

# 可控湿液体弹珠的制备与研究

高健强 贺拥军\*

(西安科技大学化学与化工系,西安 710054)

**摘 要** 制备出以丙三醇-水混合液为芯材和超疏水微米  $\text{SiO}_2$  为壁材的液体弹珠。通过生物显微镜、接触角测量仪和电子天平得出液体弹珠的表面形貌与质量。一定浓度的盐水提供充足的湿度,从液体弹珠吸湿性能、控湿性能和壁材研究了丙三醇液体弹珠的性能和机理。结果表明:丙三醇液体弹珠的吸湿性极强,在环境湿度较高时能从环境中吸收水分,在环境湿度较低时能向环境释放水分,且具有良好的控湿性能。纳米  $\text{SiO}_2$  包覆的液体弹珠吸湿速率高于微米  $\text{SiO}_2$  包覆的液体弹珠,液滴的吸湿率和失水率均高于液体弹珠,通过差减法得出液体弹珠表面包覆多层超疏水微米  $\text{SiO}_2$ 。

**关键词** 液体弹珠,吸湿率,失水率, $\text{SiO}_2$ ,丙三醇

## Study on preparation of controllable wet liquid marble

Gao Jianqiang He Yongjun

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054)

**Abstract** A liquid marble was prepared with glycerol-water mixture as the core material and super-hydrophobic micro- $\text{SiO}_2$  as the wall material. The surface morphology and the quality of liquid marble was obtained by biological microscope, contact angle measuring instrument and electronic balance. A certain concentration of salt provided sufficient humidity. The property and mechanism of the marble were studied from the liquid marble absorbability, control performance and wall material. The results shown that the marble had strong hygroscopicity, and it can absorb water from the environment when the ambient humidity was higher. When the ambient humidity was lower, it can release water to the environment. It had good humidity control performance. The marble coated with nano- $\text{SiO}_2$  had a higher moisture absorption rate than the micron  $\text{SiO}_2$  coated liquid marbles. The moisture absorption rate and water loss rate of the liquid droplets were higher than that of the marble. The surface of the marble was coated with multi-layer superhydrophobic micro- $\text{SiO}_2$  by subtractive method.

**Key words** liquid marble, moisture absorption rate, water loss rate,  $\text{SiO}_2$ , glycerol

在自然界和工业中,尺寸范围从几纳米到几百微米的超疏水粒子形成壳体封装小体积液体的系统被称为“液体弹珠”。Aussillous 和 Quéré<sup>[1-4]</sup>发表了一系列有关液体弹珠的开创性著作,其中使用超疏水石松粉末包裹小水滴,并对它们的形成、性质和潜在应用进行了深入研究。液体弹珠因其有趣的特性而引起了人们的注意:疏水性、高流动性<sup>[5]</sup>、粒径小和蒸发较慢(已经证明,这只适用于多涂层液体弹珠<sup>[6-10]</sup>等方面的性质,而单层液体弹珠的蒸发速率比液滴要快<sup>[11]</sup>。Ooi 等<sup>[12]</sup>用超疏水聚四氟乙烯(PTFE)粉末包覆乙醇-水二元混合物制备液体弹

珠,在研究其蒸发过程中发现未包覆乙醇-水二元混合物的液体弹珠,接触角和接触半径没有明显的变化趋势,乙醇浓度和颗粒涂层密度影响液体弹珠的有效表面张力,涂层密度是影响液体弹珠蒸发行为的主要因素。Laborie 等<sup>[13]</sup>用超疏水聚苯乙烯(PS)粉末包覆水滴制备液体弹珠,研究发现涂有一层细固体颗粒的液体弹珠比水滴蒸发的快,涂有几层的液体弹珠由于纳米粒子聚集体形成的孔径小导致蒸发较慢。Dandan 等<sup>[14]</sup>用超疏水石墨颗粒包覆水滴制备了液体弹珠,研究了液体弹珠在不同湿度环境中蒸发速率的变化情况,在相同条件下,对石墨液体

