

聚3-羟基丁酸酯薄膜结晶的 ATR-FTIR 研究*

王震 杨睿 徐军 谢续明**

(清华大学化学工程系高分子研究所 北京 100084)

摘要 使用匀胶机 (spin-coater), 通过溶液铸膜的方法, 在铝箔基板上制备出具有不同厚度的聚3-羟基丁酸酯 (PHB) 薄膜. 20℃ 室温条件下, 通过衰减全反射傅立叶红外光谱 (ATR-FTIR) 原位观测了不同厚度薄膜的结晶过程, 并通过偏光 ATR-FTIR 对薄膜中 PHB 分子的取向进行了研究. ATR-FTIR 原位观测结果显示, PHB 在薄膜中的结晶速率以及结晶度均随着薄膜厚度的减小而逐渐降低; 同时, 偏光 ATR-FTIR 测试结果表明, 随膜厚减小, 薄膜中结晶部分的 PHB 分子逐渐倾向于沿垂直于基板表面方向取向, 膜越薄, 倾向越明显. 可以认为, PHB 分子与基板间的相互作用以及扩散控制结晶导致了上述现象的产生.

关键词 PHB, 薄膜, 基板, 分子取向, ATR-FTIR

近年来, 随着聚合物薄膜在各项科学技术如微电子领域、液晶显示以及磁信息存储等中的广泛应用, 其物理性质受到了人们广泛的关注. 同时, 低维高分子材料的各种行为由于更加触及到作为软物质的高分子的动力学、热力学本质而逐渐成为高分子科学研究的一大热点. 目前, 聚合物在薄膜中以及近界面处的行为还远不为人们所了解, 许多集中在结构和动力学行为方面的实验及观察表明, 在聚合物薄膜中, 由于几何限制和界面的影响, 导致高分子在热力学、动力学以及分子的组织形式上与本体聚合物产生很大的不同^[1,2]. 对于无定形聚合物薄膜的玻璃化转变温度 T_g 的研究已有很多报道^[3-5], 相关的结果表明, 当聚合物与基板间的相互作用较小时, T_g 通常随着薄膜厚度的减小而降低^[3]; 与之相反, 当聚合物与基板表面之间存在特殊的相互作用时, T_g 随着膜厚的减小而升高^[4].

此外, 对于聚合物受限链的分子动力学模拟结果也表明, 分子链在靠近基板区域以及几何受限的薄膜 (如膜厚与分子尺寸相当或几倍于分子的均方旋转半径 R_g) 中的动力学与其在本体中有着本质的不同^[2]. 本课题组先前的系列研究证明, 共混体系中分散相粒子在二维条件下的粗化凝聚过程与三维条件有本质的不同, 认为基板界面和体系的相互作用可以诱导促进分散相粒子的粗化过程^[6,7]; 同时研究发现, PP/EVAc 共混物体系经

一定条件的退火处理, 分散相 EVAc 粒子在第三相界面诱导下会自组织形成梯度相形态^[8,9].

对于结晶性聚合物薄膜, 众多实验结果表明, 几何受限条件和基板对于聚合物薄膜的结晶过程、形态及性质都会产生显著影响^[10-12]. Despotopoulou 等的研究表明, 在超薄膜中聚二正己基硅烷 (PD6S) 的结晶过程受到极大抑制, 15 nm 是结晶形态存在的临界厚度^[1,10]. 此外, Haudin 等研究了样品厚度对于结晶速率的影响^[13], 结果显示, 当样品厚度与球晶的平均半径相当或更小时, 样品中结晶速率降低, 其等温结晶所对应的 Avrami 指数减小. 本课题组通过 FTIR 研究了薄膜中聚氧乙烯的构象变化, 实验发现, 随着薄膜厚度的减小, 由于聚氧乙烯分子链与基板间的相互作用, 结晶在基板附近更有倾向于采取旁式构象^[14]; 对于基板存在条件下聚合物薄膜结晶熔点和结晶温度的 DSC 研究表明, 薄膜厚度以及基板的存在对聚合物薄膜的结晶熔点和结晶温度都存在着显著影响^[15].

