

正十八烷封端的聚氧化乙烯的受限结晶和熔融行为^{*} ——束缚点密度效应

陈楠 黄旭琛 谢续明^{**}

(清华大学化学工程系 先进材料教育部重点实验室 北京 100084)

摘 要 通过对一系列不同分子量的聚氧化乙烯(PEO)进行端基改性,得到正十八烷基团双封端的聚氧化乙烯(ODPEO).通过改变 PEO 的分子量来调整片晶折叠表面端基的束缚点密度,采用差示扫描量热仪(DSC),偏光显微镜(POM)和原子力显微镜(AFM)考察了正十八烷端基对 PEO 结晶和熔融行为的影响. DSC 结果表明,引入端基后,不同分子量的 PEO 比改性前都更容易形成非整数折叠(NIF)晶体,并且熔点都出现了不同程度的降低.对于 10^4 分子量的 PEO,正十八烷端基的存在显著降低了 PEO 的成核能力,并导致片晶折叠表面的自由能轻微增加,但对平衡熔点的影响很小;对于 4×10^3 和 2×10^3 分子量的 PEO,引入端基后平衡熔点发生显著的下降,特别是对 4×10^3 分子量的 PEO,正十八烷端基的存在限制了一次折叠 IF(1)晶体向伸直链 IF(0)晶体的增厚.对于 2×10^3 分子量的 PEO,通过 AFM 原位观察了 ODPEO2k 片晶的增厚和结晶,发现引入正十八烷端基后,PEO 的 NIF 晶体稳定性显著提高,同时排入 IF(0)晶体的伸直链长度较短.总之,PEO 晶体的增厚会增大片晶表面端基束缚点的密度,而烷基链要实现构象熵最大化要求束缚点密度尽可能低,正是这两个过程的相互竞争导致了上述结晶和熔融行为的变化.

关键词 聚氧化乙烯,端基效应,受限结晶,束缚点密度

端基对于聚合物的结晶,特别是低分子量聚合物的结晶,往往有着十分重要影响.通过化学改性的方法,人们已经可以对同种聚合物进行不同的端基修饰,进而调控聚合物的结晶性能和形貌.根据经典的聚合物结晶理论,聚合物的端基会同时在动力学和热力学上对结晶产生影响.基于 Hoffman 和 Lauritzen 提出的动力学成核理论^[1,2]对结晶过程的描述,端基的存在可能影响到结晶的成核过程和生长过程.例如,张风波等^[3]利用 2-溴代丙酰溴对端羟基的聚乳酸(PLLA)举行改性,得到 PLLA-Br,发现 PLLA-Br 的成核能力要大大强于改性之前的 PLLA;Kai 等^[4]研究了带有富勒烯端基的聚(ϵ -己内酯)(PCL),发现这种大体积的端基会降低 PCL 链段的运动能力,然而富勒烯的聚集效应又会促进成核过程的进行.在热力学上,端基可能影响聚合物片晶的折叠厚度从而导致熔点发生改变.例如 Cheng 等^[5]研究了分别带有一 OCH_3 , 一 $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 和一 OC_6H_5 端基的 PEO 的结晶行为,发现随着端基的增大,PEO 更

容易形成非整数折叠(NIF).此外,端基分布在片晶的折叠表面,还可能造成片晶表面应力的不对称分布,诱导片晶扭转和环带的产生^[6].

从分子结构角度上看,如果在结晶型聚合物的端基接上具有一定重复单元长度的另一种非晶聚合物,就得到了结晶-非晶型嵌段共聚物.这种嵌段聚合物由于可以发生微相分离形成有序纳米结构,在受限结晶问题上得到了广泛的研究.然而,除了研究者们普遍关注的空间受限问题^[7-9]外,近年来,这类聚合物在结晶过程中受到非晶嵌段的末端受限效应开始逐渐得到重视和关注.例如, Yu 等^[10,11]研究了由聚乙烯基环己烷和聚乙烯构成的三嵌段共聚物 PVCH-PE-PVCH 在和 PE 的共混物以及在超临界二氧化碳中的结晶行为,发现体系的熔点下降主要由末端受限效应所导致;Kressler 等^[12]研究了聚氧化乙烯-*b*-聚丙烯酸甲酯(PEO-*b*-PMA)嵌段共聚物的结晶行为,发现在 PEO 段分子量不变的情况下,PEO 晶体的折叠厚度随着 PMA 段长度的增加而减小,作者认为

* 2013-04-03 收稿,2013-05-31 修稿;国家自然科学基金(基金号 20874056)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:xxm-dce@tsinghua.edu.cn

PMA 在 PEO 片晶表面构象拥挤限制了 PEO 片晶的增厚。

我们认为,末端受限效应一方面与非晶段的长度有关,另一方面也与嵌段连接点在片晶表面的密度,或者说束缚点的密度有关. PEO 作为一种分子结构简单、规整,并且易得到窄分布样品的聚合物,一直被用作高分子结晶研究的模型分子. 经过多年的研究,一般认为 PEO 在分子量 < 3000 时,形成的是伸直链结晶 (IF(0))^[13, 14], 在更高的分子量时可以形成 n 次 (n 为整数) 折叠的晶体 (IF(n)), 并且折叠次数 n 依赖于 PEO 的分子量、结晶温度和结晶时间^[5, 15-19]. 例如,夏楠等^[15] 研究了一个低分子量的 PEO 从折叠链片晶向伸直链片晶的增厚过程,发现其二次折叠晶体增厚成一次折叠晶体还是伸直链晶体取决于结晶温度. 本课题组之前研究了 PEO 与聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物 (PS-*b*-PMMA) 共混物的结晶行为,发现 PEO 的熔点下降主要由相分离受限所导致^[17]. 在本文中,为了阐述端基的束缚点密度对结晶的影响,我们选择了一种具有长链结构的端基——正十八烷端基对 PEO 进行端基改性.

