

AFM 研究 PCL 薄膜的结晶形态*

孔祥明 何书刚 王震 陈宙 谢续明**

(清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘要 利用原子力显微镜(AFM)详细研究了聚己内酯(PCL)超薄膜及其在特殊限制环境下的结晶形态。AFM的观察表明,PCL在石英基板上的结晶形态呈现典型的球晶及比较少见的树枝状晶两种形态。认为主要是超薄膜结晶过程中由于几何受限及基板吸附导致分子链扩散移动速度大大降低,由此形成的扩散控制结晶过程从而导致最终形成树枝状的分形结构。将聚合物限制在间距为 $10\mu\text{m}$ 的凹槽内,发现PCL的结晶有比较规整的排列,而且沿着凹槽的方向结晶排列取向优先。当在凹槽两侧铝条上施加强电场后,发现在静电场作用下,PCL的结晶取向生长方向发生改变,沿着电场方向排列生长的结晶增多。

关键词 PCL 薄膜, 结晶形态, AFM, 电场

聚合物薄膜的诸多物理、化学性质越来越受到人们的关注。在应用角度,聚合物薄膜技术在很多领域的应用逐渐被广泛的发现;而从理论上讲,低维数的高分子超薄膜的各种行为更加触及到高分子运动的动力学、热力学本质而逐渐成为高分子科学研究的一大热点。

当高分子薄膜厚度减小到一定尺寸时,有两个作用导致薄膜中分子的运动行为与本体中高分子运动产生差异:一是与高分子薄膜直接接触的基板界面作为一种外场对其临近高分子的物理作用(如吸附作用);二则是高分子薄膜中分子运动自由度的减少,亦即几何受限作用。正是这两种作用导致了许多高分子薄膜的特殊性质。Prest 和 Luca^[1]观察到在浇铸的无定形聚合物膜中随着膜厚的减少双折射指数不断增加,首次报道了在薄涂层中($1\sim 5\mu\text{m}$)的面内取向。近年来计算机模拟结果表明在靠近基板附近和受几何限制的高分子薄膜(例如厚度可以和数倍 R_g 可比的薄膜)中,这种分子链的缠结和运动与本体中显著不同。Cohen 和 Reich 也报道了在临近基板附近高分子链是高度取向的。聚合物分子的结晶过程是高分子自组装排列的过程,这种薄膜中基板作用及几何限制作用必然对高分子的结晶行为产生重要的影响。Despotopoulou 等通过 UV 和 FTIR 研究了超薄膜中 Poly(di-*n*-hexylsilane)的结晶结构^[2],发现 15 nm 是结晶所需的临界厚度。起初结晶速率很

慢但是随膜厚达到 50 nm 时结晶速率迅速提高。在近期的研究中,王震等^[3]发现聚合物超薄膜的熔点随薄膜厚度的变化而变化。

Reriter 等通过 AFM 观察了聚氧乙烯 PEO 在硅片上超薄膜层的结晶形态^[4],发现薄膜层中结晶形态呈现手指状,认为这是由于以下两个过程竞争导致的,一个是聚合物转移到手指状晶表面的过程,另一个是聚合物排入正在生长的晶体的过程。李林^[5]等利用 ToF-SIMS(飞行时间的二次离子质谱仪)和 AFM 研究了聚合物结晶过程中的端基的排列。他们的研究发现对应于 AFM 图象中球晶的眼位(Eye)处,基本上是 Flat-on 的片晶,其余部分是 Edge-on 的片晶。说明了聚合物表面形态和化学结构是由高分子链折叠动力学控制的,而且对于大多数聚合物这种过程是非常漫长的。

聚合物是一种软物质,软物质典型的特征就是易于对外场的变化作出响应,自组织形成各种特殊结构。最近很多的研究结果也表明,在强外场作用下,高分子凝聚态行为会随之发生响应。马余强等的模拟结果表明,高分子等软物质体系,在热涨落,交变外场等环境下,高分子会自组织形成更加有序的高级结构^[6-9]。王震^[3]等发现,聚合物超薄膜在基板的作用下,熔点随厚度的变化而变化。方健等^[10]研究发现 PS/PMMA 薄膜的相结构会对基板界面作用做出响应。Serpico 和 Venugopal 等^[11]在静电场下浇注 PS 与 PEO 共混物,发现相

