

在含嵌段共聚物的“稀固体溶液”中决定共聚物胶束作用的诸因素*

刘立志 石晓虹 李丽霞 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

在含嵌段共聚物可结晶型“稀固体溶液”的结晶过程中, 我们已发现共聚物胶束既可起着成核剂的作用, 也可起抑制成核数目的作用。本文根据进一步的研究结果, 论述了共聚物胶束是起着成核剂的作用, 还是起抑制成核作用或对体系的成核行为无影响主要取决于共聚物和均聚物的相对结晶能力及共混体系的相容性。

关键词 嵌段共聚物、共混、胶束、成核、结晶行为

关于微量非晶嵌段共聚物/均聚物“稀固体溶液 (dilute solid solution)”中共聚物胶束行为的研究, 近年来是一个比较新而活跃的方向。无论是理论处理^[1-3]还是实验研究^[6-8]都相继有很多报道见于文献。借助于这些研究成果, 近年来我们对微量结晶嵌段共聚物/均聚物“稀固体溶液”中共聚物的结晶行为进行了系统研究^[9-11], 得到了一些很有意义的结果。我们发现在这种共聚物含量非常低的有些共混体系中, 共聚物胶束可以非常有效地起着成核剂的作用^[10], 而在另一些体系中, 它却可相反地起着抑制成核数目的作用^[9]。这些现象有可能为改善结晶均聚物的形态进而实现其性能的改善提供一条特殊的途径, 因而, 具有较大的应用前景, 本文根据我们对多个体系进一步的研究结果, 论述了在此类共混物结晶过程中, 支配共聚物胶束作用的诸种因素。

实 验 部 分

1. 试样的合成及表征

聚四氢呋喃-聚甲基丙烯酸甲酯两嵌段共聚物 (PTHF-b-PMMA) 的合成见已发表工作^[12]。由于共聚物是采用阳离子转阴离子方法聚合的。所以, 试样的分子量分散性较大 ($M_w/M_n = 1.99$)。本工作我们用正辛烷在高温下对 PTHF 分数较大的共聚物进行了有效地组成分级; 并用这些分级后的结晶段分数较大的 PMMA-b-PMMA 共聚物进一步研究了其胶束在稀固体溶液中的作用。试样的表征数据见表 1。

聚氧化乙烯-聚苯乙烯-聚氧化乙烯三嵌段共聚物 (PEO-PS-PEO) 的合成及纯制见已发表工作^[12], 表征数据见表 1; 实验所用 PEO 均聚物系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。

* 1990年9月15日收到; 国家自然科学基金资助项目

Tab. 1 Characterization of the copolymers and homopolymers, and the designation of their blends*

| Designation | Mn (Homopolymer) | Copolymer | | | |
|-------------|------------------|----------------------|-------|----------------------|-------|
| | | (wt%) (in blends) | M_n | Crystallizable block | |
| | | | | (wt %) | M_n |
| ES1 | 2000 | 1 | 36300 | 0.41 | 7500 |
| MT2 | 2000 | 2 | 10000 | 0.61 | 6000 |
| MT4 | 13000 | 4 | 22800 | 0.57 | 13000 |
| F0 | 13000 | 0 | | | |
| F1 | 13000 | 1 | 21000 | 0.52 | 11000 |
| F2 | 13000 | 2 | 21000 | 0.52 | 11000 |
| F4 | 13000 | 4 | 21000 | 0.52 | 11000 |
| F8 | 13000 | 8 | 21000 | 0.52 | 11000 |

* Note: ES1 is the designation of PEO-PS-PEO/PEO blend; MT and F are the designation of PMMA-b-PTHF/PTHF blends

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。

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 373K 熔融并恒温 5 分钟, 然后以 $-80\text{K}/\text{min}$ 的速率降至 288K 等温结晶。等速降温结晶测试是将试样分别在 373K 和 403K 熔融恒温 5 分钟, 然后以 $-10\text{K}/\text{min}$ 的速率等速降温。

