

· 研究论文 ·

## 侧链式含硅氧烷高分子的聚合度对晶体结构的影响

贾富成 尤恒之 洪程阳 刘浩\*

(东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 先进低维材料中心, 上海 201620)

**摘要:** 高分子结晶行为与其材料性能密切相关, 是高分子物理学一个重要的基础研究领域。含团簇高分子是近年来兴起的一类新型杂化高分子, 它结合了纳米团簇类物质丰富的功能性与高分子材料良好的可加工性, 为先进杂化材料的开发提供了新的思路。本文以侧链式含多面体倍半硅氧烷 (POSS) 团簇高分子为研究对象, 通过精准化学技术控制其分子参数, 合成了一系列具有不同聚合度的精准高分子。通过在溶液中进行单晶生长, 并对其形貌、结构与热力学参数进行系统分析, 发现本文研究范围内的聚合度并不影响单晶的晶体结构, 也与片晶厚度、熔融温度等无明显关联性。从溶液中生长的单晶受到溶剂、温度、浓度扰动等动力学因素的影响较大, 并非热力学稳定态晶体。

**关键词:** 含团簇高分子; 高分子单晶; 多面体倍半硅氧烷; 精准合成

## The Influence of Side-chain Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-containing Polymer's Degree of Polymerization on Its Crystal Structure

JIA Fu-cheng, YOU Heng-zhi, HONG Cheng-yang, LIU Hao\*

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Center for Advanced Low-Dimension Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** The crystallization behavior of polymers is closely related to their material properties, representing an important fundamental research area in polymer physics. Cluster-containing polymers are a newly emerging class of hybrid polymers that combine the rich functionality of nanoclusters with the excellent processability of polymer materials, providing new avenues for the development of advanced hybrid materials. In this study, polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) cluster-containing polymers with side chains were investigated. A series of precise polymers with different degrees of polymerization were synthesized through precise chemical techniques to control their molecular parameters. Single crystal growth was conducted in solution, and a systematic analysis of their morphology, structure, and thermodynamic parameters was performed to investigate the influence of polymerization degree on their crystallization behavior. Within the scope of this study, it was found that the degree of polymerization did not affect the crystal structure of single crystals, and there was no significant correlation with lamellar thickness or melting temperature. The growth of single crystals from solutions was greatly influenced by kinetic factors such as solvents, temperature, and concentration fluctuations, indicating that they were not thermodynamically stable crystals.

**Keywords:** Cluster-containing polymers; Polymer single-crystal; Polyhedral oligomeric silsesquioxanes; Precision synthesis

2024-03-15 收稿, 2024-04-23 录用, 2024-05-31 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (基金号 22003008), 上海市科学技术委员会自然科学基金面上项目 (基金号 20ZR1401000)

\* 通信联系人: 刘浩, E-mail: liuh@dhu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.24.072

引用: 贾富成, 尤恒之, 洪程阳, 刘浩. 侧链式含硅氧烷高分子的聚合度对晶体结构的影响. 高分子通报, 2024, 37(9), 1254–1262

Citation: Jia, F. C.; You, H. Z.; Hong, C. Y.; Liu, H. The influence of side-chain polyhedral oligomeric silsesquioxane-containing polymer's degree of polymerization on its crystal structure. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(9), 1254–1262

据统计, 结晶性高分子约占全球年产总体热塑性高分子的三分之二。高分子的结晶行为与其材料性能密切相关, 因此一直都是高分子物理的重要研究领域<sup>[1,2]</sup>。1957年, Storks和Keller在 高分子单晶研究的基础上提出了折叠链结晶模型<sup>[3,4]</sup>, 经过Hoffman、Lauritzen等持续不断的改进与拓展<sup>[5]</sup>, 高分子结晶学的理论框架得以建立和完善。随着社会需求的不断发展, 单一组分的高分子材料已经很难满足人们的需要, 很多具有不同单体和链结构的高分子相继面世<sup>[6,7]</sup>。这种化学结构的多样性导致了不同种类高分子的结晶行为之间存在显著差异。

近年来, 高分子领域也朝着学科交叉的方向进行发展, 很多新概念、新组分和新结构不断涌现<sup>[8,9]</sup>。值得一提的是, 科学家们将高分子与纳米团簇(nanocluster)相结合, 将团簇类物质丰富多样的功能性与高分子材料的柔性、可加工性等进行整合, 开发出一系列含团簇高分子材料<sup>[10~12]</sup>。由于纳米团簇具有可化学修饰的特性, 可以通过成熟的聚合反应将其置于分子链中的不同位置, 从而制备各种结构的含团簇高分子<sup>[12~16]</sup>。与液晶高分子类似, 含团簇高分子大致可分为主链型和侧链型两大类。例如, Dong等<sup>[17,18]</sup>以多面体倍半硅氧烷(polyhedral oligomeric silsesquioxanes, POSS)为单体, 采用精准化学技术合成了一系列主链型含团簇高分子, 它们具有单一的聚合度和精确的序列结构, 也能展现出与传统嵌段聚合物相似的分相行为。Zheng等<sup>[19]</sup>将POSS团簇通过共聚引入聚合物树脂的主链上, 发现树脂的热稳定性和力学性能得以提升。在侧链型含团簇高分子方面, Matyjaszewski、Coughlin等<sup>[20~22]</sup>利用活性自由基链式聚合方法制备了一系列含POSS侧链的高分子, 并系统研究了其聚合反应动力学。

目前, 对于含团簇高分子的凝聚态结构研究大多集中在溶液和本体自组装, 仅有极少数关于其结晶行为的报道。Coughlin等<sup>[23]</sup>在研究聚烯烃与POSS共聚物的结晶行为时, 发现只有在某些特定共聚比例下才能观察到POSS团簇的结晶。

