

实践十号卫星开展空间固液界面胶体自组装动力学行为研究*

蓝鼎 李伟斌 王育人[†]

(中国科学院力学研究所 国家微重力实验室 北京 100190)

2016-03-30收到

[†] email: yurenwang@imech.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20160403

Study the dynamic behavior of the colloidal particles self-assembling at the solid-liquid interface on the SJ-10 satellite

LAN Ding LI Wei-Bin WANG Yu-Ren[†]

(National Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

摘要 微流动驱动的胶体自组装是一种非平衡的过程。在定向微流动(如热毛细流)驱动下,胶体体系内的粒子自身的热运动受到抑制,胶体体系中的微粒常常出现宏观有序的结构。但这种粒径的球在重力作用下会显著沉降,造成胶体体系的浓度不均,而胶体体系的相行为与浓度密切相关。因此在重力作用下难以准确地描述相变与局域结构的关联。在微重力条件下,大尺度的胶体球没有重力沉降作用,可提供准确的局域结构信息,而且浮力对流受到较大抑制,没有流体静压力,不产生沉降作用,这为研究界面上的胶体自组装动力学行为提供了有利条件。“胶体有序排列及新型材料研究”是“实践十号卫星”19项科学实验载荷之一,其科学实验将在载荷“胶体材料箱”中完成,将是空间中进行的首次胶体自组装动力学行为的实验研究。

关键词 微重力, 自组装, 胶体材料箱, 胶体微球, SJ-10卫星, 液晶相转变

Abstract The colloidal self-assembly driven by micro-flow an un-equilibrium process. The thermal motion of the colloidal particles in the colloidal system is suppressed due to the directional micro-flow that often lead to the macroscopic ordered structure. However, the particles significantly sedimentation under gravity, resulting in uneven concentration of the colloidal system, and phase behavior of colloidal systems is closely related to the concentration. Therefore, it is difficult to describe the correlation between the phase transition and the local structure accurately under the gravity. The sedimentation of the colloidal particles will disappear under the microgravity, and the system can provide accurate local structural information. In microgravity, the buoyancy convection was suppressed seriously, and there is no hydrostatic pressure, no sedimentation, which provided favorable conditions for in-situ observation of the colloidal self-assembly. "Colloidal ordered assembly and new materials research" is one of the 19 science projects which will be carried out on the SJ-10 satellite, and the scientific experiments will be completed in the colloidal material box. It will be first time to deposit ordered colloidal crystal and study the non-equilibrium self-assembly mechanism in space.

Keywords microgravity, self-assembly, colloidal material box, colloidal sphere, SJ-10 satellite, liquid crystal phase transition

*国家自然科学基金(批准号: 11202209, 11472275)资助项目; 中国科学院战略性先导科技专项(A类)(批准号: XDA04020202, XDA04020406)

1 研究的意义和历史

材料液—固转变过程中有序(晶体)与无序结构(非晶/玻璃态)的竞争形成是物理和材料领域最关键、最具有挑战性的前沿科学问题,2005年*Science*期刊总结的目前亟待解决的125个重要的科学难题就包括了玻璃的性质。著名物理学家Anderson指出,玻璃和玻璃转变性质是目前固态理论中最深奥的问题^[1]。这个问题之所以深奥,是因为用现代的实验手段尚无法直接观测玻璃态材料在原子尺度上的结构。以金属合金材料为例,金属合金中原子间相互作用力为金属键,原子结构相对简单,是研究有序—无序竞争的理想体系。最近几年利用先进的衍射技术和计算方法,人们对玻璃态的结构有了越来越多的认识,提出包括硬球堆垛模型、局域团簇模型、中程有序模型等结构模型^[2, 3],但至今人们也无法真正认识这类材料玻璃态的局域原子结构。原因在于衍射等实验技术仍只能获得统计平均的结果,而计算得到的结构存在显著的不唯一特性。本研究项目针对这一核心科学问题,采用胶体体系研究有序—无序转变的结果因素,即局域原子堆垛和短程有序结构与非晶化和晶化趋势的关联。