结果与讨论

在本系列工作的前两部分^[9,10], 我们发现在微量 PEO-PS-PEO/PEO “稀固体溶液”的结晶过程中, 共聚物胶束可以显著地起到成核剂的作用; 而在微量 PMMA-b-PTHF/PTHF “稀固体溶液”的结晶过程中, 共聚物胶束非但不能起成核剂作用, 而且, 对体系的成核数目起到了非常显著的抑制作用。本文还将讨论在有些情况下, 共聚物胶束对体系的成核行为无影响。究竟是什么因素支配着这类体系在结晶过程中, 共聚物胶束的具体作用, 我们通过对多个体系的综合分析, 认为其主要因素如下。

1. 共聚物和均聚物的相对结晶能力

关于 PEO/PS 诸类嵌段共聚物结晶行为的研究, 文献上已有很多报道^[11]。由于 PEO 均聚物的结晶能力较强, 其嵌段共聚物仍具有较强的结晶能力。在 DSC 降温结晶曲线上, 它一般表现为两个相距为 60K 的结晶峰。两峰的相对大小依赖于 PEO/PS 嵌段共聚物的类型及组成比^[12]。其高温结晶峰位和 PEO 均聚物的结晶峰位相近。图 1 为 PEO-PS-PEO 共聚物和几个不同分子量的 PEO 均聚物试样的 DSC 降温结晶曲线。由于在分子量较低的情况下, PEO 均聚物的结晶能力对分子量的依赖性很强(图 1)。所以, 在 PEO-PS-PEO 共聚物中, 尽管 PEO 段的成核及结晶速度由于受 PS 非晶硬段

的影响而有所下降,但正如图 1 所示,它却完全可以快于分子量比其低得多的 PEO 均聚物。也就是说,在我们前文所研究的微量 PEO-PS-PEO/PEO “稀固体溶液”中,不仅共聚物胶束结构本身有利于其成为晶核中心,形成胶束壳的共聚物 PEO 段 ($M_n = 7500$) 的成核速度比与之共混的均聚物 PEO ($M_n = 2000$) 快 (图 1), 也使得胶束壳能先于均聚物相成核而实现其成核剂作用。

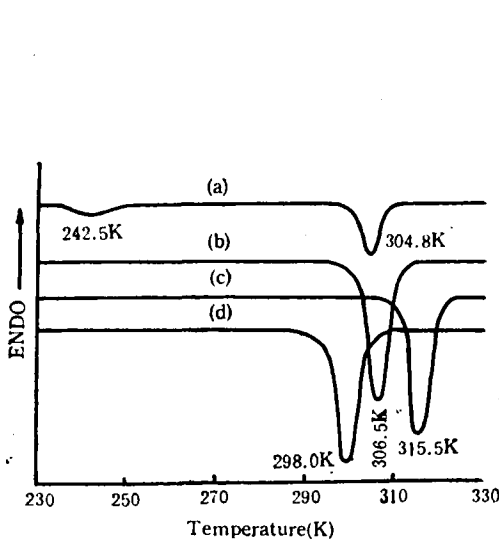


Fig. 1 DSC thermograms of PEO-PS-PEO copolymers and PEO homopolymers, obtained during cooling at a rate $-10\text{K}/\text{min}$. after the samples were tempered 5 minutes at 373K .
(a) PEO-PS-PEO; (b) PEO ($M_n = 6000$);
(c) PEO ($M_n = 20000$); (d) PEO ($M_n = 200$)

