

原子力显微镜研究高聚物结晶的最新进展

罗艳红^{①②} 姜勇^{①②} 雷玉国^③ 陈志明^③ 金熹高^① 李林^{①*}

(①中国科学院化学研究所分子科学中心, 高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100080; ②中国科学院研究生院, 北京 100039; ③香港科技大学化工系, 香港. *联系人, E-mail: lilin@infoc3.icas.ac.cn)

对高分子结晶过程的研究是高分子物理研究的一个重要方向. 球晶是高聚物最典型的结晶形态之一. 高聚物球晶的形成过程一般被描述为^[1,2]: (1) 具有相似构象的高分子链段聚集在一起形成一个稳定的原始核(primary nuclei); (2) 随着更多的高分子链段排列到核的晶格中, 核逐渐发展成一个片晶; (3) 片晶不断生长, 同时诱导成核(induced nuclei)出现并逐渐生长, 由原始的核逐渐发展成一束片晶; (4) 这一束片晶进一步生长, 并诱导形成更多的核, 最终发展成一个球晶. 但结晶过程中很多细节问题还需深入的研究, 如原始核与诱导核在形成机理上有何区别? 诱导成核与高分子链结构的关系、片晶在生长过程中出现的弯曲(bending)和分叉(branching)等现象, 只有通过片晶厚度尺寸(约 10 nm)上对高聚物结晶的生长过程进行原位的研究, 才能发展和完善高聚物的结晶理论.

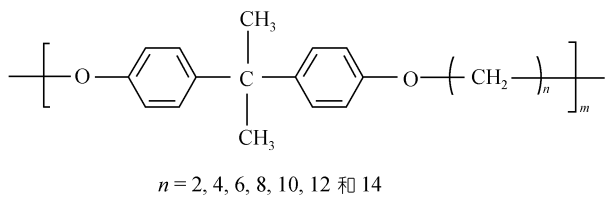
随着扫描探针显微镜(SPM)技术的快速发展^[3~5], 特别是原子力显微镜中共振模式(TM-AFM)的相位成像能够反映试样表面硬度、黏性和黏弹性等物性上的变化, 适合研究非均相表面的不同结构, 因而, AFM 已成为研究合成高分子、高分子共混物、共聚物及半结晶高分子表面的有力工具^[6~8]. AFM 在研究高分子结晶方面取得了大量有意义的结果^[9~17], 一些结果证实了前人提出的一些理论预测^[11,12], 而另一些则发现了新的结晶现象^[11,13~17]. 本文主要总结了我们用 AFM 研究高分子结晶的一些重要结果, 并简单介绍了我们实验室在这方面的最新研究成果.

1 晶核的形成

球晶的生长过程可分为成核和生长两个阶段, 在生长阶段新的晶核也在不断地形成. 结晶最初形成的晶核叫初级晶核(也叫原始晶核), 生长阶段所生成的核叫次级晶核(也叫二次晶核). 聚合物的成核过程在决定最终结晶形态上起着非常重要的作用, 原始晶核的数量和分布在很大程度上影响成型后材料的性能. 多年来, 对高聚物的结晶过程进行了许多研究, 包括光学显微镜、电子显微镜、傅里叶红外光谱

和小角 X 射线散射等^[18~22]. 但对晶核形态的直接观测还未见其他研究组报道.

近年来, 我们合成了一系列具有规整链结构和可控结晶速度的模型聚合物——聚双酚 A 正 n 烷醚(BA-C n), 其结构如图 1 所示. 用 AFM 在分辨片晶厚度尺寸上(约 10 nm)对该系列高聚物的结晶过程如成核、诱导成核、片晶和球晶的生长等动态过程进行了原位(*in-situ*)的研究.



