

## 云母表面低分子量聚氧乙烯单层片晶等温增厚动力学\*

刘一新<sup>1\*\*</sup> 陈尔强<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>聚合物分子工程国家重点实验室 复旦大学高分子科学系 上海 200438)

(<sup>2</sup>高分子化学与物理教育部重点实验室 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

**摘要** 采用附有热台的原子力显微镜(AFM)原位跟踪研究了2种低分子量聚氧乙烯(PEO)样品的单层片晶在云母表面的增厚行为. 实验发现表面平整的一次折叠链片晶在其熔点以下等温退火时, 其内部陆续出现增厚区域(增厚粒子). 单个增厚粒子可在厚度和侧向尺寸2个维度同时生长. 其中, 增厚粒子的厚度随时间的变化曲线呈S形, 并具有显著的温度相关性. 基于在厚度维度满足成核机理的假设, 可推导出厚度与时间的对数成正比关系. 据此关系可进一步求得片晶侧表面自由能, 结果与文献报道一致, 并且对于2种PEO样品的结果也相近, 确认了我们提出的机理的合理性. 增厚粒子侧向尺寸随时间线性生长, 生长速率与退火温度正相关, 推测与片晶中的链滑移有关.

**关键词** 薄膜结晶, 片晶, 增厚, 生长动力学

高分子结晶的一个重要特性是绝大多数高分子晶体都处于亚稳定态<sup>[1,2]</sup>. 实验发现高分子晶体的基本结构单元是片晶, 其厚度往往远小于高分子链的伸直长度, 高分子链只能通过折叠的方式重新回到片晶中, 从而在链折叠表面产生非晶缺陷. 一般认为, 高分子折叠链片晶(高分子链在折叠链表面发生折叠)的自由能要高于伸展链片晶(高分子链在片晶中不发生折叠且链末端排布在片晶表面), 因此高分子折叠链片晶总是有往伸展链片晶演化的趋势. 在一定热力学条件下, 这种趋势将成为现实, 从而导致增厚等片晶重组现象发生.

早期人们主要通过小角X-射线散射(SAXS)实验研究高分子本体中的片晶增厚现象. Fischer等<sup>[3]</sup>在研究聚乙烯结晶时发现, 无论是熔融结晶样品还是溶液结晶样品, SAXS测得的片晶厚度与退火时间的对数成正比. 基于这一事实, Hirai等<sup>[4]</sup>提出了片晶增厚的成核机理, Sanchez等<sup>[5,6]</sup>提出了片晶增厚的不可逆动力学机理. 然而仅仅用片晶厚度这一个变量描述增厚过程显然是不够的, 这

也是SAXS等倒易空间测量方法的局限所在, 它们不能或者很难给出片晶在厚度以外的另外2个空间维度的信息. 仅凭片晶厚度很难判断增厚具体是以什么形式在片晶中发生的, 比如片晶是否作为一个整体同时增厚一定的尺寸, 或者是在片晶中形成局部的增厚区域然后慢慢扩张, 又或者在形成增厚区域的同时由于材料输运问题而导致孔洞出现.

运用一些观察实空间的实验手段, 比如偏光显微镜(PLM)、透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)等方法对研究增厚过程就显得尤为重要. 例如Kovacs等<sup>[7,8]</sup>就曾用自修饰手段并用PLM详细研究了低分子量PEO在结晶过程中的增厚行为. 他们发现PEO片晶的增厚主要是通过自成核的晶核周围持续将一次折叠链片晶[IF(1)]转变为伸展链晶体[IF(0)], 处于IF(1)片晶内部的IF(0)增厚区域侧向尺寸可以不断增大. Hikosaka等<sup>[9]</sup>则用TEM的方法观察了聚乙烯在高压下结晶时通过持续增厚生长伸展链片晶的过程. 但是以上2种方法除了很难进行原位跟踪增厚过程外,

\* 2017-12-18收稿, 2018-01-16修稿; 国家自然科学基金(基金号 21004013)资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: lyx@fudan.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2017.17333

也不能方便地给出片晶具体的厚度分布信息。

近年来, AFM由于其极高的空间分辨率和可实施原位跟踪等优势, 逐渐引起人们的关注, 也被引入到高分子片晶增厚的研究当中。Reiter和Sommer<sup>[10]</sup>用AFM对硅片表面的PEO单层片晶进行了相当细致的研究。他们发现在熔点以下退火, 晶体边缘首先增厚, 长时间退火片晶内部则会产生孔洞。Wang等<sup>[11, 12]</sup>也用AFM研究了硅片表面的PEO单层片晶的增厚行为, 他们发现的现象与Reiter和Sommer的观察结果是类似的。然而这些研究仍然是定性或半定量的。

最近, 我们以AFM为主要实验手段, 辅以原位跟踪和图像分析等技术, 从实验和理论两方面定量分析了云母表面PEO片晶单层膜的增厚行为, 主要关注片晶增厚的初始阶段<sup>[13]</sup>。在实验上, 我们发现云母表面上的PEO片晶单层膜具有十分平整的上表面, 这些片晶单层膜在熔点附近进行退火时发生增厚, 增厚是以在片晶内部分散产生局部增厚区域(增厚粒子)的方式进行的。增厚粒子在片晶内部的产生和发育是一个成核生长过程: 即增厚粒子出现之前有一个诱导期, 而后增厚粒子数目随时间逐渐增多。成核速率随着退火温度升高而增大, 并满足阿伦尼乌斯定律。增厚粒子可在厚度和侧向尺寸2个维度同时生长。

