

聚氧乙烯超薄膜等温结晶过程的研究

Investigation on Isothermal Crystallization Process of PEO Ultrathin Film

迟长龙, 于翔, 宋鹏飞, 王玉周 Chi Changlong, Yu Xiang, Song Pengfei, Wang Yuzhou

- 河南工程学院材料与化学工程学院, 河南 郑州 450000

- Department of Material and Chemical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 450000, China

● 摘要: 利用原子力显微镜(AFM)研究了不同温度的聚氧乙烯(PEO)超薄膜等温结晶过程。结果表明: 超薄膜晶体形貌具有生长控制因素的依赖性; 当晶体生长同时受到表面成核和熔体扩散控制时, 各方向生长速率明显不同, 且在晶体形成过程中, 先发生液相-固相转变, 后发生固相-固相转变。

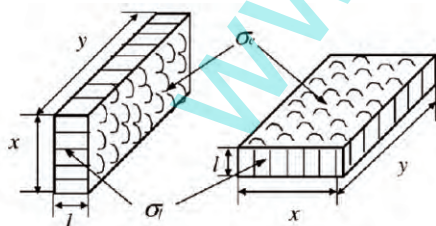
● Abstract: The crystallization process of poly(ethylene oxide) (PEO) ultrathin film were investigated by atomic force microscope (AFM) at different isothermal crystallization temperature (T_c). The results show that: the morphologies of PEO ultrathin film lamellae are dependent on the controlling factors of crystal growth process, diffusion and nucleation. When the ultrathin film lamellae growth process is limited by diffusion and nucleation, the growth rates are not equal at different orientation. At the process of crystallization, the liquid-solid phase transition takes place at first, and then the solid-solid phase transition appears.

● 关键词: 聚氧乙烯; 原子力显微镜; 超薄膜; 形貌

● 中图分类号: TQ320.721 ● 文献标识码: A

● Key words: Poly(ethylene oxide) (PEO); Atomic force microscope (AFM); Ultrathin film; Morphology

高分子结晶一直以来都是高分子物理研究的热点。20世纪80年代初,受制于仪器分析手段的缺乏,前人对高分子结晶过程的研究主要集中在倒易空间范畴,主要采用广角X射线衍射、小角X射线散射、红外光谱等实验手段进行间接观察,而在实际空间中直接观察的报道则很少。



x, y -片晶侧向尺寸; l -片晶厚度; σ_s -片晶上下表面能; σ_e -片晶侧向表面能

▲ 图1 几何受限下片晶的分子取向结构

Fig.1 Confinement effect on the lamellar size for edge-on and flat-on lamellar orientation

1986年, Binning教授等^[1]开发了原子力显微镜(AFM),能够在原子尺寸下分析观察物质的表面形态结构。1995年, Despotopoulou等^[2]对高分子超薄膜结构进行了分析与讨论,确定了高分子链在一维

受限的二维空间内形成晶体时具有特定的分子链方向,即Flat-on晶体和Edge-on晶体,如图1所示^[3]。由于高分子超薄膜在诸多领域,如液晶显示^[4]、光刻蚀^[5-6]、数据存储^[7]、传感器^[8]和抗反射涂层^[9]等,均具有独特的应用前景,因此其引起了众多科研工作者的参与研究。

同理,将高分子制备成为超薄膜,并通过AFM进行分析研究,可有效地简化分析与观察复杂的高分子结晶过程,更为透彻地分析高分子晶体结构。如李林等^[10-11]利用AFM原位观察到高分子球晶形成的全过程,尤其是包含了初级成核过程,首次用真实的实验数据证明了高分子热力学预期的初级晶核的动态出现和消失过程,为经典成核理论提供了有力的实验证据。另外,还揭示了片晶生长过程中的诸多物理现象,使业内对于高分子结晶有了更为深刻的认识。

本实验以分子结构简单、规整的聚氧乙烯(PEO)作为研究对象,利用AFM原位实时跟踪研究了超薄膜样品的结晶过程,并对片晶不同方向的生长速

率,即片晶横向性质进行了系统对比分析,旨在加深对高分子结晶过程的理解,力求为高分子结晶提供更多更好的实验数据。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚氧乙烯(PEO),两端端基均为羟基,数均分子量为5 000,分子量分布为1.05,加拿大Polymer Source公司;

二氯甲烷,分析纯,天津市德恩化学试剂有限公司。

1.2 样品制备与表征

AFM实验的超薄膜样品一般通过溶液旋涂的方法制备。首先将PEO配置成0.2~0.5 mg/ml的二氯甲烷溶液,而后利用滴管取1~2滴溶液,滴至新制的云母片表面,迅速利用匀胶机在2 000 r/min的转速下旋转10 min后进行真空干燥12 h,即得到原子力测试的PEO超薄膜样品。

