

垂直沉积干燥薄膜的剪切模量粒径依赖研究¹⁾

曹 鹤 蓝 鼎 王育人²⁾

(中国科学院力学研究所, 中国科学院微重力重点实验室, 北京 100190)

摘要 作者前期在关于胶体颗粒粒径对干燥薄膜的初始裂纹形成影响的研究论文中报道了: 对于相同厚度薄膜的初始裂纹, 其裂纹间距随颗粒粒径的增大而减小. 本文从这一实验现象出发, 针对垂直沉积干燥薄膜的剪切模量进行了进一步的理论分析. 结果表明此薄膜的剪切模量同样具有粒径依赖的特性. 同时, 通过与颗粒聚集体材料剪切模量的粒径依赖性的比较, 我们发现二者有所差异, 这表明干燥薄膜的剪切模量不仅仅由其固相部分决定, 其液相部分的影响不可忽视.

关键词 干燥薄膜, 垂直沉积法, 剪切模量, 粒径依赖性

中图分类号: O346.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-0879(2012)01-027-04

SIZE-DEPENDENCE OF SHEAR MODULUS OF A DRYING PARTICULATE FILM FABRICATED BY CONTROLLED VERTICAL DRYING DEPOSITION¹⁾

CAO He LAN Ding WANG Yuren²⁾

(Key Laboratory of Microgravity (National Microgravity Laboratory), Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract In our previous work, we reported that the initial crack spacing depends on the colloidal particle size. However, crack patterns must be related to the mechanical properties of the drying films, which has not been sufficiently explored. The fracture theories for drying colloidal films and the crystal fracture theory are used in this paper to study of a drying film formed by the controlled vertically drying deposition. We found that the shear modulus also depends on colloidal particle size. Further more, comparing our results with the variation of the dry particulate film's shear modulus, a remarkable discrepancy is found for this size-dependant behavior while the particle radius decreases. This remarkable discrepancy shows that the mechanical behaviors of drying particulate films are determined not only by the structure of the solid part but also by the liquid part.

Key words drying film, controlled vertical drying deposition, shear modulus, size-dependence

近些年来, 光子晶体作为一种可以有效地抑制光自发辐射的新型光传导介质引起了物理学界和材料学界的普遍关注. 垂直沉积法^[1]是制备光子晶体材料的有效手段, 其制备的薄膜厚度可控, 晶体结构可控, 单晶面积最大. 然而, 胶体自组装过程中形成的大尺度缺陷(裂纹)阻碍了这一方法的实际应用. 目前, 对垂直沉积法自组装薄膜的裂纹形成、断裂机理及其力学性能的研究还很少.

作者在前期研究工作^[2]中首次报道了胶体颗粒

粒径对干燥薄膜的初始裂纹(2W)形成的影响: 对于相同厚度薄膜的初始裂纹, 其裂纹间距随颗粒粒径的增大而减小. 本文从这一实验结果出发, 研究了垂直沉积干燥薄膜剪切模量的粒径依赖问题. 结果表明垂直沉积干燥薄膜的剪切模量同样具有粒径依赖的特性. 同时, 我们将其与颗粒聚集体材料剪切模量的粒径依赖性进行比较, 以获得产生这种粒径依赖性的物理和力学来源.

2011-05-19 收到第 1 稿, 2011-12-20 收到修改稿.

1) 国家重点基础研究发展计划(2011CB710901)和中国科学院知识创新工程(KJ951-A1-01)资助项目.

2) 王育人, 研究员, 主要从事微重力环境利用材料科学、纳微尺度结构制备及功能性材料研究. E-mail: yurenwang@imech.ac.cn

1 垂直沉积干燥薄膜初始裂纹的粒径依赖性

在前期的研究^[2]中,通过原位观测的方法研究了不同粒径胶体微球(平均直径分别为170 nm, 220 nm, 300 nm, 360 nm和430 nm)在组装过程中形成的初始裂纹.发现不同粒径PS胶体薄膜初始裂纹的裂纹间距表现出了明显的粒径依赖性,裂纹间距随着粒径的增大而减小(如图1).

