

共沉淀法制备 PEOUC 的形貌与结构分析

王娜,于翔*,张晓静,谢清巧,张朋飞

(河南工程学院材料与化学工程学院,郑州 450007)

摘要:包合复合物(ICs)是超分子化学的重要组成部分。以尿素作为主体分子,PEO 作为客体分子,通过共沉淀法制备了不同 PEO 与 Urea 比例的 PEOUC,而后分别利用 DSC、XRD、SEM、POM 分析了 PEOUC 晶体的形貌与结构。结果表明:利用共沉淀法可制备六方以及四方晶系的 PEOUC 晶体;当 PEO 与 Urea 质量比小于 1 时,形成四方晶系 PEOUC 晶体;而当质量比大于 1 时,形成六方晶系 PEOUC 晶体;随着 Urea 含量的增大,PEOUC 的 T_m 先增大在趋于稳定不变;四方晶系 PEOUC 晶体呈现球形晶形貌,六方晶系呈现中心突起的六边形柱状体形貌。

关键词:聚氧乙烯-尿素包合物;晶型;熔点;形貌

引言

超分子化学是由分子走向生命,由分子实现器件、功能材料的必经之路,故超分子被公认为 21 世纪材料化学发展的重要方向。以小分子作为主体,聚合物作为客体,二者形成的包合复合物(Inclusion Complex, IC)是超分子的主要类型之一。前人研究表明,客体聚合物分子链在 IC 中处于相对孤立和伸展的构象状态^[1],以此独特的结构性质使其在诸多领域具有潜在应用,如手性识别^[2]、聚合物分级^[3]、聚合物分子链构象结构^[4]、聚合物亚稳态结构^[5]以及超分子结晶行为^[6,7]等。

由于聚氧化乙烯-尿素-IC(PEOUC)结构相对简单,且价廉易得,故而备受关注。据报道,PEOUC 晶体具有与 PEO 和尿素(Urea)截然不同的晶体形貌以及结构^[8~11]。PEOUC 制备方法主要包括冷冻干燥法^[5]、溶液共沉淀法^[9,10]和静电纺丝法^[11]。截至目前为止,依赖于制备条件不同,主要得到了两种晶型结构的 PEOUC 晶体。

第一种,六方晶系:PEO 分子链在 Urea 形成的纳米隧道中采用近似 4_1 螺旋的构象^[8,10],根据 Chenite 等报道^[8],PEOUC 六方晶系晶体的晶胞尺寸分别为: $a=b=10.52\text{Å}$ 、 $c=9.26\text{Å}$ 、 $\gamma=120^\circ$,晶胞内的化学计量比($[\text{EO}]:[\text{Urea}]$)为 4:9。

第二种,四方晶系:较低分子量的 PEO 与 Urea 易形成四方晶系的 PEOUC 晶体,化学计量比($[\text{EO}]:[\text{Urea}]$)为 1:1, $a=b=7.30\text{Å}$ 、 $c=19.51\text{Å}$ ^[12]。

Bogdanov 等^[13]利用红外光谱研究了两种 PEOUC 晶体以及 IC 晶体熔融后的状态,并观察到亚稳态的四方晶系 IC 晶体在 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 进行退火时会转变为稳态的六方晶系 IC 晶体结构,然而作者并未明确解释四方晶系的 IC 晶体结构以及晶体中 PEO 分子链的构象。

PEOUC 晶体形貌以及熔点(T_m)是非常基础且重要的问题。当在 IC 形成过程中,聚合物分子链决定了 IC 晶体的形貌与结构,导致 IC 晶体更类似于高分子的结晶行为。PEOUC 在熔融再结晶形成了球形晶形貌^[5,13],这与纯 Urea 晶体的针状形貌尤为不同。另一个值得关注的问题是,PEOUC 的 T_m 明显增

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.02.009

收稿:2015-07-10;修回:2015-11-10;

基金项目:国家自然科学基金联合基金项目(No. U1304213);河南工程学院博士基金项目(No. 2012029);河南工程学院功能纺织高分子材料科技创新团队(CXTD2013004);

作者简介:王娜(1983—),在读博士,讲师,主要研究方向为功能高分子材料;

* 通讯联系人, E-mail: yxpolymer@sina.com, Tel:18739922058.