Floudas、Chen等<sup>[20,24]</sup>揭示了关键分子参数(如POSS共聚比例、POSS与主链间隔物长度等)对含POSS共聚物结晶性能的影响。他们发现只有在POSS团簇离主链较远时, 共聚物中才会出现明显的POSS结晶; 并且POSS晶区的厚度与结晶温度的关系不符合高分子结晶理论中经典的Thomas-Gibbs方程。关于POSS的结晶机理, Coughlin认为POSS团簇之间的相互作用力导致它们按照自身固有的密堆积方式排入晶格; 但是, 由于POSS作为侧链与聚烯烃主链共价连接, 其在三维空间的密堆积受到限制, 导致结晶行为只能局限在二维晶格之内。这一二维晶格模型在后续含POSS高分子结晶的研究中得到了广泛认可。然而, 由于缺乏关键的单晶数据进行验证, 系统性的结晶理论至今仍未完全建立。

从高分子结晶学的发展历史可知<sup>[1,25]</sup>, 单晶的生长对于结晶模型的建立起到了关键性作用。因此, 如何简易且可控地生长含团簇高分子的单晶, 并对其形貌、结构、热力学特性进行深入细致的表征分析, 是建立和完善其结晶模型和理论所面临的关键问题<sup>[26,27]</sup>。本文以结晶性的POSS为单体, 借助精准合成技术<sup>[28,29]</sup>制备一系列具有可控聚合度的含POSS高分子库, 研究聚合度对其晶体生长、晶体形貌结构以及结晶热力学等方面的深刻影响, 探讨二维晶格模型的适用性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

T7-异丁基POSS购自美国Hybrid Plastics公司; 乙烯基三氯硅烷、N-苄氧羰基-S-三苯甲基-L-半胱氨酸、N,N'-二异丙基碳酰亚胺、4-二甲氨基吡啶、巯基乙醇、1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯购于上海毕得医药公司; 巯基乙酸、三乙胺、三乙基硅烷、三氟乙酸、四氢呋喃、二氯甲烷、石油醚、乙腈、乙酸乙酯购于阿拉丁试剂公司; 甲苯、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)购于阿拉丁试剂(上海)有限公司; 用于精准合成的两个单体Ben-BP-ST与Mal-BP-ST为自制<sup>[15]</sup>。

## 1.2 样品制备

### 1.2.1 样品的合成

本文设计制备了五个含POSS高分子样品Ben-*n*BP-ST (BP<sub>*n*</sub>, *n*=1~5), 其合成及纯化方法是在我们前期工作的基础上进行了部分优化<sup>[15]</sup>。这里以BP<sub>6</sub>的制备为例来说明高分子精准合成的步骤:

将样品BP<sub>5</sub> (500.00 mg, 0.10 mmol)加至装有磁子的40 mL玻璃瓶中,并向玻璃瓶中加入2 mL重蒸二氯甲烷,超声后使样品完全溶解。随后使用玻璃微量注射器向反应体系中逐滴加入750 μL的三氟乙酸,溶液会逐渐由无色变为黄色。反应3~5 min后,使用玻璃滴管向玻璃瓶中逐滴滴加三乙基硅烷直至溶液变无色。反应5 min后,使用旋转蒸发器将反应液抽干后置于真空烘箱中,45 °C存放4 h以上,得到脱保护后的活性单体Ben-5BP-SH。随后,称取Ben-5BP-SH (500 mg, 0.11 mmol)放置于40 mL玻璃瓶中,用2 mL的重蒸氯仿溶解后加入Mal-BP-ST (185.49 mg, 0.13 mmol),搅拌均匀至完全溶解,再向反应体系中滴加40 μL三乙胺。整个反应在室温下搅拌16 h。反应结束后,采用快速柱层析法对反应物进行分离纯化,以石油醚/乙酸乙酯=3/1 (体积比)的混合溶液为洗脱剂,最终可得到固体产物,产率为70%。

### 1.2.2 单晶的生长

为了得到BP<sub>*n*</sub> (*n*=2~6)的单晶,先使用良溶剂四氢呋喃溶解样品,配置成2 mg/mL的溶液。然后在四氢呋喃溶液中缓慢加入劣溶剂乙腈,至四氢呋喃/乙腈=35/65 (体积比)后停止。将滴加完毕的溶液均匀摇晃后常温非封闭放置12 h。由于四氢呋喃的沸点低于乙腈,随着溶剂的缓慢挥发,乙腈的体积分数将逐渐上升,导致BP<sub>*n*</sub>样品的溶解度下降从而析出晶体。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 核磁共振波谱-氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)

取6.0 mg左右测试样品溶解于约0.5 mL氘代氯仿中,采用美国布鲁克公司400 MHz的核磁共振波谱仪进行测试分析。在<sup>1</sup>H-NMR核磁共振图谱中,化学位移δ=7.27处的信号作为氘代氯仿溶剂中残存质子的标定峰。

### 1.3.2 衰减全反射红外光谱(ATR-IR)

本文的ATR红外光谱测试使用美国赛默飞世尔科技公司生产的Nicolet 8700光谱仪。粉末样品无需制样,直接称取适量样品置于ATR样品台

上进行测试。所有样品的红外光谱的测试范围为400~4000 cm<sup>-1</sup>,波数分辨率为4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为32。谱图都采用OMNIC软件进行基线的校正、平滑和归一化处理。

### 1.3.3 凝胶渗透色谱(GPC)

先将待测样品溶解于四氢呋喃中,配制为10 mg/mL的溶液,采用上海伍丰科学仪器有限公司生产的LC-100液相色谱仪进行测试。分析柱为苏州赛分公司生产的monoGPC-100 (5 μm, 7.8×300 mm),探测器为日本昭和电工株式会社生产的RI-201H示差折光探测器,洗脱剂流速设定为1 mL/min,柱温箱温度设定为40 °C。分子量和分子量分布是由聚苯乙烯标准品进行校准。

### 1.3.4 透射电子显微镜(TEM)

TEM测试使用日本日立公司生产的JEOL 2100F型透射电子显微镜。将样品直接滴到用自锁夹固定好的铜网上面,将多余溶液去除后,待铜网自然挥发干即可。TEM测试设置的电子加速电压为200 kV,电镜图像在数字CCD相机上进行拍摄,并使用设备自带的数字成像软件进行处理。

