

自晶种方法宏量制备 PS-*b*-PLLA 单晶、 复合单晶及其热力学稳定性*

马存贵^{1,2} 姜春波^{1,2} 黄海璇^{1,2} 张发军³ 何天白^{1,2**}

(¹ 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

(² 中国科学院大学 北京 100049)

(³ Institut für Angewandte Physik, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 10, 72076 Tübingen, Germany)

摘 要 为了更好地控制结晶的形态、大小以及产率,系统地研究了各种控制因素对自晶种方法制备 PS-*b*-PLLA 嵌段共聚物单晶及复合单晶的影响,并考察了晶体在溶液和本体状态的热力学稳定性.通过调控成核温度(T_s)、成核时间(t_s)和结晶温度(T_c)等参数,成功制备了不同尺寸、形状和厚度的单晶.随着 T_s 和 t_s 的增加,晶体尺寸增加并且尺寸分布变窄.随着 T_c 的增加,单晶形状由菱形转变为截顶菱形.同时还利用两步法分别制备和表征了 PS-*b*-PLLA/PLLA 复合单晶.DSC 热扫描实验表明,溶液生长的片状晶体在本体状态下处在热力学亚稳态,在升温熔融过程中出现明显的重结晶现象.但是晶体在不同温度下退火并不能增强其稳定性,从而证明了 PLLA 片晶厚度不能通过分子链在晶体内沿着链轴方向滑移而增厚.

关键词 自晶种,单晶,复合单晶,热稳定性,DSC

自从 1966 年人们发明自晶种方法制备聚乙烯(PE)单晶以来^[1],自晶种方法已经成功地被应用在制备各种半结晶性聚合物^[2~6]及嵌段共聚物单晶^[7~9].相比于传统的结晶方法(即将稀溶液在高温下去除热历史后直接在低的结晶温度下结晶),自晶种方法可以使聚合物在溶液中形成稳定的晶核,从而使结晶过程更易进行,得到的晶体数量多、尺寸均匀并且形貌可控.这些尺寸均匀、形貌可控的单晶为研究聚合物结晶的机理提供了重要的实验基础.例如 Organ 和 Keller 采用自晶种技术系统地研究了线性聚乙烯在不同结晶温度下溶液单晶的形态^[2,3].他们通过研究发现聚乙烯溶液单晶的形态与结晶温度具有对应关系,突出表现为随结晶温度的升高,单晶的轴率比及生长面的曲率逐渐增大,即(110)和(200)生长面的生长速率的比值逐渐增大.这些结果为 Lauritzen 和 Hoffman 提出的动力学理论(也称为二次成核理论)提供了实验基础^[10,11].按照二次成核理论,结晶温度调节生长界面上二次成核及扩散速率的相对大小,随结晶温度的升高晶体的生长方式由

扩散速率控制转变为二次成核控制.因此二次成核理论很好地解释了结晶形貌与结晶温度的关系.

不仅如此,自晶种方法制备的聚合物单晶还可以作为模型体系研究片状单晶的亚稳态行为,例如片晶增厚现象及重结晶行为. Hu 和 Schmidt-Rohr 提出按照半结晶聚合物是否存在 α_c -松弛现象将半结晶型聚合物划分为 α_c -活动和固定晶体聚合物(crystal-fixed)^[12].所谓的 α_c -松弛现象表示分子链在片晶中的活动性.晶体中的螺旋分子链通过旋转和平移的协调作用沿着分子链方向滑移,而这种滑移不会使晶格发生改变.这种滑移现象直接影响聚合物晶体的稳定性及结晶度,因而对聚合物材料的应用非常重要.通常认为线性聚合物如 PE 和 PEO 分子链可以沿着链轴滑移,在等温结晶和退火过程中晶体可以增厚,因此晶体厚度不是由结晶温度唯一控制^[13,14].这类聚合物通常具有高结晶度.而非线性聚合物如 PCL,则由于支链的存在,分子链在晶格中不能进行滑移,因而片晶厚度只由结晶温度控制,在等温结晶和退

* 高分子结晶专题报道;2014-03-18 收稿,2014-04-09 修稿;国家自然科学基金(基金号 21274148)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:tbhe@ciac.ac.cn

火过程中不能发生增厚现象. PLLA 作为一种典型的半结晶聚合物,其结晶行为及热力学稳定性得到了广泛的研究^[15~17]. 由于 PLLA 分子链中也存在支链,在本文中利用自晶种方法制备的 PS-*b*-PLLA 单晶,通过研究在不同退火条件下片晶增厚与否来确定 PLLA 链段是否可以在晶体内滑移,进而判断 PS-*b*-PLLA 是否可以归为固定晶体聚合物,同时提供晶体在不同条件下的热稳定性.

近年来,人们已经不满足于单纯研究制备聚合物单晶及其性质,其中一个研究思路是将单晶看作各向异性的胶体粒子进行自组装研究. 各向异性的胶体粒子作为构筑单元,被广泛用来构筑各种有序的自组装结构. 与各向同性的球形粒子相比,各向异性的粒子能够形成更加复杂的结构,从而显示独特的电子^[18]、光^[19]或者机械^[20]性能. 这其中,由于平移熵(利于向列相)与取向熵(利于各向同性相)之间的竞争导致各向异性的胶体粒子分散体系形成液晶相. 众所周知,嵌段共聚物单晶就是一种典型的具有三明治结构的片状粒子. 单晶的上下表面覆盖着非晶链段的系留分子,而侧面是裸露的结晶段的晶面. 这种独特结构赋予了单晶形状上以及相互作用的双重各向异性. 早期关于聚合物单晶的研究工作多数集中于晶体的形貌、结构或者结晶机理,并没有将单晶片看作一种各向异性的胶体粒子来研究其聚集体的组装行为. 原因在于单晶难以大量制备和重新分散,需要精确地控制结晶条件;其次即使得到了单晶,由于通常是在极稀的溶液条件下制备的,产率非常低. 这些因素都阻碍了单晶作为一个独立的组装单元去进一步研究其在更大尺度上的组装行为.

在我们的前期工作中^[21,22],采用自晶种方法,成功制备了大量嵌段共聚物单晶,并发现单晶溶液可呈现溶致液晶相. 进一步研究发现晶体的大小、形态以及由复合单晶、共溶剂导致的相互作用的变化对片状聚合物单晶胶体体系的液晶相转变有重要影响. 因此在本文中,我们以半结晶嵌段共聚物 PS-*b*-PLLA/对二甲苯体系为研究对象,利用自晶种方法,集中研究了成核温度(T_s)、成核时间(t_s)以及结晶温度(T_c)等参数对嵌段共聚物单晶的大小、厚度及形态的影响;并且利用两步法将制备的嵌段共聚物单晶完全转化为复合单晶,得到的复合单晶同样具有量多、大小均匀的特点. 最后利用 DSC 进一步研究了 PS-*b*-PLLA 单晶和 PS-*b*-PLLA/PLLA 复合单晶的热稳定性,为后续的

利用晶体粒子进行组装研究提供理论基础.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

PS_{21k}-*b*-PLLA_{24.3k} 和 PLLA_{14k} 样品从 Polymer Source 公司购买, PDI 分别为 1.14 和 1.12, 嵌段共聚物样品中 PS 链段的体积分数 f_{PS} 为 0.51, 样品直接使用. 实验中用到的试剂均是直接使用: 对二甲苯, 化学纯, 天津光复精细化工研究所; 1,4-二氧六环, 化学纯, 汕头市西陇化工厂有限公司.

