

聚砜、聚二甲基硅氧烷、聚对羟基苯乙烯 三元多嵌段共聚物的形态结构*

史林启** 郑国栋 冯之榴

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 利用动态力学分析(DMA)、透射电子显微镜(TEM)和小角 X-光散射(SAXS)对聚砜(PSF)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚对羟基苯乙烯(PHS)三元多嵌段共聚物 $[-PSF-PDMS-PHS-]_n$ 的形态结构进行了研究.结果表明, $[-PSF-PDMS-PHS-]_n$ 的形态结构出现了许多新的现象,除具有微相分离的基本特征外,还出现双连续相双分散相的特征.在适当的嵌段长度和组成下,通过 TEM 观察到一种新的特殊形态-蜂窝状形态结构,并在嵌段共聚物两相界面处直接观察到非常清晰的界面相.同时,对该形态的形成过程作了初步讨论.

关键词 三元多嵌段共聚物,蜂窝状形态结构,界面相

嵌段共聚物具有许多独特性能和/或功能的根本原因在于微相分离而形成的多种形态结构.有关嵌段共聚物形态结构的研究一直是人们感兴趣的课题,因为它无论是对基础理论还是对实际应用都具有重要意义,每年都有大量文献发表.1970年 Molau^[1]提出嵌段共聚物的平衡形态与组成的关系,指出球状、柱状和层状结构是嵌段共聚物的三种基本形态. Thomas 等^[2~5]在星形嵌段共聚物中发现了一种有规双连续双金刚石结构.近年来,形态结构研究的热点集中于三元体系, Yasuhiro 等在 ABC 型三元三嵌段共聚物中又发现有规三连续双金刚石形态结构^[6].

聚二甲基硅氧烷 PDMS 具有出色的稳定性,良好的生物相容性和透气性能以及表面富集的特性.其玻璃化转变温度低,链段的柔顺性好,并和其它的均聚物不相容.含 PDMS 的嵌段共聚物几乎都具有微相分离的特征^[7~9],既能保持 PDMS 的优越性能和功能,同时还显示出一些其独有的特性,是一类重要的功能性高分子材料,其功能性与其形态结构有密切关系.本工作用 DMA, TEM 和 SAXS 等技术研究了 $[-PSF-PDMS-PHS-]_n$ 的形态结构.

1 实验部分

1.1 样品的制备

聚砜(PSF)、聚对羟基苯乙烯(PHS)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)三元多嵌段共聚物 $[-PSF-PDMS-PHS-]_n$ 和两种含 PDMS 的二元多嵌段共聚物 $[-PSF-PDMS-]_n$ 和 $[-PHS-PDMS-]_n$ 按以前的报告^[10]制备.对应各嵌段的分子量 $\bar{M}_n$, PSF: 5530、2880,

* 1996-07-15 收稿, 1997-05-15 修稿; ** 现在南开大学高分子化学研究所, 邮编 300071

PHS:5200, PDMS:2200.

将以上二元或三元多嵌段共聚物 10% (w/v) 的溶液(混合溶剂:二氧六环/氯苯 = 50/50(v/v))在玻璃板上浇铸成膜,在室温放置 48h 后,继在真空下 60℃ 干燥 24h,得到淡黄色薄膜.

1.2 仪器

动态力学分析用 DDV-II 型粘弹谱仪,试样尺寸 40.0×4.0×0.2mm,升温速率 3℃/min,频率 3.5Hz. 用 H-500 型透射电子显微镜(TEM)观察形态结构,试样为样品的 1% 苯-四氢呋喃溶液在水面滴膜,膜在铜网上 60℃ 真空干燥 24h. X-射线散射实验用 PW-1700X-射线仪, Kratky 狭缝系统, 正比计算器, CuKα 射线源, 石墨单色器, 管压 45kv, 管流 40mA. SAXS 散射强度经吸收、空气散射和高度去模糊校正.