本实验拟用匀胶机在铝箔基板上制备厚度从几十纳米到几百纳米的一系列聚3-羟基丁酸酯 [poly(3-hydroxybutyrate) (PHB)] 薄膜, 通过衰减全反射傅立叶红外光谱研究了薄膜中 PHB 的结晶行为, 并对薄膜厚度以及基板对于结晶的影响进行了讨论.

* 2004-08-19 收稿, 2004-10-08 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20174022)、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) 及重点资金 (基金号 10334020) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xxm-dce@mail.tsinghua.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验原料及薄膜样品制备

实验中使用由微生物合成的等规结晶性 PHB, 分子量约为 6×10^5 , 购自中国科学院微生物所. 实验中将 PHB 配置成一定浓度的氯仿(分析纯)溶液. 在 20°C 条件下, 用匀胶机(中国科学院微电子中心制造, KW-4A 型)控制不同的转速, 通过溶液铸膜的方法在铝箔基板上制得具有不同厚度的 PHB 薄膜. 此外, 在旋转铸膜过程中制膜时间都定为 30 s, 以保证氯仿溶剂在制膜过程中能得以很好地挥发.

1.2 PHB 薄膜红外光谱的测定

把上述经溶液铸膜制得的 PHB 薄膜连同基板一起在 20°C 条件下进行原位衰减全反射傅立叶红外光谱测定(ATR-FTIR), 以此来观测不同厚度的薄膜中 PHB 结晶的生长过程. 实验中使用 Nicolet560 型傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet 公司), 扫描频率范围为 $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} ; 用于 ATR 测试的晶体为单晶锗(Ge), 折射率为 4.0. 此外, 实验中还通过在光路中放置线栅偏振器, 对 PHB 薄膜样品进行了偏光红外的 ATR 测试, 装置如图 1(侧视图)所示. 红外光(IR)的入射角度为 45° , 实验中分别测量辐射电矢量平行($P_{\parallel}$)和垂直($P_{\perp}$)于入射面(XZ 平面)的偏振红外光谱($I_{\parallel}$ 和 $I_{\perp}$).

此外, 薄膜的厚度通过原子力显微镜(AFM), NanoScope III a / Dimension 3100 in Tapping mode, Digital Instruments 公司测得.

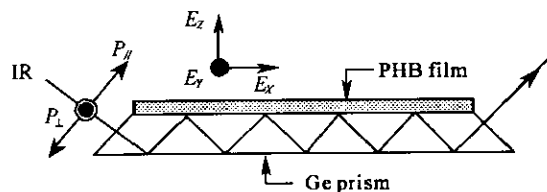


Fig. 1 Scheme of the side view of the polarized ART setup and of the light pathway. The Cartesian components of the electric field are shown along the X, Y and Z axes

Two possible planes of polarization of the incident light are indicated by $P_{\parallel}$ (polarization parallel to the incidence plane) and $P_{\perp}$ (polarization perpendicular to the incidence plane). The incident beam makes 45° with respect to the normal to the substrate surface. Please note that the $\bullet$ indicates the direction perpendicular to the plane of the page.

2 结果与讨论

2.1 PHB 薄膜中结晶生长的 ATR 观测

选取所制备的、厚度分别为 40、93、155 和 460 nm 的 PHB 薄膜, 按照上述实验方法, 通过 ATR-FTIR 测试了 20°C 下薄膜中 PHB 的等温结晶过程.

