

两性星形嵌段共聚物的结晶及络合性质*

夏 俊 谢洪泉**

(湖北省化学研究所, 武汉)

摘 要

研究了聚苯乙烯(S)-聚环氧乙烷(E)星形嵌段共聚物的结晶及络合性质。结果表明, 结晶度随E含量及分子量增大而增大。共聚物熔融后在20℃淬火比0℃淬火的结晶规整, 氯仿溶液浇铸的样品比乙苯浇铸的规整。共聚物在甲苯溶液中呈现特殊的介晶现象。紫外吸收光谱表明, 它能与苦味酸碱金属盐络合, 使不溶于氯仿及甲苯的钾盐或钠盐进入溶液。

关键词 两性共聚物、星形嵌段共聚物、结晶性质、络合性质、介晶行为

聚苯乙烯(S)-聚环氧乙烷(E)嵌段共聚物是两性聚合物。Franta^[1]和Kovacs^[2]曾报道该类共聚物具有层状结构。Crystal^[3]等在偏光显微镜下观察到用氯仿或乙苯溶液浇铸的膜呈现球晶。Gervais^[4]曾指出该嵌段共聚物在邻苯二甲酸乙二酯中的液晶行为, 并通过DSC认为第二个放热峰是液晶的转变。谢洪泉等^[5]发现SES及SE嵌段共聚物的甲苯溶液在正交偏光显微镜中呈现解偏振现象, 而且随浓度增高而愈显著。Robitaille^[6]等曾报道EIE三嵌段共聚物(其中I为聚异戊二烯)可与NaCN形成络合物, 并且对形成络合物的耐热性质等进行了研究。

本文研究了E与S组成的星形嵌段共聚物的介晶现象、结晶性质及在不同溶剂中与苦味酸碱金属盐的络合作用。

实 验 部 分

1. 星形嵌段共聚物的合成

S_2E_2 或 S_2E 由 $SiCl_4$ 或 CH_3SiCl_3 与活性聚苯乙烯偶合成二臂聚苯乙烯, 再与活性聚环氧乙烷偶合成四臂或三臂的两性嵌段共聚物^[11]。

2. 结晶性质

用日本 Rigaku 3051 型 X 射线衍射-荧光分析两用仪测定共聚物的结晶度^[7]。用西德产偏光显微镜测定共聚物的球晶结构。

3. 络合作用

苦味酸碱金属盐 PiM 用苦味酸与氢氧化钾、氢氧化钠或碳酸锂在乙醇中反应得

* 1986 年 4 月 3 日收到。

** 现在武汉市华中理工大学化学系工作。

到^[8,9]。经重结晶提纯。光谱测定在上海分析仪器厂 730UV 型紫外分光光度计上进行。为了保持 PiM 的浓度不变,同时使聚合物浓度逐渐增加,配制两份同浓度的 PiM 溶液,其中一份定量加入聚合物,在测试时逐渐把溶有聚合物的溶液加到没有溶解聚合物的溶液中,从而得到在 $[PiM]$ 恒定的情况下,不同量聚合物时溶液的光谱吸收图。

为了考察不同类型聚合物的络合增溶效应,定量称取不同种类的聚合物溶于甲苯中,浓度为 19.3%,加入过量的 PiM,再加溶剂至 10ml,摇动过夜,使其充分溶解,然后取出少量溶液,测其透过率,并对照标准曲线,求出 PiM 的浓度,则得到单位体积中 PiM 的溶解度。

结 果 与 讨 论

1. 星形嵌段共聚物的结晶性质

表 1 指出不同聚环氧乙烷 (PEO) 含量的 S_2E_2 共聚物的结晶度。可以看出,随着 PEO 含量增加,结晶度也增加,并且 PEO 含量相近时,分子量大的共聚物比分子量小的结晶度要高,这是由于分子量较大时,PEO 链段较长,而在形成结晶时受到聚苯乙烯链段的阻碍也小。

