水溶性海藻酸盐对液滴中胶体沉积的影响

冯才鑫，王 海*，李 英

（首都师范大学物理系，北京 100048）

摘要：研究了水溶性海藻酸盐的添加对液滴中墨水胶体沉积形貌的影响.当海藻酸盐的质量分数(w)为0.03%时，墨水胶体沉积形貌为单一咖啡环；增加海藻酸盐的w至0.06%～0.20%，沉积形貌具有中心-边缘2个独立区域(双区域)；继续增加海藻酸盐的w，当w≥0.40%时，墨水胶体均匀沉积.研究结果表明，海藻酸盐聚合物的添加可以对沉积形貌进行有效调控.

关键词：咖啡环；马朗戈尼回流；海藻酸盐；沉积形貌

中图分类号：O469 **DOI**：10.19789/j.1004-9398.2021.04.006

0 引 言

液体蒸发现象存在于人类生活的各个方面，大到江河湖海的蒸发，小到一滴水的蒸发以及微观尺寸下的液体蒸发[1-2].在含有胶体颗粒的液滴蒸发过程中，液滴中的胶体颗粒会在固体基底表面形成特定的沉积形貌，在喷墨打印、涂层和光子晶体的制备等方面有广泛的应用[3-5].在一定条件下，胶体颗粒可以只在液滴的边缘发生沉积，形成所谓的“咖啡环”结构.虽然这种现象在日常生活中常见，但直到20世纪90年代后期，才对其形成机制初步做了解释.Deegan等[6]揭示了“咖啡环”的产生机制，认为液滴边缘的蒸发速度更快，在液滴边缘和中心的蒸发速率差驱动下，形成由液滴中心到边缘沿固液界面的定向毛细流[7]，在毛细流的作用下，液滴内部的胶体颗粒被源源不断地输运到液滴边缘并发生沉积，故形成只在液滴边缘沉积的环状形貌.2006年，Hu和Ronald[8]进一步指出，液滴干燥时的不均匀蒸发还会引起液气表面张力梯度差，所对应的梯度力驱使液体从低表面张力区域向高表面张力处流动.由于梯度力的方向与定向毛细流方向相反，在一定条件下，可破坏胶体颗粒在边缘处的沉积条件，驱使胶体颗粒随液体沿液气表面向液滴的中心输运.这种发生在液气界面的液体流动现象被称为马朗戈尼回流.研究表明，马朗戈尼回流是导致液滴蒸发沉积时，气-液-固3相接触线发生移动的一个重要原因[9].在定向毛细流和马朗戈尼回流的相互影响下，含有胶体颗粒的液滴可产生丰富多样的沉积形貌.近年来，对该现象及潜在的应用开展了广泛和细致的研究工作[10-15].

采用合适的添加物来调整定向毛细流和马朗戈尼回流之间的相互作用，进而操控液滴的沉积形貌是当前的一个主要研究思路.在添加物的选择上，由于水溶性聚合物具有种类繁多、生物兼容和适用性强的特点，而被广泛采用.2010年，Willmer等[12]通过不同浓度下聚萘甲醛磺酸钠和钠盐分子的混合，观察到同心圆环、针状结构和三角晶链等沉积形貌；Kaya等[13]对聚环氧乙烷液滴进行干燥，得到圆锥形的中心沉积；Cui等[14]通过添加聚氧化乙烯，实现了均匀有序的大尺度SiO_2微球沉积；Changdeok等[15]将生物相容性的类表面活性剂聚合物(聚乙二醇)添加到含有聚苯乙烯微粒的液滴中，得到了多环的沉积形貌.但当该聚合物具有较强的水合特性时，如快速成胶、液滴沉积形貌随此类聚合物添加剂的增加而变化的现象，尚无系统性报道.

本文选用在常温情况下可以快速成胶的海藻酸盐聚合物和墨水胶粒进行实验，研究不同参数对沉积形貌的影响.

