

·研究简报·

PMMA/PS 共混物薄膜中 Voronoi 结构的形成*

宗 骥 谢续明**

(教育部先进材料重点实验室 清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

关键词 高分子共混物, Voronoi 结构, 对流, 旋转涂膜

Voronoi 结构与一些自然结构十分相象,早在 17 世纪,Descartes 就在他的著作中采用了类似 Voronoi 结构的图形来表示太阳系及其环境中的物质分布.Voronoi 图(如图 1 所示)的概念来自于

计算几何,设有平面空间点集合 $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$, 其中 $a_i = (x_i, y_i)$, 对于任意一个 a_i , 满足 $|p - a_i| \leq \min |p - a_j| (j = 1, 2, \dots, n; j \neq i)$ 的点 $p = (x, y)$ 的轨迹称为点集 A 的 Voronoi 图^[1].

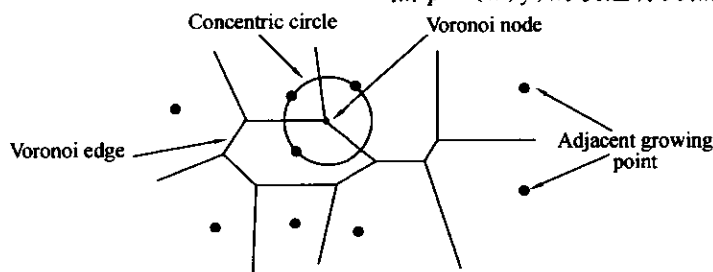


Fig. 1 Scheme of the Voronoi pattern

人们根据 Voronoi 结构的特征,通常也将它称为蜂窝状结构(honeycomb morphology)、细胞状结构(cellular structure)、多边形网状结构(polygonal mesh pattern)或是泡沫状结构(foam-like structure).这种介于有序与无序之间的结构在物理、生物等许多领域都随处可见,例如在植物、肥皂泡和沙漠中土壤的裂纹图形中均可找到类似的结构.计算机生成 Voronoi 结构的方法是在平面上取随机分布的 Poisson 点,从各个点出发以相同的速率同时向各个方向生长,每个点所属的圆之间不允许互相侵犯,因此当它们接触而要继续生长时就会相互挤压变形,最后每个 Poisson 点所属的圆盘均演变成成为多边形,多边形的每个边与两个相邻的 Poisson 点等距,每个顶点与周围的 3 个 Poisson 点等距.人们利用计算机生成 Voronoi 结构的基本原理可以解释许多具有类似结构的自然现象^[2].

在 高分子研究 领域, Voronoi 结构较多见于高分子晶体结构和聚合物薄膜在基板上的反润湿过

程中.偏光显微镜下对球晶的生长过程的直接观察表明,球晶是由一个晶核开始,以相同的生长速率同时向空间各个方向放射生长形成的.在晶核较少,而且球晶较小的时候,它呈球形;当晶核较多,并继续生长扩大后,它们之间会出现非球形的界面.同时成核并以相同速度开始生长的两球晶之间的界面是一个平面,而且这个平面垂直平分两球晶核心的连线.而不同时间开始生长,或生长速度不同的两球晶之间的界面是回转双曲面.当生长一直进行到球晶充满整个空间时,球晶将失去其球状的外形成为不规则的多面体^[3].Reiter^[4]采用光学显微镜观察聚苯乙烯(PS)薄膜在硅片上的反润湿过程,最终发现反润湿的 PS 液滴形成了规则的细胞状结构,但他对控制这种结构产生的机理并未给出解释.

1900 年法国流体力学科学家 Bernard 首次在下 方加热的含有少量铝粉的硅树脂液体中观察到了这种结构,因此后人也将这种结构取名为贝纳

* 2004-05-14 收稿,2004-06-02 修稿;国家自然科学基金(基金号 20174022)、重大研究计划“理论物理学及其交叉科学若干前沿问题”子课题(项目号 90103035)及重点基金(基金号 10334020)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xxm-dce@mail.tsinghua.edu.cn.

