

随星形聚氧化乙烯的分子拓扑形状演变的单层片晶图案*

张国梁¹ 温笑菁² 翟雪梅¹ 王 维^{1**}

(¹南开大学 功能高分子教育部重点实验室 高分子研究所 软合成材料中心 天津 300071)

(²东北大学秦皇岛分校资源与材料学院 秦皇岛 066004)

摘 要 以不同臂(Arm)数的星形聚氧化乙烯(PEO)为对象,系统地研究了其在不同温度下结晶的晶体冰花图案.实验中采用的星形 PEO 样品,其臂数分别为 3,4 和 8 (3-arm-PEO, 4-arm-PEO 和 8-arm-PEO)且每臂的分子量均为 5000,线形 PEO 其分子量为 5000.显然,随着星形 PEO 分子臂数的增加,分子拓扑形状的各向异性不断减小.在单层片晶冰花图案研究中发现,随着结晶温度逐渐向平衡熔点靠近,这些 PEO 样品的结晶冰花图案具有从树枝状晶体转变为海藻状晶体,然后转变为非规整的紧凑型晶体,最后变成多面晶体的变化规律.对细节的分析进一步表明,随着星形 PEO 分子臂数的增加,由于分子各向异性减小,导致冰花状晶体的各向异性程度不断减弱,因此从树枝状晶体到海藻状晶体和从树枝状晶体到多面晶体的转变温度也都逐渐降低.将这些转变温度对臂数作图获得的一张形态相图(morphology diagram)说明了星形 PEO 结晶图案的分子形状依赖性,也阐明了冰花图案形成的大分子拓扑形状效应.

关键词 聚氧化乙烯, 结晶行为, 图案形成, 星形聚合物

高分子合成化学的发展让高分子化学家们能在很大程度上操控大分子拓扑学的形状(或者结构).以线形大分子为起点,已经制备了拓扑形状为星形、梳状、梯状、树枝状等大分子^[1-4].它们在超分子自组装研究领域已经得到了广泛的应用.但是,对于这些具有各种各样拓扑形状大分子的聚集态结构与性能的研究相对地滞后.在这类复杂拓扑形状的大分子里,星形大分子的形状是最简单的^[4].即使这样,对星形大分子的聚集态结构和物性的了解也甚少.如果不能理解这些大分子的拓扑形状与聚集态结构和物性的内在关联,就会阻碍这些新型聚合物应用的进一步拓展.

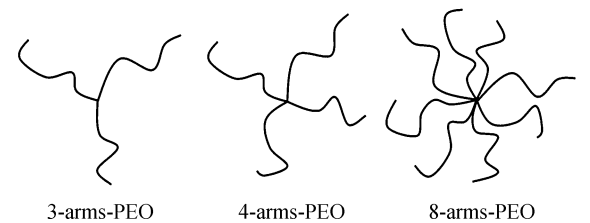
图案的形成是凝聚态物理重要研究课题^[5-10].在系统研究了以水为代表的小分子结晶冰花图案形成的物理本质后,发现分子在结晶前的扩散过程和随后的结晶过程是确定晶体图案的两个相互竞争因素.这两个过程都受到温度的影响,即温度是控制结晶图案形成的主要因素.对于结晶聚合物体系,除了温度因素外,大分子的分子量也是一个至关重要的因素^[11-35].这是因为大分子的扩散过程和结晶过程都明显地受到分子量

影响.为此,在过去近 10 年的时间里,我们课题组选择聚氧化乙烯(poly(ethylene oxide), PEO)为研究对象,对其超薄膜结晶冰花图案的形成和机理开展了系统的研究^[26-35].我们通过对 10 个窄分子量分布的线形 PEO 样品的系统研究,发现在单晶硅的表面上,线形 PEO 能够形成单层的片晶,展现带状、迷宫、树枝状、海藻状、四重对称状、六边形等形状的片层晶体图案,远超过了已经发现的水结晶时形成的冰花图案.研究表明,线形 PEO 结晶的冰花图案主要受结晶温度(或者过冷度)和分子量这两个因素影响.为此,根据不同过冷度下的结晶图案,我们绘制了第一张以过冷度与分子量为轴的线形 PEO 形态相图(morphology diagram),理解了结晶图案形成和选择时的大分子效应^[34].本文考察了星形(star-shaped)PEO 结晶时形成的冰花图案.实验选择了每一臂(Arm)分子量控制在 5000 的三臂(3-arms)、四臂(4-arms)和八臂(8-arms)星形 PEO,如示意图 1 所示,观察从超薄膜中结晶时生长并形成的结晶冰花图案,并将这些结晶图案与分子量为 5000 线形 PEO 的结晶图案进行比较,据此来理解增加星形

* 2012-10-15 收稿,2012-11-27 修稿;国家自然科学基金(基金号 20474033 和 20874053)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:weiwang@nankai.edu.cn

PEO 的臂数引起的分子拓扑形状变化对单层结晶图案特征的影响,从而加深对大分子拓扑形状与聚集态结构和物性间关联的物理本质的理解.



