挥发速率对胶体悬浮液干燥花样的影响*

马文杰[1],王育人[2]

(1. 东北电力大学 理学院,吉林 吉林 132012; 2. 中国科学院力学研究所微重力室,北京 100190)

摘 要: 研究了不同挥发速率下厚度较薄的凹液层胶体悬浮液的干燥花样。Panasonic 照相机用于拍摄宏观干燥花样。结果表明,随着挥发速率的减小,马兰哥尼对流强度下降,胶体悬浮液的干燥花样更为平整均匀。在较低的挥发速率下可避免宽环花样形成,制备得到表面平整的薄膜,反射光谱证明其可作为三维光子晶体材料。

关键词: 胶体悬浮液;马兰哥尼;光子晶体

中图分类号: O648.12 **文献标识码:** A

文章编号: 1001-9731(2012)14-1866-03

1 引 言

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,同外界存在着质量和能量的交换,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。利用自组装方法生长具有蛋白石结构的 SiO_2 胶体晶体已证明在近红外至可见光范围内具有光子带隙性能,由于 SiO_2 胶体球易于制备和粒径大小可控,成为应用最广泛的制备光子晶体的材料[1]。近年来,关于悬浮液干燥花样方面的研究引起了人们的广泛关注。Denkov 等[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。Okubo 等[3-7]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。Fudouzi 等[8]通过在玻璃基底上干燥胶体悬浮液制备蛋白石薄膜,对比了有硅油覆盖和没有硅油覆盖两种条件下的干燥花样,发现硅油覆盖可以抑制悬浮液边缘的挥发速率,最终没有形成环状花样,而是获得较为平整均匀的薄膜。由于具有平整均匀表面的大尺度纳米结构薄膜可应用于光子晶体工程,有必要避免宽环形成。

本文利用胶体自组装的方法,通过简单的改变干燥条件,研究了挥发速率对薄凹液层 SiO_2 胶体悬浮液干燥花样的影响。在较低的挥发速率下,可避免宽环花样形成,制备得到平整均匀的薄膜,其可作为光子晶体材料。

2 实 验

2.1 材料

SiO_2 胶体小球的直径为 300nm,粒径单分散性 <5%,购买自中国科学院理化研究所。SiO_2 小球超声分散在去离子水中,配制成浓度为 1.5%(质量分数)的胶体悬浮液。

2.2 实验准备

载玻片(基底材料)经铬酸洗液浸泡后用去离子水超声清洗 20min,氮气吹干。干燥容器见图 1,4 个聚四氟样品池的盖子上加有不同高度的玻璃管。对于每一个试样,载玻片放入聚四氟样品池内,将内径为1.3 cm 的圆形硅胶垫(润湿性是亲水)粘在载玻片上,使用移液枪将 180μL 的 SiO_2 胶体悬浮液滴于粘在硅胶垫底部的载玻片上,液层厚度约为 1mm,将样品池盖上盖子。聚四氟样品池被放入恒温恒湿箱内,干燥温度分别为 80℃,湿度均为 35%。Panisonic 照相机拍摄干燥宏观花样;使用天平测量悬浮液干燥过程中的失重(天平精度为 0.001,称重时间间隔为 1h);使用光纤光谱仪测量薄膜的反射光强度。

