

· 综述 ·

长链正烷烃的受限结晶研究进展*

高 霞 苏允兰** 谢保全 傅东升 王笃金**

(中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室 北京 100190)

摘 要 聚合物的结晶过程和最终凝聚态结构直接影响材料的加工使用性能. 作为高分子材料的最大品种, 聚烯烃由于分子量大, 分子量分布较宽, 结晶过程中形成多种亚稳态, 因而从分子水平上阐明其结晶机理存在困难. 与聚乙烯链结构相似的长链正烷烃可作为聚烯烃的模型化合物, 研究其受限结晶行为能为复杂的聚合物受限结晶提供理想的模型体系. 长链正烷烃的受限空间可以分为一维受限薄膜、二维受限微孔、三维受限微乳液或微胶囊等. 相对于本体, 长链正烷烃在每个受限体系中的结晶行为各不相同, 这主要来源于受限体系对成核、结晶以及相转变的影响. 本文重点综述了长链正烷烃在 3 种受限体系中的结晶特点, 并结合各个体系中聚合物的结晶特点, 阐述了长链正烷烃作为聚合物模型化合物的合理性.

关键词 长链正烷烃, 受限, 结晶

聚合物的结晶性能对聚合物材料的加工和使用有着直接的影响, 其结晶形态和结晶度等因素对聚合物产品的最终性能会起到决定性作用. 然而, 由于聚合物的分子量较大、分子量分布的多分散性等特点, 聚合物结晶过程中常常出现复杂的多重熔融和晶型转变, 以及复杂的亚稳相^[1~4], 聚合物结晶的研究很难延伸到分子水平上, 进而难以解释结晶过程中发生的各种晶型转变以及晶粒尺寸的变化, 难以对聚合物产品的使用性能进行有效控制. 因此, 选择合适的模型化合物来替代结构复杂的结晶性聚合物, 通过对模型化合物结晶行为的研究建立起从小分子到大分子结晶的桥梁, 是高分子结晶学研究的主要方向之一^[5~9].

长链正烷烃是分子结构最简单的一类有机化合物, 是由饱和碳氢原子组成的非极性分子. 从分子骨架上看, 长链烷烃和线性聚烯烃尤其是聚乙烯一样, 都含有亚甲基构成的链式结构 $(-(CH_2)_{n-1}-)$, 同时链状烷基又是乙烯- α -烯烃共聚物中的主要嵌段. 在结晶过程中, 长链正烷烃表现出丰富的相转变, 如表面结晶^[10~12]、热力学亚稳的旋转相^[13~15]和热力学稳定的低温有序相^[16]. 碳数在 15 ~ 50 之间的长链烷烃在高于本体结晶温度大约 3 °C 时, 表面分子首先结晶, 形成

二维有序的单分子层, 层内分子呈六方排布, 这种非传统的表面结晶是长链烷烃结晶的一个重要特点. 长链正烷烃还具有丰富的多晶型, 相变过程中常常出现五种中间相, 分别为 RI, RII^[17], RIII, RIV^[18], RV 相. 这些中间相介于低温有序相和液相之间, 是一种晶态结构, 具有长程位置有序, 但缺少沿分子链轴向的长程旋转有序, 一般被称作旋转相. 在旋转相里, 分子可以绕分子链轴向自由旋转, 形成旁式结构的分子构象缺陷. 长链正烷烃结晶形成低温有序相时出现了著名的“奇偶效应”. 奇数烷烃的低温有序相为正交相, 而碳数小于 26 的偶数烷烃的低温有序相为三斜相, 随着碳链增加, 分子有序度下降, 偶数烷烃的晶体结构变为单斜相, 当碳数大于 36, 其低温有序相与奇数烷烃的相同, 均为正交相. 以长链正烷烃为聚烯烃结晶的模型化合物, 从研究长链正烷烃结晶过程中的相转变和晶型结构递变出发, 进一步扩展到长碳链烷烃(long-chain *n*-alkanes)、极长碳链烷烃(ultralong-chain *n*-alkanes)、低聚物(oligomer)到线性聚乙烯, 是深入推动聚烯烃结晶学研究的有效途径.

作为聚烯烃的模型化合物, 长链正烷烃分子链较短, 较低表面能的末端甲基所起作用不可忽

* 2013-08-08 收稿, 2013-10-29 修稿; 国家自然科学基金(基金号 51103166, 50925313)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: ylsu@iccas.ac.cn; djwang@iccas.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13290

视,形成的是伸直链的层状晶体,结晶过程相对“自由”,通常情况下认为能达到 100% 的结晶度;而聚合物分子链较长,末端甲基的作用可以大大弱化,结晶时形成折叠链片晶,并且存在无定形区,结晶度小于 100%. 因而对于长链正烷烃本体结晶的研究并不能完全反映聚合物特别是聚烯烃的结晶行为. 为了进一步深入研究烷烃的结晶行为,并最终建立从长链正烷烃到聚合物的桥梁,长链正烷烃的受限结晶研究越来越受到重视. 根据

受限空间的几何维度,可将受限体系分为如下三类:一维受限空间(金属基底^[19~21]、二氧化硅表面^[21~25]、云母片层^[26]);二维受限空间(介孔^[27~33])和三维受限空间(乳液液滴^[34~37]、微胶囊^[38~44]等),如图 1 所示. 本文将根据每个体系中烷烃的结晶特点,从不同角度阐述烷烃的受限结晶行为,同时简单介绍了聚合物在相应体系中的结晶特点.

