

双亲性三嵌段共聚物/水体系超分子结构的研究*

杨 建 灵

(厦门大学化学系, 厦门, 邮政编码: 361005)

摘 要

利用小角 X-射线散射技术研究了双亲性聚氧化乙烯-聚二甲基硅氧烷-聚氧化乙烯三嵌段共聚物/水体系在高浓度的溶致性液晶相, 测定了亲水区、疏水区随浓度和结构变化的尺寸等超分子结构参数。用简单的几何模型可满意地解释实验结果。

关键词 双亲性三嵌段共聚物、溶致性液晶、超分子结构、小角 X-射线散射

聚氧化乙烯 (PEO)-聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 嵌段共聚物在工业上作为优良的乳化剂和稳泡剂有着广泛的应用, 文献上对其 ABA、BAB、(A-B)_n 型等共聚物的合成和特性也有了详细的报道^[1,2]。有趣的是, 人们对这种共聚物在水中形成溶致性液晶和分子结构关系的了解却很少。本文报道了对这种 ABA 型三嵌段共聚物 (缩写为 $\text{EO}_m\text{Si}_n\text{EO}_m$, m 和 n 分别为氧化乙烯和二甲基硅氧烷重复单元的平均个数) 在水溶液形成溶致性液晶超分子结构小角 X 射线散射的研究结果。

实 验 部 分

1. ABA 三嵌段共聚物的合成

$\text{EO}_m\text{Si}_n\text{EO}_m$ 由过量炔丙基化的聚氧化乙烯甲基醚与含 Si—H 为端基的聚二甲基硅氧烷在催化剂 H_2PtCl_6 的作用下偶合成三嵌段共聚物, 经水析透纯化除去多余 PEO 后用 GPC、VPO、NMR 等进行表征^[3]。

2. 样品制备

室温下把称重的共聚物与一定量的水混合, 密封后在水池加热至 80℃ 左右, 使之均为混合, 在室温下放置一天后吸入直径为 1.0mm 的玻璃管中, 两头烧结封闭后放入温水中使样品均匀分布, 待冷却后放置一天便可进行散射实验。

3. 小角 X-射线散射

实验使用 Kratky 小角散射装置, 铜 K_α 辐射, 镍片滤波, 管压 35kV, 管流 30mA, 闪烁计数器, 步进扫描, 自动记录。每个样品测量时间为 15—60 分钟。

4. 偏光显微镜的考察

将样品溶液涂于载玻片上, 盖上玻片, 几分钟后拿到偏光显微镜 (Zeiss Photomicroscop III) 下观察。

* 1990 年 5 月 4 日收到; 本文部分结果曾在 1989 年全国高分子学术论文报告会上宣读。

结果与讨论

由亲水 PEO 和疏水 PDMS 构成的嵌段共聚物具有表面活性剂特性，在一定浓度以上，异种嵌段间便产生相分离并成为胶束结构。在高浓度时，胶束间的排列具有长程有序性，形成所谓的溶致性液晶相，即球状正方排列 (I)、圆柱状六方排列 (H) 和层状排列 (L) 的微区。而 H 和 L 液晶相在偏光显微镜下可被观察到典型的双折射纹理。图 1 (a) 上的条带状结构和图 1 (b) 上的聚集锥状结构分别证明了 H 和 L 液晶相的存在。它们的特征纹理与其他溶致性液晶体系的双折射纹理结构相一致^[4]。

在这一体系中若 PEO 被认为可完全在水中溶解，那么就成为 PEO/水和 PDMS 的二相体系，电子密度起伏的数量级也就相当于嵌段的长度。小角 X 射线散射是研究这种结构特征最有效的手段，Skoulios 对其在溶致性液晶研究的应用有过代表性的综述^[4]。对具有规整结构的体系，散射光强随散射角的变化满足 Bragg 公式 $n\lambda = 2d \sin \theta$ 即产生衍射， λ 是入射光波长， 2θ 是散射角，由此条件可求得相应的间距或重复周期 d 。同时，由于不同类型的空间规整排列给出不同的衍射峰的相对位置，立方结构为 $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}:\sqrt{4}\cdots$ ；六方结构为 $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}\cdots$ ；而层状结构则应为 $1:2:3:4\cdots$ 。立方结构有三种类型，即简单立方晶格、体心立方晶格及面心立方晶格，但在本实验无法对此进一步区别，所以结构参数的定量研究集中在六方结构 (H) 和层状结构 (L) 上。

