

# 苯乙烯-异戊二烯两嵌段共聚物 溶液的 $dn/dc$ 和紫外吸收光谱\*

方天如 刘兆岩

(中国科学院长春应用化学研究所)

## 摘 要

本文研究了苯乙烯-异戊二烯两嵌段共聚物在  $\text{CHCl}_3$  中的折光指数浓度增量( $dn/dc$ )和紫外吸收光谱。嵌段共聚物  $dn/dc$  具有很好的加和性,可以测定嵌段共聚物的组成。紫外吸收光谱的结果表明,除低苯乙烯含量的样品外,其它嵌段共聚物都显示明显的紫外增色性(UV hyperchromism)。因此UV和UV-RI双检测 GPC 不会得到可靠的嵌段共聚物组成数据。这种增色现象与其特征的紫外吸收谱图紧密关联

**关键词** 嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、折光指数浓度增量、紫外吸收光谱、紫外增色性

溶液紫外吸收光谱以及UV-RI双检测 GPC 被广泛用来测定苯乙烯-异戊二烯、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯-环氧乙烷等嵌段共聚物或接枝共聚物的组成和GPC分析中不同级分的组成<sup>[1-7]</sup>。这一测定方法是基于紫外吸收单纯由共聚物中含有生色基团的嵌段所贡献,而与其它嵌段无关这一假定。我们在研究异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物的溶液性质中发现<sup>[8]</sup>,静态紫外测定法和UV-RI双检测 GPC 都不适用于这类嵌段共聚物的组成测定,这是由于该类聚合物在溶液中的紫外吸收有显著的增色现象(hyperchromism)。

显然,有必要全面考察其它嵌段或接枝共聚物的紫外光谱行为,重新评价紫外吸收光谱和UV-RI双检测 GPC 用于组成测定的可靠性。本文报道苯乙烯-异戊二烯两嵌段共聚物溶液折光指数浓度增量和紫外吸收光谱的结果。

## 实 验 部 分

### 1. 聚合物样品

苯乙烯-异戊二烯两嵌段共聚物系采用高真空阴离子聚合技术,以异丁基锂为引发剂,以苯为溶剂,分段聚合而得。溶剂和单体按文献[9]方法进行纯化处理。视第一嵌段为聚苯乙烯或聚异戊二烯而异,所得的两嵌段共聚物分别以PS<sub>t</sub>-PIP和PIP-PS<sub>t</sub>表示(表1)。第一段均聚物的分子量用GPC测定,嵌段共聚物样品的聚苯乙烯含量用<sup>1</sup>H-NMR和

\* 1985年2月1日收到。

ICI 双键滴定法<sup>[10]</sup>得到,取两者平均值以减少实验误差。

## 2. 测试方法

聚合物折光指数浓度增量 ( $dn/dc$ ) 数据在 DR-1 分光光度计上测定,溶剂  $\text{CHCl}_3$ , 温度  $35^\circ\text{C}$ , 光波长  $436\text{nm}$ . 紫外吸收光谱用 DMS-90UV 分光光度计测定,以  $\text{CHCl}_3$  为溶剂,浓度约为  $1\text{g/l}$ , 测试在室温 ( $17^\circ\text{C}$ ) 下进行。

表 1 第一段均聚物的分子量和相应嵌段共聚物的组成

样 品	$\bar{M}_w$	PSt 含 量 ( $W, \%$ )		
		$^1\text{H-NMR}$	ICI 滴 定	平均值
PSt	$4.0 \times 10^5$			
PSt-PIP		75.9	78.0	77.0
PIP	$1.40 \times 10^6$			
PIP-PSt(1)		9.5	8.8	9.2
PIP-PSt(2)		52.5	53.9	53.2
PIP-PSt(3)		89.6	88.9	89.3

## 结 果 与 讨 论

图 1 示出了  $dn/dc$  与均聚物的共混物及嵌段共聚物组成的关系。与预料的一致<sup>[8,11]</sup>, 无论聚苯乙烯和聚异戊二烯共混物还是嵌段共聚物的数据均在一条直线上, 都能很好满足  $dn/dc$  的加和性, 即

$$(dn/dc)_b = x_A(dn/dc)_A + (1 - x_A)(dn/dc)_B$$

式中  $(dn/dc)_b$ 、 $(dn/dc)_A$  和  $(dn/dc)_B$  分别为嵌段共聚物(或共混物)和相应的两种均聚物的折光指数浓度增量,  $x_A$  为共聚物(或共混物)中组分 A 的重量百分数。因此,  $dn/dc$  测定可以作为确定共混物以及嵌段共聚物组成的一种方法。

