

受限胶体液滴蒸发过程中胶体颗粒沉积过程观察

吴赛 李伟斌 石峰 蒋世春 蓝鼎 王育人

Observation of colloidal particle deposition during the confined droplet evaporation process

Wu Sai Li Wei-Bin Shi Feng Jiang Shi-Chun Lan Ding Wang Yu-Ren

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 096101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.096101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.096101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

染料掺杂聚合物分散胆甾相液晶薄膜激光特性研究

[Study of laser action in dye-doped polymer dispersed cholesteric liquid crystal film](#)

物理学报.2015, 64(1): 016101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016101>

强梯度复杂流场中的粒子动力学响应试验研究

[Experimental study on of dynamics of particles in the flow filed with intensive gradients](#)

物理学报.2014, 63(18): 188301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.188301>

溶液液滴蒸发变干的环状沉积

[Ring deposition of drying suspension droplets](#)

物理学报.2013, 62(19): 196102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.196102>

风沙运动的电场-流场耦合模型及气固两相流数值模拟

[Modeling and simulation of electrification of wind-blown-sand two-phase flow](#)

物理学报.2012, 61(15): 158301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.158301>

基于透射式液晶/聚合物光栅的分布反馈式激光器的研究

[Distributed-feedback lasing from dye-doped holographic polymer dispersed liquid crystal transmission grating](#)

物理学报.2011, 60(5): 056102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.056102>

受限胶体液滴蒸发过程中胶体颗粒沉积过程观察*

吴赛¹⁾ 李伟斌²⁾ 石峰¹⁾ 蒋世春¹⁾ 蓝鼎^{2)†} 王育人^{2)‡}

1)(天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

2)(中国科学院力学研究所, 微重力重点实验室, 北京 100190)

(2014年11月6日收到; 2014年12月3日收到修改稿)

亲水玻璃基片在掩模板的保护下, 通过喷涂超疏水层, 得到了被疏水层包围的圆形亲水区域. 胶体液滴在这一区域被很好地限制, 并且液滴体积可以在较大范围内变化, 体积的变化可以改变液滴与基片的表观接触角. 通过显微观察手段原位观察了表观接触角为疏水的受限胶体液滴蒸发过程中粒子沉积行为. 在整个蒸发过程中, 受限液滴边界被钉扎在亲疏水交界处. 粒子沉积过程中, 驱动粒子的液滴内部流动会发生变化. 粒子沉积图案形成过程由三种流体行为控制, 最初, Marangoni 效应占主导作用, 驱动粒子在液滴表面聚集, 随之沉积到液滴边缘; 随着蒸发进行, 当接触角变小 ($<60^\circ$) 时, 由于边界蒸发速度更快导致的毛细补偿流使得粒子直接向边界沉积. 在干燥的最后阶段, 亲水区域内的液层变得很薄, 只有一单层粒子存在于这一薄液层中, 蒸发继续进行, 薄液层发生失稳使得粒子迅速聚集而形成网络化图案, 由于粒子间距变小, 球间的液桥毛细力也会参与到这一聚集过程中.

关键词: 液滴蒸发, Marangoni 流动, 毛细流动, 薄液层失稳

PACS: 61.30.Pq, 47.55.nm, 68.03.Fg, 83.10.Pp

DOI: 10.7498/aps.64.096101

1 引言

由胶体粒子沉积而成的胶体材料在很多方面展现了良好的应用前景, 例如光子晶体^[1,2]、数据存储^[3]、结构化多孔材料^[4]以及化学和生物传感器^[5,6]. 近年来, 通过对基片进行物理或化学表面图形化改性, 形成亲疏水区域交替的表面, 使得胶体溶液在蒸发过程中胶体粒子选择性地沉积在亲水区域^[7-11], 从而获得结构化的功能单元. 对胶体粒子的沉积过程的动力学问题研究有利于功能化胶体材料的广泛应用和制备. 研究表明, 对于胶体悬浮液其主体胶体溶液的热力学性质可以使用 Yukawa 模型^[12], 而受限胶体的结构和行为通常可以用密度泛函理论或者分子模拟来预测^[13,14]. 钟诚等^[15]和 Yu 等^[16]分别采用实验和理论的手段研

究了胶体溶液的扩散性质, 但是, 对于受限胶体悬浮液的蒸发过程实验和理论研究却鲜有报道, 而对这一问题的研究将有助于图形化沉积的设计和控制.

