

文章编号: 1007-2985(2011) 02-0045-04

高聚物薄膜在旋节去湿中的动力学稳定性^{*}

唐艳芳, 王小云

(吉首大学物理科学与信息工程学院, 湖南 吉首 416000)

摘要: 当高聚物薄膜以旋节类的方法从基底上去湿时, 它的不稳定性由色散力和局部热应力控制, 实验仿真结果表明: 薄膜和基底之间存在相互作用时, 热应力在薄膜不稳定的过程中起着很大的作用, 弱滑移和强滑移条件下, 模式波长随着薄膜的增厚而增大.

关键词: 薄膜; 不稳定性; 滑移; 杨氏模量

中图分类号: O4-09

文献标志码: A

薄膜在去湿过程中的热力学稳定性一直备受关注, 由于技术和实验条件的限制, 许多实验出现了不稳定性, 特别是低分子质量的高聚物薄膜在玻璃态温度上的流态行为, 这种流态行为能够很好的和传统的毛细波理论相结合.

近年来, 研究者已经对高聚物薄膜和金属膜的去湿行为做了大量研究^[1-8]. 但是去湿行为和传统的理论不相同, 毛细波理论认为截止波长之和是薄膜厚度的二次方倍($\lambda \propto h^2$)^[1]. Tolan^[2] 认为对于高分子量薄膜 ($M_w = 2.9 \times 10^5$), 该指数大约是 1.6; Wang^[3] 认为对于高分子量的 PS 和 PVP 膜, 这个指数不是 2, 而是介于 0.8 到 1 之间, 且薄膜与基底发生强烈的反应, 将这个行为称之为薄膜的固化或着是黏弹性质; Bischof^[4] 认为在薄膜厚度在 25 nm 到 50 nm 之间变化时, 指数为 1.3. 这些结果就和毛细波理论相差很大了.

液体薄膜的热力学稳定性由不稳定的长程范德瓦尔斯力和稳定的表面能进行描述, 若在基底和膜之间没有一个相互作用, 热应力在玻璃化转变温度以上很容易消失. 强约束薄膜在系统中包括 2 层, 并且这个强限制的就是薄膜和基底的相互作用, 这样薄膜和基底之间存在 1 个薄层, 在块体玻璃态温度上并不表现玻璃态, 且膜的平均热力学张量系数比块相的小得多, 这就说明了对基底有 1 个强约束. 一般热应力在玻璃态转化温度以上下降了 3 至 4 个数量级, 并且在玻璃化温度 T_g 以上为负数, 被约束的薄膜层的性质类似于固态, 这样有助于保存应力.

笔者采用了薄膜横向运动理论解释了在滑移的条件下薄膜的动力学稳定性, 并在旋节去湿模式中考虑热应力和色散力, 用以解释薄膜的去湿行为.

1 物理模型

1.1 基本滑移模型

考虑系统如图 1 所示, 其中: h_g 为玻璃层的厚度; h_0 为薄膜平均厚度, 取横向坐标 x 作为旋节波波动方向, 则横向波的连续运动方程为^[9]

$$\frac{\partial}{\partial t} h(x, t) = C \frac{\partial^2}{\partial x^2} p[h(x, t)], \quad (1)$$

* 收稿日期: 2011-01-16

基金项目: 吉首大学校级课题资助项目(10JDY033)

作者简介: 唐艳芳(1985-), 女, 湖南长沙人, 吉首大学物理科学与信息工程学院硕士研究生, 主要从事薄膜材料学研究

通讯作者: 王小云(1975-), 女, 湖南慈利人, 吉首大学物理科学与信息工程学院副教授, 博士生, 主要从事磁流变液的相变与结构研究.

其中: $h(x, t)$ 为局部的薄膜厚度; $p(x, t)$ 为薄膜压强. 由于高聚物和基底表面之间有很强的相互作用, 界面之间就形成了毛细流层, 且高弹层在玻璃层上可以移动.