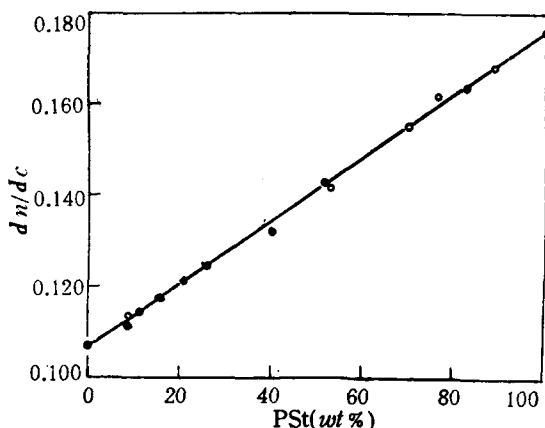


图 1  $dn/dc$  与组成的关系

○ 嵌段共聚物    ● 共混物

然而,紫外吸收光谱的结果表明,除低苯乙烯含量的 PIP-PSt(1) 外,其它嵌段共聚物样品在聚苯乙烯峰值波长上的消光系数都明显大于根据聚苯乙烯含量所计算的数值, 偏

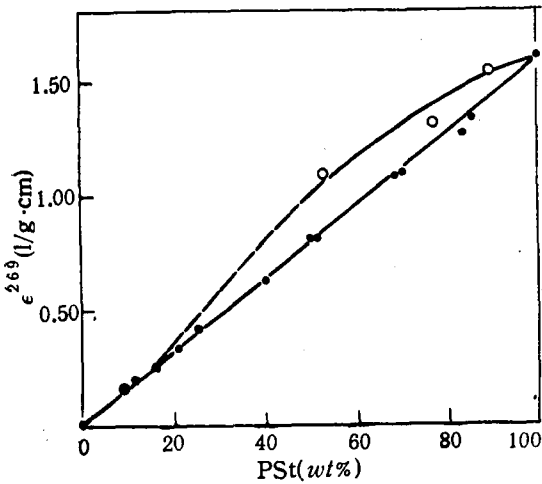


图2 消光系数  $\epsilon^{269nm}$  与组成的关系  
符号同图1

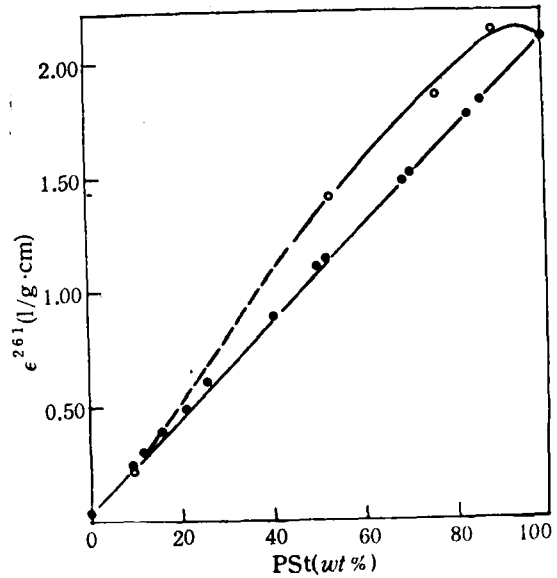


图3 消光系数  $\epsilon^{261nm}$  与组成的关系  
符号同图1

离由共混物确定的标准线(见图2、3)。

苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物的紫外增色性也清楚地反映在吸收光谱图上。图4为 PSSt-PIP 两嵌段共聚物和共混物的紫外吸收光谱图。从图可见,虽然 PSSt-PIP 嵌段共聚物的吸收峰位置与共混物或苯乙烯均聚物相同,但在 280—350nm 的波段有明显的紫外吸收,这与苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物的现象相似<sup>[8]</sup>。虽然共混物中 PSSt 的含量高于 PSSt-PIP,但消光系数却较小。从图5所示的 PIP-PSSt 型两嵌段共聚物的紫外吸收谱图可见,PIP-PSSt(2) 和 PIP-PSSt(3) 具有相似的谱图。显然,这些嵌段共聚物紫外吸收的增色性是与此种特殊的吸收谱图相联系的。

