

LI Weibin, LAN Ding, WANG Yuren. Ground experimental study of the colloidal material box aboard SJ-10 satellite (in Chinese). *Chin. J. Space Sci.*, 2016, 36(4): 459-464. DOI:10.11728/cjss2016.04.459

实践十号卫星有效载荷胶体材料箱地基实验*

李伟斌 蓝鼎 王育人

(中国科学院力学研究所 国家微重力重点实验室 北京 100190)

摘要 胶体材料箱是装载于实践十号上的重要载荷,用于空间胶体自组装的实验研究。地基实验阐明了常重力下的蒸发驱动胶体自组装机制。围绕胶体材料箱开展地基实验研究,制备了一种亲/疏水限位基片,分析了蒸发过程中受限液滴接触角的变化规律。通过同步显微观察法研究受限胶体液滴内部粒子的沉积行为,发现粒子沉积图案的形成过程由三种动力学行为控制。另外,通过落塔装置模拟短时微重力环境,分析重力瞬变引起限位基片上液滴的振荡过程,揭示了振荡过程中两个不同阶段的振荡特性。地基实验结果为在轨实验工况确定以及空间与地面实验对比提供了数据支撑,这对箱体工程参数设定以及空间实验条件匹配等具有重要意义。

关键词 胶体材料箱,限位基片,胶体液滴,自组装,微重力

中图分类号 V524

Ground Experimental Study of the Colloidal Material Box aboard SJ-10 Satellite

LI Weibin LAN Ding WANG Yuren

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

Abstract The colloidal material box is one of the important subsystems of SJ-10 satellite, which is used for studying the self-assembly of the colloidal spheres in space. The ground experiment is an important way for exploring space experimental conditions. This paper introduces the ground experiments around the colloidal material box. First of all, a hydrophobic/hydrophilic confined substrate is prepared, and rule of the apparent contact angle under evaporation is analyzed. The particle deposition behavior of the confined colloidal droplet in evaporation process is investigated by using an in-situ optical observation system, and it is found that the pattern formation process is controlled by three dynamics behaviors. The self-excited oscillation mechanism of droplets pinned on a confined substrate is also studied by drop tower and high-speed photography technology, which shows that the two stages of the oscillation process have different characteristics. The ground experimental results offer important assurance for in-orbit experiment conditions and contrast of space and ground experiments, and are meaningful for engineering parameters setting and experiment conditions matching.

* 国家自然科学基金项目(11202209, 11472275)和中国科学院战略性先导科技专项项目(XDA04020202, XDA04020406)共同资助
2015-11-10 收到原稿, 2016-05-03 收到修定稿
E-mail: landing@imech.ac.cn, yurenwang@imech.ac.cn

Key words Colloidal material box, Confined substrate, Colloidal droplet, Self-assembly, Microgravity

0 引言

自然界中广泛存在成核、生长和相变问题,对这一问题的深入研究有利于引导材料制备技术的发展.然而受实验技术限制,很难在原子尺度上直接观测晶体的生长过程.胶体体系可以看作是原子体系从时间和空间上都高度放大的模型,可以用来研究许多难以在原子晶体中观察的现象,例如液固相变机制和缺陷形成过程^[1-2].胶体粒子通过自组装的方式形成胶体晶体,对自组装过程的实时观察有利于揭示胶体晶体的生长机理.然而在地面上,胶体粒子的运动会受到重力沉降和浮力对流作用的干扰,使得胶体粒子的组装过程变得复杂.在微重力环境下,因重力而产生的沉降、浮力对流和静压力梯度全部消失,因此更有利于观察胶体粒子的组装行为,进而理解原子晶体的生长过程^[3].

