

聚甲基丙烯酸甲酯-聚四氢呋喃嵌段共聚物 微观结构的研究*

刘立志 姜炳政

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

崔蔚 颜德岳

(上海交通大学应用化学系, 上海 200030)

摘 要

我们用 SAXS、TEM 等方法研究了分子量分散性较大的 PMMA-b-PTHF 两嵌段共聚物的微相结构。试样的分子量多分散系数为 1.99, PMMA 的重量分数为 0.48。实验结果表明, 其平衡微相结构并不是层状微区, 而是在尺寸上也具有一定分散性的球状微区, 微区之间并未形成三维有序的大晶格结构, 而是一种无规聚集结构。这和单分散两嵌段共聚物理论所预言的结果是不同的。

关键词 嵌段共聚物、形态、电子显微镜、多分散性、小角 X-光散射

单分散嵌段共聚物可以形成很丰富的微相结构, 随着其不同组分重量分数比的不同, 既可以形成球状、棒状、柱状、层状微区^[1-2], 也可以形成双连续相结构^[3]。在形成球状微区的情况下, 若使试样达到其热力学平衡状态, 还可得到球状微区三维有序的聚集结构。然而, 由于合成方法的限制, 很多情况下人们只能得到分子量分散性较大的嵌段共聚物。对于这些多分散体系, 单分散嵌段共聚物关于微相分离平衡形态的理论未必完全适用。我们用小角 X 光散射 (SAXS) 和透射电镜 (TEM) 的方法研究了分子量分散性较大的聚甲基丙烯酸甲酯-聚四氢呋喃两嵌段共聚物 (PMMA-b-PTHF) 的微相结构, 以期对多分散嵌段共聚物微相分离的规律有所认识。

实 验 部 分

1. 样品的合成及表征

PMMA-b-PTHF 的合成是将 THF 进行阳离子开环聚合, 用苯胺终止, 得到端基为仲胺的线性一官能度的 PTHF 预聚物, 然后将其与萘钠反应, 形成胺钠盐。再将这一阴离子大分子引发剂在一定温度下引发 MMA 进行嵌段共聚。最后将反应产物用石油醚抽提去掉少量的 PTHF 均聚物, 再用丙酮将其溶解; 加入适量石油醚沉淀剂以分离少量的 PMMA 均聚体。即得到线性两嵌段共聚物 PMMA-b-PTHF。

* 1988 年 12 月 17 日收到; 1990 年 6 月 15 日修改完毕; 国家自然科学基金资助的项目。

PMMA-b-PTHF 的分子量 $\bar{M}_n = 21\text{kg/mol}$ (VPO 测), 试样中 PMMA 的重量分数为 48% (NMR 测), 预聚体 PTHF 的分子量多分散系数 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.55$ (GPC 测), PMMA-b-PTHF 的多分散系数 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.99$ (GPC 测)。

2. SAXS 和 TEM 试样的制备

将试样的 5% 甲苯溶液置于 50℃ 的烘箱中, 控制溶剂在一周内缓慢挥发完, 再将其放于 90℃ 的真空烘箱中热处理 14 日, 用于 SAXS 测试。

将上试样在 -60℃ 的低温下进行超薄切片, 然后用水合氨(85%)在 35℃ 下熏 10 个小时, 将熏过的试样在真空烘箱中放置约 20 小时, 再用 1% 的 OsO_4 正庚烷溶液熏 4 小时, 用于 TEM 测试。

3. 测试条件

SAXS 测试所用仪器为 Philips PW1700 自动粉末衍射仪主机、Kratky 小角散射附件。测试条件: 管压 45kV、管流 40mA、入射狭缝宽 80 μm 、接收狭缝宽 200 μm , 数据采集元件为线性正比计数器, 各散射角的计数均在 10^4 以上。

