

· 综述 ·

高分子薄膜去润湿孔增长动力学*

李思佳^{1,2} 张万喜¹ 蒋放² 卢宇源^{2**} 石彤非^{2**} 安立佳²

(¹ 吉林大学材料科学与工程学院 长春 130022)

(² 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘要 高分子薄膜去润湿是近年国内外表面研究领域的热点. 孔增长动力学作为高分子薄膜去润湿动力学的重要组成部分, 对其进行深入研究, 不仅可以促进人们对高分子薄膜去润湿过程的理解, 而且可为高分子表面活性图案化设计提供理论依据. 近年来, 有关去润湿孔增长动力学的理论、实验和计算机模拟工作很多, 并且取得了较大的进展. 本文综述了这一领域最为重要的研究工作, 分析了理论预言与现有实验结果偏离的原因以及由此而呈现的重要问题, 并对这一领域的研究方向进行了展望.

关键词 高分子薄膜, 孔增长动力学, 去润湿, 成核增长

基底上平坦均匀的薄膜可能破裂而形成液滴, 以此来降低表面自由能, 这个过程被称为“去润湿”^[1-4]. 从20世纪90年代初开始, 高分子液体薄膜(以下简称高分子薄膜或薄膜)的去润湿过程因其具有较低的蒸汽压(质量守恒)和较慢的运动性(时间分辨)等优良特性逐渐引起了高分子物理学家和化学家的广泛关注, 且成为了聚合物表面科学领域的一个重要研究方向^[5,6], 并在防护涂层、平板印刷、选择性渗透膜、光电器件、数据储存、微反应器等领域得到了深入而广泛的应用^[7-21]. 然而, 在去润湿动力学, 尤其是孔增长动力学的研究中还有很多问题不清楚, 与其相关的一些低维凝聚态物理基本问题仍没有根本解决, 其相关应用也不是很成熟; 除此之外, 现有理论与实验之间, 以及不同的理论模型之间, 还存在较大的差异甚至矛盾, 这些问题不仅限制了人们对去润湿过程本身的认识, 而且在很大程度上限制了其应用. 因为有关这些方面的综述相对较少, 所以本文将针对高分子薄膜孔增长动力学的理论、实验和计算机模拟研究进展进行综述、分析与展望, 从而增进人们对这一领域的了解.

1 去润湿的基础理论

去润湿的理论研究主要从两个方面阐释去润

湿的机理问题: 一方面通过热力学理论揭示去润湿发生的根源, 以期理解液体薄膜为什么发生破裂而去润湿; 另一方面通过动力学理论阐明去润湿动力学的机制, 以期深入理解去润湿怎么发生及其如何演变.

1.1 去润湿的热力学原理

重力使宏观厚度(毫米尺度)的液体膜稳定. 只有当膜厚小于临界厚度 h_c 时, 分子间力取代重力占主导, 薄膜才可能发生去润湿^[22,23]. 薄膜的稳定性由有效界面势能 $\Phi(h)$ 决定, 它定义为使两个单位界面从无穷远处移动到距离为 h 处所对应自由能的变化量, 包含长程范德华相互作用势能和短程排斥势能^[22-24]. 如图1所示, 当 $\Phi''(h) < 0$ 时, 薄膜是不稳定的, 很小的热涨落波动将会导致薄膜破裂, 这种自发破裂机理称为Spinodal机理; 否则, 膜是稳定或亚稳定的. 在亚稳定的情况下, 体系必须克服一定的能垒才能达到能量最低的状态(平衡态). 当 $\Phi''(h)$ 稍大于0时, 热激发就足以克服该能垒, 该机理称为均相成核机理; 但是, 当 $\Phi''(h) > 0$ 时, 需要成核点(如灰尘粒子等)的诱导来克服能垒而发生去润湿, 这种机理称为异相成核机理.

物体表面的润湿性能通常用两个重要的特征

* 2014-03-27 收稿, 2014-04-29 修稿; 国家自然科学基金(基金号 21304097, 21334007, 21234007)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: yylu@ciac.ac.cn; tfshi@ciac.ac.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14095

参数来描述:其一,平衡接触角 θ_e ,它由固气 (γ_{sv})、固液 (γ_{sl}) 和液气 (γ_{lv}) 界面张力相互竞争来决定,且满足杨氏方程^[25]:

$$\cos\theta_e = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1)$$

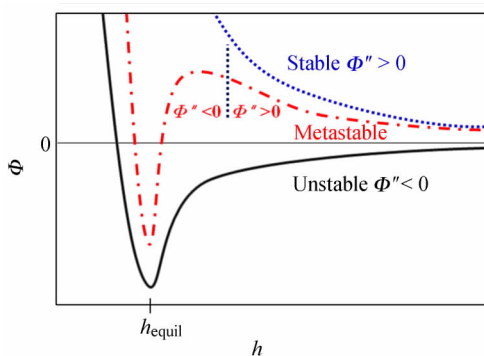


Fig. 1 Effective interface potential, Φ , as a function of film thickness, h

如图 2 所示,当 $\theta_e = 0$ 时,液体在固体表面发生铺展,完全润湿固体表面;当 $\theta_e < 90^\circ$,即 $\cos\theta_e > 0$ 时,固气界面张力大于固液界面张力,液体对固体表面润湿;当 $\theta_e > 90^\circ$,即 $\cos\theta_e < 0$ 时,固气界面张力小于固液界面张力,液体趋向于缩小固液界面,即液体在固体表面发生去润湿.其二,铺展系数 S ,它定义为,在上述铺展过程中,薄膜单位面积吉布斯自由能变化值 ΔG 的负值:

$$S = -\Delta G = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \quad (2)$$

当 $S \geq 0$ 时,液体可以在固体表面上自动铺展,即润湿;反之,液体会在固体表面上去润湿.