作者简介:高健强(1992-),男,硕士研究生,主要从事新型纳米材料和催化反应新技术研究。

联系人:贺拥军,教授。

弹珠的蒸发率与纯液滴进行了比较,纯液滴的蒸发速率几乎是石墨液体弹珠的两倍。目前在食品中常用的 4 种包装吸湿剂,包括生石灰吸湿剂<sup>[15-16]</sup>、蒙脱石吸湿剂<sup>[17-18]</sup>、硅胶吸湿剂<sup>[19-20]</sup>和氯化钙吸湿剂<sup>[21-23]</sup>。而在我们的认知中,浓硫酸、甘油和二甘醇等一些液体干燥剂常应用于实验室,由于液体在增大吸湿表面积和独立存在等方面比较困难,基于此文章中利用液体弹珠的不粘性,使得液体弹珠独立存在于一定湿度环境中。本研究制备出以丙三醇-水混合液为芯材和超疏水 SiO<sub>2</sub> 为壁材的新型液体弹珠,其具有无污染、无腐蚀、可降解和循环利用等优点,在生活中使用安全、绿色环保、制备过程简单和成本低,但其吸湿后体积变大限制了稳定性。主要考察了液体弹珠的控湿性能,以及液体弹珠在环境湿度较高时从环境中吸收水分的性能,而在环境湿度较低时向环境释放水分的性能。以及液体弹珠表面包覆不同粒径 SiO<sub>2</sub> 对液体弹珠吸湿性能的影响,讨论了液滴与液体弹珠吸湿和失水的机制。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

丙三醇(分析纯),天津市福晨化学试剂厂;超疏水微米 SiO<sub>2</sub> 颗粒(平均直径 6 μm)、超疏水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒(平均直径 16 nm),赢创工业集团;实验用水均为去离子水。

1 mL 注射器、100 μL 微量注射器,陕西海达医疗器械科技有限公司;电子天平(FA2004 型,精确度为 0.0001 g),上海良平仪器仪表有限公司;数码生物显微镜(BK5000 型),北京中显恒业仪器仪表有限公司;接触角测量仪(JC2000DM 型),上海中晨数字技术设备有限公司。

### 1.2 液体弹珠的制备

称量盛有一定量超疏水微米 SiO<sub>2</sub> 颗粒培养皿的质量( $m_1$ , g),使用 1 mL 注射器缓慢打出一滴丙三醇,使其自然下落到培养皿中,并用胶头滴管拨动液滴使微米 SiO<sub>2</sub> 颗粒包覆上去。将制备好的液体弹珠和培养皿一起放入恒湿箱中的电子天平上,并记录此时的质量( $m_2$ , g)。在一定时间间隔下记录吸湿和失水的质量( $m_3$ , g),吸湿率和失水率可由公式(1)计算。

$$\text{吸湿率 / 失水率} = \frac{|m_3 - m_2|}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad (1)$$

### 1.3 液体弹珠外壳微米 SiO<sub>2</sub> 颗粒质量的称量

称量 10 mL 称量瓶的质量( $m_4$ , g),将 20 个丙

三醇液滴放入称量瓶中,称量液滴和称量瓶的质量( $m_5$ , g)。将称量瓶中的丙三醇液滴取出,并清洗和干燥称量瓶。把制备好的 20 个液体弹珠放入称量瓶中,称量液体弹珠和称量瓶的质量( $m_6$ , g)。该步骤重复 15 次并取质量的平均值,把每次记录的数据用式(2)计算,可得出超疏水微米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的质量。

$$\text{微米 SiO}_2 \text{ 颗粒的质量} = (m_6 - m_4) - (m_5 - m_4) \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 液体弹珠的制备及吸湿与失水的机理