这一现象与以往胶体涂层干燥体系的研究结果有所不同.如Komatsu和Sasa^[3]认为裂纹间距与微球粒径无关, Lee和Routh^[4]认为裂纹间距与微球粒径的1/5次方成正比关系.前者忽略了薄膜的微观构成,如胶体微球粒径,对断裂的影响,而后的实验中存在复杂凝胶过程,且薄膜厚度不均一,结构混乱,这些问题的存在使得Lee和Routh的实验结果(如图1)偏离了我们的实验结果.

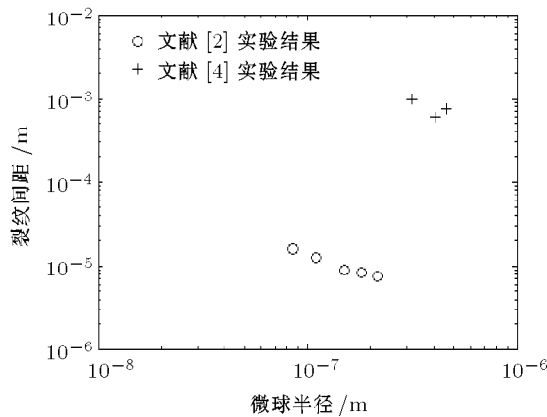


图1 裂纹间距对粒径的依赖性

文献[2]中在假设薄膜剪切模量为 $G' = \frac{34\gamma_w}{R}$ 的基础上,利用Tirumkudulu和Russel的断裂理论(T-R理论)^[5]和晶体断裂理论^[6]预测了裂纹间距随颗粒半径的变化规律.此预测结果较好地解释了这一特殊的实验现象.然而,关于薄膜剪切模量的假设并不能准确表达剪切模量与粒径的依存关系.一个较为准确的剪切模量与粒径的依存关系表达式对深入揭示干燥薄膜断裂的物理根源至关重要.

2 垂直沉积干燥薄膜剪切模量的粒径依赖性

众所周知,裂纹的产生是薄膜内部应力应变与其本身力学性能共同作用的结果.那么,裂纹间距随粒径的变化规律必然反映了薄膜力学性能随粒径的变化规律.

Tirumkudulu和Russel利用Griffith理论预测了周期性裂纹的产生^[5].他们发现断裂应力 σ_1 与

剪切模量 $G(R)$,裂纹间距 $2W$,薄膜厚度 h ,气液表面张力 γ_{wa} ,固相体积分数 Φ 以及相邻粒子数 M 有关,即方程

$$\sigma_1 = C_1 \frac{[G(R)]^{1/3}}{[f(W)]^{2/3}} \quad (1)$$

其中

$$C_1 = \left[\frac{4\gamma_{wa} \sqrt{\frac{3}{35} M \Phi}}{-3h \left(\frac{1}{\bar{k}} - \frac{\bar{k}}{3} \right)} \right]^{2/3}$$

$$f(W) = \tanh \left(\frac{\bar{k}W}{2h} \right) - \frac{1 - \bar{k}^2}{3 - \bar{k}^2} \cdot \frac{\bar{k}W/2h}{\cosh^2(\bar{k}W/2h)}$$

\bar{k} 为常数.在这一方程中, σ_1 和 $G(R)$ 均为未知量,因此,必须通过另一种手段获得断裂应力 σ 的表达式.

从力学的角度而言,胶体表面的断裂过程中主要存在表面张力、毛细作用力、范德华力、静电相互作用力、重力和内应力的作用.以薄膜的固相部分为研究对象,表面张力和毛细作用力可以看作是使薄膜变形的外力;范德华力,静电相互作用力和重力则是胶体微球间的相互作用力,它们的共同作用使得胶体微球组合成膜,而内应力则是薄膜对外力作用的响应.由此可见,决定薄膜的力学强度的力为范德华力,静电相互作用力和重力.文献[7]中测量了聚苯乙烯微球在水中的各种相互作用力,范德华力远大于静电相互作用力和重力.因此,范德华力为胶体微球间的主要相互作用力.同时,晶体断裂理论^[6]认为,晶体的断裂是由于晶体中的质点(离子、原子、分子)间的结合力(如离子键、共价键、范德华键)的破坏而产生的.由于垂直沉积法制备的薄膜具有高质量的单晶结构(面心立方结构),如果将范德华力类比晶体中的结合力,可以利用晶体断裂理论计算薄膜的理论断裂强度.