在理论上, 我们将相场理论应用到高分子片晶增厚行为的研究中。通过将晶杆看作二维平面格子中的点, 可建立片晶的粗粒化模型, 并在此基础上用相关物理参数构造出适合于相场方程的自由能泛函。基于该方程的计算机模拟能够很好地重现实验中观察到的增厚现象。通过与实验结果的对比分析, 计算机模拟揭示出片晶增厚可能是晶杆在片晶中的“链滑移”行为导致的。之后, Hu等<sup>[14]</sup>用动态蒙特卡洛模拟方法研究了高分子片晶的增厚行为, 印证了我们的研究结果。

本文在我们之前工作的基础上, 继续采用AFM实验手段研究聚氧乙烯单层片晶在其熔点附近退火时的增厚行为及其增厚机理, 重点关注片晶增厚过程后期增厚粒子的生长行为。首先介绍单层片晶等温增厚的基本过程, 接着讨论增厚粒子在厚度方向的生长动力学行为并提出可能的增厚机理, 最后研究增厚粒子的侧向尺寸的生长动力学。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

本实验中用到2种链两端均带羟基的聚氧乙烯样品, 其数均分子量分别为2000 (HPEO2K)和3000 (HPEO3K), 分子量分布系数(PDI)分别为1.05和1.03。这2种样品分别购自Polymer Source和Polymer Laboratory公司。

用于AFM实验的聚氧乙烯超薄膜样品通过稀溶液静态浇铸方法进行制备。具体过程为: 取适量聚氧乙烯固体样品溶于二氯甲烷中配制成0.5 mg/mL的溶液。用镊子将新剥离的约0.5 cm × 0.5 cm的云母片水平放置, 同时用吸管吸取一滴上述溶液滴至云母片上。迅速将云母片竖直并与滤纸接触吸去富余溶液, 此时制得的聚氧乙烯薄膜在5 ~ 30 nm之间。之后将该样品放置在真空烘箱中, 室温条件下至少干燥24 h, 以尽量除去残留溶剂。所得样品即可置于AFM样品台上进行后续的实验研究。

### 1.2 原子力显微镜表征

本研究采用的AFM仪器是由Veeco Instruments Inc.出品的NanoScope IIIA, 并附有样品台控温单元, 可进行在线升降温实验。样品台控温单元经二苯甲酮( $T_m = 49.7^\circ\text{C}$ )和萘( $T_m = 79.8^\circ\text{C}$ ) 2个标样进行校正, 精度为0.2 °C。探针采用NanoDevices RTESP型单晶硅探针, 共振频率约为300 kHz, 弹性系数约为40 N/m, 针尖半径约为10 nm。所有实验均在轻敲模式(tapping mode)下进行, 同时记录高度图和相位图, 扫描速率选定为1.5 Hz, AFM图像分辨率为256 × 256, 因此记录一幅图需约2.9 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 增厚粒子的生长动力学

低分子量聚氧乙烯样品在云母表面上, 通过控制结晶温度, 可生成平躺(flat on)的伸展链片晶和整数次折叠链片晶, 其中晶体的c轴与分子链轴重合并与折叠链表面垂直。可通过测量单层片晶的厚度, 确定片晶中分子链折叠的次数。已知HPEO3K的IF(0)和IF(1)片晶的厚度分别为19.0和9.5 nm, HPEO2K的IF(0)和IF(1)片晶的厚度分别

为12.6和6.3 nm. 这2种PEO样品的IF(1)单层片晶在等温退火时典型的形貌演化如图1所示. 以HPEO2K IF(1)片晶在26.0 °C退火为例(见图1第一排), 第1张图未发现增厚粒子(图中片晶表面起伏是由作图时所取高度范围较窄引起, 实际片晶表面的粗糙度在1 nm以下, 可见图2中10.2 min时的剖面曲线), 第2张AFM图中的白色箭头指向的区域是刚发育出的增厚粒子, 其他图中的白色箭头指向了同一增厚粒子. 从中可见增厚粒子的颜色随着退火时间逐渐加深, 所占面积也在增大, 说明它在2个维度上的生长是同时进行的.

增厚粒子为近似圆形, 可用沿增厚粒子最大厚度处的高度截面曲线表征其形状和尺寸. 截面曲线中的峰就是增厚粒子的一个剖面, 峰值是增厚粒子的厚度( $H$ ), 其侧向尺寸可用半高峰宽(HW)表征. 本文图2给出了图1中箭头所指的增厚粒子在不同退火时间时沿粒子中心所作的剖面图, 图中 $x = 0$ 位置即是增厚粒子的中心, 纵坐标 $H$ 表示片晶的厚度, 不同退火时间对应的曲线在纵轴方向作了适当平移. 剖面图使我们把增厚粒子的生长过程分为3个阶段. 以HPEO2K为例(图2(a)), 在退火刚开始时, 位于 $x = 0$ 处的增厚粒子与周围的基线(即IF(1)片晶的上表面)难以区分, 在随后的一段时间内峰高和半高峰宽均没有太大变化, 此为第1阶段. 第2阶段从26.6 min开始,  $x = 0$ 处厚度变大, 峰形也变得较为清晰, 之后增厚粒子在厚度和侧向尺寸上逐渐增大, 直至59.9 min时转入第3阶段. 此阶段增厚粒子的厚度

已达IF(0)片晶的厚度, 因此不可能继续增厚, 而侧向尺寸则可继续生长, 此时增厚粒子剖面图表现为一平台向两侧展开.

图2(b)是HPEO3K IF(1)片晶在增厚过程中某个增厚点的截面曲线随时间的演化图, 与HPEO2K是极为相似的, 但 $x = 0$ 处峰的演化过程似乎更为清晰. 在5.2 min到18.9 min之间基本是无规涨落. 21.2 min发育出增厚粒子后, 峰形变化明显, 峰高和峰宽均有规律地增大, 43.7 min后高度达到IF(0)片晶的厚度, 平台开始出现, 增厚进入第三阶段.

