

一个低分子量聚氧化乙烯从亚稳态的折叠链片晶向稳态的 伸直链片晶转化增厚过程的研究*

夏楠 唐雄峰 温笑菁 张国梁 翟雪梅 王维**

(南开大学化学高分子研究所软材料研究室 功能高分子教育部重点实验室 天津 300071)

摘要 报道分子量为 5000 的聚氧化乙烯(PEO)从熔融态淬火到液氮温度后形成的两次链折叠(2-FC)片晶增厚过程的研究结果.在升温和恒温条件下,采用小角 X 射线散射(SAXS)在位地跟踪了 2-FC 片晶增厚成一次链折叠(1-FC)和进一步成为伸直链(EC)片晶的增厚过程.通过对 SAXS 数据以及它们的一维相关函数的数据的分析,发现在 52℃ 以下,2-FC 片晶主要增厚为 1-FC 片晶;在 52℃ 以上,2-FC 片晶则主要增厚为 EC 片晶;在 58℃ 到 EC 片晶的熔点的温度区域里,已经形成的 1-FC 片晶还会熔融,完全转化为 EC 片晶.利用偏光显微镜(PLM)和扫描电子显微镜(SEM)观察晶体的形貌,比如球晶,获得的研究结果表明,没有发生大范围的晶体破坏后再形成的变化,也就是说片晶的增厚过程是一个发生在球晶内部的薄片晶熔融后转化为厚片晶的过程.

关键词 聚氧化乙烯,片晶,增厚,小角 X 射线散射

高分子链具有尺寸大和显著的各向异性形状的特征,导致了在熔融态里形成特殊的缠结结构,具有特定的链状分子的蛇形运动模式,赋予高分子材料特殊的性能.复杂的高分子结晶和熔融过程就与这种链的特征结构密切相关^[1-6].通常,结晶高分子只能在较为远离热力学平衡的过冷条件下才结晶,结晶的过程受动力学控制,长的高分子链通过链的多次折叠形成折叠链片晶,其厚度通常远小于完全伸展开的链长度.本领域前人的研究已经清楚地表明,聚合物在过冷条件下形成一定厚度的折叠链片晶,并且,随着过冷度的减小片晶厚度逐渐增加,在接近平衡熔点温度下将形成伸直链片晶^[5].这就说明,相对于处于平衡态的伸直链片晶,在一定过冷度下形成的折叠链片晶处于一个形态亚稳定的物理形态,因此折叠链片晶是研究从形态亚稳态转变到形态稳态过程的一个理想体系.实验上,首先在低于结晶的平衡熔点下让样品结晶,然后在高于结晶的温度下再处理样品,就可以观察到片晶厚度的增加,过程表现为折叠链片晶的折叠次数不断的减少,最终可以成为稳态的折叠次数为零的伸直链片晶^[5].在很多结晶聚合物中都观察到片晶增厚的现象.这样的

研究课题具有重要的科学和应用研究意义,已经成为了聚合物结晶领域中的一个重要研究方向^[7-46].

通常,活性负离子聚合反应制备的聚合物具有分子量可控和分布窄的特性.用这种方法制备的聚氧化乙烯(PEO)的分子量可以在大的范围内调节,并且具有窄的分子量分布和规整的链结构,因此,PEO 是研究高分子结晶的最理想体系之一.在过去的几十年里,对 PEO 的结晶行为、结构和形态进行了大量的研究^[5,7-9,11,12,15,19-28].报道的结果已经表明,当分子量小于 10000 时,PEO 会形成链折叠数为整数的片晶,折叠数目取决于过冷度.小角 X 射线散射(SAXS)是表征 PEO 等结晶聚合物中形成的片晶结构的最有效的方法之一.对于含有折叠数为整数片晶的 PEO 样品,实验上能够观察到与周期性排列有关的多重散射峰.在程正迪与合作者的一系列的研究工作中,他们发现在较低的结晶温度(即大过冷度)下形成具有高折叠数的薄片晶;在升高温度时会发生片晶增厚和减薄,最终随着温度的增加到接近平衡熔点时,形成伸直链片晶^[20-23].Chen 等对 PEO 超薄膜片晶在云母表面上的增厚形貌转变

* 庆祝沈家骢院士 80 华诞专稿;2011-01-04 收稿,2011-02-15 修稿;国家自然科学基金(基金号 20874053)资助项目;** 通讯联系人,
E-mail:weiwang@nankai.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10391

和增厚动力学也进行了研究^[24,25]. 这些结果说明 PEO 片晶会从较不稳定的亚稳态过渡到较为稳定的亚稳态, 最终达到稳定的平衡态. 研究结果的重要物理意义在于能够用于阐明结晶聚合物中片状晶体发生的 Ostwald 熟化效应的特点^[47,48]. 在过去的几年里, 我们采用原子力显微镜 (AFM) 和 SAXS 观察了分子量为 5000 PEO 片晶的增厚过程^[26-28]. AFM 观察发现在硅片表面形成了多次折叠的单层片晶, 随着温度的升高, 片晶逐步增厚, 最终会在结晶的熔点前形成伸直链的片晶^[26]. 在研究中还观察到了薄片晶的熔融, 然后向厚的片晶迁移, 加入到厚的片晶中, 形成更加稳定的结晶形态, 阐明了聚合物片晶的 Ostwald 熟化效应的机理, 即薄片晶熔融和在厚片晶再结晶的机理. 我们也用 SAXS 研究了本体样品的增厚过程, 发现在 10℃ 结晶的本体样品中形成了一次折叠链的片晶, 并研究了从一次折叠链到伸直链片晶的增厚过程^[28]. 在这篇文章中, 我们将主要采用 SAXS 方法进一步观察在 PEO 本体样品中二次折叠链片晶的增厚过程, 探索二次折叠链片晶在升温时向一次折叠链片晶和伸直链转化过程, 并阐明这两个具有不同稳定性状态的结构在转变时的竞争机理. 同时, 我们也利用偏光显微镜 (PLM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 观察 PEO 晶体形貌的变化情况, 说明是否发生了大于片晶厚度尺度的区域里晶体的熔融和再结晶的机理.

1 实验部分

1.1 实验材料

本工作使用从 Fluka 购买的 PEO 样品. 这个 PEO 的一端是羟基 (—OH), 另一端是甲基 (—CH₃). 利用 PEO 标样标定的凝胶渗透色谱 (GPC, Waters) 在 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂中测定了样品的数均分子量和分子量分布系数, 结果为 $M_n = 5000$ 和 $M_w/M_n = 1.05$. 同时也采用基质辅助激光解析电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS, Bruker Reflex II-TOF) 精确地测定了数均分子量 $M_n = 5000$ 和分子量分布系数 $M_w/M_n = 1.01$. 在结晶状态下, 这个 PEO 形成的伸直链片晶的厚度为 $L = l_m N = 31.6$ ^[11,12,16]. 具有不同折叠次数的片晶的厚度可以按照式子 $l(n) = L/(n + 1)$ 计算. 式中 n 折叠次数^[11,12]. 那么, 伸展、一次折叠、二次折叠、三次折叠、四次折叠和五次折叠链片晶的理论厚度分别为: $l(0) = 31.6$, $l(1) =$

15.8 , $l(2) = 10.5$, $l(3) = 7.9$, $l(4) = 6.3$ 和 $l(5) = 5.3$ nm. 在本研究中 EC (extended chain) 表示伸直链片晶, FC (folded chain) 表示折叠链片晶, 而 n -FC 则表示 n 次折叠链片晶.

1.2 实验仪器

小角 X 射线散射 (SAXS) 实验在德国马普聚合物研究所完成. 仪器的主要配置是旋转阳极 X 射线源 (Rigaku Mikro Max 007) 和二维探测器 (Bruker Histar). X 射线源的工作电压为 30 kV 和工作电流为 10 mA. X 射线的波长为 0.154 nm. 这个 X 射线源的光强度远大于普通的光源但小于同步辐射光源. 实验中, 每个测试能够在 30 min 内完成. 样品与检测器之间的距离是约 1800 mm. 样品是放置在样品室的加热器中, 温度能够控制在 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 范围内. 实验中是采用程序加热样品. 由于样品中形成周期排列的片晶结构, 采用经过洛伦兹 (Lorentzian) 校正的 SAXS 曲线 (Iq^2 versus q) 上的散射峰来确定峰的位置. 其中, $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, q 是散射矢量, 2θ 是散射角, λ 是 X 射线的波长.

采用了扫描电子显微镜 (LEO 1530 Gemini) 来完成某些样品的 SEM 观察. 在液氮中掰断按照实验要求进行结晶后的样品, 然后放入 SEM 仪器中观察断面的球晶形态. 观察中仪器的加速电压为 0.5 kV. 观察表面没有进行金属喷镀处理.