Deegan 等^[17]关于咖啡环效应的研究开创性的解释了蒸发驱动颗粒自组装过程. 含有固体颗粒物质的液滴在蒸发过程中, 其边缘被很好的钉扎在基片上. 随着蒸发的进行, 边界蒸发速度比中心处快, 由于液滴边界的自钉扎作用, 边界不会随蒸发而移动, 因此液滴内部形成了向边界流动的毛细补偿流, 颗粒在毛细补偿流的驱动下定向地聚集在液滴边缘, 最终形成环状沉积物. 咖啡环效应完美地解释了自然界普遍存在的蒸发形成环状物这一过程. 同时 Deegan 等通过在溶液中添加表面活性剂来改变蒸发过程中溶液表面张力梯度, 来研究表面活性剂浓度变化导致的 Marangoni 效应

* 国家自然科学基金(批准号: 11202209)和中国科学院战略性先导科技专项(A类)(批准号: XDA04020202, XDA04020406)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: landing@imech.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: yurenwang@imech.ac.cn

对干燥沉积的影响^[18,19]. 另外, 张文彬等^[20]通过对SiO₂胶体液滴的蒸发干燥沉积过程的观察发现液滴接触线的钉扎是最终形成环状沉积物的必要条件. Weon等^[21]观察了纯水和胶体溶液在玻璃基片上的浸润和干燥过程, 提出颗粒边界的聚集使得溶液浸润扩展受限为自钉扎的主要机理. 液滴边界的钉扎还与基片的粗糙度和表面化学特性不均一性有关^[22,23]. Hu和Xu等^[24-27]关于液滴蒸发中Marangoni对流的报道进一步补充了颗粒蒸发自组装机理. 对于胶体液滴来说, 液膜表面的温度梯度、浓度梯度引起表面张力变化, 而表面张力梯度的存在会导致液体向高表面张力区域流动, 这种作用被称为Marangoni效应, 产生的流动为Marangoni对流. Marangoni对流能够传递质量或者热量, 并且可以构成某区域的循环流动. 颗粒可在Marangoni对流和向边界的毛细补偿流共同作用下运动, 影响着最后沉积图案的形成.

目前胶体液滴蒸发沉积的研究主要基于表面特性均一的基片. 对于疏水表面, 蒸发通常是一个滑移边界过程^[28], 对于亲水基片, 蒸发沉积往往在一个自钉扎形成的区域进行^[29]. 对表面特性均一的基片而言, 研究的液滴体积变化往往不能带来明显的物理过程改变^[30,31]. 另外, 液滴干燥过程中除了环的形成, 环内部图案的形成也越来越受到关注, 比如环状间的网络结构^[18], 套环结构^[32]等, 而这类的次级细结构的形成机理的研究也是目前研究热点^[33].

本文通过原位观察手段, 研究了疏水/亲水基片限位作用下液滴蒸发中胶体颗粒的沉积动力学过程. 实验发现, 在整个蒸发过程中, 受限液滴的边界被钉扎在亲疏水交界线, 底面接触半径保持不变. 蒸发时液滴表观接触角发生了从超疏水到超亲水的非线性连续变化. 这一过程中胶体颗粒聚集行为出现了两个明显的阶段性变化: 第一阶段主要为Marangoni效应驱动的表层颗粒的运动; 第二阶段主要为毛细补偿流驱动的液滴内部颗粒的运动, 此阶段颗粒加速堆积到边界. 此外, 在干燥的最后阶段, 液滴中间部分的胶体颗粒迅速聚集并形成网络化图形, 我们认为这一现象是由于薄液层失稳与球间液桥毛细力作用有关.

2 实验方法

受限亲水区基片如图1(a)所示, 基片本体为边长为25 mm, 厚度为0.17 mm的盖玻片. 图中白

色部分为超疏水涂层, 中间圆形区域为原玻璃亲水表面. 制作过程如下: 1) 用乙醇和丙酮反复超声清洗盖玻片, 然后用超纯氮气吹干备用; 2) 在盖玻片表面覆盖一圆形硅胶片作为掩膜(硅胶片厚度为0.1 mm, 其直径决定受限亲水区域大小); 3) 使用喷枪将调制好的超疏水涂料(型号: SY-Supercoat-SHUS1, 无锡市顺业科技有限公司)均匀喷涂在基片表面; 4) 将喷涂好的基片放置在80 °C烘箱内进行热处理, 1.5 h后取出, 揭去硅胶片掩膜后即得到图1(a)所示基片, 圆形亲水区域直径为5 mm(后续实验均在此直径下进行). 基片疏水涂层的疏水角度约为150°, 如图1(b)所示. 图1(c)为疏水涂层横截面SEM照片, 显示疏水层厚度约为60 μm.

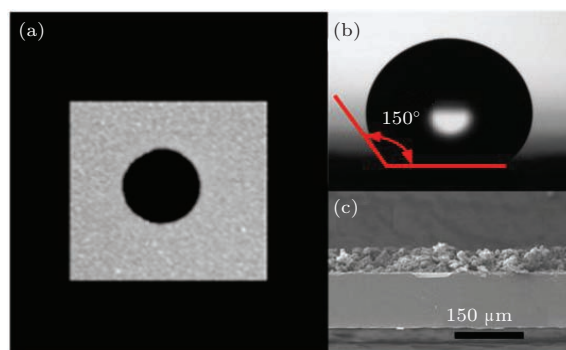


图1 疏水/亲水限位基片 (a) 经超疏水涂层处理的玻璃基片, 白色区域为超疏水涂层, 中间圆形区域为亲水区; (b) 基片超疏水涂层的疏水角度测量图; (c) 基片疏水涂层 SEM 图
Fig. 1. Hydrophobic /hydrophilic confined substrate. (a) A glass slide with confined area treated by superhydrophobic coating, the white part is the coating and the centre is the confined hydrophilic area; (b) measurement of the superhydrophobic contact angle; (c) SEM image of the cross section of substrate with coating.

