

聚甲基丙烯酸甲酯—聚四氢呋喃两嵌段共聚物/聚四氢呋喃共混体系的相容性和结晶行为*

刘立志 姜炳政 周恩乐

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

牛 刚

(长春工业高等专科学校应化系 长春 130022)

摘 要 报道了对嵌段共聚物结晶型共混体系结晶行为的研究。通过对聚甲基丙烯酸甲酯—聚四氢呋喃两嵌段共聚物 / 聚四氢呋喃共混体系的研究,我们发现 1. 微相分离结构的存在,可使相容的这类体系形成多种特殊的结晶形态; 2. 共混体系的相容性可以方便地由其结晶行为来判断; 3. 共混体系中共聚物的结晶能力显著提高。这些特点都明显不同于一般的聚合物共混体系。

关键词 嵌段共聚物, 共混, 相容性, 结晶, 热分析

关于嵌段共聚物 / 均聚物非晶型共混体系相容性和微相分离行为的研究,文献上已有大量报道^[1-2]。随着对这类非晶体系的理论和实验研究的不断深入,对此类结晶型共混体系结晶规律的研究也逐渐活跃起来^[3-5]。Noolandi^[6]还从理论上研究了聚氧化乙烯—聚苯乙烯两嵌段共聚物 (PEO-b-PS) / 聚氧化乙烯 (PEO) 共混体系的微相分离和结晶结构。我们近年来对含嵌段共聚物的结晶型“稀固体溶液”的结晶行为进行了比较系统地研究^[7-11]。本工作研究了聚四氢呋喃—聚甲基丙烯酸甲酯两嵌段共聚物 (PTHF-b-PMMA) / 聚四氢呋喃 (PTHF) 系列共混物的相容性和结晶行为。发现了这一共混体系在相容性和结晶形态等方面都具有特殊的规律。

1 实验部分

1.1 试样的合成及表征

实验所用 PTHF 均聚物系用阳离子开环聚合方法制备; PTHF-b-PMMA 共聚物是将 PTHF 预聚体与萘钠反应,然后,通过阴离子聚合机理引发 MMA 聚合而制备的^[8]。试样的表征数据及共混物的编号见表 1。

1.2 共混物试样的制备及测试

将共聚物与 PTHF 在三氯甲烷中进行溶液共混,然后挥发干溶剂,再进行真空干燥,热分析测试所用仪器为 Perkin-Elmer DSC-2C 型差示扫描量热计,测试条件为: 373K 恒温 5 min, -10K / min 降至 213K, 然后以同样的速率升至 373K。试样的

* 1993-10-23 收稿; 国家自然科学基金和中国科学院青年基金资助项目

Tab.1 Characterization of PTHF-b-PMMA /PTHF blends

Designation	W_i (PTHF – b – PMMA)	M_n (PTHF)	Designation	W_i (PTHF – b – PMMA)	M_n (PTHF)		
T10	1.0	2000	T2	0.2	2000		
T9	0.9	2000	T1	0.1	2000		
T8	0.8	2000	T0	0.0	2000		
T7	0.7	2000	F9	0.9	13000		
T6	0.6	2000	F8	0.8	13000		
T5	0.5	2000	F7	0.7	13000		
T4	0.4	2000	F0	0.0	13000		
T3	0.3	2000					
Copolymer	$\overline{M}_n$	W_i (PTHF block)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Copolymer	$\overline{M}_n$	W_i (PTHF block)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
PMMA – b – PTHF	21000	0.52	1.99	PMMA – b – PTHF	21000	0.52	1.99

偏光显微镜照片是将试样的氯仿溶液滴膜、288K 等温结晶 24 h后拍摄的，显微镜的两个偏振片处于正交状态。

2 结果与讨论

2.1 宏观相容体系的结晶行为

2.1.1 特殊的结晶形态 由于 T 系列试样（表 1）中 PTHF 均聚物的分子量比共聚物 PTHF 段的分子量小很多，因此，体系的相容性很好。任一共混物试样熔融态时，在光学显微镜下观察都为透明的均相。这说明 T 系列试样都是宏观相容的。由于每个共混试样中（表 1）的 PTHF（包括 PTHF 均聚物及共聚物中的 PTHF 段）分数都大于或显著大于 PMMA 的分数，所以，共混物中 PMMA 都应形成分散相。在宏观均相的 T 系列 PTHF-PMMA / PTHF 共混试样中，密布着 PMMA 的微区；这势必会对体系的结晶行为产生较大的影响。图 1 为 T 系列共混物在 288K 等温结晶后的偏光显微镜照片。由这组照片可以看出，随着共混物中共聚物分数的增加，试样的结晶形态变化多样。其形态之丰富是其他类型共混体系中所不曾见到的。形成这些特殊多变的结晶形态，显然与体系中的微相分离结构直接相关。然而，不同共混比的试样为何具有如此不同的结晶形态，仍很难解释。有关这一问题及各种结晶形态的结晶结构仍有待于进一步深入研究。

