高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

# 界面吸附对高分子液体膜去润湿动力学的影响

张苡宁[1]，卫　来[1]，石彤非[1,2]，徐　林[3]
（1. 伊犁师范大学物理科学与技术学院，新疆凝聚态相变与微结构重点实验室，伊宁 835000；
2. 广东工业大学轻工化工学院，广州 510006；
3. 中国科学院深圳先进技术研究院，珠海中科先进技术研究院有限公司生物材料中心，珠海 519000）

**摘要**　以线形聚苯乙烯(LPS)薄膜三臂星形聚苯乙烯(3SPS)薄膜作为研究对象，探讨了受限体系中高分子链界面吸附对高分子溶液膜界面稳定性的影响．实验结果表明，吸附在基底上的高分子链对薄膜去润湿的驱动力形成拖拽力，增大了薄膜去润湿的阻力．随着退火时间的延长，线形链和三臂星形链在基底上的吸附量逐渐增加，LPS和3SPS薄膜在丙酮蒸汽中由发生去润湿到稳定存在，孔边在薄膜去润湿过程中由不稳定转变为稳定，去润湿速度逐渐降低，平衡接触角逐渐减小．当退火时间相同时，3SPS薄膜在丙酮蒸汽中的去润湿速度比LPS薄膜更低；去润湿后3SPS薄膜在基底上的平衡接触角比LPS薄膜更小，3SPS薄膜的毛细驱动力小于LPS薄膜．

**关键词**　高分子薄膜；去润湿；界面吸附
**中图分类号**　O631　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20240046

# Influence of Interface Adsorption on the Dewetting Kinetics of Polymer Liquid Films

ZHANG Yining[1], WEI Lai[1], SHI Tongfei[1,2*], XU Lin[3*]
(*1. Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matter Physics, College of Physical Science and Technology, Yili Normal University, Yining* 835000, *China*;
*2. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou* 510006, *China*;
*3. Biomaterials R&D Center, Zhuhai Institute of Advanced Technology, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Zhuhai* 519000, *China*)

**Abstract**　Polymer films have broad applications in coatings, optoelectronic devices and sensing devices, with their interface stability being a key factor significantly affecting these applications. During the application of these films, stability not only in air but also under various environmental conditions, including in water or organic solvents is required. To date, the systematic elucidation of the influence of solvent-restricted interface adsorption of polymer films on their stability has not been fully explored. In this work, focusing on linear polystyrene (LPS) films and 3-arm star-shaped polystyrene (3SPS) films, we explored the influence of polymer chain interface adsorption in confined systems on the interfacial stability of polymer solution films. We found in our experimental results that the polymer chains adsorbed on the substrate form a drag force, which drives the dewetting of the film and increases the resistance to film dewetting. As the annealing time increases, the adsorption of linear and 3-arm star-shaped chains on the substrate gradually increases, LPS and 3SPS films transit from instability to stability in acetone vapor, with the rim

收稿日期: 2024-01-23. 网络首发日期: 2024-03-12.
联系人简介: 石彤非, 男, 博士, 教授, 主要从事高分子物理方面的研究. E-mail: tfshi@gdut.edu.cn
徐　林, 男, 博士, 副教授, 主要从事高分子薄膜结构调控方面的研究. E-mail: linxu19802022@163.com
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22073093)和珠海市社会发展领域科技计划项目(批准号: 2220004000049)资助.
Supported by the National Natural Science of Foundation of China(No.22073093) and the Zhuhai Science Technology Department Project, China (No.2220004000049).

becoming stable during the film dewetting process, the dewetting speed gradually decreasing, and the equilibrium contact angle progressively decreasing. At the same annealing time, 3SPS films exhibit a lower dewetting speed in acetone vapor than LPS films, and after dewetting, 3SPS films on the substrate have a smaller equilibrium contact angle than LPS films, indicating that the capillary driving force of 3SPS films is less than that of LPS films.

