

# 水/空气界面纳米颗粒单层膜流变特性的 锥体压入法研究\*

臧渡洋<sup>1)†</sup> 张永建<sup>2)</sup>

1) (空间应用物理与化学教育部重点实验室, 西北工业大学理学院, 西安 710129)

2) (凝固技术国家重点实验室, 西北工业大学材料学院, 西安 710072)

(2011年7月10日收到; 2011年8月23日收到修改稿)

本文提出了利用锥体压入法研究水/空气界面上  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒单层膜流变特性的新方法. 通过锥体的压入和上升使单层膜产生应变, 实时测定锥体压入-上升循环过程中表面压的变化. 实验表明, 表面压的尖锐变化是由单层膜受到的拉伸应变导致的. 表面压变化的幅度  $d\Pi$  和弛豫时间  $\tau$  显著依赖于颗粒在界面的吸附能, 因而随颗粒润湿性而发生明显变化.  $d\Pi$  和  $\tau$  分别与单层膜的弹性和黏性相关. 这些结果表明, 该方法有可能为深入研究纳米颗粒单层膜的流变性质提供新的途径.

**关键词:** 纳米颗粒, 单层膜, 表面压, 流变

**PACS:** 68.03.Cd, 68.35.Ja, 83.85.Cg

## 1 引言

近年来, 吸附于水/空气界面上的纳米颗粒单层膜引起了广泛的研究兴趣<sup>[1]</sup>. 纳米颗粒在界面的吸附和自组装是制备新材料的重要手段. 在纳米颗粒的稳定作用下, 一种全新的软物质——“双凝胶”被成功研制<sup>[2,3]</sup>, 并且表现出新奇的流动行为. 同时, 自然界中存在一些颗粒可直接用于稳定液态界面而不造成环境污染, 用这种“环境友好型”的颗粒作为表面活性剂的替代品将在乳化技术中发挥重要作用. 因此, 纳米颗粒单层膜具有重要的应用价值和巨大的应用前景. 除了应用领域的重要性, 纳米颗粒单层膜还表现出丰富独特的 2D 物理、化学行为, 是研究 2D 相转变<sup>[4]</sup>、颗粒聚集<sup>[5]</sup> 和界面流变<sup>[6]</sup> 的理想载体, 因此, 对其进行研究具有重要的科学意义.

纳米颗粒单层膜的流变性质是决定其应用的重要因素. 界面流变学研究也是深入探索单层膜微观结构的重要方法. 单层膜体系往往存在缓慢的结

构弛豫, 表现为流变性质依赖于测量的时间尺度/频率<sup>[7]</sup>. 纳米颗粒单层膜的流变特性取决于颗粒本身的性质(颗粒的形状、尺寸、表面性质等)以及界面的性质(界面的成分等). 前期研究结果表明<sup>[8]</sup>, 颗粒的润湿性对单层膜的流变特性具有强烈影响, 中等润湿性的颗粒膜具有最大的弹性模量. 因而, 对液态泡沫也具有最佳的稳定作用<sup>[9]</sup>. 同时, 在相同的表面浓度下, 椭圆颗粒所形成的单层膜比球形颗粒膜具有更大的弹性模量<sup>[10]</sup>. 单层膜的流变特性包括压缩黏弹性和剪切黏弹性两部分. 通常压缩黏弹性可通过 Langmuir 槽中的滑障振荡以及气泡或液滴振荡等方法进行研究, 剪切黏弹性可通过配有双锥体或 du Nouy 环配件的剪切流变仪来研究.

到目前为止, 人们对沉积或吸附在流体/流体界面的单层膜还缺乏足够的认识, 其流变机理还不清楚, 清晰的流变学模型尚未建立. 特别是关于  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒单层膜的研究还很不充分. 传统方法只能让单层膜产生压缩或剪切应变, 能否让单层膜产生拉伸应变, 并研究其在拉伸条件下的响应, 还报道

\* 西北工业大学基础研究基金(批准号: JC20100242)资助的课题.

