

## 铜离子配位下的聚氧乙烯受限结晶行为研究\* ——缺陷引起的熔点下降

陈楠 谢续明\*\*

(清华大学化工系高分子研究所 先进材料教育部重点实验室 北京 100084)

**摘 要** 利用铜离子( $\text{Cu}^{2+}$ )对聚氧乙烯(PEO)的配位作用所形成的对分子链运动的束缚,研究了链段受限下 PEO 的结晶和熔融行为.首先利用宽频介电松弛谱(BDS)对受限条件下 PEO 的松弛行为进行表征,结果表明,加入铜离子后 PEO 的  $\beta$ -过程和  $\gamma$ -过程的特征松弛时间都变长,说明 PEO 的链段协同运动和主链扭转运动都变得更加困难;松弛时间为评价受限程度提供了定量的依据. DSC 的测试结果表明,受限条件下 PEO 的玻璃化转变温度( $T_g$ )升高,同时出现冷结晶现象,说明  $\text{Cu}^{2+}$  配位作用确实对 PEO 的链段运动产生了束缚作用;同时 PEO 的结晶度和熔点都随着铜离子含量的提高而降低. WAXD 结果表明,  $\text{CuBr}_2$  在共混物中没有发生结晶,同时 PEO 的晶型没有发生改变. 利用 AFM 进一步研究了 PEO/ $\text{CuBr}_2$  共混物薄膜的结晶形貌,发现在不同  $\text{Cu}^{2+}$  含量的共混物中 PEO 都形成伸直链晶体,片晶厚度没有变化,说明熔点的降低并非是片晶厚度变化所导致.但是 AFM 的结果却显示螺旋晶体的数量随着  $\text{Cu}^{2+}$  含量的提高明显增加. 可以认为,在  $\text{Cu}^{2+}$  配位受限下的 PEO 体系中,晶体缺陷应是引起熔点下降的主要原因,和金属等其它晶体材料的情况有着类似效应.

**关键词** 聚氧乙烯, 配位作用, 受限结晶, 缺陷, 螺旋位错

近年来,随着聚合物在纳米技术领域的广泛应用,聚合物在受限条件下的结晶行为引起了科学家们的强烈兴趣和关注.在已有的受限结晶研究中,人们关注的受限因素可以分为两大类:空间受限和末端受限.所谓空间受限,就是将聚合物的结晶过程局限在一个纳米尺度的空间中,目前可以通过嵌段共聚物的微相分离<sup>[1-4]</sup>、无机纳米多孔材料(如纳米氧化铝 AAO)<sup>[5-7]</sup>和多层共挤出技术<sup>[8]</sup>构建这种纳米尺度的受限环境.而末端受限,更多的是从分子结构角度出发,考察聚合物的链末端受到束缚时结晶受到的限制作用<sup>[9-11]</sup>.聚合物在结晶时,链末端被作为缺陷排除到晶格外,此时如果末端受到束缚,或者末端本身是一个体积大、刚性大的基团,势必会对聚合物的结晶产生较大的影响.以前的研究中我们利用不同的引发剂引发左旋丙交酯开环聚合得到不同端基的左旋聚乳酸(PLLA),发现带有刚性末端的 PLLA 的片晶更易发生扭转并观察到环带球晶<sup>[9]</sup>;另外,对三嵌段共聚物 PVCH-*b*-PE-*b*-PVCH 进行超临界  $\text{CO}_2$  处理后,由于超临界  $\text{CO}_2$  选择性溶胀 PVCH 嵌段,末端的束缚效应得以减弱,PE 段的熔点显著

上升,接近于相同分子量的不受限状态 PE 均聚物的熔点<sup>[10]</sup>.总之,在受限条件下,聚合物的熔点与本体相比会发生不同程度的下降,同时结晶动力学和片晶的取向也会发生改变<sup>[1-11]</sup>.

根据经典的结晶理论,聚合物晶体的熔点主要由片晶厚度决定,可以用 Gibbs-Thomson 方程来描述:

$$T_m = T_m^0 \left( 1 - \frac{1}{l_c} \frac{2\sigma}{\Delta H_m^0} \right) \quad (1)$$

式中,  $T_m^0$  为晶体无限厚时的平衡熔点,  $l_c$  为片晶厚度,  $\sigma$  为片晶折叠表面自由能,  $\Delta H_m^0$  为晶体的熔融焓.在上式中,由于聚合物片晶的侧向尺寸一般远大于折叠厚度,侧表面能的贡献是被忽略掉的.但在受限条件下,聚合物晶体熔点的下降起因更为复杂,往往是片晶厚度、表面自由能、缺陷等多种因素作用的结果.例如, Huang 等<sup>[11]</sup>对富勒烯(C60)封端的 PEO 的研究中发现,大末端 C60 的存在使得 PEO 片晶的折叠表面自由能显著增加,导致熔点下降;Shin 等<sup>[7]</sup>在对受限于柱状 AAO 模板的聚乙烯结晶的研究中认为,PE 熔点的下降主要由于 PE 晶体侧向尺寸减小到与厚度相当的尺

\* 庆祝王佛松院士 80 华诞专稿;2012-12-19 收稿,2012-12-28 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