从图5还可以看到,虽然 PIP-PSSt(1) 的聚苯乙烯 261nm 紫外吸收峰稍向短波长移动,出现在 259nm 处 [PIP-PSSt(2) 也有相似趋势,其峰值出现在 259—261nm 的波长范围],但它在 280—350nm 范围内并没有明显的吸收,因此在图2、3中也没有表现出显著的增色性。前文<sup>[8]</sup>已指出,苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物的紫外增色性并非由于合成中引入连结两嵌段的 Si 原子而产生的反常现象。现在,PIP-PSSt(1) 不存在明显的紫外增色现象,而由它在终止前加较多量的苯乙烯而得到的嵌段共聚物 PIP-PSSt(2) 和 PIP-PSSt(3) 却显示紫外增色性的事实又清楚说明,这种紫外增色现象与连接两嵌段之间的键并无直接的关系,而且不是所有含聚苯乙烯链段的嵌段共聚物都具有这一特性,这可能与嵌段共聚物的种类、组成和分子量等因素有关。文献报道<sup>[12]</sup>,苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯无规共聚物显示紫外减色性(UV hypochromism)。这是易于理解的。由于两种单体单元在分子链上的无规排列,分子内羰基与苯环之间的相互作用是不可避免的。这种相互作用会引起苯环构象的变化,导致紫外光谱的改变。对于嵌段共聚物,如果按照 Tanaka 等人提出的两嵌段分离的哑铃模型<sup>[13]</sup>,嵌段共聚物基本上不存在嵌段之间的相互作用,因而紫外吸收

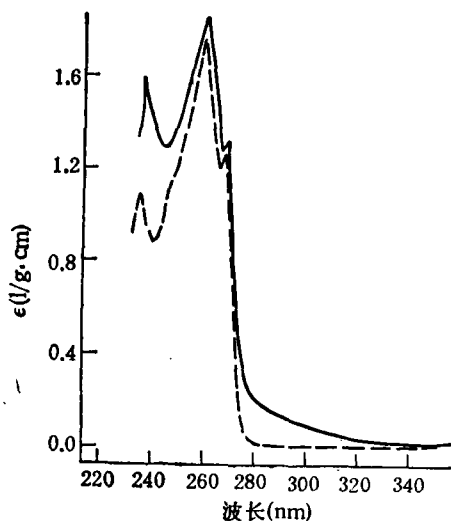


图 4 PS-St-PIP 嵌段共聚物与共混物的紫外吸收光谱

——嵌段共聚物 (PSt = 77.0W,%)

---共混物 (PSt = 83.7W,%)

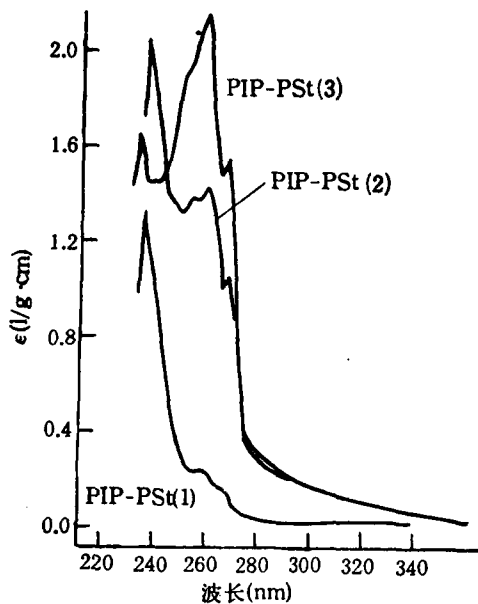


图 5 PIP-PSSt 型嵌段共聚物的紫外吸收光谱

行为应与相应均聚物的共混物相似,不会出现紫外增色现象或减色现象。

Kisakürek 和 Baysal<sup>[7]</sup> 报道,他们采用  $dn/dc$  测定法和紫外吸收光谱法测定苯乙烯-环氧乙烷嵌段共聚物组成的结果是一致的,但未给出这些嵌段共聚物的紫外吸收光谱图形,也没有对其中一个例外样品做出任何说明。嵌段共聚物可能产生紫外增色性的结果表明,紫外吸收光谱和 UV-RI 双检测 GPC 并不能作为测定嵌段共聚物组成的可靠方法。从表 2 的数据可以清楚地看到,由  $dn/dc$  数据得到的嵌段共聚物的组成数据与 <sup>1</sup>H-NMR 和双键滴定法一致,而紫外吸收光谱所得结果(除 PIP-PSSt(1) 外)则明显偏高。

