

AFM 原位观察聚氧乙烯单晶在不同基底上的熔融行为^{*}

柴利国¹ 李 林^{2**} 廖 琦³ 闫寿科¹

(¹ 北京化工大学材料科学与工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室 北京 100029)

(² 北京师范大学化学学院 北京 100875) (³ 中国科学院化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100190)

摘 要 使用原子力显微镜原位观察聚氧乙烯(PEO)单晶在侧立(edge-on)和平躺(flat-on)片晶取向的聚 1-丁烯(iPB-1)基底上的熔融行为. 研究表明, PEO 单晶在不同基底上的熔融行为有明显的差别. PEO 熔体在片晶取向为 edge-on 的 iPB-1 基底上的浸润性要比在片晶取向为 flat-on 的 iPB-1 基底上的浸润性好. 通过计算得到不同基底的表现自由能, 并通过理论推导得到定量计算未知聚合物表面自由能的方法.

关键词 原子力显微镜, iPB-1, PEO, 熔融行为

聚合物的熔融过程是高分子物理研究的一个重要方向, 在过去很长时间内得到了广泛的研究. 由于聚合物单晶的热行为更加触及到高分子的动力学和热力学本质而逐渐成为高分子科学研究的一大热点^[1].

早期的研究对象主要是聚乙烯单晶, 随着对单晶认识的完善和自晶种技术的发展, 研究对象变得越来越广泛, 如聚丙烯、聚苯乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚氧乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙 6、尼龙 66 以及三醋酸纤维素等单晶^[2]. 而且早期的研究工作主要利用光学显微镜、电子显微镜、X 射线衍射、中子散射、红外光谱、差示扫描量热计以及核磁共振等^[3,4]. 随着扫描探针显微镜技术的快速发展, 由于可以在高温下用来在纳米尺度上原位研究聚合物的结晶与熔融, 原子力显微镜(AFM)很快成为研究聚合物熔融和结晶行为的有力工具^[5~9].

很多研究发现, 聚合物单晶熔融过程中会发生片晶增厚, 是因为聚合物片晶很薄, 是亚稳态的. 厚度的增加可以减小折叠表面积, 从而降低能量, 使晶体得到较高的稳定性^[10]. 单晶的厚度和单晶/基底界面相互作用对单晶的熔融有着很大的影响. 一般情况下, 单晶的熔点随着厚度的增加而升高; 而单晶/基底界面相互作用不仅影响单晶的熔点, 而且影响单晶熔融形貌^[11~12]. 之前多是利用云母、硅片、蒸涂的无定形炭膜、或一些无定形的聚合物做基底研究单晶/基底界面相互作用

对聚合物单晶熔融和重结晶的影响, 基底的选取比较单一, 而且很少涉及到结晶态的聚合物基底. 总之这方面的研究还不够成熟, 仍缺乏全面认识, 需要深入研究.

我们制备片晶取向不同的结晶态 iPB-1 做基底, 以及培养形状规整, 厚度一致的 PEO 单晶; 然后利用原子力显微镜原位观察了 PEO 单晶在 iPB-1 基底上熔融过程中的形貌变化, 研究单晶/基底界面相互作用对聚合物单晶熔融的影响.

1 实验部分

本文所用 iPB-1 样品, 其黏均分子量为 $M_{\eta} = 5 \times 10^5$, 购自 Chemische Werke Hüls. PEO ($M_w = 1.0 \times 10^5$), 分散度和熔点分别为 1.4°C and 67°C , 购买于 Sigma-Aldrich 公司并直接使用. 蒸馏后的甲苯和二甲苯分别作为溶剂. 硅片经过在 30/70 (V/V) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中 120°C 煮沸 30 min, 然后用大量的超纯水冲洗干净, 最后用氮气吹干.

iPB-1 基底采用旋转涂膜的方法将它们的 5.0 g/mL 的溶液旋涂到新剥开的云母基底上. 样品放置在室温下数天待溶剂完全挥发后, 先将其置于 160°C 的热台上等温处理 5 min 以消除热历史, 然后迅速转移到事先设置好温度的热台上进行等温结晶, 经以上处理后的样品在室温下放置不同的时间以便进一步表征. 基底的膜厚和表面平均粗糙度采用 AFM 测试得到.