大。如 Suehiro 等^[9]发现,随着 PEO 分子量的增大,PEOIC 晶体的 T_m 明显增大。

近来,徐军等^[14]利用高温蒸发溶剂法制备了六方晶系的 PEOIC 单晶,发现其相对于基底具有两种分子取向结构,即分子链垂直于基底(Flat-on)与分子链平行于基底(Edge-on)的晶体,且这种分子取向结构直接依赖于晶核,PEOIC 中 c 轴尺寸远大于 PEO 分子链尺寸。另外,他还发现可通过改变 PEO 端基对 IC 的 T_m 以及 c 轴(分子链)的尺寸进行控制。

综上所述,两种晶型的 PEOIC 晶体具有明显的物性差别,由此可通过多种方法对不同晶型结构进行定性。如可利用 DSC 分析 T_m 的差别,六方与四方晶系的 PEOIC 晶体 T_m 分别约为 85℃ 和 142℃^[5,10,13,15];再者,利用 XRD 分析特征衍射峰,六方晶系的 PEOIC 约在 21.6° 出现最强衍射峰,而四方晶系在 21.2° 和 22.8° 出现两个较强的衍射峰^[5,15]。另外,通过显微技术(POM、SEM、AFM 等)分析两种晶型的晶体形貌,当 PEO 分子链垂直于基底时,即 Flat-on 型 PEOIC 晶体,六方晶系的 PEOIC 具有明显的六方形柱状形貌,而四方晶系的 PEOIC 常具有巨型球晶形貌^[5,13,14]。

本文利用共沉淀法制备不同 PEO 与 Urea 配比的 PEOIC,并对其晶体结构、熔融行为以及晶体形貌进行初步分析,旨在为超分子领域提供更多有价值的实验数据。

1 实验

1.1 试剂与样品制备

1.1.1 试剂 PEO:数均分子量为 30 万,分子量分布为 1.5,成都麦卡希化学有限公司;Urea:分析纯,上海康普汇维科技有限公司;甲醇:分析纯,洛阳市化学试剂厂;亚沸水:自制。

1.1.2 PEOIC 的制备 以甲醇与亚沸水(体积比为 20.0~1.0)作为混合溶剂,制备 PEO 与 Urea 质量比分别为 1.0:0、1.0:0.5、1.0:1.0、1.0:1.5、1.0:2.0、1.0:3.0 和 0:1.0 的混合溶液,混合溶液中 PEO 的浓度为 60.0mg/mL。

利用冰浴将混合溶液骤降至 0℃,静置待出现沉淀后,对沉淀物进行分离并在低温下利用甲醇洗涤,而后于室温下真空干燥 24h,即得到纯净的 PEOIC 样品。

1.2 仪器与测试条件

1.2.1 偏光显微镜(POM) 日本奥林巴斯公司,型号 CX31。仪器配有 5 倍、10 倍、40 倍和 60 倍的物镜,目镜为 10 倍,用 1μm 的标尺对各放大倍率进行标定,且仪器还配有 CK300 型 CCD 摄像头和精确至 0.1℃ 的升降温热台。

1.2.2 差扫描量热仪(DSC) 美国 TA 仪器公司,型号 Q20。DSC 仪器的温度和热焓值均用标准物质钢在升降温速率为 10℃/min 的情况下进行校准。仪器使用温度范围为 -90℃~500℃,温度精确至 0.01℃。仪器采用机械制冷方式,并配有高纯氮气保护系统以避免样品在高温下分解氧化。

1.2.3 X 射线衍射(XRD) 德国 Bruker 公司,型号 D8 ADVANCE。XRD 仪器采用 Cu 靶发射 X 射线;测试角度的范围为 0.6~140.0°,最小步长 0.0001°;测量温度范围为 -190℃~1100℃。实验测试时,首先将样品放置于测试台,而后在 8.0~45.0° 范围内于室温下进行扫描。

1.2.4 扫描电子显微镜(SEM) 捷克 FEI 公司,型号 Quanta250。仪器分辨率 3nm,加速电压范围为 200V~30kV,实验中采用的检测电压为 10kV~15kV。

2 结果与讨论

2.1 PEOIC 结构分析

2.1.1 利用 XRD 分析 PEOIC 晶体结构 如前所述,通过 XRD 的特征衍射峰可定性表征不同 PEO 与 Urea 质量配比的 PEOIC 晶体结构。如图 1 所示,各条曲线中的特征峰之间具有明显的差别。PEO 晶体在 19.3° 和 23.5° 出现最强的衍射峰,Urea 的 XRD 曲线在 22.2° 和 22.5° 具有最强的两个衍射峰。当