**Keywords** Polymer film; Dewetting; Interface adsorption

高分子薄膜在涂层、光电器件和传感设备等方面有着广泛的应用，涉及柔性可穿戴器件和机器人功能涂层等领域[1~6]. 高分子薄膜的界面稳定性是影响其应用的关键要素. 高分子薄膜在应用过程中不仅需要满足在空气中稳定，还要实现在不同环境条件下稳定，甚至要求在水中或有机溶剂中稳定. 通常，对薄膜去润湿的研究是将高分子薄膜加热到玻璃化转变温度($T_g$)以上，通过热诱导的方法使其发生去润湿[7~10]. 利用热诱导方法去润湿的研究表明，薄膜的去润湿行为由有效界面势能决定. 对于超薄膜，范德华力是影响薄膜去润湿行为的一个非常重要的力，特别是对于几纳米厚的薄膜. 长程范德华相互作用力诱导高分子熔体薄膜出现界面不稳定现象[11~13]. 在薄膜加热过程中，高分子链吸附与高分子薄膜去润湿同时发生又相互制约. 高分子薄膜在退火过程中会在固体基体上形成吸附层，并且吸附层会影响高分子薄膜的稳定性[14~21]. Jiang等[14]发现，高分子量($M_w$>123000)的聚苯乙烯(PS)薄膜在远高于$T_g$的温度下退火时，高分子链在固体基底上发生吸附，吸附层的厚度随着退火时间的延长而增加，并且吸附层包括不可逆的密实吸附层和可逆的松散吸附层，松散吸附层在不可逆吸附层和薄膜之间发挥“连接器”的作用，从而提高薄膜的稳定性.

在溶剂环境下，薄膜体系涉及到更多的分子间相互作用力. 由于溶剂分子的存在，溶剂诱导高分子薄膜去润湿过程中的长程作用力变得稳定，溶剂诱导去润湿过程中的力是短程的极性相互作用力[22~27]. 近年来的研究表明，在受限薄膜体系中，高分子链在溶剂中的松弛过程和溶剂扩散动力学过程与在本体体系中完全不同. 溶剂在高分子薄膜中的扩散系数随受限程度增加而减小；此外，高分子薄膜溶剂溶胀机理也从本体体系的Case II非斐克扩散机理转变为受限体系的斐克扩散机理以及斐克扩散松弛机理[28,29]. 目前，溶剂环境下受限高分子薄膜界面吸附对薄膜稳定性的影响规律仍然没有被系统地揭示. 本文选择线形聚苯乙烯(LPS)薄膜和三臂星形聚苯乙烯(3SPS)薄膜作为研究对象，将薄膜在$T_g$以上退火不同时间，使高分子链在固体基底上发生不同程度的吸附，再用丙酮蒸汽诱导薄膜发生去润湿，探讨了受限体系中高分子链界面吸附对高分子溶液膜界面稳定性的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

线形聚苯乙烯(LPS)，$M_w$=62300，美国Aldrich公司；三臂星形聚苯乙烯(3SPS)，$M_w$=63200，加拿大Polymer Source公司；甲苯、丙酮、氯仿、无水乙醇、浓硫酸、30%(质量分数)过氧化氢、正庚烷和三甲基氯硅烷，分析纯，北京化工厂.

ZEISS型光学显微镜(OM)，德国Zeiss Microsystems公司；Uvisel型椭偏仪(SE)，法国Jobin Yvon公司；XS105型电子分析天平，美国Mettler Toledo公司；KW-4A型台式匀胶机，中国科学院微电子中心；Q20型示差扫描量热仪(DSC)，美国TA-Instruments公司；D8 Discover型X射线反射仪(XRR)，德国Bruker公司.

### 1.2 实验过程

1.2.1 *样品的制备* 将LPS和3SPS的甲苯溶液旋涂在清洗过的硅片上，制成LPS薄膜和3SPS薄膜. 用椭偏仪测得薄膜的厚度为(60±2) nm.