* 2012-03-20 收稿, 2012-06-14 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20634050)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: lilin@iccas.ac.cn

PEO 的单晶采用自成核的方法从 0.1 g/mL 的甲苯溶液中生长出来^[13]. 将 PEO 单晶的悬浮液滴于制备好的基底表面,并于真空干燥箱中 22℃ 干燥 24 h 除去溶剂.

利用配有热台 (Digital Instruments) 的 AFM 观察不同片晶取向 iPB-1 基底上 PEO 单晶原位熔融行为. 不同基底上 PEO 的单晶从室温缓慢升温到完全熔融 (以 0.1 K/10min 升温到 75℃). 所得样品的高度图和相图采用 AFM 的轻敲模式获得. 本实验中采用 Agilent 5500 型原子力显微镜,采用轻敲模式进行测量,使用尽可能小的力以防止破坏样品,同时也要保证探针真实地反应样品表面信息. 其弹性常数 为 20 ~ 30 N/m,共振频率 140 ~ 160 kHz,同时得到所有样品表面的高度图和相图,像素为 512 × 512.

2 结果与讨论

2.1 不同片晶取向 iPB-1 基底的制备

聚合物在受限薄膜中,由于片晶不能自由扭转,可能会择优取向,从而产生 edge-on 和 flat-on 2 种取向,前者分子链在膜平面内,后者分子链垂直于膜平面^[14,15]. AFM 轻敲模式对熔体结晶得到的 iPB-1 基底表征发现,当样品先经 160℃ 等温处理 5 min 以消除其热历史,随后在空气中冷却至室温时,iPB-1 结晶形成球晶结构,球晶的直径在 10 ~ 20 μm 之间,球晶由片晶从中心即核心区域的 “edge-on” 紧密排列,逐步变成外围的扇形分支结构. 图 1 所示为 iPB-1 球晶扇形分支结构的一部分. 图 1 为 160℃ 等温热处理 5 min 消除热历史后迅速转移至 100℃ 热台上等温结晶 24 h 样品的 AFM 高度图. 此时,iPB-1 薄膜样品形成板条状片晶结构,具有 flat-on 片晶取向,这些板条状片晶呈相对规整的长方形^[16].

众所周知,聚合物晶体的折叠表面和生长面

的表面自由能有很大的差别,一般折叠表面自由能比生长面自由能大一个数量级. 另外,片晶取向为 edge-on 和 flat-on 的 iPB-1 的结晶形貌也有所不同,其表面粗糙度有一定的差异. AFM 结果表明,利用浓度为 5.0 g/mL iPB-1 的二甲苯溶液制备的基底,片晶取向为 edge-on 和 flat-on 的 iPB-1 基底的厚度和粗糙度见表 1.

Table 1 The thickness and mean roughness of the iPB-1 substrates

Substrates	Edge-on	Flat-on
Thickness (nm)	31	40
Roughness (nm)	0.58	1.21

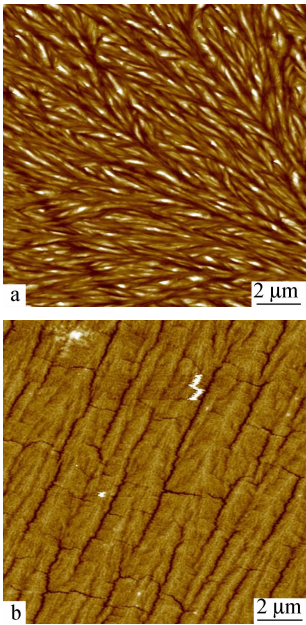


Fig. 1 AFM height images of iPB-1 substrates crystallized from melt (a) at room temperature and (b) at 100℃ isothermally

2.2 PEO 单晶结构的 AFM 表征

如图 2(a) 所示,我们培养得到了厚度均一的规整四方形状的 PEO 单晶,单晶的边长约为 5 μm. 在相应的 cross-section 分析可以得到单晶的厚度约为 10.2 nm (图 2(b)). 规则的几何外形使