收稿日期：2020-11-26

* 通信作者：wanghai@cnu.edu.cn

1 实 验

1.1 材 料

液滴中有2种非挥发性溶质:墨水和海藻酸盐聚合物(全部市售).选用在室温情况下可以快速成胶的海藻酸盐聚合物来开展实验.海藻酸盐是一种水溶性的多糖,在结构上呈现由(1→4)-交联的β-d-甘露糖醛酸(M)和α-l交联的古洛糖醛酸(G)组成的长链聚合物[16-17].衬底是盖板玻璃片.分别用洗涤剂、去离子水和乙醇清洗玻璃片10、5和5 min,去离子水电阻率为15 Ω·cm.

1.2 表征方法

墨水的沉积形貌用台阶仪(Alpha-Step IQ KLA-Tencor P10,美国)进行扫描.工作原理是,利用金刚石探针在薄膜表面扫描,探针根据薄膜表面不同的高度在纳米级上下起伏,左右移动(量程大,可到μm),最终通过计算机的分析,得到表面轮廓和表面厚度.对于薄膜厚度不均匀的情况,可以选取不同位置进行精确的测量.

1.3 实验方法

重点研究相对低溶质质量分数下液滴的沉积形态.墨水质量分数(C_{ink})是0.04%~1.46%(墨水在水中的含量).海藻酸盐的质量分数(w)是0.03%~0.60%(海藻酸盐初始添加浓度远小于其成胶浓度).在海藻酸盐溶液配成之后静置2 h,去除水泡.当墨水和海藻酸盐混合时,墨水的质量分数被固定为0.09%.用移液器(0.1 μL精度)将溶液转移到干净的盖板玻璃表面.液滴的体积在0.5~50.0 μL.将样品放入不同湿度控制条件下的干燥塔中,分别是:(1)放在干燥塔中,添加一定的干燥剂;(2)在大气环境下,没有干燥剂的干燥塔中;(3)在干燥塔底部加入适量的水;(4)在干燥塔底部加入多于(3)中的水,使其达到饱和.液滴在不同湿度条件下的空气流动速度不同,导致干燥时间不同,(1)~(4)对应的蒸发时间分别为55 min,4、16和24 h.在实验中,大气温度保持在300 K,基底为玻璃片.

2 结果与讨论

2.1 胶体颗粒沉积模型

胶体颗粒在不同液滴环境下的模型如图1所示.将含有非挥发性胶粒的液滴置于固体基片上时,由于固-液、液-气和固-气相的热力学平衡,液滴呈现弧形.随着液滴的不断蒸发,非挥发性胶粒最终在固体表面呈现一定的沉积形貌.若胶粒间相互作用力较弱,胶粒的运动由蒸发通量差产生的毛细流所主导见图1(a).胶体颗粒会被毛细流推向液滴边缘,并在接触线处发生沉积,形成所谓的"咖啡环"沉积形态见图1(b).若增加胶粒间相互作用力,如改变颗粒形状[10]、添加水溶性有机聚合物[14],此时,固液界面的毛细流作用可忽略,故可实现均匀的胶体颗粒沉积见图1(c).胶粒间的相互作用可以通过聚合物的添加来调整,从而可以实现多样化的胶粒沉积形态,如同心圆环、针状结构和三角晶链等[12-15,18-19].液体蒸发过程,除了需要考虑聚合物对胶粒间相互作用的调控以外,还应该考虑聚合物分子之间的相互作用.聚合物分子间的静电作用、氢键以及链的缠绕会形成复杂三维空间网络,即物理交联的水凝胶[16-17,20].水凝胶的形成使得液滴前后的物理化学性质发生较大转变,会对液滴中蒸发动力学过程产生影响.对一个液滴而言,由胶粒、聚合物和挥发性液体组成的混相液滴系统存在二分区沉积的可能,如图1(d)所示.

