

SAXS 研究四臂聚氧化乙烯片晶的增厚*

温笑菁

(东北大学秦皇岛分校资源与材料学院 秦皇岛 066004)

王 维**

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

摘 要 使用小角 X 光散射 (SAXS) 方法研究了每臂分子量为 5000 的四臂聚氧化乙烯在从熔点以上的温度淬火到室温后,在室温到熔点前的温度区域里片晶的增厚过程. 采用一维相关函数分析方法分析了 SAXS 数据,获得了样品的长周期、线性结晶度、结晶层和无定形层厚度随温度的变化. 按照这些参数在升温过程中的演变规律,确定了 3 个特征区域. I 区约在 26 ~ 45 °C 内,存在着 3 种不同厚度的片晶,最厚的片晶层厚度为 9.3 nm,线性结晶度、长周期、结晶层和无定形层厚度等参数基本不变,称为不变区. II 区约在 45 ~ 52 °C 之间,这些参数都发生变化,SAXS 的主峰分化为两个主要的峰,长周期、结晶层和无定形层厚度开始增加,但是,线性结晶度升高后又降低,称为转变区. III 区约在 52 ~ 60 °C 之间,体系中只有单一厚度的片晶,其厚度不断增厚,到 60 °C 结晶层厚度达 15.8 nm,称为增厚区. 从分子运动和片晶亚稳定本质分析,可以解释实验上观察到的 3 个区域发生变化的本质:在不变区里,主要的分子运动几乎被冻结,不可能发生可检测到的片晶结构变化. 在转变区里,分子运动开始起作用,未结晶的分子开始结晶. 同时,薄片晶会熔融,尔后又重新结晶. 在增厚区里,线性结晶度和结晶层厚度增加,也意味着熔融-重结晶过程还在继续,直至达到这个样品可能形成的最厚片晶的熔点. 实验观察到的熔融-重结晶过程的本质是聚合物片晶的亚稳态特性,稳定性低的薄片晶向稳定性高的厚片晶转变,即一个典型的奥斯瓦尔德熟化 (Ostwald ripening).

关键词 聚氧化乙烯, 小角 X 光散射, 片晶, 熔融-重结晶, 奥斯瓦尔德熟化

在具有非均匀结构的固溶体或液溶胶体系中可观察到随时间流逝,体系中结晶体或溶胶颗粒的平均粒径不断增大. 奥斯瓦尔德 (Ostwald) 研究这一现象后,认为粒径小于平均粒径的颗粒会溶解并再次沉积到较大颗粒上,导致体系中颗粒的平均粒径不断增大. 这一现象称之为奥斯瓦尔德熟化 (Ostwald ripening),其热力学基础是由于大颗粒比表面能量小于小颗粒,因而,粒径增大后体系的自由能够降低^[1,2]. 目前,奥斯瓦尔德熟化更加重要的意义在于,在过去二三十年里高度关注的各种纳米粒子都是处于亚稳定状态,随时间流逝它们的粒径都会按照奥斯瓦尔德熟化描述的过程增大.

研究聚合物的结晶结构和结晶过程是高分子物理领域的重要课题之一^[3~10]. 这是因为在实际应用中,结构聚合物材料的力学性能和功能聚合物的功能都与不同尺度的结晶结构密切相关. 在

结晶时长链的聚合物通常形成折叠链的片晶,受结晶时众多因素的影响,其厚度在约十到几十纳米的范围内,这是长期以来高分子学者们关注的研究课题. 热力学上,折叠链的片晶处于亚稳定状态,而伸直链的晶体处于平衡状态^[3~10]. 因此,厚度不同的片晶处于不同的亚稳定状态. 在实验中,将薄片晶在低于熔点的温度下退火时,就能观察到片晶的厚度随时间在不断增厚. 增厚机理为薄片晶的熔融和在厚片晶的诱导下重结晶,简称为熔融-重结晶机理^[11~18].

聚氧化乙烯 (PEO) 是研究聚合物结晶的理想体系,原因如下: (1) PEO 具有稳定的化学性质、水溶性和无毒,在生物医用材料^[19]、药物^[20]和锂离子电池^[21]中有广泛的应用或者潜在应用; (2) 通过环氧乙烷的活性开环聚合制备 PEO,能够很好地控制它的短程和长程结构,是研究聚合物超分子结构的理想体系; (3) 采用 SAXS 或其他方法

