

聚丙烯酸十八酯的结晶行为

杨富, 肖星, 侯维敏, 周建军*, 李林, 张宝宏

哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001;

② 中国科学院化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100190

* 联系人, E-mail: pla_zji@iccas.ac.cn

2008-03-13 收稿, 2008-05-26 接受

国家自然科学基金资助项目(批准号: 20574083)

摘要 采用原子力显微镜(AFM)系统研究了聚丙烯酸十八酯(POA)的结晶形态和结晶过程。由于是侧链结晶, POA 的结晶行为不同于传统的主链结晶高分子。在等温结晶条件下, POA 只能形成晶粒。原位研究表明, 在 45 °C 下, 首先形成的是 Edge-on 片晶, 随着等温时间的延长, Flat-on 片晶逐渐填充未结晶区域, 直至结晶完全。采用 X 射线光电子能谱(XPS)、电子衍射、透射红外和偏光反射红外的研究结果表明, POA 在熔融和结晶过程中, 非晶的主链倾向于向体相内迁移, 而烷基侧链倾向于向表面迁移并垂直表面取向。在此基础上提出了结晶模型, 认为和体相 Edge-on 片晶中侧链的排列方式不同, 表层垂直于表面取向的可结晶烷基侧链有可能通过相邻侧链间凝聚形成 Flat-on 片晶。

关键词

聚丙烯酸十八酯
原子力显微镜
结晶

侧链可结晶的丙烯酸酯聚合物由于独特的温敏特性^[1-11], 使其在聚合物改性、药物缓释、种子包覆、材料包装等领域有着广阔的应用前景^[12-15]。侧链的结晶过程一般认为是侧链间形成的微相区先形成晶核, 进而通过主链和侧链的热运动, 使侧链逐渐排入晶格形成晶粒^[2,3]。Kaufman等^[16]最早报道聚丙烯酸酯侧链的堆积方式同石蜡烃的结晶结构相似。此后的研究表明^[17], 烷基侧链结晶时, 侧链出现部分平行取向, 并导致侧链堆积方式从单斜晶系向六方晶系转变, 认为聚丙烯酸酯中的烷基侧链可以绕它的长轴自由旋转, 得到有效的圆柱对称性结构。基于广角X射线衍射和小角X射线散射的研究结果, 对聚丙烯酸酯的侧链结晶结构提出了不同的侧链堆积模型^[4-11]。尽管不同模型之间存在一定的差异, 但普遍认为, 聚丙烯酸酯是由结晶态和无定形态组成, 结晶侧链以六方堆积排入晶格。近年来, 原子力显微镜(AFM)已经成为研究高分子结晶的一种有力工具^[18]。本文利用带有热台的AFM, 原位研究了聚丙烯酸十八酯(POA)由熔体结晶过程中的形貌变化, 对POA表面的结晶行为进行了探讨。

1 实验

1.1 原料

C₁₈H₃₇OH, 化学纯, 北京益利精细化学品有限公司, 乙醇重结晶处理。丙烯酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 减压蒸馏。溴化亚铜, 分析纯, Aldrich 公司, 在冰醋酸中搅拌过夜后过滤, 用乙醇和乙醚冲洗, 真空干燥。对二甲苯, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司, 减压蒸馏。N,N,N,N,N-五甲基二乙基三胺和溴代异丁酰乙酯, 分析纯, Aldrich 公司, 直接使用。

1.2 聚丙烯酸十八酯的合成

丙烯酸十八酯(OA)单体参照文献方法由十八醇和丙烯酸反应制得^[19]。POA采用原子转移自由基聚合(ATRP)制备^[20]。聚合物的重均分子量($\bar{M}_w$)和分散度(PDI)分别为 3.21×10^5 g/mol, 1.19, 由Waters公司 1515 型凝胶渗透色谱仪测定, 以四氢呋喃为流动相, 聚苯乙烯作标样校正。

1.3 测试与表征

聚合物的热性能采用METTLER公司的DSC822°

系统进行测试. 样品先升温至熔点以上 20 保持 5 min 消除热历史, 然后以 10 /min 的速率降温, 再升温, 将示差扫描量热法(DSC)降温曲线和再升温曲线分别作为结晶和熔融曲线. 熔程取 DSC 熔融曲线起始温度和终止温度的差值, 熔融峰和结晶峰分别取熔融和结晶曲线的峰值.

