

界面诱导相分离和特殊相结构的生成

燕立唐, 谢续明*

(清华大学化学工程系, 教育部先进材料重点实验室, 北京 100084)

摘要: 界面诱导相分离是由界面润湿效应所诱发的共混体系非平衡相变现象。本文评述了相分离体系薄膜在界面作用下所表现出来的相形态、相变动力学、润湿层形成机理以及空间维数受限条件下所呈现出来的特殊相结构等。同时着重介绍了针对此现象进行数值模拟的基于 Cahn-Hilliard-Cook 方程的理论模型以及相应的模拟研究进展。

关键词: 界面诱导相分离; 润湿效应; 数值模拟; 特殊相结构

引言

近年来, 界面诱导相分离已成为高分子科学乃至软物质科学研究的前沿课题之一^[1~4]。所谓界面诱导相分离, 是指当靠近界面的共混体系中各组分对界面的润湿作用有差异时, 润湿作用较强的组分会在界面附近富集, 形成润湿层, 靠近润湿层的位置则形成该组分的消耗层(见图 1), 同时在垂直界面方向上形成各组分浓度的涨落波, 并随时间增长逐渐向本体方向渗透^[2]。这一现象所引发的相结构及演化动力学的改变在空间受限的共混体系薄膜中尤为明显。有关此现象最早的实验观察之一是由 Jones 等^[5]报道的, 而 Puri 等^[6]较早地报道了相应的数值模拟研究模型和模拟结果。

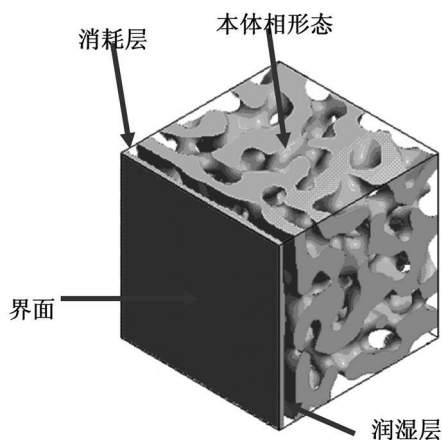


图 1 界面诱导相分离的相结构示意图

Figure 1 Scheme of surface directed phase separation structure

界面诱导相分离开辟了新的调控共混体系相分离动力学和设计特殊相结构的途径, 对于该现象的研究有着非常重要的现实意义。共混体系薄膜的润湿和反润湿行为决定了薄膜的稳定性^[7]。经过化学修饰后的图案化界面可以用来制得纳米尺度的规整相分离结构, 同时也是软印刷等纳米制造技术的基础^[8,9]。界面润湿行为在涂料、油漆等工业产品的使用中也广泛存在。近年来, 界面润湿现象的研究逐渐在生物物理学和纳米医学的研究中受到关注, 研究的范围涵盖了从生物相容性到能够对温度、离子浓度和 pH 值等环境因素响应的智能界面的制备^[10,11]。这些研究对于理解生物大分子、细胞等复杂生物体系

基金项目: 国家自然科学基金(基金号: 20174022, 10334020, 20874056)和博士点基金(No. 200800030047)资助;

作者简介: 燕立唐, 现在美国匹兹堡大学进行博士后工作; 谢续明, 教授, 研究方向为高分子物理化学及新型材料;

* 通讯联系人: E-mail: xxm-dce@tsinghua.edu.cn.

的输运、复杂且精确自组装等诸多现象有着重要的意义。

共混体系薄膜是验证包括润湿现象在内的诸多平均场理论的理想体系,对于该体系在界面影响下所表现出来的行为的研究有着非常重要的理论意义^[3]。尽管共混体系并不限定在聚合物体系,但聚合物共混体系中各组分的链长可以改变,长链分子的扩散运动比较缓慢同时涨落较小,这些都对验证平均场理论较为有利。目前有关此现象相变动力学模拟的平均场模型大多基于 Cahn-Hilliard-Cook (CHC) 方程,所使用的自由能模型则包括了 Ginzburg-Landau (GL) 模型^[6,12~14] 和更适合高分子体系的 Flory-Huggins-de Gennes (FHdG) 模型^[15,16]。基于这些模型的数值模拟结果在理解和预报界面润湿现象中的相变动力学、润湿层形成机理以及特殊相结构的生成方面起到了非常重要的作用。随着凝聚态物理学和高性能计算技术的发展,涵盖微观、介观乃至宏观尺度的多尺度计算模拟方法也逐渐在这一领域中得到应用^[17~20]。

本文首先将简要评述界面诱导共混体系相分离的实验工作进展,而后简要介绍针对此现象进行数值模拟的基于 CHC 方程的理论模型,随后着重评述应用数值模拟方法在理解和预报界面诱导共混体系相形态、相变动力学、润湿层形成机理以及空间维数受限条件下所呈现出来的特殊相结构等方面的研究进展。最后对于该领域未来的研究方向给出一些建议。

1 界面诱导相分离的实验研究

有关界面诱导相分离现象的实验研究可以追溯到上世纪 80 年代。Jones 等^[5,21] 在研究聚(乙烯-丙烯)(PEP)共聚物和氘代(d-PEP)两相中的一相(d-PEP)对界面浸润性较强情况下 PEP/dPEP 共混体系的相分离时,发现虽然远离界面的本体内是各向同性的旋节相分离结构,然而靠近界面的相分离结构却产生了明显的变化,表现为组分浓度沿垂直于界面的方向发生大规模涨落,而且涨落波逐渐向本体方向渗透(见图 2)。从此以后,针对此现象涌现了大量的实验研究工作^[22~32],这些实验工作对于揭示界面诱导相分离的相形态、相变动力学和润湿层形成机理等有着十分重要的推动作用。

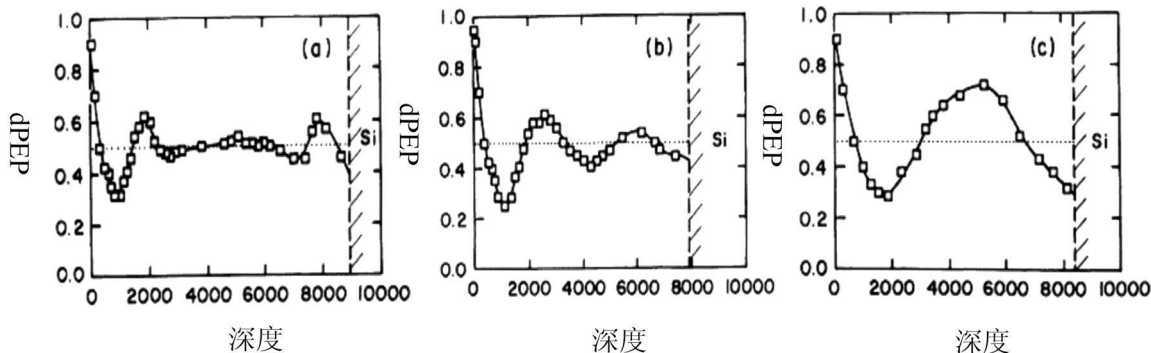


图 2 d-PEP 组分含量随薄膜垂直深度变化曲线

(a)19200s; (b)64440s; (c)172800s^[5]

Figure 2 Volume fraction vs depth profiles of d-PEP

(a)19200s; (b)64440s; (c)172800s^[5]

1.1 界面诱导相分离的相形态

界面诱导作用下的相分离形态一直是非常受关注的研究课题。在界面的诱导作用下,薄膜相分离的形态会发生很大的变化。比较典型的特征是在靠近界面的位置形成润湿组分的富集层,也即润湿层,靠近润湿层的位置则会形成润湿组分的消耗层。与此同时,另外一组分却向远离界面的方向偏析,在一定的膜厚下还会观察到相反转现象^[22]。

