

片晶折叠表面成核机制与结晶温度的相关性研究^{*}

刘 泉¹ 魏千适³ 柴利国² 周建军¹ 严大东³
闫寿科² 李 林^{1**}

(¹北京师范大学化学学院 北京 100875)

(²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)

(³北京师范大学物理系 北京 100875)

摘 要 利用自品种方法,在邻二氯苯稀溶液中培养聚丁二酸丁二醇酯(PBS)晶体,系统研究了结晶温度对其晶体形貌的影响.使用 PBS 单晶作为研究对象,有效避免小尺寸观察不具有统计意义的缺点.在结晶过程中,通过改变结晶温度和自品种温度,可有效调控稀溶液中生长的 PBS 晶体尺寸大小和晶体中缺陷的数量,得到了单层无缺陷的单晶、双层晶体和多层晶体等一系列 PBS 片晶.基于对不同实验条件下得到片晶的形貌和表面粗糙度的统计结果,提出晶体中可容忍的缺陷数量与结晶温度和品种温度密切相关这一结论,通过建立热力学模型,定性分析了晶体中缺陷数量和结晶温度的依赖关系,从片晶表面粗糙度统计结果出发,提出高分子片晶折叠表面成核机制,较好地解释了实验中观察到的不同 PBS 晶体的形貌.

关键词 高分子单晶, 晶体, 折叠表面, 成核机制, 自品种

稀溶液中培养的高分子晶体由于其具有规整的链折叠结构、外形、尺寸和平滑的表面,在研究高分子结晶结构、成核机制及表界面相互作用等方面,起着不可或缺的作用^[1].从稀溶液中培养得到的高分子晶体,通常呈现两种典型形态,单层单晶和带有位错的多层片晶.文献中的研究表明,高分子链的自身结构和性质在很大程度上决定了所培养晶体的形貌,在稀溶液中适宜培养高分子晶体的条件下,有些高分子易于形成单层的单晶,有的则倾向于形成带有位错缺陷的多层片晶. Nunez 等^[2]的研究表明,即使所用的聚己内酯(PCL)链段长度不同,线型 PCL 和星型 PCL 都倾向形成多层带位错的缺陷片晶. Ruan 等^[3]的工作表明聚左旋乳酸(PLLA)在一定结晶温度区间内都倾向于生成带位错的多层片晶. Sun 等^[4]的研究结果表明,PLLA 共聚物的片晶形貌具有类似的生长规律.而其他一些研究表明^[1,5~10]聚环氧乙烷(PEO)和聚丁二酸丁二醇酯(PBS)以及聚环氧乙烷(PEO)的共聚物等高分子在稀溶液中易于形成单层的片晶.上述研究清楚表明,高分子链的化学结构对形成折叠链晶体的形貌和结构有着重

要的影响,而通过改变实验条件来调控稀溶液中所培养的晶体形貌和结构的结果却鲜有报道.

对于高分子结晶中螺旋位错形貌的研究,通常实验显示,在较高过冷度^[11]或者较快结晶速度^[12]情况下,片晶倾向于产生螺旋位错形貌,其中 Frane 等^[13]在分子淬冷过程中,利用 X 射线断层造影技术清晰地观察到,在形成螺旋位错初期时,片晶劈裂成两个平行的片晶的现象.在分子结晶螺旋位错形貌成因的研究中,Keith 等^[14]通过对树枝状聚乙烯结晶形貌观察,提出位错易于在结晶形貌缺陷处生长的结论,暗示螺旋位错形貌的出现和晶体中的缺陷数量存在关系. Galeski 等^[15]通过对高密度聚乙烯(HDPE)本体结晶研究,提出外部应力与描述片晶位错程度的矢量(Burgers Vectors)存在关系. Liu 等^[16]从片晶扭转的角度解释了高分子片晶位错的原因.在众多高分子片晶位错的研究中,目前还缺乏全面的认识.一方面,引起高分子片晶产生位错生长的因素众多,没有统一各种因素的本质解释.另一方面,在分子本体结晶中进行小尺寸观察,不具有统计意义,而以高分子单晶作为观察对象,可以在