偏光显微镜(POM)观察采用 Olympus BH-2, Linkam 热台程序控制, 照相系统采用 Panasonic 230 CCD. AFM 使用 NanoScope a, 并带有控温热台附件. 扫描速率选取 0.5 ~ 1.0 Hz, 采集图像为 512 × 512 像素, 使用相位成像技术来区分结晶区和非结晶区. 样品采用玻璃片为基底, 在热台上熔融压膜制备(膜厚约 20 μm). 样品置于 AFM 和 POM 的热台上, 在 70 熔融 20 min 后, 快速降温到相应温度, 原位观察其动态结晶过程.

透射红外吸收光谱采用 Bruker EQUINOX 55FT-IR 光谱仪进行测量. 反射红外吸收光谱使用 MCT 检测器, 为获得好的信噪比, 入射角固定在 83°, 偏振方向平行于入射方向(p-polarized). 电子衍射采用日立公司的 H-800 透射电子显微镜, 在选区模式下获得, 加速电压为 100 kV. 透射红外、反射红外和透射电镜的样品, 分别采用溴化钾盐片、镀金玻璃片和蒸镀有碳膜的云母片为基底, 用 10 mg/mL POA 的对二甲苯溶液在台式匀胶机上旋转涂膜, 转速为 2000 r/min, 全部样品在 70 热台上熔融 20 min 后, 快速降温到 45 等温培养 4 d.

X 射线光电子能谱(XPS)采用 ESCALab 220I-XL 型能谱仪进行测量, 样品采用硅片为基底, 用 10 mg/mL POA 的对二甲苯溶液在台式匀胶机上旋转涂膜, 转速为 2000 r/min, 在不同的条件下培养.

2 结果与讨论

2.1 DSC 研究

图 1 为丙烯酸十八酯和 POA 的 DSC 曲线. 从曲线中可以看出, POA 的结晶峰出现在 41.0 , 熔融峰出现在 48.6 , 熔融起始温度(T_{onset})为 45.89 . 丙烯酸十八酯和 POA 的熔程分别为 12.1 和 14.4 . POA 的熔程较窄, 与丙烯酸十八酯的熔程相似, 说明 POA 晶体的熔融行为更接近小分子, 而不同于传统的主链结晶型高分子. 另外, POA 和丙烯酸十八酯的熔融峰和结晶初始温度的差值分别为 4.1 和 0.4 , 表明 POA 结晶需要的过冷度比小分子明显要大. 因而,

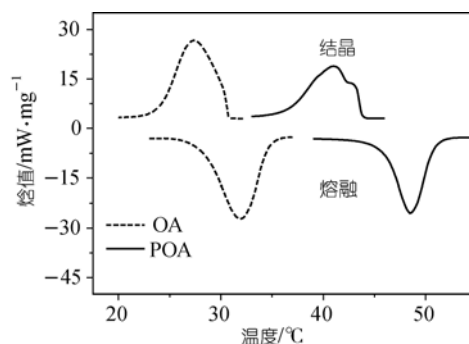


图 1 丙烯酸十八酯和聚丙烯酸十八酯的热分析曲线

POA 在结晶过程上有别于小分子, 但晶体的熔融行为接近小分子.

2.2 POA 结晶形貌研究

图 2 为偏光显微镜和 AFM 观察到的 POA 结晶形貌. 偏光显微镜观察到不同温度下等温结晶的 POA 结晶形态明显不同, 如图 2(a)和(b)所示. POA 的结晶由不规则的晶粒构成. 在 45 下, 形成的晶粒尺寸较大, 双折射率较强. 而 44.2 时, 形成的晶粒尺