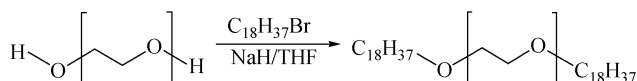


Fig. 1 Scheme showing synthesis of ODPEO

Table 1 GPC characterization of HPEO and ODPEO with different molecular weights

HPEO sample	$M_{n, GPC}$	PDI	ODPEO sample	$M_{n, GPC}$	PDI
HPEO2k	2000	1.06	ODPEO2k	2500	1.07
HPEO4k	4300	1.05	ODPEO4k	4900	1.08
HPEO10k	10500	1.08	ODPEO10k	11100	1.09

1.2 结晶性能测试

采用示差扫描量热仪 (DSC, Shimadzu, TA-60WS) 对样品的结晶和熔融行为进行检测. 等温结晶实验操作过程如下:取 2 ~ 3 mg 聚合物样品在 100 °C 下熔融 1 min 消除热历史,直接淬冷到预设的结晶温度 (T_c) 进行等温结晶. 对于 T_c 较高的实验,由于成核困难,采用文献中的自成核方法 (self-seeding)^[18] 加快其结晶过程. 等温结晶的时间设置为 DSC 上从结晶开始到基线走平后继续延长 6 ~ 8 倍的结晶时间以保证结晶完全. 最后再以 2 K/min 的速率升温,观测熔点.

1.3 结晶形貌表征

取 3 ~ 5 mg 聚合物样品置于洁净盖玻片上,

通过改变 PEO 的分子量来改变结晶时端基的束缚点密度,并考察端基改性前后 PEO 结晶和熔融行为的变化. 同时端基烷烃的碳数限制在 18 个可以避免石蜡段结晶对 PEO 结晶的影响.

1 实验部分

1.1 ODPEO 的合成及表征

端羟基的聚氧化乙烯 (HPEO) 与 1-溴代十八烷 ($C_{18}H_{37}Br$) 在氢化钠 (NaH) 作用下经过一步的 Williamson 成醚反应^[20], 即可实现端基改性,得到正十八烷双封端的聚氧化乙烯 (记作 ODPEO), 如图 1 所示. 选用了分子量分别为 2000, 4000, 10000 的 3 种 HPEO 进行端基改性. 上述实验原料均购于 Alfa-Aesar 公司. 利用核磁共振氢谱 (^1H-NMR , JEOL JNM-ECA300, 溶剂 $CDCl_3$) 对 HPEO 和 ODPEO 进行化学结构表征. 利用凝胶渗透色谱仪 (GPC, Shimadzu, THF 流动相, 35 °C 下测试, 流速 1.0 mL/min) 对 HPEO 和 ODPEO 的分子量及其分布进行表征, 所得结果列于表 1 中.

在 100 °C 热台上熔融 1 min, 盖上另一盖玻片, 迅速转移到偏光显微镜 (POM, Leica DM2500P) 预设好温度的附带热台 (Linkam THMS600) 上进行等温结晶, 同时观察样品的结晶形貌并测量球晶生长速率.

利用带热台附件的原子力显微镜 (AFM, Shimadzu, SPM9700) 对 PEO 的片晶厚度进行测量, 并原位观察片晶的增厚和结晶. AFM 样品采用溶液旋涂法制备, 将 5 mg/mL 的聚合物/甲醇溶液以 2000 r/min 旋涂至新鲜云母基板上, 经真空干燥后用于 AFM 观察.

2 结果与讨论

2.1 ODPEO 的化学结构和分子量表征

不同分子量的 HPEO 或 ODPEO 的 ^1H-NMR 谱图基本相同, 本文仅列出 HPEO2k 和 ODPEO2k 的谱图结果, 如图 2 所示. 可以看到, 未改性的 HPEO 在 ^1H-NMR 图谱上的主要在化学位移 $\delta =$

3.58 处出峰,对应于主链上重复单元中亚甲基(CH_2)中氢的化学位移.经端基改性后,除了 $\delta = 3.58$ 的化学位移外, $\delta = 1.19$ 对应于端基烷基链上氢的化学位移.通过两处积分面积的比值,可以计算得到 HPEO 端基的转化率都在 98% 以上.在表 1 中可以看到,经过端基改性后,由于在 HPEO 分子的两端增加了正十八烷端基,3 组 ODPEO 样品的分子量都比改性前的 HPEO 都有所提高,而且 HPEO 和 ODPEO 样品的分子量分布都较窄 (< 1.1),因此可以很好地用于结晶的研究.