航天技术的迅速发展为探索微重力环境下胶体的聚集规律提供了条件. Zhu 等^[4]在哥伦比亚航天飞机上对胶体晶体的结晶动力学进行了研究,结果表明微重力条件下的晶体生长比重力下更快,晶体尺寸更大. Weitz 等^[5]利用国际空间站研究了胶体成核和生长的过程,取得一定进展.然而截至目前,尚未有借助于空间胶体对流自组装过程,开展形核、生长及缺陷形成的实验研究.实践十号(SJ-10)卫星是空间科学先导专项的五颗科学卫星之一,于2016年4月发射.其利用技术成熟的返回式卫星平台,在空间开展20余项微重力和空间生命科学实验.其中胶体材料箱是SJ-10卫星装载的有效载荷之一,在空间开展胶体对流自组装的实验研究^[6].

为优化空间实验设计,开展了地基实验研究.利用原位显微技术对蒸发过程中胶体粒子的组装过程进行观察,发现整个过程分为三个阶段.其中毛细流与 Marangoni 对流的相互竞争作用是形成第一和第二阶段结构的关键,而在第三阶段,液膜的破裂和去湿过程对于中间多孔结构的形成具有重要影响.此外,利用落塔装置模拟短时微重力环境,并且通过高速 CCD 记录重力瞬变时限位基片上液滴的振荡过程,观察液滴受激振荡后的形状变化.

1 实验原理及方法

胶体蒸发实验是在温度 25°C、湿度 30% 的室内环境下进行的,所采用的聚苯乙烯胶体微球溶液(5200A, Duke 公司)质量百分数为 10%,粒径 3.03 μm ,单分散性小于 5%.实验时取一定体积原液用超纯水稀释至不同浓度,本实验稀释至 0.1%,0.15% (质量百分数).实验装置如图 1 所示,将胶体液滴注射在限位基片上,该限位基片由圆形的亲水区与周围超疏水涂层组成,可以实现大体积液滴的限位和固定^[7].其中,胶体液滴蒸发过程中的宏观轮廓通过接触角测量仪拍摄,胶体粒子动态过程通过尼康共聚焦显微镜(Nikon Ti)观察记录.最终沉积物的显微结构图使用 S-4300n4800 型扫描电镜拍摄获得.

液滴振荡实验利用中国科学院力学研究所国家微重力实验室百米落塔单舱实验平台完成,采用电磁控制释放落舱,自由下落至一定高度时利用弹性可控减速装置回收.实验的重力变化曲线如图 2 所示^[8],释放后约经过 0.2s 进入微重力环境,持续约 3.62s 触网回收,微重力水平 $10^{-5}g$.在舱体内部平台上搭载实验系统,通过步进电机完成限位基片上的精确注液,由高速 CCD 相机(TRI-VIT)拍摄动态图像,帧频为 500 frame·s⁻¹.实验是在温度 25°C、湿度 30% 的密闭舱体环境下完成的.

