

浸渍提拉法制备高分子纳米膜及膜厚控制机理研究

张向阳^{1,2} 古 峰^{1,2} 孙蒙蒙^{1,2} 朱 钱^{1,2} 马 禹^{1,2*}

(1. 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘 要 以聚乙烯醇(PVA)水溶液为成膜溶液, 硅片为成膜基板, 采用浸渍-提拉法在硅片上制备了 PVA 纳米膜。通过对 PVA 溶液表面张力和黏度的测量, 并结合高精度椭圆偏振光谱仪、透反射偏光显微镜和原子力显微镜对所制备 PVA 纳米膜的厚度和表面形貌进行了测定和分析。结果表明, 在高的提拉速率下, 纳米膜的膜厚由提拉速率控制, 符合 Landau-Levich 理论提出的标度关系; 在低的提拉速率下, 膜厚由溶剂挥发速率控制, 与提拉速率无关。

关键词 聚乙烯醇纳米膜, 提拉法, 薄膜厚度

Fabrication of polymer nanofilm by dip-coating method and mechanism investigation of film thickness-controlling

Zhang Xiangyang^{1,2} Gu Feng^{1,2} Sun Mengmeng^{1,2} Zhu Qian^{1,2} Ma Yu^{1,2}

(1. College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620;

2. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,

Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Poly(vinyl alcohol) nanofilm was dip-coated on the silicon wafer, with PVA-water solution as film-forming solution, and the silicon wafer as substrate. The surface tension and viscosity of PVA-water solution were measured by surface tension meter and Ubbelohde viscometer, respectively. The thickness and surface morphology of PVA were characterized by ellipsometer, optical microscope and AFM, respectively. The results showed that the thickness of PVA nanofilm was controlled by pulling rate at the high rate regime, which was in accordance with Landau-Levich theory. While at slower pulling rate, independent of pulling rate, the thickness was controlled by solvent evaporation.

Key words PVA nanofilm, dip-coating, film thickness

高分子薄膜尤其是超薄膜具有优异的力学稳定性、功能性、灵活性和可定制性, 广泛应用于光电^[1]、传感、涂层、生物医用^[2]和吸收^[3]等方面。尤其是在固体表面涂覆或制备高分子纳米薄膜方面更是引起了研究者的极大兴趣。目前, 在固体基板表面制备高分子纳米膜或涂层时普遍采取旋涂法, 主要是因为该方法简单、快速, 制备的薄膜厚度均一, 且可制备大面积薄膜。Takeoka 等^[4-5]利用旋涂法制备了聚乳酸(PLA)和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚(SBS)纳米膜, 该纳米膜具有良好的生物相容性, 可用于伤口愈合; Greco 等^[6]通过旋涂法制备出具有导电性的聚 3, 4-乙炔二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT/PSS)纳米膜。但旋涂法也存在一些缺

点, 首先是材料消耗大, 制备成本高; 其次是在制备过程中由于溶剂快速挥发使分子链没有充分的时间调整构象而被冻结, 导致薄膜中存在的残余应力影响薄膜的使用稳定性^[7-8]; 再次是该方法对基板的平整度和均匀性要求较高且无法连续制备。

浸渍-提拉法特别适用高分子纳米膜在固体表面的连续制备, 尤其是具有复杂几何形状和复杂化学性质的固体表面的制备; 此外, 该方法还可以实现大范围内薄膜厚度的精确控制, 对于加工光学器件、传感器件、表面修饰等尤为重要。Landau 等^[9]提出在非挥发性液体中, 通过浸渍-提拉法制备的纳米膜的厚度随着提拉速度的增加而增加, 呈一定的定量关系; 在此后的研究中发现提拉速度降低到非常

基金项目:国家自然科学基金(21204011); 中央高校基本科研业务费专项基金资助

作者简介:张向阳(1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向为高分子纳米膜的制备。

联系人:马禹, 男, 副教授, 研究方向为高分子体系的多级结构和物理化学过程。

低时,制备出的薄膜厚度出现变大的趋势,薄膜厚度与提拉速度成反比^[10-13]。厚度与提拉速度的关系分为两个区域,较低提拉速度下薄膜厚度与提拉速度成反比关系,较高提拉速度下薄膜厚度与提拉速度成正比。本研究采用浸渍-提拉法在硅片表面制备了聚乙烯醇(PVA)纳米膜,研究 PVA 纳米膜厚度与提拉速度,研究 PVA 水溶液浓度和黏度以及表面张力的关系,探索浸渍-提拉法的成膜规律,以便制备出厚度可以精确控制的高分子纳米膜。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚乙烯醇($M_w = 94000, M_w = 40000$, 化学纯), 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; 硅片(尺寸 $15\text{mm} \times 15\text{mm} \times 0.5\text{mm}$, 单面抛光, 工业品), 合肥元晶科技材料有限公司; 乙醇(分析纯), 常熟市鸿盛精细化工有限公司。