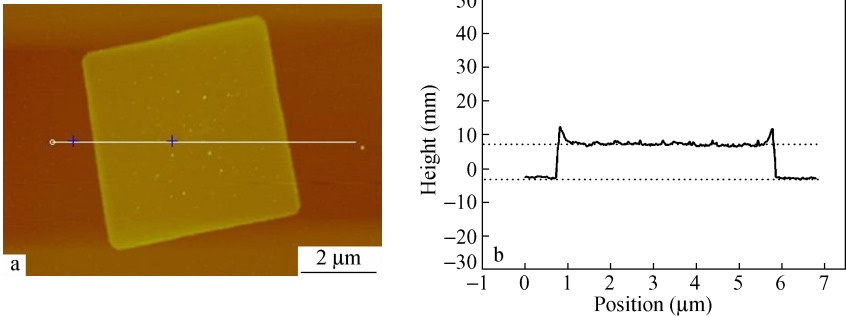


Fig. 2 (a) AFM height image of a PEO single crystal and (b) the corresponding cross-section analysis.

PEO 单晶成为理想的研究体系.

2.3 不同片晶取向 *iPB*-1 基底上的 PEO 单晶结构 AFM 表征

图 3 和图 4 分别给出了将 PEO 单晶复合到具有 edge-on 和 flat-on 片晶取向的 *iPB*-1 基底上

的 AFM 图像. 从图 3 和图 4 中可以明显看到, PEO 单晶的表面形貌和基底的形貌完全相同. 这是因为 PEO 单晶很薄, 且很柔软, 所以紧密地黏合在基底表面, 接触得很完全. 这样我们可以研究 PEO /基底的界面作用对 PEO 单晶熔融的影响.

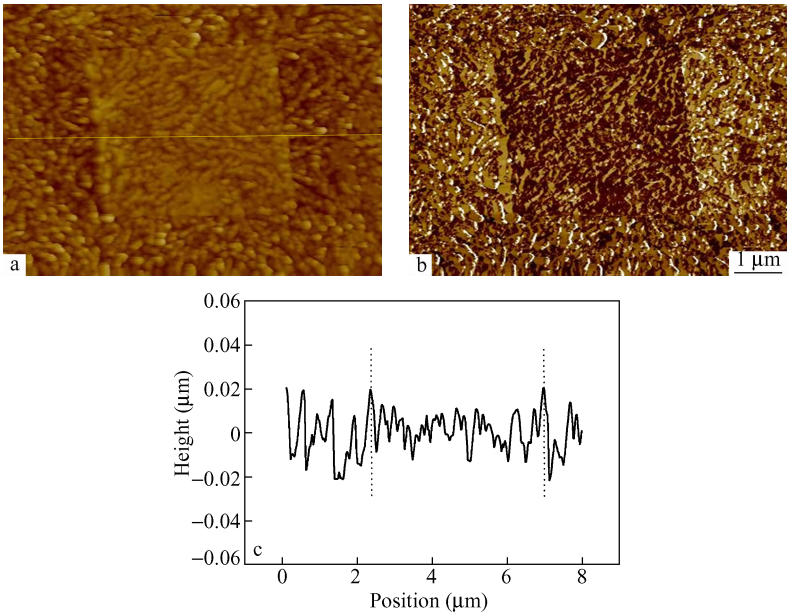


Fig. 3 AFM height (a) and phase (b) images of PEO single crystal on edge-on *iPB*-1 substrate at room temperature. The corresponding cross-section analysis is shown in (c).