1.2.2 *实验流程* 薄膜的界面吸附通过真空退火过程实现. 将完全除去剩余溶剂的PS薄膜和3SPS薄膜样品放在真空烘箱中，抽真空30 min后，在130 ℃下退火不同时间(0，1/3，1，4，10，24和48 h)，自然冷却至室温. 利用联用光学显微镜、椭偏仪和原位溶剂台实现溶剂诱导过程. 图1出示了这一特制装置的实物图和示意图. 具体操作如下：将退火后的样品放到自制装置的样品台上，盖上盖子并固

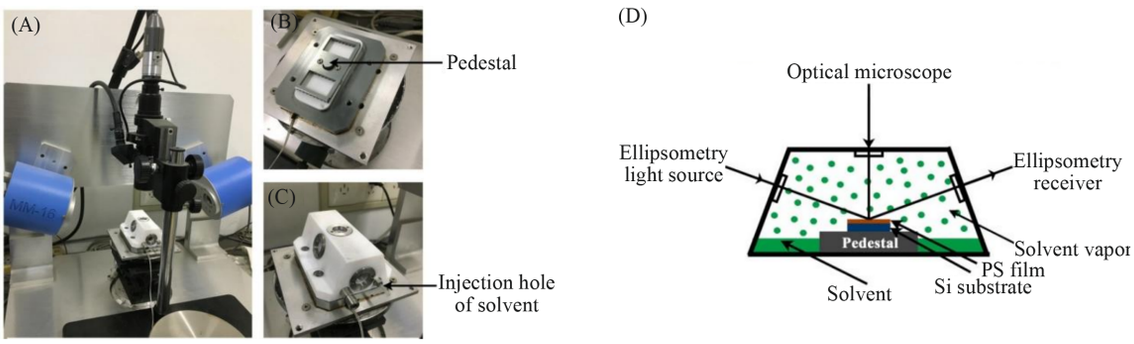



**Fig. 1　Graphs of the *in situ* experimental apparatus**

(A) Optical microscope; (B) ellipsometer; (C) solvent table; (D) the schematic diagram.

定，使之形成一个密封的腔室；然后，将丙酮溶剂由注射器注入装置中，封闭注射口．利用丙酮蒸汽诱导使高分子薄膜发生去润湿，并用联用椭偏仪和光学显微镜原位跟踪观察薄膜的溶胀过程和去润湿过程．

## 2　结果与讨论

图2为用饱和丙酮蒸汽诱导在130 ℃退火不同时间后的LPS和3SPS薄膜发生去润湿的光学显微镜照片．从图2可以看出，随着退火时间的延长，薄膜由发生去润湿变为稳定存在，并且3SPS薄膜可以稳定存在的退火时间小于LPS薄膜．此外，随着退火时间的延长，孔边在薄膜去润湿过程中由不稳定变为稳定．退火时间为0 h时，LPS薄膜和3SPS薄膜的孔边在去润湿过程中不稳定，在孔内形成大量液滴；退火时间为1/3 h时，LPS和3SPS薄膜的孔边在去润湿过程中不稳定，在去润湿孔内形成手指状结构．上述结果表明高分子链在薄膜去润湿的过程中不会聚集在孔边上，高分子溶液膜中的高分子链处于低浓度状态．退火时间进一步延长时，LPS和3SPS薄膜的孔边在去润湿过程中可以稳定存在，聚集在孔边上的高分子链处于相对的高浓度状态．孔边不稳定的原因是孔边上高分子链的大幅度涨落使得孔边产生了厚区与薄区．当孔边的宽度增加时，高分子链的涨落减小，孔边的不稳定性被抑制．

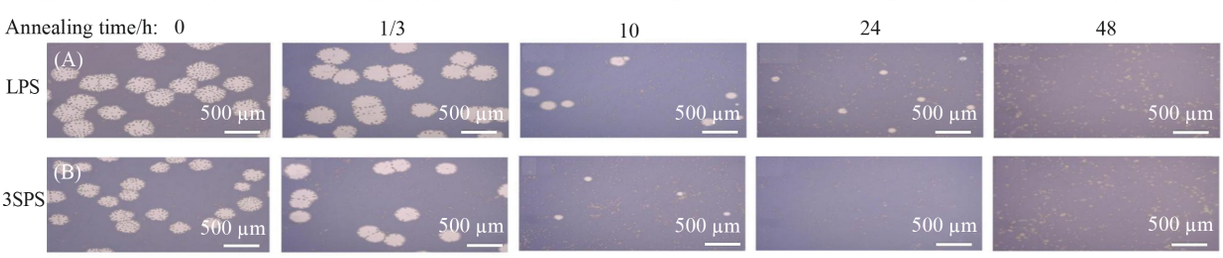



**Fig. 2　Dewetting process of LPS and 3SPS films after annealing at 130 ℃ for different time and the dewetting by acetone vapor for 60 s**

