

接枝共聚物聚苯乙烯-g-聚氧乙烯的 微相分离形态研究*

邱永兴 俞小洁 封麟先 杨士林

(浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州, 310027)

摘 要

本文利用透射电子显微镜技术, 以两性接枝共聚物聚苯乙烯-g-聚氧乙烯为研究对象, 研究了接枝共聚物的微相分离形态结构, 发现聚苯乙烯-g-聚氧乙烯能形成微相分离结构, 微区的形状和尺寸与共聚物的组成和侧链长度有关. 文中还讨论了嵌段共聚物和接枝共聚物在形成微相分离结构时的共性和个性.

关键词 微相分离形态, 接枝共聚物, 聚苯乙烯-g-聚氧乙烯, 透射电子显微镜技术, 电子探针微区分析

由于组成嵌段和接枝共聚物的二个或多个链段之间的性质差异, 链段之间常常是不相容的, 因而使这二类共聚物不象均聚物那样具有均相结构, 而常常形成相分离. 但由于共聚物中不同链段之间有化学键相连, 因此当产生相分离时, 就只能限制在一定的尺寸内, 所以称之为微相分离.

在总结了大量关于PS-PB和PS-PI (PS, PB, PI分别为聚苯乙烯、聚丁二烯、聚异戊二烯) 嵌段共聚物形态结构研究结果的基础上, Molau^[1]于1970年提出了嵌段共聚物平衡形态随组成变化的理论结构模型. 以A、B二嵌段共聚物为例, 当A的体积分数在0—0.2时, 为A的球状形态 (岛-海结构, A是岛); 在0.2—0.4时为A的柱状形态; 在0.4—0.6时为A、B交替层状结构; 在0.6—0.8时为B的柱状结构; 大于0.8时为B的球状形态 (反相岛-海结构, B为岛).

1986年Thomas等^[2-4]发现嵌段共聚物在介于柱状和层状结构之间较窄的组成范围内, 尚存在一种新的结构, 称之为有规双连续双金刚石结构 (Ordered Bicontinuous Double Diamond Structure), 简称OBDD结构. 在此结构中, 由含量低的组分所组成的四根棍子, 连成两组相互交织, 又彼此分离的三维有规的双金刚石结构网, 分散在含量高组分的基质之中. 最初这类结构仅在PS-PI星形嵌段共聚物中发现, 出现这类结构的组成范围很窄 (例如, 对于18臂SI型 (PS嵌段在外) 星形嵌段共聚物, PS的体积含量范围为27—32%; 对于18臂IS型 (PI嵌段在外) 星形嵌段共聚物, PS的体积含量

* 1993年3月25日收到; 国家自然科学基金和国家教委优秀青年教师基金资助项目

约为 73%)。后来, Hashimoto^[5] 和徐种德^[6] 等发现这类结构同样存在于 PS-PI 二嵌段共聚物中, 呈现 OBDD 结构的组成范围也非常窄 (约 4% 左右), Hoshimoto 称这类结构为四柱网状结构 (Tetrapod Network Structure)。

实际上, 只有当嵌段共聚物的组成和分子量都是均一 (至少其组成分布和分子量分布都非常窄) 时, 在微相分离时才可能形成具有高度有规结构的热力学平衡形态。另外, 除了热力学因素之外, 微区的形状和尺寸还与某些动力学因素 (如制样方法和条件等) 密切相关。因此, 实际观察到的微相分离结构不一定是高度有规的。

虽然接枝共聚物也能形成微相分离结构, 但对接枝共聚物的形态结构缺乏类似的系统研究。

另一方面, 从血液相容性高分子材料的角度来考虑, 虽然许多研究^[8] 表明具有微相分离结构或含长 PEO 侧链的共聚物显示较好的血液相容性, 但微区的形状和尺寸与材料的血液相容性之间的关系尚不完全明了。故系统地研究接枝共聚物的形态对接枝共聚物结构理论和指导血液相容性材料的研究都具有重要的意义。

因此, 我们选择同时具有微相分离和长 PEO 侧链的接枝共聚物聚苯乙烯-g-聚氧乙烯作为研究对象, 拟系统地研究 PS-g-PEO 的合成、表征及其血液相容性。有关 PS-g-PEO 合成的内容已另文^[9] 发表, 本文仅讨论用透射电子显微镜照片表征 PS-g-PEO 微相分离形态的研究结果。