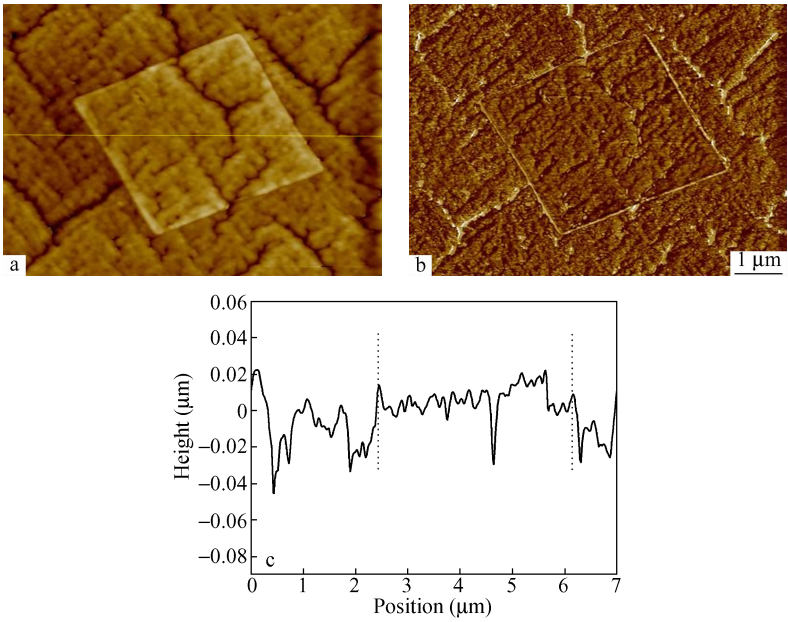


Fig. 4 AFM height (a) and phase (b) images of PEO single crystal on flat-on *iPB*-1 substrate at room temperature. The corresponding cross-section analysis is shown in (c).

2.4 不同片晶取向 *iPB*-1 基底上 PEO 单晶的原位熔融过程

利用 AFM 观察了 PEO 单晶在不同片晶取向

的 *iPB*-1 基底上原位熔融过程. 图 5 给出了 PEO 单晶在 edge-on 片晶取向 *iPB*-1 基底上原位熔融过程的代表性形貌变化 AFM 图. 由图 5 可见, 在

升温过程中,温度低于 59℃ 时,PEO 仍保持着单晶的形态,说明 PEO 单晶未发生熔融. 当温度高于 60℃ 时,PEO 的单晶形貌开始变化,待完全熔融后,如 75℃ 时,PEO 熔体在 *i*PB-1 的 edge-on 基底表面上发生反浸润. PEO 单晶在 flat-on 片晶取向的 *i*PB-1 基底上原位熔融过程示于图 6. 由图 6 可见,在温度低于 59℃ 时,flat-on *i*PB-1 晶体上的 PEO 单晶也处于未熔融状态,保持原有的单晶的形态. 超过 60℃ 后,PEO 单晶开始熔融,由于 PEO 熔体在 *i*PB-1 基底表面上的反浸润程度很大,

PEO 单晶熔融即发生反浸润. 对比图 5 和 6 可以发现,PEO 单晶在不同片晶取向基底上都是从室温升温到 60.0℃ 左右时开始局部熔融. 图 6 中 flat-on 表面 63℃ 和 75℃ 2 个温度对应的 PEO 熔体的形貌基本相同,也就是说升温到 63℃ 之后,PEO 熔体在片晶取向为 flat-on 的 *i*PB-1 基底上的熔融形貌就基本上不再变化了. 与之相比,图 5 中在 edge-on 表面 63℃ 和 75℃ 2 个温度对应的 PEO 熔体的形貌明显不同,63℃ 时 PEO 熔体尚未完全反浸润. 而且对比图 5 和图 6 中的 61℃ 时的形貌