本实验所用的PS胶体微球(型号: 5200A, Duke公司), 质量百分数为10%, 粒径为2.2 μm, 单分散性小于5%, 实验时取一定体积原液稀释至0.1%(质量分数)备用. 受限胶体液滴通过移液枪注入亲水区内, 由于与基片接触半径相同, 改变注入体积将改变液滴的表观接触角和初始液滴高度, 这与表面特性均一的基片上的液滴状态明显不同.

液滴的蒸发是在温度为25 °C、湿度为35%的室内环境下进行. 通过接触角测量仪(attention theta)获得蒸发过程中不同时刻的表观接触角, 蒸发过程中胶体粒子的运动过程通过Nikon Ti光学显微镜进行观察. 最终沉积物的显微结构图使用S-4300\4800型扫描电镜拍摄获得.

3 结果与讨论

3.1 液滴蒸发接触半径和表观接触角的变化

图 2(b) 为不同体积限位液滴的表观接触角的示意图. 疏水层、亲水基片与空气在 A 处形成一个三相接触线, 液滴在此被钉扎. 对于超疏水涂层, 其接触角为 θ_1 , 玻璃基片的接触角为 θ_2 , 可以预知对于钉扎在三相线的液滴而言, 随着体积变化, 其表观接触角应该是 θ_2 到 θ_1 之间的某一个值, 并且随着体积的增加而连续变大, 此即为三重线的锚定现象^[34]. 微观的解释是认为 A 点处的表面特性是连续变化的, 因此其接触角也在 θ_2 到 θ_1 之间连续变化.

图 2(a) 是初始体积为 70 μL 的液滴在室温蒸发时接触角的变化图, 接触角为 141.57° , 129.63° ,

105.57° , 70.27° , 19.57° 时所对应的蒸发时间分别为 0 min, 31.8 min, 63.7 min, 95.5 min, 127.4 min. 在整个蒸发过程中, 受限液滴接触半径保持不变. 与表面特性均一的基片不同的是, 蒸发过程中, 液滴表观接触角从超疏水变为超亲水, 实现了一个很大跨度的角度变化. 图 2(c) 为不同初始体积液滴蒸发过程中接触角随时间的变化曲线. 可以看出, 表观接触角随蒸发进行而减小, 其变化速率是一个非线性过程. 接触角的演化与液滴外轮廓曲率有一定关系, 表观接触角变小时, 液滴外轮廓曲率半径逐渐变大. 如果把基片上液滴近似看成一个球形液滴的一部分 (即球冠), 由 Langmuir 方程 $-\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi MDp_S^v}{RT} r_S$ 可知^[35], 当曲率半径大时, 蒸发速率会更快. 由图 2(c) 反应的不同体积开始阶段的接触角变化率看, 小体积的变化速率要更大, 这一点与 Langmuir 方程一致.

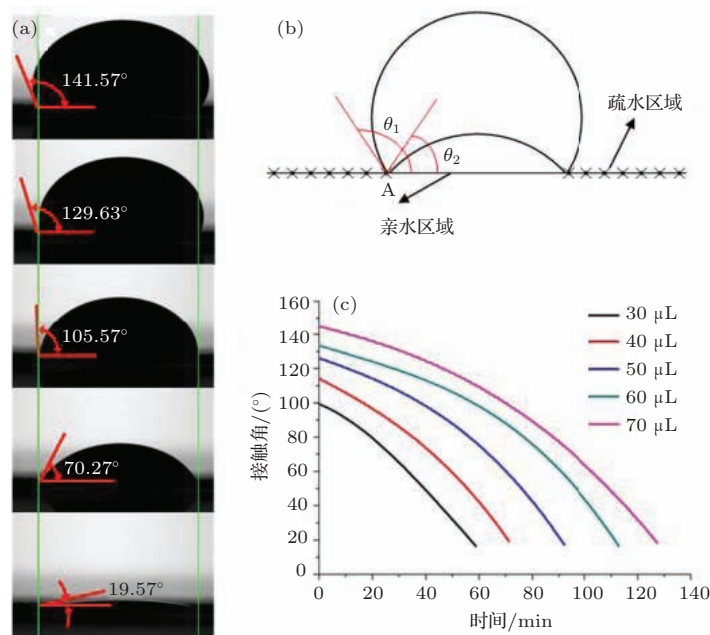


图 2 (网刊彩色) 接触半径和表观接触角的变化 (a) 70 μL 的限位 PS 胶体液滴外轮廓随时间的变化图; (b) 表观接触角示意图; (c) 不同体积的限位 PS 胶体液滴的表观接触角随时间变化曲线

Fig. 2. (color online) The varying of the contact radius and apparent contact angle. (a) the 70 μL confined PS colloidal droplet outline varying with time-lapse; (b) schematic about the apparent contact angle; (c) the apparent contact angle variation with different volume.

