

微量 PEO-PS-PEO/PEO 共混体系结晶过程中 共聚物胶束的成核作用*

石晓虹 刘立志 方天如 姜炳政**

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

本工作将 Leibler 等近期关于含非晶两嵌段共聚物“稀固体溶液”的胶束理论推广并应用到含结晶三嵌段共聚物的“稀固体溶液”。对微量聚氧化乙烯-聚苯乙烯-聚氧化乙烯三嵌段共聚物/聚氧化乙烯均聚物共混体系的结晶行为进行了研究。结果表明, 共聚物胶束在共混体系的结晶过程中可以起到成核剂的作用。这对改善结晶均聚物的性能具有一定的应用价值。

关键词 嵌段共聚物、共混、胶束、成核、结晶行为

“稀固体溶液 (dilute solid solution)”是嵌段共聚物/均聚物共混体系中在结构上较典型的一类体系。在这类体系中, 很小分数的共聚物分子聚集成胶束分散在均聚物中。关于这种胶束的行为, 近年来无论在实验上^[1-4]还是在理论上^[5-9]都有不少研究报道。但对含结晶嵌段共聚物的“稀固体溶液”中胶束行为的研究报道较少。我们近年来将 Leibler、Whitmore 和 Mayes 等关于非晶型共混体系的胶束理论应用到结晶型共混体系, 对共聚物胶束在共混体系结晶过程中的作用进行了系统地研究。前文^[9]我们报道了在聚甲基丙烯酸甲酯-聚四氢呋喃两嵌段共聚物 (PMMA-*b*-PTHF)/聚四氢呋喃 (PTHF) 均聚物“稀固体溶液”的结晶过程中, 共聚物胶束的抑制成核作用。然而, 抑制成核并不是胶束的唯一作用, 而是有条件的。本文报道了在微量聚氧化乙烯-聚苯乙烯-聚氧化乙烯三嵌段共聚物 (PEO-PS-PEO)/聚氧化乙烯 (PEO) 均聚物“稀固体溶液”的结晶过程中, 共聚物胶束的成核作用。

实 验 部 分

1. 试样的合成及表征

PEO-PS-PEO 三嵌段共聚物的合成及纯制见已发表工作^[10], 表征数据见表 1。

实验所用 PEO 均聚物为上海合成洗涤剂二厂, 奉贤光明化工厂生产, 表征数据见表 1。

2. 共混物试样的制备

将试样配成 5% 的三氯甲烷溶液进行溶液共混, 然后室温挥发干溶剂, 再置于真空烘箱中除去残余溶剂。

* 1990 年 7 月 7 日收到; 中国科学院重大课题和自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人。

表 1 试样的表征数据

共聚物试样	分子量 ($\bar{M}_n$)	PEO 的重量分数	PEO 段的分子量 ($\bar{M}_n$)
PEO-PS-PEO	36300	0.41	7500
共混物试样	共聚物重量分数 (wt.%)	均聚物重量分数 (wt.%)	均聚物分子量 ($\bar{M}_n$)
PEO-PS-PEO/PEO	1	99	2000

3. 测试条件

DSC 测试仪器为美国 Perkin-Elmer 公司生产的 DSC-2C 型差示扫描量热计。等速降温结晶测试是将试样分别在 373K 和 353K 恒温 5 分钟,然后以 -10K/min 的速率等速降温。

偏光显微镜的观测条件:将试样在 353K 恒温熔融 5 分钟,然后在 313K 的热台上进行球晶生长速度的观测及拍照。

结 果 与 讨 论

少量的三嵌段共聚物与其相应的均聚物共混的“稀固体溶液”,若共聚物自身异段之间的不相容度较大(PEO 和 PS 段之间正是如此),共聚物也会象两嵌段共聚物一样形成胶束结构。这是由体系的不相容性本质所决定的。根据体系的相容性规律,我们很容易将 Leibler 等的两嵌段共聚物/均聚物“稀固体溶液”的胶束模型推广到微量 PEO-PS-