## 2.2 增厚粒子厚度的生长动力学

按照图2的给出的测量结果, 可以读出 $x = 0$ 对应的高度扣除IF(1)片晶的厚度后作为增厚粒子厚度, 并将其对时间作图可得图3. 从图3可知, 在每个退火温度下曲线都呈S形, 并且随着温度升高, 曲线的变化加快. 注意, 对于HPEO2K和HPEO3K 2种样品, 退火温度的范围有所不同. 这是因为这2种样品在云母表面上的IF(1)单层片晶的熔点不同, 分别为31.2和48.3 °C. 增厚粒子厚度的这种生长模式与文献报道是非常相似的. 然而文献中的增厚实验一般在本体中进行, 并且片晶厚度值基本是由SAXS实验测定的, 所测厚度为空间平均的结果. 如果本体中片晶也按增厚粒子成核的方式发生增厚, 那么用SAXS测定的值并不能反映某个粒子的厚度变化, 而可能是处于不同增厚阶段的增厚粒子厚度的一个平均结果, 也就是说在厚度变化曲线中也包含了体系中所有

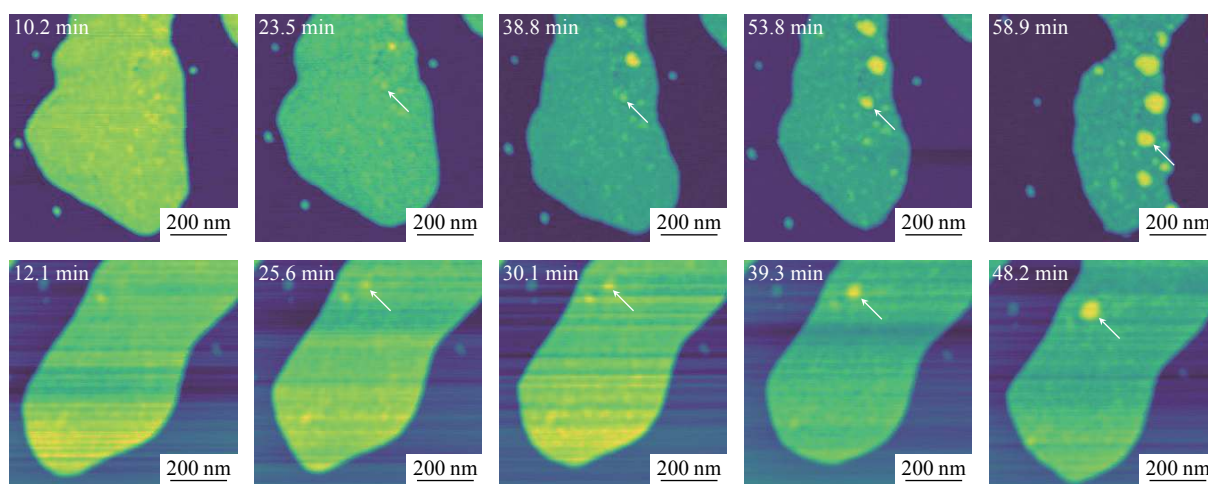
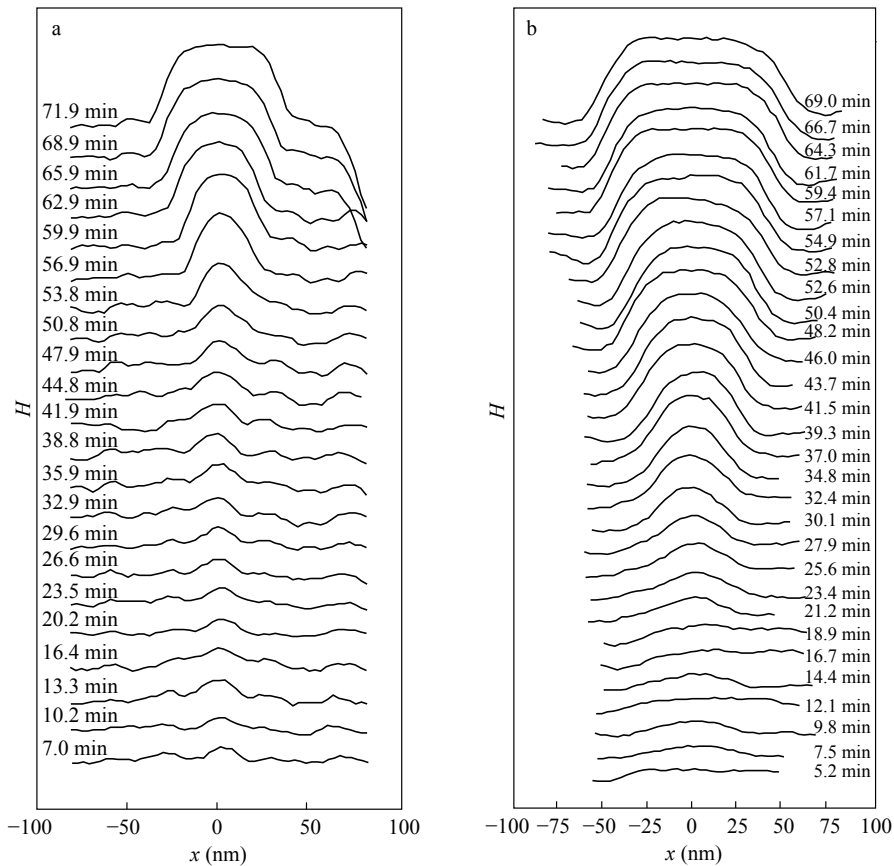
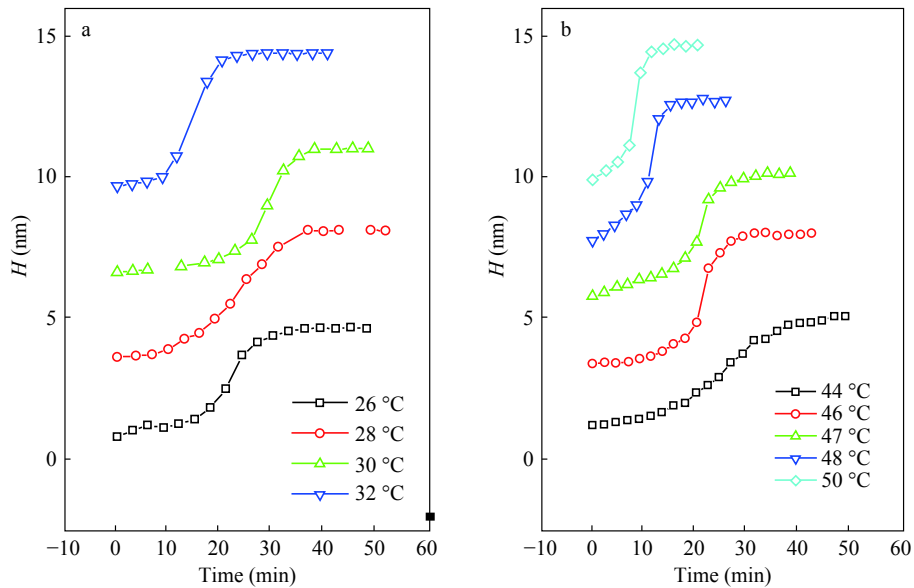


