

嵌段离聚物的制备及其络合和缔合性质*

江 明 刘 璐

(复旦大学高分子科学系和国家教委聚合物分子工程开放实验室 上海 200433)

摘 要 报道了一种氢化 SBS(SEBS)的化学改性方法,由此得到了一种基于 SEBS 的离聚物,其中 PS 嵌段接有少量羧酸盐基。用动态光散射和粘度法表征了基于 SEBS 的不同配对离子的磺酸离聚物在非极性溶剂中的缔合行为,给出了缔合物存在的证据和缔合物尺寸的定量数据。SEBS 磺酸盐离聚物与含吡啶基的无规共聚物在稀溶液和本体中能形成分子间的络合物,这从共混物溶液粘度的反常增大和本体 T_g 的显著增加得到了证明。用粘度法、透射电子显微镜表征和证实了 SEBS 羧酸钠离聚物在水中可以形成稳定的胶体分散。疏水粒子为表面的离子基团所稳定。

关键词 SEBS, 嵌段离聚物, 缔合, 络合

聚合物中的特殊相互作用是指形成氢键、离子聚集、电荷转移等相互作用。对于氢键相互作用的体系我们已研究了 10 余种含有不同质子给体和质子受体的聚合物对 (Polymer Pair)^[1~12]。如由少量六氟异丙醇基改性的聚苯乙烯(称为 PSOH)与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的共混体系中,由于醇羟基可以与酯羰基形成强氢键,羟基引入量在约 2mol% 时就可以使这两种不相容的聚合物变为相容。我们采用了非辐射能量转移荧光光谱法、稀溶液粘度法、NMR 等表征手段,发现当 PSOH 中羟基含量增大到 7~10mol% 时,这种共混体系形成一种区别于一般相容态的均相态。据此,江明等提出了不相容-相容-络合转变这一概念^[5,6]。近年来的工作进一步表明,这种由一般相容状态到络合相容状态的转变在多种具有可控氢键作用的体系中都能实现,具有普遍性^[13,14]。

离聚物是指在少量重复单元(少于 10mol%)中引入离子基团的非极性聚合物。在离聚物方面,我们曾研究过具有相同种类电荷的离聚物共混体系^[15,16],以及 PS 离聚物在溶液中的聚集性质^[17,18]。本文报道的 SEBS 离聚物是一种三嵌段离聚物,由氢化 SBS,即 SEBS 制得。其中央嵌段可看作是乙烯和 1-丁烯的无规共聚物(Ethylene-co-Butylene),而其两端 PS 嵌段中经化学改性引入了少量(少于 10mol%)离子基团。SEBS 离聚物是一类很有发展前途的新材料。

在非极性溶剂中,SEBS 离聚物由于离子基团的静电相互作用而发生亲水缔合;而在极性溶剂中,SEBS 离聚物的 EB 段能发生憎水缔合。SEBS 离聚物与含吡啶基的聚合物能发生强相互作用,可使得不相容的聚合物对变成相容,进而随相互作用强度增加而导致络合。本文综合报道了 SEBS 离聚物的制备及其三种聚集方式的研究结果。

* 1997-03-08 收稿,1997-05-10 修稿;国家自然科学基金、攀登计划“高分子凝聚态基本物理问题的研究”以及国家教委博士点基金资助项目

1 SEBS 离聚物的制备

SEBS 样品为 Shell 公司产品, 型号为 Kraton G 1652, $M_n = 52, 500$, $M_w/M_n \leq 1.06$, PS 含量为 28.6wt%, EB 段的不饱和度为 0.8mol% (相对于丁二烯重复单元). 关于 SEBS 的综述见文献[19].

按照文献[20]中的方法制备了钠、镁、锰、钴、锌、铜、镍等配对离子 SEBS 磺酸盐离聚物. 在 SEBS 的 PS 段中引入了羧基, 羟基, 羧酸盐基等多种特殊相互作用基团^[21].