Scheme 1 Schematics of topological shapes of the 3-arms-PEO, 4-arms-PEO and 8-arms-PEO samples

1 实验部分

1.1 原料

三臂 (3-arms)、四臂 (4-arms) 和八臂 (8-arms) 星形 PEO 样品购自日本油脂株式会社,标记为 3-arms-PEO、4-arms-PEO 和 8-arms-PEO. 线形 PEO 购自 Fluka,标记为 L-PEO. 采用带有光散射检测器的凝胶色谱仪测定它们的分子量和分子量分布,结果如表 1 所示. 可见,3 个多臂样品的每一臂的重均分子量约为 5000.

Table 1 Molecular weights and polydispersity indexes of the PEO samples

Sample	M_w	M_w/M_n
L-PEO	5250	1.05
3-Arms-PEO	15500	1.10
4-Arms-PEO	20620	1.08
8-Arms-PEO	40200	1.09

1.2 超薄膜单层片晶的制备

PEO 超薄膜样品的制备过程如下:室温下用微量注射器浇铸 (drop-casting) 约 0.4 μL PEO 溶液在硅片上,使硅片上平铺薄薄的一层 PEO 溶液. 样品在室温下干燥放置过夜后常温真空干燥 12 h.

利用原子力显微镜观察浇铸在单晶硅片上 PEO 样品的形态. 通常,PEO 形成的图案形状很像自然界中的分形图案. 高度分析显示这些晶体的厚度约为 6 ~ 7 nm. 将浇铸制备的超薄膜样品加热到该 PEO 样品的熔融温度 (T_m) 以上 15 $^{\circ}\text{C}$,让这些片晶完全熔融,形成 3 ~ 4 nm 的超薄膜^[29],并保持 10 min 以消除样品的热历史,然后降到某一较低的温度 (T_{CN}) 保持约 5 min 使样品中形成少量的晶核,再快速将温度调整至结晶温度 (T_c),在此温度下结晶 12 h.

1.3 实验仪器

使用带有热台 (Digital Instrumental Model-MMHTRS) 的原子力显微镜 (AFM, digital instruments nanoscope IV) 对得到的 PEO 单层片晶进行表征. 该热台能够将温度控制在 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以内. 原子力显微镜图像是在轻敲模式 (tapping mode) 下大气环境中得到. 使用的氮化硅探针的振动频率在 300 kHz 左右.

1.4 数据处理

超薄膜晶体的厚度 (l_c) 以及主支与分支间角度 (θ) 都可以直接在 AFM 的操作软件上测量得到. 使用图像分析应用软件 ImageJ 处理 AFM 得到的图片. 此软件可以从美国国家健康中心的网页上 (National Institutes of Health, USA) 下载.

采用基于周长的计算方法计算各种形状晶体的分形维数 (D_f),其值在 1 和 2 之间,定义为:

$$N(r) \propto r^{-D_f} \tag{1}$$

其中 N 是测定周长曲线的方框数, r 是方框的长度. 在欧几里德几何中, $D_f = 1$.

2 结果与讨论

2.1 AFM 观察超薄膜结晶冰花图案随结晶温度的演变

使用 AFM 对超薄膜结晶冰花图案随结晶温度的演变进行观察. 在实验中,由于使用的原子力显微镜带有原位加热仪,所以,所有的实验都是在原位条件下进行,能够真实地获得在所设结晶温度下的结晶图案. 为了了解结晶图案随结晶温度的演变规律,以 1 K 或者 2 K 为步长,从室温逐渐升高温度. 在每个测试温度下,都采用新的样品.

图 1 中的 AFM 高度图 (A) ~ (D) 给出了不同结晶温度 T_c 下 L-PEO (A),3-arms-PEO (B),4-arms-PEO (C) 和 8-arms-PEO (D) 样品的超薄膜结晶相貌,即冰花图案 (注意,图中给出的标尺是正方形 AFM 图的边长.) 从图 1(A) 的 AFM 高度图可以看出,L-PEO 样品的超薄膜结晶冰花图案随着结晶温度 T_c 的升高,其演变规律如下:在 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 到 47.5 $^{\circ}\text{C}$ 的温度区里,树枝状晶体 (dendrite 或者 dendritic crystal) 逐渐地演变为海藻状晶体 (seaweed crystal) (见图 1A(a) ~ 1A(g));然后,在 50.0 $^{\circ}\text{C}$ 左右生成接近四重对称状晶体 (见图 1A(h));最后,在 54.0 $^{\circ}\text{C}$ 到 59.0 $^{\circ}\text{C}$ 的温度区里形成形状规整的四边形多面晶体 (见图 1A(j) ~ 1A(l)). 值得一提的是在 59.0 $^{\circ}\text{C}$ 下观察

到的晶体图案,其形状似乎是非规整的,但是,能够清楚地看见,它的边缘有棱有角,像是四边形的多面晶体 (faceted crystal) 堆砌而成.