Fig. 1 Morphological evolution of HPEO2K IF(1) crystals annealed at 26 °C (top row) and HPEO3K IF(1) crystals annealed at 44 °C (bottom row)



**Fig. 2** Section profiles through centers of thickening domains: (a) HPEO2K IF(1) crystals annealed at 26 °C, and (b) HPEO3K IF(1) crystals annealed at 44 °C ( $H$  denotes the thickness of the PEO crystal.)



**Fig. 3** Thicknesses of thickening domains (the thickness of IF(1) crystals has been subtracted) as a function of time for (a) HPEO2K and (b) HPEO3K (Each curve has been shifted in vertical direction for an appropriate amount.)

增厚粒子成核过程的信息. 既然2种独立的实验给出类似的结果, 我们有理由认为, 在本体中, 增

厚过程要么是以增厚粒子成核方式进行, 这就要求所有增厚粒子同时从体系中成核出来(athermal

过程), 要么是以片晶整体为单位同时增厚.

为了描述片晶的增厚行为, 前人提出了多种增厚机理, 包括Sanchez等<sup>[5, 6]</sup>的不可逆动力学机理、Hirai<sup>[4]</sup>和Peterlin等<sup>[15, 16]</sup>的增厚成核机理以及Ichida等<sup>[17]</sup>的成核加熔融-再结晶相结合的增厚机理等. 然而这些机理均存在某些缺点, 例如Sanchez不可逆动力学机理提出的“相关体积”模型无法经由实验证实; Hirai成核机理缺乏温度依赖性, 无法解释温度升高增厚加快的现象; Peterlin成核机理虽然能够反映温度依赖性, 但是链段在片晶中滑移的活化能无法测量; Ichida机理依赖于计算机模拟而无解析解, 并且增厚过程是否一定经历熔融-再结晶过程也值得商榷(至少在我们的实验中未观察到这一现象). 在此我们提出一种新的增厚成核机理, 它能较好地解释增厚粒子厚度随时间的S形演化形式和厚度变化速率与温度的关系.

假设厚度为 $l$ 的片晶, 在其内部增厚的核为长方体形, 相对于母相片晶, 其高度为 $c_0$  (一个重复单元在晶格中的长度, 对于PEO晶体,  $c_0 = 0.2783 \text{ nm}$ <sup>[18]</sup>), 底面为正方形,  $x$ 为该正方形的边长. 片晶发生增厚时, 侧表面积增加, 而上下表面积减小, 同时增厚粒子侧表面上的单体单元损失了晶格中的配位数. 侧表面积的增加可近似为增厚核4个侧表面积之和 $4xc_0$ , 从而使体系能量升高 $4xc_0\sigma$ , 其中 $\sigma$ 为侧表面自由能. 上下表面积的减小可用增厚前后片晶质量守恒关系求得, 即

$$S_0 l = S l + x^2 c_0 \quad (1)$$

其中 $S_0$ 和 $S$ 分别为增厚前后片晶所占的面积. 于是由于上下表面积减小, 体系能量降低了

$$2(S_0 - S)\sigma_e = \frac{2c_0\sigma_e}{l} x^2 \quad (2)$$

其中 $\sigma_e$ 是上下表面的表面自由能, 其值远大于侧表面自由能<sup>[4]</sup>. 假设在增厚粒子侧表面上暴露的单体单元由于配位数减少而失去结晶自由能, 这样的单体单元共有 $4x/\xi$ 个, 其中 $\xi$ 为相邻“晶杆”间的距离. 于是体系能量升高了 $(4x/\xi)\Delta G$ , 其中 $\Delta G$ 为结晶自由能. 综合以上3种作用, 体系在增厚前后的自由能变化可写为

$$\Delta F = 4 \left( c_0\sigma + \frac{\Delta G}{\xi} \right) x - \frac{2c_0\sigma_e}{l} x^2 \quad (3)$$

其中 $\Delta F$ 为二次函数, 具有这种形式的自由能变

化过程是一个典型的二维成核过程, 其临界核尺寸对应于 $\Delta F$ 取极大值的位置, 可通过令 $\Delta F$ 对 $x$ 的导数为0求得, 即

$$\frac{d\Delta F}{dx} = 4 \left( c_0\sigma + \frac{\Delta G}{\xi} \right) - \frac{4c_0\sigma_e}{l} x \quad (4)$$