* 2002-09-26 收稿,2002-12-01 修稿;国家自然科学基金(基金号 20174022)和重大研究计划“理论物理学及其交叉科学若干前沿问题”子课题(项目号 90103035)资助; ** 通讯联系人

分离结构沿静电场方向呈柱状排列.最近莫志深等研究发现 PEEKK 在电场下结晶,分子呈更加伸展的构象^[12].他们对高真空静电场下等规聚丙烯(PP)薄膜微晶体的生长的研究发现^[13],结晶形态为在静电场下发生变形,且形成沿电场方向取向的树枝状晶体,部分聚合物薄膜在强静电场作用下会发生分子链断裂.

本文利用 AFM 研究了 PCL 在超薄膜状态下的结晶形态.将高分子 PCL 限制在宽为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的凹槽内,观察了其在凹槽侧壁限制及诱导作用下生长的结晶形态.并通过在凹槽两侧加强静电场,观察了 PCL 结晶在强电场作用下的形态变化.

1 实验部分

1.1 实验原料及制样

聚 ϵ -己内酯(PCL), $M_n = 40000$, 日本和光纯药工业株式会社生产,其结晶熔点约为 60°C .将 PCL 溶于四氢呋喃制得浓度为 $1\text{ W/V}\%$ (质量/体积)的均匀溶液.将实验用的 Quartz 基片用丙酮及四氢呋喃清洗干净,干燥后待用.

调节台式匀胶机(中科院微电子中心研究部生产, KW-4A 型)转子转速为 2000 r/min ,将上述制得的 PCL 溶液通过 Spin-coating 的方法在基板上形成一层厚度均匀的 PCL 薄膜,膜厚约 100 nm .

采用真空蒸镀技术,在石英基片上蒸镀一层厚度为 $200\sim 250\text{ nm}$ 的铝膜,利用光刻蚀技术得到具有一定花样的模板,两铝条间形成凹槽,宽度为 $10\text{ }\mu\text{m}$.如下图所示.这样,铝条间的凹槽便提供了一个微环境,其中填充 PCL 薄膜,可以用来研究 PCL 薄膜在这种铝条限制的微环境下的生长形态.同样利用 Spin-coating 的方法,在这种花样化的基板上制得 PCL 薄膜. 120°C 下长时间熔融退火 48 h ,使得 PCL 组分在重力作用及毛细作用下均匀缓慢地流动填充到凹槽内,然后在 55°C 下等温结晶 72 h .通过原子力显微镜(AFM)观察 PCL 结晶形态.

在封装好的花样化基板的管脚间加 10 V 电压.这样,在凹槽内将产生 10^6 V/m 数量级的强静电场.这样强烈的电场,应该会对凹槽内高分子的结晶产生影响.在这种基板上 Spin-coating 方法制得的 PCL 超薄膜,在施加强电场的作用下, 120°C 退火 48 h , 55°C 等温结晶 72 h .原子力显微镜(AFM)观察结晶形态.

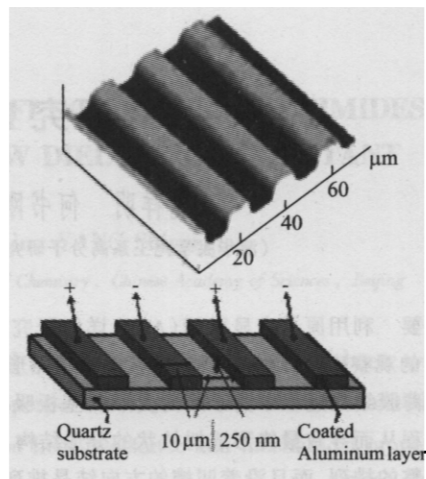


Fig. 1 The patterned substrate

1.2 测试

利用 Digital Instruments 公司生产的 NanoScope a 型原子力显微镜(AFM)观察 PCL 薄膜的结晶形态.

