

·快报·

原子力显微镜针尖诱导聚氧乙烯熔体结晶的研究*

朱敦深¹ 寿兴贤¹ 刘一新¹ 陈尔强^{1**} 程正迪^{1,2}

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

关键词 原子力显微镜, 聚氧乙烯, 针尖诱导结晶, 纳米压痕

原子力显微镜(AFM)是研究高分子结晶行为的一种重要实验手段.在使用 AFM 原位观察高分子结晶时,为保证能真实地反映结晶过程,一个必须注意的问题是要避免 AFM 针尖的影响.与此同时,人们考察了在 AFM 扫描时针尖诱导高分子结晶成核的情况.若使用 AFM 接触模式(contact mode),扫描时容易造成较大的横向剪切力,从而增大了针尖诱导成核的可能性.在聚氧乙烯(PEO)体系中,Pearce 和 Vancso^[1,2]认为 AFM 针尖没有诱导 PEO 结晶.而 Beekmans 和 Vancso 等^[3]则发现 AFM 针尖可能会诱导聚己内酯(PCL)分子链沿着 AFM 扫描方向(水平方向)的成核,并生长大致垂直于扫描方向的 edge-on 晶体.上述两过程的区别就在于剪切力的大小不同.若使用 AFM 共振模式(tapping mode),探针作用力小,不存在明显的侧向力刮擦样品.Li 等^[4]和 Lei 等^[5]报道在很高的过冷度($\Delta T = \sim 60^\circ\text{C}$)下,用 AFM 共振模式扫描未观察到在晶体周围的无定形区中有针尖诱导成核的迹象.Godovsky 和 Magonov^[6]在用共振模式 AFM 研究聚乙烯(PE)结晶时也认为针尖不会诱导结晶.然而,Magonov 等^[7]的实验结果进一步表明,即使在共振模式下,随着针尖作用力的变大,即从 light-tapping 到 hard-tapping,针尖可能穿透样品外表面,进入样品内部扫描其次表面的结构.在这种情况下,针尖很可能会干扰高分子的结晶过程,影响其动力学,甚至可能诱导熔体内高分子链排列成核.本文主要以云母表面上高度为 50 ~ 100 nm,横向尺寸为 2 ~ 3 μm 的 PEO 熔体团为对象,考察了 AFM 针尖对熔体团的横向和纵向扰动对其结晶成核的诱导作用.其中,横向扰动主要由

hard-tapping 或纳米刮擦(nanoscratch)模式获得,而纵向扰动则由纳米压痕(nanoindentation)模式实现.本文的实验结果将对利用 AFM 原位研究高分子结晶过程及利用 AFM 的微操纵来控制高分子结晶的相关研究有所启发.

本研究中所用样品为两端带羟基的 PEO,其中数均分子量(M_n)为 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^4$ g/mol,分子量分布系数(PDI)小于 1.1 的系列样品从 Polymer Source 或 Polymer Laboratory 公司购得;而 M_n 约为 1.0×10^5 g/mol 的样品从 Aldrich 公司购得.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 ~ 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、及其熔融与结晶行为用附带热台的 AFM(DI NanoScope IIIa)进行观察.进行 AFM 的纳米压痕操作时采用 MicroMasch 公司生产的非接触式硅探针(NONCONTACT silicon cantilevers),型号为 NSC11/51,弹性常数为 1.5 ~ 3.0 N/m.

通过稀溶液静态浇铸所得的 PEO 超薄膜在云母表面上呈树枝状,如图 1(a)所示,具有 flat-on 晶体的特点,超薄膜的厚度一般为 5 ~ 7 nm.待超薄膜熔融之后,AFM 可观察到 PEO 在云母表面上形成一个个分立的熔体团(见图 1b).研究表明,PEO 熔体在亲水性基底上是假不浸润(pseudodewetting)的^[8~10],即与云母表面紧密接触的 PEO