1.2 单晶的制备

1.2.1 共聚物单晶的制备

聚合物在室温下配成浓度为 0.3 mg/mL 的 PS-*b*-PLLA/对二甲苯稀溶液. 将溶液加热到溶解温度($T_d = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$)并恒温 30 min 以消除聚合物的热历史. 聚合物完全溶解后,迅速淬火到一个较低的温度($T_q = 16\text{ }^{\circ}\text{C}$)并恒温 36 h. 然后将溶液放在另一较高的成核温度下(T_s)恒温一段时间(t_s),最后将溶液转移到另一个较低的结晶温度(T_c)下进行等温结晶 10 h. 将制备的晶体使用孔径为 0.2 μm 或者 0.45 μm 的尼龙滤膜(millipore corporation)过滤,将过滤后的滤膜在体积比为 1:1 的对二甲苯/1,4-二氧六环混合溶剂中浸泡约 3 h,使晶体在溶剂中分散,再将晶体浓缩溶液在 4000~6000 r/min 下离心 30~45 min. 移去上清液,使用对二甲苯溶剂将晶体重新分散并在相同的条件下离心清洗晶体,如此清洗 4 次,以去除未结晶的聚合物. 最后将晶体配制成需要的浓度,以备表征.

1.2.2 复合单晶的制备

所谓复合单晶(PS-*b*-PLLA/PLLA),指的是均聚物 PLLA 单晶附生在嵌段共聚物 PS-*b*-PLLA 单晶上. 其制备方法如下:将制备的 PS-*b*-PLLA 单晶过滤,然后重新分散在 50 mL 对二甲苯中(约 0.2 mg/mL). 配制 PLLA 对二甲苯溶液,溶液体积也是 50 mL,然后放入 130 $^{\circ}\text{C}$ 加热 30 min 使之全部溶解. 此时将晶体分散液放入 85 $^{\circ}\text{C}$ 加热 5 min 后,立刻将 130 $^{\circ}\text{C}$ 的均聚物溶液倒入 85 $^{\circ}\text{C}$ 的 PS-*b*-PLLA 单晶分散液中,PLLA 将会在种子单晶的边缘继续结晶. 附生部分的晶体大小通过 PLLA 的浓度调节. 以相同的体积混合是为了保证混合后的温度不会过高,同时混合得也比较均匀.

1.3 晶体形态结构的表征

使用原子力显微镜 AFM (Agilent Series

5500)和透射电子显微镜 TEM(JEM-1011)表征晶体形状、尺寸和厚度.制备 TEM 样品的方法是吸取 30 μL 晶体溶液在 85 $^{\circ}\text{C}$ 的热台上滴加在含碳膜的铜网上,待溶剂干了之后即可使用 TEM 进行表征.制备 AFM 样品的方法是吸取 30 μL 晶体溶液趁热滴加在洗净的硅片上,在 2000 r/min 的条件下旋涂 30 s,待溶剂挥发干以后即可使用 AFM 表征. AFM 使用轻敲模式,扫描速度为 1.0 Hz/s.

1.4 单晶热力学稳定性表征

利用示差扫描量热仪(DSC)(TA Q100)表征晶体在溶液或者本体状态下的热力学稳定性.以钢标样做仪器校正,测试在氮气保护下进行.

1.4.1 单晶在溶液中的热稳定性

将晶体溶液浓缩成浓度约为 8 wt% 的浓缩液,再将晶体溶液称取 10 mg 密闭在铝制坩埚中.样品以 10 K/min 的升温速度从 16 $^{\circ}\text{C}$ 加热到 130 $^{\circ}\text{C}$,记录样品的升温热流曲线.

1.4.2 单晶在本体相中的热稳定性

将单晶溶液小心地滴加在洗净的硅片表面,待溶剂挥发干后单晶会在硅片表面形成一层晶体薄膜.将晶体薄膜从硅片上取下后称取约 3 mg 样品密闭在铝制坩埚中.样品以 10 K/min 的升温速度从 16 $^{\circ}\text{C}$ 加热到 200 $^{\circ}\text{C}$,记录样品的升温热流曲线.

1.4.3 晶体的退火实验

用研究晶体在本体相中的热稳定性实验中相同的方法制备样品.先将样品在 DSC 中以 10 K/min 的速度分别升温至 140、150、155 和 160 $^{\circ}\text{C}$,分别在该温度下恒温 10 min 后继续以 10 K/min 的速度升温至 200 $^{\circ}\text{C}$,记录样品在退火后的升温热流曲线.

1.4.4 晶体在本体相中的重结晶实验

用研究晶体在本体相中的热稳定性实验中相同的方法制备样品.将样品放置在 DSC 中,分别以 1、2、5、10 和 20 K/min 的升温速度从 16 $^{\circ}\text{C}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$,记录样品的升温热流曲线.

2 结果与讨论

2.1 成核温度(T_s)和成核时间(t_s)对晶体尺寸和形态的控制

自晶种方法制备聚合物单晶的尺寸主要受成核温度(T_s)、成核时间(t_s)和结晶温度(T_c)的影响.这里提到的晶体尺寸是指:晶体长对角线尺寸的一半.晶体尺寸分布是指经过测量晶体的尺寸

后计算出晶体尺寸在其平均值处的方差.

对于嵌段共聚物溶液结晶,在一定的浓度条件下,单晶尺寸由两个因素决定:一个是在成核过程中晶核数目的多少;另一个是在单晶表面非结晶链段系留分子的密度.成核温度(T_s)成核时间(t_s)主要影响晶核的数量,即在成核温度下,晶种大小和热力学稳定性会有一定的分布,成核温度越高、时间越长,晶核尺寸分布越窄,最终制备的晶体尺寸分布越窄.所以成核温度和时间不仅控制晶体的大小还影响尺寸的分布.另一方面,与均聚物单晶的尺寸调控有所不同的是,对于嵌段共聚物,由于在晶体表面非结晶链段系留分子之间存在相互排斥作用,在晶体生长的过程中可能会引起系留分子在晶体生长前沿的过度拥挤,最终造成晶体停止生长.在我们的实验中,对于 PS 链段的体积分数为 0.51 的 PS-*b*-PLLA 嵌段共聚物,这种现象并没有被观察到.

成核温度应当设定在高于晶体在溶液中的平衡溶解温度 10 $^{\circ}\text{C}$ 以内,温度太低则达不到溶解不规则晶体的目的,太高则会使所有晶体溶解,就不能得到大量的晶体.从图 1 中可以看到,当结晶温度(T_c)为 85 $^{\circ}\text{C}$,成核时间(t_s)为 35 min,成核温度(T_s)分别为 106、108 和 110 $^{\circ}\text{C}$ 时,随着成核温度的升高,晶体尺寸逐渐增加.这是因为在成核温度(T_s)下只有高的规整度和低比表面积 of 聚合物团簇是稳定的,并且它们会在之后的结晶过程中充当晶核.随着成核温度的升高,溶液中保留的符合上述条件的聚合物团簇的数量会降低,即晶核密度降低,那么在结晶过程中由于相同结晶温度下参与结晶的聚合物分子的总量是相同的,因此,晶核数目少则晶体尺寸大;反之晶体尺寸小.将溶液在相同的成核温度下退火相同的时间后结晶,晶体尺寸随着结晶温度的升高而减小,这是因为相同成核温度下退火得到的晶核密度相同,但是在高温下参与结晶的聚合物分子数目少,因此,高温下的晶体尺寸小.