Bruder 等^[23] 研究了氘代聚苯乙烯/溴化聚苯乙烯(dPS/PB_{rx}S)共混物薄膜在不同基板上退火过程中的旋节相分离。在氧化硅基板上,由于 dPS、PB_{rx}S 均对氧化硅不润湿,初始 dPS 在薄膜表面形成富集相层,随后发展成柱状微区结构,且延伸至另一界面。而在铬基板上,由于 PB_{rx}S 润湿铬基板,共混物薄

膜退火后则会形成了双层结构,即 dPS 在薄膜表面形成富集相,而 PBrxS 在铬基板表面形成润湿层。由此可见基板表面的性质对共混物薄膜结构具有十分重要的影响。

Walheim 等^[24]研究了 Spin-Coating 制备得到的 PS/PMMA 共混物薄膜中的微区结构。他们使用原子力显微镜结合选择性溶剂刻蚀获得了薄膜微区结构的三维信息,并选择了三种溶剂和三种基板分别研究了溶剂及基板对薄膜相形态和表面结构的影响。结果表明,基板表面能及两组分在共溶剂中的相对溶解度都会对薄膜相形态及表面结构产生强烈影响,薄膜相形态的形成是组分对基板的选择性沉积和相分离过程共同作用的结果。另外,由 Spin-Coating 制备得到的共混物薄膜远离热力学平衡态,因此在退火过程中薄膜相形态会发生较大的变化。

1.2 润湿层形成机理

界面诱导相分离的润湿层的形成机理也是实验研究人员普遍关注的课题。长期以来在这方面还存在许多的争议。Wiltzius 等^[25]采用光散射测量了聚异戊二烯(PI)和聚乙烯丙烯(PEP)共混体系相分离的润湿层演化动力学,发现润湿层厚度的增长与时间的标度指数是 $3/2$ 。他们将这种机理解释为与相结构粗化相关的快模式。但是多数研究者认为这实际上是水力学效应导致的^[26]。为了进一步了解润湿层的形成机理,Krausch 等^[27]研究了相容性较好的 PEP 与其氧化物 d-PEP 共混体系,发现润湿层厚度的增长与时间的标度指数是 $1/3$,也即典型的 Lifshitz-Slyozov (LS)机理。同时,他们还利用动态标度理论证实了自己的研究结果。然而,Steiner 等^[28]在具有短程作用的界面诱导相分离体系实验中观察到润湿层厚度的增加与时间的对数成正比,也即符合对数增长机理。

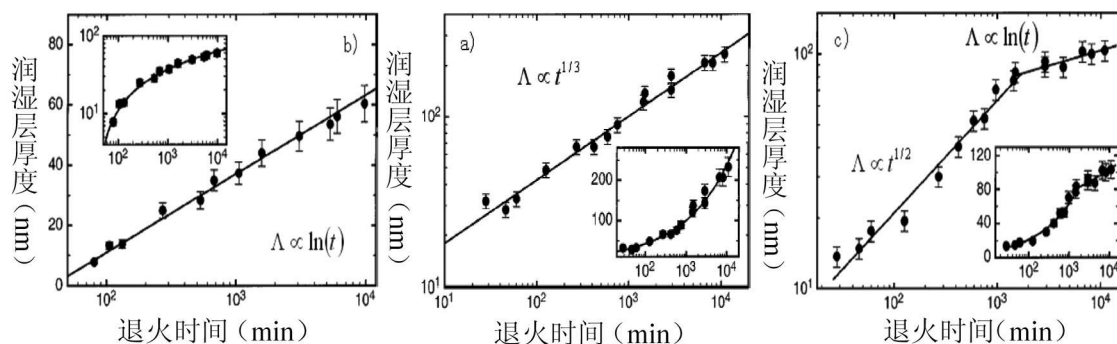


图 3 不同冷却深度下润湿层厚度增长曲线

(a) $\epsilon=2.4$; (b) $\epsilon=0.44$; (c) $\epsilon=0.06$ ^[29]

Figure 3 The evolution of the surface excess as a function of annealing time

(a) $\epsilon=2.4$; (b) $\epsilon=0.44$; (c) $\epsilon=0.06$ ^[29]

在这一方面,Geoghegan 等报道了一个比较系统地实验研究工作^[29]。他们运用中子反射技术测量了氧化聚苯乙烯(d-PS)/聚 α 甲基苯乙烯(P α MS)共混体系相分离过程中润湿层形成机理与冷却深度的关系。如图 3 所示,随着冷却深度的逐步下降,润湿层的形成会从 LS 机理转变到对数增长机理。更加有趣的是,当冷却深度进一步下降时,在出现对数增长机理之前,润湿层的厚度增加与时间的标度指数接近 $1/2$,也即典型的扩散限制增长机理。动态标度理论结果进一步证实了这些润湿层增长机理存在的可能性。他们在随后发表的一篇综述文章中对这些结果作了进一步的分析^[3]。随着冷却深度的改变,本体呈现不同的相分离形态、润湿动力学和相分离动力学之间的关系也随之改变,进而引发了不同的润湿层形成机理。这表明通过改变本体的相分离形态,可以有效地对润湿层形成的机理进行调控,从而有效地控制薄膜的稳定性。这些基于实验结果得到的机理后来得到了模拟和理论分析的进一步验证^[15]。

1.3 膜厚对表面诱导相分离形态和动力学的影响

膜厚对界面诱导相分离的形态及演化动力学也有着十分重要的影响。一方面,膜越薄,界面润湿产生的诱导作用会更加容易的影响到另一个界面的相分离;另一方面,膜越薄,相分离的空间从三维逐渐过渡到近似二维,出现所谓的受限相分离。

Krausch 等^[30]研究了 PEP/dPEP 共混物薄膜中旋节相分离的膜厚依赖性。他们检测了共混物薄膜在两相区的相分离行为,发现随着膜厚的减小,由高分子/空气和高分子/基板两个界面诱导的两种不同的旋节相分离波动会产生干涉效应。当膜厚低于临界值时,相结构的粗化过程与膜较厚时的行为差别较大。

Tanaka 等^[31]采用 AFM 和 X 射线光电子能谱(XPS)研究了 PS/PMMA 共混物薄膜表面形貌的膜厚依赖性。研究发现,PS/PMMA 共混物薄膜厚度为 $25\mu\text{m}$ 时,由于 PS 组分具有较低的表面能,在聚合物/空气界面形成 PS 的富集层,而在薄膜本体中形成清晰的宏观相分离结构;PS/PMMA 共混物薄膜厚度为 100nm 时,薄膜表面出现清晰的相分离结构,这是由于膜超薄,溶剂分子快速挥发导致链段运动冻结,因此在高分子/空气界面无法形成 PS 的富集层;厚度为 10.2nm 的 PS/PMMA 二维超薄膜中并没有明显的相分离结构;当厚度小于 10.2nm ,薄膜中又再次出现了明显的相分离结构,其微区尺寸为几百个纳米。二维超薄膜表面相形态的形成与膜厚对相互作用参数以及高分子链缠结程度的影响有关。

Sung 等^[32]用光学显微镜测量了 PS/PB(聚丁烯)薄膜的相分离演化动力学,发现当薄膜较厚时,相结构的特征尺度与时间的标度指数为 1,呈现典型的水力学作用机理。但是,当膜厚减小到一定程度时,他们发现时间标度指数从 1 转变成 $1/2$,表明膜厚对界面诱导相分离中相形态演化的动力学机理有着很大的影响。

