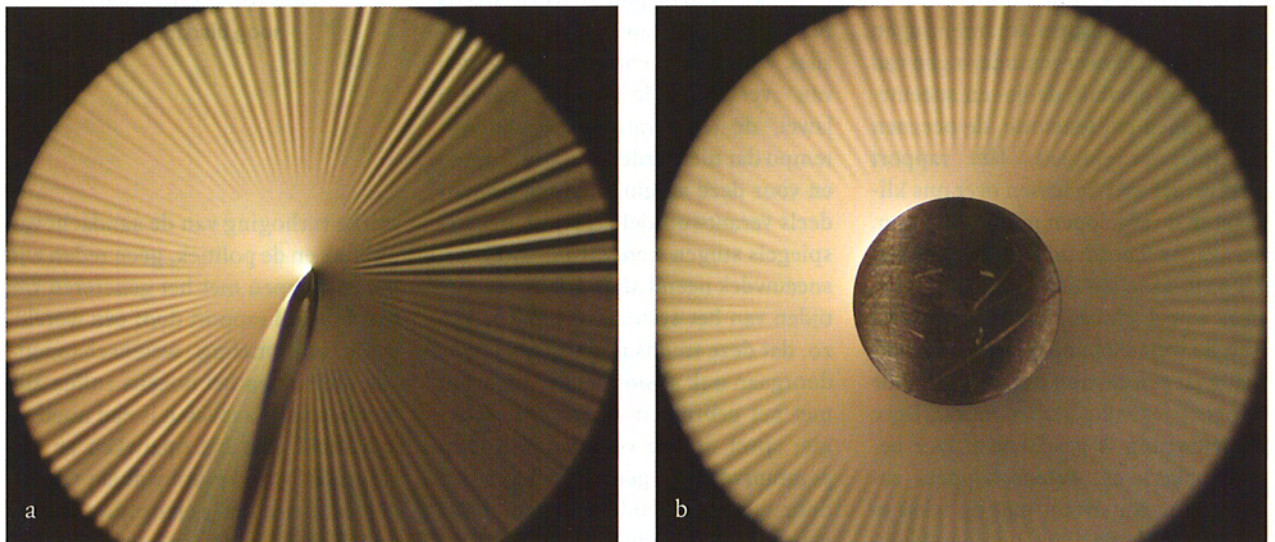


Rimpeling in dunne polymeerfilms

Leg een waterdruppeltje op een drijvende dunne polymeerlaag en er ontstaan rimpels rond de druppel. Rimpels komen overal voor wanneer een mechanische spanning wordt opgelegd aan een film op een ondergrond die andere elastische eigenschappen heeft dan de film zelf. Alom bekende voorbeelden zijn de rimpels in de huid (epidermis) op de ondergrond van de veel 'zachtere' dermis, of in de schil van een appel als het vruchtvlees uitdroogt [1]. Deze verschijnselen spelen ook op de nanoschaal in biologische membranen (*wrinkling/crumpling transitions*) en polymeerfilms, maar zijn moeilijk onder gecontroleerde omstandigheden te onderzoeken. In dit werk worden rimpels opgewekt door een kleine kracht uit te oefenen op een dunne cirkelvormige polymeerfilm die drijft op een vloeistof.

Wim H. de Jeu, Jiangshui Huang, Narayanan Menon, Thomas P. Russell

122



Figuur 1 Rimpelen van een polystyreenfilm (dikte 233 nm) drijvend op een wateroppervlak: (a) door indrukken met een dun staafje en (b) door het gewicht van een metalen schijfje van 45 mg (diameter 4 mm).