据弹性理论可知, 局部应力和表面相切且与薄膜的厚度有关, 如果把这项写作 $\alpha(x)$, 那么就可以将 $p(x, t)$ 写成如下形式

$$p = \partial_{xx}h - \frac{A}{6\pi h^3} - \frac{\alpha^2}{2E}, \quad (2)$$

其中: A 是哈梅克常数; γ 是表面张力; E 是膜的杨氏模量. 表面受平面应力 α 支配, 表面应力的线性微扰分解为

$$\alpha^2 = \alpha_0^2(1 - 4\varepsilon q \cos(qx)), \quad (3)$$

其中: ε 是振幅; q 是波矢.

笔者认为薄膜存在 1 个弱波动且其平均厚度为 h_0 , 则

$$h(x, t) = h_0 + \varepsilon \cos(qx) \exp(t/\tau), \quad (4)$$

(4) 式即为含有模式波数 q 的增长速率 $\tau^{-1}(q)$.

在去火过程中随着温度的上升热应力的积累为

$$\begin{aligned} \alpha_0 = & \frac{\alpha_f - \alpha_s}{1 - \nu} \int_{T_0}^{T_g} E^g dT + \frac{h_g}{h_0} \int_{T_g}^{T} E^g dTE + (1 - \frac{h_g}{h_0}) \int_{T_0}^{T_g} E^r dT \approx \\ & (\frac{T_g - T_0}{T - T_0} + \frac{h_g}{h_0} \frac{T - T_g}{T - T_0}) \frac{E_{eff}}{1 - \nu} (\alpha_f - \alpha_s) (T - T_0), \end{aligned} \quad (5)$$

其中: T_0 为无应力温度; ν 为柏松比; α_f, α_s 分别为薄膜和基底的热扩张系数; T_g 为玻璃化温度; h_g 为玻璃层的厚度.

1.2 弱滑与中级滑移模型

滑移可以分为弱滑移、中等滑移、强滑移 3 种, 其中弱滑移和中级滑移的表达式为^[10-11]:

$$\partial_t h(x, t) = - \partial_x \{ (\frac{1}{3}h^3 + bh^2) \partial_x p [h(x, t)] \}, \quad (6)$$

$$\partial_t h = - \beta_{sl} \partial_x [h^2 \partial_x (\partial_{xx}h - \phi(h))]. \quad (7)$$

将(3)和(4)式代入(7)式, 并保存线性微扰项, 则

$$- \tau^{-1} = (\frac{1}{3}h_0^3 + bh_0^2) q^4 - (\frac{1}{3}h_0^3 + bh_0^2) \frac{2\alpha_0^2}{E} q^3 - (\frac{1}{3}h_0^3 + bh_0^2) \frac{A}{2\pi h_0^4} q^2, \quad (8)$$

$$- \frac{1}{\beta_{sl}\tau} = h_0^2 q^4 - h_0^2 \frac{2\alpha_0^2}{E} q^3 - h_0^2 \frac{A}{2\pi h_0^4} q^2. \quad (9)$$

那么模式选择由(8)和(9)式得出, 假定 α_0^2 和 h 的指数增长是一样的, 弹性项在去湿过程中是不稳定因素, 因为它增大了增长速率 $\tau^{-1}(q)$. 对(8), (9)式进行求导, 得到最大增长波数为

$$q_m^2 - \frac{3\alpha_0^2}{2E} q_m - \frac{A}{4\pi h_0^4} = 0. \quad (10)$$

将色散项和弹性项进行对比, 设

$$a_1 = (\frac{A}{4\pi h_0^4})^{1/2}, a_2 = \frac{3\alpha_0^2}{2E}. \quad (11)$$

那么(10)式的解为

$$\frac{q_m}{a_1} = \frac{a_2}{2a_1} + \sqrt{1 + (\frac{a_2}{2a_1})^2}. \quad (12)$$