2 界面诱导相分离的数值模拟

近年来,随着凝聚态物理学和计算机技术的快速发展,共混体系的相形态、演化动力学及流变学行为的理论研究得到进一步深入。计算机模拟技术已经成为同实验手段同等的科学研究方法,在对实验现象的解析、预报和理论的推导、验证方面得到了广泛应用。计算机模拟技术自然也是研究界面诱导相分离现象的有力工具。

实际上,自从 Puri 等^[6,12,13]最早建立介观动力学模型对界面诱导相分离开展理论模拟研究以来,计算机模拟和理论分析技术便在这一研究领域得到了广泛应用,并取得了一系列结果。一些新的模拟手段,包括微观尺度的分子动力学(MD)^[17,18]、蒙特卡罗(MC)^[19],介观尺度的耗散粒子动力学(DPD)^[20]、平均场理论模型^[15,16]、元胞动力学(CDS)^[14]等不断应用到该现象的理论研究中,大大促进了对这一物理现象的理解、认识和预报能力。下面我们着重对有关界面诱导相分离的数值模拟模型和模拟结果的研究进展作简要评述。

2.1 界面诱导相分离的数值模拟模型

界面诱导相分离理论模型的构建思路是将界面场耦合进常用的相分离动力学模型中,再设置合理的边界条件。因此,界面诱导相分离理论模型一般由两部分组成:一部分是相分离演化的动力学模型,这是基础;另一部分是界面场作用的数学物理描述。

2.1.1 理论模型中界面场的构建 根据界面与相分离体系作用范围的不同,在模型构建中一般将来自界面的诱导作用区分为短程作用^[33]和长程作用^[34]。短程作用是指界面的诱导作用仅仅在与相分离体系接触的界面位置起作用,而长程作用则是在此基础上借助分子之间的范德华力向本体方向进一步延伸进去。大部分界面诱导相分离体系既有短程作用又有长程作用,但是有的体系则是仅有短程作用,例如 d-PS/P α MS 共混体系^[29]。

几乎所有的界面诱导相分离理论模拟文献中所用长程作用的物理表述都是向本体方向呈现指数衰减的模型^[14,34],例如,Puri 和 Binder^[34]建立的长程作用模型为

$$V(Z) = \begin{cases} -h_1, & Z < 1 \\ -\frac{h_1}{Z^n}, & Z > 1 \end{cases} \quad (1)$$

这里 Z 为垂直方向远离界面的距离, h_1 为界面场强, n 为衰减指数。

比较常用的界面场短程作用模型是 Puri 和 Binder 在 1994 年报道的^[33]。他们从微观原子尺度出

发,借助格子模型,综合考虑同一组分之间、不同组分之间以及不同组分各自与基板之间的相互作用,得到了短程作用的微观 Hamilton 表达式,即

$$H = \sum_{i \neq j} [c_i c_j \delta_{AA}(r_i r_j) + c_i (1 - c_j) \delta_{AB}(r_i, r_j) + (1 - c_i) c_j \delta_{AB}(r_i, r_j) + (1 - c_i)(1 - c_j) \delta_{BB}(r_i, r_j)] + \sum_j [v_A(r_i) c_i + v_B(r_i)(1 - c_i)] \quad (2)$$

这里 δ_{AA} 、 δ_{BB} 和 δ_{AB} 分别代表 A 原子之间、B 原子之间和 AB 原子之间的相互作用; r_i 和 r_j 表示原子的位置; v_A 和 v_B 分别表示界面场对 A 原子和 B 原子的作用; c_i 和 c_j 用来指示相应位置原子的种类,如果是 A 原子在 i 处, $c_i = 1$, 反之 $c_i = 0$ 。该表达式从微观尺度描述了界面场的短程作用,仅适用于分子动力学和蒙特卡罗方法等分子尺度的模拟计算,因此必须将其进一步拓展到介观尺度。运用 Kawasaki 的辛自旋(Ising Spin)理论,可进一步得到该微观模型的平均场表达式,详细的推导过程这里不再赘述。在平均场表达式基础上,经过进一步的理论拓展,省去不必要的项,便可得到如下约化的短程作用偏微分方程表达式:

$$\frac{\partial \phi(R, Z_0, \tau)}{\partial \tau} = -h_1 - g\phi(R, Z_0, \tau) + \gamma \frac{\partial \phi(R, Z, \tau)}{\partial Z} \Big|_{Z=Z_0} \quad (3)$$

这里 Z_0 表示界面所处的位置, τ 是约化的时间。 h_1 , g 和 γ 是与界面势有关的参数。Puri 和 Binder 进一步计算出与上述三个参数关联的界面场短程作用静态润湿相图。

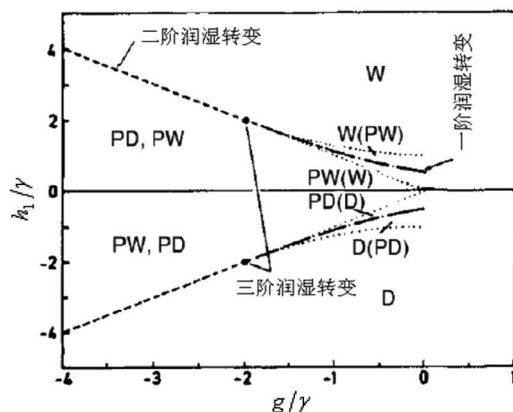


图 4 界面场短程作用的静态润湿相图^[33]

Figure 4 Phase diagram for phenomenological model of Eq (3) for wetting and drying^[33]

图 4 是根据式(3)计算出的界面场短程作用静态润湿相图。这里 W (Wetting) 表示完全润湿, D (Drying) 表示完全不润湿, PW (Partial Wetting) 表示部分润湿, PD (Partial Drying) 表示部分不润湿, 实际上 PW 和 PD 表示同一物理现象。需要特别指出的是点线(···)之间区域表示的是从部分润湿到完全润湿的亚稳态区域。从图上可以清晰地看出界面从部分润湿到完全润湿的界限, 以及一阶、二阶和三阶润湿转变出现的范围。该相图对于界面诱导相分离的理论分析和计算模拟有着十分重要的指导作用。

除了上述短程作用的数学模型外, Marko^[14] 还用狄拉克函数来表示界面场短程作用, 即 $h_1 \delta_{Z, 1/2}$, 这里 $\delta_{Z, 1/2}$ 即为狄拉克函数, 它的物理意义实际上是指界面场只对与其靠近位置的相分离体系起作用。

2.1.2 常用的界面诱导相分离数学模型 与描述一般共混体系相分离动力学的模型相似, 界面诱导相分离相形态演化的动力学模型仍然是基于 CHC 模型。对于不可压缩的小分子共混物或者对两相界面自由能要求不高的共混体系, 自由能一般选用具有双势阱形式的 1-4 Landau 自由能, 这时的 CHC 方程又被称为时间依赖 GL (Time-Dependent Ginzburg-Landau, TDGL) 方程。此时的界面诱导相分离动力学模型为^[33, 34]

$$\frac{\partial \varphi(R, Z, \tau)}{\partial \tau} = -\Delta^2 \left[\varphi(R, Z, \tau) - \varphi(R, Z, \tau)^3 + \frac{1}{2} \Delta^2 \varphi(R, Z, \tau) - V(Z) \right] \quad (4)$$

这里 $\varphi(R, Z, \tau)$ 是序参数 (Order Parameter), 定义为两组分的浓度差, 即 $\varphi = \phi_A - \phi_B$; $V(Z)$ 表示界面场的长程作用, 其形式见式(1); Z 为远离界面的垂直距离, τ 是约化的时间。

