

SEBS 的嵌段离聚物在溶液中的缔合行为*

柳伟峰 江 明 吴 奇 吴加非
(复旦大学) (香港中文大学)

提 要 研究了基于 SEBS 的嵌段离聚物在溶液中的缔合行为,离聚物中聚苯乙烯链含少量磺酸盐取代基.离聚物(于四氢呋喃(THF)中)溶液的浓度升高到约 1 g/dl 时,溶液的折合粘度急剧升高,这是由离子基团的聚集导致分子间的缔合.对应离子是 Cu^{2+} 或 Ni^{2+} 时,溶液的折合粘度曲线与 SEBS/THF 的折合粘度曲线在 0.1 g/dl 的低浓度区域相交,这表明了分子内缔合的存在.动态光散射的研究表明,磺酸盐离聚物的流体动力学半径 R_h 呈现双峰分布,双峰分别代表单链和聚集体.两个峰的相对大小依赖于溶液浓度.这种分子间缔合即使在很低的浓度(0.005 g/dl)时也存在.

关键词 嵌段离聚物; 缔合; 聚集; 粘度法; 动态光散射

中图法分类号 O 631.1

离聚物(Ionomer)一般是指含少量(摩尔分数通常小于 0.1)离子侧基的聚合物.嵌段离聚物有两类.第一类是由非极性嵌段和离子嵌段组成的嵌段共聚物.后者通常链短而且高度离子化,具有聚电解质链的特性.在溶液特性方面,有关这类嵌段离聚物的研究集中在它们的胶束行为^[1,2].第二类是由一个碳氢链嵌段和一个或二个离聚物嵌段组成,后者含有少量无规分布的离子基团.迄今,有关此类嵌段离聚物的研究甚少.最近,Weiss 等^[3,4]报道了基于 SEBS 的离聚物的一些特性研究.

我们已对 SEBS 的嵌段离聚物开展了系统研究,重点是有关它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间在溶液和本体中的络合行为^[5,6].我们选用具有不同对应离子的磺化 SEBS 为对象,具有以下优点:(1)SEBS 具有明确的结构和窄的相对分子质量分布;(2)在文献[3]中,已有简单而成功的磺化途径及随后的中和方法;(3)由于 EB 嵌段中不同单元的无规排列,有助于离聚物 SEBS 在 THF 中的溶解.

1 实验部分

1.1 SEBS 的离聚物的制备

SEBS 由壳牌公司(Shell Co.)提供,中间 EB 嵌段和两端 PS 嵌段的相对分子质量分

收稿日期:1996-09-24

第一作者柳伟峰,硕士研究生;复旦大学高分子科学系,国家教委聚合物分子工程开放实验室,上海 200433

* 国家基础性研究项目、国家自然科学基金和国家教委高等学校博士学科点专项科研基金资助课题

别为 37 500 和 7 500. 以新鲜制备的乙酰基磺酸作为磺化剂. 典型过程如下: 将 70 g SEBS 加入 700 ml 1,2-二氯乙烷中, 充氮、搅拌下加热到 50 °C, 完全溶解后, 于 2 h 内滴加完新鲜制备的乙酰基磺酸. 然后, 加入 70 ml 异丙醇中止反应. 混合物分成若干份, 一份直接倒入乙醇中沉淀. 其他几份分别以不同的醋酸盐/乙醇溶液中和, 随后用大量乙醇沉淀, 用沸水反复洗涤 SEBS 磺酸盐, 除去游离酸和醋酸盐, 然后用乙醇浸泡过夜, 经过滤后产品在 50 °C 真空条件下干燥 7 d, 然后将产品溶于 THF 中制成约 2% 的溶液备用. 离聚物缩写符号的含义: 6.9Cu-S-SEBS 指相对于 PS 嵌段磺酸盐基的摩尔分数为 0.069、对应离子为 Cu^{2+} 的磺化 SEBS, 其余以此类推. 红外测试证实了在 SEBS 离聚物中磺酸盐基团的存在.

1.2 粘度及动态光散射(DLS)测定

离聚物的 THF 稀溶液的折合粘度用乌氏粘度计在 25 °C 测得, 测试从 2% 浓度开始, 随后逐渐稀释.

实验用改良的商用 DLS 光谱仪(ALN/SP-150, 装有一个 ALN-5000 数字式时间相关器), 以固态激光器, 输出功率为 400 mW, λ 为 532 nm) 作为光源. 样品池温度稳定在 25.0 °C. 嵌段离聚物的 THF 溶液经 0.5 μm 或 0.1 μm 膜过滤. 测得结果以聚合物的流体力学半径的 Z 均分布 $f_z(R_h)$ 和重均分布 $f_w(R_h)$ 表示.