成核时间(t_s)是影响晶体形貌的另一个重要因素.如图 2 所示,在相同成核温度(104 $^{\circ}\text{C}$)和结晶温度(75 $^{\circ}\text{C}$)但不同成核时间下制备的单晶边缘由粗糙变为平滑.当成核时间为 15 min 时,制备的晶体边缘呈现粗糙的结构,但与 60 $^{\circ}\text{C}$ 下结晶(图 3(a))得到的晶体形貌又有所不同.我们认为这可能是成核时间短,溶液中仍然存在一些不稳定的小晶粒,在随后的结晶过程中,这些晶体粒

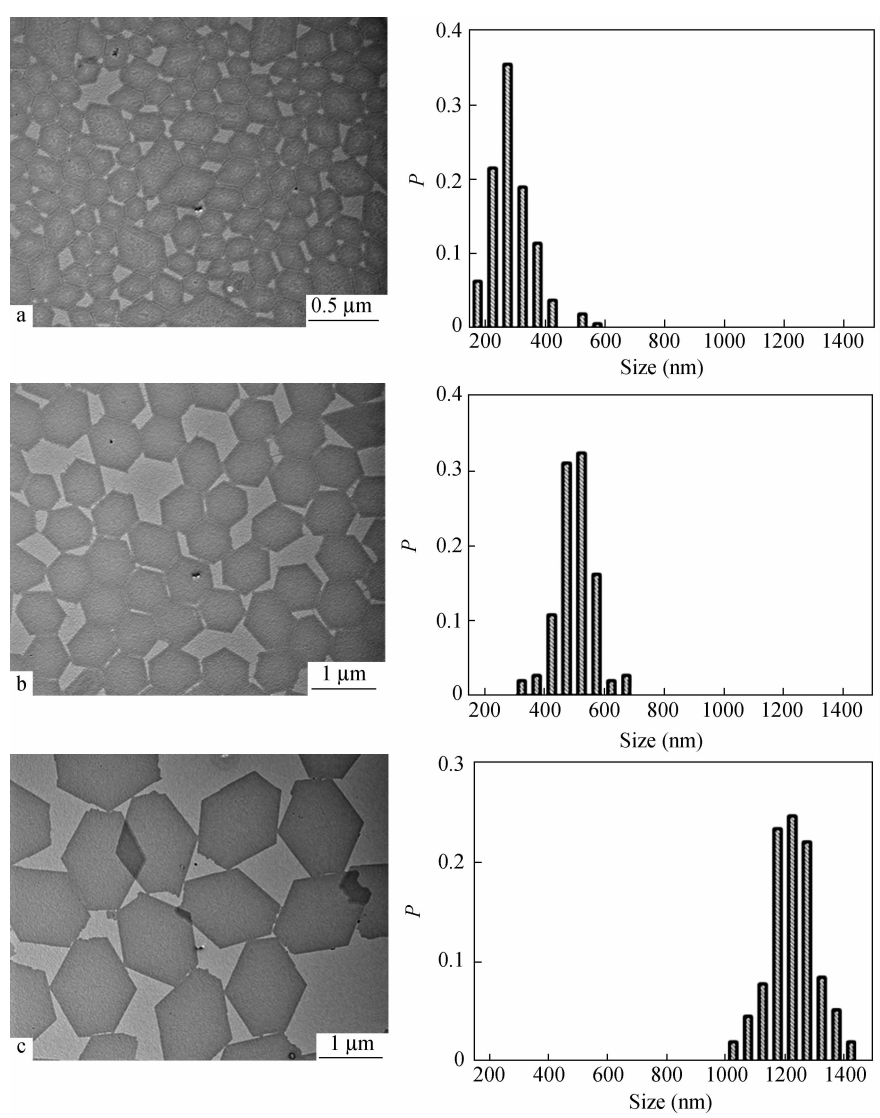


Fig. 1 TEM images of PS_{21k}-*b*-PLLA_{24.3k} single crystals grown at 85 °C after a self-seeding process at different seeding temperatures (T_s) for 35 min: (a) 106 °C, (b) 108 °C and (c) 110 °C (left panel); The corresponding size distribution histograms: (a) 300 nm, 18.4%, (b) 500 nm, 12.4% and (c) 1200 nm, 8.4% (right panel)

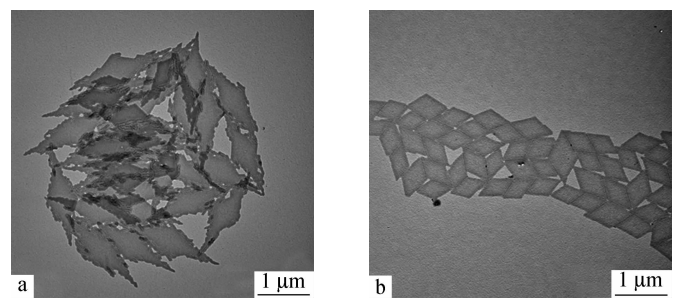


Fig. 2 TEM images of PS_{21k}-*b*-PLLA_{24.3k} single crystals grown in *p*-xylene at $T_c = 75$ °C after different seeding times (t_s): (a) 15 min and (b) 35 min

子扩散吸附在大的稳定的晶体粒子的生长前沿并继续生长,使制备的晶体边缘不平滑. 当成核时间延长至 35 min 时,制备的晶体边缘变为平滑. 这

是因为经过长时间退火后溶液中仅剩余大的、稳定的晶核,在结晶过程中,分子链扩散速度远大于成核速度,因此聚合物在结晶生长前沿按照平行

于晶面方式排列进入晶体. 这使得晶体边缘成为平滑状态. 但是当成核时间延长至 50 min 以后, 再在相同温度下恒温结晶, 并没有得到晶体. 这表明因为成核时间过长使溶液中绝大多数晶体粒子完全溶解, 而在设定的结晶温度下只有小的过冷度, 成核速度慢, 即使在恒温 10 h 后也没有观察到晶体的形成.

2.2 结晶温度 (T_c) 对晶体形貌的控制

众所周知, 聚合物在不同结晶温度下会形成不同的形貌. 如图 3 所示, 在经过相同的成核过程 (104 ℃ 下恒温 35 min) 之后分别在 60、75 和 85 ℃ 下制备的 PS-*b*-PLLA 单晶形貌由边缘粗糙

的菱形转变为规则的菱形, 再转变为截顶菱形. 对于 60 ℃ 下的晶体, 由于过冷度过大二次成核速率加快, 而分子链在晶面上的扩散速率降低, 导致晶体生长前沿粗糙甚至产生支化^[23]. 而 75 ℃ 和 85 ℃ 下晶体边缘较为平滑, 这是因为在该结晶温度下成核速度小于扩散速度, 折叠链基本平行于晶体生长前沿. 当结晶温度由 75 ℃ 上升到 85 ℃ 时晶体形貌由菱形转变成截顶菱形, 这是因为 (200) 晶面的表面自由能低于 (110) 晶面的自由能, 随着结晶温度的升高, (110) 和 (200) 生长面的生长速率的比值逐渐增大^[2,3].

