

·快报·

壳层交联的纳米聚集体中高分子的受限结晶与熔融行为研究*

高卫平 白瑜 陈尔强** 周其凤

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 北京 100871)

关键词 结晶性-无定形嵌段共聚物, 聚集体, 交联, 受限结晶和熔融

高分子的结晶与熔融是高分子物理中一个十分重要的研究课题.许多重要的高分子材料都是以结晶性高分子为基础的.因此在很大的程度上,充分了解结晶性高分子的各种性质是人们掌握和调控高分子材料结构和性能关系的关键.经过几十年的深入研究,人们对高分子均聚物的结晶问题已有相当深入的认识^[1].高分子晶体的基本形态是片晶,虽然片晶的横向尺度可以大至数十 μm ,但其厚度却很小,通常在5~50 nm之间,晶体的热力学稳定性(熔点, T_m)随片晶厚度的增加而上升.在 高分子结晶过程中,均相初级成核是由高分子溶液或熔体中局域大幅度的密度涨落导致的.大于临界尺寸的初级核将诱导高分子片晶的生长.处于无规线团状态的高分子链扩散至晶体的生长表面,经过构象调整排入晶格中,其构象熵的损失将由结晶热的放出予以补偿.很薄的高分子片晶表明在晶体中高分子链必须反复折叠.这也就意味着高分子的长链特征决定了其结晶过程是由动力学因素控制的.虽然在热力学上,高分子应生长尽可能厚的片晶,但这将使在晶体表面上的二级成核位垒升高,从而使晶体的生长速度变得很慢.在一个特定的结晶温度(T_c)下,高分子结晶的热力学驱动力和生长位垒的相互竞争将最终导致一个结晶速度最快的状态,对应于一个有限的片晶厚度.实验发现,片晶厚度和结晶过冷度($\Delta T = T_m^0 - T_c$, T_m^0 为晶体的平衡熔点)成反比.其结果是,随 ΔT 的降低,高分子链在片晶中的平均折叠次数将减小.

最近,结晶性-无定形嵌段共聚物的结晶问题引起了人们很大的研究兴趣^[2-9].理论和实验的研究均表明,该类嵌段共聚物晶体的基本形态仍

然是片晶.由于结晶性链段和无定形链段是由共价键连接的,结晶后无定形链段将覆盖在结晶性链段所形成片晶的上下两个折叠表面上.在这种情况下,无定形链段可以被认为是拴定(Tethered)在片晶表面上.可以想象,当结晶性链段的平均折叠次数减少,即折叠表面变小时,所谓拴定点之间的距离也将缩短,从而使每根无定形链段在片晶表面上所占有的面积变小,拴定点密度(Tethering density)升高.当拴定点密度高到一定程度,无定形链段将会因链间相互拥挤而被迫伸展,导致构象熵的显著损失.因此,在研究结晶性-无定形嵌段共聚物时,人们需要充分考虑驱使折叠表面最小化的焓驱动力和无定形链段的构象熵变化的相互作用.这是和高分子均聚物结晶问题不同的^[2,5].另一方面,结晶性-无定形嵌段共聚物在熔体中可以形成纳米尺度上的微相分离结构.通过改变嵌段共聚物的组成,人们可以获得不同的热力学平衡的微相分离形态.如果结晶性链段处于微相分离的片、柱、或球状结构的非连续相中,则其熔体结晶过程将分别对应于一维、二维、或三维的受限结晶.而进一步考虑微相分离结构中无定形链段的玻璃化转变温度(T_g^A),则当 T_g^A 大于 T_c 时,结晶性链段的结晶处于“硬”受限之中;反之,当 T_g^A 小于 T_c 时,结晶处于“软”受限之中^[3].这种纳米受限状态下的结晶行为为结晶性-无定形嵌段共聚物带来了新的复杂性,尚未被人们所全面认识.

