

·研究简报·

高分辨固体 NMR 研究不饱和聚酯/聚乙二醇-聚丙二醇- 聚乙二醇三嵌段共聚物共混体系的相容性及局域分子运动*

李新娟 党琴琴 林 海 王亦农 孙平川** 李宝会 金庆华 丁大同

(功能高分子材料教育部重点实验室 南开大学化学学院 物理学院 天津 300071)

关键词 嵌段共聚物, 不饱和聚酯, 热固性共混物, 固体核磁共振

由于嵌段共聚物是制备纳米材料的可能途径之一受到广泛重视,它可以通过自组装而形成具有诸如球状、柱状及层状等复杂的形态结构^[1].嵌段共聚物作为增容剂已经被大量应用在热塑性聚合物的共混改性中,但用两亲性嵌段共聚物改性热固体聚合物,如环氧树脂及不饱和聚酯等方面的工作则相对较少. Bates 等在 1997 年首次使用双亲性嵌段共聚物增韧改性环氧树脂,可形成具有纳米结构的高性能聚合物材料.近年来,由于上述方法成为制备纳米结构热固性聚合物材料的有效途径而倍受关注,在这一领域开始有较多的文献报道^[2-4].与嵌段共聚物/热塑性聚合物共混物不同,嵌段共聚物/热固性聚合物共混中多种物理与化学因素影响最终材料的结构和性能.例如嵌段共聚物在未固化的低分子量热固性树脂单体中的自组装、热固性树脂的化学交联反应,交联反应过程中的嵌段共聚物与热固性树脂的相分离等.这些因素的影响决定了最终材料的结构和性能.因此,对这类材料结构和动力学具有重要的理论与实际意义.目前,对于含 PEO 的嵌段共聚物与环氧树脂共混制备纳米结构热固性聚合物的研究在国际上已经有较多的工作报道,并且通过各种实验技术对这类共混物中的相容性、微相结构及分子运动进行了详细的研究^[4-7].然而,对于采用嵌段共聚物与不饱和聚酯(UPR)共混来制备具有纳米结构的 UPR 热固性聚合物的工作目前仍很少报道.本文首先制备了具有纳米结构的 60/40(W/W)UPR/PEO-PPO-PEO 热固性共混物,然后利用一维、二维高分辨 NMR 及 SAXS 等实验技术研究了三嵌段共聚物中 PEO 与交联 UPR 网络

的相容性、微相结构及各组分的分子运动特性.

1 实验试剂与样品制备

PEO-PPO-PEO 三嵌段共聚物购自 Aldrich 公司(简称 EO80,分子量 8400,PEO 含量通过液态 ¹H-NMR 测定为 79 wt%),液态不饱和聚酯由丙二醇、马来酸酐及苯酐组成,并添加一定量的苯乙烯(天津合成材料厂).首先将 40 wt% 的 EO80 在 80℃ 搅拌下溶解于液态不饱和聚酯中,然后将化学计量的固化剂过氧化苯甲酰(BPO)在 80℃ 搅拌下溶解于上述混合物中直到获得清澈透明的液体.共混物立即倒入模具中在 80℃ 下真空脱气.在 80℃ 下固化 8 h,然后在 150℃ 下后固化 2 h,然后样品自然冷却到室温备用.

2 实验测量

小角 X 射线散射(SAXS)实验在 Bruker Nanostar SAXS 系统上进行,使用 CuK α 辐射源,工作电压 40 kV,样品与检测器距离为 646 mm.固体核磁共振实验在 Varian UNITYplus-400 型核磁共振谱仪上进行,质子共振频率为 400 MHz,实验温度为室温.¹³C 的 90°脉冲为 4.5 μ s,¹³C CP/MAS(交叉极化/魔角旋转)实验的接触时间为 0.4 ms,循环延迟时间为 3~5 s.¹³C DP/MAS(直接极化/魔角旋转)实验的循环延迟时间为 0.5 s,以获得运动快的柔性区域组分的信号.¹³C 谱的转子转速为 4.5 kHz,¹H 谱采用 8 kHz 转速,实验采用 5 mm 的 CP/MAS 探头,¹³C 谱的化学位移用六甲基苯(甲基 $\delta = 17.3$)标定.其中的 2D WISE(二维质子宽线分离谱)实验采用文献使用的脉冲序列^[8].

