

Polymerization
Quarterly, 2023
Volume 13, Number 2
Pages 71-78
ISSN: 2252-0449

A Review on Thickness Dependence of Surface Free Energy in Ultrathin Polymer Films

Hedieh Kiaei* and Ali Abbasian

Department of Polymer Engineering, Petroleum and Chemical Engineering Faculty, Science and Research Branch, Islamic Azad University, P.O. Box 1477893855, Tehran, Iran

Received: 26 June 2021, Accepted: 19 Jan 2022

Abstract

In recent years, thin and ultrathin polymer films coated on solid surfaces have been widely used in various industries such as coatings, adhesives, membranes, sensors, etc. However, as the film becomes thinner, the effect of the interfaces increases, so that in thicknesses below 100 nm, the structure and properties of ultrathin films, including surface properties such as surface free energy, undergo significant changes relative to the bulk of the same polymer. Considering the importance of surface free energy as a controlling factor in many industrial and theoretical phenomena such as adsorption, wettability, lubrication, etc. in polymers, this article aims to review the changes in surface free energy of ultrathin polymer films with changing their thicknesses. Two main factors have been identified in the literatures for surface free energy changes with changing films thicknesses in ultrathin polymer films. First, the long-range forces acting on the chains from the substrate as well as on the droplet placed on the film surface in order to measure the contact angle, and second, the finite size effect that in thicknesses comparable to the gyration radius of polymer chains, along with the intra- and intermolecular entanglements, can strongly affect the conformation of polymer segments as well as the chain mobility in ultrathin films which are slightly screening out with increasing the film thickness.

Key Words

surface free energy,
ultrathin film,
long-ranged interaction,
finite size effect,
intermolecular forces

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kiaee_hedieh@yahoo.com

مروری بر وابستگی انرژی آزاد سطح به ضخامت در فیلم‌های نازک پلیمری

هدیه کیایی*، علی عباسیان

تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر،

صندوق پستی ۱۴۷۷۸۹۳۸۵۵

دریافت: ۱۴۰۰/۴/۵، پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۲۹

در سالیان اخیر، فیلم‌های پلیمری پوشش‌یافته روی سطوح جامد در صنایع مختلف از جمله پوشش‌ها، چسب‌ها، غشاها، حسگرها و غیره کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند. از آنجا که با نازک‌تر شدن فیلم تأثیر سطوح مشترک افزایش می‌یابد، بنابراین مشاهده شده است، ساختار و خواص فیلم‌ها با ضخامت‌های حدود زیر ۱۰۰ nm، از جمله خواص سطحی مانند انرژی آزاد سطح، نسبت به توده پلیمر دست‌خوش تغییرهای درخور توجهی می‌شوند. با توجه به اینکه انرژی آزاد سطح از عوامل کنترل‌کننده و اثرگذار بر بسیاری از فرایندهای صنعتی و پدیده‌های علمی نظیر جذب سطحی، ترشوندگی، روان‌سازی و غیره در پلیمرها به‌شمار می‌رود، بنابراین در مقاله حاضر، عوامل مؤثر بر تغییر انرژی آزاد سطح فیلم‌های بسیارنازک پلیمری با تغییر ضخامت فیلم بررسی شده است. با مطالعه پژوهش‌های انجام‌شده در حوزه تغییر انرژی آزاد سطح فیلم‌های بسیارنازک با ضخامت، می‌توان به دو عامل مهم اشاره کرد. نخست، نیروهای بلنددامنه‌ای که از سوی زیرلایه بر زنجیرها و نیز قطره قرارگرفته روی سطح فیلم به‌منظور اندازه‌گیری زاویه تماس، اثر می‌گذارند. دوم، افزایش اتصال‌های فیزیکی زنجیرها با زیرلایه که در ضخامت‌های حدود دو تا سه برابر شعاع ژیراسیون زنجیرها محدودیت‌هایی را برای تحرک آن‌ها به‌وجود می‌آورد. اثر اندازه محدود و افزایش نقاط اتصال زنجیرها با زیرلایه، در کنار درهم‌تنیدگی‌های درون و بین‌مولکولی می‌توانند به‌شدت بر صورت‌بندی قطعه‌های پلیمر در فیلم‌های نازک اثر بگذارند که با افزایش ضخامت به‌تدریج تأثیر این اتصال‌ها غریب‌تر می‌شود.

چکیده



هدیه کیایی



علی عباسیان

واژگان کلیدی

انرژی آزاد سطح،
فیلم بسیارنازک،
برهم‌کنش بلنددامنه،
اثر اندازه محدود،
نیروهای بین‌مولکولی

در چند دهه اخیر، فیلم‌های پلیمری پوشش‌یافته روی سطوح جامد، با ضخامت‌هایی در محدوده چند نانومتر تا میکرومتر، در صنایع مختلف از جمله، پوشش‌ها [۱]، چسب‌ها [۲]، غشاهای [۳]، حسگرها [۴]، لایه‌های پوشاننده (masking layer) در لیتوگرافی [۵] و غیره کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند. در تمام کاربردهای یادشده، پایداری و یکنواختی فیلم، نقش کلیدی ایفا می‌کند. از آنجا که با کاهش ضخامت فیلم تأثیر سطوح مشترک افزایش می‌یابد، بنابراین مطالعه رفتار چنین فیلم‌هایی بسیار حائز اهمیت بوده و توجه زیادی را جلب کرده است.

