

浓度对薄凹液层胶体悬浮液干燥花样形成的影响

马文杰^①, 王育人^②, 蓝鼎^②

① 东北电力大学理学院, 吉林 132012;

② 中国科学院力学研究所国家微重力实验室, 北京 100190

E-mail: mawenjie81@gmail.com

2011-01-27 收稿, 2011-03-22 接受

东北电力大学博士科研启动基金资助项目(BSJXM-200913)

摘要 研究了不同浓度下厚度较薄的凹液层胶体悬浮液干燥过程及花样, 利用照相机实时拍摄不同浓度下胶体悬浮液的干燥过程. 结果表明随着浓度的增加, 最终干燥花样圆环宽度增加, 而数目明显减少; 干燥过程分为 5 阶段, 其中包含两阶段马兰哥尼对流; 对流能够影响悬浮液内胶体颗粒的自组装和薄膜形貌, 第一阶段对流导致薄膜边缘厚、中心薄, 第二阶段对流伴随接触线的钉扎-滑移运动, 导致多重宽环花样形成.

关键词

胶体悬浮液
马兰哥尼对流
宽环花样

当咖啡液滴在工作台面或杯子底部干燥, 剩余的残留物是最黑最浓的, 沿着污点周围出现环状沉积物, 这一现象非常普遍而并非咖啡所特有, 其被称为“咖啡环效应”, 清洗完的玻璃器具上也会留下矿物环^[1]. “咖啡环效应”的实质是干燥过程中溶质的重分布, 控制干燥过程中溶质的分布在实际工业应用中至关重要. 例如, 油漆制造商用一系列添加物以确保颜料在干燥过程中保持均匀分散, 因为分离效应是非常不希望发生的. 因此, 为了克服分离现象, 理解环形成的过程很必要.

油漆的干燥、土地的龟裂等过程都可看成是处于开放体系的物质的干燥过程. 这一过程伴随有体系自由能的改变, 体系为一个耗散体系, 同外界存在质量和能量的交换, 体系能量不守恒. 耗散结构是自组织现象中的重要部分. 由于自然界中干燥花样研究起来非常复杂, 因此迄今为止很多报道是关于单分散胶体悬浮液和溶液干燥过程中耗散花样形成的研究. 胶体悬浮液的干燥过程实际上是一个自组装的过程, 其可用于各种纳米结构材料和器件的制备. 近年来, 关于悬浮液干燥花样方面的研究引起人们的广泛关注. Denkov 等人^[2]发现只要表面被流体部分润湿, 不管基底材料的种类(玻璃、金属、聚乙烯、粗

糙的聚四氟、云母、陶瓷等), 干燥最终都会形成环状沉积物. Nagayama 等人^[3]提出, 当一个悬浮液滴在玻璃基底上干燥, 颗粒聚集在液滴边缘(接触线), 随着液滴挥发留下条状花样, 液滴接触线的运动类似于粘贴-滑移运动, 伴随着振荡运动, 液滴接触线向中心收缩. Bodiguel 等人^[4]用双色共焦显微镜成像定量获取了用荧光红标记的纳米溶胶的浓度场以及大的荧光黄标记的示踪物的速度场和流动场, 通过改变初始浓度, 根据包含挥发和马兰哥尼对流的流动花样分析了干燥动力学. Okubo 等人^[5-11]系统研究了悬浮液、溶液(包括离子、非离子表面活性剂, 聚合电解质, 水溶的中性聚合物等)在载玻片及玻璃盘中的干燥花样, 发现不管悬浮液或溶液的种类, 干燥后都会形成相似的宏观宽环花样. Okubo 提出颗粒间的静电相互作用、亲水和非亲水反应、气液界面小球间的毛细力及干燥前沿水和小球不同的对流速率对于干燥花样的形成非常重要. 目前该领域的研究工作主要集中在两方面: 其一是凸液层(液滴)干燥; 其二是凹液层(液体在容器内, 液层较厚约 7 mm)干燥, 以上两种情况下得到的干燥花样均是边缘厚、中心薄的环状花样, 尽管 Okubo 指出花样形成是由于重力和马兰哥尼对流的作用, 但尚未有人对比分析凹液

层和凸液层悬浮液的对流、胶体晶化过程以及两种情况下马兰哥尼对流对胶体颗粒自组装的影响.