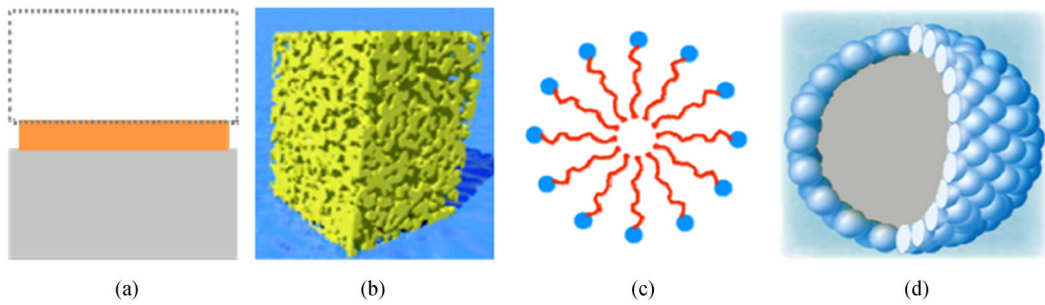


Fig. 1 The schematic illustration of different confinement systems: (a) films, (b) mesoporous material, (c) miniemulsions and (d) microcapsules

1 烷烃及聚合物在一维受限空间中的结晶行为

根据烷烃在不同基底上分子结构的不同,可将固体基底分为两类. 一类是以 SiO_2 为代表的无定形结构的基底,这类固体基底与烷烃分子的相互作用力在几十 N/m^2 数量级. 烷烃在这种基底上的结构模型如图 2 所示. 以室温下的 C_{32} 为例,在 SiO_2 表面,有一到两层烷烃分子平行于表面取向,即所谓的“平行层”;在平行层之上,烷烃分子的结晶行为类似于本体的表面结晶,分子垂直于基底表面取向而形成单分子层,单分子层结构的存在温度区间为 $T_b < T < T_b + 4\text{K}$;当烷烃量足够多时,在单分子层之上,烷烃以本体液滴 ($T_b < T < T_b + 4\text{K}$) 或者本体晶粒 ($T < T_b$) 存在,其中 T_b 为本体结晶温度^[22, 23]. Hansen 等发现在单分子层之上的本体晶粒的晶体结构有两种:被单分子层稳定的正交结构和本体的单斜结构,两种晶体结构的 a-b 面均平行于固体基底表面^[23]. 起初, Riegler 提出 $15 < n < 50$ 的长链烷烃在 SiO_2 基底的表面没有“平行层”. 后来 Volkmann 等用高分辨椭圆偏振法和原子力显微镜研究了 C_{32} 薄膜在相同基底表面的分子结构,并根据实验结果推出“平行层”的存在^[23]. 之后的工作中,诸多实验结

果和模拟工作又为“平行层”的存在提供了有力依据^[24, 25, 45]. 另外, Riegler 还发现当温度高于 T_s ($\approx T_b + 4\text{K}$) 时,液态烷烃膜完全润湿 SiO_2 表面,因此 T_s 不仅是固体基底上单分子层的熔融温度也是其润湿温度^[46].

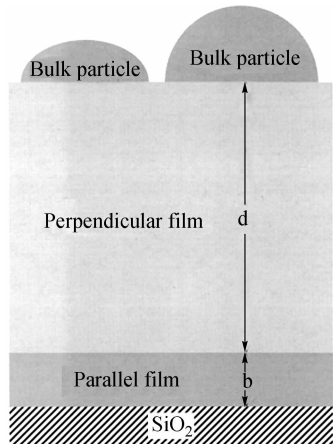


Fig. 2 Proposed model for the $\text{C}_{32}/\text{SiO}_2$ interfacial region on SiO_2 substrate^[23]

(Reprinted with permission from Ref. [23]; Copyright [2002], AIP Publishing LLC)

另一类固体基底则是以石墨(0001)为代表,基底表面是某个晶面,基底与烷烃分子的相互作用力可达几百 N/m^2 数量级,这类固体基底还有 $\text{Au}(111)$ ^[19], $\text{Cu}(111)$ ^[20], $\text{Ag}(111)$ ^[21] 等. 在这些

基底表面, 仍会吸附着一两层烷烃分子形成“平行层”, 但是在“平行层”之上不会再有单分子层, 直接形成本体晶粒. 这时的本体晶粒只有正交结构, 但其 a-b 面可能会有 3 种不同的取向. Mo 等人通过分子模拟法研究了 C_{24} 在 $Ag(111)$ 面上的生长模式, 与实验观察的结果一致: 完整的两层烷烃分子平行于表面取向, 在“平行层”之上, 有些区域的分子仍平行于表面取向, 其他区域的分子呈无序排布或者分子轴向与表面呈大于的 55° 倾斜角^[21].

在不同种类固体基底上, 烷烃结构归根到底取决于基底/烷烃之间相互作用力和烷烃/烷烃相互作用力两者之间的平衡. 当烷烃在无定形的 SiO_2 基底上成膜, 这两种作用力数值在同一数量级 (十几 N/m^2), 可以形成稳定的单分子层; 固体基底改变 (石墨基底), 基底/烷烃之间相互作用力增大到几十 N/m^2 甚至一百 N/m^2 左右, 远远大于烷烃/烷烃相互作用力, 两种作用力之间的平衡被打破. 在基底较强的力场作用下, 原本垂直基底表面取向的单分子层开始倾斜而不再稳定, 因此在石墨基底上不会有单分子层长链烷烃的存在.

目前对聚合物在薄膜或超薄膜中的一维受限结晶行为也进行了大量的研究. 当膜厚降至微米甚至纳米级时, 聚合物的结晶行为与本体有较大差异, 主要体现在结晶度和结晶速率降低, 晶体结构发生变化. 表征受限程度的薄膜厚度和决定基板/聚合物相互作用力强度的基板是影响聚合物薄膜的两大重要因素. 聚合物薄膜可以大致分为 3 种, 第一种是厚度大于几百纳米的薄膜 (thin films), 在这种薄膜中, 主要呈现 edge-on 片晶为主的球晶和束状片晶; 第二种是超薄膜 (ultrathin films), 其膜厚度小于 100 nm 而大于聚合物线团尺寸, 此时, edge-on 和 flat-on 片晶都会存在, 典型的结晶形貌是二维球晶, 海藻状、树枝状、螺旋结构的多层片晶^[47~49]; 第三种是当膜厚度只有一个或几个片晶厚度时, 聚合物膜为 monolayer, 只能形成 flat-on 片晶, 结晶过程不再受到成核的限制, 扩散成为其主要影响因素^[50,51]. 在聚合物薄膜中之所以出现片晶优先取向的现象, 是因为聚合物折叠形成的片晶, 其不同表面的表面能之间的差别很大. 在本体中, 各向异性的片晶可以任意取向; 当聚合物膜厚度减小, 由于片晶不能在一维空间中自由旋转, 因而片晶的各向异性开始产生影响, 出现优先取向现象. 片晶的优先取向受到很多