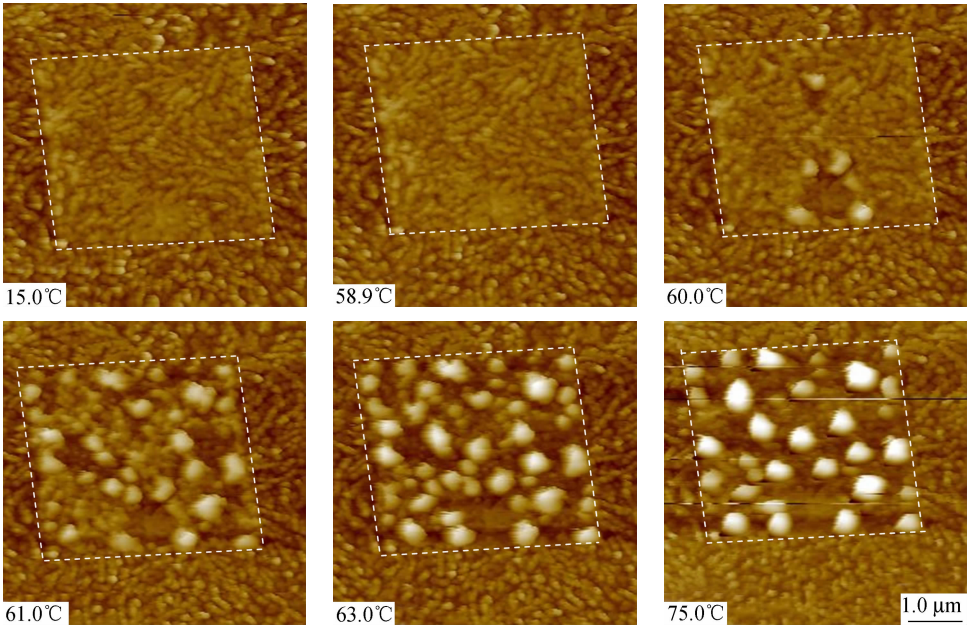


Fig. 5 AFM height images taken during the melting of a single PEO crystal on an edge-on *i*PB-1 substrate at a series of temperature

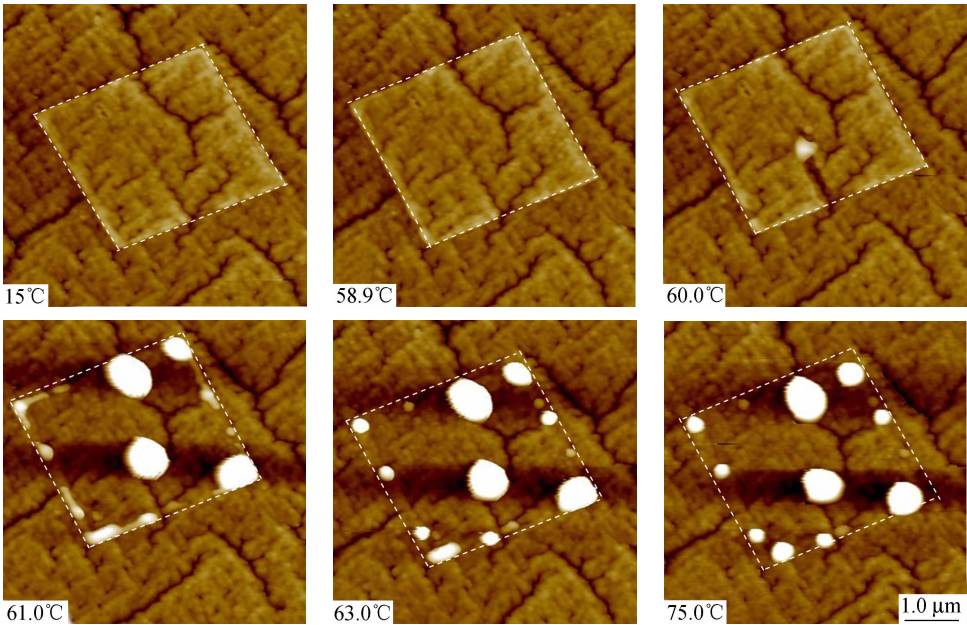


Fig. 6 AFM height images taken during the melting of a single PEO crystal on a flat-on *i*PB-1 substrate at a series of temperature

变化发现, PEO 单晶在在片晶取向为 flat-on 的 iPB-1 基底上的熔融似乎要比在片晶取向为 edge-on 的 iPB-1 基底上快一些, 或者说 PEO 单晶在在片晶取向为 flat-on 的 iPB-1 基底上的反浸润要比其在片晶取向为 edge-on 的 iPB-1 基底上快的多.

