

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20720111150048

UDC _____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

蒸发对聚合物有序结构构筑及多孔介质表面处理的影响

Effects of Evaporation on Constructing Polymeric Ordered Structures and Porous Media by Surface Treatment

陈明杰

指导教师姓名: 李 磊 教授

专业名称: 材料加工工程

论文提交日期: 2014 年 4 月

论文答辩日期: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 4 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

在材料科学领域中，研究蒸发的理论与应用有助于指导实际工作及解决难题。本论文分别研究了蒸发对聚合物有序结构构筑及多孔介质表面处理的影响。

在聚合物有序结构构筑方面，我们研究了 Marangoni 对流对呼吸图阵列的影响。在饱和湿度的环境下将聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸的二硫化碳溶液浇注到基板上（静态呼吸图法），可以减小由空气流动干扰引起的不确定性。因此，在静态呼吸图中 Marangoni 对流对呼吸图阵列的影响起主导作用。利用改变基板的表面性质或形貌，可以对蒸发液滴内 Marangoni 对流进行加强或限制。根据“咖啡环”效应，我们观察静态呼吸图的蒸发过程及所形成的图案特征，测试多孔薄膜的厚度，分析 Marangoni 对流对呼吸图阵列的影响。低表面能的基板可以加强 Marangoni 对流，不适用于在聚合物薄膜上制备具有高度有序的单层阵列的图案。由 Marangoni 对流引起的方向性强表层流是形成有序呼吸图阵列的主要原因。我们的结论有助于人们更深、更详细地了解静态呼吸图法，对研究呼吸图阵列的形成机理具有重要意义，同时也提供了一种控制微孔有序排列的方法。

由蒸发引起的质量传输除了表现在“咖啡环”现象中的 Marangoni 对流，还表现在多孔介质的蒸发过程中溶质分布的非均匀性效应。由于水分的蒸发诱导作用，溶质在表层富集，形成内部含量少而表层含量多的非均匀分布。此过程是一个自发的过程，对多孔介质的表面处理（如亲/疏水处理）具有重要的意义。合理地利用溶质分布的非均匀性效应，只需少量的改性剂就可以在多孔介质的表面富集高浓度的改性剂。这将有利于多孔介质表面处理中改性剂用量和生产成本的降低。建筑石膏是一种常用的多孔介质，对其进行疏水处理可以克服其防水性能差的缺点。因此，我们以建筑石膏疏水处理为例，研究了非均匀分布溶质对多孔介质表面处理的影响。采用硅烷偶联剂 A151 为改性剂，聚乙烯醇（PVA）为增强剂，通过测试石膏试样的表面润湿性能、吸水率、抗压强度等防水性能，分析其元素分布和观察微观形貌，我们证实其防水剂成分（溶质）的分布具有非均匀性，并分析了有机硅复合防水石膏的防水机理。溶质随着水分的蒸发迁移，在表面富集，形成致密的防水层。只需要少量的 A151 与足够的 PVA，就可以使石膏试样具有低的吸水率和高耐水强度。浸水 2 h 后，石膏试样的吸水率仅为 0.9%，

其湿强仍然是普通石膏制品干强的 1.4 倍。因此，溶质的非均匀分布有利于在保持石膏制品良好防水性能的同时降低防水剂的用量，对生产中成本的降低具有重要意义，对其它多孔介质的表面处理也具有指导意义。

蒸发的深入研究与合理利用可以为材料科学的研究工作提供新的研究思路和解决方法，并挖掘出新的意义与价值。

关键词：蒸发；呼吸图；防水石膏

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

It helps us to guide the work and solve puzzles in the field of materials science through studying theories and applications of evaporation. In this thesis, effects of evaporation on constructing polymeric ordered structures and porous media by surface treatment were studied, respectively.