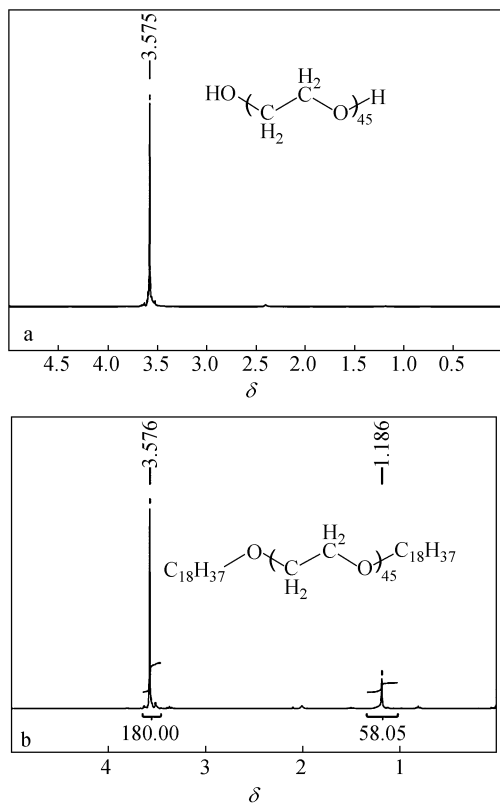


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) HPEO2k and (b) ODPEO2k

2.2 ODPEO10k 的结晶和熔融行为

为了考察正十八烷端基对 PEO 结晶和熔融的影响,HPEO 和 ODPEO 分别在一系列温度下进行等温结晶.HPEO10k 和 ODPEO10k 的结晶温度和熔点的对应关系如图 3 所示.在 $T_c = 43.4 \sim 52.4$ $^{\circ}\text{C}$ 范围内,ODPEO10k 表现出单个熔点,且熔点随着 T_c 的提高持续上升,这是 PEO 非整数折叠晶体(NIF)的典型特征.通过传统的 Hoffman-Weeks 外推得到 ODPEO10k 的平衡熔点 $T_m^0 = 61.5$ $^{\circ}\text{C}$.而 HPEO 在 $T_c = 48$ $^{\circ}\text{C}$ 以下时表现出单个熔点,在 $T_c = 48.4 \sim 54.4$ $^{\circ}\text{C}$ 范围内表现出 2 个

熔点,2 个熔点值较为接近,相差约 1 $^{\circ}\text{C}$,且基本不随结晶温度上升而变化.结合之前文献的报道,可以推测这 2 个熔点均为 PEO10k 的一次折叠 IF(1) 晶体^[18,19],只是完善程度略有区别.在 $T_c = 55$ $^{\circ}\text{C}$ 以上时又表现出单个熔点.将高温的熔点外推得到 HPEO10k 的平衡熔点约为 63.7 $^{\circ}\text{C}$.考虑到 Hoffman-Weeks 外推法得到的平衡熔点误差约为 2 $^{\circ}\text{C}$,那么可以认为十八烷端基对 PEO 平衡熔点的影响很小.然而,值得注意的是二者在过冷度较高时熔点相差约 6 $^{\circ}\text{C}$,并且在 HPEO 形成 IF(1) 晶体的结晶温度范围内,ODPEO10k 形成的都是 NIF 晶体.结合以上两点可以说明十八烷端基的存在使得 PEO 晶体更易停留在非整数折叠的亚稳态,但又不能完全限制 PEO 晶体由 NIF 向 IF(1) 晶体的转变,结晶温度的提高会使 ODPEO10k 的晶体持续增厚至 IF(1) 晶体.可见,正十八烷端基的存在对 PEO10k 的结晶具有一定限制作用,但是影响较弱,这一方面是因为十八烷基本身柔顺性强,另一方面,由于此时 PEO 分子量较大,形成的折叠链片晶表面的端基束缚点的密度较低,正十八烷端基可以充分调整构象以满足 PEO 片晶增厚的要求.

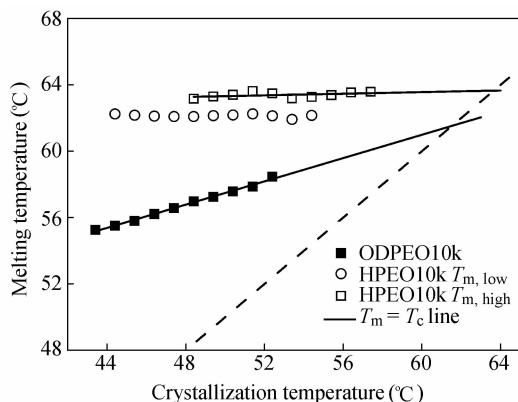


Fig. 3 Hoffman-Weeks plots for HPEO10k and ODPEO10k

图 4 给出了 HPEO10k 和 ODPEO10k 在不同结晶温度下的球晶径向生长速率.首先,二者的球晶生长速率都随着 T_c 的提高而下降,而且在相同的结晶温度下,正十八烷端基使 PEO 的球晶生长速率发生显著降低,且过冷度越小,正十八烷基的限制作用越明显,在 $T_c = 52$ $^{\circ}\text{C}$ 时,ODPEO10k 的球晶生长速率比 HPEO10k 降低了约 8 倍.根据 Hoffman 等^[1]提出的动力学成核理论可以对球晶生长动力学作进一步分析.