2.1.2 共聚物 PTHF 段结晶能力的显著增强 虽然本实验所用共聚物试样中 PTHF 结晶段的分数为 0.52（表 1），但由图 2 可以看出，在 DSC 降温结晶过程中它比 PTHF 均聚物的结晶温度要低很多；其结晶度（图 3）也远低于 PTHF 均聚物（此共聚物试样在 DSC 降温过程中的结晶度约为 1%，升温过程约为 8%）。这表明 PMMA-b-PTHF 共聚物结晶非常困难。使 PTHF 结晶段结晶度很低的主要原因是其微相分离结构。而这一共聚物试样由于分子量分散性较大，PTHF 形成球状^[9]而不是层状微区，也可能是抑制其结晶能力的一个因素。

在相容的 T 系列共混物的 DSC 降温结晶曲线上，原纯共聚物和均聚物相应结晶温

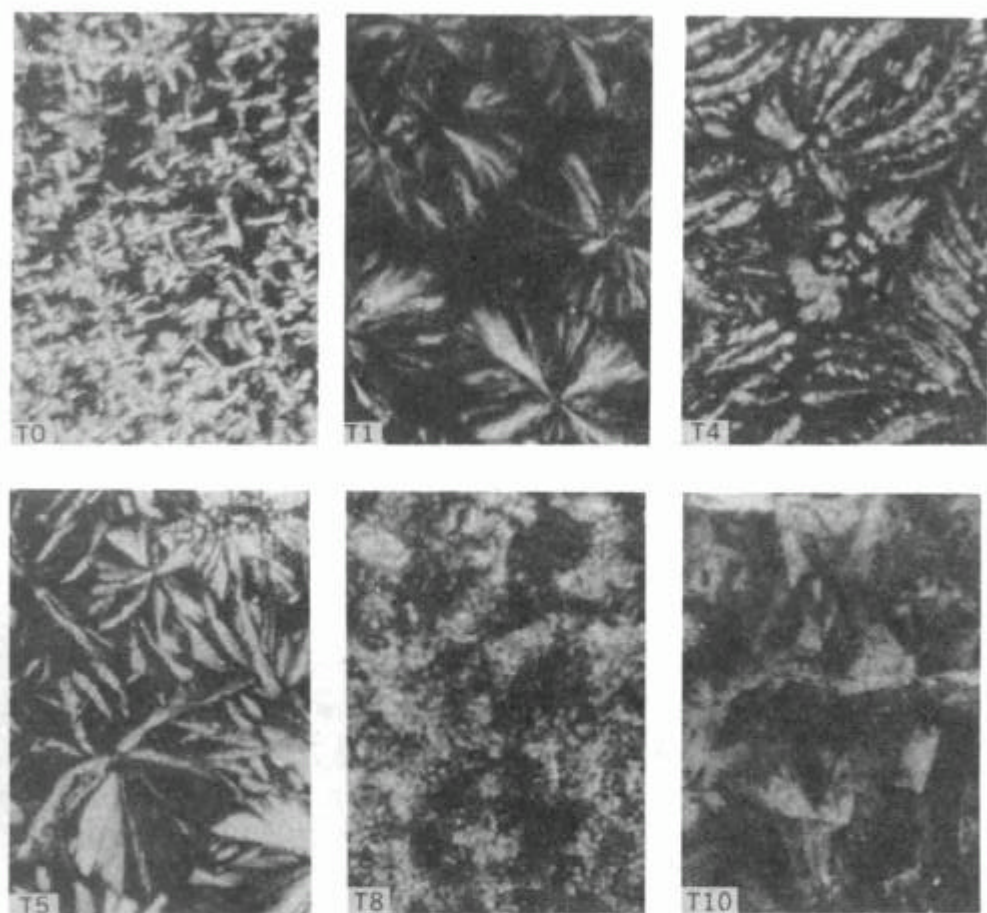


Fig.1 Optical micrographs of T series compatible PTHF-b-PMMA / PTHF blends, cast from chloroform and isothermally crystallized at 288K (the magnification=1300)