实 验 部 分

1. PS-g-PEO 样品的制备

利用大分子单体技术合成了一系列结构明确的 PS-g-PEO 样品^[9]。所得的 PS-g-PEO 样品中 PEO 侧链的分子量分别为 1290, 2800 和 5000; PS 含量 (重量百分数) 范围约为 20—80%。

2. PS-g-PEO 的透射电镜分析

制膜: 在洁净的载玻片上真空喷镀碳膜。然后将所得碳膜小心地转移至水面上, 用铜网捞取, 干燥, 制得单面被碳膜覆盖的铜网。

对已被碳膜覆盖的铜网进行辉光放电处理 (CTA 010 型辉光放电仪, 180V, 45 mA, 120 sec), 以增加碳膜表面的亲水性, 使亲水—疏水两性共聚物样品能在碳膜表面较均匀地铺展。

将粉末状试样配成 0.5% 的氯仿溶液 (只需 1 ml)。

将铜网放在洁净的载玻片上, 用注射器往铜网上滴 1—2 滴样品溶液, 待溶剂挥发后即制得样品膜 (注: 应在较干燥和低温的环境下使溶剂慢慢挥发, 否则制得的样品膜会含有许多气泡。这些气泡在电镜下表现为边界光滑的光亮圆孔或椭圆孔)。

染色: 将所得样品膜放在一个小的玻璃干燥器上层, 干燥器底部放有 2% 的 OsO_4 水溶液约 2 ml, 将干燥器放入烘箱内, 在 40℃ 下染色约 40 小时。 OsO_4 固体购自美国 Aldrich Chemical Company, 直接配成水溶液使用。

观察: 用 JEOL JEM-100 CX 型透射电子显微镜观察样品膜的形态并拍照。通过

使用双倾样品台, 改变样品膜与电子束之间的相对位置, 观察了样品在互成 90° 两个方向投影显示的形态。

利用该仪器配置的电子探针显微分析功能, 分析了样品膜表面不同微区的金属钨含量。分析时所用的电压为 40 KV, 收谱时间为 100 秒。

结 果 与 讨 论

1. 关于染色的结果和讨论

用透射电镜观察嵌段共聚物或接枝共聚物样品时, 由于组成共聚物的二个或多个均聚物组分散射电子的能力差别很小, 因而反差很小。为了在观察时有好的反差, 以获得清晰的图象, 通常需要将共聚物染色, 也就是使共聚物中某一链段与重金属离子相互作用以增加对电子的散射能力, 从而提高其图象的反差。

OsO_4 是高聚物染色中常用的一种染色剂, 在苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-异戊二烯等含有非共轭双键嵌段共聚物的染色方面得到成功和广泛的应用^[10, 11]。

此外, Trent 等^[12] 从聚甲基乙烯基酮 (PVMK, poly(vinyl methyl ketone)) 易被 OsO_4 染色 (染色时间只需 4 小时), 以及 PVMK 是一种热不稳定的聚合物, 易发生分子内醇醛缩合, 形成具有共轭双键结构的环状酮这一实验事实, 说明含共轭双键的聚合物也能被 OsO_4 染色。

但对于 PS-PEO 嵌段共聚物的染色结果, 文献报道并不一致。Crystal 等^[13] 通过研究 OsO_4 对均聚物 PS、PEO 的染色情况后, 认为 PS-PEO 嵌段共聚物中 PS 可被 OsO_4 染色, 而 Grainger 等^[14] 却认为 PEO 可被 OsO_4 染色, 但该文献中未说明为什么是 PEO 链段被染色。

还值得指出的是, 以往的文献基本上都没有考虑重金属化合物在聚合物表面的吸附作用对染色的贡献。

为了确定 OsO_4 对 PS-g-PEO 的染色结果, 我们对经 OsO_4 长时间染色后的样品进行了电子探针显微分析 (EPMA)。通过检测电子束和样品作用后从样品上发出的特征 X 射线来进行微区的元素定性和定量分析。对一 PS 重量百分数约为 27%, 具有岛-海结构样品的“岛”(即 PS 区域)和“海”即 (PEO 区域) 分别进行了 EPMA 分析, 发现除了电子对铜网散射产生的铜的很强特征 X-射线峰以外, 在“岛”区域和“海”区域都存在钨的特征 X-射线峰 (图 1), 说明在实验条件下, 对应于“岛”的 PS

Tab.1 Quantitative results obtained from the electron probe microanalysis of the PS-g-PEO film stained by OsO_4