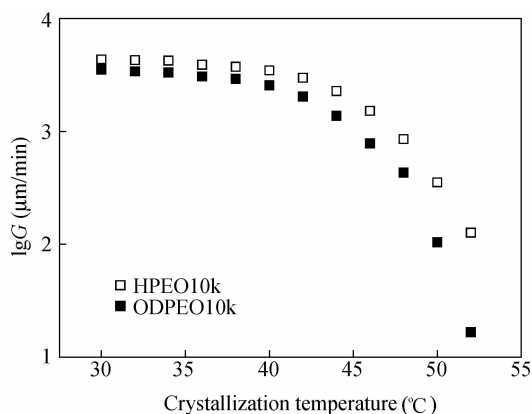


Fig. 4 Relationship between logarithmic linear crystal growth rate ($\lg G$) of HPEO10k and ODPEO10k and crystallization temperature

$$\ln G + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} = \ln G_0 - \frac{K_g}{fT_c \Delta T} \quad (1)$$

公式(1)中 U^* 为聚合物链段运动活化能, T_∞ 为链段运动完全停止的临界温度, 一般取 T_g 以下 30°C , f 为温度相关因子, $f = 2T_c / (T_m^0 + T_c)$, K_g 为成核常数, 与片晶表面折叠自由能的关系由公式(2)给出:

$$K_g = \frac{nb_0 \sigma \sigma_e T_m^0}{\Delta H_f k} \quad (2)$$

对于 PEO, T_g 值取 198K , U^* 值取 29.3kJ

mol^{-1} , 分子厚度 b_0 取 0.462nm , $\Delta H_f = 2.13 \times 10^8\text{J m}^{-3}$, σ 可以由经验公式 $\sigma = 0.1b_0 \Delta H_f = 0.01\text{J m}^{-2}$ 给出. 图 5 给出了 $\ln G + U^*/R(T_c - T_\infty)$ 对 $fT_c \Delta T$ 的倒数作图. 由直线斜率可计算得 HPEO10k 的 $K_g(\text{III}) = 5.17 \times 10^4\text{K}^{-2}$, $\sigma_e = 2.44 \times 10^{-2}\text{J m}^{-2}$, 与文献报道值^[21] 基本相符; ODPEO10k 的 $K_g(\text{III}) = 5.67 \times 10^4\text{K}^{-2}$, $\sigma_e = 2.70 \times 10^{-2}\text{J m}^{-2}$. 可见, 正十八烷端基导致 PEO 折叠表面能轻微的增加. 这说明 ODPEO 分子链相对 HPEO 的分子链折叠更困难, 进一步可能导致了 ODPEO 在结晶时优先形成非整数折叠.

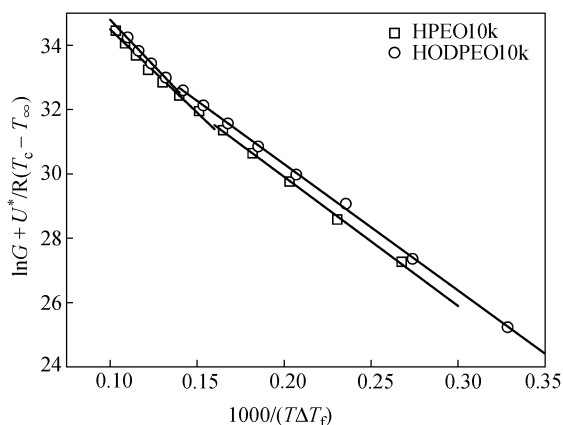


Fig. 5 The plot of $\ln G + U^*/R(T_c - T_\infty)$ versus $1/(T\Delta T)$

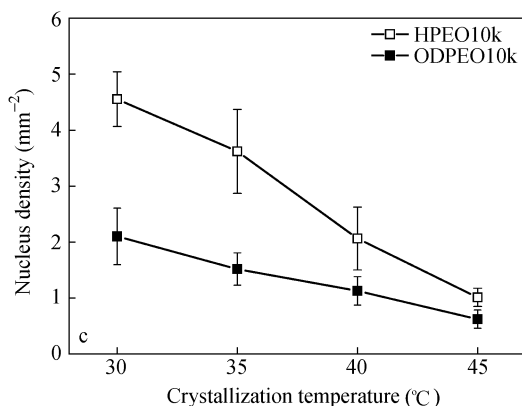
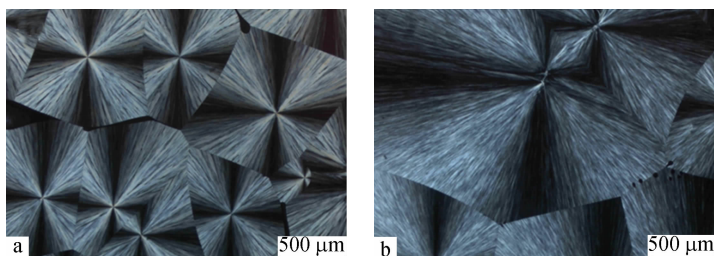


Fig. 6 Spherulite morphology for (a) HPEO10k and (b) ODPEO10k crystallized at 35°C ; (c) Nucleus density for HPEO10k and ODPEO10k

球晶径向生长速率反映的是晶体生长(二次成核)的快慢程度,HPEO10k 和 ODPEO10 一次成核能力可以通过 POM 观察单位面积的主核数量来比较.在图 6(a)和 6(b)中可以看到,HPEO10k 和 ODPEO10k 在 35 °C 下结晶时生长的都是典型的 Maltese 十字消光的球晶,然而球晶的大小和数量上有着明显差别.通过对单位面积内进行主成核点个数的统计,在图 6(c)中可以看到,在相同结晶温度下 ODPEO10k 的成核密度都要低于 HPEO10k 的成核密度.一次成核能力和晶体生长速度共同决定了总的结晶速率.在图 7 给出了 DSC 测量得到的 HPEO10k 和 ODPEO10k 的等温结晶动力学曲线,可以看到在相同温度下进行结晶时,HPEO10k 的结晶无需成核诱导期,而 ODPEO10k 结晶时需要较长的成核诱导期;同时从半结晶时间 $t_{1/2}$ 可以看出,HPEO10k 的总结晶速率是 ODPEO10k 的 7 倍.另外,根据结晶完成后二者的热焓值和 PEO 晶体的标准热焓($\Delta H_0^m = 196.72 \text{ J/g}$)可以计算得到 HPEO10k 的结晶度为 91%,而 ODPEO10k 中 PEO 链段的结晶度只有 71%.