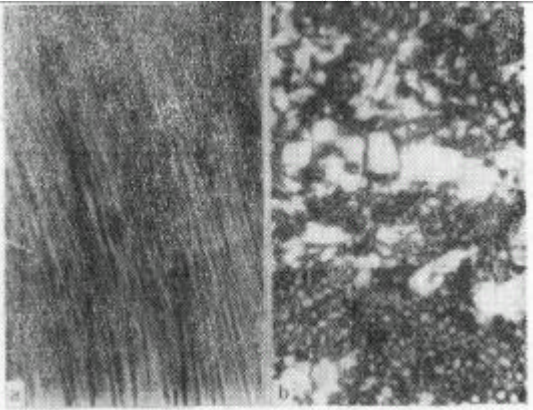


图 1 $\text{EO}_m\text{Si}_n\text{EO}_m$ /水体系液晶相在偏光显微镜下的双折射纹理结构
a. H 相；b. L 相 ($\times 360$)

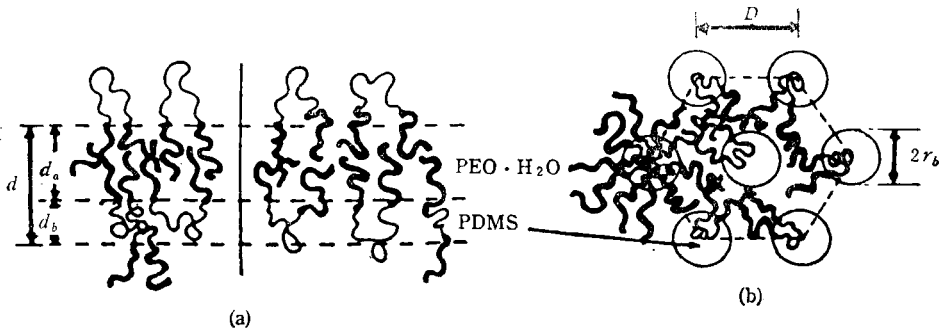


图 2 嵌段共聚物的层状 (a) 和六方状 (b) 微相分离示意图

1. 超分子结构的描述

层状结构的微区模型示意如图 2 (a)，图中 d 为 PEO/水和疏水 PDMS 微区厚度 d_a 和 d_b 之和。 d 可直接从散射曲线获得，而 d_a 、 d_b 及每个共聚物分子在亲水和疏水微区

界面的填充面积 S 则经简单几何分析按方程式(1)–(3)进行计算,

$$d = d_a + d_b \quad (1)$$

$$d_b = \frac{X_b V_b C}{X_a V_a C + X_b V_b C + (1 - C) V_0} d \quad (2)$$

$$S = 2 \frac{M_b V_b}{d_b N_a} \quad (3)$$

式中 C 为共聚物在溶液中的重量分数; X_b 为 PDMS 在共聚物中的重量分数, $X_a = 1 - X_b$; $V_a = 0.84 \text{ cm}^3/\text{g}$, $V_b = 1.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $V_0 = 1.00 \text{ cm}^3/\text{g}$ 分别为 PEO、PDMS 和水的比体积^[2]; M_b 为 PDMS 在共聚物中的分子量; N_a 为阿伏加得罗常数。同样由方程式(4)–(7)可求得六方结构中的微区尺寸(见图 2(b)),

$$D = \frac{2}{\sqrt{3}} d \quad (4)$$

$$d_a = D - 2r_b \quad (5)$$

$$r_b = D \left[\frac{\sqrt{3}}{2\pi} \times \left(\frac{X_b V_b C}{X_a V_a C + X_b V_b C + (1 - C) V_0} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$S = 2 \frac{M_b V_b}{r_b N_a} \quad (7)$$

式中 D 为相邻两个圆柱体中心轴的距离; d 直接从散射曲线得到; d_a 为相邻两个圆柱体间亲水区 (PEO/水) 的宽度; r_b 为圆柱体疏水部分 (PDMS) 的半径; 其他字母则表示和式(2)、(3)相同的含意。

2. 含水量对结构参数的影响

图 3 为室温下 (25°C) 不同浓度的 $\text{EO}_{19}\text{Si}_{16}\text{EO}_{19}$ /水体系的小角 X-射线散射曲线图。按上述公式计算得到该体系液晶相结构参数与浓度的关系曲线(图 4)。在 H 相中, 随着体系含水量的增加 (25–48 wt%), 相邻圆柱中心轴距离 D 从 96.8 Å 增加到 106.7 Å; 每个共聚物分子在亲水和疏水微区界面的填充面积 S 也由 154.3 Å² 增加到 169.8 Å²。有趣的是, 圆柱疏水部分