胞(Bernard Cells).他认为这种结构是由表面张力梯度引起的一种六边形的对流胞.近年来,人们研究发现对流还可以产生更为复杂的结构,如靶形(targets)、螺旋形(spirals)等^[5,6]. Assenheimer等^[7]还发现液体在气-液临界点附近进行 Rayleigh-Bernard 对流运动时,可以观察到螺旋形结构与靶形结构之间的连续转变. Sakurai 等^[8,9]将聚(苯乙烯-丁二烯)无规共聚物的甲苯溶液在热台上挥发溶剂制膜也得到了类似 Voronoi 的结构,他们认为这种结构的产生是由于溶剂挥发过程中液体的对流运动所导致的.最近,Ngwa 等人^[10]使用相敏声学显微镜(PSAM)和原子力显微镜(AFM)观察了 PMMA/PS(聚甲基丙烯酸甲酯/聚苯乙烯)共混物薄膜中的 Voronoi 结构.他们认为共溶剂的挥发性是导致这种结构产生的重要原因.

本文主要研究了由旋转涂膜(spin-coating)制备 PMMA/PS 共混物薄膜时发现的规则的 Voronoi 结构,并且采用相差显微镜(PCM)、AFM 等手段对薄膜中产生这一结构的原因进行了研究.

1 样品制备与测试

聚苯乙烯(PS), PS666D, $M_w = 2.2 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.56$, 燕山石化公司产品. 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), T111-B26, $M_w = 9.6 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.76$, 日本旭株式会社产品. 溶剂三氯甲烷(CHCl_3)为分析纯.

将 PMMA/PS(80/20 W/W)共混物溶于共溶剂三氯甲烷中,配制成浓度为 5% (g/mL)的高分子共混溶液.使用高速匀胶机(中国科学院微电子中心制造)在玻璃基板上 spin-coating 制得 PMMA/PS 共混物薄膜.薄膜厚度通过转速控制,并且采用 STIL CHR150 型彩色共聚焦三维形貌测量仪进行测定.薄膜相结构和薄膜表面形貌分别采用相差显微镜(Olympus BH-2 型)及轻拍式原子力显微镜(Digital Instruments Multimode)进行观测.薄膜退火在 220℃ 条件下进行.

2 PMMA/PS 共混膜中形成的 Voronoi 结构

将浓度为 5% 的 PMMA/PS(80/20)三氯甲烷溶液以转速为 300 r/min spin-coating 制膜,可以得到膜厚约为 1.9 μm 的共混物薄膜.采用相差显微镜观察,得到如图 2 所示的较为规则的 Voronoi 结构.我们发现,这种规则的 Voronoi 结构为六边形,边边距约为 100 μm , Voronoi 边的宽度约为 5 μm ,在 Voronoi 多边形内部相分离明显,而在 Voronoi

边上相分离微弱.

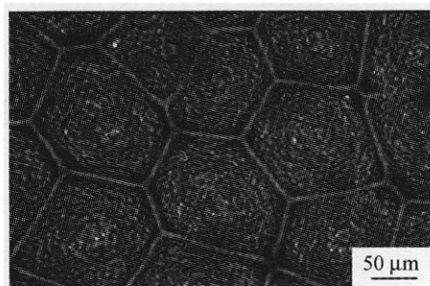


Fig. 2 PCM micrograph of the Voronoi pattern in PMMA/PS (80/20) blend films spun coated from chloroform solution at the speed of 300 r/min

通常在 spin-coating 过程中形成的共混物相分离结构远离热力学平衡态,在退火过程中相结构会发生变化,向能量较低的方向运动,趋近于热力学平衡状态.我们对具有 Voronoi 结构的薄膜在 220℃ 下进行退火处理,连续跟踪观察了退火过程中薄膜相结构的变化(如图 3 所示),结果发现退火长达 405 min 薄膜结构并未发生明显变化.这说明 Voronoi 结构内部的相分离已基本上完全发生,进一步的热处理对于 Voronoi 结构并不会显著影响.