偏光显微镜 (PLM) 观察是在由一部热台 (LINKAM THMSE 600 型), 一台数码相机 (Moticam 1300 型) 和一台装有 Images Advanced 3.0 软件的计算机组成的偏光显微镜 (OLYMPUS BX51 型) 上完成. 热台可以实现最大为 ± 100 K/min 速率升降温. 在设定温度下温度的涨落小于 $\pm 0.1^\circ\text{C}$. 由数码相机和装有 Images Advanced 3.0 软件的计算机组成图象采集和存储系统能在每两秒钟采集并存储一幅 1024×768 像素的图像.

1.3 样品制备和实验过程

SAXS 实验的样品制备和实验过程如下: 将约 40 mg 的 PEO 样品封装在一个铝坩埚里, 加热到 75℃ 让样品熔融并恒温 10 min, 随即放入液氮中淬火 5 min, 取出后置于干燥器中逐渐恢复至室温. 图 1 所示为在位的 SAXS 实验中采用的升温 and 恒温实验过程. 在升温实验中, 在 38℃ 以下升温步长为 2℃, 而在 38℃ 以上升温步长为 1℃. 在每个温度下停留的时间为 30 min, 进行 SAXS 测定. 在进行完 SAXS 实验后某些样品被用于 SEM 观察.

PLM 实验的样品制备和实验过程如下: 将约

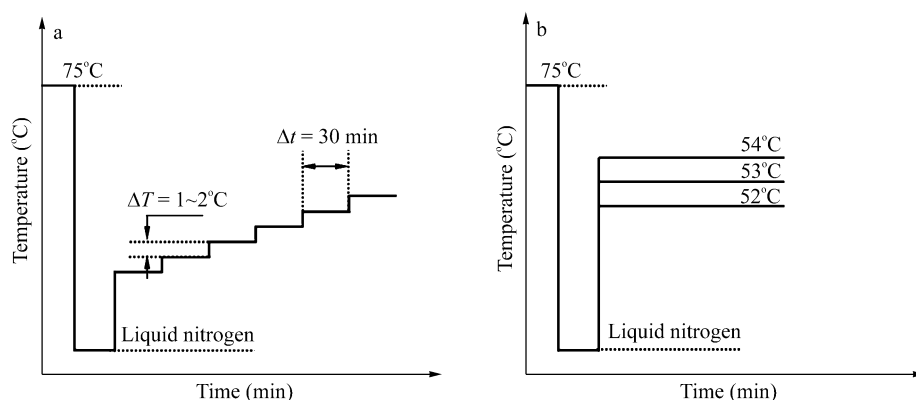


Fig. 1 Experimental conditions used in the SAXS measurements

Heating process (a) and thermostatic process (b)

1 mg 经真空干燥的样品置于 2 个盖玻片之间, 然后升温至 75°C 并停留 10 min 后压成厚度约 10 μm 薄膜试样, 再放入液氮中快速冷却, 最后样品按照 SAXS 实验中相同的处理条件进行处理, 并进行实时在位的观察.

2 结果与讨论

2.1 升温过程中片晶增厚过程

2.1.1 升温过程中在位 PLM 实验结果

图 2 所示为在升温过程中, 采用 PLM 观察的

熔融淬火后 PEO 样品的光学形态. 这些 PLM 照片表明在淬火后的 PEO 样品中观察到两个很小的球晶, 余下的区域里均是无法用 PLM 清楚地分辨结晶形态的碎小晶体. 进行这个观察的目的是表明, 在逐步加热到 60°C 后, 也没有观察到结晶形态的变化, 但能够感觉到穿过的偏振光的强度有所增加. 这就说明, 在逐步的升温观察过程中, 没有发生在 PLM 能够观察到的尺度范围内的任何结晶形态的变化.

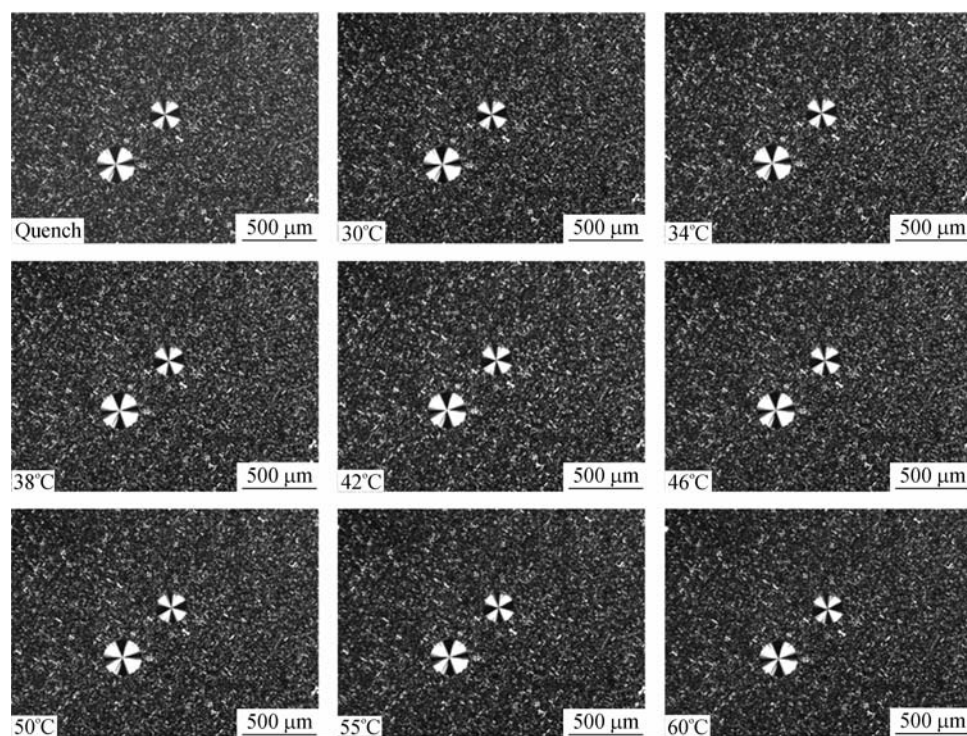


Fig. 2 PLM images showing crystallite evolution observed at heating process

2.1.2 升温过程中在位 SAXS 实验结果

图 3 所示为在位 SAXS 升温实验中,样品的 Iq^2 与 q 散射曲线随温度的变化情况.显然,散射曲线随温度发生了变化,而且明显变化发生在温度 $T > 50^\circ\text{C}$ 的区域.为此,分别讨论在 $T < 50^\circ\text{C}$ 和 $T > 50^\circ\text{C}$ 2 个区域里散射曲线随温度的变化情况.在升温初期 $T < 50^\circ\text{C}$ 区域里,以 $T = 30^\circ\text{C}$ 的散射曲线为例进行讨论.在 $T = 30^\circ\text{C}$ 时在 $q = 0.59$ 和 1.10 nm^{-1} 处观察到 2 个明显的散射峰,而且在 $q = 0.59 \text{ nm}^{-1}$ 处的散射峰强于在 $q = 1.10 \text{ nm}^{-1}$ 处的散射峰.2 个散射峰对应的长周期分别为 $d = 10.7$ 和 5.7 nm ,非常接近这个 PEO 样品折叠了 2-FC 和 5-FC 的理论片晶厚度 ($l(2) = 10.5$ 和 $l(5) = 5.3 \text{ nm}$).在这样的情况下,在 $q = 1.10 \text{ nm}^{-1}$ 处的散射峰可能是在 $q = 0.59 \text{ nm}^{-1}$ 处的散射峰的二次散射峰.在 $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 处观察到一个非常不明显的散射肩峰,它对应的长周期为 $d = 15.7 \text{ nm}$,非常接近样品折叠了 1-FC 的理论片晶厚度 ($l(1) = 15.8$).当温度从 $T = 30^\circ\text{C}$ 逐渐地升高 $T < 50^\circ\text{C}$ 的温度,这些散射峰的强度均略有增强.考虑到 $q = 0.59 \text{ nm}^{-1}$ 和 1.10 nm^{-1} 散射峰的 q 值比约为 1:2,能够得出结论:即样品中片晶主要为厚度为 10.7 nm 的 2-FC 片晶.

