

聚 ϵ -己内酯薄膜的受限结晶行为研究*

乔从德^{1,2} 蒋世春^{1**} 姬相玲¹ 安立佳¹ 姜炳政¹

(¹ 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

(² 山东轻工业学院材料科学与工程学院 济南 250100)

摘 要 利用原子力显微镜(AFM)系统地研究了聚 ϵ -己内酯(PCL)在物理受限空间,即在薄膜、超薄膜中的结晶行为.结果表明,PCL的结晶形态与薄膜的厚度有关.当薄膜的厚度大于 $2R_g$ (R_g 为回转半径)时,高分子结晶形态呈现球晶;当厚度介于 $R_g \sim 2R_g$ 之间时,高分子结晶生成枝蔓或树枝状结构;当厚度小于 R_g 时,其结晶形态为“岛”状结构.讨论了结晶温度、分子量与基底等对高分子结晶形态的影响.PCL在薄膜中的结晶是一个扩散控制的动力学过程,其生长机理可以用有限扩散凝聚(DLA)来解释.

关键词 PCL 超薄膜, 结晶形态, AFM, 回转半径, 有限扩散凝聚

近几年来,高分子在受限环境中,尤其是超薄膜($d < 100$ nm)下的结晶,越来越引起人们的兴趣.这不仅是由于高分子在超薄膜下的结晶形态,晶体生长速率等与本体结晶的相关现象有很大的不同,而且,通过对高分子在这样一个准二维空间中,对其在片晶厚度尺寸范围内结晶的研究,可以更加全面深刻地理解高分子的结晶行为.有关这方面的报道主要有 Frank 等^[1] 用 AFM 研究了聚二己基硅烷超薄膜条件下的结晶动力学,发现当薄膜厚度大于 22 nm 时,结晶同本体相同呈三维生长,但当薄膜厚度低于 15 nm 时,检测不到结晶行为. Reiter 等^[2] 发明了一种获得均匀,大面积聚氧化乙烯(PEO)薄膜的方法,并系统研究了其薄膜的扩散控制结晶行为. Sakai 等^[3] 报道了聚对苯二甲酸乙二酯(PET)在薄膜中扩散控制下的晶体生长过程. Miyamoto 等^[4] 通过对等规聚苯乙烯(i -PS)的研究指出, i -PS 的增长符合下列公式: $G(d)/G(\infty) = 1 - a/d$. 其中, $G(d)$ 是薄膜厚度为 d 时的晶体生长速度, $G(\infty)$ 是本体的增长速度, $a = 6$ nm (constant), 与结晶温度、分子量、基底无关. Magonov 等^[5] 研究了低密度聚乙烯(LDPE)超薄膜的结晶与熔融行为,发现 LDPE 的准二维球晶是由束状片晶聚集而成的,并且大部分的片晶在基底上是侧面向上(edge-on)的. He 等^[6] 用 AFM, TEM 研究了线性聚乙烯薄膜的结晶行为,观察到了两种支化结构,即树枝晶和枝蔓晶. Kressler

等^[7] 用 AFM、SEM 研究了聚 ϵ -己内酯(PCL)薄膜在旋涂和退火过程中结构的演化历程.发现当薄膜的厚度很大时,由结晶过程控制;相反,当薄膜很薄时,是一个去润湿控制的过程.当薄膜的厚度介于这两种情况之间时,结晶与去润湿这两种效应都要考虑进去.此时所观察到的 PCL 的结构是由这两种效应共同作用的结果.谢续明等^[8] 利用 AFM 详细研究了 PCL 超薄膜及其在特殊受限环境下的结晶形态,并且观察到了树枝晶的存在.

以上这些实验结果表明,高分子薄膜结晶的生长机理发生了变化,由本体中的成核控制转变为薄膜中的分子扩散控制.

PCL 是一种生物相容且可生物降解的半晶性高分子.不仅具有良好的柔性,易于加工,而且与许多聚合物具有很好的相容性,因此其在生物,特别是医药领域具有广泛的应用价值.然而,由于其较低的熔点,极易结晶,限制了其在生物医学上的应用.因此,研究 PCL 的结晶行为具有十分重要的意义.