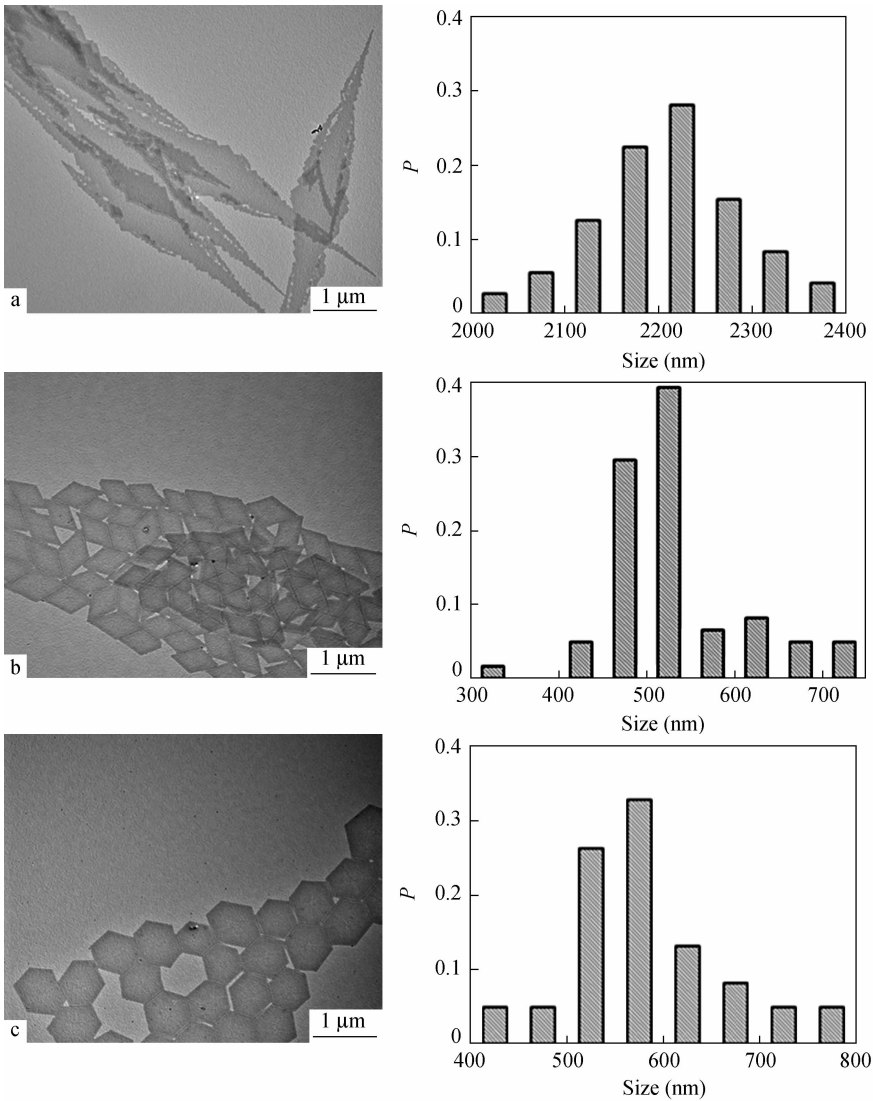


Fig. 3 TEM images of PS_{21k}-*b*-PLLA_{24.3k} single crystals and their size distribution
Crystals were grown at different crystallization temperatures (T_c) after a self-seeding process at 104 ℃ for 35 min: (a) 60 ℃, 2200 nm, 23.5%, (b) 75 ℃, 520 nm, 13.7% and (c) 85 ℃, 600 nm, 14.5%

2.3 两步法制备 PS-*b*-PLLA/PLLA 复合单晶及厚度表征

所谓复合单晶指的是两种或者两种以上的分子附生结晶而形成一个晶体. 通常要制备复合单晶, 两种聚合物结晶部分要满足晶格匹配的关系才行. 最简单的是不同的嵌段聚合物分子中可结晶部分相同, 那么就可完美匹配. 文献中^[8]报道了嵌段共聚物与均聚物的复合晶体的制备方法, 他们把正在结晶中的晶体溶液作为“母晶”加入到要附生上去的聚合物的饱和溶液中, 因为在母晶上生长不需要克服成核位垒, 所以溶液中的聚合物会在母晶上继续生长而不选择自己成核生长. 但是该方法却不适合生长大量的复合单晶, 因为其加入的母晶量过少. 如果提高母晶加入量, 那么母晶溶液中就会残留过多原始的未结晶聚合物, 最终附生的晶体中将是嵌段聚合物和均聚物的无规混合, 而不是交替生长. 本文中我们采取相

反的过程, 将附生的聚合物溶液加入到母晶的分散液中, 这样附生的晶体将全部由目标聚合物组成.

通过这种方法, 制备了大量均匀的复合单晶, 并且通过调节加入的 PLLA 均聚物的浓度, 可以在一定范围内调控 PLLA 层的宽度 (图 4(a) ~ 4(c)). 但是如果加入的 PLLA 浓度过高, 就会出现多个晶体连接在一起的情况 (图 4(d)). 通过实验发现影响复合单晶形貌的因素主要有两个: 第一个是附生部分的浓度, 其决定了附生晶体的宽度, 以及决定了是否会出现多个晶体连接现象; 第二个是嵌段共聚物单晶的浓度, 其决定了附生部分除了在嵌段共聚物单晶上生长之外, 是否还会自成核单独长成单晶, 导致复合单晶与均聚物单晶共存. 因此, 影响复合单晶形貌的因素实际上是这两个浓度的比值, 而且可能在不同的体系中, 这种比例关系存在差异.

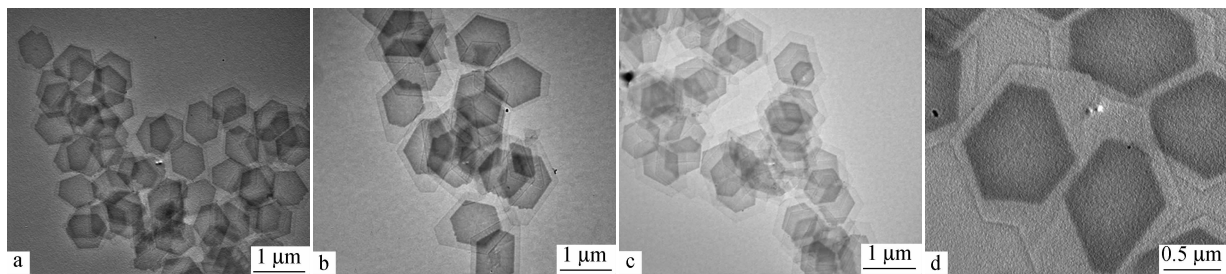


Fig. 4 TEM images of PS-*b*-PLLA/PLLA composite single crystals obtained with different concentrations of PLLA: (a) 0.05 mg/mL, (b) 0.08 mg/mL, (c) 0.1 mg/mL and (d) two single crystals linked together, $c_{\text{PLLA}} = 0.15 \text{ mg/mL}$; $T_c = 85^\circ\text{C}$, $t_c = 10 \text{ h}$

晶体厚度是表征聚合物结晶物理性能的重要参数, 在讨论影响因素时要考虑均聚物和嵌段共聚物的差别: 均聚物结晶过程中由动力学因素形成折叠链片晶, 因而晶体处在热力学亚稳态, 在升温过程中分子链的折叠数可以通过片晶增厚现象逐步减小. 与之相反, 共聚物单晶处在热力学平衡态. 结晶链段在结晶过程中由于结晶链段长度大于结晶层厚度而形成最大限度伸展的折叠链而降低体系自由能, 而非晶链段则采取无规链构象而具有最大构象熵. 由于共聚物非晶和结晶链段通过共价键连接, 完全伸展的结晶链将导致非晶链沿着结晶分子链轴方向拉伸, 从而降低体系的构象熵. 结晶链段的自由能和非晶链段的熵效应, 两者的平衡决定了共聚物结晶处在热力学平衡态^[24,25]. 因此共聚物单晶的厚度由两个决定因素即共聚物组成和结晶温度. 当非晶段占较大比例时, 即非晶链段的构象熵较大, 共聚物组成起主导

作用.