2 结果与讨论

2.1 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 的动态力学分析

$[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 三元多嵌段共聚物由硬段聚砜(PSF)、半硬段聚对羟基苯乙烯(PHS)和软段聚二甲基硅氧烷(PDMS)三种链段组成. 图 1 为 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 的动态力学温度谱;从图中可看出该共聚物在 -100℃ 至 100℃ 间的模量较高,且保持稳定下降缓慢,几乎为一平台,力学性能良好;其 $\tan \delta$ 的温度谱显示出两个玻璃化转变温度, -120℃ (T_{g1}) 和 146℃ (T_{g2}), 而且两峰为较高的平台相连,说明其存在互容的界面相. 与 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}]_n$ 和 $[-\text{PHS}-\text{PDMS}]_n$ 两种二元多嵌段共聚物的 $\tan \delta$ 温度谱比较(图 2), 可以得出 -120℃ 为 PDMS 相的 T_g , $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 的 T_{g2} (曲线 2) 介于 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}]_n$ 中 PSF 相的 T_g (曲线 1) 与 $[-\text{PHS}-\text{PDMS}]_n$ 中 PHS 相的 T_g (曲线 3) 之间;DSC 分析又证实 PSF 和 PHS 低聚物有一定相容性,所以可以认为 146℃ 为 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 中 PSF 和 PHS 相容相的 T_g . 从图 2 可以看出, $[-\text{PSF}-\text{PDMS}]_n$ 、

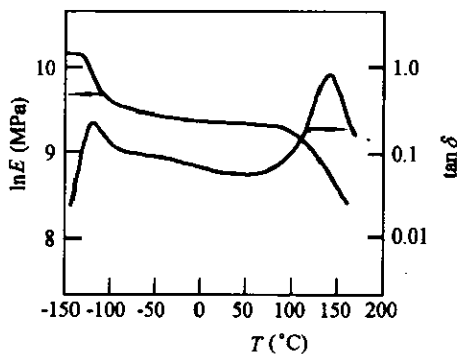


Fig. 1 DMA Curves of $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$. (PDMS content 50.0%)

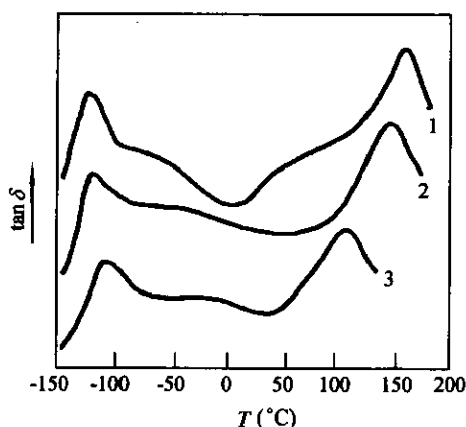


Fig. 2 $\tan \delta$ vs T of segmented copolymers containing PDMS (PDMS content 50.0%)

1. $[-\text{PSF}-\text{PDMS}]_n$, 2. $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$,
3. $[-\text{PHS}-\text{PDMS}]_n$.

$[-\text{PHS}-\text{PDMS}]_n$ 和 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 三种多嵌段共聚物的 $\tan\delta$ 温度谱均显示两个 T_g , 表明两相结构为这三种嵌段共聚物的基本形态. $[-\text{PSF}-\text{PDMS}]_n$ 的 $\tan\delta$ 温度谱(图 2 曲线 1)在两个 T_g 间为一低谷, 表明 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}]_n$ 中 PSF 相和 PDMS 相间的界面相很窄, 不存在明显的互容界面相. $[-\text{PHS}-\text{PDMS}]_n$ 的 $\tan\delta$ 温度谱(图 2 曲线 3)在两个 T_g 间有一较高平台, 与 PHS 和 PDMS 均聚物比较, PDMS 的 T_g 升高, PHS 的 T_g 明显降低, 说明 $[-\text{PHS}-\text{PDMS}]_n$ 中 PHS 与 PDMS 两种嵌段间有一定的相容性, 两相之间有互容的界面相存在. $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 三元多嵌段共聚物的 $\tan\delta$ 温度谱(图 2 曲线 2)与 $[-\text{PHS}-\text{PDMS}]_n$ (图 2 曲线 3)类似, 两个 T_g 间有一比较高的平台, 表明在 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 的软段相(PDMS 相)和硬段相(PSF 和 PHS 互容相)间还存在互容的界面相.