图 1(B)展示了 3-arms-PEO 样品的超薄膜结晶冰花图案随着结晶温度 T_c 升高的演变规律. 在 20.0℃ 到 44.0℃ 的温度区里,树枝状晶体逐渐地演变为海藻状晶体 (见图 1B(a) 到 1B(e)); 在 44.0℃ 到 50.0℃ 的温度区里,形成非规整的紧凑形晶体 (见图 1B(f) ~ 1B(i)); 最后,在 52.0℃ 到 56.0℃ 的温度区里逐渐地演变成六边形的多面晶 (见图 1B(j) ~ 图 1B(l)). 4-arms-PEO 样品的超薄膜结晶冰花图案随着结晶温度 T_c 升高的演变

规律示于图 1(C) 中. 4-arms-PEO 样品的结晶图案随温度的演变过程与 3-arms-PEO 样品相似,只不过转变温度略有不同. 8-arms-PEO 样品的结晶冰花图案与 3-arms-PEO 和 4-arms-PEO 样品的结晶图案有较大的差异. 从图 1(D) 就可以看出在 20.0℃ 到 46.0℃ 的温度区里,没有出现树枝状晶体,只观察到海藻状晶体; 随后在 48.0℃ 到 50.0℃ 的温度区里逐渐地转变为非规整的紧凑形晶体; 最后在 52.0℃ 到 56.0℃ 的温度区里变成带有似六边形特征的多面晶体. 这些结果说明了分子拓扑形状对 PEO 结晶冰花图案的形成和演变影响很大.

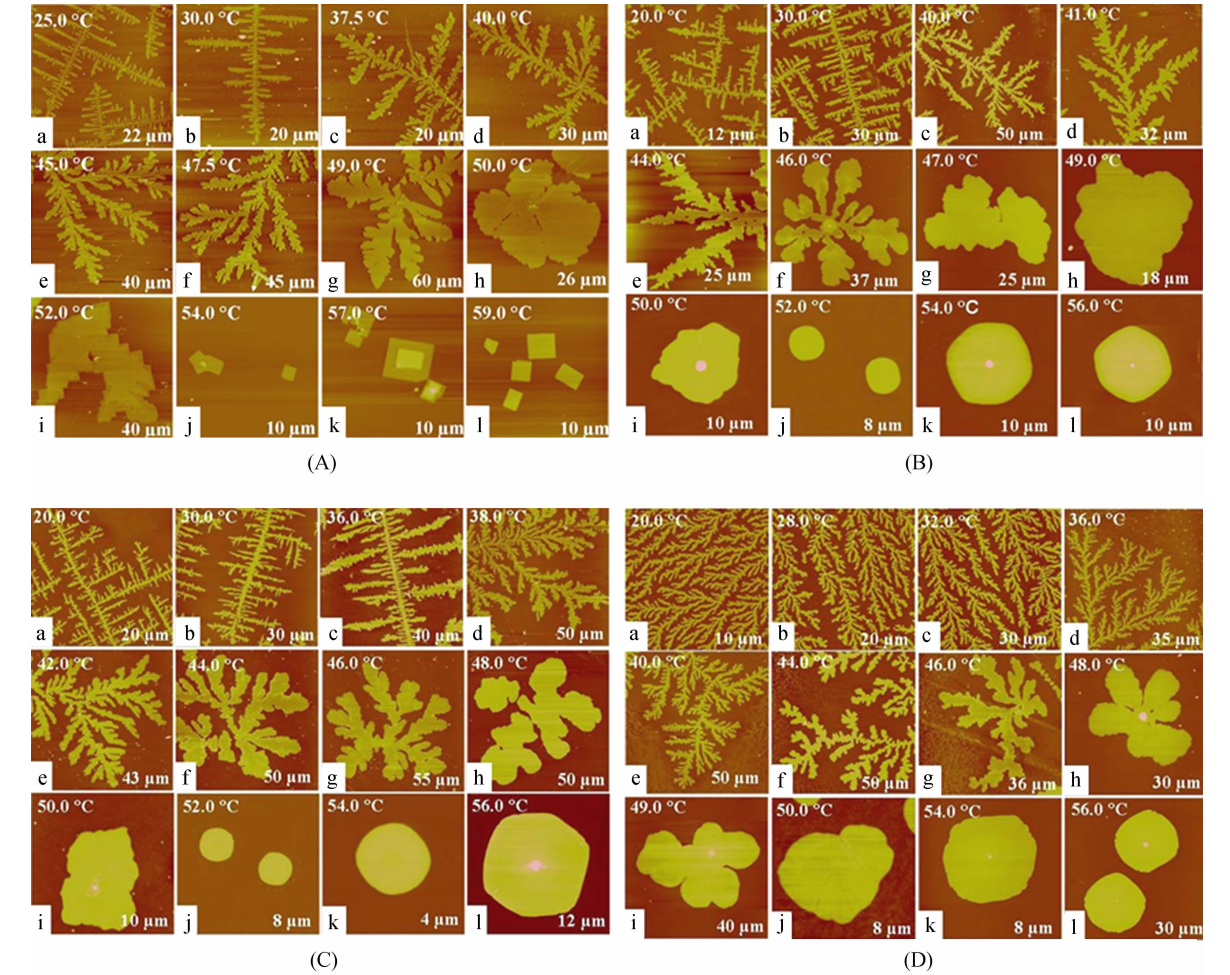


Fig. 1 AFM images showing the crystal patterns and transitions of L-PEO (A), 3-arms-PEO (B), 4-arms-PEO (C) and 8-arms-PEO (D) as a function of T_c .