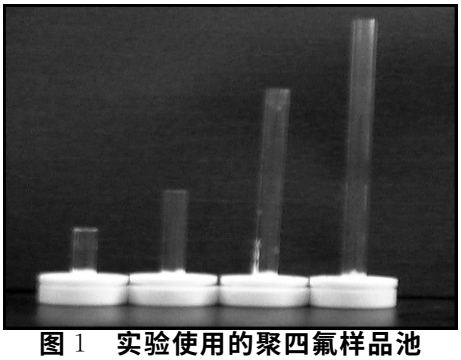


图 1 实验使用的聚四氟样品池

Fig 1 Teflon containers used in the experiment

3 结果与讨论

图 2 所示为 SiO_2 胶体悬浮液在图 1 所示的 4 个

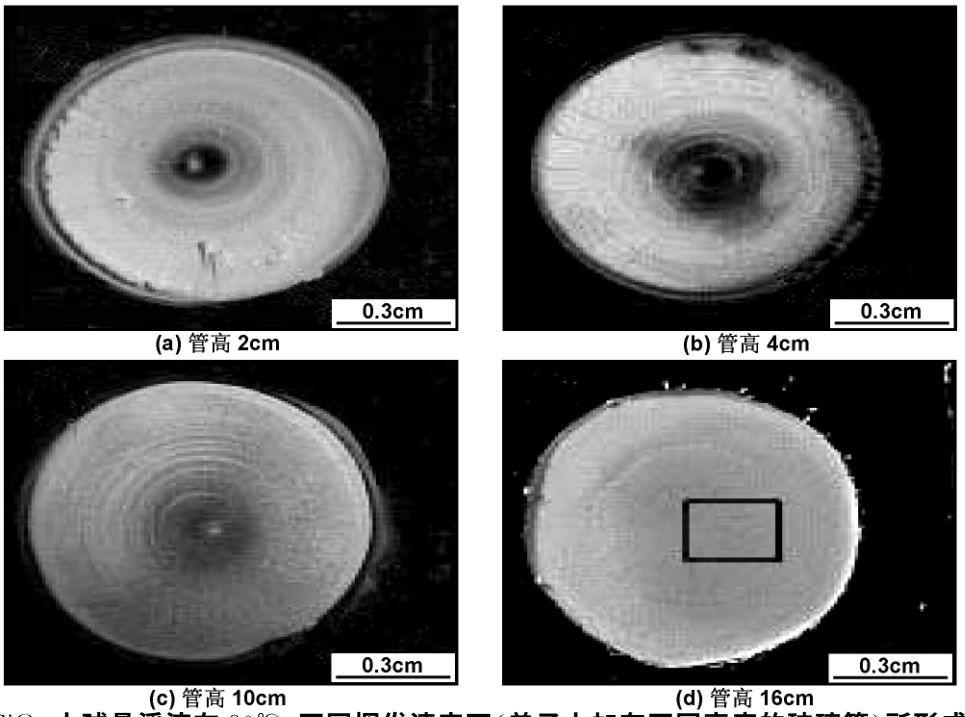
* 基金项目:东北电力大学博士科研启动基金资助项目(BSJXM-200913)

收到初稿日期:2011-12-09 收到修改稿日期:2012-03-19 通讯作者:马文杰

作者简介:马文杰 (1981—),女,内蒙古赤峰人,讲师,博士,师承王育人研究员,从事光子晶体材料研究。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

盖子上加有不同高度玻璃管的聚四氟样品池内干燥后形成的宏观干燥花样。玻璃管高分别为 2、4、10、16cm。从图 2(a)、(b)可见,干燥后形成的薄膜明显边缘厚、中心薄,薄膜表面由宽环花样构成,宽环花样的形成主要是由于马兰哥尼对流引起的。边缘的挥发速率比中心的挥发速率大,为弥补边缘损失的水,从中心到边缘的毛细流动发生,使得胶体颗粒流动并聚集在外围[6]。在这里值得一提的是,随着玻璃管高度的逐渐升高,可以观察到宽环数量明显减少。除此之外,还可以观察到薄膜中心空洞逐渐消失的现象,图 2(a)可见薄膜中心有很明显的空洞,而图 2(b)所示薄膜中心空洞变得不再明显,中心空洞被薄薄的一层薄膜取代,图 2(c)、(d)可见随着玻璃管高度的增加,薄膜变得更加均匀。



(a) 管高 2cm (b) 管高 4cm (c) 管高 10cm (d) 管高 16cm

图 2 胶体 SiO_2 小球悬浮液在 80℃、不同挥发速率下(盖子上加有不同高度的玻璃管)所形成的干燥花样

Fig 2 Drying patterns formed for colloidal silica spheres at different evaporation rates with lids having different heights of glass tubes

图 3 所示为样品池盖子上玻璃管高度不同的干燥条件下测得的 M/M_0 随干燥时间变化的函数。测量了不同管高条件下试样的质量损失。试样 E、F、G、H 对应的玻璃管高度分别为 2、4、10、16cm。在干燥开始阶段,每个样品的相对质量均随时间线性下降,表明挥发速率基本恒定。随着聚四氟样品池盖子上玻璃管高度的增加,挥发速率减小。经过计算,得出 4 个试样的挥发速率分别为 0.0524、0.0323、0.017 和0.0126g/h。

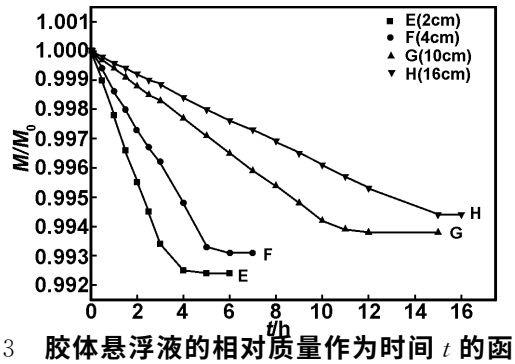


图 3 胶体悬浮液的相对质量作为时间 t 的函数

Fig 3 Relative weight of colloidal suspensions as a function of the normalized time t

通过改变样品池盖子上玻璃管的高度,最终改变的是挥发速率。根据 Routh and Russel 等提出 Peclet 数,P_e 定义为:

$$P_e = HE/D_0 \tag{1}$$

式中,H 是膜的最初厚度;E 代表挥发速率;D_0 是胶体的扩散系数。Peclet 数被用于表示对流和扩散的相对比率。由式(1)很容易看出对流强度与挥发速率成正比。随着挥发速率的下降,马兰哥尼对流强度下降,因此能够获得表面更为均匀的薄膜,如图 2(c)、(d)所示的干燥花样。