TEM 测试仪器为日立 H-500 型透射电子显微镜, 测试加速电压为 100kV。

DSC 测试仪器为美国 Perkin-Elmer 公司生产的 DSC-7c 型差式扫描量热计。测试升、降温速率均为 10K/min。

结果与讨论

PTHF 为一半结晶高聚物, 与 PEO、PCL 等相比, 其结晶能力较差(熔点约 40℃)。事实上, 分子量很高的 PTHF 可用做一般用途的橡胶, 但由于其价格较贵, 目前主要用来做一些嵌段共聚物的软段^[9]。这正是因为 PTHF 的结晶能力较差, 而在共聚物中其结晶能力又将进一步下降。如我们合成的试样 PMMA-b-PTHF, 当 PTHF 的重量分数仍

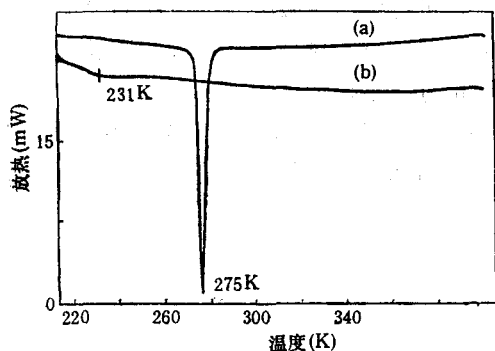


图 1 DSC 等速降温(-10K/min) 结晶曲线
(a) PTHF 预聚物, (b) PMMA-b-PTHF 两嵌段共聚物。

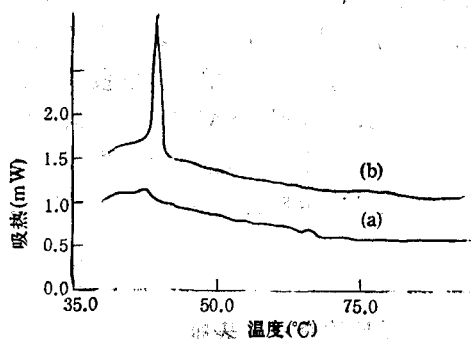


图 2 PMMA-b-PTHF 在不同温度下溶解成膜制样的 DSC (a) 50℃ 挥发溶剂, (b) 室温挥发溶剂。

有 52% 时, WAXD 已检测不到其结晶峰。由图 1 我们还可以看出, PMMA-b-PTHF 与其预聚体 PTHF 相比, 不仅结晶度极低, 而且其结晶温度也远低于 PTHF 相应的值。这意味着 PMMA-b-PTHF 在室温下不仅结晶度极低, 而且结晶速度非常慢。尽管如此, 为了排除室温制样时 PTHF 段微量结晶对微相分离形态的影响, 我们的试样是在

50℃ 挥发溶剂制备的。DSC 结果表明, 室温制备的试样其结晶度为 5.8%, 而高温制备的试样无熔融峰(图 2)。缓慢挥发溶剂是使试样具有微相分离平衡形态的一个环节, 充分的热处理也是其不可缺少的一环^[4]。图 3 和图 4 表明, 热处理后试样微区间的相关性显著增强。一般说来, 这相应于微区形态的完善及其空间有序性的提高。对不同试样, 适宜的热处理温度也是很重要的。由图 3 可见, 在不同温度下对试样进行热处理, 其微区间相关程度的提高有很大差异, 当温度由 80℃ 升至 90℃ 时其相关性显著提高, 这是由于试样 PMMA 微区的玻璃化转变温度为 89℃ (动态力学性能测)。然而热处理温度过高, 并不利于微区的完善。由 Leibler 理论^[5]可知, 当体系的温度过高, 共聚物本身的不相容度 χN (χ 为相互作用参数, N 为聚合度) 减小, 微相分离形态有被破坏的趋势, 对分子量不大的共聚物尤其如此。试样在 110℃ 的 SAXS 曲线发生了较大的变化, 有可能与此因素有关。由电镜照片(图 5) 可更直观地看到热处理后试样的微区形态更加完善。我们用于研究多分散 PMMA-*b*-PTHF 微相结构的试样, 是在高温下缓慢挥发溶剂, 而后又在适宜温度下经过充分的热处理制备的。所以, 其微相分离结构是非常接近其平衡结构的。