表 1 不同 PEO 含量的 S_2E_2 共聚物的结晶度

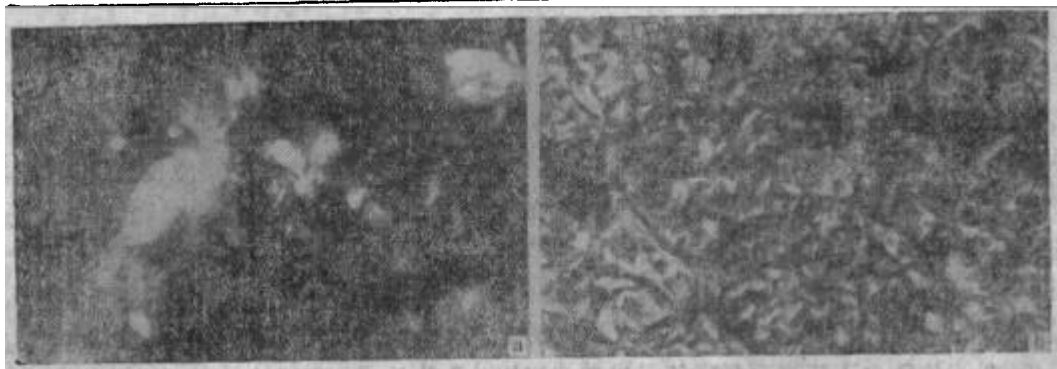
PEO(%)	40.3	54.0	53.9	48.4	38.7
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	8.20	5.91	4.35	3.87	3.26
x_c	27	46	42	30	12

将星形嵌段共聚物加热至熔融,然后在 0°C 和 20°C 的石油醚中淬火,在正交偏光显微镜下观察,可见聚合物的球晶结构(图 1)。在 20°C 淬火时,可以看到反映球晶结构的 Maltase 黑十字线。 0°C 淬火的球晶不很规整,可能是温差较大,PEO 来不及定向排列。

将共聚物在氯仿或乙苯中配成 15% 的溶液,浇铸在玻璃片上,也可看到球晶。由图可见,乙苯浇铸的共聚物结晶较差,不如氯仿的规整。这可能是由于氯仿对共聚物的二种嵌段都为良溶剂而乙苯对 PS 为良溶剂,对 PEO 则为不良溶剂。良溶剂溶解共聚物后,在溶剂挥发期间也较有利于 PEO 分子的规整排列,形成结晶。



图 1 S_2E_2 熔融后 20°C 淬火的偏光显微镜
PEO 60%, 20°C

图2 S_2E_2 溶液浇铸试样的偏光显微图

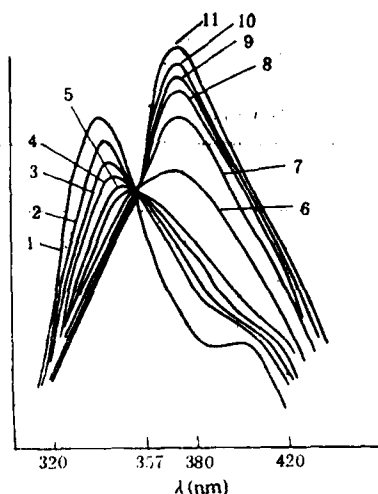
PEO 60%; a. 溶剂乙苯 b. 溶剂氯仿

2. 星形嵌段共聚物的液晶行为

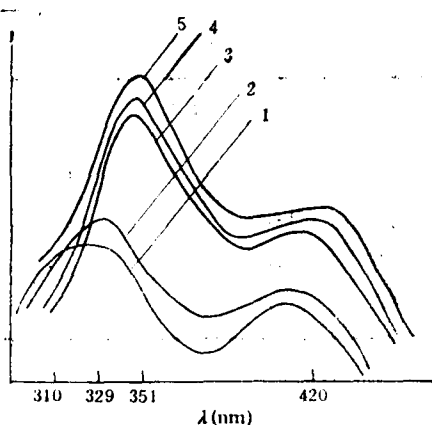
当合成星形嵌段共聚物的甲苯溶液倒入培养皿,于红外灯下加热,出现以六边形为主的多边形线条的现象,多边形的边长为2—4mm,摇动后多边形消失,静置片刻又出现。共混物的甲苯溶液在同样条件下未发现多边形,而是二种均聚物明显地分相。上述现象与三嵌段共聚物的类似^[9]。在溶剂挥发后,共聚物不平整,原为六角形的边都已凸起,中间呈凹形。共聚物则分成白色及黄色的小块。这一现象是因为共聚物中亲水和结晶性的 PEO 链段与亲油性的 PS 链段由于不相容而产生排斥作用。二种链段各自倾向结合在一起,但又受到嵌段连结键的限制,产生了多边形的现象。溶剂挥发后,形成了凹凸结构。