	Peak	ZAF factor	Content of element (%)
"Island"	Os (M)	0.616	17.29
	Cu (K_α)	1.031	82.70
"Sea"	Os (M)	0.586	7.14
	Cu (K_α)	1.012	92.85

链段和对应于“海”的 PEO 链段都能与 OsO_4 作用. 但以铜为基准进行定量分析, 表明“岛”区域中铜的含量是“海”区域中铜含量的 2.7 倍 (表 1). 说明 PS-g-PEO 共聚物中, 主要是 PS 与 OsO_4 作用, 即 PS 链段被 OsO_4 染色, 因此在电镜照片上 PS 微区对应于暗的区域, 而 PEO 微区对应亮的区域.

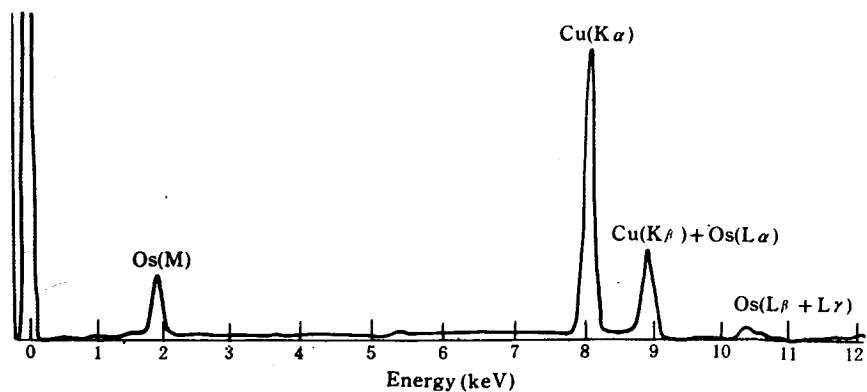


Fig.1 X-Ray spectrum obtained from electron probe microanalysis of a PS-g-PEO film stained by OsO_4

关于 PS 与 OsO_4 的作用主要是化学反应还是物理吸附, 尚需进一步研究. 可能两种作用都存在.

2. 聚苯乙烯-g-聚氧乙烯的微相分离形态结构

如图 2、3、4 所示, 聚苯乙烯-g-聚氧乙烯能形成微相分离结构, 微区的形状和尺寸与共聚物的组成和侧链长度密切相关.

(1) 共聚物组成与微相分离结构特征的关系

如图 2 所示, 对于 PEO 侧链分子量约为 2800 的 PS-g-PEO 共聚物, 随着 PS 含量不同, 观察到了具有不同微区形态的微相分离结构. 图中 a 是 a' 代表同一样品在利用双倾台倾动 90° 前后二个方向投影所显示的形态, b 和 b' 等也具有相同的意义. 之所以要观察同一样品在互成 90° 二个方向投影所显示的形态, 是为了区分球状和柱状结构, 或区分柱状和层状结构. 因为当柱状结构的“柱”和电子束平行时, 所得投影实际上表现为“球状”, 这时无法与真正的球状结构区分; 而当柱状结构的“柱”和电子束垂直时, 所得投影实际上表现为“层状”, 此时又难以和真正的层状结构区分.

如表 2 和图 2 所示, 当共聚物中 PS 的重量百分数小于 30% 时, 为岛-海结构

Tab.2 Relationship between the microdomain morphology of PS-g-PEO and its structural parameters, namely PS content and PEO side chain length

2800 *	PS wt%	<30%	~34%	45 ~ 55%	~ 58%	>75%
	Morphology	Island-Sea	OBDD	Lamellae	Circular network	Inverse island-sea
5000 *	PS wt%	~24%		~44%	~59%	~75%
	Morphology	Network		Lamellae	Lamellar (network)	Inverse island-sea