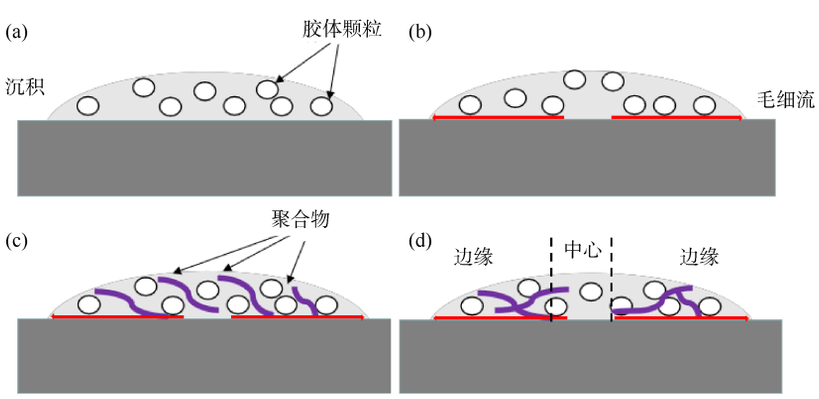


图1 胶体颗粒沉积模型示意

(a)干燥模型;(b)咖啡环沉积形貌;(c)均匀沉积形貌;(d)双区域沉积形貌

2.2　不同质量分数墨水的沉积形貌

C_{ink}分别为 0.04%、0.09%、0.18%、0.36%、0.73%和 1.46%时的沉积形貌如图 2 所示.胶体颗粒间的相互作用较弱,胶粒的运动由蒸发通量差产生的毛细流所主导产生咖啡环;当 C_{ink}较低(0.04%)时,咖啡环的沉积宽度较细;随着 C_{ink}的增加,胶体颗粒间的相互作用变大,减弱了基底与界面毛细流作用[21],咖啡环的沉积宽度明显增加;当 C_{ink}>0.36%时,胶体颗粒间的相互作用增加,造成胶体颗粒部分沉降,产生不均匀的局域沉积现象.

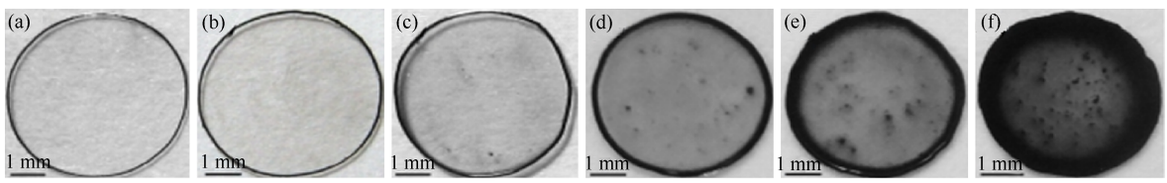


图 2　不同墨水质量分数下的胶体沉积形貌

(a)0.04%;(b)0.09%;(c)0.18%;(d)0.36%;(e)0.73%;(f)1.46%

用截面图来进一步观察沉积形貌的特征(图 3).随着 C_{ink}的增加,峰值从边缘向中间进行移动,并且其带宽逐渐增加,其峰位的变化随着墨水 C_{ink}增加逐渐平缓.

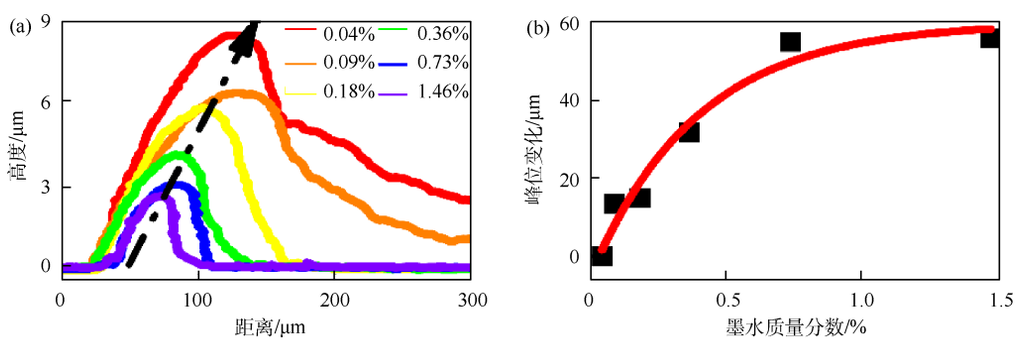


图 3　沉积形貌的变化特征

(a)不同墨水质量分数的截面;(b)峰位变化

2.3　不同蒸发时间的沉积形貌

在墨水的 C_{ink}为 0.09%时,蒸发时间分别为 55 min,4、16 和 24 h,产生的沉积形貌如图 4 所示.不同蒸发时间形成的沉积形貌均为单一咖啡环,但咖啡环线宽随着蒸发速率的降低单调地增加.