* 2013-08-21 收稿,2013-10-24 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

对线形^[16-18,22-48]和星形^[49]PEO 的结晶行为和结晶形态进行了深入和细致的研究,报道的结果有利于更加细致和深入地理解我们获得的结果. 在我们早期的研究工作中,首先利用原子力显微镜在真实空间观察到在单晶硅板表面上分子量为 5.0×10^3 的线性 PEO 单层片晶在升温过程中呈现量子化的增厚过程,发现薄片晶会自发增厚,尔后会迫使周边的薄片晶熔融并在厚片晶的周边重新结晶^[16]. 与此同时,我们也利用小角 X-射线散射 (SAXS) 研究了 PEO 在升温过程中,量子化增厚的动力学过程,即结晶层厚度(或者长周期)在随温度增加会在特定的温度跳跃式的增厚^[17,18]. 基于这些实验观察结果,我们认为通过熔融-重结晶机理的量子化增厚过程实质上是一个典型的奥斯瓦尔德熟化现象. 在本研究工作中,将继续研究 PEO 片晶增厚过程. 实验上,仍然采用 SAXS,因为这个方法能够实现实时和在位的同步观察. 选择的研究体系为一个四臂星形 PEO(4-arms-PEO)样品,每臂分子量约为 5.0×10^3 ,总分子量约为 2.0×10^4 . 由于臂的交点不会加入到片晶中并影响每一臂的结晶过程^[49],为此,这个四臂星形 PEO 样品的增厚过程就可能不同于早期研究中分子量为 5.0×10^3 的 PEO 的量子化增厚过程.

在实验中,将 4-arms-PEO 样品经过快速淬火处理,迫使体系中尽可能形成薄的片晶,然后采用 SAXS 观察在升温过程中薄片晶随着温度增加连续增厚的过程,并用一维相关函数分析方法研究了在片晶增厚过程中长周期、线性结晶度、结晶层厚度、无定形层厚度等参数的变化,进一步说明在升温过程中本体样品中发生的薄片晶的熔融-重结晶过程是一个典型的奥斯瓦尔德熟化现象,更希望能够说明具有二维特征的聚合物片晶厚度增加与在固溶体或液溶胶中观察到粒子三维尺寸的增大现象之间的细微差异.

1 实验部分

1.1 实验材料

四臂星形 PEO 样品从日本油脂株式会社购买,商品名为 SUNBRIGHT © PTE-20000,标记为 4-arms-PEO,熔点为 $61.0\text{ }^\circ\text{C}$. 4-arms-PEO 是以季戊四醇引发环氧乙烷聚合制备,为此,分子的中心是一个季戊四醇的交叉骨架,4 个端基是羟基(—OH). 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 $M_n = 2.06 \times 10^3$ 和分子量分布系数 $M_w/M_n = 1.08$,为此,每一臂的分子量为 $M_n = 5.15 \times 10^3$. 在结晶状态下,这个 4-arms-PEO 样品的每一臂形成伸直链片晶的厚度为 $L = l_m N = 32.6\text{ nm}$,其中 $l_m = 0.2783\text{ nm}$, N 是聚合度^[32].

1.2 实验仪器

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 (Brucker 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. 样品与探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 $\pm 0.2\text{ K}$ 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-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.

1.3 实验步骤

室温 SAXS 实验操作步骤如图 1 所示. 将封闭在金属坩埚中 4-arms-PEO 样品加热到 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温熔融 5 min , 随即放入 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 的水中淬火 5 min , 取出后置于干燥器中逐渐恢复至室温. 在升温过程中,在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 以下升温步长为 2 K ,而在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 以上升温步长为 1 K . 在每个温度下停留 30 min ,如此升温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$.

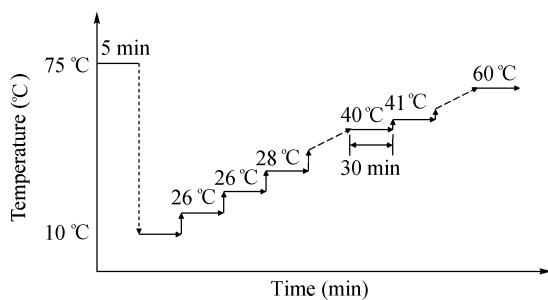


Fig. 1 Experimental conditions used in the SAXS measurement

2 结果与讨论

2.1 升温过程中获得的 SAXS 实验结果

图 2(a) 是采用 SAXS 获得的 4-arm-PEO 样品在不同温度下经过的 Lorentzian 修正的 Iq^2-q 散射

曲线. 可以看出,在逐步升温过程中,散射曲线的特征发生了明显的变化,也就意味着样品中的结晶结构变化了. 图 2(b)是从图 2(a)中筛选出的 4 条有代表性的散射曲线. 在 26 ℃ 时存在 3 个峰, 它们的峰值在 $q_1 = 0.496 \text{ nm}^{-1}$, $q_2 = 0.840 \text{ nm}^{-1}$ 和 $q_3 = 1.058 \text{ nm}^{-1}$, 对应于长周期 $d_1 = 12.7 \text{ nm}$, $d_2 = 7.5 \text{ nm}$ 和 $d_3 = 5.9 \text{ nm}$, 尝试与分子量为 5150 的每臂聚氧化乙烯的整数折叠厚度比较,发现无关联. 每个峰都很宽, q_1 峰的半峰宽 $\text{FWHM} = 0.22 \text{ nm}^{-1}$, 说明片晶与无定形层交替形成的结构的厚度和分布都不均一. 对于这些宽峰尚不能通过分峰方法将它们分开为几个独立的窄峰. $d_1/d_2 = 1.69$ 和 $d_1/d_3 = 2.15$, 不是 2:1 也非 3:1 的关系,说明可能有存在 3 种厚度的交替层状结构. 从峰的强度看,导致在 $q_1 = 0.496 \text{ nm}^{-1}$ 出现散射的结构占优. 随着温度的升高,图 2(a)表明在 $q_1 = 0.496 \text{ nm}^{-1}$ 出现散射峰在逐渐地变宽. 当温度升高到 45 ℃ 时,这个峰已经变得相当宽了, $\text{FWHM} = 0.25 \text{ nm}^{-1}$, 我们尝试用分峰方法将它分开为 2 个峰, 分别为 $q_{1a} = 0.434 \text{ nm}^{-1}$ 和 $q_{1b} = 0.562 \text{ nm}^{-1}$, 如图 2(b) 中 2 条虚线所示. 对应的 $d_{1a} = 14.5 \text{ nm}$ 和 $d_{1b} = 11.2 \text{ nm}$, 说明有至少存在 2 个厚

