装置以允许将过量的浸渍液体从表面带走,例如至外部储槽。例如,可借助重力、毛细管作用将浸渍液体从表面抽走,可使用泵送机构(例如正压泵、虹吸泵等)或任何其它合适的机构从表面移除过量的浸渍液体。

[0201] 在一些实施方案中,浸渍液体也可通过成核供应如通过从蒸气相冷凝,或者通过使浸渍液体由包含浸渍液体的接触液体溶液直接成核。在一些实施方案中,浸渍液体的流动也可作为渗透驱动的,或者经由浓度梯度驱动。在一些实施方案中,接触液体前方的浸渍液体润湿脊在其通过部分贫含浸渍液体的间隙区域时可补充多个特征的间隙区域。

[0202] 在一些实施方案中,经液体浸渍的表面可包含浸渍液体,其可为铁磁性液体,即具有磁性的液体(例如包含亚铁或磁性微米或纳米颗粒的浸渍液体)。在该实施方案中,固体特征可为磁性的或非磁性的。可使用磁场来稳定固体特征之中和/或之上的铁磁性浸渍液体。此外,可设置磁场以维持由固体特征限定的间隙区域中的铁磁性浸渍液体的补充供料。

例如,磁场可通过在经液体浸渍的表面上方拖曳磁场而磁力拉动固体特征上的过量体积的铁磁性浸渍液体。在一些实施方案中,包含铁磁性浸渍液体的经液体浸渍的表面可设置在容器侧壁的内表面上。在该实施方案中,可使用磁场来以快速方式向容器的内表面再次供应铁磁性浸渍液体。容器可包括洗涤剂杯、器皿、槽或本文所述的任何其它容器。在将铁磁性液体的补充供料供应至经液体浸渍的表面之后,可移除磁场,从而使得铁磁性浸渍液体的补充供料保留在经液体浸渍的表面所含的固体特征所限定的间隙区域中。

[0203] 由接触液体所夹带的经夹带的浸渍液体的分离

[0204] 本文所述的任何浸渍液体供应体系也可设置用于抽取浸渍液体,由此在离开管之前将浸渍液体与接触液体分离。该分离设备可置于管的末端或者具有经液体浸渍的表面的管区域的末端。这可减少在管出口处与接触液体一起释放的液体量。通过其从表面贫化浸渍液体的机构可为被动式的(例如通过毛细管作用)或者主动式的,例如将液体从表面泵送走(例如通过保持储槽压力低于管中的压力)。为了防止接触液体通过孔或通孔进入液体储槽中,可确定孔的尺寸为足够小以提高突破压力(即,克服毛细管压力差所需的压力差)。或者,孔可为较大的,条件是置于孔(例如筛孔)上方的多个固体特征具有极小的孔以提高突破压力。对s为管材料还希望的是 $\theta_{1s(w)} < \theta_c$,此外对s为包括多个特征的材料希望的是 $\theta_{1s(w)} < \theta_c$ 。

[0205] 经液体浸渍的表面(例如经液体浸渍的表面100、200或本文所述的任何其它经液体浸渍的表面)可使用各种方法形成。图19显示了用于形成经液体浸渍的表面的示例性方法80的流程图。在一些实施方案中,形成经液体浸渍的表面的方法80包括将多个固体特征置于具有第一滚动角的第一表面上(82)。例如,固体特征可通过自顶向下制造方法、喷涂、浸涂、旋涂或本文所述的任何其它方法形成。将浸渍液体施加至第一表面(84),从而使得浸渍液体填充介于多个固体特征之间的间隙区域,且形成具有比第一滚动角小的第二滚动角的第一表面。浸渍液体可使用喷涂、浸涂、旋涂、倾注、气相沉积方法或者通过本文所述的任何其它方法施加。所述方法进一步包括再次施加浸渍液体以保持第二表面的第二滚动角(86)小于第一滚动角。这可例如保持经液体浸渍的表面的超疏水性或者非润湿性。任选地,可由与置于间隙区域中的浸渍液体接触的液体混合物施加浸渍液体(88)。所述液体混合物可用于首次施加浸渍液体,或者补充置于在固体表面上形成的多个固体特征的间隙区域中的一定量浸渍液体。在一些实施方案中,浸渍液体可由液体递送机构再次施加,所述液体递送机构可与经液体浸渍的表面的间隙区域流体连接。在一些实施方案中,液体递送机构可通过毛细管作用与间隙区域流体连接。在一些实施方案中,液体递送机构可通过压力差(例如由泵送机构产生的压力差)或它们的组合与间隙区域流体连接。

[0206] 下文显示了经液体浸渍的表面和液体再供应机构的各个实施例。这些实施例仅仅出于示意性目的,并非意欲限制本发明的范围。

[0207] 包括由蜂蜡形成的固体特征的经液体浸渍的表面

[0208] 图20A显示了包括PET表面的经液体浸渍的表面的SEM图像。将蜂蜡在乙醇中的悬浮液喷涂至PET表面。使乙醇蒸发,从而留下置于PET表面上的蜂蜡颗粒,从而形成固体特征。然后将浸渍液体喷涂至PET表面上,从而形成经液体浸渍的表面。图20B显示了置于蜂蜡颗粒之中和之上的浸渍液体。观察到极低的 ϕ ,且浸渍液体置于基本上所有固体特征上。

[0209] 通过蚀刻形成的铝表面上的层次固体特征

[0210] 将铝表面在酸性溶液中化学蚀刻以使表面粗糙化并形成固体特征(即,织构)。将所述表面在超声器中用丙酮清洁以移除污垢和污染物。将清洁的基材在室温下浸入2.5M HCl溶液中达约8分钟。具有较高粗糙度的织构可通过将表面暴露于HCl达较长时间而获得。在蚀刻后,将表面用去离子水充分冲洗,然后浸入沸水中达约20分钟。这导致在两个长度标度上形成层次固体特征。图21A显示了在形成固体特征后的铝表面的SEM图像,其显示了较大的特征;图21B显示了一部分织构化铝表面的放大图,其显示了较小的特征。通过干涉分析法测得的表面复杂性为约95%,这等于约1.95的wenzel粗糙度。然而,该粗糙度参数不能说明图21A中所示的层次纳米特征。因此,实际的铝wenzel粗糙度可能要高得多。

[0211] 通过喷砂形成的不锈钢表面上的固体特征

[0212] 借助细尺寸碳化硅砂粒对不锈钢表面进行喷砂。所述不锈钢表面在约100psi压力下喷砂约30秒。将所述基材用水充分冲洗,然后用丙酮和异丙醇清洁以从不锈钢表面移除过量的砂粒和碎屑。图22A显示了不锈钢表面的SEM图像,图22B显示了一部分不锈钢表面的放大图。表面的复杂性为约35%,这等于约1.35的wenzel粗糙度。

[0213] 对具有不同粘度浸渍液体的经液体浸渍的表面冷凝的阻碍

[0214] 图23a显示了包含100cSt硅油作为浸渍液体的第一经液体浸渍的表面。图23c显示了包含10cSt硅油的第二经液体浸渍的表面。在置于设定为约-20℃温度的室中的同时,使用Peltier冷却器将这两种经液体浸渍的表面冷却至约-5℃的温度。该极高的冷却足以克服图23c的第二经液体浸渍的表面中所含的10cSt硅油的遮蔽现象。在第二经液体浸渍的表面上冷凝的水滴具有半球形状。与此相反,即使在该高度的过冷下,第一经液体浸渍的表面中所含的较高粘度100cSt油凝聚的阻碍要大得多。如图23b中所示的一部分第一经液体浸渍的表面的放大图中所示的那样,相对于在第二经液体浸渍的表面上观察到的球度,第一经液体浸渍的表面的水滴的球度显著更低。此外,水滴的凝聚显著减少。

[0215] 置于各种经液体浸渍的表面的不同接触液体的流动参数

[0216] 本实施例显示了一系列实验的结果,所述实验包括使多个不同的外部相在多个不同的被不同浸渍液体浸渍的固体表面上流动。所实施的实验结果示于下表3中。在下表3中, $\theta_{os(a),后退}$ 为浸渍液体(例如硅油,下标“o”)在空气(下标“a”)存在下在表面(下标“s”)上的后退接触角,且其中 $\theta_{os(e),后退}$ 为浸渍液体(例如硅油,下标“o”)在外部相(下标“e”)存在下在表面(下标“s”)上的后退接触角。 $\theta_c^* = \cos^{-1}(1/r)$ 为在织构化基材上的临界接触角,且 α^* 为滚动角。

[0217] 表3:滚动角的实验测定

[0218]

外部相 (e)	固体 (s)	浸渍液 体(o)	$\theta_{os(a), \text{后退}}$ (°)	$\theta_{os(e), \text{后退}}$ (°)	$\text{Cos}^{-1}(1/r)=\theta_c^*$ (°)	$\theta_{os(a), \text{后退}},$ $\theta_{os(e), \text{后退}} < \theta_c^*$	α^* (°)
蛋黄酱	CW	PDC	0	37	47	是	5
牙膏	CW	PDC	0	25	47	是	3
牙膏	WPTFE	PDC	20	67	50	否	45
WB漆	WPTFE	PDC	20	67	50	否	65
WB漆	WPTFE	Krytox 1506	2	35	50	是	15
花生酱	WPTFE	PDC	20	90	50	否	70
花生酱	WPTFE	CL	5	35	50	是	20
去离子 水	经OTS处 理的硅	硅油	0	0	60	是	~1
去离子 水	硅	硅油	0	122	60	否	即使在90° 也不滚动

[0219] 滑动角使用500 μ l体积的外部流体(除了水)测量,对此使用5 μ L液滴。观察到在其中 $\theta_{os(e), \text{后退}} < \theta_c^*$ 的实验中,滚动角 α^* 小(例如小于或等于20°),而在其中 $\theta_{os(e), \text{后退}} > \theta_c^*$ 的情况下,滚动角 α^* 大(例如大于或等于40°)。

[0220] 上表3中所示的实验数据中所用的硅表面为10 μ m硅方形桩(10 $\times$ 10 $\times$ 10 μ m),其具有10 μ m的桩间距。10 μ m硅方形微桩使用光刻图案化且使用深反应离子蚀刻(DRIE)蚀刻。使用piranha溶液将织构化的基材清洁并使用溶液沉积法用十八烷基三氯硅烷(OTS,获自Sigma-Aldrich)涂覆。

[0221] 上表3中所示的“WPTFE”表面由喷涂至PET基材上的7:1Teflon颗粒和Toko LF Dibloc蜡的混合物的喷涂混合物构成。巴西棕榈蜡(CW)表面由喷涂至PET表面上的PPE CW构成。浸渍液体为丙烯二(辛酸酯/癸酸酯) (“PDC”)、Krytox 1506、DOW PMX 200硅油、10cSt (“硅油”)和Christo-lube EXP 101413-1 (“CL”)。所用的外部相为蛋黄酱、牙膏(例如Crest超白牙膏)和红水基漆。Wenzel粗糙度r使用Taylor hobson干涉分析仪测量。尽管不能容易地获得 ϕ 的精确估计值,然而在干涉分析仪中观察到,对表中所述的所有经浸渍的表面而言, ϕ 远远小于0.25;并且测试且使用0.25作为我们表面的 ϕ 的上限值,我们确定 $\cos^{-1}((1-\phi)/(r-\phi))=\theta_c$ 比 θ_c^* 的值大不超过5°。