3 SAXS 实验

首先采用 SAXS 实验来定量确定这种相分离

* 2005-11-24 收稿,2006-02-07 修稿;国家自然科学基金(基金号 20374031,20373029,20474034)资助项目;

**通讯联系人,E-mail:spclbh@nankai.edu.cn

热固性共混物的相区结构,测定长周期的尺寸,结果如图 1 所示.图 1(a)中显示直接的强度 I 与波矢 q 的关系,在 $q \sim 0.3 \text{ nm}^{-1}$ 附近有一个不明显的宽峰.图 1(b)中采用 Iq^2 与 q 的关系,它可以更灵敏地检测微弱的散射峰.在 $q = 0.31 \text{ nm}^{-1}$ 处,可以看到有明显的散射峰出现,计算对应的长周期约为 20 nm .表明 UPR/EO80 确实是具有纳米结构的热固性聚合物,其相分离属于微相分离.

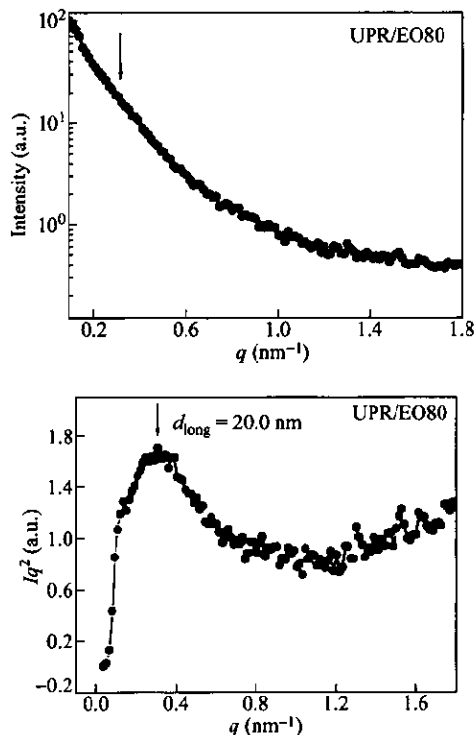


Fig. 1 SAXS trace of UPR/EO80

a) $I \sim q$; b) $Iq^2 \sim q$

4 ^1H MAS, ^{13}C DP/MAS 和 CP/MAS NMR 实验

固体中质子的线宽反映了质子间偶极-偶极作用强度的特性,它可用来研究聚合物链段的动力学行为.对于玻璃态和结晶态聚合物,因为链段运动较慢,质子间的偶极耦合大约为 $30 \sim 50 \text{ kHz}$,只有使样品的魔角旋转(MAS)转速超过约 40 kHz 才能得到明显窄化的质子谱.当聚合物处于 T_g 以上温度时,其较快的链段运动平均掉部分的质子偶极耦合,进一步将样品在一个适宜的 MAS 条件下旋转就能得到高分辨的 ^1H 谱.对于相区具有不同分子运动特性的多相聚合物体系,简单的 ^1H MAS 谱就可以有效地检测体系是否存在相分离.由于纯 PEO 和 PPO 的玻璃化转变温度在约 $-70 \sim -75^\circ\text{C}$ 之间,外界温度高于玻璃化转变温度.所以快速的 MAS 能够有效地使嵌段共聚物的 ^1H 谱

变窄.实验表明, MAS 速度为 6.5 kHz 能够使嵌段共聚物谱线变窄,但不能有效的使结晶相变窄.图 2 显示了使用 8 kHz MAS 获得的 EO80 和 UPR/EO80 的 ^1H MAS NMR 谱.