1.3 强滑移模型

强滑移对于微流体高聚物薄膜的动力学动态, 可能会极大地受到滑移长度的影响, 这个滑移长度可能会比薄膜的厚度还要大. 强滑移的横向运动方程可以表述为^[10-11]

$$\text{Re}^* (\partial_t u + u \partial_x u) = \frac{4}{h} \partial_x (h \partial_x u) + \partial_x (\partial_{xx}h - \phi(h)) - \frac{u}{\beta_h}, \partial_t h = - \partial_x h u, \quad (13)$$

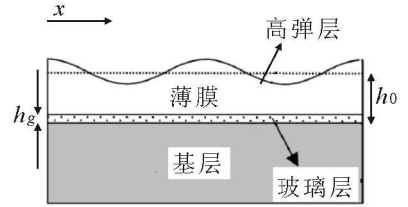


图 1 受基底强约束高聚物薄膜结构示意图

其中: u 是横向运动速度; Re^* 是简化的雷诺德数. 联合(13) 式的第 2 项和(4) 式可得

$$u = h_0 C - h_0 \frac{1}{\tau} \varepsilon \sin(qx) \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) - \frac{1}{2\tau} \varepsilon^2 \sin(2qx) \exp\left(\frac{2t}{\tau}\right) + C \varepsilon \cos(qx) \exp\left(\frac{t}{\tau}\right), \quad (14)$$

其中 C 是常量. 将(3), (4), (14) 式代入(13) 式的第 1 项, 则

$$q_m^2 - \frac{3\alpha_0}{2E} q_m - \left[\frac{A}{4\pi h_0^4} - \frac{2}{\tau} \left(\frac{1}{h_0^2} + \frac{1}{h_0} + 3 \right) \right] J = 0, \quad (15)$$

$$a_1' = \left[\frac{A}{4\pi h_0^4} - \frac{2}{\tau} \left(\frac{1}{h_0^2} + \frac{1}{h_0} + 3 \right) \right]^{1/2}, \quad a_2' = \frac{3\alpha_0}{2E}. \quad (16)$$

2 结果和讨论

(10) 和(15) 式已经得到关于薄膜厚度的模式选择, 现在来考虑 2 种特殊情况. 对于(10) 式所对应的弱滑移和中级滑移: (1) 假设薄膜无应力 ($\alpha_0 = 0$), 那么 a_2 为 0, 此时 $q_m = a_1$, 并且 $q_m \propto h_0^{-2}$, 即波长的指数为 2. (2) 如果应力项远远大于色散项 ($a_1 \gg a_2$), 此时 $q_m = a_2$, 并且此时就和薄膜厚度无关. 若在假设的 2 个极限区域之内, 即(12) 式, $\frac{q_m}{a_1}$ 在 $(E_{eff}^2/A)^{1/2} = 1, 10, 50, 100 \text{ nm}$ 的变化过程中随薄膜厚度变化的趋势如图 2 所示, 表示应力项和色散项同时起作用的时候, 这个指数就会在 1 和 2 之间进行变动.