流体在重力作用下会出现包括浮力对流、静压力不均匀分布和沉淀等独特的物理现象,这些现象在微重力下几乎消失,由此产生的新的物理现象和规律引起了人们的广泛关注。胶体系统被公认为是研究相变的一种理想模型系统,因为胶体颗粒有如“大原子/分子”,可以形成气、液、晶体、玻璃等相。与原子相比,微米大小的胶体颗粒足够大,运动也足够慢,因此可以直接用光学显微技术来观察单粒子运动,从而实现从“原子”尺度上观察相变及缺陷形成过程。但这种粒径的球在重力下会显著沉降,造成胶体体系的浓度不均,而胶体体系的相行为与浓度密切相关。因此重力作用下,难以准确描述相变与局域结构的关联。在微重力下,这种大尺度的胶体球没有重力沉降作用,可提供准确的局域结构信息。另外,常重力条件下受浮力对流及沉降作用的影

响,使得研究界面毛细作用变得比较复杂,而界面毛细作用在界面上胶体自组织现象中占有重要地位。在微重力条件下,浮力对流受到较大抑制,没有流体静压力,不产生沉降作用,这为自组织原位观察提供了有利条件。

利用空间环境进行胶体相变的研究已经有了长期的历史并获得了有意义的结果^[4-8]。国外的这些研究工作表明,重力对胶体体系的相变过程有着重要的影响,而他们的空间实验研究也得到了具有重要意义实验结果。液晶的有序相变过程作为胶体体系相变过程的一种,它受到重力、扩散力、粒子的多分散度等参数的影响也是人们所非常关心的科学问题。而这些问题的深入研究必须要通过空间实验来进行。中国的返回式卫星作为一个重要的空间科学实验平台,上世纪80年代以来已经进行了大量的实验^[9, 10]。“实践十号卫星”是中国科学院战略性先导科技专项(A类)中首批确定的5颗科学卫星之一,是开展微重力科学和空间生命科学研究的、高效、开放、综合性的空间实验平台,卫星将于2016年4月6日发射^[11]。“胶体有序排列及新型材料研究”是其中19项科学实验研究中的一个,其科学实验是在载荷“胶体材料箱”中完成。该项目旨在利用返回式科学试验卫星提供的微重力环境,在科学上突破相变和缺陷形成机制研究中的重大关键科学问题:利用大尺径胶体粒子体系作为模型体系,在国际上首次获得液固相变和裂纹形核过程中“原子”尺度上结构构型和动态变化信息。

2 研究内容

聚苯乙烯微球悬浮液是一种常见的胶体体系,常用来作为实验模型体系来研究原子晶体的界面物理过程:成核、生长和相变等等,是目前最重要的一种科学实验手段。由胶体粒子组成的晶体与通常固态晶体的摩尔弹性常数的大小十分接近,与用摩尔表示的融解潜热的量级也很接近,据此推测胶体粒子之间的相互作用能应该与原子体系有大小相同的量级。因此,这类胶体晶

体可以作为放大的晶体模型来研究固体晶体的成核和生长过程。同时由于胶体粒子比原子大得多，在观察的空间和时间分辨率上都有几个数量级的放大，可以使用的测试手段就丰富得多，从而可以对它们进行更方便、有效的研究，而其结果则可以被推广应用到一般的晶体生长过程中去。此外，胶体体系还呈现了凝聚态物质的许多相态，胶体颗粒的尺寸大小、表面性质、颗粒之间的相对作用力都可以人为地控制和变化，因此胶体分散体系是研究液体、固体有序结构、相变及相稳定性的理想模型。深化对晶体生长规律的认识，最终实现把结构和功能直接联系起来的所谓“胶体工程”的目标。

“胶体有序排列及新型材料研究”主要研究胶体粒子固/液界面上的自组装行为。拟采用直径 $3\ \mu\text{m}$ 的聚苯乙烯(PS)微球及包覆纳米金颗粒的PS微球，于空间微重力环境下观察二元胶体合金体积分数变化在固液蒸发界面上的自组装行为，获得其中有序相、无序相的构型图像；观察一元胶体体系在固液蒸发界面上自组装行为，获得裂纹形核点附近胶体球排列结构图像。