透反射偏光显微镜(BK-POLR-TR), 重庆奥特光学仪器有限公司; 表面张力仪(QBZR), 上海方瑞仪器有限公司; 镀膜提拉机(ZR-4200), 青岛众瑞智能仪器有限公司; 高精度椭圆偏振光谱仪(ELLIP-SR), 上海光明企业发展有限公司; 原子力显微镜(Agilent5500), 安捷伦科技有限公司。

1.2 PVA 纳米膜的制备

在室温下用镀膜提拉机将硅片分别浸渍在浓度为 10、25 和 50mg/mL 的 PVA 水溶液中, 并以一定速度将硅片从溶液中提拉出来, 提拉速度范围为 $1 \sim 50\text{mm/min}$ 。

1.3 PVA 水溶液及 PVA 纳米膜的性质表征

将 $M_w = 94000$ 和 $M_w = 40000$ 的 PVA 分别配制成不同浓度的 PVA 水溶液, 并利用乌氏黏度计和表面张力仪分别对各浓度溶液的黏度和表面张力进行测定。

利用光学显微镜及原子力显微镜对 PVA 纳米膜表面形貌进行测定。原子力探针的材质为氮化硅, 振动频率 $f = 43 \sim 81\text{kHz}$, $K = 0.6 \sim 3.7\text{N/m}$, 扫描速率为 $0.6 \sim 0.8\text{ln/s}$, 扫描范围是 $10 \times 10\mu\text{m}$ 。

利用高精度椭圆偏振光谱仪对各条件下制备的 PVA 纳米膜厚度进行测量, 同一样品取两点测量, 取其平均值作为 PVA 纳米膜的厚度。

2 结果与讨论

2.1 PVA 水溶液的黏度和表面张力分析

图 1(a)为 PVA 水溶液浓度和黏度的关系曲线

图,从图中可以看出,PVA 水溶液的黏度随着溶液浓度的增加而增高。为进一步确定溶液的临界交叠浓度,对 PVA 水溶液增比黏度和浓度的对数关系进行了研究[见图 1(b)]。从图中可知,对于不同分子量的 PVA($M_w = 94000, M_w = 40000$),在其水溶液增比黏度和浓度的关系图中均出现折点,折点对应的 PVA 浓度分别为 11mg/mL 和 17mg/mL ,由此可以得出 $M_w = 94000$ 和 $M_w = 40000$ 的 PVA 水溶液的临界交叠浓度分别是 11mg/mL 和 17mg/mL 。高于临界交叠浓度,PVA 分子之间形成穿插和缠结,流体稳定性较好;而低于临界交叠浓度时,分子为孤立线团。

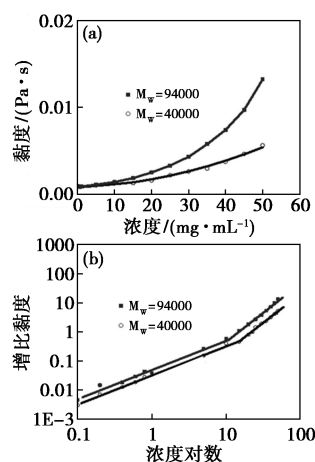


图 1 PVA 水溶液浓度和黏度的关系曲线图(a)和 PVA 水溶液增比黏度和浓度的对数关系曲线图(b)

对 $M_w = 94000$ 和 $M_w = 40000$ PVA 水溶液的表面张力进行测定,测试的溶液浓度范围是 $10 \sim 50\text{mg/mL}$,所得结果见图 2。从图 2 可以看出,随着溶液浓度的增加,其表面张力呈下降的趋势。当溶液浓度由 10mg/mL 增加到 50mg/mL 时, $M_w = 94000$ PVA 水溶液的表面张力从 63.0mN/m 下降到 52.5mN/m ,而对于 $M_w = 40000$ PVA 水溶液而言,表面张力却从 60.0mN/m 下降到 54.0mN/m 。