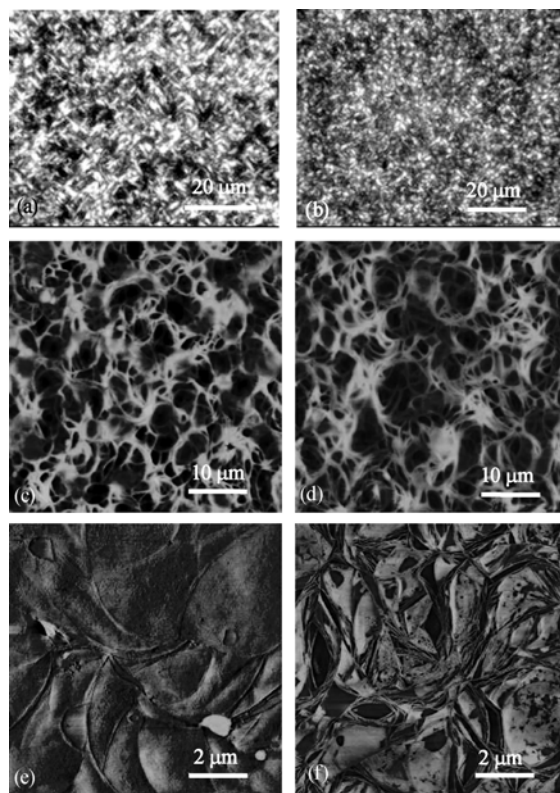


图 2 聚丙烯酸十八酯在 45 ((a), (c), (e))和 44.2 ((b), (d), (f))的结晶形貌

(a), (b)为偏光显微镜照片; (c), (d)为原子力显微镜高度图; (e), (f)为原子力显微镜相图

寸明显减小, 双折射率也明显降低. 这表明较高的结晶温度有利于形成尺寸较大, 结构较完善的晶粒. 晶粒的精细结构利用 AFM 进行深入的研究, 如图 2(c) 和(d)所示. 从图中可以清晰地分辨出偏光显微镜下观察到的晶粒是由 Edge-on 和 Flat-on 片晶构成. 在 45 °C 下形成的 Edge-on 片晶比较长, 而且很少发展成片晶束, Flat-on 片晶的尺寸较大. 而在 44.2 °C 下, 形成的 Edge-on 片晶较短, 并且主要以片晶束的方式存在, Flat-on 片晶填充于 Edge-on 片晶束之间, 如图 2(e) 和(f)所示.

上述的观察结果表明 POA 的晶粒形态有别于普通高分子的球晶形态, 本文进一步利用 AFM 原位观察了 POA 晶粒的形成过程. 由于 POA 的侧链结晶特性, 而且 T_g 较低 [9], 很难利用 AFM 原位观察到初始晶核的形成过程. 从图 3(a) 中可以观察到, 即使在 45 °C 下, 首先形成的是大量的 Edge-on 片晶, 从相图上得到的片晶厚度约为 14 nm, 这些具有不同生长方向的 Edge-on 片晶交错排列, 把尚未结晶的熔体分割成不同尺寸的区域. 随着等温时间的延长, 并未观察到新的 Edge-on 片晶生成, 如图 3(a) ~ (e) 所示. 而 Flat-on 片晶的形成明显有两种方式, 首先出现的 Flat-on 片晶是依附于已经存在的 Edge-on 片晶边界处, 如图 3(a) 中箭头 1 所指区域. 随着等温时间的延长, Flat-on 片晶不断向熔体中生长, 并出现更多的依附于 Edge-on 片晶边界处生长的 Flat-on 片晶, 如图 3(b) 矩

形框所示. 随后也出现了不依附于 Edge-on 片晶生长的 Flat-on 片晶的均相初始核, 如图 3(b) 箭头 2 所示. 随着等温时间的进一步延长, 不依附于 Edge-on 片晶生长的 Flat-on 片晶不断向四周的熔体中铺展生长, 先后出现的 Flat-on 片晶逐渐填充由 Edge-on 片晶分割的熔体, 直至可结晶的熔体完全结晶, 形成上述 POM 和 AFM 观察到的晶粒形态结构(图 3(f)). 原位研究的结果表明, POA 等温结晶过程中在表面形成了大量的 Flat-on 片晶, 但这些 Flat-on 片晶的成核存在两种不同的方式: 最先形成的 Flat-on 片晶依附于 Edge-on 片晶成核进行生长; 经过一段时间后, 出现 Flat-on 片晶的均相初始核, 形成不依附于 Edge-on 片晶的 Flat-on 片晶.

2.3 Flat-on 片晶的形成机理

已有的结晶模型 [4~11] 认为, 可结晶的烷基侧链是以“end to end”或“interdigitating”的方式排入晶格. 这些模型很容易解释侧链在 Edge-on 片晶中的堆积, 但同样的模型显然无法很好地解释 Flat-on 片晶中侧链和主链在片晶中的排列. 为了研究 Flat-on 片晶中侧链的堆积方式以及主链和侧链在片晶中的相对位置, 我们对 POA 45 °C 结晶完毕的样品进行了电子衍射、红外光谱和 XPS 等一系列研究.