将制备好的超薄膜样品放于热台上加热至80℃,恒温3~5 min彻底消除热历史,而后迅速转移至设定温度为 T_c 的AFM热台上等温结晶,同时利用AFM原位实时观察扫描样品。

1.3 实验仪器

原子力显微镜(AFM),CSPM-5500,广州本原纳米仪器有限公司。

该仪器配置了控温元件,可进行样品原位升温检测,控温范围:室温~150℃,温度精确度为0.1℃;仪器的样品台容纳样品的最大直径和高度均为2 cm;本实验选用扫描范围为51.2 μm × 51.2 μm的压电陶瓷扫描器,扫描的最大垂直距离为2 μm,纵向分辨率为0.1 nm,横向分辨率为1 nm。

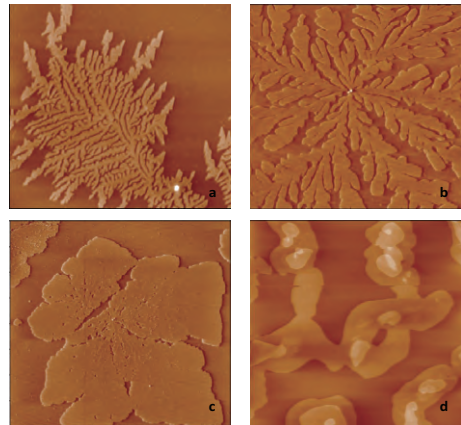
AFM仪器扫描样品时,时常存在仪器的随机噪音、基线漂移、外界温度波动等因素引起的图像模糊、扭曲等现象,因此需要对图像信息进行进一步的处理。AFM仪器同时还配有集成了在线控制和离线处理数据功能的软件Imager,利用该软件对扫描的图像分别进行了高度校准、去卷积和去模糊。

匀胶机,KW-4A,中国科学院微电子研究所。

2 结果与讨论

2.1 PEO超薄膜晶体形貌的结晶温度依赖性

匀胶机旋转后可使高分子溶液在云母表面进行密度均匀地铺展,当发生结晶相变时,结晶区域的熔体密度会明显降低,其他熔体高密度区域会逐渐向晶体区域扩散,两相的密度差决定了熔体输送的快慢,影响晶体生长;同时,扩散速率也与分子运动速率有关,而分子运动速率受温度影响,温度越高,分子运动越快,因而扩散速率越快;同时,在分子超薄膜结晶过程中,在纵向上(垂直于云母方向)的晶体生长受到了空间限制,因此仅能在平行于云母片的二维环境中进行晶体生长,即侧向生长,当链段运动至片晶的侧表面时,通过自身的热运动进行位置调整,与晶体侧表面发生动态的吸附与解吸附,即表面成核过程,这是决定晶体生长速率的另一个重要因素,其受到过冷度($T_m - T_c$)的影响,过冷度越大,成核速率越快。



T_c : a-25℃; b-30℃; c-35℃; d-40℃

▲ 图2 不同等温结晶温度制备的PEO超薄膜晶体AFM高度图(扫描尺寸为40 μm × 40 μm)

Fig.2 AFM height images of PEO ultrathin films crystal isothermally crystallized at different T_c

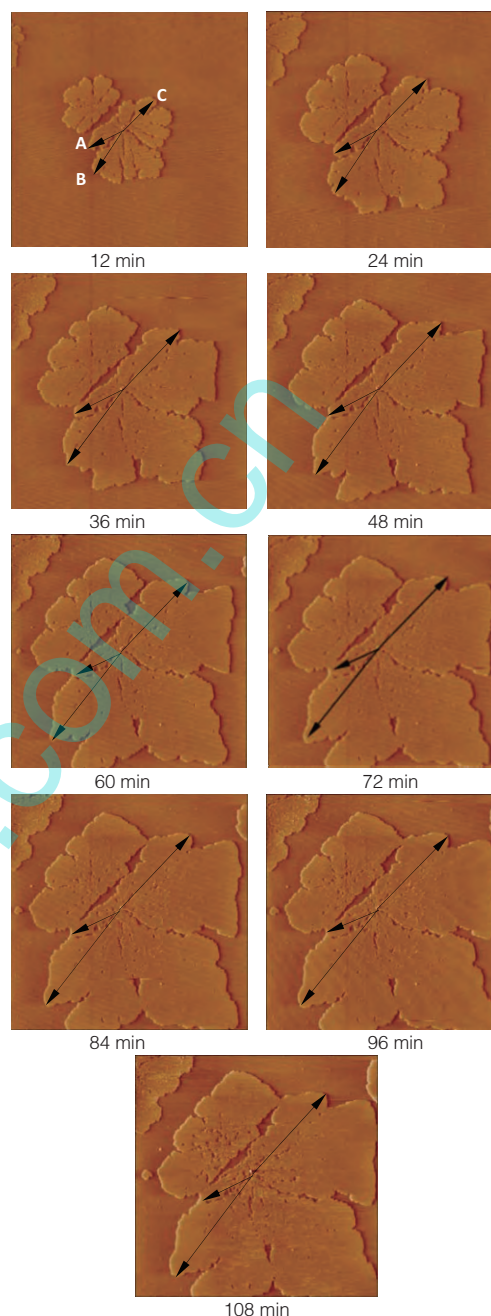
图2是PEO超薄膜在不同 T_c 等温结晶60 min后的AFM高度形貌图。从图2可以看出,随着 T_c 的升高,PEO高度形貌图像由最初的边界随机的树枝状晶体(如图2(a)、图2(b)所示)逐渐演变为边界圆滑对称的晶体(如图2(d)所示)。这是由于超薄膜晶体的生长过程同时受制于表面成核与熔体扩散。这两个因素均与温度有关,当温度越高,熔体扩散亦越快,故表面成核是晶体生长的控制因素,在晶体生长过程中,各个方向的横向铺展速率几乎相等,故