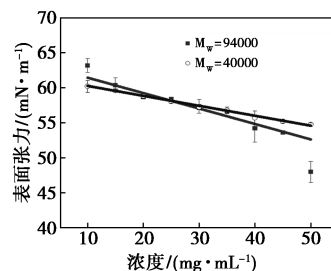


图 2 PVA 水溶液表面张力与浓度的关系曲线图

这表明随着 PVA 分子在水中的溶解,水表面的氢键逐渐被破坏, $M_w = 94000$ PVA 水溶液的表面张

力降低较为显著,可能是由于其分子量更大的级份富集在溶液表面使平动熵损失较小所致。

2.2 硅片表面高分子薄膜成膜研究

图3为 $M_w = 40000$ PVA 在浓度分别为 10、

25、50mg/mL 水溶液中,通过浸渍-提拉法在不同提拉速度下所制备的纳米膜的宏观图。由于纳米膜上下表面对光线的干涉效应,不同厚度的薄膜在硅片上呈现出不同的颜色。

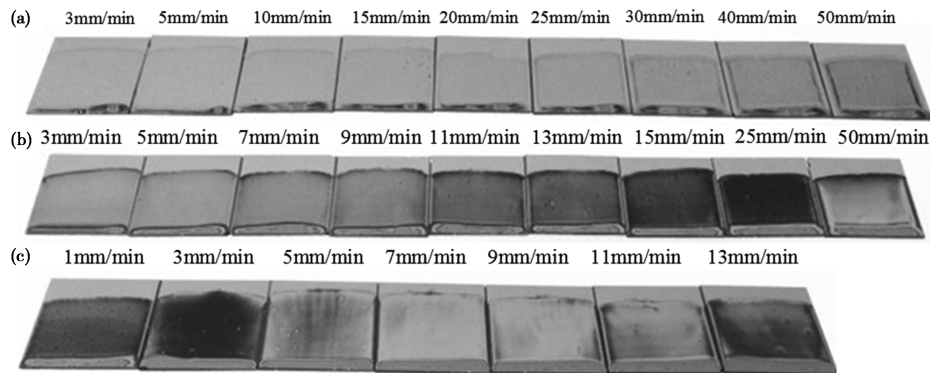


图3 不同浓度 $M_w = 40000$ PVA 水溶液在不同提拉速度下所制备纳米膜的宏观形态图

[(a) 10mg/mL; (b) 25mg/mL; (c) 50mg/mL]

对同一条件下制备出的纳米膜从薄膜颜色均一性可以间接推断出薄膜厚度的均一性。为了对 PVA 纳米膜厚度的均一性进行定量表示,选取 $M_w = 40000$, 溶液浓度为 25mg/mL, 提拉速度为 15mm/min 条件下得到的 PVA 高分子纳米膜进行表面形貌研究,结果见图4。从图4(a)中可以看出 PVA 纳米膜在宏观尺寸上颜色均一,这间接反映出薄膜厚度的均一性。从图4(b)中可以看出, PVA 纳米膜明暗程度均匀,这表明 PVA 纳米膜表面平整,厚度均一。取 PVA 纳米膜表面形貌图上一条线[图4(b)中虚线]作其高度图[图4(c)],从中可以看出 PVA 纳米膜表面平整光滑,厚度在 ± 1 nm 范围内波动。