然而, 需要指出的是, 当 TDGL 方程中各参数值确定时, 该模型所模拟体系的冷却深度 (Quench Depth) 就相应地确定下来, 一般来说是自由能处于失稳状态时的某一冷却温度。TDGL 模型很难用来模拟不同冷却深度情况下的界面诱导相分离现象。另一方面, 高分子共混体系两相之间相界面的物理描述要比小分子共混体系复杂得多, 因而以 TDGL 方程为基础模型在模拟界面诱导高分子共混体系相分离时有明显的局限性。为了克服 TDGL 模型的上述局限性, 有必要将 Landau 自由能泛函换成更适合描述高分子共混体系的 FHdG 自由能泛函。将 FHdG 模型耦合进 CHC 方程, 再将式(3)形式的界面场模型耦合进去, 便可得到如下新的模型^[15,16]

$$\frac{\partial \phi(\vec{r}, \tau)}{\partial \tau} = M \Delta^2 \left\{ \frac{\chi_c}{2(\chi_f - \chi_c)} \ln \left(\frac{\phi}{1-\phi} \right) - \frac{2\chi\phi}{\chi_f - \chi_c} + \frac{2\phi-1}{36\phi^2(1-\phi)^2} (\Delta\phi)^2 - \frac{1}{18\phi(1-\phi)} \Delta^2 \phi \right. \\ \left. + \left[-h_1 - g\phi + \gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right]_{z=z_0} \delta(z) \right\} + \eta(\vec{r}, \tau) \quad (5)$$

这里时间尺度 t 和空间尺度 r 分别采用如下约化形式

$$\tau \rightarrow NM(\chi_f - \chi_c)^2 t / l^2, \vec{r} \rightarrow (|\chi_f - \chi_c|)^{1/2} r / l \quad (6)$$

式(5)中 χ_c 是相图上临界点处的 χ 值, χ_f 是冷却深度的最大值。 χ_c 是组分平均浓度 ϕ_0 对应的旋节线上的点, 其具体值可按照式 $\chi_c = 1/[2N\phi_0(1-\phi_0)]$ 计算。狄拉克函数 $\delta(z)$ 确定了界面场只对靠近界面位置的相分离体系起作用。式(5)的边界条件可由截面处浓度和通量守恒得到, 也即

$$\Delta(\phi)_{z=z_0} = 0, \quad \Delta J|_{z=z_0} = 0 \quad (7)$$

这里 J 是体系的通量, $J = \Delta \delta F / \delta \phi$ 。

2.2 界面诱导相分离的数值模拟进展

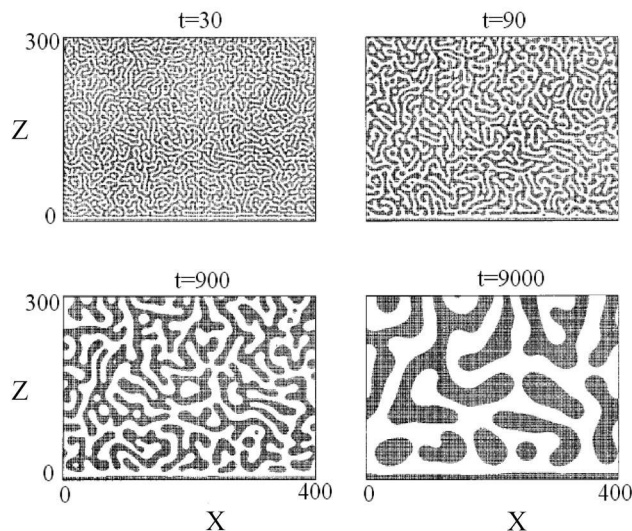


图5 临界条件下界面诱导相分离动力学演化过程^[34]

Figure 5 Evolution pictures for surface directed spinodal decomposition in binary mixture

2.2.1 界面诱导相分离形态和动力学 Puri 等运用 TDGL 形式的模型首先模拟了界面场长^[34]、短^[33]程作用下的共混体系相分离形态和演化动力学。模拟得到的二维空间内相分离动力学演化过程见图5。可以看出与本体内相比界面附近的相形态产生了明显的变化。界面附近的序参量产生了明显的波动, 相结构变为 A 富集层, B 富集层相互交替直至到本体中形成各向同性的相分离结构。随着时间的演化, 组分的涨落逐渐向本体方向渗透, 这与实验结果是一致的。在平行于界面方向的断面上图样的演化随时间的增长先为典型的蒸发-凝聚机理, 即 LS 增长机理, 表现为特征长度的增长与时间的标度指数为 $1/3$; 而后却转折为 $1/2$, 为扩散限制增长机理, 而且距离界面越远, 转折出现的时间越晚。这表明界面场的影

响是一个逐渐渗透的过程。然而,垂直于界面方向断面上的特征长度随时间增长却变慢,表明界面的诱导作用使得相结构产生了沿平行于界面方向的取向。

在对 TDGL 方程进行修正的基础上,Marko^[14]也推导出了描述界面诱导相分离演化动力学的理论模型,并且采用 CDS 方法对该模型进行数值离散,系统地模拟研究了两相共混体系的界面诱导相分离动力学以及热噪声对其的影响。结果表明,随着噪声和界面场强度的变化,润湿组分可以实现从对界面的完全润湿到部分润湿的转变。润湿层的形态也相应的从盘状(Plating)转变到颗粒状(Surface Droplet)。这个转变的界限是 $G \approx H^2$, 这里 G 是噪声强度, H 为表面场强度。这一结果后来得到 Geoghegan 等的实验证实^[29]。

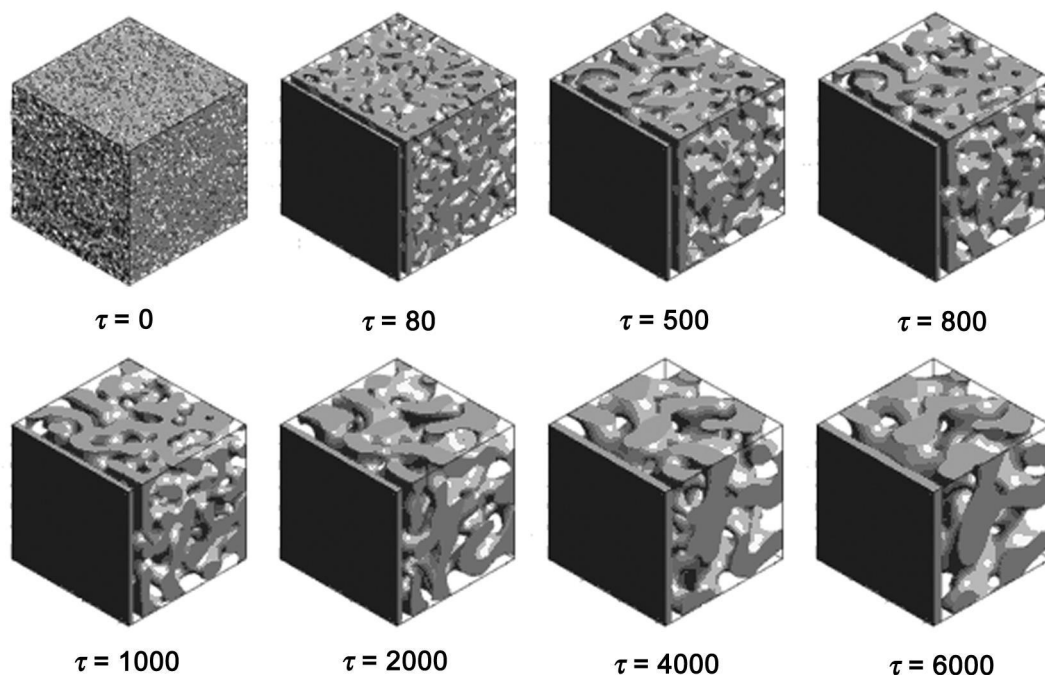


图 6 3D 空间内共混体系基界面诱导相分离的形态随时间演化图^[37]