本文通过实时观测不同浓度下薄凹液层(液层厚度约 2 mm)胶体悬浮液干燥过程, 对比于液层较厚的悬浮液干燥后简单的边缘厚中心薄宽环花样, 发现薄层悬浮液浓度较低时, 能得到厚度振荡变化的多重宽环花样. 此外, 由于液层薄干燥较快, 重力引起的对流可被忽略, 表面张力引起的马兰哥尼对流对胶体颗粒自组装作用更为明显, 便于我们弄清马兰哥尼对流对颗粒自组装及花样形成的影响.

1 实验

(i) 材料. 二氧化硅小球的直径为 450 nm, 粒径单分散性小于 5%, 购买自中国科学院化学研究所. 将二氧化硅小球分散在乙醇中, 密封容器口后(如果不密封, 超声过程酒精会急剧挥发造成浓度偏差)超声 5 min 得到胶体二氧化硅小球乙醇悬浮液.

(ii) 实验准备. 载玻片(基底材料)经铬酸洗液浸泡后用去离子水洗干净, 氮气吹干, 将内径为 1 cm 的圆环形硅胶垫粘在载玻片上, 作为干燥容器. 配制好 4 种不同浓度的二氧化硅胶体小球乙醇悬浮液, 其体积分数分别为 0.001, 0.0036, 0.0086, 0.0136, 4 种悬浮液均超声分散, 超声后用移液管分别取 180 μL 胶体悬浮液, 滴于粘在硅胶垫(润湿性是亲水)底部的载玻片上, 置于室温(约 22 $^{\circ}\text{C}$), 湿度 30%, 开口干燥.

2 结果与讨论

图 1 所示为不同浓度二氧化硅胶体小球乙醇悬浮液的宏观干燥花样, 体积分数在 0.001~0.0136 范围内变化. 如图所示, 当 $\varphi=0.001$ 和 $\varphi=0.0036$ 时(图 1(a)和(b)), 干燥花样由一圈一圈多重圆环花样构成, 薄膜边缘较厚、中心较薄, 当 $\varphi=0.0086$ 和 $\varphi=0.0136$ 时(图 1(c)和(d)), 薄膜中心区域已被薄薄一层胶体颗粒覆盖, 薄膜厚度较为平整均匀. 随着浓度的增加, 圆环宽度明显逐渐增加, 圆环数目逐渐减少, 圆环逐渐变得不明显, 薄膜厚度在径向分布的均匀性增加.

为弄清浓度对薄层胶体悬浮液干燥花样的影响, 我们实时观察了其干燥过程. 图 2 所示为 $\varphi=0.0036$ 的二氧化硅胶体小球乙醇悬浮液的干燥过程. 图 2(a)为干燥的最初状态, 最外面的一圈圆环是作为容器的硅胶垫, 由图可见悬浮液在容器中为凹液层. 从

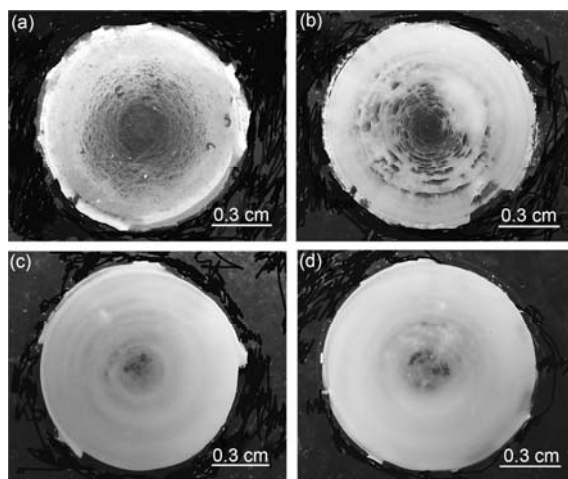


图 1 不同体积分数的二氧化硅胶体小球乙醇悬浮液室温干燥花样

(a) $\varphi=0.001$; (b) $\varphi=0.0036$; (c) $\varphi=0.0086$; (d) $\varphi=0.0136$