* 庆祝王佛松院士 80 华诞专稿;2012-12-20 收稿,2013-01-30 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

一定程度上改善这种状况。

本文从稀溶液培养结晶过程所涉及的热力学关键因素出发,基于所得到的晶体形貌取决于微观上晶体内部的链结构、链的堆砌方式、缺陷种类及缺陷出现的几率这一思路,以 PBS 为模型体系,利用原子力显微镜 (AFM) 系统研究了培养结晶过程中的品种温度和等温结晶温度对形成晶体形貌的影响规律,提出晶体内部可容忍缺陷的数量与品种温度和结晶温度密切相关. 通过建立相应的热力学模型,定性地描述了片晶内部缺陷最可几的数量与等温结晶温度存在着对应关系,并尝试把所得到的规律应用于具有不同化学结构如 PEO, PCL 及 PLLA 等高分子的晶体培养中,对晶体形貌的调控有着很好的指导作用。

1 实验部分

聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 购买于 Sigma-Aldrich 公司,重均分子量 $M_w = 6.3 \times 10^5$,分子量分布为 1.4,熔点 $T_m = 114\text{ }^\circ\text{C}$ 。

用于 AFM 研究的 PBS 晶体,采用自晶种方法,在邻二氯苯稀溶液中培养获得. 首先将 0.01% (g/mL) PBS 的邻二氯苯溶液加热到 120 $^\circ\text{C}$,保持 30 min 使 PBS 充分溶解,将溶液转移至 40 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴中等温 2 h,以 0.2 K/min 的速率缓慢升温至晶种温度 T_s (78 ~ 82 $^\circ\text{C}$),保持 30 min,然后快速降温至结晶温度 T_c (60 ~ 65 $^\circ\text{C}$) 等温结晶,等温结晶时间为 48 h. 可以通过改变晶种温度 T_s 来控制晶核的数量,通过改变结晶温度 T_c 来控制晶体的厚度,培养晶体的过程如示意图 1 所示。

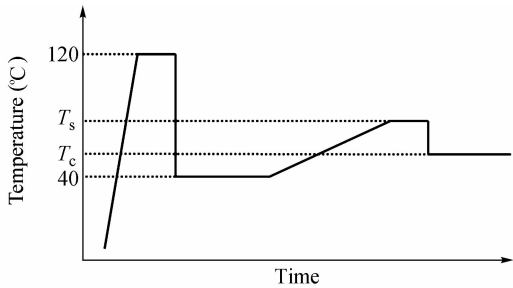


Fig. 1 A typical self-seeding procedure to prepare PBS crystals

用于 AFM 研究的样品通过滴涂 PBS 片晶悬浊液的方法制备,将 PBS 片晶转移到新剥离的云母片上,样品在真空烘箱中 22 $^\circ\text{C}$ 干燥 24 h 去除溶剂. 在室温下,利用 BRUKER 公司 Multimode 8

型 AFM 轻敲模式获得样品的高度图和相图,实验中采用的硅探针 (TESP) 共振频率约为 300 kHz,弹性常数约为 40 Nm^{-1} ,像素值为 512×512 。

2 结果与讨论

采用自晶种方法培养的 PBS 单晶具有规整的外形和光滑的表面. 在相同的浓度、 T_s 和 T_c 等培养条件下,所得到的 PBS 晶体的形貌和尺寸可保持基本一致,如图 2(a) 所示. 图 2(a) 中 PBS 晶体是在 T_s 和 T_c 分别为 78 $^\circ\text{C}$ 和 65 $^\circ\text{C}$ 时培养得到,其长轴长度为 5 μm ,厚度为 8 nm,电子衍射结果表明片晶中的分子链垂直于基底规整排列。