$n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ 和 14

图 1 聚双酚 A 正 n 烷醚的结构

1.1 原始晶核的形成过程

对聚乙烯在过冷度为 50℃时临界核的尺寸进行估算表明, 其大小只有 10^4 nm^3 ^[23]. 原始晶核尺寸如此之小, 许多研究方法无法对成核过程进行原位的研究^[18~20,23]. 利用 AFM 可以原位研究表面动态过程和具有较高分辨率的特点, 我们对图 1 所示高聚物样品的结晶过程进行了原位的研究^[11]. 通过改变分子链中软段的亚甲基个数和分子量, 可以调整聚合物在一定温度下的结晶速率. 当软段中亚甲基数为 8(BA-C8)时, 在室温下聚合物片晶的生长速率适合原位 AFM 的研究. 图 2 为 22℃下观测聚合物 BA-C8 原始晶核的形成、消失及最终形成稳定晶核并生长成片晶的系列 AFM 相位图. 文中所有图的亮暗反差均为 60 度, 相位相对变化反映的是较硬的晶区与较软的无定型区所产生的差异. 可以看到聚合物薄膜在 22℃退火一定时间后(诱导期), 熔体中一些高分子链由于热运动而排列规整, 形成了两个晶胚. 图 2(a)中观察到它们的尺寸小于 10 nm, 这与理论预测原始晶核的尺寸相当. 约 18 min 之后, 在同一区域只有一个晶胚存在, 而另一个晶胚由于分子链段的热运动已消失, 如图 2(c)所示. 这一实验现象证实了热力学理

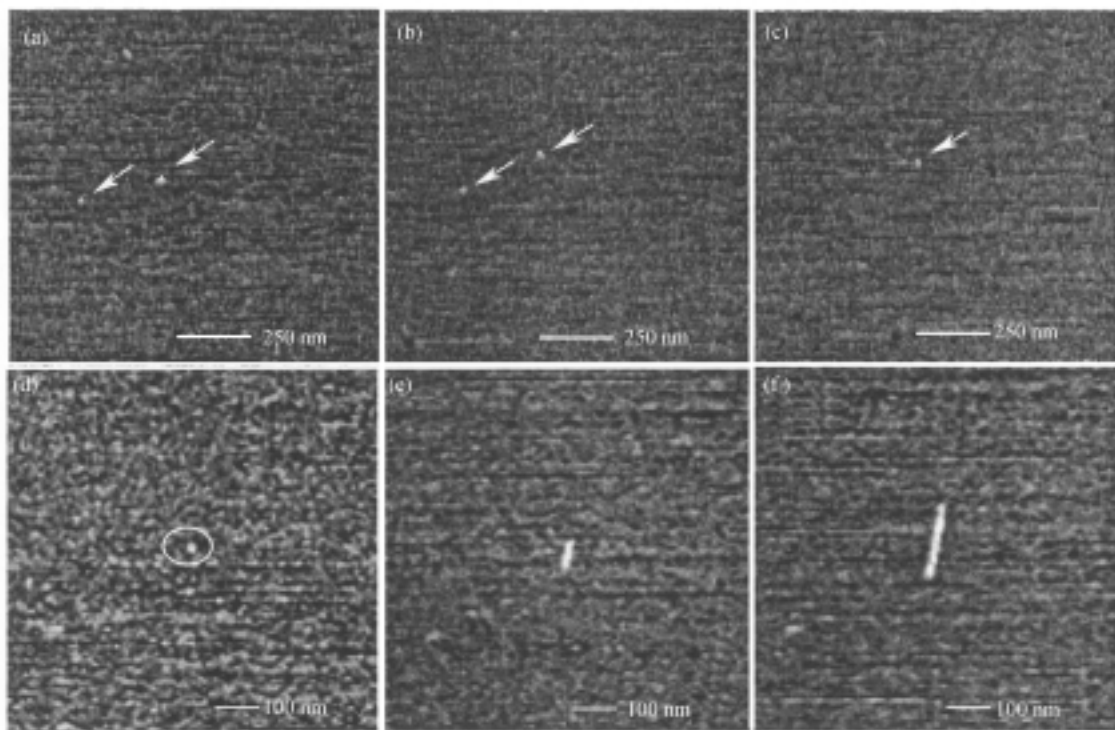


图 2 BA-C8 原始晶核和片晶的形成

论对原始晶核形成过程的理论预测：即在一定的过冷度下，由于局部的热涨落，一些高分子链段规整排列，形成晶胚。部分晶胚会由于周围链段热运动的带动而离开晶格，最终消失。同时，另外一些晶胚随着更多高分子链段排列到它的晶格中，会逐渐长大形成稳定的晶核(图 2(d))，并发展成片晶(图 2(e)和(f))。一旦晶胚成长到一定尺寸形成稳定的原始晶核，由于片晶的生成位垒远小于原始晶核的生成位垒，原始晶核会很快生长形成片晶。

