

PDMS 表面上的液滴蒸发实验研究^{*}

夏雪莲¹, 郑旭², 黄先富², 周金枝¹, 余迎松¹

(1. 湖北工业大学 土木建筑与环境学院 力学系, 武汉 430068;
2. 非线性力学国家重点实验室(中国科学院); 中国科学院 力学研究所, 北京 100190)

(我刊编委赵亚溥推荐)

摘要: 利用粒子跟踪测速 (particle tracking velocimetry, PTV) 技术, 研究了聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 表面上的液滴蒸发行为. 发现固液界面上的荧光微球首先向固液界面中心移动, 而后发生运动反转, 向三相接触线移动. 其原因是由于接触线钉扎时接触线附近的蒸发通量较小, 从而引起向液滴中心的流动, 这种流动将微球带向液滴中心. 理论分析了三相接触线的移动特征, 发现其移动速度理论值与实验值在同一量级, 而移动加速度的实验值较理论值偏大, 造成这种偏差的原因是三相接触线处的荧光微球削弱了基底对三相接触线的钉扎作用.

关键词: 液滴; 蒸发; PDMS; 接触线; PTV 技术

中图分类号: O363.2

文献标志码: A

doi: 10.21656/1000-0887.370358

引言

液滴作为一种比较理想的反应器, 在微纳系统中起着十分重要的作用^[1]. 近二三十年来, 其润湿性能和蒸发行为受到了学术界和工业界的广泛关注. 首先, 它为生物颗粒处理、微电子器件以及自洁式材料等的设计提供了理论基础. 其次, 它也为深入研究液体蒸发过程中的热质传输机制提供了新的动力. 此外, 随着微纳加工技术的快速发展和新型材料的不断涌现, 以 PDMS 为代表的软衬材料因其良好的可铸型性和极低的弹性模量等优点广泛应用于微流体系统, 在微尺度领域发挥着至关重要的作用. 因此, 研究 PDMS 表面上的液滴蒸发行为, 具有十分重要的科学意义和学术价值.

1977 年, 英国学者 Picknett 和 Bexon^[2] 开创性地提出常接触面积模式 (constant contact area mode, CCR)、常接触角模式 (constant contact angle mode, CCA) 和混合模式 3 种蒸发模式. 当液滴以 CCR 模式蒸发时, 接触线被钉扎住, 从而接触半径保持不变, 而接触角随时间不断减小; 当液滴以 CCA 模式蒸发时, 接触角几乎维持恒定而接触线不断收缩; 当液滴以混合模式蒸发时, 接触半径和接触角均随时间不断减小. 1997 年, Deegan 等^[3] 指出咖啡环效应的形成机制, 他们认为当液滴在亲水表面上蒸发时, 由于三相接触线附近的蒸发通量的奇异性, 三相接触线周围将蒸发掉较多的液体, 由于三相接触线在 CCR 阶段是固定不动的, 因而液滴内部将

* 收稿日期: 2016-11-17; 修订日期: 2017-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(面上项目)(11572114)

作者简介: 夏雪莲(1992—)女, 硕士生(E-mail: wyb569183976@qq.com);

余迎松(1979—)男, 副教授, 博士(通讯作者, E-mail: yuystm@mail.hbut.edu.cn).