† E-mail: dyzang@nwpu.edu.cn

得很少. 在前期研究基础上, 本文将进一步对水/空气界面上  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒单层膜进行研究, 尝试利用锥体压入使单层膜产生拉伸应变, 并由 Wilhelmy 片实时记录这一过程的表面压变化, 并进而分析单层膜的流变性能.

## 2 实验方法

### 2.1 实验材料

实验中使用的  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒是用化学气相沉积法制得的无定形颗粒, 其原始尺寸约为 20 nm, 由德国 Wacker Chemie 公司提供. 颗粒表面可通过与

二氯二甲基硅烷发生反应进行修饰, 如图 1 所示. 颗粒的润湿性由颗粒表面  $\text{SiOH}$  基团的相对含量来表征,  $\text{SiOH}$  含量越低, 颗粒疏水性越强. 本文所用颗粒的  $\text{SiOH}$  相对含量为 20%—100%.

实验采用异丙醇作为颗粒分散剂, 颗粒分散液的最终浓度为 1g/L. 为表征颗粒在分散液中的尺寸及其分散性, 采用自制设备对其进行了动态光散射研究. 随  $\text{SiOH}$  含量的增大, 颗粒直径从约 174 nm 减小到约 144 nm. 颗粒在异丙醇中具有较好的单分散性. 实验前对分散液进行超声破碎处理, 尽可能打破其中的大尺寸聚集体, 以避免由其引起的实验的不可重复性. 实验中使用超纯水, 其电阻率为  $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ , 由 EPED-20TH 超纯水机制备.

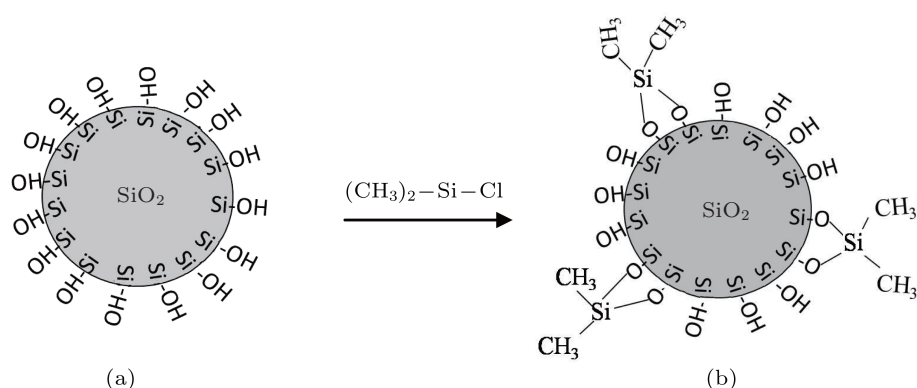


图1  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒的表面修饰 (a) 原始颗粒表面 (100% $\text{SiOH}$ ); (b) 修饰后部分  $\text{SiOH}$  基被  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  取代

### 2.2 实验装置及步骤

本文的实验装置由钛金属材质的锥体、Wilhelmy 片传感器部分以及矩形 Teflon 槽 ( $30 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$ ) 构成, 如图 2 所示. 锥体的半径为 34.14 mm, 倾角  $\alpha$  为  $5^\circ$ , 由伺服电机牵引并可控制做缓慢上下运动, 其运动速度约为 0.25 mm/s, 从而避免单层膜下水相的明显流动. Wilhelmy 片可监测单层膜的表面压变化, 其中 Wilhelmy 片与锥体中心距离为 10 cm.

实验前, 先将 Teflon 槽清洗干净, 在其中加入超纯水, 置入 Wilhelmy 片并检测水的表面张力不低于  $72.5 \text{ mN/m}$ , 以确保水的纯度和槽干净. 逐滴加入  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒的分散液, 使水面上形成均匀的纳米颗粒单层膜, 表面浓度  $\Gamma$  为  $50 \text{ mg/m}^2$ . 在此浓度下, 水面基本完全被颗粒覆盖. 静置半小时待分散剂挥发后, 再开始进行锥体压入-上升循环实验. 缓慢将锥体下降并逐渐压入单层膜, 直至完全浸没

锥体. 令其静止 2 min, 使单层膜充分弛豫恢复, 之后缓慢提升锥体, 直至完全脱离单层膜. 进行压入-上升实验 3—4 个循环, 并利用 Wilhelmy 片记录实验过程中的表面压变化. 实验在室温 ( $\sim 22^\circ\text{C}$ ) 下完成.