2.5 PEO 熔体在不同片晶取向基底上的接触角测量

通过 AFM 原位熔融, 发现在相同的温度下, PEO 单晶在不同晶型的 iPB-1 基底上的形貌是明显不同的. 如图 7 所示, 通过测定 PEO 液滴的直径($2R$)和高度(H)计算接触角. 根据接触角大小比较在不同基底上的铺展性能. 由于熔融之后, PEO 液滴的高度一般在 100 nm 左右, 基底表面的粗糙度(1 nm 左右)是完全可以忽略的. 但由于表面的粗糙会导致得到的液滴与基底的接触线不是圆形的, 因此测量时我们选择多个比较接近圆形的液滴并不同角度多次测量取平均值. 计算得到, 在 75℃ 时, PEO 在片晶取向为 edge-on 的 iPB-1 基底上的接触角为 $(45 \pm 2)^\circ$, 而在片晶取向为 flat-on 的 iPB-1 基底上的接触角为 $(55 \pm 2)^\circ$. 可以看出, PEO 液滴在片晶取向为 flat-on 的 iPB-1 基底上具有更大的接触角. 说明 PEO 液滴在片晶取向为 edge-on 的 iPB-1 基底上的铺展性能比在片晶取向为 flat-on 的 iPB-1 基底上的要好.

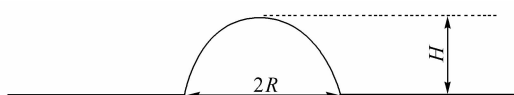


Fig. 7 Line scan across a droplet from the surface plot illustrating the sketch for the calculation of the contact angle using the equation: $\tan(\theta/2) = H/R$

2.5.1 基底表面能

对于光滑表面, 我们有:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{SL}}{\sigma_L} \quad (1)$$

其中 θ 为接触角, σ_s , σ_L 和 σ_{SL} 分别为固体和液体表面能, 以及固液界面能.

如果是粗糙表面, 固液界面能 σ_{SL} 可以通过 Fowkes 理论^[17] 表示为:

$$\sigma_{SL} = (\sigma_s^{1/2} - \sigma_L^{1/2})^2 \quad (2)$$

那么由方程(1)和(2), 我们有:

$$\sigma_s = \frac{(1 + \cos\theta)^2 \sigma_L}{4} \quad (3)$$

关于 PEO 熔体的表面能 σ_L ^[18], 我们有:

$$\sigma_L = 42.8 - 0.076 \cdot (T - 20) \quad (4)$$

由此, 对应的温度 $T = 75^\circ\text{C}$ 时 PEO 熔体的表面能为 38.6 mJ/m^2 .

实验中我们得到 PEO 在 75°C 时, 在 edge-on 表面的表观接触角 θ 为 $(45 \pm 2)^\circ$, 在 flat-on 表面为 $(55 \pm 2)^\circ$. 由此可以得到 edge-on 和 flat-on iPB-1 基底的表面能 σ_s 分别为: 28.1 mJ/m^2 和 23.9 mJ/m^2 .

这一结果表明, 基底的表观表面能可能由于表面的粗糙度变化而发生逆转.

2.5.2 熔点

对于光滑表面上的 PEO 单晶, 熔点 T_m 可以表示为:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{\sigma_L + \sigma_{SL}}{l\Delta h} \right) \quad (5)$$

其中 T_m^0 为平衡熔点, σ_L 和 σ_{SL} 分别为 PEO 表面能和 PEO 与基底的界面能, Δh 为单位体积熔融热, l 为单晶厚度. 铺展系数可以定义为:

$$S = \sigma_s - (\sigma_L + \sigma_{SL}) \quad (6)$$

由公式(5)和(6), 可以得到熔点与铺展系数的关系:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{\sigma_s - S}{l\Delta h} \right) \quad (7)$$

这一结果预测了熔点和铺展系数的关系, 也就是说, 液体在表面上越不铺展, 那么对应的晶体熔点降低就越多. 这一预测结果和我们的实验观测是一致的, 相对于 edge-on 表面, 更不铺展的 flat-on 表面上的 PEO 单晶具有更低的熔点. 如果我们知道 PEO 单晶的熔融热, 将可以定量地计算和预测熔点降低的程度.