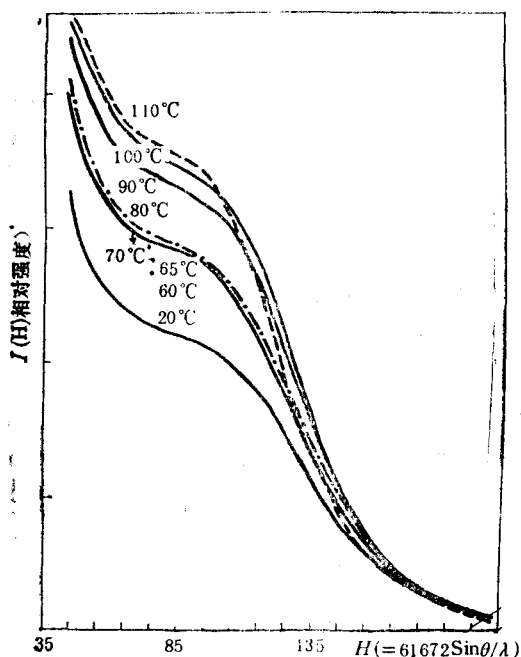


图 3 PMMA-*b*-PTHF 在不同温度下(恒温 3 小时)的 SAXS 曲线(未去模糊)。

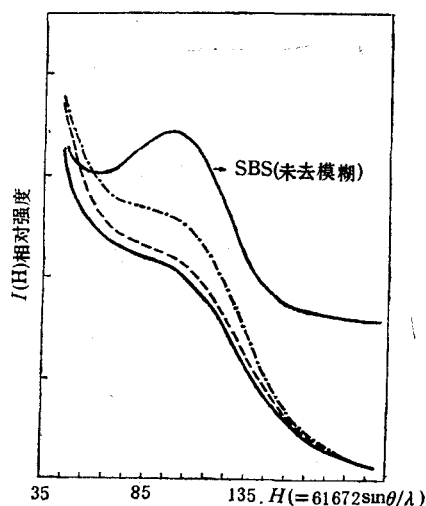


图 4 PMMA-*b*-PTHF 在不同温度下热处理 3 小时后, 室温测试的 SAXS 曲线(未去模糊)
——室温, —80℃, - - -100℃。

1. 微区形态

由单分散两嵌段共聚物理论^[4]可知, 若两段的重量分数比为 0.5, 则当共聚物的不相容度 $\chi N > 10.5$ 时, 共聚物自身即发生微相分离, 形成一维有序的层状结构。由染色原理可知, 电镜照片(图 5) 中黑的分散相为 PMMA 微区, 热处理后试样的照片可清楚地看出微区为园形。两正交方向的切片观察结果相同, 这表明试样微区的三维形态为球状。其

平均半径约 7nm。由 SAXS 数据,根据推广的 Porod 定律^[6]

$$I_{\text{观察}}(Q) = \frac{K_p}{Q^4} \left(\frac{\pi a_I Q/4}{\sinh(\pi a_I Q/4)} \right)^2 \quad \left(Q = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$$

此式可进一步展开为

$$I_{\text{观察}}(Q) = \frac{K_p}{Q^4} \left(1 - \frac{(\pi a_I Q/4)^2}{3} + O(Q^4) \dots \right)$$

其中 θ 为散射角, Q 为散射矢量, a_I 为界面层厚度, K_p 为常数, $O(Q^4)$ 为 Q^4 的高阶无穷小量。我们还算得试样 PMMA-b-PTHF (90℃ 真空热处理 14 日) 微区的界面厚度为 1.8nm (图 6)。