由式(1)和式(2)可得,铺展系数 S 与平衡接触角 θ_e 之间满足:

$$S = \gamma_{lv}(\cos\theta_e - 1) \quad (3)$$

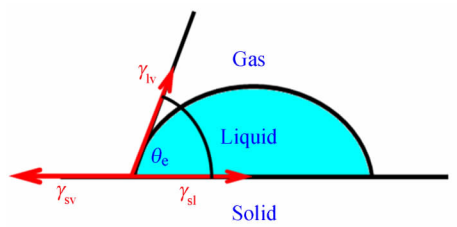


Fig. 2 A sketch of a liquid drop on top of a solid substrate

1.2 去润湿的动力学原理

1.2.1 高分子薄膜去润湿的驱动力

de Gennes 首先从理论上阐述了去润湿的驱动力^[1]. 在去润湿过程中,积聚的液体形成“边”,孔不断增大的同时“边”在基底上向后滑动,高分子液体在三相接触线处形成一个动态接触角

$\theta_d = \theta_e \sqrt{2}$ ^[26]. 负的驱动力 F_{c1} 作用在三相接触线上 (l 是三相接触线的长度):

$$\frac{F_{c1}}{l} = \gamma_{lv}(\cos\theta_e - \cos\theta_d) = S + \gamma_{lv}(1 - \cos\theta_d) \quad (4)$$

正的驱动力 F_{c2} 作用在“边”融入液膜处:

$$\frac{F_{c2}}{l} = \gamma_{lv}(1 - \cos\theta_d) \quad (5)$$

将二者加和,得到单位长度的接触线上的有效驱动力:

$$\frac{F_c}{l} = |S| = \gamma_{lv}(1 - \cos\theta_e) \cong \frac{1}{2}\gamma_{lv}\theta_e^2 \quad (6)$$

这一结果表明去润湿的驱动力由铺展系数的绝对值给出,而铺展系数仅由高分子液体的表面张力 γ_{lv} 和基底上高分子液体的杨氏接触角 θ_e 确定.

1.2.2 高分子薄膜去润湿的耗散力

在去润湿过程中,通常多个耗散机制同时发挥作用. 去润湿速度 V 与驱动力和相应的耗散机制有关,根据能量守恒,有

$$\frac{F_c}{l}V = \sum_i F_i v_i \quad (7)$$

其中, F_i 和 v_i 分别是与能量耗散机制相对应的单位接触线受到的摩擦力和速度. 根据能量耗散机制的不同,可将薄膜去润湿过程中受到的摩擦力分为内部黏性摩擦力和界面摩擦力.

根据 Brochard-Wyart 等的工作^[27],液体流动的非滑移边界条件(滑移长度 $b = 0$)下的摩擦力与液体黏度和去润湿速度成正比,意味着耗散单纯由于液体内部的黏性摩擦而产生,这时最大的应变速率恰好发生于三相接触线附近. 去润湿速度与去润湿边的尺寸无关,却受到三相接触线处液体流动的几何特征(动态接触角 θ_d)的影响. 在单纯黏性流动的情况下 $V = v_v$,黏性流动的速度贡献为^[27]

$$v_v = C_v(\theta_d) \frac{|S|}{\eta} \quad (8)$$

$C_v(\theta_d)$ 为比例常数,表示三相接触线附近的流场大小. 根据 Redon 等的描述^[26],黏性耗散情况下的速度强烈依赖于 θ_e ,也可以写为

$$v_v \propto \frac{\gamma_{lv}\theta_e^3}{\eta} \quad (9)$$

对于半径为 R ,去润湿速度 $V = dR/dt$ 的孔,对式(8)积分可以得到孔径与去润湿时间 t 的线

性比例关系:

$$R \propto t \quad (10)$$

除了“边”内部的黏性耗散之外, de Gennes 预测长链高分子薄膜还会表现出特有的滑移. 对于非吸附表面的缠结高分子熔体, de Gennes 证明滑移长度随着高分子链长的增大而急剧增大^[28]:

$$b = a \frac{N^3}{N_e^2} \quad (11)$$

其中 a 是单体尺寸, N 是聚合度, N_e 是缠结长度.

在滑移主导的情况下, 由于“边”内部的应变非常小, 黏性耗散的贡献很小, 这时高分子沿基底表面运动, 在(固液)界面处发生耗散. 相应的分析模型^[27,29]是基于单位接触线上的线性摩擦力 $F_s \propto \xi v_s$ 得到的. 通常认为发生耗散的长度为“边”的宽度 w , 因此可以假定 $F_s \propto w$, 并将滑移长度由 Navier 模型 $b = \eta/\xi$ ^[30] 引入, 得到滑移速度贡献 v_s :

$$v_s = \frac{1}{3} \frac{|S|}{\eta} \frac{b}{w} \quad (12)$$

由半径为 R 的孔增长过程中质量守恒, 得到

$$\pi(R+w)^2 h = 2\pi Q(R+w/2) \quad (13)$$

其中 Q 表示“边”的横截面面积(近似为半圆, 即 $Q \approx \pi(w/2)^2/2$). 基于增长的“边”的自相似假设和 $w/R \ll 1$, 得到“边”的宽度 $w \propto \sqrt{hR}$. 将比例系数记为 C_s , 得到:

$$w = C_s \sqrt{h} \sqrt{R} \quad (14)$$

这个简单模型是基于“边”的对称性得到的, 不对称的“边”可能导致 C_s 的系统误差. 将“边”宽 w 与孔径 R 的关系式(14)代入式(12)中, 得到单纯滑移的液体的滑移速度的贡献, 与孔径 R 有关:

$$v_s = \frac{1}{3} \frac{|S|}{\eta} \frac{b}{C_s \sqrt{h} \sqrt{R}} \quad (15)$$