Figure 6 Simulated pattern evolution of surface-directed spinodal decomposition in 3D with $Ha=0.4$

需要指出的是,上述理论模拟工作是在垂直于界面方向的二维空间内进行的。这种情况下尽管润湿层的形成机理和垂直于界面方向上的相分离形态及演化动力学可以得到很好的研究和表征,但是囿于空间的限制,却不能对平行于界面断面上的相行为进行充分的研究,这主要是因为:一方面,在二维条件下进行的模拟不能观察到平行于界面断面上的相分离形态,因而就不能对界面诱导作用所引发的浓度涨落有一个直观的认识。同时,实验研究中运用扫描电镜和原子力显微镜等仪器所观察到的相分离形态主要是平行于界面断面上的,然而二维空间内的数值模拟却不能给出该断面上比较明晰的相分离形态和演化动力学信息;另一方面,在二维数值模拟中,对平行于界面断面上相分离演化动力学进行研究的主要途径是通过侧平均关联函数求取平行于界面方向的特征长度,从而进一步研究相分离演化的动力学机理。但是,这样求取的特征长度不能完全涵盖整个断面上相分离的信息,因此有很大的局限性。为了解决上述问题,Yan 等^[35]将界面诱导相分离数值模拟的空间从二维拓展到了三维,从而更加全面地分析了界面诱导相分离中浓度的涨落,相形态的演化(见图 6)和润湿层的形成机理等。通过一系列三维空间内的 CDS 模拟,他们还考察了长、短程作用和不同强度的界面场对相分离形态、演化动力学及润湿层形成机理等的影响^[35~37]。

冷却深度是影响相分离形态的一个非常重要的因素。可以预见,当冷却深度改变时,界面诱导相分离的相形态、演化动力学以及润湿层形成机理等都可能发生改变。事实上 Krausch 等在实验中就观察到了润湿层形成机理随冷却深度改变而变化的情况^[3,29]。Yan 等^[15]通过将 FHdG 自由能泛函和界面场理

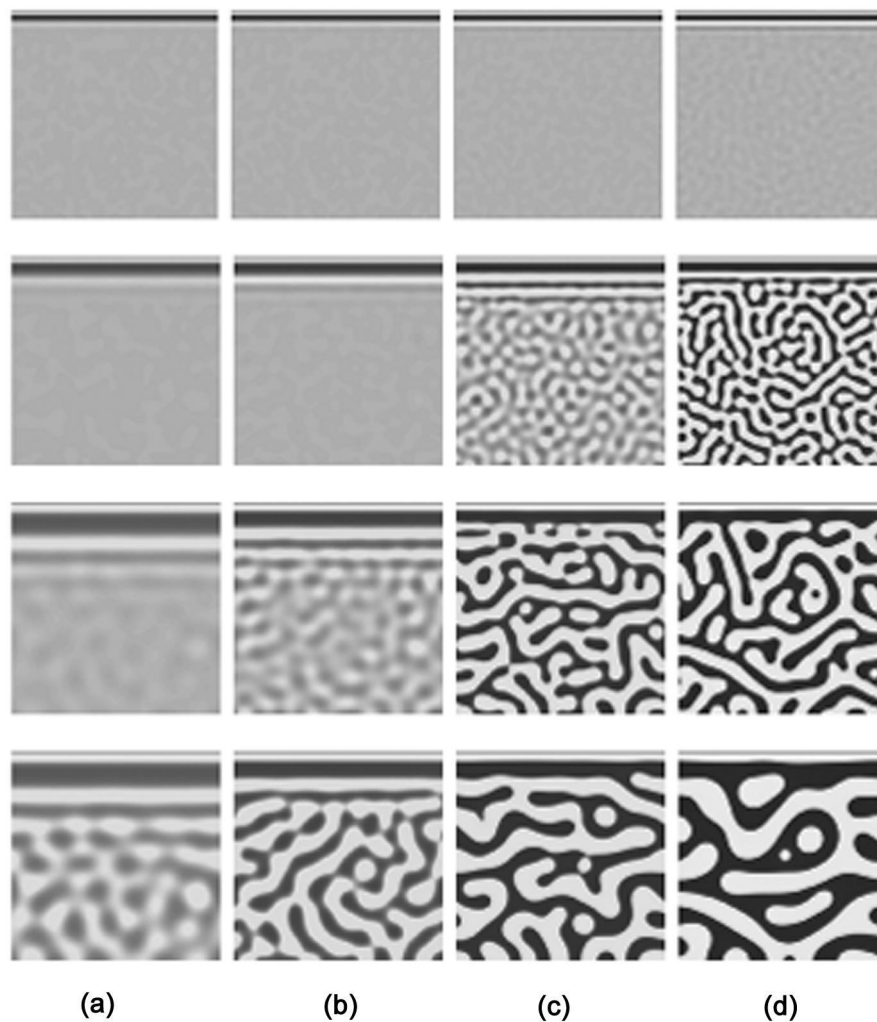


图7 冷却深度较浅时不同冷却深度下相形态的演化图。从a到d: $\epsilon=0.005, 0.01, 0.02, 0.03$ 。
从上到下: $\tau=50, 500, 5000, 10000$ ^[15]

Figure 7 Development of the polymer morphology with different values of ϵ , following shallower quench depths.
 $\epsilon=0.005$. B) $\epsilon=0.01$. C) $\epsilon=0.02$. D) $\epsilon=0.03$. $\tau=50, 500, 5000, 10000$ ^[15]

论耦合进CHC方程(式(5)),模拟了不同冷却深度下高分子共混体系的界面诱导相分离形态。图7给出了冷却深度 $\epsilon=(\chi-\chi_c)/\chi_c$ 从0.005增加到0.03时界面诱导高分子共混体系相分离的形态演化图。结果表明冷却深度可以用来调控本体相分离的形态,同时也相应地改变了界面场势和本体化学势之间的对比,最终影响了润湿层的形成机理,这一点我们将在下一部分作详细介绍。

上述研究都是在临界条件,也即两组分含量相同时进行的。对于组分含量不相同的过临界条件,相结构的演化遵循成核增长动力学机理,因而相分离的动力学过程与临界条件下有很大的区别。Puri等^[38,39]通过设定不同的初始条件,对过临界条件下的界面诱导相分离动力学过程进行了模拟研究。结果表明,当界面的选择性浸润组分不同时,相分离动力学会产生明显的区别。当少组分优先浸润界面时,靠近界面的相结构会沿着平行于界面方向产生明显的分层,这一点与临界条件下的相结构变化相似。然而当多组分优先润湿界面时,靠近界面的相分离结构却没有明显的分层。运用基于CHC-FHdG理论的模型,Yan等^[40,41]也得到了相似的模拟结果。同时,他们还观察到了界面诱发生成核现象(见图8)。

2.2.2 界面诱导相分离润湿层的形成机理 长期以来,对润湿层形成机理的研究一直是界面诱导相分离研究的重点和难点。润湿层演化动力学往往受到多种外界条件的综合影响,如果其中一个条件改变润湿层的形成和增长就可能表现出不同的机理。目前已报道的润湿层形成和增长的机理有很多,例如表面