本文,利用旋涂法制备了一系列的 PCL 薄膜;分别对这些样品进行等温结晶,研究了其结晶行为随薄膜厚度变化的关系.此外,通过改变结晶温度、聚合物分子量与基底,考察了它们对高分子薄膜结晶形态的影响,并对影响高分子薄膜结晶的因素进行了讨论.

* 2005-07-15 收稿, 2005-12-17 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20574069, 50303017, 50373044, 20490220) 和国家基础性重大项目基金(基金号 2003cb515600) 以及中国科学院知识创新工程方向性项目(项目号 KJCX-SW-H07) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: scjiang@ciac.jl.cn

1 实验部分

1.1 PCL 薄膜及超薄膜的制备及处理

PCL 由 Polysciences 公司提供. 由 GPC 测得重分子量(M_w)为 2.2×10^4 , 数均分子量(M_n)为 1.13×10^4 , 分子量分布(M_w/M_n)为 1.86, 回转半径(R_g)大约为 6 nm. 熔点为 60°C (DSC), 玻璃化转变温度(T_g)为 -60°C . 此外 M_w 为 1.46×10^5 与 6.5×10^4 的 PCL 由实验室合成制得. 首先将一定量的 PCL 溶于甲苯中, 配制出一系列重量百分比从 4% ~ 0.05% 不等的稀溶液. 然后在转速为 4000 r/min 的条件下进行旋涂, 得到厚度比较均匀的薄膜. 实验中所用的基底均为云母(除特别标明外). 通过 AFM 的表面分析, 测得其厚度从几百纳米到几纳米不等. 紧接着在一定的温度下进行等温结晶一段时间, 然后迅速冷却至室温, 以备下一步的结构表征之用.

1.2 测试

用日本 Seiko Instruments Inc. 生产的扫描探针

显微镜观察了薄膜的表面形貌.

2 结果与讨论

2.1 薄膜厚度对结晶形态的影响

众所周知, 薄膜厚度在分子结晶中起着重要的作用. 图 1 给出了不同厚度的 PCL 薄膜结晶的形貌图. 从图中, 可以发现, 厚度对高分子结晶的影响是十分显著的. 当薄膜厚度 $d = 20$ nm 时, PCL 呈现出球晶(图 1), 当 d 减小到 12 nm 时, 可以观察到枝蔓晶的存在(图 2), 进一步减小薄膜厚度, 当 $d = 8$ nm 时, 呈现出树枝状, 当 d 减小到 5 nm 时, 将发生去润湿现象, 可以得到 PCL“岛”状结构. 一般地讲, 在薄膜厚度 $d > 20 R_g$, 即 100 nm 以上时, PCL 呈典型的球晶结构^[9], 当 $d > 2 R_g$ 时, 聚合物呈现发散的球晶结构, 随着厚度的进一步减小, 当 d 介于 $R_g \sim 2 R_g$, 聚合物呈现密积枝化或树枝状的形貌, 这是一种典型的有限扩散凝聚(diffusion-limited aggregation, DLA)的结果^[10]; 当 $d < R_g$ 时, PCL 呈“岛”状结构. 因此, 在薄膜厚度