我们将制备的不同形貌的晶体使用 AFM 进行表征, 由于每次结晶时得到的晶体厚度都有一个分布, 因此我们将每种形状的晶体统计 50 个晶体的厚度, 并求其平均值. 晶体在某一结晶温度下结晶层厚度遵循以下公式^[8,26]:

$$d_c = d_{\text{overall}} \times \frac{M_n^c / \rho^c}{M_n^c / \rho^c + M_n^a / \rho^a}$$

其中 d_{overall} 为聚合物单晶的整体厚度, M_n^c 、 ρ^c 和 M_n^a 、 ρ^a 分别为结晶段和非晶段聚合物的数均分子量和密度. 对于 PS-*b*-PLLA 嵌段共聚物, ρ^c 和 ρ^a 分别取 1.28 g/cm^3 和 1.05 g/cm^3 . 通过 AFM 对晶体厚度的统计, 菱形晶体和截顶菱形晶体的总厚度分别为 $(15.5 \pm 1.0) \text{ nm}$ 和 $(16.7 \pm 1.0) \text{ nm}$ (如图 5 所示). 首先假设结晶段 PLLA 和非晶段 PS 的密度与它们本体相的密度相同, 之后将上述

数据带入公式计算分别得到菱形和截顶菱形晶体结晶层厚度为 7.5 nm 和 8.1 nm. 考虑到 PLLA 不会完全结晶, 这一计算厚度比实际值会偏高. 计算结果表明晶体结晶层厚度随着结晶温度的增加而增大. 这种现象可以利用 Gibbs-Thomson 方程解释, 结晶熔融温度 $T_m = T_m^0 - \frac{2\sigma_e T_m^0}{l\Delta h}$, 变形之后可得

$$l = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta h (T_m^0 - T_m)}. \text{ 其中 } l \text{ 为片晶厚度, } \sigma_e \text{ 为折叠链}$$

表面自由能, Δh 为熔化热, T_m^0 为平衡溶解温度. 在体系一定的情况下, 从上述公式可以看出, 片晶厚度与 $(T_m^0 - T_m)$ 成反比, 即结晶温度越高, 片晶厚度越大.

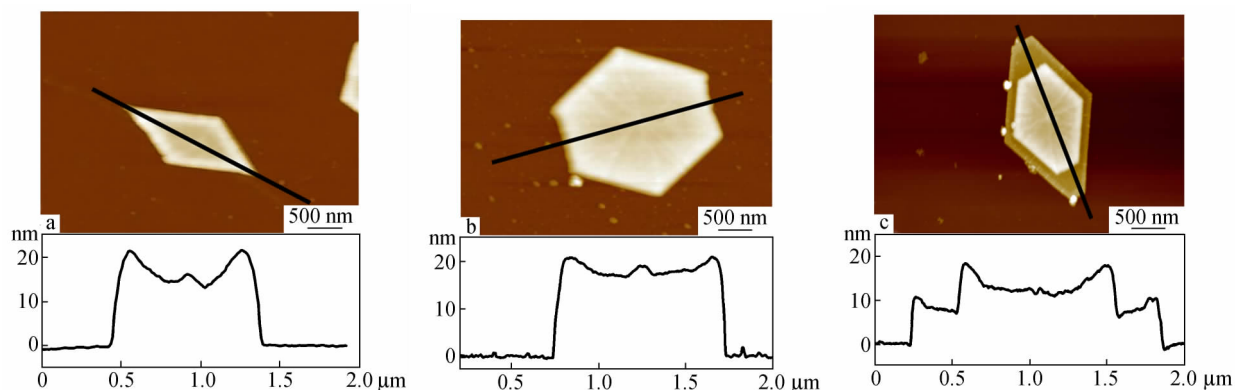


Fig. 5 AFM height images of PS_{21k}-*b*-PLLA_{24.3k} single crystals grown at different crystallization temperatures (T_c): (a) 75 °C, (b) 85 °C and (c) composite single crystal (same as in Fig. 4 (b))

The height profiles *via* cross-scanning the single crystal are also included. The overall thicknesses are (a) (15.5 ± 1.0) nm, (b) (16.7 ± 1.0) nm and (c) PS-*b*-PLLA = (15.0 ± 1.0) nm, $d_{\text{PLLA}} = (8.6 \pm 1.0)$ nm, respectively

通过 AFM 测量(图 5(c)), 复合单晶的边缘 PLLA 部分的厚度约为 (8.6 ± 1.0) nm. 我们已经计算了 PS-*b*-PLLA 单晶中间部分 PLLA 的厚度为 8.1 nm. 公式计算的嵌段共聚物单晶中 PLLA 部分的厚度小于外围附生的均聚物单晶的厚度, 这与文献中^[8,26]报道的嵌段共聚物单晶与均聚物单晶连接部分的厚度比外围的均聚物单晶薄的结论一致, 并且其连接部分的厚度与计算的嵌段共聚物单晶中结晶段的厚度也基本一致.

2.4 单晶在溶液中和无溶剂本体状态下的热力学稳定性

重结晶和片晶增厚是聚合物结晶热力学稳定性的两个重要标志. 重结晶是指在升温过程中, 小而薄的片晶先熔融后重新结晶形成大而厚的片晶并在较高的温度下熔融. 片晶增厚则不需要小而薄的片晶发生熔融, 而是通过分子链活动性在高温下的滑移减少晶体内的缺陷并增加片晶的厚度从而提高片晶的熔融温度. 聚合物单晶的这两种热力学稳定性都可以通过热分析来确定.

图 6(a) 为菱形、截顶菱形以及复合单晶在对二甲苯分散液中的 DSC 升温曲线. 从升温曲线中可以看出菱形单晶在对二甲苯中的溶解温度在

103.5 °C 而截顶菱形单晶和复合单晶在对二甲苯中的溶解温度都在 106.0 °C, 只有一个熔融峰. 这表明截顶菱形和复合单晶在溶液中的热稳定性略高于菱形单晶, 并且在晶体溶解过程中没有发生重结晶现象. 图 6(b) 分别给出了菱形、截顶菱形和复合单晶干燥后在本体状态下的 DSC 升温曲线, 表明这 3 种晶体在升温过程中都发生了重结晶现象: 较低温度的熔融峰对应初始单晶的熔融, 较高温度的熔融峰对应重结晶后的晶体熔融. 菱形、截顶菱形以及复合单晶的初始熔融温度分别为 160.9、166.3 和 167.9 °C. 相比与菱形单晶, 截顶菱形晶体的热力学稳定性高, 这与其结晶厚度大于菱形单晶相吻合. 不同形貌晶体重结晶后的熔融温度分别为 170.1、177.6 和 176.4 °C, 同样是截顶菱形晶体高于菱形单晶. 由于复合单晶中附生的 PLLA 结晶层厚度大于嵌段共聚物单晶中结晶层厚度, 因此第一个熔融峰中出现了双峰的现象, 而 PLLA 均聚物在升温过程中更容易重结晶, 因此较高温度的熔融峰大于截顶菱形单晶的熔融峰. 图 6(c) 和 6(d) 给出了截顶菱形单晶与复合单晶干燥后在本体状态下以不同的速率升温的 DSC 曲线, 在慢的升温速度下薄片晶熔融重结