2 结果与讨论

2.1 在抛光的石英基板上 PCL 超薄膜的结晶形态

首先利用 AFM 观察了实验中所使用的经过抛光的石英基板表面形貌.由图中可见,所使用的石英表面相当平整,最大起伏高度不超过 5 nm (图 2).

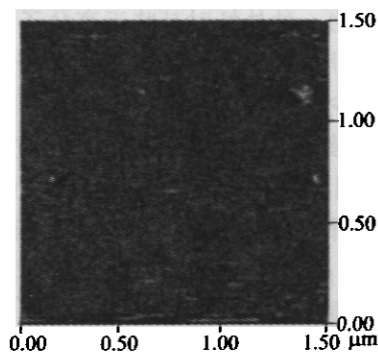


Fig. 2 The AFM height image of the quartz substrate used in the experiment

在石英基板上通过 Spin-coating 的方法制得一层厚度约为 100 nm 的 PCL 薄膜.热处理之后,利用 AFM 观察 PCL 薄膜的结晶形态.PCL 薄膜在完全相同的结晶条件下,同一基板的不同区域观察到了两种截然不同的结晶形态.如图 3 和图 4.

由图可以看到 PCL 超薄膜中典型的球晶形态,且球晶尺寸很大.PCL 的结晶熔点约为 60°C ,而结晶温度为 55°C ,结晶过冷度很小,故形成了很完善的球晶.球晶尺寸很大,约 $50\sim 100\text{ }\mu\text{m}$.

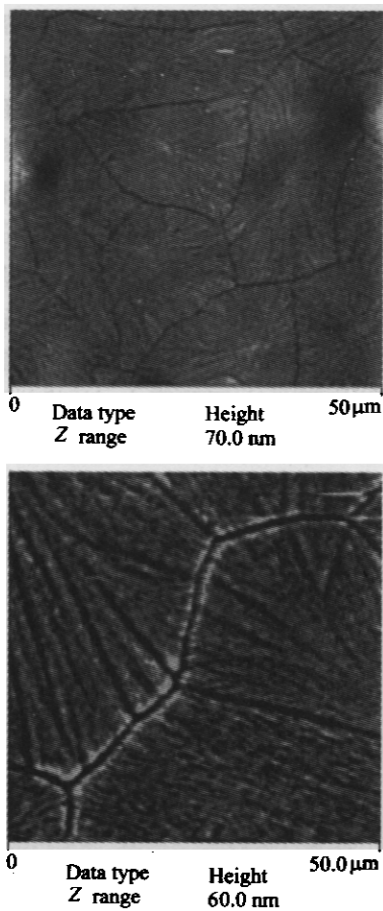


Fig. 3 The AFM images of the spherulite in PCL thin film cast on quartz

然而,一个很有趣现象是,在相同的结晶条件下,在石英基片上却发现另外一种截然不同,很不多见的 PCL 树枝状晶,如图 4 所示.

图 4 是同样条件的热处理后形成的树枝状晶的 AFM 照片.如图 4(d)中可以看到,高度图上浅色区域在相图上对应于深色区.一般来讲,相图上的颜色深浅表示深色区域探针的相位滞后大于浅色区域,也就是说深色区域物质的粘弹性大于(或者硬度小于)浅色区域.因此推断,深色区域是 PCL 的结晶区,而浅色区域是裸露的基板.高度图上结晶区比基板高大约 15 ~ 20 nm 左右,而且在 2 μm 的尺度下看不到进一步的细节,故而可以认为该区域 PCL 结晶是以 Flat-on 的形式在基板上生长的.我们认为树枝状结晶的形成是一个由扩散控制的结晶过程导致的.

结晶生长过程可以分为聚合物链通过扩散到达结晶生长表面及进而排入晶格两个过程.当 PCL 薄膜厚度减小到一定程度时,由于几何受限导致分子连构象数的减少及基板界面对分子链的吸附限制作用,导致高分子在薄膜中的扩散移动速度大大降低,从而导致了分子链难以扩散至结晶面,这样的扩散控制结晶过程最终形成了如上典型的分形图像,其结构具有明显的自相似性.示意图如图 5.