به دلیل آنکه با کاهش ضخامت و نزدیک شدن آن به ابعاد مولکولی یا کمی بیش از آن، سیال به لحاظ ترمودینامیکی ناهمگن می‌شود، بنابراین احتمال وقوع چنین تغییراتی در خواص فیلم نسبت به توده ماده وجود دارد. افزون بر این، برهم‌کنش‌های وان‌دروالس زنجیرها با زیرلایه باعث تغییر آرایش فضایی آن‌ها در فیلم نسبت به توده ماده می‌شود. همین تغییرات نحوه قرارگیری زنجیرها در سطح و توده ماده نیز به نوبه خود به تغییر خواص ترمودینامیکی در فیلم منجر می‌شود [۶،۷]. لازم به ذکر است، نیروهای وان‌دروالسی نه تنها میان اتم‌ها یا مولکول‌های تنها، بلکه بین ذرات یا دو سطح از دو ماده مختلف هم وجود دارند.

برای نخستین بار در سال ۱۹۳۷، Hamaker نظریه London را به منظور تعیین معادلات نیروهای وان‌دروالس میان ذرات گسترش داد. او به کمک این دیدگاه توانست نیروی وان‌دروالس و انرژی برهم‌کنش ناشی از برهم‌کنش ذرات با سطوح را برای هندسه‌های مختلف از جمله دو سطح صاف، دو کره یا درشت‌مولکول با شعاع‌های متفاوت، یک ذره کروی در نزدیکی سطح صاف و غیره به دست آورد [۸]. به عنوان مثال، برای برهم‌کنش یک ذره کروی با شعاع R که در نزدیکی یک سطح صاف قرار گرفته است، انرژی و نیروی برهم‌کنش به ترتیب به صورت زیر است:

$$W = -AR/6D \quad (1)$$

$$F = -AR/6D^2 \quad (2)$$

که در این معادلات، A ثابت Hamaker و D فاصله ذره از سطح است.

ثابت Hamaker برای هر ماده نیز از رابطه زیر به دست می‌آید [۹]:

$$A = \frac{3}{4} h\nu\alpha_0^2 \quad (3)$$

که h ثابت پلانک، α_0 قطبش‌پذیری الکترونی اتم یا مولکول و ν بسامد یونش است.

کشش سطحی یا به عبارت صحیح‌تر انرژی آزاد سطح، از عوامل کنترل‌کننده و اثرگذار بر بسیاری از فرایندهای صنعتی و پدیده‌های علمی نظیر چسبندگی، بر جذب، ترشوندگی، روان‌کنندگی و سایر خواص سطحی در پلیمرها به شمار می‌رود که اثر درخور توجهی بر پایداری و سرعت واترشدگی (dewetting) فیلم‌ها در ضخامت‌های یادشده دارد [۱۰]. در سالیان اخیر، پژوهش‌های بسیاری درباره تغییرات انرژی آزاد سطح با ضخامت در فیلم‌های بسیارنازک انجام گرفته است که در مقاله حاضر مرور می‌شوند.

انرژی آزاد سطح مواد جامد

طبق تعریف Sperrling، سازمان‌یابی ناهمگن اتم‌ها در سطح یک فاز متراکم باعث بروز پدیده‌ای به نام کشش سطحی، γ ، می‌شود. با این حال می‌توان به عنوان تعریفی کامل‌تر، یکسان‌نبودن نیروهای وارد بر اتم‌ها یا مولکول‌های سطح نسبت به اتم‌ها یا مولکول‌های موجود در توده ماده را عامل پیدایش این پدیده معرفی کرد. از آنجا که حدود نیمی از برهم‌کنش‌های هم‌چسبی یک اتم یا مولکول در سطح از دست می‌رود، کشش سطحی را می‌توان برآورد مستقیمی از این کسر انرژی به ازای مساحت سطح واحد دانست [۱۱،۱۲]. به بیان دقیق‌تر، کشش سطحی که از آن با نام‌های انرژی ویژه سطح، انرژی ذاتی سطح یا انرژی سطح حقیقی نیز یاد می‌شود، کار برگشت‌پذیر مورد نیاز برای ایجاد واحد سطح در یک ماده است. با توجه به تعریف کار هم‌چسبی که عبارت از تغییرات انرژی آزاد یا کار برگشت‌پذیر انجام‌شده برای جداکردن واحد سطح دو سطح یا دو محیط یکسان در تماس با هم در خلأ (W_{11}) است می‌توان آن را به صورت معادله (۴) تعریف کرد [۹]:

$$\gamma_1 = \frac{1}{2} W_{11} \quad (4)$$

که در آن، W_{11} کار هم‌چسبی و γ_1 کشش سطحی است که در مواد جامد با γ_s نشان داده می‌شود و واحد آن انرژی به ازای مساحت واحد سطح، mJ.m^{-2} یا erg.cm^{-2} است.