样品 45 °C 结晶完毕的明场相和电子衍射图谱见图 4. 衍射图谱为成六方形排列的 6 个锐利的衍射点,

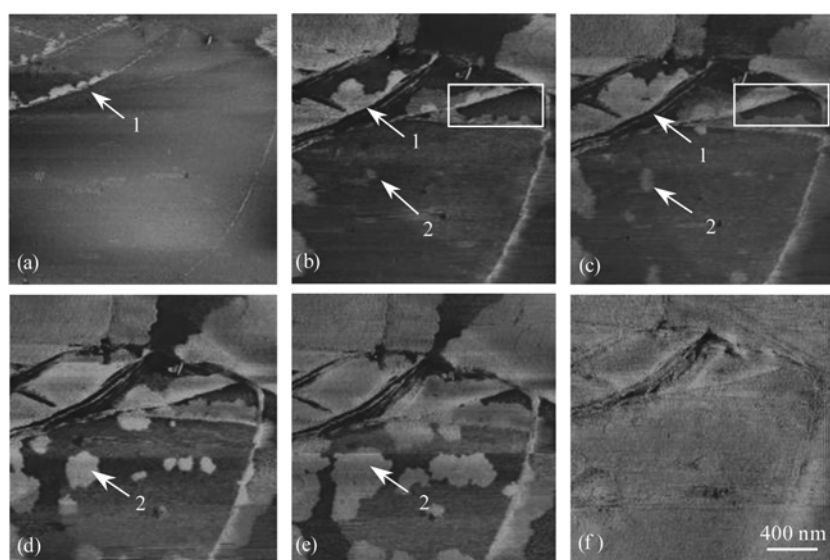


图 3 聚丙烯酸十八酯 45 °C 结晶时形貌的演变过程(相图)

(a) 70 min; (b) 80 min; (c) 85 min; (d) 90 min; (e) 95 min; (f) 完全结晶

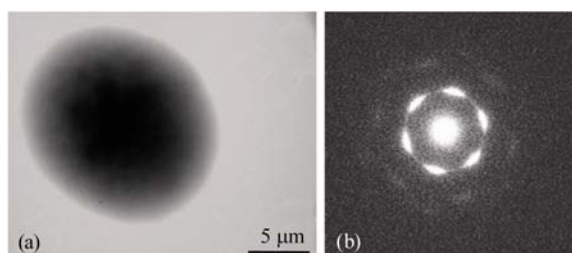


图 4 TEM 观察到的聚丙烯酸十八酯在 45 °C 等温结晶后的表面形貌和电子衍射花样
(a) 表面形貌; (b) 电子衍射花样

说明在晶体中结晶分子链发生了高度取向, 排列方式为六方堆积. 在薄膜时观察到的主要是 Flat-on 片晶, 表明结晶分子链有可能垂直于 Flat-on 片晶表面排列. 在衍射图谱中同时还可以观察到轻微的衍射环, 这表明样品中存在不同分子链取向的片晶. 根据衍射图谱计算得到的晶面间距为 0.412 nm, 这与文献 [11] 报道的值 (0.415 ~ 0.419 nm) 比较接近.

透射红外和偏振反射红外光谱的结果进一步证实, 在 POA 的 Flat-on 片晶中可结晶侧链倾向于垂直表面取向 (图 5). 在透射红外光谱曲线 a 中, 主要出现了 2851 cm^{-1} 处亚甲基的对称伸缩振动吸收峰、2917 cm^{-1} 处亚甲基的不对称伸缩振动吸收峰和 2961 cm^{-1} 处甲基的不对称伸缩振动吸收峰, 而 2872 cm^{-1} 处的甲基对称伸缩振动吸收峰由于强度较小被亚甲基的对称伸缩振动峰所掩盖. 曲线 b 和曲线 c 为偏振光入射角分别为 90° 和 0° 时的偏振反射红外光谱. 当偏振光入射角为 0° 时, 曲线 c 中 2872 cm^{-1} 吸收峰的强度明显低于曲线 b, 说明 POA 中的甲基存在一定的取向,

