

嵌段共聚物 PVCH-*b*-PE-*b*-PVCH 的多重结晶行为*

王蔚茹 杨继敏 谢续明**

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

摘要 通过采用差示扫描量热仪(DSC)主要研究了结晶-非晶嵌段共聚物聚乙烯基环己烷-*b*-聚乙烯-聚乙烯基环己烷(PVCH-*b*-PE-*b*-PVCH)溶液结晶样品的熔融与非等温再结晶过程.探讨了溶液结晶样品中微相分离结构的形成对嵌段共聚物受限结晶的影响,并发现样品在熔融后的非等温结晶过程中出现了多重结晶峰.通过对嵌段共聚物有序、无序相形态下非等温结晶行为的研究,揭示了嵌段共聚物相形态与非等温多重结晶峰的关系,澄清了非等温多重结晶峰的形成原因.

关键词 结晶-非晶嵌段共聚物,非等温多重结晶,受限结晶,相形态

聚合物在受限条件下的结晶行为与其本体中的结晶行为有着显著不同^[1-4],而结晶-非晶嵌段共聚物中,结晶性聚合物嵌段在使嵌段共聚物体系的形态结构更为丰富的同时,也使嵌段共聚物体系表现出更为复杂的结晶行为^[5-9].嵌段共聚物体系的相形态与其受限结晶行为直接相关,相互影响、制约,并决定体系的最终形貌^[10-16].在相形态的影响下,结晶也受到空间受限(嵌段微区对结晶的空间限制作用)与末端受限(结晶链段在结晶过程中由于末端受到另一嵌段的固定和牵引,导致链段运动迁移能力受限并影响其结晶能力的受限方式)两方面的共同影响^[17].

嵌段共聚物的受限结晶行为中,3个基本温度是决定相形态和受限结晶行为的关键因素:有序-无序相转变温度(T_{ODT})、结晶嵌段的结晶熔融温度(T_m)和无定形嵌段的玻璃化转变温度(T_g).当体系的结晶熔融温度低于 T_{ODT} 和 T_g 时($T_{ODT} > T_g > T_m$),体系由微相分离的熔体冷却,首先非晶性嵌段的玻璃化将熔体的微相分离结构冻结,结晶性嵌段的结晶及熔融完全被限制在微相分离形成的纳米尺度有序结构中,由此形成的受限结晶称为硬受限^[18].嵌段共聚物体系由均相的熔体或溶液中结晶时,微相分离与结晶两要素互相竞争. Lotz等^[19,20]对一系列具有不同组成的聚氧乙烯-聚苯乙烯(PEO-*b*-PS)嵌段共聚物溶液浇铸结晶过程的研究中发现,尽管PS的玻璃化转变温度高于PE的熔点,但体系中的PEO结晶速率快,在形

态结构中占主导作用. Zhu等^[21]研究了PS-*b*-PEO熔体在不同过冷度条件下的结晶行为与相形态,结果表明体系的形态结构依赖于体系的微相分离,PEO嵌段的结晶和PS嵌段玻璃化三者间的竞争,而过冷度起到调节微相分离与结晶间竞争的作用.

聚乙烯基环己烷-*b*-聚乙烯-*b*-聚乙烯基环己烷(poly(vinylcyclohexane)-*b*-poly(ethylene)-*b*-poly(vinylcyclohexane)), PVCH-*b*-PE-*b*-PVCH)是一种结晶-非晶三嵌段共聚物.其中PVCH嵌段的玻璃化转变温度, T_g (PVCH) \approx 140°C;由聚丁二烯(PB)氢化而得的PE嵌段熔融温度相对较低, T_m (PE) < 110°C;嵌段共聚物体系 $T_{ODT} \approx$ 260°C. PE与PVCH嵌段间的相互作用参数 $\chi = 0.0002 \sim 0.06$ (27°C),体系有较强的相分离能力^[22]. Weimann等^[8]对PE-*b*-PVCH二嵌段共聚物的研究中发现,PVCH嵌段较高的玻璃化转变温度使PE嵌段的结晶受限在嵌段共聚物微相分离微区中,使PE组分的熔点大幅下降,且在不同结构的微相分离微区中PE嵌段的结晶温度发生改变. PVCH-*b*-PE-*b*-PVCH三嵌段共聚物由于PE嵌段两端被固定和拓扑空间受限,使样品的熔点和结晶度出现更明显地下降. Loo等^[23-25]对PE-*b*-PVCH嵌段共聚物的受限结晶行为进行了较为系统的研究.发现除了PVCH组分能够限制PE的结晶,PE嵌段的成核方式、结晶动力学也与体系的相形态结构密切相关,且不同的微相分离结构