则体系的临界核尺寸为

$$x^* = \left( \frac{\sigma}{\sigma_e} + \frac{\Delta G}{\xi c_0\sigma_e} \right) l \quad (5)$$

将上式代入(3)式可求得体系增厚必须克服的成核位垒

$$\Delta F^* = \frac{2c_0 l}{\sigma_e} \left( \sigma + \frac{\Delta G}{\xi c_0} \right)^2 \quad (6)$$

按Hirai等的假设<sup>[4]</sup>, 此时体系的增厚速率可用Turnbull-Fisher速率表达式<sup>[19]</sup>给出,

$$\frac{dl}{dt} = A e^{-\Delta F^*/kT} \quad (7)$$

其中 $A$ 为一常数. 结晶自由能可在熔点附近一级近似展开为

$$\Delta G = \frac{\Delta h_f}{T_m} \Delta T \quad (8)$$

其中 $\Delta T = T_m - T$ 为过冷度,  $T_m$ 为IF(1)片晶熔点.

在靠近片晶熔点退火时,  $\Delta G$ 很小, 在(7)式中可忽略 $\Delta G$ 的平方项并结合(8)式, (7)式可简化为

$$\frac{dl}{dt} = A e^{-bl} \quad (9)$$

其中 $b$ 为生长速率指数, 由下式定义

$$b = \frac{1}{kT} \left( \frac{2c_0\sigma^2}{\sigma_e} + \frac{4\sigma\Delta h_f}{\xi\sigma_e T_m} \Delta T \right) \quad (10)$$

(9)式与Hirai等<sup>[4]</sup>得到的表达式是类似的, 即增厚速率与片晶厚度的指数呈正比. 但有一点重要的不同, 即指数项中多了与温度的关系, 因而我们提出的表达式可用以解释增厚速率与温度的关系, 这点则与Sanchez等的结果是一致的. 所以可以认为我们推导的表达式综合了Hirai与Sanchez的结果, 不仅能够描述厚度随时间的变化, 也能描述增厚速率与退火温度的关系.

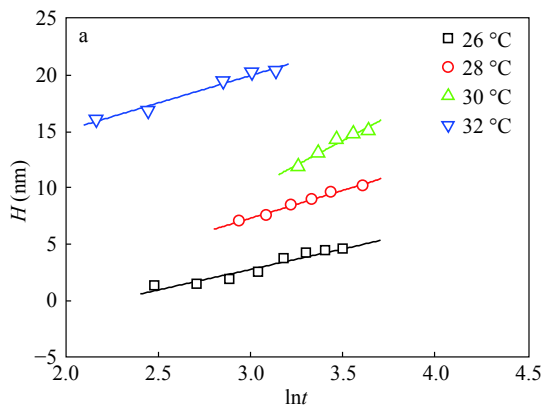
具体运用到我们的体系, 可先将(9)式积分得到厚度与时间的关系如下

$$H = \frac{\ln(bA)}{b} + \frac{1}{b} \ln \left( t + \frac{1}{bA} e^{bH_0} \right) \quad (11)$$

其中用 $H$ 表示增厚粒子厚度(以IF(1)片晶表面为基准测量得到),  $H_0$ 为增厚粒子在 $t = 0$ 时的厚度, 即IF(1)片晶的厚度. 不难看出, 当 $t$ 远大于

$(bA)^{-1}\exp(bH_0)$ 时, (11)式等号右侧对数函数括号内的 $(bA)^{-1}\exp(bH_0)$ 可忽略, 从而得到增厚粒子的厚度与时间的对数成正比, 这与Hirai等<sup>[4]</sup>的结果一致. 如将图3中数据以 $H$ 对 $\ln t$ 方式重新作图, 在 $t$ 较大时应得一系列直线, 结果示于图4. 以HPEO3K为例(见图4(b)), 除了退火温度为50.0 °C的情形以外, 其余直线的斜率均随着退火温度的升高而增大. 这是因为50.0 °C已高于HPEO3K IF(1)片晶的熔点(48.3 °C<sup>[20]</sup>), 而在推导(11)式时我们预先假定了退火温度不能高于IF(1)片晶熔点, 因此(11)式不适用于该情形. 对于HPEO2K体系, 在32 °C时(见图4(a))也观察到了同样现象. 对于退火温度高于IF(1)片晶熔点的情形, 我们推测增厚是以熔融-再结晶的方式进行的. 一旦IF(1)片晶熔融, 其后的结晶就要求形成厚度更大的晶核甚至是IF(0)晶核, 这将大大升高成核位垒, 从而降低增厚速率.

由(11)式可知,  $H \sim \ln t$ 直线的斜率的倒数即



是 $b$ 的值, 发现将生长速率指数 $b$ 对退火温度的倒数作图也可得一直线(除去退火温度高于IF(1)片晶熔点的的数据点), 如图5所示. 通过显式的代入 $\Delta T = T_m - T$ , 可将 $b$ 的定义式改写为

$$b = \left( \frac{2c_0\sigma^2}{k\sigma_e} + \frac{4\sigma\Delta h_f}{k\xi\sigma_e} \right) \frac{1}{T} - \frac{4\sigma\Delta h_f}{\xi\sigma_e k T_m} \quad (12)$$

可见 $b$ 与 $1/T$ 确为线性关系. 由(12)式知直线在纵轴上的截距应为 $b_0 = -4\sigma\Delta h_f/\xi\sigma_e k T_m$ , 已知 $T_m = 48.3$  °C<sup>[20]</sup>,  $N_A\Delta h_f = 8652.6$  J/mol,  $N_A k = 8.314$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>,  $\xi$ 用每个晶杆垂直链轴方向的截面积等效为正方形求得,  $\xi = 0.463$  nm<sup>[18]</sup>, 于是可用图5中线性拟合结果求得 $\sigma/\sigma_e$ 的值. 图5(b)中拟合得到的截距数值 $b_0 = -11.82$ , 那么按下式

$$\frac{\sigma}{\sigma_e} = -\frac{b_0 \xi k T_m}{4\Delta h_f} \quad (13)$$

计算得到的 $\sigma/\sigma_e$ 值为0.423. 在增厚过程中, 片晶厚度为非整数次折叠, 上表面基本为折叠链表面, Buckley和Kovacs等<sup>[21]</sup>测得PEO片晶折叠链表面的表面自由能 $\sigma_e$ 为2.88 kJ/mol. 因此可计算