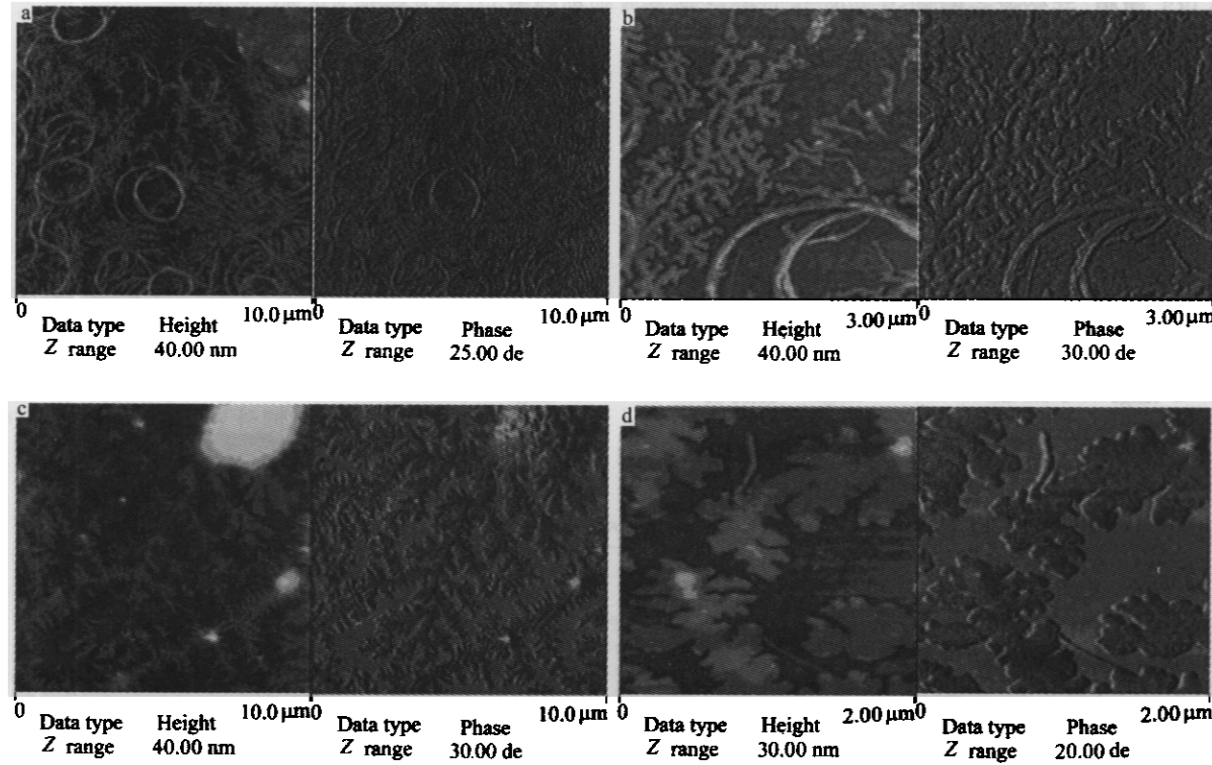


Fig. 4 The AFM images of the branch-like (pine-tree like) crystal in PCL thin film

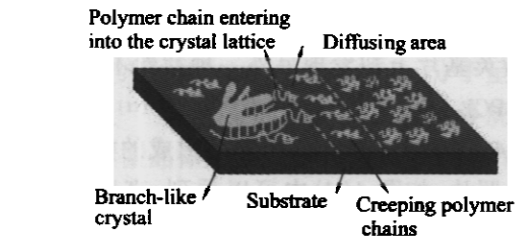


Fig. 5 The scheme of the branch-like crystal formation process

一个有趣的现象是,由图 4(a)、(b)中,可以发现很多聚合物圆环,聚合物结晶从这些圆环开始生长.如图 6.

