

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2023.0314

PE-g-PMMA 的结晶驱动溶液自组装行为

——侧链对片晶形貌的调控

龚 宁, 韩 鑫, 司晓雯, 姜晨曦, 穆景山*

(宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 以多羟基功能化的聚乙烯(PE₂₁₄-g-OH₄)为初始聚合物, 通过原子转移自由基聚合(ATRP)方法合成了一系列以聚乙烯为主链, 以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为侧链的无规接枝聚合物(PE₂₁₄-g-PMMA₆₀、PE₂₁₄-g-PMMA₁₂₀、PE₂₁₄-g-PMMA₃₀₀), 并借助 FTIR、DSC、TGA 对其结构进行表征. 溶液自组装研究表明, 在甲苯中, 聚合物 PE₂₁₄-g-PMMA₁₂₀ 在聚乙烯结晶驱动下先形成厚度约为 8 nm 的单层小片晶, 随后融合成厚度不变、直径约为 2 μm 的椭圆形单层片晶; 若缩短 PMMA 侧链长度, 依然会形成单核片晶结构, 但其厚度增大至 10 nm; 若增加 PMMA 侧链长度, 片晶结构则由单核变为多核, 与此同时, 其厚度减小至 5 nm. 在上述多核片晶的甲苯溶液中加入不良溶剂(二甲基甲酰胺, DMF), 片晶的壳层收缩会导致其结构由多核重新转变为单核.

关键词: 聚乙烯; 接枝聚合物; 溶液自组装; 结晶驱动

中图分类号: TQ328.9

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2024) 03-0113-08

嵌段聚合物结晶驱动自组装是以结晶为主要驱动力, 在溶液或者熔体中自组装出多种纳米结构的手段. 结晶驱动自组装克服了传统自组装中尺寸难以控制的缺陷, 能制备出形貌和尺寸可控的纳米结构, 在纳米反应器、纳米模板、药物负载、药物缓释等领域中展现出非凡的应用潜力^[1-9]. 20 世纪 60 年代, Lotz 等^[10]首次在溶液中利用结晶性嵌段聚合物制备了单层及多层的聚合物片晶, 并揭示了片晶的生长机理. 此后, 更多结晶嵌段聚合物的自组装被大量报道. Ian Manners 课题组^[11]通过结晶驱动自组装方法以 PFS-*b*-P2VP 聚合物制备了柱状胶束, 并研究了胶束形态与分子量、溶剂等因素的关系; Lyu 等^[12]利用聚合物 PEO-*b*-PMPCS (E₄₅M_x)成功制备出了立方晶; Wang 等^[13]从溶液中生长出双晶聚(3-丁基噻吩)-*b*-聚乙烯(P₃BT-*b*-PE)BCP 的菱形单晶, 并验证了单晶 P₃BT-PE-P₃BT 的三明治结构, 中间层为 PE 晶体, 两面覆盖 P₃HT 晶

体. Wang 等^[14]使用 PM-PAA 在稀释 DMF 溶液中制备出尺寸可控的片晶. 目前, 特殊结构嵌段聚合物的结晶驱动自装是自组装领域的研究热点^[15]. 迄今, 人们已合成了两嵌段、三嵌段、线型、树枝状、超支化等多种结构的嵌段共聚物, 也通过温度、溶剂等调控方式制备了线、片、柱等多种纳米结构, 逐步形成并完善了结晶驱动自装理论^[16-30]. 然而由于当前研究中所选嵌段聚合物的结晶能力太强, 并且影响嵌段聚合物自组装形态的重要因素较多, 例如不同嵌段间的不相容性等, 在结晶驱动自组装中所扮演的角色未能有较好的体现.

本文合成了以聚乙烯为主链、聚甲基丙烯酸甲酯为侧链的接枝聚合物, 通过侧链链长调控主链聚乙烯的结晶性, 削弱了聚乙烯结晶在自组装中的影响, 还较为系统地研究了聚甲基丙烯酸甲酯与溶剂的亲-疏作用与聚乙烯结晶驱动作用的竞争机制, 完善了结晶驱动自装的相关理论, 并提出了

收稿日期: 2023-03-15.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 宁波市自然科学基金(2019A610149).

第一作者: 龚宁, 硕士研究生, 主要研究方向: 聚乙烯基嵌段聚合物的溶液自组装. E-mail: gningly@163.com

*通信作者: 穆景山, 博士, 主要研究方向: 嵌段聚合物的自组装. E-mail: mujingshan@nbu.edu.cn

接枝聚乙烯在溶液中结晶驱动自组装的机制.

1 实验

1.1 原料

实验室自制多羟基功能化聚乙烯(PE-g-OH₄)^[31], 数均相对分子质量 $M_n \approx 6000$, 相对分子质量分布 $M_w/M_n \approx 3.0$. α -溴异丁酰溴(J & K Scientific 公司); 三丙胺(Aldrich 公司), 利用 CaH₂ 干燥后减压蒸馏精制; 二苯醚(J&K Scientific 公司); 甲醇(国药公司); 无水溴化铜(J&K Scientific 公司); 五甲基二乙烯三胺(PMDETA) (J&K Scientific 公司); 四氢呋喃(国药公司); 甲苯(国药公司); 甲基丙烯酸甲酯(MMA) (J&K Scientific 公司), 利用 CaH₂ 干燥后减压蒸馏精制.