* 2006-05-10 收稿,2006-05-15 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

分子形成很薄的浸润层,而剩余的 PEO 分子则在浸润层上部分浸润而聚集成团.其原因是高能亲水性基底表面(如云母)会先吸附一层 PEO 熔体而形成具有低能表面的取向单层膜,膜内的分子与其余熔体分子因构象不同而产生一种“自憎”(autophobic)效应^[8],从而导致熔体团形成.我们观察到 PEO 熔体团的大小与熔融温度和样品性质等因素有关,其横向尺寸约为几百纳米到十多微

米,高度约为 30~200 nm.因为 AFM 只扫描到熔体层的表面形态,所以高度图中(如图 1b)只看到突起的熔体团,而不能观察到云母表面吸附的浸润层.用 X 射线反射率测量方法(XRR)测得浸润层的厚度约为 4.5 nm.从这种 PEO“假不浸润”熔体结晶得到的一般是“flat-on”的单层片晶,晶体中 PEO 的链轴方向垂直于云母表面^[9~12].

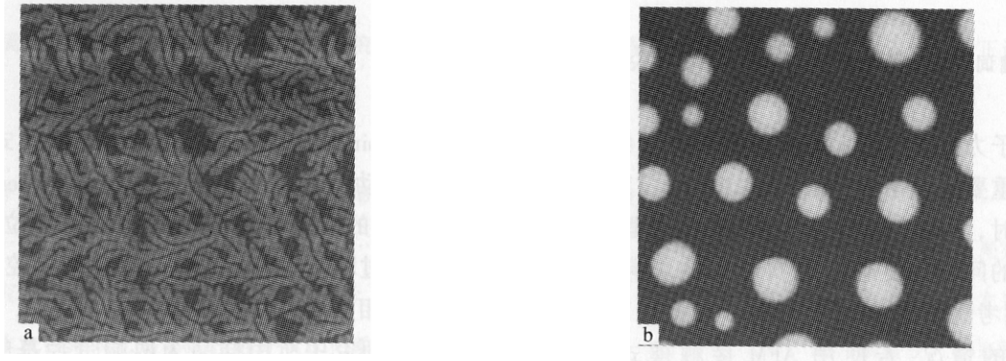


Fig. 1 Typical AFM height images of (a) an as-cast PEO ultrathin film and (b) a pseudo-dewetted melt on the mica surfaces
The images were obtained from the PEO with M_n of 1.0×10^4 g/mol; The thickness of the dendritic monolayer in (a) is 6~7 nm; The height of the melt droplets in (b) ranges from 50 to 130 nm; The sizes of the images are (a) $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ and (b) $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$.

在 AFM 共振模式下, r_{sp} 值是扫描过程中探针振幅与其自由共振振幅的比值. r_{sp} 值越小,表示探针与样品间的作用力越大;而 r_{sp} 值越大,则表示探针与样品间的作用力越小.实验发现,当 $r_{sp} > 0.5$ 时(light-tapping 和 moderate-tapping), AFM 针尖对 PEO 熔体团的作用力小,仅探测到其最表面的形态;随着 r_{sp} 值减小到 0.3 以下(hard-tapping)时,探针明显刺穿熔体团.注意到,若熔体团中含有晶体,则 hard-tapping 可给出晶体部分的形态,并反映在高度图上.完全熔融的 PEO“假不浸润”熔体(没有包埋晶核)在结晶温度(T_c)高于 40℃ 时几乎不能通过均相成核来完成结晶过程.为了考察 AFM 探针作用力对 PEO 超薄膜成核过程的影响,采用了加大探针作用力的方法,在 hard-tapping 状态下对在 40℃ 以上温度等温的熔体团进行扫描,反复用针尖对熔体进行扰动.但是在所研究的低分子量 PEO 样品($M_n \leq 1.0 \times 10^4$ g/mol)

中,没有发现这种横向的扰动能诱导成核.我们还应用了 AFM 力模式中的纳米刮擦操作,在探针上施加可控制的力,对熔体团进行平面内的刮擦,同样也没有观察到诱导成核的发生.这可能是因为 AFM 探针扫描过程中的横向(x - y 表面内)扰动,只能对 PEO 分子链沿着平行表面方向的排列有影响,而对其在云母表面上生长 flat-on 晶体没有帮助.

