

# 聚己内酯超薄膜片晶形貌演变研究

## Study on Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Lamellae Morphology in Ultrathin Films

翟圣国<sup>1</sup>, 吕闪闪<sup>2</sup>, 迟长龙<sup>1</sup>, 刘晓静<sup>1</sup>, 孙壮志<sup>1</sup>, 于翔<sup>1</sup>Zhai Shengguo<sup>1</sup>, Lv Shanshan<sup>2</sup>, Chi Changlong<sup>1</sup>, Liu Xiaojing<sup>1</sup>, Sun Zhuangzhi<sup>1</sup>, Yu Xiang<sup>1</sup>

1 河南工程学院材料与化学工程学院, 河南 郑州 450000

2 东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040

1 College of Material and Chemical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 450000, China

2 Material Science and Engineering College, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

● 摘要: 利用原子力显微镜(AFM)研究了3种分子量的聚己内酯(PCL)超薄膜片晶的形貌变化。结果表明: 随着分子量的增大, PCL超薄膜晶体从Flat-on晶体转变为Edge-on晶体, 且生长过程逐渐由表面成核控制(NL)转变为熔体扩散控制(DL)。受熔体扩散的影响, 在片晶的生长过程中呈现出先匀速后减速的生长趋势, 最终形成了结构均一的树枝状晶体。

● Abstract: The morphology evolution of poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) ultrathin films with three different molecular weights was investigated by atomic force microscope (AFM). The results show that: with the increasing of molecular weight, PCL molecular chains in lamellae of ultrathin films change from Flat-on to Edge-on, and the controlling factors of growth process for ultrathin films transform from surface nucleation-limited (NL) to melt diffusion-limited (DL) gradually. During the process of crystal growth, the rates of crystal growth are same at first and then decrease because of the influence of melt diffusion, eventually, forming the uniform dendritic crystal structure.

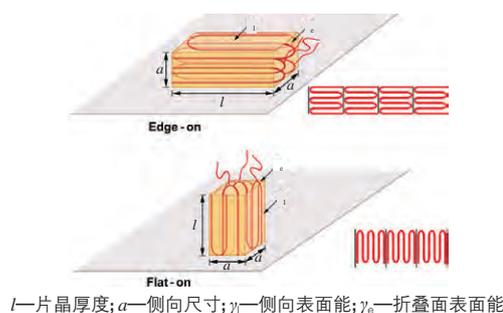
● 关键词: 聚己内酯; 超薄膜; 片晶; 原子力显微镜

● 中图分类号: TQ323.4 ● 文献标识码: A

● Key words: Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL); Ultrathin films; Lamellae; Atomic force microscope (AFM)

高分子的结晶和熔融行为在分子物理领域备受关注, 一直以来都是研究的热点<sup>[1]</sup>。近年来, 高分子超薄膜已经成为该领域研究的主流方向<sup>[2-6]</sup>。目前, 高分子超薄膜已在电子信息<sup>[3,7-8]</sup>、液晶显示屏<sup>[9]</sup>、微电子应用<sup>[10]</sup>等领域得到了广泛的应用。由于高分子薄膜的晶体形态对其物理力学性能有很大的影响, 所以通过对高分子薄膜的结晶行为进行研究, 可更加深入地了解高分子结晶的本质, 同时也有利于通过调控晶体结构来有效地优化高分子薄膜的性能<sup>[11-12]</sup>。高分子超薄膜的膜厚小于100 nm<sup>[3]</sup>, 属于纳米尺寸的范畴。由于薄膜与基板间的界面效应和空间效应, 高分子在超薄膜中处于受限状态, 导致其结晶性能, 如分子链取向、片晶生长速率、结晶度及晶体形貌等与本体结晶截然不同<sup>[13-14]</sup>。

对于一些具有亲和效应的基底来说, 高分子超薄膜在结晶的过程中, 其分子链中的亲和基团, 特别是端基, 与基底表面会产生一定的作用力, 同时由于



▲ 图1 高分子超薄膜分子链与基底的关系示意图 (Edge-on晶体与Flat-on晶体)

Fig.1 Chain folding configurations in Edge-on and Flat-on morphologies in polymer ultrathin film

