

## 微量聚四氢呋喃-聚甲基丙烯酸甲酯/聚四氢呋喃共混体系稀固体溶液中共聚物胶束的抑制成核作用\*

刘立志 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、Whitmore 和 Mayes 等近期关于非晶嵌段共聚物共混体系胶束理论应用于结晶嵌段共聚物共混体系的熔融态, 对聚甲基丙烯酸甲酯-聚四氢呋喃两嵌段共聚物与聚四氢呋喃均聚物共混体系的结晶行为进行了研究。结果表明, 很低的共聚物浓度(如 1%), 其胶束在共混体系的结晶过程中即可显著地起到抑制成核的作用。这对改善结晶均聚物的形态及性能有一定的应用价值。

**关键词** 嵌段共聚物、共混、胶束、形态、结晶行为

非晶嵌段共聚物与无定型均聚物的共混体系(AB/A型), 近年来无论在实验上还是在理论上都得到了很大的发展。在此类体系中, 共聚物所占分数较小而以胶束形式分散在均聚体中, 是一种在结构上较典型的体系。Leibler 等 1983 年提出了球形胶束理论<sup>[1]</sup>, Whitmore 和 Noolandi 1985 年在他们原有的溶液胶束理论的基础上, 也提出了更为普遍适用的球形胶束理论<sup>[2]</sup>, 并与 Selb 等的实验结果进行了比较。Roe 等近年来从实验上对 Leibler 的理论进行了验证<sup>[3-5]</sup>, 结果表明符合得较好。1988 年 Mayes 等又提出了非球形胶束理论<sup>[6]</sup>, 并且得到了 Kinning 等电子显微镜研究的证实<sup>[7]</sup>。这些理论的核心是, 少量的两嵌段共聚物与均聚物共混, 嵌段共聚物象在选择性溶剂中一样, 以胶束的形式存在。

对于结晶嵌段共聚物与其相应的结晶均聚物或相容的其它结晶均聚物的共混体系, 结晶行为是一个重要问题。然而, 这类体系既缺乏系统的实验研究, 同时, 由于共混体系中共聚物微相形态的复杂性, 理论研究也极少<sup>[8]</sup>。探索此类体系的结晶规律, 显然是一较复杂的问题。它既与体系熔融态的相分离行为有关, 又与结晶嵌段共聚物及均聚物各自的结晶规律有关。但 Leibler、Whitmore、Mayes 等近期关于非晶嵌段共聚物共混体系的胶束理论, 为我们研究嵌段共聚物分数很小的“稀固体溶液”(Dilute solid solutions)<sup>[2]</sup> 共混体系的结晶行为提供了一些很有参考价值的理论依据。此类体系既是最简单的嵌段共聚物/均聚物共混体系, 在讨论结晶问题时它又是具有代表性的一类体系。因为对于任意共混比且为宏观分相的嵌段共聚物/均聚物共混体系, 在均聚物为主的宏观相区中, 少量的共聚物仍是以胶束的形式分散在其中。所以, 研究“稀固体溶液”共混体系中的

\* 1990 年 5 月 9 日收到; 国家自然科学基金资助项目

嵌段共聚物胶束在结晶过程中起什么作用,显然是一个重要而又具有普遍意义的问题.为此我们对这一问题进行了系统地研究. 本文为结晶能力较差的聚甲基丙烯酸甲酯-聚四氢呋喃两嵌段共聚物 (PMMA-b-PTHF) 与聚四氢呋喃 (PTHF) 均聚物共混体系结晶行为的研究.

## 实 验 部 分

### 1. 样品的合成及表征

PMMA-b-PTHF 的合成是将 THF 进行阳离子开环聚合,用苯胺终止,得到端基为仲胺的线性-官能度的 PTHF 预聚物. 然后将其与萘钠反应,形成胺钠盐. 再将这一阴离子大分子引发剂在一定温度下引发 MMA 进行嵌段共聚. 最后将反应产物用石油醚抽提去掉少量的 PTHF 均聚物,再用丙酮将其溶解,加入适量的石油醚沉淀剂以分离少量的 PMMA 均聚体. 即得到线性两嵌段共聚物 PMMA-b-PTHF. 试样的表征及共混体系的编号见表 1.

### 2. 共混试样的制备

将待共混试样配成 5% 的甲苯溶液,室温挥发干溶剂后再置于真空烘箱中除去残余溶剂,即得溶液共混试样.