图3(A)和(B)分别为丙酮蒸汽诱导LPS和3SPS薄膜去润湿的孔增长动力学结果．由图3(A)和(B)可以看出，随着退火时间的延长，LPS和3SPS薄膜的去润湿速度逐渐降低．对于LPS薄膜，当退火时间为0和1/3 h时，去润湿孔半径($R$, μm)与去润湿时间($t$, s)呈e指数关系[$R \propto \exp(t/\tau)$，其中$t$为孔增长的特征时间]；当退火时间大于1 h后，去润湿孔半径与去润湿时间呈线性关系，即$R$~$t$. 对于3SPS薄膜，当退火时间为0时，去润湿孔半径与去润湿时间呈e指数关系[$R \propto \exp(t/\tau)$]；当退火时间大于1/3 h后，去润湿孔半径与去润湿时间呈线性关系，即$R$~$t$. 去润湿孔半径与去润湿时间呈e指数关系是由于孔边在去润湿过程中不稳定，高分子链在薄膜去润湿过程中不会聚集在孔边上，固/液界面的摩擦耗散与膜内黏度耗散相比可忽略不计，膜内的黏度耗散为主要耗散方式，因此，孔半径与去润湿时间呈e指数关系[30]. 随着退火时间的延长，孔边在去润湿过程中由不稳定变为稳定，高分子链聚集在孔边上，固/液界面的摩擦耗散不可忽略，去润湿孔半径与去润湿时间呈线性关系．

图4对比了LPS薄膜和3SPS薄膜在丙酮蒸汽中的去润湿速度．由图4可以看出，当退火时间相同

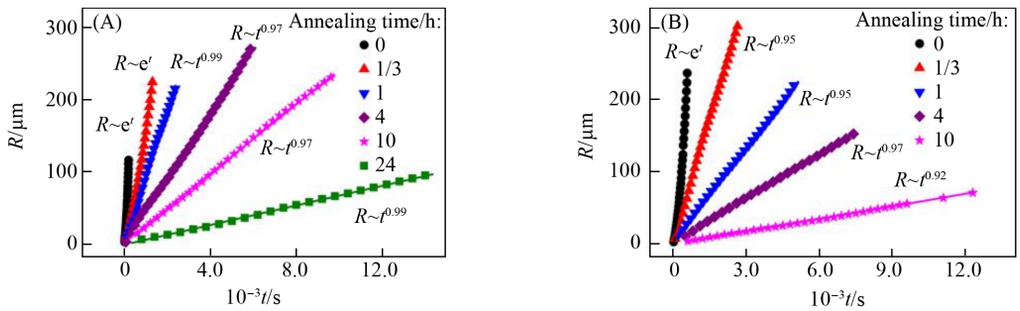



**Fig. 3 Changes in the dewetting hole radius of LPS films(A) and 3SPS films(B) over dewetting time under acetone vapor after annealing at 130 ℃ for different time**

时，LPS薄膜的去润湿速度始终大于3SPS薄膜．为了探究LPS薄膜与3SPS薄膜去润湿行为差异的原因，进一步采用AFM观测了LPS与3SPS薄膜去润湿后的孔底形貌．图5为丙酮蒸汽诱导在130 ℃退火