3 实验原理

图1的虚线部分为胶体材料箱的结构示意图。胶体材料箱包括：(1)胶体样品管理单元；(2)胶体样品注液管理单元；(3)光学观察单元；(4)驱动控制单元。胶体样品管理单元包含液滴蒸发所需的样品工位和样品工位转换装置；胶体样品注液管理单元包括用于胶体粒子溶液存储、搅拌装置和溶液液滴注射装置；光学观察单元主要用于记录液滴蒸发过程中外形观测以及内部胶体粒子运动；驱动控制单元对在轨实验流程进行管理以及

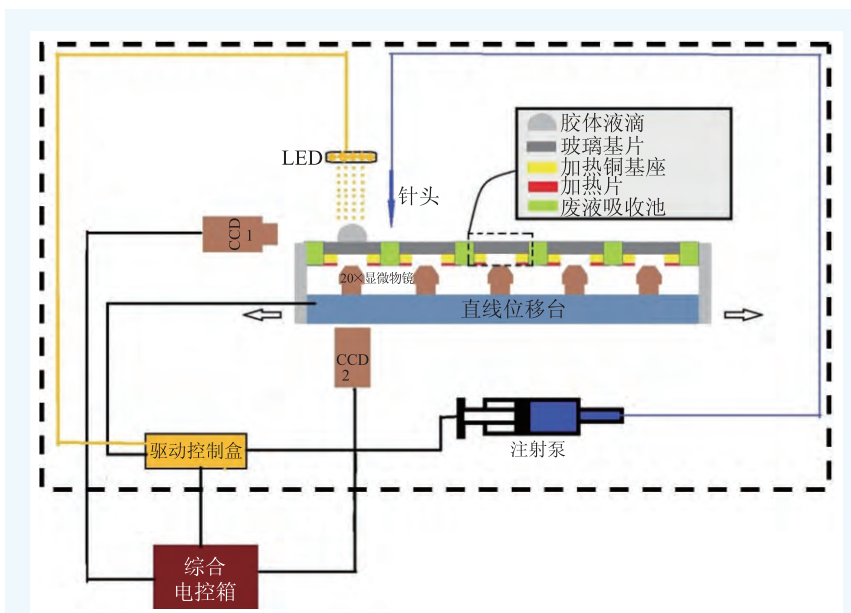


图1 胶体材料箱实验工作原理示意图

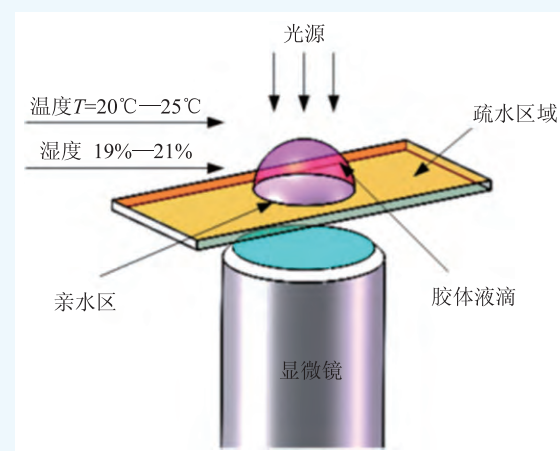


图2 空间试验原理示意图

与仪器舱综合电控箱的通信。

4 关键技术

空间试验原理如图2所示，在微重力环境下，在一个透明的玻璃基片上滴上一个直径为 $5\ \text{mm}$ 左右的液滴。液滴中含有直径为 $3\ \mu\text{m}$ 的胶体球，在玻璃基片的下方安置一个显微镜，用显微镜观察液滴中胶体颗粒在微重力环境下的运动过程和胶体颗粒之间的相互作用，一个典型的观察图片如图3所示。图中白色亮点为胶体颗粒。不同于