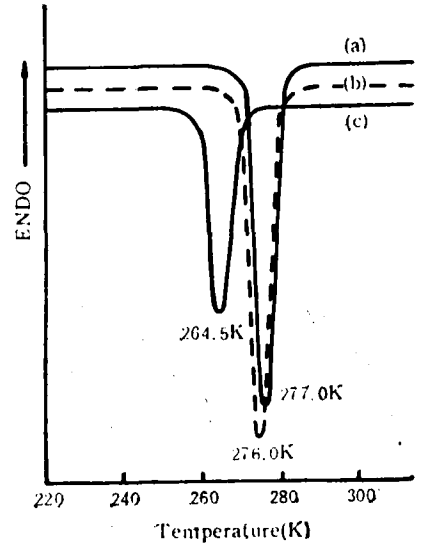


Fig. 2 DSC thermograms of PTHF-b-PMMA copolymers and PTHF homopolymers, obtained during cooling at a rate $-10\text{K}/\text{min}$. after the samples were tempered 5 minutes at 403K .
(a) PTHF ($M_n = 13000$); (b) PTHF ($M_n = 2000$); (c) PTHF-b-PMMA in MT2 sample

PTHF 均聚物虽然在分子结构上与 PEO 相近,但其结晶能力比 PEO 要差得多。Rushchupkin 等^[15]曾用红外光谱法研究过此二聚合物的结晶行为。他们发现在一确定的过冷度下, PEO 的结晶速度比 PTHF 要快得多。他们根据用红外光谱及介电松弛方法对熔融态 PTHF 和 PEO 分子结构及链段运动速度的研究认为,导致 PTHF 成核速度因而其总结晶速度显著慢于 PEO 的原因是熔融态时 PEO 比 PTHF 具有高得多的有序性。由于 PTHF 的结晶能力较差,分子量较高的 PTHF 实际上是一种非晶的橡胶材料。低分子量的 PTHF 虽然具有一定的结晶能力,但在嵌段共聚物中,其结晶能力由于共聚已被大大削弱。所以,低分子量的 PTHF 常被用做嵌段共聚物的橡胶软段。如用 PTHF 做软段制备聚氨酯及聚酯型热弹性体早已在工业上得到了广泛的应用^[15]。

我们的实验结果(图 2 及参考文献[16])表明, PMMA-b-PTHF 共聚物的结晶能力总是低于 PTHF 均聚物。这可能由以下二原因所致。1. 如上所述,共聚使 PTHF 段的结晶能力显著降低。2. 与 PEO 均聚物相反,在一定过冷度下,分子量较低的 PTHF 具

有更快的结晶速度^[5]。

事实上, PMMA-b-PTHF 的结晶能力很差, 首先应归因于其成核困难。由图 2 我们可以看出, 与 PEO/PS 型嵌段共聚物不同, PMMA-b-PTHF 共聚物在 DSC 降温结晶曲线上只有一个结晶峰。对具有不同共聚组成的系列试样的研究表明^[6], 随着非晶段分数的增加, 此峰连续移向低温, 其跨度高达 40K。这明显不同于 PEO/PS 型嵌段共聚物的结晶行为。也就是说, 无论相对于 PEO/PS 型嵌段共聚物还是相对于 PTHF 均聚物, PMMA-b-PTHF 共聚物的成核能力都很差。因此, 在 PMMA-b-PTHF/PTHF “稀固体溶液”的结晶过程中, 共聚物胶束不能先于 PTHF 均聚物相成核。同时, 由于共聚物胶束壳被均聚物分子充分溶胀而占据了较大的体积分数, 反而起到了抑制 PTHF 均聚物相中成核数目的作用。

由于结晶段分数较大的 PMMA-b-PTHF 共聚物具有更强的结晶能力^[6]。所以, 为了进一步从实验上观察在 PMMA-b-PTHF/PTHF “稀固体溶液”中共聚物胶束能否起成核剂作用, 本工作又研究了两个结晶段分数较大的 PMMA-b-PTHF 共聚物的“稀固体溶液”, 但所得结论仍相同, 其结晶速度(图 3、图 4)明显慢于相应的 PTHF 均聚物。而且, 由图 3 我们还可直观地看出, 共混体系的成核速度明显慢于其相应的均聚物试样。这可能是由于在此共混物中, 共聚物 PTHF 段的分数较大。共聚物胶束溶胀程度大而占据了更大的体积分数的缘故^[1]。以上结果也进一步证实了, 由于 PMMA-b-PTHF 共聚物的成核能力显著低于 PTHF 均聚物, 在其共混体系中共聚物胶束根本不可能起成核剂作用, 而通常表现为抑制成核作用。