2.2 定量描述超薄膜结晶冰花图案随结晶温度的演变

从图 1 可以看见, PEO 超薄膜结晶冰花图案随着结晶温度升高的演变过程中, 晶体主支与分支间角度夹角 (θ)、晶体的分形维数 (D_f) 和晶片

厚度 (l_c) 也在随之变化. 为此, 对在每一个结晶温度下拍摄的多张 AFM 图进行图像分析, 分别测定了这 3 个参数, 再做统计平均, 结果如图 2 所示. 可以看出, 这些参数都在随着结晶温度升高而变化, 并且所用的 4 个样品的参数变化有差异, 可以

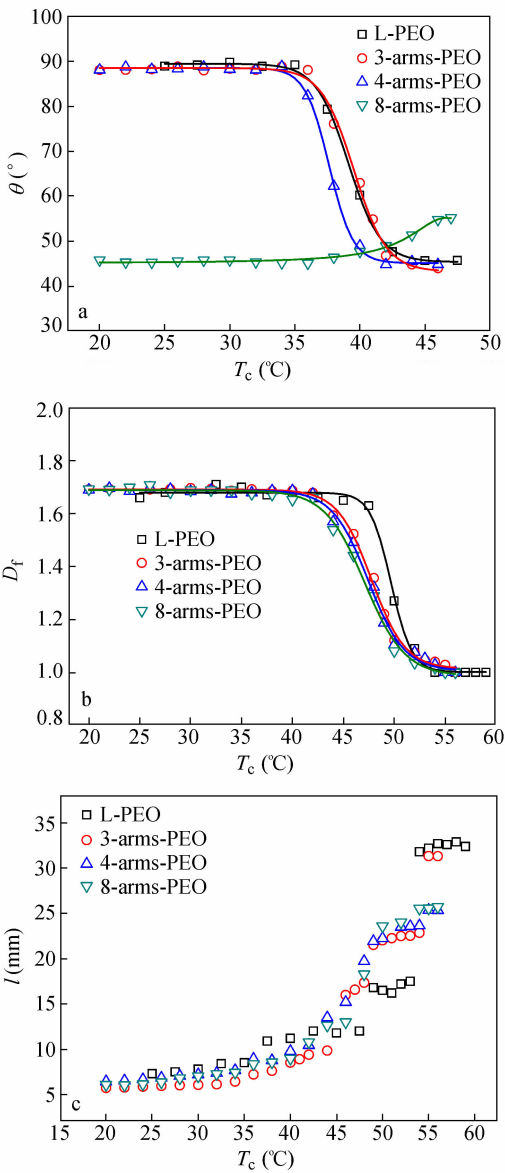


Fig. 2 Three parameters of L-PEO, 3-arms-PEO, 4-arms-PEO and 8-arms-PEO crystal patterns as a function of T_c : (a) branching angle θ , (b) fractal dimension D_f and (c) Lamella thickness l_c

定量地描述超薄膜结晶冰花图案随结晶温度和PEO分子拓扑形状的演变过程。

如果细致地观察图1中树枝状晶体和海藻状晶体,就能够发现它们之间的差异.对于树枝状晶体,主支与分支间角度夹角 $\theta \approx 90^\circ$;而对于海藻状晶体 $\theta \approx 45^\circ$.为此,这个参数的变化可用来描述从树枝状晶体到海藻状晶体的演变过程.图2(a)显示了 θ 随着 T_c 的变化. L-PEO, 3-arms-PEO和4-arms-PEO样品的 θ 随着 T_c 的变化规律基本相同.在形成完整的树枝状晶体的温度区域里(例如, 20.0°C) $\theta \approx 90^\circ$. 同样,在形成完整的海

藻状晶体的温度区域里(例如, $40.0 \sim 42.0^\circ\text{C}$) $\theta \approx 45^\circ$. 最有趣的是,在完整的树枝状晶体到完整的海藻状晶体的温度区里,图案发生了演变, θ 值也逐渐地从 90° 变化到 45° ,说明在这个温度区里,结晶图案是由2种结晶图案混合而成.统计上, θ 值接近 90° 表明树枝状晶体占优势,反之,海藻状晶体占主要地位.为了定量地描述这个转变过程,采用S函数(sigmoidal function)来拟合 $\theta-T_c$ 的变化规律.采用的S函数为:

$$\theta = \theta_D - (\theta_S - \theta_D) / \exp((T_{D \rightarrow S} - T_c) / w)$$

(2)

式中 θ_D 和 θ_S 分别是树枝状晶体和海藻状晶体夹角, T_c 是结晶温度和 w 是描述转变区域宽度的参数.对于图2(a)中L-PEO样品的拟合结果为: $\theta_D = 86^\circ$, $\theta_S = 44^\circ$, $T_{D \rightarrow S} = 39.1^\circ\text{C}$ 和 $w = 0.95^\circ\text{C}$.由此,获得了树枝状晶体到海藻状晶体的转变温度为: $T_{D \rightarrow S} = 39.1^\circ\text{C}$.采用同样的方法,得到3-arms-PEO和4-arms-PEO样品 $T_{D \rightarrow S}$ 值,列入表2中.由于本实验能够到达的最低温度所限($ca. 20^\circ\text{C}$),对8-arms-PEO样品没有观察到树枝状晶体,所以,在实验温度范围内 θ 值约为 45° .