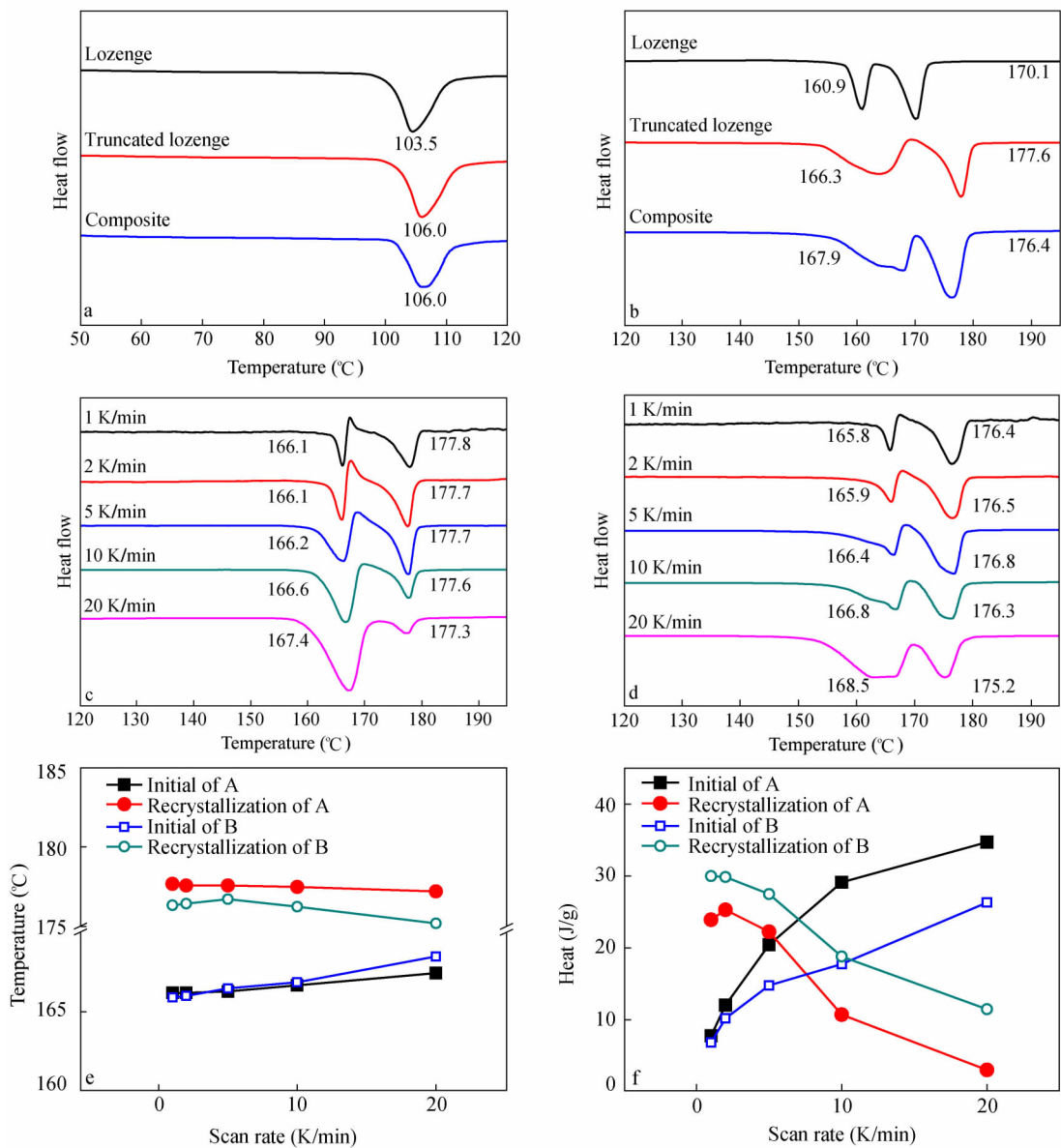


Fig. 6 DSC heating scan of PS-*b*-PLLA single crystals and PS-*b*-PLLA/PLLA composite crystals in *p*-xylene solution (a) and in the bulk state (b) (Crystals are grown at $T_c = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $85\text{ }^{\circ}\text{C}$; composite crystals are grown at $T_c = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{PLLA}} = 0.1\text{ mg/mL}$, respectively); DSC heating profiles with different scan rates for (c) PS-*b*-PLLA single crystals grown in *p*-xylene dilute solution at $T_c = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ and (d) composite crystals; The plots of the melting points (e) and enthalpy (f) from (c, d) for PS-*b*-PLLA single crystals (labeled as A) and composite crystals (B) as a function of heating rate

晶生成厚片晶,随着温度升高会得到较大的厚片晶熔融峰;随着升温速度的增加,厚片晶的熔融峰面积减小,如果升温速度足够快,可以得到只有薄片晶熔融峰的曲线.这个现象证明晶体在升温过程中发生了重结晶过程.对于复合单晶不同速度的升温曲线(图5(d)),我们发现随着升温速度的增加,其初始熔融峰的峰宽增加,熔融温度升高了.这是因为复合单晶中的 PLLA 均聚物片晶厚度大于嵌段共聚物单晶中结晶层厚度(图5(c)).尽管在溶液中两者具有相同的热稳定性

(图6(a)),在本体中两者却具有不同的亚稳定性,对应着2个不同的熔融温度.由于2种晶体的结晶层厚度差异不大,其熔融温度接近,当升温速度很慢时,2种片晶几乎同时发生熔融过程.随着升温速度的增加,2种不同片晶先后发生熔融,因此熔融峰变宽.我们将 PS-*b*-PLLA 嵌段共聚物单晶和复合单晶在不同升温速度下记录的升温曲线中产生的2个熔融峰对应的温度进行作图(图6(e)),我们发现在相同的升温速度下,2种晶体的初始熔融温度接近,仅在当升温速度达到20

K/min 的时候产生了较大差异. 这同样是由于复合单晶边缘的 PLLA 晶体的厚度大于嵌段共聚物结晶层厚度造成的. 而当样品发生重结晶并再次熔融时, 复合单晶的熔融温度却始终低于嵌段共聚物单晶重结晶后的熔融温度. 这可能是由于附生的 PLLA 均聚物晶体在熔融后相比于 PS-*b*-PLLA 嵌段共聚物更容易结晶. 已经发生重结晶的 PLLA 均聚物会诱导嵌段共聚物结晶. 因此, 复合单晶在相对低的温度下即发生了重结晶过程, 导致重结晶后的熔融温度低于嵌段共聚物重结晶后的熔融温度.

将聚合物晶体的熔融峰进行积分, 其对应着熔融热. 我们将 2 种晶体在不同升温速度下的熔融峰进行积分并作图(图 6(f)), 发现随着升温速度的增加, 2 种晶体的初始熔融热都在增加, 而重结晶后的熔融热都在减小. 同时, 在相同的升温速度下嵌段共聚物单晶的初始熔融热大于复合单晶的初始熔融热, 重结晶后的熔融热却是复合单晶大于嵌段共聚物单晶. 这是因为在晶体熔融的过程中已经发生了聚合物的重结晶过程, 随着升温速度的增加, 部分聚合物分子还没发生重结晶即进入了更高的温度, 这抑制了聚合物发生重结晶. 因此, 随着升温速度的增加, 初始熔融峰更多地体现了晶体的熔融过程. 而样品重结晶后的熔融热随着升温速度的增加而减少同样意味着重结晶过程的抑制. 至于在相同的升温速度下嵌段共聚物单晶的初始熔融热大于复合单晶的初始熔融热, 这是因为已经熔融的 PLLA 均聚物诱导了 PS-*b*-PLLA 嵌段共聚物发生重结晶. 由于 DSC 测量的是样品总的热流的变化, 聚合物重结晶过程中放的热可以用于晶体的熔融过程的吸热, 这样样品总体熔融的吸热量会减少. 而复合单晶重结晶后的熔融热大于嵌段共聚物单晶重结晶后的熔融热同样说明了复合单晶在熔融后更多的聚合物发生了重结晶过程.