In onze experimenten zijn polystyreenfilms gebruikt (moleculgewicht $M \approx 95000$) met een dikte tussen 30 en 300 nm en een diameter van 23 mm, verkregen via spincoating. Omdat polystyreen waterafstotend is, blijft de film op water drijven en wordt vlak getrokken door de oppervlaktespanning polystyreen-water (γ) aan de rand van de film. Door een additionele kracht uit te oefenen in het midden van de film ontstaat een radiaal patroon van rimpels dat met een microscoop en een digitale camera kan worden vastgelegd [2]. De rimpels kunnen gecontroleerd opgewekt worden door indrukken met een pin, met een klein gewichtje (zie figuur 1) of bij voorkeur door positioneren van een microdruppel water (zie figuur 2). Met de pin wordt een verplaatsing opgelegd, met het gewichtje een neerwaartse kracht. De voorkeur voor een microdruppel water heeft twee redenen. In de eerste plaats kan de straal a van de druppel en dus de opgelegde kracht gemakkelijk gevarieerd worden door met een micropipet stapsgewijs volumes van 0,2 μl toe te voegen. Bovendien is de contacthoek tussen de waterdruppel en het polystyreen

Wim H. de Jeu studeerde natuurkunde en promoveerde in Delft. Na een periode als postdoc werkte hij achtereenvolgens op het Philips' Natlab, Vaste Stof Fysica RU-Groningen, als hoogleraar aan de Open Universiteit Nederland, en bij het FOM-Instituut voor Atoom- en Molecuulfysica (Amsterdam). Sinds 1999 is hij deeltijd-hoogleraar aan de TU-Eindhoven. In 2005 en 2006 werkte hij enige tijd bij het National Polymer Center van de University of Massachusetts, Amherst (USA), waaraan hij thans als researchprofessor verbonden is.

dejeu@mail.pse.umass.edu

vrijwel 90° zodat de druppel als een halve bol beschouwd kan worden. De totaal uitgeoefende kracht is dan gegeven door de som van de radiale spanning $2\pi a\gamma$ aan de rand van de druppel – in het vlak van de film – en het gewicht mg van de druppel loodrecht daarop. De eerste term is ongeveer 100 maal groter dan het gewicht, wat tot een aanzienlijk vereenvoudiging van het probleem leidt: de film blijft (gemiddeld) vlak. Daardoor begint het rimpelpatroon direct aan de rand van de druppel. In figuur 1 leidt de vervorming van de film in

Jiangshui Huang werkt sinds 2004 aan een promotie aan de University of Massachusetts Amherst onder supervisie van Narayanan Menon en Thomas Russell.

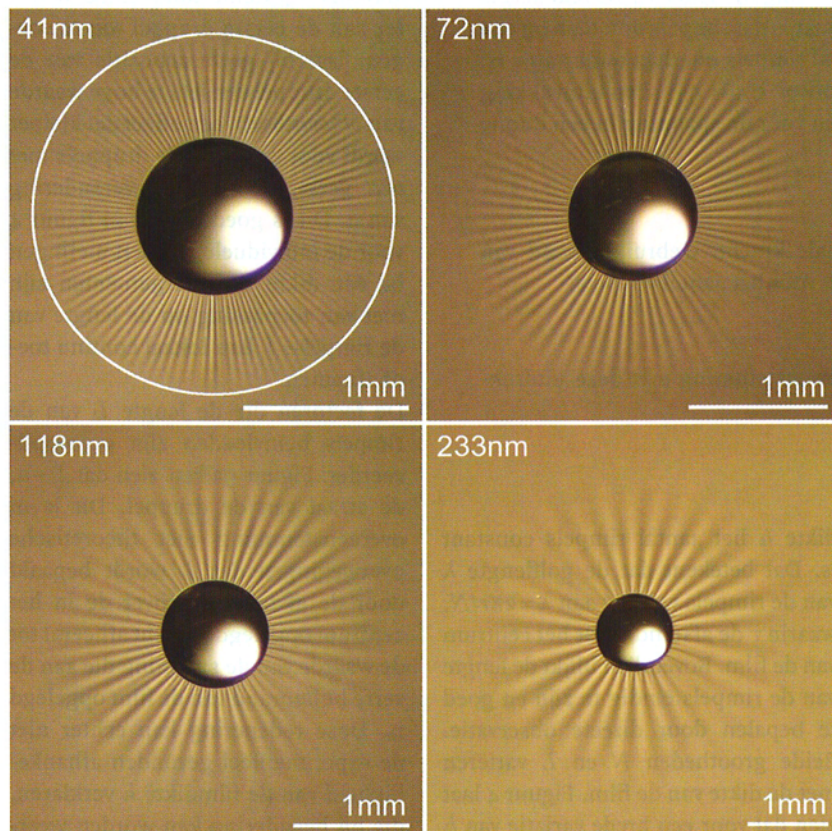
Narayanan Menon is hoogleraar aan de University of Massachusetts, Amherst (experimentele zachte gecondenseerde en granulaire materie).