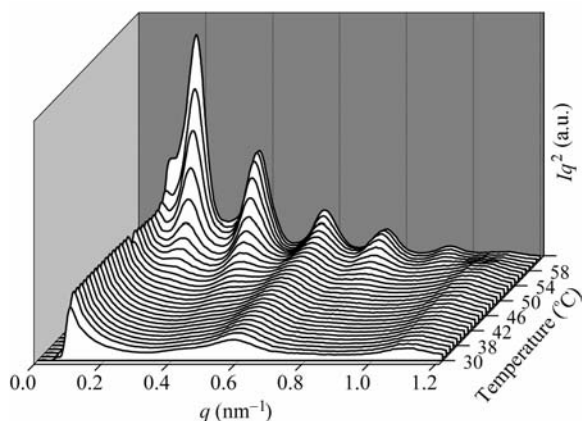


Fig. 3 SAXS results obtained during heating process

当温度达到 $T = 50^\circ\text{C}$ 时,可以观察到 SAXS 散射曲线上的明显变化:一是在 $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 处的散射弱肩峰演变成散射峰,二是在 $q = 0.20$ 和 0.78 nm^{-1} 开始出现新的散射峰.它们对应的长周期分别为 $d = 31.4$ 、 15.7 和 8.1 nm ,接近扩 EC、1-FC 和 3-FC 片晶的理论厚度 ($l(0) = 31.6$, $l(1) = 15.8$ 和 $l(3) = 7.9 \text{ nm}$).应该强调一点,

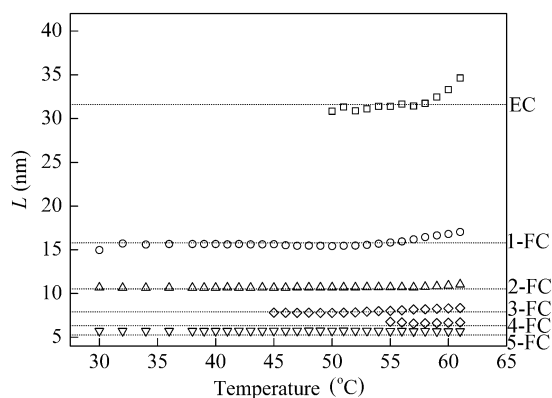
在 $T = 50^\circ\text{C}$ 时 $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 的散射峰的强度是强于在 $q = 0.20 \text{ nm}^{-1}$ 的散射峰的强度.当温度从 $T = 50^\circ\text{C}$ 开始进一步升高,能够清楚地看到 SAXS 散射曲线上在 $q = 0.20$ 、 0.40 、 0.59 、 0.78 、 0.93 和 1.10 nm^{-1} 处出现 6 个散射峰,它们对应的长周期为 31.4 、 15.8 、 10.7 、 8.0 、 6.8 和 5.7 nm ,比例为 1:2:3:4:5:6.在这个温度区域中,首先发现,在 $50^\circ\text{C} \leq T < 55^\circ\text{C}$ 的温度区域内,在 $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 的散射峰的强度仍然是强于在 $q = 0.20 \text{ nm}^{-1}$ 的散射峰的强度.但是,在 $55^\circ\text{C} < T < 61^\circ\text{C}$ 的温度区域内,在 $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ 的散射峰的强度迅速增加,散射强度是强于在 $q = 0.40 \text{ nm}^{-1}$ 的散射峰的强度.此时, $q = 0.59$ 、 0.78 和 0.93 nm^{-1} 的散射峰的强度也增强.只有 $q = 1.10 \text{ nm}^{-1}$ 的散射峰的强度逐渐减弱,最终在 $T = 60^\circ\text{C}$ 时消失.新散射峰出现和所有散射峰散射强度的变化表明了样品内部片晶结构的演变.

2.1.3 升温过程中片晶长周期与温度的关系

图 4 所示为在升温过程中,SAXS 曲线上的散射峰对应的长周期(L)与温度(T)的关系.图中的虚线表示 EC 和 n -FC 的理论片晶厚度.在升温过程中,SAXS 曲线上的出现散射峰个数是不同的.在 59°C 以下,散射峰对应的长周期在升温过程中几乎没有变化,基本上与这个 PEO 分子链的理论片晶厚度基本一致: $31.6(n = 0)$ 、 $15.8(n = 1)$ 、 $10.5(n = 2)$ 、 $7.9(n = 3)$ 、 $6.3(n = 4)$ 和 $5.7(n = 5) \text{ nm}$.当温度为 59°C 时,散射峰的长周期逐渐上升,可能是由于片晶熔融导致无定形区域增加而造成的.值得一提的是,这并不表明在这个样品中就存在所有厚度的片晶,即可能会存在低折叠次数片晶的多次散射峰.在前面已经提到,使用样品在初始状态主要由 2-FC 片晶构成,那么在升温过程中,体系将向更加稳定的状态发展,形成热力学更加稳定的厚的 EC 和 1-FC 片晶.

2.1.4 升温过程中片晶散射强度与温度的关系

按照在先前文章中报道的方法,利用 Lorentzian 函数对 SAXS 升温曲线进行了分峰,然后计算与片晶散射峰表观强度有关的每个峰的面积,并与温度作图,结果如图 5 所示(值得一提的是得到的峰面积事实上就是一个正比于散射不变量的量.这个散射不变量的变化反映了在使用的散射条件下样品中散射单元的数量上的变化.在研究的体系中,反映片晶结构的增加或者减少).首先,在 $T < 55^\circ\text{C}$,2-FC 片晶散射峰的面积大于

Fig. 4 Plot of L - T

L is the long period obtained from all the scattering peaks and T is the temperature at which the SAXS experiment was carried out.

EC 和 1-FC 散射峰的面积,再次说明 2-FC 片晶是主要的结构.其次,在 $T < 50^\circ\text{C}$ 2-FC 片晶散射峰的面积基本是常数,但是 $T > 50^\circ\text{C}$ 它的面积逐渐减小.对于 1-FC 散射峰,它的面积在 $T < 58^\circ\text{C}$ 时逐渐增加,但在 $T > 58^\circ\text{C}$ 时开始减小.值得一提的是,在 $T = 55^\circ\text{C}$ 时 1-FC 散射峰的面积超过了 2-FC 片晶散射峰的面积.最后,在 $T = 50^\circ\text{C}$ 时开始出现 EC 片晶散射峰,其面积在 $T > 50^\circ\text{C}$ 迅速增加,在 $T = 57^\circ\text{C}$ 成为强度最强的散射峰,直到接近熔点的 61°C . 这些变化应该能够说明以下几点:(1) 在 $T < 50^\circ\text{C}$ 的温度区域,2-FC 片晶是主要片晶;(2) 在 $T < 58^\circ\text{C}$ 的温度区域 1-FC 片晶在逐渐地生长,但在 $T > 58^\circ\text{C}$ 后就会熔融;(3) 在 $T = 50^\circ\text{C}$ 开始形成 EC 片晶,并在 $T > 57^\circ\text{C}$ 以后成为主要的片晶结构.

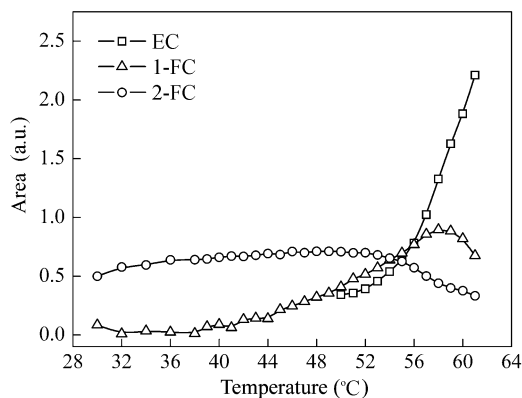


Fig. 5 Plots of the areas of the scattering peaks corresponding to EC, 1-FC and 2-FC lamella against temperature at which the SAXS experiment was carried out

2.1.5 升温过程中一维相关函数与温度的关系

在前面已经提到 EC、1-FC 和 2-FC 片晶厚度可以由 $l(n) = L/(n+1)$ 确定,理论值为 $l(0) = 31.6$ 、 $l(1) = 15.8$ 和 $l(2) = 10.5$ nm,比值为 3:2:1. 在采用 SAXS 研究这个 PEO 样品规整排列片晶的结构时,有可能出现下面的复杂状况:EC 片晶的二次散射峰与 1-FC 片晶的一次散射峰基本重叠;1-FC 片晶的二次散射峰与 2-FC 片晶的一次散射峰基本重叠;以及 EC 片晶的二次散射峰与 1-FC 片晶的一次散射峰重叠和 1-FC 片晶的二次散射峰基本重叠等.虽然一个散射峰的多次散射峰的强度只有一次峰的 $1/n^2$,但是在利用散射峰的强度来分析 EC、1-FC 和 2-FC 片晶的形成或者熔融时仍然会相当程度的影响.为了进一步理清在升温过程中 EC、1-FC 和 2-FC 片晶形成与熔融,利用了一维相关函数方法对它们散射曲线进行了分析.具有层状片晶结构的一维相关函数 $\gamma_1(x)$ 的表达式是:

$$\gamma_1(x) = \frac{\int_0^\infty I(q) q^2 \cos qx dq}{\int_0^\infty I(q) q^2 dq} \quad (1)$$

从这个方程可以看出 $\gamma_1(x)$ 是归一化的,其值范围为 $-1 \leq \gamma_1(x) \leq +1$. 通常,在 $\gamma_1(x)$ - x 的作图上会出现与周期结构的特征尺寸相对应的峰,证明存在这样的周期结构,而峰值越高就说明周期结构规整性越高.