由于丙三醇在 20℃ 条件下黏度为 243 mPa·s,用 100 μL 微量进样器不能吸入和挤压出丙三醇液滴,故用 1 mL 注射器缓慢地挤压出丙三醇液滴。丙三醇在 25℃ 下的密度为 1.263 g/cm<sup>3</sup>,用电子天平称量多个液体弹珠的质量,计算出单个液体弹珠的体积大约是 9 μL。图 1 为液滴和液体弹珠的实物图和接触角图。由图可见,在丙三醇液滴表面包覆的 SiO<sub>2</sub> 量很少,且微米 SiO<sub>2</sub> 制备的液体弹珠稳定性比纳米 SiO<sub>2</sub> 制备的液体弹珠稳定性好。另外,包覆超疏水微米 SiO<sub>2</sub> 的液体弹珠表面粗糙,在实验过程中观察到液体弹珠表面微米 SiO<sub>2</sub> 的量很少。在 20℃ 时,丙三醇的表面张力为 63.3 mN/m,而水和乙醇的表面张力分别为 72.75 mN/m 和 22.3 mN/m,丙三醇的表面张力介于水和乙醇之间,在丙三醇中加入不同含量的水其表面张力是不同的。实验发现液滴表面包覆 SiO<sub>2</sub> 的粉末量依然是很少,可能是丙三醇的表面张力和黏度导致液体弹珠的稳定性较差。

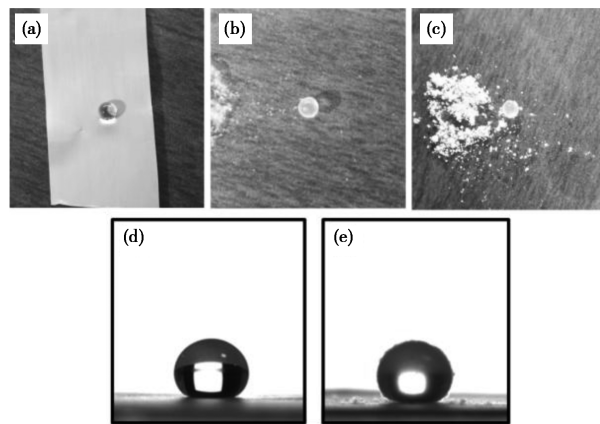


图 1 液滴和液体弹珠的实物图(a—c)和接触角图(d—e)

[(a)丙三醇液体;(b)纳米 SiO<sub>2</sub> 包覆的液体弹珠;

(c)微米 SiO<sub>2</sub> 包覆的液体弹珠;(d)丙三醇液滴的侧面图;

(e)微米 SiO<sub>2</sub> 包覆的液体弹珠侧面图]

丙三醇是一种吸湿的多羟基化合物,羟基与水分子容易形成氢键<sup>[24]</sup>。在相对湿度较高的环境中,水蒸汽压高于含水丙三醇液体弹珠的液体蒸汽压,在相对湿度较低的环境中,水蒸汽压低于含水丙三醇液体弹珠的液体蒸汽压,所以液体弹珠会出现吸湿和失水的现象。

## 2.2 液体弹珠体积对吸湿的影响

丙三醇液体弹珠所处的环境是温度  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ ,相对湿度  $70\% \pm 10\%$ , 300mL 0.9%氯化钠溶液提供湿度(由于丙三醇的吸湿性极强,在以饱和盐溶液提供湿度的环境中水蒸汽量不足)。时间对不同体积液体弹珠吸湿率的影响见图2。由图可见,液体弹珠体积增加其吸湿率降低,5组实验经过98h吸湿,其吸湿率是一直增长。从吸湿时间分析,前14h吸湿后液体弹珠质量记录的时间间隔是1h,吸湿率先快后慢,14~98h吸湿后液体弹珠质量记录的时间间隔是12h,吸湿率不断上升。经过98h吸湿后不同体积液体弹珠吸湿率分别为284%、273%、265%、522%、254%,吸湿后液体弹珠的含水量大于丙三醇量,图中显示液体弹珠没有达到吸湿饱和状态,这可能是恒湿箱中湿度过高,难以形成气-液平衡。随着液体弹珠体积增加吸湿率降低,因为其体积的增加使得比表面积降低,水分子与丙三醇的接触面积减小。结果表明丙三醇液体弹珠的吸湿性极强。