Thomas P. Russell is hoogleraar aan de University of Massachusetts, Amherst. Hij ontving in 2004 de Dutch Polymer Award voor zijn werk aan zelfassociatie en nanostructuren van polymeren.

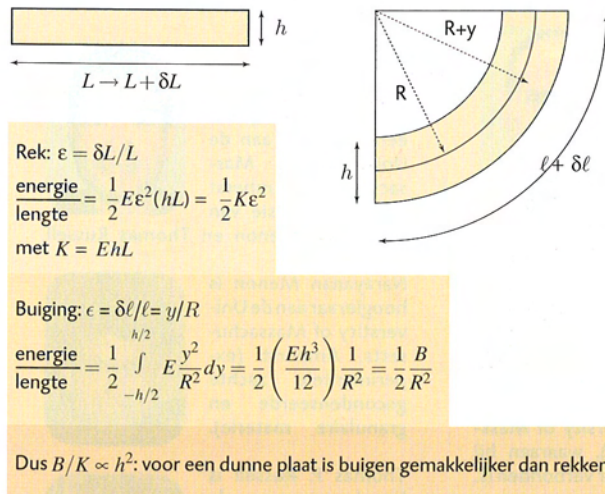
het centrum tot een kegel (developable cone) waarin de uitrekking domineert. Rimpeling treedt pas op bij grotere afstanden.

Factoren die rimpeling bepalen

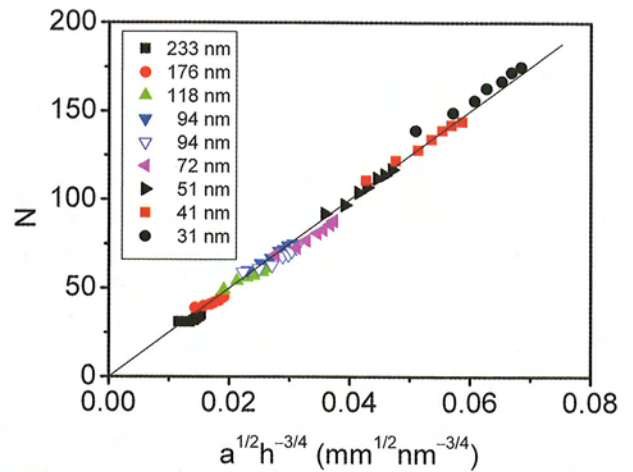
Rimpels zijn een direct gevolg van het feit dat buigen van een dunne film veel minder energie kost dan uitrekken



Figuur 2 Vier op water drijvende polystyreenfilms (dikte in de figuur aangegeven) met in het midden een waterdruppeltje (0,2 mg). De druppels hebben steeds dezelfde diameter en de schaal van elke foto is anders. Met toenemende dikte van de film neemt het aantal rimpels af (van 111 linksboven via 68 en 49 naar 31 rechtsonder); tegelijkertijd worden de rimpels langer. De lichte vlek op de druppel is de reflectie van het schuin invallende licht, in deze richting zijn de rimpels minder goed zichtbaar.



Figuur 3 Het buigen van een dunne film kost veel minder energie dan uitrekken.



Figuur 4 Schalingsrelatie voor het aantal rimpels N als functie van de capillaire krachten (straal a van het waterdruppeltje) en de filmdikte h (aangegeven in de figuur).