SEBS 的 EB 段中还留有大约 1mol% 的双键, 在 Friedel-Crafts 反应过程中, 这少量的双键会导致交联^[22]. 我们选择溴为加成试剂对商品 SEBS 进行了饱和化反应. 然而溴化物在 Friedel-Crafts 反应时仍会导致交联, 故我们又用氢化锂铝将溴化 SEBS 中的溴原子完全转变为氢. 产物表征的结果表明, 商品 SEBS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中原有的 $\delta = 5.0 \sim 5.4$ 的残余双键氢的三重峰消失了. SEC 曲线分析表明, 其分子量和分子量分布与未处理 SEBS 相比没有变化, 表明这种饱和化过程是成功的.

SEBS 的 EB 段在 Friedel-Crafts 反应中易受催化剂影响. 例如, 常用的催化剂三氯化铝 (AlCl_3) 能导致 EB 段的重排、异构化、断裂等反应, 我们借鉴文献[22]用温和催化体系对 PS 乙酰化和进一步在相转移催化剂存在条件下的氯仿反应以制备单分散的羧化 PS 的方法^[22], 选择了 AlCl_3 /硝基苯复合物为催化剂, 解决了 SEBS 产物交联和副反应问题. 图 1 是所采用的合成路线.

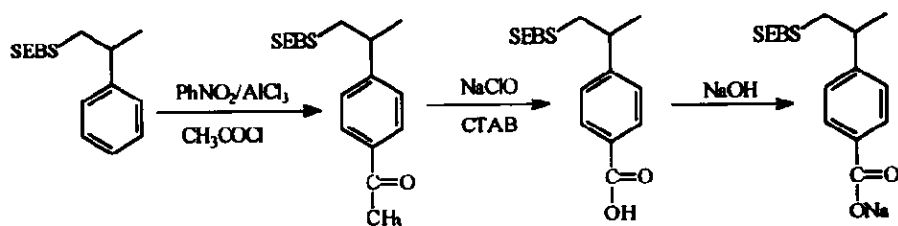


Fig. 1 Synthesis of carboxylated SEBS and SEBS ionomer

我们制备了取代程度从 0~70mol% 的乙酰化 SEBS, 产物用 FTIR, $^1\text{H-NMR}$, DSC, SEC 等方法进行了表征. 由 $^1\text{H-NMR}$ 谱中乙酰基氢 ($\delta = 2.55$) 的峰面积和苯环氢 ($\delta = 6.2 \sim 7.8$) 面积之比可以计算出取代程度. 通过计算乙酰取代基邻位氢 ($\delta = 7.60$) 的面积与其它芳环氢面积之比, 并结合取代程度值, 证明产物中乙酰基完全接入对位.

经相转移催化剂存在条件下的氯仿反应, 乙酰基转变为羧基. 产物用 FTIR, $^1\text{H-NMR}$, DSC, TGA, SEC, 非水滴定等方法进行了详细的表征. 羧化 SEBS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中对应于乙酰基氢的峰 ($\delta = 2.55$) 消失了, 在 $\delta = 10.95$ 处出现了一个羧酸氢的尖峰, 这表明氧化反应进行完全了. 非水滴定测得的取代程度的结果符合核磁共振结果. SEC 的分析结果表明, 羧化产物的流出时间不变, 单分散性也基本不变.

综上所述, 将羧基引入 SEBS 的 PS 段中, 含量可控, 羧基全部进入芳环的对位, SEBS 的分子量和单分散性没有改变, 达到了分子设计的要求.

2 SEBS 离聚物在非极性溶剂中的缔合行为

通过对 SEBS 磺酸盐离聚物的研究, Weiss 等认为存在两种不同水平的相分离, 即不同嵌段间的微观相分离和由于由离子基团与碳氢主链的相斥所致的离子基团聚集^[23]. 此外, 他们报道, SEBS 离聚物在非极性溶剂中的溶液粘度比未离子化的 SEBS 有显著升高, 其原因可归结为离子基团在非极性溶剂中的缔合.

我们对 SEBS 离聚物在非极性溶剂中的缔合行为以及它们与含吡啶基的聚合物在溶液和本体中的络合行为进行了研究^[24,25], 给出了 SEBS 离聚物缔合体的定量数据.