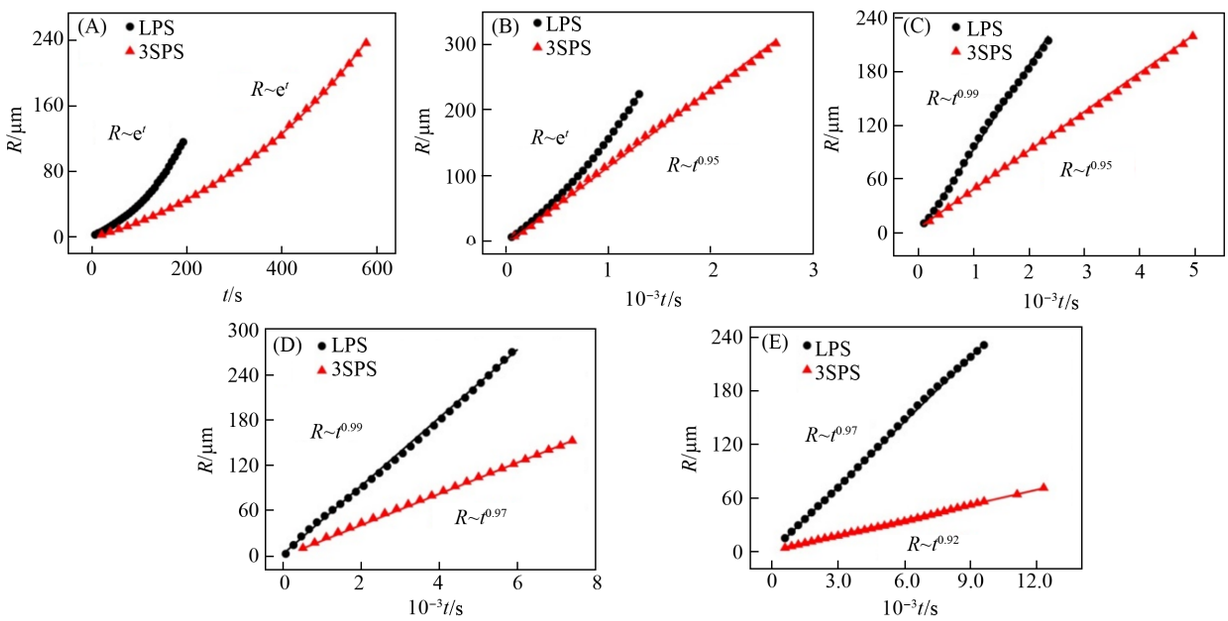



**Fig. 4 Graphs showing the change in dewetting hole radius over dewetting time under acetone vapor for LPS films and 3SPS films after annealing at 130 ℃ for different time**

Annealing time/h: (A) 0; (B) 1/3; (C) 1; (D) 4; (E) 10.

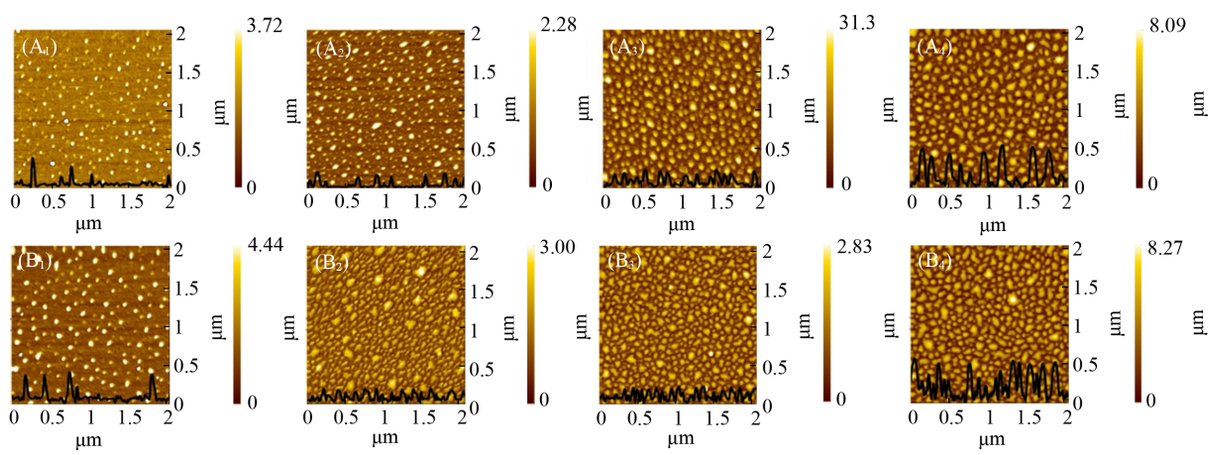



**Fig. 5 AFM scans showing the morphology of the hole bottoms of LPS($A_1$—$A_4$) and 3SPS($B_1$—$B_4$) films after dewetting under acetone vapor for 60 s**