* The number average molecular weight of PEO side chain

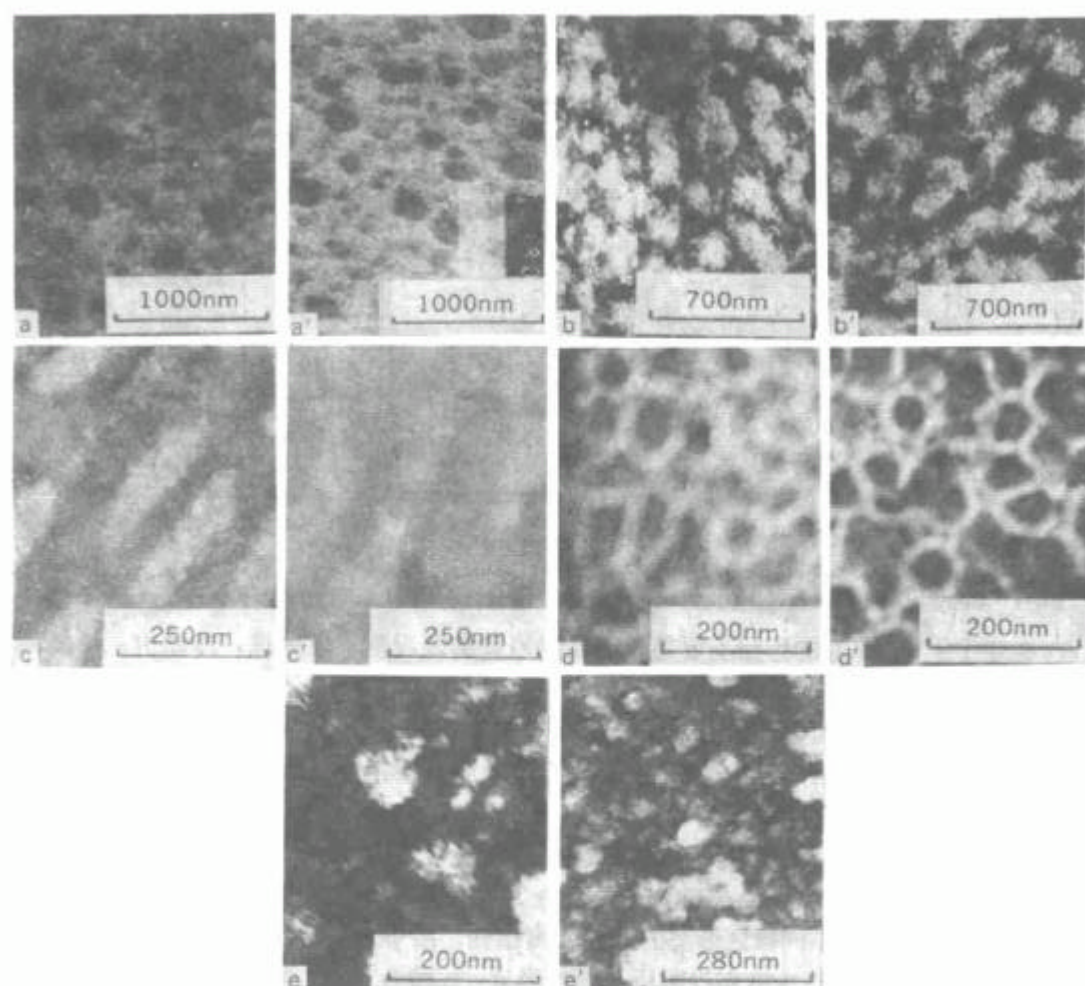


Fig.2 TEM photographs of PS-g-PEO graft copolymers. The number average molecular weight of PEO side chain is about 2800; PS (wt) % of sample a (a'), b (b'), c (c'), d (d') and e (e') is 25.4, 34.3, 47.5, 58.0 and 74.6, respectively

(PS 为岛, 图 2a, a'); 34% 左右时, 为类似 OBDD 结构 (图 2b, b'); 45—55% 时, 为非连续层状结构 (图 2c, c'); 58% 左右时, 为环状网络结构 (图 2d, d'); 大于 75% 时, 为反相岛—海结构 (PEO 为岛, 图 2e, e')。

可见, 接枝共聚物与嵌段共聚物的微相分离结构既有相似之处, 又不完全相同。相似之处在于这两类共聚物都易形成岛—海或反相岛—海结构, 也能形成层状结构以及类似 OBDD 的结构。接枝共聚物的 OBDD 结构以前未见文献报道, 有待于进一步深入研究。不同之处在于, 接枝共聚物的层状结构与嵌段共聚物的层状结构并不完全一致, 接枝共聚物较难形成层状结构, 所形成的层状结构是不连续的, 层状长度有限, 可称之为非连续的层状结构 (图 2c, c'); 而嵌段共聚物易形成交替、连续的层状结构。

另外, 接枝共聚物的微相分离结构相对于组成不具备对称性, 即在 0—50% 和 50—100% 两个组成范围内, 不具备对称的微相分离结构 (如岛-海-反相岛-海, 柱状-反相柱状, OBDD-反相 OBDD 等)。此外, 在, PS-g-PEO 接枝共聚物中还发现一种新结构, 如图 2d 和 d' 所示, 我们暂时称之为环状网络结构。这种结构可能是层状结构向反相岛-海过渡时的一种中间结构。