1.2 诱导晶核的形成过程

当稳定的原始晶核形成之后，聚合物不断地在此晶核上生长，由原始晶核发展成片晶并最终形成一个完善的球晶，这一过程的实现曾被认为是原始片晶分叉和发散生长造成的。Keith 等^[24]最早对球晶的发散生长和片晶分叉进行了描述，认为在晶体生长过程中，不能参与结晶的小分子杂质或低聚物不断向外扩散，并在片晶生长的前沿聚集导致了片晶的分叉。许多研究者对于这种扩散控制机理提出了质疑。其中，最有代表性的是 Bassett 等人^[20]对淬火后球晶形貌进行研究的结果，Bassett 等人认为片晶分叉是由于原始片晶(母片晶)上的螺旋位错造成的。但

由于受电子显微镜制样条件的限制，对片晶分叉过程的直接观测尚未见报道。我们用 AFM 对聚合物 BA-C8 片晶的诱导成核过程进行了原位研究(图 3)。图中可以发现，诱导晶核往往出现在母片晶的附近，并落后母片晶生长前端约 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 处。由诱导核生成的子片晶也会同时向两个相反方向生长(图 3(f))，分枝片晶还可以再次诱导产生新的晶核并进一步分枝。如此反复进行，一个母片晶逐渐产生大量的分枝最终形成一个球晶。这些结果为诱导成核导致片晶分枝的理论提供了直观的实验证据。

对诱导成核的深入研究发现诱导晶核总是出现在母片晶周围(如图 4(a)和(b)中的 1, 2, 3, 4, 5)。与原始晶核相比，诱导晶核相对较稳定。当诱导晶核开始生长时，母片晶与子片晶之间的距离会变小。在分子结晶时，由于链段的规整排列和堆砌，结晶部分比无定形部分的体积小、密度高。无定形区的高分子链内或链间存在大量的缠结，在结晶过程中，分子链不可能在大范围内快速迁移，导致片晶的折叠表面上存在很多松散的链环和分子链纤毛。当高分子链的一端进入晶格时，这一分子链的整体活动性下降，使它较容易在母片晶的周围规整排列而形成新的晶核(诱导成核)。在形成新的晶核时，高分子链段需要