[0222] 具有经液体浸渍的表面的导管和T形管储槽

[0223] 图24显示了管“管1”,其包括置于管1侧壁的内表面上的经液体浸渍的表面。在管

的内表面上通过用悬浮在乙醇中的蜂蜡颗粒的溶液充入该管并排空溶液达30秒而形成固体特征。从排空后残留在表面上的溶液蒸发溶剂时,留下织构化表面。通过喷涂用丙二醇二癸酸酯/二辛酸酯浸渍固体特征,从而形成经液体浸渍的表面。所述管包括通孔部分。在通孔部分中通过动力钻孔限定具有约1/32英寸(0.79mm)直径的多个通孔。在通孔部分周围设置T形管,从而使得T形管限定了用于容纳浸渍液体的补充供料的本地储槽(如图16示意性地描述)。将导管与具有较大直径的T形管连接,从而连通来自外部储槽的恒定浸渍液体供料。在导管中安装流量阀,从而使得可控制浸渍液体至T形管的流量。将管1经由设置用于控制接触液体通过管1的流量的流量阀与用作接触液体的牙膏的槽连接。在所有实验期间,槽压保持在约5psi下。图25显示了接触液体流量阀打开和接触液体流经管1。图25获自打开阀门后约1分20秒,其显示非牛顿接触液体足够快地在管中流动,而很少或不粘附在管的侧壁上。还打开浸渍液体阀,从而使得浸渍液体的补充供料经由孔与经液体浸渍的表面连通。接触液体的流量为约13克/秒,同时浸渍液体的流量保持为约0.006克/秒。浸渍液体与接触液体的流量之比为约0.04%。

[0224] 图26显示了接触液体通过管1-4的流量的图。比较管1的流量、通过不包括经液体浸渍的表面或浸渍液体储槽的第二管“管2”的接触液体流量、通过包括经液体浸渍的表面但不包括浸渍液体储槽的第三管“管3”的接触液体流量,和通过包括浸渍液体储槽而在管内表面上不具有多个固体特征的第四管“管4”的接触液体流量。管2具有最小的接触液体流量,其在整个实验持续期间保持为约0.4克/秒。管3具有比管2显著更高的接触液体流量。管3的流量峰值为约5.4克/秒,但降至约2.5克/秒。管4具有约9.0克/秒的较高初始流量,但显著降至约管2的流量。相反地,管1具有比管2、管3和管4流量显著更高的接触液体流量。管1具有约13克/秒的流量,其在约140秒操作后降至约12克/秒。管4具有约0.15克/秒的液体润滑剂平均流量,这显著高于管1中的约0.006克/秒。尽管液体润滑剂至管4内表面(未涂覆)的流动更大,但接触液体的流量仍远远小于管1(具有连续液体再供应的经液体浸渍的表面)中的接触液体的流量。

[0225] 尽管上文已描述了系统、方法和设备的各实施方案,然而应理解的是它们仅以示例而非限制的方式给出。当上述方法和步骤表明特定事件以特定顺序发生时,受益于本发明的本领域技术人员会认识到可改变特定步骤的顺序,且该改变是根据本发明的变型。此外,可能的话,特定步骤可以以平行工艺同时实施,以及如上文所述顺序实施。已特别地显示和描述了实施方案,然而应理解的是可对形式和细节进行各种改变。