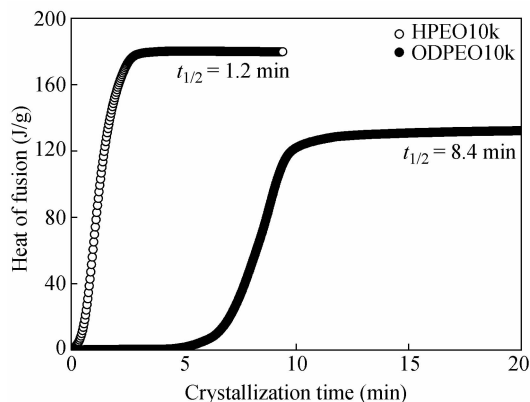


Fig. 7 Heat of fusion of HPEO10k and ODPEO10k isothermally crystallized at 45.4 °C plotted against crystallization time

2.3 分子量的影响

在对 ODPEO10k 的研究中可以看到,正十八烷端基对 PEO 结晶过程中亚稳态的非整数折叠的形成有着较大影响,但只是轻微的降低了 PEO 的平衡熔点,并没有完全抑制片晶的增厚.同时,正十八烷端基的存在大大降低了 PEO 的结晶度和结晶速度.如果降低 PEO 的分子量,端基束缚点的密度将大大提高,此时正十八烷端基对 PEO 的结晶会产生更大的影响.图 8 和图 9 分别给出

了 PEO4k 和 PEO2k 在端基改性前后的结晶温度—熔点对应关系.在图 8 中可以看到,HPEO4k 表现出两个不依赖于结晶温度的熔点,高温处的熔点约为 60 °C,低温处的熔点约为 55 °C,可以推测分别对应于 HPEO4k 形成 IF(0) 和 IF(1) 晶体的熔点.而 ODPEO4k 在结晶温度较低($T_c < 32 \text{ °C}$)时表现出复杂的多重熔融,说明此时体系存在多种折叠状态的晶体,可能同时包含整数折叠和非整数折叠.提高结晶温度至 $T_c > 40 \text{ °C}$ 时,熔点随结晶温度的提高而上升,在这段温度区间进行外推可以得到接近 HPEO4k IF(1) 晶体的熔点,但仍大大低于 HPEO4k IF(0) 晶体的熔点.可见,对于 ODPEO4k,正十八烷端基允许 PEO 晶体向 IF(1) 晶体增厚,但限制了伸直链晶体 IF(0) 的继续形成.这是由于 ODPEO4k 形成一次折叠有利于降低 PEO 片晶表面正十八烷端基束缚点的密度.在图 9 中,HPEO2k 表现出单个熔点,在 $T_c = 36.4 \sim 43.4 \text{ °C}$ 范围内熔点随着结晶温度的提高而轻微上升(提高约 1.5 °C), $T_c > 44 \text{ °C}$ 时熔点基本保持不变,稳定在 53.0 °C,可以推测此时 HPEO2k 形成的是伸直链 IF(0) 晶体.对于 ODPEO2k,在图 9 中的结晶温度区间内一直表现 2 个熔点,其中低温的熔点具有较强的过冷度依赖性,说明对应于 PEO 的 NIF 晶体的熔融,高温的熔点过冷度依赖性小,最后稳定在 49.2 °C,说明此时形成的是 IF(0) 晶体.可以看到,同样是 IF(0) 晶体,HPEO2k 和 ODPEO2k 的熔点相差了近 4 °C.我们进一步利用 AFM 原位观察了 ODPEO2k 片晶的增厚过程.