3. 星形嵌段共聚物的络合作用

Dimov 等^[10]曾报道 PEO 与苦味酸碱金属盐形成络合物,并使其溶液的光谱吸收朝长波方向移动。 Pi^-Li^+ 、 Pi^-Na^+ 和 Pi^-K^+ 的光谱吸收波长分别为 344、351 及 357nm。图

图3 $PiLi$ 在 S_2E_2 存在下在 THF 中的吸收光谱图[$PiLi$] = $2.5 \times 10^{-4} M$; [PEO] (mmol/l):

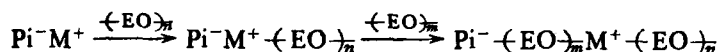
曲线 1. 0; 2. 2.6; 3. 6.6; 4. 10; 5. 12; 6. 15; 7. 20; 8. 25; 9. 30; 10. 40; 11. 50

图4 $PiLi$ 在 S_2F_2 存在下在甲苯中的吸收光谱 [PEO]

(mmol/l):

曲线 1. 0; 2. 1.1; 3. 2.9; 4. 5.8; 5. 11.6

3 是加入不同量的星形嵌段共聚物时 Pi^-Li^+ 在 THF 中的吸收光谱图。 Pi^-Na^+ 及 Pi^-K^+ 与之类似。随着 S_2E_2 的逐渐加入, 吸光值逐渐减少, 波长朝长波方向移动。当吸光值到某一最低点时, 继续增加 S_2E_2 浓度, 则波长移动较明显, 且吸光值又逐渐增大, 峰形也越来越尖锐。最后, 不论任何碱金属, 波长都在 380nm 左右。再增加浓度, 波长及吸光值均不变。在这一过程中, 吸光值降到最低点时的吸收波长对 Pi^-Li^+ 、 Pi^-Na^+ 和 Pi^-K^+ 分别在 357、363、366nm 左右。这些现象可看作为: 在 PiM 的 THF 中加入 S_2E_2 后, PEO 上的氧原子的孤对电子可以与 M^+ 配位形成络合物, 当 PEO 较少时, 所形成的络合物结构是 PEO 链段在离子对的外部, 使之成为疏松离子对, 由于络合物逐渐形成, $[\text{PiM}]$ 相应降低, 吸光值随之下降直至最低值。当继续增加共聚物浓度, PEO 与 M^+ 进一步作用, 使得疏松离子对进一步远离, 以至于 $-\text{EO}-$ 单元插入到离子对中间, 而形成另一种络合物。后者使吸光值逐步增加, 并使 Pi^- 成为自由离子。因为 M^+ 完全被 $-\text{EO}-$ 包围起来, 它对 Pi^- 的影响就很小, 所以波长都移到 380nm 左右。整个络合过程可表示为:



两种络合物转移时峰形较宽, 可能是两种络合物并存的结果。

氯仿的极性较 THF 小, 并且没有氧原子, 因而 PiLi 只能微溶, 且随 S_2E_2 的加入, 吸收波长从 337nm 移至 362nm, 若继续增加共聚物浓度, 波长不再移动。吸光值也不再变化。 PiK 和 PiNa 在氯仿中不溶, 但逐渐加入 S_2E_2 后, 二者即不断溶解, 吸光值也不断增加, 溶液由无色变为黄色, 说明 M^+ 与 $-(\text{EO})-$ 发生络合反应, 使 PiM 进入氯仿溶液, 但吸收波长均在 362nm 左右, 比在 THF 中的吸收波长要短, 这是由于 CHCl_3 的极性较小, 溶剂化效应也小的缘故。