Table 2 Crystal pattern transition temperatures of the PEO samples		
Sample	$T_{D \rightarrow S} (^\circ\text{C})$	$T_{F \rightarrow FC} (^\circ\text{C})$
L-PEO	39.1	50.1
3-arms-PEO	39.4	47.5
4-arms-PEO	37.8	47.2
8-arms-PEO	—	46.8

图2(b)显示了 D_f 随着 T_c 的变化.可见4个样品的 D_f 随着 T_c 的变化规律基本相同.在形成树枝状晶体和海藻状晶体的温度区域里(例如, $20.0 \sim 42.0^\circ\text{C}$) $D_f \approx 1.70$,意味着这2种结晶图案具有分形特征.一旦形成规整的多面晶体,即在 $T_c > 50^\circ\text{C}$, $D_f \approx 1.0$.我们看见对应的图案逐渐从具有分形特征的晶体(fractal crystal)演变到多面晶体(faceted crystal),相应的 D_f 值也逐渐地从1.70变化到1.0.同样,我们采用S函数来拟合 $D_f \sim T_c$ 的变化规律,定量地描述这个转变过程的转变温度 $T_{F \rightarrow FC}$,结果列在表2中.可以看出, $T_{F \rightarrow FC}$ 随着臂数的增加而略有减小,最明显的变化发生在从线形L-PEO样品变化到3-arms-PEO样品, $T_{F \rightarrow FC}$ 值减小了2.6 K.

图2(c)显示了 l_c 随着 T_c 的变化规律.对于L-PEO和3-arms-PEO样品 l_c-T_c 曲线上出现了台阶式的变化,说明随着 T_c 增加,晶片的厚度对应着

PEO 链的整数折叠次数. 对于分子量为 5000 的 L-PEO, 我们知道 $l_c(0) = 31.6 \text{ nm}$, $l_c(1) = 15.8 \text{ nm}$, $l_c(2) = 10.5 \text{ nm}$ 和 $l_c(3) = 7.9 \text{ nm}$ (注: $l_c(n)$ 中的 n 表示整数折叠的次数.) 从图中可以看出 L-PEO 和 3-arms-PEO 样品中至少形成了 $n = 3, 2, 1$ 和 0 次的折叠片晶. 在 $T_c \geq 56^\circ\text{C}$, 片晶的厚度 $l_c \approx 31.6 \text{ nm}$, 说明最终形成了伸直链片晶. 对 4-arms-PEO 和 8-arms-PEO 样品 l_c - T_c 曲线的变化基本上是连续的. 在实验能够达到的最高结晶温度 (大约 56°C), $l_c \approx 25 \text{ nm}$, 说明单层的片晶没有形成单臂 PEO 的扩展链片晶.

2.3 形态相图

结晶图案的形态相图 (morphology diagram) 能够综合表达各种影响因素对结晶图案形成的影响. 虽然已经广泛和深入地研究了结晶图案形成机理, 但到现在为止, 仅有两个工作报道了理论模拟研究结果^[36, 37]. 我们最近报道了第一张以过冷度与分子量为轴的线形 PEO 形态相图^[34]. 这里将给出以图案转变温度与星形 PEO 臂数的形态相图.

在前面的分析中, 通过定量地描述 θ - T_c 的变化规律确定了从树枝状晶体到海藻状晶体的转变温度 $T_{D \rightarrow S}$ 和 D_f - T_c 的变化规律, 以及从分形晶体到多面晶体的转变温度 $T_{F \rightarrow FC}$. 如果将 L-PEO 视作一臂的 PEO, 并将 $T_{D \rightarrow S}$ 和 $T_{F \rightarrow FC}$ 与星形 PEO 的臂数作图, 就得到了图 3 所示的形态相图, 描述了 PEO 分子拓扑形状与结晶温度引起的单层结晶图案的演变规律 (图中的虚线只是为了帮助我们看出 $T_{D \rightarrow S}$ 和 $T_{F \rightarrow FC}$ 随臂数变化的规律). 这张相图提供了两个特征: (1) 多面晶体存在于较高的温度区, 而树枝状晶体出现在较低的温度区, 海藻状晶体则在它们之间的温度区域生长; (2) $T_{D \rightarrow S}$ 和 $T_{F \rightarrow FC}$ 都随着星形 PEO 臂数的增加而略有下降; (3) 在臂数达到 8 及以上时, 星形 PEO 在所观察的温度区内就不再生长出树枝状晶体.

值得注意的是, 从 L-PEO 到 8-arms-PEO 样品, 分子量已经从 *ca.* 5000 升高到 *ca.* 40000. 自然, 人们能够推测是由于分子量增加带来了这些晶体图案的演变. 为了说明分子量的增加并不是主要的原因, 有必要重温我们早前研究线形 PEO 获得的结果^[34]. 在该研究工作中, 系统地研究了 10 个分子量不同的线形 PEO 样品, 分子量从 2020 升至 932000, 获得的形态相图清楚地表明, 在分子量大于 10000 后, 就不再形成海藻状晶体.

