

聚环氧乙烷的双层片晶*

宋丹丹 卜海山** 于同隐

(复旦大学材料科学系,上海,邮政编码:200433)

摘 要

聚环氧乙烷($\bar{M}_n=7000$)的双层片晶形态用透射电镜和差示扫描量热计进行了研究.在结晶温区54—56℃,观察到双层片晶,高于这个温区,同时看到双层片晶及单层片晶,低于这个温区,只看到单层片晶.双层片晶的熔点稍高于单层片晶.根据非整数次折迭链晶向整数次折迭链晶的转变,讨论了双层片晶和单层片晶的生长过程.在双层片晶界面上的H键降低了表面自由能,这是形成双层片晶的主要原因.

关键词 聚环氧乙烷、双层片晶、结晶、形态、熔融

聚环氧乙烷(PEO)是研究得最多的聚合物之一. Kovacs 等人^[1-6]对低分子量级份 PEO 的本身结晶做了有关生长、增厚和熔融等的一系列研究工作.发现在低过冷度结晶时,PEO 的分子链在片晶中呈整数次折迭(IF),片晶的厚度随结晶温度阶跃式地变化,即随着过冷度增加,分子链依次形成伸展链片晶、一次折迭片晶、二次折迭片晶等,片晶厚度依赖于链的长度及折迭次数(n).在这种情况下,链端基—OH 分布在片晶的表面层.而在高过冷度结晶时,片晶呈非整数次折迭(NIF).进一步的观察发现,PEO 的折迭链结晶与伸展链结晶相比是不稳定的,对于一个给定的级份来说,分子链的折迭次数,不仅依赖于结晶温度(T_c),而且依赖于结晶时间(t_c),随着 t_c 的增加,片晶厚度也阶跃式地增加,与此同时 n 也整数地减少,直到成为完全伸直链.对于单分散的长链正石蜡烃,Keller^[7]也提出类似的 IF 结构.

Kovacs 观察的是结晶完成后晶体,Cheng^[8-10]等人对低分子量级份 PEO 的结晶生长过程也进行了一系列研究,用更灵敏的方法跟踪了结晶过程,发现在很宽的过冷度区域,至少在结晶初期存在着瞬间的非整数次折迭(NIF)结晶态,在结晶温度下通过等温增厚或减薄,这种 NIF 结构随即转变成整数次折迭(IF)结构. NIF 结构是热力学不稳定态,但是它以较快的速度首先生长,结晶生长是热力学和动力学效应的综合结果,可见结晶过程是极其复杂的.

上述研究结果都假定,对于给定的级份和结晶条件,片晶是均匀的,只包含有单一的 IF 结构. Krimm^[11]用 Raman 纵向声波模式分析研究 PEO 结晶,指出片晶是各种 IF 结构的混合物,以及片晶中含有整数-分数次(例如1.5)折迭(FIF).

* 1991年9月23日收到;国家自然科学基金资助课题; ** 通讯联系人

关于低分子量级份 PEO 的形态研究也有一些报道, Kovacs^[1-6]观察了单晶形状随结晶温度的变化, Mandelkern^[12]等人报道了结晶形态对分子量的依赖性. 在我们前一篇文章中^[13], 报道了低分子量级份 PEO 的双层片晶, 提出奇数次折迭时, -OH 端基集中在两片晶间的接触界面上, 以形成氢键, 从而形成双层片晶, 但对双层片晶的形成过程仍是一个不清楚的问题.

在本文中进一步研究了双层片晶现象. 对一个级份的 PEO ($M_n = 7000$) 进行仔细研究, 研究双层片晶形成与结晶温度、结晶时间的关系, 测定片晶中折迭次数等, 目的在于进一步了解双层片晶形成机理.

实 验 部 分

1. 试样

PEO 试样由美国 Polyscience Inc. 提供, 分子量 $M_n = 7000$, 分散指数 $D < 1.2$. 经 GPC 测定, 给出同样的结果, 建立 GPC 校准曲线的标样亦由该公司提供.