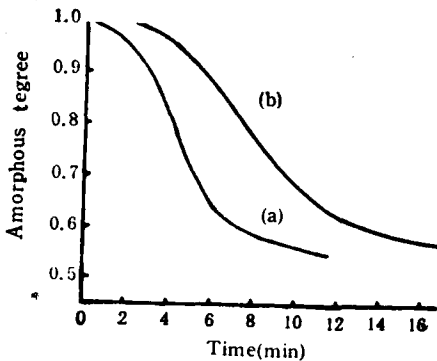


Fig. 3 DSC Isothermol crystallization kinetics curves of the samples crystallized at 288K. (a) PTHF ($M_n = 2000$); (b) MT2 blend

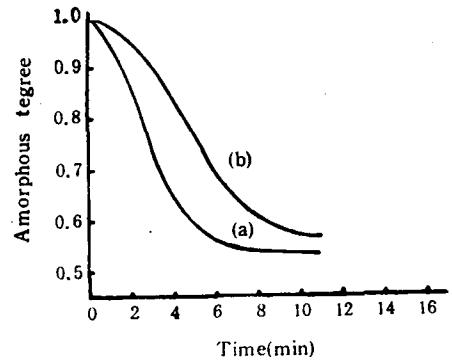


Fig. 4 DSC Isothermol crystallization kinetics curves of the samples crystallized at 288K. (a) PTHF ($M_n = 13000$); (b) MT4 blend

2. 共混体系的相容性

(1) 成核作用与体系相容性的关系

在 AB/A 或 ABA/A 型嵌段共聚物非晶共混体系中, 共聚物 A 段和均聚物相对分子量的大小决定着这类体系的相容性。这一规律同样适用其“稀固体溶液”。也就是说, 在共聚物 A 段分子量较大的情况下, 此类“稀固体溶液”一般都是宏观匀相的。然而, 对于此

类可结晶型“稀固体溶液”, 这一相对分子量的大小有时可能决定着体系中共聚物和均聚物的相对结晶能力。如前所述, 共聚物 PEO 段的成核能力可以比分子量较低的 PEO 均聚物强, 因此, 在 PEO-PS-PEO/PEO 共混体系中, 共聚物和均聚物的相对结晶能力直接取决于共聚物 PEO 段和均聚物 PEO 的相对分子量大小。由于这一相对分子量同时又是决定体系相容性的重要因素, 所以, 在微量 PEO-PS-PEO/PEO “稀固体溶液”中共聚物胶束能否起到成核剂的作用我们也可直接用体系的相容性来表述。我们对上述相对分子量接近 1 的、相容性较差的几个 PEO-PS-PEO/PEO “稀固体溶液”的研究表明, 无论是其 DSC 热分析谱图还是偏光显微镜的直接观察, 都只能看到很弱的成核作用, 或看不到成核作用。也就是说, 在相容性好的微量 PEO-PS-PEO/PEO “稀固体溶液”中共聚物胶束能起到较好的成核剂的作用, 反之, 则不行。