Schalingsrelatie voor het aantal rimpels N

Cerda en Mahadevan [3] hebben in een klassiek artikel de eigenschappen van rimpels berekend in een dunne lange plaat die linear uitgerekt wordt onder gefixeerde randvoorwaarden van de uiteinden. Daarbij wordt de som van de buigingsenergie in de breedte en de rekenergie in de lengte van de plaat geminimaliseerd. Essentieel is de koppeling van de energieën in de twee richtingen via de Poissonverhouding van het materiaal. Getransformeerd naar de radiale symmetrie van onze situatie [4, 5] is het resultaat voor de golflengte van de rimpels:

$$\lambda \propto (B/\sigma_{rr})^{1/4} r^{1/2},$$

waarin σ_{rr} de radiale spanning in de film is. Vanwege de buigingsenergie zijn rimpels met een kleine golflengte ongunstig terwijl de rekenergie grote golflengtes tegenwerkt. Het resultaat is dat rimpels ontstaan op een tussengelegen schaal. Omdat het aantal rimpels onafhankelijk van r is, moeten we de eis opleggen dat $\lambda \propto r$ ofwel $\sigma_{rr} \propto r^{-2}$. Een uitdrukking van de laatste vorm kan afgeleid worden voor de spanning in een dunne plaat met een gat van straal a [6]:

$$\sigma_{rr} \propto Fa/r^2 = 2\pi\gamma a^2/r^2,$$

waarin $F = 2\pi\gamma a$ staat voor de radiale kracht. Gebruikmakend van $B = Eh^3$ komen we tot het eindresultaat voor het aantal rimpels:

$$N = \frac{2\pi r}{\lambda} \propto (\gamma/E)^{1/4} a^{1/2} h^{-3/4}$$

De resultaten van figuur 4 zijn in overeenstemming met deze uitdrukking.

(zie figuur 3). Minimalisering van de elastische energie met inachtneming van de randvoorwaarden leidt tot schalingswetten voor het aantal rimpels N en hun lengte L . In de experimenten is zowel de grootte van de druppel als de dikte van de polymeerfilm gevarieerd [2]. Daarbij blijkt in de eerste plaats dat voor gegeven kracht (ofwel de straal a van de druppel) en film-

dikte h het aantal rimpels constant is. Dat betekent dat de golflengte λ van de rimpels voldoet aan $\lambda = 2\pi r/N$, waarin r de afstand is tot het centrum van de film. Bovendien blijkt de lengte van de rimpels eindig te zijn en goed te bepalen door directe observatie. Beide grootheden N en L variëren met de dikte van de film. Figuur 4 laat zien dat voor een brede variatie van h

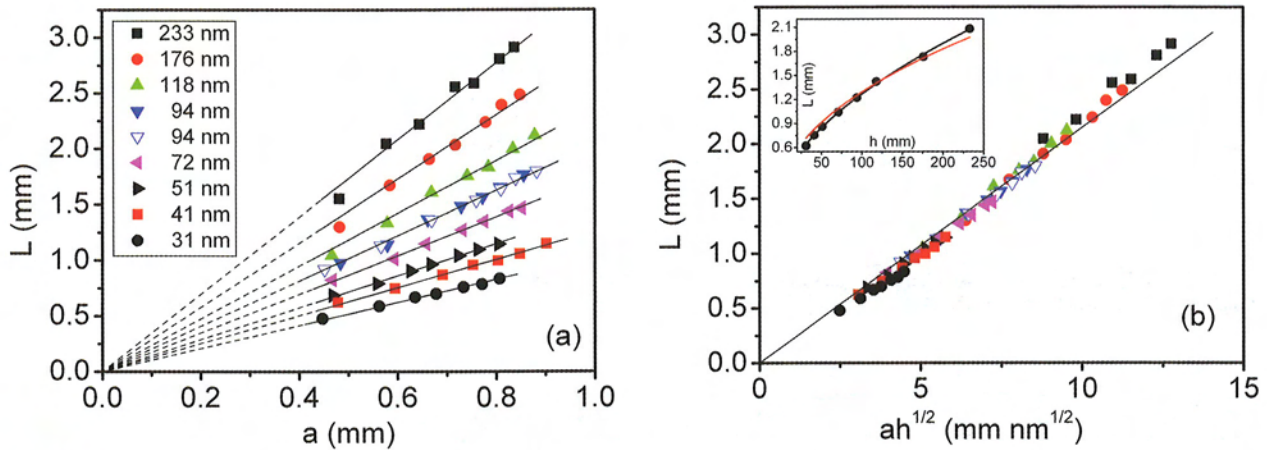
en a het aantal rimpels voldoet aan de schalingswet