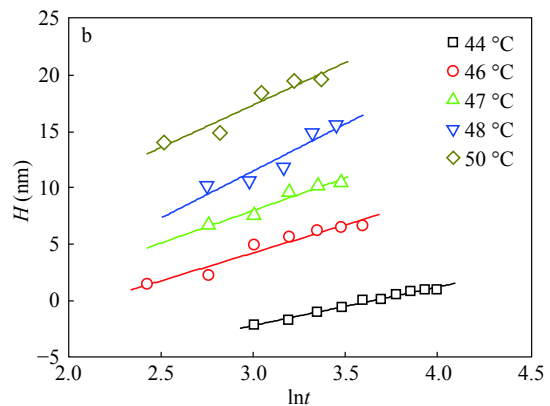


Fig. 4 Thickness of thickening domains as function of the logarithm of time for (a) HPEO2K and (b) HPEO3K

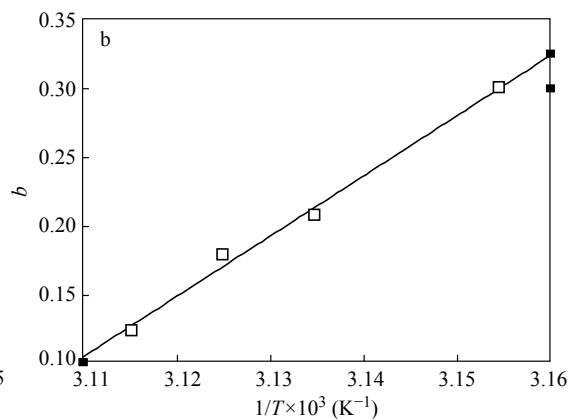
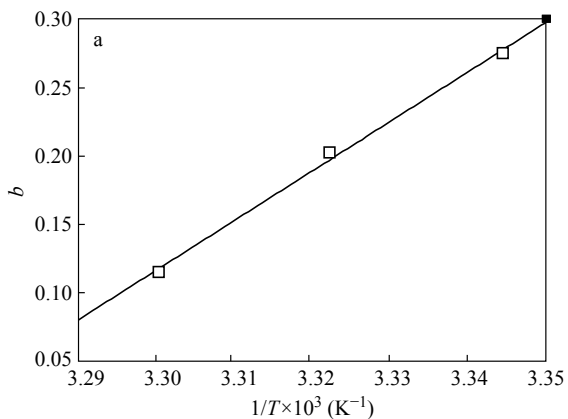


Fig. 5  $b$  (defined in Eq. (10)) as a function of the reciprocal of annealing temperature for (a) HPEO2K and (b) HPEO3K

PEO片晶侧表面自由能 $\sigma$ 为1.22 kJ/mol. 在先前的研究中, 这个数值通常只能通过PEO的结晶数据或经验公式获得. 例如Point和Kovacs<sup>[22]</sup>利用分子量为 $1.5 \times 10^5$ 的PEO样品的结晶生长速率求得 $\sigma = 1.29$  kJ/mol, 此值和本文测得的值仅相差0.07 kJ/mol. 又如用Lauritzen和Hoffman提出的经验公式 $\sigma = 0.1\Delta h_f(ab)^{1/2}$ , 可得 $\sigma = 11.1$  erg/cm<sup>2</sup>, 对于PEO片晶表面 $1 \text{ erg/cm}^2 = 0.129 \text{ kJ/mol}$ <sup>[21]</sup>, 于是 $\sigma = 1.43$  kJ/mol, 与我们的结果也相近. 但从PEO熔体均相成核数据得到的3.87 kJ/mol<sup>[23]</sup>和从低分子量PEO结晶生长速率得到的0.1 ~ 0.6 kJ/mol<sup>[22]</sup>与我们的结果偏差较大.

由于云母表面上HPEO2K IF(1)片晶非常容易发生增厚, 其熔点难以被准确测定<sup>[13]</sup>. 在HPEO2K体系中, 退火温度在32.0 °C时 $H \sim \ln t$ 直线斜率开始下降, 表明HPEO2K IF(1)片晶的熔点应低于32.0 °C. 而在文献<sup>[24]</sup>中我们曾估算出HPEO2K IF(1)片晶熔点应略高于30.5 °C, 因此HPEO2K IF(1)片晶熔点的一个合理值为上述两值的中间值, 即31.2 °C. 从图5(a)给出的拟合后的 $b_0 = -12.80$ , 利用(13)式计算得到 $\sigma/\sigma_e = 0.433$ , 从而 $\sigma = 1.25$  kJ/mol. 由于不同分子量的PEO片晶侧表面的化学结构相同, 因此侧表面的表面自由能也应相同. 由上文可知, 在HPEO3K体系和HPEO2K体系这2个体系中测得的侧表面的表面自由能确实非常相近, 从侧面印证了本文提出的增厚机理.

### 2.3 增厚粒子侧向尺寸的生长动力学

片晶增厚过程中, 伴随着增厚粒子厚度的变化, 增厚粒子的侧向尺寸也在不断增大. 图6是从图2(a)中测得的不同退火时间下HPEO2K增厚粒子的半高峰宽(HW)与时间的关系图. 与增厚粒子厚度的生长划分为3个阶段相对应, 在我们实验观察的时间范围内, 增厚粒子侧向尺寸的生长也可分为3个阶段. 第1阶段中(0 ~ 47.9 min)增厚粒子的侧向尺寸在10 ~ 20 nm之间波动, 没有明显的增长趋势. 此阶段增厚粒子并未真正形成, 热涨落仅引起片晶厚度在一个非常小的范围内波动, 而这可能是片晶内部的链滑移导致的<sup>[13]</sup>.