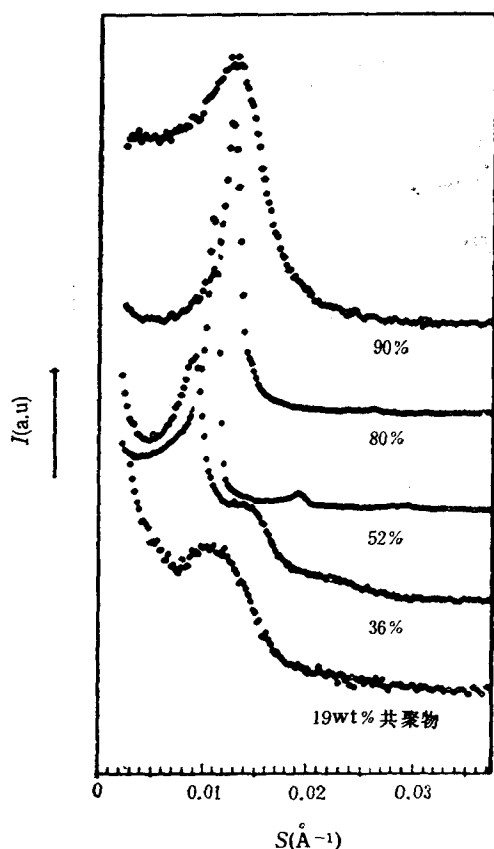


图 3 不同浓度下的 $\text{EO}_{19}\text{Si}_{16}\text{EO}_{19}$ /水体系的小角 X-射线散射曲线 (25°C)

的半径 r_b 却线性变小。 D 和 S 的增加无疑是 PEO 经水化溶胀而体积增大造成的, 而 r_b 的变小可由下面模型得到解释。设想圆柱的体积 V 为亲水和疏水部分之和, 即 $V = V_a + V_b$, 而表面积为 S_b 的疏水部分体积为 $V_b = r_b S_b / 2$ 。随含水量的增加, 整个体积也增加, 其增量 ΔV 相当于所增加的水的体积 ΔV_1 , 即

$$\Delta V = \Delta V_1 = \Delta V_a + \Delta V_b \quad (8)$$

如水无法进入疏水微区,则有

$$\frac{\Delta V_b}{V_b} = \frac{\Delta r_b}{r_b} + \frac{\Delta S_b}{S_b} = 0 \quad (9)$$

即

$$\frac{\Delta r_b}{r_b} = - \frac{\Delta S_b}{S_b} \quad (10)$$

这意味着界面表面积 S 的增大将导致 r_b 的变小。文献上对其它双亲性嵌段共聚物的研究也曾得到相似的结果^[4]。

在 L 相中,随着体系含水量的增加 (13—20 wt%), 总的层厚 d 由 73.0 Å 增加到 80.8 Å; 而界面填充面积 S 和疏水微区厚度 d_b 则几乎不变, 分别保持在 156.0 Å² 和 29.3 Å。 S 和 d_b 的恒定可能是因疏水的 PDMS 微区被部分结晶的 PEO 与水隔离, 而对最外部分 PEO 的水化溶胀“一无所知”造成的。以前的 DSC 研究中^[3]也曾发现在这一浓度范围内,并非所有的 PEO 都被水化,这与 SAXS 的研究结果相符合。

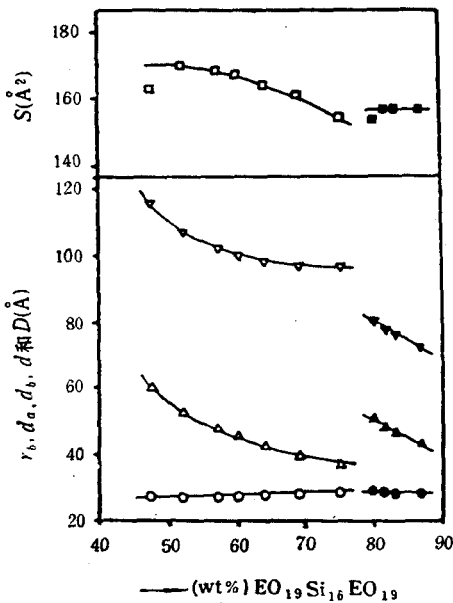


图4 $\text{EO}_{19}\text{Si}_{16}\text{EO}_{19}$ /水体系六方 (H) 和层状 (L) 结构参数与浓度的关系
符号: 空心为 H; 实心为 L;
 $D(\nabla)$; $d_a(\Delta)$; $r_b(\circ)$; $d(\triangledown)$; $d_b(\bullet)$; $S(\square, \blacksquare)$