度不同的层状结构. 第二和第三个峰对应的 $q_2 = 0.820 \text{ nm}^{-1}$ 和 $q_3 = 1.081 \text{ nm}^{-1}$, 对应的 $d_2 = 7.7 \text{ nm}$ 和 $d_3 = 5.8 \text{ nm}$. 有 $d_{1a}/d_2 = 1.88$ 和 $d_{1a}/d_3 = 2.50$. 进一步地升温至 52 ℃, 第一个峰变窄了, $\text{FWHM} = 0.15 \text{ nm}^{-1}$, 如图 2(b) 所示. 在这个温度下, 仍然有 3 个散射峰, 分别出现在 $q_1 = 0.381 \text{ nm}^{-1}$, $q_2 = 0.720 \text{ nm}^{-1}$ 和 $q_3 = 1.071 \text{ nm}^{-1}$, 对应的长周期 $d_1 = 16.5 \text{ nm}$, $d_2 = 8.7 \text{ nm}$ 和 $d_3 = 5.9 \text{ nm}$, $d_1/d_2 = 1.8$ 和 $d_1/d_3 = 2.7$, 仍然没有 2:1 或者 3:1 关系. 在图 2(a) 中能够看到 53 ~ 60 ℃ 的温度区域里, 3 个峰的高度增加, 宽度变窄和位置向低 q 值区移动, 说明样品内部的结构正在发生明显的变化. 从图 2(b) 中强调的 59 ℃ 的散射曲线, 得到第一个峰的 $\text{FWHM} = 0.11 \text{ nm}^{-1}$, 3 个峰分别出现在 $q_1 = 0.298 \text{ nm}^{-1}$, $q_2 = 0.614 \text{ nm}^{-1}$ 和 $q_3 = 0.926 \text{ nm}^{-1}$, 对应的长周期 $d_1 = 21.1 \text{ nm}$, $d_2 = 10.2 \text{ nm}$ 和 $d_3 = 6.8 \text{ nm}$. $d_1/d_2 = 2.01$ 和 $d_1/d_3 = 3.10$, 接近 2:1 和 3:1, 说明出现在 $q_2 = 0.614 \text{ nm}^{-1}$ 和 $q_3 = 0.926 \text{ nm}^{-1}$ 的峰是出现在 $q_1 = 0.298 \text{ nm}^{-1}$ 峰的二次和三次峰, 即厚度为 21.1 nm 的层状结构是唯一的结构.

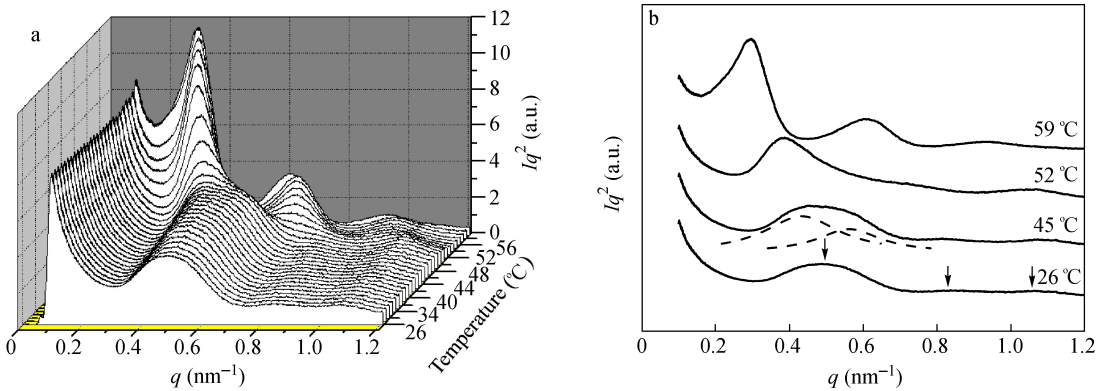


Fig. 2 (a) SAXS results obtained for the sample heated from 26 to 60 ℃ and (b) SAXS curves at 26, 45, 52 and 59 ℃