几何受限的影响(空间效应), 高分子链更倾向于在垂直基底表面的方向上进行取向并生成Flat-on晶体, 即片晶的c轴(晶胞方向)垂直于基底表面<sup>[3]</sup>。另一方面, 高分子链端基与基底之间的相互作用力使高分子链的运动能力下降, 导致高分子链在运动过程中受到明显的限制, 易发生择优取向排列。当高聚物的分子量较小时, 端链段所占的比例较大, 故

这种相互作用力也较大,通常更容易生成Flat-on晶体;随着高聚物分子量的增大,端链段所占的比例减小,高分子链与基底间的相互作用力也随之减弱,高分子链倾向于平行基底表面生长,此时生成的晶体为Edge-on晶体,如图1所示<sup>[15]</sup>。

当高分子超薄膜发生结晶相变时,体系并未直接达到热力学稳定态,随着晶体的生长与固相转变的发生,表面积逐渐减小,体系总自由能逐渐降低。这种体系的生长动力学通常由两种过程控制:成核控制(NL)和扩散控制(DL),这两个过程都可能是慢过程,随着结晶温度( $T_c$ )的变化,两者互相竞争,从而最终决定晶体的生长过程及晶体形貌<sup>[16]</sup>。这两种控制过程主要取决于 $T_c$ ,在较低温度下结晶时,成核速率快而链段运动能力较弱,成核速率大于扩散速率,此时处于熔体扩散控制阶段;随着 $T_c$ 的升高,链段运动能力增强而成核速率逐渐下降,故晶体生长的控制因素由DL向NL转变,当 $T_c$ 升高到一定程度,熔体扩散开始占主导,扩散速率大于成核速率,此时处于表面成核控制阶段。

正是由于高分子超薄膜片晶结构的完善性与规整性,使得近年来利用超薄膜对界面结构、高分子固体表面的研究倍受关注,其中原子力显微镜(AFM)<sup>[17]</sup>是用来分析超薄膜形貌与结构最理想的仪器之一。作为第三代显微镜,AFM可在纵向实现埃(Å)级别的分辨率,并可在实空间内完成三维图像的观察,这是其他显微镜无法比拟的。此外,AFM还具有制样简单、操作容易、操作环境无特殊限制和分辨率高等优点,是目前应用较广的扫描探针显微镜。

聚己内酯(PCL)结构规整,熔点和玻璃化转变温度均较低,具有良好的柔顺性和可加工性;同时,它是一种生物可降解高分子材料,在很多领域已经得到了广泛的应用,如组织工程材料<sup>[18]</sup>、药物缓释与控释载体<sup>[19]</sup>、外科手术<sup>[20]</sup>等领域,并且在生物降解材料领域有着潜在的应用价值。本研究以PCL为研究对象,利用AFM定性定量地研究了PCL超薄膜晶体的形貌演变过程,同时具体地分析了影响其片晶结构与形貌的因素。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器

PCL,数均分子量( $M_n$ )分别为5 000、25 000和50 000,济南岱罡生物工程有限公司;

原子力显微镜(AFM),CSPM-5500,广州本原纳米仪器有限公司。

真空干燥箱,BZF-60,上海博迅事业有限公司。

### 1.2 样品制备

用四氢呋喃将PCL配制成为0.25 mg/ml的溶液,然后将1~2滴溶液滴于云母表面上,并真空干燥12 h,得到PCL超薄膜样品。

### 1.3 AFM测试

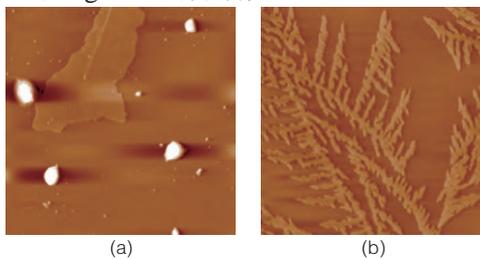
将已结晶的样品置于热台上加热至80℃后,保持3~5 min以彻底消除热历史,而后在室温下进行等温结晶,并利用AFM实时扫描观察其晶体的生长过程。