In the aspects of constructing ordered structures, we studied effects of Marangoni convection on breath figure arrays. Polystyrene-*b*-poly (acrylic acid) solution in carbon disulfide was cast on substrates in a saturated humid environment (static breath figure), which had the advantage of minimizing uncertainties caused by air flow disturbance. Therefore, effects of Marangoni convection on breath figure arrays play a major role in static breath figure. Marangoni convection was strengthened or confined in an evaporating drop by changing properties or topographies of substrates. According to “coffee ring” effects, we observed evaporating processes and features of patterns in static breath figure, measured the thickness of macroporous films, and analyzed effects of Marangoni convection on breath figure arrays. Low surface energy substrates which strengthen Marangoni convection are not suitable for preparing high ordered single-layer arrays on polymer films. Directional surface currents caused by Marangoni convection are responsible for the formation of ordered arrays. Our results provide a more complete understanding of the static breath figure which has an important significance for researching the formation of breath figure arrays, and suggest a way to control the macropores for ordered arrangement.

Mass transfer phenomenon caused by evaporation, not only reflects in Marangoni convection in “coffee ring” phenomenon, but also reflects in non-uniform effects of solute distribution during the drying process of porous media. Because of the induced evaporating moisture, solutes gather to the surface layer, leading to the formation of non-uniform distribution which solutes inside are much less than those in the surface layer. It is a spontaneous process and has an important significance on porous media by surface treatment (such as hydrophilic/hydrophobic treatment). By using

non-uniform effects of solute distribution rationally, a little modifier is enough to cause high concentration distribution on the surface, which will help to reduce the modifier dosage and cut the cost of production in porous media by surface treatment. Building gypsum is one kind of common porous media, which needs to overcome the worse waterproof performances by hydrophobic treatment. Thus we took building gypsum by hydrophobic treatment as an example to study effects of non-uniform distribution solutes on porous media by surface treatment. We took silane coupling agent A151 as modifier and polyvinyl alcohol (PVA) as enhancer, measured waterproof performances of gypsum samples including surface wetting properties, water absorption and compressive strength, analyzed element distribution and observed microstructures. Therefore, we verified the waterproof ingredients (solute) had a non-uniform distribution, and analyzed the waterproof mechanism of organosilicone compound waterproof gypsums. Solutes migrate to surface with the evaporation of water and gather to form a dense waterproof layer on the surface. Gypsum samples with low water absorption and high strength only require a little A151 and enough PVA. After soaking in water for 2 h, the obtained samples had water-absorption capacities as low as 0.9%, and their wet strength still remained 1.4 times of dry strength of original gypsum samples. Therefore, the non-uniform distribution of solutes is good for reducing the dosage of the waterproofing agent when gypsum samples maintain good waterproof performances, which is important on cutting the cost of production and guiding other porous media by surface treatment.

For materials science research, studies on evaporation in depth and their rational utilizations can provide new ideas and solutions, and dig out new meaning and value.

Key words: evaporation; breath figure; waterproof gypsum

目录

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| 摘要..... | I |
| Abstract..... | III |
| 第一章 绪论 | 1 |
| 1.1 引言..... | 1 |
| 1.2 有序结构的构筑 | 2 |
| 1.2.1 咖啡环效应..... | 2 |
| 1.2.2 可控蒸发自组装..... | 10 |
| 1.3 多孔介质中的蒸发 | 13 |
| 1.3.1 水分的热质传递规律..... | 14 |
| 1.3.2 溶质分布的非均匀性效应..... | 14 |
| 1.3.3 非均匀分布溶质的应用..... | 15 |
| 1.4 研究内容与目的 | 16 |
| 第二章 Marangoni 对流对呼吸图阵列的影响..... | 17 |
| 2.1 引言..... | 17 |
| 2.1.1 呼吸图法的过程及机理..... | 17 |
| 2.1.2 研究内容与目的..... | 21 |
| 2.2 实验部分 | 22 |
| 2.2.1 化学试剂..... | 22 |
| 2.2.2 静态呼吸图法构筑有序多孔薄膜实验过程..... | 22 |
| 2.2.3 仪器与表征..... | 23 |
| 2.3 结果与讨论 | 24 |
| 2.3.1 平面基板上的挥发性液滴及多孔薄膜..... | 24 |
| 2.3.2 拐角形基板上的挥发性液滴及多孔薄膜..... | 30 |
| 2.3.3 台阶形基板上的挥发性液滴及多孔薄膜..... | 32 |
| 2.3.4 三维基板上的挥发性液滴及多孔薄膜..... | 34 |