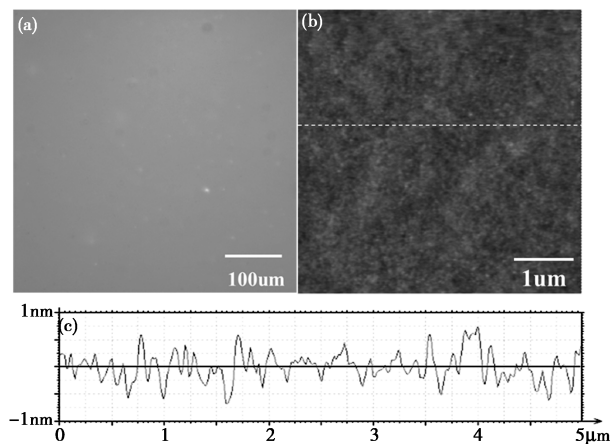


图4 PVA 纳米膜的表面显微镜图(a)与表面原子力显微镜图(b)以及表面高度图(c)。

通过高精度椭圆偏振光谱仪对上述所制备的 PVA 纳米膜厚度进行测定,并将提拉速率转换为毛

细数(C_a),其中毛细数定义为: $C_a = \eta v / \gamma$ 。式中 η 是溶液的黏度; v 为提拉速率; γ 为液体的表面张力。

将 PVA 纳米膜膜厚与 C_a 值作对数图,所得结果见图5。从图中可以看出,当 C_a 较小时(即低提拉速率下),薄膜厚度随着提拉速率的变化保持不变,厚度与提拉速率无关,这说明在低速下,薄膜厚度由挥发过程控制,与提拉速率无关;当 C_a 值增加(提拉速率升高)到一定值时,曲线发生转折,溶液浓度越低转折点对应的提拉速率越小。且转折后直线斜率为 $2/3$,薄膜厚度随着提拉速率增加而增加,薄膜厚度正比于 $C_a^{2/3}$,这与 Landau 等^[9]提出的式(1)理论相符。

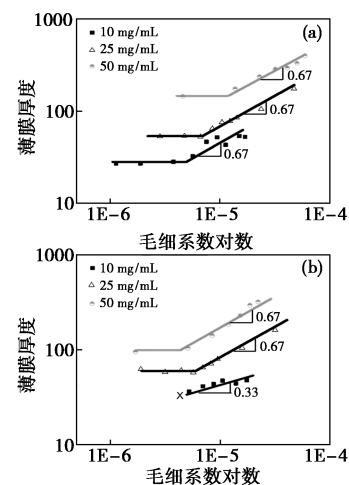


图5 PVA 纳米膜厚度与毛细数 C_a 对数的关系曲线图

[(a) $M_w = 94000$ PVA 溶液; (b) $M_w = 40000$ PVA 溶液]

$$h = 0.944l_c C_a^{2/3}, l_c = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}, C_a = \frac{\eta v}{\gamma} \quad (1)$$

式中, h 、 l_c 、 C_a 分别为液膜厚度、毛细长度和毛细数。对一特定溶液而言, 其毛细长度为一常数, 它由表面张力 γ , 密度 ρ 和重力加速度 g 共同决定。

$M_w = 40000$ PVA 溶液与 $M_w = 94000$ PVA 溶液所表现的规律一致。然而对于浓度为 10mg/mL 的 PVA 水溶液来说, 在较低的提拉速率下得不到纳米膜。这是由于在临界交叠浓度(17mg/mL)之下, 高分子链呈现孤立的线团, 当提拉速率较低时, 提拉过程中拖曳起的液体膜很薄, 固化后, 留在硅片上的高分子链非常少, 以至于不能相互贯穿形成一张完整的纳米膜。此外, 随着提拉速率的增加, 纳米膜厚度与毛细数 C_a 呈 1/3 次方的关系, 这可能是因为黏度很低的体系中, 其他流动模式如马兰格尼流动可能会显著影响膜的厚度。

3 结论

(1) 用浸渍-提拉法通过改变溶液浓度和提拉速率, 可以制备不同厚度的 PVA 纳米膜, 且无论从宏观上还是从微观上观察, 所得到的纳米膜都是均一平整的。因此, 合理地控制镀膜参数可以连续制备出大面积厚度精确可控的纳米薄膜。

(2) 膜厚与毛细数 C_a 的系统研究结果表明, 在高的提拉速率下, 纳米膜的厚度由液膜的厚度控制, 膜厚与毛细数 C_a 的关系符合 Landau-Levich 理论的标度; 而在低的提拉速率下, 纳米膜的厚度由溶剂的挥发速率控制, 与提拉速率无关。

参考文献

- [1] Cheng W L, Campolongo M J, Tan S J. Freestanding ultrathin nano-membranes via self-assembly [J]. *Nanotoday*, 2009, 4 (6): 482-493.
- [2] 王强, 刘隐春, 道康宁 PU 用脱模剂的性能及应用 [J]. *化工新材料*, 2010, 38(8): 39-42.
- [3] 胡建明, 余斌. 环保型水溶性脱模剂的研制 [J]. *邵阳学院学报*, 2012, 8(4): 60-64.
- [4] 陆艳红, 陈哲. 脱模剂的研究及应用 [J]. *硅谷*, 2009, 10(20): 148-149.
- [5] Zou X W, Qin T F, Wang Y, et al. Synthesis and properties of polyurethane foams prepared from heavy oil modified by polyols with 4, 4'-methylene-diphenylene isocyanate (MDI) [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114(1): 654-657.
- [6] 吴耀祖, 黄炳荣, 景宗梁. 第 3 代脱模剂和清洗剂及其应用 [J]. *铸造技术*, 2012, 32(12): 1709-1711.
- [7] Hou B, Cao Z, Chen W. A process for the preparation of emul-