2 结果与讨论

2.1 SEBS 离聚物的粘度研究

作者运用粘度法和动态光散射法研究了在相当宽的浓度范围内一系列具有不同对应离子的 SEBS 磺酸盐的溶液行为.

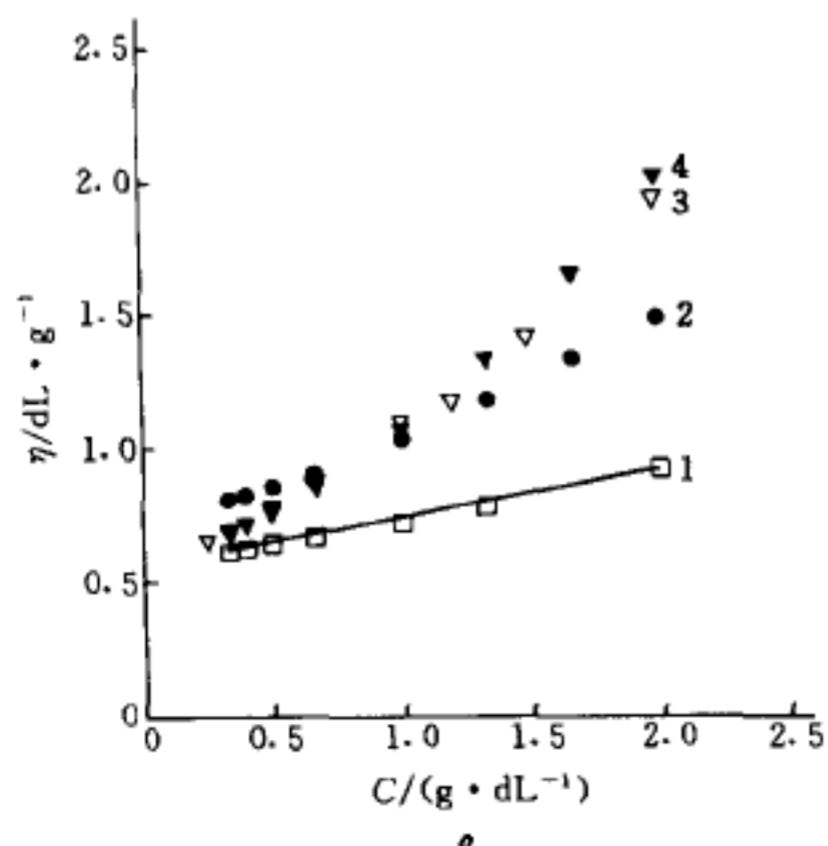


图1 SEBS 离聚物在 THF 中折合粘度与浓度关系图

1. SEBS; 2. 6.9Zn-S-SEBS;
3. 8.4Mn-S-SEBS; 4. 8.4Zn-S-SEBS

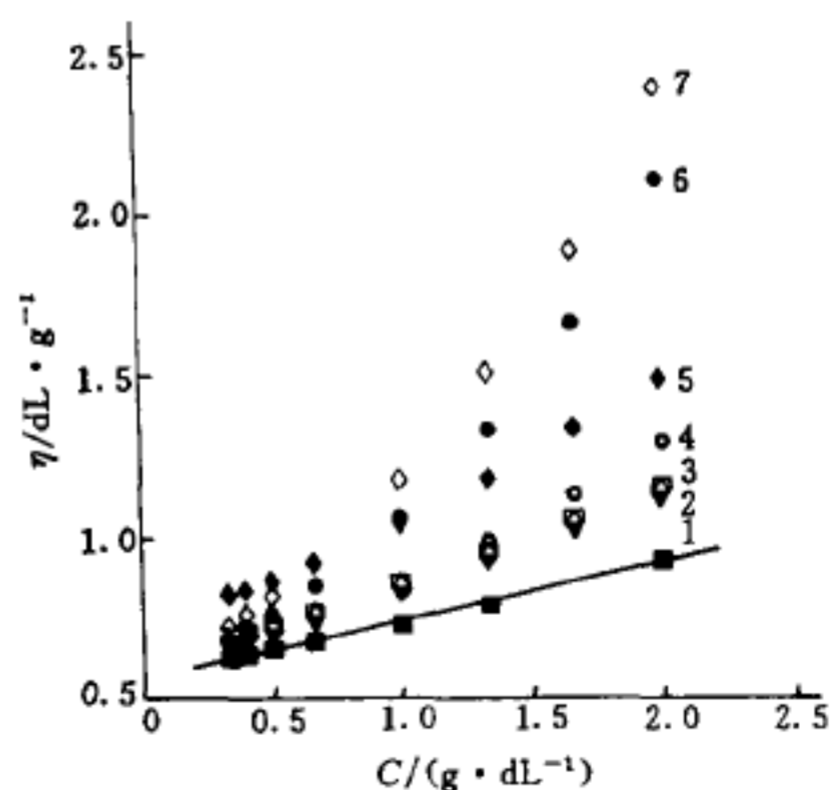


图2 不同对应离子的 SEBS 离聚物的折合粘度与浓度关系

1. Na^+ ; 2. Mg^{2+} ; 3. Mn^{2+} ; 4. Co^{2+} ;
5. Zn^{2+} ; 6. Ni^{2+} ; 7. Cu^{2+}

图1是离子基团摩尔分数为0.069和0.084的SEBS硫酸锌盐和锰盐以及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硫酸盐比SEBS自身的粘度有明显的增加.对较高离子基团摩尔分数(0.084)的SEBS硫酸盐来说,更为明显,其粘度曲线在1%~2%浓度范围急剧地上升.这是离子基团聚集而导致的分子间缔合的明显证据. SEBS硫酸锌盐和锰盐显示了平行的变化结果.文献中仅有的磺化SEBS的溶液粘度数据是由Weiss等^[3]给出的,它表明Zn盐(摩尔分数0.042)的折合粘度明显高于SEBS,但在1~2 g/dl的浓度范围内,粘度曲线没有发生向上弯曲,这是由于他们的试样的离子基团含量比较低的缘故.

图2是不同的对应离子(摩尔分数均为0.069)的SEBS硫酸盐的折合粘度与浓度关系的曲线图.同样地在整个实验浓度范围内,离聚物的折合粘度都大于基体(图中SEBS为斜率最小的直线段).这可以归结于由离子基团相互作用而造成的分子间缔合.然而,粘度增加的幅度显然地依赖于离子类型.缔合强度的顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+} \approx \text{Na}^+$.过渡金属离子可导致强的缔合.离子不同,缔合强度相差可以很大,例如,在浓度为2 g/dl时,6.9 Cu-S-SEBS的折合粘度大约是SEBS的2.5倍,而6.9 Na-S-SEBS只有约1.2倍.