垂直沉积法自组装技术所制备的薄膜的上表面为密排面(111),而断裂面与其垂直.因此,我们假设裂纹沿晶面(110)扩展.对于薄膜的一个单元,当其应力为 σ_0 时,其存储的弹性变形能为 $6\sqrt{2}\sigma_0 R^2 dr$.同时,在范德华力为微球间结合力的情况下,裂纹两个表面间的吸引能为 $\frac{3}{2} \frac{\partial U}{\partial Z_0} dr$,其中, r 为相邻两个胶体微球的球心距, $\frac{\partial U}{\partial Z_0}$ 为两个接触胶体微球间的范德华吸引力, Z_0 为相邻两个胶体微球的最小距离.

当裂纹产生时, 薄膜存储的弹性变形能与裂纹两个表面间的吸引能相平衡, 因而, 裂纹产生时, 有

$$\sigma_0 = \frac{\sqrt{2}}{8R^2} \frac{\partial U}{\partial Z_0} \quad (2)$$

在文献 [8] 中, Xie 预测了两个微球在弹性变形条件下的范德华吸引力, 其结果为

$$\frac{\partial U}{\partial Z_0} = \frac{A}{12Z_0^2} \left(R + \frac{a^2}{Z_0} \right) \quad (3)$$

其中, A 为 Hamaker 常数, a 为变形小球的接触半径.

Eckersley 和 Rudin^[9] 预测了在密排条件下的两个胶体弹性微球的接触半径

$$a^2 = 0.191R^2 \quad (4)$$

将方程 (3) 和 (4) 代入方程 (2) 可得到理论断裂应力为

$$\sigma_0 = \frac{\sqrt{2}A}{96Z_0^2} \left(\frac{1}{R} + \frac{0.191}{Z_0} \right) \quad (5)$$

其中, A 为 Hamaker 常数, Z_0 为两个相邻 PS 球的最小距离.

事实上, 由于微裂纹、位错、晶体缺陷等因素的存在, 只有在试样为接近单晶体尺寸的晶须时, 其真实的断裂应力才接近于理论断裂应力. 对于一般的实验体系, 其真实的断裂应力应远小于理论断裂应力^[6]. 通常情况下, 人们认为实际断裂应力 $\sigma_{\text{实际}}$ 正比于理论断裂应力 $\sigma_{\text{理论}}$, 即 $\sigma_{\text{实际}} = c\sigma_{\text{理论}}$, 其中系数 c 为反应材料微观结构 (包括晶体缺陷, 位错, 微裂纹等) 对材料强度影响的特定常数. 在我们的实验中, 不同粒径薄膜的组装方式相同, 微观结构相似, 因而我们假设不同粒径薄膜的实际应力与理论应力的比值 c 相同. 如果将方程 (3) 预测的断裂应力 σ_1 作为实际断裂应力, 并以 $R = 110 \text{ nm}$ 时的断裂应力 $\sigma_1(R = 110 \text{ nm})$ 为参考点, 那么实际断裂应力可以表达为

$$\begin{aligned} \sigma(R) &= c\sigma_0(R) = \\ & \frac{\sigma_1(110 \text{ nm})}{\sigma_0(110 \text{ nm})} \sigma_0(R) \end{aligned} \quad (6)$$

将方程 (5) 和 (6) 代入方程 (1) 中, 并无量纲化, 代入表 1 中的相关参数, 有

$$\begin{aligned} \bar{G} &= 2.61 \left\{ \frac{f(W)}{f(W_{R=110 \text{ nm}})} \right\}^2 \cdot \\ & \left(\frac{1}{\bar{R}} + 71.625 \right)^3 \times 10^{-6} \end{aligned} \quad (7)$$

其中, $\bar{G} = \frac{G(R)}{G(110 \text{ nm})}$, $\bar{R} = \frac{R}{R_0}$ ($R_0 = 110 \text{ nm}$).

