

·研究简报·

云母表面上低分子量聚氧乙烯熔体的“假不浸润”行为*

朱敦深¹ 刘一新¹ 陈尔强^{1**} 李明² 程正迪^{1,3}

(¹北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 高分子化学与物理教育部重点实验室 北京 100871)

(²中国科学院物理研究所 北京 100080)

(³ Maurice Morton Institute and Department of Polymer Science, University of Akron, Akron, Ohio 44325-3909 USA)

关键词 云母, 聚氧乙烯, 假不浸润, 原子力显微镜, X射线反射率

在固体基底表面上,液体可以表现出不同的浸润性.若完全浸润,液体会铺展成膜;若部分浸润或不浸润,液体则会聚集成团.和上述经典的浸润行为不同,“假不浸润”(pseudo-dewetting)是一种比较特殊的现象,引起了人们的广泛关注.1955年 Hare 和 Zisman^[1]发现,将许多极性、两亲性和不稳定的液体置于高能基底表面(如铂,α-氧化铝和熔融石英等)上时,基底会先吸附一层液体,形成具有低能表面的取向单层膜,而剩余的液体则不能在单层膜上铺展,出现一种同类液体分子间的“自憎”(autophobicity)效应,产生“假不浸润”的液体结构,如图1所示.人们对此现象尚未完全认识,一般认为,这是由于在取向单层膜中,分子的

构象与其在体相液态中的有所不同而导致的.最近在研究低分子量聚氧乙烯(PEO)的超薄膜熔体结晶时,Reiter 和 Sommer^[2-4]发现,两个末端基分别为羟基和甲氧基的PEO(MHPEO)在亲水性硅片表面上熔融后,也会出现“假不浸润”.他们将MHPEO稀溶液旋涂在硅片表面,可获得50~100 nm厚的超薄膜,然后直接在熔点以上温度退火样品,发现超薄膜中会因“去浸润”(dewetting)而出现空洞,最终产生空洞内的单层膜与空洞周围堆积的“环”共存的“假不浸润”形态.Reiter等还进一步用椭圆仪测得MHPEO($M_n = 7600$ g/mol)单层膜的厚度为4~6 nm.

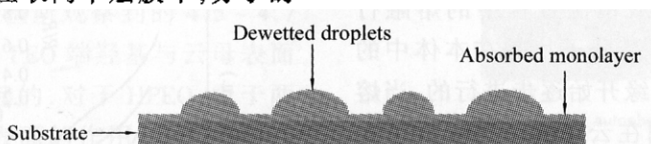


Fig. 1 Schematic illustration of a typical pseudo-dewetting pattern

本文以一系列带有不同末端基的低分子量PEO为研究对象,利用原子力显微镜(AFM)和X射线反射率测量(XRR)的方法,考察了PEO超薄膜在云母表面上熔融后的熔体形态和结构,讨论了PEO端基和分子量等因素的影响.就我们所研究的PEO样品而言,实验结果表明,只有当PEO链的末端基中含有羟基时,才能形成“假不浸润”熔体结构,改变PEO链末端基的化学性质即可导致非常不同的熔体性质.

表1所列是本研究中所用的PEO样品.其中,PEO的两个末端基分别为两个羟基(HPEO)、

Table 1 Molecular weight characterization of the PEO samples and the thickness of the PEO wetting layers on the mica surfaces detected by XRR

Sample	M_n (g/mol)	M_w/M_n	T (°C) ^a	d (nm) ^b
HPEO	1000	1.08	40	4.5
	2000	1.05	60, 50	4.6
	4250	1.03	74, 55	4.6
	10000	1.08	74, 60	4.7
MHPEO	2000	1.02	60, 50	4.5
	4700	1.04	70, 55	4.6
MPEO	2000	1.03	70	—
	4700	1.04	70	—

^a The experimental temperature of XRR; ^b The average thickness of the wetting layers. HPEO: PEO with both hydroxyl end groups; MHPEO: PEO with methoxy and hydroxyl end groups; MPEO: PEO with both methoxyl end groups

* 2006-05-31 收稿, 2006-06-19 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20234020, 20025414, 20374003)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: eqchen@pku.edu.cn

一个羟基一个甲氧基 (MHPEO) 或者两个甲氧基 (MPEO). PEO 的分子量 (数均分子量, M_n) 由 $^1\text{H-NMR}$ 测定, 分子量分布由 GPC 测定. HPEO 从 Polymer Source 或 Polymer Laboratory 公司购得; MHPEO 从 Fluka 公司购得, 使用前经多次分级纯化; MPEO 则用相应的 MHPEO 经端基甲基化反应得到.