اندازه‌گیری انرژی آزاد سطح مواد جامد به طور مستقیم در عمل

فیزیکی دیگری نیز وجود دارند که در این دو روش به آن‌ها اشاره نشده است [۱۹].

تغییر انرژی آزاد سطح با تغییر ضخامت در فیلم‌های بسیار نازک پلیمری

با وجود تلاش برای شناسایی و معرفی عوامل مؤثر بر اندازه‌گیری زاویه تماس و محاسبه انرژی آزاد سطح در مواد جامد، در فیلم‌های نازک پلیمری، وجود برهم‌کنش‌های بین‌سطحی و افزایش اهمیت سطوح آزاد و نیز تغییر تحرک بخش‌های مختلف زنجیر (در پی افزایش نقاط اتصال زنجیرها با زیرلایه) با کاهش ضخامت فیلم، باعث می‌شوند تا زاویه‌های تماس قطره با وجود کنترل دقیق این عوامل در بخش قبل، دچار تغییرات معنادار و انحراف از حالت توده شوند. به طوری که این تغییرات تابعی از ضخامت فیلم هستند و با افزایش ضخامت فیلم تأثیر این عوامل به تدریج کاهش می‌یابد تا غریبال شوند.

Tadmor و همکاران در سال ۲۰۰۸ [۲۰] دریافتند، نیروهای کشش سطحی در اصل همان نیروهایی هستند که مولکول‌ها را در جامدات و مایعات کنار هم نگه می‌دارند و در هر دو مورد ناشی از برهم‌کنش‌هایی هستند که در فواصل کمتر از ۱۰۰ nm عمل می‌کنند. آن‌ها معادله‌ای برای کشش سطحی فیلم نازک کشیده‌شده بر یک زیرلایه جامد به صورت تابعی از ضخامت آن ارائه دادند:

$$\gamma_{AB} = \frac{A_{AB}}{24\pi} \left(\frac{1}{d_{AB}^2} - \frac{1}{(d_{AB}+h)^2} \right) \quad (5)$$

که در آن، γ_{AB} کشش بین‌سطحی بین دو سطح A، B و A_{AB} ثابت Hamaker دو فاز A و B، h ضخامت فیلم و d_{AB} فاصله بین مولکولی مولکول‌های فازهای A و B است.

Extrand در سال ۱۹۹۳ فیلم‌های تهیه‌شده با ضخامت ۰/۵ nm تا ۱۰۰ nm از سه پلیمر پلی‌استیرن (PS)، پلی (متیل متاکریلات) (PMMA) و لاستیک طبیعی (NR) را با روش پوشانش چرخشی روی زیرلایه‌هایی از جنس سیلیکون تهیه کرد. وی ضخامت بحرانی را به عنوان حداقل ضخامت لازم برای پوشش کامل زیرلایه معرفی و بیان کرد که تغییر زاویه تماس با تغییر ضخامت تنها در ضخامت‌های کمتر از ضخامت بحرانی هر فیلم روی می‌دهد. از طرفی، مقدار این ضخامت بسته به نوع پلیمر و نیز روش آماده‌سازی زیرلایه پیش از پوشانش متفاوت بود. به طوری که برای فیلم‌های کشیده‌شده روی زیرلایه سیلیکونی گرماده، ضخامت بحرانی

امکان‌پذیر نیست و معمولاً از روش‌های غیرمستقیم بدین منظور استفاده می‌شود. چنین روش‌هایی شامل برون‌یابی از حالت مایع با استفاده از وابستگی کشش سطحی به دما یا وزن مولکولی [۱۳] و نیز اندازه‌گیری زاویه تماس قطره مایعات مختلف روی سطح جامد پلیمری مدنظر است. از این میان، دسته دوم متداول‌تر بوده و بسته به نظریه‌ها و معادله‌های به‌کاررفته دارای انواع مختلف است. از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به روش‌های Zisman، میانگین موزون، میانگین هندسی و اسید-باز Lifshitz-van der Waals اشاره کرد.

عوامل مؤثر بر اندازه‌گیری زاویه تماس و محاسبه کشش سطحی

از آنجا که اساس تعیین انرژی آزاد سطح مواد جامد اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آزمون روی سطح ماده است، بنابراین به جز دقت ابزار اندازه‌گیری که از اهمیت زیادی برخوردار است، عوامل متعدد دیگری از جمله زبری یا ناهمواری سطح [۱۴]، مدت زمان قرارگیری قطره روی سطح تا اندازه‌گیری زاویه تماس [۱۵]، اندازه مولکول‌های مایع استفاده‌شده (هر چه مولکول‌ها کوچک‌تر باشند، امکان نفوذ آن‌ها در سطح و متورم‌شدن آن‌ها وجود دارد) [۱۶] و وزن مولکولی ماده پلیمری و توزیع آن [۱۷] وجود دارند که بر زاویه تماس قطره اثرگذارند و در نتیجه مقادیر حاصل از اندازه‌گیری را اعتمادناپذیر می‌سازند. از طرفی، قطبیت متفاوت مایعات آزمون استفاده‌شده برای اندازه‌گیری زاویه تماس نیز به ایجاد برهم‌کنش‌های متفاوت با سطح منجر می‌شود. از این رو مشاهده شده است، اعداد کشش سطحی به نوع مایعات استفاده‌شده نیز وابسته‌اند [۱۸].