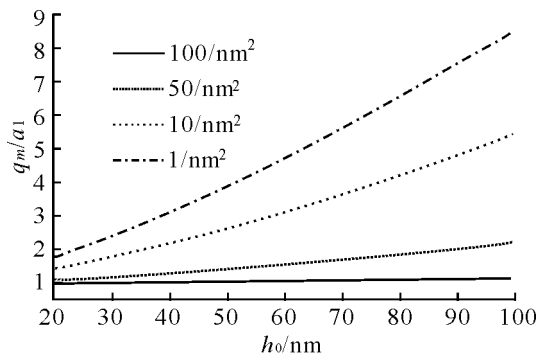


图 2 q_m/a_1 随薄膜厚度变化的趋势

依照 Christopher Favazza^[6] 的处理方法, 笔者选择模式波长 $\lambda = 2\pi/q_m$, 且增长速率 $\tau = 2\pi/\alpha_0$, $v = 0.3$, $h_g = 20 \text{ nm}$, $T_g = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$, $(\alpha - \alpha_s)(T - T_0) = 10^{-3/4J}$. 从图 2 中可以看出当 $(E_{eff}^2/A)^{1/2}$ 小于 1 nm^{-2} 时, $q_m/a_1 \approx 1$, 但是随着 $(E_{eff}^2/A)^{1/2}$ 上升, q_m/a_1 会越来越大, 而且随着薄膜厚度的增加而越来越明显.

把(12) 式带入模式波长 $\lambda = 2\pi/q_m$, 可得到模式波长随着薄膜厚度的变化曲线, 如图 3 所示. 为了证明热应力对模式选择的作用, 笔者选择薄膜厚度在 20 nm 到 100 nm 之间变化, 对于玻璃态薄膜, 选取了 $A = 10^{-19} \text{ J}$, 而有效杨氏模量为 10^9 Pa . 对于小分子质量的高聚物薄膜, 热应力变为负数且杨氏模量远

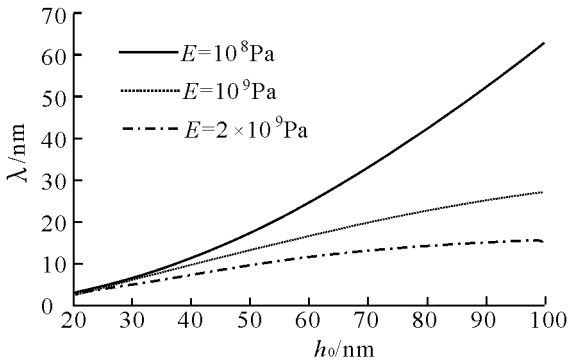


图 3 弱滑移条件下模式波长与薄膜厚度的关系

远小于 10^8 Pa , 笔者选取了 $10^8, 10^9, 2.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ 这 3 个杨氏模量作为参考, 从图 3 中可以看到, 指数随着杨氏模量的增大而趋近于 2, 这个图形和 Suh^[8] 的文献中所得到的结果一样, 指数会随着薄膜厚度的增大而增大.

对于(15) 式的强滑移, 薄膜无应力时 ($\alpha_0 = 0$), a_2 为 0, 此时 $q_m = a_1'$, 并且 q_m 不再仅仅和 h_0^{-2} 成正比, 而是 1 个与 h_0 有关的复杂的函数. 此外, q_m 还与增长速率 τ^{-1} 成正比. 而第 2 种情况就和弱滑移、中级滑移相同. 把(15) 式带入模式波长 $\lambda = 2\pi/q_m$, 即得到模式波长随着薄膜厚度的变化曲线如图 4 所

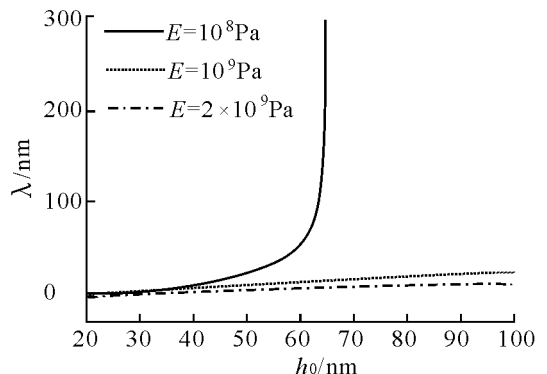


图 4 强滑移条件下, 杨氏模量为 $10^8, 10^9, 2 \times 10^9 \text{ Pa}$ 时的模式波长与薄膜厚度的关系

示. 从图 4 中可以看到随着薄膜厚度的变化情况, 在强滑移条件下, 指数比在弱滑移时较大($h_0 = 20 \text{ nm}$, $E = 2 \times 10^9 \text{ Pa}$, 对于弱滑移, 指数为 2.605; 而强滑移, 指数为 2.606), 但是都是随着杨氏模量的增大而趋近于 2. 而在 $E = 2 \times 10^9 \text{ Pa}$, $h_0 = 64.71 \text{ nm}$ 时, 指数有 1 个奇异点, 此时指数为 3.13, 说明在强滑移条件下, 杨氏模量不能过小.