2.2 片晶结构的长周期随温度的演变

图 3 所示为从图 2 中的散射曲线的峰值获得的片晶结构的长周期随温度升高的演变过程. 根据在前一节对 SAXS 曲线中蕴含的片晶结构的长周期随温度升高的演变分析,我们将长周期的变化趋势分为 3 个区域. I 区在 26 ~ 45 ℃ 之间. 按照前面的分析,存在着以长周期 $d_1 = 12.7 \text{ nm}$, $d_2 = 7.5 \text{ nm}$ 和 $d_3 = 5.9 \text{ nm}$ 的 3 种片晶结构. 由于过冷度很高,分子链被冻结,片晶厚度变化相当

小,故称为不变区. II 区在 45 ~ 52 ℃ 之间. 由于 SAXS 散射曲线的主峰非常宽,可以分化为 2 个峰,就对应着 2 种厚度的片晶. 与 I 区 $d_1 = 12.7 \text{ nm}$ 的长周期值相比,2 个峰中一个峰的长周期值大于 $d_1 = 12.7 \text{ nm}$, 而另一个峰的长周期小于 $d_1 = 12.7 \text{ nm}$. 在 II 区里,最厚片晶的长周期随着温度增加而增加,而其余薄片晶都已经熔融了,表现为薄片晶的长周期逐渐地消失了. 因而,根据这些特征称为转变区. III 区在 52 ~ 60 ℃ 之间. 由于

d_1/d_2 和 d_1/d_3 接近 2:1 和 3:1,说明在这个温度区域,仅存在长周期等于第一个峰的长周期的片晶结构.很明显,长周期随着温度的增加明显地增加,在 60 ℃ 时的长周期已达到 21.5 nm.我们称这个区域为增厚区.与分子量 5000 的线性 PEO 相比,每臂分子量为 5000 的四臂 PEO 的最大长周期只有 21.5 nm,小于单臂的伸直链片晶的厚度(32.6 nm).

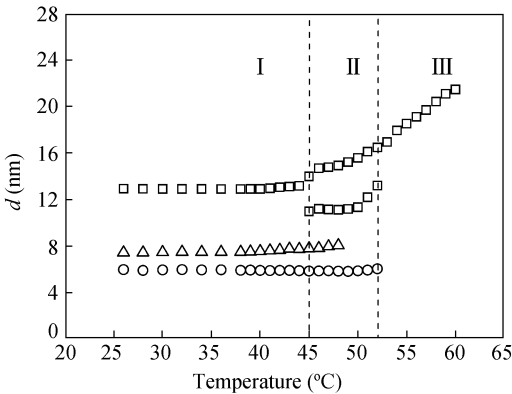


Fig. 3 Plots of the periodicity of the crystal lamellae against temperature

2.3 一维相关函数分析升温的 SAXS 实验结果

为了进一步研究这个 4-arm-PEO 样品在升温过程中片晶形成与熔融,利用了一维相关函数方法对它们 SAXS 散射曲线进行了分析^[50,51].具有层状片晶结构的一维相关函数 $\gamma_1(x)$ 的表达式是:

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

式中, $I(q)$ 是散射强度, q 是散射矢量, x 为相关距

离.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.

图 4(a)是对应于图 2(a)中 SAXS 曲线的一维相关函数曲线, $\gamma_1(x)$ - x .可以看见在 26 ℃ 到 60 ℃ 温度范围内 $\gamma_1(x)$ 变化是相当明显.图 4(b)中节选了 26,51,53,55 和 59 ℃ 5 个温度下的 $\gamma_1(x)$.在这个图中,可以更加清楚地看到,在逐步室温过程中 $\gamma_1(x)$ - x 的变化.在 26 ℃ 时在相应的 Iq^2 - q 曲线上主要呈现一个明显的宽峰,而反映在 $\gamma_1(x)$ - x 曲线上则有 3 种薄厚不等的结晶结构,分别由点线、虚线和实线箭头所示,片晶的厚度分别为约 $x = 7.0$ 、12.2 和 16.6 nm.还可以看出,12.2 nm 的片晶结构占优势,7.0 nm 和 16.6 nm 片晶的含量较少.注意,在 $x = 22.5$ nm 处也有一个明显的信号,由小点线箭头注明,应该是在 $x = 12.2$ nm 相关信号的二倍震荡信号.在 51 ℃ 的 $\gamma_1(x)$ - x 曲线上 16.6 nm 片晶的信号增强了,12.2 nm 片晶的信号减弱了,7 nm 处片晶的信号几乎消失.到 53 ℃ 时 16.6 nm 片晶的信号占绝对优势,并向较大的 x 方向移动,说明片晶增厚了,但 $x = 12.2$ nm 处的信号变得相对较弱.55 ℃ 时 $x = 12.2$ nm 处的信号完全消失,表明这样的片晶已经熔融了,而 $x = 16.6$ nm 处的信号已经移动到 $x = 18.4$ nm,表明这样的片晶已经增厚了.当温度升至 59 ℃,在 $\gamma_1(x)$ - x 曲线上在 $x = 21.1$ nm 处的信号变得非常强,此时厚片晶的长周期达到 21.1 nm.