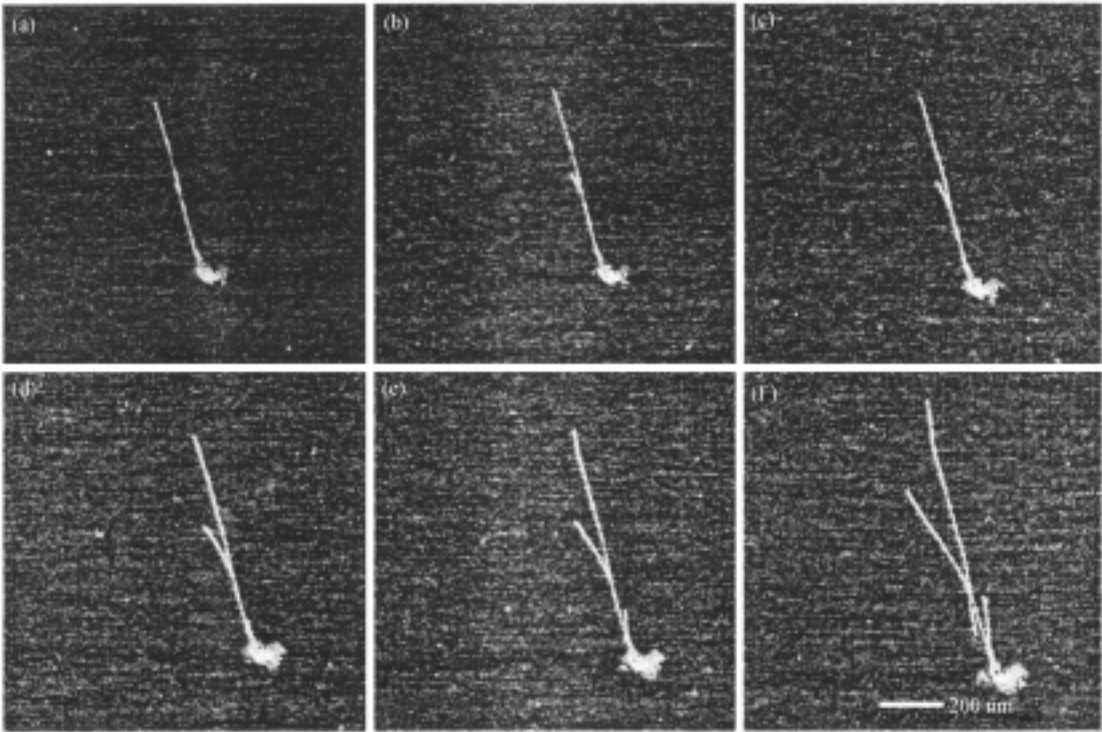


图 3 BA-C8 母片晶诱导成核过程

时间来改变链段的取向或调整它们的构象,从而使诱导晶核出现的时间滞后,即在母片晶向前生长约 0.5~1.0 μm 后,诱导晶核才会形成.诱导晶核形成之后,它们既可以向前生长也可以反向生长,形成与母片晶有不同夹角的分枝片晶(图 4(c)和(d)中的 6, 7, 8, 9).

2 片晶的生长和球晶的形成

球晶是由径向发散的片晶组成的,早期主要采用光学显微镜对球晶径向生长速度、球晶生长动力学、成核速率等方面进行了广泛的研究^[1,24].但一直到电子显微镜的出现,人们才开始研究组成球晶的片晶形貌和结构^[18,20].通过电子显微镜的观察发现,球晶在生长的开始阶段并不是球形的,它的生长需经历由单一片晶到捆束状片晶束,片晶束的进一步分支、发散并最终生长成球晶的过程,而对球晶生长过程的原位观测则是在 AFM 出现之后.

2.1 片晶的生长

图 5 为 BA-C8 球晶中片晶生长前端的相位图,可以看出片晶具有非常相近的宽度(片晶 1, 2, 3),说明在结晶温度一定时,片晶厚度保持一致,其宽度约为 10 nm.对片晶生长前端处的横切面曲线(图 5(a)中的 b, c, d)分析,可以发现片晶生长的最前端(5~10 nm)(图 5(c)中 4)与片晶的其他部分(图 5(b)~(d))中 1, 2, 3)相比,相位的相对变化较小.这表明在片晶生长的最前端分子链排列虽然已具有很高的有序性,但还存在一些不规则的构象,而这些不规则的构象会在