Table 1 Characterization of PTHF and PTHF-b-PMMA, and designation of their blends

Designation	$M_n$ (PTHF)	(wt %) (PTHF)	(wt%) (PMMA-b-PTHF)
T0	2, 000	100	0
T2	2, 000	98	2
T8	2, 000	92	8
T15	2, 000	85	15
L0	6, 000	100	0
L1	6, 000	99	1
L2	6, 000	98	2
L4	6, 000	96	4
L8	6, 000	92	8
Copolymer PMMA-b-PTHF	$M_n$ 21,000	(wt %) (PTHF) 52	$M_n$ (PTHF block) 11,000

### 3. 测试条件

DSC 测试仪器为美国 Perkin-Elmer 公司生产的 DSC-2C 型差式扫描量热计. 等温结晶测试是将试样在 100℃ 下熔融并恒温 5 分钟,然后以 -80 K/min 的速率降至结晶温度等温结晶. 等速降温结晶测试是将试样分别在 100℃ 和 130℃ 下熔融并保持 5 分钟,然后分别以 -40 K/min 和 -10 K/min 的速率降温.

## 结 果 与 讨 论

由前述胶束理论<sup>[1-2]</sup>可知,在 PMMA-b-PTHF/PTHF 共混体系中,若体系的相容性较好,共聚物形成以 PMMA 为核、PTHF 为壳的球状胶束,其模型示意图见图 1. 核中均聚物分数很小<sup>[2]</sup>可忽略,胶束壳由共聚物的 PTHF 段及均聚物 PTHF 组成,胶束外

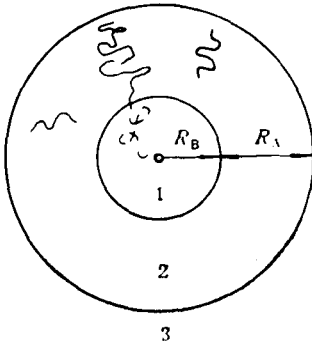


Fig. 1 Schematic shape of a single micelle. Region 1 of size  $R_B$  is the inner core containing solely monomers B. Region 2 of size  $R_A$  is the out shell or corona, containing only monomers A. There are some homopolymer chains inside the corona. Region 3 is the outside of the micelle, containing a homogeneous mixture of homopolymer chains A and copolymer chains A-B

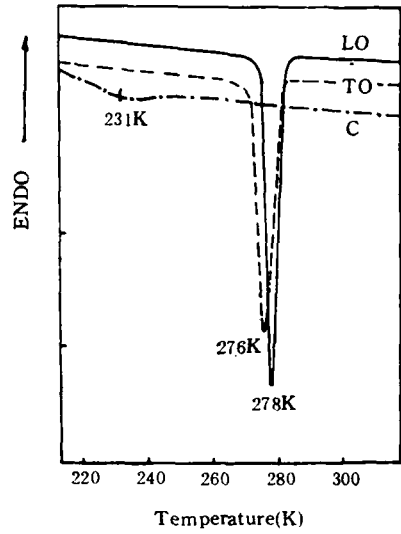


Fig. 2 DSC cooling ( $-10\text{K}/\text{min.}$ ) thermograms of PTHF homopolymer (LO,TO) and PTHF-b-PMMA copolymer (c)

为共聚物与均聚物的相容混合相,由于共混体系的临界胶束浓度极低<sup>[1-2]</sup>,此相中的共聚物在讨论体系的结晶行为时也完全可以忽略。在此类共混体系的结晶过程中,共聚物胶束究竟起什么作用,显然与共聚物自身的结晶行为有很大关系。由图 2 我们可以看出,尽管在共聚物中 PTHF 的重量分数为 52%,且其分子量比共混体系中的两均聚物 PTHF 的分子量还高,但其结晶能力很弱。当然,上述结果反映的是试样等速降温的结晶行为,实际上,在室温下共聚物中的 PTHF 段仍能形成较好的结晶(图 3),但其结晶速度比均

聚体的结晶速度要降低约 2 个数量级。



Fig. 3 The optical micrograph (750X) of PTHF-b-PMMA copolymer crystallized at room temperature for three days

我们研究了两个系列 ( $T, L$ ) 共混体系的结晶行为,由于均聚物分子量的不同,  $T$  系列试样的相容性很好,以致于对任意共混比,试样都为宏观均相,而对于  $L$  系列试样,当共混体系中共聚物分数大到 8% 时,试样在熔融态时已略呈混浊状,对于这种“稀固体溶液”共混体系,我们认为制约其结晶行为的一个重要因素是体系在熔融态时的相分离行为,由胶束理论可知,熔融态时共混体系中均匀地分布着被充分溶胀了的共聚物