افزون بر این موارد، روش محاسبه کشش سطحی نیز بسیار حائز اهمیت است. به‌عنوان مثال، روش‌های میانگین موزون (HM) و میانگین هندسی (GM) براساس این فرض استوارند که برهم‌کنش‌های بین مولکولی بین دو جسم، تنها دارای دو جزء اصلی پراکنش و قطبی هستند، در نتیجه انرژی آزاد سطح را حاصل از مشارکت این برهم‌کنش‌ها دانسته‌اند. بنابراین، تنها نیروهای London، Debye (برهم‌کنش دو قطبی دائمی-دو قطبی القایی) و Keesom (برهم‌کنش بین دو قطبی‌های دائمی) را در نظر می‌گیرند (در برخی منابع پیوند هیدروژنی، نیروی بین مولکول‌های دارای پیوند O-H، H-F، یا N-H نیز جزء انواع برهم‌کنش‌های قطبی دسته‌بندی می‌شوند). این در حالی است که در یک زنجیر پلیمری و نیز مایعاتی که به‌طور معمول در اندازه‌گیری زاویه تماس استفاده می‌شوند، معمولاً گروه‌های با قطبیت متفاوت و برهم‌کنش‌های

فیلم‌های از جنس لاستیک طبیعی ۹ nm و ضخامت‌های بحرانی فیلم‌های PS و PMMA کمتر از ۲ nm گزارش شدند. در حالی که برای زیرلایه‌های آزمون‌شده با آزون، ضخامت بحرانی ۳۰ nm برای فیلم‌های لاستیک طبیعی به دست آمد. نتایج این مطالعه حاکی از آن بود که واثرشدگی رخ داده در سطح فیلم و ایجاد حفره‌ها باعث ایجاد سطحی ناهمگن و قرارگیری بخشی از قطره (در آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس) روی سطح زیرلایه به جای سطح فیلم شد. با افزایش ضخامت و عبور آن از ضخامت بحرانی، تغییرات مشاهده‌شده در زاویه‌های تماس قطره‌های آزمون نیز به تدریج حذف شدند [۲۱].

همان‌طور که پیش‌تر در مقدمه نیز گفته شد، در فیلم‌های نازک به دلیل نسبت زیاد سطح به حجم، خواص بین‌سطحی به شدت اهمیت می‌یابند، به‌ویژه در ضخامت‌های نزدیک به ابعاد مولکولی که خواص سامانه به شدت تحت تأثیر نیروهای بین‌مولکولی قرار می‌گیرد. به بیان دقیق‌تر، درحقیقت انرژی بین‌سطحی یک سطح در حالت توده، همان کشش بین‌سطحی آن است، در حالی که به دلیل وجود نیروهای بین‌مولکولی، ناحیه با ضخامت محدود دارای مقداری انرژی اضافه نیز هست. بنابراین، حتی پدیده واثرشدگی که علت آن را Extrand تغییرات انرژی آزاد سطح در فیلم‌های نازک عنوان کرده [۲۱]، تحت تأثیر شدید نیروهای بین‌مولکولی در ضخامت‌های زیر ۱۰۰ nm است. اثر برهم‌کنش‌های ناشی از این نیروها بسته به نوع و ماهیت آن‌ها در ضخامت‌های مشخص غریبال می‌شوند. در این راستا برخی بر این باورند، انرژی سطح لایه نازکی که روی زیرلایه جامد جذب شده است، نه تنها برآمده از نیروهای درونی آن لایه است، بلکه از برهم‌کنش‌های بین مولکول‌های لایه و زیرلایه نیز ناشی می‌شود. درخور توجه‌ترین انواع این برهم‌کنش‌ها، شامل برهم‌کنش‌های غیرقطبی وان دروالس، برهم‌کنش‌های قطبی اسید-باز، برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک لایه دوگانه (برای سطوح باردار در محلول‌های یونی) و برهم‌کنش‌های با منشأ آنتروپیک، از جمله دافعه آب‌پوشی (repulsive hydration interaction) و جاذبه آب‌گریز (attractive hydrophobic interaction) (به ترتیب برای محیط آبی روی سطوح آب‌دوست و آب‌گریز) هستند [۲۲، ۲۳]. در این راستا، Wu و Mate در سال ۱۹۹۸ با اندازه‌گیری زاویه‌های تماس آب و مجموعه‌ای از آلکان‌ها روی لوح‌های فشرده دارای چند لایه پوشش کربنی و زیرلایه‌های سیلیکونی که حاوی لایه نازکی پرفلوئوروپلی‌اتر بودند و با استفاده از مفهوم کار چسبندگی، معادله Young-Dupre $(\cos \theta = \frac{\Delta W}{\gamma_L} - 1)$ به بررسی برهم‌کنش قطره‌های آزمون و زیرلایه‌های یادشده پرداختند. این پژوهشگران

