

·研究简报·

原子力显微镜原位观察球晶界面上片晶的生长*

王 曦^{1,2} 刘朋生^{1**} 姜 勇² 罗艳红² 高 峡² 李 林²

(¹ 湘潭大学高分子材料研究所 湘潭 411105)

(² 中国科学院化学研究所分子科学中心 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

关键词 片晶, 球晶界面, 原子力显微镜

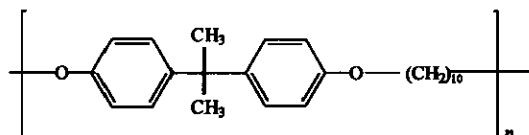
当结晶聚合物由熔融冷却或从浓溶液中析出结晶时,在不存在应力和流动的情况下,一般形成球晶.球晶在一定的生长时期内呈现球形外观,在偏光显微镜下通常呈现 Maltese 黑十字消光图样.球晶作为一种常见的结晶形态,由片晶堆积而成^[1,2].Keith 和 Padden 认为形成球晶的体系包含杂质和聚合物链,由于杂质在片晶生长界面的富集导致片晶产生小角度分叉,这样片晶能填满球状的空间^[1,2].近年来的研究表明球晶是由一个片晶开始生长,片晶在生长过程中不断的诱导成核使片晶分叉,首先形成片晶捆束,然后片晶向各个方向发散生长,最终形成球晶^[3-7].在结晶的晚期,在光学显微镜下可以观察到明显的球晶界面.在球晶的界面处,有关片晶如何相交并导致结晶的终止等方面的研究很少有报道.众所周知,结晶对高聚物的性能如力学性能、光学性质和热性能等有较大的影响.因此,研究球晶界面处片晶的生长和相交的过程,可以更好的理解结晶聚合物的结构和性能之间的关系.

原子力显微镜(AFM)是扫描探针显微镜的一种,具有较高的分辨率、对样品无损伤及样品容易制备等优点,因而在高分子结晶领域得到越来越多的应用.AFM 可以提供从纳米尺度的片晶到微米级的球晶在结构和形态上的演变过程,是多尺度原位研究高分子结晶的有力手段之一^[8,9].1998年英国的研究者 Hobbs 等人用 AFM 测定了聚(羟基丁酸酯-共聚-羟基戊酸酯)球晶的生长速度,结果表明片晶的生长速度和生长方向随生长时间和地点而改变^[10].Pearce^[11]和 Schultz^[12]等也同时用带有热台的 AFM 对聚氧乙烯(PEO)的结晶和熔

融过程进行了研究.最近,Magonov 等利用带热台的 AFM 对高聚物在熔融和结晶过程中的纳米结构作了报道^[13].Frank 等也利用带热台的 AFM 系统地研究了 PEO 不同薄膜厚度的结晶和熔融过程^[14].从 1999 年开始,我们也陆续报道了原位研究聚(双酚 A-正辛二醇醚)结晶的成核、片晶生长和球晶的形成等过程^[3-7].本文将着重介绍利用 AFM 原位观察片晶在球晶界面上的生长过程.

1 样品

聚(双酚 A-正癸二醇醚)按文献[15,16]合成.玻璃化温度为 10.5℃、熔点为 95℃、重均分子量为 29480 g/mol、分散系数为 2.6.分子式为:



2 制样

配制浓度为 20 mg/mL 的聚合物氯仿溶液,采用台式匀胶机将聚合物溶液旋转成膜在新剥离的云母片上,匀胶机的转速设定为 3000 r/min.膜厚约为 100 nm.将膜加热到 120℃保持 10 min 使聚合物熔化,然后迅速降温到合适的温度进行等温结晶.利用带热台的 AFM 原位观察球晶界面处片晶的生长过程.

3 仪器

AFM 采用美国 DI 公司的 Nanoscope IIIa 原子力显微镜,同时配备 DI 公司的热台附件.硅探针为 TESP 型号,悬臂的共振频率约为 300 KHz,弹性常数约为 40 Nm^{-1} .扫描时针尖的振幅和自由震动振幅的比值为 0.7~0.9,扫描速率控制在 0.5