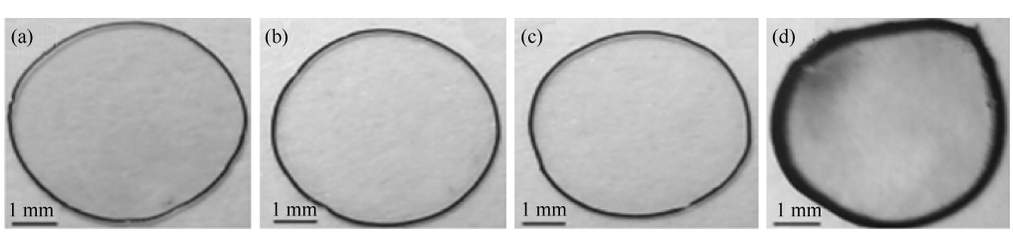


图 4　不同蒸发时间的沉积形貌

(a)55 min;(b)4 h;(c)16 h;(d)24 h

观察其截面如图 5(a)所示,蒸发速率的降低伴随着其峰值逐渐下降,并且其峰位有轻微向中间移动的趋势.其峰值几乎不随蒸发速率的改变而改变,但其高度差(即峰位的最高值与最低值的差)却呈现出线性递减的趋势(图 5(b)).通过以上实验结果,可以推测当蒸发速率变得更加缓慢时,最终会形成均匀的沉积形貌.

2.4　不同质量分数海藻酸盐的沉积形貌

在 C_{ink}为 0.09%时,添加海藻酸盐的 w 分别为 0.03%、0.06%、0.10%、0.20%和 0.40%,形成的沉积形貌如图 6 所示.当添加 0.03%的海藻酸盐时,沉积形貌为单一咖啡环;当海藻酸盐的 w 分别为 0.06%、

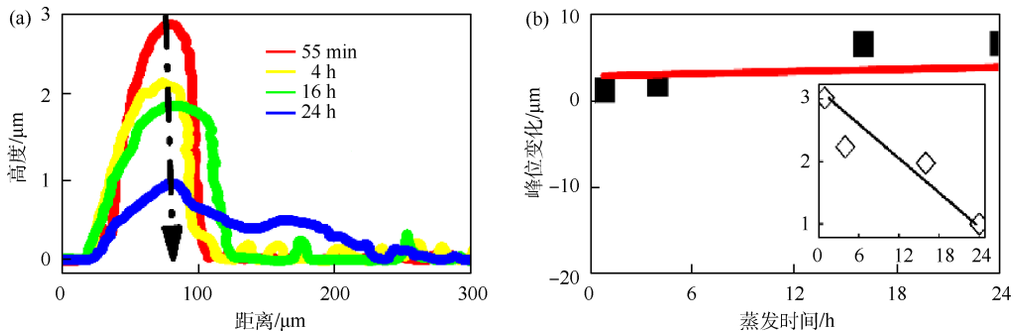


图5　不同蒸发时间下沉积形貌的变化特征

(a)不同蒸发时间的截面;(b)峰位变化

0.10%和0.20%时,沉积形貌具有中心-边缘2个独立区域(双区域),并且双区域的沉积形貌也不完全相同,分别是中心和边缘区域均为咖啡环、中心区域为均匀区域且边缘区域为咖啡环和中心与边缘均为均匀区域,但有明显的分界线.当添加海藻酸盐的w=0.40%时,沉积形态会变成完全均匀的沉积区域.在蒸发的过程中,边缘海藻酸盐分子间相互作用增加形成水凝胶[16-17].之后,中心的水分子和胶体颗粒不再向液滴边缘迁移,而是向未形成水凝胶的边缘迁移.此时,液滴将被分为2部分,最终实现双区域沉积.海藻酸盐添加的初始质量分数实现沉积形貌由咖啡环-双区域-均匀沉积的系统转变,并可以分别调控双区域中每部分的沉积形貌.