形成了圆滑的片晶形貌；当温度越低，表面成核速率越快，故熔体扩散成为了晶体生长的控制因素，片晶的横向生长中具有明显的方向性，这是由熔体输送的直线路径所决定的。另外，对比图2(a)与图2(b)发现，随着温度的降低，树枝宽度明显降低，同时在树枝之间的距离亦逐渐降低，这均是由于熔体扩散速率慢而导致的。而当温度适中时，如PEO超薄膜样品在35℃等温结晶，晶体生长受两种因素共同影响，形成的晶体具有一定的树枝结构，同时晶体外围较为圆滑。

2.2 PEO超薄膜的结晶过程

为进一步分析两种因素共同作用的PEO超薄膜晶体生长过程，利用AFM对样品进行了原位实时跟踪扫描，如图3所示。在结晶进行至24 min以内时，超薄膜晶体具有明显的树枝结构，单树枝宽度随片晶横向铺展距离的延长而逐渐增大。随着PEO的进一步结晶，早期生长的树枝之间的间隙逐渐减小，直至消失，这是由于二次结晶行为所导致的，此时形成的片晶边界极为锐利，如等温60 min时PEO晶体形貌图。若超薄膜晶体仅由表面成核所控制，由于各个方向的成核速率相等，应该生长圆滑的片晶形貌；仅由熔体扩散控制，应该生长树枝状晶体。因此，PEO超薄膜在35℃的等温结晶受两种因素共同影响。

图中选取了3个较为具有代表性的方向，得到在相应的结晶时间内各方向上的片晶横向尺寸增量，用其可代表高分子超薄膜横向生长速率，如图4所示。从图4可以看出，在不同的方向上，晶体生长速率明显不同，因而形成了几何外形不对称的片晶形貌。同时，结晶速率随着结晶时间的延长而逐渐减小，这主要是由于随着晶体的形成，剩余熔体量逐渐减少，在不同位置的熔体密度差也随之降低，熔体扩散速率逐渐下降，故结晶速率随时间延长而逐渐降低。另外，当结晶至60 min后，各方向的晶体生长速率几乎为0，说明从无定形态向晶体的相变基本完成。从图3还可以发现，超薄膜晶体外形形貌基本稳定不变，即说明液相-固相转变基本完成。然而，在随后的等温过程中，发现在片晶的内部区域出现了一些孔洞，并且随着结晶时间的延长，孔洞尺寸与数量均有增加，这说明晶体中发生了重组，即固相-固相的转变。

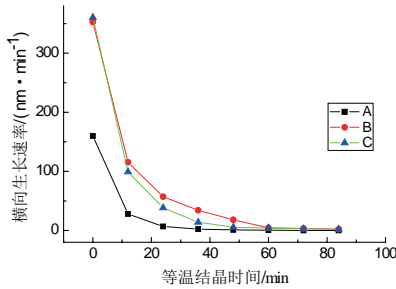


▲ 图3 PEO超薄膜在35℃时晶体的生长过程
(扫描尺寸为40 μm × 40 μm)

Fig.3 The crystallization process of PEO isothermally crystallized at 35°C

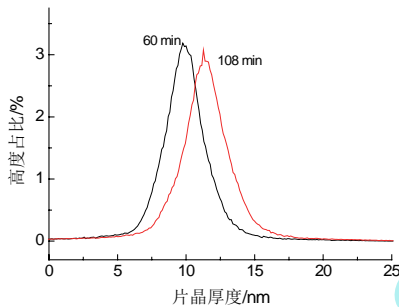
为了更加明确地说明固相-固相转变这个问题，在图3中选取了60 min和108 min进行高度分布分析，如图5所示。从图5中峰形状可知，峰高明显降低以及峰的宽度有所增加，这说明片晶厚度分布有所增大。另一方面，峰形发生了向右的移动，当结晶108 min后，晶体的平均厚度明显较60 min时有所增加，由9.9 nm增加至11.3 nm。这说明PEO晶体发生了增厚现象，这也是高分子晶体自身优化的过程。众所周知，片晶的厚度是高分子晶体最重要的