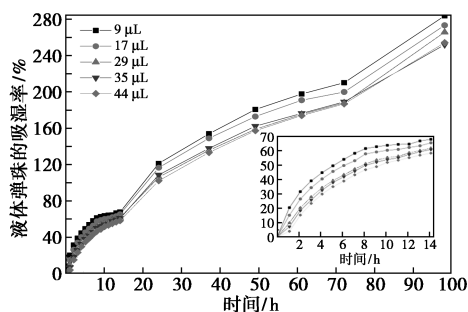


图2 时间对不同体积液体弹珠吸湿率的影响  
(插图为局部放大图)

## 2.3 液体弹珠含水量对吸湿和失水的影响

液体弹珠所处的环境是  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ,相对湿度  $70\% \pm 10\%$ , 300mL 0.9%氯化钠溶液提供湿度。时间对不同含水量液体弹珠吸湿率与失水率的影响见图3。由图可见,含水量0%、20%、40%的液体弹珠吸湿率逐渐减小,而含水量60%、80%、100%的液体弹珠失水率增大。根据稀溶液的依数性—溶液中溶剂的蒸汽压下降,液体弹珠随着含水量的增加,核溶液蒸汽压也在上升,含水量0%、20%、

40%的液体弹珠蒸汽压低于恒湿箱蒸汽压,而含水量60%、80%、100%的液体弹珠蒸汽压高于恒湿箱蒸汽压<sup>[25]</sup>。因此,含水量50%的液体弹珠有控湿性能。

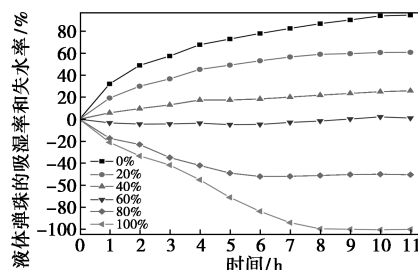


图3 时间对不同含水量液体弹珠吸湿率和失水率的影响

液体弹珠所处的环境是  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ,相对湿度  $70\% \pm 10\%$ , 200mL 含水量40%的甘油溶液提供湿度。时间对含水量多于50%液体弹珠失水率的影响见图4。由图可见,随着时间的延长,含水量60%、65%、70%、75%、80%、85%的液体弹珠失水率增大,因为该实验主要是以含水量40%的丙三醇溶液提供湿度,而含水量小于40%的液体弹珠有较低的吸湿率,为了进一步证明丙三醇液体弹珠的控湿性,用40%含水量的丙三醇混合溶液提供湿度,含水量高于50%的液体弹珠是吸湿还是失水?图4结果表明液体弹珠是失水的。进一步证明含水量50%的液体弹珠具有控湿性能。

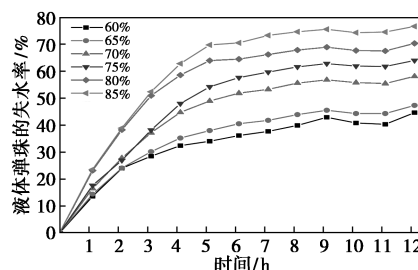


图4 时间对含水量多于50%液体弹珠失水率的影响

## 2.4 SiO<sub>2</sub> 粒径对液体弹珠吸湿的影响

实验条件为环境温度  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ,相对湿度  $70\% \pm 10\%$ , 300mL 0.9%氯化钠溶液提供湿度。时间对纳米 SiO<sub>2</sub> 和微米 SiO<sub>2</sub> 粉末包裹的液体弹珠吸湿率的影响见图5。由图可见,纳米 SiO<sub>2</sub> 包裹的液体弹珠吸湿率高于微米 SiO<sub>2</sub> 包裹的液体弹珠。丙三醇液体弹珠吸湿经过两个步骤:一是水蒸汽通过液体弹珠的壳层;二是水蒸汽与丙三醇分子结合。在该实验中液体弹珠的核溶液都是丙三醇,且体积为13.35μL和14.3μL,实验条件相同。纳米 SiO<sub>2</sub>

粉末包裹的液体弹珠稀释率高于微米  $\text{SiO}_2$  粉末包裹的液体弹珠吸湿率原因:一是水蒸汽通过纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒所需的能量少于微米  $\text{SiO}_2$  颗粒<sup>[26]</sup>;二是纳米  $\text{SiO}_2$  的粒径小,能在丙三醇表面形成的孔径小而多,且  $\text{SiO}_2$  与丙三醇的接触间接增大了丙三醇和空气的接触面积<sup>[13]</sup>。因此,纳米  $\text{SiO}_2$  包裹的液体弹珠的吸湿率高于微米  $\text{SiO}_2$  外壳的液体弹珠。