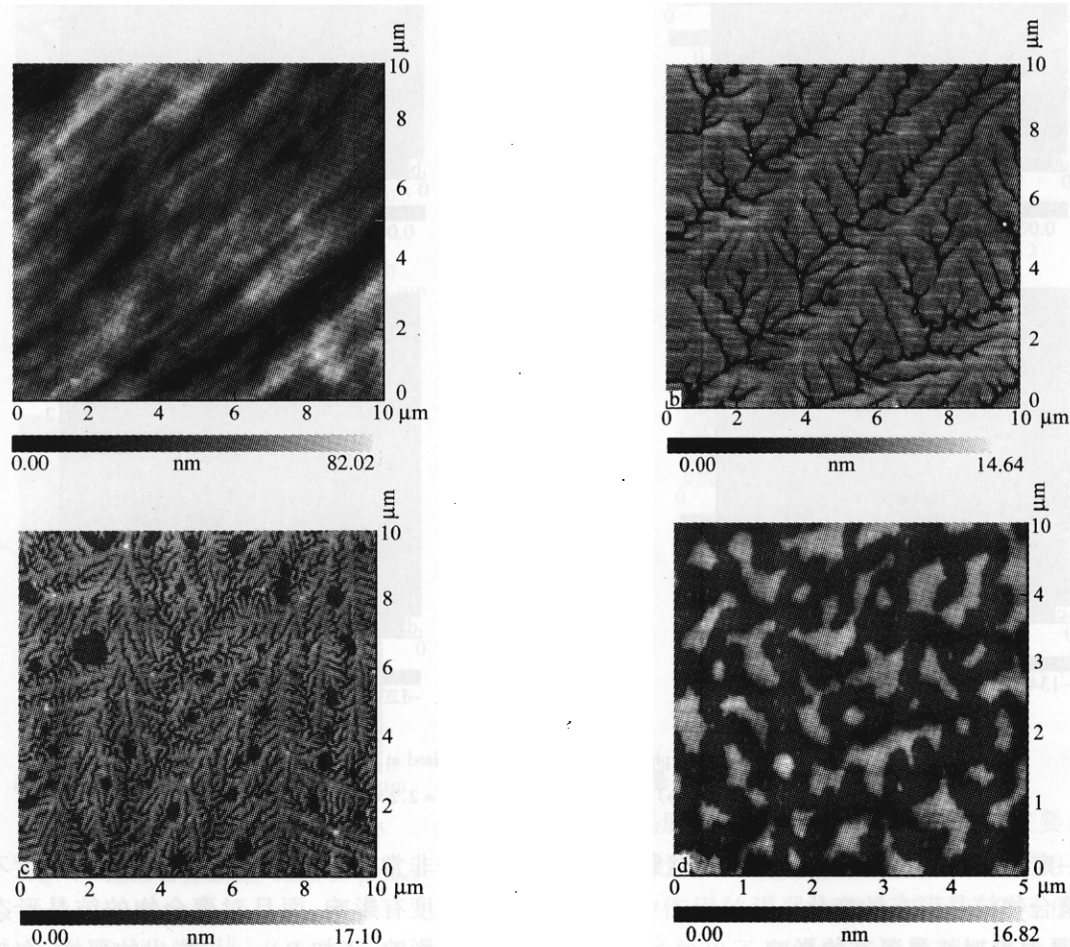


Fig. 1 AFM images with different film thickness d (from a to e, $d = 20, 12, 8, 5$ nm, respectively), and all the samples crystallized at 42°C for 30 min, $M_w = 2.2 \times 10^4$

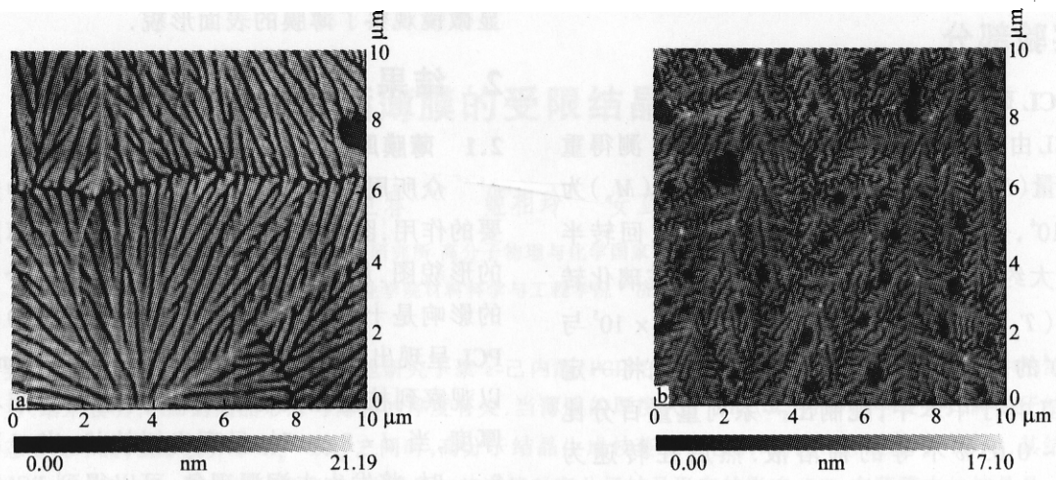


Fig. 2 AFM height and phase images of PCL crystallized at different temperature

a) Crystallized at room temperature; b) Crystallized at 42 °C; $M_w = 2.2 \times 10^4$