通过积分得到孔径 R 随时间 t 的特征增长律,

$$R \propto t^{2/3} \quad (16)$$

2 孔增长动力学的理论研究

事实上, 高分子薄膜去润湿动力学是驱动力和耗散力共同作用的结果. 对于孔增长动力学, 孔径随时间的变化关系不仅取决于薄膜中高分子链本身的黏弹性质, 而且与基底和薄膜间的相互作用密切相关^[31,32]. 因此, 相同的高分子薄膜在不同的基底上, 将呈现完全不一致的去润湿行为, 下面我们将针对具体的固体和液体基底分别进行描述.

2.1 固体基底上高分子薄膜的孔增长动力学

Brochard-Wyart 等^[32]从理论上预测了高分子薄膜在固体基底上发生去润湿将呈现不同的阶段, 并详细计算了这些阶段所对应的特征增长率, 如下:

(1) 自孔出现开始, 当孔径 $R < R_c \approx \sqrt{bh}$ 时, 耗散力很小, 这时驱动力占主导, 孔径随时间呈指数增长 $R \propto \exp(t/\tau)$.

(2) 当 $R_c < R < R_c' \approx b$ 时, “边”开始形成, 黏性耗散在孔增长动力学中占主导, 孔径随时间呈线性增长 $R \propto t$, 对 $R \gg R_c \approx \sqrt{bh}$ 的特殊情况:

$$R(t) \approx \frac{|S|}{\eta} \left(\frac{b}{h}\right)^{1/2} t \quad (17)$$

(3) 当孔径 $R \geq b$ 时, “边”完全形成并且以自相似的方式增长, 进入“成熟”阶段, 这时“边”在基底上滑移, 表现出特征增长率 $R \propto t^{2/3}$.

2.2 液体基底上高分子薄膜的孔增长动力学

与固体基底上的情况相比, 液体基底上的高分子薄膜去润湿过程较为复杂, 因为两层不相容的液体界面可通过变形来降低体系的自由能. 平衡接触角 θ_E 由 von Neumann 结构确定, 即接触线处的表面和界面张力的水平和垂直部分分别平衡(如图3). 当 θ_A 和 θ_B 较小时, 可以得到

$$\gamma_A \theta_A = \gamma_{AB} \theta_B \quad (18)$$

$$S = -\frac{1}{2} \gamma \theta_E^2 \quad (19)$$

其中, $\theta_E = \theta_A + \theta_B$, $\gamma^{-1} = \gamma_A^{-1} + \gamma_B^{-1}$ 是有效表面张力.

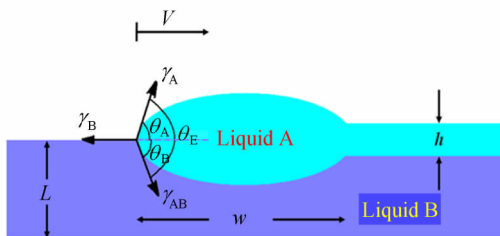


Fig. 3 A sketch of a dewetting polymer film on top of a liquid substrate

根据双层液体的相对黏度、膜厚以及相应的表面和界面张力不同, Brochard-Wyart 等^[31]预测出液-液去润湿的不同情况. 如果下层液体 B 的黏度显著高于去润湿薄膜 A 的黏度, 即 $\eta_B > \eta_A/\theta_E$, 那么下层是“固态”基底. 此情况可以进一步划分为两种状态: 黏性状态, 这时液 A 的黏度较大, 接触角较小; 惯性状态, 这时液 A 的黏度很小, 接触

角较大. 在黏性状态下, 孔增长受到驱动力和液 A 中的黏性耗散的控制, 孔径随时间线性增大, 即, 去润湿速率为常数, 其表达式为

$$V = \frac{1}{121g\sqrt{2}} \frac{\gamma_A}{\eta_A} \theta_E^3 \quad (20)$$

其中 lg 是数量级为 10 的对数因子. 这时去润湿速率与下层黏度无关. 只有当“边”的宽度 $w(t) \ll R(t)$ 时, 即“边”内外接触线处的速率相等时, 式(20)才是有效的.

在惯性状态下, 液 A 中的黏性耗散可以忽略不计, 去润湿速度为

$$V = \sqrt{\frac{|S|}{\rho_A h}} \quad (21)$$

ρ_A 和 h 分别是上层液膜的密度和厚度. “边”受到恒力驱动, 但却保持恒定的速度运动, 是由于“边”内的液体质量随着孔的增大也不断增大.

如果 $\eta_B < \eta_A/\theta_E$, 那么下层是“液态”基底, 基底中的黏性耗散占主导. 根据基底的黏度大小可以划分为 3 种状态: 黏性状态, 黏惯性状态, 以及单纯的惯性状态.