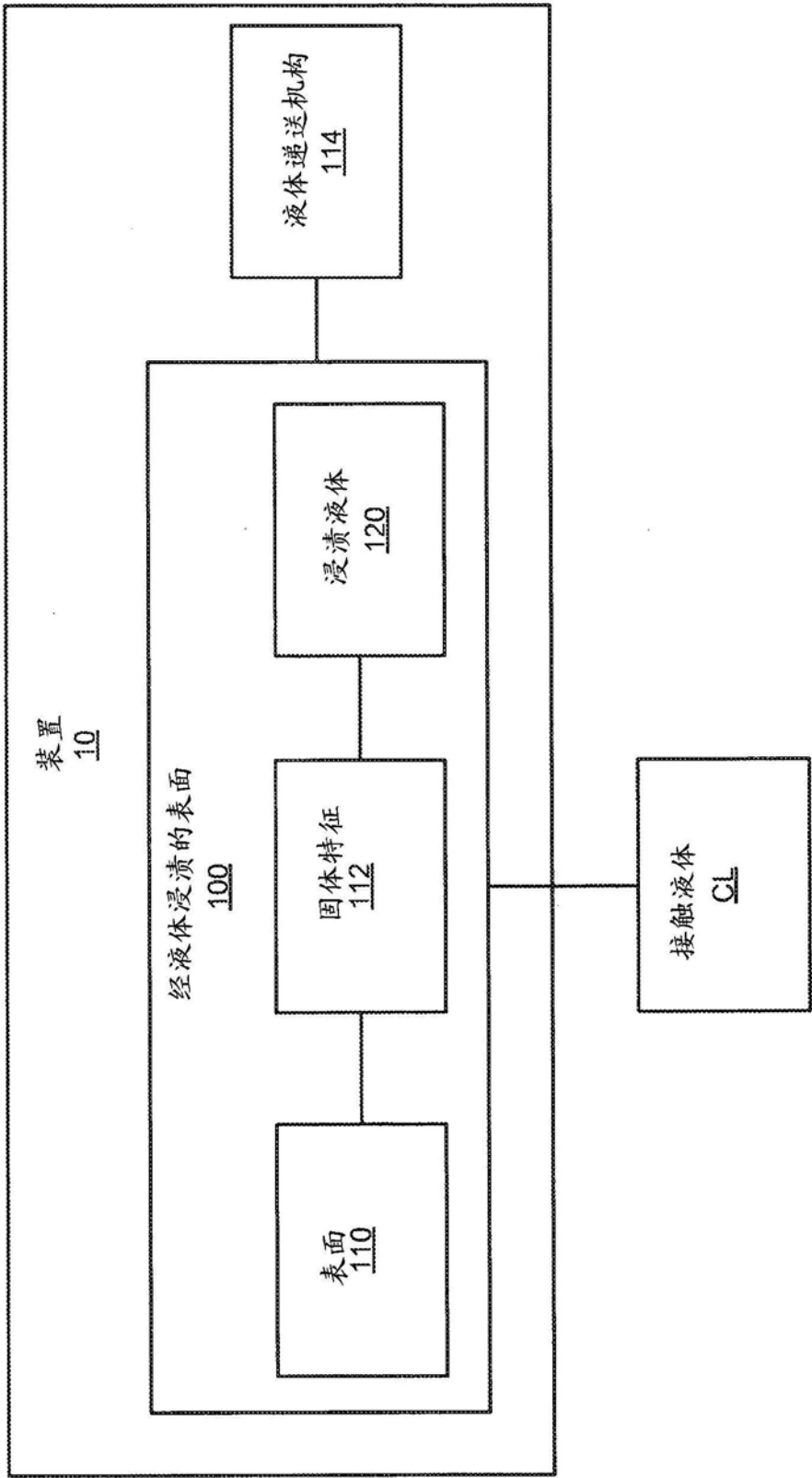


图1

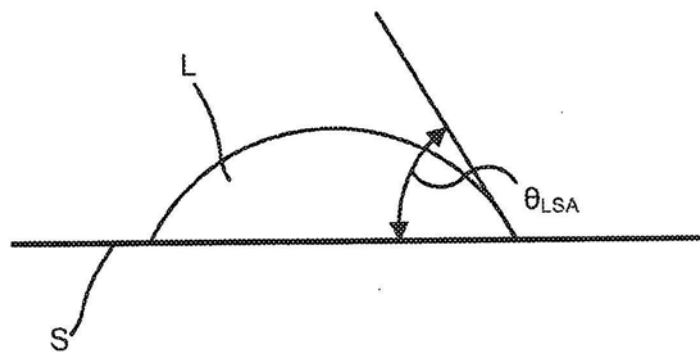


图2A

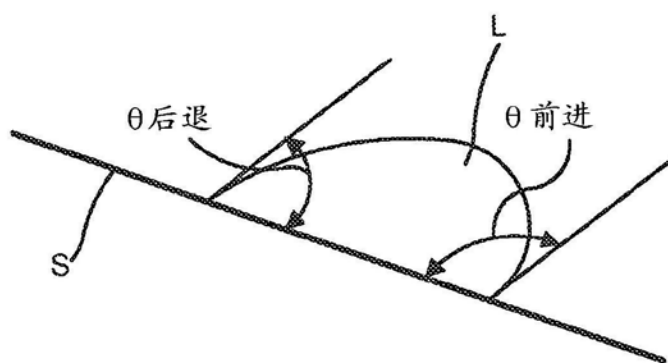


图2B

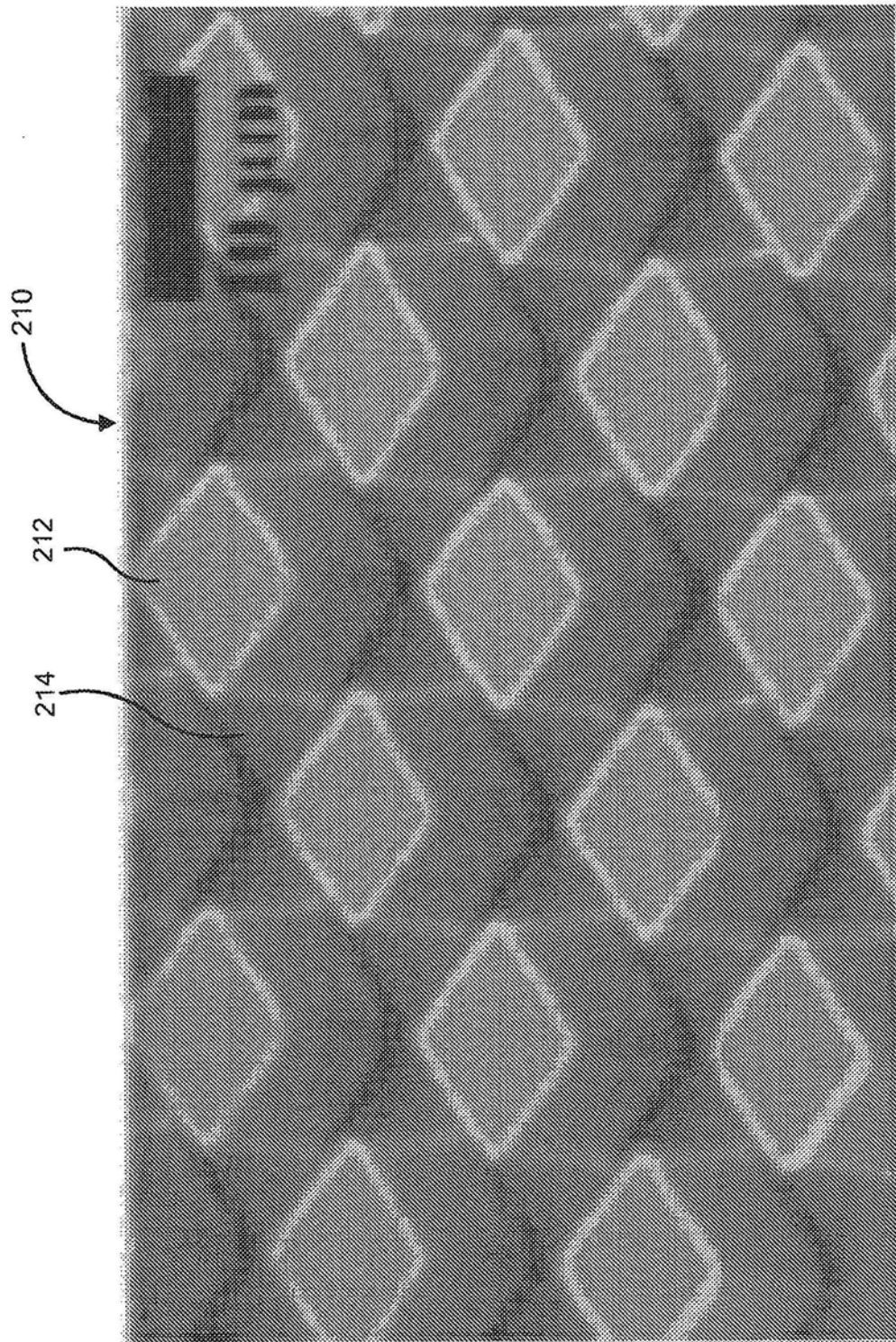


图3

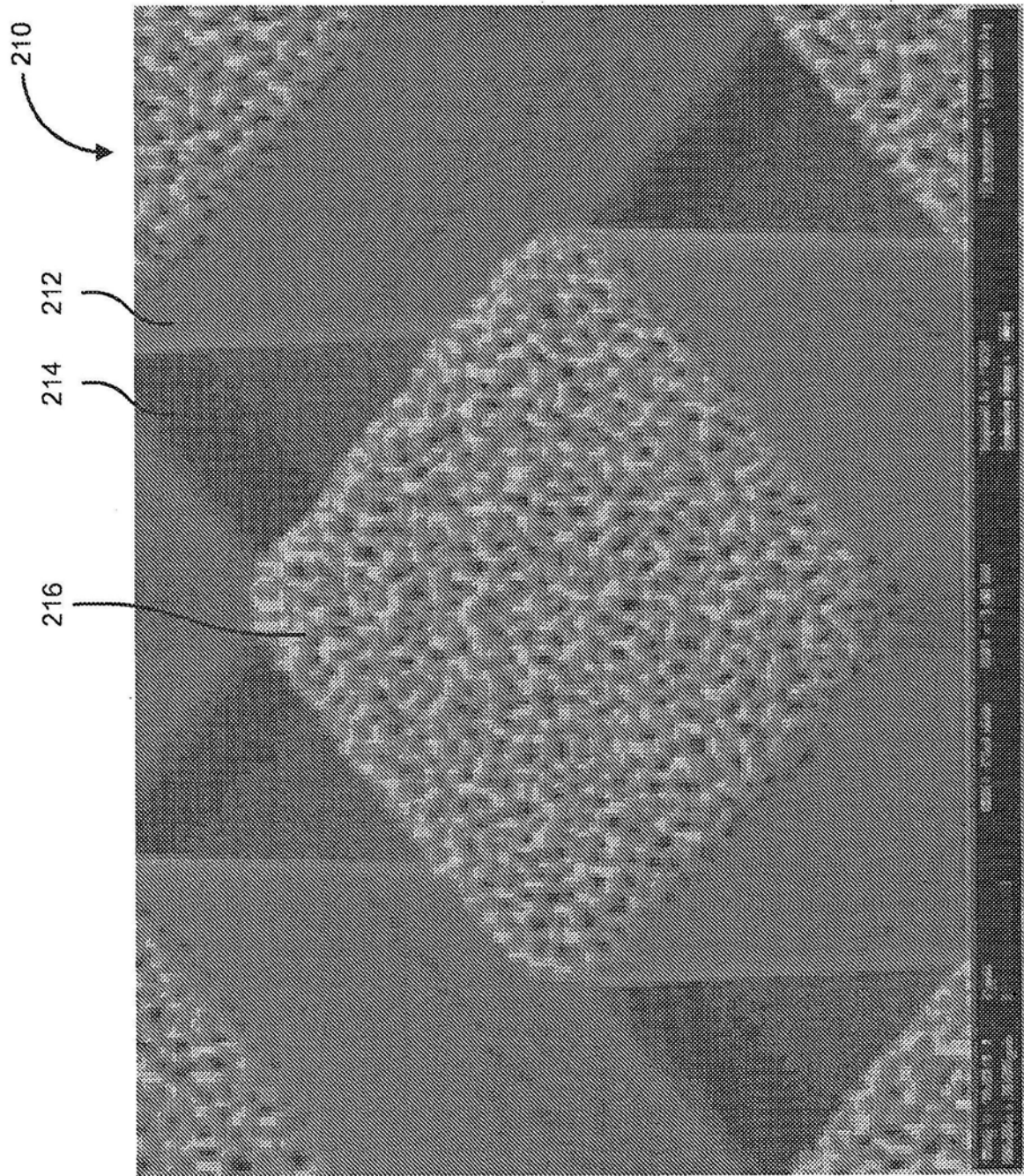
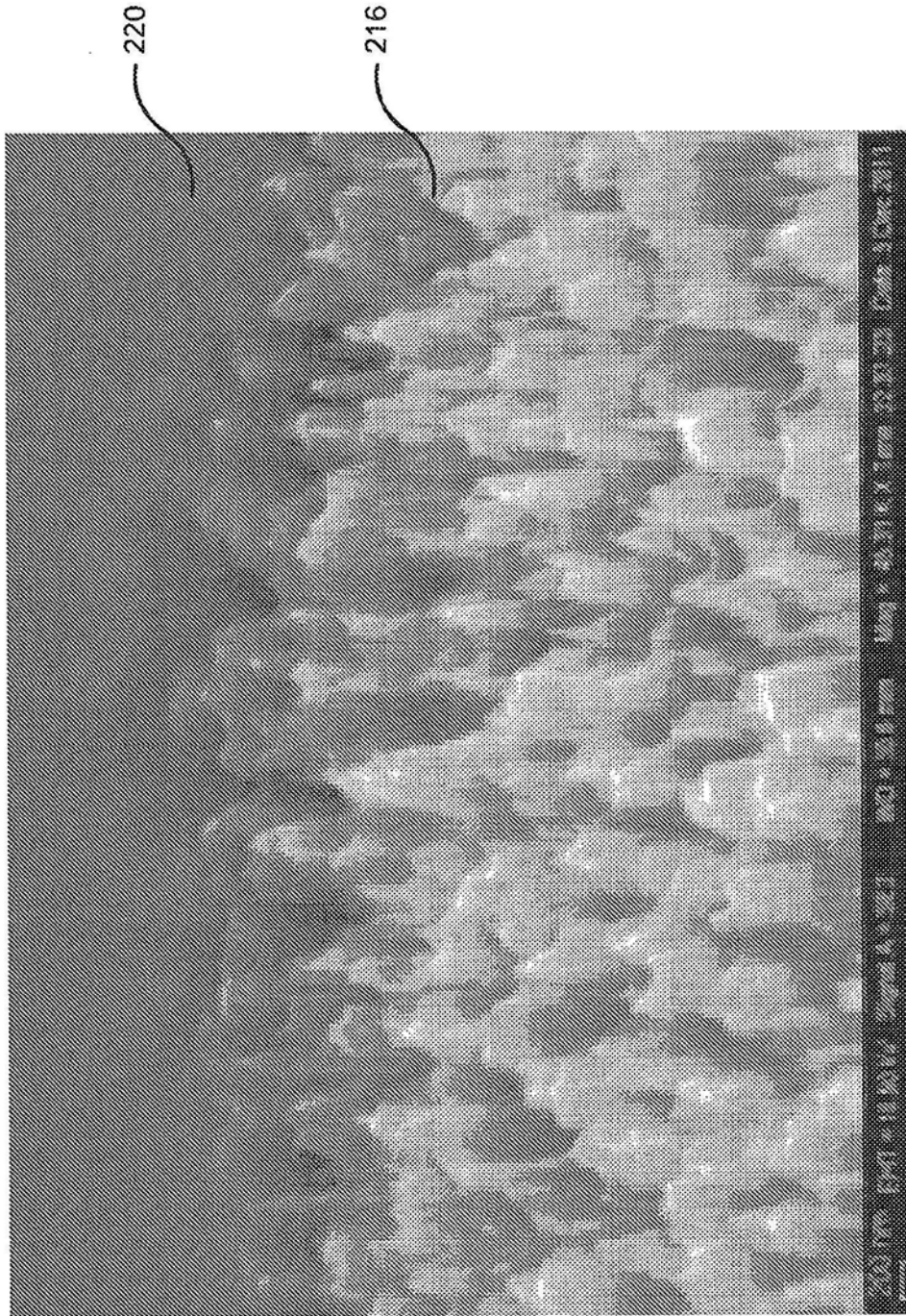


图4



界面	设置	每单位面积的 总界面能	等效准则
油-固体-空气	A1 干的	$E_{A1} = r\gamma_{oa}$	$E_{A1} < E_{A2}, E_{A3}$ $S_{oa(a)} < -\gamma_{oa}\left(\frac{r-1}{r-\phi}\right)$ $\theta_{oa(a)} > \theta_c$
	A2 浸渍的, 浮出的	$E_{A2} = (r-\phi)\gamma_{oa} + \phi\gamma_{sa}$ $+ (1-\phi)\gamma_{oa}$	$E_{A2} < E_{A1}, E_{A3}$ $-\gamma_{oa}\left(\frac{r-1}{r-\phi}\right) < S_{oa(a)} < 0$ $0 < \theta_{oa(a)} < \theta_c$
	A3 密封的	$E_{A3} = \gamma_{oa} + r\gamma_{os}$	$E_{A3} < E_{A2}, E_{A1}$ $S_{oa(a)} \approx 0$ $\theta_{oa(a)} = 0$
油-固体-水	W1 刺穿的	$E_{W1} = r\gamma_{sw}$	$E_{W1} < E_{W2}, E_{W3}$ $S_{sw(w)} < -\gamma_{sw}\left(\frac{r-1}{r-\phi}\right)$ $\theta_{sw(w)} > \theta_c$
	W2 浸渍的, 浮出的	$E_{W2} = (r-\phi)\gamma_{sw} + \phi\gamma_{ow}$ $+ (1-\phi)\gamma_{sw}$	$E_{W2} < E_{W1}, E_{W3}$ $-\gamma_{sw}\left(\frac{r-1}{r-\phi}\right) < S_{sw(w)} < 0$ $0 < \theta_{sw(w)} < \theta_c$
	W3 密封的	$E_{W3} = \gamma_{sw} + r\gamma_{os}$	$E_{W3} < E_{W1}, E_{W2}$ $S_{sw(w)} \geq 0$ $\theta_{sw(w)} = 0$