2. 等温结晶

将 PEO 试样置于载玻片上, 在氮气保护下, 100℃ 熔融 3 分钟, 破坏全部晶核. 迅即置于恒温浴中进行等温结晶, 恒温浴的温度精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$. 结晶完成后, 迅速取出试样, 冷至室温.

3. 形态观察

使用一次复型膜技术制备电镜观察试样, 在试样的自由表面上真空溅射金, 溅射角为 20° , 再垂直溅射碳. 用水溶去 PEO, 碳膜漂浮在水面上, 将它转移到电镜观察用铜网上, 用 Hitachi H-500 H 透射电镜 (TEM) 观察碳复型膜.

4. 热分析

用 Du Pont 1090B 热分析仪-910 DSC 研究 PEO 的结晶与熔融. 试样 100℃ 熔融 3 分钟后, 迅速放入预先等温的 DSC 池中, 结晶一定时间后, 随即升温, 测定 DSC 熔融曲线, 由熔融热随结晶时间的变化可了解结晶的完全程度. 当结晶温度较高时, 结晶速度很慢, 可先在恒温浴中结晶不同的时间, 然后测定 DSC 曲线, 由 DSC 曲线的变化亦可判断结晶的完全程度.

5. 氢键测定

用 Nicolet 5 DX 红外光谱仪测定 PEO 中的氢键. 将试样放在样品台上熔融, 然后自然冷却, 连续记录从熔体到晶体的过程中的红外吸收谱. 或先将试样熔融, 再进行等温结晶, 连续记录等温结晶过程中的红外吸收谱, 由 OH 键振动频率的变化来研究 H 键的形成.

结 果

1. PEO 的结晶与熔融

在 50—60℃ 范围内, 每间隔 1°C , 进行等温结晶. 图 1 表示 50℃ 结晶不同时间后的熔融

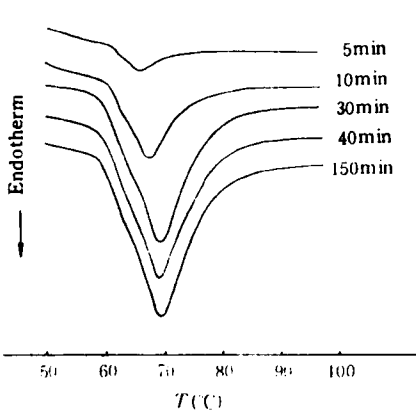


Fig. 1 DSC melting curves of poly(ethylene oxide) (PEO) crystallized at 50°C Heating rate, 35°C/min

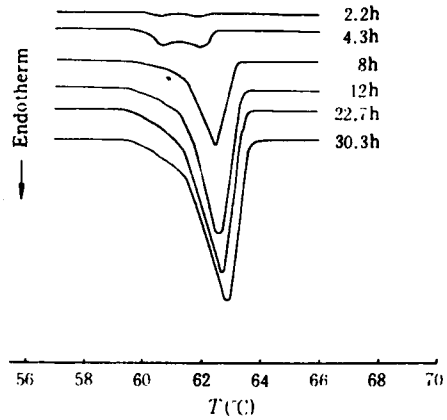


Fig. 2 DSC melting curves of PEO crystallized at 54°C Heating rate, 0.5°C/min

DSC 曲线, 熔融热 ΔH_f 随着结晶时间的延长而达到一个定值, 结晶 40 min, 可认为结晶基本完全. 图 2 表示 PEO 在 54°C 结晶后的熔融 DSC 曲线, 结晶 30 hrs, 结晶基本完成. 58°C 结晶时, 结晶速度太慢, 已不适宜放在 DSC 池中恒温结晶. 将试样放在恒温浴中等温结晶, 于不同时间取出后, 测定熔融 DSC 曲线. 由图 3 可见, 结晶时间少于 60 hrs, 低温侧仍有一小峰, 表明等温结晶尚不完全, 试样取出后冷至室温时继续结晶, 此小峰是对应于冷却过程中形成的结晶的熔融. 结晶时间超过 60 hrs, 小峰消失, 表明结晶基本完全. 确定结晶完成的时间是必要的, 如果等温结晶不完全, 其后冷却过程中形成的结晶会影响形态观察. 如果等温结晶时间太长, 片晶会增厚, 也改变了结晶条件下的形态.