3.2 沉积环的形成过程

图 2(a) 第一幅图是 70 μL 液滴的最初状态, 可以看到液滴侧面最大横向轮廓尺寸超过接触直径, 这主要是由于重力作用造成液滴下沉并侧向扩张. 在进行胶体粒子运动状态观察时, 大体积液滴边缘

视场会有遮挡, 因此实验中用 30 μL 液滴进行实时观察. 实验采用的基片亲水区为直径 5 mm 圆形区域, 30 μL 时液滴初始表观接触角约为 100° , 在室温条件下进行蒸发.

图 3 是不同时刻 30 μL 液滴边缘沉积物状态. 整个实验标记 $t = 2.5$ min 时为蒸发开始, 此时有

较明显的环状边界, 标记 $t = 47.1$ min 时为蒸发结束, 之后的沉积图案不再有变化. 蒸发过程中, 粒子运动状态随着接触角的变化有着明显的阶段性差异. 第一阶段发生在蒸发开始到 $t = 30$ min, 在这一阶段可以看到液滴内部颗粒没有明显向边界聚集的运动, 而在液滴表层有大量的单层颗粒团簇聚集漂浮移动. 因此这一阶段, 粒子更多的是在表面聚集, 聚集体随后运动到液滴边界. 第二阶段发生在 $t = 30$ min 到蒸发结束, 在这一阶段液滴内部颗粒向边界的聚集运动开始变得明显, 并且聚集速度逐渐加快. 并且此时向边界的定向流动会促使表层的聚集体向边界定向运动. 这种定向流动不仅驱使单个粒子向边缘聚集, 也驱使液滴表面粒子聚集体向边界运动, 同时原有的聚集体在运动过程中有的会重新分散, 这可能是毛细补偿流和 Marangoni 流耦合作用的结果. 在干燥最后阶段, 环内形成单层的网状结构.

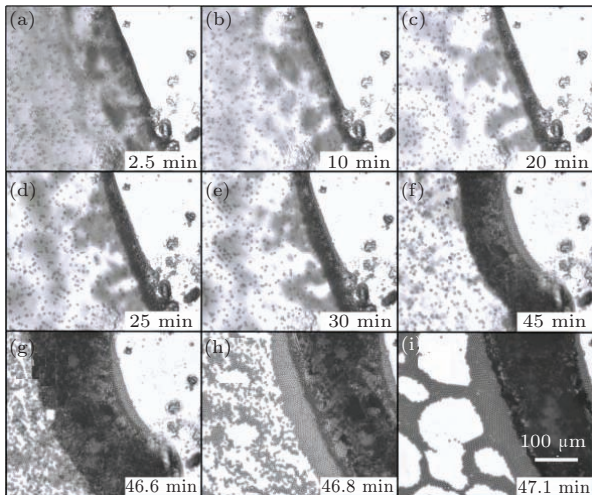


图3 PS胶体颗粒在液滴边界的沉积过程
Fig. 3. The deposition process of the PS colloidal particles at the contact-line of droplet.

利用 Marangoni 效应来进行纳米结构的组装越来越受到大家的重视 [36], 然而对于体系而言, 虽然可以产生液滴中心到边缘的温度梯度, 但是由此产生的 Marangoni 流动总是产生局部的环流 [26], 从而使得粒子的排列在局部有序, 在实现大的有序结构方面 Marangoni 效应扮演的角色还需要更深入的研究 [37]. Marangoni 效应的产生主要是由于液滴表面蒸发的不均匀性, 蒸发快的地方使得表面温度低, 慢的地方温度高, 所产生的温度梯度引起表面张力的变化. 由图 3 (a) 可以看出, 粒子在很短的时间内就在液滴表面进行了排列, 这说明蒸发初期就存在由体相向表面的流动, 这应该是

Marangoni 环流所造成的. 受限液滴体积较大, 所以液滴表面积相对较大, 蒸发过程中由于冷却导致的液滴表面的温度分布不均更为显著. 因此我们可以看到液滴表面有粒子聚集, 但看不到粒子或者聚集体明显的定向运动. 由于液滴较大, 胶体粒子在其表面的运动是三维的, 目前的显微手段难以进行追踪, 因此难以准确地显示 Marangoni 效应对粒子组装及沉积的作用. 但从沉积的结果可以判断, 蒸发过程中, 液滴内部存在一个由体相向表面的流动, 使得粒子能够在表面进行聚集. 同时边缘的表面张力要大于中心区域, 这使得聚集体能够沉积在液滴边缘. 这一点与疏水基片胶体液滴沉积时, 由于接触边界的移动, 最终沉积物缩聚在中心区域 [31] 完全不同. 图 4 (a) 显示表面 4 块离散的聚集体在液滴表面会缓慢的聚集 (图 4 (b), (c)), 同时也有聚集体在较长时间保持近乎静止状态.

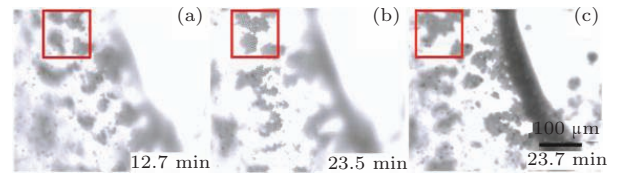


图4 蒸发过程中液滴表层胶体颗粒聚集移动图
Fig. 4. Optical images of accumulating and moving particles on droplet surfaces.