因素的影响, 例如, 膜厚度、结晶温度、分子链长、基板/聚合物相互作用力等. 随着膜厚度减小, 晶体中 edge-on 片晶所占比例减少, 逐渐变化为 flat-on 片晶. 这种现象同样随结晶温度升高而发生^[52]. 当聚合物在一种结晶性聚合物薄膜 (固体基板) 上生长结晶时, 往往还会出现一种新的现象—附生结晶, 聚合物分子与结晶性聚合物薄膜中规整排列的分子之间的特殊相互作用力, 导致聚合物形成了特殊的结晶结构和形貌^[53,54]. 附生结晶发生时, 聚合物链均平行排列在基底聚合物表面, 而不受聚合物薄膜以及温度的影响^[55]. 但是聚合物链的取向则与基底有关, 有的聚合物链与基底聚合物链平行排列^[56,57], 另外一些则与基底聚合物链呈一定的角度而取向^[58~60].

综上所述, 长链烷烃和聚合物在基底上的结晶均表现出与本体不同的特点, 但相同的因素对各自的结晶影响却不同. 较高分子量的聚合物过冷度大于较低分子量的聚合物, 考虑到温度对片晶取向的影响, 期望分子量将会在很大程度上影响片晶取向, 但是这种效应没有在试验中得到验证. 而长链烷烃在超薄膜中的分子取向却与分子量存在很大关系, 例如 C_{60} 分子“平躺”在基板上, C_{36} 分子则“垂直”站立在基板上^[45]. 除此之外, 基底的性质和结晶温度对长链烷烃和聚合物的分子取向影响也不同. 计算机模拟结果表明, 当聚合物/基板之间存在很强的相互吸引力时, 聚合物在较高结晶温度或者较薄的薄膜中, 形成 flat-on 片晶, 而长链烷烃则是“平躺”在基板上^[61]. 长链烷烃和聚合物在薄膜中结晶行为差别的主要原因是, 长链烷烃分子链较短, 较低表面能的末端甲基所起作用不可忽视, 分子取向是由甲基/甲基相互作用与分子链/基板相互作用力之间的相互竞争引起的; 而聚合物分子链较长, 末端甲基的作用可以大大弱化, 结晶时形成折叠链片晶, edge-on 片晶在作用力较强的基板上的生长受到抑制, 因此主要形成 flat-on 片晶^[62].

2 烷烃和聚合物在二维受限空间中的结晶行为

多孔材料是研究受限结晶的另一个重要体系. Huber 等对单组份烷烃在直径 10 nm 的 Vycor 玻璃和硅孔中的受限结晶进行了系统的研究, 发现烷烃在孔中的结晶过冷度增大 (如图 3(a) 所示), 成核机理为均相成核. 除此之外, 孔中烷烃

的分子取向和低温有序相也因受限作用而相对于本体发生变化^[28, 29, 62, 63]。

就分子取向而言,不同性质的孔对烷烃在孔中的分子取向影响不同。烷烃在三维网状 Vycor 玻璃孔中,分子平行于孔的轴向,晶体的层状结构受到抑制,低衍射角度的(00 l)系列衍射峰消失^[28],如图 3(a)所示;而在排列规整的 10 nm 的 Si(100)孔中,分子垂直于孔的轴向,晶体层状结构不受影响,(00 l)系列衍射峰完整^[29],如图 3(b)所示。由此可见,在不同的孔中烷烃分子相对于孔轴的取向不同,这是因为不同的孔壁与烷烃分子之间的相互作用力不同,这与一维基底对烷烃分子的影响是一致的。

受到孔壁的几何效应和界面能的影响,烷烃分子在纳米孔中结晶时,无序相稳定性增加,相转变相对于本体发生变化。 C_{10} 在 Vycor 玻璃中结晶时,出现了旋转 RII 相,相转变由本体的液相 $L \rightarrow RI \rightarrow \text{Orthorhombic}$ (低温有序相为正交相)变为 $L \rightarrow L/RII \rightarrow RI \rightarrow \text{Orthorhombic}$ ^[28]。并且烷烃分子在纳米孔中旋转相的稳定性与分子链长有关。 C_{12} 、 C_{14} 、 C_{16} 在本体中结晶时,均不会出现旋转 RI 相,相转变为 $L \rightarrow \text{Triclinic}$ (低温有序相为三斜相)。当它们在 10 nm 的 Vycor 玻璃中结晶时, C_{12} 不会形成 RI 相; C_{16} 则形成稳定的 RI 相,相转变为 $L \rightarrow RI \rightarrow RI/\text{Triclinic}$; C_{14} 的相转变则位于前两者之间,形成了亚稳 RI 相^[63]。旋转相稳定性的增加还会影响偶数烷烃在纳米孔中的低温有序相,当纳米孔足够小时,偶数烷烃的低温有序相变为 RI/Triclinic 共存或者只有 RI 相存在,这种现象得到分子模拟、高分辨固体核磁¹³C-NMR 和电子顺磁共振谱(ESR)等实验结果的证明^[65]。

除此之外,几何受限使得分子链末端无序度增加,晶体的层间相关度降低,旋转相稳定性增加,因而旋转相之间的转变强度削弱。在 200 nm 的 Anopore 孔中, C_{24} 的 $RI \rightarrow RV$ 相转变由本体的一级相转变弱化为二级相转变^[65],如图 4 所示。综上所述,烷烃在二维纳米孔中的相转变是受孔壁驱动的,孔壁与烷烃的作用力以及其产生的受限效应使得旋转相稳定性增加,从而表现出与本体不同的结晶行为。

聚合物在纳米孔中的受限结晶特点与烷烃有很多相似之处,比如结晶温度和熔融温度降低^[67~69]、孔内晶体形貌发生变化^[70, 71]、片晶中链轴垂直于孔轴等。由于聚合物的长链结构,聚合物