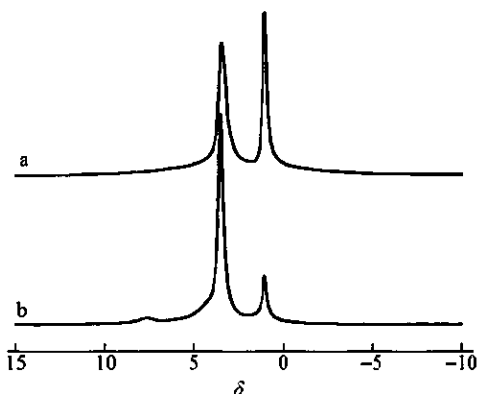


Fig. 2 ^1H MAS NMR spectrum of the (a) EO80, (b) 60/40 UPR/EO80 at 8 kHz MAS

图 2 中, $\delta = 3.5$ 是 PEO 中 CH_2 , PPO 的 CH_2 和 CH_3 个基团的重叠峰. $\delta = 1.1$ 处分布的是 PPO 中 CH_3 峰, $\delta = 7$ 处是不饱和树脂的苯环峰.在图 2(a)的纯 EO80 谱中,在 $\delta = 3.5$ 和 1.1 处的两个窄化峰的积分比例接近 $1:1$,其中不考虑 $\delta = 3.5$ 峰底部来自 PEO 结晶和非晶区间界面相的宽峰信号贡献,因为纯 PPO 在 $\delta = 3.5$ 和 1.1 处的两个窄化峰的积分比例接近 $1:1$,表明在 EO80 中,在 $\delta = 3.5$ 处的 PEO 很少,大量的 PEO 处于结晶态而成为极宽化的峰而难以检测到.对比图 2(b)中 UPR/EO80 ^1H MAS NMR 谱,可以看到在 $\delta = 3.5$ 处峰明显增高,表明共混体系存在大量的运动较快的 PEO 链段,由于在交联前 PEO 溶于 UPR 中,表明交联反应使部分 PEO 从不饱和树脂交联体系中被排斥出来.交联不饱和树脂网络很宽的 NMR 信号在图 2(b)中难以看到,在 $\delta = 7$ 出现不明显的小峰说明刚性的交联不饱和树脂网络中有部分运动较快的组分,它属于不完全交联的 UPR,并与 PEO 共同形成界面相区域,这与 ER/EO80 体系的实验结果非常相似^[6].上述结果表明,PEO 与 UPR 只能是部分相容的,并且存在明显的界面相区域.

高分辨 ^{13}C DP/MAS 及 CP/MAS NMR 技术也是研究高分子链结构的及链运动的有效手段,可以用来揭示嵌段共聚物与热固性树脂共混物的微相结构以及分子运动特性.短循环延迟时间的 ^{13}C DP/MAS 谱可以获得运动快的柔性区域组分的

信号,同时压制刚性区组分的信号,而 ^{13}C CP/MAS 谱可以提供所有组分的信号.图 3 显示了在 4.5 kHz 魔角旋转下 EO80 和 UPR/EO80 的 ^{13}C DP/MAS 谱,以及 UPR/EO80 的 ^{13}C CP/MAS 谱.在图 3(b)及(c)中 42, 128 及 168 附近的共振峰分别对应 UPR 中的脂肪碳、苯环双键碳及酯键的碳峰, $\delta = 17$ 处还有 UPR 中脂肪碳与 EO80 中 PPO 组分部分重叠的峰.在图 2 的 ^1H 谱中,PEO 和 PPO 在 $\delta = 3.5$ 处峰发生重叠无法分辨开,而在图 3(a)EO80 的 ^{13}C DP/MAS 谱中,PEO 的亚甲基碳($\delta = 70$)及 PPO 中次甲基,亚甲基和甲基碳($\delta = 72, 74, 16$)的 NMR 信号可以明显地分辨. PEO 的非晶区和界面相的信号为 $\delta = 70.0$ 处的窄缝和 $\delta = 71.5$ 处的宽峰.在图 3(c)UPR/EO80 的 ^{13}C DP/MAS 谱中,只有运动快的组分被检测到,可以看到在 $\delta = 70$ 处的 PEO 峰比纯 EO80 明显增强,表明大量的 PEO 是处于运动很快的无定形态,其结晶被明显抑制,并在交联反应中被排斥出来,与 DSC 及 ^1H -MAS 谱的结论一致.还可以看到很明显的 PPO 的 3 个特征峰,表明 PPO 与 UPR 是相分离的,同时在 128p 出现 UPR 中运动较快的苯酚信号,它对应于图 2(b)中 $\delta = 7$ 的信号,进一步表明存在一定的界面相区域.