30 min 后, 液滴接触角约为 60° (图 2 (c), 30 μ L 曲线), 随蒸发进行接触角越来越小, 此时驱动第二阶段颗粒运动的主要流动为指向边界的毛细补偿流 [12]. 蒸发过程中, 液滴边界蒸发速度比中心的越来越快, 同时为了保持受限液滴的钉扎线不动, 使得液滴内部形成了向边界流动的毛细补偿流, 颗粒在毛细补偿流的驱动下定向的向边界聚集. 由公式 $u(r, t) \propto 1/\theta(t)$ [38] (式中 $u(r, t)$ 表示 t 时刻距离液滴中心 r 处的某一高度的平均径向速度, 其方向指向液滴边缘) 可知, t 时刻毛细补偿流的速度和该时刻接触角大小成反比, 接触角越小, 相对应的毛细流动越大. 在上文讨论中可知受限液滴在蒸发过程中表观接触角不断减小, 且减小的速度越来越快, 因此毛细流动速度加快, 从而颗粒运动的速度也越来越快. 接触角比较大, 则 $u(r, t)$ 相对较小, 即毛细补偿流动较弱, 液滴内部颗粒向边界运动微弱, 第一阶段环的宽度增长为 $50 \mu\text{m}$. 当接触角下降到第二阶段时 ($<60^\circ$), 随着接触角的不断减小, $u(r, t)$ 越来越大. 在毛细补偿流的驱动下, 颗粒以及颗粒聚集体快速向边界运动, 到干燥末期, 环宽

度增加到 220 μm , 可以看出环的沉积主要在这一阶段完成. 图 5(a)–(c) 给出了毛细补偿流驱动下的粒子运动细节.

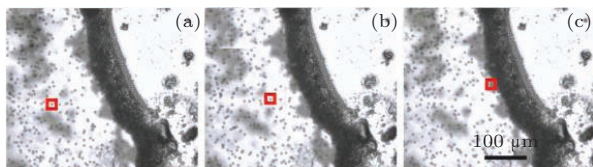


图 5 颗粒运动轨迹图 (a) $t = 40 \text{ min}$; (b) $t = 40 \text{ min} + 10 \text{ s}$; (c) $t = 40 \text{ min} + 22 \text{ s}$

Fig. 5. Images of particles motion. (a) $t = 40 \text{ min}$; (b) $t = 40 \text{ min} + 10 \text{ s}$; (c) $t = 40 \text{ min} + 22 \text{ s}$.

图 6(a)–(d) 给出的是体积为 30 μL 的受限液滴干燥后的边界沉积环截面的 SEM 图, 环的横截面是一个弧形面. 环的外边缘存在一个过渡区, 这一区域内粒子呈无序排列. 在环中间区域是多晶与无序混合. 多晶的区域有可能是液滴表面聚集体堆积而成. 这正说明促使环形成的流动比较复杂, 没有很好定向性. 图 6(e)–(l) 给出的是在相同受

限亲水区域蒸发的不同胶体液滴干燥后的边界沉积环 SEM 图, 其中图 6(e)–(h) 对应的初始蒸发体积分别为 40, 50, 60, 70 μL 液滴, 图 6(i)–(l) 分别为图 6(f)–(h) 的 SEM 放大图. 其中 30 μL –70 μL 的胶体液滴蒸发后沉积环的宽度分别为 238, 263, 288, 325, 350 μm , 厚度分别为 10.83, 14.52, 18.21, 18.57, 24.76 μm . 由不同体积液滴沉积环可以看出, 体积的增加使得环高度和宽度均有增大, 但对高度增加更明显.

图 7 给出了最终蒸发结束后整体沉积图像. 整个沉积结构分为环及环内网状结构. 环内沉积物以单层为主, 说明液滴内部的胶体粒子大部分都沉积到了边界. 在中心区域存在一些多层沉积, 这主要是因为液面的粒子聚集体未扩散到边缘造成. 从结构方式看, 中间单层网状结构形成机理与环有很大不同, 结构的均一特性表明其不是某一流动的定向作用造成.

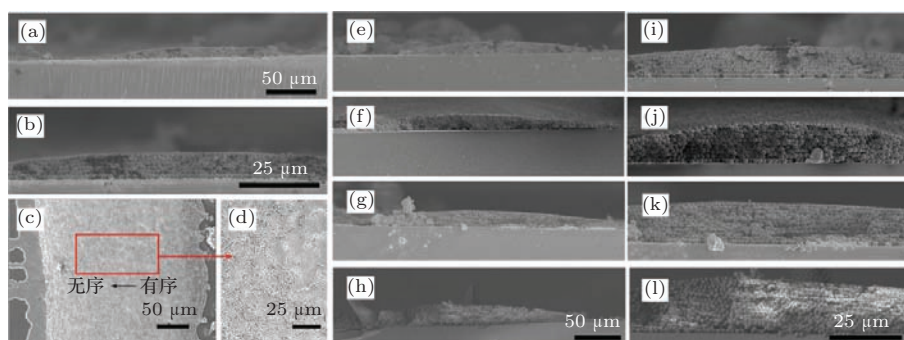


图 6 受限液滴边界沉积环 SEM 图, 液滴颗粒质量分数为 0.1% (a), (b) 为 30 μL 沉积环截面图; (c), (d) 为 30 μL 沉积环平面图; (e)–(h) 为初始蒸发体积分别为 40, 50, 60, 70 μL 沉积环截面图; (i)–(l) 为初始蒸发体积分别为 40, 50, 60, 70 μL 沉积环截面放大图