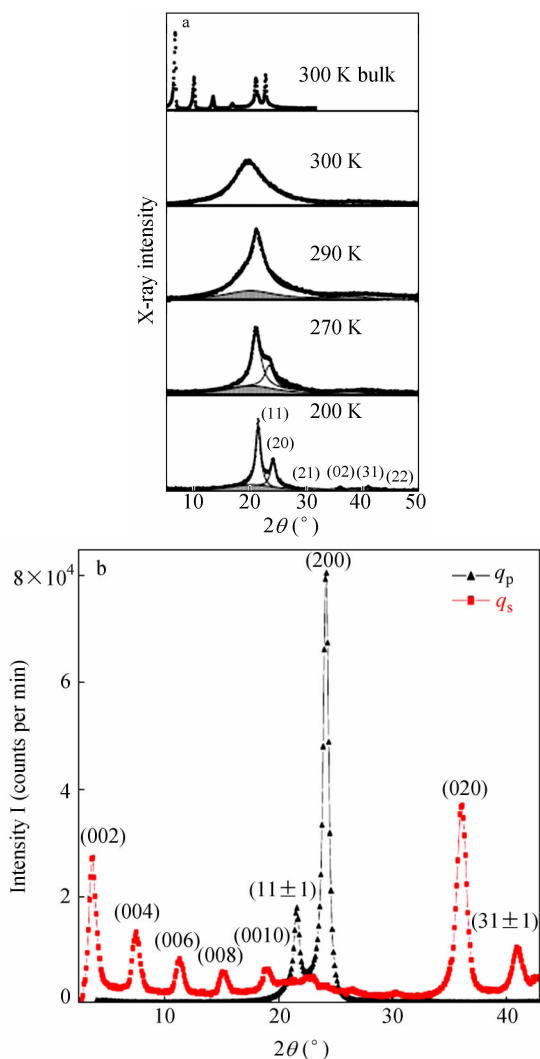


Fig. 3 (a) Powder diffraction patterns ($\lambda = 0.1542$ nm) of the RI phase of bulk $C_{19}H_{40}$ (top) and of the pore condensate. The four examples shown represent the phases C and RI, the coexistence RII/liquid and the liquid state. The reflections of phase C are indexed on the basis of a two-dimensional rectangular mesh^[28] (Reprinted with permission from Ref. [28]); (b) The profiles of radial scans along q_p and along q_s on $C_{17}H_{36}$ at 245 K. A background obtained with empty pores has been subtracted. The counting rates of the q_s scan have been multiplied by a factor of 5^[29] (Reprinted with permission from Ref. [29]. Copyright (2007) American Physical Society)

在纳米孔中的结晶行为又不同于烷烃。首先,在纳米孔中的聚合物结晶温度和熔融温度随着孔径减小而降低,成核机理由均相成核变为表面诱导成核。当孔径在60 nm之上时,聚合物在孔中均相成核^[68];孔径进一步减小,聚合物与孔壁的面积/体积比增大,表面成核效应大大增强,聚合物的成核机理变为表面诱导成核,结晶温度高于均相成核

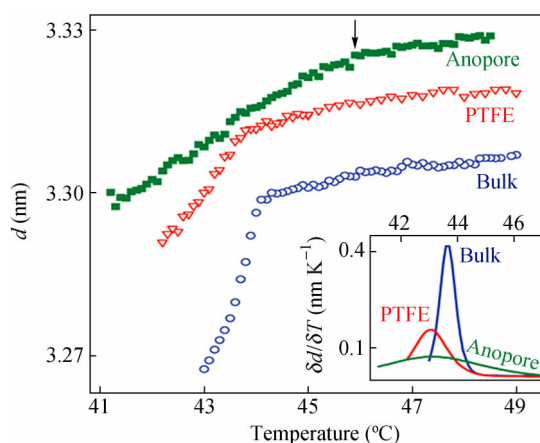


Fig. 4 Thermal variation of the layer spacing d in the bulk and confined situations

The abrupt lowering of d for the bulk and PTFE samples marks the onset of R1 ~ R5 transition. In contrast, the Anopore sample shows a gradual decrease below the temperature marked with an arrow. Inset: First derivative of d with temperature displaying the feature that the effect of confinement in Anopore is very drastic^[66]. (Reprinted with permission from Ref. [66]. Copyright (2010) American Chemical Society)

温度^[67,68].其次,聚合物在纳米孔中的片晶取向度会随着孔径大小和结晶温度而发生变化.在较大的孔中,晶体生长可能选择性地顺着—个不受限的路径达到最快的生长速率,因此在较短时间内结晶度也可达到最大值,分子链垂直于孔轴^[70];在较小孔中,聚合物均相成核,成核密度较大,再加上空间较小,极大限制了晶体的生长,这时成核决定整个结晶过程,分子链平行于孔轴取向^[72].除此之外,将嵌段共聚物 PS-*b*-PE 装入纳米孔中后,聚乙烯 PE 链段受到孔和聚苯乙烯 PS 的双重受限,结晶温度进一步降低,PE 表面诱导结晶的可能性比较大^[67].

由此可见,聚合物和烷烃的结晶均受到受限孔壁的驱动以及孔的几何受限,但是两者的结晶特点仍旧与各自分子结构存在密切关系.

3 烷烃在三维受限空间中的结晶行为

3.1 软受限

乳液液滴体系和微乳液法的发展为研究烷烃的软三维受限结晶提供了方便.人们借助现代分析技术对乳液中的烷烃的结晶动力学以及结晶结构进行了深入研究,烷烃在软三维受限空间中表

现出比本体更加丰富的结晶行为.烷烃在微乳液中的结晶温度比本体低约 14 K,结晶温度与液滴直径成反比,与液滴数目和界面张力无关.这是因为将烷烃乳化后,成核剂杂质被孤立分散在单个液滴中,每个液滴作为一个结晶单元,成核点相对于本体急剧减少.结晶时,成核速率大大降低,成核机理由本体的异相成核变为乳液液滴中的均相成核,因而结晶过冷度显著增大^[35,71].

与纳米孔中的烷烃结晶相同,当液滴足够小时,偶数烷烃的低温有序相发生变化,100 nm 微乳液中 C_{24} 低温有序相由本体的三斜相变为正交相;奇数烷烃在很小的液滴中的低温有序相均不发生变化,还是正交相^[35].