(1) 黏性状态. 如果基底的厚度大于“边”的宽度 ($L > w(t)$), 这时为“本体”基底, 上层去润湿速度为:

$$V = \left(\frac{\gamma}{\eta_B} \right) \theta_E^2 \quad (22)$$

这时去润湿速度依赖于基底黏度. 当基底厚度 $L \leq w(t)$ 时:

$$R \propto \left(\frac{\gamma^2 L^2 \theta_E^5}{\eta_B^2 h} \right)^{\frac{1}{3}} t^{\frac{2}{3}} \quad (23)$$

(2) 当基底黏度小一些时, 就进入了黏惯性状态, 理论预测从黏性状态到黏惯性状态的转变点为 $w = w_c = \eta_B^2/\rho_B S$. 当 $w > w_c$ 时, “边”的运动引发的基底中的液体流动限制在厚度为 $d = (\eta_B/\rho_B)^{1/2} t_b^{1/2}$ ($t_b = w/V$) 的扩散层内, 这时孔径与时间呈现幂律关系:

$$R \propto \left(\frac{|S|^4 \theta_E}{h(\eta_B \rho_B)^2} \right)^{\frac{1}{7}} t^{\frac{6}{7}} \quad (24)$$

(3) 当基底黏度非常小时, 理论预测的惯性状态下的去润湿速度与式(21)相同.

3 孔增长动力学的实验和模拟研究

与理论研究相对应, 人们同时对高分子薄膜去润湿孔增长动力学进行了大量的实验研究^[33-65], 一些实验验证了理论结果^[33-38, 56-62], 另

一些实验揭示了现有理论的缺陷并促进其修正^[39-49]. 实验研究中大多数工作报导了热诱导去润湿过程^[33-49], 也有少数文章报导了溶剂诱导去润湿过程^[50-55]. 虽然熔体膜和溶液膜有相似的去润湿过程, 然而由于溶剂蒸发进入薄膜的过程不清楚, 使得溶液膜去润湿动力学机理更为复杂, 二者去润湿孔增长动力学存在差异. 人们也对与真实情况相近的复杂基底上的高分子薄膜的孔增长动力学进行了大量研究^[56-65].

3.1 固体基底上的高分子熔体膜

1991 年, Redon 等^[26]首次研究了烷烃和聚二甲硅氧烷 (PDMS) 在疏水硅片上的去润湿过程, 他们发现薄膜的去润湿速率是常数, 该速率对平衡接触角非常敏感, 且与薄膜黏度成反比. 1994 年, Redon 等^[29]研究了不同膜厚的 PDMS 薄膜在硅烷化的疏水表面上的去润湿孔增长动力学, 发现当膜厚大于 10 μm 时, 去润湿速度为常数, 而当膜厚小于 1 μm 时, $R \propto t^{2/3}$. 上述结果印证了式(10)和式(16)代表的模型, 表明对于足够厚的膜 ($h \gg b$) 来说, 黏性耗散占主导, 而对于薄膜 ($h < b$) 来说, 滑移占主导^[29]. Koplík 等^[33]、Bertrand 等^[34]和吉林大学吕中元研究组^[35]也通过分子动力学 (MD) 模拟发现了 $R \propto t$ 的线性增长关系. Masson 等^[36]和 Damman 等^[37]在实验中均观察到了 Brochard-Wyart 等^[32]理论预测的孔增长动力学过程的截然不同的 3 个阶段. 对于复杂的高分子如两嵌段共聚物, Limary 和 Green^[38]也完整地观察到了 Brochard-Wyart 理论预言的 3 个阶段, 即 $R \propto \exp(t/\tau)$ 的指数增长到中期的线性增长再到后期指数为 2/3 的幂指数增长.

然而, 当人们采用包含增长指数 α 的函数 $R(t) \propto (t - t_0)^\alpha$ 来拟合实验数据时, 却得到变化的增长指数 $0.5 < \alpha < 0.8$ ^[39, 40], 说明真实的高分子薄膜在实验中存在对单纯黏性耗散和单纯滑移两种极限情况的偏离. 为了使用单一拟合函数描述完整的增长率, Jacobs 等^[41]提出了将两种耗散机制结合的模型. 考虑黏性耗散与温度的关系, 模型给出的黏性摩擦贡献与液体黏度成正比, 而滑移摩擦贡献与膜厚和温度无关. Jacobs 等^[41]用其对不同分子量的 PS 薄膜在硅烷化的硅片上去润湿的实验数据拟合并得到了很好的结果, Fetzer 等^[42]也使用此模型得到了滑移的贡献量.

Reiter 等^[37, 43-45]探讨了高分子链的黏弹性质对薄膜去润湿动力学行为的影响. 研究表明, 长链

高分子薄膜在旋涂制备过程中,随着溶剂的快速挥发,会产生非平衡态链构象^[43],由此而产生的残余应力会导致薄膜破裂^[44,46],并对去润湿初期动力学产生显著的影响,使直线型前沿(膜的边缘)的初始去润湿速度几乎瞬间达到极大值,然后随时间线性衰减 $V \propto t^{-1}$ ^[37,44,45]. Yang 等^[47]发现残余应力的数值与去润湿的驱动力相当甚至更大. 实验结果得到 Vilmin 和 Raphaël^[48]的理论支持. 他们将残余应力看作添加到毛细力上的随着应力松弛逐渐减小的额外驱动力,提出黏弹性膜的简单方程并预测出黏弹性液体的不同时间响应的3个阶段,解释了去润湿速率随时间线性衰减 $V \propto t^{-1}$ 的动力学过程. 他们还将此模型应用于孔的增长,同样发现了非常快的初期孔增长速度,随后去润湿速度迅速衰减并进入 $R \propto \exp(t/\tau)$ 的指数增长阶段^[49].

3.2 固体基底上的高分子溶液膜

由于溶剂的进入增加了高分子链的自由体积,从而把高分子链的玻璃化温度降低到室温以下,而不同性质的溶剂也会对高分子链的构象产生强烈的影响,使得溶剂诱导高分子薄膜去润湿机理和动力学都非常复杂.