我们认为这种圆环可能是 PCL 的 Edge-on 结

晶形式.实验发现这种圆环是在 PCL 溶液 Spin-coating 成膜的过程中形成,而非随后的退火过程导致.这样,我们推测是由于在 PCL 溶液中大分子形成了某种类似于凝胶的分子簇的局部聚集结构,从而导致在 Spin-coating 过程中首先形成了这样的弧形结晶.由照片可见,很多的 Flat-on 的 PCL 树枝状晶起源于这种 Edge-on 的片晶.以 Edge-on 的片晶为二次核附生形成 Flat-on 的结晶.一个很有趣的细节是,Flat-on 附生结晶在弧形结晶的凸面处生长速度远远大于凹面内.这一点显然是由于凸曲面外有足够的空间和原料使得结晶充分生长所致.

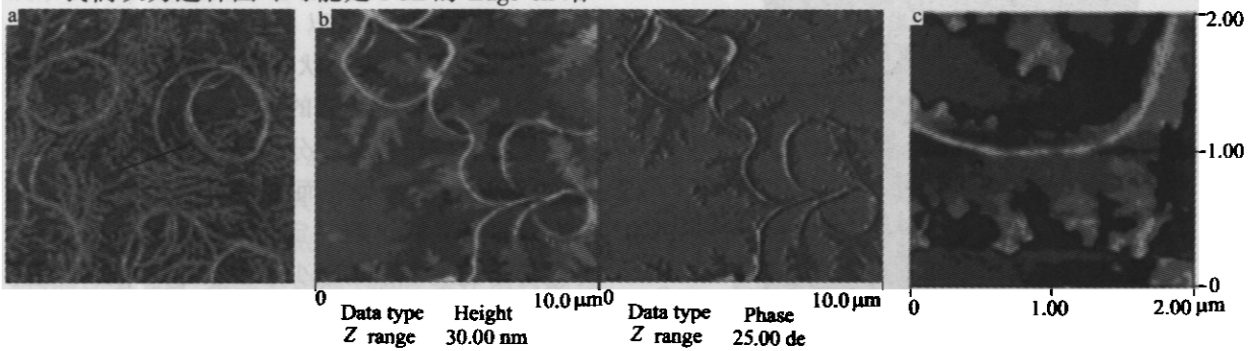


Fig. 6 The AFM images of the branch-like (pine-tree like) crystal in PCL thin film

2.2 在花样基板上 PCL 超薄膜的结晶形态

那么,在花样化的基板上,利用同样的方法制得 PCL 薄膜,并经过长时间退火使 PCL 聚合物流

入到凹槽中.然后等温结晶,观察其结晶形态.以期获得在微米级的凹槽内,聚合物的结晶生长排列信息.