* 2003-03-18 收稿,2003-05-20 修稿; ** 通讯联系人

~1.5 Hz 范围,采用轻敲模式以尽可能小的力,同时采集样品的形貌图和相位图。

4 讨论

图 1(a)是生长中的两个聚合物球晶.随着片晶的发散生长,球晶的半径逐渐增大,导致两球晶之间的距离逐渐减小.由图 1(a)可见,片晶束的发散生长方向基本与半径方向一致.但由于不断的出现小角度分叉,使每个片晶的生长方向和半径方向略有偏差,因此当两球晶相遇时,生长的片晶逐渐相交并相互终止,形成一个明显的界面(如图 1b).在结晶的早期,片晶在生长过程中不断分叉并向四周发散生长,逐渐充满球形的空间.但在两个球晶逐渐接近的过程中,由于受空间阻碍和可结晶链段匮乏等的限制,片晶的生长也必将受到另外一个球晶的影响。

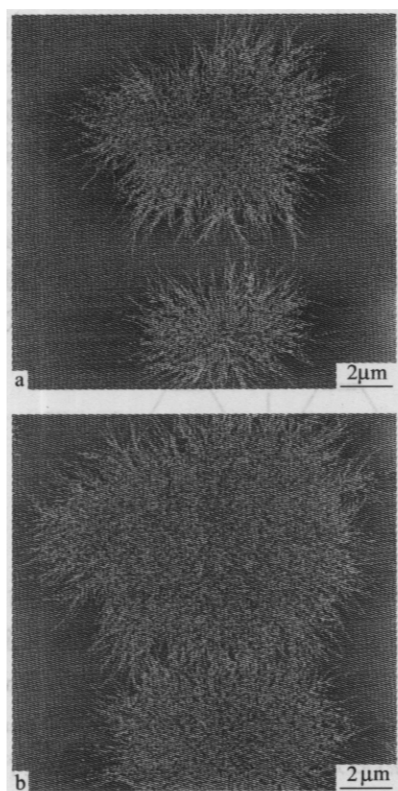


Fig. 1 AFM phase images of (a) two growing spherulites and (b) two approaching spherulites

为了深入研究片晶在球晶界面的生长情况,利用 AFM 原位观察了片晶在两个球晶边缘的生长过程,如图 2 所示的系列 AFM 相位图.由图 2 可以观察到以下 3 种情况:(1)来自两个球晶的片晶,当它们的生长方向接近平行时,片晶错开生长并向对方球晶内部延伸,如图 2(a~c)中的片晶 1

和 2 所示.非常有意思的是,当相向生长的片晶 1 和 2 相接近时,它们的生长方向会略做调整,使得片晶能更深的生长到对方球晶中,如图 2(b)和 2(c)所示.由于片晶的生长方向可以略作调整,许多基本平行的片晶可以聚在一起形成一个片晶束,将两个球晶连接在一起,如图 2(e)中的箭头所示;(2)当相对生长的片晶在生长方向上有较大的角度时,两个片晶会在界面上相交,通常会导致一个片晶的生长被终止,而另一片晶则继续生长到球晶的更深处,直至和其它片晶相交并终止生长,如图 2 中片晶 3 和 4 所示.两片晶相交后,片晶 4 的生长被终止,如图 2(c)和 2(d)所示.片晶 3 也将被其它片晶所终止,如图 2(d)和 2(e)所示;(3)对于片晶 5 和 6,它们的生长方向间的角度不大,如图 2(a)和 2(b)所示.而在图 2(c)中,片晶 6 继续按原来的方向生长,片晶 5 则与片晶 6 的已结晶部分非常接近.随着结晶的进一步进行,片晶 5 能够弯曲一定的角度继续生长一段时间,直至与球晶内部的片晶相交并终止生长,如图 2(d)和 2(e)所示。

少数生长方向相差不大的片晶在相互接近时,其生长方向可略作调整,如片晶 1 和 2 及片晶 5 和 6.这是因为在生长过程中,片晶周围的不易结晶的链段或杂质存在浓度梯度,越接近片晶,浓度越高.当两片晶距离很近时,由于不易结晶的链段或杂质浓度增高,导致片晶弯曲一定的角度以避免相互接触,弯曲后的片晶可继续向对方球晶内生长,直至与其它片晶相碰撞被终止,如片晶 5.由于大多数片晶的生长方向相差较大,大多会彼此互相碰撞而终止生长,因此在球晶界面处构筑成许多不规整的菱形无定型区域,如图 2(e)和 2(f)所示.界面上的菱形无定型区域随结晶的完善而逐渐减小,但很难被片晶完全填满,见图 3(a)中箭头所示.这主要是因为两方面的原因造成的.一方面,在球晶生长过程中,分子链较长和结构规整的聚合物先结晶;而分子链较短且结构不规整的聚合物以及体系中包含的不能结晶的物质被生长的片晶排斥而富集在界面上,使片晶在球晶界面上的生长受到影响,并导致缺陷增多.另一方面,随着结晶的完善,由于界面上的无定型区域的尺寸逐渐减小,当可结晶的区域只有几十纳米时,几何空间对结晶的限制作用变得不可忽视,因而片晶很难将球晶界面上的无定型区域完全填满.而在球晶内部,虽然每个片晶的生长方向是向

四周发散的,但片晶束还是有一定的取向,见 图 3(b).