1.2 样品制备

1.2.1 接枝聚合物的合成

将多羟基末端聚乙烯(PE-g-OH₄)溶于甲苯, 加入 α -溴异丁酰溴, 在室温下进行酯化反应. 结束后倒入冰甲醇中析出, 过滤、洗涤、低温干燥获得大分子引发剂 PE₂₁₄-g-Br. 将大分子引发剂溶解在二苯醚中, 按照大分子引发剂与甲基丙烯酸甲酯单体 1:1、1:2、1:5 的质量比分别加入不同质量的甲基丙烯酸甲酯单体进行冷冻循环去除氧气, 加入催化剂(CuBr₂/PMDETA/DMF), 70 °C 反应 8 h 后倒入冰甲醇中析出, 过滤、洗涤、干燥后, 以四氢呋喃抽提 24 h 除去 PMMA 均聚物, 再过滤、洗涤、低温真空干燥后得到接枝聚合物 PE₂₁₄-g-PMMA_n.

1.2.2 接枝聚合物的溶液自组装

取 0.1 mg 聚合物混入 10 mL 甲苯于 20 mL 瓶中, 然后将瓶子置于 95 °C 油浴锅中搅拌加热 6 h, 得到澄清透明的溶液. 使用预热好的滴管取少量

溶液快速滴加到 40 °C 的另外一个油浴锅中恒温保存. 对于聚合物在混合溶剂中的自组装, 取 0.1 mg 聚合物混入 6.6 mL 甲苯及 3.3 mL DMF, 在 95 °C 下搅拌溶解 6 h, 使用预热好的滴管取少量溶液快速滴加到 40 °C 油浴锅中恒温保存.

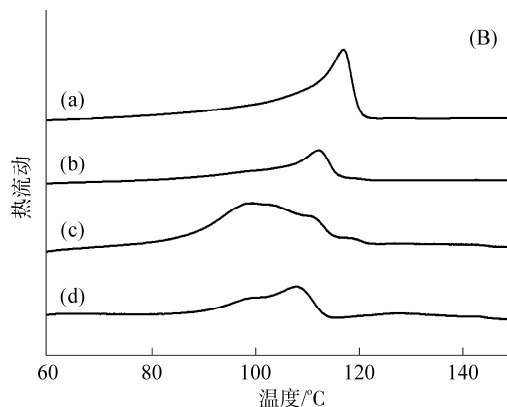
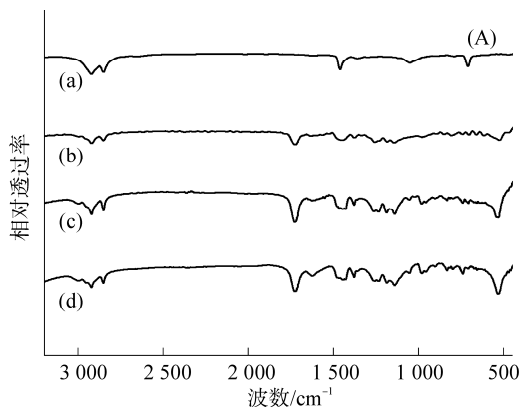
1.3 测试与表征

傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), Thermo Fisher Nicolet 6700 型, 美国. 差式扫描量热仪(DSC), Perkin-Elmer Pyris-1 型, 美国, 升温速率 10 °C·min⁻¹. 热重分析仪(TGA), Perkin-Elmer 型, 美国, 升温和降温速率均为 10 °C·min⁻¹. 透射电子显微镜(TEM), 日立 H7650 型, 日本, 加速电压为 80 kV. 原子力显微镜(AFM), Agilent Technologies 5500 Scanning Probe Microscope, 美国. Zeta 电位仪, ZEN 3700 型, 英国.

2 结果与讨论

2.1 接枝聚合物的表征

由于接枝后聚合物溶解度非常小, 无法进行 ¹H-NMR 测试, 因此采用 FTIR、TGA 和 DSC 三种手段对聚合物进行综合表征. 聚合物经过抽提, 已经完全去除了 PMMA 的均聚物. 可从图 1(A)中看到 1730 cm⁻¹ 处的酯基峰从(a)到(d)表现为从无到有, 逐渐变大, 其表明接枝的 MMA 数量不断增多. 在图 1(D)中, (a)表明聚乙烯的分解温度为 420~500 °C, 另外 3 种非等间距接枝共聚物中 PMMA 在 300~400 °C 分解; 计算它们失重比例, 分别是 53:47、66:34、84:16, 与最初设计化学组成相符, 表明成功合成了无规 (b)PE₂₁₄-g-PMMA₆₀、(c)PE₂₁₄-g-PMMA₁₂₀、(d)PE₂₁₄-g-PMMA₃₀₀. 图 1(B)和(C)表明, 随 PMMA 链长增加, 聚合物熔融焓、熔融温度、结晶温度均下降. 其中, 3 种聚合物各表征数据见表 1.