图 2 的(a)中给出了 460 nm 厚的 PHB 薄膜等温结晶过程中相关基团红外吸收峰的变化. 从图中可以看到, 随着结晶时间的增加, 位于 1724 cm^{-1} , 1294 cm^{-1} , 1284 cm^{-1} 和 1230 cm^{-1} 的谱带的强度逐渐增强, 而位于 1745 cm^{-1} 和 1189 cm^{-1} 的谱带强度逐渐减弱. 相关的研究表明^[16-20], 1724 cm^{-1} , 1284 cm^{-1} 和 1230 cm^{-1} 对应于 PHB 在晶态中相关基团的吸收, 而 1745 cm^{-1} 和 1189 cm^{-1} 则归属于非晶态所对应的吸收. 其中, 1745 cm^{-1} 和 1724 cm^{-1} 分别对应于 PHB 羰基 C=O 在非晶态和晶态中的伸缩振动: 晶态中, PHB 的链段主要排列形成一种 2_1 螺旋结构^[16], 羰基 C=O 上的氧原子在空间排布上紧临着其它链段上的氢原子, 使得 C=O 伸缩振动的偶极矩减小, 导致其在晶态中的红外吸收峰出现在低波数; 而在非晶态下, C=O 四周无规地被其它原子围绕着, 伸缩振动的偶极矩较晶态增大, 使得其红外吸收峰位由 1724 cm^{-1} 移向 1745 cm^{-1} . 此外, 1189 cm^{-1} 对应于 C—O—C 基团的非对称伸缩振动^[18]; 1230 cm^{-1} 对应于 CH_2 的摇摆振动^[17].

在 $1250 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的谱带对应于 C—O—C 的伸缩振动^[20], 该区域至少由 3 个吸收峰重叠而成. 在薄膜结晶过程中, 位于 1294 cm^{-1} 和 1284 cm^{-1} 谱带的强度逐渐增强. 有报道认为 1284 cm^{-1} 对应于晶态下 PHB 的红外吸收^[17,20], 而对于 1294 cm^{-1} 的指认还鲜见提及. 在下文中将对 1294 cm^{-1} 和 1284 cm^{-1} 这两个谱带做进一步的讨论.

从对图 2(a)的分析指认中可以得到薄膜中 PHB 结晶的生长过程, 溶液铸膜后, 随着薄膜中结晶的进行, 与晶态相关的 1724 cm^{-1} , 1284 cm^{-1} 以及 1230 cm^{-1} 吸收峰的强度逐渐增加, 而对应于非晶态下红外吸收的 1745 cm^{-1} 和 1189 cm^{-1} 吸收峰的强度逐渐减小. 当结晶进行到一定的时间之后, 红外吸收谱图中各吸收峰的强度不再有较为明显的变化, 表明在测试的温度及时间范围内, 薄膜中 PHB 结晶不再发生显著的生长.