在乳液体系中,水/油界面表面活性剂的憎水部分可以诱导旋转相的结晶,水油界面对旋转相的形成和稳定起了很大的作用.乳化后, C_{16} 液滴数目增加,每个液滴单独成核并结晶,观察到旋转相的几率增加.因此 Shinohara 等用时间分辨二维小角散射和广角衍射在微米 C_{16} 液滴的降温过程中,观察到了本体中未出现的旋转相,如图 5 所

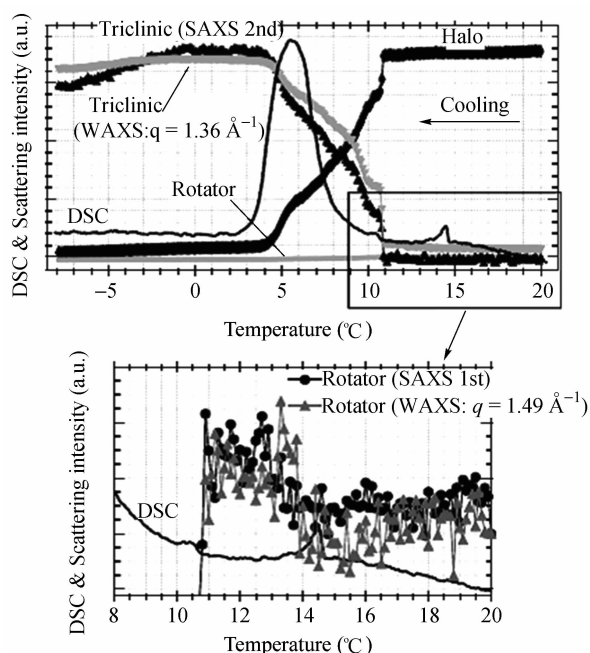


Fig. 5 (Upper) DSC and time evolution of scattering intensity profiles from the rotator phase (SAXS 1st), triclinic structure [SAXS 2nd, WAXS ($q = 1.36 \text{ \AA}^{-1}$)], and halo during cooling of $C_{16}H_{34}$ emulsion droplets (The cooling rate was 2 K/min^{-1}); (Lower) An expanded view of the marked portion of the upper figure^[36]. (Reprinted with permission from Ref. [36]. Copyright (2005) American Physical Society)

示^[36]. 改变乳化剂种类, 乳化剂烷基链不同, 旋转相稳定性也随之发生变化. 当吐温系列表面活性剂(TW80)的憎水部分分子结构与 C_{16} 相似时, 旋转相出现并且烷烃分子垂直于油/水界面取向; 当吐温系列表面活性剂的憎水部分与 C_{16} 差异较大时, 那么旋转相比较弱甚至观察不到旋转相^[37].

由于聚合物的长链特性, 使得人们研究其三维受限结晶局限在三维乳液液滴和嵌段共聚物体系中. 液滴中的聚合物结晶研究表明受限空间对成核机理有很大的影响, 由本体中的异相成核变为液滴中的均相成核^[74~76]. 与液滴中烷烃结晶相同, 这是因为少量高活性的异相成核点被分布在很多小空间中, 大多数小空间中不存在异相成核点, 降温时, 每个小空间中的聚合物单独成核结晶. 异相成核和均相成核之间的结晶温度差导致了不同的晶体形貌, 而不同的结晶形貌对聚合物的性能有着很大的影响^[77].

3.2 硬受限

目前长链烷烃的受限结晶研究主要以软受限(如乳液液滴)为主, 但乳液体系与通常意义上的固态受限不同, 稳定性差, 体系中存在的表面活性剂会对烷烃本身结晶产生影响. 鉴于软三维受限体系的缺陷, 无乳化剂、稳定、均一的硬三维受限体系可以分离结晶成核和晶体生长过程, 排除体系杂质的影响, 对长链烷烃的受限结晶研究显得越来越重要. 但是受到制备方法的限制, 烷烃在硬三维受限体系中的结晶行为研究甚少.

近两年, Adalsteinsson 等成功制备出聚合物(聚苯乙烯 PS、聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA)为外壳、 C_{16} 为核材料的微胶囊, 胶囊粒径大约为 180 nm、分布较为均一^[38, 41]. PS 为壳材料的胶囊中, C_{16} 的结晶和熔融温度均比本体降低, 结晶过冷度为 14 K, 熔点降低 1~2 K, 烷烃的成核机理为均相成核^[38]. 但这类胶囊存在两个明显的缺点: 第一, 胶囊壁材的烷基链对 C_{16} 结晶行为影响较大; 第二, 胶囊壁材稳定性较差, 样品经过多个热循环后结晶行为逐渐接近本体行为, 如图 6 所示. 这两个缺点大大限制了这种硬三维受限体系中烷烃的结晶行为研究.

本课题组用非离子乳化剂(NP-10, Triton X-100, Tween 系列)将烷烃乳化, 通过原位聚合方法, 以蜜胺树脂为壁材, 合成了粒径可控(粒径在 3~5 μm 之间)、单分散、表面孔状微胶囊^[78]. 热分析实验表明, 这种微胶囊可以为烷烃提供均

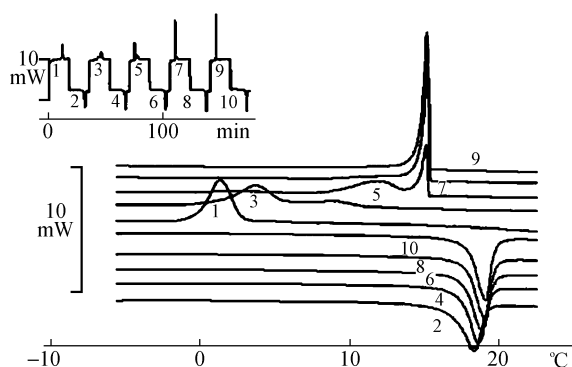


Fig. 6 Five-cycle DSC curves for the cooling and heating of $x_{\text{HD}} = 0.50$ by volume of polystyrene/ C_{16} core-shell particle

A positive peak indicates an exothermic process. The inset shows the full measurement curve versus time. The peaks are numbered in their appearance; odd-numbered peaks represent scans from 25 to $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, even-numbered peaks are scans from -10 to $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[38]. (Reprinted with permission from Ref. [38].