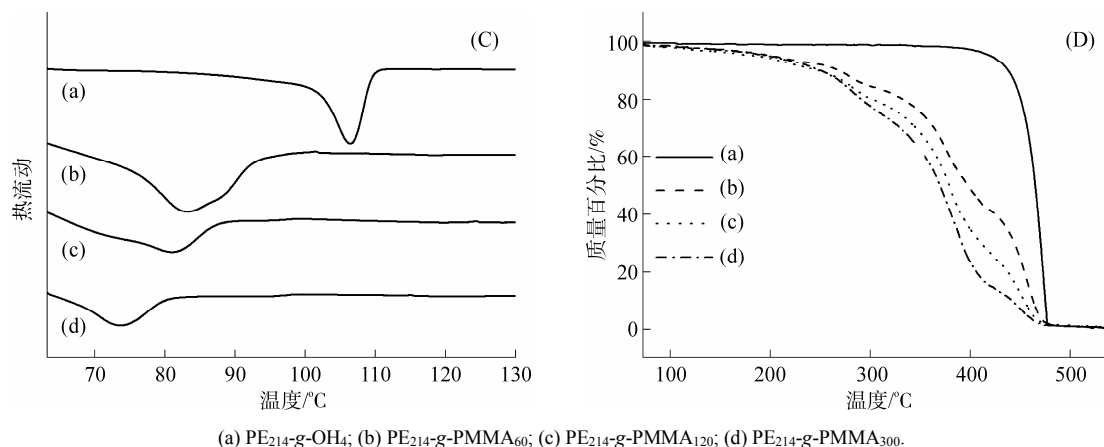


图 1 (A) FTIR 光谱图; (B) 聚合物本体 DSC 图; (C) 聚合物本体 DSC 图; (D) TGA 分析谱图

表 1 3 种聚合物的各表征数据

样品	PE/PMMA [*]	$M_n/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H(\text{PE})/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\chi_c/\%$
PE ₂₁₄ -g-OH ₄ (a)	100/0	6 000	116.9	106.3	91.9	31.4
PE ₂₁₄ -g-PMMA ₆₀ (b)	47/53 ($\approx 1:1$)	n.d.	112.2	83.0	27.5	20.0
PE ₂₁₄ -g-PMMA ₁₂₀ (c)	34/66 ($\approx 1:2$)	n.d.	110.2	80.8	13.0	13.2
PE ₂₁₄ -g-PMMA ₃₀₀ (d)	16/84 ($\approx 1:5$)	n.d.	108.1	73.5	4.5	10.1

注: *为质量比; 样品右下角数字角标表示 PE 和 PMMA 的结构单元数; T_m 、 T_c 、 ΔH 、 χ_c 分别表示聚合物本体的熔融温度、结晶温度、焓值以及计算所得聚乙烯的结晶度; “n.d.” 表示未检出。

2.2 接枝聚合物的溶液自组装

2.2.1 温度对接枝聚合物结晶驱动自组装的影响

接枝聚合物在本体中的 DSC 测试结果表明, PMMA 侧链不仅会降低聚乙烯主链的 T_m 和 T_c , 还会显著降低聚合物结晶度. 一般结晶度变化反映的是 PE 分子链排列进晶格能力, 取决于过冷度(能量条件)和分子链的柔顺性(结构条件). 随着侧链长度增加, 聚乙烯主链的规整度降低, 分子柔顺性降低, 所以 b、c、d 的结晶度依次降低.

如图 2(A)所示, 借助溶液 DSC, 测得 PE₂₁₄-g-PMMA₁₂₀ 在甲苯中的结晶温度和熔融温度分别为 41 °C 和 78 °C. 与本体对比(表 1), 溶液中的结晶温度和熔融温度明显下降, 原因是溶剂小分子的塑化作用. 我们将聚合物溶液冻干制样, 并通过 TEM 表征不同温度下甲苯溶液中聚合物的形貌. 研究表明, 聚合物在高温甲苯(95 °C)中呈现出无定形状态(图 2(B)), 而在 40 °C 等温结晶后形成了片层结构, 该片层结构呈现椭圆形, 长轴约为 2 μm , 短轴约为 1 μm (图 2(C)).

为表征聚合物在溶液降温过程中的尺寸变化, 实验使用 DLS 记录了聚合物溶液从高温降到各温

度时胶束的尺寸, 如图 2(D)所示. 在高温时, 溶液中只存在 1 nm 左右的单峰; 随着温度下降, 出现了 10 nm 左右的单峰; 直到温度降至 40 °C(结晶温度为 41 °C), 1 nm 和 10 nm 左右的峰均消失, 并在 100~1 000 nm 出现单峰. 结合 TEM 测试结果, 分析认为粒径 1 nm 附近峰是单聚体峰, 10 nm 附近峰为胶束峰, 粒径为 100~1 000 nm 的峰是片层结构. 95 °C 的聚合物溶液中仅有单聚体存在, 在降温到 80 °C 后出现大量小胶束, 随着温度降低, 小胶束占比逐渐增加. 在 40 °C 时, 单聚体和小胶束突然消失, 原因是 40 °C 已经在该聚合物结晶温度之下, 小胶束结晶形成片晶结构. 与 TEM 图像互相印证, 可以判断出 40 °C 的团聚体是图 2(C)中的片层结构, 且片层结构是在极短时间内形成, 并可以推测该片层结构是由小胶束瞬间结晶后融合而成. 值得注意的是, DLS 中测得的尺寸与 TEM 测得的尺寸相比存在较大偏差, 原因是该结构并非标准球形, 因此 DLS 测得结果有较大偏差.