PEO:Urea 为 1.0:0.5 和 1.0:1.0 时,在 21.2° 和 22.7° 出现较为明显的衍射峰,这与前人分析的四方晶系 PEOUC 晶体^[5,14,15] 结构一致;且在 1.0:0.5 时,在 19.3° 和 23.5° 仍具有一定的衍射峰,这与 PEO 的衍射峰对应,说明此时 PEO 分子未完全与 Urea 形成 IC,处于过量状态。当 PEO:Urea 为 1.0:1.5、1.0:2.0 和 1.0:3.0 时,位于 21.7° 体现最强衍射峰,这与前人分析的六方晶系 PEOUC 晶体^[5,14,15] 一致;且当比例为 1.0:3.0 时,在 22.2° 出现较弱的衍射信号,这与 Urea 的特征衍射对应,说明此时 Urea 处于过量状态。综上所述,当 PEO:Urea 小于 1.0:0.5 时,PEO 处于过量状态;而当 PEO:Urea 大于 1.0:3.0 时,Urea 处于过量状态。

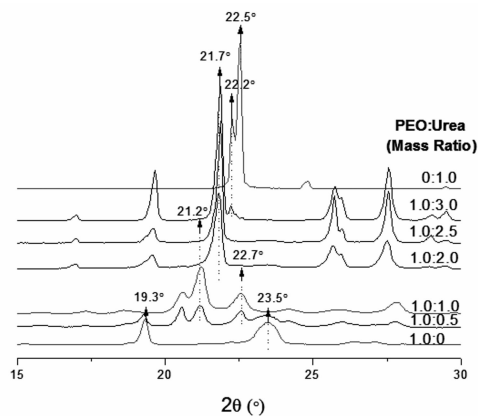


图 1 不同 PEO 与 Urea 配比的 PEOUC 晶体 XRD 曲线

Figure 1 XRD curves of PEOUC with different mass ratio of PEO to Urea

2.1.2 利用 DSC 分析 PEOUC 晶体 图 2 为 PEO、Urea 以及不同 PEO 与 Urea 配比制备的 PEOUC 的 DSC 升温曲线,所有样品的热历史完全一致。如图所示,PEO 和 Urea 的 T_m 分别为 56.8°C 和 135.2°C 。当 PEO:Urea 为 1.0:0.5 和 1.0:1.0 时,均在 $80^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 左右出现了熔融行为,这与文献报道的四方晶系的 PEOUC 的 T_m 较为接近^[5,9,10],并且在随后的升温过程中均出现了结晶放热峰,并在 140°C 以上再次出现熔融峰,这对应了六方晶系 PEOUC 晶体的 T_m ^[5,9,10]。联立图 1 可知,在 PEO:Urea 为 1.0:0.5 和 1.0:1.0 时,并未有六方晶系 PEOUC 晶体的衍射峰,因此推测,在相应的 DSC 升温曲线中 140°C 以上的熔融峰是由于四方晶系 PEOUC 晶体发生了熔融再结晶所形成的。且在 1.0:0.5 时,在 53°C 左右出现了较弱的熔融信号,这是 PEO 的熔融峰,但较纯样 PEO 的 T_m 有明显降低。这是由于 Urea 的加入,在一定程度上限制了 PEO 的分子运动,因而对应的 T_m 偏低。当 PEO:Urea 为 1.0:2.0、1.0:2.5 和 1.0:3.0 时,均在 T_m 为 142°C 左右出现熔融峰,这是六方晶系 PEOUC 晶体的 T_m ^[5,9,10]。

另一方面,发现随着 Urea 含量的增大,六方晶系 PEOUC 晶体的熔融峰先逐渐右移而后基本不变,由图 2 中各曲线的熔融峰峰值(T_m)与配比作图,如图 3 所示, T_m 由 142.5°C 升高至 145.0°C 左右。这说明随着 Urea 含量增大,能够形成热力学性质更为稳定的六方晶系 PEOUC 晶体。