图8

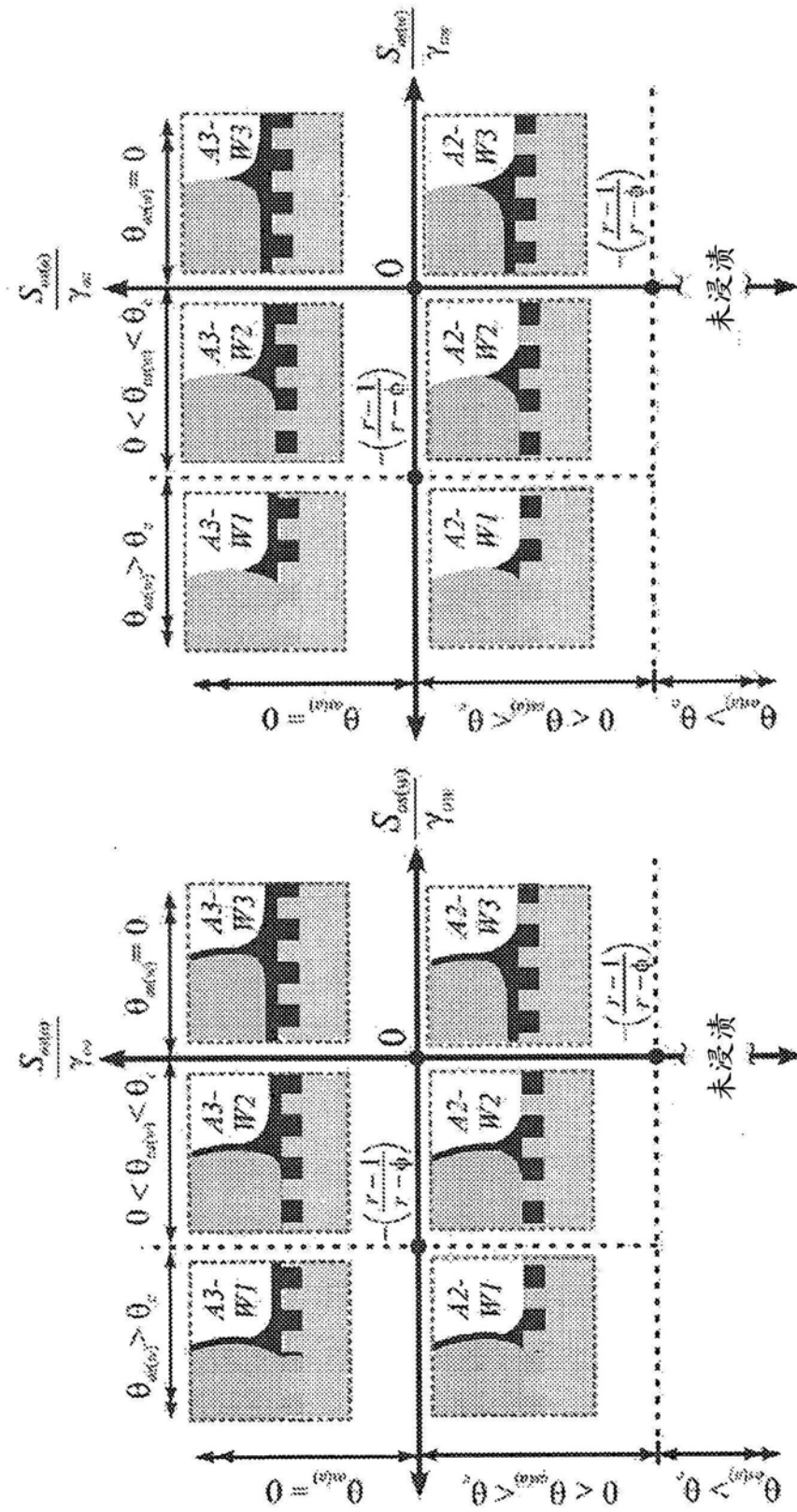


图9

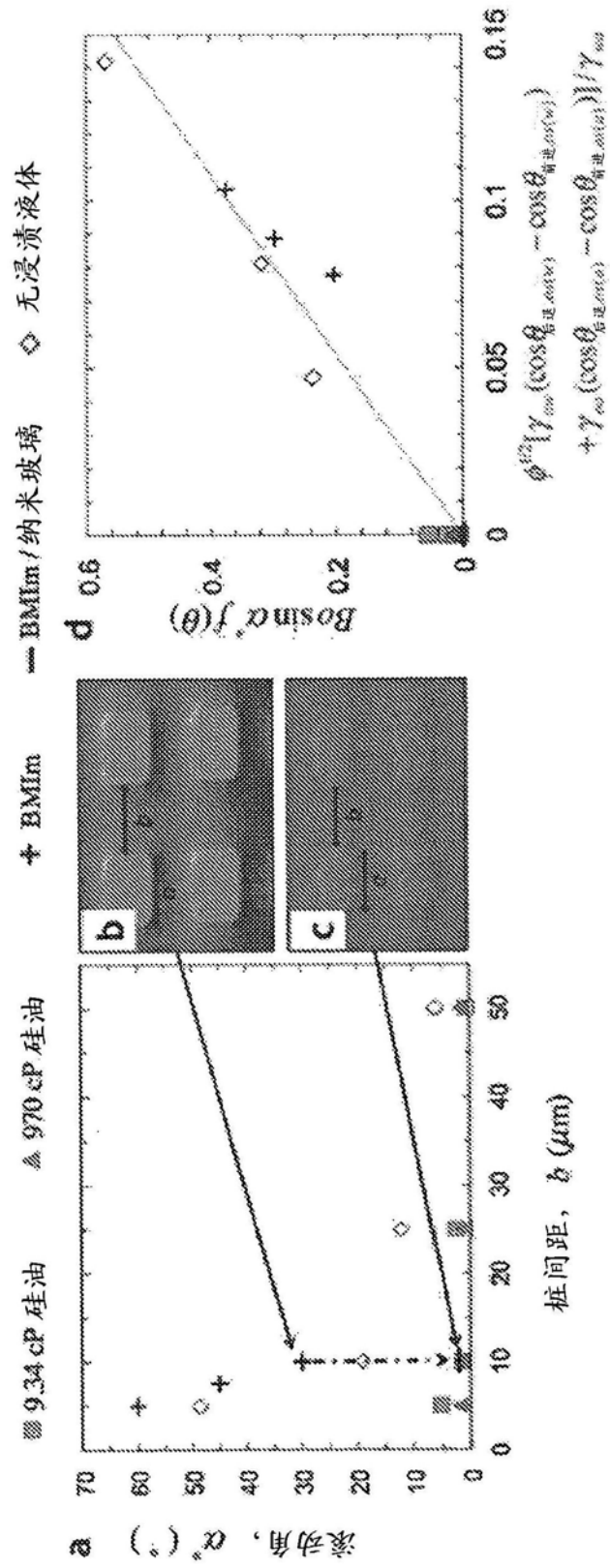


图10

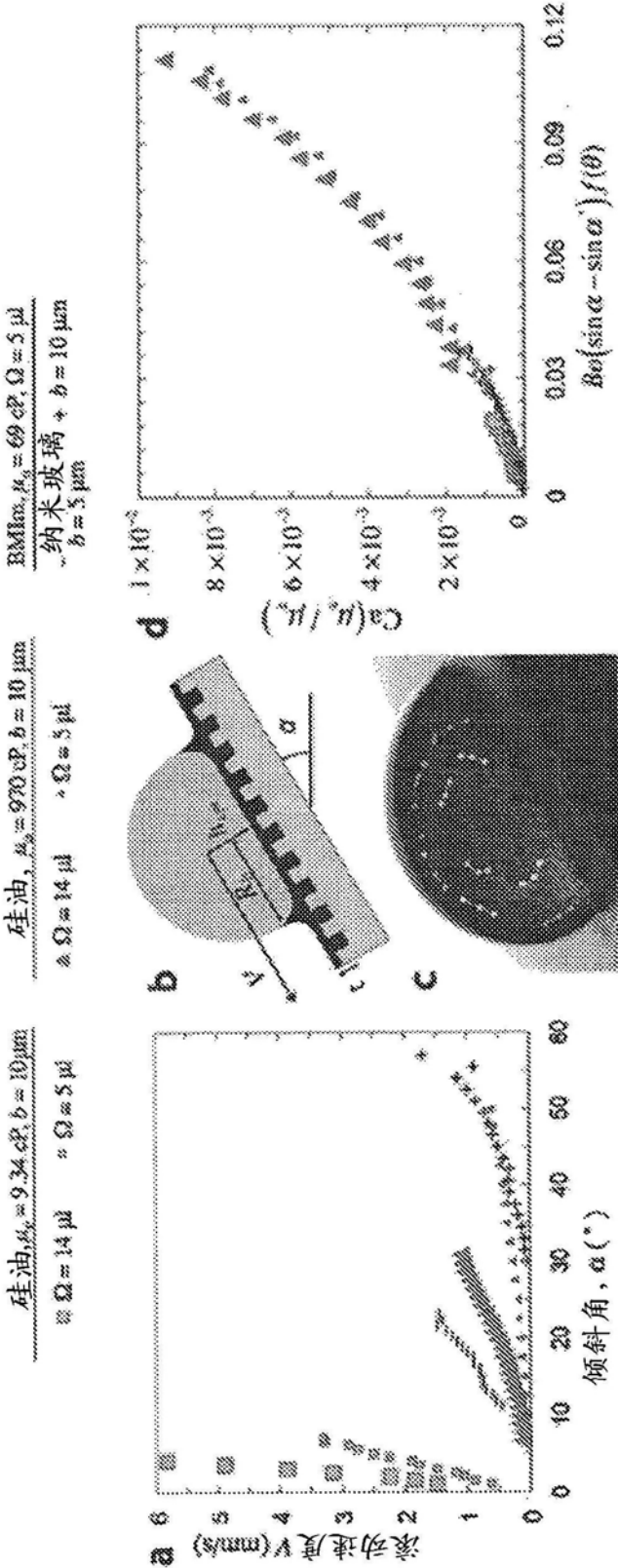


图11

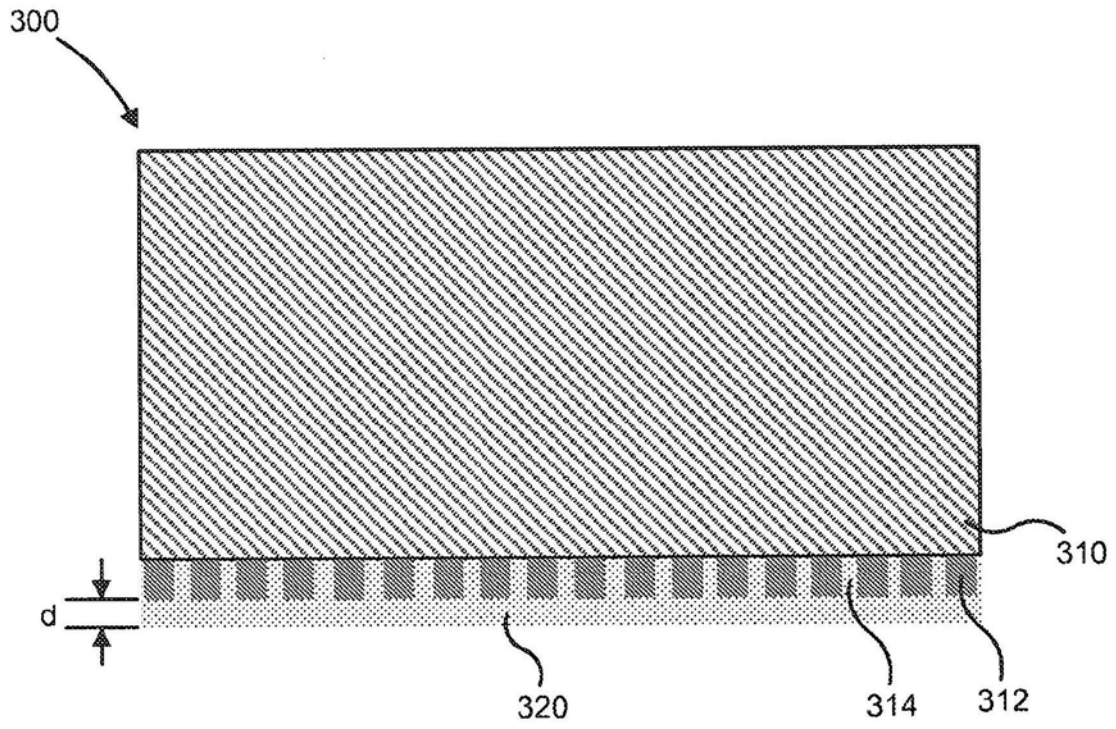


图12

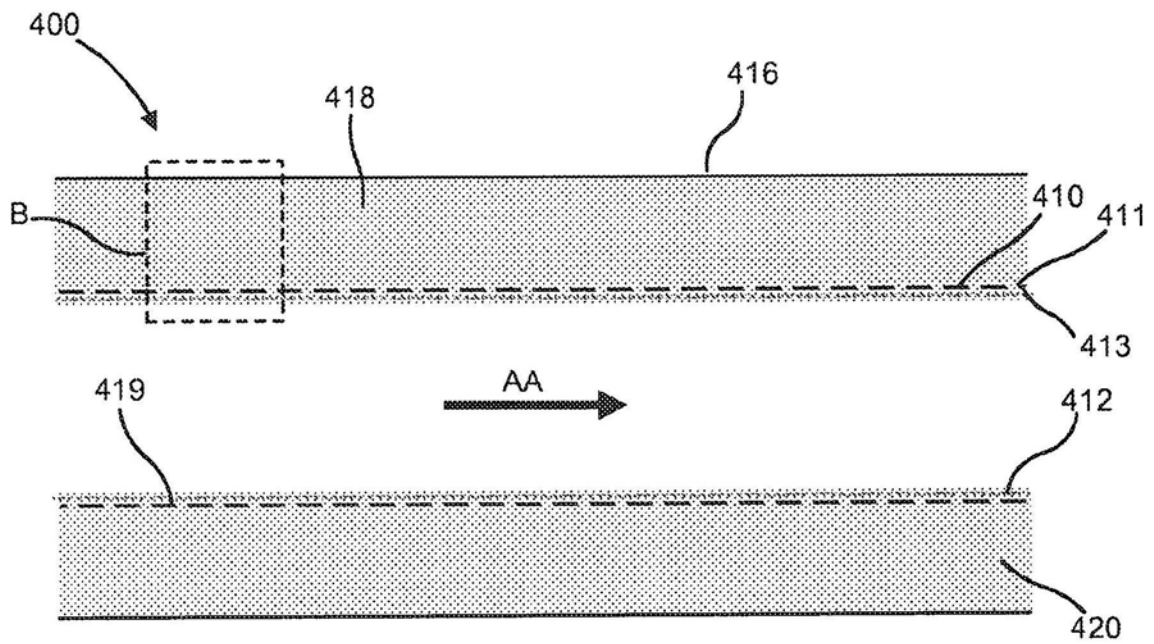