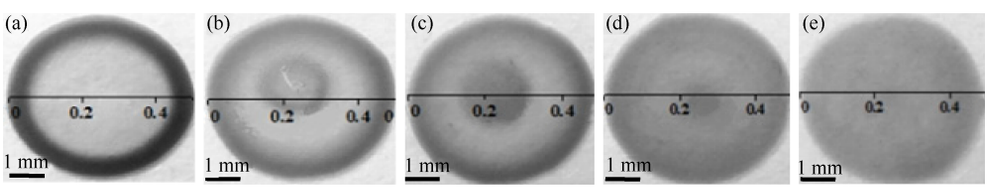


图6　不同质量分数海藻酸盐的胶体沉积形貌

(a)0.03%;(b)0.06%;(c)0.10%;(d)0.20%;(e)0.40%

2.5　不同体积液滴的蒸发形貌

海藻酸盐的w=0.09%,C_{ink}=0.09%,液滴的体积分别为0.5、2.5、5.0、10.0和30.0 μL所对应的沉积形貌如图7所示.当液滴的体积为0.5 μL时,沉积形貌为咖啡环;随着液滴体积的逐渐增加,液滴的沉积出现不同形貌的双区域;液滴体积为2.5 μL时,边缘区域产生明显的咖啡环,中心区域的沉积形态较为均匀;液滴体积为5.0和10.0 μL时,边缘和中心区域均有明显的咖啡环;液滴体积为30.0 μL时,边缘区域形貌为咖啡环,中心区域为均匀区域,并且液滴中心会产生明显的偏移.在体积增加的过程中,边缘区域的沉积形貌均为咖啡环,而中心区域产生均匀区域-咖啡环-均匀区域的转变.

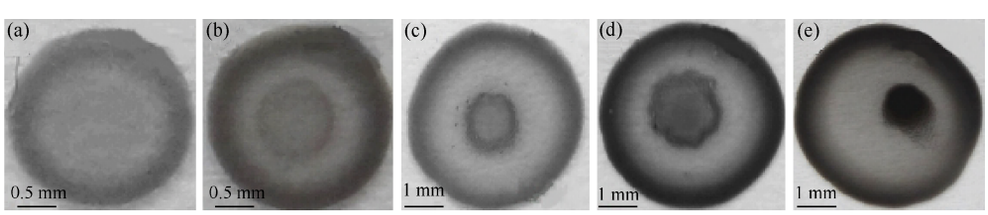


图7　不同体积液滴下的胶体沉积形貌

(a)0.5 μL;(b)2.5 μL;(c)5.0 μL;(d)10.0 μL;(e)30.0 μL

3　结　论

研究了不同墨水质量分数、蒸发时间、海藻酸盐质量分数和液滴体积对胶体沉积形貌的影响.通过改变墨水质量分数和蒸发速率,都实现了“咖啡环”宽度的变化;通过改变海藻酸盐聚合物的质量分数(0.03%~0.40%),可以实现咖啡环-双区域-均匀区域的沉积模式的系统变化;通过调控液滴

体积(0.5~30.0 μL)变化,实现了沉积形貌咖啡环-双区域的转变.本研究提供了一种新的方法,可以较为精确地控制液滴的沉积形貌,指出聚合物分子之间的相互作用对沉积形貌的影响至关重要.在液体蒸发过程,聚合物分子间相互作用的变化可能会形成水凝胶,对沉积形貌造成影响.聚合物分子的添加会产生独特的双区域沉积,并且可以分别调控双区域中每部分的沉积形貌.

参 考 文 献

[1] MAXWELL J C. The scientific papers of James Clerk Maxwell [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1890: 308-351.

[2] PARISSE F, ALLAIN C. Drying of colloidal suspension droplets: experimental study and profile renormalization[J]. Langmuir, 1997, 13(14): 3598-3602.