如图 3 所示, 等温结晶 10 min 时, 可以看到片晶是由大量小晶体堆砌而成的多核片晶, 而到 4 h 后, 小片晶消失, 仅留下完整的大片晶. 椭圆片晶

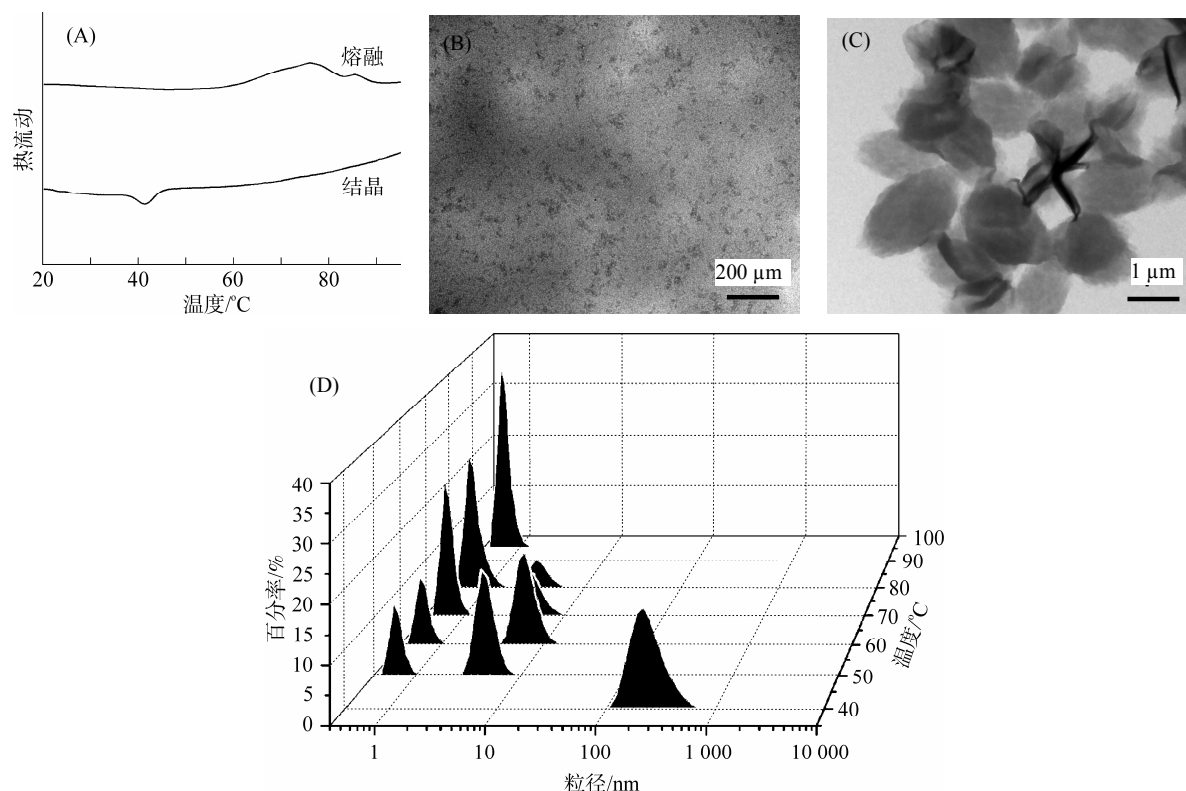


图2 (A) 溶液 DSC 曲线; (B)和(C)为 $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{120}$ 在 95 °C 和 40 °C 温度下等温结晶的 TEM 形貌图; (D) 聚合物在各温度进行等温时的粒度及分布图

是三明治结构,中间是聚乙烯片晶,而两边还有非晶的 PMMA 层,前人研究已经证明了此点.在甲苯中,PMMA 侧链的溶度参数与甲苯更接近,但由于聚乙烯链的强结晶作用,结晶才是自组装的主要驱动力.我们这里揭示了一种不常见的片晶形成机制,接枝聚乙烯的结晶驱动自组装先由胶束和单体在降温瞬间形成由大量小晶体堆砌而成的多核片晶,随后在保温过程中小晶核逐步融合,最后形成单核大片晶.聚乙烯形成椭圆片晶的行为已经被之前的研究者^[32]所报道,椭圆片晶是 PE 均聚物在劣溶剂中形成的典型单晶形貌,晶面弯曲是由于 PE 在不良溶剂中结晶生长时,当晶面铺展

速率接近边界扩展速率时,平面来不及铺满晶格,产生了分子水平上粗糙的弯曲表面^[33-34].

2.2.2 接枝长度对接枝聚合物结晶驱动自组装的调控

在此种接枝聚合物中,聚乙烯主链是结晶驱动的关键,侧链引入破坏了聚乙烯链的规整度,成为调控聚乙烯结晶的重要因素.为明确侧链的作用,实验中通过调整侧链长度来调控聚乙烯的结晶能力,并研究其结晶驱动自组装行为.