2.2 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 的形态结构

$[-\text{PSF}-\text{PDMS}]_n$ 和 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 的硬段相与软段相有一定反差, 不经染色可直接利用 TEM 进行观察, 图 3 所示为 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}]_n$ 和 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 的 TEM 照片, 从图 3 可以看到 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 和 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}]_n$ 都具有

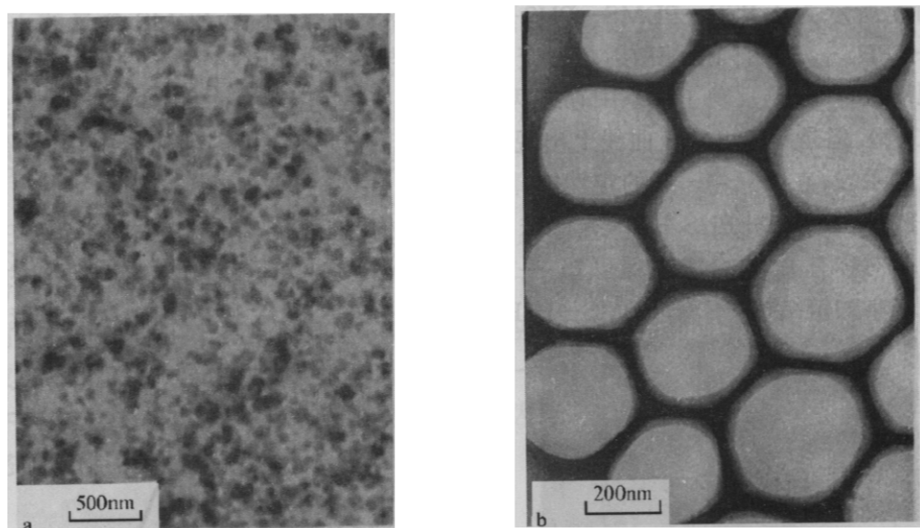


Fig. 3 TEM micrographs of $[-\text{PSF}-\text{PDMS}]_n$ and $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$.

a. $[-\text{PSF}-\text{PDMS}]_n$ (PDMS content: 43.4%); b. $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ (PDMS content: 50.0%)

$\overline{M}_n$, PSE: 2880, PDMS: 2200

微相分离的形态结构, $[-\text{PSF}-\text{PDMS}]_n$ 中(图 3.a) PDMS 为分散相, PSF 为连续相, 在两相之间无明显的界面相, 这与其 $\tan\delta$ 随温度变化曲线出现两个 T_g 及 $\tan\delta$ 在两个 T_g 间为一低谷的特性是一致的. PDMS 含量为 50% (w/w) 的 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 具有特殊的形态结构(图 3.b), 其中 PDMS 为连续相, PSF 和 PHS 相容相呈蜂窝状规整地分散于 PDMS 连续相中; 在 PSF 和 PHS 相容相形成的分散相微区中还可以观察到有非常小的 PDMS 分散相存在. 另外, 在 PDMS 连续相和 PSF 与 PHS 相容相形成分散相的界面处, 可看到非常清晰的界面相, $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 的形态结构中, PSF 和 PHS 相容

相为分散相,但相对于 PSF 和 PHS 相容相微区中的 PDMS 分散相,PSF 和 PHS 相容相又为局部的连续相.这种形态具有双连续相双分散相的特征,其几何形状类似于蜂窝结构,在此将其称为蜂窝状结构.这是一种新的形态,从力学角度考虑是合理的,迄今为止,在嵌段共聚物形态结构的研究中这种形态的报道较少.另外,在嵌段共聚物和共混聚合物等多组份聚合物的研究中,界面相多是根据某些性能进行推测.通过 TEM 直接观察到 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 的界面相,其颜色介于连续相和分散相之间,因而,可以认为这是三种嵌段的互容相.这一结果为多组份聚合物界面相的存在提供了直观的证据,也证实了动态力学分析中(图 1,2)关于 $\tan\delta$ 随温度变化曲线在两个 T_g 间为一较高平台的解释.

PSF 的分子量变化也会影响到 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 形态结构的变化,如图 4 所示,图 4 和图 3. b 中 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 的 PDMS 含量同为 50%,但其形态却差异很大,这可能是由于 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 中 PSF 嵌段分子量不同所造成的,图 3. b 中 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ PSF 嵌段的分子量为 2880,图 4 中 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ PSF 嵌段的分子量为 5530.嵌段长度不同,使微区的大小和形状出现一定的差别,从而造成形态结构上的差异.

图 5 所示为 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 的 SAXS 曲线,不同 PDMS 含量的 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 散射强度随散射角的变化表现出与其它嵌段共聚物不同的变化规律,曲线出现双散射峰,这反映了体系中存在两种有序的分散相微区,这与 TEM 的观察结果相符(图 3. b).但是对于 SAXS 曲线上出现双峰,并且强度都比较高的体系,目前还缺乏有效的处理手段,在此只作一般的定性解释.

