

聚氧化乙烯-聚苯乙烯-聚氧化乙烯三嵌段 共聚物的微相分离与结晶

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 高分子物理开放实验室, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

本工作研究了多分散和单分散聚氧化乙烯-聚苯乙烯-聚氧化乙烯三嵌段共聚物(PEO-PS-PEO)的结晶行为, 及这些试样按非晶型嵌段共聚物进行微相分离后再结晶的结晶特点.

关键词 嵌段共聚物、结晶行为、微相分离、多分散

非晶-非晶型单分散嵌段共聚物微相分离结构近二十年来一直是人们竞相研究的一个热点^[1]. 这类体系的微相分离形态很丰富, 可形成球状、棒状、层状和双连续双金钢石(OBDD)结构. 决定其平衡微相分离形态的主要因素是共聚物的组成比. 对一确定组成的试样, 其微相分离形态还可随溶剂性质(非选择性溶剂或不同的选择性溶剂)的变化而改变.

结晶-非晶型嵌段共聚物的微相分离行为与非晶-非晶型嵌段共聚物具有一些相似之处. 但结晶段的结晶对体系的微相分离行为可产生很大的影响, 所以, 它们的微相分离规律又有着较大的差别. 作为一个结晶体系, 结晶-非晶型嵌段共聚物还具有许多结晶均聚物所没有的特殊行为. 诸如, 选择性溶剂中的结晶行为, 选择性溶剂和非选择性溶剂制样对结晶结构的影响, 微相分离与结晶的关系, 结晶成核的多种机理并存等. 因此, 尽管文献上已有一些对此类共聚物结晶行为研究的报道^[2-6], 但研究的问题仍很有限. 本工作对分子量为多分散和单分散的聚氧化乙烯-聚苯乙烯-聚氧化乙烯三嵌段共聚物(PEO-PS-PEO)的结晶行为, 及这些试样在较高温度下按非晶型嵌段共聚物微相分离后再结晶的结晶行为进行了较为深入地研究.

实 验 部 分

1. 样品的合成及表征

PEO-PS-PEO 三嵌段共聚物的合成及纯制见已发表工作^[7]. 由于合成机理的限制, 嵌段共聚物 D 的分子量分散性较大, 我们用四氢呋喃溶解试样, 然后逐步加入乙醇/石油

• 1991年3月30日收到; 国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

醚共混溶剂,实现了其组成的分级,分级后试样 A、B、C、F 的组成见表1和表2.

2. 仪器及测试条件

DSC 测试仪器为美国 Perkin-Elmer 公司的 DSC-2C 型差示扫描量热计. 测试条件见图注和表注.

Tab. 1 The DSC results of the polydisperse PEO-PS-PEO triblock copolymer (casted from CHCl_3 at 291 K)

Designation	PEO(wt. %)	M_n	T_c (K)	T_m (K)	X_c (%)	
D	44.3	36900	311.7	237.7	331.7	70.4

Tab. 2 The DSC results of the polymers fractionated from copolymer D and casted from CHCl_3 at 291 K

Designation	PEO(wt. %)	T_c (K)	T_m (K)	X_c (%)
A	71.7	312.2	332.6	80.0
B	55.9	303.2	323.9	69.8
C	45.8	305.7	331.0	63.9
F	24.1			

结 果 与 讨 论

1. 分子量分散性对结晶行为的影响

由于合成机理的原因,本工作所用 PEO-PS-PEO 三嵌段共聚物试样 D 的分子量分散性较大. 我们比较了这一试样和其分级后的单分散试样的结晶行为. 图1为这些试样的 CHCl_3 溶液在 18 °C 时浇铸膜的 DSC 降温结晶曲线. 由此图可以看出,多分散试样 D 在 311.7 K 和 237.7 K 处各有一个结晶峰. 而分级后的各级份试样只有一个温度在 300 K 以上的结晶峰,表1和表2还给出了这些试样降温后再升温的熔点和结晶度.

偏光显微镜的观察结果表明,多分散试样 D 不能形成球晶形态,只能看到一些有发亮的背影. 而分级后的 A、B、C 级份试样都可观察到清晰的球晶形态(图2). 上述实验中,分级后的 C 级份试样和原多分散试样 D 具有相近的组成,但其 DSC 结晶行为和结晶形态却存在着显著的差别. 这充分说明了,多分散和单分散的 PEO-PS-PEO 三嵌段共聚物的结晶行为存在着较大的差别.