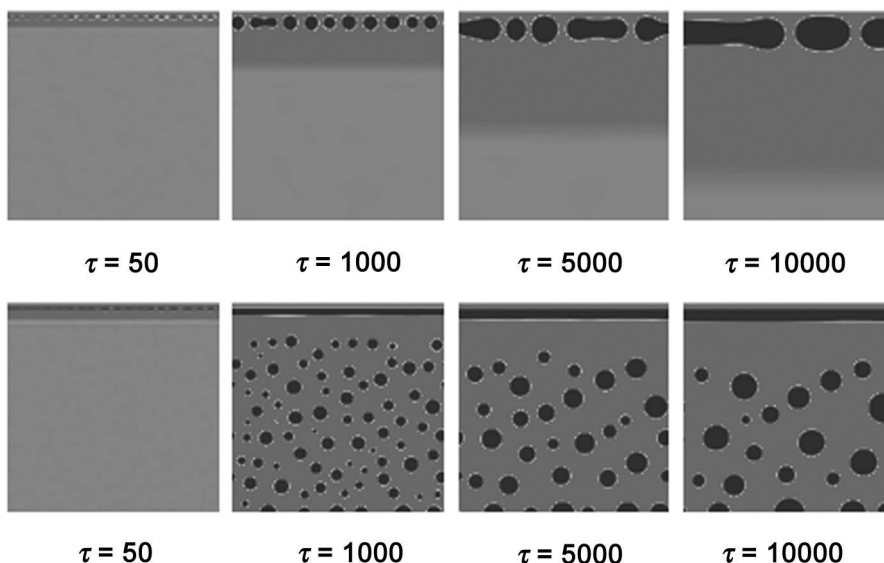


图 8 多组分($\phi_0=0.65$)优先润湿基板时不同冷却深度下相形态的演化图
上: $\epsilon=0.1$, 下: $\epsilon=0.12$ ^[40]

Figure 8 Development of the polymer morphology when the majority component is preferred by surface

势依赖(Surface Dependant Potential)^[34], 蒸发-凝聚(LS)^[14], 扩散限制^[29]以及对数增长机理等^[33]。

Puri 等采用基于 TDGL 理论的模型模拟临界条件下界面诱导相分离现象时发现, 在短程界面势作用下^[33], 润湿层的生长与时间呈对数标度关系。而在长程界面势作用下, 润湿层厚度的增长与时间的标度关系随着界面势强度的变化而变化, 但变化幅度不大, 实际上都遵循表面势依赖增长机理^[34]。然而, Marko^[14]利用 CDS 方法得到的模拟研究结果却表明, 临界条件下润湿层的生长机理可能是蒸发-凝聚机理。Puri 等^[38,39]进一步研究了过临界条件下润湿层的形成机理。发现当多组分优先浸润基板时, 润湿层厚度的增长与时间呈现表面势依赖标度关系。然而当少组分优先浸润基板时, 润湿层厚度的增长与时间首先呈现表面势依赖标度关系, 而后又转变为蒸发-凝聚增长机理。

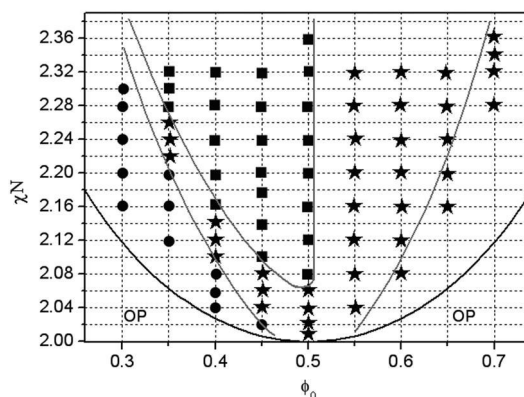


图 9 界定润湿层形成机理与冷却深度和组分浓度之间关系的相图

这里(●)扩散限制机理(★)对数增长机理(■)LS 机理(OP) One Phase Region。

红线为润湿层演化机理之间的界限。蓝线以下为表面诱发成核区^[40]

Figure 9 The diagram illustrating the regimes of the growth law for the wetting layer

(●)pure diffusion limited growth law (★)logarithmic growth law (■)L-S growth law (OP) One Phase Region

为了彻底理清润湿层形成机理与组分含量和冷却深度之间的关系, Yan 等^[40]采用基于 CHC-FHdG 理论的动力学模型对这一现象作了较为系统的模拟研究, 最终绘制了润湿层形成机理与这两个因素之间

关系的相图(见图9)。在过临界条件下少组分优先润湿界面时,润湿层形成机理可以分成三个区域,即扩散限制区、对数增长区和LS区。在扩散限制区内,本体中没有发生相分离。因此润湿组分向润湿层的扩散几乎不受任何影响,本体就像润湿组分的仓库一样源源不断的向润湿层提供原料,所以润湿层厚度才得以较快的速度增长,此时润湿层厚度的增长与时间的标度指数为 $1/2$ 。在对数增长区内,本体内开始出现轻微的分相。相分离过程在一定程度上阻碍了本体内润湿组分向润湿层扩散,因而润湿层增长的速度下降,润湿层厚度与时间的标度指数也相应地从 $1/2$ 下降到与时间的对数成正比。在LS区内,由于冷却深度较深,润湿层的界面出现了较大的波动,同时在初始阶段本体内便出现了明显的相分离。这时润湿层和本体内的相分离遵循同样的动力学演化机理,即LS机理,润湿层厚度的增长与时间的标度指数为 $1/3$ 。

从图8上还可以看出,这三种润湿层演化机理的范围会受到过临界程度的较大影响。很明显,过临界程度越大,扩散限制区的范围就越大。当初始平均浓度小到一定值后,本体内相结构很难成核,因而不会发生相分离,结果润湿层的演化几乎只遵循扩散限制机理。由此看来,润湿层形成机理受到过临界程度和冷却深度的双重影响。因而我们可以运用这两个因素来调控润湿层的形成机理和演化动力学^[40,41]。

当多组分优先润湿基板时,相分离形态呈现如图7所示的两种形态,即界面诱发成核和一般的成核生长。Yan等的模拟结果表明,当初始平均浓度确定时,界面诱发成核仅发生在特定的冷却深度区域内^[40,41]。随着初始平均浓度的改变,界面诱发成核出现的范围也随之改变。图8中蓝线下面的区域即为界面诱发成核所对应的区域。可见,过临界程度越大所对应的界面诱发成核区域就越大。

2.2.3 空间受限界面诱导相分离—特殊相结构的形成 所谓空间受限是指体系的物理性质或某些参数只在特定的空间维数内发生变化。例如,在一个极细的管中的界面诱导相分离可以认为是一维受限的情况^[42]。而处于两个界面之间超薄膜内的相分离是二维受限的典型例子(垂直于界面方向)^[32]。经过化学修饰后的图案化界面也能诱发二维受限的界面诱导相分离(平行于界面方向)^[8,9]。在空间受限条件下界面诱导相分离的形态和演化动力学都会发生很大的改变,导致了特殊相结构的形成。

Das等^[17,43]运用Langevin方程和分子动力学方法研究了受限薄膜的界面诱导相分离。结果表明,润湿组分完全或部分浸润界面不仅取决于界面场的强度,还受到薄膜厚度的影响。Xia等^[44]将液晶张量函数耦合进TDGL方程,模拟了含高分子液晶的共混体系在两个基板限制下界面诱导相分离的动力学过程。他们综合考察了冷却深度和受限尺寸(膜厚)改变下的相分离形态。结果表明,由于界面的诱导作用,在靠近界面的位置会形成有序的液晶相。而且,界面场强度越大,有序的液晶相结构出现的范围也越大。当膜厚小到一定程度时,可以观察到周期性的相分离结构。