本工作中,将图 3 的 SAXS 散射曲线按照方程(1)进行处理,得到在不同温度下的 $\gamma_1(x)$ - x 的作图(见图 6). 在温度逐渐升高时,一维相关函数上峰高的减弱说明相对应结构的周期性正在变坏;反之,对应结构的周期性则就会变得更好.具体到由片晶组成的周期性结构,周期性变坏说明这种片晶逐渐地熔融了,而变好则说明这样的结构正在逐渐地形成.

图 6(a) 和 6(b) 所示分别为在 $30^\circ\text{C} \leq T \leq 49^\circ\text{C}$ 和 $50^\circ\text{C} \leq T \leq 61^\circ\text{C}$ 的一维相关函数 $\gamma_1(x)$ 的结果. 在 $30^\circ\text{C} \leq T \leq 49^\circ\text{C}$ 的温度区域内,图 6(a) 表明在 $x = 11.5$ 、 17.3 和 23.0 nm 一维相关函数上有明显的峰. $x = 23.0$ nm 的峰应该是 $x = 11.5$ nm 峰的二次振荡峰,就说明样品中存在厚度为 11.5 和 17.3 nm 的片晶. $x = 11.5$ 和 17.3 nm 与 SAXS 曲线上长周期为 10.7 和 15.5 nm 的散射峰基本相对应.从峰的高度可以看出, $x = 11.5$ nm 峰远强于 $x = 17.3$ nm 峰.这个一维

相关函数方法的分析结果意味着厚度为 11.5 nm 结构的周期性最好, 17.3 nm 结构的周期性次之, 也说明了在样品中厚度为 11.5 nm 周期排列的片晶是主要的结构. 图 6(a) 中的插图表明在 $x = 11.5$ 和 17.3 nm 两个峰高度随着温度的升高变化规律, 并且在 $30^\circ\text{C} \leq T \leq 49^\circ\text{C}$ 内, 这样的结构没有重大的变化. 当从 $T = 30^\circ\text{C}$ 上升到 $T = 49^\circ\text{C}$, 在 $x = 11.5$ nm 的峰高度从 0.27 (虚线) 下降到 0.22 (点线), 而 $x = 17.3$ nm 的峰高度从 0.011 (虚线) 上升到 0.028 (点线), 这些表明 11.5 nm 结构的周期性变差了, 而 17.3 nm 结构的周期性变好了. 言外之意, 2-FC 片晶或多或少地熔融了, 而 1-FC 片晶正在不断地形成.

图 6(b) 表明了 $50^\circ\text{C} \leq T \leq 61^\circ\text{C}$ 利用一维相关函数 $\gamma_1(x)$ 分析的结果. 图 6(b) 中的两个插图里, 虚线表明 $T = 50^\circ\text{C}$ 的结果, 而点线表明

$T = 61^\circ\text{C}$ 的结果. 显然, 在温度逐渐升高时, $x = 11.5$ nm 处的峰快速地从 0.15 减弱到 -0.2, $x = 17.3$ nm 处的峰先是略有增强但后由减弱, 而在 $x = 32.1$ nm 处的峰却从 0.05 逐渐地变强到 0.29. 这些结果表明在 $50^\circ\text{C} \leq T \leq 61^\circ\text{C}$ 内 11.5 nm 结构的周期性变得更差了, 而 32.1 nm 结构形成了而且周期性愈来愈好. 言外之意, 2-FC 片晶基本上熔融了, 而 EC 片晶形成后也在不断地生长. 基于这些一维相关函数方法分析的结果, 能够得出这样的结论: 在 $30^\circ\text{C} \leq T \leq 49^\circ\text{C}$ 时, 主要是 2-FC 片晶; 在 $50^\circ\text{C} \leq T \leq 61^\circ\text{C}$ 时有 2-FC 片晶的生长与熔融; 在 $50^\circ\text{C} \leq T \leq 57^\circ\text{C}$ 时 1-FC 片晶形成并生长, 但是在 $57^\circ\text{C} \leq T \leq 61^\circ\text{C}$ 时它们逐渐地熔融了; 在 $50^\circ\text{C} \leq T \leq 61^\circ\text{C}$ 时 EC 片晶在不断的形成, 而且在 61°C 以前成为主要的周期性排列的片晶结构.

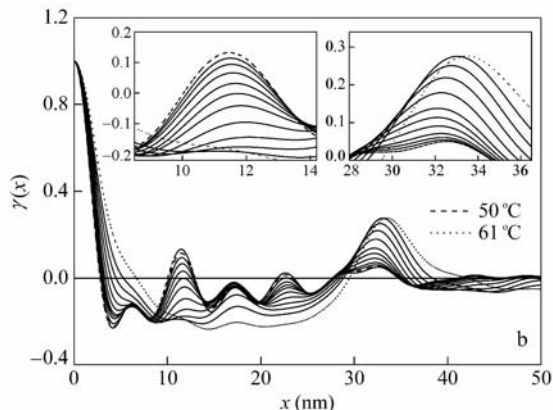
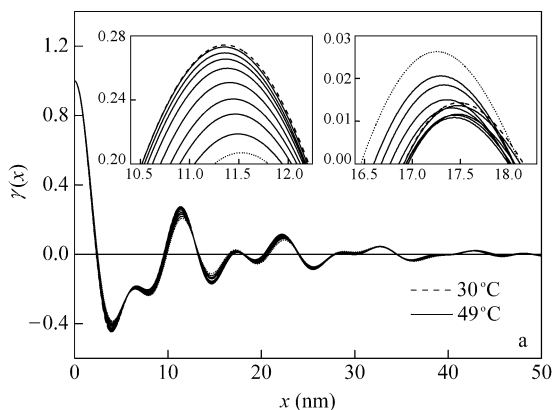


Fig. 6 One-dimensional correlation function within $30^\circ\text{C} \leq T \leq 49^\circ\text{C}$ (a) and $50^\circ\text{C} \leq T \leq 61^\circ\text{C}$ (b)

2.2 恒温过程中片晶增厚过程

前面一节已经表明在逐步升温过程中, 在 $30^\circ\text{C} \leq T \leq 61^\circ\text{C}$ 内 2-FC 片晶逐步的熔融, 1-FC 片晶的形成、生长又熔融和 EC 片晶的形成. 在每一个温度, 停留的时间为 30 min. 在这样的时间范围内, 很难知道是否能够达到体系的稳态. 为此需要进行恒温退火实验. 在本研究中特别关心 1-FC 和 EC 片晶形成的温度. 基于前面的升温实验的结果, 本研究将报道恒温退火温度选择在 52°C 、 53°C 和 54°C 下的结果.

2.2.1 恒温退火过程中在位 PLM 实验观察

将夹在两片载玻片之间的 PEO 样品熔融后在液氮中淬火, 然后放置在预热到 54°C 热台上, 通过 PLM 在位观察 PEO 晶体随时间的变化情况, 如图 7 所示. 与图 2 所示的结果基本相似, 这些 PLM 照片表明在淬火后的 PEO 样品中除了两

个很小的球晶外, 其它区域里均是无法分辨结晶形态的碎小晶体. 在 54°C 下退火后, 也没有观察到结晶形态的变化. 这个观察同样说明, 在 54°C 下退火时, 没有发生在 PLM 能够观察到的尺度范围内的任何结晶形态的变化.

2.2.2 恒温退火前后 SEM 观察晶体形貌

为了进一步确定在恒温退火过程中晶体是否有变化, 利用 SEM 观察了退火前后晶体的形貌特征. 图 8(a) 和 8(b) 为在 54°C 退火前后 PEO 晶体在 SEM 下观察到的球晶形貌, 显示平均尺寸为几到十几个微米、具有多面体特征的球晶外部轮廓. 球晶间的界面也清晰可见. 比较两张 SEM 照片可以看出, 在 54°C 退火 6 h 前后, 球晶的形貌基本相同, 统计上尺寸也一致. 相对于 PLM 观察, SEM 观察的分辨率提高了接近两个数量级, 但仍然无法看见球晶在退火观察中发生了任何明显的变化.