2.1 SEBS 离聚物亲水缔合的证明

图 2 是同一离子含量 (6.9mol%), 不同的对应离子的 SEBS 磺酸盐以及 SEBS 在 THF 中的折合粘度-浓度曲线. 这些曲线呈现的一个明显的特征是, SEBS 磺酸盐比 SEBS 自身的粘度有明显的增加. 镍和铜盐离聚物, 其粘度曲线在大约 1~2wt% 浓度范围急剧地上升, 呈现向上弯曲的现象, 这表明离子基团聚集而导致的分子间缔合.

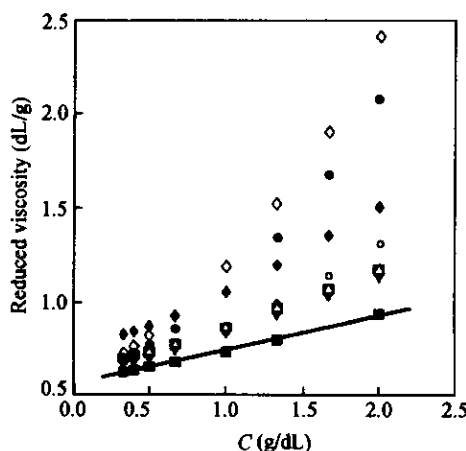


Fig. 2 Reduced viscosity-concentration relations for SEBS (■) and the sulfonated SEBS with different counterions: Na^+ (▼), Mg^{2+} (△), Mn^{2+} (□), Co^{2+} (○), Zn^{2+} (◆), Ni^{2+} (●), Cu^{2+} (◇), sulfonation level: 6.9mol%, solvent THF

从图 2 中还可以看出, 粘度增加的幅度显然依赖于离子类型, 由此可以比较对应离子的作用, 根据粘度变化的幅度推测缔合强度的顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$. 值得注意的是在很低的浓度, 即约 0.1g/dL 时, 铜盐和镍盐曲线的线性外推将最终与 SEBS 曲线相交, 即在极稀的溶液中, 该离聚物的粘度会比母体聚合物 SEBS 的为小. 这可以归结为在极稀溶液中离聚物分子内缔合起了主导作用.

2.2 SEBS 离聚物缔合物的结构

用动态光散射 (DLS) 研究了 SEBS 离聚物在非极性溶剂中的缔合性质. 以下给出离子含量为 6.9mol% 的磺酸锰盐离聚物的定量研究结果, 得到了这种离聚物相应的扩散系数分布 (图 3). 这些曲线的特征是具有双峰形式. 其中除了在 D 值约 $7 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$, 即流体力学半径

R_h 约 8nm 处的与单离聚物分子有关的峰外, 在更小的 D 值, 亦即 R_h 值为 50nm 处现了另一个峰, 后者无疑属于分子间聚集物. 这种聚集体的尺寸及重量分布有浓度依赖性, 浓度越高, 聚集峰面积相对于单链峰越大, 并且聚集峰的位置向大尺寸方向移动, 表明 SEBS 离聚物的这种缔合是可逆的平衡过程.

根据单链 SEBS 离聚物的 R_h 只有 ~7~8 nm 作粗略的估计可知, 磺酸锰盐离聚物聚集体中链数目大约为 170. 在 SEBS 离聚物中离子基团存在于两端的嵌段上, 因此同一个分子上的两个功能化的 PS 嵌段可以参与同一个或不同的离子对簇. 我们认为 SEBS 离聚物在四氢呋喃中的聚集物应是包括了许多由 EB 段连接的, 由 PS 离聚物段组成的聚集物

——离子簇的集合.实际上正是由于这种类似交联的结构才使得 SEBS 离聚物的分子间缔合向分子内缔合的转变在低浓度下被粘度法检测到.比相同方法检测到的磺化 PS 离聚物的转变浓度(一般为 1wt%)要低得多.

3 SEBS 的络合行为

研究了 SEBS 离聚物与含吡啶基的无规共聚物,即苯乙烯/4-乙烯基吡啶无规共聚物(StVPy)和甲基丙烯酸甲酯/4-乙烯基吡啶无规共聚物(MVPy)的共混体系.