图13A

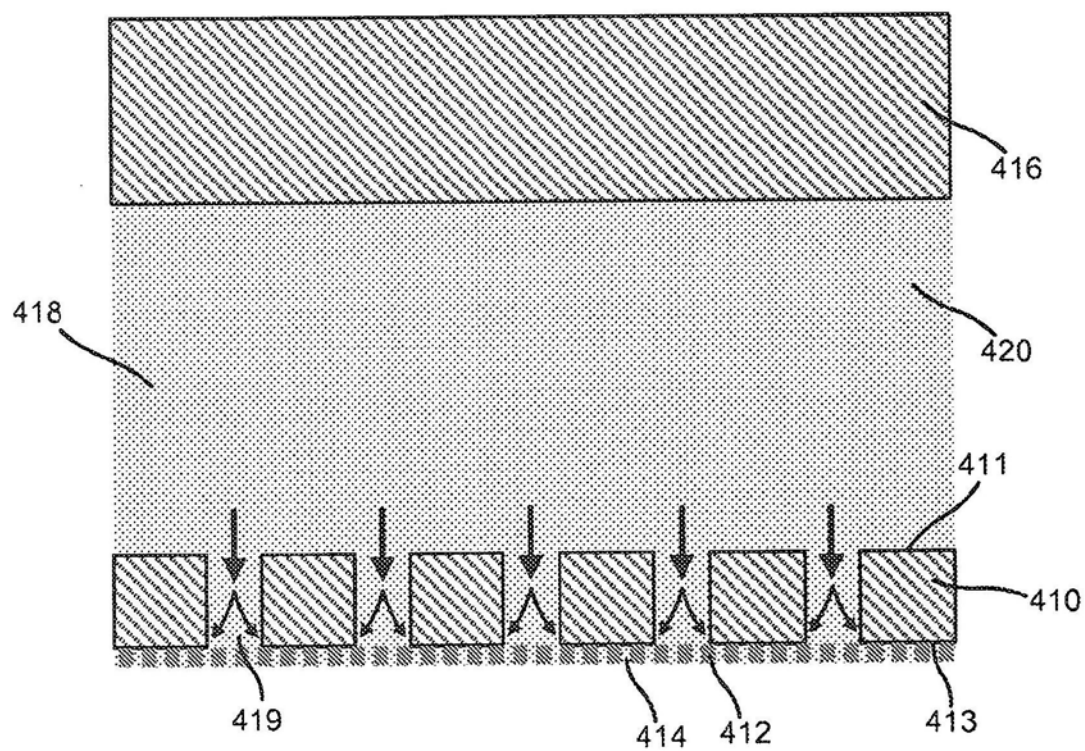


图13B

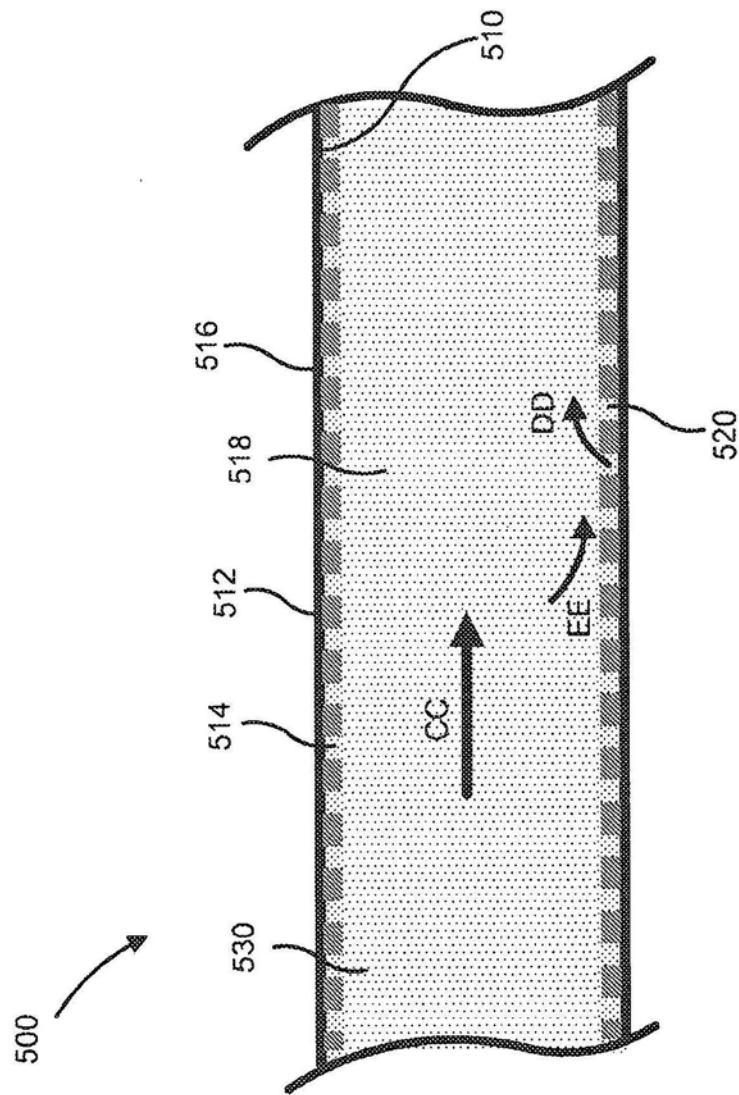


图14

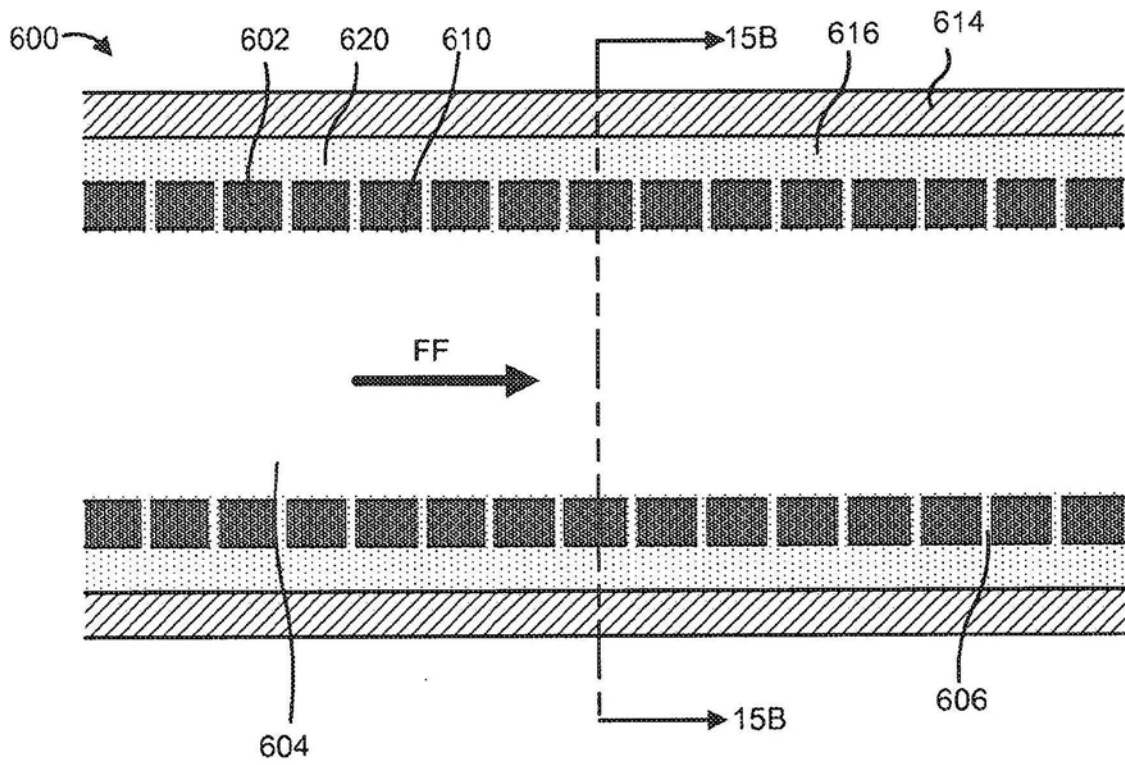


图15A

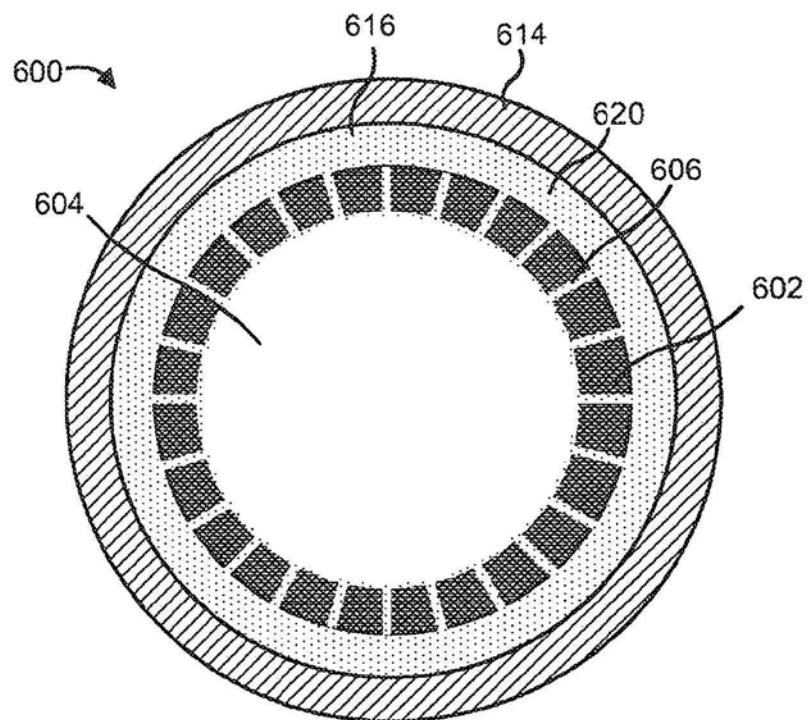


图15B

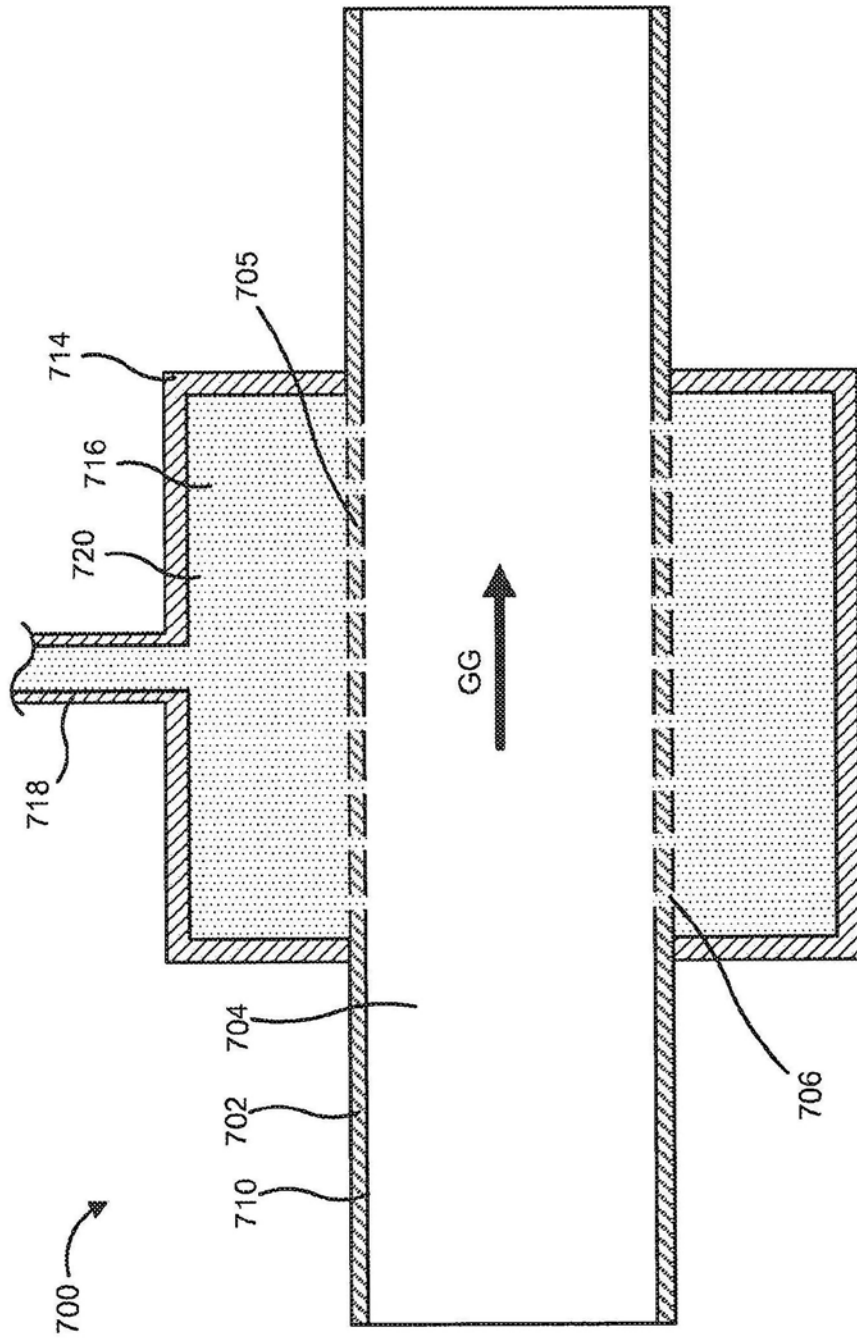