物理参数之一,片晶厚度与结晶温度、结晶时间等均具有明显的关系。在结晶初期,由于结晶动力学占主导,导致晶体形成时易生长熵位垒较小的薄片晶结构,而随着结晶的进行,结晶热力学开始占主导,使片晶逐渐转变为热力学性质更加稳定的厚片晶结构。也就是说,结晶过程中,首先发生液相-固相转变,由无定形态向晶体转变,而后发生固相-固相转变,由较薄的片晶结构向厚片晶结构转变。



▲ 图4 等温结晶时间与PEO超薄膜片晶横向生长速率的关系 (A、B、C指晶体生长的三个方向,如图3所示)

Fig.4 The relationship between isothermal crystallization time and lateral growth rate of PEO lamellae in ultrathin film



▲ 图5 PEO超薄膜片晶厚度分布与等温时间的关系

Fig.5 The relationship between isothermal crystallization time and distribution of PEO ultrathin film lamellar thickness

3 结论

(1)PEO超薄膜晶体在 T_c 较高(高于 40°C)或较低(低于 35°C)时,片晶生长过程仅由单一因素控制,晶体横向生长速率一致,生长了树枝状晶体或圆滑

晶体;而当 T_c 在 35°C 左右时,晶体生长同时受表面成核机制和熔体扩散机制控制,导致晶体各方向生长速率不同,形成了几何不对称的片晶形貌。

(2)高分子结晶过程可分为两个阶段:液相-固相转变和固相-固相转变。且在高分子结晶过程中,液相-固相转变首先发生,而后发生固相-固相转变。

参考文献:

- [1] Binnig G, Quate C, Gerber C. Atomic force microscopy[J]. Phys Rev Lett, 1986, 56: 930-933.
- [2] Despotopoulou M M, Frank C W, Miller R D, et al. Kinetics of chain organization in ultrathin poly(di-n-hexylsilane) films [J]. Macromolecules, 1995, 28: 6 687-6 693.
- [3] Wang Y, Rafailovich M, Sokolov J, et al. Substrate effect on the melting temperature of thin polyethylene films[J]. Physical Review Letter, 2006, 96(2): 28-303.
- [4] Frank C W, Rao V, Despotopoulou M M, et al. Structure in thin and ultrathin spin-cast polymer films[J]. Science, 1996, 273: 912-923.
- [5] Hietpas G D, Sands J M, Allara D L, et al. A vibrational spectroscopic study of molecular res-structuring at surfaces of unidirectionally rubbed polyimide thin films[J]. J Phys Chem B, 1998, 102: 10 556-10 567.
- [6] See E G, Pike C, Bell S, et al. Lithography using ultrathin resist films[J]. U J Vac Sci Technol, B 2000, 18: 3 360-3 363.
- [7] Johnson K E, Mate C M, Merz J A, et al. Thin-film media—Current and future technology[J]. IBM J Res Develop, 1996, 40: 511-536.
- [8] Yang X G, Shi J X, Johnson S, et al. Growth of ultrathin covalently attached polymer films: Uniform thin films for chemical microsensors[J]. Langmuir, 1998, 14: 1 505-1 507.
- [9] Walheim S, Schaffer E, Mlynek J, et al. Nanophase-separated polymer films as high performance antireflection coatings [J]. Science, 1999, 283: 520-522.
- [10] Li L, Chan C M, Li J X, et al. A direct observation of the formation of nuclei and the development of lamellae in polymer spherulites[J]. Macromolecules, 1999, 3: 8 240-8 242.
- [11] Li L, Chan C M, Yeung K L, et al. Direct observation of growth of lamellae and spherulites of a semicrystalline polymer by AFM[J]. Macromolecules, 2001, 34: 316-325.

行业动态

帝斯曼薄膜级生物聚酰胺新产品上市

皇家帝斯曼公司已为其EcoPaxx聚酰胺410系列新添了薄膜挤出级生物聚酰胺产品。

帝斯曼介绍说,这种新树脂比EcoPaxx系列中的普通注塑级产品的黏性更好。帝斯曼说,新级别还具有热稳定、加工范围广泛和熔体强度较高的优点。

EcoPaxx模塑级已在汽车中得到应用,其耐热和耐化学性、尺寸稳定性和美观大方的表面效果都得到展现,同时具有很好的可持续能力。建筑、体育也是EcoPaxx 410已经打开的市场。

除薄膜外,最新推出的EcoPaxx聚酰胺还适用于管道和纤维。