胶束。由于胶束的壳由共聚物的结晶段 PTHF 构成,这在客观上有利于其成为晶核,但与其相连的非晶硬段使其结晶能力显著下降,这又不利于胶束成为晶核,嵌段共聚物胶

束在共混体系的结晶过程中究竟起什么作用, 我们可以通过其结晶动力学行为来考察。DSC 等温结晶的结果(图 4) 表明, 在  $T$ 、 $L$  两系列共混体系的结晶过程中, 共聚物胶束并不能起到晶核作用, 相反, 共混体系的结晶速度还慢于均聚物的结晶速度, 且共聚物分数越大或均聚物分子量越大, 这种差别也越大。对  $L$  系列试样 DSC 等速降温结晶的研究(图 5), 也得到了相同的结论。然而, 值得注意的是, 对于相容的结晶/非晶均聚物共混体系, 聚合物之间的特殊相互作用尽管能对结晶聚合物的结晶行为起到了较大的抑制作用, 但共混体系中如此少量的一组分会对另一组分的结晶行为产生如此显著的影响也是不可能的。对于我们所研究的这类共混体系, 均聚物和共聚物胶束壳是同一种聚合物, 它们之

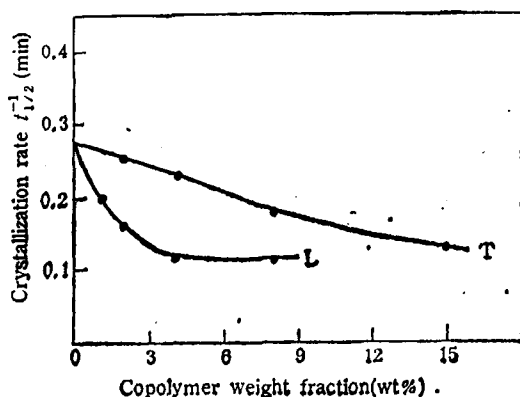


Fig. 4 Crystallization rate of  $T$  and  $L$  series samples versus the copolymer weight fraction

\* Note:  $t_{1/2}$  is the half crystallization time

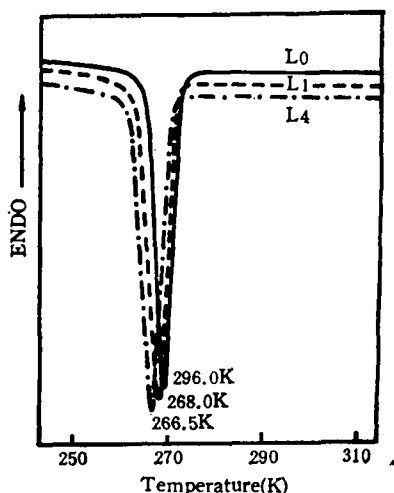


Fig. 5 DSC thermograms of  $L$  series samples obtained during cooling at a rate  $-40$  K/min

间无特殊相互作用。所以, 含量如此低的共聚物胶束对体系的结晶行为显著的抑制作用必有其特殊性的一面。由图 6 我们可以看出:  $L$  系列试样的起始结晶时间几乎都相同;  $T$  系列试样也具有相同的规律(图略)。这表明, 共混体系的总结晶速度显著变慢, 并非由于成核慢的原因。试样在偏光显微镜下等温结晶的观察表明, 共混体系和均聚物出现晶核所需的时间基本相同, 但出现晶核的数目却相差很大, 此数目反比于体系中共聚物的分数。也就是说, 嵌段共聚物胶束非但不能起到晶核的作用, 相反却极大地抑制了均聚物 PTHF 成核的数目。这不仅使共混体系的总结晶速度下降, 还使得共混物试样的球晶尺寸显著增大(图 7、图 8)。

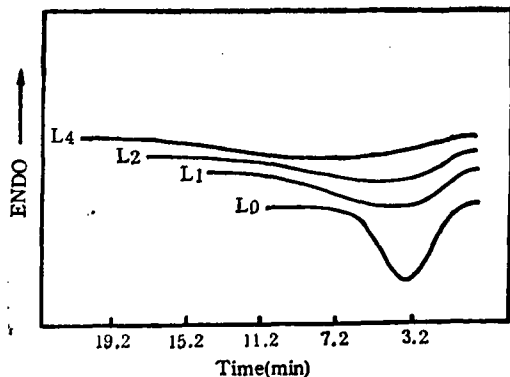


Fig. 6 DSC isothermol crystallization kinetics curves of  $L$  series samples crystallized at  $288.2$  K