会产生流向三相接触线的毛细流动,这种流动会驱使液滴内部的颗粒向液滴边缘运动,从而产生类似咖啡环的沉积图案。值得注意的是,在三相接触线附近热量也相应地具有奇异性^[4]。2006年,Hu和Larson^[5]进一步指出,咖啡环形成的必要条件还包括抑制蒸发液滴内部的Marangoni对流。因而,研究蒸发液滴的内部流动就成为了学者们的研究热点之一。Hu和Larson^[6]使用零剪切应力边界条件的滑移理论研究了蒸发液滴的内部流动。Petsi和Burganos^[7]研究了具有任意接触角的蒸发液滴内部的Stokes流动,研究表明当液滴在亲水表面蒸发时,钉扎过程中液滴内部的流动指向三相接触线,而解钉扎过程中流动指向液滴中心,然而,当液滴在超疏水表面上蒸发时,无论是钉扎过程还是解钉扎过程,液滴内部的流动均指向三相接触线。Berteloot等^[8]研究了液滴在亲水表面上蒸发时三相接触线附近的流动,发现蒸发会导致接触角产生一个不可忽略的改变,同时也会影响接触线附近的流动。Gelderblom等^[9]研究了钉扎的接触线附近的渐近行为,发现蒸发通量、液气界面的向下运动和本征模解共同影响Stokes流动,并指出当接触角小于 133.4° 时,蒸发通量解占主要地位,而当接触角大于 133.4° 时,本征模解则占主要地位。近年来,微观粒子测速技术(micro-particle imaging velocimetry, micro-PIV)被广泛用于蒸发液滴内部流动的研究。Dhavaleswarapu, Garimella等使用micro-PIV技术研究了亲水表面^[10]和疏水表面^[11]上的蒸发液滴内部流动,并给出了疏水表面和超疏水表面上的液滴蒸发机制,定量分析了蒸发冷却和辐射对蒸发特性的影响^[12]。Wang和Zhao^[13]使用micro-PIV技术观测了液滴在加热的PDMS表面上蒸发时的内部流动,并使用红外热成像技术测量了蒸发液滴的表面温度。此外,近年来,多元液滴的蒸发行为也引起了学者们的极大关注^[14-16]。

相比于micro-PIV技术,粒子跟踪测速技术^[17]具有两大优点:①更高的空间分辨率;②在极短的时间内即可获得速度矢量,在实验流体力学中得到了很好的应用^[18]。然而到目前为止,还未见PTV技术在疏水表面上的蒸发液滴内部流动问题上的研究报道。本文利用PTV技术研究了疏水表面上的蒸发液滴内部流动及接触线的移动规律,并将理论分析与实验进行对比,结果表明两者能保持一致。这将有助于进一步加深对新型材料的认识,也有助于改善微流体设备的设计,并延长设备的使用寿命。

1 实验准备

1.1 实验样品

实验所用到的样品为荧光微球水溶液和PDMS膜。其中PDMS膜的制备过程如下:将基质与固化剂以5:1的质量比进行混合,搅拌均匀,并用真空泵抽掉其中的气泡。随后用滴管取适量胶质滴在干净的玻璃表面上,将玻璃片放在匀胶机(Micro WS-400BZ-6NPP)上进行匀胶,先以500 r/min的转速旋涂20 s,再以1 000 r/min的转速旋涂30 s,最后将样品置于 150°C 的热板上加热30 min。将直径为 $1\ \mu\text{m}$ 的Fluo-Max[®]绿色聚苯乙烯荧光微球母液(其激发波长为468 nm,母液中微球的质量分数为1%)用去离子水稀释成质量分数为 $6.25 \times 10^{-4}\%$ 的荧光微球悬浮液。为避免溶液中微球发生团聚现象,每次实验前对其进行超声处理10 min以保证微球均匀分布。

1.2 实验装置

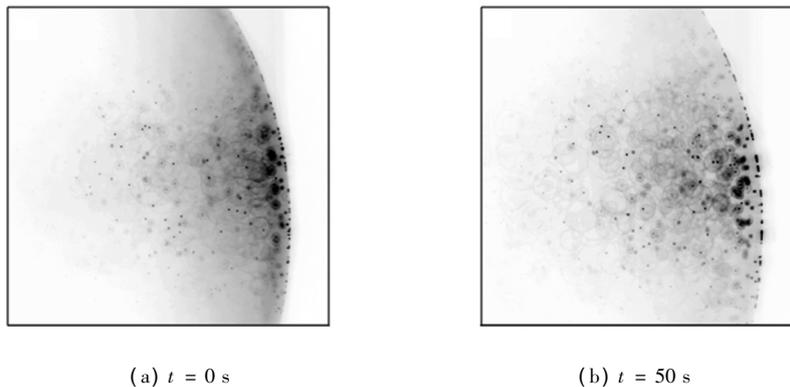
PTV系统由3部分组成,第一部分为Olympus BX-51倒置荧光显微镜(20倍物镜),用来观察固着液滴接触线附近区域内荧光微球的运动情况;第二部分为型号为Andor EMCCD