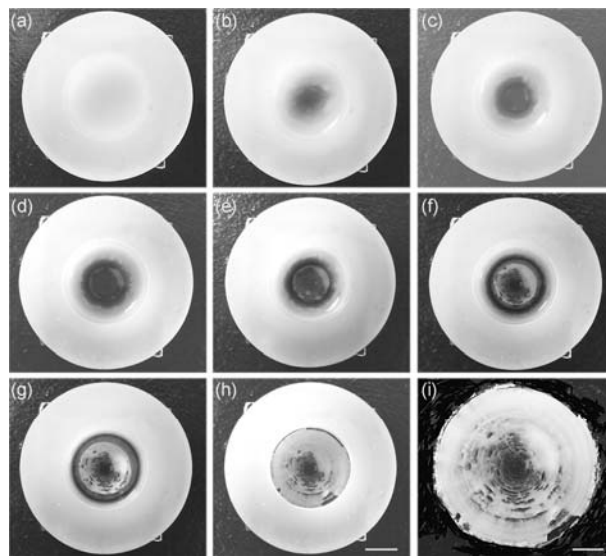


图 2 二氧化硅胶体小球乙醇悬浮液($\varphi=0.0036$)室温开口干燥

(a) 最初状态(干燥 0 min); (b) 干燥 25 min; (c) 55 min; (d) 60 min; (e) 70 min; (f) 85 min; (g) 90 min; (h) 95 min; (i) 最终干燥花样的放大像.

(a)~(h)的标尺长度为 0.5 cm, (i)的标尺长度为 0.3 cm

图 2(b)可见, 当干燥 25 min 时, 悬浮液中心区域颜色变暗. 如图 2(c)所示, 随着干燥时间延长及溶剂不断挥发, 当中心区域液层薄到一定程度会显露出胶体粒子, 中心区域出现一个小圆. 随着时间继续延长, 中心小圆的面积逐渐变大, 小圆内的圆环数量也逐渐增多, 外围胶体悬浮液与玻璃基底间的接触线逐渐向边缘迁移(图 2(d)~(f)). 90 min 后薄膜中心区域基

本干燥完毕(图 2(g)). 95 min 后干燥结束, 多重圆环构成的干燥花样形成(图 2(h)). 图 2(i)为最终干燥花样的放大像, 薄膜边缘厚, 中心较薄, 由一圈一圈多重宽环花样构成.

图 3 为体积分数 $\varphi=0.0136$ 胶体悬浮液的干燥过程, 其与 $\varphi=0.0036$ 悬浮液的过程非常相似. 图 3(a)为干燥的最初状态. 由图 3(b)可见, 干燥 25 min 时, 悬浮液中心区域颜色变暗, 干燥 35 min 时, 中心出现一个小圆(图 3(c)), 随着时间延长, 中心小圆的面积逐渐扩张变大, 接触线逐渐向边缘迁移(图 3(d)~(f)), 当干燥时间达 65 min 时, 边缘悬浮液挥发接近结束, 中心区域干点面积继续扩大, 70 min 干燥结束(图 3(h)). 图 3(i)为最终干燥花样的放大像, 薄膜中心有薄薄一层膜, 这层薄膜外围由几圈较宽的圆环构成.

薄凹液层胶体悬浮液的干燥可分为 5 个阶段(图 4), 图 4(a)为悬浮液的最初状态. 第一阶段(图 4(b)): 对流发生, 悬浮液中的胶体小球向边缘流动, 中心区域颗粒浓度下降, 导致中心区域颜色变暗; 第二阶段(图 4(c)): 随着溶剂不断挥发、溶剂和胶体小球向边缘对流的进行, 中心区域液层逐渐变薄, 部分胶体颗粒显露出来; 第三阶段(图 4(d)): 中心区域越来越多的胶体颗粒显露, 对应以上实时观察实验中小圆面积不断扩展变大, 小圆内包含的圆环数目逐渐增多,

此外剩余胶体悬浮液与基底的接触线逐渐向边缘移动; 第四阶段(图 4(e)): 中心已有部分区域干燥完成, 边缘剩余的悬浮液体继续挥发, 液层逐渐变薄; 第五阶段(图 4(f)): 边缘剩余悬浮液体中的溶剂完全挥发, 最终干燥花样为边缘厚、中心薄, 径向厚度呈梯度变化的多重宽环花样.