Copyright (2008) American Chemical Society)

一、稳定的受限环境, 对烷烃在三维受限空间中结晶行为研究影响甚远. 借助 DSC、变温 XRD、变温固体 NMR 等手段研究了单组分烷烃、双组分混合烷烃在微胶囊中的结晶行为, 得到了比本体中更加丰富的相行为: 表面结晶现象增强^[40], 旋转相稳定性增加^[79, 80], 混合烷烃的相分离受到抑制^[81, 82]. 通过 DSC 曲线, 就可以清楚地看到本体(图 7(a))和微胶囊(图 7(b))中长链烷烃结晶的不同, 这些不同于本体的结晶特点均来自于微胶囊壁对烷烃的受限效应. 首先, 将烷烃包裹在微胶囊中后, 微胶囊内壁较大的比表面积促使更多的烷烃分子分布在内壁和液态烷烃之间的界面上, 当温度达到表面结晶温度时发生结晶, 表面结晶现象增强, 可以用常规 DSC 检测到表面结晶峰, 在高于本体结晶温度 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现一个小峰, 如图 7(b)所示. 其次, 增强的表面结晶在旋转相稳定性增加中起到不可或缺的作用. 表面结晶的存在降低了 RI 或者 RII 相的成核位垒, 再加上受限空间对分子扩散的抑制, 最终导致亚稳相 RI 或者 RII 的稳定性增加, 在液固相转变和低温有序相的固固相转变之间出现一个放热峰, 如图 7(b)所示.

对于双组份混合烷烃, 被包裹在微胶囊中后, 和单组分烷烃微胶囊一样, 也出现表面结晶现象增强、旋转相稳定性增加等现象. 除此之外, 本体中发生相分离的混合烷烃, 被包裹在微胶囊中后其相分离受到了抑制^[79, 80]. C_{18}/C_{20} 体系两组分链

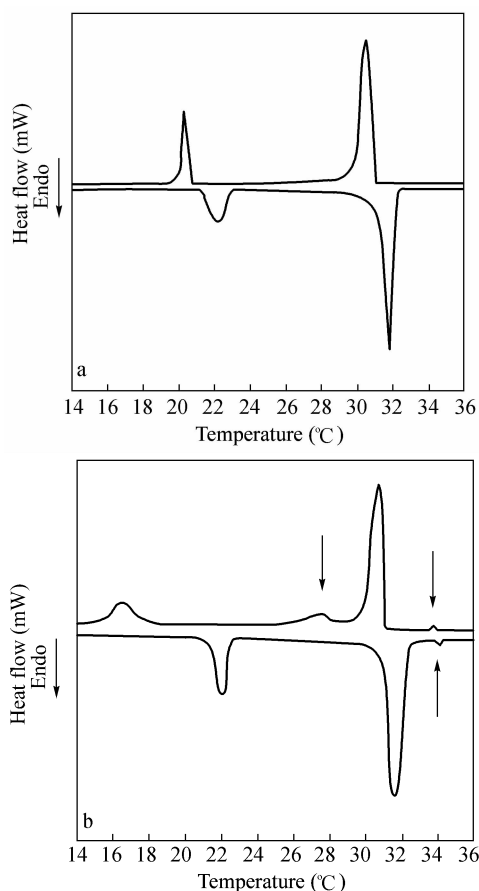


Fig. 7 DSC traces of *n*-nonadecane during the heating and cooling processes: (a) pure *n*-nonadecane and (b) microencapsulated *n*-nonadecane

Specimens were heated at a rate of 1 K/min from 0 to 50 °C, and then cooled to 0 °C at the same rate, followed by heating again to 50 °C. The first cooling and second heating thermograms were recorded. The experiments are reproducible^[40]. (Reprinted with permission from Ref. [40]. Copyright (2008) American Chemical Society.)

长差较大,两组分互溶性较低,在 90/10 和 10/90 比例时,本体发生完全相分离. 将 $C_{18}/C_{20} = 90/10$ 微胶囊化后,相分离受到完全抑制,而微胶囊中 $C_{18}/C_{20} = 10/90$ 的相分离受到部分抑制,呈现了正交相和三斜相共存的现象^[82].

在微胶囊中,烷烃的结晶受到诸多因素的影响,例如,碳链长、组份比、碳数差等,但引起微胶囊化烷烃和本体结晶行为不同的主要因素是微胶囊壁提供的受限效应. 目前,由于制备方法的限制,我们仍无法研究受限几何大小对烷烃在三维硬受限体系中的结晶行为.

5 结论与展望

长链正烷烃在不同受限体系中,表现出比本体更为丰富的结晶特点,本文分 3 种受限体系总结了近年来烷烃受限结晶的研究成果,并比较了相同体系中烷烃和聚合物受限结晶的异同. 聚乙烯和长链正烷烃均由线性饱和碳氢链组成,它们结晶时的驱动力为全反式构象的亚甲基有序排列形成正交晶胞所需的自由能. 将烷烃作为聚合物的理想模型化合物,深入研究烷烃的受限结晶,可以构建烷烃和聚合物之间的桥梁. 但是聚合物和长链烷烃结晶时存在区别:长链正烷烃的分子链较短,所有分子链有序排列,晶体的厚度几乎等于分子链长,分子末端甲基位于同一平面内;聚乙烯往往只有部分链段结晶形成晶体,链折叠组成了片晶末端. 因此通过研究聚合物和长链正烷烃在相同受限体系中表现出的不同结晶特点,从中建立他们之间的联系,更好的理解和掌握复杂的聚合物结晶行为,最终为改善和提高聚合物材料的性能提供理论指导.

