

一种薄膜中颗粒自动分层的新机制

(北京大学 朱星 编译自 Katherine Kornei. *Physics*, March 18, 2016)

一般制备固体表面上薄膜的方法是在固体表面涂抹一层含有固态胶体颗粒的液体膜，然后令液体蒸发而成。染料和墨水就是由悬浮在液体中的小颗粒构成的典型胶体。当液体蒸发时，这些颗粒融合在一起形成薄膜。

研究人员从理论和实验两方面展示新的结果：如果颗粒尺寸足够大，两种不同尺寸的颗粒会在干燥过程中分层。较小颗粒形成的层位于大颗粒层的上方。这种分层方式与常规方式相反。如果制备某种胶体，能够在干燥过程中形成双层结构，则这种效应可以用来创造具有特殊性能的化妆品或者电子器件。

当一种含有胶体颗粒的液体蒸发时，表面下的颗粒被聚集在一起。同时，布朗运动使得颗粒之间互相随机地碰撞。对于小颗粒来说，布朗运动较快，因此它们容易在当胶体的体积减小时重新自我分布。大颗粒不会运动这么快而离开原有位置，因此会聚集在液体与空气的界面上。以前的研究人员探讨了含有不同尺寸颗粒的胶体，发现在某些蒸发速率时，大颗粒会集中

在干燥中膜的上部，而小颗粒会均匀地整体分布。人们一般认为这个规律对于不同的蒸发速率是普适的。

然而，英国萨里大学的 Richard Sear 与德国、法国合作的团队发现了完全相反的现象。当他们研究含有两种尺寸颗粒的悬浮液时，“我们观测到的分层过程既没有人预言过，也不是我们所预期的，我们用了几个月时间来证实这项结果”，团队成员、萨里大学的 Andrea Fortini 说。

研究人员对含有两种尺寸球形颗粒的水基溶胶进行了计算机模拟和实验验证。Fortini 模拟的悬浮液包含不同尺寸比的大颗粒和小颗粒，以及几种不同的颗粒数量分布比。当水分蒸发后，较小的颗粒有向上运动趋势，而较大的则向下运动。Fortini 说：“我们的模拟结果与尺度无关，可以用于胶体领域任何尺寸的颗粒。”这种效应出现在颗粒尺寸比值范围 2:1 到 14:1 内，但仅当小颗粒的数量超过大颗粒 200 倍以上。尽管出现分层现象，但是仍不完美：由于表面张力，某些大颗粒仍停留在表面上。

这个团队的实验中使用丙烯颗粒的尺寸分别为 385 nm 和 55 nm，将其悬浮在水里。用红色荧光染料标记大颗粒。当胶体液干燥后，他们通过颜色的强度推断每层中大小颗粒的相对含量。他们发现，这种分层过程是自发出现的，而且仅仅是当小颗粒与大颗粒的数量比超过 200 时。

当小颗粒(黄)和大颗粒(红)周围的水分蒸发时，分层现象出现。在实验中，研究人员用了几个小时观察这种分层的形成。

研究人员对他们的新发现做了解释。将每个颗粒想象为船的风帆，当被其他颗粒冲撞时受力。由于在薄膜与空气界面有很多颗粒，因此这样的合力方向向下。考虑到颗粒间相互作用的细节，研究人员推导出，一个颗粒向下的速度正比于其尺寸的平方。Fortini 说“大些的颗粒获得更多‘风’。”由于实验中的颗粒尺寸比为 7:1，所以大颗粒向下的速度比小颗粒快 50 倍。

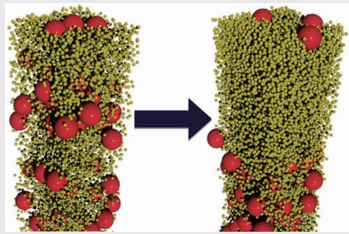
在先前的研究中发现，由于小颗粒运动速度足够快，因此能够在液体蒸发过程中保持大致均匀的空间分布。然而，在他们最新的研究中，所选择的颗粒尺寸的原则是，与蒸发速率相比，两种颗粒运动都较慢，但运动的速率不同。

这种效应的关键是与渗透压梯度(a gradient in osmotic pressure)相关。在干燥过程中，渗透压梯度动态地变化，导致了分层现象，这就是颗粒分离机理。

这种分层效应或许为制备一种新型的防晒霜铺平道路，膜的上层能反射紫外光，而与皮肤接触的下层为润湿层。在电子工业中，表层抗划刻而底层具有粘附性且柔软的双层膜结构可以应用于智能手机的显示屏。

剑桥大学化工教授 Alexander Routh 说，“这项研究展现了一种看似简单的小颗粒聚集新机理。为小颗粒如何自主排列成为有用的结构打开一条新的道路。”

更多内容详见：Andrea Fortini et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 116: 118301。



悬浮液中小颗粒(黄色)和大颗粒(红色)会随着周围的液体蒸发而自发地按照颗粒大小分层分布。小颗粒运动到上层