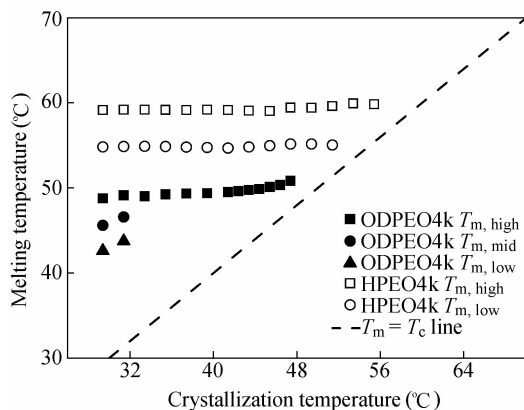


Fig. 8 Hoffman-Weeks plot for HPEO4k and ODPEO4k

图 10 给出的旋涂后得到的 ODPEO2k 结晶的 AFM 高度图.由于 ODPEO2k 的正十八烷端基疏水,而云母基板是亲水的,因此在旋涂过程中

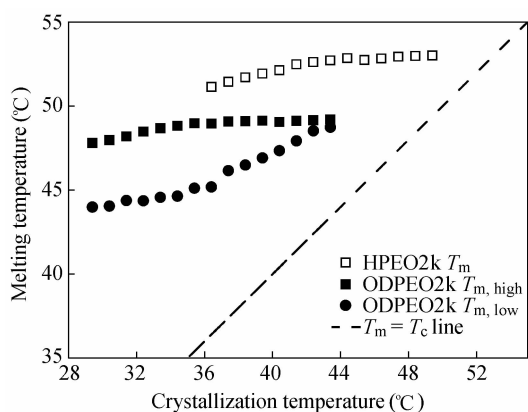


Fig. 9 Hoffman-Weeks plot for HPEO2k and ODPEO2k

ODPEO2k 先在基板上发生反浸润形成一个个液滴,在干燥过程中发生结晶,形成图 10(a) 中所示结晶形貌. 图 10(b) 是图 10(a) 的放大图,可以看到 ODPEO2k 形成的晶体形状不规则,且薄厚不一,大致可以分为两种厚度,分别约为 6.5 nm 和 10 nm. 这与 DSC 中观察到 ODPEO2k 表现出 2 个

熔点的结果一致. 而 HPEO2k 在我们之前的研究^[22] 中通过 AFM 观察到片晶厚度均为 13 nm, 对应 HPEO2k 的伸直链 IF(0) 晶体. 对 ODPEO2k 的晶体进行原位加热观察,在图 11(a) 中可以看到,加热至 34 °C 时,晶体中已有部分区域开始熔融,同时不规则的晶体的形状发生变化,晶体厚度也在增加;加热至 36 °C 时,如图 11(b) 所示,原有晶体的表面开始生长新的一层厚度约为 8 nm 的晶体;加热至 38 °C 时,体系中仍存在两种厚度的晶体,且较薄的晶体仍在增厚,厚度增加至 7 ~ 8 nm,新生长的片晶厚度增加至 11 nm. 结合之前 DSC 的结果,可以推测 ODPEO2k 形成的 2 种晶体分别为 NIF 晶体和 IF(0) 晶体,且二者都具有继续增厚的能力,但始终无法增厚到 HPEO2k 的 IF(0) 晶体的厚度. 也就是说,和 HPEO2k 相比,ODPEO2k 排入 IF(0) 晶体的伸直链长度较短,剩余的 PEO 链段同正十八烷端基一同被排除在片晶之外.

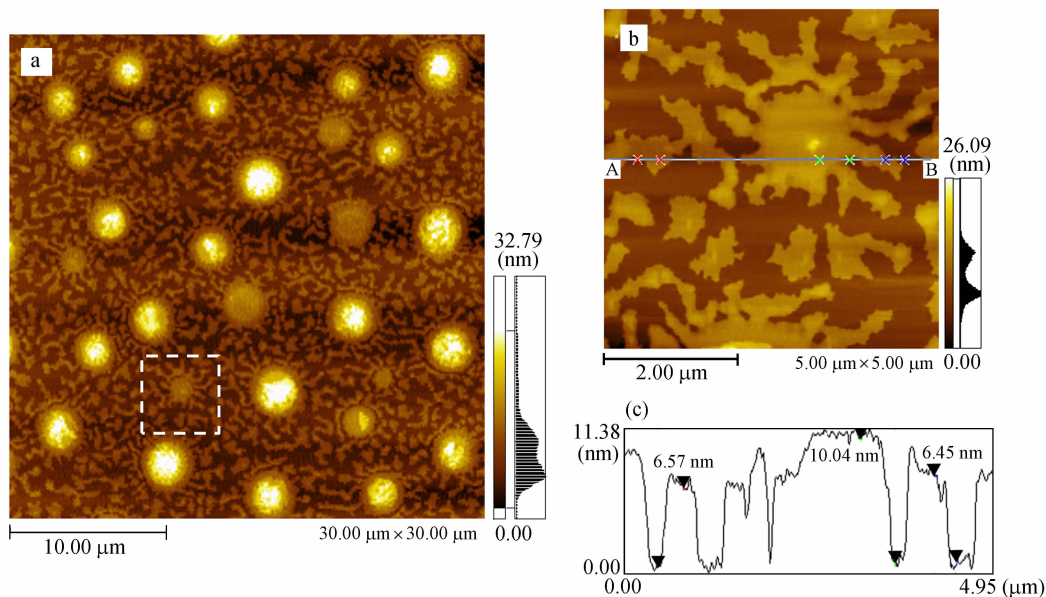


Fig. 10 (a) AFM height image of ODPEO2k crystal, (b) zoomed image and (c) height profile

为了进一步证实上述推测,我们将图 11(a) 中的 ODPEO2k 晶体继续缓慢加热至略高于熔点的温度,这样就可以在体系保留少量高温晶核进行 self-seeding,然后在较低的过冷度下 ($T_c = 44$ °C) 进行原位的等温结晶观察. 在图 12(a) 中可以看到,在 t_0 时刻,AFM 观察到 3 个成核点在进行同时结晶,而且由于是采用了自成核方法,生长的都是形状相似的单晶;在 $t_0 + 9$ min 时刻(图

12(b)), 晶体生长的面积明显变大;在 $t_0 + 18$ min 时刻(图 12(c)), 晶体继续生长并发生碰触,但由于结晶物料消耗,生长速度比前 9 min 显著降低. 对图 12(a) 中晶体的厚度进行测量可以发现,即使是在这么小的过冷度下,虽然生长的是单晶,但片晶厚度仍存在较宽的分布,为 8 ~ 11 nm. 因此,ODPEO2k 的 NIF 晶体较为稳定,在低过冷度下仍能存在;随着退火的进行,NIF 晶体可以继

续增厚至约为 11 nm 厚的 IF(0) 晶体,但始终无法达到 HPEO2k 晶体 13 nm 的厚度,这也就证实了我们上面的推测,也即为了降低端基束缚点的

密度,排入 ODPEO2k IF(0) 晶体中的伸直链长度较短.这个过程实际上由正十八烷分子链要实现构象熵最大化驱动的结果.