2.2 PEOUC 晶体形貌

通过显微镜对晶体形貌进行观察,可以更加直观的反应物质不同结构间的差别。图 4 为通过不同 PEO 与 Urea 比例在室温共沉淀制备的 PEOUC 晶体的 POM 形貌图。图中左上角为 PEO 与 Urea 的质量比,右下角为 POM 的放大倍数。

如图 5 所示,PEO 形成了高分子特有的球晶结构,且在球晶之间有明显的碰撞现象;而 Urea 呈现针状晶体形貌。对于 PEO 与 Urea 比例为 1.0:0.5 和 1.0:1.0 时(见图 4c 至图 4e),由于 Urea 含量相对较少,此时 PEOUC 保留了 PEO 的结晶特性,形成类似于高分子球晶的形貌,且随着 Urea 含量的增加,球晶尺寸逐渐增大,这与前人报道一致^[5]。当 PEO 与 Urea 比例为 1.0:1.0 时,如图 4e 所示,球晶

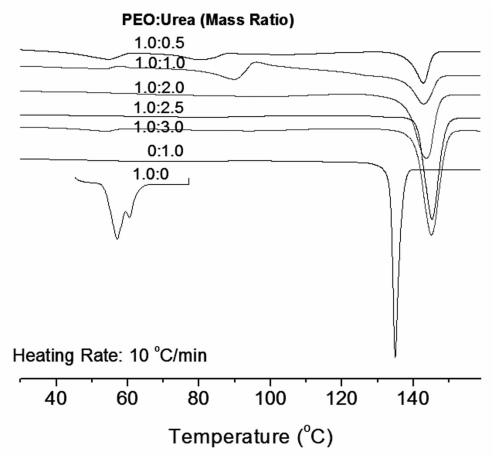


图 2 不同 PEO 与 Urea 配比的 PEOUIC 晶体 DSC 升温曲线

Figure 2 DSC heating curves of PEOUIC with different mass ratio of PEO to Urea

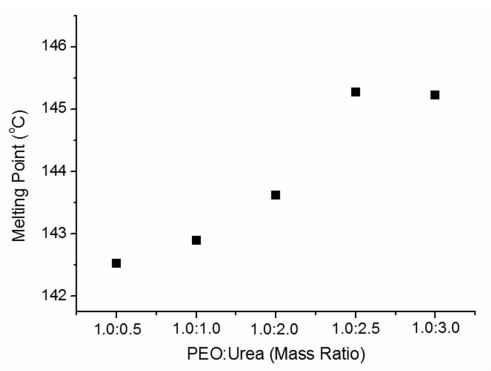


图 3 PEOUIC 熔点与 PEO 和 Urea 配比的关系

Figure 3 The relationship between melting point of PEOUIC and the mass ratio of PEO to Urea

表面有较多的突起,且越偏离球晶中心,突起处越多。当 PEO 与 Urea 比例为 1.0:2.0、1.0:2.5 和 1.0:3.0 时,均形成了六边形晶体与斜十字架状四角形晶体,且六边形晶体中心均突起向上。六边形结构是典型的六方晶系晶体,即晶胞结构为 $a=b\neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ (如图 5 所示),通过三个六方晶胞彼此之间以 120° 相互结合,形成了规则的六面体晶体结构。需要注意的是,六面体晶体结构中心突起,这是由于在 PEOUIC 的六方晶胞中,PEO 分子链平行于 c 轴方向^[14],而 a 与 b 方向是 PEO 分子链并列排列的方向,晶体的轴侧面因为吸附层作用,生长缓慢。而 PEOUIC 晶体沿 PEO 的 c 轴方向层层堆积,且具有一定螺旋错位,如 PEOUIC 电镜图所示 (见图 6)。这可用晶体螺旋式生长理论^[16,17] 进行解释,在 a 、 b 轴垂直的晶面较为平整,而在 c 轴垂直的晶面较为粗糙,在 高分子生长过程中易发生分子链扭转,故易发生螺旋位错,而越粗糙的表面越易引起晶体的进一步生长;同时由于层层堆积过程中的错位,导致新生长层依赖的基底在逐渐减小,因此向上生长的层晶体面积逐渐减小,最后形成了椎形,如图 4g 和图 6 所示。

3 结论

- (1)利用共沉淀法可制备三方以及四方晶系的 PEOUIC 晶体;
- (2)当 PEO:Urea 小于为 1.0:1.0 时,形成四方晶系 PEOUIC 晶体;而当 PEO:Urea 大于为 1.0:1.0 时,形成了六方晶系 PEOUIC 晶体。随着 Urea 含量的增大,PEOUIC 的 T_m 先增大在趋于稳定不变;