* 2010-03-19 收稿, 2010-04-27 修稿;国家自然科学基金(基金号 20874056)及博士点基金(基金号 200800030047)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xxm-dce@mails.tsinghua.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10076

中 PE 显示不同的受限结晶行为. 本课题组在 PVCH-*b*-PE-*b*-PVCH 三嵌段共聚物的受限结晶方面进行了较为系统的研究^[26-28]. 通过调节溶剂与超临界二氧化碳的方法调控 PE 嵌段结晶与 PVCH 嵌段玻璃化间的竞争, 改变 PE 的结晶受限程度, 研究了不同受限状态下的 PE 结晶行为.

可见, PVCH-*b*-PE-*b*-PVCH 是研究嵌段共聚物体系的相形态及其受限结晶行为的理想体系. 溶液结晶过程及不同升温温度直接影响到嵌段共聚物体系的相形态, 这对 PE 嵌段的链段运动和结晶行为具有不同的影响作用. 因此, 本文通过对结晶-非晶嵌段共聚物不同相形态对应的结晶行为进行研究, 揭示相形态与嵌段共聚物非等温结晶行为的关系, 考察嵌段共聚物非等温结晶过程中的受限结晶情况.

1 实验部分

1.1 实验原料

结晶-非晶三嵌段共聚物 PVCH-*b*-PE-*b*-PVCH (VEV), 其化学结构式如图 1 所示, 美国 Dow 化学公司产品. 其总的重均分子量为 $M_w = 40000$, 其中 $M_w(\text{PE}) = 22000$, $M_w(\text{PVCH}) = 9000$, 多分散系数 $M_w/M_n < 1.10$. PE 组分的重量分数 $w_E = 0.55$, 其中非晶部分约占 10%.

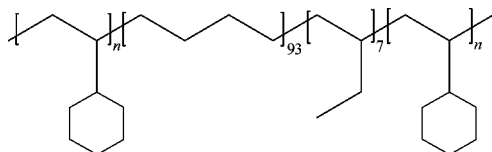


Fig. 1 Structural diagram of the PVCH-*b*-PE-*b*-PVCH triblock copolymer

1.2 嵌段共聚物溶液结晶样品的制备

120℃ 下将嵌段共聚物 VEV 溶解在对二甲苯中, 制备浓度为 1.8 wt% 的 VEV/对二甲苯溶液. 将溶液降温至 103℃ (该溶液结晶温度在前期工作中经优化实验设定) 并等温溶液结晶 3 h 后, 在比室温偏高的温度下倒入大量无水甲醇中沉淀, 经抽滤、清洗和干燥得到嵌段共聚物溶液结晶样品.

1.3 嵌段共聚物熔体结晶样品的制备

直接将嵌段共聚物 VEV 在控温热台上 220℃ 熔融压片后自然降至室温, 得到嵌段共聚物熔体结晶样品, 并用 DSC 表征及与溶液结晶样品进行比较.

1.4 差示扫描量热分析 (DSC)

利用差示扫描量热仪 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 进行熔融及非等温结晶过程分析. 仪器型号为岛津 DSC-60 型, 升温速率为 10 K/min, 升温范围一般为室温至 180℃, 氮气流速约为 40 mL/min.

1.5 原子力显微镜测试 (AFM)

通过原子力显微镜 (Atomic force microscopy, AFM) 观察嵌段共聚物样品的相形态. AFM 型号为 Shimadzu 9500. 测试条件, 室温, 采用轻敲模式 (tapping mode). 样品的制备方法是 VEV/对二甲苯溶液经溶液结晶后, 迅速将少量溶液在硅基板上旋转涂膜. 将所得薄膜样品在真空烘箱中干燥 48 h, 并在相应处理后用 AFM 观察其相形态.