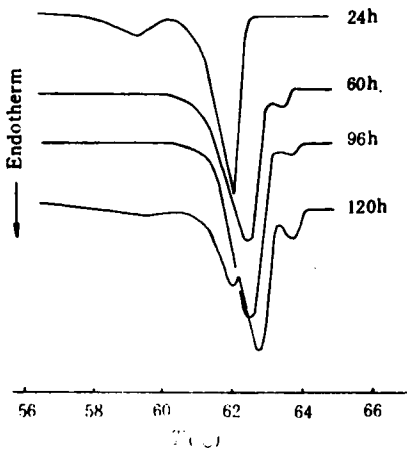


Fig. 3 DSC melting curves of PEO crystallized at 58°C Heating rate, 0.5°C/min

用 DSC 研究结晶速度时, 通常是记录等温结晶的 DSC 曲线, 但对于分子量为 7000 的 PEO 来说, 50°C 以上结晶时, 速度已很慢, 记录等温结晶的 DSC 曲线很困难, 本文用记录不同结晶时间后熔融的 DSC 曲线来研究结晶速度是同样可行的. 这是因为 DSC 升温速度足够快时, 晶体已不能发生重组, 熔融热真实地反映了等温结晶的完全程度, 一般 5°C/min 已足够的快^[14]. 本文中 50°C 结晶的试样采用 35°C/min 的升温速度, 但是由图 1 可以看到, 升温速度快, 峰的分辨不好, 且测得的熔点 (T_m) 比试样真实的 T_m 要高得多, 故其它温度结晶的试样均采用 0.5°C/min. 我们的实验结果表明升温速度对 ΔH_f 基本上没有

影响.

2. 双层片晶形态与结晶温度

试样在各个温度结晶完全以后进行形态研究, 发现结晶温度对双层片晶的生成有很

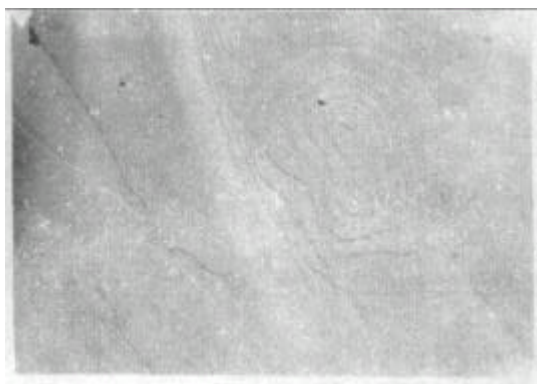


Fig. 4 Morphology of single-layer lamellae of PEO crystallized at 50°C

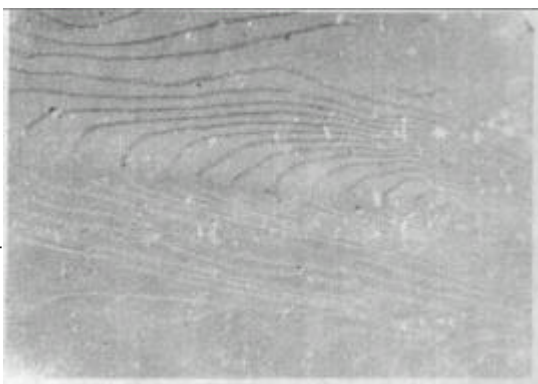


Fig. 5 Morphology of double-layer lamellae crystallized at 54°C

大影响. 结晶温度在54—56°C之间,片晶几乎都是双层的,如图5所示. 低于这个温区,片晶都是单层的,很少看到双层片晶(图4). 高于这个温区,大部份片晶是双层的,部分是单层的(图6). 60°C结晶时,单层片晶的比例增加.