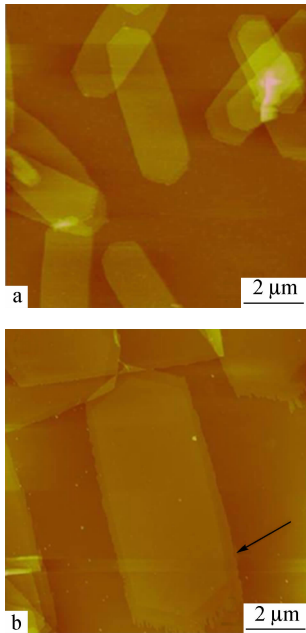


Fig. 2 AFM height images of PBS crystals under different seeding temperatures

a) $T_c = 65\text{ }^\circ\text{C}$ and $T_s = 78\text{ }^\circ\text{C}$; b) $T_c = 65\text{ }^\circ\text{C}$ and $T_s = 80\text{ }^\circ\text{C}$

当等温结晶温度不变, $T_c = 65\text{ }^\circ\text{C}$, 将晶种温度 T_s 从 78 $^\circ\text{C}$ 增加到 80 $^\circ\text{C}$ 时, PBS 片晶长轴长度从图 2(a) 中的平均 5 μm 增加到图 2(b) 中的平均 8 μm . 平均厚度由图 2(a) 中的 8 nm 改变为图 2(b) 中的平均 7 nm. 其中,图 2(b) 中 PBS 晶体边缘较薄的片晶 (平均厚度只有 5 nm) 是等温 48 h 后,在降温到室温过程中,溶液中尚未结晶的 PBS 通过不完善的二次结晶所形成的,如图 2(b) 中箭头所示. 实验结果清楚地表明,通过增加自晶种温度 T_s ,可以有效降低溶液中稳定的初始核数量,在相同的等温结晶温度和 PBS 浓度下,一方面,可结晶到同一晶核上的 PBS 链相对增加,使得 PBS 片晶的尺寸明显增加. 另一方面,在相同的等

温结晶时间后,溶液中尚存在大量未能结晶的 PBS 链,在降温过程中,通过在已生长好的 PBS

晶体的生长面上的二次成核,形成较薄和前端不规整的二次结晶,如图 2(b)中箭头所示.

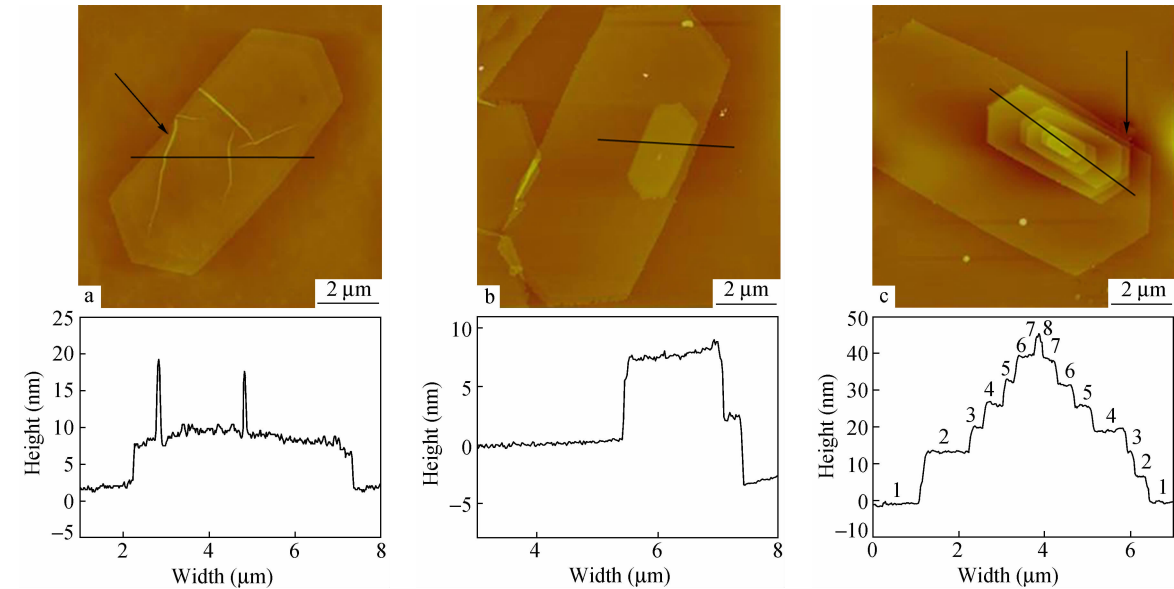


Fig. 3 AFM height images and and correspondingcross-section analysis of PBS crystals under different crystallization temperatures
a) $T_c = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $T_s = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; b) $T_c = 63\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $T_s = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; c) $T_c = 62\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $T_s = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