结合样品的 DSC 曲线和 Gibbs-Thomson 方程, 我们估算了嵌段共聚物截顶菱形单晶和复合单晶在重结晶后的片晶厚度, 分别为 10.5 nm 和 10.1 nm. 重结晶后的片晶厚度增大, 同时其熔融温度相比在溶液中制备的单晶的熔融温度有所升高, 说明晶体通过重结晶可以增加晶体的热力学稳定性.

干燥后的单晶会发生重结晶是因为溶液生长的单晶界面能(液固界面)较低, 除去溶剂后界面

能(气固界面)增加, 在升温过程中会发生重结晶现象. 这一现象在 PLLA 均聚物溶液单晶干燥后的升温过程中也观察到了^[27]. Martinelli 等^[28]对 PLLA ($M_n = 99000$) 均聚物在 75 °C 条件下对二甲苯溶液单晶的 DSC 升温熔融实验给出初始熔融和重结晶熔融温度分别为 162 和 176 °C. 但是对共聚物单晶来讲还有一个因素需要考虑, 即非晶链段在溶液和干燥后的构象. 显然在溶液中 PS 链段具有更加伸展的构象和较低的密度, 这使得 PLLA 链段在溶液中结晶时, 结晶厚度较小; 而当晶体干燥后 PS 链段接近其本体密度, 这种高本体密度和低表面密度的差导致晶体的稳定性降低, 也是重结晶的驱动力之一.

聚合物结晶中的一个重要问题是分子链在晶体内能否滑移从而导致晶体在结晶过程中有增厚现象. 通常认为线性聚合物如 PE 和 PEO 分子链可以沿着链轴滑移, 在等温结晶和退火过程中晶体可以增厚, 因此晶体厚度不是仅由结晶温度控制. 这类聚合物通常具有高结晶度. 而非线性聚合物如 PCL, PLLA 则由于支链的存在, 分子链在晶格中不能进行滑移, 因而片晶厚度只由结晶温度控制, 在等温结晶和退火过程中不能发生增厚现象. 由图 6(b) 可见, 在溶液中生长的共聚物单晶干燥后在升温熔融过程中出现重结晶现象. 与图 6(a) 相比, 表明单晶在干燥后热稳定性降低. 因此这种处在亚稳态的晶体可以用来证明 PLLA 晶体在等温退火过程中能否发生增厚现象. 如图 7(a) 将 85 °C 溶液结晶得到的截顶菱形单晶干燥后在不同温度下退火 10 min, 然后直接升温确定熔融温度. 与没有退火的熔融曲线相比, 所有升温都发生重结晶现象. 对比初始熔融温度, 发现样品在不低于 150 °C 下退火后熔点没有明显变化, 但是当退火温度高于 150 °C 时的初始熔融温度会有升高. 在相对低温下退火后的初始熔点的提高主要是因为退火消除了由于除掉溶剂而形成的缺陷而导致的, 片晶的厚度并没有发生增厚现象. 从未经退火的升温曲线可以看出晶体熔融在约 155 °C 下已经发生了, 而在晶体熔融过程中不可避免地会发生重结晶现象, 因此在相对高的温度下退火后样品初始熔融温度会随着退火温度的升高而升高. Fujita 和 Doi^[27] 利用温度控制 AFM 研究了 PLLA 溶液单晶的退火和熔融行为, 发现在退火过程中, 偶尔可以发现在片晶的边缘会出现增厚现象, 但在片晶内部则不会. 他们将其归结为片晶

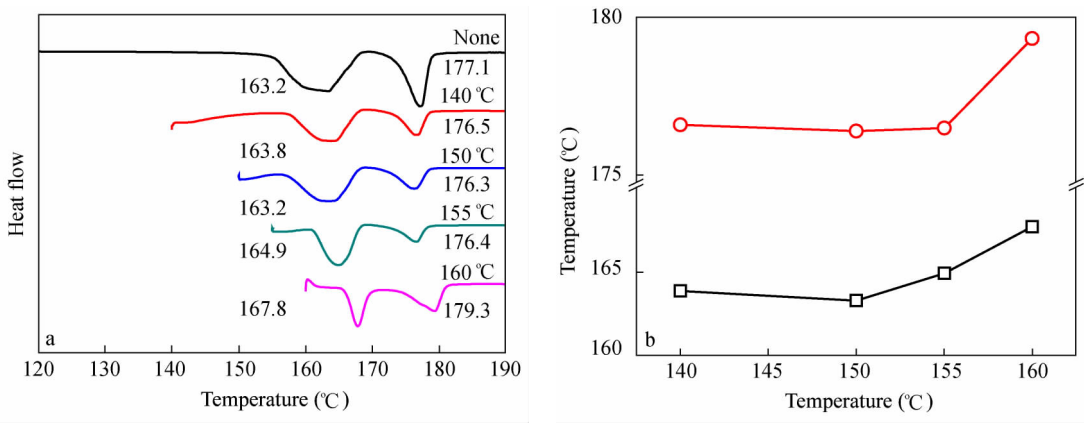


Fig. 7 (a) DSC heating scans of truncated lozenge single crystals ($T_c = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$) after annealing at $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10 min (For comparison, the scan without annealing was also shown (top curve)). Scan rate is 10 K/min ; (b) Plots of the melting points before and after recrystallization as a function of annealing temperature

边缘存在缺陷. 提高退火温度, 片晶不经过增厚过程而直接发生熔融. 这一实验结果进一步证明了在具有支链的结晶共聚物中片晶厚度不能通过分子链沿着晶轴方向滑移而增厚, 而只能通过重结晶来提高热力学稳定性.

3 结论

本文通过在 $\text{PS}_{21\text{k}}\text{-}b\text{-PLLA}_{24.3\text{k}}$ 对二甲苯稀溶液中制备嵌段共聚物单晶, 总结了制备宏量且尺寸均一的嵌段共聚物单晶的规律. 晶体的尺寸主要受成核温度 (T_s) 的控制, 成核温度选择在平衡溶解温度以上 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 随着成核温度 (T_s) 的升高, 晶体尺寸增大, 尺寸分布减小, 晶体密度减少. 成核时间一般选择在 30 min , 成核时间短则制备的晶体不规则, 时间太长则会使晶核完全溶解. 结晶温度 (T_c) 决定了晶体的形状, 在 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下可以得到菱形单晶而在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下可以得到截顶菱形单晶. 晶体厚度随着结晶温度的升高而增加. 当结晶温度降低到足够低时, 将会发生次级结晶过程, 使晶体边缘变得不平滑. 利用两步法结晶, 成功地将嵌段共聚物单晶完全转化为复合单晶, 得到的复合单晶同样具有量多、大小均匀的特点. 在溶液中共聚物单晶在干燥后热力学稳定性降低, 在升温熔融过程中出现重结晶现象. 单晶干燥后在不同温度下退火然后直接升温实验表明: 所有升温都发生重结晶现象但是初始熔融温度并不

随退火温度的提高而提高. 这说明片晶的厚度并没有发生增厚现象, 否则初始熔融温度会随着退火温度的升高而升高. 这一实验结果进一步证明了在具有支链的结晶共聚物中片晶厚度不能通过分子链沿着晶轴方向滑移而增厚, 而只能通过重结晶来提高热力学稳定性.