897 的高速 CCD 相机,用来记录观察到的粒子连续运动图像;第三部分为图像处理软件 Andor Solis for Imaging,可以调节图像灰度、曝光时间和分辨率等参数,其中连续两次曝光时间间隔为 200 ms,曝光时间为 5 ms.用微型移液器取 0.6 μL 液滴静置于制备好的 PDMS 膜表面上,将照亮液滴的入射激光调为蓝光(其波长为 488 nm),溶液中的荧光微球发出波长为 508 nm 的绿光.调整显微镜使其聚焦在固液界面上并开始记录荧光微球的运动过程.实验环境的温度和相对湿度分别为 $(24.6 \pm 1)^\circ\text{C}$ 和 $(37 \pm 1)\%$.此外,为了保证实验的可靠性,实验至少重复 6 次.

2 实验结果及分析

2.1 实验结果

图 1 为液滴蒸发时不同时刻的固液界面图像.利用图像处理软件 ImageJ 对实验获取的原始图像进行处理.图 2 为不同时刻的接触线,由图 2 可知,PDMS 表面上的液滴蒸发包含 CCR、CCA 和混合蒸发这 3 个阶段.在 CCR 阶段中三相接触线钉扎,其位置几乎保持不变.之后接触线发生了明显的移动.起先,接触线的移动较为稳定,移动速度较为均匀.到第 140 s 时,接触线的移动速度有所减小.液滴蒸发的最后阶段,接触半径和接触角同时减小,从实验中可观察到接触线迅速往回收缩,且带动附近微球一起加速运动,直至最后液滴完全蒸发.在视场范围内选取 8 个亮度相似的微球进行手动跟踪,得到液滴内部微球的运动轨迹(如图 3 所示).图 3 中标记的“①”代表微球初始位置,箭头所指方向为微球初始运动方向.由录像和图 3 可见,三相接触线附近的微球几乎保持不动,而离接触线较远的微球开始非常缓慢地向固液界面中心移动,随后发生运动反转,以较快的速度向三相接触线运动.



2.2 理论分析

在 CCR 阶段,三相接触线附近的蒸发通量为^[3]

$$J(r) \propto (R - r)^{-\lambda}, \quad (1)$$

式中, $\lambda = (\pi - 2\theta_c) / (2\pi - 2\theta_c)$, θ_c 为液滴接触角, R 为接触半径, r 为固液界面中心到三相接触线附近某点的距离.由于 PDMS 表面液滴的初始接触角大于 90° ,接触线附近的蒸发通量 $J(r)$ 无奇异性,且远离接触线的液气界面处的蒸发通量较大^[19],因而相比于三相接触线附近的液气界面,液气界面的其余部分在相同的时间内会蒸发掉更多的液体,而液滴蒸发时会从液滴内部吸取热量,这样将导致在液滴顶部附近区域形成低温区,而在三相接触线附近形成高温区,于是就会在液滴内部形成朝向液滴中心的流动(如图 4 所示),这种流动会将微球带向