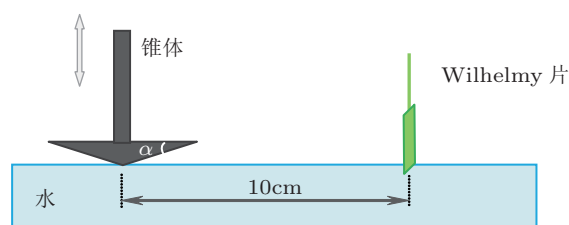


图2 实验装置示意图, 其中锥体半径为 34.14 mm,  $\alpha = 5^\circ$

## 3 实验结果及讨论

### 3.1 表面压变化

图 3 所示为不同润湿性颗粒单层膜在锥体压

入-上升循环实验中的表面压. 由图可知, 单层膜  $\Pi-t$  曲线上形成了一系列尖锐向下的峰. 这些峰分别对应于锥体的压入过程和锥体上升与界面的脱离过程. 当锥体下降并接触到颗粒膜时, 单层膜的表面压急剧下降, 达到最小值后, 表面压快速恢复到其初始值. 当锥体向上运动逐渐脱离界面时, 表面压的变化与向下运动时相似.

表面压的变化是单层膜在锥体作用下产生应变导致的, 而不是单层膜表面浓度的变化造成的. 当锥体压入颗粒膜时, 由于锥面倾角  $\alpha$  的存在, 可能会产生一定的“排挤”作用, 造成单层膜表面浓度的增加, 进而引起表面压的增大. 而实验中却得到相反的结果: 锥体压入首先造成表面压的急剧下降, 而不是上升. 这就否定了锥面排挤造成表面浓度增大的猜想. 并且从表面压随时间变化的曲线来看, 每次循环后, 表面压均基本恢复至初始值, 这进一步证明了单层膜的表面浓度基本没有发生改变.

锥体上下运动引起水面高度的改变, 这也会造成表面压的变化. 但本文中锥体完全浸入造成的水面上升为  $\sim 10^{-2}$  mm, 因此, 对表面压的影响可以忽略.

随着循环次数的增加, 疏水性最强的颗粒膜 (20%SiOH) 表面压的变化幅度  $d\Pi$  逐渐减小, 并且表面压的平衡值也呈减小趋势. 这主要是因为这种颗粒易于发生不可逆聚集 [8]. 并且由于其在水面的吸附能较低, 在压入-上升循环实验中少部分颗粒从水面脱附而黏附在锥体表面, 这也可能导致表面压的下降. 而对其他颗粒膜, 实验中未发现颗粒在锥面的黏附现象.  $d\Pi$  基本保持恒定, 表面压的平衡值也保持不变. 比较图 3(a)-(d) 可知,  $d\Pi$  显著依赖于颗粒的润湿性. 对疏水性强的颗粒,  $d\Pi$  约为 10 mN/m. 而对亲水性强的颗粒,  $d\Pi$  仅有 1 mN/m, 与前者相差一个数量级. 如此明显的差别说明, 两种颗粒在水/空气界面上的相互作用存在明显差异.