我们认为薄凹液层胶体悬浮液干燥过程中对流分为两阶段. 第一阶段(图 5), 胶体颗粒向边缘流动聚集, 这主要是由于干燥表面存在温度梯度所致. 虽然实验环境温度确定, 但受空气对流、容器壁面传热等因素的影响, 容器中心部分和器壁之间的温度存在微小差异, 这一微小温差引起表面张力差异, 最终导致马兰哥尼对流. 靠近基底底层的胶体小球在重力和对流共同的作用下会从中心向边缘运动聚集, 导致胶体悬浮液中心区域液层逐渐变薄. 这一阶段对流对胶体颗粒自组装的作用导致最终干燥花样边缘厚、中心薄. Okubo 等人^[5]研究的悬浮液在玻璃盘中干燥过程及花样, 其液层厚度为 7 mm, 溶液体积 10 mL, 得到边缘厚、中心薄的宽环花样, 但其并没观察到厚度振荡变化的一圈一圈多重宽环花样, 所以其只提到了第一阶段马兰哥尼对流对胶体颗粒自组装的影响, 我们认为厚度振荡变化的多重宽环花样的形成是第二阶段对流的影响.

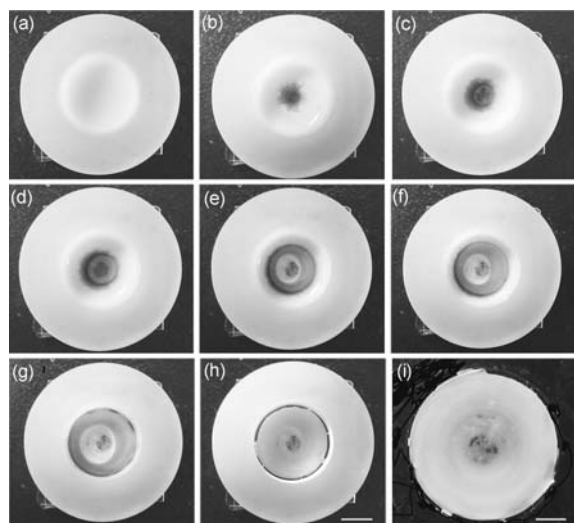


图 3 二氧化硅胶体小球乙醇悬浮液($\varphi=0.0136$) 室温开口干燥

(a) 最初状态(干燥时间为 0 min); (b) 干燥 25 min; (c) 35 min; (d) 45 min; (e) 50 min; (f) 60 min; (g) 65 min; (h) 70 min; (i) 最终干燥花样的放大像. (a)~(h)的标尺长度为 0.5 cm, (i)的标尺长度为 0.3 cm