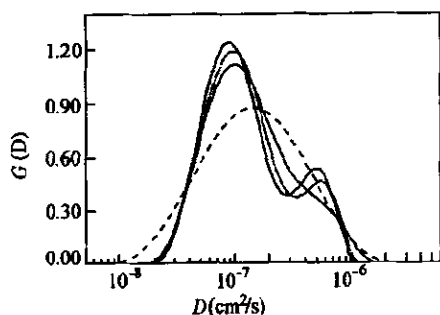


Fig. 3 Translational diffusion coefficient distributions of 6.9Mn-S-SEBS/THF solutions
(---) $4.88E-5$, (- · - ·) $1.5E-4$, (—) $2.53E-4$,
(—) $4.88E-4$ g/ml

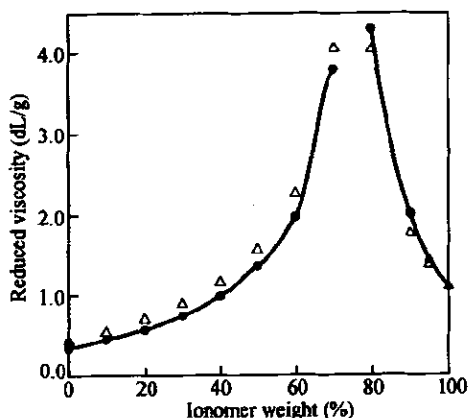


Fig. 4 Reduced viscosity of blend solutions of 6.9Ni-S\ |SEBS/StVPy(○) and 6.9Ni-S-SEBS/MVPy(△) in THF (1wt%) versus the blend composition (ionomer content in wt%)

3.1 SEBS 离聚物的络合现象

如前所述, SEBS 离聚物在四氢呋喃中发生缔合, 溶液中同时存在单个离聚物分子和由许多离聚物分子组成的聚集体. 同时, 以往的研究已表明, 聚苯乙烯离聚物与吡啶基间存在配位络合作用^[15,16]. 我们进一步关注的问题是 SEBS 离聚物在溶液中和含吡啶基的聚合物之间的相互作用. 我们选择 SEBS 磺酸镍离聚物为研究对象. 用 DLS 测量了该离聚物与 StVPy 在四氢呋喃溶液中, 总浓度为 0.01g/dl 时的全部组分范围的 R_h . 我们发现在 StVPy 的含量为 10~20wt% 范围时对应于 SEBS 离聚物中单链和聚集体的流体动力学半径 R_h 值都比原来值都增大, 表明单链的离聚物和缔合体都能与 StVPy 分子形成络合物, 故分别称之为“简单络合物”和“聚集络合物”.

3.2 SEBS 离聚物的络合物的组成研究

采用粘度测试方法. 考察了 SEBS 磺酸 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 盐分别与 MVPy 和 StVPy 在浓度为 1wt% 的四氢呋喃中全部组成范围的粘度变化, 结果表现出相同的特点, 即其折合粘度比两聚合物粘度的线性加和值有显著的正偏差, 从而证明了溶液中聚合物对形成了络合. 在这两种共混体系中, SEBS 磺酸镍盐和铜盐的含量在 60~90wt% 范围时形成了凝胶, 表现出最强的络合能力. 图 4 是 SEBS 镍盐与 StVPy 和 MVPy 的共混体系

的折合粘度对组成的关系图.在这体系中,一个很重要的问题是这种络合物的组成如何?通过计算具有最大粘度的共混组成时吡啶基与金属离子数的比值,我们得到吡啶基对镍和铜离子的配位数为 4.实际上络合物的化学组成是一个复杂的问题,与络合机理,官能团在链上的分布,立体位阻,链构象等诸多因素有关.进一步的研究仍在进行中.

3.3 SEBS 离聚物在本体中的络合性质

用 DSC 研究了在本体中 SEBS 离聚物与 MVPy, StVPy 共聚物的络合性质(图 5). SEBS 的 PS 段在 80℃ 左右有一个 T_g , 离子化后这个 T_g 略有升高. SEBS 离聚物与 MVPy ($T_g = 90^\circ\text{C}$) 共混物在配对离子为 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 时在 120~130℃ 出现 T_g , 比未发生络合的情况高出三十多度, 其原因在于离聚物中的磺酸盐基团与共聚物中的吡啶基团发生了配位作用, 使共混体系形成了物理交联网络. 因而认为这种本体中的络合的前身是由吡啶基与金属离子间配位作用而导致大分子间在稀溶液中的络合, 随着溶剂的挥发, 大分子间的络合逐渐加强, 并最终形成由 SEBS 离聚物和含吡啶基共聚物的本体络合物.

