

SBS 嵌段共聚物分子结构对其在溶液中链形态的影响^{*}

熊晓鹏^{**}

(厦门大学材料学院材料科学与工程系 厦门 361005)

摘 要 线形两嵌段(SB)苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、线形三嵌段【(SB)₂】和星形四臂三嵌段【(SB)₄】的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)嵌段共聚物溶于四氢呋喃(THF)和环己烷(CH)中,通过黏度法获得它们的特性黏数并计算其黏度半径(R_{η});采用静态激光光散射法研究了它们在溶液中的第二维利系数和均方根旋转半径(R_g).由于 R_{η} 与其流体力学半径(R_h)具有相似性,所以表征链形态的特征参数 $\rho(=R_g/R_h)$ 可通过上述两种方法获得.结果表明,(SB)₄分子在良溶剂 THF 中表现出柔顺链构象,在 CH 中表现为实心球构象;(SB)₂在 THF 和 CH 中均为空心球构象;两嵌段 SB 在 THF 和 CH 中均为柔顺链构象.

关键词 嵌段共聚物, 分子结构, 黏度法, 激光光散射, 链形态

由2种以上不同组成的分子链通过共价键连接而成的嵌段共聚物段,溶解在其中一段的不良溶剂,而对另外段为良溶剂的选择性溶剂中时,各嵌段表现出不同的形态,甚至不溶嵌段能自组装或聚集在一起形成超分子的聚集体结构,在纳米工业和生物医药领域具有应用前景,也一直是科学家们的研究热点^[1-11].但对选择性溶剂,大多数研究直接选取其中一段的不良溶剂.例如,吴奇等^[12]采用静态和动态激光光散射相结合研究了一种线团-棒双嵌段聚[苯乙烯-2,5-二(4-甲氧苯基)氧化羰基]嵌段共聚物(PS-*b*-PMPCS)在对二甲苯中的自组装纳米核壳结构;颜德岳等^[13]合成的以聚(3-乙基-3-氧杂丁环甲醇)为核、聚氧化乙烯为“臂”的多臂两亲性嵌段共聚物,在选择性溶剂丙酮中能自组装成宏观、厘米级的管状聚集体.但是,选择性溶剂的不良程度对嵌段共聚物在溶液中形态的影响却少见报道.同时,分子拓扑结构对聚合物在同种溶剂中的构象、形态也有较大影响^[14].

本工作采用四氢呋喃(THF)作为苯乙烯-丁二烯(SB)嵌段共聚物两种嵌段的良溶剂,环己烷(CH)为聚苯乙烯(PS)段比较不良的溶剂但却是聚丁二烯(PBD)段良溶剂,采用黏度法和静态激光光散射研究不同分子结构的 SBS 嵌段共聚物在上述两种溶剂中形态的差异.

1 实验部分

1.1 原料

线形两嵌段(SB)、线形三嵌段【(SB)₂】和星形四臂三嵌段【(SB)₄】的 SBS 嵌段共聚物采用顺序活性阴离子聚合法合成,聚丁二烯质量含量均为60%.它们的分子结构见表1,(SB)₂和(SB)₄分子链的内部均为聚丁二烯(PBD)嵌段.经连续喷射分级法,制得SB、(SB)₂和(SB)₄试样的多分散性指数(PDI)分别为1.17、1.12和1.11,重均分子量分别为 10.9×10^4 、 8.55×10^4 和 22.0×10^4 ^[15].溶剂四氢呋喃(THF)和环己烷(CH)为分析纯级,购于商业途径.

1.2 黏度法

上述样品溶解在 THF 和 CH 中,浓度为1~10 mg/mL,均先用0.45 μm的微孔膜过滤器(Membrex 13 PET,membraPure,Bodenheim,德国)过滤;溶剂、溶液的流出时间采用毛细管直径为(0.47±0.01) mm的乌氏玻璃黏度计(Schott-Geräte GmbH, Mainz,德国)在25℃下测定.