图16

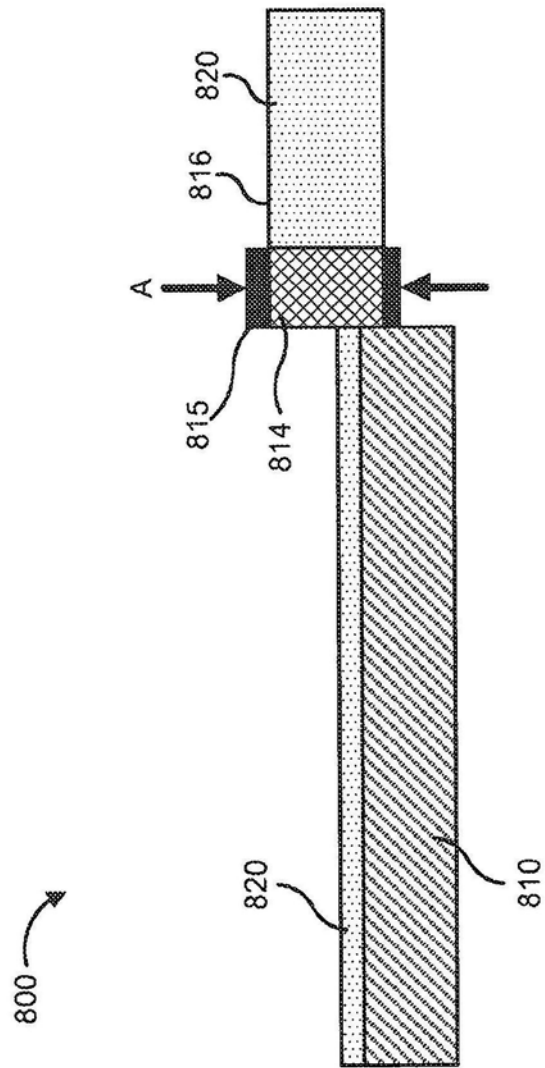


图17

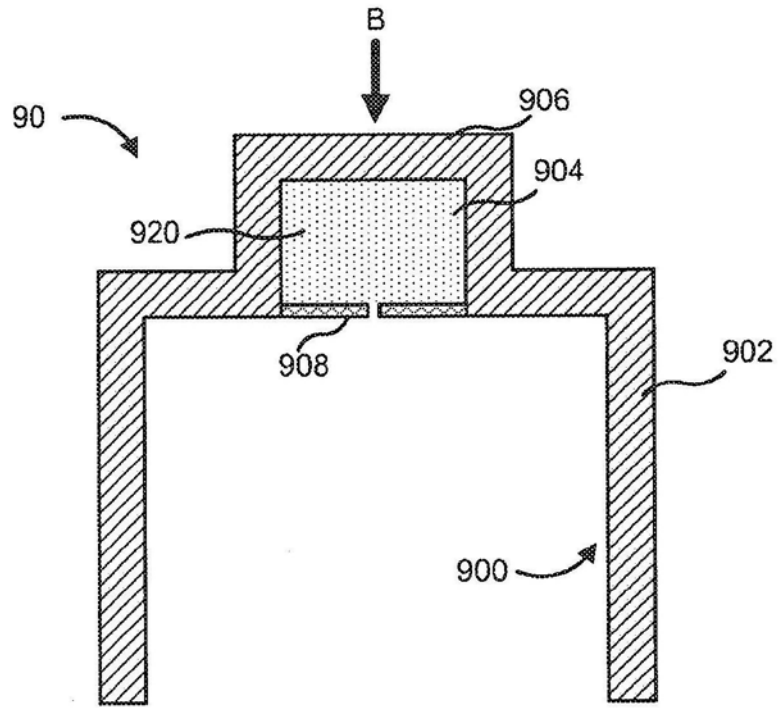


图18A

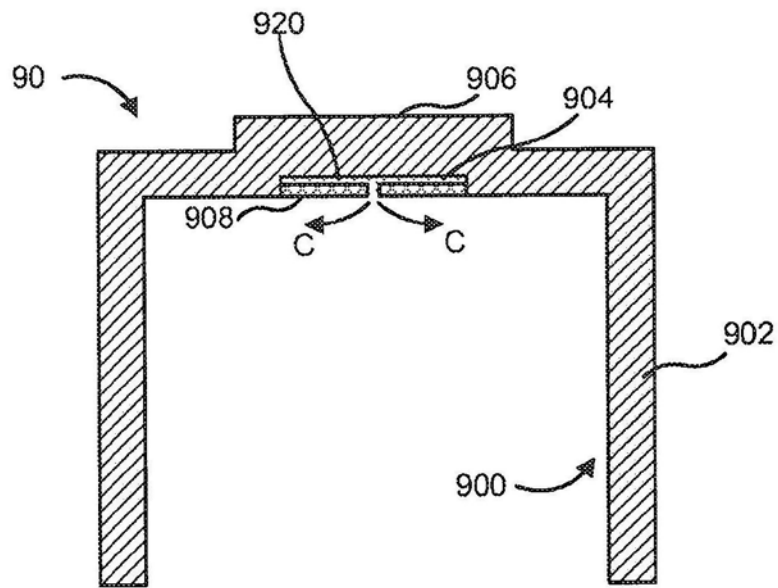


图18B

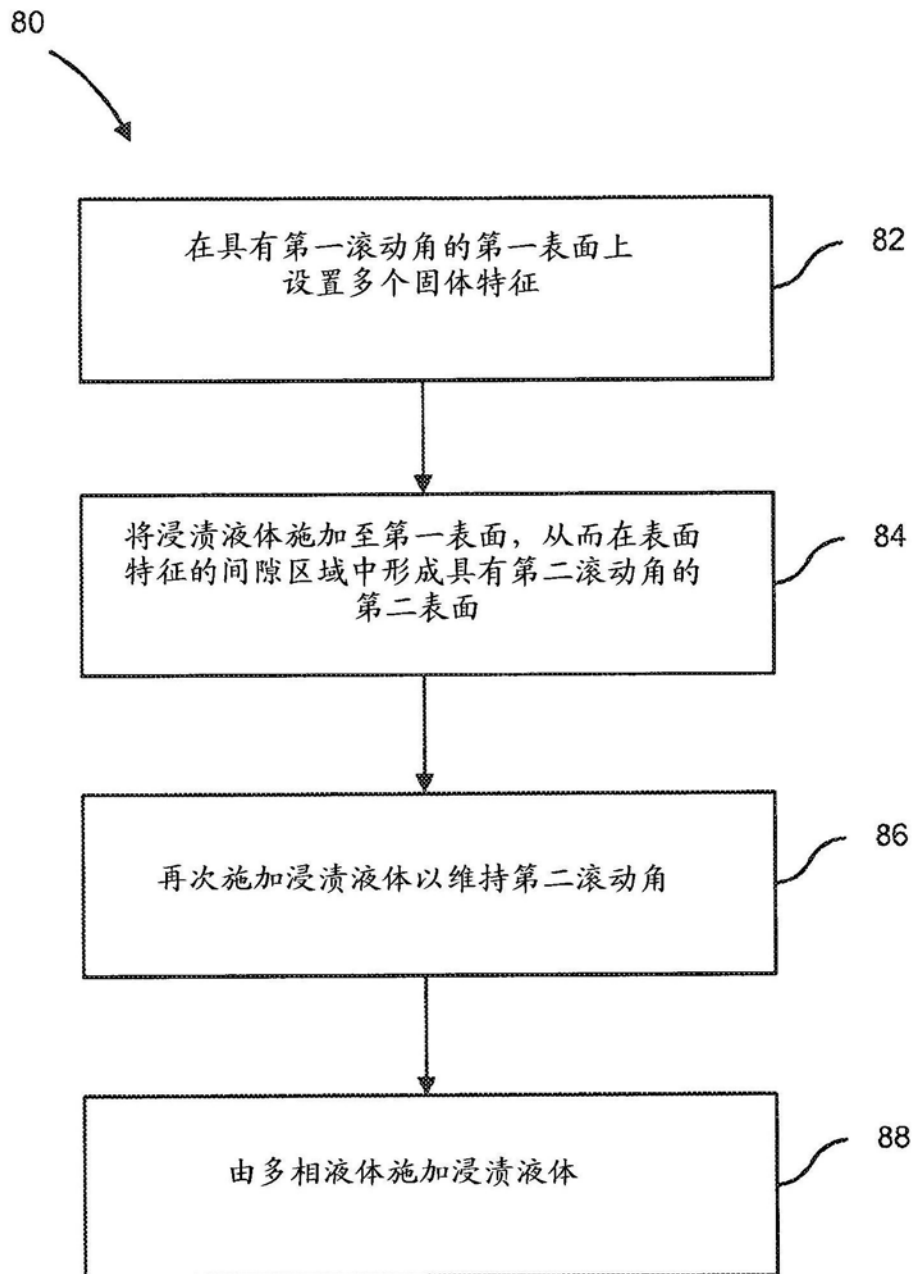


图19