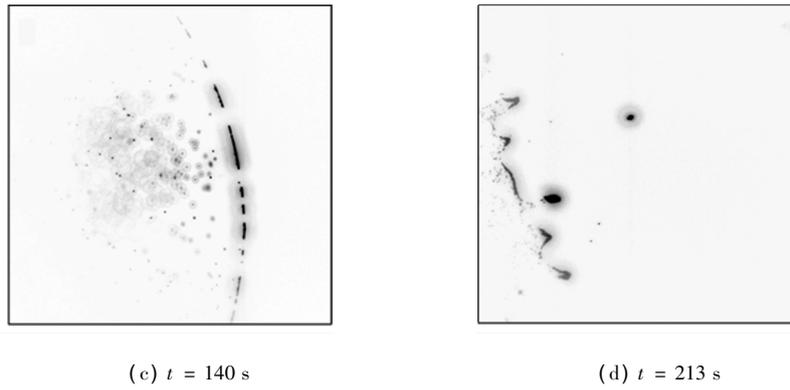


图1 不同时刻的固液界面

Fig. 1 Images of the solid-liquid interface at different moments

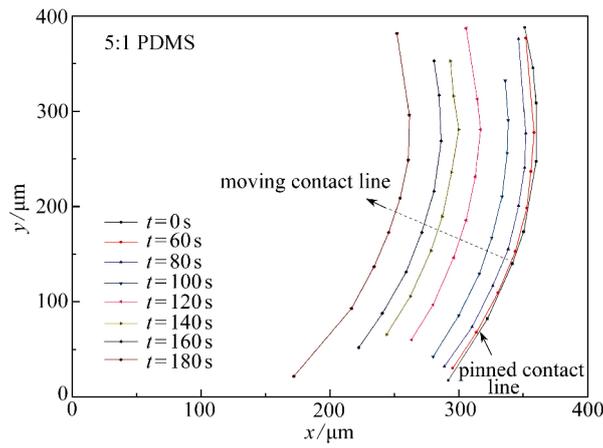


图2 不同时刻的三相接触线

Fig. 2 Contact lines at different moments

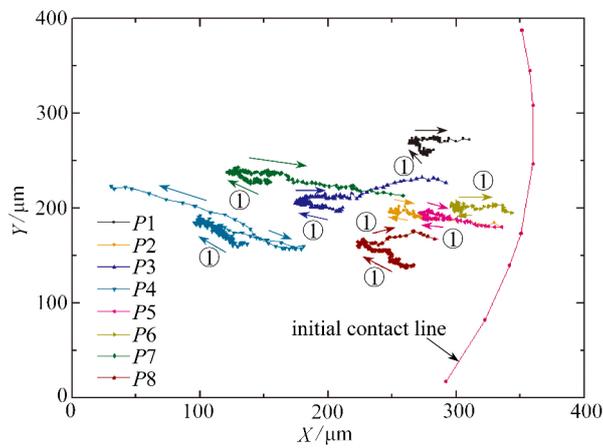


图3 蒸发液滴内部微球的运动轨迹

Fig. 3 Movement of microparticles inside the evaporating droplet

中心.

在假设液滴为球冠状的前提下,液滴的初始体积 V 与初始接触角 θ 、初始接触半径 R 之间

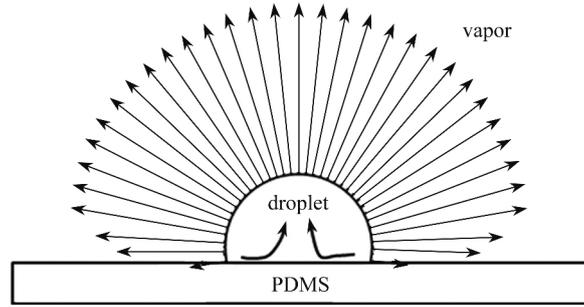


图4 蒸发初期液滴内部流动示意图

Fig. 4 Schematic of internal flow inside the evaporating droplet at the early stage

的几何关系为

$$V = \frac{\pi R^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{3 \sin^3 \theta} \quad (2)$$

使用最小二乘法^[20]对不同时刻接触线上点的坐标集合进行拟合,即可计算出不同时刻固液界面的半径,如图5所示.由图5可推测出CCR持续时间约为60 s.

将求得的初始半径 R_0 和初始体积代入式(2),即可得到初始接触角 $\theta_0 = 109.29^\circ$. 由于液气界面上除三相接触线附近很小的一个范围外其余各处的蒸发通量近乎均匀,此时可认为蒸发通量是近似均匀分布的,于是根据CCR蒸发阶段中接触角的理论公式^[21]:

$$F(\theta) - F(\theta_0) = -\frac{4D(c_0 - c_\infty)}{\rho R_0^2} t, \quad (3)$$

式中 $F(\theta) = \ln\left[\tan\frac{\theta}{2}\right] + \frac{1}{1 + \cos \theta}$,

$c_0 = 2.254 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^3$ 为饱和水蒸气质量浓度,

c_∞ 为液滴无限远处水蒸气质量浓度, $D = 2.60 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 为扩散系数^[22],即可求得此阶段的接触角 θ ,如图6(a)所示.