度,导致侧表面能的贡献不可忽略所引起.然而,在以往的研究中,受限条件下缺陷对聚合物晶体熔点的影响却很少被提及.近年来,在高分子以外的体系,如金属、半导体中,研究者们逐渐开始关注缺陷对晶体熔点的影响<sup>[12-14]</sup>.例如, $\gamma$ -射线会使金属内部产生空位缺陷,有研究表明, $\gamma$ -射线辐照几种金属后发现其熔点的下降程度正比于辐照剂量,也即缺陷浓度<sup>[12]</sup>;Fecht从理论上给出了非平衡态下熔点与缺陷浓度的相图,指出缺陷浓度的提高会使晶体在更低温度下发生熔融<sup>[13]</sup>;最近,Alsayed等<sup>[14]</sup>观察到了胶体晶在晶界和位错区域优先熔融.因此,进一步认识缺陷在高分子结晶体系中,尤其是受限条件下对结晶和熔融所起到的影响,是十分必要的.

在本研究中,我们希望考察空间受限和末端受限以外的一种受限形式,也即链段受限对聚合物结晶和熔融的影响.众所周知,链段是聚合物分子运动的基本单元,聚合物在结晶时同样是以链段形式排入晶格,考察链段受限对结晶的影响更具有普遍意义.PEO是一种结构简单,而且易获得窄分布样品的聚合物,经常被用于结晶的研究.PEO主链由一系列醚键组成,根据已有文献报道,PEO的醚氧原子可以与多种金属离子发生配位作用<sup>[15-17]</sup>.在本文中,我们选择配位能力较强的二价铜离子( $\text{Cu}^{2+}$ )与PEO进行配位,利用配位作用构建对PEO的链段的束缚.通过调整加入的 $\text{Cu}^{2+}$ 含量,就可以调控链段受限的程度,进而考察不同受限程度下PEO的结晶和熔融行为.

## 1 实验部分

### 1.1 聚氧乙烯/溴化铜共混物的制备

采用溶液共混的方法制备PEO/ $\text{CuBr}_2$ 共混物.具体步骤如下:将分子量为2000的PEO(购于Alfa Aesar公司)溶于无水甲醇中,配成50 mg/mL的溶液,再往溶液中加入不同质量的 $\text{CuBr}_2$ (购于Alfa Aesar公司),配制成多组PEO重复单元与 $\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比的溶液( $n(\text{EO})/n(\text{Cu}) = 256, 128, 64, 32, 16, 8$ ).充分搅拌后将所得溶液倾倒入于四氟乙烯的培养皿中,在控制低湿度(相对湿度 $< 15\%$ )的环境下挥发成膜24 h.最后将所得膜转移至真空烘箱中室温干燥48 h.

### 1.2 介电松弛行为表征

采用宽频介电松弛谱仪(BDS, Novocontrol)对样品在 $-100\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内,以 $5\text{ }^\circ\text{C}$

或 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 温度间隔做等温频率扫描,频率扫描范围 $10^{-2} \sim 10^6\text{ Hz}$ .

### 1.3 结晶性能测试

用差示扫描量热仪(DSC, Shimadzu, TA-60WS)对样品的结晶熔融行为和玻璃化转变进行检测.非等温结晶过程如下:样品首先在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下熔融5 min消除热历史,直接淬冷到液氮温度,接着样品从 $-100\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ (第一次升温过程,用于玻璃化转变温度测定),之后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 保温5 min后,降温至 $-100\text{ }^\circ\text{C}$ (降温过程),接着样品再升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ (第二次升温过程),升降温速率均为 $10\text{ K/min}$ .

采用广角X射线衍射(WAXD, Bruker D8 Advance)对不同 $\text{Cu}^{2+}$ 含量下PEO的晶体结构进行表征.测量模式,耦合连续扫描;步宽, $0.02^\circ$ ;扫描速率, $10(^\circ)/\text{min}$ ;扫描范围, $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ;工作电压 $40\text{ kV}$ ;电流, $40\text{ mA}$ ;Cu靶, $\lambda = 0.1542\text{ nm}$ .计算衍射峰半峰宽(FWHM)时事先扣除仪器宽化造成的影响.

### 1.4 结晶形貌表征

将PEO/ $\text{CuBr}_2$ 的甲醇溶液(聚合物浓度 $5\text{ mg/mL}$ )以 $2000\text{ r/min}$ 的转速旋涂于新鲜云母基板上,真空干燥后,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 热台上熔融1 min消除热历史,再转移到 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 热台上等温结晶24 h后用于原子力显微镜(AFM, Shimadzu, SPM-9700)敲击模式观察.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PEO/ $\text{CuBr}_2$ 共混物的介电松弛行为

首先,为了确认 $\text{Cu}^{2+}$ 配位对PEO链段的限制作用,引入宽频介电松弛谱对 $\text{Cu}^{2+}$ 存在下PEO的松弛行为进行表征.图1(a)给出了在 $-100\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内 $n(\text{EO})/n(\text{Cu}) = 16$ 样品的介电损耗对频率作图.根据已有研究报道<sup>[18-20]</sup>,PEO在熔点以下主要有2个松弛过程: $\beta$ -过程和 $\gamma$ -过程.其中 $\beta$ -过程对应于非晶区链段的协同运动, $\gamma$ -过程对应于非晶区主链的局部扭转运动.在图1(a)中可以明显的看到这2个松弛过程峰的存在,而且温度升高时,根据时温等效原理,2个松弛峰都往高频处移动.对松弛曲线更深入的分析需要利用Havriliak-Negami函数对曲线进行拟合.Havriliak-Negami函数的通用形式如下所示:

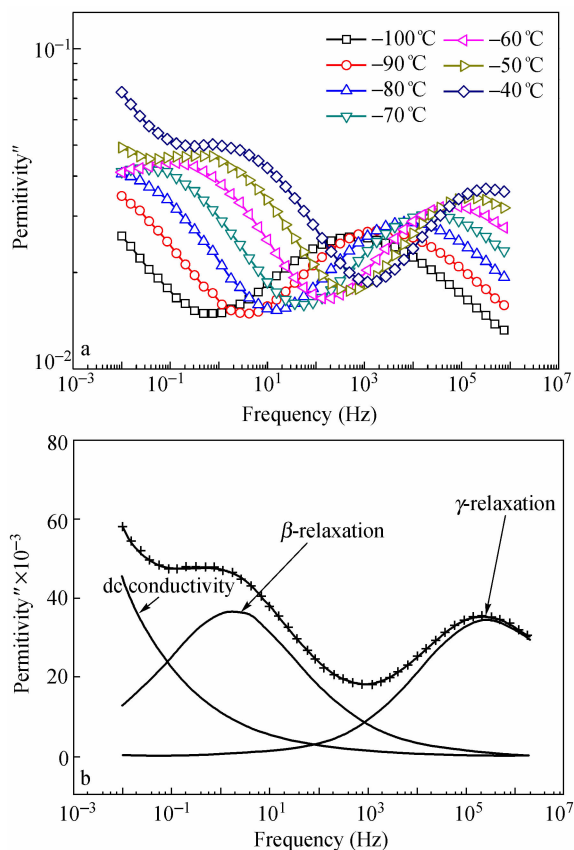


Fig. 1 (a) Frequency dependence of  $\varepsilon''$  ( $n(\text{EO})/n(\text{Cu}) = 16$ , from  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); (b) An example of Havriliak-Negami function fit ( $n(\text{EO})/n(\text{Cu}) = 16$ ,  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = -i \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} \right)^N + \sum_{k=1}^3 \left[ \frac{\Delta\varepsilon_k}{(1 + (i\omega\tau_k)^{\alpha_k})^{\beta_k}} + \varepsilon_{\infty k} \right] \quad (2)$$

式中,第一项为电导的贡献,对应于低频区间导电造成的介电损耗;第二项为各个松弛过程的加和,其中 $\tau_k$ 为第 $k$ 个松弛过程的特征松弛时间.利用(2)式可以对各个温度下的介电损耗-频率曲线进行拟合,得到每个温度下的松弛过程曲线.例如,对 $n(\text{EO})/n(\text{Cu}) = 16$ 样品在 $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的松弛曲线进行拟合可以得到图1(b)中的结果.通过HN函数的拟合后,将PEO/CuBr<sub>2</sub>共混物的特征松弛时间对温度的倒数作图,在图2中可以看到,由于Cu<sup>2+</sup>的配位作用,PEO的 $\beta$ -过程和 $\gamma$ -过程的特征松弛时间都随着Cu<sup>2+</sup>含量的提高而提高.由于 $\beta$ -过程对应于链段的运动, $\beta$ -过程的松弛时间变长,意味着链段的运动变得更加困难.另一方面, $\gamma$ -过程对应于主链的扭转运动,由 $\gamma$ -过程的松弛时间变长可推测,Cu<sup>2+</sup>的配位作用使主链的刚性增加,分子链扭转变得更困难.

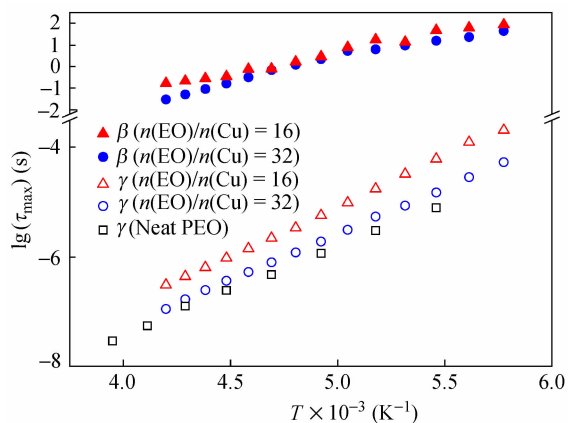


Fig. 2 Arrhenius plot of relaxation time with temperature

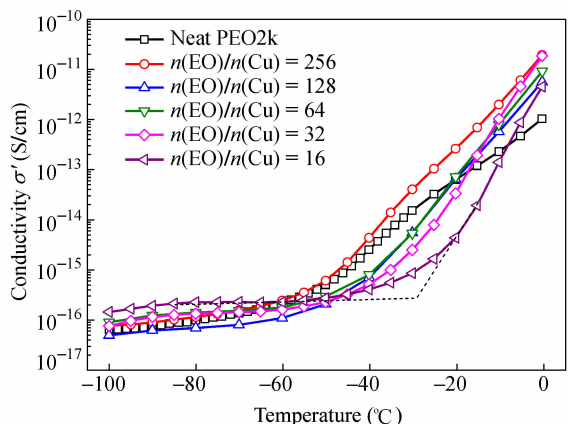


Fig. 3 Temperature dependence of the conductivity of PEO/CuBr<sub>2</sub> with different EO/Cu molar ratios

The frequency was fixed at  $10^{-2}\text{ Hz}$ .