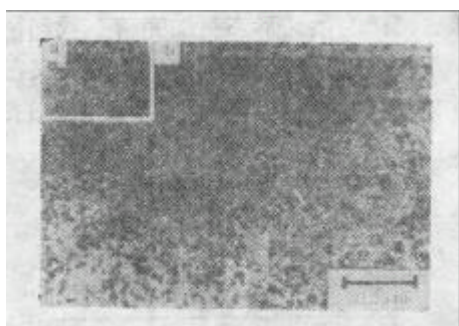


图 5 PMMA-b-PTHF 的 TEM 照片
(a) 110℃ 热处理 18 小时, (b) 未经热处理。

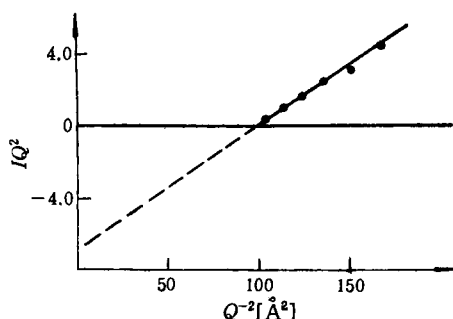


图 6 PMMA-b-PTHF 微区界面层厚度的
处理曲线。

为了排除溶剂效应对微相形态的影响,我们还研究了氯仿、乙酸乙酯等良溶剂制备的试样,但结果相同。所以,形成球状微区而不是层状微区不能归因于选择溶剂效应和非平衡态结构效应,而是试样自身的平衡结构。我们认为试样 PMMA-b-PTHF 没有形成层状微区是由于试样的分子量分散性较大的缘故。因为在微相分离中,微区的大小直接取决于分子量的大小,微区内为实现密度的均一,共聚物的分子链都须采取较为不利的构象。如球状微区内的分子都处于一种较无扰尺寸更伸展的链构象状态^[7]。可以设想将分子量相差较大的分子聚集于同一微区,分子链只有采取更为不利的构象才能实现微区内密度的均一,这意味着形变能的提高^[7]。事实上,两种组成相近,但分子量相差较大的嵌段共聚物是不相容的,它们根本不可能聚集于同一微区^[8]。所以,我们认为对于多分散嵌段共聚物,其微区的形成有可能是以分子量相近而聚集的。由于层状、柱状微区实际上分别在两个或一个方向上为宏观线度,以致于具有这种形态的溶剂浇膜试样,由于光散射较强的原因看上去混浊^[9]。所以,一个球状微区的体积相对于层、柱状而言是很小的。若微区的形成确是按分子量相近而聚集的话,显然形成球状微区是最可能的,因为相对来说只有这种局部聚集即可实现的微相形态,体系的熵才最大,也就是说由熵决定的自由能部分才最低。当然,取何形态的决定因素是体系的总自由能应最低。我们这里只是一种很粗略的定性解释。

2. 微区尺寸的多分散性

由电镜照片(图 5)可以看出,试样微区尺寸的分散性是较大的。SAXS 的结果也证

实了这一点。因为单分散嵌段共聚物所形成的微区其尺寸也近似于单分散的,而这种单分散的球状微区在 SAXS 曲线上可产生一较强的结构因子峰,并可由此峰的位置求出微区球的半径。我们的试样其 SAXS 曲线并无此峰出现(图 7)。理论计算结果表明^[10],球状微区结构因子峰的消失意味着其微区尺寸的标准方差大于 0.3。也就是说,TEM 和 SAXS 的结果都表明试样的微区尺寸也是多分散的。这一实验结果与微区是按分子量相近聚集而成的观点相吻合。下面对实验结果的讨论也充分表明了其微区尺寸的多分散性。

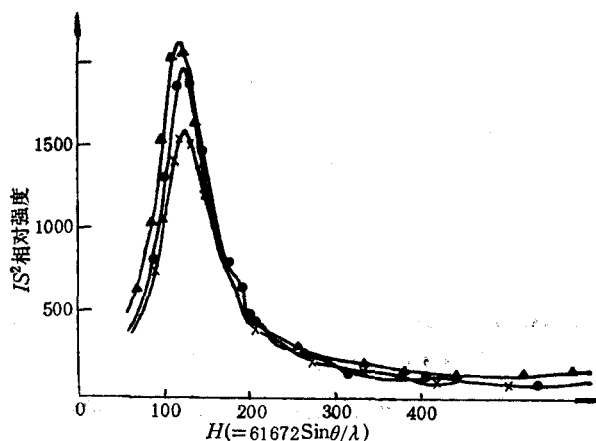


图 7 不同条件热处理后试样 PMMA-b-PTHF 的 SAXS 曲线(已去模糊)