### 1.3.5 原子力显微镜(AFM)

采用美国牛津仪器科技有限公司生产的MFP-3D-BIO型原子力显微镜对样品的表面形貌进行测试。先将云母处理干净后,放入培养皿中,然后将样品的单晶溶液滴在干净云母基底上,盖上玻璃板待溶剂常温自然挥发干即可。AFM测试使用的是Budget sensors探针(型号: Tap300AI-G,共振频率: 300 kHz)。

### 1.3.6 小角X射线散射(SAXS)

SAXS测试是在上海同步辐射光源BL16B1线站进行的。入射的X射线波长为0.124 nm,光通量为1×10<sup>11</sup> phs/s,光束尺寸为0.4 mm×0.5 mm。散射X射线的探测器为瑞士德科特思生产的PILATUS探测器。测试在室温下和空气环境中进行。样品的晶面间距通过 $d = 2\pi/q$ 公式计算得到。

### 1.3.7 差示扫描量热(DSC)

采用美国TA公司的Discovery250型差示扫描量热仪进行DSC测试。样品在50 mL/min氮气吹扫下进行测试。DSC测试的样品质量为1.5~3.0 mg。以50 °C/min的速度加热至180 °C进行单晶样品的熔点测试。180 °C保温5 min后,以50 °C/min的速度降温至30 °C;保温5 min后,再次以50 °C/min的速度加热至180 °C。使用设备

自带的分析软件进行数据处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 侧链式含 POSS 均聚高分子的合成

首先,我们采用在前期工作中发展的“脱保护-偶联”的精准合成策略,合成了一系列具有精确聚合度的含 POSS 均聚高分子  $BP_n$  ( $n=2\sim 6$ , 化学结构式见图 1)。本文使用的 BPOSS 团簇单体带有异丁基表面基团,具有较好的结晶性。采用前期工作中发展的合成方法,先将三苯甲基保护的巯基(图 1 中黑色三角)和马来酰亚胺基团(图 1 中绿色锯齿)连接到 BPOSS 团簇的其中一个顶点,制备用于精准合成的 BPOSS 单体。三苯甲基保护的巯基可以在酸性条件下进行脱保护,释放出具有反应活性的巯基(图 1 中绿色三角)。接着,从一个具有“死端”(图 1 中黑色方块,代表苯甲酰胺基团)和“休眠端”(图 1 中黑色三角)的单体 Ben-BP-ST 出发,先在酸性条件下将巯基的“休眠端”进行唤醒获得 Ben-BP-SH,并使之与另外一个含有马来酰亚胺基团的单体 Mal-BP-ST 进行反应,生成二聚体  $BP_2$ 。该二聚体也同时具有“死端”

和“休眠端”,再次唤醒“休眠端”之后可以继续与结构基元单体进行反应。通过这种重复的“脱保护-偶联”循环反应,可以精确地控制含 POSS 均聚高分子的聚合度,为下一步系统研究其溶液结晶行为提供可靠的分子样品。

### 2.2 样品的化学结构

本文合成的五种具有不同聚合度的含 POSS 均聚高分子都进行了  $^1\text{H-NMR}$ 、IR、GPC 的表征。图 2 为各个样品的  $^1\text{H-NMR}$  和 GPC 测试结果。由图 2(a)可知,该系列分子的  $^1\text{H-NMR}$  谱图均符合理论上各个基团的出峰位置。此外,五个样品在化学组成上类似,仅在聚合度上存在区别。通过比较  $\delta=7.9$  处苯环端基峰面积与  $\delta=1.9$  处 POSS 顶点亚甲基的峰面积,可以看出随着聚合度的增加,端基峰面积比下降,这与系列样品的化学结构相符。图 2(b)为样品的 GPC 测试结果,将单体 BP 与各高分子样品的色谱图进行对比,发现随着样品 BPOSS 重复单元数的增多,流出时间呈现增加趋势,符合理论上预期。与此同时,所有 GPC 色谱峰都呈现正态窄分布,且拟合得到的分子量与理论值也较为接近。以上表征结果证明了一系列含