4 SEBS 离聚物的憎水聚集和稳定分散

在 SEBS 羧酸钠盐离聚物的制备过程中, 偶然发现这种离聚物的四氢呋喃溶液滴入水中并没有沉淀产生. 由于 EB 段和轻度离子化的 PS 段都是憎水性的, 这一现象出乎意料. 我们采用荧光光谱法证明了 SEBS 离聚物在水相中确实发生了憎水聚集^[27]. 通过溶液粘度和透射电子显微镜(TEM)的进一步研究, 证实了这是一个嵌段离聚物的胶束化过程. 离聚物段的离子基团分布在胶束的表面, 正是由于胶束表面的离子间的排斥作用保证了胶束的稳定性.

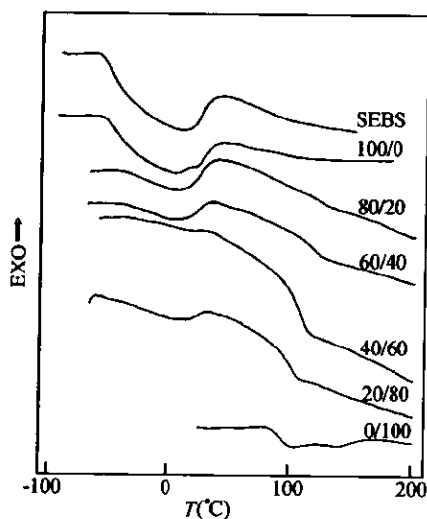


Fig. 5 DSC curves of 6.9Cu-S-SEBS, MVPy and their blends at different compositions (indicated in the figure)

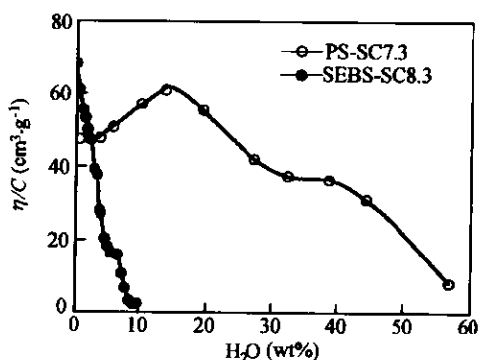


Fig. 6 Plots η_{sp}/C against water content for SEBS-SC8.3(○) and PS-SC7.3(●) in THF at a fixed concentration (2g/L and 1g/L, respectively) at 30°C

4.1 SEBS 离聚物的憎水缔合过程

研究了 SEBS 离聚物在四氢呋喃/水混合液中的性质,缓慢增加 SEBS 离聚物的 THF 溶液的含水量,采用毛细管粘度法表征这个过程中 SEBS 离聚物的构型变化,并选用了具有相近离子含量的 PS 离聚物为参照物。

图 6 是离子含量分别为 8.3mol/% 和 7.3mol/% 的 SEBS 羧酸钠离聚物 (SEBS-SC8.3) 和 PS 羧酸钠离聚物 (PS-SC7.3) 在 THF/水 (0~57wt%) 的混合溶剂中的增比粘度图。对于无规离聚物 PS-SC7.3,随溶剂中含水量的增加,其增比粘度增大,在含水量为 15wt% 左右时达到最大值。离聚物在极性溶剂中,离子对被溶剂化之后失去部分配对离子,聚合物链由于分子内的净电荷的排斥作用而呈伸展构型。其流体动力学体积也因此变大。宏观上表现为增比粘度的增大。当水含量进一步增加时,PS-SC7.3 离聚物链开始收缩,到水含量达到 57wt% 时,增比粘度 (η_{sp}) 降低至 0.005,接近于由 Einstein 公式计算出的致密小球的 η_{sp} 值 (0.003)。因此,此时 PS-SC7.3 链呈致密的聚集状态。