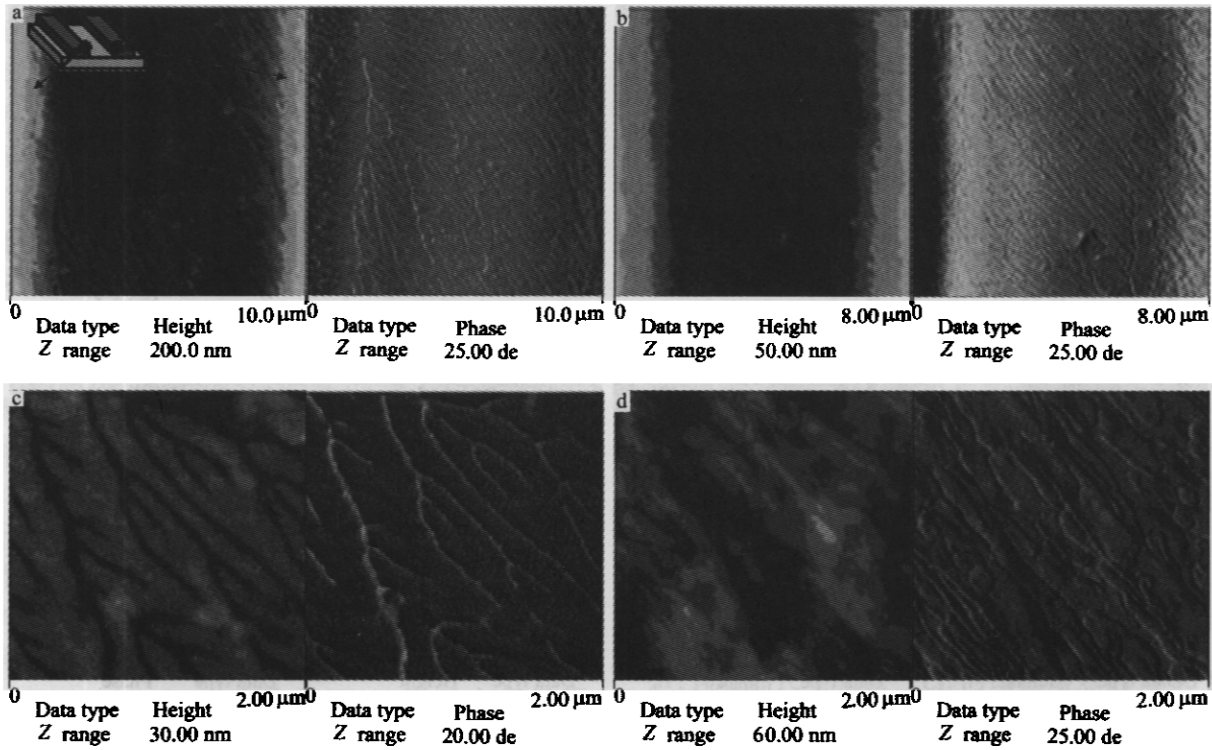


Fig. 7 The AFM images of the PCL crystal in the grooves

图 7 显示了 1 W/V% 的 PCL/THF 溶液在花样化石英基片上 Spin-coating 成膜热处理后的 AFM 照片. 由图 (c), (d) 可见, PCL 的结晶仍然呈现 Flat-on 的生长形态. 但是, 很明显地可以看到, 凹槽内的 PCL 结晶与平面的石英基板上的结晶形态发生了很大的变化. 在平面的石英基板上, PCL 的结晶呈现典型的球晶或树枝状晶, 在平面内结晶无任何方向的取向. 而在凹槽内的结晶, 则可以看到明显的结晶取向. 不再是球晶或树枝状晶, 而是呈现出一种 Flat-on 片晶整齐的取向排列. 分析原因, 首先是由于凹槽两侧铝条对结晶的成核作用, 导致在铝条侧壁上同时生长出大量的片晶, 并同步向前生长. 值得注意的一点是, 片晶总是在沿着铝条的方向有生长优势, 最终导致结晶的排列

沿铝条的方向分量更大. 这一点可以解释为, 由于结晶在沿着铝条的方向可以有充分的生长空间, 而垂直于铝条的方向生长空间仅仅为 10 μm , 相对于结晶的尺寸, 10 μm 宽的凹槽对结晶的生长可以认为是有一个限制作用. 这样, 在结晶生长过程中的分枝, 显然平行于凹槽的结晶分枝生长速度会大大地大于垂直于凹槽方向的结晶分枝. 在结晶的生长、分支时, 垂直于铝条的方向的片晶很快被中止, 而沿着铝条方向结晶得以充分生长, 最终形成有一定取向排列的结晶形态.

2.3 在强电场作用下 PCL 超薄膜的结晶形态

当把凹槽的两侧施加强静电场作用. 同样的结晶条件下, 发现结晶形态发生了很大的变化如图 8.