The films were annealed at 130 ℃ for different time before induction under actone vapor.

Anncaling time/h: ($A_1$, $B_1$) 0; ($A_2$, $B_2$) 1/3; ($A_3$, $B_3$) 4; ($A_4$, $B_4$) 10.

不同时间后LPS薄膜和3SPS薄膜去润湿后孔底的AFM照片，图中黑色实线为残留层的剖面图.

由图5可以看出，没有热退火时，LPS薄膜与3SPS薄膜去润湿后只有极少量的液滴吸附在基底上，随着退火时间的延长，吸附在基底上的高分子链增加. 根据单位面积内吸附层的体积近似计算得出吸附层的厚度($h_{ads}$，nm). 由图6可见，吸附层的厚度随着退火时间的延长而增加. 当退火时间相同时，LPS薄膜的吸附层厚度小于3SPS薄膜的. 并且，当退火时间为10 h时，LPS薄膜与3SPS薄膜的吸附层厚度分别为2. 1 nm和2. 5 nm，3SPS与LPS在固体基底上的吸附量比为1. 19.

Kosmas[31]用自洽场理论研究了不同拓扑结构的高分子链在基底上的平均吸附量，并得出了线形高分子链在基底上的平均吸附数目($\upsilon_{linear}$)和星形高分子链在基底上的平均吸附数目($\upsilon_{star}$)：

$$\upsilon_{linear}=[3/(2\pi l)]^{1/2}(8/3)M^{1/2} \quad (1)$$

$$\upsilon_{star}=[3/(2\pi l)]^{1/2}(8/3)[f^{-1/2}+(2^{1/2}-1)(f^{1/2}-f^{-1/2})]M^{1/2} \quad (2)$$

式中：$l$为高分子链的有效单元长度；$M$为高分子的分子量；$f$为星形链的臂数. 代入本文实验中用到的LPS和3SPS的分子量及$f$=3，计算得到本文实验中所用星形链与线形链吸附量的比值($g_{star}$)：$g_{star}=\upsilon_{star}/\upsilon_{linear}$=1. 15. 可见，理论计算得到的3SPS与LPS在固体基底上吸附量的比值很接近实验中得到的结果.

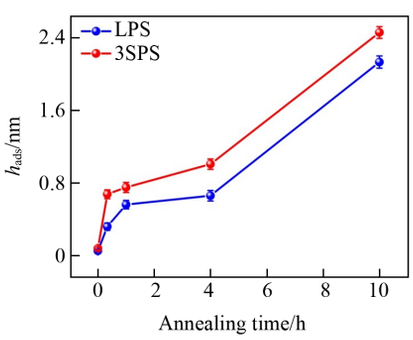



**Fig. 6 Variation of the thickness of the adsorption layer($h_{ads}$) at the bottom of the holes of LPS and 3SPS films after dewetting as a function of annealing time**

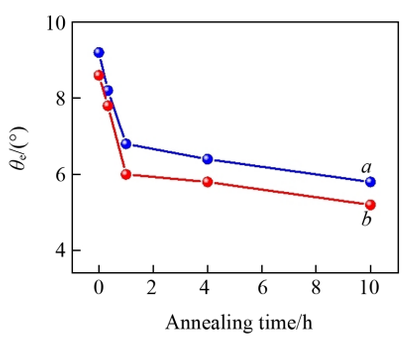



**Fig. 7 Equilibrium contact angle($\theta_e$) of the droplets after dewetting of LPS($a$) and 3SPS($b$) films for 60 swith different annealing time**