接枝共聚物在溶液中易形成球状胶束结构, 对应于固体状态的岛-海或反相岛-海微区形态结构。但与嵌段共聚物相比, 梳状接枝共聚物的分子结构特点使其较难形成层状结构, 或者形成的层状结构很不规整。只有在较窄的组成范围和合适的制样条件下, 当接枝共聚物具有较窄的分子量分布和组成分布时, 才可能形成高度规整的层状结构。

(2) 共聚物侧链长度对微相分离形态结构的影响

如图 3 所示, 对于 PEO 分子量为 5000 的 PS-g-PEO 样品, 也发现其微区形态随组成不同而不同 (请参看表 2)。当 PS 重量百分数为 24% 时, 是网状结构而不是岛-海结构 (图 3a 和 a'); 为 44% 时, 是层状结构 (图 3b 和 b'); 为 59% 时, 基本上仍是层状结构, 但已具有网状结构的特征 (图 3c 和 c'); 为 79% 时 (图 3d 和 d'), 是反相岛-海结构。

比较侧链分子量为 2800 和 5000 的共聚物样品 (表 2, 图 2 和图 3) 可知, 在相近的共聚物组成时, 二种样品的微区形态并不相同, 侧链分子量为 5000 的样品相对较易

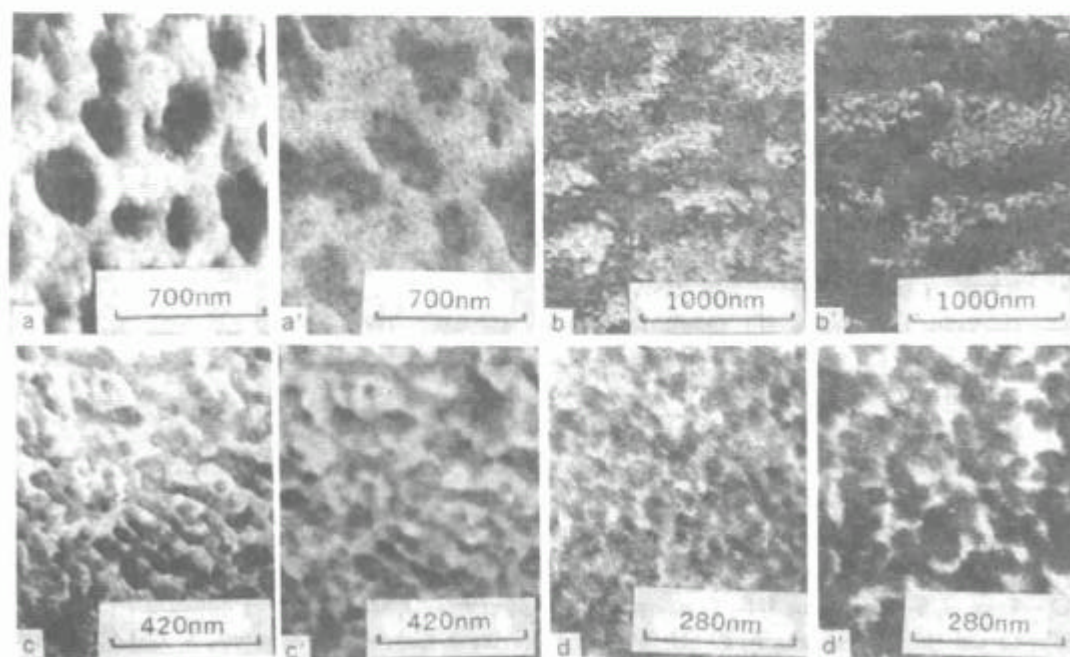


Fig.3 TEM photographs of PS-g-PEO graft copolymers. The number average molecular weight of PEO side chain is about 5000; PS (wt) % of sample a (a'), b (b'), c (c'), and d (d') is 23.8, 44.2, 59.4 and 74.6 respectively