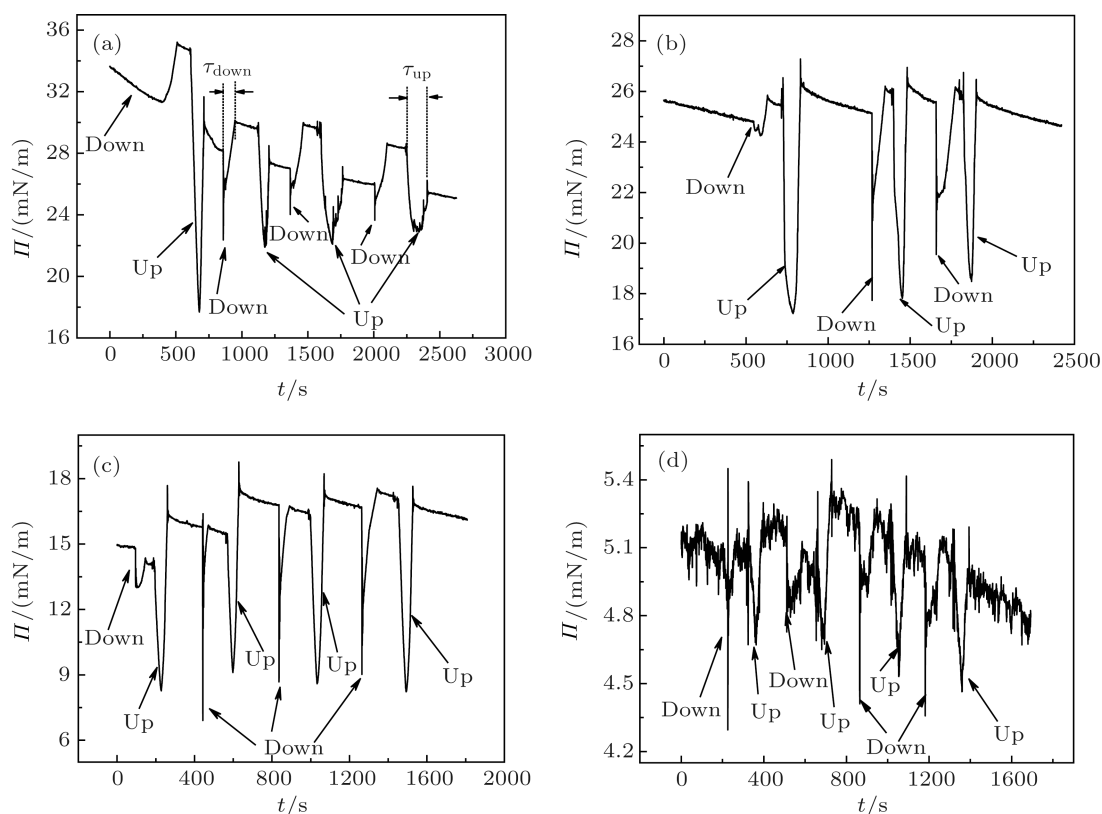


图3 不同润湿性颗粒单层膜的表面压变化曲线 (a) 20%SiOH; (b) 34%SiOH; (c) 62%SiOH; (d) 100%SiOH

### 3.2 单层膜受力分析

图 4 是单层膜在实验过程中的应变示意图. 颗粒吸附于水/空气界面上时, 颗粒之间存在相互作

用而形成“力链”网络. 由于锥体的  $\alpha$  角很小, 锥体尖端不会直接“刺破”单层膜, 而是随锥体下降造成单层膜的拉伸应变, 如图 4(a) 所示. 由于力链的牵引, 使得 Wilhelmy 片受到向下的拉力, 从而导致

表面压的下降. 当锥体上升时, 由于颗粒与锥面的吸附作用, 同样造成单层膜的拉伸应变, 如图 4(b) 所示. 因而, 当锥体与界面脱离时也造成表面压的下降

纳米颗粒单层膜中力链的强弱与颗粒在界面的吸附能相关. 前期研究结果表明<sup>[11]</sup>, 亲水性最强的 100%SiOH 颗粒的吸附能约为  $20 kT$ , 其

中  $k$  为玻尔兹曼常数. 而中等润湿性的颗粒 (34% 和 62%SiOH), 其吸附能则高达  $1400 kT$ . 吸附能的差异直接导致了颗粒间相互作用的差别, 即表现为表面压变化幅度的差别. 当然, 吸附能只是颗粒与界面间相互作用在能量方面的衡量. 颗粒之间的真实相互作用机制十分复杂<sup>[12-14]</sup>, 到目前还没有清楚的认识.