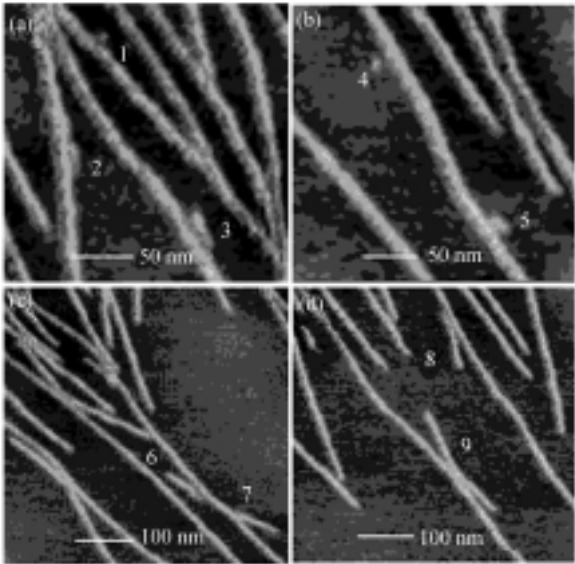


图 4 球晶生长前端的母片晶与诱导成核

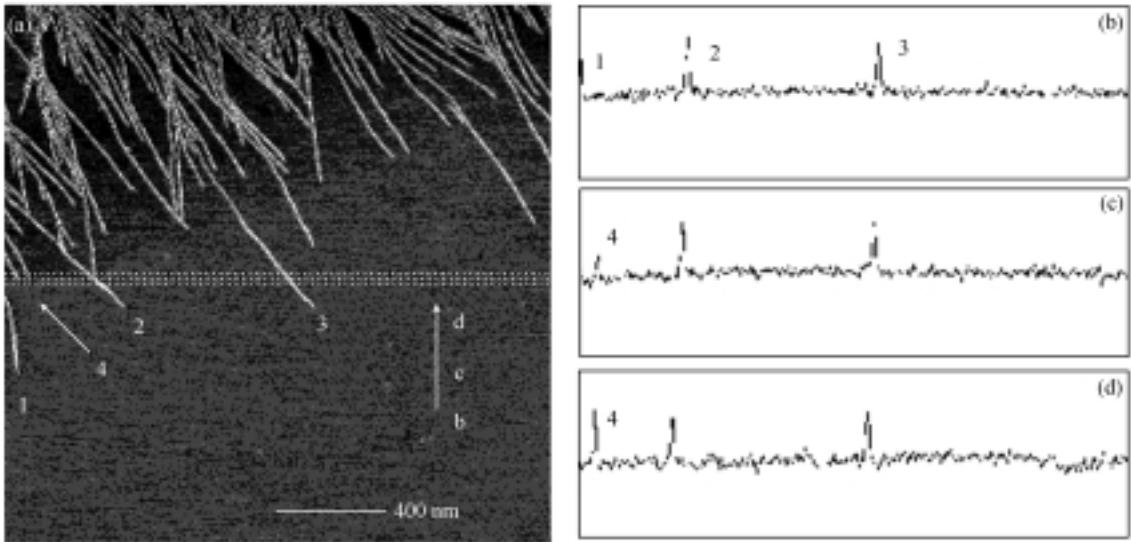


图 5 BA-C8 片晶生长前端的 AFM 图

片晶向前生长的同时逐渐调整自身结构, 完善并形成最终的片晶结构(图 5(d)中 4).

另外我们发现处于球晶边缘区域中两个独立片晶, 在其生长的不同阶段和不同地点, 由于其生长周围高分子链段构象的变化以及生长片晶间的相互竞争, 使其生长速度发生改变. 这一结果与 Hobbs 等人^[13]对 Poly(hydroxy butyrate-co-valerate)片晶生长的观测结果相一致. 而我们最新的研究结果表明, 单个片晶在不受其他片晶干扰的情况下的生长速度是基本恒定的¹⁾.

Bassett 等人认为螺旋位错是球晶中片晶分叉的主要原因, 而我们在实验中对片晶生长前端的观测结果表明, 诱导成核并不是引起片晶分叉的惟一原因, 两个生长中的片晶相遇后也会引起片晶的分叉, 如图 6 中所示的 J_1 , J_2 和 J_3 三个交叉点. 在片晶生长过程中, 还存在两个片晶平行生长直至在某一时刻相遇, 然后又分叉生长的现象(图 6 中 P). 片晶在生长过程中发生弯曲(图 6 中 B)也是常见的结晶现象. 所有这些片晶生长方式都是片晶发散生长的原因, 而对这些细节问题的观测是光学显微镜和电子显微镜所无法实现的.