REFERENCES

- Keller A, Hikosaka M, Rastogi S, Toda A, Barham P J, Goldbeck-Wood G. *J Mater Sci*, 1994, 29: 2579 ~ 2604
- Cheng S Z D, Keller A. *Annu Rev Mater Sci*, 1998, 28: 533 ~ 562
- Keller A, Cheng S Z D. *Polymer*, 1998, 39: 4461 ~ 4487
- Cheng S Z D, Zhu L, Li C Y, Honigfort P S, Keller A. *Thermochim Acta*, 1999, 332: 105 ~ 113
- McGann M R, Lacks D J. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 2796 ~ 2802
- Kraack H, Deutsch M, Sirota E B. *Macromolecules*, 2000, 33: 6174 ~ 6184
- Muthukumar M, Welch P. *Polymer*, 2000, 41: 8833 ~ 8837
- Muthukumar M. *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization III*, Allegra G. 2005, 191: 241 ~ 274
- Wei C. *Phys Rev B*, 2007, 76: 134104
- Wu X Z, Sirota E B, Sinha S K, Ocko B M, Deutsch M. *Phys Rev Lett*, 1993, 70: 958 ~ 961
- Wu X Z, Ocko B M, Tang H, Sirota E B, Sinha S K, Deutsch M. *Phys Rev Lett*, 1995, 75: 1332 ~ 1335
- Slutskin E, Wu X Z, Peterson T B, Gang O, Ocko B M, Sirota E B, Deutsch M. *Phys Rev E*, 2003, 68: 031605

- 13 Sirota E B, King H E, Hughes G, Wan W. *Phys Rev Lett*, 1992, 68: 492 ~ 495
- 14 Sirota E B, King H E, Singer D M, Shao H H. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5809 ~ 5824
- 15 Sirota E B, King H E, Shao H H, Singer D M. *J Phys Chem*, 1995, 99: 798 ~ 804
- 16 Mnyukh Y V. *J Struct Chem*, 1960, 1: 346 ~ 365
- 17 Denicolo I, Doucet J, Craievich A F. *J Chem Phys*, 1983, 78: 1465 ~ 1469
- 18 Doucet J, Denicolo I, Craievich A F, Germain C. *J Chem Phys*, 1984, 80: 1647 ~ 1651
- 19 Yamamoto M, Sakurai Y, Hosoi Y, Ishii H, Kajikawa K, Ouchi Y, Seki K. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 7363 ~ 7369
- 20 Hosoi Y, Sakurai Y, Yamamoto M, Ishii H, Ouchi Y, Seki K. *Surf Sci*, 2002, 515: 157 ~ 174
- 21 Mo H, Trogisch S, Taub H, Ehrlich S N, Volkmann U G, Hansen F Y, Pino M. *Phys Stat Sol*, 2004, 201: 2375 ~ 2380
- 22 Holzwarth A, Leporatti S, Riegler H. *Euro Phys Lett*, 2000, 52: 653 ~ 659
- 23 Volkmann U G, Pino M, Altamirano L A, Taub H, Hansen F Y. *J Chem Phys*, 2002, 116: 2107 ~ 2115
- 24 Mo H, Taub H, Volkmann U G, Pino M, Ehrlich S N, Hansen F Y, Lu E, Miceli P. *Chem Phys Lett*, 2003, 377: 99 ~ 105
- 25 Trogisch S, Simpson M J, Taub H, Volkmann U G, Pino M, Hansen F Y. *J Chem Phys*, 2005, 123: 154703
- 26 Maeda N, Kohonen M M, Christenson H K. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 5906 ~ 5913
- 27 Dosseh G, Xia Y, Alba-Simionesco C. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 6445 ~ 6453
- 28 Huber P, Wallacher D, Albers J, Knorr K. *Europhys Lett*, 2004, 65: 351 ~ 357
- 29 Henschel A, Hofmann T, Huber P, Knorr K. *Phys Rev E*, 2007, 75: 021607
- 30 Huber P, Gruener S, Schaefer C, Knorr K, Kityk A V. *Euro Phys J Special Topics*, 2007, 141: 101 ~ 105
- 31 Czwartow J, Sliwiska-Bartkowiak M, Coasne B, Gubbins K E. *Pure Appl Chem*, 2009, 81: 1953 ~ 1959
- 32 Zaleski R, Goworek J. *n*-Nonadecane embedded in mesopores. In: Wang S J, Chen Z Q, Wang B, Jean Y C eds. *Positron and Positronium Chemistry*. Wuhan: Wuhan University, 2009. 180 ~ 182
- 33 Yan X, Pei H R, Wang T B, Liu W B, Lan X Z. *J Chem*, 2012, 2013: 476236
- 34 Herhold A B, Ertas D, Levine A J, King H E. *Phys Rev E*, 1999, 59: 6946 ~ 6955
- 35 Montenegro R, Landfester K. *Langmuir*, 2003, 19: 5996 ~ 6003
- 36 Shinohara Y, Kawasaki N, Ueno S, Kobayashi I, Nakajima M, Amemiya Y. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 097801
- 37 Gulseren I, Coupland J N. *J Amer Oil Chem Soc*, 2007, 84: 621 ~ 629
- 38 Fette E V, Pham A, Adalsteinsson T. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 5403 ~ 5411
- 39 Jiang K, Su Y L, Xie B Q, Jiang S C, Zhao Y, Wang D J. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 16485 ~ 16489
- 40 Xie B Q, Liu G M, Jiang S C, Zhao Y, Wang D J. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 13310 ~ 13315
- 41 Black J K, Tracy L E, Roche C P, Henry P J, Pesavento J B, Adalsteinsson T. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 4130 ~ 4137
- 42 Fu D S, Su Y L, Xie B Q, Zhu H J, Liu G M, Wang D J. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 2021 ~ 2026
- 43 Fu D S, Liu Y F, Gao X, Su Y L, Liu G M, Wang D J. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 3099 ~ 3105
- 44 Tubbs K W, Nguyen V T, Adalsteinsson T. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 3954 ~ 3960
- 45 Lazar P, Schollmeyer H, Riegler H. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 116101
- 46 Merkl C, Pfohl T, Riegler H. *Phys Rev Lett*, 1997, 79: 4625 ~ 4628
- 47 Wu N J, Ding M C, Li C W, Yuan Y, Zhang J M. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 11548 ~ 11553
- 48 Franke M, Rehse N. *Macromolecules*, 2008, 41: 163 ~ 166
- 49 Haubruge H G, Daussin R, Jonas A M, Legras R. *Polymer*, 2003, 44: 8053 ~ 8059
- 50 Ma Y, Hu W B, Reiter G. *Macromolecules*, 2006, 39: 5159 ~ 5164
- 51 Wang Y, Ge S, Rafailovich M, Sokolov J, Zou Y, Ade H, Lüning J, Lustiger A, Maron G. *Macromolecules*, 2004, 37: 3319 ~ 33273
- 52 Liu Y X, Chen E Q. *Coord Chem Rev*, 2010, 254: 1011 ~ 1037
- 53 Fischer E W. *Discuss Faraday Soc*, 1958, 25: 204
- 54 Wu J, Zhou H X, Liu Q, Yan S K. *Chinese J Polym Sci*, 2013, 31: 841 ~ 852
- 55 Li H H, Yan S K. *Macromolecules*, 2011, 44: 417 ~ 428
- 56 Yan S, SpÄth T, Petermann J. *Polymer*, 2000, 41: 4863 ~ 4868
- 57 Fenwick D, Smith P, Wittmann J C. *J Mater Sci*, 1996, 31: 128 ~ 131
- 58 Yan S, Yang D, Petermann J. *Polymer*, 1998, 39: 4569 ~ 4578
- 59 Yan C Z, Guo L, Chang H B, Yan S K. *Chinese J Polym Sci*, 2013, 31(8): 1173 ~ 1182
- 60 Yan S, Petermann J. *J Polym Sci, Phys Ed*, 2000, 38: 80 ~ 83
- 61 Baschnagel J, Meyer H, Varnik F, Metzger S, Aichele M, Müller M, Binder K. *Interface Sci*, 2003, 11: 159 ~ 173
- 62 Maeda N, Yaminsky V V. *Int J Mod Phys B*, 2001, 15: 3055 ~ 3077
- 63 Huber P, Soprunyuk V, Knorr K. *Phys Rev E*, 2006, 74: 031610