- [2] Okamura Y, Kabata K, Kinoshita M. Free-standing biodegradable poly(lactic acid) nanosheet for sealing operations in surgery [J]. *Adv Mater*, 2009, 21(43): 4388-4392.
- [3] Yuan J, Liu X, Akbulut O. Superwetting nanowire membranes for selective absorption [J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(6): 332-336.
- [4] Takeoka S, Okamura Y. Patchwork coating of fragmented ultra-thin films and their biomedical applications in burn therapy and antithrombotic coating [J]. *Materials*, 2015, 8(11): 7604-7614.
- [5] Takeoka S, Sato N, Murata A, et al. Stretchable, adhesive and ultra-conformable elastomer thin films [J]. *Soft Matter*, 2016, 12(45): 9202-9209.
- [6] Greco F, Zucca A, Taccola S. Ultrathin conductive free-standing PEDOT/PSS nanofilms [J]. *Soft Matter*, 2011, 7(22): 10642-10650.
- [7] Reiter G, Hamieh M, Damman P, et al. Residual stresses in thin polymer films cause rupture and dominate early stages of dewetting [J]. *Nature Materials*, 2005, 4(10): 754-758.
- [8] Reiter G, Chang Y L. Viscoelastic thin polymer films under transient residual stresses: two-stage dewetting on soft substrates [J]. *Physical Review Letter*, 2008, 100(17): 178301-178304.
- [9] Landau L, Levich, B. Dragging of a liquid by a moving plate [J]. *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 1942, 17(1): 42-54.
- [10] Sebastien Roland, Christian Pellerin. Solvent influence on thickness, composition, and morphology variation with dip-coating rate in supramolecular PS-b-P4VP thin films [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(14): 4823-4834.
- [11] Macro Faustini, Benjamin Louis. Preparation of sol-gel films by dip-coating in extreme conditions [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(17): 7637-7645.
- [12] David Grosso. How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(43): 17033-17038.
- [13] Sebastien Roland, Robert E. Prudhomme, morphology, thickness, and composition evolution in supramolecular block copolymer films over a wide range of dip-coating rates [J]. *Macro Lett*, 2012, 1(1): 973-976.

收稿日期: 2016-12-19

(上接第 202 页)

- [3] 王强, 刘隐春, 道康宁 PU 用脱模剂的性能及应用 [J]. *化工新材料*, 2010, 38(8): 39-42.
- [4] 胡建明, 余斌. 环保型水溶性脱模剂的研制 [J]. *邵阳学院学报*, 2012, 8(4): 60-64.
- [5] 陆艳红, 陈哲. 脱模剂的研究及应用 [J]. *硅谷*, 2009, 10(20): 148-149.
- [6] Zou X W, Qin T F, Wang Y, et al. Synthesis and properties of polyurethane foams prepared from heavy oil modified by polyols with 4, 4'-methylene-diphenylene isocyanate (MDI) [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114(1): 654-657.
- [7] 吴耀祖, 黄炳荣, 景宗梁. 第 3 代脱模剂和清洗剂及其应用 [J]. *铸造技术*, 2012, 32(12): 1709-1711.
- [8] Hou B, Cao Z, Chen W. A process for the preparation of emul-

sified wax [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2007, 25 (11/12): 1549-1555.

- [9] 李冬, 董继学, 田小顺, 等. 半永久性脱模剂在轿车子午线轮胎生产中的应用 [J]. *轮胎工业*, 2010, 30(5): 303-306.
- [10] 周海滨. 用半永久性脱模剂帮助脱模及防止模具污染 [J]. *世界橡胶工业*, 2007, 34(1): 33-36.
- [11] Dowling E A, Hesselink L, Maefarlane R M, et al. A laser diode drive, three color, solid state 3-D display [C]. *Anaheim California: Optical Society of America Conference on Lasers and Electro-Optics*, 1996.
- [12] Du D X, Geng D C, Sun S J, et al. Surface tension measurement by the drop volume method [J]. *Key Engineering Materials*, 2012, 501: 407-412.

收稿日期: 2016-12-13