和许多基于嵌段共聚物本体微相分离结构的高分子链段受限结晶不同^[2-8],本文将报道以嵌段共聚物在溶液中的自组装体或小晶体为前驱体来获得纳米受限结晶状态的方案.在我们的研究

* 2004-02-17 收稿, 2004-02-24 修稿; 国家杰出青年科学基金资助项目(基金号 20025414); ** 通讯联系人

体系中,这类前驱体的核为结晶性链段,壳为可化学交联的橡胶链段组成.经化学交联,可获得固定化的纳米体系,原则上,它可以看作是具有很高分子量的单分子.类似体系的结晶和熔融行为还鲜有研究结果发表^[10,11].我们发现,通过控制橡胶链段的交联度,可以调节“硬”和“软”的受限状态,同时还可以改变橡胶部分的平衡态构象,从而有效地改变核中链段的结晶动力学和晶体熔点.

1 样品的制备与表征

所用样品为聚氧乙烯-聚丁二烯二嵌段共聚物(PEO-*b*-PB).其中 PB 用阴离子聚合制备,数均分子量(M_n)为 5100 g/mol,分子量分布系数(PDI)为 1.13,由北京化工大学杨万泰课题组提供;一端含羟基的 PEO 从 Aldrich 公司购得,分级纯化后,其 M_n 为 5100 g/mol, PDI 为 1.04.经 PEO 和 PB 的偶联反应得到 PEO-*b*-PB,除去未反应的均聚物,样品的 PDI 为 1.06(详细的合成表征结果将在全文中报道).首先将 PEO-*b*-PB 配成浓度为 0.1% (W/V)的四氢呋喃(THF)溶液.在 15℃ 等温条件下,向共聚物溶液中滴加入乙醚,可观察到溶液逐渐由澄清转为泛蓝光,最终 THF 和乙醚的体积比为 1/15.继续搅拌 12 h 后,向溶液中加入二氯二硫(S_2Cl_2),用以交联 PB.为了得到不同交联深度的样品, S_2Cl_2 的用量分别为溶液总体积的 1.5×10^{-4} 和 3.0×10^{-5} .交联固定后的纳米颗粒中的硫含量用元素分析方法(EA, Elementar Vario EL)测定.样品 SCL-1(S_2Cl_2 用量 3.0×10^{-4})和 SCL-2(S_2Cl_2 用量 3.0×10^{-5})中的硫含量分别为 23.5% 和 3.8%.纳米颗粒的形态用透射电子显微镜(TEM, JEM 100CX)、原子力显微镜(AFM, DI NanoScope IIIa)进行观察.收集足够量的样品予以纯化、干燥,用差热扫描量热仪(DSC, Seiko SII 6200)研究了上述交联纳米颗粒结晶和熔融的平均行为.

2 讨论

乙醚是 PB 的良溶剂,但却是常用的 PEO 沉淀剂.在浓度为 0.1% 的 PEO 均聚物($M_n = 5100$ g/mol)的 THF 溶液中加入很少量的乙醚(乙醚和 THF 的体积比小于 2)将直接导致 PEO 沉淀析出.而我们的实验表明,在 PEO-*b*-PB 的 THF 溶液中加入乙醚并不会使共聚物析出,所得泛蓝光的溶液非常稳定,这一现象和嵌段共聚物在选择性溶剂中形成的胶束溶液类似.图 1 是样品 SCL-1 在

电镜用铜网的碳膜表面上干燥后所得的 TEM 照片,可以观察到交联后的共聚物颗粒的大小比较均匀,平均横向尺寸约为 75 nm.样品 SCL-2 具有与样品 SCL-1 类似的颗粒状形态,但其尺寸的分布比较大.AFM 实验进一步观察到这些颗粒的高度约为 20 nm.我们尚不清楚泛蓝光的共聚物/THF/乙醚体系是 PEO-*b*-PB 的胶束溶液,抑或是共聚物小晶体的悬浮液.但如图 1 所示,用上述制样方法,确可获得交联固定的纳米共聚物聚集体.