2 结果与讨论

2.1 嵌段共聚物溶液结晶样品的非等温结晶

经过等温溶液结晶并通过沉淀方法得到的嵌段共聚物溶液结晶样品 (VEV solution crystallized sample) 与嵌段共聚物熔体结晶样品 (VEV melt crystallized sample, 虚线所示) 的熔融升温过程 DSC 曲线如图 2 所示. 与 VEV 熔体结晶样品的熔融温度 $T_m = 89.7^\circ\text{C}$ 相比, VEV 溶液结晶样品的熔融温度提高至 $T_m = 99.2^\circ\text{C}$. 此结果表明 VEV 溶液结晶样品, 在溶液结晶过程中, 由于 PVCH 嵌段在对二甲苯溶液中处于溶解状态, PVCH 嵌段对 PE 嵌段的结晶限制作用很小, 得到的 PE 晶体较为完善. 而 VEV 熔体结晶样品中, PE 嵌段的结晶发生在 PVCH 嵌段玻璃化转变温度以下, 因此其分子运动受到玻璃态 PVCH 嵌段的限制, 导致结晶受限并形成不够完善的 PE 晶体, 从而表现出较低的熔融温度.

VEV 溶液与熔体结晶样品升温至 180℃ (高于 PVCH 嵌段的玻璃化转变温度, $T_g(\text{PVCH}) \approx 140^\circ\text{C}$) 后的非等温再结晶过程 DSC 曲线亦如图 2 所示. 与 VEV 熔体结晶样品 (虚线所示) 相比, VEV 熔体结晶样品熔融后的非等温结晶过程中只出现 T_c 为 60.8℃ 的唯一结晶峰, 而 VEV 溶液结晶样品则出现了双重结晶峰, 同时具有 T_c 为 60.7℃ 与 65.9℃ 两个非等温结晶峰. 由于 VEV 熔体结晶样品的受限结晶行为, 并由我们以往的研究结果^[9-11], 可以初步认定 $T_c = 60.7^\circ\text{C}$ 的低温结晶峰是 PE 嵌段完全受限于玻璃态 PVCH 嵌段的完全受限结晶峰.

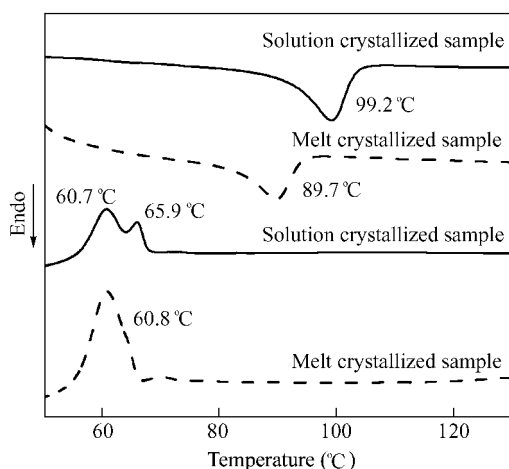


Fig. 2 DSC curves of the VEV solution crystallized sample after solution crystallization (real line) and VEV melt crystallized sample (dashed line) in the heating process, and the corresponding cooling process after heating to 180°C

由过冷度 $\Delta T = T_m^0 - T_c$ 可知, T_c 越低则表明结晶所需的过冷度越大, 结晶需要的驱动力则越大, 即样品的结晶能力越差. VEV 溶液结晶样品的再结晶过程出现了双重结晶峰, 应与受限程度不同的分子链的结晶行为有关.