| | |
|-------------------------------------|-----------|
| 2.3.5 静态呼吸图法构筑多孔有序薄膜的机理..... | 35 |
| 2.4 小结..... | 37 |
| 第三章 非均匀分布溶质对建筑石膏疏水处理的影响..... | 38 |
| 3.1 引言..... | 38 |
| 3.1.1 防水石膏的研究现状..... | 38 |
| 3.1.2 研究内容与目的..... | 40 |
| 3.2 实验部分 | 41 |
| 3.2.1 实验原料..... | 41 |
| 3.2.2 实验仪器..... | 41 |
| 3.2.3 有机硅复合防水剂的配制..... | 41 |
| 3.2.4 有机硅复合防水石膏的制备..... | 41 |
| 3.2.5 石膏试样的性能测试..... | 41 |
| 3.3 结果及讨论 | 43 |
| 3.3.1 有机硅复合防水石膏的防水性能..... | 43 |
| 3.3.2 石膏试样中溶质分布的非均匀性..... | 45 |
| 3.3.3 有机硅复合防水剂的作用机理..... | 50 |
| 3.4 小结..... | 57 |
| 第四章 结论 | 58 |
| 参考文献 | 60 |
| 硕士期间发表论文 | 66 |
| 致谢..... | 67 |

| | |
|--|------------|
| Abstract in Chinese | I |
| Abstract in English | III |
| Chapter I Introduction | 1 |
| 1.1 Introduction | 1 |
| 1.2 Constructing ordered structures | 2 |
| 1.2.1 Coffee ring effects..... | 2 |
| 1.2.2 Controlled evaporative self-assembly..... | 10 |
| 1.3 Evaporation in porous media | 13 |
| 1.3.1 Heat and mass transfer principles of moisture..... | 14 |
| 1.3.2 Non-uniformity effects of solute distribution | 14 |
| 1.3.3 Applications of non-uniform distribution solutes | 15 |
| 1.4 Contents and purposes of the thesis | 16 |
| Chapter II Effects of Marangoni convection on breath figure arrays | 17 |
| 2.1 Introduction | 17 |
| 2.1.1 The process and mechanism of breath figure method | 17 |
| 2.1.2 Contents and purposes of the chapter | 21 |
| 2.2 Experiment section | 22 |
| 2.2.1 Reagents..... | 22 |
| 2.2.2 Preparation of ordered films by static breath figure method | 22 |
| 2.2.3 Characterization and apparatus | 23 |
| 2.3 Results and discussion | 24 |
| 2.3.1 Evaporating drops and porous films on flat substrates | 24 |
| 2.3.2 Evaporating drops and porous films on corner-type substrates | 30 |
| 2.3.3 Evaporating drops and porous films on stage-type substrates | 32 |

| | |
|--|-----------|
| 2.3.4 Evaporating drops and porous films on 3D-type substrates | 34 |
| 2.3.5 Mechanism of ordered porous films by static breath figure method | 35 |
| 2.4 Conclusions | 37 |
| | |
| Chapter III Effects of non-uniform distribution solutes on building gypsum by hydrophobic treatment | 38 |
| | |
| 3.1 Introduction | 38 |
| 3.1.1 Review about waterproof gypsums | 38 |
| 3.1.2 Contents and purposes of the chapter | 40 |
| 3.2 Experiment section | 41 |
| 3.2.1 Materials | 41 |
| 3.2.2 Apparatus | 41 |
| 3.2.3 Preparation of organosilicon compound waterproof agents | 41 |
| 3.2.4 Preparation of organosilicon compound waterproof gypsums | 41 |
| 3.2.5 Performance tests on gypsum samples | 41 |
| 3.3 Results and discussion | 43 |
| 3.3.1 Waterproof performances of organosilicon compound waterproof gypsums | 43 |
| 3.3.2 Nonuniformity of solute distribution in gypsum samples | 45 |
| 3.3.3 Mechanism analysis of organosilicon compound waterproof agents | 50 |
| 3.4 Conclusions | 57 |
| | |
| Chapter IV Conclusions | 58 |
| | |
| References | 60 |
| | |
| Articles and paternts published during postgraduate | 66 |
| | |
| Acknowledgement | 67 |