$[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 具有特殊的形态结构,这可能与 $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 的结构不对称有关.由合成过程可知, $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ 是逐步聚合得到的,先合成一个基本的链结构 $\text{PHS}-\text{PDMS}-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}$,然后 PHS 与 PDMS 继续反应

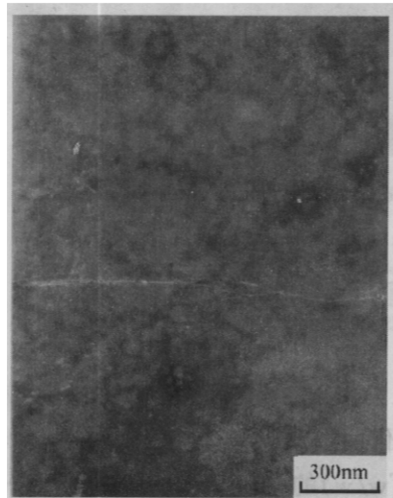


Fig. 4 TEM micrographs of $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ with different PSF $\overline{M}_n$ (PSF $\overline{M}_n$: 5530)

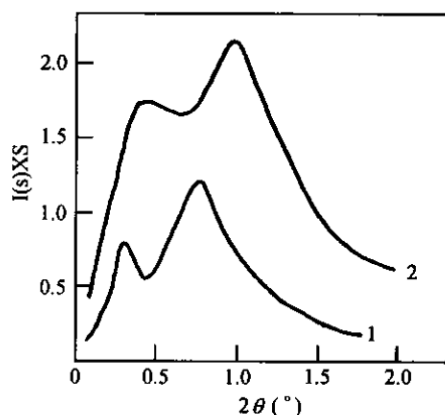


Fig. 5 SAXS curve of $[-\text{PSF}-\text{PDMS}-\text{PHS}]_n$ with different PDMS contents PDMS content
1 50.0%, 2 66.7%

得到三元多嵌段聚合物 $[-PSF-PDMS-PHS-]_{10}$ 。因此 PHS-PDMS-PSF-PDMS-PHS 中的 PDMS 与后反应的 PDMS 在链接结构上是不同的, 用式 1-1 表示 PHS-PDMS-PSF-PDMS-PHS 的结构, 其它部分的结构近似地用式 1-2 表示:



其中“—”, “——”和“~~~~”分别代表 PSF、PHS 和 PDMS 链段。图 6 为 $[-PSF-PDMS-PHS-]_{10}$ 微相分离过程示意图, $[-PSF-PDMS-PHS-]_{10}$ 存在三种类型的相, PSF 和 PHS 相容相形成微区 A, 式 1-1 中的 PDMS 形成微区 B, 式 1-2 中的 PDMS 形成 C 相。一般情况下, 式 1-2 的 PDMS 占有较大的比例, 这部分 PDMS 形成连续相 C, PSF 与 PHS 相容形成分散相 A。当 PSF 与 PHS 在式 1-1 中所占的体积分数超过 50% 时, 式 1-1 中的 PDMS 单独形成微区而与式 1-2 中的 PDMS 连续相分开, 以分散相(B)的形式存在于 PSF 和 PHS 的相容相 A 中, 即图 3. b 中 PHS 与 PSF 相容相微区中的 PDMS 分散相。当 PSF 和 PHS 在式 1-1 中所占的体积分数低于 50% 时, 式 1-1 中的 PDMS 将与式 1-2 的 PDMS 连在一起形成连续相 C, 而在 PSF 和 PHS 相容相中将观察不到 PDMS 分散相。有关 $[-PSF-PDMS-PHS-]_{10}$ 蜂窝状形态结构的几何形状问题, 从建筑学角度, 蜂窝状形态是最节省材料的一种结构方式, 在某一特定组成下形成这种形态是合理的。另外, 前面已经提到, 在合成过程中, PSF 是端基与 PDMS 反应, PHS 是侧基与 PDMS 反应, 而 PSF 与 PHS 又相容为一相, 在这种特定的情况下, 形成一种特殊的形态结构也是可能的。图 6 的 $[-PSF-PDMS-PHS-]_{10}$ 微区增长示意图, 可称为双连续双分散模型, 这只是初步设想, 是否完全合理还需要进一步的工作来证明。