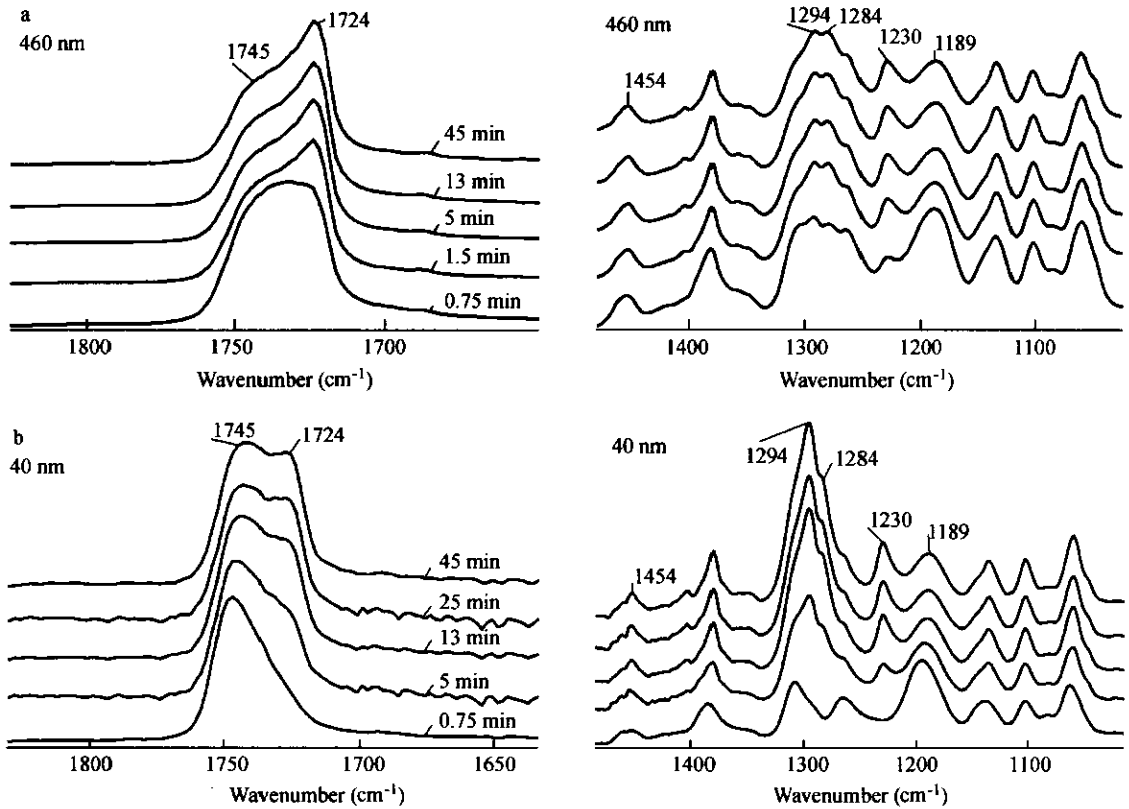


Fig. 2 *in situ* Observation of ATR-FTIR spectra for the PHB films with different thickness during the crystallization process at 20℃
a)The ATR-FTIR spectra of 460 nm thick PHB film;b)The ATR-FTIR spectra of 40 nm thick PHB film

图 2(b)显示的是厚度为 40 nm 的 PHB 薄膜等温结晶过程中红外吸收的变化.从图中可以看到,相关的红外吸收峰呈现出与图 2(a) 相同的变化趋势;然而值得关注的是,与 460 nm 薄膜相比,40 nm 薄膜中 PHB 相关基团所对应的红外吸收峰的相对强度(如 1724 cm⁻¹与 1745 cm⁻¹,1294 cm⁻¹与 1284 cm⁻¹等)及其变化过程与之存在显著的差别,暗示着薄膜厚度对于 PHB 结晶生长存在着影响,下文中将对此展开进一步的探讨.

2.2 薄膜厚度对于薄膜中 PHB 结晶的影响

为了研究薄膜厚度对于 PHB 结晶的影响,对上述 4 种不同厚度薄膜中 PHB 的特征基团所对应的相关红外吸收峰的变化过程进行了分析.选取位于 1454 cm⁻¹处的吸收峰(其位置和峰高在 PHB 结晶过程中未见明显变化)作为内标峰^[19],图 3 中(a)、(b)分别给出了不同厚度薄膜中 C=O 的 1724 cm⁻¹和 1745 cm⁻¹吸收峰的强度对内标峰 1454 cm⁻¹强度的比值 I_{1745}/I_{1454} 和 I_{1724}/I_{1454} 随时间的变化过程.从图 3 中可以看到,随着结晶的进行,PHB 薄膜中 C=O 与非晶态相关的 1745 cm⁻¹ 峰的强度逐渐减弱,而与晶态相关的 1724

cm⁻¹ 峰的强度逐渐增加;并且经过一定的时间之后, I_{1745}/I_{1454} 和 I_{1724}/I_{1454} 都能够分别达到一个平衡值,不再发生明显的变化.值得关注的是,在薄膜结晶的初始阶段,随着时间的增加,不同厚度的薄膜中 I_{1745}/I_{1454} 和 I_{1724}/I_{1454} 各自比值的变化速率是不同的;并且,在实验测试的时间范围内,尽管经过一定的时间之后每个薄膜样品的 I_{1745}/I_{1454} 和 I_{1724}/I_{1454} 都能达到一个平衡值,但是其各自的平衡值随膜厚的变化而不同,对于 I_{1745}/I_{1454} ,薄膜中的比值要明显大于厚膜;而与之相对应的 I_{1724}/I_{1454} 则正好相反.