本仪器配有集成了在线控制和离线数据处理功能的软件Imager4.7,仪器所用扫描器的最大扫描范围为16.7  $\mu\text{m} \times 16.7 \mu\text{m}$ ,典型的AFM图像像素分辨率为256  $\times$  256、512  $\times$  512与1 024  $\times$  1 024,最大扫描范围为15  $\mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ ,扫描频率为0.5~2.0 Hz。本实验采用的扫描范围为15  $\mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ ,分辨率为512  $\times$  512,扫描频率为2.0 Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子量对PCL超薄膜晶体形貌的影响

图2为3种不同分子量的PCL在25℃等温结晶所得超薄膜晶体的AFM形貌图(扫描区域均为15  $\mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ ),其中,相同的颜色代表相同的高度,颜色较暗的部分是平整的云母表面。由图2可知,在不同分子量的PCL超薄膜上所形成晶体的形貌有很大的差别,具体来讲,随着分子量的增大,晶体形貌由最初的单一、平滑的Flat-on晶体逐渐过渡到Flat-on与Edge-on晶体共存。





(c)  
分子量: (a)5 000; (b)25 000; (c)50 000

▲ 图2 不同分子量PCL超薄膜晶体的AFM高度图

Fig.2 AFM height images of PCL ultrathin films with different molecular weight

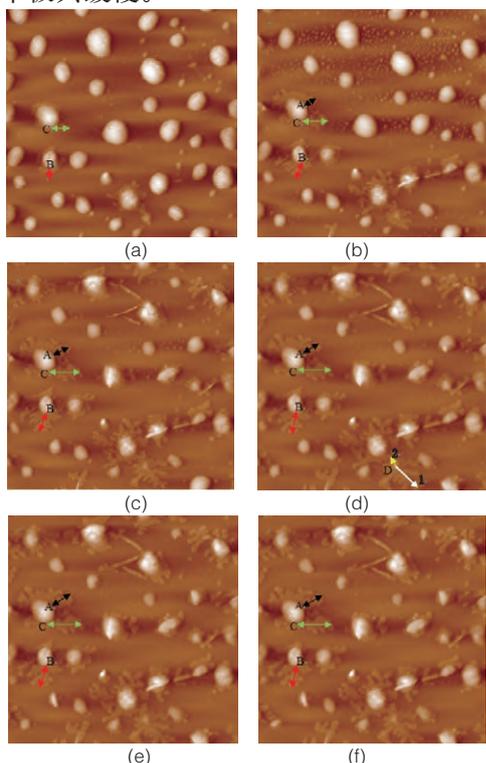
PCL超薄膜中的形貌差异可以归结为超薄膜中晶体的取向机理和链段的运动能力。首先,片晶的取向方向与薄膜上下界面对分子链的作用力有关。吸附性强时,Flat-on晶体具有生长优势,这是因为在吸附界面处高分子链的运动能力较弱,界面无法诱导Edge-on晶核的形成,而对Flat-on晶体生长的抑制作用则相对较弱,因而此时可以观察到较多的Flat-on片晶。另外由于界面主要对端基起诱导作用,而分子量较小时端基所占比例较大,故此时界面吸附作用大,受界面影响严重,以致无法形成Edge-on晶核,结果生成了较为平整的Flat-on晶体;随着分子量的增大,所含端基的比例逐渐下降,界面对端基的吸附作用则逐渐减弱,故可同时形成Edge-on晶核和Flat-on晶核。如图2(a)所示,当分子量为5 000时,生长的晶体为较大的光滑Flat-on片晶。这是因为此时PCL的分子量小,链段运动能力强,规则排入晶格的速度快,而成核过程则相对来说是一个慢过程,故此时的结晶过程受成核控制,生成了较为光滑的Flat-on晶体。随着分子量的增大,分子链缠结程度增大、链段的运动能力下降,熔体扩散速率也随之下落并转变为慢过程,此时晶体的生长处于熔体扩散控制阶段,故生长了树枝状的Flat-on晶体,如图2(b)所示。当分子量增大到50 000时,生成的晶体多为纤维状Edge-on片晶,说明此时PCL晶体中大多数分子链均平行于云母片基底表面生长,如图2(c)所示。另外非常有趣的是,高分子链在云母表面发生了Edge-on(初级结晶)向Flat-on(二级结晶)的转变,这可以归结为:由分子量增大导致的缠结程度增大,使链段运动能力下降、分子链不能规则排入晶格,造成分子链容易在结晶相变过程中发生方向扭转,进而在Edge-on晶体的两侧又诱发生长出了Flat-on晶体。这种形貌的形成可能是由于PCL分子量较大,导致首先生长了Edge-on片晶(针状晶体),高分子发生结晶相变后,因为