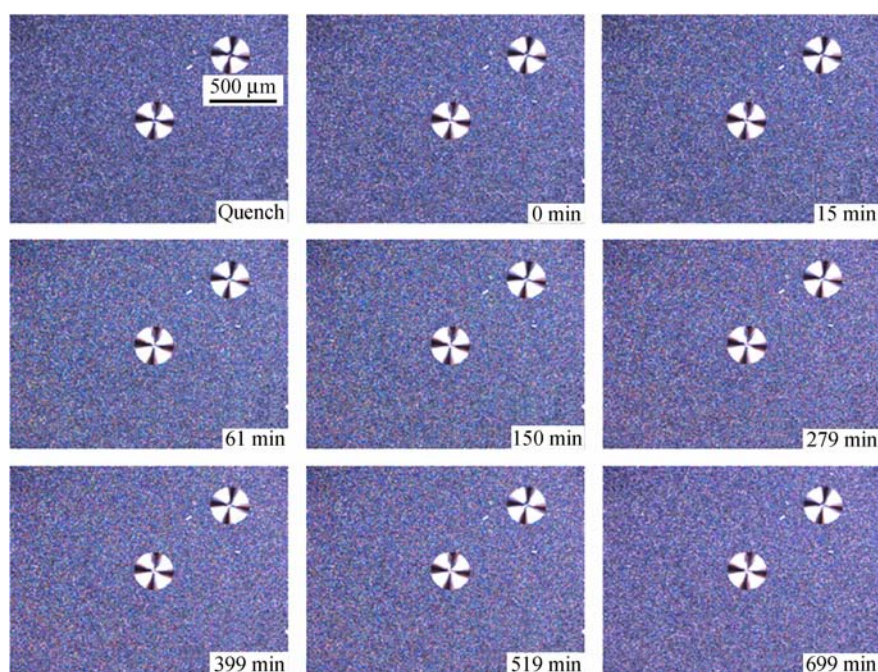


Fig. 7 PLM images showing crystallite evolution observed at 54°C



Fig. 8 SEM observation of PEO spherulites before (a) and after (b) annealing at 54°C for 6 h

2.2.3 恒温退火过程中在位 SAXS 实验结果

升温 SAXS 表征已经说明,在 52°C 以上结构开始发生明显的变化.为此,将样品从室温快速升温至 52°C、53°C 和 54°C,进行在位 SAXS 实验.图 9(a)到 9(c)表明了在这 3 个温度下散射曲线随退火时间的变化情况.在 3 个恒温退火过程中,能够观察到 SAXS 曲线上在 $q = 0.19$ 、 0.37 、 0.56 、 0.74 、 0.92 和 1.12 nm^{-1} 的位置存在 6 个散射峰,它们的比值为 1:2:3:4:5:6,说明生成了非常有规律地排列的层状片晶结构.在这 3 个温度下能够清楚地看见,在 $q = 0.19$ 、 0.37 和 0.56 nm^{-1} 处

长周期为 32.5、16.8 和 11.2 nm 的片晶散射峰相对强度明显的变化.

在 52°C 下退火时,随着时间的增加,在 $q = 0.19 \text{ nm}^{-1}$ 出现了的散射峰,但强度的变化非常弱.然而,在 $q = 0.37 \text{ nm}^{-1}$ 散射峰强度明显地增加,大约在 150 min 后超越了在 $q = 0.56 \text{ nm}^{-1}$ 的散射峰强度,成为最高的散射峰,并继续增加.在 $q = 0.56 \text{ nm}^{-1}$ 的散射峰强度在整个时间范围内的强度基本不变,反映了厚度为 16.8 nm 的片晶在不断地生长.在 53°C 下退火时,随着时间的增加,在 $q = 0.19$ 和 0.37 nm^{-1} 散射峰强度都明显地增加,似乎 $q = 0.37 \text{ nm}^{-1}$ 散射峰强度变化得更加快一些.相对而言,在整个时间范围内 $q = 0.56 \text{ nm}^{-1}$ 的散射峰强度变化并不十分明显,反映了厚度为 32.5 和 16.8 nm 的片晶都在不断地生长.在 54°C 下退火时,随着时间的增加,在 $q = 0.19$ 和 0.37 nm^{-1} 散射峰强度都明显地增加,但此时 $q = 0.19 \text{ nm}^{-1}$ 散射峰强度变化得更加快了,其强度也大于 $q = 0.37 \text{ nm}^{-1}$ 散射峰强度.大约在 250 min 两个峰的变化基本停止.在这个温度下,在时间为 100 min 内在 $q = 0.56 \text{ nm}^{-1}$ 的散射峰强度增加了.这些反映了厚度 32.5 nm 片晶生长速度大于厚度为 16.8 nm 片晶生长速度.

2.2.4 恒温退火过程中片晶长周期与退火时间的关系

通过在位 SAXS 曲线上散射峰位置可以计算

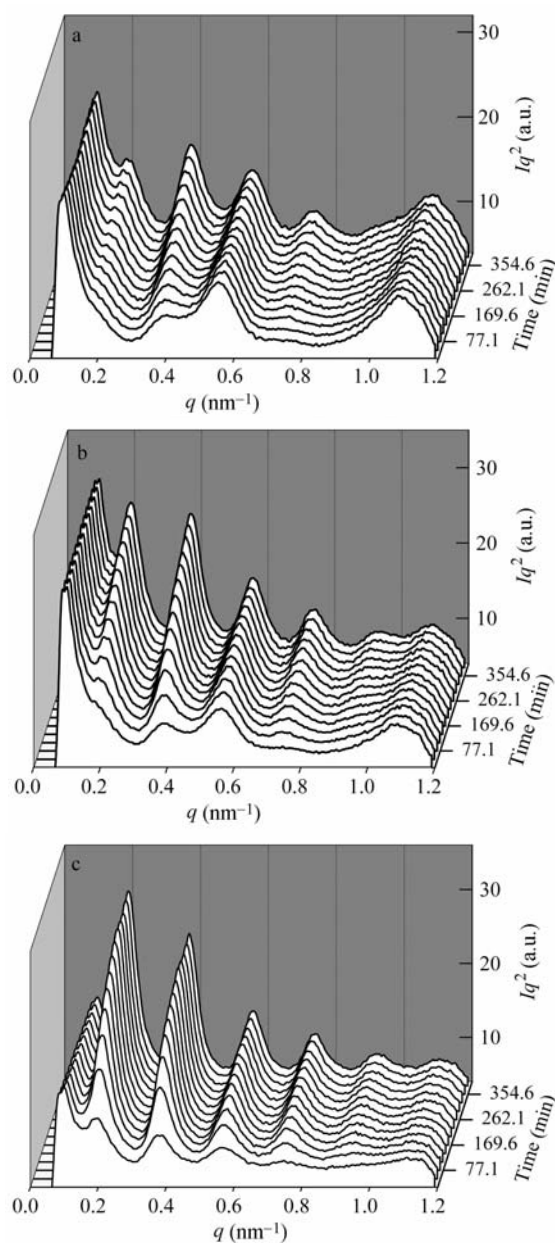


Fig. 9 SAXS results obtained during annealing at 52°C (a), 53°C (b) and 54°C (c)

出各自散射峰对应的长周期, 结果为 32.6、16.6、11.2、8.5、6.7 和 5.8 nm. 图 10 所示在 52°C 和 54°C 下退火时, 长周期随时间的变化情况, 表明退火时间和温度的变化对长周期的影响较小.

2.2.5 恒温退火过程中片晶散射强度与退火时间的关系

按照前面提到的方法, 对 SAXS 曲线进行了定量分析, 研究在恒温退火过程中散射强度 (即峰面积) 随时间的变化规律. 我们对在位 SAXS 实验获得的散射曲线全部进行了拟合. 由于伸直链片晶的散射峰会在散射曲线上出现多次散射, 折

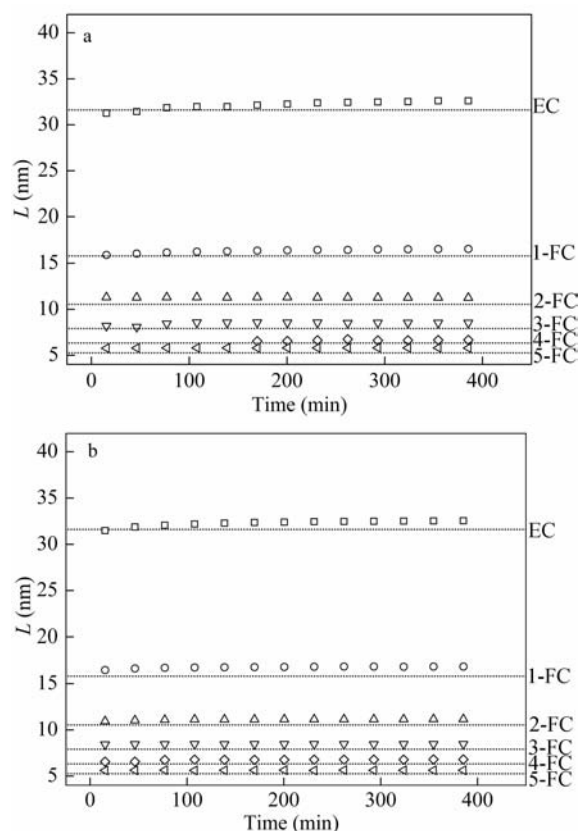


Fig. 10 Plots of $L-t$ at 52°C (a) and 54°C (b)