对于PEO/金属离子聚合物电解体系,其导电主要依靠PEO链段运动输送金属离子<sup>[16,20-22]</sup>.体系的电导率大小可以反映PEO链段运动能力强弱.图3给出了PEO/CuBr<sub>2</sub>共混物在固定频率,不同温度下电导率的变化情况.可以看到在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时,不同Cu<sup>2+</sup>含量的共混物电导率比较接近,都在 $10^{-16}\text{ S/cm}$ 量级.随着温度上升,PEO链段运动能力加强,到一定温度时电导率发生突跃,这个突跃温度可以认为是体系的 $T_g$ .纯PEO2k的电导突跃点在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近,随着Cu<sup>2+</sup>含量提高,突跃温度往高温方向移动,在Cu<sup>2+</sup>含量达到 $n(\text{EO})/n(\text{Cu}) = 16$ 时,突跃温度移至 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近,与DSC测得的 $T_g$ 十分接近(图4(B)).另外,添加少量Cu<sup>2+</sup>时( $n(\text{EO})/n(\text{Cu}) = 256$ ),由于引入可导电的金属离子,电导率比纯的PEO略为上升;继续添加Cu<sup>2+</sup>时,Cu<sup>2+</sup>配位导致的PEO链段受限逐渐占据主导,体系的电导

率比纯的 PEO 反而降低. 因此体系导电能力取决于自由  $\text{Cu}^{2+}$  引起的电导增加和  $\text{Cu}^{2+}$  配位限制链段运动导致电导减小两个过程的相互竞争. 之前关于 PEO/ $\text{Li}^+$  的聚合物电解质的研究也报道了类似现象<sup>[20,23]</sup>. 总之, PEO/ $\text{Cu}^{2+}$  的介电松弛结果表明,  $\text{Cu}^{2+}$  配位确实限制了 PEO 的链段运动, 并且松弛时间为受限程度的评价提供了定量依据.

## 2.2 PEO/ $\text{CuBr}_2$ 共混物的结晶和熔融行为

图 4 给出了不同  $\text{Cu}^{2+}$  含量下 PEO/ $\text{CuBr}_2$  共混物的 DSC 第一次升温曲线. 可以看到, 纯的 PEO2k 由于结晶速度很快, 即使是在淬冷到液氮的条件下仍大量结晶, 在 DSC 上观察不到明显的玻璃化转变, 而铜离子加入后, 体系观察到了明显的玻璃化转变, 同时出现在升温过程中出现冷结晶峰(图 4(B)), 并且玻璃化转变温度  $T_g$  和冷结晶峰值温度  $T_c$  都随着  $\text{Cu}^{2+}$  含量的提高而上升.  $T_g$  的提高与之前介电松弛实验中 PEO 的  $\beta$ -过程松弛时间变长、电导率突跃温度的提高是一致的.

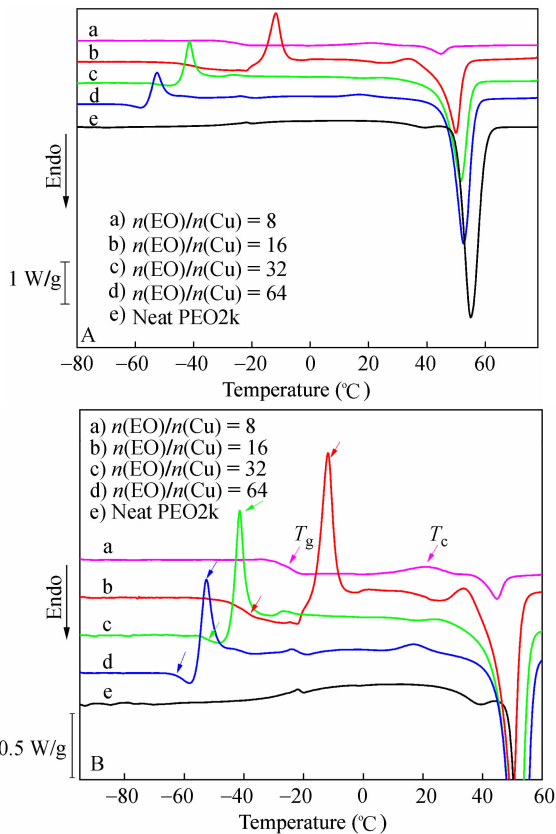


Fig. 4 (A) DSC 1<sup>st</sup> heating curves of Pn(EO)/n(Cu)Br<sub>2</sub> with different EO/Cu molar ratios and (B) local magnification