对图 3 中不同厚度薄膜所对应的 I_{1724}/I_{1454} 在初始阶段的数值进行直线拟合,所得直线的斜率 l 可以用来表征薄膜中 PHB 的结晶速率;同时, I_{1724}/I_{1454} 所达到的平衡值 c 可用来表征薄膜中 PHB 的相对结晶度.图 4 和图 5 中分别给出了以 460 nm 薄膜为参照进行归一化处理后的 l 和 c 与膜厚之间的关系.如图 4 中所示,薄膜中 PHB 的结晶速率随膜厚的减小而逐渐降低.同时,从图 5 中可以看到,薄膜中 PHB 结晶在测试的时间范围内其各自所能达到的结晶度也随着膜厚的减小而

降低;并且在实验所测试的厚度范围内, c 与膜厚近似成线性关系变化.上述结果表明,薄膜厚度对于 PHB 的结晶速率以及结晶度都存在着显著的影响.

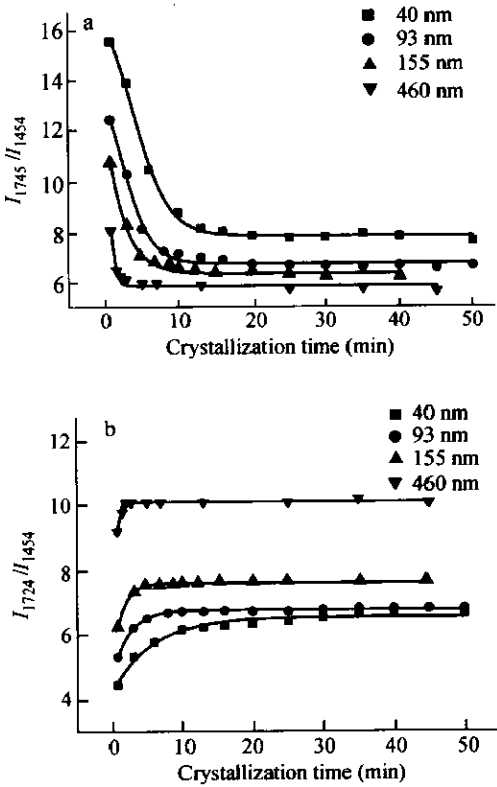


Fig. 3 The (a) I_{745}/I_{1454} and (b) I_{1724}/I_{1454} obtained as a function of the crystallization time for PHB films with different thickness

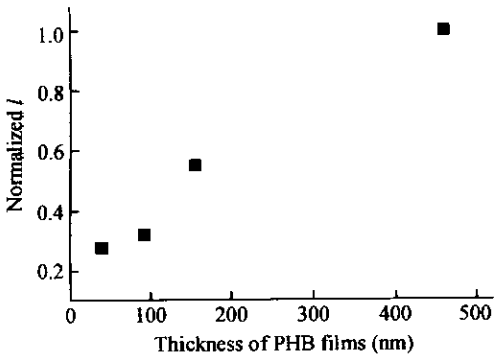


Fig. 4 The normalized l obtained as a function of the thickness of PHB films
The l is the slope of the curve in Fig.3(b) at the initial stage for the PHB films with different thickness.

分析认为,随着薄膜厚度的减小,基板对于薄膜整体性能影响的增强,导致了 PHB 的结晶速率和结晶度出现上述变化.对于 460 nm 厚的薄膜,基板与 PHB 分子间的相互作用(如对链段的吸附

等)对于薄膜整体的影响相对较小,结晶速度相对较快;随着膜厚的减小,基板与 PHB 分子间的相互作用对于薄膜整体的影响逐渐变得强烈,薄膜中受到基板影响的 PHB 分子的比例越来越高,基板与分子之间的相互作用使 PHB 分子链的扩散运动受到限制,PHB 分子通过扩散进入结晶界面成核生长变得困难,导致薄膜中 PHB 的结晶速率随着膜厚的减小而降低;同时,随着薄膜厚度减小,基板作用下的扩散控制结晶也容易导致 PHB 的结晶变得更不完善,从而使薄膜中 PHB 结晶所能够达到的结晶度也逐渐降低.