(2) 抑制成核作用与体系相容性的关系

由嵌段共聚物“稀固体溶液”的胶束理论^[1-2]可知, 对于共聚物 A 段和均聚物 A 的相对分子量不同的体系, 其胶束的溶胀程度不同。因而, 在相同共聚物分数的情况下, 共聚物胶束在体系中占有的体积分数也不同。在共聚物胶束起抑制成核作用的 PMMA-b-PTHF/PTHF “稀固体溶液”中, 这将导致共聚物胶束抑制成核作用的不同。由图 3 我们可以看出, 共混物试样 TM2 的成核结晶过程经过了一个诱导期, 而图 4 中共混物试样 MT4 的结晶却无此诱导期。虽然 TM4 试样中共聚物的分数比 TM2 试样要高一倍, 但由于其中均聚物的分子量很高, 共聚物胶束的溶胀程度很小, 共聚物胶束对共混物中 PTHF 均聚物成核结晶的抑制作用也很小, TM4 共混物试样的初期结晶动力学行为和其相应的 PTHF 均聚物相同, 都无结晶诱导期。图 5 为同一 PMMA-b-PTHF 共聚物与不同分子量的 PTHF 均聚物共混的两个系列共混物的结晶速度曲线。L 系列试样为我们前文^[3]所研究的体系, 其 PTHF 均聚物的分子量较低, 共聚物胶束壳溶胀度大, 因而对体系的成核速度及总结晶速度具有显著的抑制作用。F 系列试样中 PTHF 均聚物的分子量稍大于共聚物 PTHF 段的分子量。这使得共聚物胶束壳的溶胀度很轻。因而, 对体系的结晶行为几乎无影响(图 5)。偏光显微镜下等温结晶的观察也表明, 共聚物胶束对体系的成核行为无影响。

综上所述, 无论对共聚物胶束具有成核作用的 PEO-PS-PEO/PEO “稀固体溶液”还是共聚物胶束具有抑制成核作用的 PMMA-b-PTHF/PTHF “稀固体溶液”, 当体系的相容性改变时, 这些作用都会发生相应的变化。在体系的相容性很差时, 共聚物胶束的成核作用和抑制成核作用都会消失, 而表现为对体系的结晶行为几乎无影响。然而, 这两类体系又有其不同处。成核作用的消失是由于共聚物和均聚物相对成核能力的变化所致, 而抑制成核作用的消失

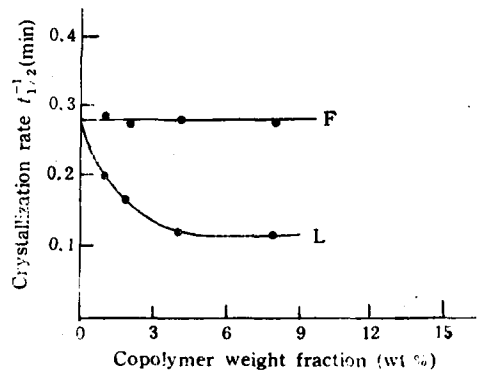


Fig. 5 Crystallization rate of L and F series samples versus the copolymer weight fraction (Note: $s^{1/2}$ is the half crystallization time)

则是由于胶束溶胀度的显著降低所致。还须要一提的是,我们进一步地研究表明,在 PMMA-b-PTHF/PTHF “稀固体溶液”中,共聚物胶束对体系成核数目的显著抑制作用除与胶束的存在有关外,与 PTHF 本身的成核能力很差且易受环境条件的影响也有很大的关系。事实上,无论是对 PTHF 分子结构上的微扰,如 PMMA-b-PTHF 嵌段共聚物当 PMMA 分数较小时,还是在相结构上的微扰,如与 PTHF 部分相容的均聚物共混体系或本工作研究的在 PTHF 中均匀地分布着少量的共聚物胶束,我们都看到了 PTHF 成核能力的明显下降,而对成核能力较强的 PEO 均聚物,由上可知,其嵌段共聚物的 PEO 微区也仍具有较强的成核能力。我们对于 PMMA-b-PTHF/PEO “稀固体溶液”结晶行为的研究也表明,共聚物胶束的存在对 PEO 均聚物相的成核数目并未产生影响。也就是说,共聚物胶束的存在能否明显地抑制均聚物相的成核数目与均聚物自身成核能力的强弱也有很大关系。