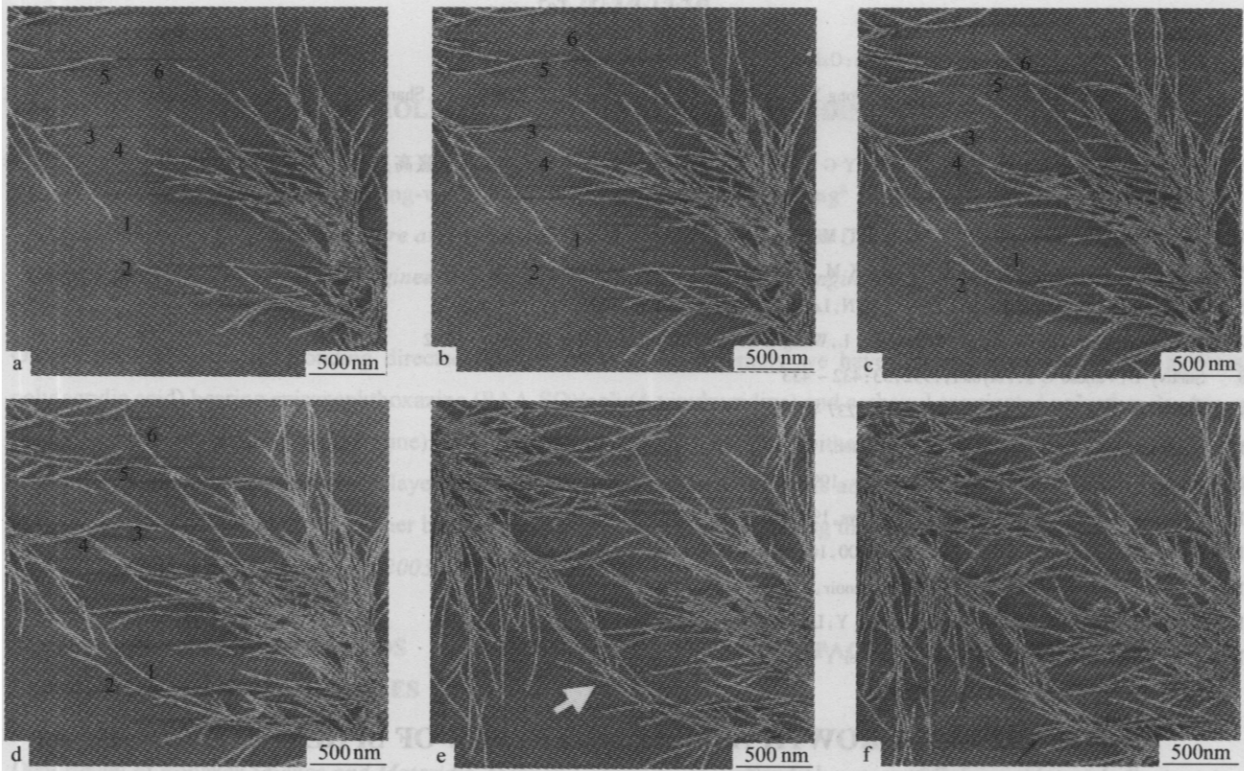


Fig. 2 AFM phase images showing the growth of lamellae at the interface between two spherulites in a consecutive time sequence. The time interval between two images is about 6 min.