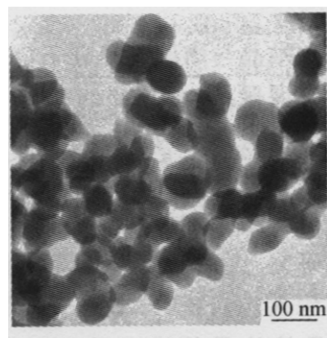


Fig. 1 TEM images of the SCL-1 nano-particles

样品 SCL-1 和 SCL-2 分别对应了两个不同的 PB 交联深度.DSC 降温实验(降温速度为 -20 K/min)观察到 SCL-1 的玻璃化转变温度(T_g)约为 10°C ,而样品 SCL-2 的 T_g 低于 -50°C .这意味着在 SCL-1 和 SCL-2 中,纳米颗粒壳层的“软”“硬”程度是不同,因此它们对核中 PEO 链段结晶的限制作用也将有所不同.图 2 为 SCL-1 和 SCL-2 的 DSC 熔体降温曲线,降温速度为 -10 K/min.作为比较,图中同时给出了未经交联的 PEO-*b*-PB 本体样品的 DSC 降温实验结果.可以观察到,从 PEO 熔点以上开始降温,PEO-*b*-PB 的结晶放热峰大致始于 40°C ,峰顶温度为 30°C .对 SCL-2 而言,其在降温过程中的结晶行为和 PEO-*b*-PB 很接近,结晶放热峰的起始温度和峰顶温度分别为 40°C 和 31°C .发现只有当温度相当低时,SCL-1 核中的 PEO 链段结晶才能发生,其放热峰的起始温度低于 0°C ,而峰顶温度为 -22°C .

上述 SCL-1 的实验结果和人们在受限于本体球状微相分离结构中所观察到的高分子链段结晶行为类似^[6-8].在本体球状相中,纳米微球为无定形连续相所隔离,需通过均相初级成核来诱导结晶.只有在很高 ΔT 下,这样高密度的均相成核过程才能充分完成.我们认为,在 SCL-1 中情况也是如此.交联度较高的“硬”壳使共聚物聚集体颗粒

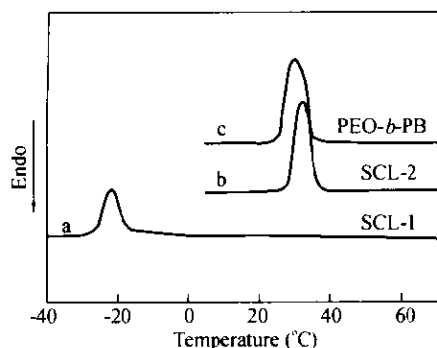


Fig. 2 DSC cooling curves of the SCL-1 (a), SCL-2 (b), and PEO-*b*-PB (c)

The cooling rate is -10 K/min.

相互分离开来,同时绝大部分由“硬”壳包裹的纳米颗粒也排除了其中包含有异相杂质的可能性.因此,分离的颗粒中的均相成核过程成为结晶的速度决定步骤,导致 SCL-1 在降温过程中的结晶温度变得很低.如图 2 所示,SCL-1 的结晶起始温度已低于其 T_g ,结晶在一个“硬”的受限环境中进行.而对于 SCL-2,交联度较低的“软”壳很可能并没有把共聚物颗粒完全封闭起来.在熔融态中,相当一部分颗粒中的 PEO 会相互融合在一起,虽然有许多因 PB 交联导致的缺陷,但其形态可能与 PEO-*b*-PB 本体的片状微相分离结构相仿.因此,较低的交联度对样品 2 在降温过程中的 PEO 结晶影响不大.

图 3 为 SCL-1、SCL-2 和 PEO-*b*-PB 熔体降温所得晶体的 DSC 升温熔融曲线,升温速度为 10 K/min.与 SCL-1 的低温结晶对应,其晶体的 T_m 也较低(熔融峰顶温度约为 48.5°C),说明 SCL-1 中的晶体不完善,片晶厚度也较小.SCL-2 晶体的熔融峰顶温度和 PEO-*b*-PB 晶体的熔融峰顶温度接近,约为 53°C.与 PEO-*b*-PB 相比,SCL-1 和 SCL-2 的熔融峰均相当宽,并且其半峰宽随 PB 交联度的增加而变大.这表明交联后的 PB 壳层会影响 PEO 链段在结晶时的晶体完善程度和折叠行为,而交联的不均匀性还会进一步导致 PEO 片晶厚度的分布变宽.