用稀溶液静态浇铸的方法来制备用于 AFM 实验所需的超薄膜样品. 具体步骤是, 首先将 PEO 样品溶于 CHCl_3 或 CH_2Cl_2 中配成 0.5 mg/mL 的溶液, 取此溶液 $1 \sim 2$ 滴滴在约 $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 的新

剥离云母片上, 然后用滤纸吸去富余溶液, 待大部分溶剂挥发之后, 将样品放置在真空烘箱中, 室温条件下进一步干燥 24 h 以上, 以保证溶剂完全挥发. 溶液浇铸所得 PEO 超薄膜的形态、及其熔体形态用附带热台的 AFM (DI NanoScope IIIa) 进行观察. PEO “假不浸润” 熔体中的浸润层厚度用 XRR (Bruker D8-Advance Reflectometer) 测得. 其样品制备方法如下, 用胶水将云母牢牢粘在硅片表面上, 压平, 直到在光线下观察不到云母片中有干涉条纹存在, 以确保测试表面在宏观上的平整, 再将云母表面剥离后, 按 AFM 制样方法滴膜制样.

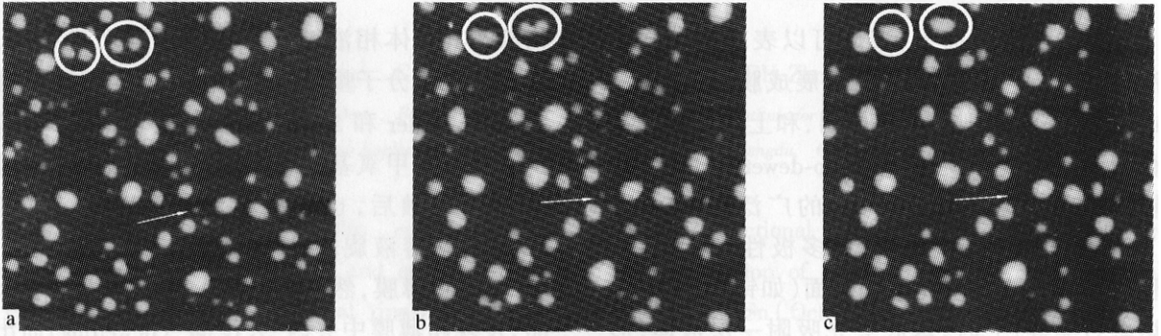


Fig. 2 Set of snapshots of AFM height images of the HPEO ($M_n = 4250 \text{ g/mol}$) ultrathin film melted at 65°C for different times a) 17.1 min; b) 34.1 min; c) 51.2 min; The size of the images is $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$.

用稀溶液静态浇铸得到的 PEO 超薄膜在云母表面上为 $5 \sim 7 \text{ nm}$ 厚的单层树枝状片晶^[5]. 用 AFM 跟踪观察其在升温或恒温过程中的熔融行为, 可发现它们的熔融与高分子片晶在本体中的熔融相似, 也是从晶体外缘开始逐步进行的. 当熔融完全后, AFM 可观察到在云母表面上生成了大小不一的众多熔体团. 以 HPEO ($M_n = 4250 \text{ g/mol}$) 为例, 图 2 所示是在样品熔点以上恒温 (65°C) 过程中记录的 AFM 高度图. 随恒温时间变长, 小的熔体团可能会减小或消失 (如图 2 箭头所指), 而大的熔体团却越发增大, 趋于形成完美的球冠状, 达到一种平衡的熔融状态. 这一过程具有 Ostwald 熟化^[6-8] (ostwald ripening) 的一般特征, 即小的粒子消失, 它们的材料提供给大的粒子生长, 而生成大粒子将减小体系的自由能. 在图 2 中, 还观察到临近的熔体团 (如图 2 中白圈所示) 在不断变大后, 会相互碰在一起, 而融合为更大的熔体团.

虽然图 2 中熔体团看似分立, 但熔体团的形态演化事实上表明, 熔体团间的材料输运在持续进行. 考虑到 PEO 在亲水性的云母表面上可形成 “假不浸润” 的熔体结构, 我们认为材料输运是通过浸润层而实现的. 由于 AFM 只能探测到薄膜最

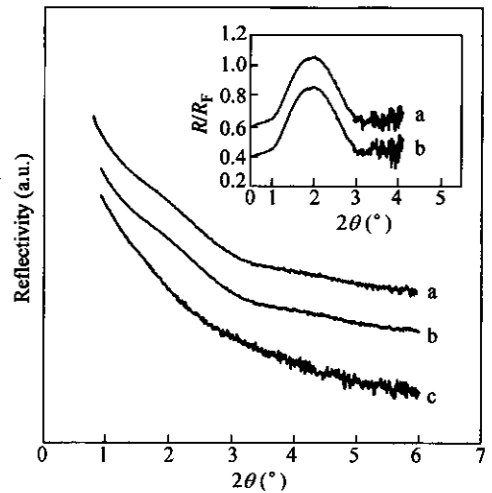


Fig. 3 The X-ray reflectivity of the PEO melts on the freshly cleaved mica surfaces