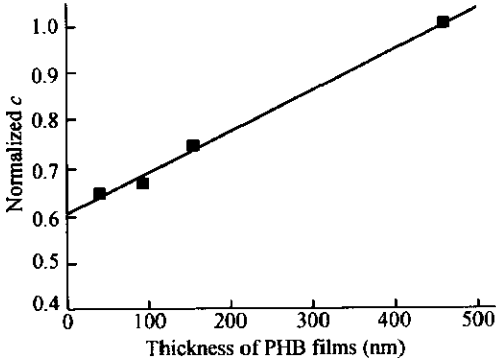


Fig. 5 The normalized c obtained as a function of the thickness of PHB films
The c is the relative equilibrium I_{1724}/I_{1454} value of the curve in Fig.3(b).

此外,从对于 PHB 薄膜结晶的 ATR-FTIR 原位观测中还发现,不同厚度薄膜中位于 $1250 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的 PHB 相关基团红外吸收峰的相对强度存在着明显的差别,随着薄膜厚度的减小,PHB 在 1294 cm^{-1} 和 1284 cm^{-1} 的吸收峰的相对强度随着膜厚的减小而增强. PHB 在 $1250 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收谱带较为复杂,对应于 PHB 主链酯基中 C—O—C 的伸缩振动^[17,20],至少由 3 个峰重叠而成 (1294 cm^{-1} , 1284 cm^{-1} 和 1263 cm^{-1}). 从图 2 的观测中可以看到, 1294 cm^{-1} 和 1284 cm^{-1} 吸收峰强度均随着结晶的进行而增强,表明二者归属于晶态下的红外吸收.

为了进一步研究 PHB 在 1294 cm^{-1} 和 1284 cm^{-1} 处的红外吸收,我们对上述不同厚度 PHB 薄膜进行了偏光 ATR-FTIR 测试,实验中分别测量与入射面(XZ 平面)平行和垂直的偏振光($P_{\parallel}$ 和 $P_{\perp}$)的光谱.图 6(a)为 40 nm PHB 薄膜在 $P_{\parallel}$ 和 $P_{\perp}$ 作用下的谱图,从图中可以看到,与 $P_{\perp}$ 所对应的红外吸收相比, 1294 cm^{-1} 和 1284 cm^{-1} 处的相

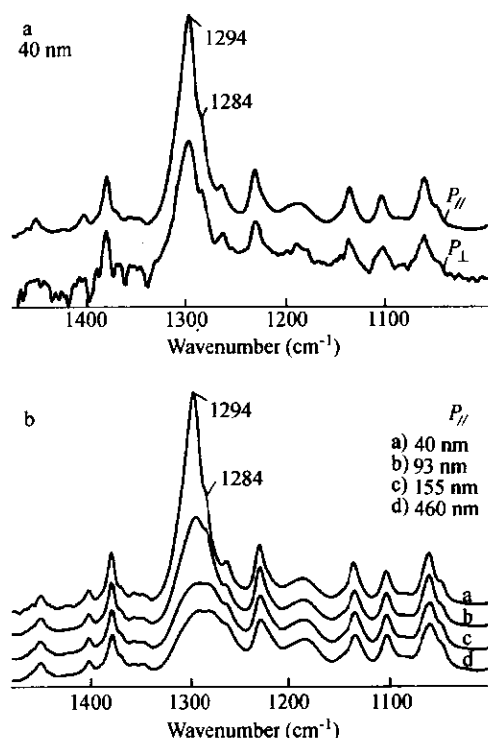


Fig. 6 Polarized ATR-FTIR spectra of PHB films

a) The spectra of 40 nm thick PHB film measured for $P_{\parallel}$ (top) and $P_{\perp}$ (bottom) IR beam; b) The spectra of PHB films with different thickness measured for $P_{\parallel}$ IR beam and the film thicknesses is shown in this panel