为了探讨该双重结晶峰的形成原因, 我们将 VEV 溶液结晶样品升温至较低的 130°C. 由于此温度低于 T_g (PVCH), 在此温度下 PE 嵌段的结晶熔融, 而 PVCH 嵌段仍冻结着维持了其原有形态. 在 130°C 保温 5 min 后的非等温再结晶过程 DSC 曲线如图 3 所示. 与升温至较高温度 180°C (T_g (PVCH) 以上) 后的非等温再结晶过程相比较, 双重结晶峰依然出现, 其 $T_c = 60.3^\circ\text{C}$ 的低温结晶峰和 $T_c = 65.0^\circ\text{C}$ 的结晶峰与升温至 180°C 后再结晶过程中的 T_c 分别为 60.7°C 和 65.9°C 的两结晶峰一一对应, 但可以明显看出 $T_c = 65.0^\circ\text{C}$ 的结晶峰变得很大, 而低温结晶峰却变得很小. 由于此时的升温温度低于 T_g (PVCH), PVCH 嵌段一直处于冻结的玻璃态, 仍保留着溶液结晶后的状态而未发生链段运动. 而在溶液结晶过程中, PE 嵌段的结晶优先于 PVCH 嵌段的玻璃化转变, PE 嵌段自由结晶、聚集, 同时引发了 PVCH 嵌段的聚集, 使 PE 与 PVCH 嵌段在溶液中形成了初步的微相分离结构, 在甲醇中的沉淀过程则将此相形态固定下来. 嵌段共聚物在溶液结晶过程中形成的相结构如图 3 中的插图所示. 从该 AFM 的相图中可以明显看出, 此时的相结构有序程度较低. 因此, 在升温至 130°C 后, 由于 PVCH 微区仍冻结,

PE 嵌段的熔融和再结晶均发生在被 PVCH 所固定的自己的微区中, 熔融后 PE 嵌段仍保持在自己的微区中的聚集, 使再结晶时易重新形成较规整的排列并结晶. 所以, 此过程中最主要的结晶峰, 即 $T_c = 65.0^\circ\text{C}$ 的结晶峰对应于溶液结晶后形成的有序度较低的嵌段共聚物初步微相分离结构下 PE 嵌段的部分受限结晶. 但由于 PE 链末端运动会受 PVCH 嵌段的束缚, 这部分的受限结晶对应于此时 $T_c = 60.3^\circ\text{C}$ 的低温结晶峰, 故此时 $T_c = 65.0^\circ\text{C}$ 的结晶峰大, 而 $T_c = 60.3^\circ\text{C}$ 的受限结晶峰小. 当升温至 PVCH 嵌段的 T_g 以上 (180°C) 时, PVCH 嵌段的链段运动使原有相形态发生调整, PVCH 嵌段的链段运动破坏了溶液结晶过程中形成的初步微相分离结构, PE 链段熔融后不再能保持在原有微区中的高度聚集状态. 再度降温结晶时, PVCH 嵌段首先冻结, 然后 PE 嵌段开始结晶, 此时末端受限于 PVCH 嵌段的效应使得 PE 嵌段的结晶大部分成为完全受限结晶, 因此其 $T_c = 60.7^\circ\text{C}$ 的结晶峰变大, $T_c = 65.9^\circ\text{C}$ 结晶峰减小.

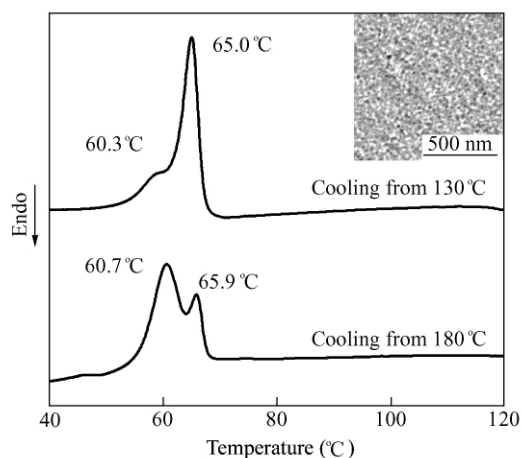


Fig. 3 DSC thermograms of the VEV solution crystallized sample after heating to 130°C and 180°C in the cooling process

The insert shows the typical AFM phase image of the film of VEV solution crystallized sample after solution crystallization

2.2 非等温多重结晶峰及分析

为进一步考察嵌段共聚物 VEV 溶液结晶样品的非等温再结晶行为, 将升温温度进一步提高至 260°C 达到嵌段共聚物体系的有序-无序相转变温度 T_{ODT} (260°C) 后再以 10 K/min 的降温速度降至室温, 此非等温结晶过程, 即直接降温实验 (direct cooling experiment) 的 DSC 曲线如图 4 所示. 图中观察到多重结晶峰现象, 并出现了三重结