度处的结晶峰都不再出现,而只有一个介于二者之间的结晶峰。由图2我们可以看出,随着均聚物分数的增加,共混物的结晶温度迅速提高(但升温熔点却变化不大)。尽管纯 PTHF-b-PMMA 共聚物结晶很困难,但我们很难断言这一结晶峰中没有共聚物结晶段的贡献。为了定量分析 PTHF-b-PMMA / PTHF 共混体系中 PTHF 均聚物和共聚物 PTHF 段的结晶情况,我们在以下三种假设下,分析了体系的结晶行为。1. 假设共混体系中共聚物 PTHF 段不结晶,求 PTHF 均聚物的结晶度 X_c^0 (%)。2. 假设共混物降温结晶所放热

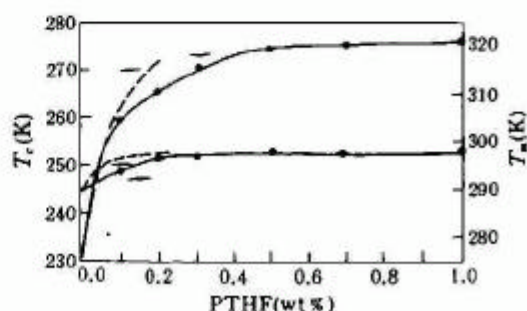


Fig.2 The crystalline temperatures (T_c) of T series PTHF-b-PMMA / PTHF blends during DSC cooling at a rate -10K/min. and their melting points (T_m) during reheating process at a rate 10K/min.

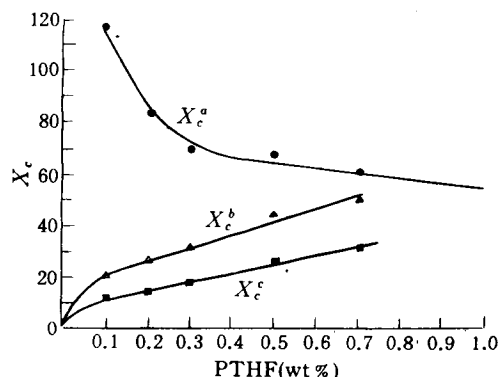


Fig.3 The crystallinity of T series PTHF-b-PMMA/PTHF blends, calculated from the melting process: X_c^a is the crystallinity of homo-PTHF in the case of assuming that PTHF block of the copolymer does not crystallize at all; X_c^b is the average crystallinity of homo-PTHF and PTHF block of the copolymer; X_c^c is the crystallinity of PTHF block in the case of assuming that homo-PTHF in the blends has the same crystallinity with that of pure homo-PTHF.

具有一定的结晶度。结晶度 X_c^b 随共聚物分数的增加而下降。不难想象，导致 X_c^b 下降的原因是共聚物 PTHF 段虽能结晶，但其结晶度比共混体系中 PTHF 均聚物要明显偏低。 X_c^c 的曲线表明，在共混体系中共聚物 PTHF 段的结晶度随均聚物分数的增加而显著提高（但却始终低于均聚物试样的结晶度）。共聚物结晶度如此显著地提高及共混物降温结晶温度大幅度地提高，表明了共聚物结晶段微区内的均聚物分子可较快结晶成核，共聚物结晶段分子链由于获得了较大的自由度而能迅速参与结晶。这一新的发现同时也从实验上证实了，非晶-结晶型嵌段共聚物结晶能力较差的原因是其微区内结晶成核较困难及分子链构象束缚造成的晶体生长困难。只是对不同共聚物体系，这一影响的大小不同。

2.2 宏观相容和不相容体系结晶行为的比较

2.2.1 结晶形态

由于 F 系列试样（表 1）中 PTHF 的分子量较高（略大于共聚物相应嵌段的分子量），其相容性较 T 系列试样差得多。用光学显微镜对 F 系列共混物在熔融态时相行为的观察结果表明，均聚物分数为 30% 和 20% 的 F7 和 F8 试样都是宏观分相的；均聚物分数为 10% 的 F9 试样基本上是宏观均相的。也就是说，共聚物 PTHF 微区对这一较高分子量的 PTHF 均聚物的溶解度只有 10%。偏光显微镜的观察结果（图 4）表明，相容的 F9 试样只能看到局部的结晶亮点；不相容的 F8 和 F7 试样由于存在 PTHF 的宏观小相区，因此，可看到分布密集的 PTHF 小晶粒。和前面看到的 T 系列相容的 PTHF-b-PMMA/PTHF 共混体系丰富的结晶形态相比，F 系列共混物的结晶形态变