形成有序结构。

比较图 2 和图 3 可知,不同侧链长度对微区的尺寸也有明显的影响,一般来说侧链分子量为 5000 的样品微区尺寸较大。

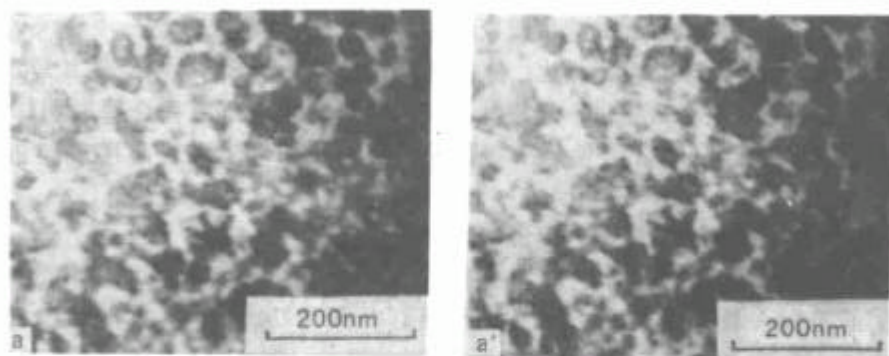


Fig.4 TEM photographs of PS-g-PEO graft copolymers. The number average molecular weight of PEO side chain is about 1290; PS (wt)% of sample a (a') is 45.3

但侧链分子量为 1290 的共聚物样品较难观察到微相分离结构,只有在 PS 和 PEO 二组分含量相近 (PS wt% = 45%) 时,观察到了微相分离结构 (图 4),但观察到的并不是高度有序的层状结构,说明大多数情况下存在着严重的相混合现象。

参 考 文 献

- [1] Molau, G. E., Block Copolymers, Aggarwal, S. L. Ed., Plenum Press, New York and London, 1970, 79
- [2] Thomas, E. L., Alward, D. B., Kining, D. J., et al., *Macromol.*, 1986, 19, 2197
- [3] Alward, D. B., Kining, D. J., Thomas, E. L., et al., *Macromol.*, 1986, 19, 215
- [4] Herman, D. S., Kining, D. J., Thomas, E. L., et al., *Macromol.*, 1987, 20, 2904
- [5] 徐种德, 王薛琴, 功能高分子学报, 1991, 4 (2), 96
- [6] Hasegawa, H., Tanaka, H., Yamasaki, k., et al., *Macromol.*, 1987, 20, 1651
- [7] Cowie, J. M. E., Developments in Block Copolymers-1, Goodman, I. Ed., Applied Science Publishers, London and New York, 1982, 1
- [8] Kim, S. W., Feijen, J., *CRC Critical Reviews in Biocompatibility*, 1985, 1 (3), 229
- [9] Qiu Yongxing, Yu Xiaojie, Feng Linxian, et al., *Chinese J. Polym. Sci.*, 1993, 11 (1), 68
- [10] Helfand, E., Wasserman, Z. R., Developments in Block Copolymers-1, Goodman, I. Ed., Applied Science Publishers, London and New York, 1982, 99
- [11] 江 明, 《高分子合金的物理化学》, 吴大诚主编, 四川教育出版社, 1988 年, 161
- [12] Trent, J. S., Scheibeim, J. I., Couchman, P. R., *Macromol.*, 1983, 16, 589
- [13] Crystal, R. G., Erhardt, P. E., O'Malley, J. J., Block Copolymers, Aggarwal, S. L. Ed., Plenum Press, New York and London, 1970, 179
- [14] Grainger, D., Okano, T., Kim, S. W., Advances in Biomedice Polymers, Gebelein, C. G. Ed., Plenum Press, New York and London, 1987, 229

STUDY ON THE MICROPHASE SEPARATION MORPHOLOGY OF POLYSTYRENE-g-POLY (ETHYLENE OXIDE) GRAFT COPOLYMER

QIU Yongxing, YU Xiaojie, FENG Linxian, YANG Shilin

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

ABSTRACT

Although it has been widely accepted that both block and graft copolymer will form microphase separation morphology, only detailed morphological knowledge of block copolymers has been reported so far. In choosing an amphiphilic graft copolymer, namely polystyrene-g-poly(ethylene oxide) (PS-g-PEO) as a model copolymer, the microphase morphological feature of graft copolymer was studied systematically for the first time by means of transmission electron microscopy. It was discovered that PS-g-PEO may readily undergo microphase separation and the shape and size of domains depend on the composition and PEO side chain length of the graft copolymer. Both the similarity and difference of the microphase structure between block and graft copolymer were also discussed.

Key words Microphase separation morphology, Graft copolymer, Polystyrene-g-poly(ethylene oxide), Transmission electron microscopy, Electron probe microanalysis