PEO 三嵌段共聚物/PEO 均聚物的“稀固体溶液”中去(图 1)。胶束核由 PS 段构成,胶束壳由两端的 PEO 段及均聚物 PEO 分子构成。胶束壳被均聚物分子溶胀的程度由共混体系的相容性决定。

由 Leibler 等的胶束理论^[5-6]可知,在含嵌段共聚物的“稀固体溶液”中,其临界共聚物胶束浓度(cmc)非常低。当形成胶束核的共聚物段的分数较大时,其 cmc 值更低。我们选择了共聚物浓度为 1% 的 PEO-PS-PEO/PEO 共混体系来研究其胶束对体系结晶行为的影响。图 2 为此共混物试样及均聚物 PEO 试样的 DSC 降温结晶

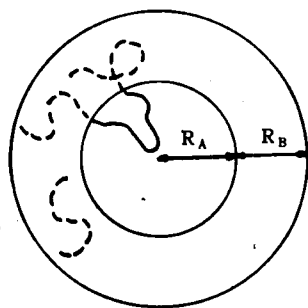


图 1 PEO-PS-PEO/PEO 共混体系球状胶束模型示意图

(—) PS; (---) PEO

曲线。由此图我们可以看出,共混物试样的成核速度及总结晶速度都远快于均聚物试样。由此二试样在 313K 等温结晶的结果(图 3)也可得到相同的结论。在同一温度下等温结晶的偏光显微镜观察还表明,共混物试样的球晶生长速度略慢于均聚物试样。以上这些结果说明在 1% PEO-PS-PEO/PEO 共混体系的结晶过程中,共聚物胶束确实起到了成核剂的作用。事实上,试样在 313K 等温结晶时,我们可以清楚地看到共混物试样出现晶核(实际上为小球晶)的时间远早于均聚物试样。而图 5 的偏光显微镜照片则可直观地