[3] SUN J Z, BAO B, HE M, et al. Recent advances in controlling the depositing morphologies of inkjet droplets[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2015, 7(51): 28086-28099.

[4] LI P H, LI Y, ZHOU Z K, et al. Evaporative self-assembly of gold nanorods into macroscopic 3D plasmonic superlattice arrays[J]. Advanced Materials, 2016, 28(13): 2511-2517.

[5] VAKARELSKI I U, CHAN D Y C, NONOGUCHI T, et al. Assembly of gold nanoparticles into microwire networks induced by drying liquid bridges[J]. Physical Review Letters, 2009, 102(5): 058303.

[6] 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(23): 827-829.

[7] DEEGAN R D. Pattern formation in drying drops[J]. Physical Review E, 2000, 61(1): 475.

[8] HU H, RONALD G L. Marangoni effect reverses coffee-ring depositions[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(14): 7090-7094.

[9] DANIEL J H, JENNIFER L. Marangoni effects on evaporative lithographic patterning of colloidal films[J]. Langmuir, 2008, 24(8): 3681-3685.

[10] YUNKER P J, STILL T, LOHR M A, et al. Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions [J]. Nature, 2011, 476(18): 308-311.

[11] MAN X K, DOI M. Ring to mountain transition in deposition pattern of drying droplets[J]. Physical Review Letters, 2016, 116(6): 066101.

[12] WILLMER D, BALDWIN K A, KWARTNIK C, et al. Growth of solid conical structures during multistage drying of sessile poly (ethylene oxide) droplets[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(16): 3998-4004.

[13] KAYA D, BELYI V A, MUTHUKUMAR M. Pattern formation in drying droplets of polyelectrolyte and salt[J]. Journal of Chemical Physics, 2010, 133(11): 114905.

[14] CUI L Y, ZHANG J H, ZHANG X M, et al. Suppression of the coffee ring effect by hydrosoluble polymer additives[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2012, 4(5): 2775-2780.

[15] CHANGDEOK S, DAEHO J, CHAE J, et al. Altering the coffee-ring effect by adding a surfactant-like viscous polymer solution[J]. Scientific Reports, 2017, 7(500): 1-9.

[16] 王元兰,李忠海,张乐华.低浓度海藻酸钠的流变性及影响因素研究[J].食品与机械,2008,24(1):29-31.

[17] 郑洪河,张虎成,夏志清,等.海藻酸钠溶液的粘度性质与流变学特征[J].河南师范大学学报(自然科学版),1997,25(2):51-55.

[18] KAJIYA T, MONTEUX C, NARITA T, et al. Contact-line recession leaving a macroscopic polymer film in the drying droplets [J]. Langmuir, 2009, 25(12): 6934-6939.

[19] BABAIE A, STOEBER B. Concentration field evolution during the drying of a thin polymer solution film near the contact line[J]. Langmuir, 2015, 31(33): 9033-9040.

[20] CHEN H, GAO Y, REN X Y, et al. Alginate fiber toughened gels similar to skin intelligence as ionic sensors[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 235: 116018.

[21] YADAV A, JOHN H E, TIRUMKUDULU M S. Capillary-induced motion of particles bridging interfaces of a free-standing thin liquid film[J]. Physical Review Letters, 2019, 122(9): 098001.

Effects of water-soluble alginate on colloidal deposition in droplets

FENG Caixin, WANG Hai, LI Ying

(Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048)

Abstract: The effect of water-soluble alginate on the deposition morphology of ink colloidal particles in droplets was studied. When the mass fraction of alginate (w) is 0.03%, the ink colloid deposition morphology is a single coffee ring, the alginate w increased to 0.06%−0.20%, the deposition morphology has two independent regions (double regions) of center and edge, and the amount of alginate continues to increase, the ink colloidal particles are uniformly deposited when the $w \geq 0.40\%$. The results show that the addition of alginate polymer can effectively regulate the deposition morphology.

Keywords: coffee ring; Marangoni reflux; alginate; deposition morphology

(责任编辑:兰丽丽)