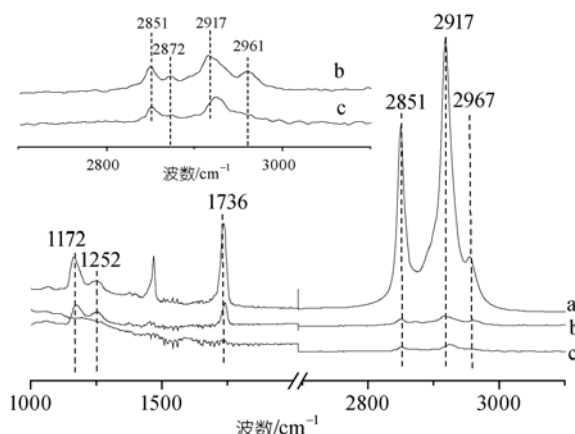


图 5 聚丙烯酸十八酯的红外光谱图

a 为聚丙烯酸十八酯的透射红外光谱图; b 和 c 为聚丙烯酸十八酯的偏振反射红外光谱图, 偏振光入射角分别为 90° 和 0°

即倾向垂直于聚合物表面; 曲线 c 中 2851 和 2917 cm^{-1} 处亚甲基的伸缩振动峰强度亦低于曲线 b, 说明 POA 中的亚甲基也有较弱的垂直聚合物表面的取向. 同时, 聚合物在偏振光入射角为 90° 时, 1736 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动吸收峰、1252 和 1172 cm^{-1} 处的 C—O—C 的伸缩振动吸收峰明显强于偏振光入射角为 0° 时的吸收峰, 说明酯基中的 C=O 和 C—O—C 倾向于垂直聚合物表面取向.

为了研究 POA 无定形的主链和可结晶侧链在表面的分布, 对样品表层不同深度下氧元素和碳元素的相对含量进行了 XPS 研究, 结果见图 6. 从图 6 中可以看出, 样品中氧元素和碳元素的比值 (曲线 b~d) 明显低于体相的比值 (曲线 a), 说明在样品制备过程中聚合物中氧元素向体相内迁移, 而碳元素向表面富集, 即主链向体相内迁移, 烷基侧链向表面迁移. 经过熔化后样品的氧/碳比 (曲线 c 和 d) 明显低于直接旋转涂膜的样品 (曲线 b), 说明高温熔融过程中, 聚合物的烷基侧链进一步发生了向表面的迁移. 而高温结晶的样品的氧/碳比 (曲线 d) 低于淬冷的样品 (曲线 c), 表明在等温结晶过程中, 烷基侧链依然进一步在向表面迁移, 而非晶的主链继续向体相迁移. 结合电子衍射、偏振红外反射光谱以及 XPS 的结果可以推断, POA 结晶过程中可结晶侧链向表面发生迁移, 而不可结晶的主链向体相迁移, 同时可结晶侧链以垂直于表面取向, 并以六方堆积的方式排入晶格中.

根据以上分析, 可以推测在 Flat-on 片晶的形成过程中, 表面的烷基侧链可能以不同于 Edge-on 片晶

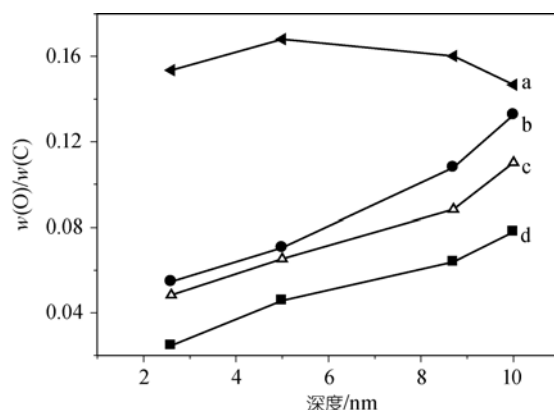


图 6 聚丙烯酸十八酯表面 O/C 质量比随样品深度变化的 XPS 分析

a, 体相; b, 样品在硅片上旋转涂膜 (不经任何处理); c, 样品 b 在 70 °C 熔融 60 min 后, 用冰淬冷; d, 样品 b 在 70 °C 熔融 60 min 后, 在 45 °C 等温结晶 4 d