我们认为要生长 flat-on 片晶,需有沿着垂直云母表面方向的 PEO 分子链排列在一起来完成成核过程.因此,尝试使用 DI NanoScope IIIa 附带的纳米压痕功能,让针尖对样品施加一个垂直于表面方向(z 方向)上的扰动,从而达到诱导熔体团成核的目的.如图 2 所示,这一 z 方向的作用力应在针尖压入及抬起熔体团的两个过程中均存在,特别是当针尖抬起时,若黏附其上的熔体得以拉伸,则很有可能会诱导出晶核.

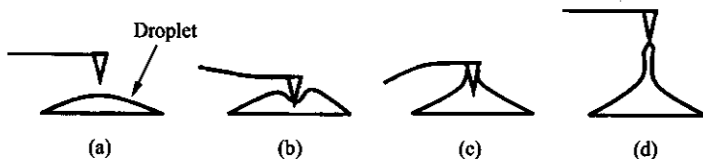


Fig. 2 Schematic illustration of AFM-tip indentation onto the melt droplet

在熔体团上进行纳米压痕的具体操作步骤是(1)用 AFM 观察到 PEO 在常温下的结晶区域,通常扫描范围为 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$; (2)原位升至 75°C , 等温约 1 h, 确保晶体完全熔融; (3)降温至 T_c ($> 40^\circ\text{C}$), 等温约 1 h, 确保过冷熔体不会在短时间内自发成核; (4)在共振模式下, 用 offset 功能选择一个合适大小, 呈球冠形的熔体团 (直径约 $2 \sim 3\ \mu\text{m}$, 高约 $50 \sim 100\ \text{nm}$. 若熔体团太高, AFM 针尖在扫描过程中容易被沾污, 将其调至图像中心, 即

纳米压痕模式默认的作用位点, 并扫描至图像稳定 (前后两图的位置偏差小于 $0.5\ \mu\text{m}$); (5)切换到纳米压痕模式, 调整参数, trig threshold 设为 $0.2\ \text{V}$ (该值越大, 针尖作用力越大, 刺穿样品越深) 开始压痕, 再回到共振模式扫描, 观察熔体团变化; 以步长 $0.05 \sim 0.1\ \text{V}$ 增加作用力 (trig threshold 上限为 $2.5\ \text{V}$), 重复上述操作. (6)若探针作用力达到最大后, 熔体团仍无成核迹象, 则降低结晶温度, 重复(5)中操作.

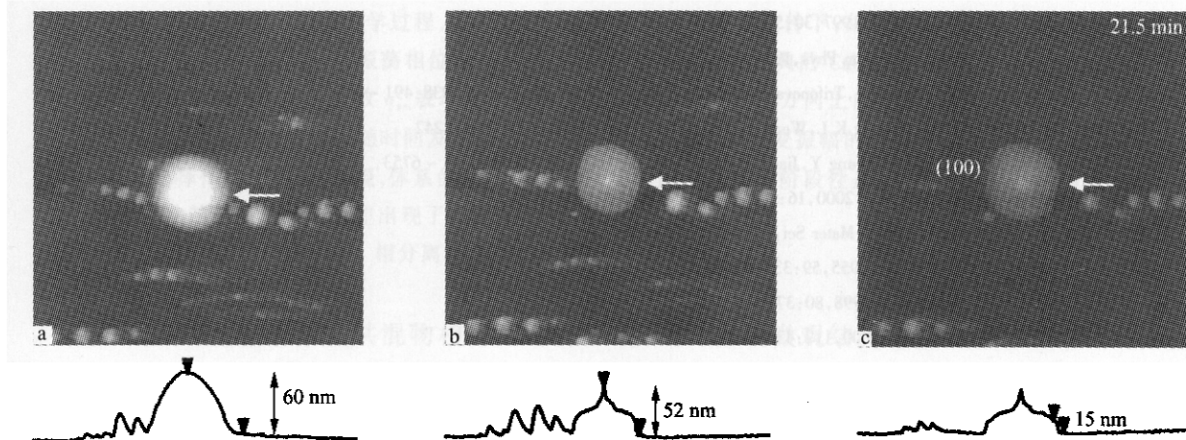


Fig. 3 *in situ* AFM images of tip-induced crystallization of PEO ($M_n = 1.0 \times 10^4\ \text{g/mol}$) on the mica surface by nanoindentation