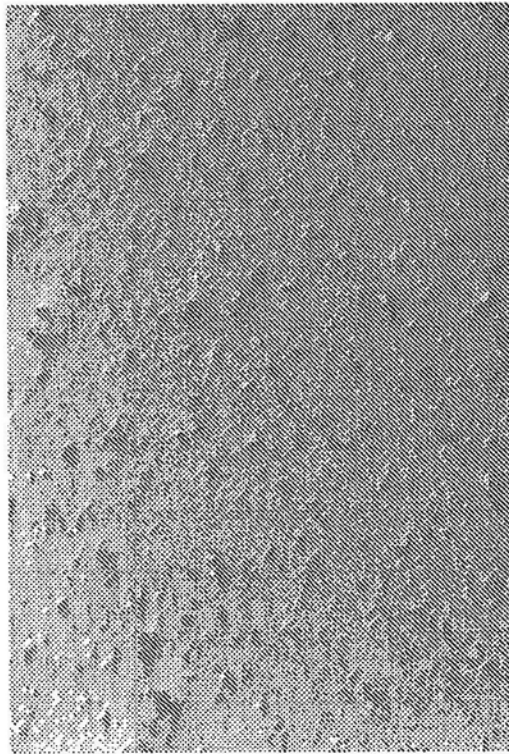


图20A

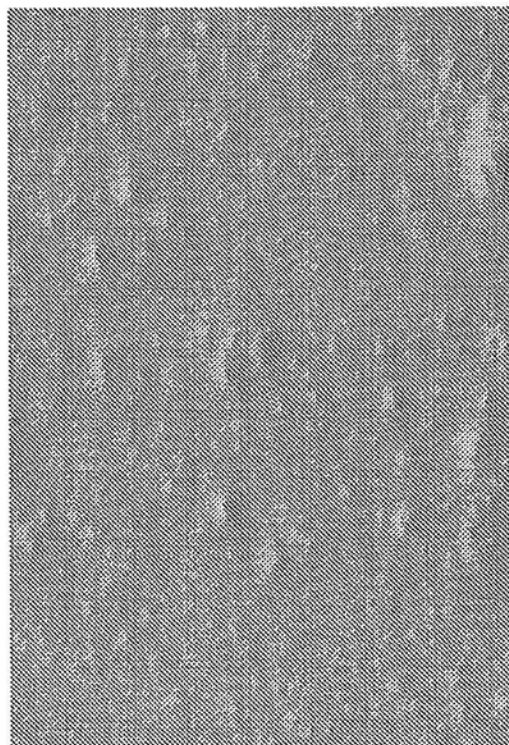


图20B

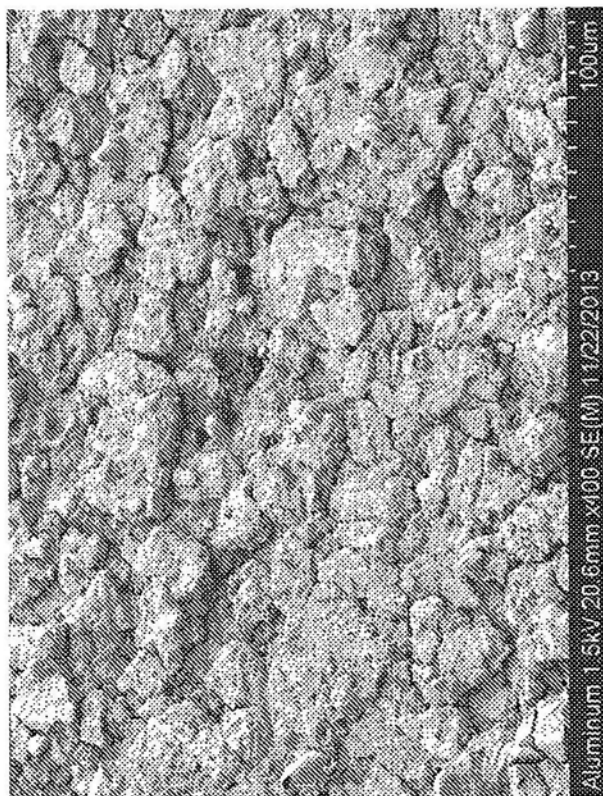


图21A

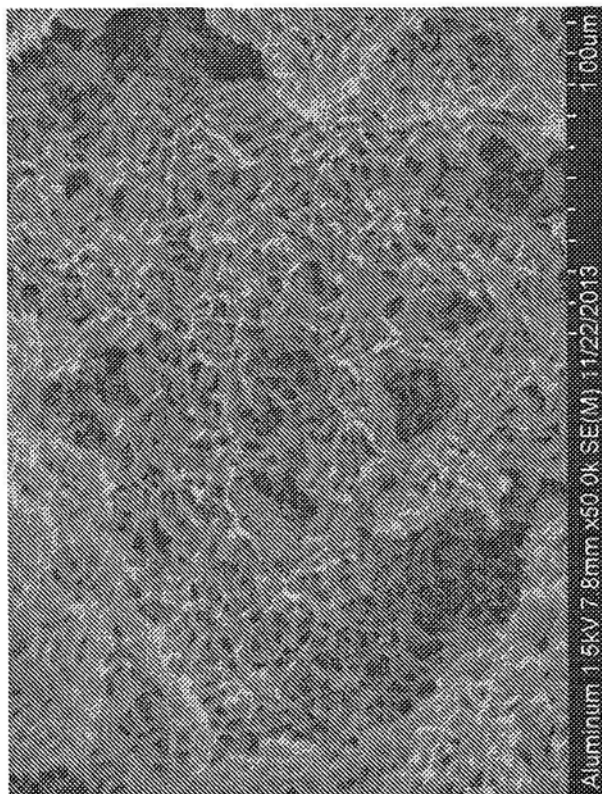


图21B

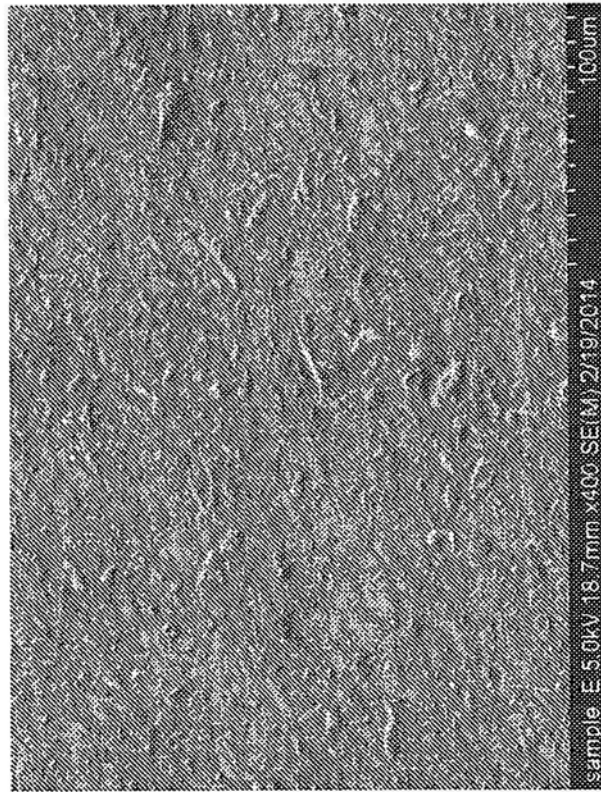


图22A