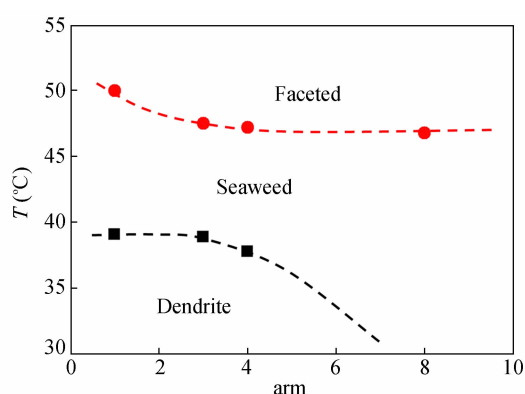


Fig. 3 Morphology diagram of mono-lamella crystal snowflakes for multi-arm PEOs

这是一个有力的证据, 肯定了在图 3 所示的形态相图中从 L-PEO 到 8-arms-PEO 样品, 星形 PEO 分子拓扑形状的变化是主要因素, 导致了晶体图案形成规律的变化.

2.4 大分子拓扑形状对分子扩散过程和结晶过程的影响

到目前为止, 实验结果和对这些结果进行的分析都说明, PEO 分子拓扑形状的差异会导致晶体图案形成规律的变化. 为此, 在这一节将进一步讨论分子拓扑形状差异导致晶体图案形成规律变化的本质.

在凝聚态物理里, 对结晶图案的形成进行了数十年的探索, 能够说明一个结晶体的图案取决于两个过程之间的竞争: 一是结晶物质结晶前的扩散过程, 二是扩散到达结晶前沿后的结晶过程. 当扩散过程占主导, 就形成分形晶体, 比如树枝状晶体或者海藻状晶体; 一旦结晶过程占优势, 就生成规整的多面晶体^[5-10, 39-45].

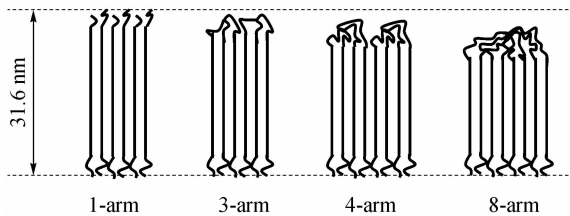
对于研究的线形和星形 PEO 聚合物的运动方式可以用一条蛇的滑动运动 (sliding motion) 和一只有多条腿的章鱼的协调运动 (coordinated motion) 来形象地描述. 线形聚合物像蛇那样通过蠕动方式滑行 (snake-like reptation) 运动, 而星形聚合物则像章鱼那样通过臂的伸展和回缩 (arm extension/retraction) 实现运动^[38, 46]. 从这段对线形和星形分子运动方式的形象描述, 能够得到这样的结论: 线形聚合物的滑动运动是“各向异性的”; 而星形聚合物的运动具有“各向同性”的特征, 而且, 这样的特征会随着臂数的增加而加强. 也就是说, 从 L-PEO 到 8-arms-PEO 样品, 影响它们性能的大分子拓扑形状特征就从一个弯曲的管

变为一个各向同性的球体. 这种的大分子拓扑形状的演变会影响到结晶前的扩散过程.

高分子结晶物理的研究已经阐明, 线形大分子扩散到达结晶前沿后, 会通过链折叠排列到晶体中. 晶体的生长就会展现出各向异性, 形成长的带状晶体. 但是, 近似球体的星形大分子在接近晶体前沿后, 至少有一半的臂会有同等的机会加入到晶体里, 显示出一个各向同性的结晶过程. 早期对树枝状晶体和海藻状晶体的计算机模拟研究已经清楚的表明, 晶体的各向异性生长造就了树枝状晶体, 而其各向同性的特征会导致形成海藻状晶体^[47, 48]. 为此, 能够得出下面的结论: 具有结晶各向异性的 L-PEO 样品结晶时趋向于形成各向异性的树枝状晶体; 而具有结晶各向同性的 8-arms-PEO 样品结晶时只能形成各向同性的海藻状晶体. 处于二者之间的 3-arms-PEO 和 4-arms-PEO 样品, 兼有二者特征. 应该注意到, L-PEO 样品在较高的温度区域也形成海藻状晶体. 我们注意到在海藻状晶体的温度区域, L-PEO 样品基本只折叠一次, 说明结晶的各向异性较低. 在结束这一节的讨论时, 还要强调, 在分子量大于 10,000 后线形 PEO 样品就不再形成海藻状晶体了.

2.5 大分子拓扑形状对片晶厚度的影响

在研究结晶图案时, 通常采用过冷度 ($\Delta T = T_m^0 - T_c$, 其中 T_m^0 是平衡熔点) 而非结晶温度 T_c . 原因是在相同的 ΔT 值时比较不同物质的结晶图案才有可比性. 基于这一原因并考虑到线形聚合物的 T_m^0 有分子量依赖性, 才选用了 4 个每臂长度相同 PEO 样品. 但是, 更细致地考虑后, 我们认为从 L-PEO 到 8-arms-PEO 样品, 片层的厚度会随着



Scheme 2 Schematics of thickest crystals formed by L-PEO, 3-arms-PEO, 4-arms-PEO and 8-arms-PEO