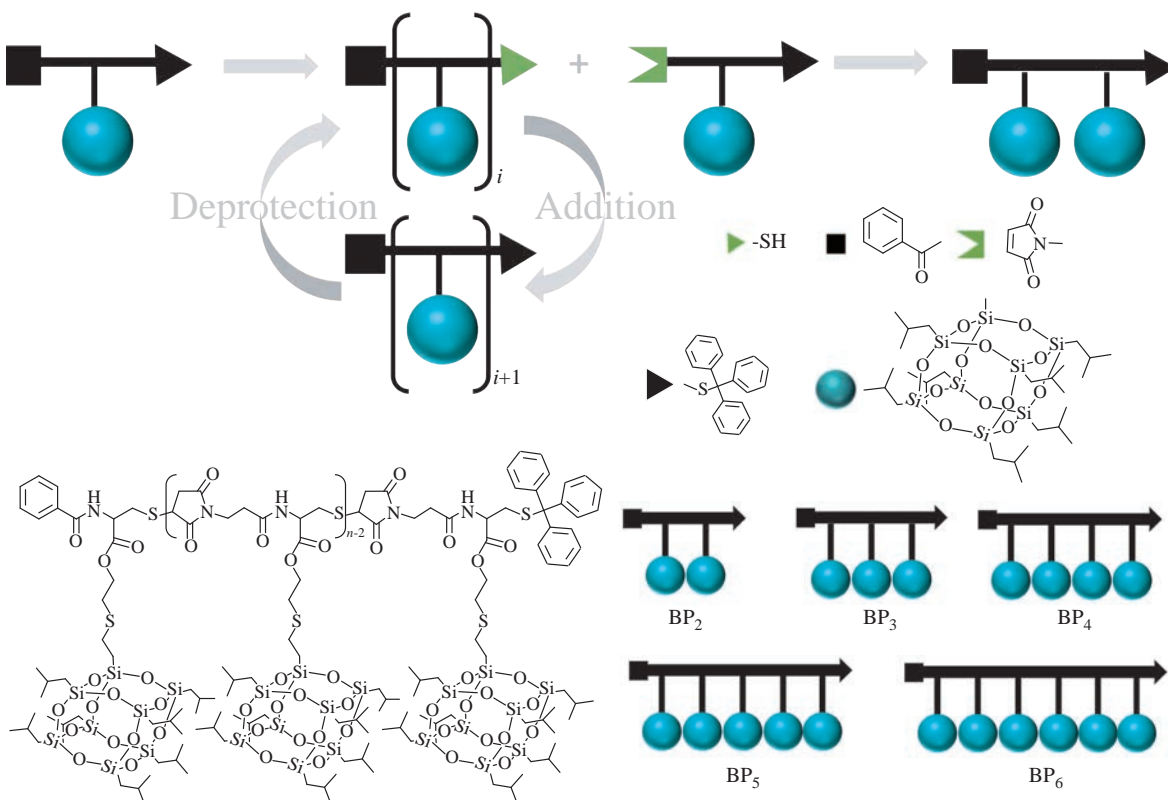


图 1 采用精准化学方法合成侧链式含 POSS 高分子  $BP_n$  ( $n=2\sim 6$ ) 示意图及产物分子结构

Figure 1 Synthetic routes and chemical structures of side-chain cluster-containing homopolymers  $BP_n$  ( $n=2\sim 6$ )

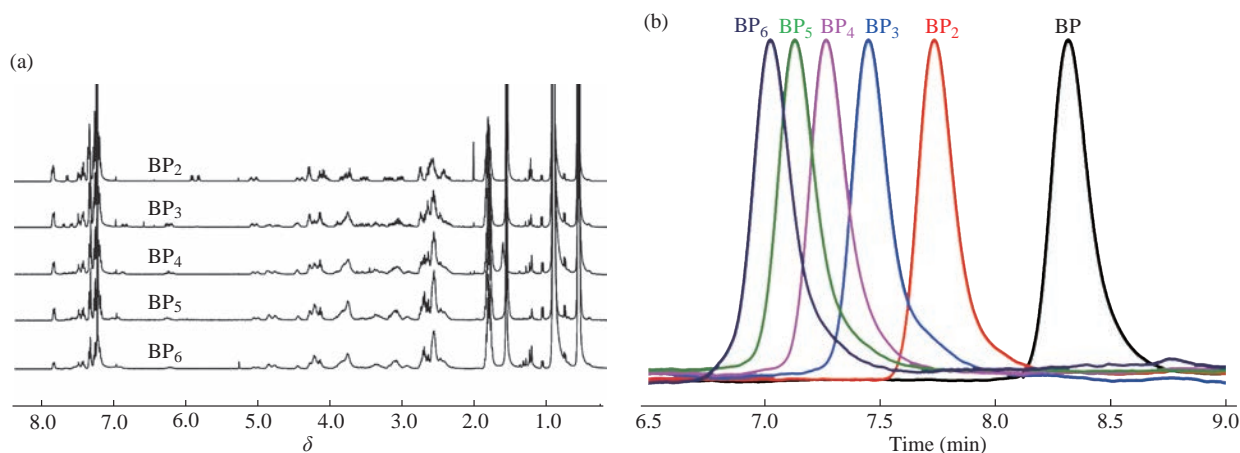


图 2 侧链式含 POSS 高分子 BP<sub>n</sub> (n=2~6) 的分子结构表征: (a) <sup>1</sup>H-NMR 谱图及 (b) GPC 色谱

Figure 2 Chemical characterization of the side-chain cluster-containing polymers BP<sub>n</sub> (n=2~6): (a) <sup>1</sup>H-NMR spectra and (b) GPC traces

POSS 均聚高分子的成功合成。

### 2.3 单晶生长与形貌结构

含 POSS 均聚高分子 BP<sub>n</sub> (n=2~6) 的单晶采用溶液法进行生长。选取四氢呋喃作为良溶剂, 先将样品以 2 mg/mL 的浓度进行完全溶解。然后, 逐滴缓慢滴加劣溶剂乙腈至体积分数为 35%。此时溶液仍然澄清, 且并无明显沉淀析出。将此溶液敞口放置于通风干燥处, 常温静置 12 h 以后即得到样品单晶溶液。取适量单晶溶液滴至干净的云母片表面, 吸去多余的溶液之后, 将云母片静置晾干, 进行 AFM 测试。如图 3 中 AFM 高度图所示, 各个样品的单晶都呈现出类似金字塔的形貌。晶体中包含有多个片层, 由下而上片层的尺寸逐步减小。每个晶体中所含的片层数目各不相同, 没有明显的规律。进一步对晶体的每个片层进行

厚度测试, 结果显示 BP<sub>2</sub>~BP<sub>6</sub> 每层的平均厚度分别为 6.25、3.22、3.18、6.66、5.83 nm。

随后, 采用 TEM 和选区电子衍射 (SAED) 对各单晶样品的形貌、结构进行了进一步表征。二维晶格模型指出, POSS 团簇在二维晶格中的排列方式与 POSS 在其单体晶体中的排列方式相似。BPOSS 单体本身的晶体属于三斜晶系, 空间群为  $P\bar{1}$ , 晶胞参数为  $a=1.00$  nm,  $b=1.08$  nm,  $c=1.10$  nm,  $\alpha=96.54^\circ$ ,  $\beta=91.27^\circ$ ,  $\gamma=99.44^\circ$ 。在图 4 中, 每个单晶样品的 TEM 明场图都显示了类金字塔形貌, 这与 AFM 高度图中得到的结果一致。与明场图相对应的 SAED 数据显示, 五组样品的单晶衍射花样几乎完全一致, 并且与 BPOSS 单体晶体结构在 [001] 方向上的 SAED 模拟数据完全吻合<sup>[14]</sup>。这说明在类金字塔晶体的每个片晶面内, 二维晶