甲苯的极性比氯仿更低, 只有 PiLi 才溶。由图 4 可看出, PiLi 的吸收波长由 329nm 移至 351nm, 然后不再移动, 说明生成了络合物。 PiK 和 PiNa 在有共聚物存在时也能溶解, 且吸收波长都在 351nm, 这与 CHCl_3 的情况相仿, 只是甲苯极性更小, 形成的络合物

表 2 几种苦味酸碱金属盐在甲苯中的溶解度

聚 合 物	S_2E_1-1	S_2E_1-2	S_2E_1-3	S_2E_1-4	S_2E_1-5	SE	S_2E	E
EPO(%)	53.9	48.4	38.7	68.5	28.0	49.0	33.0	100
PiLi	14.5	15.0	14.6	8.8	4.5	6.2	4.9	5.8
溶解度 (mmol/l)								
PiNa	4.0	6.9	6.5	1.8	1.3	2.6	2.1	1.6
PiK	11.1	14.7	13.2	2.6	2.4	5.4	3.1	2.4

的波长更短。

在不同类型聚合物存在下, PiM 在甲苯中的溶解度见表 2。可以表明: (1) 对 S_2E_1 而言, PEO 含量在 40—50% 范围时溶解度最大, 络合增溶作用最强; (2) 纯 PEO 络合增溶作用不大, 这是因为甲苯是 PEO 的不良溶剂, PiM 又不能溶于甲苯, 因而二者生成的络合物溶解度也不大; (3) 星形嵌段共聚物的络合增溶作用比三嵌段共聚物的要强。这可

能是星形嵌段共聚物的分支较多, 包络离子的可能性大些, 因而在甲苯中溶解更容易。

参 考 文 献

- [1] Franta, E. Skoulios, A. Rempp, P. and Benoit, *Makromol. Chem.* 1965, 87, 271.
- [2] Lotz, B. and Kovacs, A. J., *Kolloid Z.-Z. Polymere*, 1966, 209, 115.
- [3] Crystal, R. G., O'Malley, J. J. and Erhardt, P. F., *Polymer Preprints*, 1969, 10, 804.
- [4] Gervais, M. and Gallot, B., *Makromol. Chem.*, 1973, 171, 157.
- [5] Xie Hongquan and Zhou Peiguang *Polym. Eng. Sci.*, 1985, 25(1), 32.
- [6] Robitaille, C. and Prud'homme, J., *Macromolecules*, 1983, 6(1), 665.
- [7] Xie Hong quan and Zhou Peiguang, *Adv. Chem. Ser. No. 211: "Multicomponent Polymer Materials"* ed. by D. R. Paul and C. H. Sperling, A. C. S. Washington DC, 1986, p. 139.
- [8] Coplan, M. A. and Fuoss, R. M., *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 1117.
- [9] Jackson, M. D. and Gilkerson, W. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101(2), 328.
- [10] Dimov, D., Panayotov, I., Lazarov, V. and Tsvetanov, Kh. B., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. ed.* 1982, 20, 1389.
- [11] Xie Hongquan and Xia Jun, *Makromol. Chem.*, 1987, 188, 2543.

CRYSTALLINE AND COMPLEXING PROPERTIES OF THE AMPHIPHILIC STAR-SHAPED BLOCK COPOLYMERS

XIA Jun and XIE Hongquan

(Hubei Research Institute of Chemistry, Wuhan)

ABSTRACT

The crystalline properties and complexing ability of the amphiphilic star-shaped polystyrene(S)-polyoxyethylene(E) block copolymers were studied. The results show that crystallinity increases with increase of E content or molecular weight of the copolymers. The spherulites observed by quenching their melt at 20°C or casting from CHCl₃ solution appear more regular than quenching their melt at 0°C or casting from ethylbenzene solution. These new copolymers show some mesomorphic phenomena in toluene solution. UV spectra indicate that they can complex with picrate of alkali metals and enhance the solubility of the salt in CHCl₃ or toluene.

Key words Amphiphilic copolymer, Star-shaped block copolymer, Crystalline properties, Complexing properties, Mesomorphic behavior.