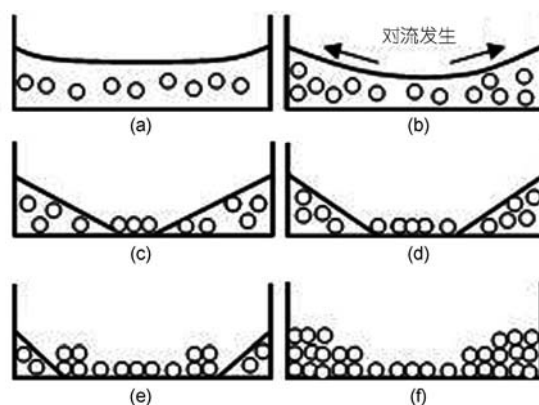


图 4 薄层二氧化硅胶体小球乙醇悬浮液在硅胶垫内的干燥过程示意图

(a) 干燥最初; (b) 对流发生; (c) 中心区域胶体颗粒显露; (d) 接触线迁移; (e) 边缘液层变薄; (f) 花样形成

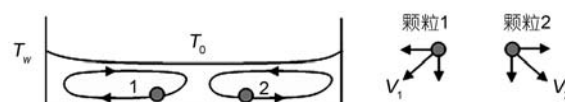


图 5 对流 I: 悬浮颗粒向边缘聚集

第二阶段(图 6(a)和(b)), 容器中心区域液层的厚度接近或等于胶体小球的直径时, 此处液层里的颗粒被迫停留在中心区域并且形核, 外围悬浮液由于在其靠近容器中心区域一侧接触线附近的厚度越来越薄, 此弯月层处挥发速率远远高于容器最边缘一侧, 为弥补水部分颗粒向中心区域回流, 此外, 一些颗粒钉轧在基底上, 一旦接触线“滑移”, 其将保持运动直至跑到下一个固定在基底的颗粒处, 接触线会再次钉轧, 接触线不断地钉轧-滑移运动导致干燥后多重环状花样的形成. 在我们的实验中, 对流是径向分布的. 值得一提的是, 第二阶段对流中胶体颗粒在马拉哥尼对流影响下部分颗粒回流到中心, 由于液体的挥发和接触线的移动, 薄凹液层悬浮液干燥胶体晶化是从中心到边缘进行, 胶体晶体薄膜的生长起源于液层中部, 这与实时观测实验结果相符. 此外, 对比文献[12], 研究了水平基底上凸液层胶体悬浮液干燥, 由于边缘处弯月层的存在, 边缘挥发速率比中心高得多, 悬浮液中的大多数颗粒通过对流传输流向边缘, 最终由于毛细吸引力自组装成晶化结构, 胶体晶化是从边缘到中心(图 6(c)和(d)). 根据图 6 所示的凹液层和凸液层悬浮液干燥对流过程对比示意图, 同样在水平基底干燥胶体悬浮液, 尽管凸液层和凹液层干燥后均能得到边缘厚、中心薄的多重环状花样, 但其对流进行方向及胶体晶化顺序有所差异.

上述对干燥及对流过程的分析, 便于我们弄清不同浓度下花样有所差异的原因. 根据文献[13], 对于给定胶体悬浮液体积分数 ϕ , 在一定的体积内找到一个颗粒的可能性与 ϕ 成比例. 由于我们期望颗粒随机分布, 因此两个颗粒间的平均距离与 $a\phi^{-1/3}$ 成比例, 其中 a 为颗粒半径. $a\phi^{-1/3}$ 也代表接触线移动的平均距离, 即接触线去钉轧滑移到达下一个固定在基底上的颗粒再次钉轧所移动的距离. 本文中颗粒尺寸 a

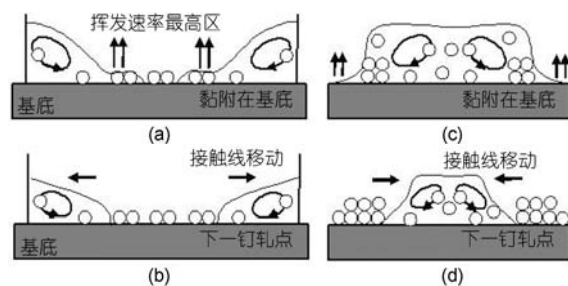


图6 凹液层和凸液层悬浮液干燥对流过程对比示意图

(a), (b) 凹液层对流 II; (c), (d) 凸液层

固定, 随着体积分数 ϕ 的增加, 钉轧点之间接触线移动的距离减小, 这与我们的实验结果相符. 由图 2 和 3 可见, 不同浓度胶体悬浮液干燥过程中迁移的接触线在基底上的位置与中心圆边缘的距离有所不同, 随着浓度增加, 二者之间的距离减少. 上述原因也可解释随浓度增加, 干燥花样有所差异, 接触线径向平均移动的距离减小, 颗粒间排列更为紧密, 干燥花样圆环宽度增加, 圆环数目明显减少, 薄膜厚度在径向分布的均匀性增加.