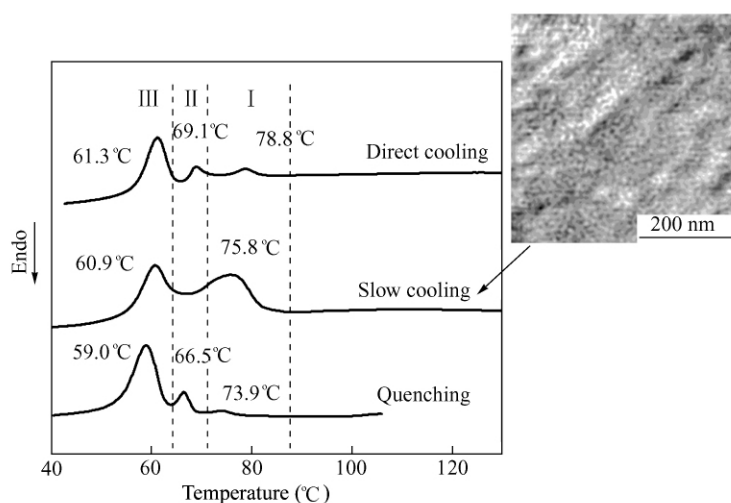


Fig. 4 DSC thermograms of the direct cooling experiment, the slow cooling experiment and the quenching experiment of the VEV solution crystallized sample after heating to 260°C in the cooling process

The insert shows the typical AFM phase image of the film of VEV solution crystallized sample after slow cooling experiment

晶峰.

为便于区分,将此非等温结晶过程分为3个区域.如图4所示,首先出现的高温结晶峰 $T_c = 78.8^\circ\text{C}$,将此温度区域称为区域I,此区域中的结晶峰(结晶峰I)所对应的结晶温度称为 T_{cI} ;其次,在 $T_c = 69.1^\circ\text{C}$ 出现的结晶峰所在温度范围称为区域II,结晶峰II所对应的结晶温度为 T_{cII} ;低温结晶峰(结晶峰III)出现在 $T_c = 61.3^\circ\text{C}$,此温度范围与结晶温度相应称为区域III和 T_{cIII} .由于其结晶温度低于具有类似分子量的PE均聚物的结晶温度($T_c(\text{homo-PE}) = 101^\circ\text{C}$),所以3个结晶峰均为PE嵌段的受限结晶峰,并且区域I至区域III中结晶温度由高至低,PE嵌段的结晶受限程度也逐渐加大.

为深入分析嵌段共聚物有序、无序相形态下的非等温结晶过程,分别设计了缓慢降温实验与淬冷实验进行对比.首先将VEV溶液结晶样品升温至 260°C 后,以 10 K/min 的降温速度首先降温至 220°C (高于 $T_g(\text{PVCH})$,而低于 T_{ODT}),并保温 30 min ,使VEV的有序相形态,即微相分离有序结构发展地较为完全.此非等温结晶过程DSC曲线如图4中缓慢降温实验曲线(slow cooling experiment)所示.并且在缓慢降温实验后,嵌段共聚物薄膜形成有序的层状微相分离结构,如图4的插图中AFM相图所示.与直接降温实验非等温结晶过程比较,可以明显观察到高温结晶峰I变

大,峰面积增加,表明嵌段共聚物的有序相形态极大地促进了结晶峰I处的结晶,即受限程度较小的部分受限结晶.由于结晶峰I变大,区域II中的结晶峰II受到掩盖,图中标注的峰值温度(75.8°C)应为两结晶峰的合峰峰值温度.