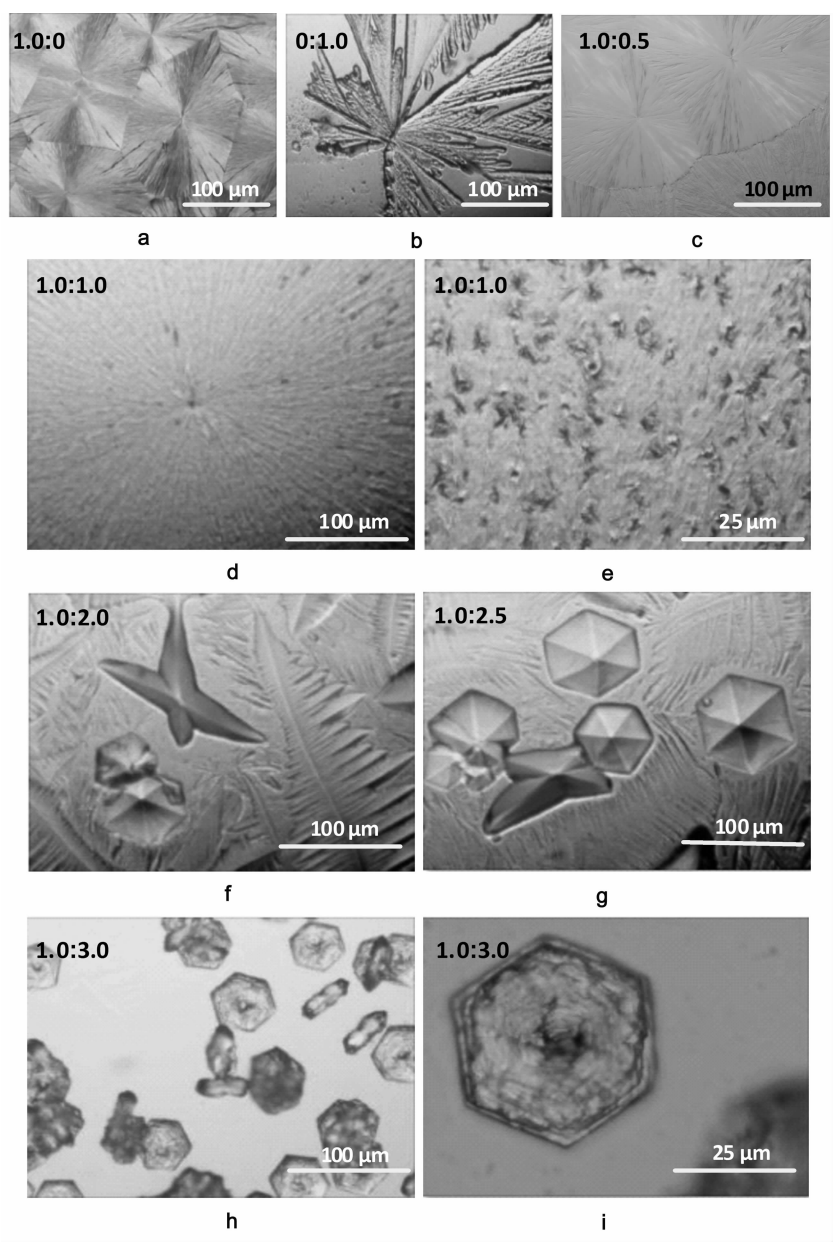


图 4 不同 PEO 与尿素比例共沉淀制备的 PEOUCrystals 晶体的偏光显微镜形貌图
Figure 4 The POM images of PEOUCrystals prepared by co-precipitation from different ratio of PEO to Urea