برای آلکان‌ها، برهم‌کنش قطره با سطح را به دو بخش تقسیم کردند. بخش اول مربوط به برهم‌کنش قطره با سطح فیلم پرفلوئوروپلی‌اتر (تماس مستقیم) بوده و بخش دوم بیانگر برهم‌کنش قطره با سطح زیرلایه است. سپس، با فرض ثابت‌بودن بخش اول و با توجه به کاهش نمایی مشاهده‌شده در کار چسبندگی با افزایش ضخامت فیلم، معادله‌ای را به شکل زیر برای این دو برهم‌کنش ارائه دادند. در این معادله، L ضخامت فیلم، L_0 طول غریبال برهم‌کنش با زیرلایه و a_0 و b_0 به ترتیب پارامترهایی برای توصیف قدرت این برهم‌کنش‌ها هستند:

$$\cos \theta = \frac{\Delta W}{\gamma_L} - 1 = a_0 + b_0 e^{-\frac{L}{L_0}} \quad (6)$$

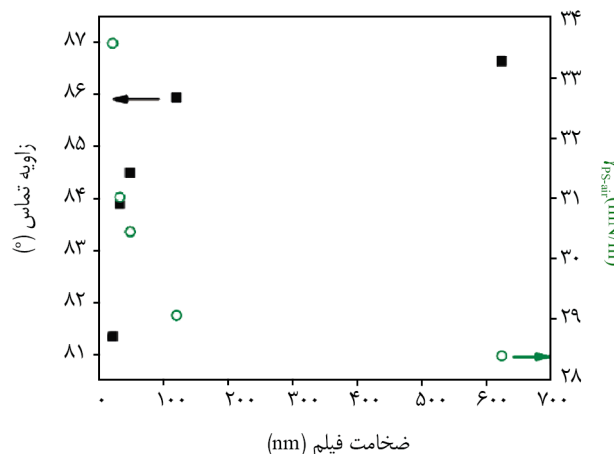
طول غریبال برهم‌کنش قطره‌های آلکان با زیرلایه حدود ۲ Å تا ۱۰ Å به دست آمد که این طول با قطر زنجیرهای پرفلوئوروپلی‌اتر (حدود ۶ Å) قابل مقایسه است. همچنین آن‌ها درباره قطره‌های آب دریافتند، با افزایش ضخامت، سطح فیلم آب‌گریزتر شده و کسینوس زاویه تماس قطره با افزایش ضخامت به‌طور یکنواخت کاهش یافته است. از طرفی، طول غریبال برهم‌کنش‌های زیرلایه با آب بیش از آلکان‌ها و در حدود ۲۰ Å تا ۴۷ Å گزارش شد. بدین معنی که آب همچنان با وجود یک لایه به نسبت ضخیم فیلم با زیرلایه برهم‌کنش داشت که دلیل آن گشتاور دوقطبی بزرگ مولکول‌های آب و تمایل قوی آن‌ها برای تشکیل پیوند هیدروژنی ذکر شده است [۲۴].

عباسیان و همکاران در سال ۲۰۰۴، اثر ضخامت فیلم‌های نازک (۵ nm تا ۷۵ nm) اپوکسی پخت‌نشده پوشش‌یافته بر زیرلایه سیلیکونی را روی زاویه‌های تماس آب، دی‌یدومتان و گلیسرین بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند در ضخامت‌های زیر ۱۸ nm زاویه تماس با تغییر ضخامت تغییر می‌کند. بدین صورت که زاویه تماس مایعات قطبی با افزایش ضخامت افزایش و برای مایعات غیرقطبی با افزایش ضخامت کاهش می‌یابد. این بدان معنی است که با افزایش ضخامت، سطح آب‌گریزتر شده است (شکل‌های ۱ و ۲). بنابراین، پژوهش عباسیان نتایج گزارش شده توسط Wu و Mate مبنی بر تغییر ماهیت سطح فیلم‌ها از آب‌دوست به آب‌گریز و برعکس را با تغییر ضخامت تأیید کرد. همچنین، آن‌ها با دنبال کردن تغییر زاویه‌های تماس با زمان نشان دادند در فیلم‌های ضخیم‌تر، تغییر صورت‌بندی سطح فیلم‌ها با سرعت بیشتری رخ می‌دهد. عباسیان تغییر زاویه تماس مایعات آزمون با تغییر ضخامت فیلم را بر اثر سطح پراثری زیرلایه سیلیکونی دانست. وی نشان داد، این