在第3阶段(59.9 min之后), 增厚粒子厚度已达IF(0)片晶厚度, 其侧向尺寸的以线性方式生长(见图6). 直线的斜率给出了增厚粒子在该退火温

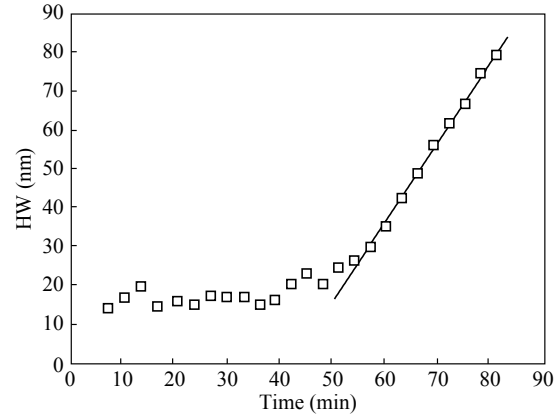


Fig. 6 Lateral size of a thickening domain (HW) as a function of time ( $t$ ) for HPEO2K IF(1) crystals annealed at 26 °C

度下侧向尺寸的生长速率, 在此例中 $v = (2.04 \pm 0.04)$  nm/min. 而第2阶段(47.9 ~ 59.9 min)可看作是第1和第3阶段的过渡, 此时增厚粒子厚度开始增大但并未到达IF(0)片晶的厚度, 其侧向尺寸虽有增长但也未进入线性生长区间.

增厚粒子侧向尺寸在增厚后期的线性生长方式与厚度的S形生长非常不同, 表明这两者的生长机理也应不同. 从表观上看, 增厚粒子在IF(1)片晶中的侧向生长更类似于表面上片晶从熔体中生长的行为. 进一步地, 通过测量不同退火温度下的侧向尺寸与时间关系, 也可研究生长速率与退火温度的关系. 图7(a)为不同退火温度下HPEO3K增厚粒子侧向尺寸在第3阶段的生长情况. 从图中可以看到退火温度越高, 直线的斜率也越大. 将生长速率对温度作图可得图7(b). 与增厚粒子在厚度维度上的生长不同, 无论退火温度低于还是高于IF(1)片晶熔点, 侧向生长速率总是随着退火温度升高而增大. 尤其在高于IF(1)片晶熔点时, 侧向生长速率显著升高. 这种生长速率与温度的依赖关系显然与高分子结晶速率与过冷度的关系正好相反. 其可能的机理是高分子链从IF(1)片晶迁移到增厚粒子的过程控制了增厚粒子的侧向生长, 而这个迁移过程则是通过链滑移完成的<sup>[13, 14]</sup>. 由于链滑移需要克服一个活化能, 是一个活化过程, 因此升高温度有利于链滑移进行, 从而提高了增厚粒子侧向生长速率. 当退火温度高于熔点时, 除了链滑移加快外, 因IF(1)片晶熔融产生的熔体也可快速迁移到增厚粒子表面, 双重因素导

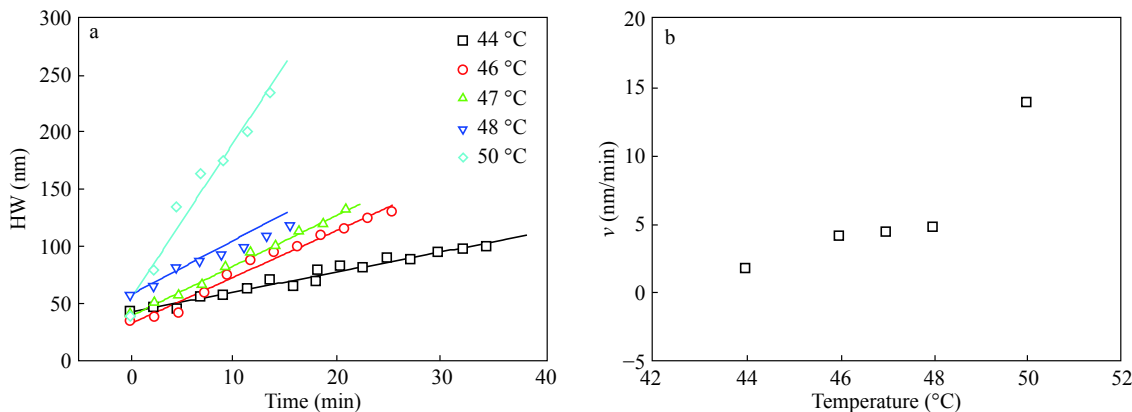


Fig. 7 (a) Lateral size at second stage of thickening process as a function of time at various annealing temperatures and (b) growth rate of lateral size as a function of annealing temperature for HPEO3K

致其速率显著增大。

### 3 结论

对于具有十分平整表面的HPEO2K和HPEO3K的IF(1)单层片晶, 其在云母表面的增厚是以在片晶内部产生增厚粒子的独特方式进行。增厚粒子在片晶内部的产生和发育是一个成核生长过程。成核速率随着温度升高而增大, 并满足阿伦尼乌斯定律。增厚粒子可在厚度和侧向尺寸2个维度同

时生长。厚度方向的生长过程可用增厚成核机理来描述, 厚度-时间曲线呈S形, 表征其生长速率的生长速率指数 $b$ 与退火温度的倒数成正比。而增厚粒子侧向尺寸则在厚度达到IF(1)片晶厚度后以恒定速率生长, 这与表面上片晶从熔体中的生长方式类似, 但生长速率与温度的关系则正好相反, 说明增厚粒子的侧向生长更像是一个活化过程, 而片晶中的链滑移则很可能就是这一活化过程。