叠链片晶散射面积均扣除包含在其中的多次散射面积 (一个散射峰的多次散射峰的强度只有一次峰的 $1/n^2$). 由于在 54°C 下, $q = 0.19$ 和 0.37 nm^{-1} 处的变化最明显, 我们将研究这个温度下的结构变化情况. 图 11 为在 52°C、53°C 和 54°C 退火过程中, EC、1-FC 和 2-FC 片晶散射强度随时间的变化情况. 图 11(a) 表明在 52°C 下, 在实验的时间范围内, 2-FC 片晶散射强度强于 EC 和 1-FC 片晶散射强度, 但随时间的增加 2-FC 片晶散射强度缓慢地减弱, 而 EC 和 1-FC 片晶散射强度则缓慢地增强. 可以说 2-FC 片晶在慢慢地消失, EC 和 1-FC 片晶在慢慢地生成, 但是, 2-FC 片晶仍然是主要的结构. 图 11(b) 表明在 53°C 下在大约 $t < 170 \text{ min}$ 以前 2-FC 片晶散射强度强于 EC 和 1-FC 片晶散射强度, 但是在大约 $t > 170 \text{ min}$ 以后, EC 片晶散射强度强于 2-FC 片晶散射强度, 随时间的增加 2-FC 片晶散射强度缓慢地减弱, 而 EC 和 1-FC 片晶散射强度则较快地增强. 可以说, 在实验的时间范围内, 在大约 $t < 170 \text{ min}$ 以前 2-FC 片晶仍然是主要的结构, 而在大约 $t > 170 \text{ min}$ 以后, EC 和 1-FC 片晶就逐渐成为主要的结构. 图 11(c) 表明在 54°C 下在 $t < 200 \text{ min}$ 以前 EC 和

1-FC 片晶散射强度随时间的增加而增加,说明这两种片晶正在不断的形成. 在 $t > 200$ min 后基本上趋近一个平衡值,说明这两种片晶正在不断已经不再增长了. 在整个恒温退火过程中,2-FC 片晶散射强度随时间的增加而减小,说明这种片晶正在不断的消失或者熔融.

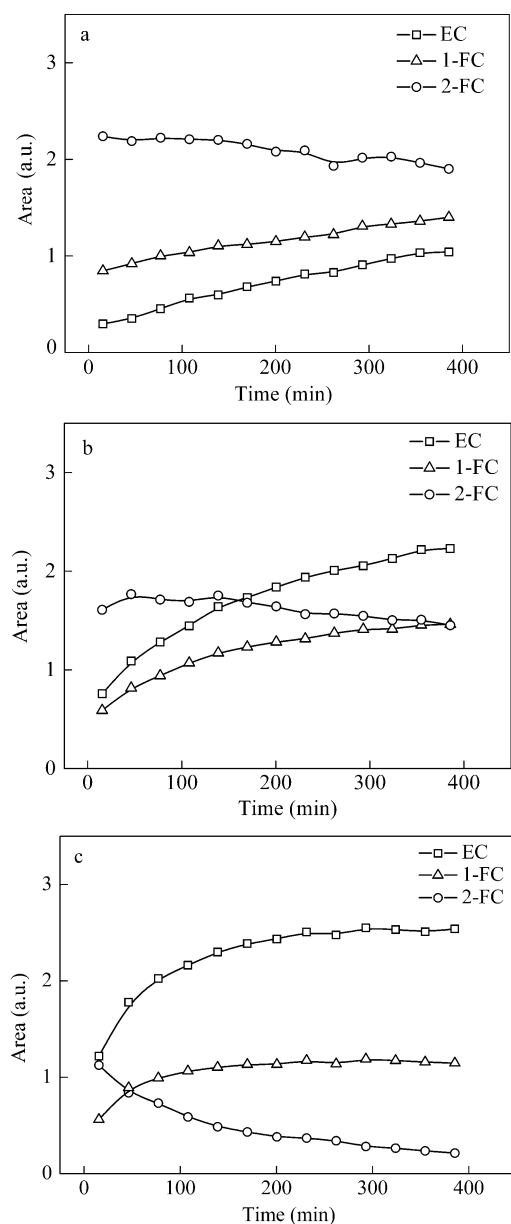


Fig. 11 Plots of the areas of the scattering peaks corresponding to EC, 1-FC and 2-FC lamella against time at 52°C (a), 53°C (b) and 54°C (c)

在图 12 中,比较了在这 3 个退火温度下,EC (图 12a) 和 2-FC (图 12b) 片晶随退火时间的变化规律. 在 3 个退火温度下 EC 片晶(包括没有给出的 1-FC 片晶)的散射强度的增加幅度大于或者远大于 2-FC 片晶散射强度的减弱幅度,这也就

意味着在快速淬火样品中可能有些未结晶的大分子结晶成为 EC 和 1-FC 片晶. 另外,也要注意,随着退火温度从 52°C 增加的 54°C, EC 片晶的散射强度的增加速度和 2-FC 片晶散射强度的减弱速度明显加快了.

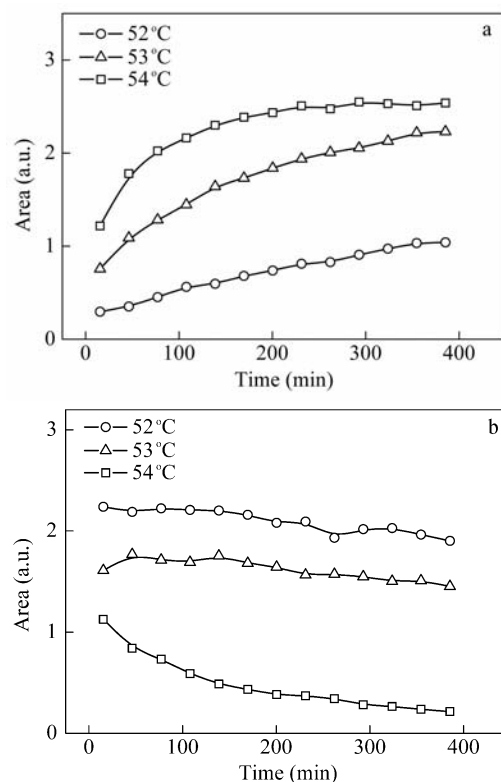


Fig. 12 Plots of the areas of the scattering peaks corresponding to EC (a) and 2-FC (b) lamella against time at 52°C, 53°C and 54°C

2.2.6 恒温退火过程中一维相关函数与退火时间的关系

为了进一步了解在恒温退火过程中,各种厚度片晶熔融和生长的情况,我们同样对 SAXS 曲线进行了一维相关函数处理. 图 13 所示为在 52°C、53°C 和 54°C 下恒温退火过程中 SAXS 曲线的一维相关函数随退火时间的变化情况. 能够看到散射曲线上 $q = 0.19, 0.37$ 和 0.56 nm^{-1} 散射峰的长周期 32.6、16.8 和 11.2 nm 与相关函数曲线上 $x = 33.6, 17.7$ 和 11.8 nm 峰值基本相对应. 由此推断,相关函数曲线上其余峰是这些峰的二次或多次振荡;而原 SAXS 曲线上其余散射峰均为二次或多次散射峰. 也就是说,在恒温退火过程中结晶体系中存在或者生成了 EC、1-FC 和 2-FC 片晶. 随着退火时间的增加,相关函数曲线的峰表现出不同的变化规律. 在这 3 张图中,都插入