دو جزء تشکیل شده‌اند. در فاصله‌های دورتر ($D > 20-15 \text{ nm}$) ارتباط مستقیمی میان محدوده اثر و مقدار جاذبه برهم‌کنش و آب‌گریزی سطح که به‌صورت انرژی‌های آزاد بین‌سطحی با آب، γ_{SL} یا زاویه‌های تماس آب تعریف می‌شوند، وجود ندارد. بنابراین، همان‌طور که Tsao و همکاران [۲۷] نیز بیان کرده‌اند، جاذبه در این فاصله‌ها منشأ الکتروستاتیک دارد و نمی‌توان آن را به‌طور مستقیم به برهم‌کنش‌های بلنددامنه آب‌گریز نسبت داد. از طرفی، در فاصله‌های نزدیک‌تر ($D < 20-5 \text{ nm}$) جاذبه به‌سرعت فزاینده‌ای را تجربه می‌کند که منشأ آن را نمی‌توان تنها نیروی وان‌دروالس دانست. انرژی برهم‌کنش در این ناحیه عمدتاً به‌دلیل مقادیر بسیار مثبت و زیاد انرژی آزاد بین‌سطحی سطوح است و شاهدهی بر این مدعاست که جاذبه در فاصله‌های کوتاه‌تر، منعکس‌کننده برهم‌کنش‌های بلنددامنه آب‌گریز است. در نتیجه، وی با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، محدوده برهم‌کنش‌های آب‌گریز بلنددامنه بین سطوح آب‌گریز ماکروسکوپی را حداکثر 15 nm تا 20 nm دانست. این در حالی است که در پژوهش Woodward و همکاران درباره تک‌لایه‌های اکتادسیل فسفونیک اسید (OPA) سوار شده بر میکا که در آن به بررسی تأثیر ناهمگونی شیمیایی سطح بر زاویه تماس پرداخته‌اند، این طول 5 nm عنوان شده است [۲۸]. در سال 2012 ، Faghijnejad و همکاران نیز با اندازه‌گیری این برهم‌کنش‌ها میان دو سطح پلی‌استیرنی قرار گرفته در محلول‌های مختلف الکترولیت، دامنه آن‌ها را 10 nm تا 20 nm اعلام کردند. در این مقالات، ساختار یابی و بازآرایی مولکول‌های آب در نزدیکی سطوح آب‌گریز به‌عنوان نتیجه چنین برهم‌کنش‌هایی ذکر شده است [۲۹].

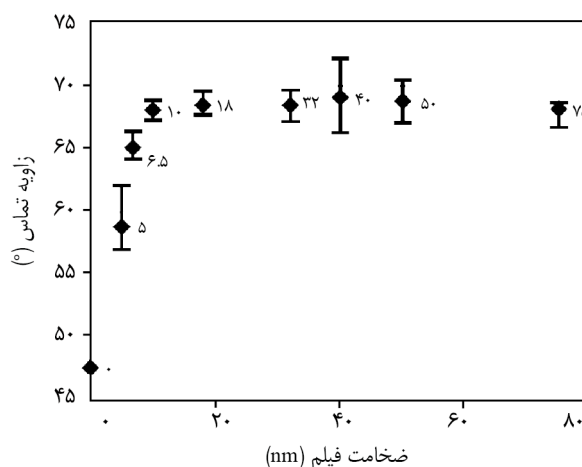
در سال 2007 ، Li و همکاران [۳۰] با اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب روی فیلم‌های نازک پلی‌استیرن با ضخامت‌هایی در محدوده 20 nm تا 700 nm که روی زیرلایه‌هایی از جنس سیلیکون اکسید پوشش یافته بودند، ضمن بررسی اثر نوع جو بر زاویه تماس تحت دو اتمسفر هوا و کربن دی‌اکسید، اثر ضخامت فیلم را نیز بر زاویه تماس آزمایش کردند. مشاهده‌های آن‌ها نشان داد، با افزایش ضخامت، زاویه تماس نیز افزایش می‌یابد که این افزایش برای ضخامت‌های زیر 48 nm (حدود 10 برابر شعاع ژیراسیون ذکر شده برای پلی‌استیرن) کاملاً مشهود و غیرقابل چشم‌پوشی بود (شکل ۳). به‌طور کلی در این پژوهش، دو عامل در توجیه این رخداد ذکر شده است:

۱- با نازک‌تر شدن فیلم، برهم‌کنش‌های بلنددامنه وان‌دروالس با زیرلایه به‌شدت به ضخامت فیلم وابستگی می‌یابد و بنابراین بر زاویه تماس مشاهده‌شده اثر می‌گذارد.

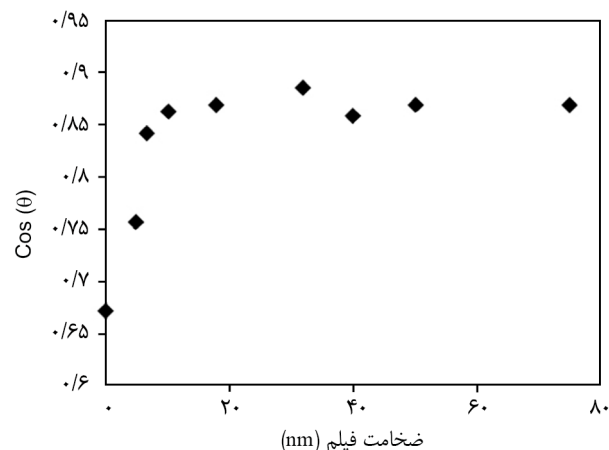


شکل ۱- وابستگی زاویه‌های تماس آب به ضخامت در فیلم‌های نازک اپوکسی [۲۵].