Curves (a) and (b) are the reflectivity of a molten HPEO ($M_n = 4250 \text{ g/mol}$) monolayer measured at 74°C (a) and 55°C (b), respectively; Shown in the inset are the reflections of (a) and (b) normalized by the Fresnel reflectivity of the mica surface; Curve (c) is the reflectivity of a MPEO ($M_n = 4700 \text{ g/mol}$) melt at 70°C .

表面的形态, 即只能看到突起的熔体团, 而不能证明在云母表面上是否紧密吸附有浸润层, 所以我

们采用 XRR 方法来探测浸润层并测量其绝对厚度^[9]. 在 XRR 实验中, 首先将制好的 PEO 超薄膜样品置于热台上, 升至高于其熔点的温度, 恒温 0.5 h 以上, 确保样品完全熔融. 图 3 中的曲线(a)和(b)是测量所得的 HPEO ($M_n = 4250$ g/mol) 的 XRR 结果, 其中 74℃ 高于该样品的平衡熔点, 而 55℃ 是完全熔融后再降温形成过冷液体而结晶尚未发生的温度. 在这两个温度, 都观察到 XRR 曲线在 $2\theta = 2^\circ$ 附近有一个弥散的干涉峰, 表明在整个云母表面上存在一层连续的浸润层, 厚度均约为 4.6 nm, 没有显著差别, 说明这种浸润层不存在明显的温度依赖性. 根据文献[10], 可计算得分子量约为 5000 g/mol 的 PEO 的均方末端距约为 6.3 nm, 均方回转半径 (R_g) 约为 2.5 nm. 因此, 我们推测这种浸润层只含有一到两层的 HPEO 分子.

用 XRR 方法考察了含不同分子量及不同端基的 PEO 样品在云母表面上所形成的熔体. 表 1 所列的浸润层厚度是多次 XRR 实验结果的平均值. 我们发现, HPEO 和 MHPEO 均存在浸润层, 且测得的厚度都在 4.5 ~ 4.7 nm 之间, 没有表现出明显的分子量依赖性和端基依赖性. 但在 MPEO 的 XRR 实验中(见图 3 中的曲线 c), 没有观察到干涉峰, 意味着并无浸润层的存在. 这一结果表明, PEO 链本身具有的亲水性尚不足以导致在云母表面上形成浸润层; 实验所观察到的 4.5 ~ 4.7 nm 的 PEO 浸润层应是由 PEO 端羟基与云母表面形成的氢键相互作用引起的. 对于 HPEO, 由于两个端羟基均参与与云母表面的作用, 分子链会在表面上形成动态的链圈(loop); 对于 MHPEO, 每根高分子链只有一个端羟基与云母表面相互作用, 则可形成动态的拴定链(tethered chain). 但是, MPEO 的两个端基为甲氧基, 它们会倾向于排列在熔体-空气界面上, 与憎水性的空气相接触, 这可能是导致 MPEO 不能形成“假不浸润”熔体结构的原因. 在 AFM 扫描下, 一样可以观察到 MPEO 的熔体团, 但那些熔体团并不是位于一个连续的浸润层上, 而是和云母表面直接接触. 在熔点温度以上长时间恒温, 也未观察到 MPEO 的熔体团会出现如图 2 所示的各种显著的形态变化.

进一步从 AFM 实验发现, 虽然 HPEO 和 MHPEO 均可形成“假不浸润”结构, 但其熔体团形态却相去甚远. 如图 2 所示, HPEO ($M_n = 4250$ g/mol) 熔体团的横向尺寸一般较小, 通常不超过 5 μm , 但高度较高, 为几十至一百多 nm, 接近球冠

形, 说明其与云母上的浸润层间的接触角大, 浸润性差. 图 4 是 MHPEO ($M_n = 4700$ g/mol) 熔体的 AFM 高度图, 其中的熔体团一般较低(约几十 nm), 容易相互连接, 横向尺寸大, 没有规则外形, 与浸润层的接触角小. 我们认为, 这可以从这两种 PEO 与云母表面不同的相互作用来解释. 因浸润层中的 HPEO 多为链圈, 链构象受到较大限制, 因此与熔体团中的未被云母直接吸附的 PEO 分子链的构象差别很大, 导致自憎作用增强. 而对于 MHPEO, 动态拴定在云母表面的高分子链与熔体团内 MHPEO 的构象差别应较小一些, 则熔体团在浸润层上显得相对浸润一些. 在 AFM 实验中还发现, 相同端基不同分子量的 PEO (HPEO 或 MHPEO) 之间, 随分子量增大, 熔体团趋向于平坦(类似图 4 所示), 显得与浸润层之间更加浸润. 这似乎表明, 当体系中端羟基的密度随着分子量增大而下降后, 熔体团内分子与浸润层内分子之间的自憎作用也随之减弱.