如图4所示,使用 TEM 和 AFM 对等温结晶的形貌进行表征.可以清楚地看到, $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{60}$ 以及 $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{120}$ 均为单核片晶,而 $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{300}$ 则是多核片晶.随着侧链长度增加,片晶大小没有发生变化,但厚度则随侧链长增加而降低.在甲苯中,PMMA 侧链是亲溶剂链,位于片层表面,溶剂化作用明显,随链长增加,表层 PMMA 分子间斥力增大,造成小片晶不能完美融合成大片晶.从图4(C)可以清晰看到椭圆片晶里有众多微晶片.由于聚乙烯结晶时的典型形貌是片晶,在本实验中影响片晶厚度的因素主要是侧链斥力,侧链越长,其斥力越大,造成主链结晶形成的片晶越

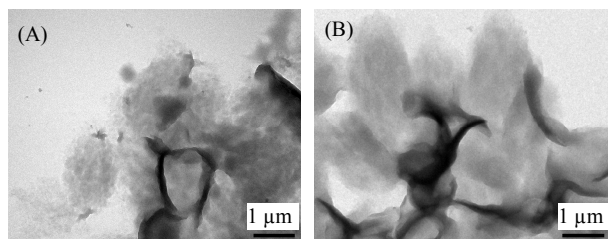


图3 (A) $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{120}$ 等温结晶 10 min 的 TEM 形貌; (B) $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{120}$ 等温结晶 4 h 的 TEM 形貌

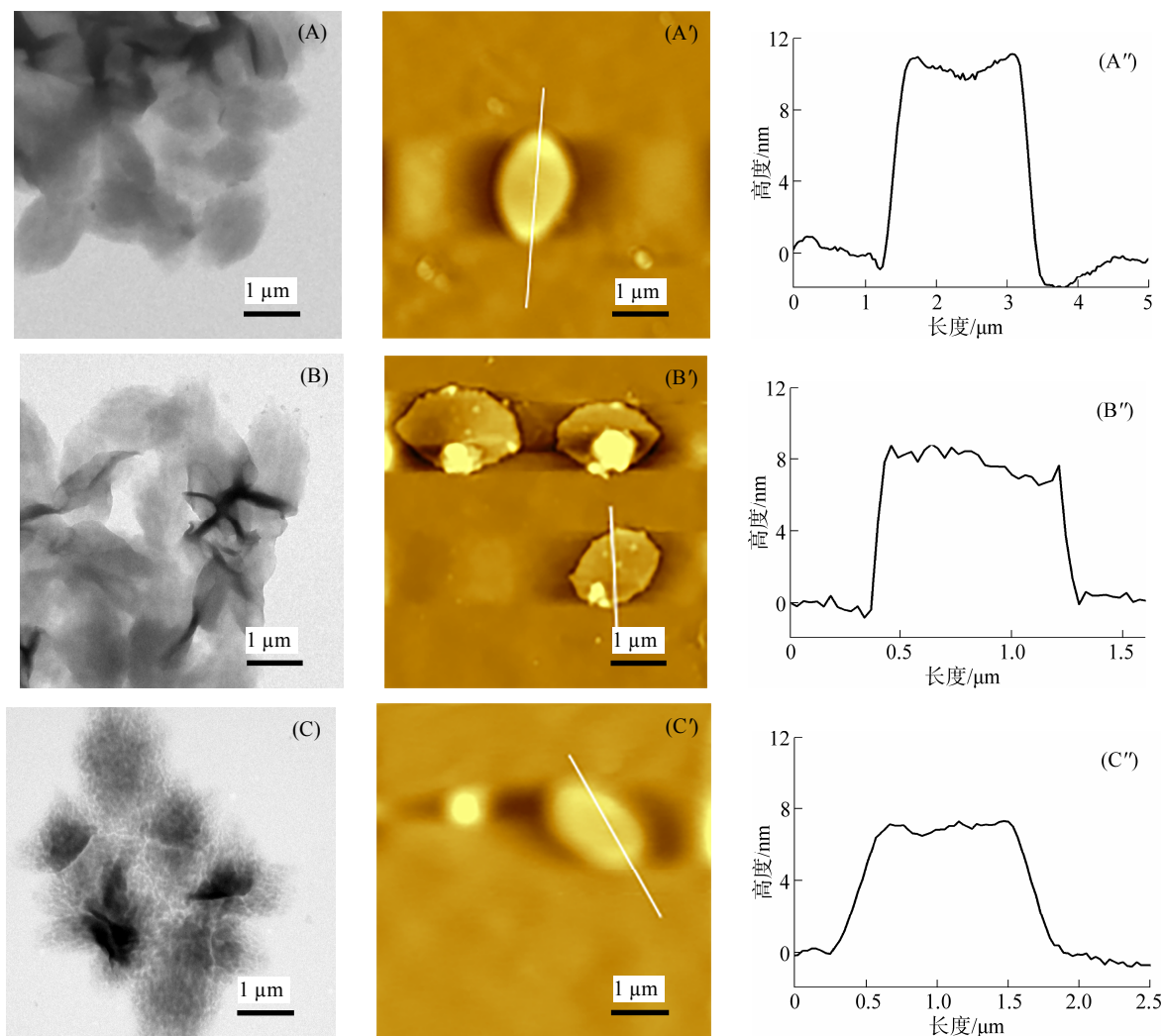


图4 (A)、(A')、(A'')分别为 $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{60}$ 的 TEM 图、AFM 图和高度图; (B)、(B')、(B'')分别为 $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{120}$ 的 TEM 图、AFM 图和高度图; (C)、(C')、(C'')分别为 $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{300}$ 的 TEM 图、AFM 图和高度图

薄, AFM 图和相应高度曲线图都验证了此点.