تأثیر با افزایش ضخامت فیلم تا 10 nm به تدریج غربال می‌شود تا اینکه بین 10 nm تا 18 nm دیگر مشاهده نمی‌شود [۲۵]. در برخی گزارش‌ها، چنین تأثیری از سوی زیرلایه به برهم‌کنش‌های بلنددامنه ماکروسکوپی میان مواد آب‌گریز (از انواع برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی نام برده‌شده) ربط داده شده است [۲۷-۲۵]. برهم‌کنش‌های آب‌گریز به نیروهای جاذبه میان دو یا تعداد بیشتری حل‌شونده غیرقطبی در آب اطلاق می‌شود. با توجه به انرژی‌های آزاد بین‌سطحی زیاد موجود در این سامانه‌ها، وجود این برهم‌کنش‌های جذبی بین مواد و سطوح آب‌گریز بدیهی است، اما دامنه تأثیر آن‌ها همچنان به‌صورت یک معما باقیست. به‌عنوان مثال، Hato [۲۶] نشان داد، برهم‌کنش‌های بلنددامنه (جاذبه‌ای) که بین سطوح آب‌گریز ماکروسکوپی در آب عمل می‌کنند، حداقل از



شکل ۲- وابستگی زاویه‌های دی‌یدومتان به ضخامت در فیلم‌های اپوکسی [۲۵].



شکل ۳- زاویه تماس آب روی فیلم‌های پلی‌استیرن با ضخامت‌های مختلف (محور عمودی سمت چپ) و انرژی‌های آزاد محاسبه شده متناظر با آنها (محور عمودی سمت راست) [۳۰].

۲- زمانی که ضخامت فیلم قابل مقایسه با شعاع ژیراسیون زنجیر باشد، اثر اندازه محدود می‌تواند به شدت بر صورت‌بندی قطعه‌های پلیمر و تحرک زنجیر در فیلم‌های نازک اثر بگذارد. در نتیجه، انرژی سطح پلی‌استیرن می‌تواند تابعی قوی از ضخامت فیلم باشد. همچنین، آن‌ها نوعی مدل میکروسکوپی را برای تعیین عامل غالب در تغییر زاویه تماس پیشنهاد دادند. کشش‌های سطحی محاسبه شده از طریق این مدل نشان داد، نیروهای بلنددامنه و اندروالس تنها در ضخامت‌های زیر ۱۰ nm اثر گذارند.

نتیجه گیری

در چند دهه اخیر، فیلم‌های پلیمری پوشش‌یافته روی سطوح جامد با ضخامت‌هایی در محدوده چند نانومتر تا میکرومتر در

صنایع مختلف کاربرد یافته‌اند. در تمام این کاربردها، پایداری و یکنواختی فیلم، نقش کلیدی ایفا می‌کند. از آنجا که با کاهش ضخامت اثر سطوح مشترک افزایش می‌یابد، بنابراین مطالعه رفتار چنین فیلم‌هایی بسیار حائز اهمیت است. مطالعه‌های بسیاری نشان داده‌اند، ساختار فیلم و خواص توده پلیمر در فیلم‌های بسیار نازک با ضخامت کمتر از ۱۰۰ nm متفاوت‌اند. در فیلم‌های نازک به دلیل نسبت زیاد سطح به حجم، خواص بین‌سطحی به شدت اهمیت می‌یابد و به‌ویژه در ضخامت‌های نزدیک به ابعاد مولکولی، خواص سامانه به شدت تحت تأثیر نیروهای بین‌مولکولی است. در این راستا مطالعات بسیاری نشان داده‌اند، انرژی سطح لایه نازکی که روی یک زیرلایه جامد جذب شده است، نه تنها برآمده از نیروهای درونی آن لایه است، بلکه از برهم‌کنش‌های بین مولکول‌های لایه و زیرلایه نیز ناشی می‌شود. به‌طور کلی، دو عامل را می‌توان در توجیه تغییر انرژی آزاد فیلم‌های نازک با ضخامت بیان کرد. اول آنکه، با نازک‌تر شدن فیلم برهم‌کنش‌های بلنددامنه از جمله برهم‌کنش‌های واندروالس با زیرلایه به شدت به ضخامت فیلم وابستگی می‌یابد و بنابراین بر زاویه تماس مشاهده شده اثر گذارند. دوم، زمانی که ضخامت فیلم قابل مقایسه با شعاع ژیراسیون زنجیر باشد (حدود دو تا سه برابر شعاع ژیراسیون) زنجیرها به حالت کشیده درمی‌آیند و نقاط اتصال آن‌ها با سطح زیرلایه افزایش می‌یابد که همین اتصالات محدودیت‌هایی را برای تحرک زنجیرها به وجود می‌آورند. اثر اندازه، محدود و افزایش نقاط اتصال زنجیرها با زیرلایه در کنار درهم‌تنیدگی‌های درون و بین‌مولکولی می‌تواند به شدت بر صورت‌بندی بخش‌هایی از پلیمر در فیلم‌های نازک اثر گذار باشند. این اتصال‌ها با افزایش ضخامت به تدریج غریبال و زاویه تماس قطره روی سطح فیلم در ضخامت‌های مختلف یکسان شده و برابر با زاویه تماس توده ماده می‌شود.