$$N \sim a^{1/2} h^{-3/4}. \quad (1)$$

Deze relatie is in overeenstemming met de klassieke theorie van rimpelen (zie kader).

De rimpels zijn een puur elastisch effect en kunnen dan ook verdwijnen (bijvoorbeeld door verdamping van het waterdruppeltje) zonder achterlating van plastische vervorming. Niettemin is er sprake van enige hysteresis in N omdat er een energiebarrière aanwezig is voor zowel reorganisatie als verdwijnen van rimpels. De resultaten van figuur 4 zijn verkregen door voorzichtig kleine hoeveelheden water aan de eerste druppel toe te voegen. Daarbij geeft depositie van de eerste druppel een iets te hoge waarde van N (overshoot), een effect dat kleiner wordt voor de volgende druppels met een geringere relatieve verandering van a . Dit is goed te zien in figuur 4 voor de individuele reeksen metingen bij één dikte. Deze argumenten zijn niet van toepassing op de lengte van de rimpels: L kan lokaal continu toe- of afnemen.

De factoren die de lengte L van de rimpels beïnvloeden zijn gecompliceerder. Figuur 5a laat zien dat $L \sim a$, de straal van de druppel. Dit is in overeenstemming met theoretische overwegingen dat L wordt bepaald door de afstand waarover de in het centrum opgelegde kracht afneemt tot de waarde van de spanning die aan de verre buitenrand van de film opgelegd is. Deze redenering kan echter niet de experimenteel gevonden afhankelijkheid van de filmdikte h verklaren, die bij benadering kan worden weer-



Figuur 5 Relaties voor de lengte L van de rimpels voor dezelfde variaties als in figuur 4. (a) Lineaire afhankelijkheid van de straal a van het waterdruppeltje. (b) Empirische schalingsrelatie waarin de afhankelijkheid van de filmdikte h is opgenomen. De kleine figuur toont afzonderlijk deze afhankelijkheid met de beste fit (zwart, exponent 0,58) en voor een vaste exponent van 0,5 (rood).

gegeven door $L \sim ah^{1/2}$ (zie figuur 5b). Met deze laatste formule zijn er echter nog twee problemen. In de eerste plaats worden de experimenten beter beschreven door een afhankelijkheid $h^{0,58}$ (inzet figuur 5b). Op dit moment is niet duidelijk of deze afwijking van de waarde 0,5 van betekenis is (systematische fout?). Bovendien is de gegeven schalingsrelatie dimensioneel niet compleet: er ontbreekt een factor (lengte) $^{-1/2}$. Binnen het huidige kader is de enige mogelijkheid $(\gamma E)^{-1/2}$, waarin E de elasticiteitsmodulus van polystyreen is. Dat leidt tot de empirische schalingswet