The AFM height images of (a) and (b, c) were obtained before and after indentation, respectively; The height profiles in the lower row of the figure are measured along the directions indicated by the white arrows in the AFM images; The size of the images is $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$

图 3(a)和 3(b)是 55°C 时 PEO ($M_n = 1.0 \times 10^4\ \text{g/mol}$) 熔体团经 AFM 针尖压痕前后的 AFM 图像. 图 3(a)中心熔体团的高度为 $60\ \text{nm}$, 横向尺寸约 $2.7\ \mu\text{m}$, 呈球冠形, 是进行压痕实验的理想熔体团. 当 trig threshold 值升至 $0.6\ \text{V}$, 压痕后回到共振模式扫描, 可观察到 PEO ($M_n = 1.0 \times 10^4\ \text{g/mol}$) 的 flat-on 晶体. 在晶体的中心位置 (即压痕位点), 观察到有呈尖锥形的晶核形成, 其高度为 $52\ \text{nm}$. 认为这是在针尖抬起熔体团时, 黏附在针尖上的 PEO 熔体被随之拉出, 产生了对 PEO 分子链牵伸取向的效果, 从而诱导晶核形成. 该 flat-on 晶体 (见图 3b) 的边缘高度约 $23 \sim 25\ \text{nm}$, 属于 PEO ($M_n = 1.0 \times 10^4\ \text{g/mol}$) 的非整数次折叠链 (NIF) 晶体. 这可能是因为, 在 55°C 时, 压痕过程诱导的成核使得整个熔体团快速结晶, 类似其本体结晶行为, 容易形成 NIF 晶体. 在随后的等温过程中, 该 PEO ($M_n = 1.0 \times 10^4\ \text{g/mol}$) 晶体的横向尺寸不断变大, 其新生长部分为在该 T_c 下动力学有利的整数次折叠链 (IF) 晶体. 图 3(c) 所示是在完成纳米压痕后等温 $21.5\ \text{min}$ 后观察到的 AFM 高度图, 可见在

原 NIF 晶体边缘生长的晶区厚度约 $15\ \text{nm}$, 对应于 PEO ($M_n = 1.0 \times 10^4\ \text{g/mol}$) 的 3 次折叠链晶体 [IF (3)] 的折叠长度. 该晶体近似六方形, 但仅具有一对平行的 (100) 面 (如图 3c 中所示), 而其他面均为弧形^[13]. 同时, 与图 3(a) 和 3(b) 比较, 在图 3(c) 中观察到晶体周围较小的熔体团塌缩, 甚至消失, 说明这些熔体团的材料为晶体生长所消耗.

对 M_n 小于 $1.0 \times 10^4\ \text{g/mol}$ 的样品 (如 $M_n = 7.1 \times 10^3, 5.0 \times 10^3, 3.0 \times 10^3\ \text{g/mol}$ 等) 进行了同样的实验, 发现压痕过程并不能诱导结晶. 即使对 PEO ($M_n = 1.0 \times 10^4\ \text{g/mol}$), 该实验的重现性也较差. 认为这是因为当 PEO 分子量较小时, 熔体粘度低, 不容易在针尖上形成足够强的黏附; 当针尖抬起熔体团时, PEO 很容易脱落, 没有足够大的扰动来诱导成核. 因此, 选用 M_n 约 $1.0 \times 10^5\ \text{g/mol}$ 的样品进行了进一步的实验. 结果表明, 当 T_c 低于 59°C 、压痕力度大小合适 (trig threshold 值大于 $0.2\ \text{V}$) 时, 该高分子量 PEO 的熔体团很容易经压痕过程实现诱导结晶. 上述实验结果初步证实了这种压痕诱导成核具有明显的分子量依赖性, 即

PEO 分子量越高,样品的熔体粘度越大,则越容易产生压痕诱导结晶.