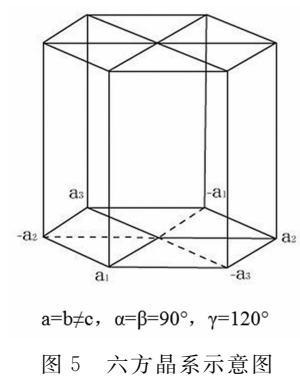


图 5 六方晶系示意图
Figure 5 The schematic of hexagonal crystal

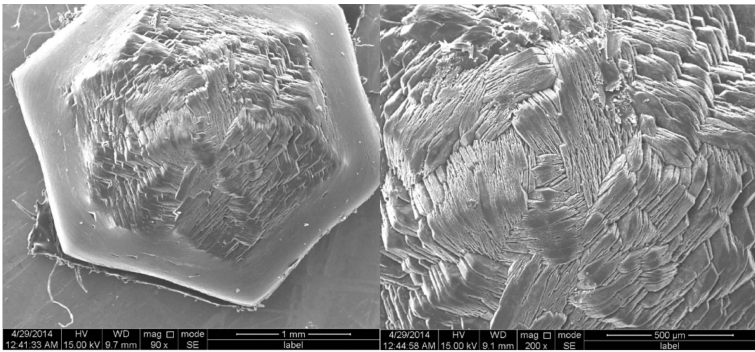


图 6 PEOUC 晶体(PEO 与尿素比例为 1.0:2.0)的 SEM 图像

Figure 6 The SEM images of PEOUC crystals prepared from the ratio of 1.0 to 2.0(PEO to Urea)

(3)四方晶系 PEOUC 晶体呈现球晶形貌,六方晶系晶体具有中心突起的六边形柱状体形貌。

参考文献：

[1] Smith A E. Acta Crystallogr,1952,5:224~235.
[2] Ohya Y,Takamido S,Nagahama K,et al. Macromolecules,2007,40:6441~6444.
[3] Lu J,Mirau P A,Tonelli A E. Prog Polym Sci,2002,27:357~401.
[4] Dong T,Kai W H,Pan P J,et al. Macromolecules,2007,40:7244~7251.
[5] Ye H M,Peng M,Xu J,et al. Polymer,2007,48:7364~7373.
[6] Williamson B R, Krishnaswamy R, Tonelli A E. Polymer,2011,52:4517~4527.
[7] Gurarslan A, Joiode A S, Tonelli A E. J Polym Sci Pol Phys,2012;50:813~823.
[8] Chenite A,Brisse F. Macromolecules,1991,24:2221~2225.
[9] Suehiro K,Nagano Y. Makromol Chem,1983,184:669~674.
[10] Vasanthan N,Shin I D,Tonelli AE. Macromolecules,1996,29: 263~267.
[11] Liu Y,Pellerin C. Polymer,2009,50:2601~2607.
[12] Bogdanov B G,Michailov M,Uzov C V,et al. J Polym Sci B:Polym Phys,1994,32:387~394.
[13] Bogdanov B G,Michailov M,Uzov C V,et al. Macromol Chem Phys,1994,195:2227~2231.
[14] Lin D W,Zhong Z,Tang Y R,et al. Chin Polym Sci,2014,32(9):1234~1242.
[15] Liu Y, Antaya H,Christian P. Polym Sci,2008,46:1903~1913.
[16] Yoon D Y,Ando Y,Rojstaczer S,et al. Macromol Symp,1991,50:183~189.
[17] Evans U R. Trans Faraday Soc,1945,41:365~374.

The Study on Morphology and Structure of Polyoxyethylene-Urea Inclusion Complex Prepared by Co-precipitation

WANG Na, YU Xiang* , ZHANG Xiao-jing, XIE Qing-qiao, ZHANG Peng-fei

(Department of Material and Chemical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: The inclusion complexes (ICs) is a topic of current interest in supramolecular chemistry. In this paper, urea was taken as host and PEO as guest, and the PEO-Urea-ICs (PEOUICs) with different ratio of PEO to Urea were prepared by using co-precipitation method. And then the morphology and structure of PEOUIC were systematically analyzed by utilizing DSC, XRD, SEM and POM. The results show that: firstly, hexagonal and tetragonal PEOUIC can be obtained by co-precipitation method. Secondly, tetragonal PEOUIC is formed when the mass ratio of PEO to Urea is lower than 1, while hexagonal PEOUIC is formed when the mass ratio of PEO to Urea is higher than 1. Thirdly, with increasing of Urea, the melting point of hexagonal PEOUIC increases firstly and then tends to be stable. Fourthly, tetragonal PEOUIC with huge spherulitic morphology can be observed, and hexagonal PEOUIC possesses hexagonal column morphology with protuberant centre.

Key words: Polyoxyethylene-Urea inclusion complex (PEOUIC); Crystal form; Melting point; Morphology