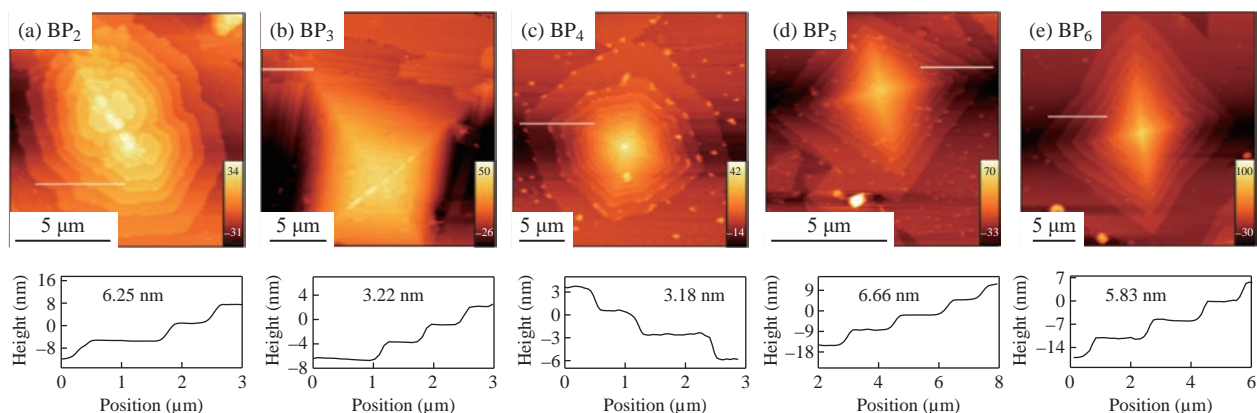


图 3 (a~e)侧链式含 POSS 高分子BP<sub>n</sub> (n=2~6)类金字塔单晶的 AFM 高度图及相应的局部厚度测试图

Figure 3 (a~e) AFM height images and local height measurements of pyramid-like single crystals of side-chain POSS-containing polymers BP<sub>n</sub> (n=2~6)

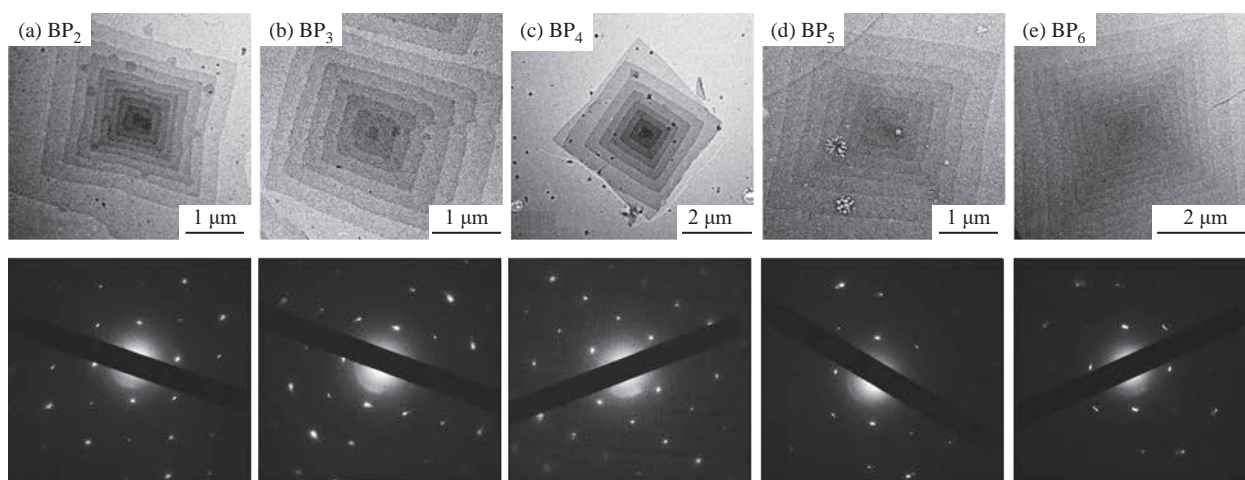


图 4 (a~e)侧链式含 POSS 高分子 $BP_n$  ( $n=2\sim 6$ )类金字塔单晶的 TEM 明场图及相应的 SAED 二维衍射花样

**Figure 4** (a~e) TEM bright filed images and SAED patterns of pyramid-like single crystals of side-chain POSS-containing polymers  $BP_n$  ( $n=2\sim 6$ )

格平面的法向为 BPOSS 晶体中的 [001] 晶向, 并且聚合度对面内 BPOSS 的排列不存在明显的影响。

接下来, 我们利用同步辐射光源对各晶体样品进行了 SAXS 测试, 来分析晶体片层间的结构信息。图 5(a)~5(e) 为原始的二维数据图。由于测试样品为粉末, 因此衍射图样为各向同性的圆环。通过对原始数据进行角度标定并按角度进行积分, 得到了图 5(f) 中的一维数据图。从图中可以看出, 每个晶体样品都有两个明显的尖锐衍射峰, 且散射矢量的峰位置之比为 1:2, 这是典型的层状结构衍射花样。每个样品的一阶衍射峰

位置都在  $2.0 \text{ nm}^{-1}$  附近, 与之对应的长周期数值为  $3.14 \text{ nm}$  (按照  $L=2\pi/q$  进行计算)。这个长周期数值与 AFM 图中  $BP_3$  和  $BP_4$  的片晶厚度测试数据接近, 是其他三个样品片晶厚度的一半左右。考虑到一个 POSS 团簇的直径大约在  $1.5 \text{ nm}$ , 按照 Coughlin 等提出的二维晶格模型理论, 一层二维晶格中含有双层 BPOSS, 大约为  $3 \text{ nm}$  的厚度。这说明在  $BP_3$  和  $BP_4$  的每层片晶中, 只有一层二维晶格存在 (图 6a); 在其他三个样品  $BP_2$ 、 $BP_5$ 、 $BP_6$  中, 每层片晶中包含两层二维晶格 (图 6b)。可以看到, 在类金字塔单晶中每层片晶含有二维晶格的层数