然而,与 PS-SC7.3 不同,SEBS-SC8.3 在 THF/水溶剂中,随水含量增加增比粘度单调地降低。SEBS-SC8.3 粘度行为主要由 EB 段的构型变化所决定。当水含量达到 8wt% 左右时,增比粘度降至 0.003,表明 SEBS-SC8.3 的 EB 段已经呈致密聚集的构型。然而从 PS-SC7.3 在 THF/水混合溶剂中的行为推测,在 EB 段已经收缩成致密的构型时,SEBS-SC8.3 的 PS 离聚物段仍处在良溶剂中,也就是说 THF/水是 SEBS 离聚物的选择性溶剂。在这种条件下,SEBS-SC8.3 具备自组装成胶束的条件。当水含量进一步增加时,PS 离聚物段倾向于收缩,不含离子基团的链节倾向于排在非极性的 EB 核表面,而极性的离子基团倾向于排在外层。在用透析的方法除去溶剂中的所有 THF 后,PS 离聚物层形成了致密的壳。离子基团同时被固定在壳的表面。正是由于胶束表面的离子间的排斥作用保证了胶束在水中的稳定性。

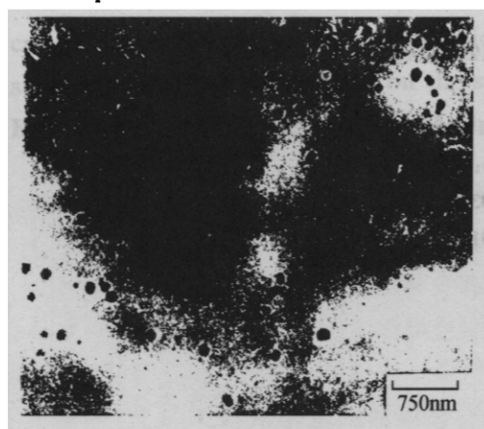


Fig. 7 Transmission electron micrograph of the SEBS-SC8.3 aggregates

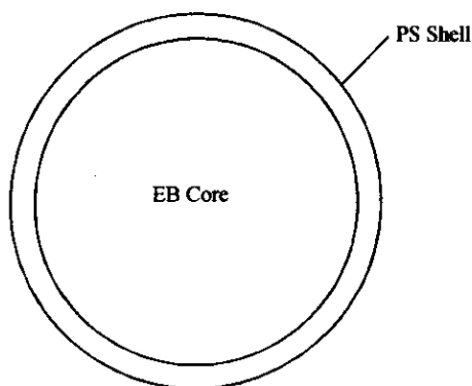


Fig. 8 Schematic representation of a aggregate formed by SEBS ionomer in aqueous media

4.2 SEBS 离聚物缔合物的 TEM 研究

图 7 是 SEBS 离聚物的憎水缔合物的 TEM 照片。可以看出所得的胶束都是球形的。

假设这种胶束粒子由致密的 EB 段组成的核和 PS 段组成的壳构成,其密度分别与它们在本体状态时一致,则对于半径为 R 的缔合体,其各种参数都可以计算出来.在将水滴入 THF 溶液的条件下,得到的粒子平均直径是 110 nm,其质量分布指数为 1.42,尺寸比较均一.这说明了 SEBS-SC8.3 的缔合过程符合封闭缔合机理.对于 SEBS 离聚物的四氢呋喃溶液滴入水中形成的稳定聚集物也进行了研究,认为其形成过程与上述胶束化过程具有相同的机理.

4.3 一种新型的在水中稳定的憎水缔合体

文献中报道的嵌段共聚物在水相中稳定的缔合基本上可分为两种,一种是离子型的,含有聚电解质段和非极性段.例如苯乙烯/4-乙烯基吡啶甲基季铵盐嵌段共聚物在水中的缔合物^[28];另一种是非离子型的,含有水溶性段和非水溶性段.例如环氧乙烷-环氧丙烷-环氧乙三嵌段共聚物在水中的缔合物^[29].我们得到的在水中稳定的 SEBS 离聚物缔合物与上述两种缔合物有完全不同的特征.第一,所使用的是嵌段离聚物,不同于前述的两种嵌段共聚物;第二,由于嵌段离聚物没有亲水段,得到的缔合物有致密的壳,而不是溶胀的壳.因此,我们得到的是一种新的在水中稳定分散的憎水聚集体,这种在水相中稳定,尺寸均一的不含表面活性剂的憎水微球,在生物学、药物缓释、胶体科学等领域具有广阔的应用前景.