2.2 球晶的形成过程

球晶是由捆束状片晶分叉发散生长而形成的, 这一推断在多年以前已经被提出. 我们对球晶的整个生长过程进行了原位的观测, 结果(图 7)很好地证

实了前人对球晶生长过程的描述. 球晶在开始生长时经历了捆束状片晶的形成和发展并逐渐成为球晶. 这一过程中, 一个原始晶核发展成一个片晶, 此片晶不断地诱导生成新的核并发展出许多分枝片晶, 新的分枝片晶也会不断诱导成核和进一步生长, 逐渐形成一捆束状片晶簇(图 7(a)和(b)), 片晶簇中的片晶不断生长、分枝和向外发散, 片晶簇边缘的片晶生长

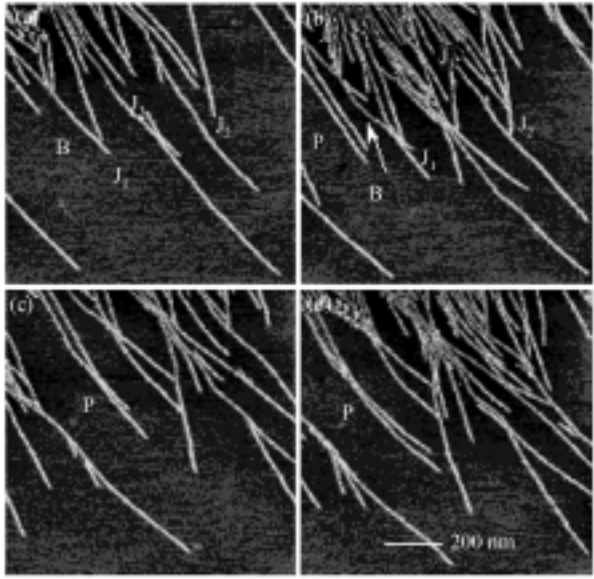


图 6 BA-C8 片晶的交叉、平行和弯曲生长

1) Lei Y G, Chan C M, Li J X, et al. The birth of an embryo and development of the founding lamella of spherulites as observed by atomic force microscopy. Macromolecules (待发表)

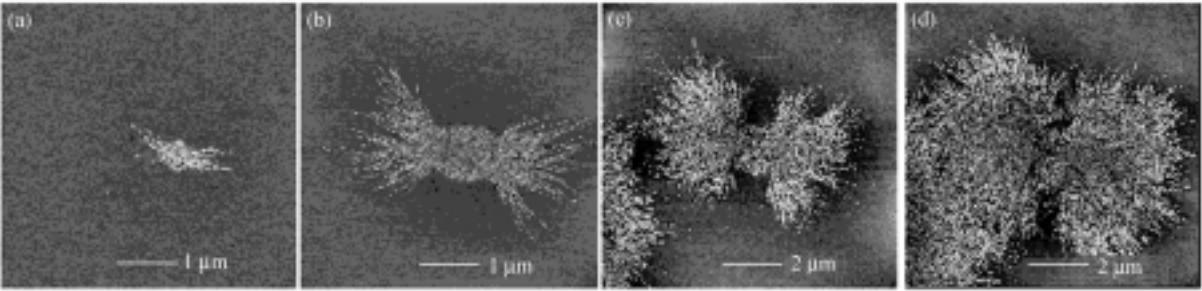


图 7 BA-C8 球晶的形成过程

合拢后, 形成球状结构(图 7(c)和(d)). 我们认为由无数片晶组成的球晶是由一个片晶发展形成的, 片晶的诱导成核是形成球晶的一个主要原因.

3 结束语

以上介绍了我们近几年来采用 AFM 对高分子结晶的一些研究结果, 我们相信今后高分子结晶仍然是 AFM 在 高 分 子 研 究 中 的 一 个 重 要 方 向. AFM 在 高 分 子 结 晶、融 熔、外 力 作 用 下 结 构 变 化 以 及 相 分 离 过 程 的 原 位 观 察 等 方 面, 尚 有 很 大 的 研 究 空 间, 例 如 我 们 实 验 室 目 前 已 初 步 完 成 了 片 晶 的 融 熔 和 再 结 晶 以 及 环 带 球 晶 中 片 晶 的 扭 曲(twisting)生 长 等 过 程 的 原 位 研 究. 我 们 认 为 AFM 对 高 分 子 微 观 结 构 和 形 态 变 化 的 原 位 研 究 必 将 为 高 分 子 理 论 的 发 展 提 供 更 多 的 实 验 依 据.