—×—80℃ 热处理 3 小时; —●—100℃ 热处理 3 小时; —▲—90℃ 热处理 2 周。

3. 微区的聚集结构

对于单分散嵌段共聚物,无论是形成一维有序的层状结构还是二维有序柱状微区的六方晶格(hex)结构或是球状微区三维有序的体心立方(bcc)结构^[1],在未去模糊的 SAXS 曲线上,除微区间的相干主峰外,还会出现反映空间有序性的若干个次级相干峰。即便微区间无空间有序性,依然会存在一相干很强的主相干峰。我们对单分散的 SBS 试样也做过 SAXS 观察,结果是,即便溶剂挥发很快,也未经热处理的试样其未去模糊的散射曲线也有一很强的相关峰(图 4)。但我们的试样 PMMA-b-PTHF 其未去模糊的 SAXS 曲线却只有一个相关性很差的肩(图 3、图 4),经去模糊修正也只是一强度很弱的相干峰(注:此图略,图 7 是在 IQ^2-Q 的座标下给出的去模糊曲线)。这表明我们试样微区自身尺寸的分散性较大^[10]及微区之间为无规聚集结构。事实上,由 TEM 照片(图 5)也看不出微区之间的空间有序性。由图 7 我们还可以看出,微区之间的相关峰在试样热处理后向左移动,这意味着相关距离的增加。90℃ 热处理 14 日后其平均相关距离为 25nm。

综上所述,多分散 PMMA-b-PTHF 两嵌段共聚物的平衡微相形态为尺寸上也具有较大分散性的球状微区,微区间无空间有序性。这与单分散嵌段共聚物应有的结果有着很大的差别。为了更深入地研究此多分散体系的微相结构,我们已实现了对此多分散两嵌段共聚物组成上的有效分级。DSC 低温结晶的初步结果表明,分级后的试样与未分级

的试样在结晶行为上有较大的差别。这意味着它们在微相分离结构上的差异,进一步结构上的研究工作正在进行。但以上初步结果可以表明,单分散两嵌段共聚物的各种微相形态及其聚集态结构并不一定都存在于多分散体系中。

参 考 文 献

- [1] Leibler, L., *Macromolecules*, **1980**, *13*, 1602.
- [2] Noshay, A., McGrath, J. E., *Block Copolymers—Overview and Critical Survey*, Academic Press Inc. New York, 1977, Ch. 4.
- [3] Hasegawa, H., Tanaka, H., Yamasaki, K., Hashimoto, T., *Macromolecules*, **1987**, *20*, 1651.
- [4] Dreyfuss, P., *Poly(tetrahydrofuran)*, Gordon and Breach, Science Publishers Ins. New York, **1982**, 193.
- [5] Thomas, E. L., Kinning, D. J., Alward, D. B., Henkee, C. S., *Macromolecules*, **1987**, *20*, 2934.
- [6] Bates, F. S., Berney, C. V., Cohen, R. E., *Macromolecules*, **1983**, *16*, 1101.
- [7] Leibler, L., Orland, H., Wheeler, J. C., *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*(7), 3550.
- [8] 江明、谢静薇, *科学通报*, **1982**, *27*, 1152.
- [9] Kinning, D. J., Winey, K. I., Thomas, E. L., *Macromolecules*, **1988**, *21*, 3502.
- [10] van Beurten, P., Vrij, A., *J. Chem. Phys.*, **1981**, *74*(5), 2744.

STUDY ON MICRODOMAIN STRUCTURE IN POLYDISPERSE POLY (METHY METHACRYLATE-*b*-TETRAHYDRO- FURAN) BLOCK COPOLYMER

LIU Lizhi and JIANG Bingzheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry Academic Sinica, Changchun 130022)

CHUI Wei and YAN Deyue

(Jiaotong University, Shanghai)

ABSTRACT

The microdomain structure and domain packing mode in polydisperse PMMA-*b*-PTHF diblock copolymer have been studied with SAXS and TEM techniques. The copolymer composition is 48/52, and its heterogeneity index is 1.99. We found that the morphology of domain is spherical micelle which is also heterogeneous in size, instead of lamellar microdomain. The mode of microdomains packing is nearly disordered arrangement instead of macrolattice. Our results show that the theory on the morphology formation of monodisperse block copolymer is not always suitable for the polydisperse block copolymer.

Key words Block copolymer, Morphology, Polydispersion, SAXS, TEM