下面通过上一节得到的不同基底表面能来计算相对应的熔点. 根据公式(5)和公式(2), 有:

$$T_m = T_m^0 \left[1 - \frac{\sigma_L + (\sigma_s^{1/2} - \sigma_L^{1/2})^2}{l\Delta h} \right] \quad (8)$$

对于 PEO 单晶, 平衡熔点 $T_m^0 \approx 69^\circ\text{C}$ (342 K), 熔融热 $\Delta h \approx 2.36 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ ^[19], 单晶厚度 $l \approx 10 \text{ nm}$, PEO 在 60°C 的表面能 $\sigma_L \approx 39.8 \text{ mJ/m}^2$. 我们假定固体表面能随温度的依赖性很小, 那么在熔点时, edge-on 的 iPB-1 基底表面能 σ_s 近似为 28.1 mJ/m^2 , 而 flat-on 的 iPB-1 基底表面能 σ_s 近似为 23.9 mJ/m^2 , 这样可以得到, edge-on 的 iPB-1 基底上 PEO 单晶的熔点为 63.1°C , 而在 flat-on 的 iPB-1 基底上 PEO 单晶的 62.9°C . 在定量上, PEO 单晶在 flat-on 的 iPB-1 基底上的熔点比 edge-on

的 *i*PB-1 基底上的熔点只低 0.2℃.

对于 PEO 单晶, 平衡熔点 $T_m^0 \approx 80^\circ\text{C}$ (353 K), 熔融热 $\Delta h \approx 2.26 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ [20], 单晶厚度 $l \approx 10 \text{ nm}$, PEO 在 60℃ 的表面能 $\sigma_L \approx 39.8 \text{ mJ/m}^2$. 我们假定固体表面表面能随温度的依赖性很小, 那么在熔点时, edge-on 的 *i*PB-1 基底表面能 σ_s 近似为 28.1 mJ/m^2 , 而 flat-on 的 *i*PB-1 基底表面能 σ_s 近似为 23.9 mJ/m^2 , 由此可以得到, edge-on 的 *i*PB-1 基底上 PEO 单晶的熔点为 73.6℃, 而在 flat-on 的 *i*PB-1 基底上 PEO 单晶的 73.5℃. 在定量上, PEO 单晶在 flat-on 的 *i*PB-1 基底上的熔点比 edge-on 的 *i*PB-1 基底上的熔点只低 0.1 K.

从上面两组不同的参数计算的结果来看, PEO 单晶在 flat-on 和 edge-on *i*PB-1 基底上的熔点基本一致, 只差 0.1 ~ 0.2 K, 这一结果说明尽管表面导致的 PEO 单晶熔点变化不大, 但熔融后 PEO 熔体在 flat-on 和 edge-on *i*PB-1 基底上的反浸润程度却明显不同. 另外, 在公式 (8) 中给出的熔点变化预测中, 可以看到, 起决定作用的是

PEO 表面能 σ_L , 所以我们推测在粗糙表面上导致的表观表面积的增加进而对表观 PEO 表面能 σ_L 的影响更大, 而这一因素可能在定量上更为重要. 表面的粗糙度的测量结果也支持我们的这个推测, 也就是说越粗糙的表面, 熔点下降越多. 详细的定量计算和理论预测, 将通过更多的实验总结给出.

3 结论

本文利用 AFM 原位跟踪了 PEO 单晶在不同片晶取向 *i*PB-1 基底上的熔融过程, 首先证明 PEO 单晶与 *i*PB-1 基底有很好接触, 适合用于探讨基底对单晶熔融的影响. 熔融实验结果发现, 不同片晶取向 *i*PB-1 基底上的 PEO 单晶的熔点基本相同, 理论计算也证明其差别极小, 只有 0.1 ~ 0.2 K. 然而, 熔融后 PEO 熔体在不同片晶取向 *i*PB-1 基底上的反浸润情况却完全不同, PEO 熔体在 flat-on 片晶取向 *i*PB-1 基底上的反浸润明显较其在 edge-on 片晶取向 *i*PB-1 基底上要早.