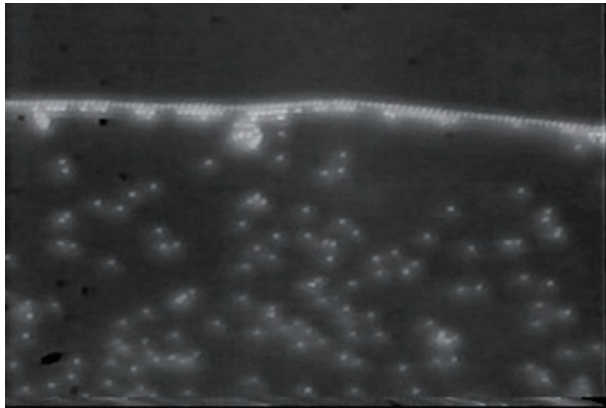


图3 显微镜中观察到的颗粒聚集现象

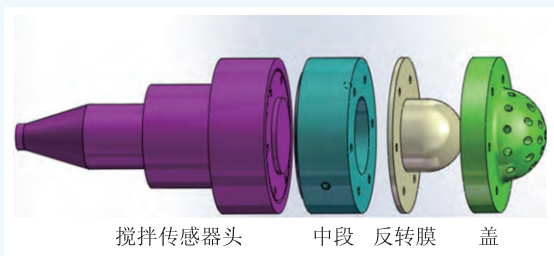


图4 储液罐示意图

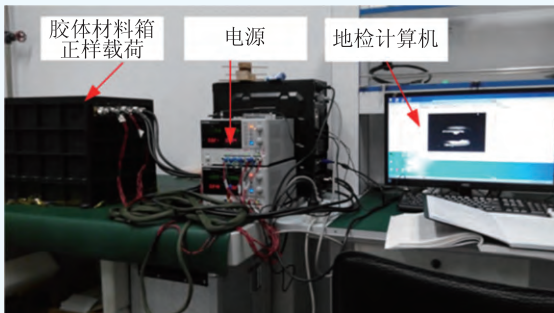


图5 胶体材料箱载荷正在试验中

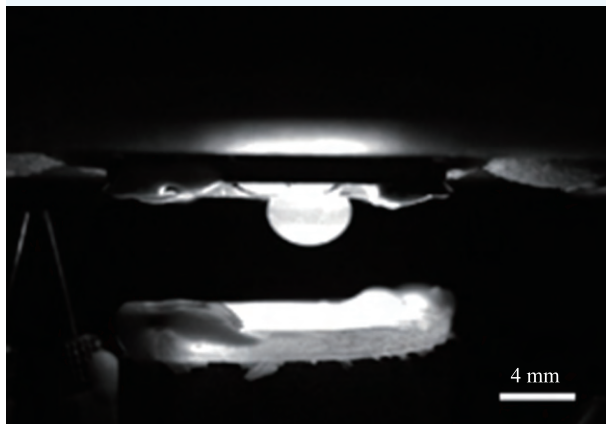


图6 倒挂的胶体液滴

地面进行显微观察，空间无法对观察区域进行人工调整，如果采用自动聚焦以及自动寻找观察区域的技术，现有的资源又无法满足。我们的方法是在玻璃基片上液滴形成的位置，进行了疏水/亲水特殊处理。亲水区域的大小严格控制为我们需要的尺寸，在亲水区域外面，我们制作了大面积的疏水区域。这样，在液滴接触亲水区的时候，就会在表面张力的作用下顺利脱离注射针头，在基片的亲水区上形成我们需要的大小合适的液滴。同时，由于疏水区的存在，使得液滴不会铺展到整个玻璃基片上，影响空间试验观察。

液滴中胶体颗粒的运动过程的显微观察在本研究项目中是最重要的关键技术。胶体颗粒只有 $3\ \mu\text{m}$ 大小，如果想获得清晰的胶体颗粒图像，就必须非常精确地控制显微镜的定位和稳定性，使得显微镜聚焦平面的稳定度在微米量级。这在地面上虽然是一项普通技术，但对于空间试验设备却提出了不小的挑战，因为空间试验设备要经历火箭发射过程带来的巨大振动和冲击，即使地面的装配技术能够保障显微镜的安装精度在微米精度上，也无法保障在经过强烈冲击和振动后，这个安装精度依然保持得住。另外一方面的困难来源于，在地面的实验中，我们可以通过手动调节来校正显微镜焦平面的误差，但在空间试验中，由于无人操作，不能采用手动的办法来调整显微镜的误差。我们从光学设计原理出发，对空间试验中的显微观察光路进行了巧妙设计，解决了这一技术问题。

为在空间无人环境下保障液滴精确注入，我们对储液罐、针头进行了特殊设计和处理。在空间试验中，我们采用精确的注射泵来控制液滴的大小。同时，由于空间环境下没有了重力，液滴不能自动地由注射针头滴落下来，并稳定地在玻璃基片上形成液滴。我们的方法是利用注射泵给液滴一个驱动力，让液滴有效地脱离针头，针头用完全的疏水材料制备。而储液罐除了具有储存液体功能，并且所存溶液能够进行搅拌混合，在进行液体注射时能够顺利出液，不产生负压，我们设计了反转膜。反转膜技术利用了硅胶膜柔性