这进一步说明  $\text{Cu}^{2+}$  与 PEO 之间的配位作用限制了 PEO 链段的运动, 同时结晶变得困难. 这种

作用导致的 PEO 结晶能力降低同样表现在降温过程中结晶温度随着  $\text{Cu}^{2+}$  含量的提高而下降(图 5(A)), 对于  $\text{Cu}^{2+}$  含量最高的共混物( $n(\text{EO})/n(\text{Cu}) = 8$ ), 由于受限最为严重, 降温过程仍然来不及结晶, 而是在二次升温过程中以冷结晶方式结晶(图 5(B)). 在两次升温过程中, PEO 的熔点和结晶度都随着  $\text{Cu}^{2+}$  含量的提高而下降(图 6(a)和 6(b)), 并且两次升温中熔点和结晶度的差别很小, 说明  $\text{Cu}^{2+}$  与 PEO 之间的配位能力较强, 在熔融过程中配位键不会被轻易破坏.

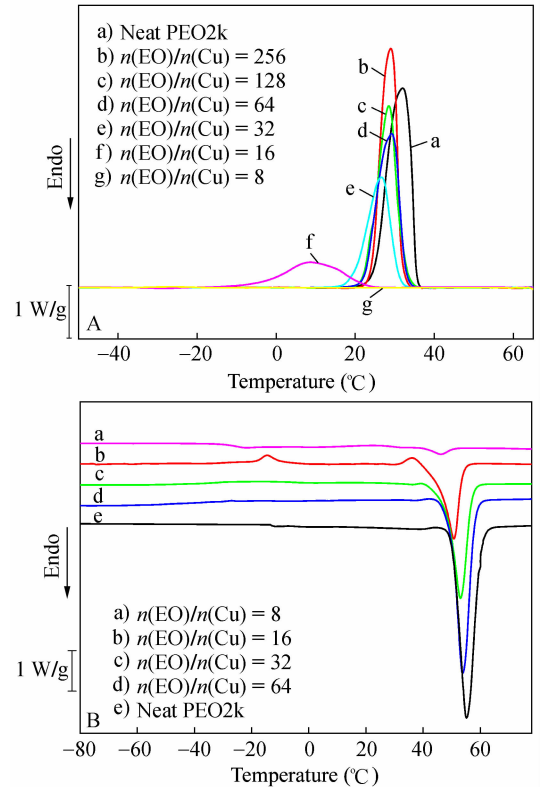


Fig. 5 (A) DSC cooling curves and (B) 2<sup>nd</sup> heating curves of PEO/ $\text{CuBr}_2$  with different EO/Cu molar ratios

对不同  $\text{Cu}^{2+}$  含量的 PEO/ $\text{CuBr}_2$  共混物进行 WAXD 表征, 结果如图 7 所示. 图中 PEO 及其与  $\text{CuBr}_2$  共混物样品的衍射强度对 PEO 含量进行了归一化处理, 作为对比, 纯的  $\text{CuBr}_2$  粉末衍射结果也列于图 7 中. 可以看到, 纯的 PEO2k 最强的 2 个衍射峰出现在  $2\theta = 14.8^\circ$  和  $23.5^\circ$  处, 二者分别对应于 PEO 的 (120) 和 (112) 晶面的衍射<sup>[24]</sup>. 加入  $\text{Cu}^{2+}$  后, PEO 的衍射峰位置没有发现改变, 而衍射强度随着  $\text{Cu}^{2+}$  含量提高而发生降低, 说明  $\text{Cu}^{2+}$  的加入并不改变 PEO 的晶型, 但降低了 PEO 的结晶度, 这与之前 DSC 测试得到的结晶度下降的结果是一致的. 在不同  $\text{Cu}^{2+}$  含量的共混物的衍

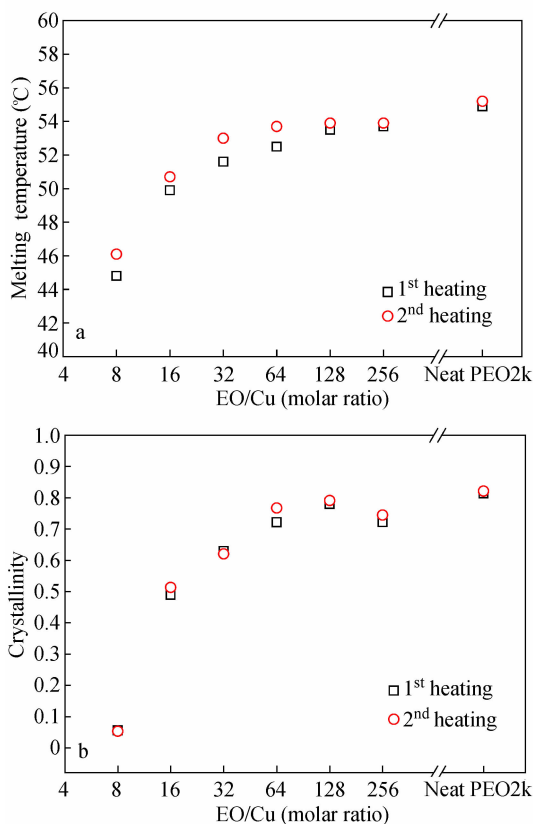


Fig. 6 (a) Melting temperature and (b) crystallinity of PEO/CuBr<sub>2</sub> with different EO/Cu molar ratios