上述实验现象虽然难以解释的很具体,但是,也很容易理解. 众所周知,用不同的溶剂(非选择性溶剂或不同的选择性溶剂)成膜,嵌段共聚物可形成不同的微相分离结构. 而这种微相分离结构的差异势必会导致其结晶行为的不同. 文献上已就此问题对溶剂浇铸的 PS-b-PEO 嵌段共聚物薄膜的结构进行了较多的研究. 如用非选择性溶剂氯仿或 PEO 的选择性溶剂浇铸的薄膜可形成较理想的结晶结构,(其形态类似于 PEO 均聚物). 而用 PS 的选择性溶剂浇铸的膜的结晶结构则不很完善,而且,选择溶剂的不同,其结晶形态也不同. 与此类似,分子量为多分散的嵌段共聚物与具有相同共聚组成的单分散试样的微相

分离行为也可具有较大的差别^[8]. 多分散和单分散的 PEO-PS-PEO 三嵌段共聚物的结晶行为为存在着较大的差别可能也正是由于其微相分离结构的不同所致.

2. 微相分离与结晶

由文献结果可知,在非选择性溶剂及 PS 或 PEO 的选择性溶剂中,PEO-b-PS 共聚物中的 PEO 微区都能结晶. 因此,在室温下溶剂浇膜的 PEO/PS 嵌段共聚物中 PS 段与 PEO 段的微相分离与 PEO 微区的结晶应当是同时进行的. 即随着溶剂的挥发,PEO-b-PS 共聚物能迅速结晶. Whitmore^[9]还从理论上分析了在这一过程中体系的微相形态是如何由非晶段微相分离和结晶段结晶的双重作用所决定.

为了探讨这类结晶嵌段共聚物中微相分离与结晶的关系,我们研究了 PEO-PS-PEO 三嵌

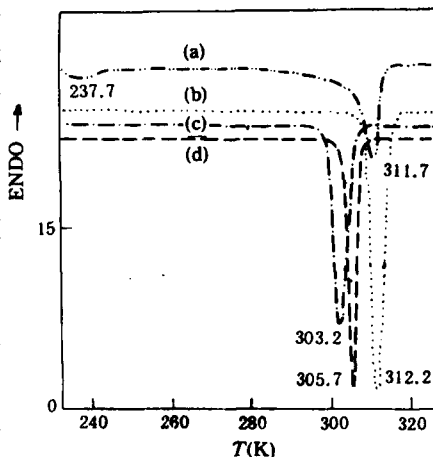


Fig. 1 The DSC thermograms of the copolymers (casted from CHCl_3 at 291 K) during cooling (-10 K/min) from 373 K

(a) D; (b) A; (c) C; (d) B



Fig. 2 The optical micrographs of the PEO-PS-PEO copolymers A (a), B (b), and C (c); the samples were originally casted from CHCl_3 at 291 K and then tempered for 5 minutes at 373 K, and then cooled down to room temperature to crystallize

段共聚物先微相分离,然后再结晶的结晶行为. 具体地讲,我们是将试样的氯仿溶液控制在 65°C 缓慢挥发溶剂,在 PEO 段不能结晶的前提下让体系按非晶型嵌段共聚物的规律微相分离后再让其结晶. 试样 C 的氯仿溶液在 18°C 缓慢挥发溶剂的浇铸膜的 DSC 结果 (图3和表3)表明,其降温结晶峰在 305.7 K 处,升温时的结晶度为 63.9% . 而这一试样在 65°C 缓慢挥发溶剂的浇铸膜试样的结晶温度显著降低,在 262.3 K 处;结晶度也大幅度下降,仅有 14.1% . 这表明在较高温度下试样按非晶型嵌段共聚物微相分离后再结晶,其结晶能力显著降低. 由图3和表3还可以看出,PEO 含量较高的 B 和 A 试样在 65°C 制样与 18°C 制样,其结晶规律和 C 试样相同. 只是 PEO 含量越高,其降温结晶温度降低的越少,结晶度下降的也越少 (图4). 比较试样的熔点 (表3) 可以看出,同一试样高温浇铸膜的熔点低,而且,PEO 分数越大的共聚物试样,室温和高温制备的试样的熔点相差也越大. 这可能意味着在较高温度下试样按非晶型嵌段共聚物微相分离后再结晶,其晶体尺寸较小,晶体结构较为不完善.

Tab. 3 The crystallization of PEO-PS-PEO copolymers casted from CHCl_3 at different temperatures

Designation	293(K) *	338(K) *	293(K) *	338(K) *	293(K) *	338(K) *
	T_c (K)		T_m (K)		X_c (%)	
A	312.2	298.6	332.6	321.7	80.3	46.5
B	303.2	283.9	323.9	310.4	69.8	30.0
C	305.7	262.3	331.0	305.2	63.9	14.1
F					0	0
D	311.7	306.8	331.7	326.9	70.4	35.0
	237.7	253.9				
		237.2				