1.3 激光光散射(LLS)

采用 Fica 50 型光散射仪(Sofica,Paris,法国)测量聚合物的均方旋转半径(R_g)和第二维利系数(A_2)等参数.经去极化的入射激光波长为632.8 nm,检测角度范围为20°到140°.在测试前,将浓度为1~10 mg/mL的聚合物溶液用

^{*} 2010-01-06 收稿,2010-04-21 修稿;国家自然科学基金(基金号 20844006)资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail:xpxiong@xmu.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.09486

0.45 μm 的过滤器直接过滤到完全清洁的光散射池 (Hellma, Muellheim, 德国), 并在光散射仪中热稳定 20 min. 样品的折光指数增量 (dn/dc) 采用 Bodmann 示差折光仪测定. 所获得的数据采用 G. Baur 软件通过 Zimm 图计算.

2 结果与讨论

2.1 黏度行为

由于溶剂流出时间较长, 可忽略动能校正项. 所以聚合物溶液的特性黏数 ($[\eta]$) 采用 Huggins 和 Kraemer 方程通过作图法 (如图 1) 求得:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c \tag{1}$$

$$\ln \eta_r/c = [\eta] - k'' [\eta]^2 c \tag{2}$$

其中, k' 和 k'' 是聚合物于特定溶剂中特定温度的 Huggins 常数和 Kraemer 常数; η_{sp}/c 为比浓黏度; $\ln \eta_r/c$ 为比浓对数黏度. 采用上述方法, 各试样分别在 THF 和 CH 中于 25℃ 的特性黏数 $[\eta]$ 和 Huggins 常数 k' 列于表 1. 各试样在 THF 中的 $[\eta]$ 较高, 表明试样分子在 THF 中较伸展. 且试样在 THF 中的 Huggins 常数在 0.3 ~ 0.5 之间, 说明

THF 为嵌段共聚物的聚苯乙烯 (PS) 嵌段和聚丁二烯 (PBD) 嵌段两种嵌段共同的良溶剂. CH 仍是 PBD 的良溶剂, 但其对 PS 段的溶解能力降低 (聚苯乙烯在 CH 中的 θ 温度为 34.5℃^[6]). 因此, 嵌段共聚物分子中 PS 段将在溶液中收缩, 导致其特性黏数降低, 并且 Huggins 常数增高, 这与实验结果相符.

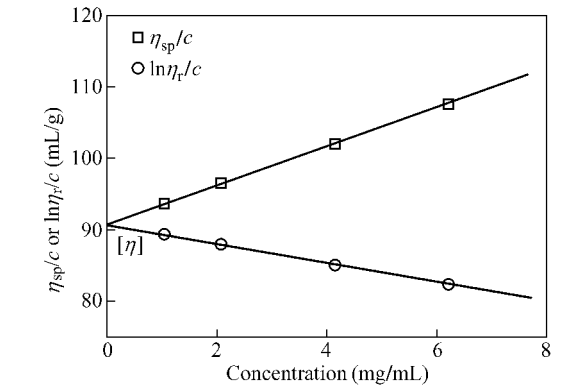


Fig. 1 An example for the evaluation of intrinsic viscosity ($[\eta]$) from the viscometry measurements: the (SB) 2/ THF solution

Table 1 The intrinsic viscosities ($[\eta]$) and Huggins constants (k') of (SB)4, (SB)2 and SB in THF and in CH at 25℃

Samples	Molecular architecture scheme ^a	THF		CH	
		$[\eta]$ (mL/g)	k'	$[\eta]$ (mL/g)	k'
(SB)4		103.8	0.48	86.6	0.50
(SB)2		90.9	0.32	65.4	0.66
SB		100.0	0.39	83.4	0.39

^a key: polybutadiene, polystyrene

2.2 激光光散射

聚合物试样在不同溶剂和温度下表现出不同的形态或尺寸, 其中均方根旋转半径 (R_g) 可通过

激光光散射法测得. 例如, 图 2 示出在 25℃ 下 (SB)2 分别溶解在 THF 和 CH 中通过上述激光光散射法得到的 Zimm 图, 并由式 (3) 通过外推浓