### REFERENCES

- 1 Cheng S Z D. Phase Transitions in Polymers. The Role of Metastable States. Amsterdam: Elsevier Science, 2008. 78 – 91
- 2 Keller A, Cheng S Z D. *Polymer*, 1998, 39: 4461 – 4487
- 3 Fischer E W, Schmidt G F. *Angew Chem Int Ed*, 1962, 1: 488 – 499
- 4 Wunderlich B. *Macromolecular Physics Vol. 2*. New York: Academic Press, 1976. 348 – 425
- 5 Sanchez I C, Peterlin A, Eby R K, McCrackin, F L. *J Appl Phys*, 1974, 45: 4216 – 4219
- 6 Sanchez I C, Colson J P, Eby R K. *J Appl Phys*, 1973, 44: 4332 – 4339
- 7 Kovacs A J, Straupe C, Gonthier A. *J Polym Sci, Polym Symp*, 1977, 59: 31 – 54
- 8 Kovacs A J, Gonthier A, Straupe C. *J Polym Sci, Polym Symp*, 1975, 50: 283 – 325
- 9 Hikosaka M, Amano K, Rastogi S, Keller A. *Macromolecules*, 1997, 30: 2067 – 2074
- 10 Reiter G, Sommer J U. *Polymer Crystallization: Observations, Concepts and Interpretations*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. Vol. 606, 131 – 152
- 11 Zhai X, Zhang G, Ma Z, Tang X, Wang W. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208: 651 – 657
- 12 Zhai X M, Wang W, Ma Z P, Wen X J, Yuan F, Tang X F, He B L. *Macromolecules*, 2005, 38: 1717 – 1722
- 13 Liu Y X, Li J F, Zhu D S, Chen E Q, Zhang H D. *Macromolecules*, 2009, 42: 2886 – 2890
- 14 Wang M, Gao H, Zha L, Chen E Q, Hu W. *Macromolecules*, 2013, 46: 164 – 171
- 15 Peterlin A. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1963, 1: 279 – 284
- 16 Peterlin A. *Polymer*, 1965, 6: 25 – 34
- 17 Ichida T, Tsuji M, Murakami S, Kawaguchi A, Katayama K. *Colloid Polym Sci*, 1985, 263: 293 – 300
- 18 Takahashi Y Tadokoro H. *Macromolecules*, 1973, 6: 672 – 675
- 19 Turnbull D, Fisher J C. *J Chem Phys*, 1949, 17: 71 – 73



- 20 Liu Y X, Zhong L W, Su S Z, Chen E Q. *Macromolecules*, 2011, 44: 8819 – 8828
- 21 Buckley C P, Kovacs A J. *Colloid Polym Sci*, 1976, 254: 695 – 715
- 22 Point J J, Kovacs A J. *Macromolecules*, 1980, 13: 399 – 409
- 23 Koutsky J A, Walton A G, Baer E. *J Appl Phys*, 1967, 38: 1832 – 1839
- 24 Liu Yixin(刘一新). Phase Selection Pathways and Morphological evolution in Polymer Crystallization: An Experimental and Theoretical Study on Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) Fractions(高分子结晶中的路径选择与形态演化：对低分子量聚氧乙烯的一些实验和理论研究). Doctoral Dissertation of Peking University(北京大学博士学位论文), 2009.

## Thickening Kinetics of Monolayer Crystals of Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) Fractionson Mica Surfaces

Yi-xin Liu<sup>1\*</sup>, Er-qiang Chen<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup>State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

<sup>(2)</sup>Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** The thickening of monolayer crystals of low molecular weight poly(ethylene oxide) (PEO) fractions on mica surface are *in situ* monitored by an atomic force microscopy (AFM) coupled with a hot stage. Two PEO fractions, with different molecular weights (HPEO2K,  $M_n = 2000$ ; HPEO3K,  $M_n = 3000$ ), have been examined. It is found that thickening domains continuously emerge when smooth once-folded-chain crystals are annealed isothermally below their melting temperature. A single thickening domain can grow in thickness and lateral size simultaneously. The growth of the thickness of the thickening domain follows a sigmoidal curve and depends significantly on the annealing temperature. It is found that the thickness of the thickening domain grows linearly with the logarithm of time. Such linear relation implies that its underlying mechanism should be nucleation and growth, as confirmed by a theoretical derivation of the thickness of the thickening domain as a function of time based on this mechanism. For each annealing temperature, a linear regression between the thickness of the thickening domain and the logarithm of time is performed and the obtained reciprocal of the slope linearly depends on the reciprocal of the annealing temperature. Then the surface free energy of the lateral surface of the folded-chain crystals can be inferred from the relation between the reciprocal of the slope and the annealing temperature. In this study, the value of the lateral surface free energy is found to be 1.25 and 1.22 kJ/mol for HPEO2K and HPEO3K, respectively. These values agree well with each other and also with reported values, which further validates our proposed mechanism. The lateral size of the thickening domain grows linearly with time as long as its thickness approaches the extended-chain crystal. Such type of growth resembles the direct growth of the polymer crystals from the melt. However, its relation between the growth rate and the annealing temperature is quite different from that of the growth of polymer crystals: the growth rate increases with the annealing temperature in the thickening case while it decreases with the crystallization temperature in the crystallization case. It indicates that there is an activation process rather than a nucleation process during thickening, which has been attributed to the chain sliding diffusion within the folded-chain crystals.

**Keywords** Thin film crystallization, Folded-chain crystal, Thickening, Growth kinetics

\* Corresponding author: Yi-xin Liu, E-mail: lyx@fudan.edu.cn