Yan等^[45~47]采用基于CHC-FHdG理论的模型系统模拟研究了两步冷却界面诱导相分离现象。当第一步冷却深度处于扩散限制区,第二步冷却深度处于LS区时,观察到了界面诱发的层状相分离结构^[46]。经过对层状相分离结构的形成原因,演化动力学机理以及表征方法的详细研究,发现层状相分离结构形成的主要原因是处于平衡态的第一步冷却改变了界面势与本体化学势之间的竞争,本体化学势受到抑制,界面化学势占据了主导地位,因而界面所诱发的各向异性浓度涨落能够非常容易的向本体方向渗透,最终导致在本体内形成规则的层状相分离结构,如图10所示。层装相分离结构演化的动力学过程形式上表现为聚结和湮灭两种形式,实际上这两种形式下层厚度的增长都遵循对数增长机理,这表明层状相结构的形成是一维绞结动力学(one-dimensional kink dynamics)^[46,47]过程。

近年来,有关图案化界面上高分子共混体系相分离的研究日益引起高分子科学家的浓厚兴趣^[48~51]。所谓图案化界面是指通过一系列化学物理方法制得的界面能呈现各种规则形式的界面。它能够诱导共混物薄膜自组织成与界面图案对应的相分离形态,因而为我们调控共混物薄膜的微纳米结构提供了新的手段。图案化界面上的高分子共混体系相分离从本质上说仍然属于界面诱导相分离的范畴,所不同的是图案化界面的化学势不再单一,而是呈规则有序状排列;另外,通过调整图案中条纹的尺寸,可以实现共混体系在平行于界面上的空间受限相分离^[50,51]。

Yan等^[50,51]以条纹状有序界面为例,在三维空间内系统地模拟研究了图案化界面上的相分离形态及

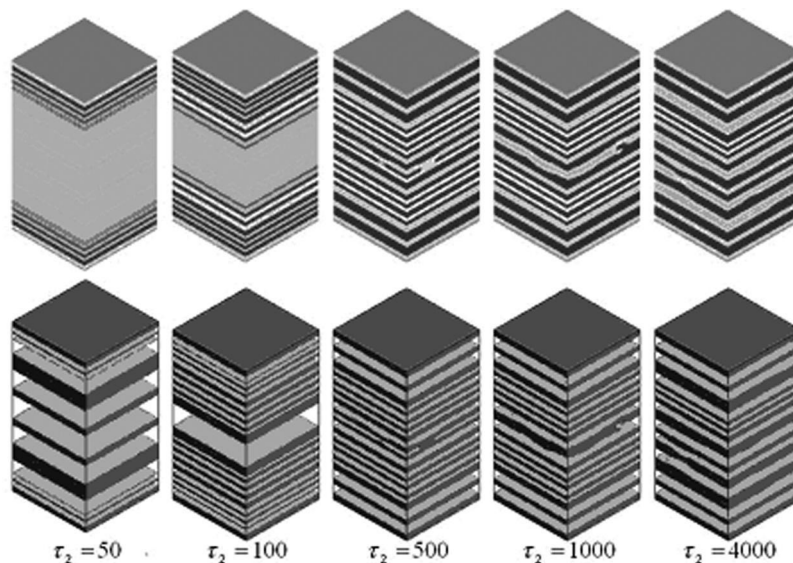


图 10 两步冷却时处于上下两个界面限制下高分子共混体系相结构的演化过程^[47]

Figure 10 3D patterns showing the development of the polymer morphology during the second quench^[47]

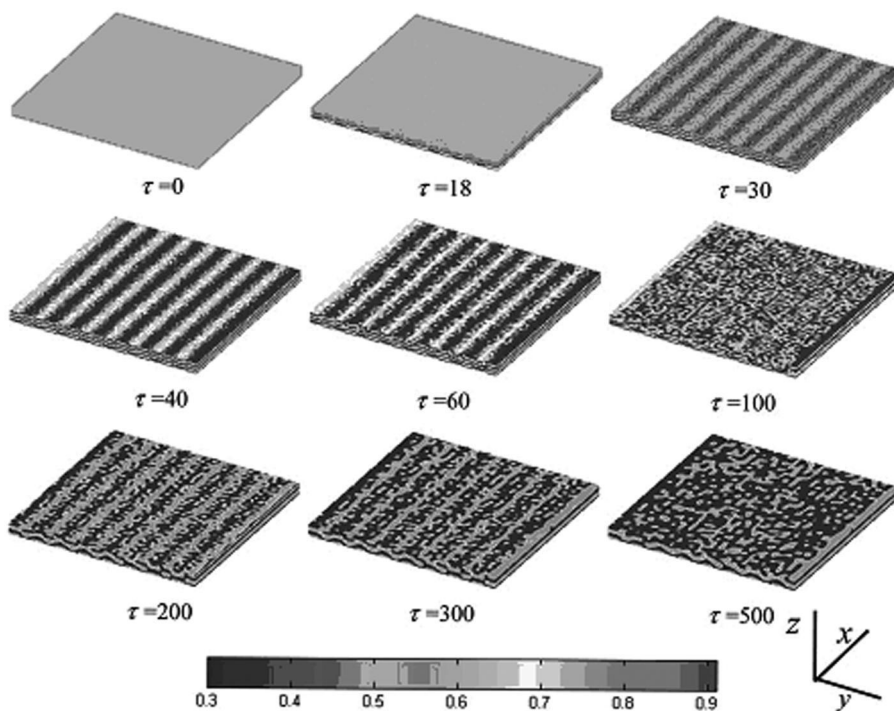


图 11 条纹状图案化界面上的高分子共混体系相分离^[50]

Figure 11 3D patterns of the development of the morphologies of polymer mixture in stripes

演化动力学, 以及膜厚和周期尺寸的影响, 并将实空间内的图样通过傅立叶变换转换到频域空间, 进而研究了相分离结构演化的动力学机理以及周期结构演化的动力学过程。在研究过程中将模拟结果和相应的实验结果作了详细的对比。结果表明, 如图 11 在图案化界面的诱导下, 薄膜的表面上会出现相应的条纹状周期相分离结构。随着时间的增长, 周期状相分离结构会出现相反转。如果膜厚较小, 条纹状结构会发生断裂, 最终形成阵列状液滴排列, 这与实验研究结果一致^[52]。研究结果还表明, 周期尺寸和膜厚对周期结构有着至关重要的影响。周期越小, 相反转过程中网状相分离结构出现的时间就越早, 因此较小的周期不利于形成规则的有序相分离结构。膜厚越小, 周期状相分离结构的有序程度就越高, 但是这