我们研究组^[50-55]对溶剂诱导去润湿孔增长动力学做了大量细致的研究工作. 研究发现:分子量较低的 PS 溶液膜和分子量较高且较薄的 PS 溶液膜只出现 $R \propto \exp(t/\tau)$ 的指数增长,而分子量较高且较厚的 PS 膜的孔增长动力学过程出现3个阶段,首先 $R \propto t$, 然后 $R \propto t^x$ ($2/3 < x < 1$), 最后 $R \propto t$ ^[50]. 与熔体膜的孔增长阶段不同,分子量较高且较厚的溶液膜在滑移主导的阶段之后出现向线性增长关系转变,这与溶剂的影响不无关系,其他的可能原因是滑移主导的耗散只在孔径足够小时存在,一旦“边”上聚集了非常大量的液体,以至于“边”的高度 H_0 比滑移长度 b 大得多 ($H_0 \gg b$) 时,黏性耗散将重新占主导;当采用非极性溶剂(甲苯)诱导 PS 溶液膜时观察到了极性溶剂(丙酮)诱导时不存在的 $R \propto t^{2/3}$ 阶段^[50]. 从“边”的剖面图可以看出,与极性溶剂诱导的情况相比,非极性溶剂的诱导降低了“边”在基底上的接触角,使高分子的滑移效应变得显著^[50];而将基底由亲水硅片(有氧化层)换成疏水硅片(无氧化层)后,由于疏水基底与 PS 有更强的亲和力,导致在基底附近无法形成溶剂富集层,没有出现孔径随时间迅速增大的 e 指数关系,去润湿速率

明显减慢^[50];在对不良溶剂诱导高分子薄膜去润湿过程的研究中提出了新的渗透取代机理,发现随着混合溶剂(水和丙酮)中良溶剂(丙酮)含量的降低,亲水硅片上的 PS 溶液膜的去润湿过程从成核增长机理向渗透取代机理转变,同时孔增长动力学也发生了显著变化,由最初的指数增长关系 $R \propto \exp(t/\tau)$ 转变为线性关系 $R \propto t$, 最后转变为幂指数增长关系 $R \propto t^{0.76}$ ^[53].

3.3 液体基底上的高分子熔体膜

1994 年, Martin 等^[56]首次报导了液液去润湿的实验研究,他们研究了宏观厚度的聚氟烷基甲基硅氧烷(PFAS)基底上的 PDMS 薄膜的去润湿孔增长动力学,变化基底黏度使基底处于“液体”状态,发现上层 PDMS 膜的去润湿速度为常数且与下层黏度成反比,与上层黏度无关,证实了 Brochard-Wyart^[31]对“液态本体基底”的预测(式(22)).

Lambooy 等^[57]发现不同黏度的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基底上的 PS 薄膜的去润湿过程中,孔径与时间都呈线性增长关系,即,去润湿速度是常数. 他们使用环己烷刻蚀去润湿前后的上层 PS 膜,并利用原子力显微镜(AFM)观测隐藏的 PS/PMMA 界面形貌,发现随着 PMMA 分子量的增大,发生从“液体”基底(界面发生形变)向“固体”基底(界面平坦)的转变^[57]. 他们还将上层去润湿速度对 PMMA 分子量(决定基底黏度)作图,发现曲线存在一个最小值:当 PMMA 黏度较低时,上层去润湿速度随着 PMMA 的黏度增大迅速降低;随着 PMMA 的黏度继续增大,界面形变量减小,基底内部的黏性耗散减小,上层去润湿速度缓慢增大,最终与 PMMA 分子量无关并达到一个极限值,这个值依赖于 PS 的黏度^[57]. Kostourou 等^[58]采用数值模拟和实验两种手段同时进行研究得到了与 Lambooy 等^[57]一致的结果. 对相同体系的进一步的研究工作探讨了 PS 和 PMMA 分子量^[59]以及二者的膜厚^[60]分别对 PS 薄膜去润湿速度的影响. Qu 等^[59]研究双层分子量对上层去润湿速度的影响时,观察到3个区域:对于高分子量的 PMMA (330×10^3),发现上层去润湿速度为常数,且 $V \propto N_{ps}^{-3.9 \pm 0.6}$, 印证了对“固态”基底的理论预测^[31](式(20));对于低分子量的 PMMA (27×10^3),观察到的去润湿速度几乎与上层分子量无关;对于中间分子量的 PMMA (88×10^3),通过 AFM 观察到界面处显示出“过渡状

态”,即“边”的位置发生形变而孔的位置没有,发现去润湿速度为常数,且 $V \propto N_{\text{PS}}^{-1.9 \pm 0.5}$, Qu 等将这个指数归因于 PS/PMMA 界面处的摩擦. Wang 等^[60]研究上层去润湿速度与双层膜厚的关系时发现:对于“固态”基底,去润湿速度为常数,且与上层膜厚无关;对于“液态”基底, $R \propto t^{2/3}$,且固定上层膜厚时,下层膜越厚,孔径增大越迅速,而固定下层膜厚时,上层膜越薄,孔径增大越迅速,且实验数据与理论预测结果在数值上相符. 我们研究组^[61,62]同样发现下层膜的厚度和黏度都会影响上层膜的孔增长动力学:在低分子量的 PMMA 层上,随着下层膜厚增大,PS 膜的去润湿速度首先迅速降低,然后几乎不变,模拟结果显示,去润湿速度的迅速降低是由于基底变形增大,而变化趋势的转变点与薄膜不稳定的主导模式在界面间的切换相对应;与之相反,PS 膜在分子量的 PMMA 层上的去润湿速度不受下层膜厚的影响. 通过在高分子量 PMMA 基底下加入一层低分子量的 PMMA,我们研究组^[63]进一步构建了复杂的三层液膜体系. 我们发现,与简单的双层体系相比,随着中间层厚度的增大,低黏度的下层的加入首先减慢 PS 薄膜的去润湿速度,然后加快去润湿速度,最终不影响去润湿速度. 我们提出沟渠和接触角竞争机理揭示了这种非单调变化的成因:一方面能量通过高黏度中间层的拉伸形成沟渠而被耗散,从而减慢上层薄膜的去润湿速度;另一方面,中间层的变形增大了上层薄膜的去润湿接触角,增大了去润湿驱动力,进而加快去润湿速度.