对强度在 $P_{\parallel}$ 偏振光的作用下显著增强. 对于不同厚度 PHB 薄膜的偏光 ATR-FTIR 测试结果显示, 在 $P_{\perp}$ 偏振光的作用下, 1294 cm^{-1} 和 1284 cm^{-1} 红外吸收的相对强度随膜厚的减小未见明显变化; 而在 $P_{\parallel}$ 偏振光的作用下, 二者的相对强度则随膜厚的减小显著增强, 结果如图 6(b) 所示. 其中 1294 cm^{-1} 红外吸收的强度增加更为显著. 这一现象表明, 随膜厚的减小, 薄膜中 PHB 的 C—O—C 基团伸缩振动偶极矩的变化在与入射面 (XZ 平面) 平行的偏振光 ($P_{\parallel}$) 的作用下显著增强. 由于 C—O—C 位于 PHB 的主链之上, 上述现象表明随

着薄膜厚度的减小, 晶体中 PHB 分子链倾向于沿平行于入射面 (XZ 平面) 的方向排列, 即分子链沿垂直于基板表面方向取向. 分析认为, 通常条件下, 在 PHB 结晶生长过程中, 片晶产生周期性的扭转, 导致形成直立 (edge-on) 和平躺 (flat-on) 片晶交替排列的环带球晶结构^[21, 22], PHB 分子链在这种环带球晶中不存在长程的取向结构; 随着薄膜厚度的减小, 由于几何限制, 薄膜中 PHB 结晶将倾向于以平躺片晶的形式生长, 并且它被认为是一种能量更为有利的生长方式^[23], 而这种以平躺方式生长的片晶就使得 PHB 分子链沿垂直于基板表面的方向取向排列. Frank 等对于不同厚度聚氧乙烯 (PEO) 薄膜结晶的研究结果显示^[23], 随着膜厚的减小, 片晶由直立转为以平躺方式生长, PEO 分子链沿垂直于基板表面排列. 本研究组最近对于聚 ϵ -己内酯 (PCL) 结晶的研究也表明, 在较薄的膜中, PCL 将以平躺片晶的方式生长. 同时, 随着膜厚的减小, 晶体中 PHB 分子取向程度的增强也使得 C—O—C 基团伸缩振动所对应的 1294 cm^{-1} 和 1284 cm^{-1} 吸收峰的相对强度得以增强.

ATR-FTIR 对铝箔基板上不同厚度 PHB 薄膜 20°C 下等温结晶的原位观测结果显示, 随着膜厚的减小, 在扩散控制结晶条件下, 薄膜中 PHB 的结晶速率逐渐降低, 并且在测试的时间范围内其所能达到的结晶度也随着膜厚的减小而降低; 偏光 ATR-FTIR 的测试表明, 随着膜厚减小, 薄膜中结晶 PHB 分子倾向于沿垂直于基板表面方向取向, 并且膜越薄, 结晶中分子垂直于基板平面取向的倾向越强. 同时, 这种取向作用使对应于 PHB 主链 C—O—C 伸缩振动的 1294 cm^{-1} 和 1284 cm^{-1} 处的红外吸收得到增强.

致谢 感谢清华大学分析测试基金对本项工作的资助.