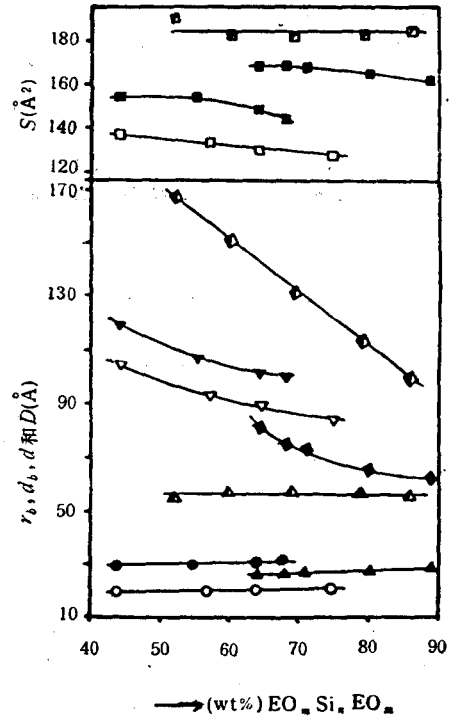


图5 $\text{EO}_n\text{Si}_n\text{EO}_n$ /水体系六方 (H) 和层状 (L) 结构参数与浓度的关系
符号: 空心为 $\text{EO}_{23}\text{Si}_{19}\text{EO}_{23}$; 实心为 $\text{EO}_{14}\text{Si}_{14}\text{EO}_{14}$; 半实心为 $\text{EO}_{18}\text{Si}_{14}\text{EO}_{18}$
 $D(\nabla, \triangledown)$; $r_b(\circ, \bullet)$; $d_a(\Delta, \blacktriangle)$; $d(\diamond, \blacklozenge)$; $S(\square, \blacksquare, \boxtimes)$

3. 嵌段共聚物的组成对结构参数的影响

研究这一问题最好是固定一种嵌段长度, 而改变另一种嵌段长度。 但由偶合合成的

共聚物嵌段在经水析透纯化后不可能与投入的 PEO 和 PDMS 链长完全相同(分子量的分布),所以,只有极少数样品能用于此目的。此外,由于组成不同,形成液晶相的浓度范围也不同,故无法进行定量比较。尽管如此,从图 4 和图 5 上不同组成的 $\text{EO}_{19}\text{Si}_{16}\text{EO}_{19}$ /水体系的结构参数与浓度关系曲线的比较,得出嵌段的长度与相分离微区的大小和分子在亲水和疏水微区界面的填充面积成正比,而疏水嵌段的长短对微区尺寸的影响要比亲水嵌段大的多,这一结论显然是直观的。与 $\text{EO}_{19}\text{Si}_{16}\text{EO}_{19}$ 不同的是,在 $\text{EO}_{14}\text{Si}_{16}\text{EO}_{14}$ /水体系的层状相中,疏水层厚 d_s 却随着含水量的增加而略为变小,这一现象是由于该体系的 PEO 链较短,而在相当浓度范围内能完全被水化的缘故,其模型分析与式(8)~(10)相似。

致谢 本文部分工作在西德马普高分子研究所完成,谨此向 Wegner, G. 教授谢忱。

参 考 文 献

- [1] Riess, G., Hutzler, G. and Bahadur, P., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Wiley and Sons, 2nd Edn., New York, 1985, 2, p. 324.
- [2] Noshay, A. and McGrath, J. E., "Block Copolymers, Overview and Critical Survey", Academic Press, New York, 1977, p. 400.
- [3] Yang, J., Ph. D. Thesis, Mainz Univ., West Germany, 1988.
- [4] Skoulios, A., "Advances in Liquid Crystals", ed. by Braun, H. G., Academic Press, New York, 1975, 1.
- [5] Brandrup, J. and Immergut, E. H., "Polymer Handbook", Wiley and Sons, 2nd Edn., New York, 1975.
- [6] Sadron, C. and Gallot, B., *Makromol. Chem.*, 1960, 164, 301.

STUDIES ON THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF AMPHIPHILIC TRIBLOCK COPOLYMER/WATER SYSTEMS

YANG Jianling

(Chemistry Department, Xiamen University, Post code: 361005)

ABSTRACT

A set of poly(ethylene oxide)-poly(dimethylsiloxane)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers having different block lengths in aqueous solution was studied by small angle X-ray scattering (SAXS) method. It is shown that the amphiphilic triblock copolymers behave as lyotropic liquid crystals in concentrated water solution. The respective influences of water concentration, block length on the geometrical parameters of the supermolecular structures are established. The experimental results can be explained by simple geometrical model.

Key words Amphiphilic triblock copolymer, Lyotropic liquid crystal, Supermolecular structure, SAXS