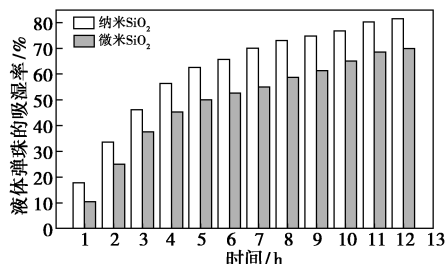


图5 时间对纳米  $\text{SiO}_2$  和微米  $\text{SiO}_2$  粉末包裹的液体弹珠吸湿率的影响

## 2.5 不同湿度条件下液体弹珠吸湿和失水性能分析

时间对不同湿度条件下液体弹珠吸湿率和失水率的影响见图6。由图可见,体积为  $12.27\mu\text{L}$  和  $19.71\mu\text{L}$  的液体弹珠在  $300\text{mL}$   $0.9\%$  氯化钠溶液提供湿度的恒湿箱中,其吸湿率是增加的,体积为  $12.27\mu\text{L}$  的液体弹珠吸湿率大于  $19.71\mu\text{L}$  的液体弹珠吸湿率。经过  $24\text{h}$  将吸湿后质量为  $19.6761\text{g}$  和  $16.2580\text{g}$  的液体弹珠放在  $30\text{g}$  硅胶的恒湿箱中,发现体积为  $12.27\mu\text{L}$  的液体弹珠失水率大于  $19.71\mu\text{L}$  的液体弹珠。液体弹珠吸湿与脱水的质量变化情况见表1。由表1可见,经过吸湿与失水循环后,液体弹珠的质量变化与初始质量相差较小。因此,丙三醇液体弹珠具有良好的控湿性能。

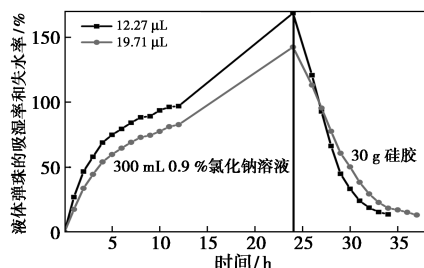


图6 时间对不同湿度条件下液体弹珠吸湿率和失水率的影响

表1 液体弹珠吸湿与脱水的质量

| 液体弹珠的<br>体积/ $\mu\text{L}$ | 液体弹珠吸湿<br>前的质量/g | 液体弹珠吸湿<br>后的质量/g | 液体弹珠失水<br>后的质量/g |
|----------------------------|------------------|------------------|------------------|
| 12.27                      | 19.3626          | 19.6761          | 19.3162          |
| 19.71                      | 15.8322          | 16.2580          | 15.8718          |

## 2.6 液滴与液体弹珠吸湿与失水性能分析

从文献[5-10]可知,当液滴表面覆盖单层超疏水  $\text{SiO}_2$  时,液体弹珠的蒸发速率均高于液滴;当液滴表面覆盖多层超疏水  $\text{SiO}_2$  粉末时,液体弹珠的蒸发速率均低于液滴。时间对液滴与液体弹珠吸湿率和失水率的影响见图7。由图可见,将纯丙三醇、 $20\%$ 、 $80\%$  和纯水的液体弹珠稀释率和失水率与液滴进行比较,结果发现液体弹珠的吸湿率和失水率均高于液滴的吸湿率和失水率,说明液体弹珠的表面覆盖多层  $\text{SiO}_2$  粉末。