REFERENCES

- 1 Bassett D C, Kerler A. Philos Mag, 1962, 7: 1553 ~ 1584
- 2 Blundell D J, Keller A. Macromol Sci, 1968, B2: 301 ~ 336
- 3 Holland V F. Appl Phys, 1962, 35: 59 ~ 63
- 4 Organ S J, Hobbs J K, Miles M J. Macromolecules, 2004, 37: 4562 ~ 4572
- 5 Zhang Wenke (张文科). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2011, (9): 913 ~ 922
- 6 Sanz N, Hobbs J K, Miles M J. Langmuir, 2004, 20: 5989 ~ 5997
- 7 Winkel A K, Hobbs J K, Miles M J. Polymer, 2000, 41: 8791 ~ 8800
- 8 Loos J, Tian M. Polymer, 2006, 47: 5574 ~ 5581
- 9 Magonov S N, Yerina N A, Ungar G., Reneker D H, Ivanov D A. Macromolecules, 2003, 36: 5637 ~ 5649
- 10 Zhai X M, Wang W, Ma Z P, Wen X J, Yuan F, Tang X F, He B L. Macromolecules, 2005, 38: 1717 ~ 1722
- 11 Dubreuil N, Hocquet S, Dosière M, Ivanov D A. Macromolecules, 2004, 37: 1 ~ 5
- 12 Nakamura J, Kawaguchi A. Macromolecules, 2004, 37: 3725 ~ 3734
- 13 Kovacs A J, Gonthier A. Kolloid Z Z. Polymer, 1972, 250: 530 ~ 551
- 14 Jiang S D, Duan Y X, Li L, Yan D D, Chen E Q, Yan S K. Polymer, 2004, 45: 6365 ~ 6374
- 15 Wang Y, M Rafailovich, J Sokolov, D Gersappe, T Araki, Y Zou, A D L Kilcoyne, H Ade, G Marom, A Lustiger. Phys Rev Lett, 2006, 96: 028303
- 16 Liu Y X, Chen E Q. Coordination Chemistry Reviews, 2010, 254: 1011 ~ 1037
- 17 Adamson A W. Physical Chemistry of Surfaces. John-Wiley, 1976. 124 ~ 125
- 18 Roe R J. J Phys Chem, 1968, 72: 2013 ~ 2017
- 19 Chengdu University of Science and Technology Writing Group (成都科技大学 <高分子物理>编写组). Polymer Physics (高分子物理). Chengdu (成都): Chengdu University of Science and Technology Press (成都科技大学出版社), 1990. 78
- 20 He Manjun (何曼君), Chen Weixiao (陈维孝), Dong Xixia (董西侠). Polymer Physics (高分子物理). Shanghai (上海): FuDan University Press (复旦大学出版社), 1999. 174 ~ 175

AFM OBSERVATIONS OF MELTING BEHAVIOR OF POLY(ETHYLENE OXIDE) SINGLE CRYSTALS ON IPB-1 SUBSTRATES WITH DIFFERENT LAMELLAR ORIENTATION

Li-guo Chai¹, Lin Li², Qi Liao³, Shou-ke Yan¹

(¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(² College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

(³ Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Regular single crystals of polyethylene oxide were obtained through solution crystallization. To study their melting behavior on different *iPB*-1 substrates, *iPB*-1 thin films with different lamellar orientation have been prepared by crystallizing from melt at different temperatures. AFM observation shows that crystallizing from melt in air at room temperature the *iPB*-1 film exhibits an edge-on lamellar structure with molecular chains in film plane. On the other hand, crystallizing from melt at 100°C isothermally, the *iPB*-1 film has a flat-on lamellar orientation with molecular chains perpendicular to the film plane. The melting of PEO single crystals on these different *iPB*-1 surfaces was then monitored by *in situ* AFM observation. It was found that the PEO single crystals on edge-on and flat-on *iPB*-1 crystalline film surfaces melted approximately at same temperature, which was confirmed by theoretical calculation. However, the dewetting behavior of the molten PEO single crystals depends on the lamellar orientation of the *iPB*-1 evidently. The PEO melt on edge-on *iPB*-1 film surface shows somewhat a better wetting ability than on flat-on *iPB*-1 crystalline film surface.

Keywords AFM, Isotactic polybutene-1, Poly(ethylene oxide) single crystal, Melting