与理论预测的结果不同, Pan 等^[64]发现聚碳酸酯(PC)薄膜在苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)“液态”基底上表现出随着去润湿时间的延长而不断增大的孔增长速率. 由于与 PS/PMMA 相比, PC/SAN 的相容性较好,因此 PC/SAN 双层的相互作用可能对孔增长速率产生了影响. 他们还发现“边”内的速度不均匀,而且“边”的形状极不对称,二者显然与理论假设相悖,也可能是导致实验观察与理论预测不一致的原因之一. Renger 等^[65]发现在高黏度的 PA 基底上,膜厚大于 $10R_g$ 的 PS 薄膜的孔径随时间的增长指数 $\alpha \leq 1.0$,几乎与 PS 膜厚无关,而对于厚度在 $5R_g$ 左右的受限超薄 PS 薄膜,却观察到显著增大的指数 $\alpha \approx 5$. 这个奇异值已经不能用传统的流体动力学模型^[31]来解释,作者认为将超薄膜去润湿过程看作二维和三维去润湿过程的结合可能给出相应的解释^[66,67].

4 结论与展望

近年来,人们通过理论、实验和计算机模拟对高分子薄膜去润湿孔增长动力学过程进行了大量的报道. (1)在理论方面:虽然理论研究取得了突破性的进展,并且部分结果得到了实验的验证,但是理论构建的模型与实验研究发现并不一致,比如 Brochard-Wyart 等的早期基础理论工作^[31,32]假定“边”为对称的半圆形,并以相同速率运动,且“边”内不存在速度梯度,此外忽略了液液界面的摩擦、膜厚和黏弹性质等因素的影响;这与实际情况并不吻合,这些不合理的假设和忽略的细节对于动力学行为非常重要,这些不合理的假设是否能够真实反映高分子去润湿动力学机理是值得商榷的问题. (2)在模拟方面:目前还很难基于真实的体系构建高分子薄膜的去润湿动力学研究,这是由于去润湿动力学过程是一个跨尺度的问题,它从早期链的聚集和“边”的形成到中后期的孔和“边”的结构演变,无论从时间还是空间尺度上看都是跨尺度的问题;模拟方法还很难实现这一跨尺度研究的要求,通过粗粒化的微观模拟往往探讨的是没有缠结效应的短链分子体系,几乎完全忽略了高分子的“链”拓扑特性,而且在微观尺度上的模拟很难获得孔和“边”的结构演变的中后期过程^[33-35];通过数值模拟的方法由于没有链结构信息,也几乎很难将高分子的分布和黏弹性真实地考虑进去^[23,58,68],相对来说这方面的模拟研究还存在很大的缺陷. (3)在实验方面:实际应用的高分子液体薄膜通常比较复杂,动力学原位跟踪高分子薄膜去润湿动力学的研究方法受到限制,比如对于熔体膜体系,早期“边”如何形成和高分子链如何聚集等行为,目前人们还不清楚^[69-71];复杂多组分薄膜存在相分离和去润湿耦合行为^[72-76],相分离如何影响去润湿目前还是国际性难题;对于溶液膜,如何构建合适的实验体系,获知溶剂如何进入薄膜以及高分子溶液浓度如何变化是理解溶剂诱导高分子薄膜去润湿的关键^[77,78]. 很显然,这些需要新的实验方法和手段来实现.

总之,目前无论实验还是理论和计算机模拟研究在该领域依然存在很大的问题和挑战.

虽然很多文献对早期的基础理论工作进行了补充和完善,但是现有理论与复杂的实验之间仍然不能完全对应起来;因此,需要建立体系简单、

变量单一的模型体系,进行相应的实验和计算机模拟研究来进一步验证.

目前的研究集中于单层和双层高分子薄膜的去润湿孔增长动力学,而自然界中广泛存在的却是三层或多层的复杂基底(比如泪膜就是由三层膜组成),不同黏弹性薄膜组合的多层膜去润湿可能展现出更为丰富和令人惊奇的行为.

多组分薄膜的稳定性问题,在理论和模拟上几乎没有涉及,实验上难以区分多组分之间的相分离行为和去润湿的方法,导致深层次的动力学机制并没有阐释.因此,将来只有在理论、模拟和实验方法方面突破当前的瓶颈,才可能在深层次进一步揭示这一重要的低维凝聚态物理问题.