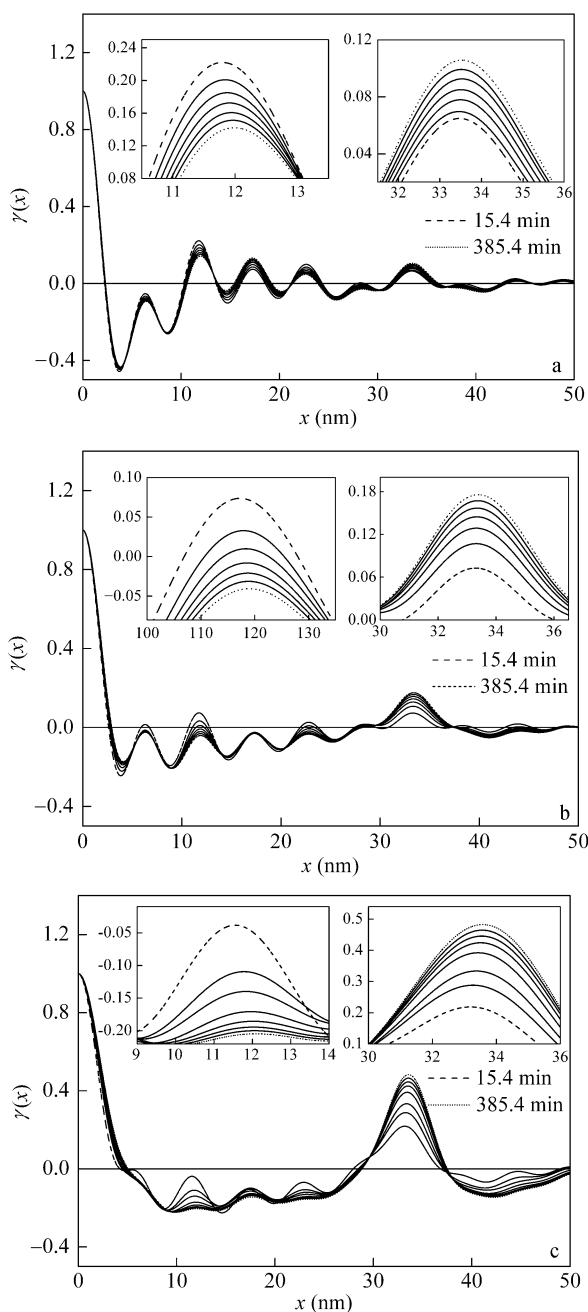


Fig. 13 One-dimensional correlation functions obtained when annealed at 52°C (a), 53°C (b) and 54°C (c)

了2张放大的图,其中右面插图详细地表明随着退火时间的延长 $x = 33.6$ nm 峰强度的变化,而左面插图清晰地表明随着退火时间的延长 $x = 12.1$ nm 峰强度的变化. 研究这3张图峰的高度的变化,能够得到下面的结果:在 52°C 下, $x = 11.8$ nm 峰的强度最强. 在退火时间从 15.4 min 延长到 385.4 min 后,它的强度从 0.22 (虚线) 逐渐下降到 0.14 (点线),而 $x = 33.6$ nm 峰的强度从 0.06 (虚线) 逐渐上升到 0.10 (点线). 在 53°C

下, $x = 33.6$ nm 峰的强度已经强于 $x = 11.8$ nm 峰,成为最强峰. 在相同的退火时间里,它的强度从 0.07 (虚线) 逐渐上升到 0.18 (点线) 强度,而 $x = 11.8$ nm 峰的从 0.07 (虚线) 逐渐下降到 -0.04 (点线). 在 54°C 下, $x = 33.6$ nm 峰的强度远强于 $x = 11.8$ nm 峰,成为最突出的强峰. 在相同的退火时间里,它的强度从 0.24 (虚线) 逐渐上升到 0.48 (点线),而 $x = 11.5$ nm 峰的强度从 -0.01 (虚线) 逐渐下降到 -0.20 (点线). 这些结果都肯定地说明,在3个退火温度下,都已经生成了厚度为 33.6 nm 的片晶,并且它的周期性越来越好,而 11.8 nm 的片晶的周期性越来越差. 也就是说,33.6 nm 的片晶在不断的生长并排列成有序、整齐、片晶结构,而 11.8 nm 的片晶在不断的熔融. 非常值得一提的是,图 13 的一维相关函数处理结果以及图 9 的 SAXS 结果都表明了,52°C 是在一个临界温度. 低于 52°C,基本上不能形成 EC 片晶.

2.3 片晶形成和增厚机理探讨

以上的实验结果和分析主要是报道了从 30°C 逐步升温到 61°C 和在 52°C、53°C 和 54°C 下恒温退火的条件下,利用 SAXS 研究主要含有 2-FC 片晶样品增厚为 1-FC 和 EC 片晶的过程和利用 PLM 以及 SEM 观察这些过程中的结晶形貌的变化. 在这一节里我们将讨论片晶增厚的机理.

2.3.1 升温过程中片晶增厚过程

根据实验中获得的 1-FC、2-FC 和 EC 链片晶散射强度的变化,将升温过程分为 4 个区域:30 ~ 50°C 区间为 T -I 区, 50 ~ 52°C 区间为 T -II 区, 53 ~ 58°C 区间为 T -III 区,以及 59 ~ 61°C 区间为 T -IV. 在 T -I 和 T -II 温度区域内,1-FC 和 2-FC 片晶的散射峰面积均随温度的上升而增加. 温度区域 T -I 与 T -II 别在于,在 49°C 以上, SAXS 曲线开始出现对应的长周期为 30.8 nm 的 EC 片晶的散射峰,表明在这个温度以上才开始形成 EC 片晶. 在 T -I 温度区域内,虽然热力学驱动力不能促成 EC 片晶的生成,但由于升温速率较低,在这个温度范围内的热能足以调整或者消除片晶内部和表面分子链构象的缺陷,以及促使一部分处于无定形区的链段排入 1-FC (或者 2-FC) 晶区. 为此,实验上观察到它的散射强度逐渐增加.

在 T -II 温度区域内, SAXS 曲线出现了对应于长周期为 30.8 nm 的 EC 片晶的散射峰,表明在这样的温度下才能形成 EC 片晶. 由于在液氮

中淬火样品基本上不含 EC 片晶,为此它的形成来自于 2-FC 片晶增厚过程或者是处于无定形状态分子的结晶. 应该注意到,在位的 PLM 和 SEM 观察中未发现有较大尺度下的熔融或者结晶形成的现象,也表明 EC 或者 1-FC 片晶的形成是通过在 SEM 已经观察到的球晶内部分子链的协同运动进行的.

在 T -III 温度区域内,最为显著的特点是 SAXS 曲线表明 2-FC 片晶散射强度下降了,一维相关函数分析表明周期性变差了,说明在这个温度区域里这样的片晶的含量减少以及片晶与无定形层交替排列结构的完整性恶化,也就是说 2-FC 片晶逐渐地消失了. 与 2-FC 片晶变化趋势完全相反,在 T -III 温度区域内,SAXS 曲线表明 1-FC 和 EC 片晶散射强度增加,相应的一维相关函数分析表明周期性变好,说明在这个温度区域里这样片晶的含量正在增加以及片晶与无定形层交替排列结构的完整性不断地完善. 这些结果能够说明,处于亚稳态的 2-FC 片晶消失后逐渐地转变为较稳定的亚稳态 1-FC 和热力学最稳定的 EC 片晶. 在此,最有兴趣的问题是薄片晶如何转变为厚的片晶的. PLM 在位观察结晶织构和 SEM 观察 54℃ 退火样品前后的球晶形态均未发现有球晶的熔融和重新形成的现象,为此,我们相信观察到的变化是发生在球晶内部的薄的片晶熔融,然后重新结晶形成厚片晶的增厚过程. 对于 PEO,这样的增厚现象已有研究. 从热力学的角度考虑,厚片晶比薄片晶稳定. 自然地,较不稳定的亚稳态 2-FC 片晶就会逐渐地转变为较稳定的亚稳态 1-FC,以及最终成为热力学最稳定的 EC 片晶.

在 59 ~ 61℃ 的 T -IV 温度区域已经非常接近这个 PEO 的平衡熔点(约 62.2℃). 划定这样一个温度区域是因为 1-FC 片晶散射强开始降低了,但 EC 片晶散射强却继续随着温度的升高而显著地升高. 也就说明 1-FC 片晶也熔融了,而且熔融

的大分子加入了 EC 片晶.

2.3.2 恒温退火过程中片晶增厚过程

在升温实验中能够清楚地看到在 T -II (50 ~ 52℃) 区间到 T -III (53 ~ 58℃) 区间的温度区域里,同时形成了 1-FC 和 EC 片晶. 为了区分哪一种片晶形成占优,在 52℃、53℃ 和 54℃ 下进行了恒温在位的 SAXS 实验. 实验结果已经表明,在 52℃ 下 2-FC 片晶主要地增厚为 1-FC 片晶,而在 54℃ 下就主要地增厚为 EC 片晶了. 在图 12 中,比较了在 52℃、53℃ 和 54℃ 下 EC 片晶生长和 2-FC 片晶熔融的过程. 结果很明显,随着温度的增加 EC 片晶生长和 2-FC 片晶熔融的速率也增加. 综合考虑到图 5 中显示的结果,即在 54℃ 以后 EC 片晶开始迅速地增长,能够得到这样的结论:在 52℃ 以下的温度主要生成 1-FC 片晶,而在 52℃ 以上则主要生成 EC 片晶.