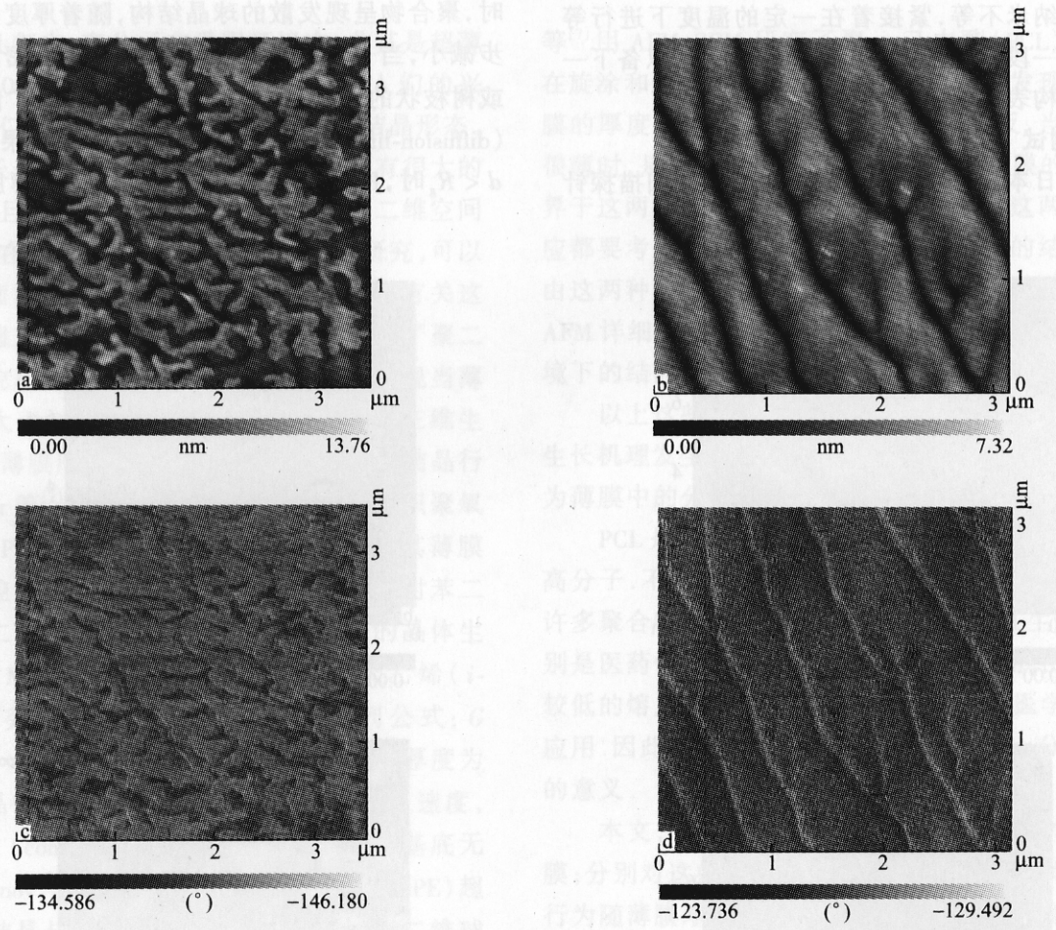


Fig. 3 AFM height and phase images of PCL crystallized at different temperature

a) Crystallized at 40 °C; b) Crystallized at 50 °C; $M_w = 2.2 \times 10^4$

减小到一定程度以后,随着薄膜厚度的继续减小会导致聚合物结晶形态的变化.

2.2 结晶温度对结晶形态的影响

众所周知,过冷度对聚合物超薄膜的结晶行

为有着非常重要的影响.一般地讲,过冷度不仅对结晶速度有影响,而且对聚合物的结晶形态有着显著的影响.正如 Brener^[11]指出的那样,在超薄膜这样一个准二维空间,过冷度对最后的生长形态

有着重要影响.在较高的结晶温度下,PCL 可以生成树枝型结构,而在较低的温度下,则得到枝蔓结构,如图 2 所示.