表 1 理论分析中的常数表

$A/\text{J}^{[10]}$	$M^{[11]}$	$Z_0/\text{nm}^{[12]}$	Φ
1.0×10^{-20}	6	0.4×10^{-9}	0.74
$\gamma_{\text{wa}}/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	$\bar{h}/\mu\text{m}$	$\bar{k}^{[5]}$	
0.073	6.3	0.699	

图 2 为方程 (7) 得出的干燥薄膜剪切模量与粒径的关系, 显然其剪切模量随粒径的增大而减小.

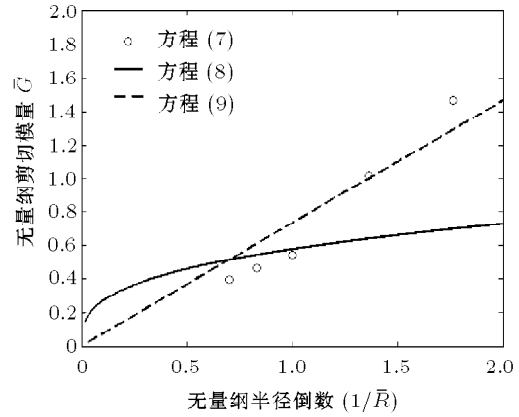


图 2 干燥薄膜无量纲剪切模量与粒径间的关系

更进一步, 考虑到干燥薄膜的固相部分与颗粒聚集集体具有力学相似性, 它们的力学性能之间可能存在着某种内在的联系. Kendall^[13], Thornton^[14], Adams^[15] 预测了颗粒聚集体的杨氏模量 E^* . 通常来说, 剪切模量 G^* 应正比于杨氏模量, 因而, 颗粒聚集体的无量纲剪切模量 \bar{G}^* 可以表达为

$$\bar{G}^* = 0.578\bar{R}^{-1/3} \quad (8)$$

其中, $\bar{G}^* = \frac{G^*(R)}{G^*(110 \text{ nm})}$.

从图 2 可以看到, 颗粒聚集体的剪切模量随粒径的增大而减小. 但是当粒径较小时, 其与干燥薄膜剪切模量的粒径依赖性存在着一定的差异. 这表明干燥薄膜的剪切模量不仅仅由其固相部分决定, 其液相部分的影响不可忽视. 并且粒径越小差距越大, 这可能是由于随着粒径的减小, 颗粒间毛细力作用逐渐增强引起的.

利用 $\bar{G}' = \frac{G'(R)}{G'(R = 110 \text{ nm})}$, $\bar{R} = \frac{R}{R_0}$, 同样可将文献 [2] 中的假设无量纲化

$$\bar{G}' = \frac{0.733}{\bar{R}} \quad (9)$$

方程 (9) 中, 无量纲剪切模量与胶体微球粒径的倒数成正比, 而方程 (7) 预测的无量纲剪切模量近似于与胶体微球粒径的 $-1/3$ 次方成正比. 这一假设基本符合了剪切模量随粒径的变化趋势, 具有一定的真实性, 但准确性略有欠缺.

3 结 论

本文从文献 [2] 中报道的实验结果出发, 结合 T-R 理论和晶体断裂理论, 针对垂直沉积干燥薄膜的剪切模量进行了进一步的理论分析. 我们发现垂直沉积干燥薄膜的剪切模量同样具有粒径依赖的特性. 更进一步, 通过与颗粒聚集体材料剪切模量的粒径依赖性的比较, 我们发现二者存在较大的差异, 这表明干燥薄膜的剪切模量不仅仅由其固相部分决定, 其液相部分的影响不可忽视.