宏量制备聚合物单晶 (包括大小和形状的调节), 除了具有大分子结晶学上的意义, 同时也是实现聚合物单晶的功能应用的基础. 聚合物单晶作为一种新颖独特的介观尺度的胶体粒子, 其自组装行为亟待深入的研究. 其中, 单晶的宏量制备和晶体相互作用的调控是自组装行为研究的基础. 前期工作表明^[21,22], 除了单晶的形状, 单晶间的相互作用对单晶分散体系的相行为有着重要的影响. 单晶间相互作用依赖于单晶表面系留分子的密度 (取决于聚合物分子量、结晶条件等因素) 和状态 (取决于溶剂、温度等因素). 因此, 在单晶宏量制备的基础上, 合理的选择结晶条件、分散溶剂以及温度等因素, 将实现晶体间相互作用的连续可控调节, 从而系统的描绘体系的组装结构及相转变过程. 另外, 对片状晶体在溶液中的溶致液晶相行为, 目前只观察到向列相, 而理论预测片状胶体可以形成近晶相及柱状相^[29]. 通过调节单晶的形状、大小以及单晶间的相互作用, 希望在不同浓度下可以实现不同液晶相的转变, 这是今后研究工作的重点.

REFERENCES

- 1 Keller D J B A. Polymer Letters, 1966, 4: 481 ~ 486
- 2 Organ S J, Keller A. J Mater Sci, 1985, 20(5): 1571 ~ 1585
- 3 Organ S J, Keller A. J Mater Sci, 1985, 20(5): 1602 ~ 1615
- 4 Rahimi K, Botiz I, Stingelin N, Kayunkid N, Sommer M, Koch F P V, Ha N, Coulembier O, Dubois P, Brinkmann M, Reiter G. Angew Chem Inter Ed, 2012, 51(44): 11131 ~ 11135
- 5 Wei Qianshi(魏千适), Chai Ligu(柴利国), Zhou Jianjun(周建军), Yan Dadong(严大东), Yan Shouke(闫寿科), Li Lin(李林), Liu Xiao(刘泉). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (5): 654 ~ 659
- 6 Kovacs A J, Gonthier A. Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere, 1972, 250: 530 ~ 551
- 7 Lotz B, Kovacs A J, Bassett G A, Keller A. Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere, 1966, 209: 115 ~ 128
- 8 Chen W Y, Li C Y, Zheng J X, Huang P, Zhu L, Ge Q, Quirk R P, Lotz B, Deng L F, Wu C, Thomas E L, Cheng S Z D. Macromolecules, 2004, 37(14): 5292 ~ 5299
- 9 Chen W Y, Zheng J X, Cheng S Z D, Li C Y, Huang P, Zhu L, Xiong H M, Ge Q, Guo Y, Quirk R P, Lotz B, Deng L F, Wu C, Thomas E L. Phys Rev Lett, 2004, 93(2): 283011 ~ 283014
- 10 Hoffman J D, Frolen L J, Ross G S, Lauritzen J I. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry, 1975, 79(6): 671 ~ 699
- 11 Hoffman J D, Miller R L. Macromolecules, 1989, 22: 3038 ~ 3054
- 12 Hu W G, Schmidt-Rohr K. Acta Polymerica, 1999, 50(8): 271 ~ 285
- 13 Peterlin A. J Polym Sci Part B-Polym Lett, 1963, 1: 279 ~ 284
- 14 Sanchez I C, Peterlin A, Eby R K, McCracki F I. J Appl Phys, 1974, 45(10): 4216 ~ 4219
- 15 Lan Xiaorong(兰小蓉), Wu Feng(吴枫), Ji Deyun(季德运), Feng Jianmin(冯建民), Liu Zhengying(刘正英), Yang Mingbo(杨鸣波). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2013, (8): 949 ~ 955
- 16 Chen Lu(陈璐), Tang Songchao(唐颂超), Xia Ji(夏季), Pu Wenliang(蒲文亮), Li Rui(李瑞). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2013, (8): 1006 ~ 1012
- 17 Zhang Ruijing(张瑞静), Shao Chunguang(邵春光), Li Qian(李倩), Wang Mingyou(王明友), Zhang Doudou(张豆豆), Zhang Yang(张阳), Liu Chenggang(刘成刚), Hong Shiming(洪时明), Shen Changyu(申长雨). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2013, (8): 1085 ~ 1091
- 18 Yu G H, Cao A Y, Lieber C M. Nature Nanotech, 2007, 2(6): 372 ~ 377
- 19 Mittal M, Furst E M. Adv Funct Mater, 2009, 19(20): 3271 ~ 3278
- 20 Podsiadlo P, Kaushik A K, Arruda E M, Waas A M, Shim B S, Xu J D, Nandivada H, Pumphlin B G, Lahann J, Ramamoorthy A, Kotov N A. Science, 2007, 318(5847): 80 ~ 83
- 21 Jiang C B, Wang Z B, Huang H Y, He T B. Langmuir, 2011, 27(8): 4351 ~ 4357
- 22 Jiang C B, Huang H Y, Ma C G, He T B, Zhang F J. J Colloid Interf Sci, 2013, 411: 53 ~ 60
- 23 Miller R L, Hoffman J D. Polymer, 1991, 32(6): 963 ~ 978
- 24 Wunderlich B, Sullivan P. J Polym Sci, 1962, 56: 19 ~ 25
- 25 Varnell W D, Harrison I R, Kozmiski S J. Bull Am Phys Soc, 1980, 25: 317 ~ 317
- 26 Zheng J X, Xiong H M, Chen W Y, Lee K M, van Horn R M, Quirk R P, Lotz B, Thomas E L, Shi A C, Cheng S Z D. Macromolecules, 2006, 39(2): 641 ~ 650
- 27 Martinelli A, Cali M, D'Ilario L, Francolini I, Piozzi A. J Appl Polym Sci, 2011, 121(6): 3368 ~ 3376
- 28 Fujita M, Doi Y. Biomacromolecules, 2003, 4(5): 1301 ~ 1307
- 29 van der Kooij F M, Kassapidou K, Lekkerkerker H N W. Nature, 2000, 406: 868 ~ 871

Preparation of PS-*b*-PLLA Single Crystals and PS-*b*-PLLA/PLLA Composite Crystals and Their Thermodynamic Stability

Cun-gui Ma^{1,2}, Chun-bo Jiang^{1,2}, Hai-ying Huang^{1,2}, Fa-jun Zhang³, Tian-bai He^{1,2,*}

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

(³ Institut für Angewandte Physik, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 10, 72076 Tübingen, Germany)

Abstract In this study, the effects of the various control parameters in preparing high quality PS-*b*-PLLA single crystals as well as PS-*b*-PLLA/PLLA composite single crystals and their thermodynamic properties in solutions and in the bulk state are reported. Main control parameters including the seeding temperature (T_s) and time (t_s), crystallization temperature (T_c) are discussed based on their effects on the size and its distribution, shape and thickness of the resulting crystals. In general, increasing T_s and t_s lead to larger crystals with narrower distributions. Increasing T_c leads to a morphology transition from lozenge to truncated lozenge. DSC thermal analysis show that while the single crystals in solution have one melting point, the DSC profiles show a significant melting and recrystallization behavior in the bulk state after removing the solvent, which suggests that the crystals are under a metastable state in the bulk. Interestingly, when crystals are annealed at different temperatures below the onset melting point, the DSC heating profiles show similar initial melting point and the recrystallization process, indicating that the thermodynamic stability of the crystals does not change upon annealing. These results further suggest that the lamellar thickening *via* α -relaxation in the PLLA lamellar crystals is prohibited and the high thermodynamic stability of crystals can be achieved only by recrystallization.

Keywords Self-seeding technique, Single crystals, Composite single crystals, Thermal stability, DSC

* Corresponding author: Tian-bai He, E-mail: tbhe@ciac.ac.cn