众所周知,高聚物结晶的成核机理有异相成核和均相成核之分。然而,实际上聚合物的结晶几乎总是由一些非聚合物粒子引发的异相成核控制。少量的共聚物胶束对 PMMA-b-PTHF/PTHF “稀固体溶液”的成核数目产生了显著的抑制作用,这一结果似乎有些不寻常。然而,其成核机理却很简单,即仍是由 PTHF 均聚物相中非聚合物粒子引发的异相成核^[9]。在 PEO-PS-PEO/PEO “稀固体溶液”中,共聚物胶束起到了成核剂的作用,这使得体系中晶核的数目显著增加。因而,球晶尺寸变得很小。共聚物胶束的这种成核剂作用较易接受,但如何归属这一成核机理较为困难。它既不同于由一般非聚合物粒子引发的异相成核机理,因为胶束本身是由聚合物构成且胶束外壳与均聚物又是同一种聚合物;又不同于由聚合物自身成核的均相成核机理,因为胶束结构并不是因为体系要结晶而形成,它是这种共混体系的结构特征。也就是说,我们对这一特殊体系的研究表明,聚合物结晶的成核也可以以现有异相和均相成核机理定义以外的其它方式进行。

参 考 文 献

- [1] Leibler, L., Orland, H., Wheeler, J. C., *J. Chem. Phys.*, 1983, 79, 3550
- [2] Roe, R. J., *Macromolecules*, 1986, 19, 728
- [3] Whitmore, M. D., Noolandi, J., *Macromolecule* 1985, 18, 657
- [4] Leibler, L., Pincus, P. A., *Macromolecules*, 1984, 17, 2922
- [5] Mayes, A. M., Olvera de La Cruz, M., *Macromolecules*, 1988, 21, 2543
- [6] Rigby, D., Roe, R. J., *Macromolecules*, 1984, 17, 1778
- [7] Rigby, D., Roe, R. J., *Macromolecules*, 1986, 19, 721
- [8] Kinning, D. J., Winey, K. I., Thomas, E. L., *Macromolecules*, 1988, 21, 3502
- [9] 刘立志、姜炳政, *高分子学报*, 1992, 6, 664
- [10] 石晓虹、刘立志、方天如、姜炳政, *高分子学报*, 1992, 1, 23
- [11] 刘立志、石晓虹、方天如、姜炳政, *物理化学学报*, 1991, 7, 666
- [12] 方天如、徐素贤、于 黎、刘兆岩, *应用化学*, 1987, 4, 35
- [13] Whitmore, M. D., Noolandi, J., *Macromolecules*, 1988, 21, 1482
- [14] O'Malley, J. J., *Journal of Polymer Science: Polymer Symposium*, 1977, 60, 151
- [15] Dreyfuss, P. Poly (tetrahydrofuran), Gordon and Breach, Science Publishers Ins. New York, 1982, 193
- [16] 刘立志、李丽霞、姜炳政, 第二届橡胶应用理论与测试研究方法学术会议论文摘要集, 1990, 14

KEY FACTORS GOVERNING NUCLEATION BEHAVIOR OF DILUTE BLOCK COPOLYMER/HOMOPOLYMER SOLUTIONS

LIU Lizhi, SHI Xiaohong, LI Lixia, JIANG Bingzheng

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

ABSTRACT

The effect of micelles on nucleation in the crystallization process of dilute poly(tetrahydrofuran-*b*-methyl methacrylate) diblock copolymer/tetrahydrofuran homopolymer, dilute poly(ethylene oxide-styrene-ethylene oxide) triblock copolymer/ethylene oxide homopolymer solutions has been studied. The results show that nucleation behavior in these solutions is mainly dependent on the relative crystalline ability of the block copolymer and homopolymer, and the compatibility of the blends.

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