2 结果与讨论

2.1 常接触角的蒸发

图 3 所示为 60 μL 受限液滴在蒸发过程中的轮

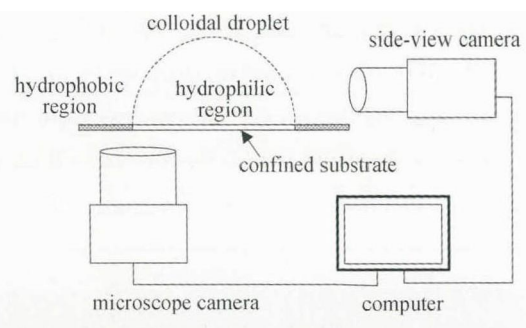


图 1 实验装置

Fig. 1 Form of the experimental equipment

廓变化, 由图 3 可以看出液滴边界完全钉扎, 接触半径保持不变, 而表观接触角和液滴高度随时间不断减小, 液滴呈现常接触半径 (CCR) 蒸发模式 [9]. 接触角大小反映了固体表面的浸润特性, 可由杨氏方程 $\gamma_{lv}\cos\theta + \gamma_{sl} = \gamma_{sv}$ 得出, 这里 γ_{lv} , γ_{sv} , γ_{sl} 分别表示气液、气固和固液界面的界面张力. 对于表面特性均一的亲/疏水表面, 其对应的接触角分别为 θ_1 和 θ_2 , 如图 3 几何模型所示, 在接触线附近, 液滴边界产生三重线锚定现象, 接触角在这一区域从 θ_1 连续变化至 θ_2 . 由于限位基片的亲水区是石英, 其接触角很小 ($\theta_1 < 20^\circ$), 疏水区是超疏水涂料, 其接触角很大 ($\theta_2 > 150^\circ$), 因此受限液滴可以实现大接触角的转变, 而始终保持接触面积不变. 另外, 由于三重线处是两种界面的过渡区, 存在大量界面缺陷, 使液滴边界完全钉扎在三重线处, 即使表观接触角小于亲

水区接触角 θ_1 时, 接触半径也能保持不变.

2.2 胶体蒸发原位观察

将 $30\mu\text{L}$ 胶体溶液注射到直径 5mm 的限位基片上, 在共聚焦显微镜下观察边缘区域的动态蒸发过程, 不同时刻的蒸发状态如图 4 所示. 在蒸发约前 40min 内粒子向边缘区域缓慢沉积, 在边缘形成单层或多层环状结构, 如图 4(a)~(c) 所示. 随着蒸发的继续, 大量粒子向边缘区域迅速聚集堆积, 在不到 2min 内, 边缘沉积带宽度增加了一倍, 如图 4(d)~(f) 所示. 蒸发的最后 15s , 边缘的沉积部分保持不变, 靠近边缘的区域迅速形成多孔结构, 如图 4(g)~(i) 所示. 整个沉积过程可以分为如下三个阶段.

(1) 有序结构形成阶段. 在蒸发的初始阶段, 表观接触角很大, 由于表面温度不均匀, 在液滴表面产生

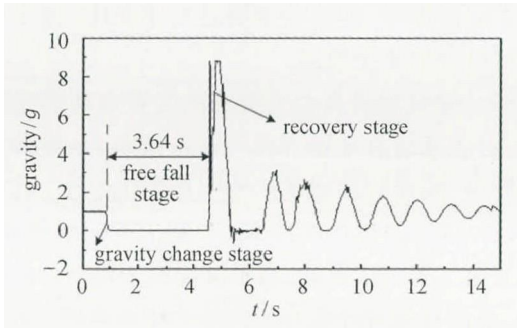


图 2 落塔微重力水平曲线

Fig. 2 Microgravity level curve of drop tower experiment

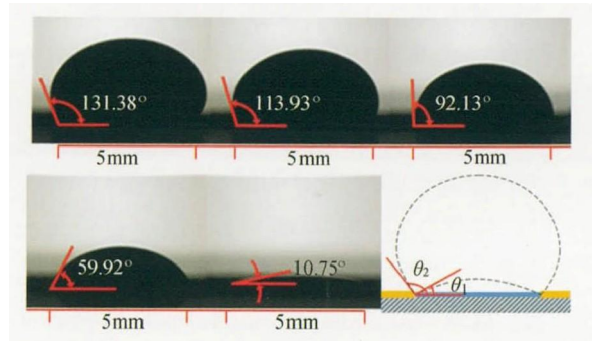


图 3 $60\mu\text{L}$ 液滴的蒸发过程中的轮廓变化

Fig. 3 Variation of the profile of $60\mu\text{L}$ drop during the evaporation process