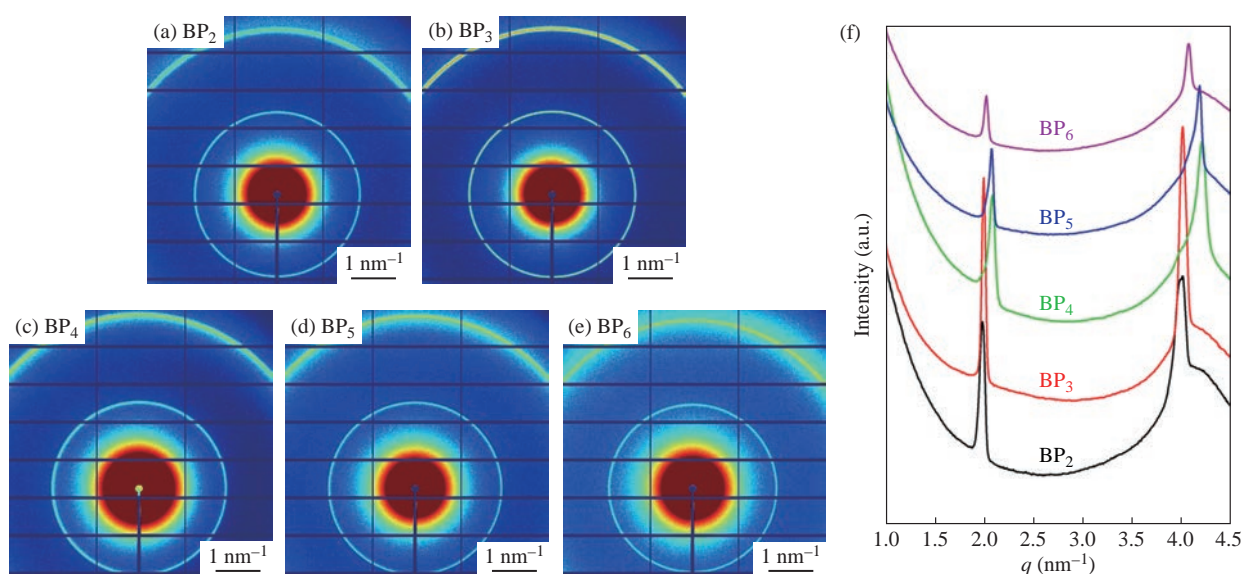


图 5 (a~e)侧链式含 POSS 高分子 $BP_n$  ( $n=2\sim 6$ )粉末结晶样品的二维 SAXS 散射图及(f)相应的一维积分图

**Figure 5** (a~e) Two-dimensional SAXS patterns collected from crystal powders of side-chain POSS-containing polymers  $BP_n$  ( $n=2\sim 6$ ), and (f) their corresponding integration  $I$ - $q$  curves

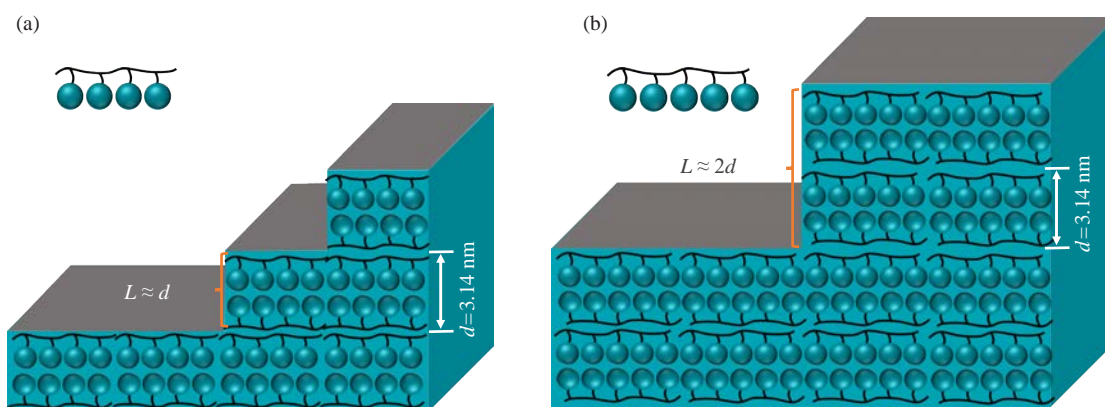


图 6 (a) BP<sub>4</sub> 与(b) BP<sub>5</sub> 样品的金字塔状单晶中每个片层中所含二维晶格数目示意图

Figure 6 Schematic representatives showing the layers of 2D lattice in each step of pyramid-like single crystals of (a) BP<sub>4</sub> and (b) BP<sub>5</sub>

与样品的聚合度之间没有明确关联性。我们认为不同样品的金字塔形状单晶在生长过程中，会不可避免地受到温度、浓度、溶剂挥发速率等因素的扰动，使得晶体中存在某些生长缺陷，造成每层中所含的二维晶格层数不同。