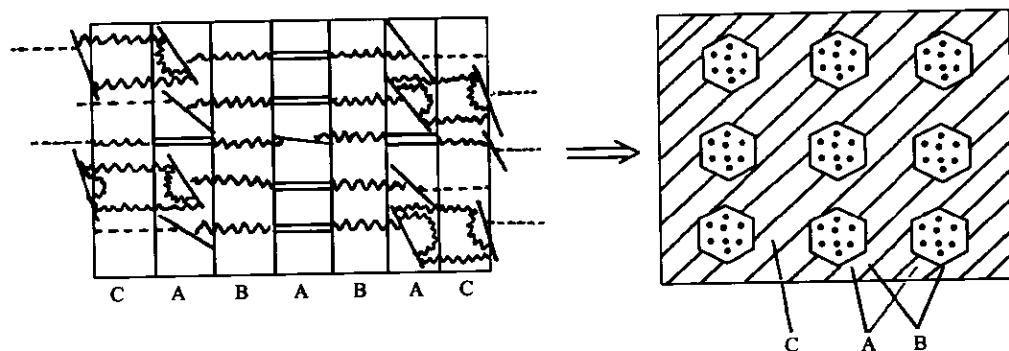


Fig. 6 Schematic presentation of the formation of honey comb frameworks of $[-PSF-PDMS-PHS-]_{10}$ segmented ternary copolymer

由以上结果可知, $[-PSF-PDMS-PHS]_n$ 具有不对称结构, 其形态结构出现了许多新的现象, 除具有微相分离的基本特征外, 还具有双连续相双分散相的特点, 在适当嵌段长度和组成时, 通过 TEM 观察到 $[-PSF-PDMS-PHS]_n$ 的一种新的形态结构-蜂窝状结构, 并在两相界面处有非常清晰的界面相存在, 这一结果丰富了嵌段共聚物形态结构的内容。

REFERENCES

- 1 Molau G E, In Block Polymer, Aggawal, S L ED, New York: Plenum Press, 1970
- 2 Thumas E L, Anderson D M, Henkee C S, et al, Nature, 1988, 334(18):598~601
- 3 Kinning D J, Thomas E L, Otton J M. Macromolecules, 1987, 20:1129~1133
- 4 Herman D S, Kinning D J, Fetters L J, et al. Macromolecules, 1987, 20:2940~2942
- 5 Xu Zhongde (徐仲德), Thomas E L, and Fetters L J, Functional Polymer(功能高分子学报), 1989, 2(3):161~173
- 6 Yasuhiro Mogi, Katsuaki Mori, Yushu Matsushita, et al. Macromolecules, 1992, 25:5412~5415
- 7 Robeson M L, Noshay A, Matgner M, et al. Die Angewandte Macromolekulare Chemie, 1973, 29/30:47~62
- 8 Yu Xue-hai, Nagarajan M R, Grasel T G, et al. J Polym Sci, Polym Phys, 1985, 23:2319~2328
- 9 Noshay A, McGrath J E. Block Copolymers, New York: Academic Press, 1977
- 10 Shi Linqi(史林启), Zheng Guodong(郑国栋), Zhang Jinlan(张金兰) et al. Functional Polymer (功能高分子学报), 1992, 5(1):19~24

THE MORPHOLOGY OF POLYSULFONE POLYDIMETHYL-SILOXANE AND POLY-P-HYDROXYLSTYRENE SEGMENTED TERNARY COPOLYMER

SHI Linqi, ZHENG Guodong, FENG Zhiliu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The morphology of $[-PSF-PDMS-PHS]_n$ segmented ternary copolymer has been investigated by DMA, TEM and SAXS techniques. It is shown that a complicated morphology was found for the microphase-separated structure of $[-PSF-PDMS-PHS]_n$. The new morphology is considered to consist of continuous domains formed by honey comb frameworks, which is PDMS phase, and disperse domains, which is PSF and PHS mixed phase with small PDMS particle inclusions. When the contents of PSF and PHS segments are equal, this structure occurs in 0.50 for the weight fractions of PDMS segment. It is clearly seen that the $[-PSF-PDMS-PHS]_n$ has a distinct interface phase. The boundary phase should be a mixture of the PDMS, PSF and PHS segments.

Key words Segmented ternary copolymers, Honey comb morphology, Boundary phase