在淬冷实验中将VEV溶液结晶样品在 260°C ($\approx T_{ODT}$)退火后首先以 90 K/min 的速率迅速淬冷至 120°C (低于 $T_g(\text{PVCH})$),保留嵌段共聚物的无序相形态,再以 10 K/min 继续降温进行非等温再结晶过程,如图4中淬冷实验曲线(quenching experiment)所示.从DSC曲线上同样可以观察到,变化最大的仍为高温结晶峰I,其不但明显变小,接近消失,在峰值温度 T_{cI} 上也较直接降温曲线的 T_{cI} (78.8°C)大幅下降至 73.9°C ,这更加证明了结晶峰I与有序相形态的对应关系.此外,淬冷实验中的结晶峰II与结晶峰III也在峰值温度上(T_{cII} 和 T_{cIII})较直接降温实验有不同幅度的下降.这是由于在淬冷实验中,嵌段共聚物体系由无序相形态直接进入PVCH嵌段的玻璃态,使PE嵌段的结晶完全发生在PVCH玻璃化转变后,受限程度加强, T_{cII} 和 T_{cIII} 降低,所对应结晶峰增大.

嵌段共聚物形成的微相分离有序相形态,促进了PE嵌段的聚集,使PE嵌段易于结晶^[29],因此对应的结晶温度(T_{cI})较高.缓慢降温实验促进了微相分离有序结构的发展,结晶峰I变大;而

淬冷实验保留了嵌段共聚物的无序相形态,使结晶峰 I 减小接近消失.因此,结晶峰 I 对应于 PE 嵌段在嵌段共聚物有序相形态下的部分受限结晶.从末端受限的角度分析,在微相分离结构微区界面部分(如图 5),与 PVCH 嵌段直接共价连结的 PE 嵌段两端均受到已进入玻璃态的 PVCH 嵌段的限制,运动能力大幅下降,难以结晶,受限程度最高,对应结晶峰 III;而 PE 微区中间,PE 嵌段的部分链段较为自由,受限程度相对较低,结晶峰 I 即对应此部分受限结晶.

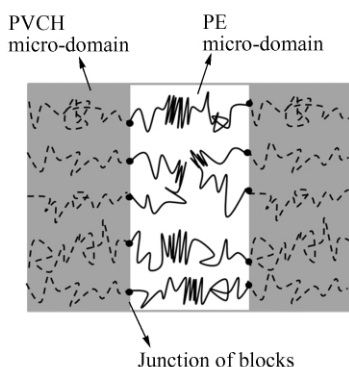


Fig. 5 Schematic diagram of the confined crystallization of PE blocks in the ordered phase structure (lamellar microphase separation)

在 VEV 溶液结晶样品升温至 260℃ 后的直接降温实验中, PVCH 嵌段有较长时间保持在其 T_g 以上,链段运动使 PVCH 嵌段逐渐调整并充分聚集,从而形成有序与无序相形态并存的状态,成为在此非等温结晶过程中出现三重结晶峰的原因.此外,在图 4 中还观察到直接降温实验及缓慢降温、淬冷实验中结晶峰 III 在大小上未有明显的变化,都很大.由末端受限理论,在有序或无序相形态下均存在 PE 与 PVCH 嵌段连结点附近的 PE 嵌段完全受限结晶,与实验结果相符,也与以往本课题组及其它相关研究结果一致,对末端受限理论的有效性也提供了支持.

重新考虑图 2 中 VEV 熔体结晶样品只出现唯一非等温结晶峰的原因.由于 VEV 熔体结晶样品未经历溶液结晶过程,其相形态完全由 PVCH

嵌段主导, PE 嵌段始终在 PVCH 嵌段链段运动的驱使下处于无序状态,因此只出现了对应完全受限结晶的低温结晶峰.此外, VEV 熔体结晶样品在升温至 260℃ 后的直接降温 and 缓慢降温实验中仍只出现了唯一的低温结晶峰,表明有序相形态的形成与溶液结晶后形成的具有初步微相分离结构但有序度较低的相形态向有序相形态的转变有关,这为研究嵌段共聚物的相转变及受限结晶提供了新的依据.