的交叉或头碰头的方式排入晶格 [4~11], 而是通过相邻的烷基侧链间凝聚而结晶, 其形成过程如图 7. 在结晶的初期(图 7(a)), 体相的侧链以头碰头或交叉的方式排入晶格成核结晶, 并不断生长(图 7(b)). 而此时烷基侧链向表面富集, 可能以接近于反式或交叉左右式构象垂直于表面取向. 体相侧链的结晶引起的侧链有序性可能诱导表面或近表面侧链有序性增加, 形成 Flat-on 片晶的初始核(图 7(c)), 引发 Flat-on 片晶在表面生长(图 7(d)), 形成如图 3(a)~(c)中依附于 Edge-on 片晶生长的 Flat-on 片晶. 和体相 Edge-on 片晶中侧链的“end to end”或“interdigitating”的方式不同, 由于表层的侧链朝表面取向, Flat-on 片晶生长时, 相邻的侧链间凝聚, 排入同一个晶格中进行结晶(图 7(d)). 而在没有 Edge-on 片晶形成的区域, 表层的烷基侧链由于没有体相中有序性侧链的影响, 侧链结晶形成均相 Flat-on 片晶的初始核需要更长的成核诱导时间, 但一旦初始核形成, 片晶可以放射性地向四周生长, 如图 3(d)和 3(e)中观察到的不依附于 Edge-on 片晶生长的 Flat-on 片晶(片晶 2). 这一模型可以很

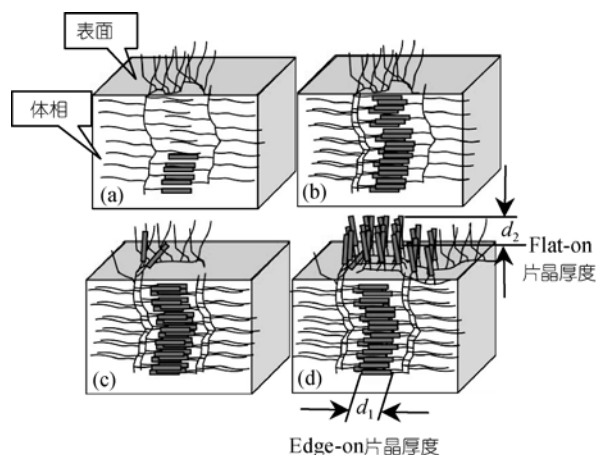


图 7 聚丙烯酸十八酯表面的结晶模型

好地解释图 3 中原位观察到的 Flat-on 片晶的生长过程. 所以我们推测, 和体相 Edge-on 片晶中侧链的“end to end”或“interdigitating”的方式不同, 垂直于表面取向的可结晶烷基侧链有可能通过相邻侧链间凝聚而形成 Flat-on 片晶. 由于 Flat-on 片晶中侧链的排列和 Edge-on 片晶中的排列方式不同, 受主链绑定的影响, 排入晶格的有效链段长度可能也不相同, 所以虽然形成于同一温度, Flat-on 片晶和 Edge-on 片晶可能具有不同的片晶厚度.

3 结论

本文通过 DSC、POM、AFM、XPS、电子衍射、透射红外和偏振反射红外光谱法研究了 POA 的侧链结晶形态和结晶行为. POA 的结晶行为接近于小分子, 但比小分子需要更大的过冷度. POA 在不同等温条件下均形成晶粒, 在 45 °C 下形成的晶粒比较完善, 由较长的 Edge-on 片晶和尺寸较大的 Flat-on 片晶组成. 在 44.2 °C 下形成的晶粒由较短的 Edge-on 片晶束组成, Flat-on 片晶充填于片晶束之间. 原位研究表明, 在等温结晶过程中, 首先形成 Edge-on 片晶. 随着结晶时间的增加, 以 Edge-on 片晶作为诱导核, 生成依附于 Edge-on 片晶生长的 Flat-on 片晶. 随着结晶时间的进一步延长, 表面出现 Flat-on 片晶的均相核, 放射性地向四周生长形成 Flat-on 片晶, 并逐渐填充表面的未结晶区域, 直至结晶完全. XPS、电子衍射、透射和偏振反射红外光谱法的研究表明, POA 不结晶的主链倾向于向体相内迁移, 而烷基侧链在熔融和结晶过程中向表面迁移, 并具有垂直于表面取向的倾向. 我们推测, 和体相 Edge-on 片晶中侧链的“end to end”或“interdigitating”的方式不同, 垂直于表面取向的可结晶烷基侧链有可能通过相邻侧链间的凝聚而形成 Flat-on 片晶.

致谢 偏振反射红外解析得到了中国科学院化学研究所沈德言研究员的指导, 在这里表示衷心的感谢.