图5揭示了片层结构的形成机制. 片层形成是一个结晶驱动过程, 但有别于一般从单体运动到晶核上结晶, 接枝聚合物由于侧链的存在, 大量单体首先形成小胶束, 当降温到结晶峰附近时, 在极短时间内结晶成微晶, 并组成一定尺寸的片晶, 随后微晶渐渐融合成单核片晶. 影响融合过程的重要因素是侧链长度, 链长越长, 壳层的斥力越大, 在链长不太长时, 晶片尚能融合较好; 但一旦侧链过长, 壳层斥力大, 则小片晶无法完全融合, 呈现出多核片晶形态. 胶束化是在溶液从高温降到结晶温度过程中快速形成的, 小胶束结晶和团聚也在极短时间内完成^[35]. 因此可认为溶液从高温降到结晶温度时, 单体先胶束化, 随后在结晶温度附

近迅速团聚的同时进行结晶, 在短时间内形成多核片晶, 随后在结晶温度附近恒温保存的过程中, 多核片晶缓慢融合成单核片晶.

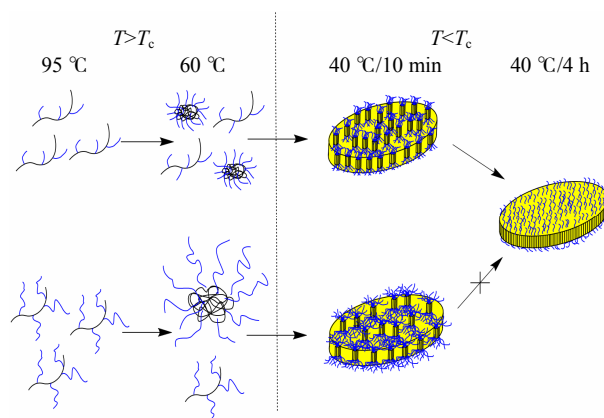


图5 $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{120}$ 和 $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{300}$ 等温结晶机理

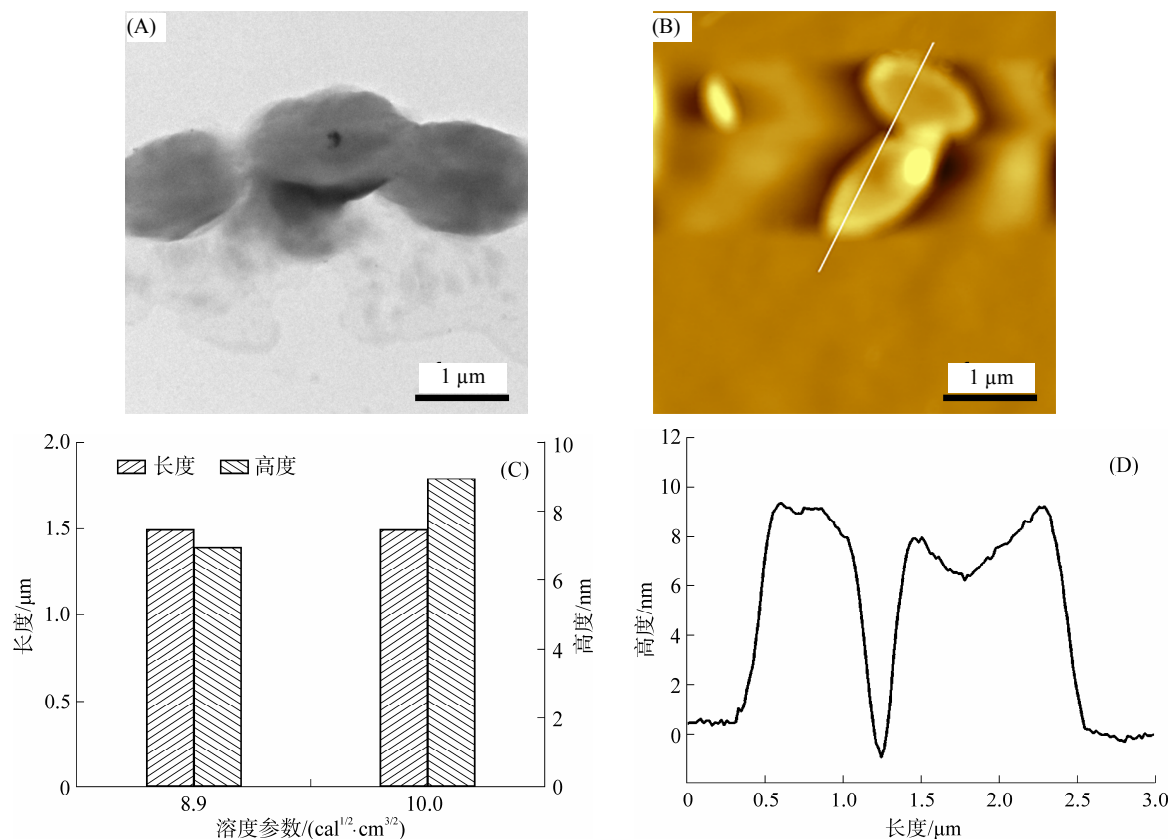


图6 (A) 40 °C时 $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{300}$ 在二甲苯与 DMF1:2 混合溶液中等温结晶的 TEM 图; (B) AFM 图; (C) 不同溶剂参数下等温结晶的尺寸柱状图; (D) AFM 高度图

2.2.3 溶剂对接枝聚合物的结晶驱动自组装的调控

侧链对主链结晶能力调控不仅取决于自身长度,还依赖于所处溶剂,因为侧链间斥力受到溶剂化作用的影响,因此可通过改变溶剂调整侧链斥力,从而对聚乙烯主链的结晶进行调控.