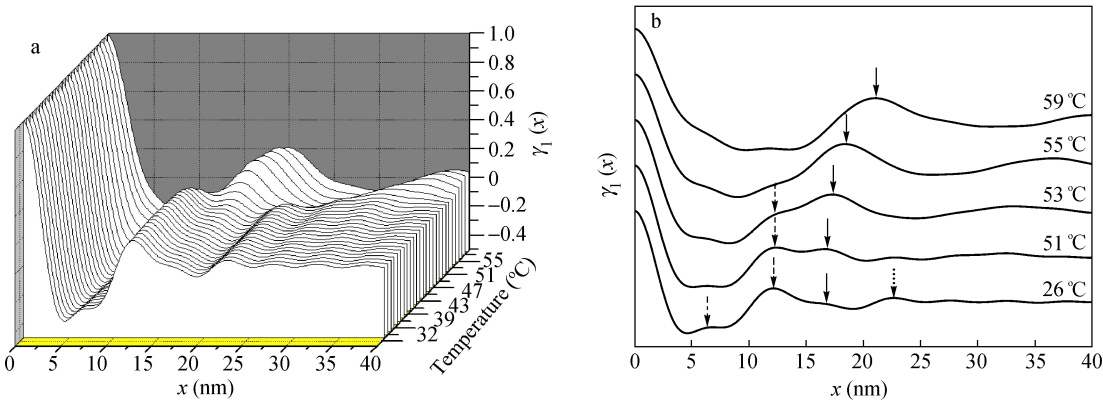


Fig. 4 (a) One-dimensional correlation function curves, $\gamma_1(x)$ - x , obtained from the SAXS curves in Fig. 2(a), as a function of temperature and (b) selected $\gamma_1(x)$ - x curves at 26, 51, 53, 55 and 59 ℃

2.4 结晶度随温度、结晶层和无定形层厚度的演变

SAXS 数据的一维相关函数分析能够提供更多结晶结构演变的信息. 在本研究中, 按照文献报道的方法, 确定了研究样品的线性结晶度 (linear crystallinity) ϕ_c . 确定线性结晶度 ϕ_c 的方法如下^[50,51]:

$$\phi_c = \frac{A}{Q + A}; (\phi_c < 0.5)$$

或者 $\phi_c = 1 - \frac{A}{Q + A}; (\phi_c > 0.5)$ (2)

式中 Q 为散射不变量, 而 A 为相关函数最小值的绝对值. 应该注意, 这个方法获得结晶度的误差在 3%. 本工作中, 样品的结晶度均大于 0.5, 所以采用下面的公式计算结晶度.

在升温过程中, 4-arms-PEO 的线性结晶度的演变如图 5 所示, 同样可分为 3 个特征区. I 区在 26 ~ 46 °C 之间, ϕ_c 的值约为 72%, 随温度升高而略有减小; II 区在 46 ~ 52 °C 内, ϕ_c 先是随温度升高升高, 在 51 °C $\phi_c \approx 75\%$; 然后在 51 ~ 54 °C 范围内, ϕ_c 随温度升高而下降, 在 54 °C $\phi_c \approx 73\%$; 最后, III 区在 54 ~ 60 °C 内, ϕ_c 再次随温度升高而升高, 在 60 °C 时 $\phi_c \approx 75\%$. 需要说明的是, 由于本方法获得的结晶度误差 3%, 实验测定的结晶度变化只是作为相对比较才有意义. 测定的结晶度将用在后续的分析中. 有意思的是在 26 ~ 60 °C 的温度区间里, 没有观察到明显的结晶度变化, 也许正好说明在实验条件下, 薄片晶熔融和厚片晶形成和生长的速率几乎相同.

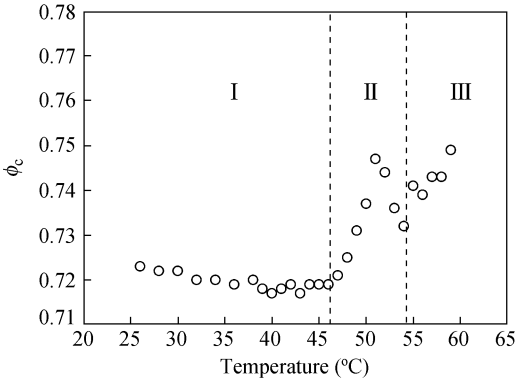


Fig. 5 Linear crystallinity, ϕ_c , as a function of temperature

在本研究中, 也关注分析片晶-无定形层中结晶层和无定形层随温度升高的演变. 结晶层厚度为 $d_c = d \times \phi_c$ 和无定形层厚度为 $d_a = d(1 - \phi_c)$,

结果如图 6 所示. 在数据处理时, d 的值选用了最大的长周期的值, 因为它反映了最稳定的、占主导地位片晶的结构. d_c 和 d_a 随温度升高的演变规律与图 3 所示的长周期结果基本一致. 在低温区温度小于 44 °C, ϕ_c 在 72% 左右, 结晶层厚度 $d_c = 9.3 \sim 9.4$ nm, 介于每一臂两次折叠的片晶厚度 (10.9 nm) 和三次折叠的厚度 (8.2 nm) 之间. 无定形层厚度 $d_a = 3.5 \sim 3.6$ nm. 从 45 °C 开始 d_c 和 d_a 开始增加. 当到 60 °C 时长周期达到 21.5 nm, 此时 $d_c = 15.8$ nm 和 $d_a = 5.7$ nm. 图 6 中显示 d_c 增加速度远胜于 d_a , 也就意味着片晶的增厚导致了线性结晶度增加.