* Note: The temperatures at which the samples were casted

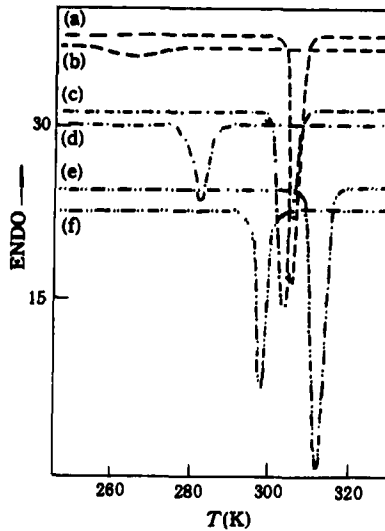


Fig. 3 The DSC cooling (-10 K/min) thermograms of the PEO-PS-PEO copolymers after the samples were tempered for 5 minutes at 373 K

- (a) copolymer C casted at 291 K;
- (b) copolymer C casted at 338 K;
- (c) copolymer B casted at 291 K;
- (d) copolymer B casted at 338 K;
- (e) copolymer A casted at 291 K;
- (f) copolymer A casted at 338 K

本工作还研究了未分级试样 D 在 65°C 和 18°C 浇铸膜的 DSC 结晶行为。比较其结晶曲线(图5)可以看出,高温制备的试样比低温制备的试样多一个低温结晶峰;高温制备的试样的总结晶度(35%)只是室温制备试样结晶度的一半。而且,高温制备试样结晶度的

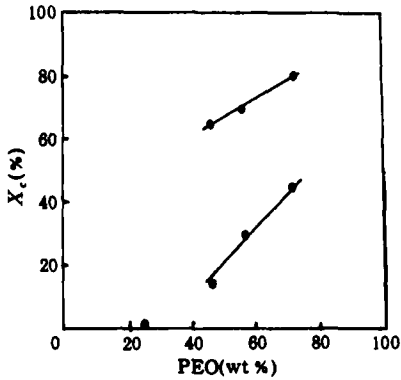


Fig. 4 The crystallinity of the fractionated PEO-PS-PEO copolymers versus their compositions; the samples were casted from CH_2Cl_2 at 291 K (\blacktriangle) and 338 K (\bullet)

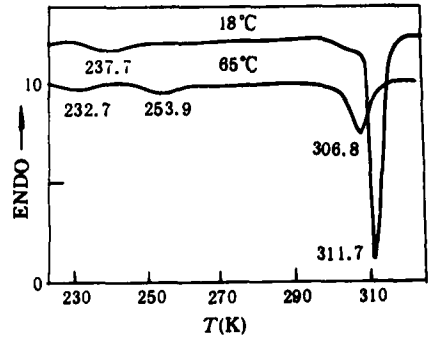


Fig. 5 The DSC cooling ($-10\text{K}/\text{min}$) thermograms of the copolymer D after the sample were tempered at 373 K for 5 minutes; the samples were originally casted from CH_2Cl_2 at 291 K (a) and 338 K (b) respectively

变小主要是由于其高温结晶峰(在306K)结晶度的显著降低。

综上所述,PEO-PS-PEO 三嵌段共聚物的结晶行为与体系的微相分离行为密切相关。无论是由于分子量分散性的不同,还是由于试样的浇铸溶剂不同,或是浇铸温度不同而导致的不同微相分离结构都将直影响其结晶行为和结构。

参 考 文 献

- [1] 江明, 高分子合金的物理化学, 四川教育出版社, 1988
- [2] Xie Hongquan, Zhou Peiuiang, *Advances in chemistry Series*, Paul, D. R., Sperling, L. H. Ed. 1984, 211, 139
- [3] James J. O'Malley, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1977, 60, 151
- [4] Lotz, B., Kovacs, A. J., *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1969, 10, 820
- [5] James J. O'Malley, Crystal, R. G., Erhardt, P. F., in *Block Copolymers*, Aggarward. Ed., Plenum Press, New York, 1970, 179
- [6] Gervais, M., Gallot, B., *Makromol Chem.*, 1973, 171, 157; 1973, 174, 193; 1977, 178, 1577; 1977, 178, 2071
- [7] 方天如、徐素贤、于 黎、刘兆岩, *应用化学*, 1987, 4, 35
- [8] 刘立志、姜炳政、崔 蔚、颜得岳, *高分子学报*, 1990, 6, 664
- [9] Whitmore, M. D., Noolandi, J., *Macromolecules*, 1988, 21, 1482

**CRYSTALLIZATION AND MICROPHASE SEPARATION OF POLY
(ETHYLENE OXIDE-STYRENE-ETHYLENE OXIDE)
TRIBLOCK COPOLYMERS**

SHI Xiaohong, LIU Lizhi, FANG Tianru, JIANG Bingzheng

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of

Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

The crystallization behaviour of polydisperse and monodisperse poly(ethylene oxide-styrene-ethylene oxide) triblock copolymers has been studied, including these samples, of which the microphase separation took place first at high casting temperature and then crystallized at room temperature. **The results show** that the crystallization behavior of the copolymer could be very different **when its microphase separation is different** due to the polydispersity of its molecular weight, the different casting solvents, and the casting temperature which affect the crystalline ability of PEO block of it.

Key words Block copolymer, Crystallization, Microphase separation, Dispersity