射谱图中均未发现 CuBr<sub>2</sub> 晶体的衍射峰, 只有 PEO 的衍射峰, 说明 Cu<sup>2+</sup> 与 PEO 发生了配位, 同时没有单独的 Cu<sup>2+</sup> 晶体析出. 对晶面衍射峰进行半峰宽 (FWHM) 分析, 由 Scherrer 公式可以计算垂直该晶面方向上的晶粒大小. 选择 (112) 面计算 FWHM 可以近似估算 PEO 片晶在厚度方向的晶体尺寸. 在表 1 中可以看到, 不同 Cu<sup>2+</sup> 含量下

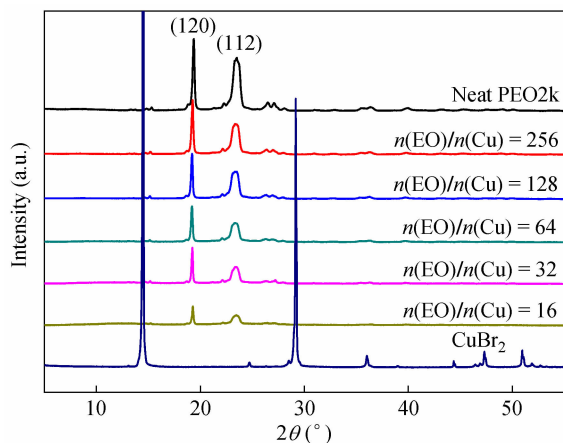


Fig. 7 WAXD profiles of PEO/CuBr<sub>2</sub> with different EO/Cu molar ratios

PEO (112) 面衍射峰的半峰宽值都比较接近, 估算得到的厚度方向晶粒尺寸在 11.8 ~ 12.7 nm 范围内.

Table 1 FWHM of (112) plane diffraction peak for samples with different EO/Cu molar ratios and corresponding crystal size

EO/Cu (molar ratio)	Neat PEO	256	128	64	32	16
FWHM (112) (°)	0.629	0.645	0.668	0.678	0.642	0.637
Crystal size (nm)	12.7	12.4	12.0	11.8	12.4	12.5

### 2.3 PEO/CuBr<sub>2</sub> 共混物的薄膜结晶形貌

前面的结果已经显示, 在 Cu<sup>2+</sup> 配位受限下 PEO 的熔点发生了显著的下降, 为了进一步考察熔点下降的原因, 我们利用 AFM 对不同  $n(\text{EO})/n(\text{Cu})$  比例的共混物的薄膜结晶形貌进行观察. 在图 8(a) 中可以看到, 纯的 PEO2k 形成密集的树枝状晶体, 测得的晶体厚度为  $(13.02 \pm 0.16)$  nm. 根据 PEO 的晶胞参数 ( $a = 0.805$  nm,  $b = 1.304$  nm,  $c = 1.948$  nm,  $\beta = 125.5^\circ$ ) 和 H7<sub>2</sub> 螺旋链构象, 可以估算得到  $2 \times 10^3$  分子量的 PEO 形成伸直链晶体时, 其厚度约为 12.6 nm, 与 AFM 实测值十分接近, 这说明纯的 PEO2k 形成的是平躺的伸直链晶体. 加入 Cu<sup>2+</sup> 后可以看到晶体的生长变得稀疏 (图 8(b) ~ 8(d)), 这是由于加入 Cu<sup>2+</sup> 后熔点降低, 在相同温度下 ( $T_c = 35^\circ\text{C}$ ) 进行结晶时, 过冷度下降, 成核驱动力减小, PEO 的成核变得困难, 因此生长的晶体变得稀疏. 同时, 随着 Cu<sup>2+</sup> 含量的增多, 在 AFM 上可以观察到无定形 PEO 形成“液膜”分布在基板上 (图 8(d) 左侧部分) 和螺位错晶体边缘 (图 9(d) 相图中的深色区域), 说明体系的结晶度发生下降, 这和之前 DSC 和 WAXD 的结果是一致的. 另一方面, 加入 Cu<sup>2+</sup> 后 PEO 倾向以螺位错形式生长多层平躺晶体, 特别是在  $n(\text{EO})/n(\text{Cu}) = 32$  和 16 时, 即随着 Cu<sup>2+</sup> 含量的增加, 在体系中可以观察到大量螺位错晶体的产生 (图 8(c) ~ 8(d), 图 9). 值得注意的是, 对  $n(\text{EO})/n(\text{Cu}) = 64, 32$  和 16 的薄膜结晶进行片晶厚度的测量, 发现不管是单层片晶还是多层螺位错晶, 其片晶厚度都约为 13 nm. 以图 9(a) 中一个 5 层的螺位错晶为例, 其总厚度为 64.97 nm, 每层平躺片晶的厚度都约为 13 nm. 结合之前 WAXD 半峰宽分析的结果, 可以认为, Cu<sup>2+</sup> 的加入并没有改变 PEO 的片晶厚度, 也就是说, 片晶厚度并不是 PEO 熔点下降的主要原因. 但是, 体系中螺位错晶体的数目随着 Cu<sup>2+</sup> 含量的

提高明显增多,由此可以认为受限导致的 PEO 晶体缺陷增多是造成熔点下降的主要原因. PEO 的链段运动受到  $\text{Cu}^{2+}$  配位的限制, PEO 分子链需要摆脱  $\text{Cu}^{2+}$  的束缚才能调整构象排入晶格,相应的就会在晶体中产生更多的缺陷. 在本体系中,缺陷

的主要形式是螺位错. 和金属等其他体系类似,晶体的熔融一般优先在缺陷处发生<sup>[12-14]</sup>,当晶体中存在大量缺陷时,在熔融过程很容易带动缺陷附近的晶体一起崩解,从而引起比较显著的熔点下降.