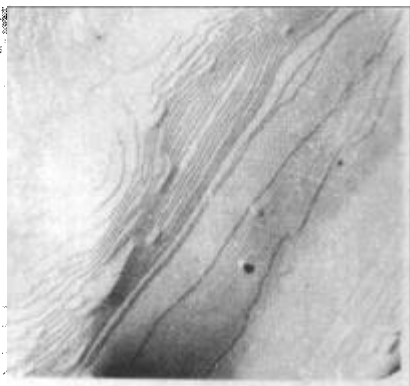


Fig. 6 Morphology of single-layer lamellae and double-layer lamellae of PEO crystallized at 58°C



Fig. 7 Morphology of PEO crystallized at 54°C for a period of time beyond 150h

3. 双层片晶形态与结晶时间

54°C结晶时,30 hrs 结晶已经完成,继续延长结晶时间相当于使晶体退火. 由图7可见,结晶150 hrs 后,双层片晶形态没有任何变化,熔融 DSC 曲线也没有变化,表明不发生一次折迭向伸展链的转变. 58°C结晶时,长时间结晶后,高温侧出现一个小熔融峰,这对应于伸展链晶,表明有增厚现象,但变化的程度较小,故形态上亦看不出变化. 50°C长时间结晶,形态亦无变化,看不到双层片晶的出现.

4. 熔融行为与折迭次数

片晶的厚度与相应的折迭次数可由小角 X 射线散射(SAXS)测得,晶体的熔点可由 DSC 测定,对应于一定分子量的 PEO 来说,熔点和折迭次数有确定的对应关系^[16],因此

亦可测定熔点来决定折迭次数. 表1中列出了一组 Kovacs 的数据, 分子量 $M_n=7760$. 伸展链晶、一次折迭链晶、二次折迭链晶及三次折迭链晶的熔点 $T_m(0)$ 、 $T_m(1)$ 、 $T_m(2)$ 、 $T_m(3)$ 分别列在表中. 我们所使用的试样的分子量和他们的比较接近, 熔点也应该是可比较的.

Tab. 1 Melting temperature of PEO ($^{\circ}\text{C}$)^{*}

Molecular weight M_n	$T_m(0)$	$T_m(1)$	$T_m(2)$	$T_m(3)$
7750	64.3	62.5	61.0	59.8
		62.0 (Single-layer lamellae)		
7000	63.7	62.7 (Double-layer lamellae)	60.7(?)	59.0(?)

* 0, 1, 2 and 3 indicate the number of folding

由图3可见, 58 $^{\circ}\text{C}$ 结晶 120 hrs 的试样有四个熔融峰, 按照由高温到低温的顺序, 我们认为第一个熔融峰对应于最稳定的伸展链晶, 第二个熔融峰对应于一次折迭链的双层片晶, 第三个峰对应于一次折迭链的单层片晶, 第四个峰对应于级份中低分子量部份形成的晶体的熔融. 随着结晶时间的延长, 晶体内部发生重组, 双层片晶、单层片晶变得更加完善, 原来重迭在一起的峰分开了. 同时级份中的短链发生了分级结晶^[11], 因此重又出现一个低温峰, 与此对应的晶体是短链的一次折迭链晶. 多次重复试验得到熔点的平均值: $T_m(0)=63.9^{\circ}\text{C}$, $T_m(1)$ (双层片晶) $=62.6^{\circ}\text{C}$, $T_m(1)$ (单层片晶) $=62.1^{\circ}\text{C}$, $T_m(\text{F})=59.6^{\circ}\text{C}$.

由图2可见, 结晶时间较短时, 出现二个峰. 右边峰的 T_m 由 61.9 $^{\circ}\text{C}$ 逐渐增加到 62.7 $^{\circ}\text{C}$, 这对应于一次折迭链晶, 随着结晶时间的延长而不断完善. 结晶 30 hrs 后的平均值: $T_m(1)=62.7^{\circ}\text{C}$, 这也是双层片晶的熔点. 左面峰的 $T_m=60.7^{\circ}\text{C}$, 按 Kovacs 的研究, 似乎对应于二次折迭链晶, 它在等温结晶条件下自动转变为一次折迭链晶.