3 结论

考察了结晶-非晶型嵌段共聚物 PVCH-*b*-PE-*b*-PVCH 经对二甲苯溶液中恒温结晶后得到的溶液结晶样品的熔融与非等温结晶过程.实验发现,与嵌段共聚物本体熔融后自然降温得到的熔体结晶样品不同,溶液结晶样品不但表现出较高的熔融温度,而且在非等温结晶过程中出现了多重结晶峰.在溶液结晶过程中,由于嵌段共聚物质中的 PVCH 非晶嵌段被有效溶胀,使 PE 嵌段的受限程度降低,形成更为完善的 PE 晶体,从而出现更高的熔融温度.同时, PE 嵌段的结晶还引起 PE 与 PVCH 两嵌段的分别聚集,并形成初步的微相分离结构.在此有序程度较低的初步微相分离结构中, PE 链段更易重排并结晶,因此形成结晶温度稍高的部分受限结晶峰——结晶峰 II,及同样出现在熔体结晶样品中的完全受限结晶峰——低温结晶峰 III.在缓慢降温实验与淬冷实验的对比中得出,高温结晶峰 I 与嵌段共聚物的微相分离有序相形态密切相关,有序相结构的形成促进了 PE 嵌段的聚集,其结晶能力加强,使 PE 能够在小的过冷度下结晶.从末端受限的角度分析,低温结晶峰 III 为有序、无序相形态下在两嵌段连结点附近的 PE 嵌段末端完全受限限于玻璃态的 PVCH 嵌段形成的完全受限结晶峰,而结晶峰 II 和结晶峰 I 则分别对应于溶液结晶后形成的初步微相分离结构和较完善的微相分离有序相形态下处于 PE 微区中部的 PE 嵌段部分受限结晶峰.

REFERENCES

- 1 Liu Zhan(刘焜), Wang Weiru(王蔚茹), Gao Yanfang(高彦芳), Xie Xuming(谢续明). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报) 2006, (1):26~31
- 2 Qiao Congde(乔从德), Jiang Shichun(蒋世春), Ji Xiangling(姬相玲), An Lijia(安立佳), Jiang Bingzheng(姜炳政). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报) 2006, (8):964~969
- 3 Yu Peiqian(于佩潜), Li Hongsheng(李洪胜), Wang Zhen(王震), Xie Xuming(谢续明), Bates Frank S. *Chemical Journal of Chinese University* (高等学校化学学报) 2005, (3):583~585
- 4 Zhang Fengbo(张凤波), Yu Peiqian(于佩潜), Xie Xuming(谢续明). *Journal of Functional Polymers* (功能高分子学报) 2008, 21(4):452~462
- 5 Zhu L, Calhoun B H, Ge Q, Quirk R P, Cheng S Z D, Thomas E L, Hsiao B S, Yeh F, Liu L Z, Lotz B. *Macromolecules* 2001, 34:1244~1251
- 6 Zhu L, Mimnaugh B R, Ge Q, Quirk R P, Cheng S Z D, Thomas E L, Lotz B, Hsiao B S, Yeh F J, Liu L Z. *Polymer* 2001, 42:9121~9131
- 7 Chen H L, Hsiao S C, Yamauchi K, Hasegawa H, Hashimoto T. *Macromolecules* 2001, 34:671~674
- 8 Weimann P A, Hajduk D A, Chu C, Chaffin K A, Brodil J C, Bates F S. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1999, 37:2053~2068
- 9 Ho R M, Chiang Y W, Lin C C, Huang B H. *Macromolecules* 2005, 38:4769~4779
- 10 Zhu L, Cheng S Z D, Calhoun B H, Ge Q, Quirk R P, Thomas E L, Hsiao B S, Yeh F J, Lotz B. *J Am Chem Soc* 2000, 122:5957~5967
- 11 Hong S, Yang L Z, Macknight W J, Gido S P. *Macromolecules* 2001, 34:7009~7016
- 12 Loo Y L, Register R A, Adamson D H. *Macromolecules* 2000, 30:8361~8366
- 13 Loo Y L, Register R A, Adamson D H. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 2000, 38:2564~2570
- 14 Zhu L, Cheng S Z D, Calhoun B H, Ge Q, Quirk R P, Thomas E L, Hsiao B S, Yeh F J, Lotz B. *Polymer* 2001, 42:5829~5838
- 15 Hamley I W, Fairclough J P A, Ryan A J, Bates F S, Town-Andrews E. *Polymer*, 1996, 37:4425~4429
- 16 Hamley I W, Fairclough J P A, Terrill N J, Ryan A J, Lipic P M, Bates F S, Towns-Andrews E. *Macromolecules*, 1996, 29:8835~8843
- 17 Zhang Fengbo(张凤波), Yu Peiqian(于佩潜), Xie Xuming(谢续明). *Research Progress in Confined-Crystallization of Block Copolymers (嵌段共聚物受限结晶研究进展)*. In: *Progress and Frontiers of Polymer Science(高分子科学前沿与进展)*, Vol 2 (II册). Beijing(北京): Science Press(科学出版社) 2009. 207~213
- 18 Sun Y S, Chung T M, Li Y J, Ho R M, Ko B T, Jeng U S, Lotz B. *Macromolecules* 2006, 39:5782~5788
- 19 Lotz B, Kovacs A J. *Kolloid Z Z. Polym*, 1966, 209:97~114
- 20 Lotz B, Kovacs A J, Bassett G A, Keller A. *Kolloid Z Z. Polym*, 1966, 209:115~128
- 21 Zhu L, Chen Y, Zhang A Q, Calhoun B H, Chun M S, Quirk R P, Cheng S Z D, Hsiao B S, Yeh F J, Hashimoto T. *Phys Rev B*, 1999, 60:10022~10031
- 22 Gehlsen M D, Bates F S. *Macromolecules*, 1994, 27:3611~3618
- 23 Loo Y L, Register R A, Ryan A J. *Phys Rev Lett* 2000, 84:4120~4123
- 24 Loo Y L, Register R A, Ryan A J, Dee G T. *Macromolecules* 2001, 34:8968~8977
- 25 Loo Y L, Register R A, Ryan A J. *Macromolecules* 2002, 35:2365~2374
- 26 Yu P Q, Li H S, Wang Z, Xie X M, Bates F S. *Chem J Chinese U* 2005, 26:583~585
- 27 Yu P Q, Xie X M, Wang T, Bates F S. *J Appl Polym Sci* 2006, 102:2584~2589
- 28 Yu P Q, Xie X M, Wang Z, Li H S, Bates F S. *Polymer* 2006, 47:1460~1464
- 29 Chen Y F, Zhang F B, Xie X M. *Polymer* 2007, 48:2755~2761