CCA 阶段的接触半径可表示为^[21]

$$R_b = \sqrt{R_{b0}^2 - \frac{4D(c_0 - c_\infty) \sin^2 \theta_1}{\rho(1 - \cos \theta_1)(2 + \cos \theta_1)} t}, \quad (4)$$

式中, R_{b0} 和 θ_1 分别为CCR阶段结束时的接触半径和接触角.将式(4)对时间求导,即可得到接触线移动速度和移动加速度的理论值:

$$v = \frac{dR_b}{dt} = -\frac{2D(c_0 - c_\infty) \sin^2 \theta_1}{\rho R_b (1 - \cos \theta_1) (2 + \cos \theta_1)}, \quad (5)$$

$$a = \frac{dv}{dt} = -\frac{4D^2 (c_0 - c_\infty)^2 \sin^4 \theta_1}{\rho^2 R_b^3 (1 - \cos \theta_1)^2 (2 + \cos \theta_1)^2}. \quad (6)$$

使用最小二乘法,将CCA阶段的接触半径进行多项式拟合(如图6(b)所示),将得到的多

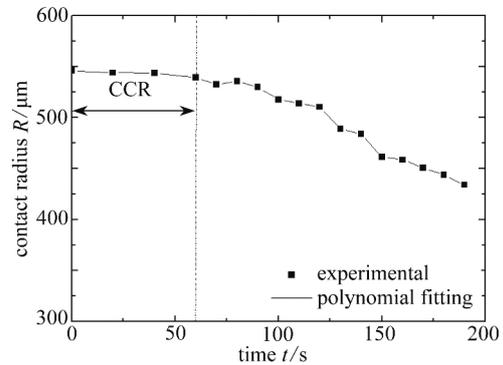


图5 蒸发全过程接触半径随时间的变化

Fig. 5 Evolution of the contact radius of the evaporating droplet with time

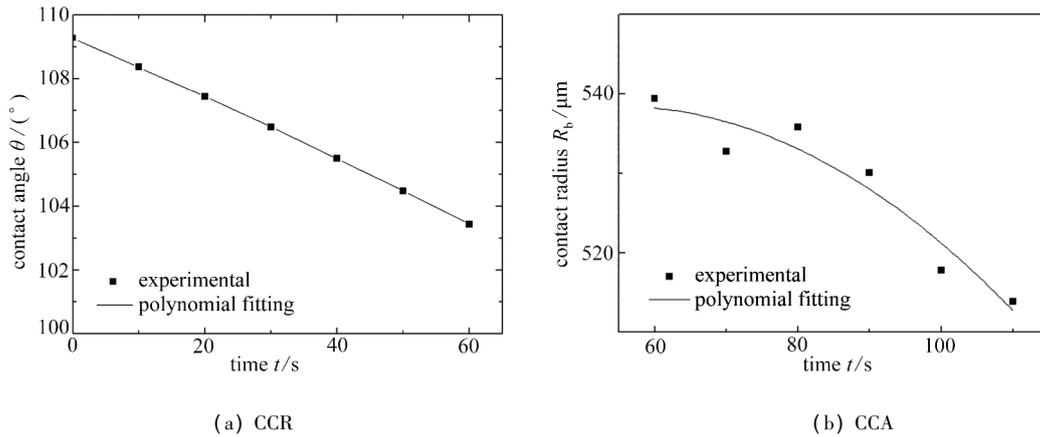


图6 液滴蒸发时不同蒸发阶段的变化

Fig. 6 Evolution of the evaporating droplet at different stages

项式对时间求导,即可得到相应的接触线移动速度和移动加速度,并将其与由式(5)和式(6)得到的运动信息进行比较,如图7所示。由图7可见,根据理论得到的接触线移动速度与其实验值在同一量级,但是移动加速度的实验值在 20 nm/s^2 量级上,而其理论值则在 1 nm/s^2 量级上。这是由于位于三相接触线上的微球能在基底上运动,从而削弱了基底对三相接触线的钉扎作用。