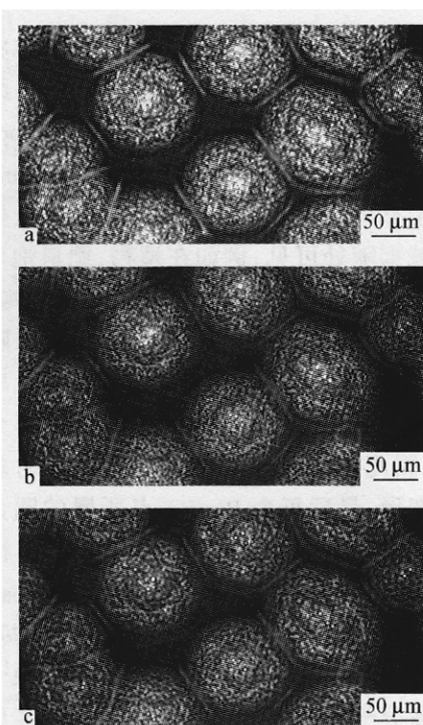


Fig. 3 Voronoi pattern in PMMA/PS(80/20) blend films after annealing at 220℃
a) 0 min; b) 105 min; c) 405 min

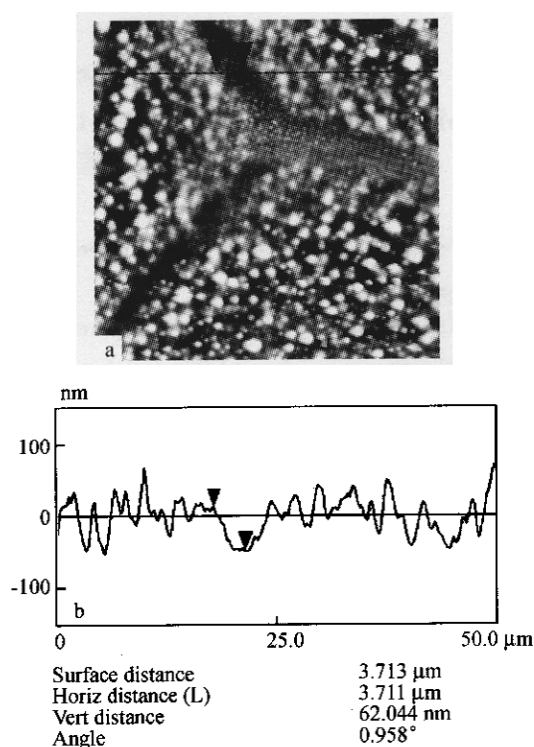


Fig. 4 (a) Top view of AFM image of the Voronoi pattern in PMMA/PS (80/20) blend film; (b) Sectional view along the black line in the AFM image

为了从多方面更为清晰地认识这种结构,我们还采用轻拍式 AFM 对具有 Voronoi 结构的薄膜表面进行了观测.结果如图 4 所示,AFM 照片中颜色的亮暗表示薄膜表面的高低起伏,其中较亮的位置表示高度较高,较暗的位置表示高度较低.通过 AFM 照片可以清晰地看到 Voronoi 边是一种凹槽形的结构,凹槽的深度约为 62 nm.仔细观察样品的表面起伏曲线(图 4b),可以发现 Voronoi 结构内部与边界的主要区别在于 Voronoi 结构内部的高低起伏明显,而 Voronoi 边界区域的起伏较

小,这同时也证明了相差显微镜的观察结果,即内部的相分离显著,而边界中的相分离微弱.