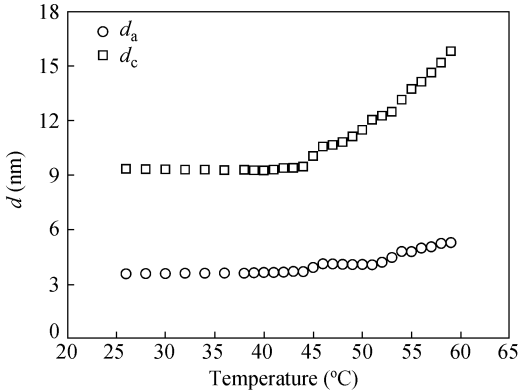


Fig. 6 Crystalline layer thickness, d_c , and amorphous layer thickness, d_a , as a function of temperature

2.5 结晶结构的演变和增厚过程

通过研究和分析 4-arms-PEO 样品的 SAXS 和 $\gamma_1(x)$ 曲线温度相关性, 以及通过这些分析得到的长周期、线性结晶度、结晶层厚度和无定形层厚度随温度的演变规律, 我们总结出下面 3 个特征区域: 在 26 ~ 45 °C 内的 I 区里, 采用淬火方法制备的样品中存在着 3 种不同厚度的片晶, 最厚的片晶层厚度为 9.3 nm, 线性结晶度、长周期、结晶层和无定形层厚度等参数基本不变, 说明热能 ($k_B T$) 还不足以驱动能够导致片晶结构变化的分子运动. 在 45 ~ 52 °C 之间的 II 区里, 重要的特征是这些参数都在发生变化. SAXS 的主峰先是变宽尔后可分化为 2 个独立的峰, 长周期、结晶层厚度和无定形层厚度开始增加, 表明热能 ($k_B T$) 足以驱动能够导致片晶结构变化的分子运动. 最有意义的结果是, 线性结晶度升高后又降低. 线性结晶度的升高意味着淬火样品中未结晶的分子开始结晶了, 它的降低则说明那些薄的片晶熔融了并占支配地位. 在 52 ~ 60 °C 之间的 III 区里, 只有单

一厚度的片晶,其厚度不断增厚,到 60 °C 结晶层厚度达 15.8 nm. 我们注意到 4 个参数都随着温度的升高而增加,只有无定形层厚度的增幅较小. 对于这样的实验结果,我们认为在无定形层厚增幅较小的前提下,线性结晶度和结晶层厚度的值同时增加意味着一些相对较薄的片晶会熔融,尔后立即重新结晶,成为厚片晶的一部分,即发生了熔融-重结晶过程.

从聚合物片晶结构的亚稳态特征能够更加容易理解熔融-重结晶过程的物理本质. 相对处于热力学平衡态的伸直链晶体,折叠链片晶处于亚稳态. 片晶越薄,就越远离热力学平衡态,也就越不稳定. 在升温过程中,当温度相继达到其熔点后较薄片晶就会熔融,尔后有可能在较厚的片晶的边缘重新结晶. 这样的熔融-重结晶过程就是一个典型的奥斯瓦尔德熟化. 本研究中强调奥斯瓦尔德熟化的动态特征. 可以看见,在 II 和 III 区域里,结晶层的厚度不断增加. 这就意味着,在低温下较薄的片晶熔融了,也会形成新的、更厚的片晶,导致平均厚度的分布向更厚的区域移动. 在温度升高后曾为厚片晶的片晶可能会沦为薄片晶,它们熔融后重结晶. 这样的过程周而复始,导致片晶厚度不断增加,展示了一个奥斯瓦尔德熟化动态特征.

总结前面的实验和讨论结果,我们提出了一个简单的模型来描述这个 4-arms-PEO 样品的片晶模型和片晶增厚过程(见图 7). 图中显示各臂的交点不能嵌入片晶中,每臂的相互牵连会或多或少地阻碍它们的结晶过程和结晶度. 这个模型说明由于中心核不能进入片晶中,使得星形聚合物的一部分分子链不能结晶从而形成了一个相当厚的无定形层($d_a \approx 3.5$ nm),因此实验中测到的片晶厚度小于分子量为 5000 的线性 PEO 的片晶厚度. 模型还说明,在这个 4-arms-PEO 样品的增厚过程,交点将 4 个臂相互牵在一起,导致了一个连续的增厚过程,不同于前期研究分子量为 5000 的线性 PEO 时观察到量子增厚过程现象^[16~18]. 而且,这个总的分子量达到 20000 的 4-arms-PEO 样品的增厚速率也高于曾研究的分子量大于 10000 的线性 PEO 的增厚速率,让实验能在现有的条件下完成.