溶剂参数作为表征聚合物和溶剂相互作用的参数,可作为侧链与溶剂相容性的判断依据.由图6可见,聚合物 $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{300}$ 在甲苯和 DMF 混合溶液中等温结晶时,整个晶片为单核晶片,内部看不到小晶核,形态与 $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{120}$ 在甲苯中所得单核晶片一致.甲苯和 DMF 的 1:2 混合溶液溶剂参数为 10,相对于 8.9 的甲苯,PMMA 链在混合溶液中的溶剂化作用较小,壳层间的斥力也随之变小,壳层体积收缩,微晶片融合能力增强,造成甲苯中结晶时大晶片内出现大量晶核的消失.

此外加入 DMF 后,晶片厚度增加也是因为壳层体积收缩导致三明治结构的两个表面厚度降低,但混合溶剂也同样降低了晶核的分子间斥力.当晶区厚度增加后,整体表现为厚度增加.

3 结论

本文研究了一系列以相同相对分子质量的聚乙烯为主链、不同相对分子质量 PMMA 为侧链的 $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_n$ 聚合物在甲苯及甲苯/DMF 混合溶剂中的结晶驱动自组装行为.结果表明,在聚乙烯链上接枝 PMMA 会显著降低聚乙烯的熔融温度、结晶温度和结晶度. PE-g-PMMA 在溶液中的结晶驱动自组装是单体—胶束化—结晶的过程,虽然侧链的引入削弱了聚乙烯的结晶能力,但聚乙烯主链的结晶依然是自组装的主要驱动力,而侧链在结晶驱动自组装过程中起到调控晶片厚度的作用,并影响了晶片中小晶核的融合过程.

参考文献:

- [1] SCHACHER F H, RUPAR P A, MANNERS I. Functional block copolymers: nanostructured materials with emerging applications[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 51(32):7898-7921.
- [2] O'REILLY R K. Spherical polymer micelles: nanosized

- reaction vessels?[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2007, 365(1861):2863-2878.
- [3] SAVIC R, LUO L, EISENBERG A, et al. Micellar nanocontainers distribute to defined cytoplasmic organelles[J]. *Science*, 2003, 300(5619):615-618.
- [4] HAMLEY I W. Nanotechnology with soft materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(15):1692-1712.
- [5] SIMONYAN A, GITSOV I. Linear-dendritic supramolecular complexes as nano-scale reaction vessels for “green” chemistry: Diels Alder reactions between fullerene C₆₀ and polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous medium[J]. *Langmuir*, 2008, 24(20):11431-11441.
- [6] NISHIYAMA N, KATAOKA K. Current state, achievements, and future prospects of polymeric micelles as nanocarriers for drug and gene delivery[J]. *Pharmacology & Therapeutics*, 2006, 112(3):630-648.
- [7] GILLIES E R, FRÉCHET J M J. Designing macromolecules for therapeutic applications: polyester dendrimer poly (ethylene oxide) “bow-tie” hybrids with tunable molecular weight and architecture[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(47):14137-14146.
- [8] LIM Y, MOON K S, LEE M. Rod-coil block molecules: their aqueous self-assembly and biomaterials applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(25):2909-2918.
- [9] MIAO Y L, NIU X S, WU A J, et al. Metallic oxide-induced self-assembly of block copolymers to form polymeric hybrid micelles with tunable stability for tumor microenvironment-responsive drug delivery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(28):32753-32762.
- [10] LOTZ B, KOVACS A J, BASSETT G A, et al. Properties of copolymers composed of one poly-ethylene-oxide and one polystyrene block[J]. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 1966, 209(2):115-128.
- [11] HSIAO M S, YUSOFF S F M, WINNIK M A, et al. Crystallization-driven self-assembly of block copolymers with a short crystallizable core-forming segment: controlling micelle morphology through the influence of molar mass and solvent selectivity[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(7):2361-2372.
- [12] LYU X L, XIAO A Q, ZHANG W, et al. Head-tail asymmetry as the determining factor in the formation of polymer cubosomes or hexasomes in a rod-coil amphiphilic block copolymer[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(32):10132-10136.
- [13] WANG Y Z, CHEN J Y, LI S J, et al. Semiconductor-insulator-semiconductor sandwiched lozenge crystals of poly (3-butylthiophene)-block-polyethylene copolymer[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(7):1737-1741.
- [14] WANG H F, WU C, XIA G M, et al. Semi-crystalline polymethylene-b-poly (acrylic acid) diblock copolymers: aggregation behavior, confined crystallization and controlled growth of semicrystalline micelles from dilute DMF solution[J]. *Soft Matter*, 2015, 11(9):1778-1787.
- [15] DJALALI R, HUGENBERG N, FISCHER K, et al. Amphipolar core-shell cylindrical brushes[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 1999, 20(8):444-449.
- [16] MCGRATH N, SCHACHER F H, QIU H, et al. Synthesis and crystallization-driven solution self-assembly of polyferrocenylsilane diblock copolymers with polymethacrylate corona-forming blocks[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(6):1923-1929.
- [17] TAO D L, FENG C, CUI Y N, et al. Monodisperse fiber-like micelles of controlled length and composition with an oligo (p-phenylenevinylene) core via “living” crystallization-driven self-assembly[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(21):7136-7139.
- [18] GONZALEZ-ALVAREZ M J, JIA L, GUERIN G, et al. How a small modification of the corona-forming block redirects the self-assembly of crystalline-coil block copolymers in solution?[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(20):7975-7984.
- [19] NAZEMI A, BOOTT C E, LUNN D J, et al. Monodisperse cylindrical micelles and block comicelles of controlled length in aqueous media[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(13):4484-4493.
- [20] JIA L, PETRETIC A, MOLEV G, et al. Hierarchical Polymer-carbon nanotube hybrid mesostructures by crystallization-driven self-assembly[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(11):10673-10685.
- [21] SCHMELZ J, SCHEDL A E, STEINLEIN C, et al. Length control and block-type architectures in worm-like micelles with polyethylene cores[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(34):14217-14225.
- [22] LU Y Q, LIN J P, WANG L Q, et al. Self-assembly of copolymer micelles: higher-level assembly for constructing hierarchical structure[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(9):4111-4140.
- [23] CHENG H X, WANG S G, YANG J T, et al. Synthesis