Fig. 6. SEM images of ring-like deposition with wt0.1%. (a), (b) The cross section of the ring-like deposition with 30 μL ; (c), (d) the plane section of the ring-like deposition with 30 μL ; (e)–(h) the cross sections of the ring-like deposition with initial volume 40, 50, 60, 70 μL ; (i)–(l) the amplifying cross sections of the ring-like deposition with initial volume 40, 50, 60, 70 μL .

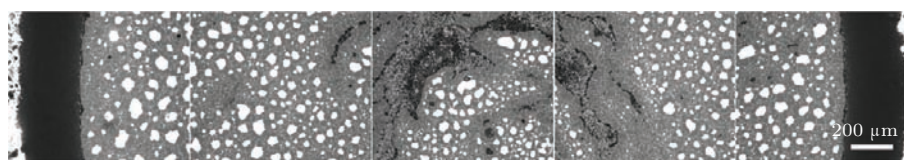


图 7 沉积物全貌

Fig. 7. The overall image of the deposition.

3.3 环内网格状结构形成过程

实验表明受限液滴干燥的最后阶段会有一薄液层存在, 当这一液层厚度高于粒径时, 颗粒贴近基底并存在布朗运动. 当液层厚度继续减少到接

近或低于颗粒直径时, 颗粒的热运动受到限制, 此时基底上的颗粒保持静止^[39], 同时可看到颗粒在基底上的分布不均匀(图 8(a)-(1)), 这是网状图形开始形成时的最初状态. 随着蒸发的继续, 薄液层

的不稳定性增加,在颗粒分布稀疏的区域形成孔洞(图8(a)-(2)),并且这一孔洞在表面张力作用下迅速扩展.扩展时产生的驱动力促使颗粒聚集.在颗粒相互靠近的过程中,颗粒间液桥产生毛细吸引,会促进颗粒的聚集过程.实验表明,薄液层的失稳以及颗粒的聚集过程非常短暂,从液层变薄将颗粒束缚在基片表面到颗粒聚集成网状结构这一过程是在1.4 s内完成,此时限位液滴的蒸发过程全部结束.

当薄液层厚度小于颗粒直径时颗粒会使液面变形产生浸润毛细力.在颗粒分布稀疏的区域,由于液面变形大,局部受到更大的浸润毛细力,因此孔洞优先在这些区域形核,这与实验现象相符.我们认为颗粒的聚集过程是薄液层失稳与球间液桥毛细力共同作用的结果.当孔洞形成后,孔洞的边界在表面张力作用下迅速后退,如图8(b)所示.表面张力带动颗粒运动为驱动力,其计算公式为^[34]

$$F_1 \approx \rho g(e_c^2 - e^2)/2, \quad (1)$$

式中, e_c 是平衡液膜厚度.取 e 值为 $2.2 \mu\text{m}$ (粒径),可求得表面张力约为 $5 \times 10^{-6} \text{ mN}/\mu\text{m}$.颗粒聚集过程中,互相靠近的颗粒之间产生毛细吸引,进一步驱动颗粒聚集,如图8(c)所示.对水而言侧向浸润毛细力计算公式为^[40]

$$F_2 = 2\pi\sigma(r \sin \varphi)^2/L, \quad (2)$$

式中, σ 是液体表面张力, L 是颗粒间距.取 $L = 5 \mu\text{L}$, $\sigma = 72 \text{ mN}/\text{m}$, $\varphi = 20^\circ$, $r = 1 \mu\text{m}$,可求得侧向浸润毛细力约为 $10 \times 10^{-6} \text{ mN}$.根据计算结果,可知表面张力和侧向浸润毛细力大小在同一量级.在表面张力 F_1 的驱动下,孔洞扩展,颗粒被孔洞边界挤压聚集.在薄液层内部,侧向浸润毛细力 F_2 促进了颗粒的聚集.由于两个力量级相当,目前的实验现象无法区分在颗粒聚集过程中两个力作用的独立效果.侧向浸润毛细力促进了薄液层的失稳,表面张力和侧向浸润毛细力共同主导了网状图形的形成,但共同主导的细节需要更进一步的微观实验来阐明.