扩散控制结晶的一个显著特点是存在着一个特征宽度,即侧枝晶体的宽度具有对结晶温度的依赖性.从大范围观察树枝结晶可以发现其具有特征宽度,并且随结晶温度的升高而增宽.图 3 给出了 PCL 样品在不同温度下扩散控制结晶形成的树枝晶的 AFM 高度与相图,可以明显地看出,树枝晶的分枝宽度随着结晶温度的升高而增加.此外,该特征宽度还与体系的分子量有关.图 4 给出了 M_w 分别为 1.46×10^5 与 2.2×10^4 的相同厚度的 PCL 超薄膜在相同温度下扩散控制生长的枝状结晶图案,从中可以看到高分子量的 PCL 的侧枝宽度小于相应低分子量的.这一结果表明分子的活动性在扩散控制结晶过程中有着重要的影响,即分子量越小,分子的活动性就越强,扩散过

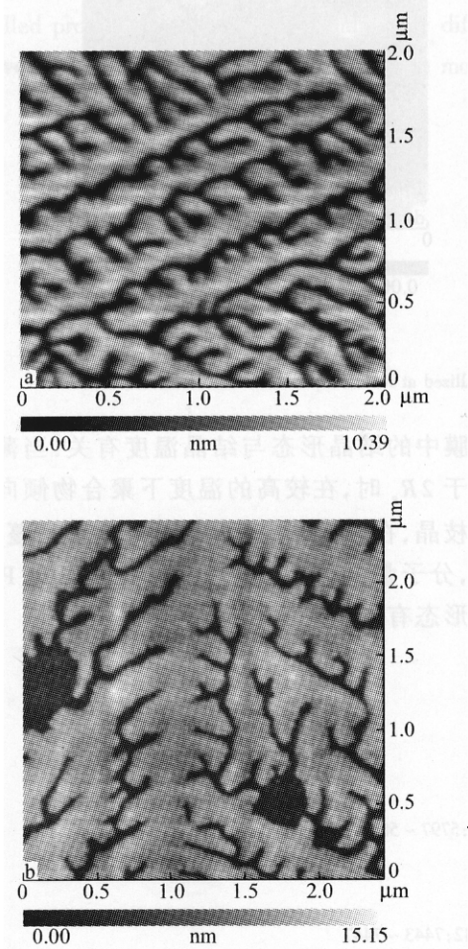


Fig. 4 Effect of molecular weight on polymer morphology
a) $M_w = 1.46 \times 10^5$; b) $M_w = 2.2 \times 10^4$;
Crystallized at 42 °C; $d = 9$ nm

程就越快,结晶形态尺寸就越大.

2.3 分子量对结晶形态的影响

图 5 给出了分子量分别为 1.46×10^5 和 6.5×10^4 的相同厚度 PCL 超薄膜在室温下结晶的 AFM 形貌图.从图中可以发现,随着分子量的增大,聚合物的结晶变得不完善,表现在树枝晶的分枝宽度的不规整性.这是由于随着分子量的升高而聚合物的 R_g 增大,因此导致分子的扩散能力减弱,从而降低了结晶的规整度.但是,总的看来,分子量对聚合物的结晶形态没有根本的影响.