第一章 绪论

1.1 引言

衣服的晾干、汗液蒸发对体温的调节、食品的干燥处理等都是人们熟知的蒸发现象。随处可见的自然蒸发现象，即大气中的水分蒸发，发生于自由的液体表面（如海面、湖面等）和固体表面（如土壤、植被等）。蒸发是最简单的自然现象之一^[1]，是物质从液态转化为气态的相变过程，只发生在液体界面的汽化过程，在任何温度下都能发生，伴随着热量的吸收。除此之外，蒸发过程还常常伴随着对流传热、对流传质等复杂过程。因此，蒸发也是复杂的，存在着许多鲜为人知的现象与应用。

在生活中，溢出的咖啡、红酒或牛奶蒸发后，会在桌面上形成相应的咖啡(渍)环 (coffee ring, coffee-stain ring)、红酒渍环或牛奶渍环。受到“咖啡环”现象的启发，利用受限溶液的蒸发组装，一些可控蒸发驱动和流体辅助自组装的方法可以用于制备一些由聚合物、纳米粒子和生物材料组成的规整结构。这些结构在组合化学、喷墨印刷、电子、选择或增强透射的光学涂层、光学材料、光电、能量转化和储存、微流体元件、磁性材料、信息处理和数据存储设备、多功能材料和设备、纳米技术、传感器、DNA/RNA 微阵列、DNA 基因图谱、高能量药物覆盖和生物技术等方面具有巨大的潜在应用^[2]。

在实用工程中，蒸发涉及到蒸馏、增湿、干燥等技术手段^[3]。在化学和石油工业中，蒸馏是应用最广泛的分离液体混合物的单元操作之一。增湿是指水分蒸发到不溶于水的气体中，而相对的减湿是指水汽从惰性气体中传递到液体水中。干燥是指靠蒸发作用从固体中除去液体的操作，大多数情况下液体为水。干燥过程同时伴随着热量和质量的传递。当液体含有溶质时，受溶质分布非均匀性效应的影响，干燥过程更为复杂^[4]。

水分蒸发现象不仅是构成地球上水分循环的重要部分，而且随着蒸发潜热的收支，也是地球上热能交换的重要因子。其中，空气中水分蒸发现象与地方天气预告有关，而从陆地和海洋的蒸发，不仅为气象学和气候学中的问题，而且涉及到地球物理学科的其他学科，如水文学和海洋学等。地球上的水主要受太阳辐射

和地心引力两种作用而不停地运动，其表现形式可概括为四大类型，即降水、蒸发、渗流和径流，统称为水文现象。蒸发是指地表向空中散发水分，这种水上升成为水汽的途径有植物截留蒸发、植物叶面散发、地面蒸发、陆地水面蒸发和海洋蒸发等 5 种^[5]。

总之，蒸发的研究与应用是十分广泛的，大至宏观的水文现象等地球物理学科，小至干燥等实用工程技术，甚至是构筑微观的有序结构。其中，构筑微观的有序结构及干燥等实用工程技术，与材料科学息息相关的。接下来，分别以液滴蒸发引起的图案化（构筑有序结构）和多孔介质中的蒸发现象为例，介绍蒸发在材料科学领域的研究与应用。

1.2 有序结构的构筑

在固体表面上对含有难挥发性物质的液滴进行蒸发干燥，是一种简单的技术，可以用于获得自组装的 1D 或 2D 结构，并可以对其尺寸、功能和形貌进行控制^[2]。这些结构处于动力学非平衡态，意味着它们对蒸发的方式很敏感。实验证明，溶液蒸发后，所沉积的图案类型与液体蒸发的方式有关。

1.2.1 咖啡环效应

人们最熟悉的蒸发沉积图案是“咖啡环”图案。当一滴溢出的咖啡在桌面干燥后，在液滴边缘位置形成了一个比中间区域颜色深的暗环，留下致密的环状沉积物。这意味着在边缘位置沉积的咖啡小颗粒浓度比中间区域的浓度高。这种非均匀沉积的现象被称作“咖啡环”效应^[6]。如图 1-1 所示，其溶质的选择不局限于咖啡，普遍适用于其它的溶质，如胶体微球、无机盐、聚合物、DNA、纳米粒子等^[7-10]。其溶剂的选择可以是水，也可以是有机溶剂。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库