依附于针状Edge-on片晶的两个侧表面对外界的熔体具有一定的剪切作用,而此时片晶周围熔体处于预取向态,因此在片晶的两侧更易诱发生成新的晶体(生成了Flat-on晶体);还可能是因为当Edge-on晶体堆积较厚时,在平行于基底方向上的生长受到了阻碍,会发生分子链的扭转,导致晶体由Edge-on向Flat-on晶体转变。

## 2.2 PCL超薄膜晶体的生长过程

如上所述,随着分子量的增大,在室温制备的PCL晶体其生长过程受熔体扩散控制,即熔体扩散是一个慢过程,故利用AFM可实现实时原位地研究晶体生长过程。这里仅以分子量为25 000的PCL在25℃等温结晶为例,对其超薄膜晶体生长过程进行系统的分析(见图3)。图3(a)是将PCL超薄膜晶体熔融之后在25℃等温26 min后的AFM高度图,可以看出,图中有较大的熔体团,在少数熔体团周围有少量的Flat-on片晶出现。当等温89 min后(图3(b)),在原来的片晶侧表面又出现了明显的晶体生长(片晶形貌为较小的树枝状结构),导致侧表面比较粗糙,这说明晶体在各个方向上的生长速率具有一定的差异。随着等温结晶时间延长至152 min(图3(c)),结晶初期形成的晶体有所增长,同时又有一些新的Flat-on晶体和极少量的Edge-on晶体出现。随着等温结晶时间的进一步延长,晶体的形貌变化达到稳定,基本不变。同时在整个结晶过程中,熔体团的高度与横向尺寸均在逐渐减小,这说明随着结晶的进行,熔体被逐渐消耗,这个减小的过程可能是由于熔体团通过润湿层向晶体逐渐供给而导致的。另外,在结晶过程中,出现了大量分散的细小熔体团,如图3(b)所示。这是由于在结晶相变的过程中,熔体团通过热运动而在周边产生了明显的密度涨落,这些密度涨落为成核提供了条件,而成核过程是一个动态过程,新产生的晶核可能会在其他的运动中瞬间消失,经过多次动态产生与消失,最终形成极少数稳定的晶核,从而进一步诱发晶体的生长。同时,通过这种密度涨落可以提供给高分子更强的运动能力使其完成结晶,即这种密度涨落为熔体输送提供了一定的动力,使熔体密度较大的熔体团逐渐向熔体密度较小的片晶周围扩散。而随着结晶的进行,熔体逐渐消耗,因而熔体密度差也逐渐减小,故在随后的扫描中,如图3(d)所示,这些细

小的熔体团几乎消失。从整个结晶过程来看,由于高分子链自身的长链结构及空间受限的影响,其整个生长过程受到熔体扩散的控制,且整个晶体的生长速率极其缓慢。



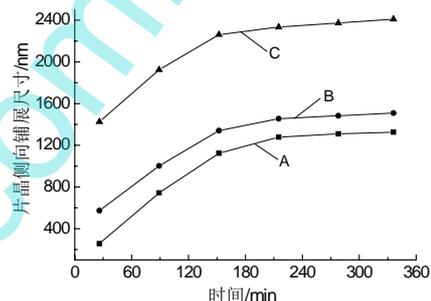
等温结晶时间/min: (a)26; (b)89; (c)152; (d)215; (e)278; (f)336

▲ 图3 PCL在25°C等温结晶生长过程中的AFM高度图

Fig.3 AFM height images showing growth process of PCL isothermally crystallized at 25°C