当自晶种温度不变, $T_s = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 将等温结晶温度 T_c 从 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低到 $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PBS 片晶的尺寸变化不是很明显, 但是, 片晶的形貌出现了明显的变化, 如图 3 所示. 在 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等温结晶时, 部分 PBS 片晶平滑的折叠表面出现了多处明显的褶皱, 如图 3(a) 中的箭头所示, 褶皱的高度分布不均, 厚度在 1 到 10 nm 之间, 如图 3(a) 所示, 褶皱状的晶体, 在 Geil 的工作^[17] 中也被发现, 被为是部分凸起的片晶. 当结晶温度降低到 $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PBS 片晶折叠表面上的褶皱消失, 但出现了同样形状尺寸较小的第二层片晶. 第二层片晶的厚度与第一层片晶的厚度相同, 均是 7.0 nm, 如图 3(b) 所示. 进一步降低结晶温度到 $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 在 PBS 片晶的折叠表面上出现了多层并具有规则形状带螺旋位错缺陷的片晶形貌, 如图 3(c) 所示. 每一层的片晶厚度与第一层片晶的厚度都基本相同, 均是 7.0 nm. 第一层片晶的生长面明显发生了错位, 如图 3(c) 中箭头所指示. 由图 3(c) 中标示的片晶层数可确定 PBS 片晶以右手螺旋方式生长. 结合图 2 中的实验结果, 在 PBS 晶体折叠表面的成核机制和生长方式, 明显与快速降温过程中, 通过在已生长好的 PBS 晶体的生长面上的二次成核, 形成较薄和前端不规整的二次结晶不同.

特别需要指出的是随着等温结晶温度 T_c 从 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低到 $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PBS 片晶折叠表面的粗糙

度出现了明显的降低, 其轮廓算数平均偏差 R_a 由 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 0.3 nm 降低到 $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 0.1 nm, 参见表 1 的统计结果. 表 1 中的平均粗糙度统计的是图 3(a), 3(b) 和 3(c) 中方框内的面积, 选取的面积为 $1.5\text{ }\mu\text{m}^2$, 基底的粗糙度在 0.2 nm 左右. 对于由小分子堆砌形成的晶体而言, 结晶结构越完善, 对应的晶面越平整, 如石墨、单晶硅、云母等特定晶面的平整度可以到原子尺度. 然而, 对由长链高分子折叠形成的片晶而言, 结晶温度越高, 结晶速度越慢, 片晶的晶体结构越完善, 而不能结晶的链段、链端基及链的缠结段等被排斥到片晶的折叠表面上. 这表明, 高分子折叠链片晶与小分子结晶有很大的区别, 越完善的折叠链晶体结构, 折叠表面上缺陷越多, 表现在折叠表面的粗糙度较大. 相反, 在较大的过冷度下结晶时, 结晶速度较快, 链端基及链的缠结点等可以作为缺陷嵌入到折叠链晶体结构中, 折叠表面上的缺陷反而较少, 表现在折叠表面的粗糙度变得很小.