### 2.4 晶体的热力学

各单晶样品的热力学参数由DSC进行表征。图7(a)为各单晶样品的第一次升温数据，图7(b)为第二次升温数据。由此，可以分析从溶液中生长的单晶与从熔体降温获得的晶体之间的热力学参数差异。从图7(a)可以看出BP<sub>2</sub>、BP<sub>3</sub>、BP<sub>4</sub>、BP<sub>5</sub>、BP<sub>6</sub>的熔点分别为136.5、140.9、140.6、145.8、137.4 °C。整体来看，各单晶的熔点高低与含BPOSS高分子的聚合度无明显关联，与AFM测得的片晶厚度以及SAXS测得的长周期数据之间也没有明显关联。图7(b)是在单晶熔融并降温到室温之后的第二次升温曲线。从图中可以看出BP<sub>2</sub>、BP<sub>3</sub>、BP<sub>4</sub>、BP<sub>5</sub>、BP<sub>6</sub>的熔点分别为129.8、130.5、138.6、147.2、154.8 °C。从熔体中结晶的样品，其熔点随着BPOSS数目的增多而不断升高。从经典热力学角度分析，熔融焓与熔融熵的比值决定了熔点的高低( $T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$ )。对于本文中一系列含POSS高分子，熔融过程的焓变都是源于BPOSS间相互作用力在熔体与晶体中的差异，因此不同聚合度样品间熔融焓区别不大。但是对于聚合度越大的高分子，其在熔体中的熵值相对较小，因此熔融过程熵变比较小。在熔融焓接近的情况下，熵变越小则样品的熔点越高，由此可以解释图7(b)中观察到的规律。而图7(a)中单晶的熔点没有这种规律，这说明在溶液中生长的单

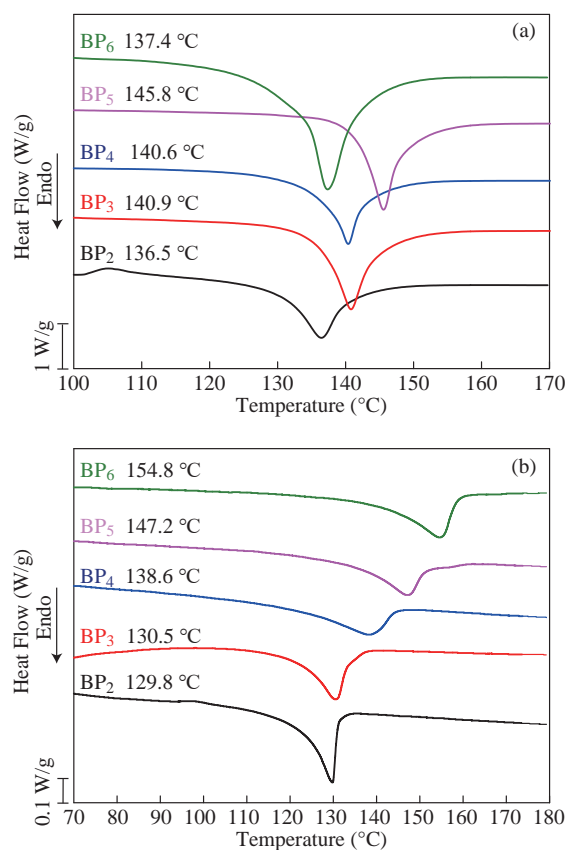


图 7 侧链式含 POSS 高分子 BP<sub>n</sub> (n=2~6) 粉末结晶样品的 DSC 测试:(a)第一次升温曲线与(b)第二次升温曲线(升降温速率为 50 °C/min)

Figure 7 DSC analysis of powder crystals of side-chain POSS-containing polymers BP<sub>n</sub> (n=2–6): (a) the first-heating and (b) the second-heating curves (The heating and cooling rates are 50 °C/min)

晶并不是热力学稳定态，而是受到温度、湿度、溶剂体系、溶剂比例等因素影响，在结晶过程中产生了缺陷，从而得到的非热力学稳定态的晶体。

### 3 结论

本文采用精准合成技术制备了一系列含 POSS 高分子 BP<sub>n</sub> (n=2~6), 通过在溶液中对其进行单晶生长, 系统地研究了聚合度对单晶形貌、结构及热力学性质的影响。实验结果显示, 所有样品均能生长出类金字塔结构的单晶, 且 BPOSS 团簇在片晶平面具有相同的二维晶格排列; 不同高分子样品每层片晶的厚度, 即片晶中存在二维晶格的层数并不相同, 并且与聚合度没有明确关联。通过热力学分析, 发现溶液生长的单晶熔点与其聚合度没有明确关联, 并不是热力学稳定态晶体; 而从熔体中通过降温获得的晶体, 其熔点随着聚合度的增加而增加, 符合经典的平衡态热力学规律。本文的研究成果不仅有助于验证和完善含 POSS 高分子的结晶模型, 还将为建立和发展更为普适的含团簇高分子结晶理论提供宝贵的典型案例, 为进一步设计具有非常规化学结构和潜在功能的高分子材料提供全新的思路和方向。