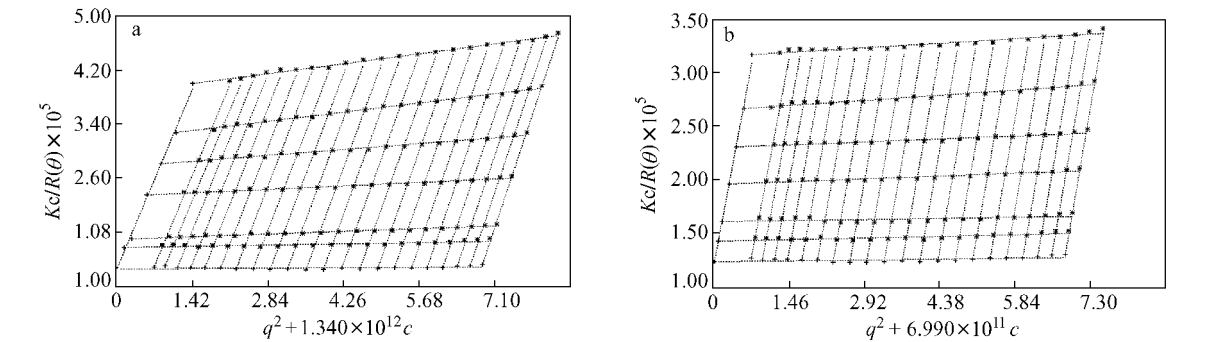


Fig. 2 Zimm plots examples for the evaluation of the light scattering data: (SB)2 in THF (a) and in CH (b) under 25℃
In the graphs, q^2 stands for $\sin^2(\theta/2)$.

度 c 趋于 0 和外推散射角 θ 趋于 0 直线的斜率分别求得 R_g 和第二维利系数 (A_2)。

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M} \left[1 + \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda^2} R_g^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \cdots \right] + 2A_2 c \quad (3)$$

式中, K 为光散射常数, $R(\theta)$ 为溶液较溶剂的瑞利比增量, θ 为散射角。由此, 各试样在两种溶剂、不同温度下的 R_g 和 A_2 , 汇总于表 2。从表 2 可看

出, 不同分子结构试样在两种溶剂中的 dn/dc 值随温度升高而增大; A_2 也表现出相同的趋势, 且具有较大值, 说明两种溶剂与嵌段共聚物分子链相互作用都比较强。然而, 嵌段共聚物在 CH 中的 A_2 和 dn/dc 值均较在 THF 中低, 说明 THF 是比 CH 更良的溶剂。这些结果也同时说明, 单一的激光光散射法或黏度测试, 都难以完整表征不同分子结构嵌段共聚物在溶液中链形态的差别。

Table 2 LLS results of the polymer samples in THF and CH under different temperatures

Solvent		THF				CH		
Temperature (°C)		20	25	30	40	25	35	50
(SB)4	dn/dc (mL/g)	0.150	0.153	0.160	0.163	0.127	0.142	0.151
	R_g (nm)	24	24	16	20	21	17	17
	$A_2 \times 10^4$ (mol mL/g ²)	13.2	11.4	13.7	14.6	7.13	9.21	8.97
(SB)2	dn/dc (mL/g)	0.151	0.154	0.164	0.170	0.127	0.139	0.146
	R_g (nm)	12	11	—	19	8.2	16	13
	$A_2 \times 10^4$ (mol mL/g ²)	12.3	12.6	13.0	15.8	8.93	11.0	11.5
SB	dn/dc (mL/g)	0.151	0.151	0.159	0.158	0.122	0.130	0.138
	R_g (nm)	27	15	—	16	14	29	12
	$A_2 \times 10^4$ (mol mL/g ²)	7.36	9.94	9.62	9.88	6.59	7.49	8.50

2.3 链形态分析

聚合物的链构象还可通过特征参数 ρ ($= R_g/R_h$) 来表征: 当 $\rho \leq 0.77$ 时, 聚合物链为硬球构象, ρ 在 0.77 至 1 则为空心球形态, ρ 在 1 到 1.7 区间为柔顺链^[7]。大量研究^[8-20]表明, 通过黏度法测得的聚合物黏度半径 (R_η) 与其流体力学半径 (R_h) 具有相似性, 因此可采用 R_η 代替 R_h 来计算 ρ 值。 R_η 可通过特性黏数与分子量按 Guth 等^[21]修正的 Einstein 黏度关系式计算得到:

$$R_\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi N_A} \right)^{\frac{1}{3}} (M [\eta])^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