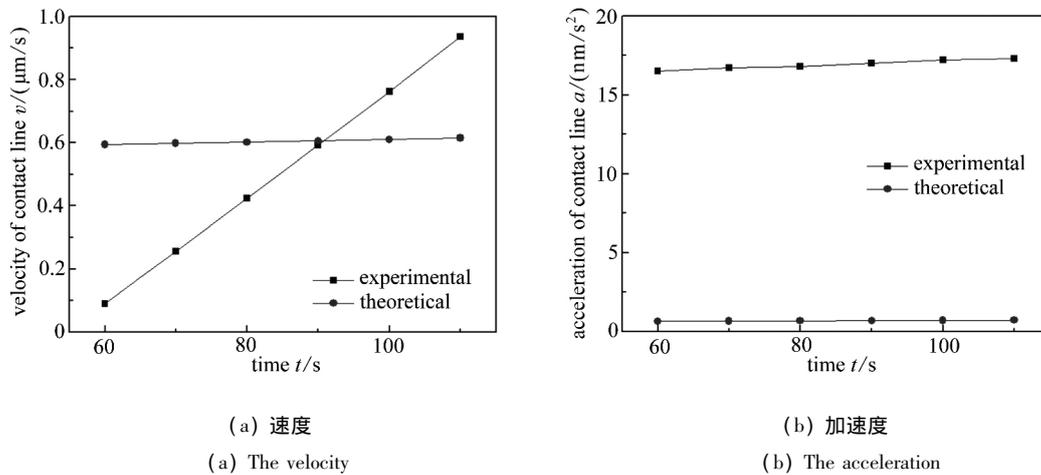


图7 CCA 阶段接触线运动特征比较

Fig. 7 Comparison of motion characteristics of the contact line at the CCA stage

3 实验结论

采用 PTV 技术对 PDMS 表面液滴内部流动做了实验研究和相应的理论分析,观察了质量配比为 5:1 的 PDMS 表面上的蒸发液滴内部流动,给出了三相接触线的运动特征,得出了如下结论:

1) 与亲水表面不同,疏水表面液滴内部颗粒最初没有朝接触线方向运动,而是先往液滴中心运动再朝液滴边缘移动,最后随着接触线往回撤。

2) 对 CCA 阶段进行了理论分析,发现接触线移动速度的理论值与实验值在同一量级,而移动加速度的实验值较理论值偏大,其原因为三相接触线上的微球削弱了基底对三相接触线

的钉扎作用.

致谢 本文作者衷心感谢非线性力学国家重点实验室开放基金对本文的资助.

参考文献(References):

- [1] 赵亚溥. 表面与界面物理力学[M]. 北京: 科学出版社, 2012. (ZHAO Ya-pu. *Physical Mechanics of Surface and Interface* [M]. Beijing: Science Press, 2012. (in Chinese))
- [2] Picknett R G, Bexon R. The evaporation of sessile or pendant drops in still air[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1977, **61**(2): 336-350.
- [3] 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**: 827-829.
- [4] ZHAO Ya-pu. Moving contact line problem: advances and perspectives[J]. *Theoretical and Applied Mechanics Letters*, 2014, **4**(3): 034002.
- [5] Hu H, Larson R G. Marangoni effect reverses coffee-ring depositions[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(4): 7090-7094.
- [6] Hu H, Larson R G. Analysis of the microfluid flow in an evaporating sessile droplet[J]. *Langmuir*, 2005, **21**(9): 3963-3971.
- [7] Petsi A J, Burganos V N. Evaporation-induced flow in an inviscid liquid line at any contact angle[J]. *Physical Review E*, 2006, **73**(4): 041201.
- [8] Berteloot G, Pham C T, Daerr A, et al. Evaporation-induced flow near a contact line: consequences on coating and contact angle[J]. *Europhysics Letters*, 2008, **83**(1): 14003.
- [9] Gelderblom H, Bloemen O, Snoeijer J H. Stokes flow near the contact line of an evaporating drop[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2012, **709**: 69-84.
- [10] Dhavaleswarapu H K, Migliaccio C P, Garimella S V, et al. Experimental investigation of evaporation from low-contact-angle sessile droplets[J]. *Langmuir*, 2010, **26**(2): 880-888.
- [11] Dash S, Chandramohan A, Garimella S V. Flow visualization during droplet evaporation on hydrophobic and superhydrophobic surfaces[J]. *Journal of Heat Transfer*, 2014, **136**(8): 080917.
- [12] Pan Z H, Dash S, Weibel J A, et al. Assessment of water droplet evaporation mechanisms on hydrophobic and superhydrophobic substrates[J]. *Langmuir*, 2013, **29**(51): 15831-15841.
- [13] WANG Zi-qian, ZHAO Ya-pu. In situ observation of thermal Marangoni convection on the surface of a sessile droplet by infrared thermal imaging[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2012, **26**(12/17): 2177-2188.
- [14] Christy J R E, Hamamoto Y, Sefiane K. Flow transition within an evaporating binary mixture sessile drop[J]. *Physical Review Letters*, 2011, **106**(20): 205701.
- [15] Hamamoto Y, Christy J R E, Sefiane K. The flow characteristics of an evaporating ethanol water mixture droplet on a glass substrate[J]. *Journal of Thermal Science and Technology*, 2012, **7**(3): 425-436.
- [16] HE Ming-hao, QIU Hui-he. Internal flow patterns of an evaporating multicomponent droplet on a flat surface[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2016, **100**: 10-19.
- [17] Ido T, Murai Y, Yamamoto F. Postprocessing algorithm for particle-tracking velocimetry based on ellipsoidal equations[J]. *Experiments in Fluids*, 2002, **32**(3): 326-336.
- [18] ZHENG Xu, KONG Gao-pan, Silber-Li Zhan-hua. The influence of nano-particle tracers on the slip length measurements by microPTV[J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2013, **29**(3): 411-419.
- [19] Stauber J M, Wilson S K, Duffy B R, et al. Evaporation of droplets on strongly hydrophobic substrates