3 结论

我们研究了不同浓度下薄凹液层胶体悬浮液的干燥过程及花样. 实验结果表明, 薄凹层悬浮液干燥过程分为 5 个阶段, 对流分为两个阶段, 第一阶段对流胶体颗粒从中心向边缘聚集, 第二阶段对流部分颗粒从边缘向中心回流, 此过程伴随接触线的钉轧-滑移运动. 对流对胶体颗粒自组装的影响可充分解释边缘厚、中心薄、多重宽环花样形成的原因. 水平基底干燥凹液层和凸液层胶体悬浮液虽然干燥花样的形貌相似, 但二者在对流进行的方向和胶体晶化方面存在差异, 凹液层胶体晶化从中心向边缘, 凸液层胶体晶化从边缘到中心.

参考文献

- Deegan R D, Bakajin O, Dupont T F, et al. Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys Rev E*, 2000, 62: 756–765
- Denkov N D, Velez O D, Kralchevsky P A, et al. Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates. *Langmuir*, 1992, 8: 3183–3190
- Adachi E, Dimitrov A S, Nagayama K. Stripe patterns formed on a glass surface during droplet evaporation. *Langmuir*, 1995, 11: 1057–1060
- Bodiguel H, Leng J. Imaging the drying of a colloidal suspension. *Soft Matter*, 2010, 6: 5451–5460
- Okubo T, Shinoda C, Kimura K, et al. Drying dissipative structures of nonionic surfactants in aqueous solution. *Langmuir*, 2005, 21: 9889–9895

- 6 Okubo T. Conventional, sedimentation, and drying dissipative structures of ethanol suspension of colloidal silica spheres. *Colloid Polym Sci*, 2006, 285: 225–231
- 7 Kimura K, Kanayama S, Tsuchida A, et al. Drying dissipative structures of the aqueous solution of sodium n-alkyl sulfates on a cover glass. *Colloid Polym Sci*, 2005, 283: 898–904
- 8 Okubo T, Yamada T, Kimura K, et al. Drying dissipative structures of aqueous solution of poly(ethylene glycol) on a cover glass. *Colloid Polym Sci*, 2006, 284: 396–404
- 9 Okubo T. Sedimentation and drying dissipative structures of green tea. *Colloid Polym Sci*, 2006, 285: 331–337
- 10 Okubo T, Itoh E, Tsuchida A, et al. Drying dissipative structures of the thermosensitive gels of poly(N-isopropyl acrylamide) on a cover glass. *Colloid Polym Sci*, 2006, 285: 339–349
- 11 Okubo T, Kanayama S, Ogawa H, et al. Dissipative structures formed in the course of drying an aqueous solution of polyallylamine hydrochloride on a cover glass. *Colloid Polym Sci*, 2004, 282: 230–235
- 12 Yan Q F, Zhou Z C, Zhao X S. Inward-growing self-assembly of colloidal crystal films on horizontal substrates. *Langmuir*, 2005, 21: 3158–3164
- 13 Shmuylovich L, Shen A Q, Stone H A. Surface morphology of drying latex films: Multiple ring formation. *Langmuir*, 2002, 18: 3441–3445

Effect of concentration on the pattern formation of thin concave layer colloidal suspension

MA WenJie¹, WANG YuRen² & LAN Ding²

¹*College of Science, Northeast Dianli University, Jilin 132012, China;*

²*National Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*

We study the effect of concentration on the drying process and pattern formation of thin concave layer colloidal suspension. Camera is used to capture the drying process. It is shown that with the increase of concentration, the width of broad-ring increases, and the number of the broad-ring decreases. The drying process is divided into five stages, which contain two stages of Marangoni convections. The convection has great influence on the self-organization of colloid particles and film pattern. Pattern formation with the characteristic of thick edge and thin center is mainly caused by the first stage of convection, and multiple broad-ring pattern formation is under the influence of the second stage of convection, which accompanies pin-slip motion of contact line.

colloidal suspension, Marangoni convection, broad-ring pattern

doi: 10.1360/972010-2161