臂数的增加而略有变薄, 如示意图 2 所示. 图中, 片层由结晶的片晶和无定形层组成, 而且, 由于基板上有羟基, 多臂 PEO 的端羟基趋向与基板接触. 当几个臂交接在一起后, 每一臂结晶时都会受到交接点的限制, 可以进入结晶的分子链部分变短, 片晶层变薄, 而无定形层会变厚, 但是, 最终片层的厚度变薄. 基于这样的缘故, 由于片晶厚度与平衡熔点 T_m^0 密切相关, 最终的结果是多臂 PEO 样品的 T_m^0 会低于与每一臂分子量相同的 PEO 样品的 T_m^0 , 即多臂 PEO 样品的 T_m^0 值会随着臂数增加而减小. 因此, 就会观察到随着 PEO 臂数的增加, 从分形晶体到多面晶体的转变温度 $T_{F \rightarrow FC}$ 的变化趋势是逐渐降低. 这也是在绘制形态相图时采用了 T_c 而不是 ΔT 的原因.

3 结论

本文研究了不同臂 (arm) 数的星形聚氧化乙烯 (PEO) 在不同温度下结晶的结晶冰花图案. 实验中采用了每臂分子量均为 5000 的三、四和八臂的星形 PEO 样品和分子量为 5000 的线形 PEO. 显然, 随着星形 PEO 分子臂数的增加, 分子拓扑形状的各向异性在不断减小. 在单层片晶冰花图案研究中发现, 随着结晶温度逐渐向平衡熔点靠近, 这些 PEO 样品结晶冰花图案的变化规律是: 从树枝状晶体转变为海藻状晶体, 然后转变为非规整的紧整形晶体, 最后变成多面晶体. 进一步分析表明, 线形 PEO 分子具有滑动运动 (sliding motion) 特征, 而星形 PEO 分子运动时采用协调运动 (coordinated motion) 模式, 反映了运动模式从“各向异性”到“各向同性”的转变; 并且, 随着星形 PEO 分子臂数的增加, 这种各向同性特征逐步加强. 因而, 分子各向异性的减小导致结晶冰花图案的各向异性程度也相应地减弱, 从海藻状晶体到树枝状晶体和从树枝状晶体到多面晶体的转变温度也都逐渐降低. 将这些转变温度与臂数作图, 获得一张形态相图 (morphology diagram), 可清楚地说明星形 PEO 结晶图案的分子形状依赖性, 也阐明了冰花图案形成的大分子拓扑形状效应.

REFERENCES

- 1 Inoue K. Prog Polym Sci, 2000, 25: 453 ~ 471
- 2 Gao C, Yan D. Prog Polym Sci, 2004, 29: 183 ~ 275
- 3 Voit B I, Lederer A. Chem Rev, 2009, 109: 5924 ~ 5973