- and self-assembly of amphiphilic hyperbranched polyglycerols modified with palmitoyl chloride[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 337(1):278-284.
- [24] 杨纤, 冯纯, 陆国林, 等. 结晶驱动自组装的研究进展[J]. *功能高分子学报*, 2017, 30(1):15-33.
- [25] GÄDT T, SCHACHER F H, MCGRATH N, et al. Probing the scope of crystallization-driven living self-assembly: studies of diblock copolymer micelles with a polyisoprene corona and a crystalline poly(ferrocenyldiethylsilane) core-forming metalloblock[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(10):3777-3786.
- [26] LOTZ B, KOVACS A J, BASSETT G A, et al. Properties of copolymers composed of one poly-ethylene-oxide and one polystyrene block: II. morphology of single crystals[J]. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 1966, 209:115-128.
- [27] 徐玉赐. 复杂多嵌段共聚物在本体及几何受限下的自组装[D]. 上海: 复旦大学, 2012.
- [28] KELLER A. Solution grown polymer crystals: a survey of some problematic issues[J]. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 1969, 231:386-421.
- [29] 戚美微, 黄卫, 肖谷雨, 等. 超支化聚合物的合成和自组装研究[J]. *高分子学报*, 2017(2):214-228.
- [30] SCHMAROW R N, CEOLÍN M, ZUCCHI I A, et al. Core-crystalline nanoribbons of controlled length via diffusion-limited colloid aggregation[J]. *Soft Matter*, 2019, 15(23):4751-4760.
- [31] MU J S, YANG F, LI W, et al. Synthesis of amphiphilic linear-hyperbranched graft-copolymers via grafting based on linear polyethylene backbone[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2014, 52(15):2146-2154.
- [32] ORGAN S J, KELLER A. Solution crystallization of polyethylene at high temperatures: part 1 lateral crystal habits[J]. *Journal of Materials Science*, 1985, 20:1571-1585.
- [33] MANSFIELD M L. Solution of the growth equations of a sector of a polymer crystal including consideration of the changing size of the crystal[J]. *Polymer*, 1988, 29(10):1755-1760.
- [34] MILLER R L, HOFFMAN J D. Nucleation theory applied to polymer crystals with curved edges[J]. *Polymer*, 1991, 32(6):963-978.
- [35] FAN B L, LIU L, LI J H, et al. Crystallization-driven one-dimensional self-assembly of polyethylene-b-poly(tert-butylacrylate) diblock copolymers in DMF: effects of crystallization temperature and the corona-forming block[J]. *Soft Matter*, 2016, 12(1):67-76.

Crystal-driven solution self-assembly behavior of PE-g-PMMA: regulation of side chains

GONG Ning, HAN Xin, SI Xiaowen, JIANG Chenxi, MU Jingshan

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Using $\text{PE}_{214}\text{-g-OH}_4$ as the macro-initiator, a series of grafted copolymers ($\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{60}$, $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{120}$, $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{300}$) with polyethylene as the main chain and polymethyl methacrylate as the side chains are synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) method. Their structures are characterized by FTIR, DSC and TGA. The self-assembly behavior of copolymers in toluene is studied. The results show that, driven by crystallization of polyethylene, $\text{PE}_{214}\text{-g-PMMA}_{120}$ first forms lamella structure with a thickness of 8 nm. And then larger oval lamellae with a diameter of about 2 μm are formed by fusion of the small lamellae. If the length of PMMA side chains is shortened, the lamellae still have single-core structure, but the thickness increases to 10 nm. On the contrary, if the length of PMMA branch chain increases, the thickness of lamellae decreases to 5 nm at the same time, and the lamellar changes single-core to multi-core structure. If N, N-dimethylformamide (DMF/toluene=1:1) is added to the toluene solution, the structure of the multicore lamellae is to be transformed from multicore to mononuclear.

Key words: polyethylene; graft copolymer; solution self-assembly; crystallization-driven

(责任编辑 章践立)