图4为PCL的Flat-on片晶侧向铺展尺寸与时间之间的关系,图中点A、B、C的尺寸分别对应于图3中不同结晶时间的A、B、C的值,需要说明的是,这三个点均为一次成核形成的树枝主杆。图3中不同颜色的箭头表示了3个不同位置的Flat-on片晶的侧向铺展尺寸,其在两个时间的差值与时间间隔的比值即为Flat-on晶体侧向铺展速率( $V$ ),而由于整个结晶的过程受到熔体扩散的控制,故这个 $V$ 值即为熔体的扩散速率。由图4可知,在片晶不同方向上的铺展速率大致相同,均呈现了两个阶段:匀速阶段和减速阶段。在前152 min内,片晶的铺展距离与时间成线性关系,其斜率即为生长速率 $V$ ,其数值为6.6 nm/min;当时间大于152 min时,片晶的生长速率逐渐下降,以致当片晶铺展278 min后,晶体向四周的生长过程几乎结束。对于片晶的分阶段生长,可以归结为熔体扩散的影响。在片晶生长的初期,熔体量充足,可以及时地扩散到晶体的生长前沿以供给晶体的生长,此时晶体的生长处于匀速阶段;随着

晶体的生长,熔体被逐渐消耗,而熔体量的减少导致了熔体供给速率的下降,严重影响了片晶的铺展生长,使片晶的生长速率逐渐减小,因此在片晶生长的后期晶体处于减速生长阶段。另外,当片晶生长到一定程度之后,熔体消耗完毕,片晶也达到了一定的稳定程度,因此不再继续向晶体的四周铺展生长,如图4(e)、(f)所示。更有趣的是,在某些地方片晶的铺展距离有所差异,如图3(d)中的位置D,在方向1的铺展距离要远大于方向2的铺展距离。这可能是因为方向1的熔体供给充足且没有周围熔体团的限制,故可以充分生长;而方向2的熔体量虽然充足,但是在其生长的前端存在较大的熔体团,阻碍了晶体的进一步铺展生长。



▲ 图4 片晶铺展过程与时间的关系

Fig.4 The relationship between lamellae spreading process and spreading time

### 3 结论

(1)随着PCL分子量的增大,分子链缠结逐渐明显,熔体扩散速率逐渐下降,故片晶形成由NL控制转变为DL控制;另外当分子量增大时,由于缠结的影响,链段运动能力下降,分子链不能规则地排入晶格,从而导致分子链容易在结晶相变过程中发生方向扭转,使在基底上生长的晶体随分子量增大从Flat-on晶体转变为Edge-on晶体,并且在Edge-on晶体的两侧又诱发生成了Flat-on晶体。

(2)在25°C等温结晶的晶体,其生长速率较小,而且在不同位置的铺展生长速率基本一致。另外,该条件下生长的晶体受熔体扩散控制,并呈现了两个不同阶段:匀速阶段和减速阶段。其中,在匀速阶段的铺展生长速率为6.6 nm/min。

参考文献:

- [1] Cheng S Z D. Phase transitions in polymers: The role of metastable states[M]. Akron: Elsevier Science, 2008: 78-122.
- [2] Despotopoulou M M, Frank C W, Miller R D, et al. Kinetics