我们进一步研究了 SCL-1、SCL-2 及 PEO-*b*-PB 的等温结晶行为.实验表明,SCL-1 的等温结晶过程也只有在 0°C 以下才能充分完成,其结晶度和 T_m 基本上不随 T_c 变化.对 SCL-2 来说,当 T_c 小于 42°C 时,等温结晶所得 PEO 晶体的结晶度和 T_m 也不随 T_c 变化,和 PEO-*b*-PB 相当类似.当 T_c

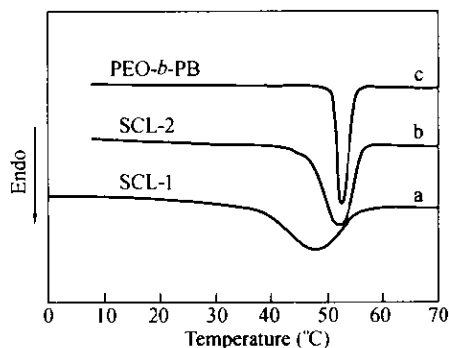


Fig. 3 DSC heating curves of the SCL-1 (a), SCL-2 (b), and PEO-*b*-PB (c) after cooling from 80°C at a rate of -10 K/min

The heating rate is 10 K/min.

大于 42°C,观察到 PEO-*b*-PB 和 SCL-2 的 T_m 均随 T_c 升高而升高,但所得 SCL-2 晶体的 T_m 要明显高于 PEO-*b*-PB.图 4 给出了在 50°C 等温结晶后 SCL-2 和 PEO-*b*-PB 的 DSC 升温熔融曲线,升温速度为 10 K/min.图中可见 SCL-2 的熔融峰顶温度为 58.5°C,而 PEO-*b*-PB 的熔融峰顶温度仅为 55.5°C.导致 SCL-2 晶体具有更高 T_m 的一个原因是交联使得 SCL-2 熔体总的构象熵变小,从而减小了熔融过程中的熵变.但这一原因尚不足以使其 T_m 有如此显著的升高.我们认为,和 PEO-*b*-PB 片晶相比,在较高 T_c 下等温结晶所得 SCL-2 片晶的片晶厚度应更大.如引言中所述,PEO-*b*-PB 的片晶厚度将取决于片晶表面 PB 链段构象熵的变化和结晶焓驱动力之间的相互平衡.当片晶厚度增加,即 PEO 的平均折叠次数减少,则拴定点密度上升,相互拥挤的 PB 链段将被迫伸展,这会导致其构象熵的损失.因此,倾向于保持平衡构象的 PB 链段将限制 PEO 的片晶厚度的增加^[2,5].当 PB

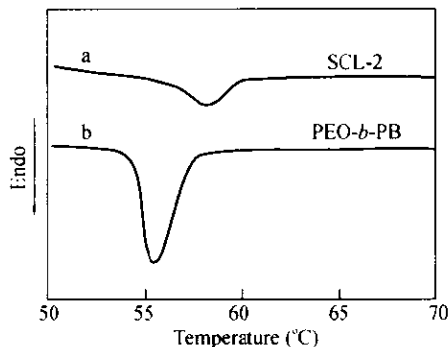


Fig. 4 DSC heating curves of the SCL-2 (a) and PEO-*b*-PB (b) after isothermal crystallization at 50°C

The heating rate is 10 K/min.