REFERENCES

- 1 Frank C W, Rao V, Despotopoulou M M, Pease R F W, Hinsberg W D, Miller R D, Rabolt J F. *Science*, 1996, 273: 912 ~ 915
- 2 Baschnagel J, Binder K. *Macromolecules*, 1995, 28: 6808 ~ 6818
- 3 Keddie J L, Jones R A L, Cory R A. *Europhys Lett*, 1994, 27: 59 ~ 64
- 4 Wallace W E, Van Zanten J H, Wu W L. *Phys Rev E*, 1996, 53: 2053 ~ 2056
- 5 Forrest J A, Dalnoki-Veress K, Dutcher J R. *Phys Rev E*, 1997, 56(5): 5705 ~ 5716
- 6 Xie Xuming (谢续明), Xiao Tianjing (肖天晶), Yang Yong (杨勇). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 1998, 19(11): 1864 ~ 1866
- 7 Xie X M, Kong X M, Xiao T J, Yang Y, Gao N. *J Coll Interf Sci*, 2001, 234: 24 ~ 27
- 8 Xie X M, Chen Y, Zhang Z M. *Macromolecules*, 1999, 32: 4424 ~ 4429
- 9 Xie X M, Matsuoka M, Takemura K. *Polymer*, 1992, 33(9): 1996 ~ 1999

- 10 Despotopoulou M M, Frank C W, Miller R D, Rabolt J F. *Macromolecules*, 1996, 29: 5797 ~ 5804
- 11 Reiter G, Sommer J U. *J Chem Phys*, 2000, 112: 4376 ~ 4383
- 12 Schultz J M. *Macromolecules*, 1996, 29: 3022 ~ 3024
- 13 Esclatine J M, Monasse B, Wey E, Haudin J M. *Coll and Polym Sci*, 1984, 262: 366 ~ 373
- 14 Chen Zhou(陈宙), Wang Zhen(王震), Yang Rui(杨睿), Xie Xuming(谢续明). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2004, 25 (2): 385 ~ 387
- 15 Wang Zhen(王震), Kong Xiangming(孔祥明), Gao Feng(高峰), Hu Ping(胡平), Xie Xuming(谢续明). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2003, 24 (3): 551 ~ 554
- 16 Yokouchi M, Chatani Y, Tadokoro H, Teranishi K, Tani H. *Polymer*, 1973, 14: 267 ~ 272
- 17 Lambeek G, Vorenkamp E J, Schouten A J. *Macromolecules*, 1995, 28: 2023 ~ 2032
- 18 Zhu X Y, Yan D Y. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202 (7): 1109 ~ 1113
- 19 Xu J, Guo B H, Yang R, Wu Q, Chen G Q, Zhang Z M. *Polymer*, 2002, 43: 6893 ~ 6899
- 20 Tian Ge(田格), Wu Qiong(吴琼), Sun Suqin(孙素琴), Noda Isao(野田勇夫), Chen Guoqiang(陈国强). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2002, 23(8): 1627 ~ 1631
- 21 Barham P J, Keller A, Otun L, Holmes P A. *J Mater Sci*, 1984, 19: 2781 ~ 2794
- 22 Xu Jun(徐军), Guo Baohua(郭宝华), Zhang Zengmin(张增民), Chen Guoqiang(陈国强), Wang Xiufeng(王秀凤). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2002, 23(6): 1216 ~ 1218
- 23 Schönherr H, Frank C W. *Macromolecules*, 2003, 36: 1188 ~ 1198; 1199 ~ 1208

ATR-FTIR STUDIES ON THE EFFECT OF THICKNESS ON THE CRYSTALLIZATION OF POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) THIN FILMS

WANG Zhen, YANG Rui, XU Jun, XIE Xuming

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract The crystallization of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) thin films was observed *in situ* by ATR (attenuated total reflection)-FTIR. The PHB films with different thickness were prepared by means of spin-coating on Al substrates, and then the isothermal crystallization of the PHB films at 20°C was investigated *in situ* by ATR-FTIR. The results revealed that the crystallization kinetics of PHB films was affected obviously by the film thickness. A reduction in the crystallinity as well as in the rate of crystallization was found with decreasing the film thickness, because the crystallization occurred under constrained geometry conditions. In addition, the effect of film thickness on the orientation of the molecules of the PHB crystals in the films was investigated by polarized ATR-FTIR. The results imply a preferred orientation of the polymer chain axis in the crystals along the surface-normal direction of the films. The thinner the film thickness, the more the preferred crystalline chain orientation perpendicular to the film surface is.

Key words PHB, Thin films, Substrate, Molecular orientation, ATR-FTIR