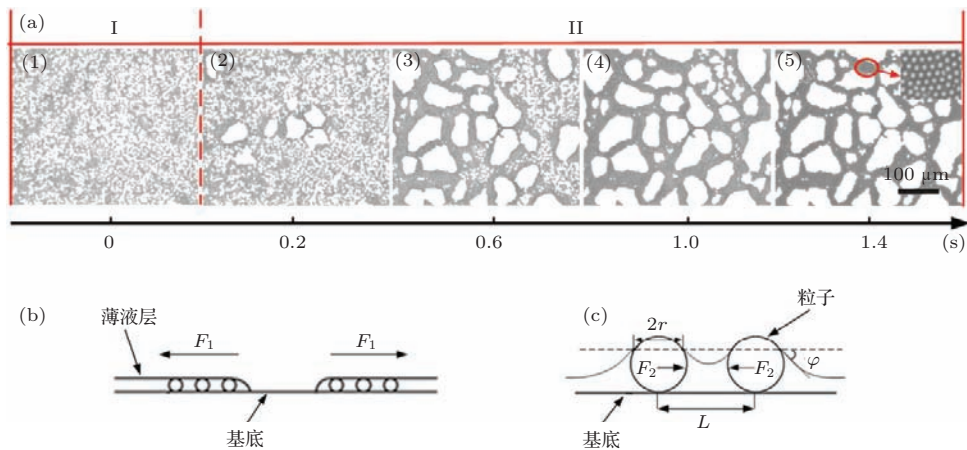


图8 (a) 受限液滴干燥最后阶段胶体颗粒形成网格状图形过程图; (b) 干区挤压颗粒的扩展过程; (c) 颗粒间侧向浸润毛细力作用示意图

Fig. 8. (a) The forming process of the network pattern in the last stage of the evaporation; (b) schematic of the particles accumulation process driven by dry zones extension; (c) schematic of lateral capillary immersion force between the particles.

4 结 论

通过原位观察的方法研究了被限定在亲水区域的胶体液滴蒸发过程中颗粒沉积行为.在整个蒸发过程中,受限液滴边界被钉扎在亲疏水交界处,接触半径随时间不变,表观接触角发生了从超疏水到超亲水的非线性连续变化.随着表观接触角的变化,驱动粒子的液滴内部流动会发生改变.

当表观接触角呈现疏水性时,Marangoni流驱动粒子在液滴表面聚集形成颗粒聚集体,此聚集体会向液滴边缘聚集,但没有明显的定向特征.当接触角 $< 60^\circ$,此时粒子运动呈现向边缘聚集运动,这主要是由于边界蒸发速度更快导致的毛细补偿流驱使粒子直接向边界堆积.堆积的速度与接触角大小成反比,接触角越小,堆积速度越快.这一流动还驱使液滴表面聚集体也向边界定向运动.环的形成过程表明,这一阶段是沉积环的主要形成阶段,

环的宽度在这一阶段明显增大. 在干燥的最后阶段, 由于边界钉扎作用, 亲水区域内的液层变得很薄, 最终有一单层粒子存在于这一薄液层中, 蒸发继续进行, 薄液层发生失稳使得粒子迅速聚集而形成网络化图案, 由于粒子间距变小, 球间的液桥毛细力也会参与到这一聚集过程中. 因此胶体粒子沉积过程中的排列结构形成机理的研究对于研究基本的晶体生长过程, 以及获得完整晶体结构的胶体晶体而言具有重要意义. 此外, 液滴蒸发过程中 Marangoni 效应, 毛细补偿流, 薄液层失稳这些作用的独立及耦合作用机理的深入研究将会有助于我们对胶体晶体生长过程的控制.