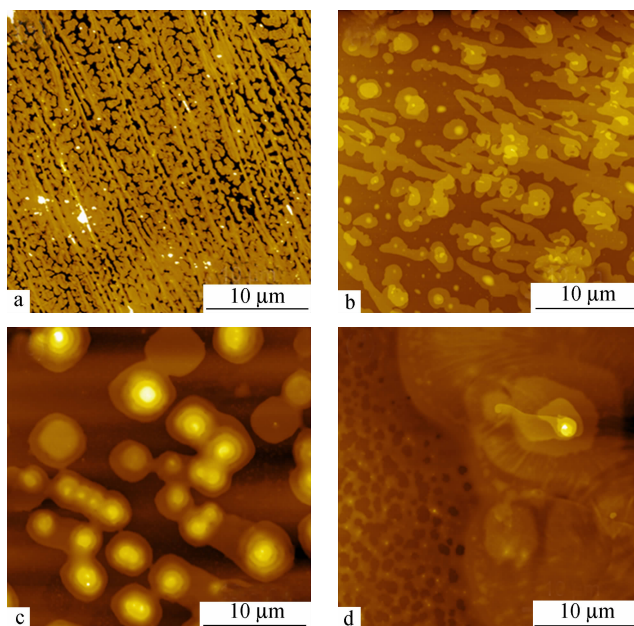


Fig. 8 AFM height images of PEO/CuBr<sub>2</sub> thin films with different EO/Cu molar ratios: (a) Neat PEO, (b)  $n(\text{EO})/n(\text{Cu}) = 64$ , (c)  $n(\text{EO})/n(\text{Cu}) = 32$  and (d)  $n(\text{EO})/n(\text{Cu}) = 16$

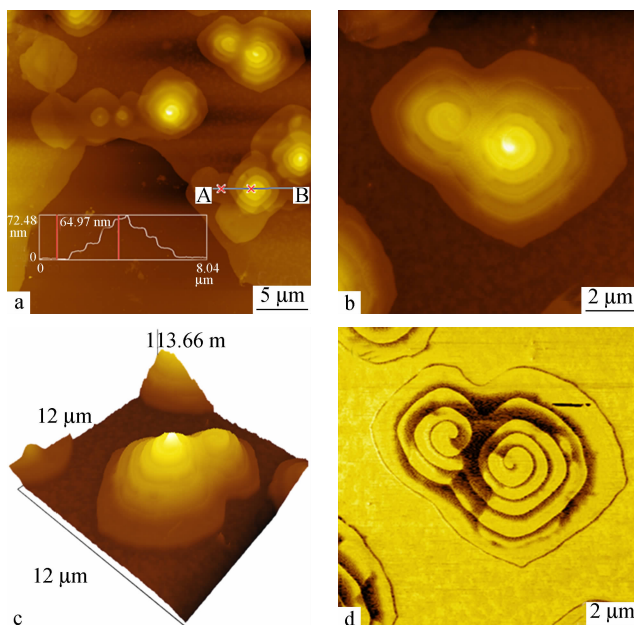


Fig. 9 (a) AFM height image of screw dislocations in PEO/CuBr<sub>2</sub> thin films ( $n(\text{EO})/n(\text{Cu}) = 32$ ), (b) local magnification of a screw dislocation, (c) 3-D height image and (d) phase image

### 3 结论

本文通过溶液共混的方法,利用  $\text{Cu}^{2+}$  与 PEO 之间的配位作用束缚 PEO 的链段运动,研究了链段受限下 PEO 的结晶和熔融行为. 在分子量为  $2 \times 10^3$  的 PEO 样品中添加  $\text{Cu}^{2+}$  后,发现 PEO 的  $T_g$  升高,同时  $\beta$ -过程和  $\gamma$ -过程的特征松弛时间显著变长,说明  $\text{Cu}^{2+}$  与 PEO 之间的配位作用确实限制了 PEO 的链段运动. PEO 的结晶受到明显的限制,在  $\text{Cu}^{2+}$  含量较高时 ( $n(\text{EO})/n(\text{Cu}) > 64$ )

出现冷结晶现象,结晶度和熔点均发生显著下降. WAXD 结果表明,  $\text{CuBr}_2$  在共混物中没有发生结晶,同时 PEO 的晶型也没有发生改变. AFM 结果表明,  $\text{Cu}^{2+}$  的加入并未改变 PEO2k 的晶体厚度,在薄膜中仍然形成伸直链,因此在本体系中片晶厚度不是引起熔点下降的主要原因. 但是体系中螺旋位错晶体的数量随着  $\text{Cu}^{2+}$  含量的提高明显增多. 可以认为,和金属等其他材料类似,在  $\text{Cu}^{2+}$  配位受限下的 PEO 体系中,晶体的缺陷增多是引起熔点下降的主要原因.