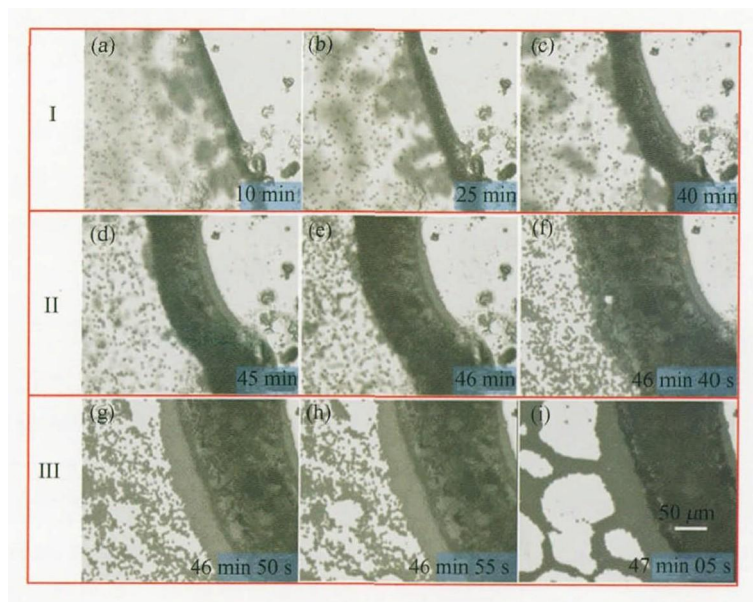


图 4 胶体颗粒在边界的沉积过程

Fig. 4 Deposition process of the colloidal particles at the contact-line of the droplet

Marangoni 流, 该流动驱动粒子在液滴表面聚集, 向中心区域运动^[10]. 在这一阶段, 由于边界和中心区域蒸发不均匀引起毛细补偿流, 驱动粒子向边缘区域排列, 但是补偿流很小, 因此粒子缓慢运动组装成有序结构.

(2) 无序结构形成阶段. 随着蒸发的继续, 表观接触角不断降低, Marangoni 流减弱, 毛细补偿流迅速增强, 从而带动大量粒子在基片边缘迅速聚集, 粒子来不及排列, 直接堆积形成无序结构^[11-12].

(3) 二维多孔结构形成阶段. 在蒸发的最后时刻, 在亲/疏水边界部分形成了环状图案, 液滴转变成一层薄液膜. 液膜随着蒸发破裂, 在基片上产生去湿, 进而带动环状结构中间的粒子聚集组装, 形成二维多孔结构. 经过对沉积物的 SEM 分析, 发现其沉积物从外向内依次为有序区、无序区和二维多孔结构区, 在各个区域内均存在大量缺陷, 如图 5 所示.

为进一步研究环状图案内部二维多孔结构的形成过程, 采用浓度为 0.15% (质量百分数)、体积 $5\mu\text{L}$ 的胶体液滴, 在直径 3mm 的亲水区域基片上进行蒸发实验. 通过共聚焦显微镜的 DIC 模式, 可以清楚地观察到液膜边界, 同时设置显微相机的帧数为 $27\text{ frame}\cdot\text{s}^{-1}$, 从而捕捉液膜破裂的动态过程. 选取固定的视场, 如图 6(g) 蓝色部分所示, 观察该视场区域内粒子的沉降及聚集过程. 如图 6(a) 所示, $t = 0\text{ s}$ 时液滴转变为薄液膜, 沉降粒子以及气液界面上排列的粒子被一层薄液膜限制在基底上, 并且呈非均匀分布形态. 随着蒸发的继续, 在粒子分布稀疏的区域, 液膜最先破裂并形成干区, 如图 6(b) 所示. 随后干区迅速扩展, 干区边界的粒子被推动迅速聚集, 粒子组装形成密排有序结构. 大量的干区不断形成并扩展, 最终推动粒子组装

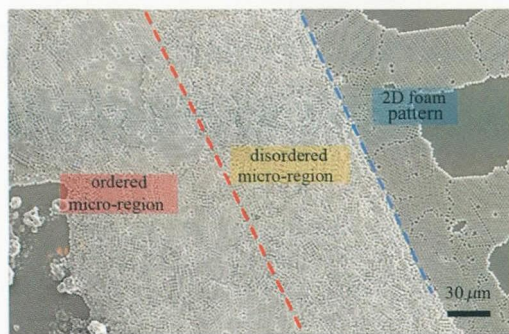


图 5 亲/疏水交界区域沉积物的 SEM 分析

Fig. 5 SEM images of the deposition at the edge of the confined substrate

形成二维多孔结构, 如图 6(c)~(f). 整个过程中, 粒子的聚集被液膜去湿过程控制, 主要受表面张力和毛细浸润力驱动组装^[13].