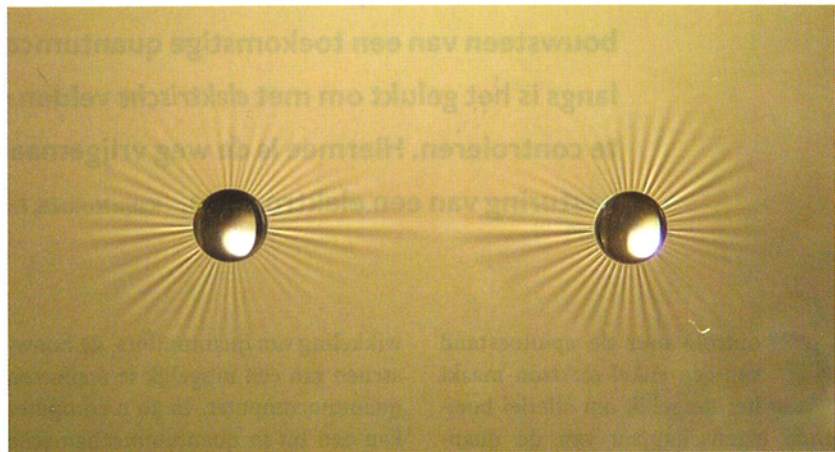
$$L \sim (\gamma E)^{-1/2} ah^{1/2}. \quad (2)$$

Tot dusverre zijn we er niet in geslaagd deze relatie theoretisch te verantwoorden. Recente ongepubliceerde experimenten kunnen weliswaar redelijk beschreven worden met $L \sim \gamma^{-1/2}$, maar een grotere variatie van γ is nodig om dat meer eenduidig vast te stellen.

Verdere mogelijkheden

Het onderzoek tot zo ver geeft aanleiding tot een veelheid van nieuwe mogelijkheden en vragen. We noemen er een paar.

- Tot nu toe hebben we aangenomen dat er sprake is van een evenwichtssituatie. Toevoeging van een weekmaker aan het polystyreen blijkt echter tot een geleidelijk verdwijnen van het rimpelpatroon te leiden [2]. Dat proces verloopt via een relaxatie van de lengte L van de rimpels over een tijd die tot minuten gereduceerd kan worden. Een en ander leidt tot ingewikkelde vragen betreffende de amplitude van het rimpelpatroon, een grootheid die tot nu toe buiten beschouwing



Figuur 6 Interactie tussen de rimpelpatronen van twee nabijgelegen waterdruppels.

bleef.

- Vergelijking van de gepresenteerde methode (met 'ontspannen' films vanwege de vloeibare ondergrond) met films op een vast substraat, biedt unieke mogelijkheden om de rol van pinning in relaxatieprocessen te onderzoeken.

- Boeiend is ook de interactie tussen twee of meer rimpelpatronen. Figuur 6 toont een doorlopende rimpel tussen twee druppels. Dit effect is geïnduceerd door uit te gaan van twee onafhankelijke situaties en één van de druppels (en dus de lengte van de bijbehorende rimpels) te vergroten door toevoeging van water. Daarbij blijken de oorspronkelijke patronen al asymmetrisch te worden voordat de verbinding tot stand komt. Ook de dynamica van het proces is interessant: in het algemeen zullen beide rimpelpatronen iets moeten draaien opdat de doorlopende rimpel zich langs de verbindingslijn kan oriënteren. We

verwachten dat dit proces moeilijker wordt in dikke films met een geringer aantal rimpels.

- De schalingsrelaties voor L en N leveren een meetstandaard op om de elasticiteit en de dikte van dunne polymeerlagen te bepalen. Daarvoor is dan niet meer nodig dan een petrischaaltje met water, een simpele microscoop en een digitale camera. Testresultaten zijn in goede overeenstemming met die van veel gecompliceerdere methodes.

Referenties

- 1 Zie voor een recent overzicht: J. Genzer, J. Groenewold, *Soft Matter* 2, 310, (2006).
- 2 J. Huang, M. Juskiewicz, W.H. de Jeu, E. Cerda, T. Emrick, N. Menon, T.P. Russell, *Science* 370, 650 (2007).
- 3 E. Cerda, L. Mahadevan, *Phys. Rev. Lett.* 90, 074302 (2003).
- 4 J.-C. G eminard, R. Bernal, F. Melo, *Eur. Phys. J. E* 15, 117 (2004).
- 5 E. Cerda, *J. Biomech.* 38, 1598 (2005).
- 6 S. Timoshenko, J. Goodier, *Theory of Elasticity*, 3e druk (McGraw-Hill, New York, 1987).