链段被部分交联之后,不同 PB 链段间的距离可以被拉近,这就使得 SCL-2 在结晶时允许有部分较高的拴定点密度,从而有利于形成更厚的 PEO 片晶.另一方面,在较高的结晶温度下,SCL-2 的结晶度随 T_c 升高下降,表明有相当部分的 PEO 将不能参与结晶过程(如图 4 所示,SCL-2 的熔融峰明显小于 PEO-*b*-PB).这意味着虽然 SCL-2 具有“软”的 PB 壳层,易于变形,但交联点也会限制 PEO 链段运动和构象调整,使之无法排入片晶厚度较大的晶体中,而交联不均匀性可能产生的部

分交联度大的部位还会阻碍 PEO 的高温结晶.

以上实验结果表明,通过控制溶液中 PEO-*b*-PB 自组装体或小晶体 PB 壳层的交联程度,可以获得具有不同“软硬”受限程度的共聚物纳米聚集体,从而为研究高分子的受限结晶行为提供一类特殊的微小体系.这样的体系有助于揭示出受限条件及无定形链段平衡构象对结晶性链段相转变的影响.有关这一研究详细的结晶动力学和晶体熔融行为的实验结果将在以后全文报道.

REFERENCES

- 1 Keller A, Goldbeck-Wood G. Polymer crystallization: fundamentals of structure and crystal growth of flexible chains. In: Aggawal A, Sir Allen J, eds. Comprehensive Polymer Science, Supplemental Two. Pergamon: Oxford, 1996. 241 ~ 305
- 2 DiMarzio E A, Guttman C M, Hoffman J D. Macromolecules, 1980, 13: 1194 ~ 1198
- 3 Zhu L, Chen Y, Zhang A, Calhoun B H, Chun M, Quirk R P, Cheng S Z D, Hsiao B S, Yeh F, Hashimoto T. Phys Rev B, 1999, 6: 10022 ~ 10031
- 4 Zhu L, Cheng S Z D, Calhoun B H, Ge Q, Quirk R P, Thomas E L, Hsiao B S, Yeh F, Lotz B. J Am Chem Soc, 2000, 122: 5957 ~ 5967
- 5 Hong S, Yang L, Macknight W J, Gido S P. Macromolecules, 2001, 34: 7009 ~ 7016
- 6 Chen H L, Hsiao S C, Li T L, Yamauchi K, Hasegawa H, Hashimoto T. Macromolecules, 2001, 34: 671 ~ 674
- 7 Loo Y L, Register R A, Ryan A J. Phys Rev Lett, 2000, 84: 4120 ~ 4123
- 8 Reiter G, Castelein G, Sommer J U, Rottele A, Thurn-Albrecht T. Phys Rev Lett, 2001, 87: 226101-1 ~ 4
- 9 Xu J T, Fairclough P A, Mai S M, Ryan A J. J Mater Chem, 2003, 13: 2740 ~ 2748
- 10 Zhang Q, Clark C G, Wang M, Remsen E E, Wooley K L. Nano Lett, 2002, 2: 1051 ~ 1054
- 11 Taden A, Landfester K. Macromolecules, 2003, 36: 4037 ~ 4041

CONFINED POLYMER CRYSTALLIZATION AND MELTING WITHIN SHELL-CROSSLINKED NANO-AGGREGATES

GAO Weiping, BAI Yu, CHEN Erqiang, ZHOU Qifeng

(Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Discrete nano-aggregates of a poly(ethylene oxide)-*b*-polybutadiene diblock copolymer (PEO-*b*-PB) were obtained by self-assembling of the copolymer in a selective solvent of PB followed by the shell cross-linking. The average behaviors of the PEO crystallization and melting confined within the nano-structured aggregates were studied by differential scanning calorimetry experiments. The experiments demonstrated that the confinement effect arisen from the shells could be tuned by adjusting the degree of PB cross-linking. For the deeply cross-linked sample, the individual particles only crystallized at very low crystallization temperature (T_c), wherein the homogenous primary nucleation determined the crystallization rate. For the lightly cross-linked sample, the confinement effect is T_c dependent. When T_c exceeded 42 °C, the lightly cross-linked sample possessed a higher melting temperature and a lower crystallinity compared with the pure PEO-*b*-PB.

Key words Crystalline-amorphous block copolymer, Aggregates, Cross-linking, Confined crystallization and melting