50 $^{\circ}\text{C}$ 结晶, 以 0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度测定熔融 DSC 曲线, 可更清楚地看到二个熔融峰. 右面峰的 T_m 也随结晶时间而升高, 结晶完成以后的 T_m 平均值是 62.0 $^{\circ}\text{C}$, 这是对应于一次折迭链单层片晶. 左面的峰可能对应于三次折迭链晶, 其 T_m 为 59.0 $^{\circ}\text{C}$. 二次折迭链晶的熔融峰和一次折迭链晶的熔融峰合并了. 由图8可见, 三个结晶温度下的单层片晶、双层片晶的熔融行为有很好的对应关系, 与形态研究的结果也是一致的.

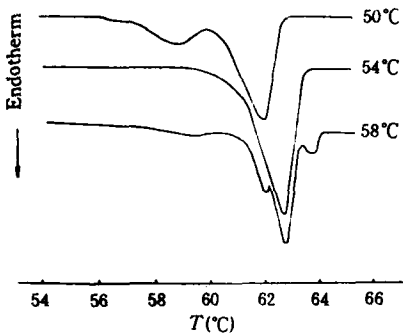


Fig. 8 Melting behavior of PEO crystallized completely at 50 $^{\circ}\text{C}$, 54 $^{\circ}\text{C}$, 58 $^{\circ}\text{C}$

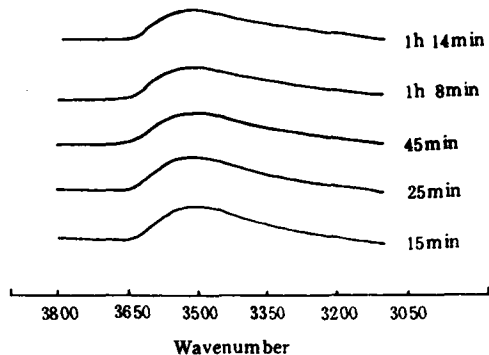


Fig. 9 IR spectra of PEO crystallized isothermally at 50 $^{\circ}\text{C}$ for different time

5. 缔合现象

通常 O—H 键的伸缩振动频率在 3600 cm^{-1} 附近, 当形成 H 键时, 伸缩振动频率移向

较低的波数. 图9是 PEO 在 50°C 等温结晶时跟踪记录的红外光谱图. 由图可见, 吸收峰均在 3200—3600 cm^{-1} 之间, 结晶以后, 吸收峰的位置向低波数方向的位移很小, 且吸收峰的强度没有明显变化. 非等温结晶得到同样的结果. 这说明熔体和晶体的 H 键强度几乎是相同的, PEO 的分子链通过 H 键而形成分子间和分子内的缔合^[16].

讨 论

1. IF 结构与 NIF 结构

Kovacs 观察到的 IF 结构是结晶过程最后的结构, Keller 和 Cheng 的研究则进了一步, 他们观察了整个结晶过程, 结晶初期首先生成 NIF 结构, 在结晶温度下 NIF 结构通过增厚 (Thickening) 和减薄 (Thinning) 转变成 IF 结构 (图 10)^[8]. 在高过冷度结晶, 这种转变较慢. 而在低过冷度结晶, 这种转变较快, 转变生成的 IF 结构可作为初级核直接引发 IF 结构的生长. 根据这个新观点可重新来认识我们的 DSC 曲线, 图 2 中左面的峰可看作对应于 NIF 结构, 随着结晶时间的延长, 它不断转变为 IF 结构, 因此右面的峰不断增大, 最后只出现一个峰. 50°C 结晶时, 这种转变较慢, 以致在结晶完成以后, 仍存在 NIF 结构 (图 8, 图 1).

2. 形成双层片晶的原因

根据低分子量 PEO IF 结构的事实, 可以推断在片晶中折迭必定是近邻规则的, 并且 OH 基团分布在片晶两边的表面上. OH 端基在表面上会形成 H 键网络, 导致表面自由能降低, 这可能也是 PEO 呈 IF 结构的原因.