利用AFM扫描薄膜去润湿后的液滴形貌，并利用公式$\tan(\theta_e/2)=H/R_D$(其中$H$与$R_D$分别为去润湿液滴的高度与半径)计算得到LPS薄膜与3SPS薄膜去润湿后液滴的平衡接触角($\theta_e$). 由图7可见，随着退火时间的延长，LPS薄膜和3SPS薄膜去润湿后液滴的平衡接触角逐渐降低，并且，当退火时间相同时，3SPS的液滴平衡接触角始终小于LPS的液滴平衡接触角，说明3SPS薄膜的毛细驱动力小于LPS薄膜的. 此外，由于高分子薄膜在固体基底上接触角的大小反映了高分子链与基底的黏附力的大小，所以3SPS薄膜在基底上的黏附力大于LPS薄膜的黏附力.

根据上述结果分析得出，在$T_g$以上退火时，随着退火时间的延长，LPS薄膜与3SPS薄膜在基底上的吸附量增加. 当退火时间相同时，3SPS在基底上的吸附量比LPS多. 高分子链在固体基底上的吸附主要由两个因素控制：(1) 链单元与基底接触时获得吸附能，为了获取更多的吸附能，与表面接触的链单元数量将会增加，促进高分子链吸附到固体表面；(2) 高分子链吸附到基底时损失构象熵而引起的熵斥力，由于链段被限制在表面附近，导致高分子链构象熵的减少，起到解吸附的作用. 与线形链相比，星形链具有更紧凑的结构，当星形链吸附在基底上时，损失的熵更少，因此，3SPS在基底上的吸附量更多[8]. 吸附在基底上的高分子链起到“连接器”的作用，一端固定在基底上，另一端渗透到薄膜中，对薄膜去润湿的驱动力来说形成拖拽力，增加了薄膜去润湿的阻力，因此随着吸附量的增加，去润湿速度降低，平衡接触角减小. 当退火时间相同时，星形链在基底上的吸附量大于线形链，所以，3SPS薄膜的去润湿速度较LPS薄膜更低，3SPS薄膜去润湿后的平衡接触角比LPS薄膜更小.

## 3 结　论

首先通过热退火改变不同拓扑结构高分子薄膜的界面吸附，再通过溶剂诱导的方法研究了LPS和3SPS的界面吸附对去润湿动力学的影响．研究结果表明，吸附在基底上的高分子链对薄膜去润湿的驱动力形成拖拽力，增加了薄膜去润湿的阻力．随着退火时间的延长，线形链和三臂星形链在基底上的吸附量逐渐增加；LPS和3SPS薄膜在丙酮蒸汽中由发生去润湿到稳定存在；孔边在薄膜去润湿过程中由不稳定转变为稳定；去润湿速度逐渐降低；平衡接触角逐渐减小．此外，与线形链相比，星形链具有更紧凑的构象，吸附在基底上时损失的熵更少，在基底上的吸附量更多．因此，当退火时间相同时，3SPS薄膜在丙酮蒸汽中的去润湿速度比LPS薄膜更低；去润湿后3SPS薄膜在基底上的平衡接触角较LPS薄膜更小，3SPS薄膜的毛细驱动力小于LPS薄膜．