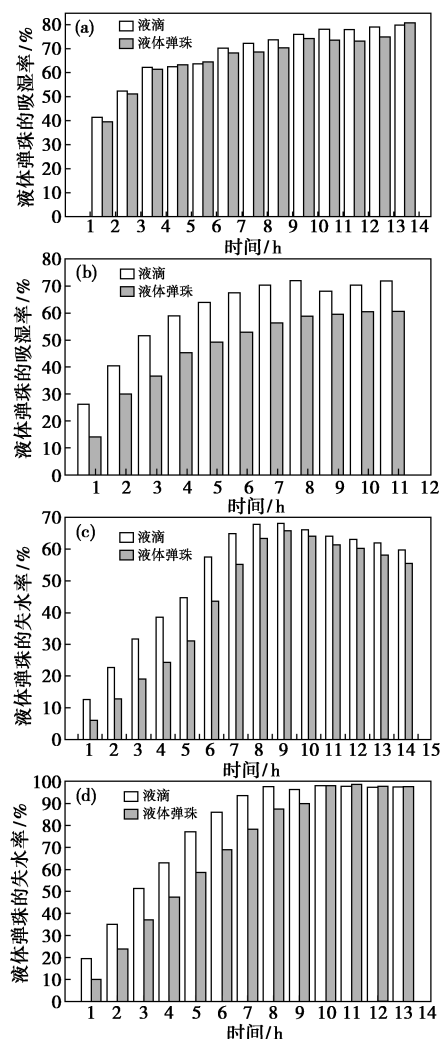


图7 时间对液滴与液体弹珠吸湿率和失水率的影响

[(a)纯丙三醇;(b)含水量  $20\%$ ;(c)含水量  $80\%$ ;(d)纯水]

通过差减法得出液体弹珠外壳上的微米  $\text{SiO}_2$  颗粒质量,单个液体弹珠外壳上的微米  $\text{SiO}_2$  颗粒质量为  $2.99\text{mg}$ ,且液滴体积大约为  $9\mu\text{L}$ 。覆盖在液体弹珠表面上的微米  $\text{SiO}_2$  颗粒的层数( $n$ )大致可以由式(3)和(4)计算。

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} \quad (3)$$

$$n = \frac{\frac{m_c}{\pi D_p^3 \rho_p} \frac{\pi D_p^2}{4}}{\frac{6}{4\pi r^2}} = \frac{3m_c}{8D_p \rho_p \pi r^2} \quad (4)$$

式中,  $m_c$  为微米  $\text{SiO}_2$  的质量, mg;  $r$  为液滴的半径, mm;  $V$  为液滴的体积,  $\mu\text{L}$ ;  $D_p$  为微米  $\text{SiO}_2$  的直径,  $5\mu\text{m}$ ;  $\rho_p$  为微米  $\text{SiO}_2$  质量的密度  $2.2 \sim 2.6\text{g/mL}$  (超疏水微米  $\text{SiO}_2$  的密度大约是  $2.2\text{g/mL}$ )。

由式(3)和(4)计算得出  $n=19$ , 理性状态下液体弹珠表面覆盖的超疏水微米  $\text{SiO}_2$  粉末是多层致密的三维网状结构<sup>[5]</sup>。图8为液体弹珠表面的显微镜图片。由图可见, 在显微镜下观察到液体弹珠表面的超疏水  $\text{SiO}_2$  是团聚的, 导致液体弹珠壳层的孔径大小不一, 局部超疏水  $\text{SiO}_2$  颗粒的含量少, 导致实验过程中液体弹珠的吸湿率和失水率有所差异。