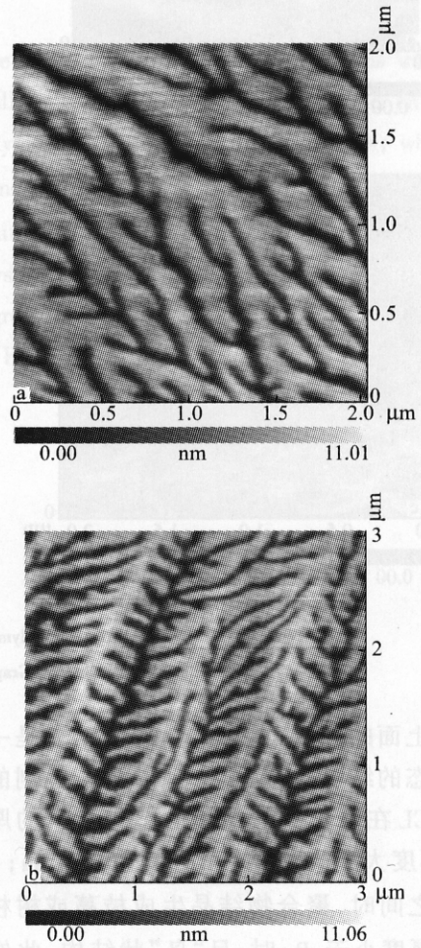


Fig. 5 Effect of molecular weight on polymer morphology
a) $M_w = 1.46 \times 10^5$; b) $M_w = 6.5 \times 10^4$;
Crystallized at room temperature, $d = 8$ nm

2.4 基板对结晶形态的影响

基底在 高分子薄膜结晶中起着重要的作用.这是因为基底与聚合物的分子存在着相互作用.而这种作用的强弱直接影响到高分子的结晶行为.图 6 给出了 PCL 在几种不同基底上的结晶形态.从图中可以看出基底对 PCL 结晶行为的影响

是非常显著. PCL 在炭膜上呈分形结构, 在硅片和玻璃上为球晶结构, 在石墨上生长为碎晶. 这些结

晶形态的差异可能是由于 PCL 与基底相互作用力的不同造成的. 这需要进一步的实验.