式中, N_A 为 Avogadro 常数, M 采用聚合物的重均分子量。不同分子结构的 3 种嵌段共聚物分子在 25°C 两种溶剂中的 ρ 值示于图 3。在 THF 中, (SB)4 和 SB 的 ρ 值分别为 1.51 和 1.19, 均表现出柔顺链构象。但 (SB)4 的 ρ 值高于 SB, 这是因为与 PBD 相比较, THF 是对 PS 更良的溶剂, 因此 PBD 段伸展程度不如 PS; 同时, (SB)4 为四臂星形分子, 每条分子链上暴露在外部的更为伸展的 PS, 它们对内部的 4 条 PBD 起到屏蔽作用并促使其相应伸展, 形成整个分子的柔顺链构象; 而 SB 分子的 PBD 段直接与 THF 相接触, 相邻分子间或分子内的 PBD 段易于缠结、缔合或自卷曲, 导致其 ρ 值较低。(SB)2 为线形分子, 分子中间的

PBD 段较长, 在 THF 中更易于自卷曲, 所以其 ρ 值更低 (0.97), 形成空心球构象。3 种共聚物在 CH 中的 ρ 值均降低, 这是因为 CH 是对 PS 为较不良的溶剂所致。因为, 尽管 CH 是 PBD 的良溶剂, 但 (SB)4 分子链外部的 PS 段在 CH 中更易于缠结、缔合或自卷曲, 导致整个分子仍收缩形成实心球构象, ρ 值降低至 0.76; (SB)2 分子链的两端为 PS 段, 也同样易于在分子内或分子间缠结、缔合或自卷曲, 但 PS 段的数量较 (SB)4 减少一半, 导致 ρ 值降低较少, 为 0.81, 表现为空心球构象; SB 的 PS 段较短, 其缠结、缔合或自卷曲程度进一步减小, ρ 值降低更少 ($\rho = 1.14$), 故保持了与它

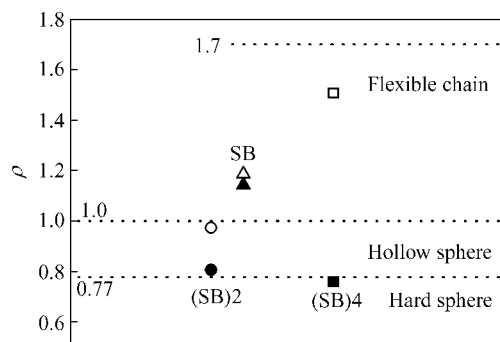


Fig. 3 ρ values for the block copolymers in THF (open symbols) and in CH (full symbols) at 25°C

在 THF 中类似的柔顺链构象。

3 结论

通过黏度和激光光散射法研究了线形两嵌段苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、线形三嵌段、星形四臂三嵌段苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物分级试样在 THF 和 CH 中的构象与形态,但是单一的激光光散射法或黏度测试,都难以完整表征上述不同分子结构嵌段共聚物在溶液中链形态的差别。但是,通过激光光散射法得到的均方根旋转半

径(R_g)和黏度法得出的黏度半径(R_η)满意地计算出表征聚合物链形态的特征参数 $\rho (=R_g/R_\eta)$ 。结果表明,四臂星形(SB)4 分子在良溶剂 THF 中表现出柔顺链构象,在 CH 中表现为实心球构象;线形三嵌段的(SB)2 在 THF 和 CH 中均为空心球构象;两嵌段 SB 在 THF 和 CH 中均为柔顺链构象。由此,具有相同组成但不同分子结构的 SBS 嵌段共聚物在良溶剂中将呈现不同形态。