- 64 Gruener S, Huber P. *Phys Rev Lett*, 2009, 103:174501
- 65 Okazaki M, Toriyama K, Anandan S. *Chem Phys Lett*, 2005, 401:363 ~ 367
- 66 Kumar M V, Prasad S K, Shankar Rao D S. *Langmuir*, 2010, 26:18362 ~ 18368
- 67 Michell R M, Lorenzo A T, Müller A J, Lin M C, Chen H L, Blaszczyk L I, Martín J, Mijangos C. *Macromolecules*, 2012, 45:1517 ~ 1528
- 68 Duran H, Steinhart M, Butt H J, Floudas G. *Nano Letters*, 2011, 11:1671 ~ 1675
- 69 Woo E, Huh J, Jeong Y G, Shin K. *Phys Rev Lett*, 2007, 98:136103
- 70 Wu H, Wang W, Yang H, Su Z. *Macromolecules*, 2007, 40:4244 ~ 4249
- 71 Wu H, Wang W, Huang Y, Wang C, Su Z. *Macromolecules*, 2008, 41:7755 ~ 7758
- 72 Wu H, Wang W, Huang Y, Su Z. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30:194 ~ 198
- 73 Montenegro R, Antonietti M, Mastai Y, Landfester K. *J Phys Chem B*, 2003, 107:5088 ~ 5094
- 74 Sánchez M S, Mathot V, Poel G V, Groeninckx G, Bruls W. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 2006, 44:815 ~ 825
- 75 Massa M V, Dalnoki-Veress K. *Phys Rev Lett*, 2004, 92:255509
- 76 Massa M V, Carvalho J L, Dalnoki-Veress K. *Euro Phys J E*, 2003, 12:111 ~ 117
- 77 Tol R T, Minakov A A, Adamovsky S A, Mathot V B F, Schick C. *Polymer*, 2006, 47:2172 ~ 2178
- 78 Xie B Q, Shi H F, Liu G M, Zhou Y, Wang Y, Zhao Y, Wang D J. *Chem Mater*, 2008, 20:3099 ~ 3104
- 79 Jiang K, Su Y L, Xie B Q, Meng Y, Wang D J. *J Phys Chem B*, 2009, 113:3269 ~ 3272
- 80 Fu D S, Liu Y F, Liu G M, Su Y L, Wang D J. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13:15031 ~ 15036
- 81 Jiang K, Xie B Q, Fu D S, Luo F L, Liu G M, Su Y L, Wang D J. *J Phys Chem B*, 2010, 114:1388 ~ 1392
- 82 Fu D S, Liu Y F, Su Y L, Liu G M, Wang D J. *J Phys Chem B*, 2011, 115:4632 ~ 4638

Progress in Studies of Confined Crystallization of Long-chain *n*-Alkanes

Xia Gao, Yun-lan Su^{*}, Bao-quan Xie, Dong-sheng Fu, Du-jin Wang^{*}

(*Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*)

Abstract The application of polymer materials is significantly influenced by their crystallization behaviors. Up to now, it is hard to study the crystallization behavior of polymer on the molecular level, because of the large molecular weight, wide molecular weight distribution and many kinds of mesophases. Normal alkanes, with the same linear hydrocarbon chain structure as polymer, are ideal model systems for polymers and have attracted more attention on their confined crystallization behaviors. There are three kinds of confinement systems for *n*-alkanes crystallization, which are one-dimensional-confinement film, two-dimensional-confinement mesopores or nanochannels and soft three-dimensional-confinement microemulsions, respectively. The crystallization behaviors and phase transitions of *n*-alkanes confined in media behave differently from their bulk counterparts, which can be attributed to the confinement effect on nucleation and phase transitions. This article reviews the crystallization behaviors and phase transitions of *n*-alkanes in three kinds of confinement systems, and also makes a brief overview on polymer confined crystallization behaviors in the same systems, trying to illustrate that *n*-alkane is the excellent model for the study of complex confined crystallization behaviors of polymers, especially for polyethylene.

Keywords *n*-Alkanes, Confinement, Crystallization

^{*} Corresponding authors: Yun-lan Su, E-mail: ylsu@iccas.ac.cn

Du-jin Wang, E-mail: djwang@iccas.ac.cn