通过胶体液滴地基实验, 一方面对限位基片上的胶体自组装动力学有了初步研究, 揭示沉积图案的形成机理, 加深对相关科学问题的理解, 便于后期空间实验结果的对比分析; 另一方面为空间实验设计中的实验参数 (例如样品浓度、样品体积、温度、湿度等) 选择以及实验流程制定提供了数据支持.

2.3 受限液滴瞬时失重引起的振荡

为确认微重力环境中受限液滴的轮廓, 利用短日落塔装置对瞬时失重引起的受限液滴形状变化问题进行了研究. 图 7 给出的是 $110\mu\text{L}$ 液滴在瞬时失重状态下的轮廓变化, 定义液滴处于重力状态下的最后时刻为 $t = 0\text{ s}$, 随着重力的瞬时变化, 液滴产生了沿重力方向的振动, 液滴轮廓随之发生变化. 整个振荡过程可以分为两个阶段.

第一阶段振荡是由于液滴所处重力环境变化引起的. 由于液滴从常重力瞬间进入微重力, 导致液滴剧烈振荡, 液滴的形状也产生明显变化 (图 7 红线标识阶段), 这一过程持续约 0.1s. 从 $t = 0.2\text{ s}$ 开始, 液滴进入第二个阶段振动, 由于液滴处于稳定的微重力环境, 液滴高度在平衡位置 (图 7 中蓝色线) 上下波动, 振幅由于阻力作用而逐渐减小, 当 $t = 2.7\text{ s}$ 时, 液滴高度趋近于平衡位置, 振荡基本消失, 液滴形状变为球形, 并且受限液滴的表观接触角 ($t = 2.5\text{ s}$) 与常重力 ($t = 0\text{ s}$) 相比发生了明显变化. 表观接触角的变化会影响液滴内部粒子的动力学行为, 进而改变组装过程. 由于落塔提供的微重力时间太短, 难以观察由液滴形状变化引起的粒子动力学过程的变化, 因此对这一问题的研究需要通过 SJ-10 卫星提供的长时间稳定微重力环境来实现.

3 结论

基于 SJ-10 卫星胶体有序排列及新型材料研究项目的科学目标, 围绕胶体材料箱的工程设计及空间实验参数选择, 开展了地基实验研究. 制备了一种亲疏水限位基片, 通过原位观察发现受限液滴的蒸发呈 CCR 模式, 液滴边界产生完全钉扎, 表观接触角随蒸发不断减小. 利用原位显微技术对蒸发过程中胶体粒子的组装过程进行观察, 发现整个过程分为三个阶段, 即有序结构形成阶段、无序结构形成阶段及