对于 n 次折迭片晶, 片晶中的每一个链段在片晶二个表面上的平均表面自由能可由下式计算^[6, 15]:

$$\sigma_c(n) = [\sigma_{e,e}(n) + n\sigma_{e,f}]/(1+n) \quad (1)$$

式中, $\sigma_{e,e}(n)$ 是 n 次折迭分子链的二个链端的表面自由能, $\sigma_{e,f}$ 是链折迭表面自由能. 对于伸展链, $\sigma_{e,e}(0) = 3.28 \text{ kJ mol}^{-1}$, 此时有最大的 H 键密度. 当有链折迭时, $\sigma_{e,e}(n \geq 1) = 4.49 \text{ kJ mol}^{-1}$, 此时链端分开, H 键密度下

降. $\sigma_{e,e}(n \geq 1) - \sigma_{e,e}(0) = 1.21 \text{ kJ mol}^{-1}$, 它表征了 H 键对表面自由能的负贡献. 上述表面能的计算都假定链端在二个表面上是无规分布的, 但当形成双层片晶时, 链端则集中在二个片晶的界面上 (图 11), 这时形成片晶间的 H 键, 表面自由能进一步降低. 根据式 (1) 可近似看到这种趋势, 对于一次折迭, 生成双层片晶时, 片晶的一边全是折迭, 另一边全是链端, 则平均表面自由能 $\sigma_c(n=1) = \frac{1}{2} [\sigma_{e,e}(0) + \sigma_{e,f}] = 3.08 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\sigma_{e,f} = 2.88$

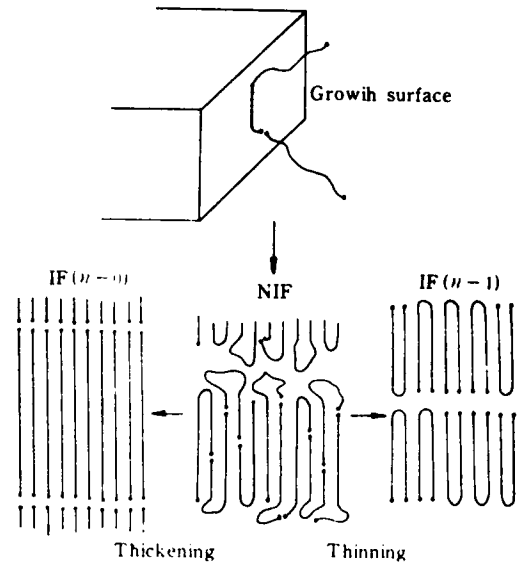


Fig. 10 Schematic representation of NIF crystallization and subsequent change into IF crystal structure

kJ mol^{-1} . 链端无规分布时, 平均表面自由能 $\sigma_s(n=1) = \frac{1}{2}[\sigma_{s,e}(n \geq 1) + \sigma_{s,f}] = 3.68 \text{ kJ mol}^{-1}$. 显然形成双层片晶时, 表面自由能更低, 这是生成双层片晶热力学上的原因. 本文实验结果还表明双层片晶有较高的熔点, 这与双层片晶间形成 H 键是一致的, H 键也妨碍了双层片晶向伸展链的转变.

3. 双层片晶的形成过程

PEO 在 50、54、58°C 结晶时, 都生成一次折迭, 但 50°C 结晶时, 却看不到双层片晶, 因此讨论双层片晶的形成过程是很有意义的. 在前文^[13]中, 曾提出二个可能的途径生成双层片晶, 一是缔合的双分子一齐沉积到晶体生长面上, 另一是其中的一个片晶生长领先几个甚至几十个分子层, 留下的 OH 端基, 由第二个片晶去覆盖, 并同时形成 H 键. 缔合的双分子进入晶格, 则要求晶核在分子链方向有 442 Å 的尺寸, 这似乎大得不太合理; 而且分子间的缔合情况多种多样, 不可能只是双分子缔合. 第二个途径则不能解释为什么 50°C 结晶时不生成双层片晶. 本文试图提出生成双层片晶的另一个途径.