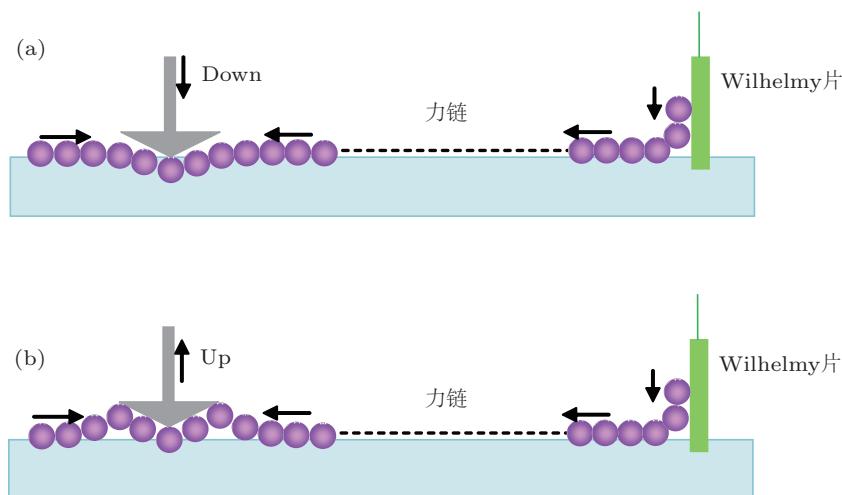


图 4 压入-上升循环中纳米颗粒单层膜受力示意图

### 3.3 单层膜流变特性

对 Langmuir 单层膜, 其压缩弹性模量可通过  $\Pi$ - $\Gamma$  曲线的斜率获得<sup>[15]</sup>:  $E = \Gamma \frac{\partial \Pi}{\partial \Gamma}$ . 在本文中, 表面压的变化幅度  $d\Pi$  包含了单层膜的弹性信息, 可用下式表示:

$$d\Pi = E \cdot \varepsilon, \quad (1)$$

其中  $\varepsilon$  是单层膜的拉伸应变. 只要准确得知单层膜的应变变量, 即可获得其弹性模量. 值得指出的是,  $d\Pi$  是单层膜表面压的瞬时变化, 因而,  $\varepsilon$  也是瞬时应变.

图 3 中峰的宽度分别为  $\tau_{\text{down}}$  和  $\tau_{\text{up}}$ , 如图 3(a) 所示, 定义为单层膜的弛豫时间. 弛豫时间  $\tau$  取决于颗粒的迁移率:

$$\tau \propto \frac{1}{\nu}. \quad (2)$$

而  $\nu$  可由 Arrhenius 定律<sup>[16]</sup> 表示为

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_b}{kT}\right), \quad (3)$$

可得

$$\tau \propto \frac{1}{\nu} = \tau_0 e^{\Delta G_b/kT}. \quad (4)$$

这里,  $\tau_0$  是单层膜的本征弛豫时间,  $\Delta G_b$  是颗

粒进行位置迁移的能垒, 并且与颗粒的吸附能有关. 经过测量, 疏水性强的颗粒膜 (20%SiOH),  $\tau$  约为 100 s, 而亲水性强的颗粒膜 (100%SiOH),  $\tau$  约为 70 s. 这说明亲水性强的纳米颗粒具有更低的迁移势垒.

同时, 单层膜的弛豫时间也反映了颗粒间摩擦引起的滞后, 它与单层膜的黏度  $\eta$  存在如下关系<sup>[17]</sup>:

$$\eta = E\tau_0. \quad (5)$$

与前期研究结果<sup>[7]</sup> 相比, 本文中沉积颗粒膜的弛豫时间比压缩膜短得多, 因而具有更低的黏度. 快速压缩会使单层膜更远离热力学平衡态, 其向平衡态的弛豫很复杂, 至少包含 3 种弛豫机理<sup>[7]</sup>. 而本文中的沉积膜, 其弛豫机理比文献<sup>[7]</sup> 中简单得多, 颗粒在单层膜内只进行短程的位置调整.

## 4 结论

采用锥体压入法对水/空气界面上  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒单层膜进行了研究, 主要得到以下结论:

1. 锥体压入不会改变纳米颗粒单层膜的表面

浓度, 锥体压入单层膜或脱离单层膜时均会造成单层膜的拉伸应变, 并引起表面压的显著变化.