3 结论

将分子量为 5000 的聚氧化乙烯(PEO)从熔融态淬火到液氮温度,制备了主要含有两次链折叠(2-FC)片晶. 在升温 and 恒温条件下,采用小角 X 射线散射(SAXS)在位地跟踪了 2-FC 片晶增厚成一次链折叠(1-FC)和伸直链(EC)片晶的增厚过程. 通过对 SAXS 数据以及它们的一维相关函数的数据的分析,发现在 52℃ 以下,2-FC 片晶主要增厚为 1-FC 片晶;在 52℃ 以上,2-FC 片晶则主要增厚为 EC 片晶;在 58℃ 以上到 EC 片晶的熔点的温度区域里,早期形成的 1-FC 片晶也会熔融,完全转化为 EC 片晶. 同时,利用偏光显微镜(PLM)和扫描电子显微镜(SEM)观察在相同条件下大尺度的晶体,比如球晶,获得的结果表明,没有发生大范围的晶体破坏后再形成这样的变化,也就是说片晶的增厚过程是发生在球晶内部的局部区域里薄片晶熔融后转化为厚片晶的过程.

REFERENCES

- 1 Bassett BC. Principles of Polymer Morphology. Cambridge:Cambridge University Press,1981
- 2 Wunderlich B. Macromolecular Physics, Vol. 1 and 2. New York:Academic Press,1973
- 3 Armistead K,Goldbeck-Wood G. Adv Polym Sci,1992,100:221 ~ 312
- 4 Strobl G. The Physics of Polymers,2nd ed. Heidelberg, New York:Springer,1997
- 5 Keller A,Cheng S Z D. Polymer,1998,39:4461 ~ 4487
- 6 Ungar G,Zeng X B. Chem Rev,2001,101:4157 ~ 4188
- 7 Kovacs A J,Gonthier A,Straupe C. J Polym Sci Polym Symp,1975,50:283 ~ 325

- 8 Kovaacs A J, Straupe C, Gonthier A. *J Polym Sci Polym Symp*, 1977, 59: 31 ~ 54
- 9 Kovaacs A J, Straupe C. *J Cryst Growth*, 1980, 48: 210 ~ 226
- 10 Hoffman J D. *Macromolecules*, 1986, 19: 1124 ~ 1128
- 11 Arlie P, Spegt P A, Skoulios A. *Makomol Chem*, 1966, 99: 160 ~ 174
- 12 Arlie P, Spegt P A, Skoulios A. *Makomol Chem*, 1967, 104: 212 ~ 229
- 13 O' Leary K, Geil P H. *J Macromol Sci Phys*, 1967, B1: 147 ~ 160
- 14 Mandelkern L, Sharma R K, Jackson J F. *Macromolecules*, 1969, 2: 644 ~ 647
- 15 Spegt P. *Makromol Chem*, 1970, 139: 139 ~ 152
- 16 Dreyfuss P, Keller A J. *J Macromol Sci Phys*, 1970, B4: 811 ~ 836
- 17 Fischer E W. *Pure Appl Chem*, 1971, 26: 385 ~ 421
- 18 Pope D P, Keller A J. *J Polym Sci: Polym Phys Ed*, 1976, 14: 821 ~ 831
- 19 Thierry A, Skoulios A E. *Eup Polym J*, 1977, 13: 169 ~ 170
- 20 Cheng S Z D, Zhang A Q, Barley J S, Chen J H, Habenschuss A, Zschack P R. *Macromolecules*, 1991, 24: 3937 ~ 3944
- 21 Cheng S Z D, Chen J H, Zhang A Q, Barley J S, Habenschuss A, Zschack P R. *Macromolecules*, 1992, 25: 1453 ~ 1460.
- 22 Cheng S Z D, Wu S S, Chen J H, Zhuo Q, Quirk R P, von Meerwall E D, Hsiao B S, Habenschuss A, Zschack P R. *Macromolecules*, 1993, 26: 5105 ~ 5117
- 23 Chen E Q, Lee S W, Zhang A, Moon B S, Harris F W, Cheng S Z D, Hsiao B S, Yeh F, Merrewell E V, Grubb D T. *Macromolecules*, 1999, 32: 4784 ~ 4793
- 24 Zhu D S, Liu Y X, Shi A C, Chen E Q. *Polymer*, 2006, 47: 5239 ~ 5242
- 25 Liu Y X, Li J F, Zhu D S, Chen E Q, Zhang H D. *Macromolecules*, 2009, 42: 2886 ~ 2890
- 26 Zhai X M, Wang W, Ma Z P, Wen X J, Yuan F, Tang X F, He B L. *Macromolecules*, 2005, 38: 1717 ~ 1722
- 27 Zhai X M, Zhang G L, Ma Z P, Tang X F, Wang W. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208: 651 ~ 657
- 28 Tang X F, Wen X J, Zhai X M, Xia N, Wang W. *Macromolecules*, 2007, 40: 4386 ~ 4388
- 29 Ungar G, Steiny J, Keller A, Bidd I, Whiting M C. *Science*, 1985, 229: 386 ~ 389
- 30 Phillips P J, Rensch G J. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1989, 27: 155 ~ 173
- 31 Ichida T, Tsuji M, Murakami S, Kawaguchi A, Katayama K. *Colloid & Polym Sci*, 1985, 263: 293 ~ 300
- 32 Cho M H, Kyu T, Lin J S, Saijo K, Hashimoto T. *Polymer*, 1992, 33: 4152 ~ 4157
- 33 Yamamoto T. *J Chem Phys*, 1997, 107: 2653 ~ 2663
- 34 Hikosaka M, Amano K, Rastogi S, Keller A. *Macromolecules* 1997, 30: 2067 ~ 2074
- 35 Rastogi S, Spoelstra A B, Goossens J G P, Lemstra, P J. *Macromolecules*, 1997, 30: 7880 ~ 7889
- 36 Liu C, Muthukumar M. *J Chem Phys*, 1998, 109: 2536 ~ 2542
- 37 Matsuda H, Aoike T, Uehara H, Yamanobe T, Komoto T. *Polymer*, 2001, 42: 5013 ~ 5021
- 38 Beekmans L G M, van der Meer D W, Vancso G J. *Polymer*, 2002, 43: 1887 ~ 1895
- 39 Terry A E, Phillips T L, Hobbs J K. *Macromolecules*, 2003, 36: 3240 ~ 3244
- 40 Marand H, Huang Z. *Macromolecules*, 2004, 37: 6492 ~ 6497
- 41 Sanz M, Hobbs J K, Miles M J. *Langmuir*, 2004, 20: 5989 ~ 5997
- 42 Organ S J, Hobbs J K, Miles M J. *Macromolecules*, 2004, 37: 4562 ~ 4572
- 43 Reiter G, Sommer J U. *Phys Rev Letts*, 1998, 80: 3771 ~ 3774
- 44 Reiter G, Castelein G, Sommer J U. *Phys Rev Letts*, 2001, 86: 5918 ~ 5921
- 45 Sanchez I C, Colson J P, Eby R K. *J Appl Phys*, 1973, 44: 4332 ~ 4339
- 46 Sanchez I C, Peterlin A, Eby R K, McCrackin F L. *J Appl Phys*, 1974, 45: 4216 ~ 4219
- 47 Ostwald W Z. *Phys Chem*, 1897, 22: 289 ~ 330
- 48 Ratke L, Voorhees P W. *Growth and Coarsening-Ostwald ripening in Material Processing*. Berlin: Springer, 2002

THICKENING PROCESS OF LAMELLAR CRYSTALS OF A LOW MOLECULAR WEIGHT POLY(ETHYLENE OXIDE)

XIA Nan, TANG Xiongfeng, WEN Xiaojing, ZHANG Guoliang, ZHAI Xuemei, WANG Wei

(Center for Synthetic Soft Materials, the Key Laboratory of Functional Polymer Materials of Ministry of Education and

Institute of Polymer Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The thickening process of lamellar crystals from two folded-chain (2-FC) lamellae through one folded-chain (1-FC) lamellae finally to extended chain (EC) ones in bulk samples of a poly(ethylene oxide) (PEO) with a molecular weight of 5000 was studied. The samples with 2-FC crystals were prepared by quenching them from their melt to liquid nitrogen. During reheating them or treating them at selected annealing temperatures, we tracked the lamella-thickening process using small-angle *X*-ray scattering (SAXS). After analyzing the SAXS data and the corresponding one-dimensional correlation functions, we found that below 52°C 2-FC crystals primarily thickened into 1-FC crystals; but above 52°C 2-FC crystals mainly thickened into EC crystals. In the temperature region between 58°C and melting point of the EC crystals, the newly formed 1-FC crystals will further thicken into EC crystals. Our observations using polarized light microscopy (PLM) and scanning electron microscopy (SEM) show no changes of crystalline superstructures, such as spherulites, formed by these crystals. Therefore, we can conclude that the thickening process, we observed in this crystalline PEO samples, do not cause any destruction of large crystalline superstructures, so it is a process only containing melting of thinner lamella crystals and then recrystallization of the molecules into thicker lamella crystals. More importantly, this process is strictly restricted within some local regions of large crystalline superstructures.

Keywords Poly(ethylene oxide), Lamellar crystals, Thickening, SAXS