- [J]. *Langmuir*, 2015, **31**(12): 3653-3660.
- [20] 徐国旺, 廖明朝. 拟合圆的几种方法[J]. 武汉工业学院学报, 2002(4): 104-106. (XU Guo-wang, LIAO Ming-chao. A variety of methods of fit circle[J]. *Journal of Wuhan Polytechnic University*, 2002(4): 104-106. (in Chinese))
- [21] YU Ying-song, WANG Zi-qian, ZHAO Ya-pu. Experimental and theoretical investigations of evaporation of sessile water droplet on hydrophobic surfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **365**(1): 254-259.
- [22] Weast R C, Astle M J. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [M]. 62nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1981.

Experimental Investigation of Evaporating Sessile Droplets on PDMS Surface^①

XIA Xue-lian¹, ZHENG Xu², HUANG Xian-fu², ZHOU Jin-zhi¹, YU Ying-song¹

(1. Department of Mechanics, School of Civil Engineering, Architecture

and Environment, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, P. R. China;

2. State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics (Chinese Academy of Sciences);

Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China)

(Recommended by ZHAO Ya-pu, M. AMM Editorial Board)

Abstract: Evaporation of sessile water droplets on polydimethylsiloxane (PDMS) surface was experimentally studied with the particle tracking velocimetry (PTV) technique. The fluorescent microspheres at the solid-liquid interface first moved towards the center and then back to the contact line. Because the evaporative flux near the contact line is less than that far from the line, there will be a capillary flow towards the center when the contact line is pinned. Such a flow will carry microspheres towards the center. Moving characteristics of the contact line were also investigated. It is found that the theoretical values of the moving velocity at different moments in the CCA stage is of the same order with the experimental values. However, the experimental moving accelerations were much larger than the theoretical ones because the microspheres at the contact line weaken the interaction between the PDMS surface and the contact line.

Key words: droplet; evaporation; PDMS; contact line; PTV technique

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (General Program) (11572114)

① 引用本文/Cite this paper:

夏雪莲, 郑旭, 黄先富, 周金枝, 余迎松. PDMS 表面上的液滴蒸发实验研究[J]. 应用数学和力学, 2017, **38**(5): 495-502.

XIA Xue-lian, ZHENG Xu, HUANG Xian-fu, ZHOU Jin-zhi, YU Ying-song. Experimental investigation of evaporating sessile droplets on PDMS surface[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2017, **38**(5): 495-502.