参考文献

- 1 Rehberg C E, Fisher C H. Preparation and properties of the nalkyl acrylates. *J Am Chem Soc*, 1944, 66(7): 1203—1207[[doi](#)]
- 2 Jordan E F, Jr Feldelsen D W, Wrigley A N. Side-chain crystallinity. . Heats of fusion and melting transitions on selected homopolymers having long side chains. *J Polym Sci-Part A-1*, 1971, 9(7): 1835—1852[[doi](#)]
- 3 Jordan E F, Jr Feldelsen D W, Wrigley A N. Side-chain crystallinity. . Heats of fusion and melting on selected copolymers incorporation n-octadecyl acrylate or vinyl stearate. *J Polym Sci-Part A-1*, 1971, 9(11): 3349—3365[[doi](#)]

- 4 Yokota K, Kougo T, Hirabayashi T. Synthesis, structure, and thermal properties of widely-spaced comb-like polymers. *Polym J*, 1983, 15(12): 891—898[[doi](#)]
- 5 Yokota K, Kougo T, Hirabayashi T. Widely spaced comb-like polymers of which teeth appear on every 11 to 15 repeating main chain atoms. *Polym J*, 1986, 18(2): 177—180[[doi](#)]
- 6 Inomata K, Sakamaki Y, Nose T, et al. Solid-state structure of comb-like polymers having *n*-octadecyl side chains . CocrySTALLIZATION of side chain with *n*-octadecanoic acid. *Polym J*, 1996, 28(11): 986—991[[doi](#)]
- 7 Inomata K, Sakamaki Y, Nose T, et al. Solid-state structure of comb-like polymers having *n*-octadecyl side chains . Crystalline-amorphous layered structure. *Polym J*, 1996, 28(11): 992—999[[doi](#)]
- 8 Hsieh H W S, Post B, Morawetz H. A crystallographic study of polymers exhibiting side-chain crystallization. *J Polym Sci Poly Phys Ed*, 1976, 14(7): 1241—1255[[doi](#)]
- 9 O'Leary K A, Paul D R. Physical properties of poly(*n*-alkyl acrylate) copolymer. Part 1. Crystalline/crystalline combinations. *Polymer*, 2006, 47(4): 1245—1258[[doi](#)]
- 10 O'Leary K A, Paul D R. Physical properties of poly(*n*-alkyl acrylate) copolymers. Part 2. Crystalline/non-crystalline combinations. *Polymer*, 2006, 47(4): 1226—1244[[doi](#)]
- 11 Plate N A, Shivea V P. Comb-like polymers: Structure and properties. *J Polym Sci Macromol Rev*, 1974, 8: 117—253[[doi](#)]
- 12 Mogri Z, Paul D R. Gas sorption and transport in poly(alkyl (meth)acrylate)s. . Permeation properties. *Polymer*, 2001, 42(18): 7765—7780[[doi](#)]
- 13 Mogri Z, Paul D R. Gas sorption and transport in poly(alkyl (meth)acrylate)s. . Sorption and diffusion properties. *Polymer*, 2001, 42(18): 7781—7789[[doi](#)]
- 14 Huang L Y, Hou W B, Liu Z P, et al. Polypyrrole-coated styrene-butyl acrylate copolymer composite particles with tunable conductivity. *Chin Sci Bull*, 2005, 50(10): 971—975[[doi](#)]
- 15 胡晓莉, 张晨辉, 雒建斌, 等. 磁头表面聚甲基丙烯酸氟代辛酯分子膜的制备及其摩擦学特性. *科学通报*, 2005, 50(21): 2422—2426
- 16 Kaufman H S, Sacher A, Alfrey T, et al. Side-chain crystallization in alkyl polyacrylates. *J Am Chem Soc*, 1948, 70(9): 3147[[doi](#)]
- 17 Morosoff N, Morawetz H, Post B. Polymerization in the crystalline state. . A crystallographic study of the radiation-initiated polymerization in single crystals of vinyl stearate. *J Am Chem Soc*, 1965, 87(14): 3035—3040[[doi](#)]
- 18 王曦, 刘朋生, 姜勇, 等. 原子力显微镜原位观察球晶界面上片晶的生长. *高分子学报*, 2003, 5: 761—764
- 19 宋林花, 姜翠玉, 韩哲茵. 丙烯酸高碳醇酯的制备. *石油化工*, 2002, 31(12): 991—993
- 20 Qin S H, Saget J, Pyun J, et al. Synthesis of block, statistical, and gradient copolymers from octadecyl (meth)acrylates using atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 2003, 36(24): 8969—8977[[doi](#)]