种情况下在相分离的晚期周期结构却变得越不稳定。

3 结束语

界面诱导相分离是一个既具理论研究价值又有重要实践意义的研究课题,是国内外高分子科学乃至整个软物质科学研究领域的前沿性课题之一。尽管数值模拟方法在理解和预报界面诱导相分离的相结构、演化动力学、润湿层形成机理及特殊相结构的形成方面起到了很好的推动作用,但是基于 TDGL 理论的动力学模型仅能够描述理想体系的相分离动力学。虽然基于 CHC-FHdG 理论的动力学模型能够比较好的描述高分子共混体系的界面诱导相分离现象,但是它的适用范围仍然局限在具有线性构型的高分子共混体系,而且必须是弱分凝的条件下的相分离。对于分子构型比较复杂的共混体系以及强分凝条件下的界面诱导相分离现象,基于 CHC-FHdG 理论的动力学模型则鞭长莫及。因此,有必要开发新的基于其它理论的界面诱导相分离动力学模型以便与实验研究相配合来模拟和解析相关的现象。高分子的自洽场理论模型可以很好地考虑复杂的分子构筑及强分凝条件下的相分离,因此是一个比较理想的选择。另外,随着凝聚态物理学和高性能计算技术的发展,涵盖微观、介观等多尺度的计算模拟方法也可用来研究这一现象。界面在诸多生物、纳米体系中起着非常重要的作用。因此,对于界面诱导相分离的实验和理论研究应逐步拓展到生物和纳米科学这类具有比较复杂界面的领域中来。这些研究将会对理解生物大分子,细胞等复杂生物体系的输运,生物体系内微纳米尺度下的复杂且精确自组装等诸多现象起到推动作用。

参考文献:

- [1] Binder K, Puri S, Das K, Horbach J. *J Stat Phys*, 2010, 138, 51.
- [2] Puri S, Frisch H L. *J Phys: Condens Matter*, 1997, 9, 2109.
- [3] Geoghegan M, Krausch G. *Prog Polym Sci*, 2003, 28, 261.
- [4] Böltau M, Walheim S, Mlynek J, Krausch G, Steiner U. *Nature*, 1998, 391, 877.
- [5] Jones R A L, Kramer E J, Rafailovich M H, Sokolov J, Schwarz S A. *Phys Rev Lett*, 1989, 62, 280.
- [6] Puri S, Binder K. *Phys Rev E*, 1994, 49, 5359.
- [7] Xie R, Karim A, Douglas J F, Han C C, Weiss R A. *Phys Rev Lett*, 1998, 81, 1251.
- [8] Chiu J J, Kim B J, Kramer E J, Pine D J. *J Am Chem Soc*, 2005, 127, 5036.
- [9] Bockstaller M R, Lapetnikov Y, Margel S, Thomas E L. *J Am Chem Soc*, 2003, 125, 5276.
- [10] Grzelczak M, Vermant J, Furst E M, Liz-Marzan L M. *ACS Nano*, 2010, 4, 3591.
- [11] Alexeev A, Verberg R, Balazs A C. *Macromolecules*, 2005, 38, 10244.
- [12] Puri S, Frisch H L. *J Phys: Condens Matter*, 1997, 9, 2109.
- [13] Puri S. *J Phys: Condens Matter*, 2005, 17, R101.
- [14] Marko J F. *Phys Rev E*, 1993, 48, 2861.
- [15] Yan L T, Xie X M. *Macromolecules*, 2006, 39, 2388.
- [16] Henderson I, Clarke N. *Macromol Theory Simul*, 2005, 14, 435.
- [17] Das S K, Puri S, Horbach J, Binder K. *Phys Rev Lett*, 2006, 96, 016107.
- [18] Toxvaerd S. *Phys Rev Lett*, 1999, 83, 5318.
- [19] Rysz J. *Polymer*, 2005, 46, 977.
- [20] Hore M J A, Laradji M. *J Chem Phys*, 2010, 132, 024908.
- [21] Jones R A L, Norton L J, Kramer E J, Bates F S, Wiltzius P. *Phys Rev Lett*, 1991, 66, 1326.
- [22] Zong Q, Li Z, Xie X M. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205, 1116.
- [23] Bruder F, Brenn R. *Phys Rev Lett*, 1992, 69, 627.
- [24] Walheim S, Böltau M, Mlynek J, et al. *Macromolecules*, 1997, 30, 4995.
- [25] Wiltzius P, Cumming A. *Phys Rev Lett*, 1991, 66, 3000.
- [26] Tanaka H. *J Phys: Condens Matter*, 2001, 13, 4637.
- [27] Krausch G, Dai C A, Kramer E J, et al. *Phys Rev Lett*, 1993, 71, 3669.
- [28] Steiner U, Klein J. *Phys Rev Lett*, 1996, 77, 2526.
- [29] Geoghegan M, Ermer H, Jüngst G, Krausch G, Brenn R. *Phys Rev E*, 2000, 62, 940.

- [30] Krausch G, Dai C -A, Kramer E J, et al. *Macromolecules*, 1993, 26, 5566.
- [31] Tanaka K, Takahara A, Kajiyama T. *Macromolecules*, 1996, 29, 3232.
- [32] Sung L, Karim A, Douglas J F, Han C C. *Phys Rev Lett*, 1996, 76, 4368.
- [33] Puri S, Binder K. *Phys Rev E*, 1994, 49, 5359.
- [34] Puri S, Binder K, Frisch H L. *Phys Rev E*, 1997, 56, 6991.
- [35] Yan L T, Xie X M. *Polymer*, 2005, 46, 7684.
- [36] Yan L T, Xie X M. *Macromol Theory Simul*, 2006, 15, 226.
- [37] Yan L T, Xie X M. *Polymer*, 2006, 47, 6472.
- [38] Puri S, Binder K. *Phys Rev Lett*, 2001, 86, 1797.
- [39] Puri S, Binder K. *Phys Rev E*, 2002, 66, 061602.
- [40] Yan L T, Xie X M. *J Chem Phys*, 2007, 126, 064908.
- [41] Yan L T, Li J L, Zhang F B, Xie X M. *J Phys Chem B*, 2008, 112, 8499.
- [42] Aichmayer B, Fratzl P, Puri S, et al. *Phys Rev Lett*, 2003, 91, 015701.
- [43] Das S K, Puri S, Horbach J, Binder K. *Phys Rev E*, 2005, 72, 061603.
- [44] Xia J, Wang J, Lin Z, Qiu F, Yang Y. *Macromolecules*, 2006, 39, 2247.
- [45] Yan L T, Xie X M. *J Chem Phys*, 2008, 128, 154702.
- [46] Yan L T, Xie X M. *J Chem Phys*, 2008, 128, 034901.
- [47] Yan L T, Li J L, Xie X M. *J Chem Phys*, 2008, 128, 224906.
- [48] Karim A, Douglas J F, Lee B P, Glotzer S C, Rogers J A, Jackman R J, Amis E J, Whitesides G M. *Phys Rev E*, 1998, 57, R6273.
- [49] Kielhorn L, Muthukumar M. *J Chem Phys*, 1999, 111, 2259.
- [50] Yan L T, Li J L, Xie X M. *Macromolecules*, 2008, 41, 3605.
- [51] Li J L, Yan L T, Xie X M. *Polymer*, 2009, 50, 2172.
- [52] Ermi B D, Nisato G, Douglas J F, Karim A. *Phys Rev Lett*, 1998, 81, 3900.

Surface-Directed Phase Separation and the Formation of Unique Phase Structures

YAN Li-Tang^{1,2}, XIE Xu-Ming^{1,*}

(1. *Department of Chemical Engineering, Advanced Material Lab, Tsinghua University, Beijing 10086, China;*

2. *Chemical Engineering Department, University of Pittsburgh, Pittsburgh 15261, USA*)

Abstract; Surface-directed phase separation (SDPS) is a nonequilibrium phase transition of mixtures induced by the wetting behavior of the surface. In this paper, the phase morphologies, evolution dynamics, wetting layer formation mechanisms in SDPS and the novel phase structures of SDPS under the spatial confinement have been reviewed. The dynamical models for SDPS based on the Cahn-Hilliard-Cook theory as well as the progress for the numerical simulation by using these models have also been introduced.

Key words; Surface-directed phase separation; Wetting; Numerical simulation; Novel phase structures