根据以上的实验研究,我们将 PMMA/PS(80/20)共混物薄膜中 Voronoi 结构产生的原因归结为 spin-coating 制膜过程中溶液的对流运动.在前人的研究中^[8,9],由溶液制膜产生 Voronoi 结构的条件多为对基板加热,使溶液薄膜上下表面产生温差,当温差大于临界值时,即可产生对流.而本文中采用 spin-coating 制膜,虽然对基板并未加热,但是溶剂快速挥发,溶液表面温度迅速降低,同样可以使溶液薄膜上下表面产生温差,因此也就具备了产生 Voronoi 结构的条件.

PMMA/PS(80/20)共混物中两种组分的比例相差悬殊,在没有其它外界作用的条件下,这种相分离并不会非常显著,因此在 spin-coating 制膜过程中由于溶液产生对流,形成一个个相互独立的对流区,这种微弱的相分离即可在各个对流区内完全发生,而在各个对流区相互接触的 Voronoi 边上的相分离会更加微弱,同时这也是对薄膜进行热处理并不会对薄膜结构产生较大影响的原因.

初步的研究结果表明,PS/PMMA 共混物薄膜中的 Voronoi 结构是一种对流图案.这种边界为凹槽型的 Voronoi 结构产生的根本原因是在 spin-coating 制膜过程中溶液薄膜的对流运动. spin-coating 过程中溶剂快速挥发,使溶液表面温度迅速降低,这种溶液薄膜上下表面的温差导致了溶液薄膜中的对流运动.关于深入讨论 Voronoi 结构产生的机理和影响因素,还有待于进一步的研究.

致谢 感谢清华大学分析基金的资助以及清华大学精仪系叶雄鹰老师在膜厚测量方面给予的帮助.

REFERENCES

- 1 Preparata F P, Shamos M I. Computational Geometry: An Introduction. New York: Springer-Verlag, 1988. 204 ~ 223
- 2 Stange T G, Mathew R, Evans D F. Langmuir, 1992, 8: 920 ~ 926
- 3 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). Polymer Physics(高分子物理). Shanghai(上海): Fudan University Press (复旦大学出版社), 1997. 42 ~ 43
- 4 Reiter G. Phys Rev Lett, 1992, 68: 75 ~ 78
- 5 Assenheimer M, Steinberg V. Phys Rev Lett, 1993, 70: 3888 ~ 3891
- 6 Bodenschatz E, de Bruy J R, Ahlers G, Cannell D S. Phys Rev Lett, 1991, 67: 3078 ~ 3081
- 7 Assenheimer M, Steinberg V. Nature, 1994, 367: 345 ~ 347
- 8 Sakurai S, Tanaka K, Nomura S. Polymer, 1993, 34: 1089 ~ 1092
- 9 Sakurai S, Furukawa C, Okutsu A, Miyoshi A, Nomura S. Polymer, 2002, 43: 3359 ~ 3364
- 10 Ngwa W, Wannemacher R, Grill W, Serghei A, Kremer F, Kundu T. Macromolecules, 2004, 37: 1691 ~ 1692

FORMATION OF VORONOI PATTERN IN PMMA/PS BLEND THIN FILMS

ZONG Qi, XIE Xuming

(Advanced Materials Laboratory, Institute of Polymer Science & Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Thin films of poly(methyl methacrylate)/polystyrene (PMMA/PS 80/20 W/W) blend prepared on glass substrate by spin-coating from a cosolvent, chloroform were studied. The formation of regular Voronoi patterns was found under phase contrast microscopy (PCM). It was observed that there were clear concave boundaries in the PCM images by atomic force microscopy (AFM). Although the sample was annealed at 220°C more than 7 h, no changes of the Voronoi pattern occurred, implying that the phase separation structure in the Voronoi pattern was almost complete during spin-coating process. It was believed that the formation of this pattern was due to the convection during spin-coating procedure.

Key words Polymer blend, Voronoi pattern, Convection, Spin-coating