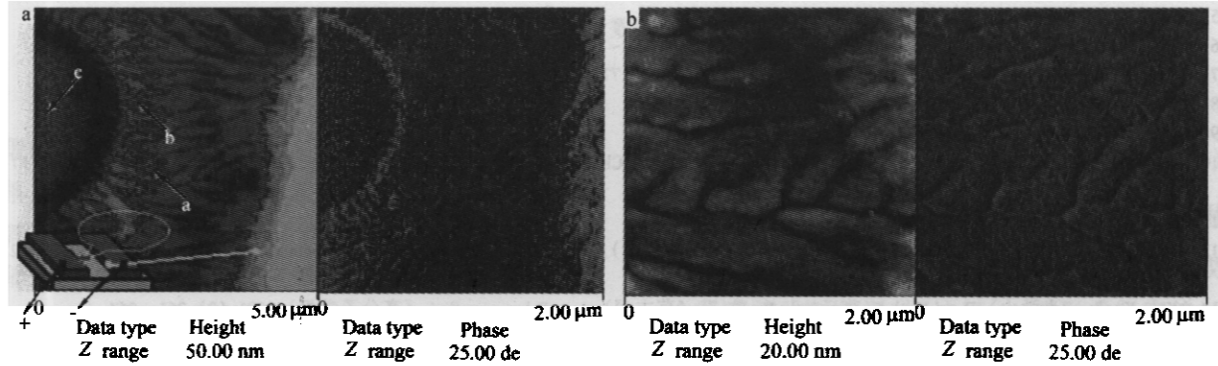


Fig. 8 The AFM images of the PCL crystal in the grooves crystallized under a strong electrostatic field

图 8 是 1 W/V% 的 PCL/THF 溶液在花样化石英基片上 Spin-coating 成膜 (1000 r/m), 热处理. 如前所述, 不加电场的情况下, 凹槽内的结晶沿平行于铝条的方向优势排列. 当在铝条两端加强电场后, 发现沿着电场方向生长的 Flat-on 片晶增多. 从图 8 明显可以看到, 平行于铝条方向生长的片晶 (如箭头 a, b 所指), 如果在没有电场的作用下, 它必然是沿着平行于凹槽的方向生长 (分析如前), 而在强电场作用下, 被强制“拉着”沿电场方向排列. 这是由于在长时间的退火过程中, 由于强

静电场的作用, 聚合物无论是极性还是非极性分子, 都会发生电荷分离, 产生诱导偶极, 诱导偶极与电场相互作用, 导致分子链沿电场方向的极化取向. 这样, PCL 高分子在结晶之前的熔体中, 已经有一定的取向排列. 那么, 当温度降到结晶温度时, 这种已经有一定取向的分子排入晶格时, 必然有一个方向是更快的. 所以, 由实验结果推知, 高分子排入晶格的速度应该是沿着电场的方向大于垂直于电场的方向.

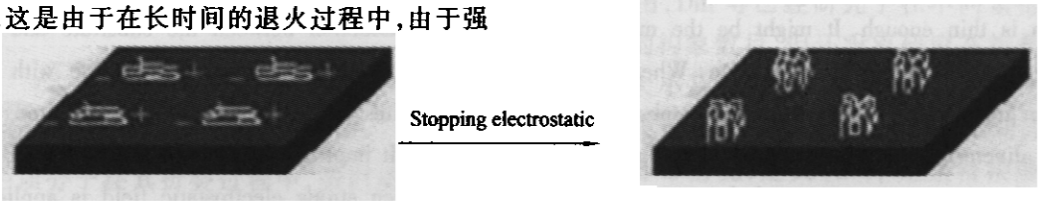


Fig. 9 The schematic graph of the macromolecules under strong electrostatic field and the single molecule crystal

另外一个有趣的现象是在一些区域发现很多纳米微球, 其大小约 50 ~ 100 nm, 如箭头 c 所指. PCL 在室温下一定是结晶的, 而这么小的微球其中所含的高分子至多 2 ~ 3 条, 这样, 我们推测这

是一种单分子结晶的形态. 其形成原因大概是由于在强静电场作用下, 高分子被强行“拉伸”, 见图 9. 如前面分析, 由于扩散控制的结晶过程, 导致一些区域高分子非常稀薄, 那么当电场去除后, 这种

被强行拉伸的高分子分别折叠结晶,从而形成了分离的很多纳米微结晶球.细节研究有待进一步的详尽探讨.