量是均聚物和共聚物结晶段的共同贡献，计算其平均结晶度 X_c^b (%)。3. 假设共混物中的均聚物与纯均聚物试样具有相同的结晶度且保持不变，计算共混物中共聚物结晶段的结晶度 X_c^c (%)，结晶度 X_c^a 、 X_c^b 和 X_c^c 的计算公式分别如下：

$$X_c^a = \Delta H / (\Delta H_\mu \cdot W_{\text{PTHF}})$$

$$X_c^b = \Delta H / [\Delta H_\mu \cdot (W_{\text{PTHF}} + W_{\text{COP}} \cdot f_{\text{PTHF}})]$$

$$X_c^c = (\Delta H - X_c^a \cdot W_{\text{PTHF}}) / (\Delta H_\mu \cdot W_{\text{PTHF}} \cdot f_{\text{PTHF}})$$

其中 ΔH 为试样在降温过程中所释放的热量； ΔH_μ 为 PTHF 结晶度为 100% 时的熔融热^[12]； W_{PTHF} 和 W_{COP} 分别为共混物中 PTHF 均聚物和共聚物的分数； f_{PTHF} 为共聚物中 PTHF 段的分数； X_c^c 为 PTHF 均聚物试样在这一降温过程中的结晶度。

由图 3 可以看出， X_c^a 普遍偏高。而且，当均聚物的分数为 0.1 时，其结晶度超过 100%。这表明计算 X_c^a 的前提是错误的。

即在共混物的结晶过程中，共聚物结晶段也

化很小。也就是说, PTHF-b-PMMA / PTHF 共混物能否形成一些特殊的结晶形态, 取决于体系的相容性。只有当体系的相容性很好时, 才可能形成一些异常的结晶形态。

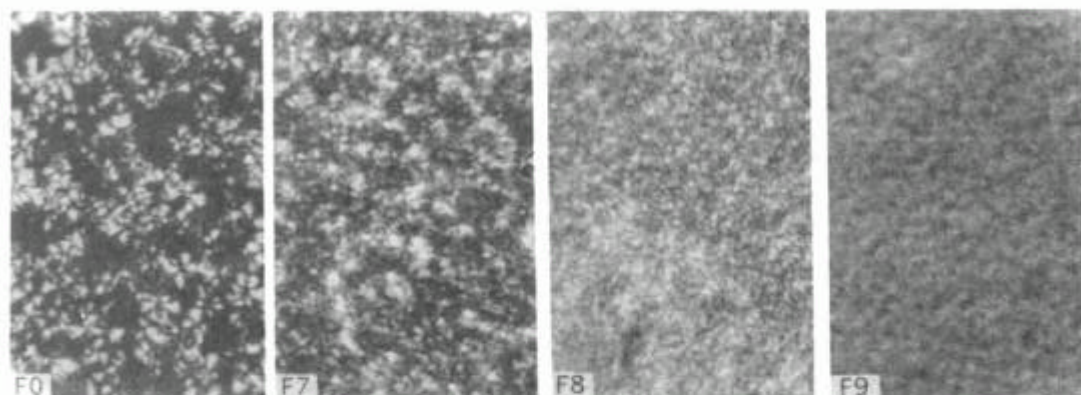


Fig.4 Optical micrographs of F series PTHF-b-PMMA / PTHF blends, cast from chloroform and isothermally crystallized at 288 K (the magnification=1300)

2.2.2 熔融行为 由图 2 可以看出, 宏观匀相的 T 系列 PTHF-b-PMMA / PTHF 共混物在 DSC 降温结晶曲线上只有一个结晶峰, 其峰位随着体系中共聚物分数的增加连续移向低温; 其升温过程也只有一个熔融峰。然而, 由图 5 可以看出, 随着共混体系中均聚物分数的增加, F 系列试样在 DSC 降温结晶曲线上逐渐出现两个降温结晶峰。由这些试样降温结晶后再升温的熔融曲线图 6 则可更清楚地看出, F7、F8、F9 三个共混物都具有两个分立的熔融峰, 由于纯 PTHF 均聚物的熔点明显高于 PTHF-b-PMMA