REFERENCES

- de Gennes P G. *Rev Mod Phys*, 1985, 57(3): 827 ~ 863
- Geoghegan M, Krausch G. *Prog Polym Sci*, 2003, 28(2): 261 ~ 302
- Bonn D, Eggers J, Indekeu J, Meunier J, Rolley E. *Rev Mod Phys*, 2009, 81(2): 739 ~ 805
- de Gennes P G, Brochard-Wyart F, Quere D. *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. New York: Springer, 2004. 153 ~ 190
- Myers D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. 2nd ed. New York: Wiley-VCH, 1999. 415 ~ 447
- Butt H, Graf K, Kappl M. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Weinheim: John Wiley & Sons, 2006. 118 ~ 144
- Friedman M, Walsh G. *Polym Eng Sci*, 2002, 42(8): 1756 ~ 1788
- Adhikari B, Majumdar S. *Prog Polym Sci*, 2004, 29(7): 699 ~ 766
- Nosonovsky M, Bhushan B. *Nano Lett*, 2007, 7(9): 2633 ~ 2637
- Tuteja A, Choi W, Ma M, Mabry J M, Mazzella S A, Rutledge G C, McKinley G H, Cohen R E. *Science*, 2007, 318(5856): 1618 ~ 1622
- Gross S, Camozzo D, Di Noto V, Armelao L, Tondello E. *Eur Polym J*, 2007, 43(3): 673 ~ 696
- Ishizu K, Ochi K, Tomita Y, Furushima K, Odoi K. *Des Monomers Polym*, 2006, 9(5): 403 ~ 411
- Friedrich J, Kuhn G, Mix R, Unger W. *Plasma Processes Polym*, 2004, 1(1): 28 ~ 50
- Kochervinskii V V. *Polym Sci Ser B*, 2005, 47(3-4): 75 ~ 103
- Gupta B, Anjum N, Jain R, Revagade N, Singh H. *J Macromol Sci-Polym Rev*, 2004, C44(3): 275 ~ 309
- Ling M M, Bao Z N. *Chem Mater*, 2004, 16(23): 4824 ~ 4840
- Nosonovsky M. *Langmuir*, 2007, 23(6): 3157 ~ 3161
- Suh K Y, Lee H H. *Adv Funct Mater*, 2002, 12(6-7): 405 ~ 413
- Suh K Y, Lee H H. *Adv Mater*, 2002, 14(5): 346 ~ 351
- Khang D Y, Yoon H, Lee H H. *Adv Mater*, 2001, 13(10): 749 ~ 752
- Suh K Y, Kim Y S, Lee H H. *Adv Mater*, 2001, 13(18): 1386 ~ 1389
- Seemann R, Herminghaus S, Jacobs K. *Phys Rev Lett*, 2001, 86(24): 5534 ~ 5537
- Sharma A, Khanna R. *Phys Rev Lett*, 1998, 81(16): 3463 ~ 3466
- Thiele U, Velarde M G, Neuffer K. *Phys Rev Lett*, 2001, 87(1): 016104 ~ 4
- Young T. *Philos Trans R Soc London*, 1805, 95: 65 ~ 87
- Redon C, Brochard-Wyart F, Rondelez F. *Phys Rev Lett*, 1991, 66(6): 715 ~ 718
- Brochard-Wyart F, de Gennes P G, Hervet H, Redon C. *Langmuir*, 1994, 10(5): 1566 ~ 1572
- de Gennes P G. *C R Acad Sci B*, 1979, 288: 219
- Redon C, Brzoska J B, Brochard-Wyart F. *Macromolecules*, 1994, 27(2): 468 ~ 471
- Navier C L M H. *Mem Acad Sci Inst Fr*, 1823, 6: 389 ~ 432
- Brochard-Wyart F, Martin P, Redon C. *Langmuir*, 1993, 9(12): 3682 ~ 3690
- Brochard-Wyart F, Debregeas G, Fondcecaze R, Martin P. *Macromolecules*, 1997, 30(4): 1211 ~ 1213
- Koplik J, Banavar J R. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(19): 4401 ~ 4404
- Bertrand E, Blake T D, Ledauphin V, Ogonowski G, De Coninck J, Fornasiero D, Ralston J. *Langmuir*, 2007, 23(7): 3774 ~ 3785
- Zhao Li (赵莉), Xue Xianggui (薛向贵), Lv Zhongyuan (吕中元). *Chem Res Chin Univ (高等学校化学研究(英文版))*, 2011, 27(2): 324 ~ 328
- Masson J L, Green P F. *Phys Rev Lett*, 2002, 88(20): 205504 ~ 4
- Damman P, Baudalet N, Reiter G. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(21): 216101 ~ 4
- Limary R, Green P F. *Langmuir*, 1999, 15(17): 5617 ~ 5622