Table 1 Average roughness (R_a) of selected areas on PBS folding surface under different crystallization temperatures

Crystallization temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Folding surface R_a (nm)	Substrate surface R_a (nm)
62	0.081 ± 0.02	0.134 ± 0.02
63	0.135 ± 0.02	0.107 ± 0.02
65	0.275 ± 0.04	0.214 ± 0.04

基于上述实验结果,我们提出折叠链表面成核机制与片晶表面及晶体内部缺陷密切相关这一假说. 在较小的过冷度下结晶时,由于结晶速度很慢,片晶的折叠链结构较完善,较多的不易结晶的链段、链端基及链的缠结段等被排斥到片晶的折叠表面上,在随后的等温结晶及降温过程中,部分较长的未结晶链段进一步在折叠表面上形成多处不完善的褶皱状结晶,如图 4(a)和图 3(a)所示. 而不能结晶的部分链段、链端基及链的缠结段等对折叠表面的粗糙度有较大的贡献. 当降低结晶温度,增加过冷度时,由于结晶速度和二次成核速度加快,一方面少量缺陷被嵌入到片晶的折叠链结构中,另一方面少量被排斥到片晶折叠表面的

较长链段通过诱导成核和生长,形成第二层片晶,如图 4(b)和图 3(b)所示. 当进一步降低结晶温度时,较多的缺陷被嵌入到片晶结构中,片晶内部缺陷导致晶体生长出现位错,在随后的等温结晶过程中,生长成多层片晶结构. 同时,片晶的折叠表面缺陷减少,粗糙度降低,如图 4(c)和图 3(c)所示. 我们的实验结果和上述的假设表明,缺陷存在的位置对晶体的形貌有很大的影响,当缺陷集中在折叠表面上时,可在折叠表面上形成诱导晶核,通过进一步的结晶生长,形成褶皱或阶梯状多层片晶. 而当缺陷集中在片晶内部时,由于晶格错位和内部应力等因素,导致形成带螺旋位错缺陷的多层片晶.

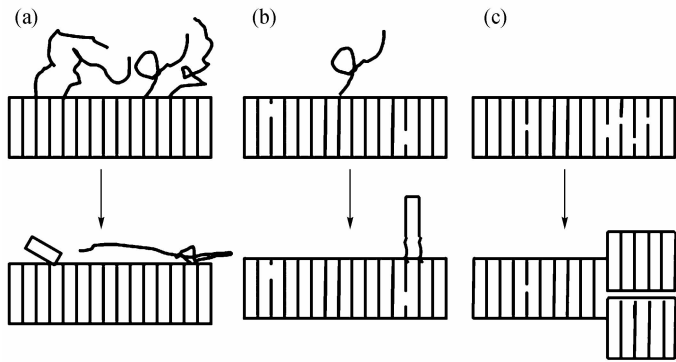


Fig. 4 A schematic drawing to show the different nucleation mechanism on the lamellar folding surface;
(a) wrinkled crystals, (b) induced nuclei and (c) screw dislocation

这里,我们尝试建立一个热力学模型^[18]来解释上述现象. 假定体系中晶体链段数量为 N ,其中存在的缺陷数量为 n ,当体系中增加一个缺陷时,相当于将晶体中的一个链段从内部移动到晶体表面,使体系表面能增加. 假设增加一个缺陷时,体系增加的能量为 w ,一方面,增加 n 个缺陷时体系的能量增量为 nw ,另一方面,缺陷的存在使得体系链段排布方式的微观状态数增加,从而使体系的熵值增加,其增量为:

$$k_B \ln C_{N+n}^N$$

增加的自由能值为

$$\Delta G = nw - T k_B \ln C_{N+n}^N$$

显然,自由能对 n 存在一个极值,根据自由能最小的平衡条件

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right)_T = 0$$

对应得到的 n 的表达式为

$$n = N e^{-w/k_B T}$$

从上式看出,体系中的缺陷数量符合玻尔兹

曼分布,和体系的温度呈正相关. 当体系处于一个较高的温度时,能量最低原则要求体系对应着一个缺陷数量较多的状态,而当体系发生淬冷,温度降低,能量最低原则要求体系对应一个缺陷数量相对较少的状态. 体系温度变化过程中的温差越大,体系中缺陷数量,偏离体系所处温度最可几的缺陷数量值越多. 当体系经历淬冷时,在相对低温下,高分子链段的运动能力下降,无法满足自发运动并添补晶体内部缺陷的需求. 在淬冷前后的 2 个温度下,体系对应 2 个最可几缺陷数量,2 个状态的最可几缺陷数量之间存在差异. 由此,晶体为了降低能量,自发地发生晶体内部的位错,以填补缺陷. 于是片晶初始位错的产生,最终导致了实验中观察到的螺旋位错形式生长的多层片晶形貌. 值得注意的是,该热力学模型较好的解释了不同热力学状态下,系统缺陷数量和片晶形貌的对应关系,但是并不能描述动力学过程,没有涉及系统中缺陷的分布和扩散情况.