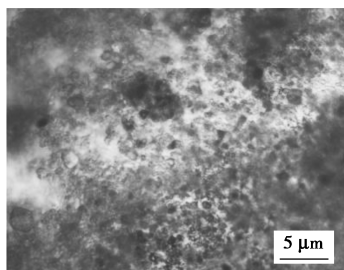


图8 液体弹珠表面的显微镜图

### 3 结论

可控湿液体弹珠是由丙三醇-水混合液为芯材和超疏水微米  $\text{SiO}_2$  为壁材所制备, 丙三醇液体弹珠随着时间的延长其吸湿率增加, 得出丙三醇液体弹珠的吸湿性极强。在  $300\text{mL}$   $0.9\%$  氯化钠溶液提供湿度的环境中, 含水量  $0\%$ 、 $20\%$ 、 $40\%$  的液体弹珠随时间的延长其吸湿率逐渐减小, 而含水量  $60\%$ 、 $80\%$ 、 $100\%$  的液体弹珠随时间的延长其失水率增大。为了更好地证明丙三醇液体弹珠可以控制湿度, 以  $300\text{mL}$  含水量  $40\%$  的丙三醇溶液提供湿度的环境中, 含水量高于  $50\%$  的液体弹珠失水率随时间变化而增大。纳米  $\text{SiO}_2$  包裹的液体弹珠吸湿率高于微米  $\text{SiO}_2$  包裹的液体弹珠。在  $300\text{mL}$   $0.9\%$  氯化钠溶液和  $30\text{g}$  硅胶条件下, 液体弹珠吸湿和失水性能测试结果表明丙三醇液体弹珠具有良好的控湿性能。液滴与液体弹珠吸湿和失水性能测试结果表明液体弹珠外壳的超疏水  $\text{SiO}_2$  有多层。由于实验条件限制, 液体弹珠吸湿和失水后表面  $\text{SiO}_2$  壳的变化未检测到, 在接下来的工作中需要证明丙三醇液体弹珠吸湿和失水后表面颗粒的变化以及它的稳

定性。新型液体弹珠未来有望可以用于精密仪器保护、生物工程和食品包装等众多领域。

### 参考文献

- [1] Aussillous P, Quéré D. Liquid marbles[J]. Nature, 2001, 411(6840): 924-927.
- [2] Quéré D, Aussillous P. Non-stick droplets[J]. Chem Eng Technol, 2002, 25: 925-928.
- [3] Aussillous P, Quéré D. Shapes of rolling liquid drops[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2004, 512(512): 133-151.
- [4] Aussillous P, Quéré D. Properties of liquid marbles[J]. Proceedings of the Royal Society A Mathematical Physical & Engineering Sciences, 2006, 462(462): 973-999.
- [5] Wang C, He Y. Timed disintegrating of the liquid marbles containing triton X-100[J]. Colloids and Surfaces A, 2018, 558: 367-372.
- [6] Cengiz U, Erbil H Y. The lifetime of floating liquid marbles: the influence of particle size and effective surface tension[J]. Soft Matter, 2013, 9(37): 8980-8991.
- [7] Stauber J M, Wilson S K, Duffy B R, et al. On the lifetimes of evaporating droplets with related initial and receding contact angles[J]. Physics of Fluids, 2015, 27(12): 2591-2612.
- [8] Tosun A, Erbil H Y. Evaporation rate of PTFE liquid marbles[J]. Applied Surface Science, 2009, 256(5): 1278-1283.
- [9] Tian J, Arbatan T, Li X, et al. Liquid marbles stabilized by graphite particles from aqueous surfactant solutions[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2011, 384(1-3): 417-426.
- [10] Tian J, Arbatan T, Li X, et al. Porous liquid marble shell offers possibilities for gas detection and gas reactions[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165(1): 347-353.
- [11] Asare-Asher S, Connor J N, Sedev R. Elasticity of liquid marbles[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2015, 449: 341-346.
- [12] Ooi C H, Bormashenko E, Nguyen A V, et al. Evaporation of ethanol-water binary mixture sessile liquid marbles[J]. Langmuir, 2016, 32(24): 6097-6104.
- [13] Laborie B, Lachaussee F, Lorenceau E, et al. How coatings with hydrophobic particles may change the drying of water droplets: incompressible surface versus porous media effects[J]. Soft Matter, 2013, 9(19): 4822-4830.
- [14] Dandan M, Erbil H Y. Evaporation rate of graphite liquid marbles: comparison with water droplets[J]. Langmuir, 2009, 25(14): 8362-8367.
- [15] 刘国信, 杨果平. 谨防食品干燥剂带来的安全隐患[J]. 生命与灾害, 2018(1): 30-31.
- [16] 廖萱. 食品干燥剂致儿童眼部化学伤的临床观察[J]. 中华眼外伤职业眼病杂志, 2006, 28(1): 43-45.
- [17] 李占魁, 卢立新. 包装用干燥剂等温吸湿特性的研究[J]. 包装工程, 2012(1): 12-14.

(下转第167页)