PEO 54°C 结晶时, 首先生成 NIF 结构, 它很不稳定, 通过减薄, 转变成一次折迭, 并形成如图 12c 所示的这种低能量结构, 即双层片晶. 当然也有可能形成如图 12d 所示的结构, 但由于分子链在晶体中旋转时不需要额外的空间, 也很容易通过分子链旋转, 最终转变成低能量结构. 这种 NIF → IF 结构的转变似乎发生在各自的 NIF 领域内, 相互很少关联, 每一个 NIF 结构都变成了一个双层片晶. 通过增厚转变成伸展链晶的过程没有观察到, 可能是这种转变的速度很慢. 58°C 结晶时, 由于过冷度很低, 分子链活性很强, 刚刚形成的 NIF 结构经过增厚或减薄, 很快转变成伸展链晶和一次折迭晶. 以一次折迭双层片晶为晶核, 分子链进一步结晶, 并直接进入 IF 结构, 而不经 NIF 结构. 但有两种沉积方式: 一种是继续规则地堆砌上去, 形成双层片晶; 另一种是无规则地堆砌上去, 形成单层片晶(图 13). 这种单层片晶的周围可能同时有其它一些片晶的生长, 并与它们形成 H 键, 相互联系着, 就不可能再调整为双层片晶. 因此形态观察时便同时看到双层片晶和单层片晶. 50°C 结晶时, NIF 结构经过增厚, 大部份调整为一次折迭链晶, 但由于过冷度高, 分子链调整较困难, 在晶体中的转动似乎不能发生; 晶体增长的速度也很快, 还来不及转变为双层

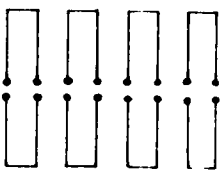


Fig. 11 Schematic drawing of double-layer lamellae with once-folded chains. Black dots represent end group and H bonding

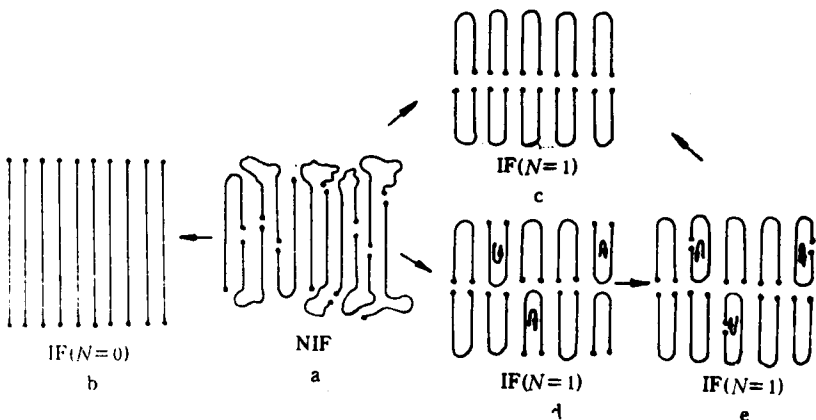


Fig. 12 Schematic drawing of double-layer lamellae formation of PEO crystallized at 54°C

片晶,结晶就完成了(图14).

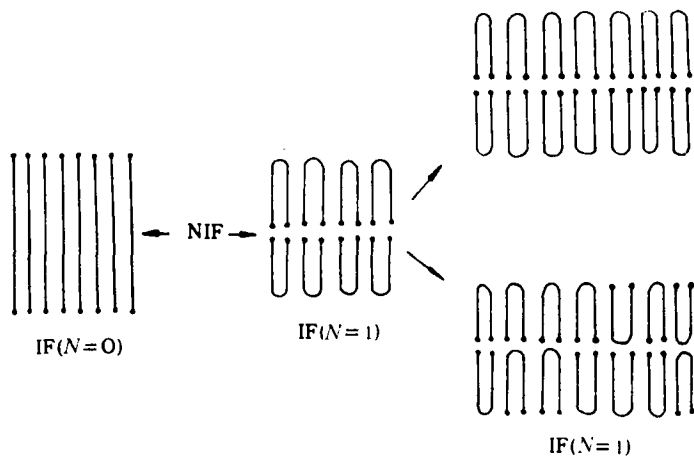


Fig. 13 Schematic of drawing simultaneous formation of single-layer lamellae and double-layer lamellae for PEO crystallized at 58°C