### REFERENCES

- Muller A J, Balsamo V, Arnal M L. Nucleation and crystallization in diblock and triblock copolymers. In: Abetz V, ed. Block Copolymers II, 2005. 1 ~ 63
- Xie X M, Chen Y F, Zhang F B, Yuan J Y. Polymer, 2007, 48(9): 2755 ~ 2761
- Nojima S, Ohguma Y, Namiki S, Ishizone T, Yamaguchi K. Macromolecules, 2008, 41(6): 1915 ~ 1918
- Yu P Q, Yan L T, Chen N, Xie X M. Polymer, 2012, 53(21): 4727 ~ 4736
- Woo E, Huh J, Jeong Y G, Shin K. Phys Rev Lett, 2007, 98(13): 136103 - 1 ~ 4
- Duran H, Steinhart M, Butt H J, Floudas G. Nano Lett, 2011, 11(4): 1671 ~ 1675
- Shin K, Woo E, Jeong Y G, Kim C, Huh J, Kim K W. Macromolecules, 2007, 40(18): 6617 ~ 6623
- Wang H P, Keum J. K., Hiltner A, Baer E, Freeman B, Rozanski A, Galeski A. Science, 2009, 323(5915): 757 ~ 760
- 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
- Yu P Q, Xie X M, Wang T, Bates F S. J Appl Polym Sci, 2006, 102(3): 2584 ~ 2589
- Huang X D, Goh S H. Macromolecules, 2001, 34(10): 3302 ~ 3307
- Mei Q S, Lu K. Prog Mater Sci, 2007, 52(8): 1175 ~ 1262
- Alsayed A M, Islam M F, Zhang J, Collings P J, Yodh A G. Science, 2005, 309(5738): 1207 ~ 1210
- Fecht H J. Nature, 1992, 356(6365): 133 ~ 135
- Bonino F, Panero S, Bardanzellu L, Scrosati B. Solid State Ionics, 1992, 51, (3-4): 215 ~ 218
- Chintapalli S, Frech R, Grady B. Polymer, 1997, 38(25): 6189 ~ 6195
- Fullerton-Shirey S K, Maranas J K. Macromolecules, 2009, 42(6): 2142 ~ 2156
- Arisawa K, Tsuge K, Wada Y. Japanese J Appl Phys, 1965, 4(2): 138 ~ 147
- Jin X, Zhang S H, Runt J. Polymer, 2002, 43, (23): 6247 ~ 6254
- Katiyar R S, Natesan B, Karan N K, Rivera M B, Aliev F M. J Non-Cryst Solids, 2006, 352; 42 ~ 49
- Lightfoot P, Mehta M A, Bruce P G. Science, 1993, 262(5135): 883 ~ 885
- Lewandowski A, Stepniak I, Grzybkowski W. Solid State Ionics, 2001, 143(3-4): 425 ~ 432
- Karan N K, Pradhan D K, Thomas R, Natesan B, Katiyar R. S. Solid State Ionics, 2008, 179(19-20): 689 ~ 696
- Deitzel J M, Kleinmeyer J D, Hirvonen J K, Beck Tan N C. Polymer, 2001, 42(19): 8163 ~ 8170

**CONFINED CRYSTALLIZATION OF POLY(ETHYLENE OXIDE)  
UNDER COPPER( II ) ION COORDINATION  
——DEFECT-INDUCED MELTING POINT DEPRESSION**

Nan Chen, Xu-ming Xie

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

**Abstract** Segment confinement is constructed by the coordination effect between copper( II ) and poly(ethylene oxide). The crystallization and melting behaviors of PEO under segment confinement are studied. Broadband dielectric spectroscopy (BDS) is used to characterize the relaxation behaviors of PEO under confinement. The characteristic relaxation time of  $\beta$  and  $\gamma$  process of PEO is found to be increased with copper( II ) contents, which indicates the cooperative motion of PEO segments and twisting motion of main chain are frustrated. The relaxation time obtained from BDS provides a quantitative evaluation of confinement degree. DSC results show a significant increase of glass transition temperature of PEO with increasing copper( II ) contents and cold crystallization is observed, which indicates the coordination effect of copper( II ) has actually restricted the segment motion of PEO. Meanwhile, the crystallinity and melting temperature of PEO decrease with the increase of copper( II ) contents. WAXD shows that copper( II ) bromide does not crystallize in the blends. No crystal modification of PEO is observed. AFM shows that in all thin films of PEO/CuBr<sub>2</sub> blends, PEO forms extended chain crystals(IF(0)) and the lamella thickness of PEO does not change with copper( II ) contents. However, much more screw dislocations are observed as the copper( II ) content increases, which indicates a large number of defects are formed in the PEO crystals. Similar with the situation of metal material, the defects should be responsible for the melting point depression.

**Keywords** Poly(ethylene oxide), Coordination, Confined crystallization, Defects, Screw dislocation