参 考 文 献

- 1 Jiang P, Bertone JF, Hwang KS, et al. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chem Mater*, 1999, 11(8): 2132-2140
- 2 Cao H, Lan D, Wang YR, et al. Fracture of colloidal single-crystal films fabricated by controlled vertical drying deposition. *Phys Rev E*, 2010, 82: 031602-031607
- 3 Komatsu TS, Sasa SI. Pattern selection of cracks in directionally drying fracture. *J Appl Phys*, 1997, 36(1A): 391-395

- 4 Lee WP, Routh AF. Why do drying films crack? *Langmuir*, 2004, 20: 9885-9888
- 5 Tirumkudulu MS, Russel WB. Cracking in drying latex films. *Langmuir*, 2005, 21: 4938-4948
- 6 范天佑. 断裂理论基础. 第 1 版. 北京: 科学出版社, 2003. 320-360
- 7 Toussaint A, De Wilde M. A comprehensive model of sintering and coalescence of unpigmented latexes. *Prog Org Coat*, 1997, 30: 113-126
- 8 Xie HY. The role of interparticle forces in the fluidization of fine particles. *Powder Technol*, 1997, 94: 99-108
- 9 Eckersley ST, Rudin A. Mechanism of film formation from polymer latexes. *J Coatings Technol*, 1990, 62: 89-100
- 10 Israelachvili J. Intermolecular and Surface Forces. Amsterdam: Academic Press, 1991
- 11 Donev A, Cisse I, Sachs D, et al. Improving the density of jammed disordered packings using ellipsoids. *Science*, 2004, 303: 990-993
- 12 Krupp H. Particle adhesion - theory and experiment. *Colloid Interface Sci*, 1967, 1: 111-239
- 13 Kendall K, Alford NM, Birchall JD. Elasticity of particle assemblies as a measure of the surface energy of solids. *Proc R Soc A*, 1987, 412: 269-283
- 14 Thornton C. On the relationship between the modulus of particulate media and the surface energy of the constituent particles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1993, 26: 1587-1592
- 15 Adams MJ, McKeown R, Whall A. A micromechanical model for the confined uni-axial compression of an assembly of elastically deforming spherical particles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1997, 30: 912-920

(责任编辑: 刘希国)

~~~~~  
(上接第 38 页)

围内, 小翼降低诱导阻力的能力是随其高度的增加而增强的. 小翼在获得纵向收益的同时, 会付出结构重量和颤振的代价. 经本文的计算研究表明, 因小翼高度增加而带来的结构重量远远低于其有效载重的增量; 因小翼高度增加而带来的颤振临界速度的降低在安全余量的范围内是可以调整的. 因此, 在设计小翼时, 在与结构、重量和颤振的权衡中, 高度的选择建议尽量优先满足纵向的升阻特性, 以发挥其减阻潜力; 在同样的升阻比  $K$ 、重量和颤振目标下, 鲨鱼鳍小翼将比融合式小翼的高度更低.

### 参 考 文 献

- 1 江永泉. 飞机翼梢小翼设计. 北京: 航空工业出版社, 2009
- 2 Gervois. Aerodynamic and structural behaviour of a wing equipped with a winglet at cruise. AIAA-2006-1489, 1-10
- 3 党铁红. 民用飞机翼梢小翼的设计研究. 民用飞机设计与研究, 2003, 4: 13-16 (Dang Tiehong. Study on the winglet design of civil airplane. *Civil Airplane Design and Research*, 2003, 4: 13-16(in Chinese))
- 4 史爱明. 三维机翼跨音速颤振数值计算研究. 第十一届全国空气弹性学术交流会振动与冲击, 2009. 5, 435-440
- 5 Lin CS. An experimental study of wing tips for wing performance improvement. AIAA-96-2413, 307-308
- 6 霍应元等. 翼梢小翼对机翼颤振特性的影响分析. 第十届全国空气弹性学术交流会, 2007.5, 126

(责任编辑: 刘希国)