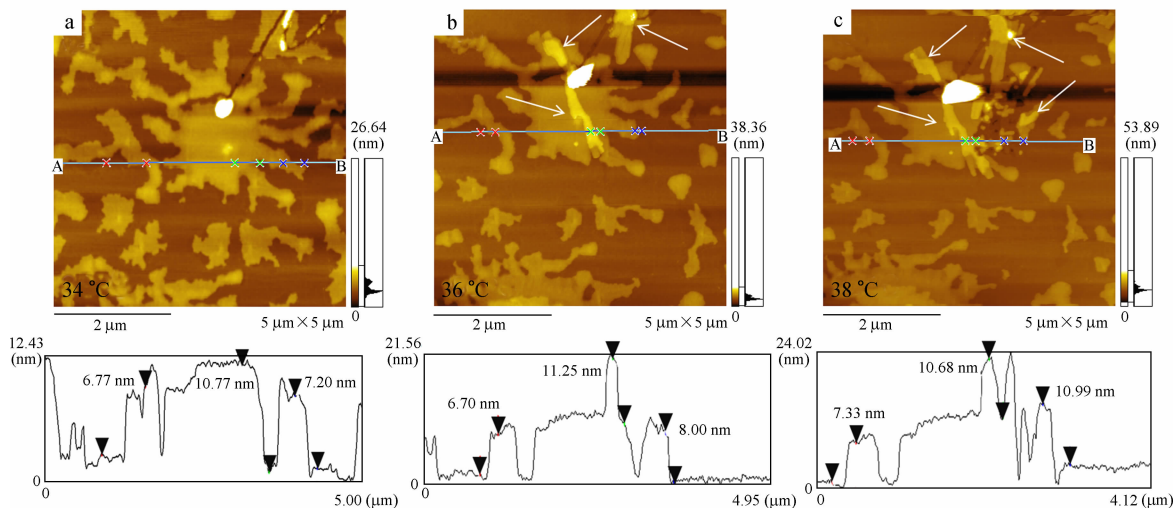


Fig. 11 *In situ* AFM observations of thickening of ODPEO2k crystals

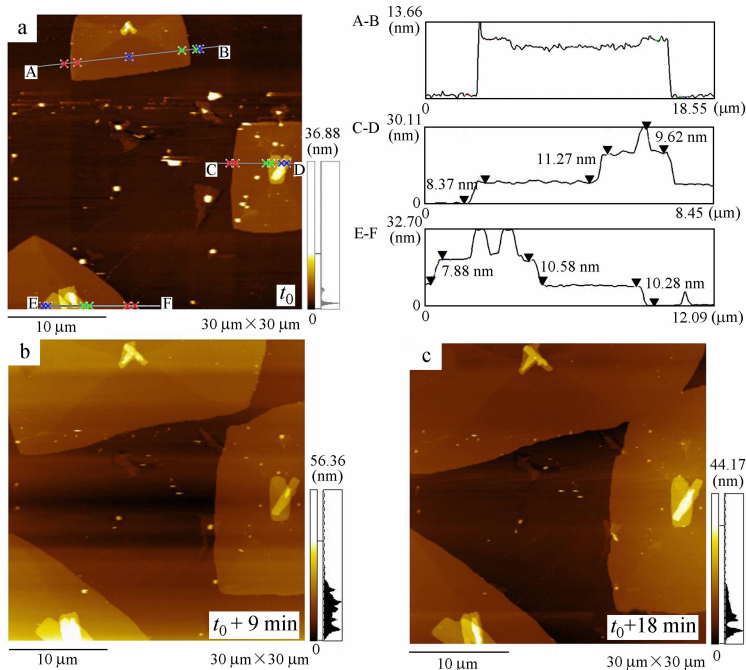


Fig. 12 *In situ* AFM observation of crystallization of ODPEO2k crystals at 44 °C

3 结论

本文对 PEO 进行端基改性,在 PEO 两端引入了正十八烷端基得到 ODPEO. 通过改变 PEO 的分子量,考察了不同的端基束缚点密度条件下 PEO 的结晶和熔融行为. 引入端基后,ODPEO 比改性前的 HPEO 更容易形成非整数折叠(NIF)晶

体,并且熔点、结晶度和结晶速度都出现了不同程度的降低. 对于 10k 分子量的 PEO,正十八烷端基的存在同时降低了 PEO 的成核能力和生长速率,并导致了片晶折叠表面自由能的轻微增加,但对平衡熔点的影响很小;对于 4×10^3 和 2×10^3 分子量的 PEO,引入端基后平衡熔点发生显著的下降. 特别是对于 4×10^3 分子量的 PEO,正十八烷

端基的存在限制了 IF(1) 晶体向 IF(0) 晶体的增厚. 对于 2×10^3 分子量的 PEO, AFM 原位观察的结果表明, 引入正十八烷端基后, ODPEO2k 的 NIF 晶体稳定性显著提高, 同时排入 IF(0) 晶体

的伸直链长度较短. 总之, PEO 晶体的增厚会增大片晶表面端基束缚点的密度, 而烷基链要实现构象熵最大化要求束缚点密度尽可能低, 正是这两个过程的相互竞争导致了上述变化.