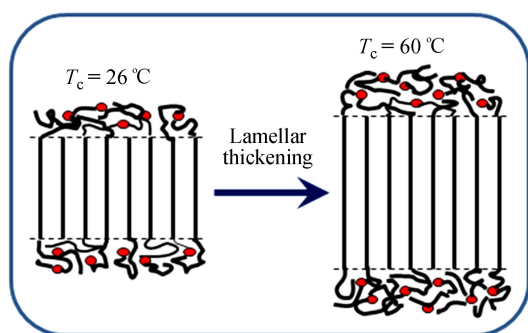


Fig. 7 Suggested lamellar morphology and thickening process of the 4-arm PEO

3 结论

在这个研究工作中,使用小角 X 光散射方法研究了每臂分子量为 5000 的四臂聚氧化乙烯的淬火样品在室温到熔点前的温度区域里片晶的增厚过程. 在采用一维相关函数分析方法分析了 SAXS 数据的同时,还获得了样品的长周期、线性结晶度、结晶层和无定形层厚度随温度的变化. 按照这些参数在升温过程中的演变规律,确定了 3 个特征区域. 在 26 ~ 45 °C 的不变区里,初始样品中存在着 3 种不同厚度的片晶,最厚的片晶层厚度为 9.3 nm,线性结晶度、长周期、结晶层和无定形层厚度等参数基本不变. 在 45 ~ 52 °C 的转变区里,SAXS 的主峰分化为 2 个主要的峰,长周期、结晶层和无定形层厚度都开始增加,重要的特点是,线性结晶度升高后又降低. 在 52 ~ 60 °C 的增厚区里,体系中只有单一厚度的片晶,其厚度不断增厚,到 60 °C 结晶层厚度达 15.8 nm. 我们从分子运动和片晶亚稳定的角度,解释了实验上观察到的 3 个区域发生变化的特征. 在不变区里,主要的分子运动几乎被冻结,不可能检测到片晶结构的变化. 在转变区里,分子运动开始起作用,淬火导致未结晶的分子开始结晶. 同时,薄的片晶会熔融,尔后又重新结晶. 在增厚区里,线性结晶度和结晶层厚度增加意味着熔融-重结晶过程还在继续,直至达到这个样品可能形成最厚片晶熔点. 从聚合物片晶亚稳态特征,我们认为实验观察到的熔融-重结晶过程就是一个低稳定性的薄片晶向高稳定性的厚片晶转变的过程,即片状晶体的一个典型奥斯瓦尔德熟化过程.