综上所述,AFM 的观察表明,PCL 在石英基板上的结晶形态呈现典型的球晶及较少见到树枝状晶两种形态.认为树枝状晶的形成,主要是由于超薄膜结晶过程中供料不足及聚合物对基板不浸润而发生 Dewetting 现象导致.发现在间距为 $10\text{ }\mu\text{m}$

的凹槽内,PCL 的结晶有比较规整的排列,而且沿着凹槽的方向结晶排列取向优先.当在铝条两侧加强电场后,发现在电场作用下,PCL 的结晶取向生长方向发生改变,沿着电场方向排列生长的结晶增多.

致谢 感谢清华大学分析测试基金对本工作的支持,感谢物理系王秀凤老师在 AFM 实验上的辛勤指导和付出.

REFERENCES

- 1 Prest W, Luca D. Jour Appl Phys, 1980, 51: 5170 ~ 5174
- 2 Despotopoulou M, Frank C, Miller R, Rabolt. Macromolecules, 1996, 29: 5797 ~ 5804
- 3 Wang Zhen(王震), Kong Xiangming(孔祥明), Xie Xuming(谢续明). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2003, 24(3): 551 ~ 554
- 4 Rritter G, Sommer. Phys Rev Lett, 1998, 80: 3771
- 5 Li L, Ng K M, Chan C M. Macromolecules, 2000, 33: 5588 ~ 5592
- 6 Tang Y L, Ma Y Q. Journal of Chemical Physics, 2002, 116(17): 7719 ~ 7723
- 7 Chen K, Ma Y Q. Journal of Chemical Physics, 2002, 116(18): 7783 ~ 7786
- 8 Chen K, Ma Y Q. Physical Review E, 2002, 65(4): 041501(8)
- 9 Liu J W, Ma Y Q. Physical Review B, 2002, 65(2): 024102(6)
- 10 Fang jian(方健), Kong Xiangming(孔祥明), Xie Xuming(谢续明). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2001, 22(1): 151 ~ 153
- 11 Venugopal G, Krause S, Wnek. Polym Prepr, 1990, 30(1): 378 ~ 388
- 12 Qiu Zhaobin(邱兆斌), Xiao Xueshan(肖学山), Mo Zhishen(莫志深). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2000, 21(3): 491 ~ 492
- 13 Xiao Xueshan(肖学山), Dong Yuanda(董远达), Mo Zhishen(莫志深). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (2): 261 ~ 264

THE STUDY ON THE CRYSTAL MORPHOLOGY OF PCL THIN FILMS BY AFM

KONG Xiangming, HE Shugang, WANG Zhen, CHEN Zhou, XIE Xuming

(Department of Chemical Engineering, Materials Research Center, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The crystalline morphology of PCL (poly(ϵ -caprolactone)) thin film was investigated by AFM (atomic force microscopy). 1% PCL/chloroform solution was spun-cast on different substrates to get thin films. The thickness of the films is about 100 nm. The thin films were annealed at 120°C for 48 h, then crystallized at 55°C for 72 h. AFM observation showed that two kinds of crystal morphology formed in PCL thin films on polished quartz substrate, i. e. typical spherulite and unusual pinetree branch-like crystal morphologies. It is considered that the diffusion-control crystallizing process results in the formation of the unusual pinetree branch-like crystal morphology while the PCL film is thin enough. It might be the main reason that the interaction between the substrate and the PCL molecules confines the chain diffusion. When the PCL solution was cast on a quartz substrate with designed aluminum grooves of $10\text{ }\mu\text{m}$ wide, it was observed that the crystallites in the PCL thin film exhibited a regular oriented alinement. The orientation along the groove is preponderant. It implies that the crystal first formed from the edges of the aluminum groove and then grew along the groove. When strong electrostatic field is applied to the groove, the PCL crystallization in the thin film exhibited a different morphology, i. e. the crystal arrangement tends to be parallel to the electrostatic field.

Key words PCL thin film, Crystalline morphology, AFM, Electric field