令人感兴趣的是, 如此小的共聚物分数何以使得体系的成核数目发生如此之大的变

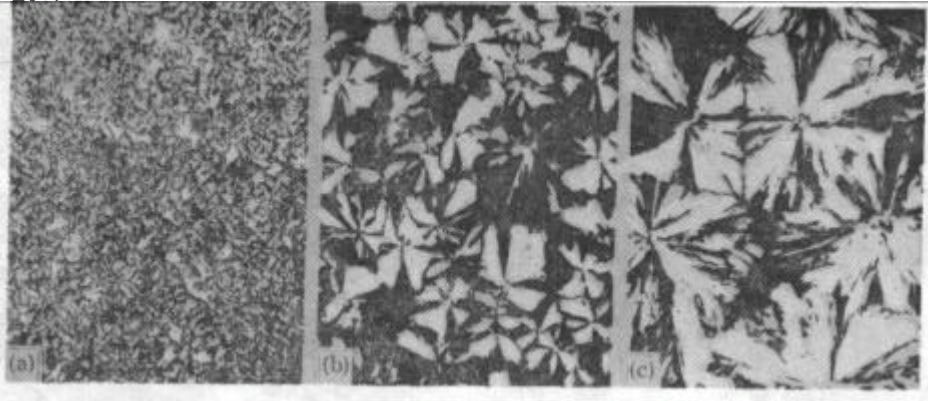


Fig. 7 Optical micrographs of T series samples crystallized at 288.2K,  
(a) T0; (b) T2; (c) T8



Fig. 8 Optical micrographs of L series samples crystallized at 288.2K,  
(a) L0; (b) L1; (c) L2

化。由 Leibler 关于非晶共混体系球状胶束聚集结构的理论[9]可知,被均聚物分子充分溶胀了的胶束(球状胶束壳中的均聚物分数大于 0.8[6])所占的实际体积分数比共聚物分数要高很多。而且,当体系中的共聚物超过某一浓度时(如 5%),体系中的胶束便可聚集成一种三维有序的体心立方晶格结构。设某一体系中胶束的半径为  $r$ , 邻近胶束间的距离为  $4r$  (球心间距),则可算得其体心立方晶格的棱长为  $8r/3$ ,故共混体系中胶束所占的体积分数

$$\phi = 2 \times (4/3)\pi r^3 / (8r/\sqrt{3})^3 = 0.085$$

对我们所研究的这类体系,共聚物胶束所占的体积分数约为共聚物分数的 3 倍[1],由此可算得,当体系中的共聚物分数仅为 2.8% 时,邻近胶束之间已只相隔一个胶束之远。可以想象,在这类共混体系中,若胶束本身不能成为晶核,均聚物相中形成在临界尺寸以上的稳定晶核的数目,势必要受到密排列胶束的限制。这可能是共混体系成核数目受到很大抑制的原因之一。我们通过对 PTHF-b-PMMA 嵌段共聚物及与 PTHF 部分相容的一些均聚物共混体系结晶行为的研究发现,共聚和共混都可使 PTHF 的成核能力显著下降。在这一点上,PTHF 和 PEO、PCL 也存在着明显的差别。因此,PTHF 的成核能

力很弱且易受共混和共聚的影响而进一步削弱, 也是本工作所研究的稀固体溶液中成核数目受到很大抑制的原因之一。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Leibler, L., Orland, H., Wheeler, J. C., *J. Chem. Phys.*, 1983, 79(7) 3550
- [ 2 ] Whitmor, M. D., Noolandi, J., *Macromolecules*, 1985, 18, 657
- [ 3 ] Rigby, D., Roe, R.-J., *Macromolecules*, 1984, 17, 1738
- [ 4 ] Rigby, D., Roe, R.-J., *Macromolecules*, 1986, 19, 721
- [ 5 ] Roe, R.-J., *Macromolecules*, 1986, 19, 728
- [ 6 ] Mayes, A. M., Olvera de la Cruz, M., *Macromolecules*, 1988, 21, 2543
- [ 7 ] Kinning, D. J., Winey, K. I., Thomas, E. L., *Macromolecules*, 1988, 21, 3502
- [ 8 ] Whitmore, M. D., Noolandi, J., *Macromolecules*, 1988, 21, 1482
- [ 9 ] Leibler, L., Pincus, P. A., *Macromolecules*, 1984, 17, 2922
- [ 10 ] Tucker, P. S., Barlow, J. W., Paul, R. D., *Macromolecules*, 1988, 21, 1678

## NUCLEATION RESTRICTED BY MICELLES IN DILUTE PTHF- b-PMMA/PTHF SOLUTIONS

LIU Lizhi, JIANG Bingzheng

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

### ABSTRACT

In this paper, we discuss the effect of spherical micelle on the crystallization behaviour in dilute poly (methyl methacrylate-b-tetrahydrofuran) diblock copolymer/tetrahydrofuran homopolymer solutions. The results show that even for very small copolymer volume fractions, micelles may restrict the nucleation of polytetrahydrofuran obviously for which a good explanation can be made according to the micelle theories developed by Leibler, Orland and Wheeler and by Whitmore and Noolandi.

**Key words** Block copolymer, Blends, Micelle, Morphology, Crystallization