REFERENCES

1 Ostwald W Z. Phys Chem 1897 ,22 ;289 ~ 330

2 Ratke L, Voorhees P W. Growth and Coarsening-ostwald Ripening in Material Processing. Berlin;Springer,2002

3 Bassett B C. Principles of Polymer Morphology. Cambridge:Cambridge University Press,1981

4 Wunderlich B. Macromolecular Physics. New York;Ed. Academic Press,1973

5 Armistead K,Goldbeck-Wood G. Adv Polym Sci,1992,100;221 ~ 312

6 Strobl G. The physics of polymers,2nd Ed. Berlin,Heidelberg,New York;Springer,1997

7 Keller A,Cheng S Z D. Polymer,1998,39;4461 ~ 4487

8 Ungar G,Zeng X B. Chem Rev,2001,101;4157 ~ 4188

9 Cheng SZD,Phase Transitions in Polymers;The role of Metastable States. Berlin;Elsevier Science,2008

10 O’Leary K,Geil P H. J Macromol Sci-Phys,1967,B1;147 ~ 160

11 Mandelkern L,Sharma R K,Jackson J F. Macromolecules,1969,2;644 ~ 656

12 Fischer E W. Pure Appl Chem,1971,26;385 ~ 422

13 Ichida T,Tsuji M,Murakami S,Kawaguchi A,Katayama K. Colloid & Polym Sci,1985,263;293 ~ 300

14 Cho M H,Kyu T,Lin J S,Saijo K,Hashimoto T. Polymer,1992,33;4152 ~ 4157

15 Matsuda H,Aoike T,Uehara H,Yamanobe T. Komoto T. Polymer,2001,42;5013 ~ 5021

16 Zhai X M,Wang W,Ma Z P,Wen X J,Yuan F,Tang X F,He B L. Macromolecules,2005,38;1717 ~ 1722

17 Tang X F,Wen X J,Zhai X M,Xia N,Wang W. Macromolecules,2007,40;4386 ~ 4388

18 Xia Nan(夏楠) ,Tang Xiongfang(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

19 Ikeda Y,Nagasaki Y. Adv Polym Sci,2012,247;115 ~ 140

20 Ohya Y,Takahashi A,Nagahama K. Adv Polym Sci,2012,247;65 ~ 114

21 Stephan A M. Eur Polym J,2006,42;21 ~ 42

22 Kovacs A J,Gonthier A,Straupe C. J Polym Sci Polym Symp,1975,50;283 ~ 325

23 Kovacs A J,Straupe C,Gonthier A. J Polym Sci Polym Symp,1977,59;31 ~ 54

24 Kovacs A J,Straupe C. J Cryst Growth,1980,48;210 ~ 226

25 Hoffman J D. Macromolecules,1986,19;1124 ~ 128

26 Arlie P,Spegt P A,Skoulios A. Makomol Chem,1966,99;160 ~ 174

27 Arlie P,Spegt P A,Skoulios A. Makomol Chem,1967,104;212 ~ 229

28 Mandelkern L,Sharma R K,Jackson J F. Macromolecules,1969,2;644 ~ 656

29 Spegt P. Makromol Chem,1970,139;139 ~ 152

30 Dreyfuss P,Keller A J. J Macromol Sci-Phys,1970,B4;811 ~ 836

31 Pope D P,Keller A J. J Polym Sci:Polym Phys Ed,1976,14;821 ~ 831

32 Takhashi Y,Tadokoro H. Macromolecules 1973,6;672 ~ 675

33 Thierry A,Skoulios A E. Eur Polym J,1977,13;169 ~ 170

34 Cheng S Z D,Zhang A Q,Barley J S,Chen J H,Habenschuss A,Zschack P R. Macromolecules,1991,24;3937 ~ 3944

35 Cheng S Z D,Chen J H,Zhang A Q,Barley J S,Habenschuss A,Zschack P R. Macromolecules,1992,25;1453 ~ 1460

36 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

37 Zhu D S,Liu Y X,Shi A C,Chen E Q. Polymer,2006,47;5239 ~ 5242

38 Liu Y X,Li J F,Zhu D S,Chen E Q,Zhang H D. Macromolecules,2009,42;2886 ~ 2890

39 Zhai X M,Wang W,Zhang G L,He B L. Macromolecules,2006,39;324 ~ 329

40 Zhai X M,Zhang G L,Ma Z P,Tang X F,Wang W. Macromol Chem Phys,2007,208;651 ~ 656

41 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

42 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

43 Jin L X,Zhang G L,Zhai X M,Ma Z P,Zheng P,Wang W. Polymer,2009,50;6157 ~ 6157

44 Zhang G L,Jin L X,Zheng P,Shi A C,Wang W. Polymer,2010,51;554 ~ 562

45 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

46 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

47 Zhang G L,Jin L X,Zheng P,Wang W,Wen X J. Chinese J Polym Sci,2013,31(5):798 ~ 808

48 Zhang Guoliang(张国梁) ,Wen Xiaojing(温笑菁) ,Zhai Xuemei(翟雪梅) ,Wang Wei(王维) . Acta Polymerica Sinica(高分子学报) ,

2013, (3): 398 ~ 405

49 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 ~ 493

50 Strobl G R, Schneider M. *J Polym Sci Part B Polym Phys B*, 1980, 18: 1343 ~ 1359

51 Stribeck N, *X-ray Scattering of Soft Matters*. Berlin: Springer, 2007. 145

Studies on Lamellar Thickening of A Four-arm Poly(ethylene oxide) Using Small-angle X-Ray Scattering

Xiao-jing Wen

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

Wei Wang*

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

Abstract Studies on the lamellar thickening of a 4-arm poly(ethylene oxide) with $M_n = 5000$ for each arm are reported. The samples were prepared by quenching from 70 °C to 10 °C. Small-angle X-ray scattering (SAXS) was used to track the variation of lamellar structure during heating process. Then the SAXS data were further analyzed using one-dimensional correlation function. The following parameters, such as long period, linear crystallinity, crystalline layer thickness and amorphous layer thickness, were determined. Their changes with increasing temperature suggest three temperature regions. Region I is in 26 ~ 45 °C. There are three broad scattering peaks with low scattering intensity. They correspond to lamellae with different thicknesses. The crystalline layer thickness of the dominated lamella is about 9.3 nm. Importantly, the parameters mentioned above remain unchanged in Region I. Region II within 45 ~ 52 °C is a transition one. The main peak of the SAXS curves turns into two. The long period, linear crystallinity, crystalline layer thickness and amorphous layer thickness began to increase. Region III (52 ~ 60 °C) is a thickening region within which the crystalline layer thickness clearly increased with increasing temperature. At 60 °C its value is 15.8 nm. These observed results found in the three regions were further explained based on the role of metastable states of polymer lamellae. Within region I macromolecules were in a frozen state, thus it was impossible to detect any change related to the lamellar structure. Within region II, the temperature is higher enough to let some thin crystalline layers melt and then the melted macromolecules would recrystallize around the thicker ones. In region III the continuous melting-recrystallization process proceeds until the melting point of the sample. The observed melting-recrystallization process reflects the metastability of polymer lamellae: Thinner lamellae are in a metastable state with a lower stability, thus will melt to recrystallize to form thicker lamellae with a higher stability. Actually, the continuous melting-recrystallization process is a typical Ostwald ripening of polymer lamellae.

Keywords Poly(ethylene oxide), Small-angle X-ray scattering, Lamellar thickening, Melting-recrystallization, Ostwald ripening

* Corresponding author; Wei Wang, E-mail: weiwang@nankai.edu.cn