- 4 Lapienis G. Prog Polym Sci, 2009, 34: 852 ~ 892
- 5 Langer J. S. Rev Mod Phys, 1980, 52: 1 ~ 2
- 6 Libbrecht K G. Rep Prog Phys, 2005, 68: 855 ~ 895
- 7 Meakin P. Fractals, Scaling and Growth Far from Equilibrium. Cambridge: Cambridge University Press, 1997
- 8 Ball P. The Self-Made Tapestry: Pattern Formation in Nature. Oxford: Oxford University Press, 2001
- 9 Kassner K. Pattern Formation in Diffusion-Limited Crystal Growth. Singapore: World Scientific, 1996
- 10 Saito Y. Statistical Physics of Crystal Growth. Singapore: World Scientific, 1996
- 11 Reiter G, Sommer J U. Phys Rev Lett, 1998, 80: 3771 ~ 3374
- 12 Reiter G, Castelein G, Sommer J U. Phys Rev Lett, 2001, 86: 5918 ~ 5921
- 13 Taguchi K, Miyaji H, Izumi K, Hoshino A, Miyamoto Y, Kokawa R. Polymer, 2001, 42: 7443 ~ 7447
- 14 Wang M T, Braun H G, Meyer E. Macromolecules, 2004, 37: 437 ~ 445
- 15 Wang M T, Braun H G, Meyer E. Polymer, 2003, 44: 5015 ~ 5021
- 16 Zhang F, Liu J, Huang H, Du B, He T. Eur Phys J E, 2002, 8: 289 ~ 297
- 17 Zhu D S, Liu Y X, Chen E Q, Li M, Chen C, Sun Y H, Shi A C, Van Horn R M, Cheng S Z D. Macromolecules, 2007, 40: 1570 ~ 1578
- 18 Zhu Dunshen(朱敦深), Liu Yixin(刘一新), Chen Erqiang(陈尔强), Li Ming(李明), Cheng Stephen Zhengdi(程正迪). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (9): 1125 ~ 1128
- 19 Liu Y X, Li J F, Zhu D S, Chen E Q, Zhang H D, Macromolecules, 2009, 42: 2886 ~ 2890
- 20 Liu Y X, Chen E Q. Coordin Chem Rev, 2010, 254: 1011 ~ 1037
- 21 Qiao C D, Zhao J C, Jiang S C, Ji X L, An L J, Jiang B Z. J Polym Sci B: Polym Phys, 2005, 43: 1303 ~ 1309
- 22 Yang P, Han Y C. Langmuir, 2009, 25: 9960 ~ 9968
- 23 Huang S Y, Jiang S C, Chen X S, An L J. Langmuir, 2009, 25: 13125 ~ 13132
- 24 Chen R, Li L. Zhao J. Langmuir, 2010, 26: 5951 ~ 5956
- 25 Li B B, Marad H, Esker A R. J Polym Sci B: Polym Phys, 2007, 45: 3300 ~ 3318
- 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, Wang W, Zhang G L, He B L. Macromolecules, 2006, 39: 324 ~ 329
- 28 Zhai X M, Zhang G L, Ma Z P, Tang X F, Wang W. Macromol Chem Phys, 2007, 208: 651 ~ 657
- 29 Ma Z P, Zhang G L, Zhai X M, Jin L X, Tang X F, Yang M, Zheng P, Wang W. Polymer, 2008, 49: 1629 ~ 1634
- 30 Zhang G L, Jin L X, Ma Z P, Zhai X M, Yang M, Zheng P, Wang W, Wegner G. J Chem Phys, 2008, 129: 224708
- 31 Jin L X, Zhang G L, Zhai X M, Ma Z P, Zheng P, Wang W. Polymer, 2009, 50: 6157 ~ 6165
- 32 Zhang G L, Jin L X, Zheng P, Shi A C, Wang W. Polymer, 2010, 51: 554 ~ 562
- 33 Zhang G L, Cao Y, Jin L X, Zheng P, van Horn R M, Lotz B, Cheng S Z D, Wang W. Polymer, 2011, 52: 1133 ~ 1140
- 34 Zhang G L, Zhai X M, Ma Z P, Jin L X, Zheng P, Wang W, Cheng S Z D, Lotz B. ACS Macro Lett, 2012, 1: 217 ~ 221
- 35 Xia Nan(夏楠), Tang Xiongfeng(唐雄峰), Wen Xiaojing(温笑菁), Zhang Guoliang(张国梁), Zhai Xuemei(翟雪梅), Wang Wei(王维). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (9): 1040 ~ 1052
- 36 Brener E, Müller-Krumbhaar H, Temkin D. Europhys Lett, 1992, 17: 535 ~ 540
- 37 Bogoyavlenskiy V A, Chernova N A. Phys Rev E, 2000, 61: 1629 ~ 1633
- 38 Rubinstein M, Colby R. Polymer Physics, Oxford University Press, 2003
- 39 Witten T A, Sander L M. Phys Rev Lett, 1981, 47: 1400 ~ 1403
- 40 Witten T A, Sander L M. Phys Rev B, 1983, 27: 5686 ~ 5697
- 41 Ben-Jacob E, Godbey R, Goldenfeld N G, Koplik J, Levine H, Müller T, Sander L M. Phys Rev Lett, 1985, 55: 1315 ~ 1318
- 42 Honjo H, Ohta S, Matsushita M. Phys Rev A, 1987, 36: 4555 ~ 4558
- 43 Ben Jacob E, Garik P, Muller T, Grier D. Phys Rev, A 1988, 38: 1370 ~ 1380
- 44 Ben Jacob E, Garik P. Nature (London) 1990, 343: 523 ~ 530
- 45 Ohta S, Honjo H. Phys Rev A 1991, 44: 8425 ~ 8428
- 46 Shull K R, Kramer E J, Fetters L J. Nature (London), 1990, 345: 790 ~ 79
- 47 Eckmann J P, Meakin P, Procaccia I, Zeitak R. Phys Rev Lett, 1990, 65: 52 ~ 55
- 48 Banavar J R, Kohmoto M, Roberts J. Phys Rev A, 1986, 33: 2065 ~ 2067

EVOLUTION OF CRYSTAL PATTERNS OF SINGLE-LAYER
LAMELLAE OF STAR-SHAPED PEO SAMPLES

Gou-liang Zhang¹, Xiao-jing Wen², Xue-mei Zhai¹, Wei Wang¹

(¹ Center for Synthetic Soft Materials, Key Laboratory of Functional Polymer Materials of Ministry of Education and Institute of Polymer Chemistry,
Nankai University, Tianjin 300071)

(² School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004)

Abstract Studies on evolution of crystal patterns of single-layer lamellae of three star-shaped poly(ethylene oxide)s (PEO) samples with 3,4 and 8 arms and a 5000 molecular weight for each arm and a 5000 linear PEO sample were reported. With increasing crystallization temperature the dendritic-to-seaweed and seaweed-to-faceted crystal pattern transitions in these samples were observed. Plotting the transition temperatures with the arm number generated a morphology diagram that clearly reflected the effect of macromolecular topology on the crystal pattern formation and selection. Increasing the arm number of the star-shaped PEOs results in a topological change from an “anisotropic line” to an “isotropic sphere”, so the molecular motion also alters from a sliding motion of linear macromolecules to a coordination motion of star-shaped macromolecules. These changes further affect the two key issues of crystal pattern formation: the diffusion and crystallization of macromolecules, so the crystal pattern formation and selection of star-shaped macromolecules depend on their molecular topology.

Keywords Poly(ethylene oxide), Crystallization, Pattern formation, Star-shaped polymers