2. 在压入 - 上升循环实验中, 单层膜表面压的变化幅度  $d\Pi$  和弛豫时间  $\tau$  显著依赖于颗粒的润湿性. 疏水性较强的颗粒,  $d\Pi$  和  $\tau$  较大, 反映了颗粒之间具有较强的相互作用.

3.  $d\Pi$  和  $\tau$  分别与单层膜的弹性模量和黏度相关. 沉积膜的黏度明显小于压缩膜, 其弛豫机理也

比压缩膜简单得多.

4. 以上研究结果表明, 利用锥体压入法对单层膜造成拉伸应变, 进而对其表面压进行分析, 有可能得到单层膜的流变学性质. 但到目前为止, 尚未建立清晰的物理模型, 这还有待于进一步研究.

感谢 D. Langevin 教授和 B. P. Binks 教授给予的有益建议.

- 
- [1] Binks B P 2007 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 6298  
 [2] Herzig E M, White K A, Schofield A B, Poon W C K, Clegg P S 2007 *Nat. Mater.* **6** 966  
 [3] Sanz E, White K A, Clegg P S, Cates M E 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 255502  
 [4] Lin B J, Chen L J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 034706  
 [5] Stankiewicz J, Cabrerizo Vilchez M A, Alvarez R H 1993 *Phys. Rev. E* **47** 2663  
 [6] Vella D, Aussillous P, Mahadevan L 2004 *Europhys. Lett.* **68** 212  
 [7] Zang D Y, Rio E, Langevin D, Wei B, Binks B P 2010 *Eur. Phys. J. E* **31** 125  
 [8] Zang D Y, Rio E, Delon G, Langevin D, Wei. B, Binks B P 2011 *Mol. Phys.* **109** 1057  
 [9] Zang D Y, Zhang Y J, Langevin D 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 076801  
 (in Chinese) [臧渡洋, 张永建, Langevin Dominique 2011 物理学报 **60** 076801]  
 [10] Madivala B, Fransaeer J, Vermant J 2009 *Langmuir* **25** 2718  
 [11] Safouane M, Langevin D, Binks B P 2007 *Langmuir* **23** 11546  
 [12] Zang D Y, Langevin D, Binks B P, Wei B 2010 *Phys. Rev. E* **81** 011604  
 [13] Grzelczak M, Vermant J, Furst E M, Liz-Marzán L M 2010 *ACS Nano* **4** 3591  
 [14] Oettel M, Dietrich S 2008 *Langmuir* **24** 1425  
 [15] Gaines G L 1966 *Insoluble monolayers at liquid-gas surfaces*, John Wiley, New York  
 [16] Connors K 1990 *Chemical Kinetics*, VCH Publishers  
 [17] Tschoegl N W 1989 *The phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behaviour* (Springer-Verlag, Berlin)

# Interfacial rheological study of silica nanoparticle monolayer by an indentation approach\*

Zang Du-Yang<sup>1)†</sup> Zhang Yong-Jian<sup>2)</sup>

1) ( *Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry of Ministry of Education, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China* )

2) ( *State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China* )

( Received 10 July 2011; revised manuscript received 23 August 2011 )

## Abstract

We propose a novel approach for the study of rheological properties of silica nanoparticle monolayers at the air-water interface. The layers are deformed by indenting and raising a titanium cone. The surface pressure variations in these down-up cycles are recorded and analysed. The oscillation amplitude of surface pressure  $d\Pi$  results from the tensile deformation of the particle layer.  $d\Pi$  and the relaxation time are strongly dependent on the adsorption energy of particles at the interface, thereby significantly changing the particle hydrophobicity. The results provide a deeper insight into the viscoelastic behaviour of particle layer, suggesting that the proposed method can be utilized for the rheological study of the layers of this kind.

**Keywords:** nanoparticle, monolayer, surface pressure, rheology

**PACS:** 68.03.Cd, 68.35.Ja, 83.85.Cg

---

\* Project supported by the NPU Foundation for Fundamental Research (NPU-FFR-JC20100242).

† E-mail: dyzang@nwpu.edu.cn