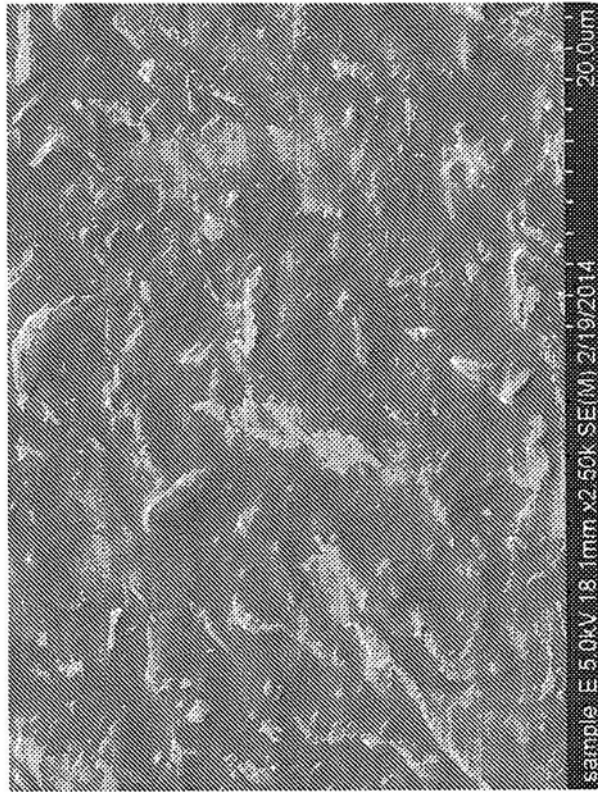


图22B

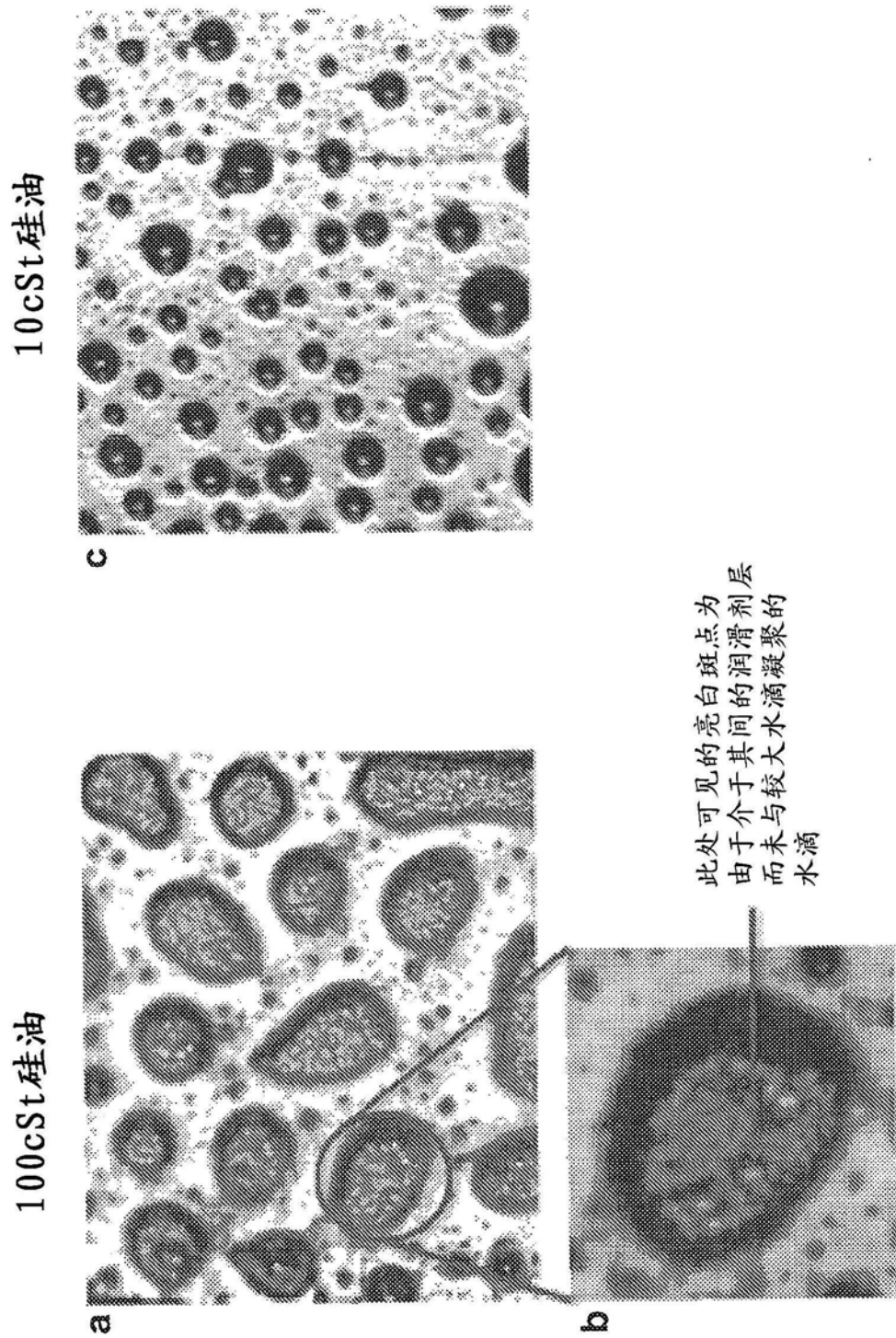


图23

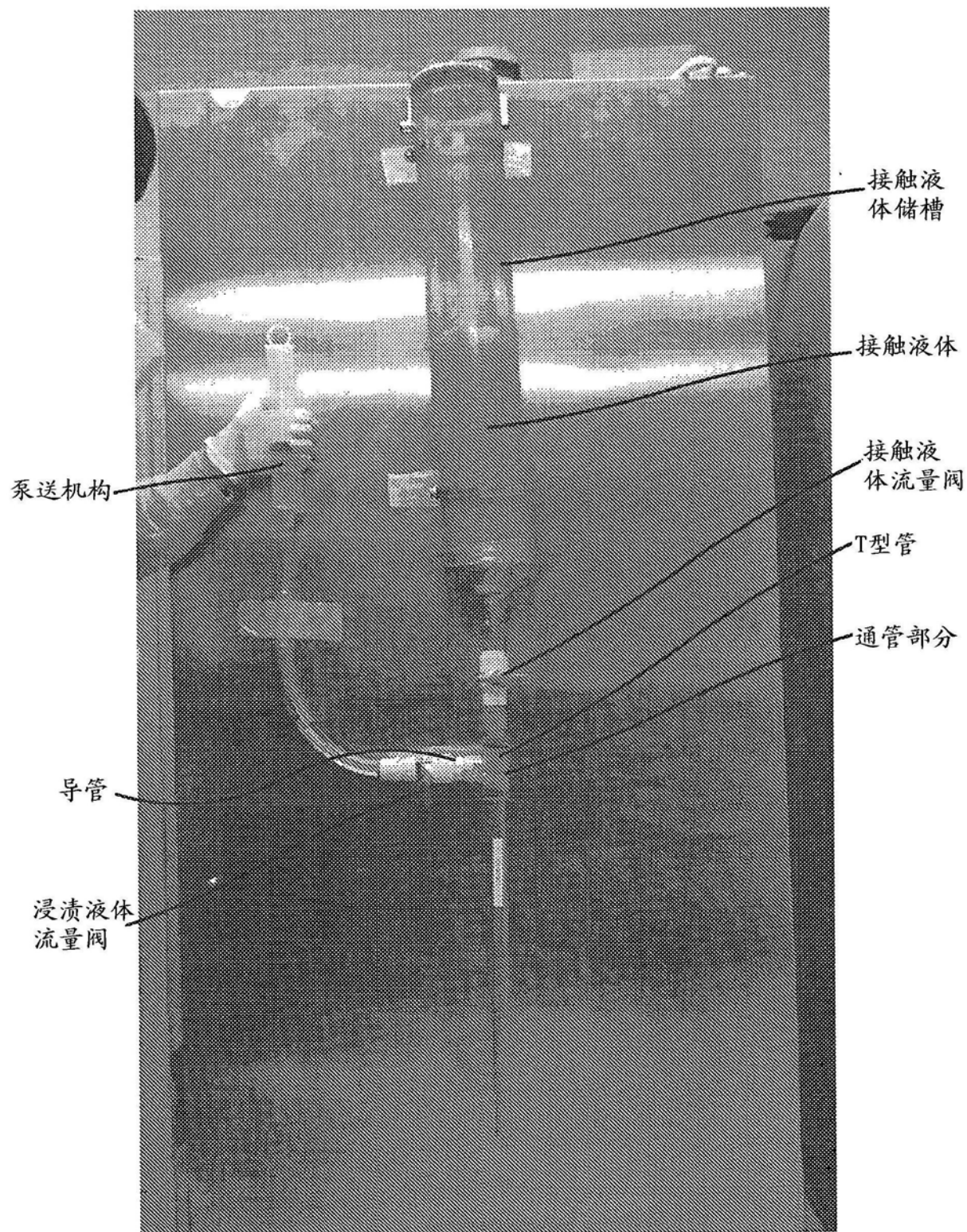


图24

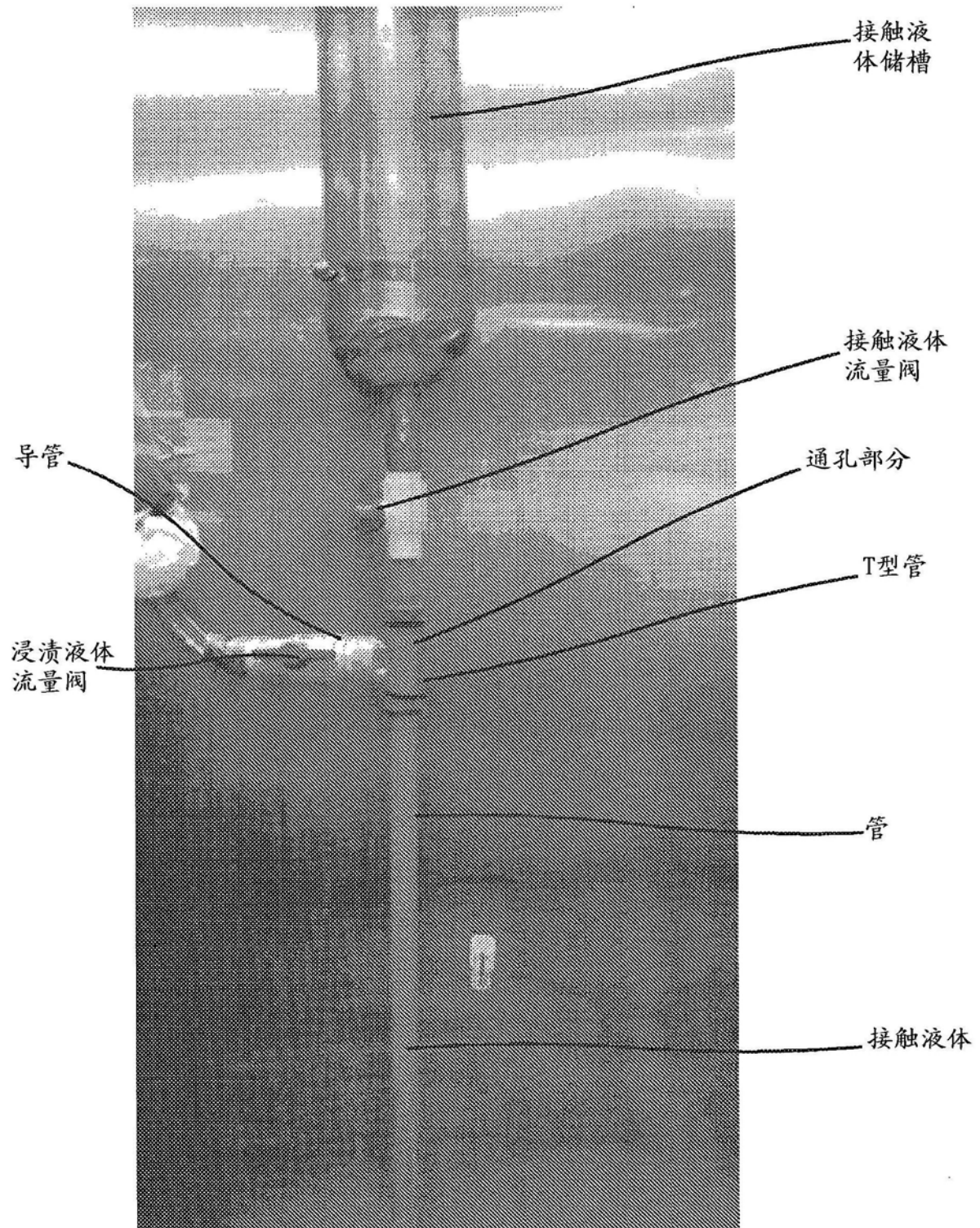


图25

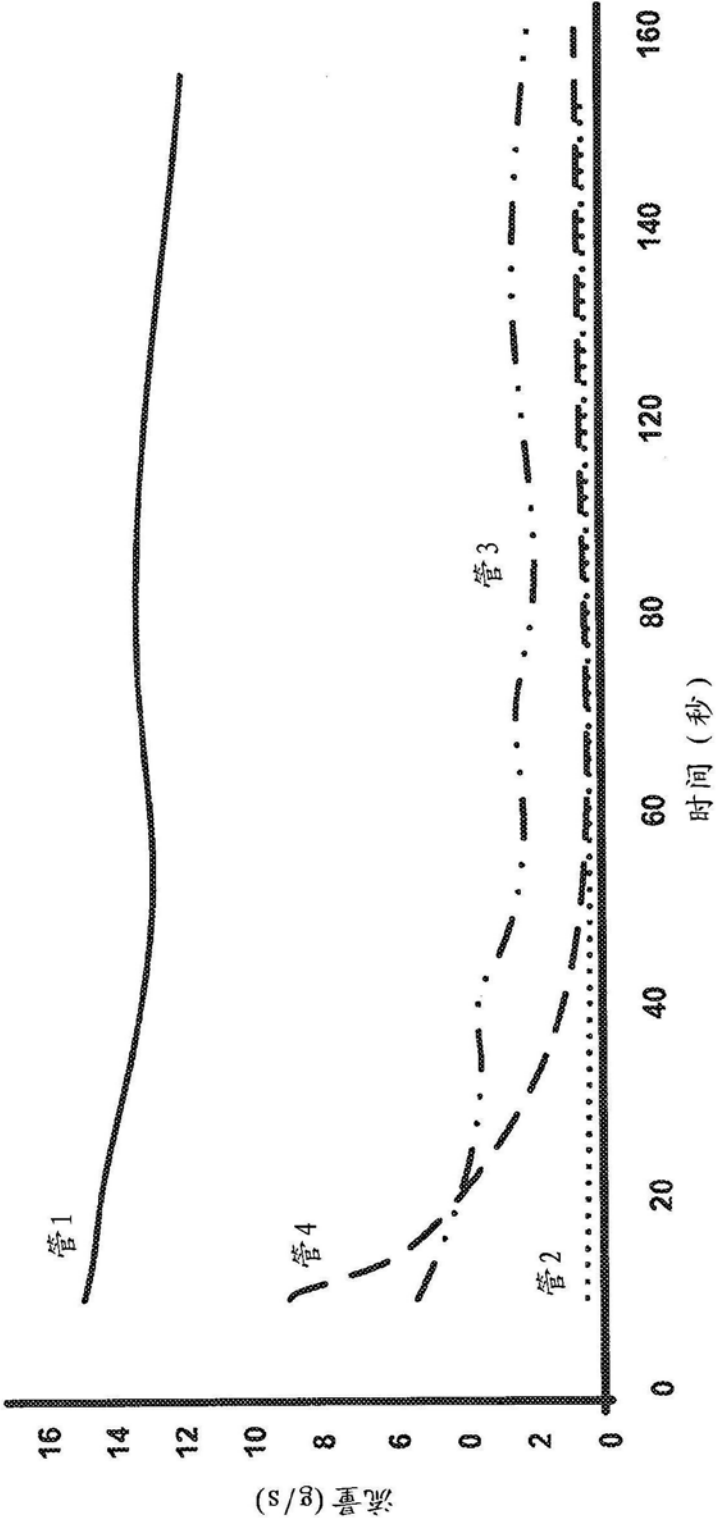


图26