综上所述,本文研究了 AFM 针尖对 PEO 熔体团的诱导结晶作用.结果表明,对于所研究的低分子量 PEO 样品 ($M_n \leq 1.0 \times 10^4$ g/mol),在 hard-tapping 状态下或采用纳米刮擦模式,针尖的侧向

扰动不能诱导成核.若采用 AFM 纳米压痕模式,对 $M_n \geq 1.0 \times 10^4$ g/mol 的 PEO 熔体团进行纵向扰动,则可诱导 PEO 熔体团的成核,并引发结晶;但这一实验在 $M_n < 1.0 \times 10^4$ g/mol 的样品中并不成功,说明压痕诱导成核的过程存在着分子量(粘度)依赖性.

REFERENCES

- 1 Pearce R, Vancso G J. *Macromolecules*, 1997, 30: 5843 ~ 5848
- 2 Pearce R, Vancso G J. *J Polym Sci: Polym Phys*, 1998, 36: 2643 ~ 2651
- 3 Vancso G J, Beckmans L G M, Pearce R, Trifonova D, Varga J. *J Macromol Sci: Phys*, 1999, B38: 491 ~ 503
- 4 Li L, Chan C M, Li J X, Ng K M, Yeung K L, Weng L T. *Macromolecules*, 1999, 32: 8240 ~ 8242
- 5 Lei Y G, Chan C M, Li J X, Ng K M, Wang Y, Jiang Y, Li L. *Macromolecules*, 2002, 35: 6751 ~ 6753
- 6 Godovsky Y K, Magonov S N. *Langmuir*, 2000, 16: 3549 ~ 3552
- 7 Magonov, S N, Reneker D H. *Annu Rev Mater Sci*, 1997, 27: 175 ~ 222
- 8 Hare E F, Zisman W A. *J Phys Chem*, 1955, 59: 335 ~ 340
- 9 Reiter G, Sommer J U. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 3771 ~ 3774
- 10 Reiter G, Sommer J U. *J Chem Phys*, 2000, 112: 4376 ~ 222
- 11 Schönherr H, Frank C W. *Macromolecules*, 2003, 36: 1188 ~ 1198
- 12 Zhai X M, Wang W, Zhang G L, He B L. *Macromolecules*, 2006, 39: 324 ~ 329
- 13 Cheng Stephen Z D, Chen J H. *J Polym Sci: Polym Phys*, 1991, 29: 311 ~ 327

AFM-TIP-INDUCED CRYSTALLIZATION OF POLY(ETHYLENE OXIDE) MELT DROPLETS

ZHU Dunshen¹, SHOU Xingxian¹, LIU Yixin¹, CHEN Erqiang¹, CHENG Stephen Zhengdi^{1, 2}

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

Abstract The AFM-tip-induced crystallization of poly(ethylene oxide) (PEO) melt droplets was studied. The melt droplets with the height of 50 ~ 100 nm and the lateral size of 2 ~ 3 μm were obtained by melting the PEO ultrathin films on the mica surface. For the PEO samples with the number average molecular weights (M_n) ranged from 1.0×10^3 to 1.0×10^4 g/mol, the lateral perturbation from the AFM tip with hard-tapping or nanoscratch mode could not induce the growth of the flat-on lamellae. By contrast, under AFM nanoindentation mode, the tip-induced crystallization occurred when a sufficiently high vertical tip force was applied to the melt droplets of PEO with $M_n \geq 1.0 \times 10^4$ g/mol. Moreover, the experimental results indicated that AFM-tip-induced crystallization with nanoindentation method had PEO molecular weight (viscosity) dependence.

Key words Atomic force microscopy, Poly(ethylene oxide); Tip-induced crystallization, Nanoindentation