在自晶种培养高分子片晶的过程中,理论上,

晶种温度到结晶温度这一淬冷过程,过冷度越大,晶体内部最可几缺陷数量相差越多,片晶发生位错的程度也越大.当温差较小的时候,晶体内存在缺陷的程度小于某一临界值,不能生成位错.而缺陷多集中在折叠表面上,进而形成褶皱.当过冷度增大,体系中缺陷的数量与体系中最可几的缺陷数量偏差较多,晶体中自发发生位错的矢量长度较大,由此引起位错的程度较大,当位错的程度超过某一临界值时,则产生螺旋位错片晶.片晶生长在位错处可以额外地降低体系的表面能,因此,位错形成后,体系会自发地在位错部位生长.

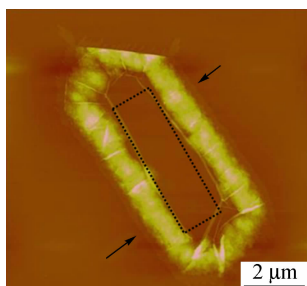


Fig. 5 An AFM height image of PBS crystals obtained by step quenching, $T_c = 67\text{ }^{\circ}\text{C}$, for 48 h and then quenching to $T_c = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

依据上述模型对稀溶液培养高分子结晶这一过程的描述,既体系所经历的过冷度越大,缺陷更易集中在片晶内部,最终倾向于形成带位错缺陷的多层片晶形貌这一观点.我们将自晶种方法培养得到的 PBS 单层片晶悬浊液淬冷到 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,作为诱导和调控带螺旋位错形貌晶体的关键因素.由图 5 可以明显看出,在较高温度下生长得到的 PBS 片晶中心区域,平均厚度约为 8 nm ,无位错

等缺陷出现,如图 5 中虚线框所指.而周围的在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 二次结晶生长的片晶,相对较薄约为 3 nm ,同时大量位错出现在周围较薄的二次结晶的片晶上,如图中箭头所指,这一结果较好地支持了我们所建立的模型.同时,我们的实验结果和相关热力学描述,也可以很好地指导其它半结晶性高分子如 PEO, PCL, 及 PLLA 等稀溶液单晶培养过程中晶体形貌的调控.

3 结论

本文利用自晶种方法,在不同的 T_c 和 T_c 条件下,培养得到具有不同形貌的 PBS 片晶.探索了 PBS 片晶从单层单晶到多层带位错缺陷片晶的调控因素,建立了简易的热力学模型阐述片晶中缺陷数量和片晶形貌与结晶温度间的关系.在较小的过冷度条件下,得到的片晶较完善,缺陷集中在折叠表面上,体现在折叠表面的粗糙度较大,形成折叠表面带多个褶皱状结晶的片晶形貌.增加过冷度,折叠表面的粗糙度明显降低,同时在折叠表面上的缺陷可以通过诱导成核形成新一层片晶,得到阶梯状生长的多层片晶结构.进一步增加过冷度,折叠表面的粗糙度进一步降低,缺陷主要集中在片晶内部,导致晶体在生长过程中出现位错,形成带位错缺陷螺旋生长的多层片晶形貌.进而提出折叠表面的成核机制不同于传统的片晶生长面上的二次成核和结晶生长,折叠表面的成核和晶体生长是由于在折叠表面和晶体内部缺陷诱导成核所导致的这一新观点.