- 39 Reiter G, Auroy P, Auvray L. *Macromolecules*, 1996, 29(6): 2150 ~ 2157
- 40 Reiter G, Khanna R. *Langmuir*, 2000, 16(15): 6351 ~ 6357
- 41 Jacobs K, Seemann R, Schatz G, Herminghaus S. *Langmuir*, 1998, 14(18): 4961 ~ 4963
- 42 Fetzer R, Jacobs K. *Langmuir*, 2007, 23(23): 11617 ~ 11622
- 43 Reiter G, de Gennes P G. *Eur Phys J E*, 2001, 6(1): 25 ~ 28
- 44 Reiter G, Hamieh M, Damman P, Sclavons S, Gabriele S, Vilmin T, Raphael E. *Nat Mater*, 2005, 4(10): 754 ~ 758
- 45 Damman P, Gabriele S, Coppee S, Desprez S, Villers D, Vilmin T, Raphael E, Hamieh M, Al Akhrass S, Reiter G. *Phys Rev Lett*, 2007, 99(3): 036101 ~ 4
- 46 Vilmin T, Raphaël E. *Phys Rev Lett*, 2006, 97(3): 036105 ~ 4
- 47 Yang M, Hou S, Chang Y, Yang A. *Phys Rev Lett*, 2006, 96(6): 066105 ~ 4
- 48 Vilmin T, Raphaël E. *Europhys Lett*, 2005, 72(5): 781 ~ 787
- 49 Vilmin T, Raphaël E. *Eur Phys J E*, 2006, 21(2): 161 ~ 74
- 50 Xu L, Shi T F, An L J. *J Chem Phys*, 2008, 129(4): 044904
- 51 Xu L, Shi T F, Dutta P K, An L J. *J Chem Phys*, 2007, 127(14): 144704
- 52 Xu L, Shi T F, An L J. *Langmuir*, 2007, 23(18): 9282 ~ 9286
- 53 Tong Shuyuan(童淑元), Xu Lin(徐林), Shi Tongfei(石彤非), An Lijia(安立佳). *Chem J Chin Univ-Chin(高等学校化学学报)*, 2011, 32(4): 995 ~ 1000
- 54 Xu L, Yu X F, Shi T F, An L J. *Macromolecules*, 2008, 41(1): 21 ~ 24
- 55 Xu L, Yu X F, Shi T F, An L J. *Soft Matter*, 2009, 5(10): 2109 ~ 2116
- 56 Martin P, Buguin A, Brochard-Wyart F. *Europhys Lett*, 1994, 28(6): 421 ~ 426
- 57 Lambooy P, Phelan K C, Haugg O, Krausch G. *Phys Rev Lett*, 1996, 76(7): 1110 ~ 1113
- 58 Kostourou K, Peschka D, Münch A, Wagner B, Herminghaus S, Seemann R. *Chem Eng Process*, 2011, 50(5-6): 531 ~ 536
- 59 Qu S, Clarke C J, Liu Y, Rafailovich M H, Sokolov J, Phelan K C, Krausch G. *Macromolecules*, 1997, 30(12): 3640 ~ 3645
- 60 Wang C, Krausch G, Geoghegan M. *Langmuir*, 2001, 17(20): 6269 ~ 6274
- 61 Xu L, Shi T F, An L J. *J Chem Phys*, 2009, 130(18): 184903
- 62 Xu L, Bandyopadhyay D, Shi T F, An L J, Sharma A, Joo S W. *Polymer*, 2011, 52(19): 4345 ~ 4354
- 63 Xu L, Reiter G, Shi T F, An L J. *Langmuir*, 2010, 26(10): 7270 ~ 7276
- 64 Pan Q, Winey K I, Hu H H, Composto R J. *Langmuir*, 1997, 13(6): 1758 ~ 1766
- 65 Renger C, Muller-Buschbaum P, Stamm M, Hinrichsen G. *Macromolecules*, 2000, 33(22): 8388 ~ 8398
- 66 Joly S, Raquois A, Paris F, Hamdoun B, Auvray L, Ausserre D, Gallot Y. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(21): 4394 ~ 4397
- 67 Reiter G. *Europhys Lett*, 1993, 23(8): 579 ~ 584
- 68 Sharma A, Mittal J. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(18): 18601 ~ 4
- 69 Green P F, Ganesan V. *Eur Phys J E*, 2003, 12(3): 449 ~ 454
- 70 Thiele U. *Eur Phys J E*, 2003, 12(3): 409 ~ 414
- 71 Tsui O K, Wang Y J, Zhao H, Du B. *Eur Phys J E*, 2003, 12(3): 417 ~ 23
- 72 Liao Y G, Su Z H, Sun Z Y, Shi T F, An L J. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27(5): 351 ~ 355
- 73 Liao Y G, You J C, Shi T F, An L J, Dutta P K. *Langmuir*, 2007, 23(22): 11107 ~ 11111
- 74 You J C, Hu S S, Liao Y G, Song K X, Men Y F, Shi T F, An L J. *Polymer*, 2009, 50(19): 4745 ~ 4752
- 75 You J C, Liao Y G, Men Y F, Shi T F, An L J. *Langmuir*, 2010, 26(18): 14530 ~ 14534
- 76 You J C, Liao Y G, Men Y F, Shi T F, An L J, Li X H. *Macromolecules*, 2011, 44(13): 5318 ~ 5325
- 77 Chen X, Anthamatten M. *Langmuir*, 2009, 25(19): 11555 ~ 11562
- 78 Patra N, Salerno M, Diaspro A, Athanassiou A. *J Mat Sci*, 2011, 46(15): 5044 ~ 5049

Dynamics of Hole Growing in Polymer Thin Films during Dewetting

Si-jia Li^{1,2}, Wan-xi Zhang¹, Fang Jiang², Yu-yuan Lu^{2*}, Tong-fei Shi^{2*}, Li-jia An²

(¹ College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022)

(² State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Dewetting process of polymer films is a hot research and application field in surface and interface science. Hole-growing dynamics is an important part of the dewetting dynamics, further research on it not only can contribute to our understanding of the dewetting process, but also provide theoretical guidance for the design of polymer patterned surfaces and interfaces. The richness of the properties about the hole-growing dynamics has been the subject of extensive theoretical, experimental and simulation studies and lots of great progresses have been made in recent years. In this paper, our central work is focused on three main problems, including reviewing these most important works, elucidating the difference between theoretical predictions and experimental or simulation results, and proposing the corresponding problems.

Keywords Polymer thin films, Hole-growing dynamics, Dewetting, Nucleation and growth

* Corresponding authors: Yu-yuan Lu, E-mail: yylyu@ciac.ac.cn

Tong-fei Shi, E-mail: tfshi@ciac.ac.cn