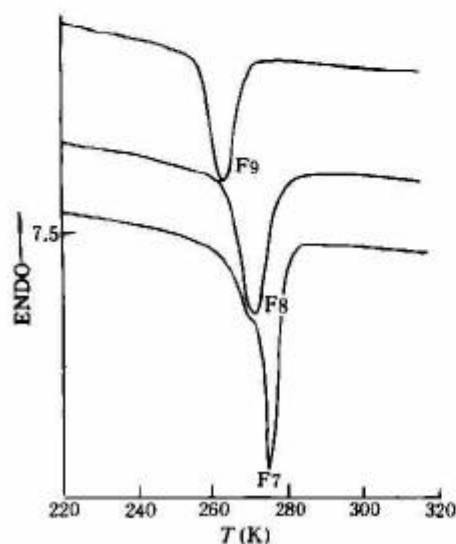


Fig.5 DSC cooling (-10K/min) thermograms of F series PTHF-b-PMMA / PTHF blends

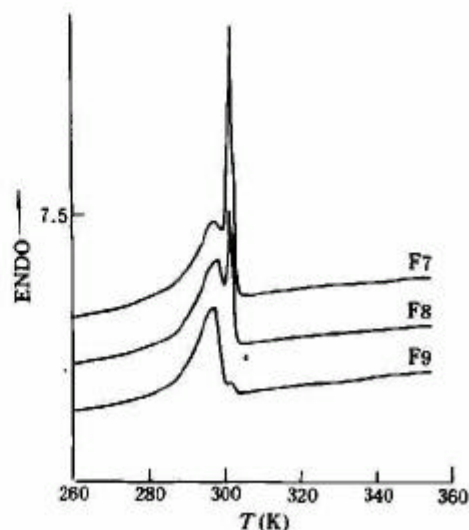


Fig.6 DSC melting (10K/min) thermograms of F series PTHF-b-PMMA / PTHF blends after the samples were cooled down to 213K at a rate 10K/min

两嵌段共聚物中 PTHF 微区的熔点, 所以, 图 6 中的两个熔融峰应分别为共混物中两个相区各自的贡献。高温熔点为宏观 PTHF 均聚物相的贡献 (此熔点与纯 PTHF 的熔点完全一样), 低温熔点为以共聚物为主的宏观相区中 PTHF 微区的贡献。

由图 6 还可以看出, F 系列试样两个分立的熔点基本上不随共混物组成的变化而变化。但是, 其高温熔融峰的大小却随共混物中 PTHF 均聚物分数的增加而明显变大。F9 试样的高温熔融峰非常小, 说明此试样基本上是宏观相容的。也就是说, F 系列共混物中共聚物 PTHF 微区对 PTHF 均聚物的溶解度约为 10%。这与光学显微镜直接观察的结果完全吻合。

综上所述, 我们发现在宏观相容的 PTHF-b-PMMA / PTHF 共混物中, 由于微相分离结构的存在, 试样可以形成多种特殊的结晶形态。对于部分相容的 PTHF-b-PMMA / PTHF 共混体系, 我们发现均聚物在其相应的共聚物微区中的溶解度, 可以很方便地由其结晶熔融行为来确定。

参 考 文 献

- [1] Tucker P S, Paul D R. *Macromolecules*, 1988, 21: 2801
- [2] 江明 “高分子合金的物理化学”, 四川教育出版社, 1988
- [3] Nojima S. *Polymer Journal*, 1988, 20: 823
- [4] Veith C A, Cohen R E. *Polymer*, 1991, 32: 1545
- [5] Heuschen J, Vion J M, Jerome R, et al. *Polymer*, 1990, 31: 1473
- [6] Whitmore M D, Noolandi J. *Macromolecules*, 1988, 21: 1482
- [7] 刘立志, 石晓虹, 方天如等. 物理化学学报, 1991, 7: 666
- [8] 石晓虹, 刘立志, 方天如等. 高分子学报, 1992, 1: 23
- [9] 刘立志, 姜炳政. 高分子学报, 1992, 6: 657
- [10] 刘立志, 姜炳政. 应用化学, 1991, 8(5): 73
- [11] 刘立志, 姜炳政, 崔 蔚等. 高分子学报, 1990, 6: 641
- [12] Dreyfuss P. “Poly (tetrahydrofuran)”, New York: Gordon and Breach, Science Publishers' Ins., 1982, 193

THE COMPATIBILITY AND CRYSTALLIZATION OF METHYL METHACRYLATE-TETRAHYDROFURAN DIBLOCK COPOLYMER / POLYTETRAHYDROFURAN BLENDS

LIU Lizhi JIANG Bingzheng ZHOU Enle

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

NIU Gang

(Changchun College of Technology, Changchun 130022)

Abstract In the present work, the compatibility and crystallization of methyl methacrylate-tetrahydrofuran diblock copolymer / tetrahydrofuran homopolymer blends were studied. We found that some special crystalline morphologies could be formed for the compatible blends due to the existence of microphase separation of the copolymer, and that the dissolution of the homopolymer in its corresponding copolymer domain could be determined by the DSC thermograms of the blends.

Key words Block copolymer, Blends, Compatibility, Crystallization