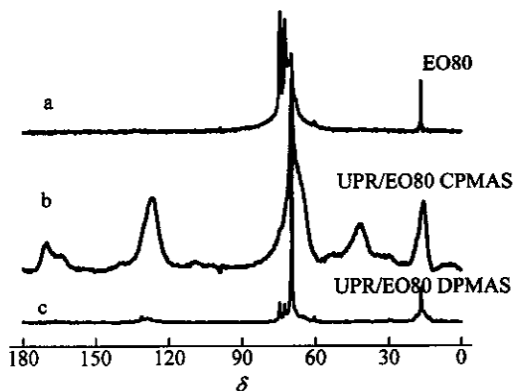


Fig. 3 ^{13}C DP/MAS spectra of EO80 (a), UPR/EO80 (c), and ^{13}C CP/MAS spectrum of UPR/EO80 (b)

5 ^{13}C - ^1H 二维 WISE NMR

二维 WISE NMR 由于能够获得固体内相区的非均匀性大小、区分不同的相区结构,判断相分离的程度和界面相的大小,并同时获得分子链运动特性而倍受关注,它可将观察核(^{13}C)的 CP/MAS 谱与宽线质子谱相关联,分子链段运动性能的差异可以根据线宽的差异来检测.本实验采用的交叉极化接触时间为 500 μs ,循环延迟时间为 3 s,

选用混合时间为 0 以抑制自旋扩散过程.

图 4 显示了纯 EO80 在 $t_m = 0$ 时的二维 WISE 谱,可以明显看到 3 个较高的尖锐 PPO 信号及一个较小的尖锐 PEO 信号,由于 PEO 在 EO80 中含有 79%,应该存在大量的 PEO 信号,但我们只观测到较微弱的 PEO 窄化信号,上述结果表明 EO80 中大量的 PEO 处于结晶态,由于强烈的谱线展宽而不能明显观测到,体系存在相分离,与 DSC 的结论一致,WISE 谱还同时表明 EO80 中存在由少量运动较快的 PEO 组成的界面相.图 5 显示了 UPR/EO80 的 WISE 谱图,与图 4 相比较,可以明显地看到 PEO 的亚甲基质子峰非常尖锐,明显的高出 PPO 的 3 个峰,仔细观察会发现它是由一个靠高场的尖锐的窄峰和一个偏低场的线宽较宽的矮峰叠加而成,通过 WISE 谱图的特点,我们知道高场的信号对应的应该非晶区的 PEO 链段信号,由于它的结构是无规的所以运动较自由,质子峰很尖锐.而低场对应结晶区 PEO 链段的信号由于结构还比较有序,限制了链段的运动,所以表现出较宽的质子峰.上述结果明确表明大量的 PEO 在