- of chain organization in ultra-thin poly(di-*n*-hexylsilane) films[J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 6 687-6 693.
- [3] Frank C W, Rao V, Despotopoulou M M, et al. Structure in thin and ultrathin spin-cast polymer films[J]. *Science*, 1996, 273: 912-923.
- [4] Walheim S, Schäffer E, Mlynek J, et al. Nanophase-separated polymer films as high-performance antireflection coatings[J]. *Science*, 1999, 283: 520-522.
- [5] Zhu D S, Liu Y X, Chen E Q, et al. Crystal growth mechanism changes in pseudo-dewetted poly(ethylene oxide) thin layers[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(5): 1 570-1 578.
- [6] Zhang G L, Jin L X, Zheng P, et al. Labyrinthine pattern of polymer crystals from supercooled ultrathin films[J]. *Polymer*, 2010, 51(2): 554-562.
- [7] Yang X G, Shi J X, Johnson S, et al. Growth of ultrathin covalently attached polymer films: Uniform thin films for chemical microsensors[J]. *Langmuir*, 1998, 14(7): 1 505-1 507.
- [8] Anastasiadis S H, Karatasos K, Vlachos G, et al. Nanoscopic-confinement effects on local dynamics[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(5): 915-918.
- [9] Hietpas G D, Sands J M, Allara D L, et al. A vibrational spectroscopic study of molecular restructuring at surfaces of unidirectionally rubbed polyimide thin films[J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 10 556-10 567.
- [10] Liang T, Makita Y, Kimura S. Effect of film thickness on the electrical properties of polyimide thin films[J]. *Polymer*, 2001, 42(11): 4 867-4 872.
- [11] Lemstra P J. Confined polymers crystallize[J]. *Science*, 2009, 323(5915): 725-726.
- [12] Wang H, Keum J K, Hiltner A, et al. Confined crystallization of polyethylene oxide in nanolayer assemblies[J]. *Science*, 2009, 323(5915): 757-760.
- [13] Schönherr H, Frank C W. Ultrathin films of poly(ethylene oxides) on oxidized silicon. 1: Spectroscopic characterization of film structure and crystallization kinetics[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(4): 1 188-1 198.
- [14] Reiter G, Sommer J U. Crystallization of adsorbed polymer monolayers[J]. *Phys Rev Lett*, 1998, 80(17): 3 771-3 774.
- [15] Avigail H M, Hannah H, Wang Y T. The effects of interfacial interactions on lamellar morphologies in thin and ultrathin films and nanocomposites of LLDPE[J]. *Composites Part A*, 2010, 41: 1 066-1 071.
- [16] Point J J. A new theoretical approach to the secondary nucleation at high supercooling[J]. *Macromolecules*, 1979, 12: 770-775.
- [17] Binnig G, Quate C, Gerber C. Atomic force microscopy[J]. *Phys Rev Lett*, 1986, 56: 930-933.
- [18] Jiaping Lin, Jianqi Zhu, Tao Chen, et al. Drug releasing behavior of hybrid micelles containing polypeptide triblock copolymer[J]. *Biomaterials*, 2009, 30: 108-117.
- [19] Calvo P, Vila-Jato J L, Alonso M J. Comparative in vitro evaluation of several colloidal systems, nanoparticles, nanocapsules, and nanoemulsions, as ocular drug carriers[J]. *Pharm Sci*, 1996, 85(5): 530-536.
- [20] Winternitz C I, Jackson J K, Oktaba A M. Development of a polymeric surgical paste formulation for taxol[J]. *Pharm Res*, 1996, 13(3): 368-375.

## 行业动态

### 积水化学携手Mergon 开发泡沫塑料通风管

积水化学和Mergon Automotive已经启动了一个合作项目,该项目旨在为汽车行业开发聚烯烃泡沫塑料通风管。这两家公司将开发一种特殊的热成型加工工艺,利用泡沫塑料生产通风管,替代现有的挤出吹塑和注塑成型加工工艺。

目前, Mergon Automotive通过挤出吹塑和注塑成型这两种加工工艺生产汽车内饰件、仪表盘、中控台和其他区域所需的通风管。在新的合作方案中, Mergon Automotive将投资购买设备,利用真空双层加工工艺生产这些部件。

该项目的重点是将两层泡沫塑料热压成型,同时焊接成一个轻量化、柔韧性强的通风管。两家公司表示,使用两层泡沫塑料既优化了通风管的吸声性能,又可以

提供出色的隔热性能;另外,尽管通风管由双层泡沫塑料制成,但其重量仍远远轻于由实心塑料制成的产品,其轻型结构能帮助降低碳足迹。

### CAR开启生物塑料在汽车制造中的应用之路

为开启生物材料在北美汽车制造业中的应用之路,美国汽车研究中心(CAR)正率领一支研究团队,积极开发一个名为“生物技术合作伙伴”的项目。

CAR坐落于密歇根州Ann Arbor地区。据悉,该项目旨在开发包括树脂和复合材料等在内的生物塑料的应用,将由CAR与其他合作伙伴共同完成。目前,联邦政府已拨款150万美元用以资助生物树脂在供应链中的推广。

CAR方面表示,该生物技术合作项目将以密歇根州内靠近底特律的各大项目为重点,并将侧重于如何建立生物基零部件就业岗位并提供支持。除CAR外,该项目参与方还包括密歇根制造技术中心、Macomb/St Clair职业发展委员会以及美国国家制造科学中心。