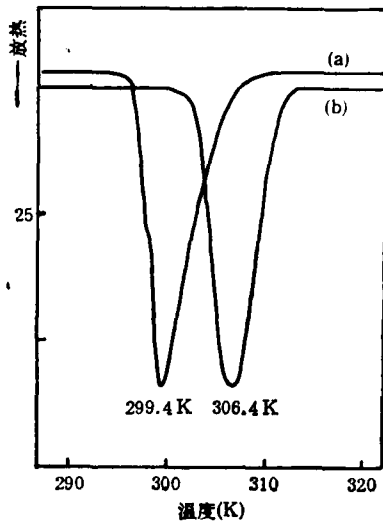


图2 试样的 DSC 降温结晶曲线
(353K 恒温 5 分钟, -10K/min)
(a) PEO, (b) 1% PEO-PS-PEO/PEO

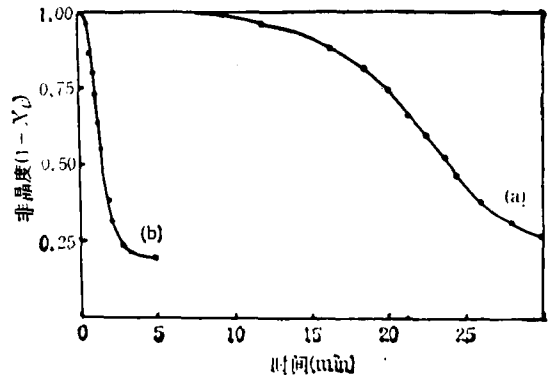


图3 试样 313K DSC 等温结晶曲线
(a) PEO; (b) 1%PEO-PS-PEO/PEO

看出共聚物胶束的这种成核作用对球晶形态的影响。

分数仅为 0.01 的共聚物使得体系的结晶行为产生了如此之大的变化。这也间接地表明共混体系中的共聚物分子聚集成了胶束结构。由于高分子量的 PEO 比低分子量的 PEO 具有更快的成核速度^[11],而本实验所用的共聚物试样的 PEO 段的分子量比 PEO 均聚物的分子量大得多(表 1)。所以,如果这些共聚物分子不形成胶束结构(即其临界胶束浓度 cmc 值在 1% 以上)而是单分子状分散在体系中,它们也可能使体系的成核速度稍有加快。但它们不可能对体系的成核行为产生象本实验所观察到的如此显著的影响。我们研究过 1% 高分子量 PEO ($\bar{M}_n = 20000$)/PEO($\bar{M}_n = 2000$) 共混物的结晶行为,结果表明高分子量 PEO 分子微弱的加速成核作用与 1% PEO-PS-PEO/PEO 共混体系中共聚物显著的成核效果是不可相比的。所以,在 1% PEO-PS-PEO/PEO 共混物结晶过程中表现出的快速成核现象只能归因于体系中形成了共聚物胶束结构。

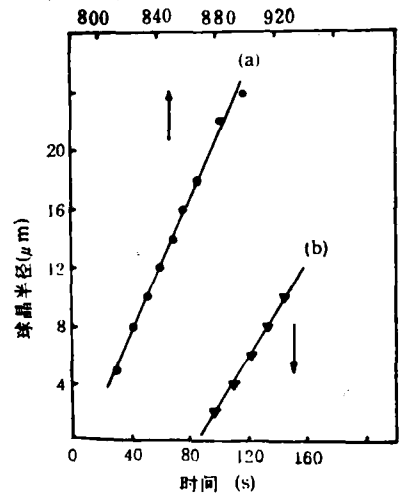


图4 试样 313K 等温结晶的球晶生长速度曲线
(a) PEO; (b) 1% PEO-PS-PEO/PEO

关于共聚物胶束的这种特殊成核作用,我们可以从以下两个方面加以说明。其一,在含 PEO-PS-PEO/PEO 的“稀固体溶液”的熔融态,体系中均匀地分布着共聚物胶束。这种将共聚物 PEO 段稳固地聚集成一些胶束的壳的微相结构,在客观上是非常有利其成为晶核。其二,由于 PEO 均聚物具有较强的结晶能力; PEO-PS-PEO 共聚物中非晶硬段

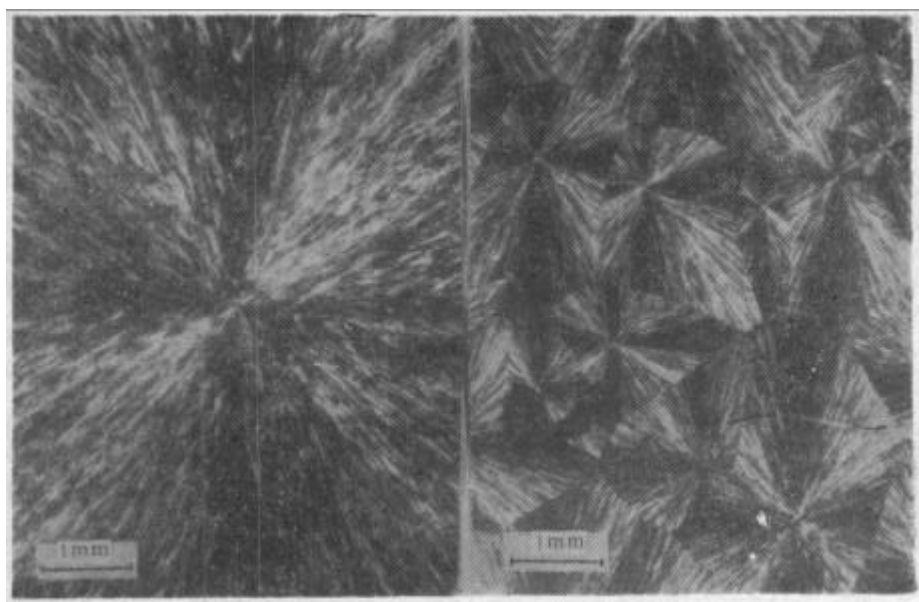
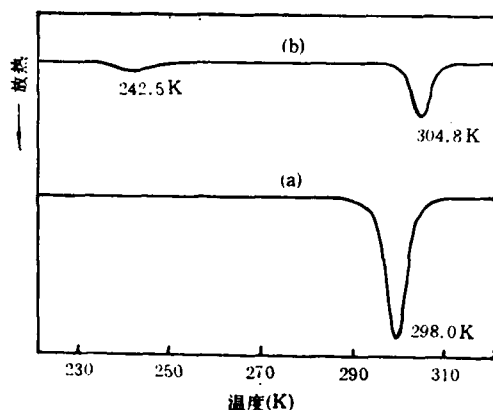