مراجع

- Iqbal Z., Moses W., Kim S., Kim E.J., Fissell W.H., and Roy S., Sterilization Effects on Ultrathin Film Polymer Coatings for Silicon-Based Implantable Medical Devices., *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, **106**, 2327-2336, 2017.
- Ju Y.H., Lee H.J., Han C.J., Lee C.R., Kim Y., and Kim J.W., Pressure-Sensitive Adhesive with Controllable Adhesion for Fabrication of Ultrathin Soft Devices, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 40794-40801, 2020.
- Jiang C., Zhang L., Li P., Sun H., Hou Y., and Niu Q.J., Ultrathin-Film Composite Membranes Fabricated by Novel In Situ Free Interfacial Polymerization for Desalination, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 25304-25315, 2020.
- Liang J., Song Z., Wang S., Zhao X., Tong Y., Ren H. et al., Cobweb-like, Ultrathin Porous Polymer Films for Ultrasensitive NO₂ Detection, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 52992-53002, 2020.
- Park M., Harrison C., Chaikin P.M., Register R.A., and Adamson D.H., Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of Holes

- in 1 Square Centimeter, *J. Sci.*, **276**, 1401-1404, 1997.
6. Liu Y. and Sakurai K., Slow Dynamics in Thermal Expansion of Polyvinyl Acetate Thin Film with Interface Layer, *Polym. J.*, **51**, 1073-1079, 2019.
 7. Dee G.T. and Sauer B.B., The Surface Tension of Polymer Liquids, *Adv. Phys.*, **47**, 161-205, 1998.
 8. Hamaker H.C., The London-van der Waals Attraction between Spherical Particles, *Physica*, **4**, 1058-1072, 1937.
 9. Israelachvili J.N., Intermolecular and surface forces, Academic, California, **3**, 415-417, 2011.
 10. Ashley K.M., Raghavan D., Douglas J.F., and Karim A., Wetting-Dewetting Transition Line in Thin Polymer Films, *Langmuir*, **21**, 9518-9523, 2005.
 11. Sperling L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley and Sons, New Jersey, 615-620, 2006.
 12. de Gennes P.G., Wyart F.B., and Quere D., *Capillarity and Wetting Phenomena*, Springer, New York, 1-6, 2004.
 13. Sell P.J. and Neumann A.W., The Surface Tension of Solids, *Angew. Chem. Int.*, **5**, 299-307, 1996.
 14. Wenzel R.N., Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water, *J. Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988-994, 1936.
 15. Starov V.M. and Velarde M.G., Surface Forces and Wetting Phenomena, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 464121, 2009.
 16. Fox R.B., Price T.R., and Cain D.S., Wettability and Constitution of Photooxidized Polystyrene and other Amorphous Polymers, *J. Adv. Chem.*, **78**, 72-84, 1968.
 17. Shimizu R.N. and Demarquette R.N., Evaluation of Surface Energy of Solid Polymers Using Different Models, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1831-1845, 2000.
 18. Shimizu R.N. and Demarquette R.N., Evaluation of Surface Energy of Solid Polymers Using Different Models, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1831-1845, 2000.
 19. Ebnesajjad S., *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding*, William Andrew, USA, 9-11, 2006.
 20. Tadmor R., The London-van der Waals Interaction Energy between Objects of Various Geometries, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 191-202, 2001.
 21. Extrand C.W., Continuity of Very Thin Polymer Films, *Langmuir*, **9**, 475-480, 1993.
 22. Stojimirovic B., Vis M., Tuinier R., Philipse A.P., and Trefalt G., Experimental Evidence for Algebraic Double-Layer Forces, *Langmuir*, **36**, 47-54, 2020.
 23. Xiang L., Zhang J., Gong L., and Zeng H., Surface Forces and Interaction Mechanisms of Soft Thin Films under Confinement: A Short Review, *Soft Matter*, **16**, 6697-6719, 2020.
 24. Wu J. and Mate C.M., Contact Angle Measurements of Lubricated Silicon Wafers and Hydrogenated Carbon Overcoats, *Langmuir*, **14**, 4929-4934, 1998.
 25. Abbasian A., Ghaffarian S.R., Mohammadi N., and Fallahi D., The Contact Angle of Thin-Uncured Epoxy Films: Thickness Effect, *Colloid. Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, **236**, 133-140, 2004.
 26. Hato M., Attractive Forces between Surfaces of Controlled "Hydrophobicity" across Water: A Possible Range of "Hydrophobic Interactions" between Macroscopic Hydrophobic Surfaces Across Water, *Phys. Chem.*, **100**, 18530-18538, 1996.
 27. Tsao Y.H., Yang S.X., and Evans D.F., Interactions between Hydrophobic Surfaces Dependence on Temperature and Alkyl Chain Length, *Langmuir*, **7**, 3154-3159, 1991.
 28. Woodward J.T., Gwin H., and Schwartz D.K., Contact Angles on Surfaces with Mesoscopic Chemical Heterogeneity, *Langmuir*, **16**, 2957-2961, 2000.
 29. Faghihnejad A. and Zeng H., Hydrophobic Interactions between Polymer Surfaces: Using Polystyrene as a Model System, *Soft. Matter*, **8**, 2746-2759, 2012.
 30. Li Y., Pham J.Q., Johnston K.P., and Green P.F., Contact Angle of Water on Polystyrene Thin Films: Effects of CO₂ Environment and Film Thickness, *Langmuir*, **23**, 9785-9793, 2007.