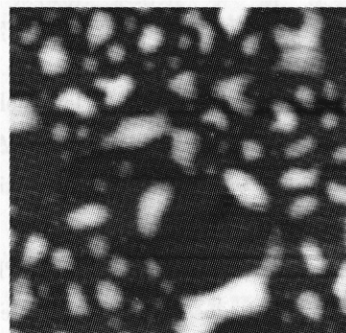


Fig. 4 An AFM image of autophobic dewetted molten MHPEO ($M_n = 4700$ g/mol) droplets at 65℃

The size of the image is 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$.

综上所述, 通过 AFM 和 XRR 相结合的方法来研究一系列低分子量 PEO 样品在云母表面的熔融形态. HPEO 和 MHPEO 在熔融后形成“假不浸润”熔体结构, 为云母表面直接吸附的 PEO 会形成 4.5 ~ 4.7 nm 的浸润层; 剩余的 PEO 则在浸润层上聚集成团. 而 MPEO 样品熔融后只是在云母表面上部分浸润, 无浸润层的存在. 实验还表明, 就所研究的 PEO 而言, “假不浸润”熔体中的浸润层厚度没有明显的分子量依赖性和端基依赖性, 但随着分子量增大和端基疏水性增加, 熔体团形态会由具有接触角较大的球冠形转变为接触角较小的无规形状, 意味着熔体团与浸润层之间的浸润性增加.

REFERENCES

- 1 Hare E F, Zisman W A. *J Phys Chem*, 1955, 59: 335 ~ 340
- 2 Reiter G, Sommer J U. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 3771 ~ 3774
- 3 Reiter G, Sommer J U. *J Chem Phys*, 2000, 112: 4376 ~ 4383
- 4 Sommer J U, Reiter G. *Thermochimica Acta*, 2005, 432: 135 ~ 147
- 5 Zhu D S, Liu Y X, Shi A C, Chen E Q. *Polymer*, 2006, 47: 5239 ~ 5242
- 6 Zheng Q, Gunton J D. *Phys Rev A*, 1989, 89: 4848 ~ 4853
- 7 Yao J H, Elder K R, Guo H, Grant M. *Phys Rev B*, 1992, 45: 8173 ~ 8176
- 8 Baldan A. *J Mater Sci*, 2002, 37: 2171 ~ 2202
- 9 Cecchet F, Meersman B D, Demoustier-Champagne S, Nysten B, Jonas A M. *Langmuir*, 2006, 22: 1173 ~ 1181
- 10 Mark J E. *Physical Properties of Polymers Handbook*. Woodbury, NY: AIP Press, 1996. 335 ~ 340

PSEUDO-DEWETTING BEHAVIOR OF LOW MOLECULAR WEIGHT POLY(ETHYLENE OXIDE) MELTS ON MICA SURFACE

ZHU Dunshen¹, LIU Yixin¹, CHEN Erqiang¹, LI Ming², CHENG Stephen Zhengdi^{1,3}

(¹ Department of Polymer Science and Engineering and Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

(² Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(³ Maurice Morton Institute and Department of Polymer Science, University of Akron, Akron, Ohio 44325-3909, USA)

Abstract The melts of a series of low molecular weight poly(ethylene oxide) (PEO) fractions on mica surfaces were studied by atomic force microscopy (AFM) and X-ray reflectivity (XRR) measurement. The PEO ultrathin films were obtained *via* static dilute solution casting. Different from the melts of the PEO with both methoxyl ($-\text{OCH}_3$) end groups that are dewetted on the mica surface, a pseudo-dewetting phenomenon of the PEO melts was observed when either one end group of the PEOs becomes hydroxyl ($-\text{OH}$) or both are hydroxyl groups. The wetting layer thicknesses of the pseudo-dewetted melts were measured to be 4.5 ~ 4.7 nm, independent on the molecular weight and the end groups of PEOs. However, the PEO melt droplets on the wetting layer varied from spherical caps with relatively high contact angle to irregular shapes with relatively low contact angle when increasing the molecular weight and the hydrophobicity of end groups of PEOs.

Key words Mica, Poly(ethylene oxide), Pseudo-dewetting, AFM, XRR