参考文献

- [1] Norris D J, Arlinghaus E G, Meng L, Heiny R, Scriven L 2004 *Adv. Mater.* **16** 1393
- [2] Zhang J, Sun Z, Yang B 2009 *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **14** 103
- [3] Pham H H, Gourevich I, Oh J K, Jonkman J E, Kumacheva E 2004 *Adv. Mater.* **16** 516
- [4] Velev O D, Kaler E W 2000 *Adv. Mater.* **12** 531
- [5] Velev O D, Kaler E W 1999 *Langmuir* **15** 3693
- [6] Luo X, Morrin A, Killard A J, Smyth M R 2006 *Electroanalysis* **18** 319
- [7] Fustin C -A, Glasser G, Spiess H W, Jonas U 2003 *Adv. Mater.* **15** 1025
- [8] Fan F, Stebe K J 2004 *Langmuir* **20** 3062
- [9] Fustin C -A, Glasser G, Spiess H W, Jonas U 2004 *Langmuir* **20** 9114
- [10] Reynolds T D, Kalpathy S K, Kumar S, Francis L F 2010 *J. Colloid Interface Sci.* **352** 202
- [11] Singh G, Pillai S, Arpanaei A, Kingshott P 2011 *Nanotechnology* **22** 225601
- [12] Yu Y X, Jin L 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 014901
- [13] Yu Y X, You F Q, Tang Y P, Gao G H, Li Y G 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 334
- [14] You F Q, Yu Y X, Gao G H 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 114705
- [15] Zhong C, Chen Z Q, Yang W G, Xia H 2013 *Acta. Phys. Sin.* **62** 214207 (in Chinese) [钟诚, 陈智全, 杨伟国, 夏辉 2013 物理学报 **62** 214207]
- [16] Yu Y X, Tian A W, Gao G H 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 2423
- [17] Deegan R D, Bakajin O, Dupont T F, Huber G, Nagel S R, Witten T A 1997 *Nature* **389** 827
- [18] Deegan R D 2000 *Phys. Rev. E* **61** 475
- [19] Deegan R D, Bakajin O, Dupont T F, Huber G, Nagel S R, Witten T A 2000 *Phys. Rev. E* **62** 756
- [20] Zhang W B, Liao L G, Yu T X, Ji A L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 196102 (in Chinese) [张文彬, 廖龙光, 于同旭, 纪爱玲 2013 物理学报 **62** 196102]
- [21] Weon B M, Je J H 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 028303
- [22] Xia Y N, Yin Y D, Lu Y, McLellan J 2003 *Adv. Funct. Mater.* **13** 907
- [23] Yin Y D, Lu Y, Gates B, Xia Y N 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 8718
- [24] Hu H, Larson R G 2005 *Langmuir* **21** 3963
- [25] Hu H, Larson R G 2005 *Langmuir* **21** 3972
- [26] Hu H, Larson R G 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 7090
- [27] Xu X, Luo J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 124102
- [28] Uno K, Hayashi K, Hayashi T, Ito K, Kitano H 1998 *Colloid. Polym. Sci.* **276** 810
- [29] Hu H, Larson R G 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 1334
- [30] Guena G, Poulard C, Cazabat A M 2007 *Colloid J.* **69** 1
- [31] Nguyen T A H, Hampton M A, Nguyen A V 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 4707
- [32] Adachi E, Dimitro A S, Nagayama K 1995 *Langmuir* **11** 1057
- [33] Bhardwaj R, Fang X, Attinger D 2009 *New J. Chem.* **11** 075020
- [34] Lu K Q, Liu J X 2006 *Soft Material Physics Introduction* (Beijing: Peking University Press) p250 (in Chinese) [陆坤权, 刘奇星 2006 软物质物理学导论 (北京: 北京大学出版社) 第 250 页]
- [35] Langmuir I 1912 *Phys. Rev.* **12** 368
- [36] Cai Y, Zhang Newby B 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 6076
- [37] Nikolov A D, Wasan D T 2009 *Ind. Eng. Chem. Res.* **48** 2320
- [38] Marín Á G, Gelderblom H, Lohse D, Snoeijer J H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 085502
- [39] Denkov N, Velev O, Kralchevski P, Ivanov I, Yoshimura H, Nagayama K 1992 *Langmuir* **8** 3183
- [40] Kralchevsky P A, Denkov N D, Paunov V N, Velev O D, Ivanov I B, Yoshimura H, Nagayama K 1994 *J. Phys-condens. Mat.* **6** 395

Observation of colloidal particle deposition during the confined droplet evaporation process*

Wu Sai¹⁾ Li Wei-Bin²⁾ Shi Feng¹⁾ Jiang Shi-Chun¹⁾ Lan Ding^{2)†} Wang Yu-Ren^{2)‡}

1) (School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

2) (Key Laboratory of Microgravity Science, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 6 November 2014; revised manuscript received 3 December 2014)

Abstract

A circular silicone sheet as a masker was used to cover a glass slide, and then the super-hydrophobic coating was sprayed on the glass slide free of silicone sheet masker, thus a round hydrophilic area surrounded by a super-hydrophobic coating is obtained. The PS colloidal droplets are confined in the hydrophilic area, and the droplet volume can be changed within a large range. Variation of the droplet volume influences the initial apparent contact angle. We investigate the particle deposition behavior of the confined colloidal droplet for a hydrophobic apparent contact angle in evaporation process by using an in situ optical observation system. In the whole evaporation process the contact-line of the confined droplet is pinned at the junction between the hydrophilic area and hydrophobic area. In the particle deposition process the main driving flow is different, and the final deposition pattern is controlled by three flow behaviors. In the early stage, the main flow is the Marangoni flow, which drives the particle clusters float on the droplet surfaces, part of them accumulated at the boundaries. As the evaporation proceeds, when the apparent contact angle decreases ($<60^\circ$), the evaporation flux becomes singular near the contact line, Capillary flow towards the contact inside the drop as a compensation to the solvent loss at the drop boundary, which drives the particles in the droplet to rapidly accumulate at the contact-line. In the last evaporation stage, the thickness of the film in the hydrophilic area becomes very thin, and there is only one layer of particles in this thin film, the thin liquid film instability triggers the particles in the middle area to rapidly aggregate and then form a kind of network pattern, due to the decrease of distances between the particles. Capillary force between particles also takes part in this aggregate process.

Keywords: droplet evaporation, Marangoni flow, capillary flow, thin liquid film instability

PACS: 61.30.Pq, 47.55.nm, 68.03.Fg, 83.10.Pp

DOI: 10.7498/aps.64.096101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11202209), and the Strategic Guide Science Special Program of Chinese Academy of Science (A) (Grant Nos. XDA04020202, XDA04020406).

† Corresponding author. E-mail: landing@imech.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yurenwang@imech.ac.cn