的特征，在泵抽取液体的过程中，膜会在气压作用下变形，多孔罩既能起到保护硅胶膜的作用，还可以使外气压作用在硅胶膜上，如图4所示。储液罐与搅拌传感器头配合形成一个完成的罐体。压电陶瓷通过高频震荡实现对胶体溶液的搅拌。

在地面上，我们对胶体材料箱载荷进行了大量地基匹配实验，并利用中国科学院微重力重点实验室的国内唯一百米落塔装置，对空间试验环境下液滴形成的微重力效应进行了初步探索。图5

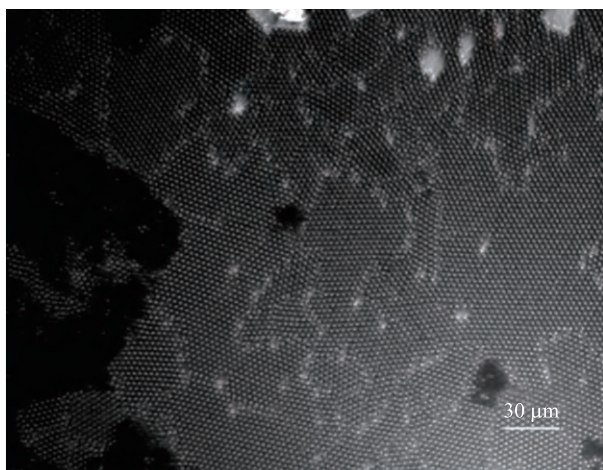


图7 组装成单层的胶体膜



图8 进入微重力后液滴形态变化过程

为正在试验中的胶体材料箱载荷试验设备。图6为一个倒挂的胶体液滴，说明我们对空间试验中液滴的控制是完全有效的。同时，图7给出了液滴中观察到的胶体颗粒漂亮的自组装现象。利用落塔模拟微重力试验，我们观察到了液滴进入微重力环境后外形的变化。我们预计，在空间试验中，胶体颗粒的自组装过程将与地面上有显著差别，这主要是源于重力的缺失使得大的胶体颗粒不再发生沉降，同时液体内部无浮力对流对粒子的作用，从而让我们在空间试验中能够第一次观察到真正的大尺寸胶体自组装过程。

5 结束语

胶体有序排列与新型材料研究空间试验项目是我国第一次在空间上对复杂流体的一个全面性、系统性研究试验。胶体材料箱作为实践十号卫星有效载荷之一，主要目的是研究微重力条件下胶体的相变过程，并且是在无人干预条件下完成整个实验过程，涉及多个重要技术的研发和实现。此载荷在资源极其有限的情况下，充分优化了内部空间和布局，实现了两类完全不同的空间科学实验。攻克了如下关键技术：胶体溶液的存储、搅拌以及抽取的罐体设计；胶体样品的观察和转位切换一体设计；液晶样品的搅拌和光路一体化设计。目前，胶体材料箱正样件已经通过了各项测试，处于待发射状态。

参考文献

- [1] Anderson P W. *Science*, 1995, 267: 1615
- [2] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M *et al.* *Nature*, 2006, 439 (7075): 419
- [3] Cheng Y Q, Ma E, Sheng H W. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102(24): 245501
- [4] Weitz D A. *Science*, 2004, 303(5660): 968
- [5] Cheng Z, Chaikin P, Zhu J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 88(1): 015501
- [6] Okubo T, Tsuchida A, Takahashi S *et al.* *Colloid and Polymer Science*, 2000, 278(3): 202
- [7] Murai M, Okuzono T, Yamamoto M *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 370(1): 39
- [8] Pusey P, van Megen W. *Nature*, 1986, 320(6060): 340
- [9] Hu W. *Microgravity Science and Technology*, 2008, 20(2): 59
- [10] Li C, Zhao H, Ni R. *Microgravity Science and Technology*, 2008, 20(2): 61
- [11] Hu W, Zhao J, Long M *et al.* *Microgravity Science and Technology*, 2014, 26(3): 159