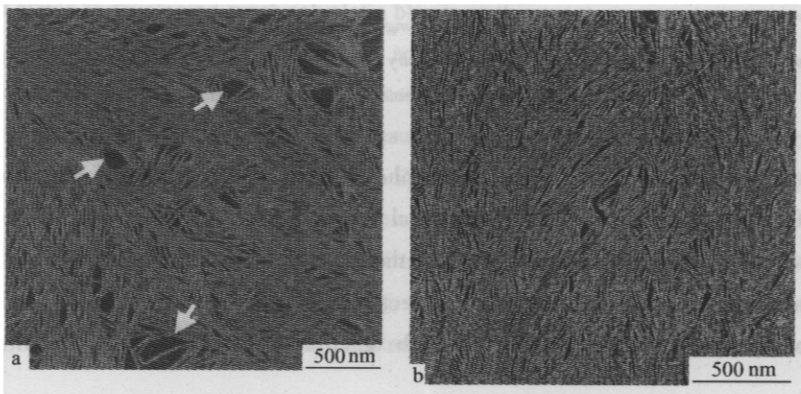


Fig. 3 Lamellar structures (a) at the interface of spherulites and inside a spherulite (b)

由以上的原位观察片晶在球晶界面的生长过程,可以总结出球晶的界面存在由相互平行片晶组成的片晶束,同时也包含了大量的缺陷.在片晶相互接近形成球晶界面这一阶段,片晶的生长由于受空间阻碍和可结晶链段匮乏等的限制,其生

长方向以及诱导分叉等行为都将受到影响,这导致球晶的界面对材料的力学性能有较大的影响.一般而言,球晶越大,界面上的缺陷越多,力学性能越差.而球晶越小,界面上由相互平行片晶组成的片晶束相对越多,力学性能越好.

REFERENCES

- 1 Schultz J M. Polymer Crystallization. London: Oxford University Press, 2001. 61 ~ 64
- 2 He M J (何曼君), Chen W X (陈维孝), Dong X X (董西侠). Polymer Physics (高分子物理). Shanghai (上海): Fu Dan University Press (复旦大学出版社), 1999. 42 ~ 48
- 3 Luo Y H (罗艳红), Jiang Y (姜勇), Lei Y G (雷玉国), Chan C M (陈志明), Jin X G (金熹高), Li L (李林). Chinese Science Bulletin (科学通报), 2002, 47: 1121 ~ 1125
- 4 Chan C M, Li L, Ng K M, Li J X, Weng L T. Macromolecular Symposia, 2000, 159: 113 ~ 121
- 5 Li L, Ng K M, Chan C M, Feng J Y, Zeng X M. Macromolecules, 2000, 33: 5588 ~ 5592
- 6 Li L, Chan C M, Yeung K L, Li J X, Ng K N, Lei Y G. Macromolecules, 2001, 34: 316 ~ 325
- 7 Li L, Chan C M, Li J X, Ng K M, Yeung K L, Weng L T. Macromolecules, 1999, 32: 8240 ~ 8242
- 8 Snetivy D, Vancso G J. Polymer, 1992, 33: 432 ~ 433
- 9 Pearce R, Vancso G J. Polymer, 1998, 39: 1237 ~ 1242
- 10 Hobbs J K, McMaster T J, Miles M J. Polymer, 1998, 39: 2437 ~ 2446
- 11 Pearce R, Vancso G J. J Polym Sci Pol Phys, 1998, 36: 2643 ~ 2651
- 12 Schultz J M, Miles M J. J Polym Sci Pol Phys, 1998, 36: 2311 ~ 2325
- 13 Godovsky Y K, Magonov S N. Langmuir, 2000, 16: 3549 ~ 3552
- 14 Schonherr H, Bailey L E, Frank C W. Langmuir, 2002, 18: 490 ~ 498
- 15 Lei Y G, Chan C M, Li J X, Ng K M, Jiang Y, Li L. Macromolecules, 2002, 35: 6751 ~ 6753
- 16 Jiang Y, Gu Q, Li L, Shen D Y, Jin X G, Lei Y G, Chan C M. Polymer, 2002, 43: 5615 ~ 5621

LAMELLA GROWTH AT THE INTERFACE OF SPHERULITES OBSERVED BY AFM IN REAL TIME

WANG Xi^{1,2}, LIU Pengsheng¹, JIANG Yong², LUO Yanhong², GAO Xia², LI Lin²

(¹ Institute of Polymer Material, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

(² State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Poly(bisphenol A-co-decane) could form spherulites in a wide-range of temperatures. The growth of lamellae at the interface of spherulites was studied in real time using atomic force microscopy (AFM) with a high temperature heater accessory. The results indicated that the lamellae from different spherulites could penetrate each other and form "lamella bridges" when the growth directions of lamellae were nearly parallel. The lamellae in different directions could join and stop growing by each other at the interface of spherulites, which lead to the formation of defects.

Key words Lamella, Interface of spherulites, Atomic force microscopy