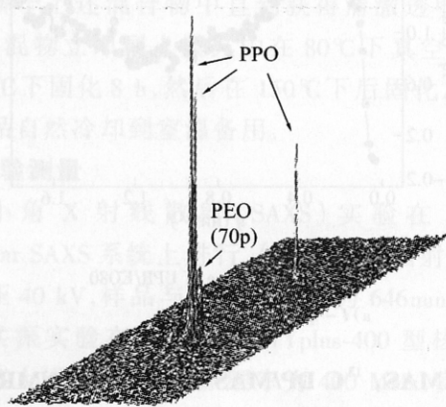


Fig. 4 ^{13}C - ^1H 2D WISE spectrum of EO80

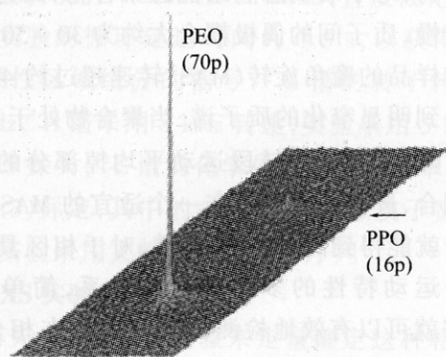


Fig. 5 ^{13}C - ^1H 2D WISE spectrum of UPR/EO80 blend

交联过程中被排斥出来,其链段运动很快,PEO 的结晶被抑制,体系存在明显的相分离,而且存在由 PEO 与 UPR 组成的界面相区域,这些结论与前面的 ^1H 及 ^{13}C 的 NMR 结果是完全一致的。

综上所述,通过将不饱和聚酯与聚乙二醇-聚丙烯二醇-聚乙二醇两亲性三嵌段共聚物共混,可制备具有纳米结构的热固性聚合物。结果表明,UPR 和 PEO-PPO-PEO 具有明显不同的分子运动,PEO 嵌段与交联不饱和聚酯网络在界面部分相容,共

混物体系为微相分离结构,测定的长周期约为 21 nm。PEO 的结晶在固化的不饱和聚酯刚性网络中受到强烈抑制,部分 PEO 和全部的 PPO 在不饱和聚酯交联反应过程中被排斥出来而形成分散相,其分子运动很快;只有部分 PEO 与交联的不饱和聚酯网络相容并形成界面相,其分子运动介于刚性的交联不饱和聚酯与运动很快的 PEO 和 PPO 之间。

REFERENCES

- 1 Hadjichristidis N, Pispas S, Floudas G. *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*. New York: John Wiley & Sons, 2002. 286 ~ 297
- 2 Hillmyer M A, Lipic P M, Hajduk D A, Almdal K, Bates F S. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 2749 ~ 2750
- 3 Grubbs R B, Dean J M, Bates F S. *Macromolecules*, 2001, 34: 8593 ~ 8595
- 4 Mijovic J, Shen M, Sy J W, Mondragon I. *Macromolecules*, 2000, 33: 5235 ~ 5244
- 5 Guo Q, Thomann R, Gronski W. *Macromolecules*, 2002, 35: 3133 ~ 3144
- 6 Sun P C, Dang Q Q, Li B H, Chen T H, Wang Y N, Lin H, Jin Q H, Ding D T, Shi A C. *Macromolecules*, 2005, 38: 5654 ~ 5667
- 7 Wu Guolin (伍国琳), Sun Pingchuan (孙平川), Ma Jianbiao (马建标). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2003, 24: 1515 ~ 1518
- 8 Schmidt-Rohr K, Class J, Spiess H W. *Macromolecules*, 1992, 25: 3273 ~ 3277

HIGH-RESOLUTION SOLID-STATE NMR STUDIES ON THE MISCIBILITY AND DYNAMICS IN UNSATURATED POLYESTER/PEO-PPO-PEO TRIBLOCK COPOLYMER THERMOSET BLEND

LI Xinjuan, DANG Qinqin, LIN Hai, WANG Yinong, SUN Pingchuan,
LI Baohui, JIN Qinghua, DING Datong

(Key Laboratory of Functional Polymer Materials, College of Chemistry, College of Physics, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract An nanostructured thermoset blend of unsaturated polyester (UPR) and PEO-PPO-PEO triblock copolymer was prepared and characterized by solid-state NMR and other techniques. It is concluded that the blend is microphase separated and the determined long period is 20 nm. A distinct dynamic difference between the cured-UPR matrix and block copolymers was observed by 1D and 2D NMR experiments, the formation of PEO crystalline domains was inhibited in the blend. The PEO blocks are partially miscible with the cured-UPR matrix. Upon curing, part of the mobile PEO was locally expelled from the cured-UPR matrix and formed dispersed microphase together with the mobile PPO, the residual immobilized PEO blocks were intimately mixed with the partially cured-UPR, and they formed an interphase region.

Key words Block copolymer, Unsaturated polyester, Thermoset blend, Solid-state NMR