致谢:本工作中动态光散射研究是在香港中文大学化学系吴奇教授的实验室进行的,谨致谢忱.

REFERENCES

- 1 Cao X, Jiang M, Yu T. *Makromol Chem*, 1989, 190:117
- 2 Jiang M, Cao X, Chen W. et al. *Makromol Chem Macromol Symp* 1990, 138:161
- 3 Jiang M, Chen W, Yu T. *Polymer*, 1991, 32:984
- 4 Qiu X, Jiang M. *Polymer*, 1994, 35:5084
- 5 Jiang M. *Proceedings of 34th IUPAC Congress*, Beijing, China, 1993, p516
- 6 Jiang M, Qiu X, Qin W, et al. *Macromolecules*, 1995, 28:730
- 7 Zhou H, Xiang M, Chen W, et al. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198:809
- 8 Xiang M, Jiang M, Feng L. *Macromol Rapid Commun*, 1995, 16:477
- 9 Zhang Y, Xiang M, Jiang M, et al. *Macromolecules*, 1997, 30:2035
- 10 Xiang M, Jiang M, Zhang Y, et al. *Macromolecules*, 1997, 30:2313
- 11 Zhu L, Liu L, Jiang M. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17:37
- 12 Xiang M, Jiang M, Zhang Y, et al. *Macromolecules*, accepted
- 13 Jiang M, *Macromol Symposia*, accepted
- 14 Jiang M, Li M, Liu L, et al. *Macromol Symposia*, accepted
- 15 Jiang M, Zhou C, Zhang Z. *Polymer Bulletin*, 1993, 30:449, 455
- 16 Zhou C(周春林), Zhang Z(张中权), Jiang M(江明), *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1994, (4):463;1995, (3):257
- 17 Li M, Jiang M, Zhu L, et al. *Macromolecules*, 1997, 30:2201
- 18 Li M, Jiang M, Wu C. *J Polym Sci, Polym Phys*, accepted
- 19 Legge N R, Holden G, Schroeder H E. *Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review*; Hanser Publishers, New York:1987

- 20 Weiss R A, Sen A, Pottick L A, et al. *Polym Commun*, 1990, 31: 220
- 21 Liu L, Jiang M. *Macromolecules*, 1995, 28: 8702
- 22 Hird B, Eisenberg A. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1993, 31: 1377
- 23 Weiss R, Sen A, Willis C, et al. *Polymer*, 1991, 32: 1867, 2785
- 24 Wu C, Woo K, Jiang M. *Macromolecules*, 1996, 29: 5361
- 25 Jiang M, Liu W, Wu C, et al. *Polymer*, 1997, 38: 405
- 26 Liu W(柳伟峰), Jiang M(江明). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学报化学学报)*, 1997, 18: 309
- 27 Li M, Liu L, Jiang M. *Macromol. Rapid Commun*, 1995, 16: 831
- 28 Gao Z, Varshney S K, Wong S, et al. *Macromolecules*, 1994, 27: 7923
- 29 Kabanov A V, et al. *Macromolecules*, 1995, 28: 2303

PREPARATION, ASSOCIATION AND COMPLEXATION OF BLOCK IONOMER

JIANG Ming, LIU Lu

(*Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433*)

Abstract A novel chemical modification of triblock copolymers of hydrogenated poly(styrene-block-butadiene-block-styrene) (SEBS) was developed leading to a new kind of carboxylated SEBS ionomer. The behavior of hydrophilic association of sulfonated SEBS ionomers with different counterions in nonpolar solvent was studied by viscometry and dynamic light scattering (DLS) presenting quantitative measurements of the associated aggregates. Meanwhile, the behavior of the complexation between the sulfonated SEBS ionomers and pyridine-containing random copolymers both in dilute solution and in bulk was evidenced by an abnormal increase of the viscosity and T_g . Finally, it was found that slightly carboxylated SEBS ionomers could form stable colloidal dispersion in water due to stabilization of the ionic groups on the surface of the hydrophobic particles.

Key words SEBS, Block ionomer, Association, Complexation