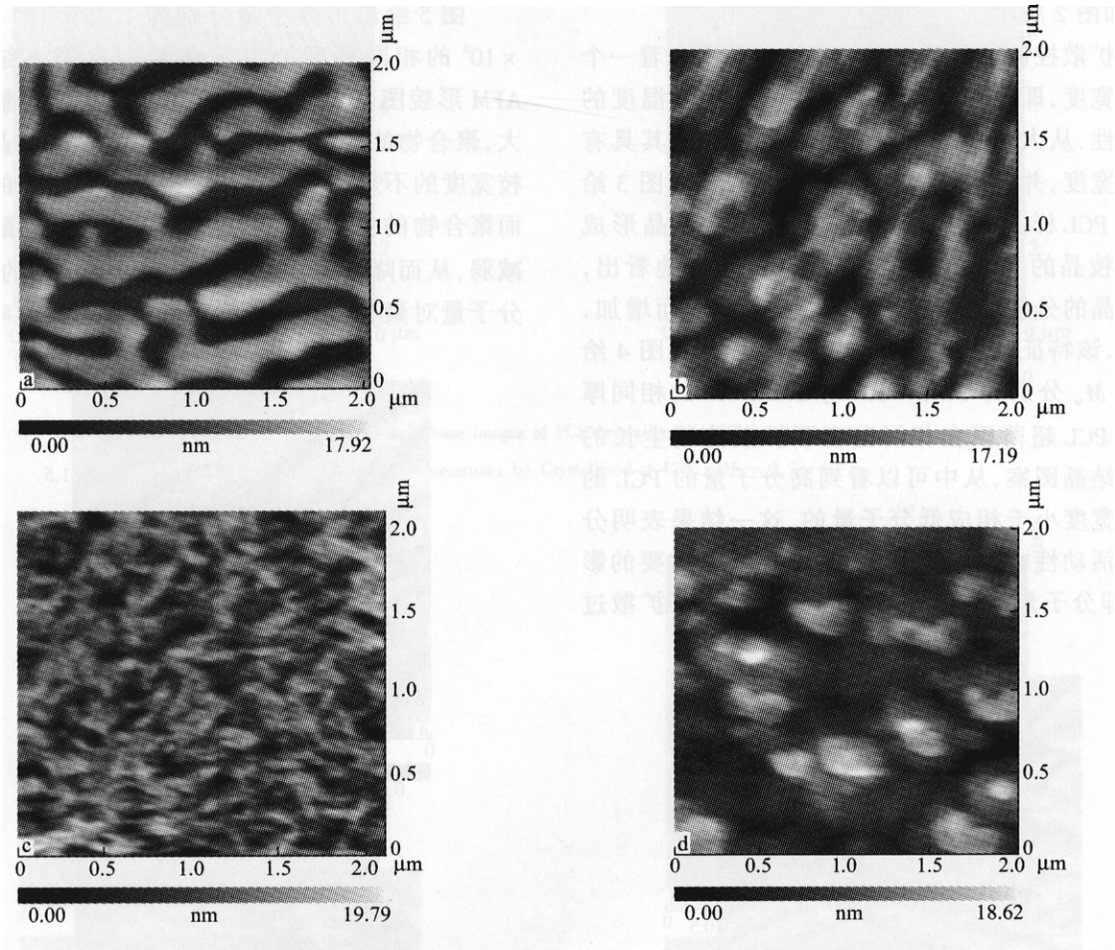


Fig. 6 Effect of substrate on polymer morphology
a) Carbon film; b) Silicon; c) Graphite; d) Glass; Crystallized at room temperature, $d = 10\text{ nm}$

从上面的结果可以知道, 薄膜结晶是一种远离平衡态的结晶过程, 是一种动力学控制的结晶过程. PCL 在薄膜中的结晶形态与薄膜的厚度有关. 当厚度大于 $2R_g$ 时, 聚合物生成球晶; 在 $R_g \sim 2R_g$ 之间时, 聚合物结晶生成枝蔓或树枝状结构; 当厚度小于 R_g 时, 呈“岛”状结构. 此外, PCL

在薄膜中的结晶形态与结晶温度有关. 当薄膜厚度小于 $2R_g$ 时, 在较高的温度下聚合物倾向于生成树枝晶, 在较低的温度下则易于生成枝蔓结构. 另外, 分子量的影响并不显著, 而基底对 PCL 的结晶形态有着重要的影响.

REFERENCES

1 Despotopoulou M M, Frank C W, Miller R D, Rabolt J F. *Macromolecules*, 1996, 29: 5797 ~ 5804
2 Reiter G, Sommer J U. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 3771 ~ 3774
3 Sakai Y, Imai M, Kaji K, Tsuji M J. *Cryst Growth*, 1999, 203: 244 ~ 254
4 Taguchi K, Miyaji H, Izumi K, Hashino A, Miyamoto Y, Kokawa R. *Polymer*, 2001, 42: 7443 ~ 7447
5 Godovsky Y, Magonov S. *Langmuir*, 2000, 16: 3549 ~ 3552
6 Zhang F, Liu J, Huang H, Du B, He T. *Eur Phys J E*, 2002, 8: 289 ~ 297
7 Kressler J, Wang C. *Langmuir*, 1997, 13: 4407 ~ 4412
8 Kong Xiangming(孔祥明), He Shugang(何书刚), Wang Zhen(王震), Chen Zhou(陈宙), Xie Xuming(谢续明), *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (4): 571 ~ 576

- 9 Qiao C, Zhao J, Jiang S, Ji X, An L, Jiang B. *J Polym Sci Part B*, 2005, 43: 1303 ~ 1309
- 10 Vicsek T. *Fractal Growth Phenomena*. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 1989. 135 ~ 137
- 11 Brener E, Muller-Krumbhaar H, Temkin D. *Phys Rev E*, 1996, 54: 2714 ~ 2722

STUDIES ON CONFINED CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POLYCAPROLACTONE THIN FILMS

QIAO Congde^{1,2}, JIANG Shichun¹, JI Xiangling¹, AN Lijia¹, JIANG Bingzheng¹

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² Department of Material Science & Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250100)

Abstract The confined crystallization behavior of polycaprolactone (PCL) in thin and ultrathin films was studied by AFM (atomic force microscopy). It was found that the crystalline morphology of PCL depended on the film thickness. When the thickness $d > 2R_g$ (radius of gyration), the polymer can crystallize into spherulites; when $R_g < d < 2R_g$, the dense-branch morphology and dendrites could be found; when $d < R_g$, the "islands" structure could be obtained. Moreover, the effects of the crystallization temperature, substrate and the molecular weight on the crystalline morphology were discussed. It was shown that the crystallization of PCL in thin film is a diffusion-controlled process, and it can be explained by diffusion-limited aggregation.

Key words PCL ultrathin films, Crystalline morphology, AFM, Radius of gyration, Diffusion-limited aggregation