3 结论

(1) 薄膜存在滑移的条件下, 最大模式波长与薄膜的厚度有关, 而且指数随着杨氏模量的增大而趋近于 2; (2) 弱滑移和中级滑移条件下, 滑移的指数变化相同, 而在强滑移条件下, 这个指数比在前 2 个滑移条件下大. 但是不论哪种情况, 指数都是随着杨氏模量的增大而减小, 随着薄膜厚度的增大而增大.

参考文献:

- [1] BROCHARWDY WYART F, DAILLANT J. Drying of Solids Wetted by Thin Liquid Films [J]. Can. J. Phys., 1990, 68: 1 084-1 088.
- [2] TOLAN M, SEECK O H, SCHLOMKA J P, et al. Evidence for Capillary Waves on Dewetted Polymer Film Surfaces: A Combined X-Ray and Atomic Force Microscopy Study [J]. Physical Review Letters, 1998, 81(13): 2 731-2 734.
- [3] WANG J, TOLAN M, SEECK O H, et al. Surfaces of Strongly Confined Polymer Thin Films Studied by X-Ray Scattering [J]. Physical Review Letters, 1999, 83(3): 564-567.
- [4] BISCHOF J, SCHERER D, HERMINGHAUS S, et al. Dewetting Modes of Thin Metallic Films: Nucleation of Holes and Spinodal Dewetting [J]. Physical Review Letters, 1999, 77(8): 1 536-1 539.
- [5] STEPHAN HERMINGHAUS, et al. Spinodal Dewetting in Liquid Crystal and Liquid Metal Films [J]. Science, 1998, 282: 916-919.
- [6] CHRISTOPHER FAVAZZA, RAMKI KALYANARAMAN, RADHAKRISHNA SURESHKUMAR. Robust Nanopatterning by Laser-Induced Dewetting of Metal Nano Films [J]. Nanotechnology, 2006, 17(16): 4 229-4 234.
- [7] ELI RUCKENST, RAKESHK JAN. Spontaneous Rupture of Thin Liquid Films [J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1974, 270: 132-146.
- [8] SEEMANN R, HERMINGHAUS S, JACOBS K. Gaining Control of Pattern Formation of Dewetting Liquid Films [J]. J. Phys.: Condens. Matter, 2001, 13: 4 925-4 938.
- [9] SUH K Y, HONG H LEE. Dynamic Instability of Strongly Confined Thin Polymer Films in Spinodal Dewetting [J]. Physical Review Letters, 2001, 87(13): 135502-1-4.
- [10] MUNCH A, WAGNER B, WITELSKI T P. Lubrication Models with Small to Large Slip Lengths [J]. Journal of Engineering Mathematics, 2005, 53: 359-383.
- [11] MUNCH A, WAGNER B. Contact-Line Instability of Dewetting Thin Films [J]. Physical D., 2005, 209: 178-190.

Dynamic Instability of Confined Thin Polymer Films in Spinodal Dewetting

TANG Yan-fang, WANG Xiao-yun

(College of Physics Science and Information Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China)

Abstract: The thin polymer film instability in a general criterion is discussed. When the film is dewetted from the substrate in the spinodal, the instability is dominated by the dispersion force and the local thermal stress. It turns out that the thermal stress plays an important role when there is special interaction between the film and the substrate. The results show that the mode wavelength will grow as the film thickens in weak and strong slip.

Key words: film; instability; slip; Young's modulus

(责任编辑 陈炳权)