### 参考文献

- Hu, W. B. The physics of polymer chain-folding. *Phys. Rep.*, **2018**, 747, 1–50.
- Kim, Y. E.; Hipp, M. S.; Bracher, A.; Hayer-Hartl, M.; Hartl, F. U. Molecular chaperone functions in protein folding and proteostasis. *Annu. Rev. Biochem.*, **2013**, 82, 323–355.
- Storks, K. H. An electron diffraction examination of some linear high polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60(8), 1753–1761.
- Keller, A. A note on single crystals in polymers: evidence for a folded chain configuration. *Philos. Mag.*, **1957**, 2(21), 1171–1175.
- Hoffman, J. D.; Lauritzen, J. I. Jr. Crystallization of bulk polymers with chain folding: theory of growth of lamellar spherulites. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, **1961**, 65A(4), 297–336.
- Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block copolymer—designer soft materials. *Phys. Today*, **1999**, 52(2), 32–38.
- 安泽胜, 陈昶乐, 何军坡, 洪春雁, 李志波, 李子臣, 刘超, 吕小兵, 秦安军, 曲程科, 唐本忠, 陶友华, 宛新华, 王国伟, 王佳, 郑轲, 邹文凯. 中国高分子合成化学的研究与发展动态. *高分子学报*, **2019**, 50(10), 1083–1132.
- MacDonell, A.; Johnson, N. A. B.; Surman, A. J.; Cronin, L. Configurable nanosized metal oxide oligomers via precise “click” coupling control of hybrid polyoxometalates. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(17), 5662–5665.
- Xu, L.; Lu, M.; Xu, B. B.; Wei, Y. G.; Peng, Z. H.; Powell, D. R. Towards main-chain-polyoxometalate-containing hybrid polymers: a highly efficient approach to bifunctionalized organoimido derivatives of hexamolybdates. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41(21), 4129–4132.
- Luo, J. C.; Sun, X. Y.; Yin, J. F.; Yin, P. C.; Liu, T. B. Supramolecular nanostructures constructed from cluster-based hybrid macromolecules. *Giant*, **2020**, 2, 100013.
- Anyushin, A. V.; Kondinski, A.; Parac-Vogt, T. N. Hybrid polyoxometalates as post-functionalization platforms: from fundamentals to emerging applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49(2), 382–432.
- Pinkard, A.; Champsaur, A. M.; Roy, X. Molecular clusters: nanoscale building blocks for solid-state materials. *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51(4), 919–929.
- Wu, H.; Yang, H. K.; Wang, W. Covalently-linked polyoxometalate-polymer hybrids: optimizing synthesis, appealing structures and prospective applications. *New J. Chem.*, **2016**, 40(2), 886–897.
- Feng, F. F.; Guo, D.; Shao, Y.; Yan, X.; Yue, K.; Pan, Z. P.; Li, X. Q.; Xiao, D. C.; Jin, L.; Zhang, W. B.; Liu, H. Thickness control of 2D nanosheets assembled from precise side-chain giant molecules. *Chem. Sci.*, **2021**, 12(14), 5216–5223.
- Feng, F. F.; Shao, Y.; Wu, W. J.; Li, X. Q.; Hong, C. Y.; Jin, L.; Yue, K.; Zhang, W. B.; Liu, H. Crystallization of precise side-chain giant molecules with tunable sequences and functionalities. *Macromolecules*, **2021**, 54(23), 11093–11100.
- Voevodin, A.; Campos, L. M.; Roy, X. Multifunctional vesicles from a self-assembled cluster-containing diblock copolymer. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(16), 5607–5611.
- Liu, Z. G.; Yang, Z.; Chen, X.; Tan, R.; Li, G.; Gan, Z. H.; Shao, Y.; He, J. L.; Zhang, Z. B.; Li, W. H.; Zhang, W. B.; Dong, X. H. Discrete giant polymeric chains based on nanosized monomers. *JACS Au*, **2020**, 1(1), 79–86.
- Liu, Z. G.; Chen, X.; Yang, Z.; Wang, S.; Gan, Z. H.; Li, G.; Dong, X. H. Precise amphiphilic giant polymeric chain based on nanosized monomers with exact regio-configuration. *ACS Nano*, **2021**, 15(7), 12367–12374.
- Liu, N.; Wei, K.; Wang, L.; Zheng, S. X. Organic-inorganic polyimides with double decker silsesquioxane in the main chains. *Polym. Chem.*, **2016**, 7(5), 1158–1167.
- Alexandris, S.; Franczyk, A.; Papamokos, G.; Marciniak, B.; Matyjaszewski, K.; Koynov, K.; Mezger, M.; Floudas, G. Polymethacrylates with polyhedral

- oligomeric silsesquioxane (POSS) moieties: Influence of spacer length on packing, thermodynamics, and dynamics. *Macromolecules*, **2015**, 48(10), 3376–3385.
- 21 Zheng, L.; Hong, S.; Cardoen, G.; Burgaz, E.; Gido, S. P.; Coughlin, E. B. Polymer nanocomposites through controlled self-assembly of cubic silsesquioxane scaffolds. *Macromolecules*, **2004**, 37(23), 8606–8611.
- 22 Waddon, A. J.; Zheng, L.; Farris, R. J.; Coughlin, E. B. Nanostructured polyethylene-POSS copolymers: control of crystallization and aggregation. *Nano Lett.*, **2002**, 2(10), 1149–1155.
- 23 Zheng, L.; Waddon, A. J.; Farris, R. J.; Coughlin, E. B. X-ray characterizations of polyethylene polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers. *Macromolecules*, **2002**, 35(6), 2375–2379.
- 24 Zheng, X. H.; Zhao, J. F.; Zhao, T. P.; Yang, T.; Ren, X. K.; Liu, C. Y.; Yang, S.; Chen, E. Q. Homopolymer and random copolymer of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-based side-chain polynorbornenes: flexible spacer effect and composition dependence. *Macromolecules*, **2018**, 51(12), 4484–4493.
- 25 Agbolaghi, S.; Abbaspoor, S.; Abbasi, F. A comprehensive review on polymer single crystals—from fundamental concepts to applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2018**, 81, 22–79.
- 26 Liu, H.; Luo, J. C.; Shan, W. P.; Guo, D.; Wang, J.; Hsu, C. H.; Huang, M. J.; Zhang, W.; Lotz, B.; Zhang, W. B.; Liu, T. B.; Yue, K.; Cheng, S. Z. D. Manipulation of self-assembled nanostructure dimensions in molecular Janus particles. *ACS Nano*, **2016**, 10(7), 6585–6596.
- 27 Liu, H.; Hsu, C. H.; Lin, Z. W.; Shan, W. P.; Wang, J.; Jiang, J.; Huang, M. J.; Lotz, B.; Yu, X. F.; Zhang, W. B.; Yue, K.; Cheng, S. Z. D. Two-dimensional nanocrystals of molecular Janus particles. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(30), 10691–10699.
- 28 Mejia, G.; Wang, Y. Q.; Huang, Z. H.; Shi, Q. N.; Zhang, Z. B. Maleimide chemistry: enabling the precision polymer synthesis. *Chin. J. Chem.*, **2021**, 39(12), 3177–3187.
- 29 Huang, Z. H.; Shi, Q. N.; Guo, J.; Meng, F. Y.; Zhang, Y. J.; Lu, Y. T.; Qian, Z. F.; Li, X. P.; Zhou, N. C.; Zhang, Z. B.; Zhu, X. L. Binary tree-inspired digital dendrimer. *Nat. Commun.*, **2019**, 10(1), 1918.