致谢 感谢德国 Mainz 大学 Wolf B. A. 教授的讨论。

REFERENCES

- 1 Hadjichristidis N, Iatrou H, Pitsikalis M, Pispas S, Avgeropoulos A. Prog Polym Sci, 2005, 30: 725 ~ 782
- 2 Zhang Y, Lin W C, Jing R K, Huang J L. J Phys Chem B, 2008, 112: 16455 ~ 16460
- 3 Huang C Q, Hong C Y, Pan C Y. Chinese J Polym Sci, 2008, 26(3): 341 ~ 352
- 4 Li S J, Lin M N, Lu J, Liang H. Macromolecules, 2009, 42: 1258 ~ 1263
- 5 Kong W X, Li B H, Jin Q H, Ding D T, Shi A C. J Am Chem Soc, 2009, 131: 8503 ~ 8512
- 6 Cheng F, Zhang K K, Chen D Y, Zhu L, Jiang M. Macromolecules, 2009, 42: 7108 ~ 7113
- 7 Tu Y F, Graham M J, Van Horn R M, Chen E Q, Fan X H, Chen X F, Zhou Q F, Wan X H, Harris F W, Cheng S Z D. Polymer, 2009, 50: 5170 ~ 5174
- 8 Chang G T, Yu L, Yang Z G, Ding J D. Polymer, 2009, 50: 6111 ~ 6120
- 9 Jiang Z B, Wang R, Xue G. Chinese J Polym Sci, 2009, 27(4): 583 ~ 592
- 10 Deng Wei (邓伟), Deng Yonghong (邓永红), Wang Xiaogong (王晓工). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (2): 128 ~ 133
- 11 Peng Zhiping (彭志平), Liu Xinxing (刘新星), Tong Zhen (童真). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (9): 936 ~ 941
- 12 Tu Y, Wan X, Zhang D, Zhou Q, Wu C. J Am Chem Soc, 2000, 122: 10201 ~ 10205
- 13 Yan D Y, Zhou Y F, Hou J. Science, 2004, 303: 65 ~ 67
- 14 Fu C L, Ouyang W Z, Sun Z Y, An L J, J Chem Phys, 2007, 127(4), 044903-1 ~ 7
- 15 Xiong X P, Eckelt J, Wolf B A, Zhang Z J, Zhang L N. J Chromatogr A, 2006, 1110: 53 ~ 60
- 16 Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. Polymer Handbook. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. 291 ~ 326
- 17 Wu C. Polymer, 1998, 39: 4609 ~ 4619
- 18 Douglas J F, Roovers J, Freed K F. Macromolecules, 1990, 23: 4168 ~ 4180
- 19 Yamakawa H, Yoshizaki T. J Chem Phys, 1989, 91: 7900 ~ 7911
- 20 Mays J W, Nan S, Lewis M. Macromolecules, 1991, 24: 48578 ~ 4860
- 21 Guth E, Simha R. Kolloid Z, 1936, 74: 266 ~ 275

EFFECT OF MOLECULAR ARCHITECTURE ON MORPHOLOGY OF SBS BLOCK COPOLYMERS IN SOLUTION

XIONG Xiaopeng

(Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Linear diblock (SB) styrene-butadiene block copolymer, linear triblock [(SB)₂] and star-shaped four-arm triblock [(SB)₄] poly(styrene-block-butadiene-block-styrene) copolymers were respectively dissolved in tetrahydrofuran (THF) and cyclohexane (CH), and then their intrinsic viscosities were measured. The obtained viscosity radii (R_η) of the polymers in those solvents were calculated by a modified Einstein equation. The radii of gyration (R_g) of the polymers dissolved in each solvent under different temperatures were obtained from static laser light scattering measurements. Due to the similarity between R_η and hydrodynamic radius (R_h), the characteristic parameter $\rho (= R_g/R_h)$, which can be used to describe the morphology of a polymer chain in solution, can be calculated by $\rho = R_g/R_\eta$. The ρ value of (SB)₄ in THF is 1.51, but is 0.76 in CH, showing flexible chain and hard sphere morphology, respectively. The ρ values of (SB)₂ are 0.97 and 0.81 in THF and CH, which are located in the region of hollow sphere morphology. However, the ρ values of SB are greater than 1, showing flexible chain morphology in both solvents. Therefore, the molecular architecture of a polymer has great influence on the morphology.

Keywords Block copolymer, Molecular architecture, Viscometry, Laser light scattering, Morphology