MULTIPLE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF BLOCK COPOLYMER PVCH-*b*-PE-*b*-PVCH

WANG Weiru , YANG Jimin , XIE Xuming

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

Abstract The melting and non-isothermal melt-recrystallization behaviour of poly(vinylcyclohexane)-*b*-poly(ethylene)-*b*-poly(vinylcyclohexane) (PVCH-*b*-PE-*b*-PVCH) solution crystallized sample ,which was obtained after isothermal solution crystallization ,were investigated by means of DSC. It was found that different with the PVCH-*b*-PE-*b*-PVCH melt crystallized sample ,the solution crystallized sample possessed a higher melting temperature in the heating process and multiple crystalline peaks in the non-isothermal melt-recrystallization process. In the solution crystallization step of the solution crystallized sample ,due to the dissolution of PVCH blocks in *p*-xylene the extent of the PE confined crystallization is reduced ,forming more perfect PE crystals , and thus the melting temperature is higher than that of the melt crystallized sample. On the same time ,the crystallization of PE blocks in solution also causes respective aggregation of PE and PVCH blocks ,accordingly an initial microphase-separated structure is formed. The segment mobility of PE blocks is relatively improved in the initial microphase-separated structure ,resulting in the partially confined crystalline peak —— crystalline peak II and the completely confined crystalline peak at low temperature —— crystalline peak III. From the comparison of the slow cooling experiment and the quenching experiment ,it was found that crystalline peak I at high temperature related to the microphase-separated ordered structure of the block copolymer. The formation of the ordered structure induces the further aggregation of PE blocks ,improving the PE crystallization ,and thus PE blocks could crystallize at the high temperature. The confined crystallization behavior of the block copolymer is influenced by the microphase-separated structures of the block copolymer ,resulting in non-isothermal multiple crystalline peaks of the PVCH-*b*-PE-*b*-PVCH solution crystallized sample. The corresponding relation between the phase structures and the multiple crystalline peaks was discussed ,and the formation reason of the non-isothermal multiple crystalline peaks was further clarified.

Keywords Crystalline-noncrystalline block copolymer , Non-isothermal multiple crystallization , Confined crystallization , Phase structures