致 谢 本 工 作 为 国 家 自 然 科 学 基 金 (批 准 号: 20044005, 20174049)和 国 家 自 然 科 学 基 金 委 员 会 与 香 港 研 究 资 助 局 联 合 资 助 (批 准 号: 20131160730 和 N_HKUST618/01)项 目.

参 考 文 献

1 Sperling L H. Introduction to Physical Polymer Science. New York: Wiley, 1992

2 何曼君. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990

3 Binnig G, Quate C F, Gerber C, et al. Surface studies by scanning tunneling microscopy. Phys Rev Lett, 1982, 49: 57~61

4 Binnig G, Quate C F, Gerber C. Atomic force microscope. Phys Rev Lett, 1986, 56: 930~933

5 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1992

6 谭忠印, 马金, 白春礼, 等. 原子力显微镜对聚丙烯酰胺凝胶分形结构的研究. 中国科学, B 辑, 1999, 29(2): 97~100

7 杨晓敏, 顾宁, 鲁武, 等. 聚甲基丙烯酸甲酯单层 LB 膜微结构的原子力显微镜观测. 科学通报, 1994, 39(7): 653~655

8 屈小中, 史焱, 金熹高. 原子力显微镜在 高 分 子 领 域 的 应 用. 功 能 高 分 子 学 报, 1999, 12(2): 218~224

9 Pearce R, Vancso G J. Atomic force microscopy of polymer crystals. 1. Chain fold domains in poly(ethylene oxide). Polymer, 1992, 33: 432~433

10 Pearce R, Vancso G J. Real-time imaging of melting and

crystallization in poly(ethylene oxide) by atomic force microscopy. Polymer, 1998, 39(5): 1237~1242

11 Li L, Chan C M, Yeung K L, et al. Direct observation of growth of lamellae and spherulites of a semicrystalline polymer by AFM. Macromolecules, 2001, 34: 316~325

12 Ivanov D A, Amalou Z, Magonov S N. Real-time evolution of the lamellar organization of poly(ethylene terephthalate) during crystallization from the melt: high-temperature atomic force microscopy study. Macromolecules, 2001, 34(26): 8944~8952

13 Hobbs J K, McMaster T J, Miles M J, et al. Direct observations of the growth of spherulites of poly(hydroxybutyrate-co-valerate) using atomic force microscopy. Polymer, 1998, 39: 2437~2446

14 Li L, Chan C M, Li J X, et al. A direct observation of the formation of nuclei and the development of lamellae in polymer spherulites. Macromolecules, 1999, 32: 8240~8242

15 Li L, Ng K M, Chan C M, et al. Surface studies of the rearrangement of end groups of a polymer by ToF-SIMS and AFM. Macromolecules, 2000, 33: 5588~5592

16 Magonov S, Godocsky Y. Atomic force microscopy, part 8: visualization of granular nanostructure in crystalline polymers. American Laboratory, 1999, 31: 52~58

17 Strobl G. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? Eur Phys J E, 2000, 3(2): 165~183

18 Norton D R, Keller A. The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene. Polymer, 1985, 26: 704~716

19 Ma D Zh, Zhang J B, Wan M Zh, et al. The comparison of the ringed spherulite morphology of PCL blends with poly (vinyl chloride), poly (bisphenol A carbonate) and poly(hydroxyether of bisphenol A). Macromol Chem Phys, 2001, 202: 961~966

20 Bassett D C, Vaughan A S. On the lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polystyrene. Polymer, 1985, 26(5): 717~725

21 Matsuba G, Kaji K, Nishida K. Conformational change and orientation fluctuations prior to the crystallization of syndiotactic polystyrene. Macromolecules, 1999, 32: 8932~8937

22 Floudas G, Hilliou L, Lellinger D, et al. Shear-induced crystallization of poly(epsilon-caprolactone). 2. Evolution of birefringence and dichroism. Macromolecules, 2000, 33(17): 6466~6472

23 Wunderlich B. Macromolecular Physics, Volume 2. New York and London: Academic Press, 1976

24 Keith H D, Padden F J. A phenomenological theory of spherulitic crystallization. J Appl Phys, 1963, 34: 2409~2421

(2002-03-04 收稿, 2002-05-30 收修改稿)