图 4 所示为试样 D 的反射光谱,具体测试部位见图 2 中方块区域。由图 4 可见,反射光谱的峰值为 650nm。在垂直入射条件下,光子晶体材料带隙波长可以根据布拉格公式计算确定[9]:

$$\lambda_c = 2d_{(111)}(\varepsilon_e - \cos^2\theta)^{1/2} \tag{2}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}} = \sqrt{\frac{2}{h^2+k^2+l^2}}D \tag{3}$$

其中,d 为(111)面晶面间距,对于面心立方(fcc)结构,$d=0.816a$,a 为小球直径,对该样品小球直径约为 300nm;θ 为入射光与样品表面的夹角(在空气中),本文中 θ 为 90°;ε_e 为样品的有效电介质常数,对于该紧密堆 fcc 结构的样品,有效电介质常数为:

$$\varepsilon_e = \varepsilon_{SiO_2} f + \varepsilon_{air}(1-f) \tag{4}$$

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

式中，f 为 SiO_2 小球的占据比；对于 fcc 密堆积结构，$f \approx 74\%$，取 $\varepsilon_{SiO_2}=2.1$，综合式(2)、(3)、(4)，最后可得反射峰峰位约为 659nm，与实验值 650nm 较好吻合。在较低的挥发速率下，通过胶体自组装方法制备得到的表面平整均匀的薄膜有较大的应用价值，其可以作为光子晶体材料。

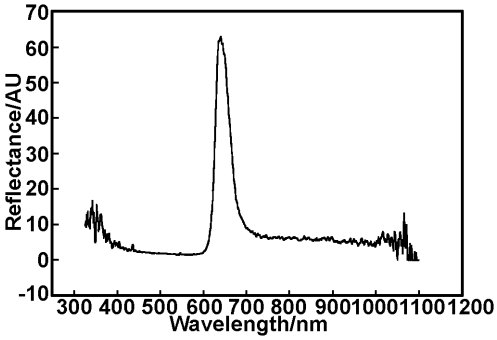


图 4 试样 D 的反射光谱

Fig 4 Reflectance spectroscopy of sample D

4 结 论

通过简单地改变干燥条件，即样品池盖子上加有不同高度的玻璃管，研究了挥发速率对薄凹液层胶体悬浮液干燥花样的影响。实验结果表明，随着样品池盖子上玻璃管高度的增加，胶体悬浮液挥发速率降低，马兰哥尼对流强度下降，所获得的最终干燥花样更为平整均匀。表面平整均匀的胶体薄膜可作为光子晶体材料。

参考文献：

[1] Liu Liying, Wang Xiufeng, Zhang Chunxiang, et al. Preparation and modification of SiO_2 colloidal spheres used in photonic crystal and it's self-assembly[J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39(12): 1953-1958.

[2] Denkov N D, Velev O D, Kralchevsky P A, et al. Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates[J]. Langmuir, 1992, 8(12): 3183-3190.

[3] Okubo T. Conventional, sedimentation, and drying dissipative structures of ethanol suspension of colloidal silica spheres[J]. Colloid Polym Sci, 2006, 285(2): 225-231.

[4] Kimura K, Kanayama S, Tsuchida A, et al. Drying dissipative structures of the aqueous solution of sodium n-alkyl sulfates on a cover glass[J]. Colloid Polym Sci, 2005, 283(8): 898-904.

[5] Okubo T, Yamada T, Kimura K, et al. Drying dissipative structures of aqueous solution of poly(ethylene glycol) on a cover glass[J]. Colloid Polym Sci, 2006, 284(4): 396-404.

[6] Okubo T. Sedimentation and drying dissipative structures of green tea[J]. Colloid Polym Sci, 2006, 285(3): 331-337.

[7] Okubo T, Itoh E, Tsuchida A, et al. Drying dissipative structures of the thermosensitive gels of poly(N-isopropyl acrylamide) on a cover glass[J]. Colloid Polym Sci, 2006, 285(3): 339-349.

[8] Fudouzi H. Fabricating high-quality opal films with uniform structure over a large area[J]. J Colloid Interface Sci, 2004, 275(1): 277-283.

[9] Teh L K, Tan N K, Wong C C. Growth imperfections in three-dimensional colloidal self-assembly[J]. Appl Phys A: Mate Sci & Processing, 2005, 81(7): 1399-1404.

Effect of evaporation rate on the drying pattern of colloidal suspension

MA Wen-jie[1], WANG Yu-ren[2]

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

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

Abstract: We studyed the effect of evaporation rate on the drying pattern of thin concave layer colloidal suspension. Panasonic camera was used to capture macroscopic pattern. It is shown that with the decrease of evaporation rate, Marangoni convection strength descends, more uniformed drying pattern is obtained. Broad-ring pattern can be avoided and homogeneous film is prepared at lower evaporation rate, and reflection spectrum shows the film can be three-dimensional photonic crystal material.

Key words: **colloidal suspension; Marangoni convection; photonic crystal**

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net