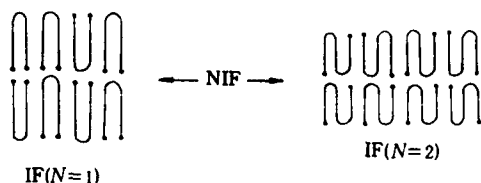


Fig. 14 Schematic drawing of single-layer lamellae formation of PEO crystallized at 50°C

当然,本文对双层片晶生成的解释是很不完善的,有待于进一步研究.但可看到,结晶过程、结晶后的完善过程远较经典理论所描述的要复杂;NIF向IF的转变也不是一步完成的,有中间过程.

致谢 在实验工作中得到刘玉顺、尹欣同志的帮助,特此致谢.

参 考 文 献

- [1] Kovacs, A. J., Gonthier, A., *Kolloid Z. Z., Polym.*, **1972**, 250, 530
- [2] Kovacs, A. J., Gonthier, A., Straupe, C., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1975**, 50, 283
- [3] Kovacs, A. J., Straupe, C., Gonthier, A., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1977**, 59, 31
- [4] Kovacs, A. J., Straupe, C., *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **1979**, 68, 225
- [5] Kovacs, A. J., Straupe, C., *J. Cryst. Growth*, **1980**, 48, 210
- [6] Buckley, C. P., Kovacs, A. J. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **1975**, 58, 44
- [7] Ungar, G., Keller, A., *Polymer* **1986**, 27, 1835; **1987**, 28, 1899
- [8] Cheng, S. Z. D., Zhang, A.-Q., Chen J.-H., Heberer, D. P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1991**, 29, 287
- [9] Cheng, S. Z. D., Zhang, A.-Q., Chen, J.-H., Heberer, D. P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1991**, 29, 299
- [10] Cheng, S. Z. D., Chen J.-H., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1991**, 29, 311
- [11] Song, K., Krimm, S., *Macromolecules*, **1990**, 23, 1946

- [12] Allen, R. C., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1982**, 20, 1465
[13] Cheng, S. Z. D., Bu, H. S., Wunderlich, B., *Polymer*, **1988**, 29, 579
[14] Cheng, S. Z. D., Wunderlich, B., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1986**, 24, 577
[15] Buckley, C. P., Kovacs, A. J., *Colloid Polym. Sci.*, **1976**, 254, 695
[16] Shimada, T., Okui, N., Kawai, T., *Makromol. Chem.*, **1980**, 181, 2643

DOUBLE LAMELLAE OF POLY(ETHYLENE OXIDE)

SONG Dandan, BU Haishan, YU Tongyin

(Material Science Department, Fudan University, Shanghai, Post code, 200433)

ABSTRACT

The double lamellae morphology of poly (ethylene oxide) was investigated by using transmission electron microscopy (TEM) and differential scanning calorimetry (DSC). The double lamellae were observed in the crystallization temperature region 54—56°C, above 56°C both double lamellae and single layer lamellae were formed. but below 54°C only single layer lamellae could be found. The melting point of double lamellae crystals was found to be slightly higher than single layer lamellae. On the basis of the transformation of nonintegral folded-chain (NIF) crystals into integral folded-chain (IF) crystals, the growth processes of double lamellae and single layer lamellae is discussed. H bonds on facing folded chain crystal surfaces lead to a decrease of surface free energy and this fact is a main reason for the formation of double lamellae.

Key words Poly (ethylene oxide), Double lamellae, Crystallization, Morphology, Melting