图 5 试样 313K 等温结晶的偏光显微镜照片

(a) PEO; (b) 1% PEO-PS-PEO/PEO

(PS) 对结晶段 (PEO) 结晶能力的影响较小。在 PEO 分数不是很小的情况下, PEO-PS-PEO 共聚物在 DSC 降温结晶曲线上都存在一个和均聚物 PEO 结晶温度相近的结晶峰。而且, 其结晶能力可以高于比共聚物 PEO 段分子量低得多的 PEO 均聚物 (图 6)。也就是说, 在本工作所研究的 PEO-PS-PEO/PEO 共混体系中, 共聚物的结晶能力比均聚物强。正是共混体系中共聚物和均聚物相对结晶能力的这种差别及共聚物胶束结构的有利条件才使得体系在结晶过程中, 共聚物胶束产生了如此显著的成核效果。

图 6 试样的 DSC 降温结晶曲线(373K 恒温 5 分钟, -10K/min)(a) PEO($\bar{M}_n = 2000$); (b) PEO-PS-PEO

关于含有嵌段共聚物的可结晶型“稀固体溶液”, 前文我们报道了共聚物胶束的抑制成核作用 (PMMA-*b*-PTHF/PTHF 体系)。本工作对 PEO-PS-PEO/PEO 体系的研究,

我们又发现共聚物胶束也可起成核剂作用。对这些体系进一步的研究还表明,在一定条件下,共聚物胶束对体系的成核行为几乎无影响。我们将在另一文中论述究竟是哪些因素决定着共聚物胶束在此类共混体系结晶过程中的作用。

参 考 文 献

- [1] Rigby, D. Roe, R.-J., *Macromolecules*, 1984, 17, 1738.
- [2] Rigby, D. Roe, R.-J., *Macromolecules*, 1986, 19, 721.
- [3] Roe, R.-J., *Macromolecules*, 1986, 19, 728.
- [4] Kinning, D. J., Winey, K. I. Thomas, E. L., *Macromolecules*, 1988, 21, 3502.
- [5] Leibler, L., Orland, H., Wheeler, J. C., *J. Chem. Phys.*, 1983, 79(7), 3550.
- [6] Whitmore, M. D. Noolandi, J., *Macromolecules*, 1985, 18, 657.
- [7] Leibler, L., Pincus, P. A., *Macromolecules*, 1984, 17, 2922.
- [8] Mayes, A. M. Olvera de la Cruz, M., *Macromolecules*, 1988, 21, 2543.
- [9] 刘立志、姜炳政, 高分子学术论文报告会预印集, 1989, 1328.
- [10] 方天如、徐素贤、于黎、刘兆岩, 应用化学, 1987, 4, 35.
- [11] Bassett, D. C., *Principles of Polymer Morphology*, Cambridge University Press, 1st, Oxford, 1981, 25.

STUDY ON THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR OF DILUTE PEO-PS-PEO/PEO BLENDS

SHI Xiaohong, LIU Lizhi, FANG Tianru, JIANG Bingzheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

The effect of micelle on nucleation in the crystallization process of dilute poly(ethylene-*b*-styrene-*b*-ethylene) triblock copolymer/ethylene homopolymer solution has been studied. The results show that micelles composed of the copolymer act as nucleator, which provides a new way to improve the properties of semicrystalline homopolymer.

Key words Block copolymer, Blends, Micelle, Nucleation, Crystallization