表 2 不同方法测得的嵌段共聚物中 PSt 含量 (W,%)

样 品	<sup>1</sup> H-NMR	ICl 法	$dn/dc$	紫外吸收光谱	
				269nm	261nm
PSSt-PIP	75.9	78.0	79.9	82.9	87.9
PIP-PSSt(1)	9.5	8.8	10.0	9.8	9.2
PIP-PSSt(2)	52.5	53.9	50.7	68.4	67.1
PIP-PSSt(3)	89.6	88.9	88.5	97.5	102

对于苯乙烯-异丁烯和苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物在溶液中可能存在的紫外吸收光谱的异常现象,目前尚无肯定的解释,但是嵌段共聚物溶液的紫外吸收光谱和其它光谱研究,有希望成为研究和解释嵌段共聚物在溶液中形态的一种实验手段。关于不同嵌段共聚物的组成、分子量和溶剂等对吸收光谱及其它溶液性质的影响将做进一步研究。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Grubisic-Gallot, Z., Picot, M. and Gramain, Ph., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, 16, 2931.  
[ 2 ] Gervais, M. and Gallot, B., *Makromol. Chem.*, 1973, 171, 157.  
[ 3 ] Orhan, E. H., Yilgor, I. and Baysal, B. M., *Polymer*, 1977, 18, 286.  
[ 4 ] Riess, G., Nervo, J. and Rogez, D., *Polym. Eng. Sci.*, 1977, 17(8), 634.  
[ 5 ] Tanaka, T., Omoto, M., Donkai, N. and Inagaki, H., *J. Macromol. Sci., -Phys.*, 1980, B17(2), 211.  
[ 6 ] 马晶晶、庞德仁、黄葆同, 高分子通讯, 1984, (3), 161.  
[ 7 ] Kisakurek, D. and Salsal, B. M., *Polymer*, 1984, 25, 693.  
[ 8 ] Fang, T. R., Kennedy, J. P., *Polym. Bull.*, 1983, 10, 90.  
[ 9 ] Morton M. and Fetters, L. J., *Rubber Chem. Technol.*, 1975, 48, 359.  
[ 10 ] Kemp, A. R., *Ind. Eng. Chem.*, 1927, 19, 531.  
[ 11 ] Sun, S. F., *Makromol Chem., Rapid Commun.*, 1983, 4, 203.  
[ 12 ] Nencioni, M. and Russo, S., *J. Macromol. Sci., -Chem.*, 1982, A17(8), 1255.  
[ 13 ] Tanaka, T., Omoto, M. and Inagaki, H., *J. Macromol. Sci., -Phys.*, 1980, B17(2), 229.

## REFRACTIVE INDEX INCREMENTS AND UV ABSORPTION SPECTRA OF STYRENE-ISOPRENE DIBLOCK COPOLYMERS IN SOLUTION

FANG Tianru and LIU Zhaoyan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

### ABSTRACT

This paper involves the examination of refractive index increments and UV absorption spectra of styrene-isoprene diblock copolymers in  $\text{CHCl}_3$ . It is found that the block copolymers, just as with the blends of corresponding homopolymers, have good  $dn/dc$  additivity, indicating that  $dn/dc$  measurement can be used to determine the composition of block copolymers. On the other hand, the results of UV absorption spectroscopy show that block copolymer samples exhibit marked UV hyperchromism, except one sample with low polystyrene content. Therefore, UV, and UV-RI dual detector GPC will yield unreliable composition data of the block copolymers. The hyperchromic phenomena of these block copolymers are closely related to their peculiar UV absorption spectra observed.

**Key words** Block copolymer, Styrene-isoprene block copolymer, Refractive index increment, UV absorption spectrum, UV hyperchromism