## 参　考　文　献

[1] Ko J., Kim Y. K., Kang J. S., Berger R., Yoon H. S., Char K. H., *Adv. Mater.*, **2020**, *32*, 1908087
[2] Ponder J. F. Jr, Gregory S. A., Atassi A., Advincula A. A., Rinehart J. M., Freychet G., Su G. M., Yee S. K., Reynolds J. R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202211600
[3] Wang T., Lu Y., Xu L., Chen Z. J., *J. Mater. Sci.*, **2022**, *57*, 16965
[4] Li X. Y., Yang G., Xu L., Chen Z. J., *Adv. Mater. Interf.*, **2022**, *9*(10), 2102428
[5] Tang Q., Zou Z. M., Huang Y. B., Liang S. Y., Li H. P., Xu L., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, *230*, 123129
[6] Bai Y. Q., Zhang J. B., Liu C. C., Hu Z. C., Zhang K., Huang F., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(9), 20230271(白原青，张佳滨，刘春晨，胡志诚，张凯，黄飞.高等学校化学学报，**2023**，*44*(9)，20230271)
[7] Reiter G., *Phy. Rev. Lett.*, **2001**, *8*(18), 231—295
[8] Bandyopadhyay D., Sharma A., *J. of Phys. Chem. B*, **2008**, *112*(37), 11564—11572
[9] Wang L., Xu L., Liu B. Y., Shi T. F., Jiang S. C., An L. J., *Soft Matter*, **2017**, *13*, 3091—3098
[10] Reiter G., *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, *68*(1), 75
[11] Reiter G., Sharma A., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *87*(16), 166103
[12] Al A. S., Reiter G., Hou S. Y., Yang M. H., Chang Y. L., Chang F. C.,Yang A. M., *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, *100*(17), 178301
[13] Masson J. L., Olufokunbi O., Green P. F., *Macromolecules*, **2002**, *35*(18), 6992—6996
[14] Jiang N., Wang J., Di X., *Soft Matter*, **2015**, *12*(6), 1801—1809
[15] Chandran S., Baschnagel J., Cangialosi D., Fukao K., Glynos E., Janssen L. M. C., Müller M., Muthukumar M., Steiner U., Xu J., Napolitano S., Reiter G., *Macromolecules*, **2019**, *52*, 7146—7156
[16] Yang Z. H., Fujii Y., Lee F. K., Lam C. H., Tsui O. K. C., *Science*, **2010**, *328*, 1676—1679
[17] Zuo B., Wang F. L., Hao Z. W., He H. L., Zhang S. S., Priestley R. D., Wang X. P., *Macromolecules*, **2019**, *52*, 3753—3762
[18] Huang X. R., Roth C. B., *ACS Macro Lett*, **2018**, *7*, 269—274
[19] Hao Z. W., Ghanekarade A., Zhu N. T., Randazzo K., Kawaguchi D., Tanaka K., Wang X. P., Simmons D. S., Priestley R. D., Zuo B., *Nature*, **2021**, *596*, 372—376
[20] Ren W. Z., Li Y. L., Tang Y. L., Xu J. Q., Zhang C. Y., Tsui O. K. C., Wang X. P. , *ACS Macro Lett.*, **2023**, *12*, 854—859
[21] Tian H. K., Bi C. F., Li Z. Q., Wang C., Zuo B., *Macromolecules*, **2023**, *56*, 4346—4353
[22] Xu L., Shi T. F., An L. J., *Langmuir*, **2007**, *23*, 9282—9286
[23] Xu L., Shi T. F., An L. J., Lu Y. Y., Wang L. N., *Chinese Journal of Polymer Science*, **2021**, *39*, 501—511
[24] Xu L., Zhang H. H., Lu Y. Y., An L. J., Shi T. F., *Polymer*, **2020**, *190*, 122259
[25] Xu L., Zhang H. H., Shi T. F., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, *37*(1), 174—179(徐林，张欢欢，石彤非.高等学校化学学报，**2016**，*37*(1)，174—179)
[26] Tong S. Y., Xu L., Shi T. F., An L. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2011**, *32*(4), 995—1000(童淑元，徐林，石彤非，安立佳.高等学校化学学报，**2011**，*32*(4)，995—1000)
[27] Oh S. M., Abbasi M., Shin T. J., Saalwächter K., Kim S. Y., *Phys. Rev. Lett.*, **2019**, *123*, 167801
[28] Raybin J. G., Sibener S. J. , *Macromolecules*, **2019**, *52*, 5985-5994
[29] Ogieglo W., Wormeester H., Eichhorn K. J., Wessling M., Benes N., *Prog. Polym.*, **2015**, *42*, 42—78
[30] Xu L., Shi T. F., An L. J., *J. Chem. Phys.*, 2008, *129*, 044904
[31] Kosmas M. K., *Macromolecules*, **1990**, *23*, 2061—2065

(Ed.: W, K, M)