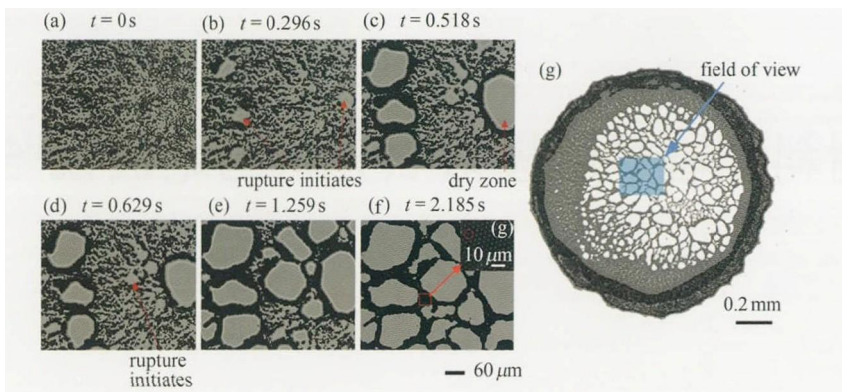


图 6 环状内部二维多孔结构形成过程

Fig. 6 Formation of the two dimensional porous structure inside the ring stain

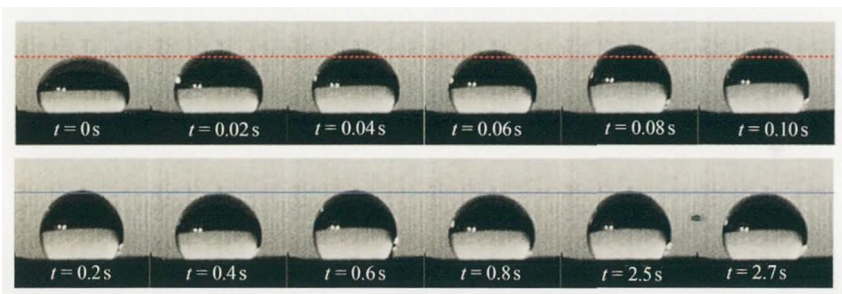


图 7 110 μL 受限液滴的形状变化过程

Fig. 7 Images of shape deformation with 110 μL confined drop

二维多孔结构形成阶段. 其中毛细流与 Marangoni 对流的相互竞争作用是形成第一、二阶段结构的关键, 而在蒸发的最后阶段, 液膜的破裂和去湿过程对中间多孔结构的形成具有重要影响. 此外, 利用落塔装置模拟短时微重力环境, 通过高速 CCD 记录重力瞬变时受限液滴的形状变化, 发现受限液滴在微重力环境下呈现球状特征. 上述地基实验结果为空间实验设计提供了理论和数据支持.

参考文献

[1] SCHALL P, COHEN I, WEITZ D A, *et al.* Visualization of dislocation dynamics in colloidal crystals [J]. *Science*, 2004, **305**(5692): 1944-1948
 [2] WEITZ D A. Packing in the spheres [J]. *Science*, 2004, **303**(5660): 968-969
 [3] BARMATZ M, HAHN I, LIPA J, *et al.* Critical phenomena in microgravity: past, present, and future [J]. *Rev. Modern Phys.*, 2007, **79**(1): 1
 [4] ZHU J, LI M, ROGERS R, *et al.* Crystallization of hard-sphere colloids in microgravity [J]. *Nature*, 1997, **387**(6636): 883-885
 [5] WEITZ D, BAILEY A, MANLEY S, *et al.* Results from the physics of colloids experiment on ISS [C]//Proceedings

of the 53rd International Astronautical Congress of the International Astronautical Federation (IAF). Houston, TX: International Astronautical Federation, 2002
 [6] HU W, ZHAO J, LONG M, *et al.* Space program SJ-10 of microgravity research [J]. *Microgravity Sci. Technol.*, 2014, **26**(3): 159-169
 [7] WU Sai, LI Weibin, SHI Feng, *et al.* Observation of colloidal particle deposition during the confined droplet evaporation process [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2015, **64**(9): 096101
 [8] SHI Feng, LI Weibin, LI Jingqing, *et al.* Self-excited oscillation of droplets on confined substrate with instantaneous weightlessness [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2015, **64**(19): 0196801
 [9] PICKNETT R, BEXON R. The evaporation of sessile or pendant drops in still air [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1977, **61**(2): 336-350
 [10] HU H, LARSON R G. Evaporation of a sessile droplet on a substrate [J]. *J. Phys. Chem.: B*, 2002, **106**(6): 1334-1344
 [11] DEEGAN R D, BAKAJIN O, DUPONT T F, *et al.* Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops [J]. *Nature*, 1997, **389**(6653): 827-829
 [12] MARIN A G, GELDERBLOM H, LOHSE D, *et al.* Order-to-disorder transition in ring-shaped colloidal stains [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**(8): 085502
 [13] KRALCHEVSKY P A, DENKOV N D. Capillary forces and structuring in layers of colloid particles [J]. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2001, **6**(4): 383-401