REFERENCES

- 1 Yang J P, Liao Q, Zhou J J, Jiang X, Wang X H, Zhang Y, Jiang S D, Yan S K, Li L. *Macromolecules*, 2011, 44: 3511 ~ 3516
- 2 Nunez E, Gedde U W. *Polymer*, 2005, 46: 5992 ~ 6000
- 3 Ruan J, Huang H Y, Huang Y F, Lin C, Thierry A, Lotz B, Su A C. *Macromolecules*, 2010, 43: 2382 ~ 2388
- 4 Sun J R, Hong Z K, Yang L X, Tang Z H, Chen X S, Jing X B. *Polymer*, 2004, 45: 5969 ~ 5977
- 5 Wang X H, Zhou J J, Li L, Chi M. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 2001 ~ 2006
- 6 Duan J F, Guo B H. *J Polym Sci, Part B, Phys*, 2009, 47: 1492 ~ 1496
- 7 Chai Liguang (柴立国), Li Lin (李林), Liao Qi (廖琦), Yan Shouke (闫寿科). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2012, (11): 1342 ~ 1348
- 8 Xu J J, Ma Y, Hu W, Rehahn M, Reiter G. *Nature Materials*, 2009, 8: 348 ~ 353
- 9 Van Horn R M, Zheng J X, Sun H J, Hsiao M S, Zhang W B, Dong X H, Xu J, Lotz B, Cheng Z D. *Macromolecules*, 2010, 43: 6113 ~ 6119
- 10 Cheng W Y, Li C Y, Zheng J X, Huang P, Zhu L, Ge Q, Quirk R P, Lotz B, Deng L F, Wu C, Thomas E L, Cheng Z D. *Macromolecules*, 2004, 37: 5292 ~ 5299
- 11 Kajioka H, Yoshimoto S, Taguchi K, Toda A. *Macromolecules*, 2010, 43: 3837 ~ 3843
- 12 Kimura K, Horii T, Yamashita Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 41: 3275 ~ 3282

13 Franke M, Rehse N. *Macromolecules*, 2008, 41: 163 ~ 166
14 Keith H, Chen W. *Polymer*, 2002, 43: 6263 ~ 6272
15 Galeski A, Bartczak Z, Kazmierczak T, Slouf M. *Polymer*, 2010, 51: 5780 ~ 5787
16 Liu J P, Zhang F J, He T B, *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22: 1340 ~ 1343
17 Wunderlich B. *Macromolecular Physics*. New York: Academic Press, 1973. 249
18 Huang kun (黄昆). *Solid State Physics (固体物理学)*. Beijing (北京): Higher Education Press (高等教育出版社), 2010. 543

THE STUDY OF RELATIONSHIP BETWEEN NUCLEATION MECHANISM
ON FOLDING SURFACE AND CRYSTALLIZAION TEMPERATURE

Xiao Liu¹, Qian-shi Wei³, Li-guo Chai², Jian-jun Zhou¹, Da-dong Yan³, Shou-ke Yan², Lin Li¹

(¹ College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

(² State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(³ Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract The influence of temperature on the morphology of polybutylene succinate (PBS) lamellae, obtained by self-seeding crystallization in dilute dichloride benzene solution, was systematically studied. The morphologies of the PBS single crystals obtained by this method all have a similar size and shape. The atomic force microscopy measurements, such as the average surface roughness, were summarized over tens of the PBS crystals. It was found that the nucleation and the surface roughness of the folding surface of PBS lamellae were significantly influenced by the isothermal crystallization temperatures and the seeding temperatures. The higher the crystallization temperature, the larger the surface roughness can be found and it preferred to grow the single layer PBS crystals. It is suggested that the defects are mainly distributed on the folding surface. However, during crystallization at a relatively lower temperature, the smooth folding surface and multi-layers PBS crystals can be observed. We postulated that the defects may be trapped in the PBS crystal and to induce the screw dislocation growth to form the multi-layer morphology. Based on our experimental results, a simple model is proposed to qualitatively describe the relationship between the probability of defects in the lamellae and the supercooling degrees during the isothermal crystallization. Moreover, an inducing nucleation mechanism on folding surface of a crystal is also proposed, it can be used to explain our experimental observations.

Keywords Polymer single crystal, Lamellae, Folding surface, Induced nucleation, Self-seeding