REFERENCES

- Hoffman J D, Davis G T, Lauritzen J I Jr. Treatise on Solid State Chemistry. New York: Plenum Press, 1976. 497 ~ 614
- Hoffman J D. Polymer, 1982, 23: 656 ~ 670
- Zhang Fengbo(张凤波), Xie Xuming(谢续明), Yuan Jinying(袁金颖), Yuan Weizhong(袁伟忠), Yan Qiang(闫强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (6): 666 ~ 671
- Kai W H, Hua L, Dong T L, Pan P J, Zhu B, Inoue Y. Macromol Chem Phys, 2008, 209: 104 ~ 111
- Cheng S Z D, Wu S S, Chen J H, Zhuo Q H, Quirk R P, Vonmeerwall E D, Hsiao B S, Habenschuss A, Zschack P R. Macromolecules, 1993, 26: 5105 ~ 5117
- Zhang Fengbo(张凤波), Xie Xuming(谢续明), Yuan Jinying(袁金颖), Yuan Weizhong(袁伟忠), Yan Qiang(闫强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (5): 488 ~ 493
- Müller A J, Balsamo V, Arnal M L. Nucleation and crystallization in diblock and triblock copolymers. In: Block Copolymers II. Berlin: Springer, 2005. 1 ~ 63
- Cheng S Z D, Hsiao M S, Zheng J X, Horn R M V, Quirk R P, Thomas E L, Chen H L, Lotz B. Macromolecules, 2009, 42: 8343 ~ 8352
- Nojima S, Ohguma Y, Namiki S, Ishizone T, Yamaguchi K. Macromolecules, 2008, 41: 1915 ~ 1918
- Yu P Q, Yan L T, Chen N, Xie X M. Polymer, 2012, 53: 4727 ~ 4736
- Yu P Q, Xie X M, Wang T, Bates F S. J Appl Polym Sci, 2006, 102: 2584 ~ 2589
- Pfefferkorn D, Kyeremateng S O, Busse K, Kammer H W, Thurn-Albrecht T, Kressler J. Macromolecules, 2011, 44: 2953 ~ 2963
- Godovsky Y K, Garbar N M, Slonimsk G. J Polym Sci Part C-Polym Symp, 1972, 38: 1 ~ 21
- Arlie J P, Spegt P A, Skoulios A E. Makromol Chem, 1966, 99: 160 ~ 174
- 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
- Zhu Dunshen(朱敦深), Liu Yixin(刘一新), Chen Erqiang(陈尔强), Li Ming(李明), Cheng S Z D(程正迪). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (9): 1125 ~ 1128
- Chen N, Yan L T, Xie X M. Macromolecules, 2013, 46: 3544 ~ 3553
- Cheng S Z D, Zhang A Q, Barley J S, Chen J H, Habenschuss A, Zschack P R. Macromolecules, 1991, 24: 3937 ~ 3944
- Cheng S Z D, Chen J H, Barley J S, Zhang A Q, Habenschuss A, Zschack P R. Macromolecules, 1992, 25: 1453 ~ 1460
- Annaka M, Mortensen K, Vigild M E, Matsuura T, Tsuji S, Ueda T, Tsujinaka H. Biomacromolecules, 2011, 12: 4011 ~ 4021
- Huang X D, Goh S H. Macromolecules, 2001, 34: 3302 ~ 3307
- Chen Nan(陈楠), Xie Xuming(谢续明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2013, (5): 635 ~ 642

CONFINED CRYSTALLIZATION AND MELTING BEHAVIOR OF POLY(ETHYLENE OXIDE) CAPPED WITH *n*-OCTADECYL GROUPS —THE EFFECT OF TETHERING DENSITY

Nan Chen, Xu-chen Huang, Xu-ming Xie

(Key Laboratory of Advanced Materials (MOE), Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Poly(ethylene oxide) (PEO) with different molecular weight (PEO10k, PEO4k, PEO2k) was modified by octadecyl end groups. The end group tethering density on the folding surface was tuned by changing the molecular weight of PEO. The crystallization and melting behavior of modified PEO were studied by differential scanning calorimetry (DSC), polarized optical microscopy (POM) and atomic force microscopy (AFM). DSC results show that the PEOs tend to form nonintegral-folding (NIF) crystals after end-group modification. For PEO with molecular weight of 10^4 , octadecyl end groups significantly hinder the nucleation of PEO and cause a slight increase of free energy of folding surface. However, it has very little effect on the equilibrium melting temperature. For PEO4k and PEO2k after end-group modification, the equilibrium melting temperatures greatly depressed. The octadecyl end group hampers the transformation of PEO4k IF(1) crystal to IF(0) crystal. *In situ* AFM observation shows the stability of PEO2k NIF crystals increases greatly and the chain length arranged in the IF(0) crystal is also shortened after introducing the octadecyl end groups. The thickening of lamellae will increase the tethering density of octadecyl end groups on the lamella surface, while the tendency of the octadecyl chains to adopt maximum conformation entropy requests the tethering density to be decreased. The competition between these two processes leads to the above changes of crystallization and melting behaviors.

Keywords Poly(ethylene oxide), End group effect, Confined crystallization, Tethering density