值得注意的是,虽然SEBS硫酸铜、硫酸镍在1 g/dl浓度之上有最大的折合粘度,但当浓度分别小于1.0, 0.7 g/dl时,它们的粘度要小于硫酸锌的粘度.这是因为,在低浓度时,Cu盐和Ni盐比Zn盐具有更大的分子内缔合.当浓度进一步降低时,在很低的浓度即约0.1 g/dl时,Cu盐和Ni盐曲线的线性外推,最终将与SEBS曲线相交(见第382页图3).虽然由于在低浓度时粘度的测定误差太大,两线相交是外推得到的,但我们认为,它还是可信的.因为它只发生在高浓度下有最大粘度增值的体系中.

对于对应离子为 Na^+ , Co^{3+} , Mn^{2+} 和 Mg^{2+} 的离聚物来说,虽然与SEBS相比,它们的粘度有明显的增加,但粘度曲线几乎与SEBS的平行,不可能相交.嵌段离聚物与其母体的粘度曲线相交,可以认为是在此低浓度下嵌段高聚物的分子内缔合占主导地位的表示.

三嵌段离聚物(离子基体只连结在两边嵌段)的基本行为,即分子内和分子间缔合的存在以及它们的浓度依赖性,与文献中报道的PS无规离聚物非常相似.然而,它们在量的方面却存在明显的差别.轻度磺化PS和磺化乙丙共聚物等离聚物在非极性溶剂中的折合粘度对浓度具有特别的依赖关系^[7~9].在非常低的浓度时,PS离聚物溶液的折合粘度明显地小于未磺化PS溶液,这是由离子对的聚集引起的分子内缔合所致.然而,当浓度升高到1g/dl时,离聚物溶液的折合粘度急剧地升高,这是由于分子间缔合占了主导地位.小角中子散射法(SANS)与静态及动态光散射法的研究得到了有关离聚物缔合的更直观和详细的结果.例如, Pedley等^[10]报道,由于分子内离子对的缔合,PS硫酸钠(0.0139)的二甲苯的无限稀溶液中的单链尺寸大约比未磺化PS单链尺寸小1/4.最近, DLS研究^[11]揭示,在低浓度区域发生从单个线团向聚集体的很清晰的转变.嵌段离聚物的粘度曲线相交发生在比磺化PS的更低的浓度(约0.1~0.2 g/dl).换句话说,嵌段离聚物中分子间缔合开始占主导地位时的浓度,比磺化PS离聚物的浓度(1%)要低得

多^[12,13]. 我们认为,这与三嵌段的构造有关. 在三嵌段离聚物中,离子基团存在于两端嵌段,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. 对于后者 EB 嵌段实际上连结了不同的离子簇并导致“交联结构”. 因此,在低浓度下,即可形成可以被粘度法检测到的大分子缔合.

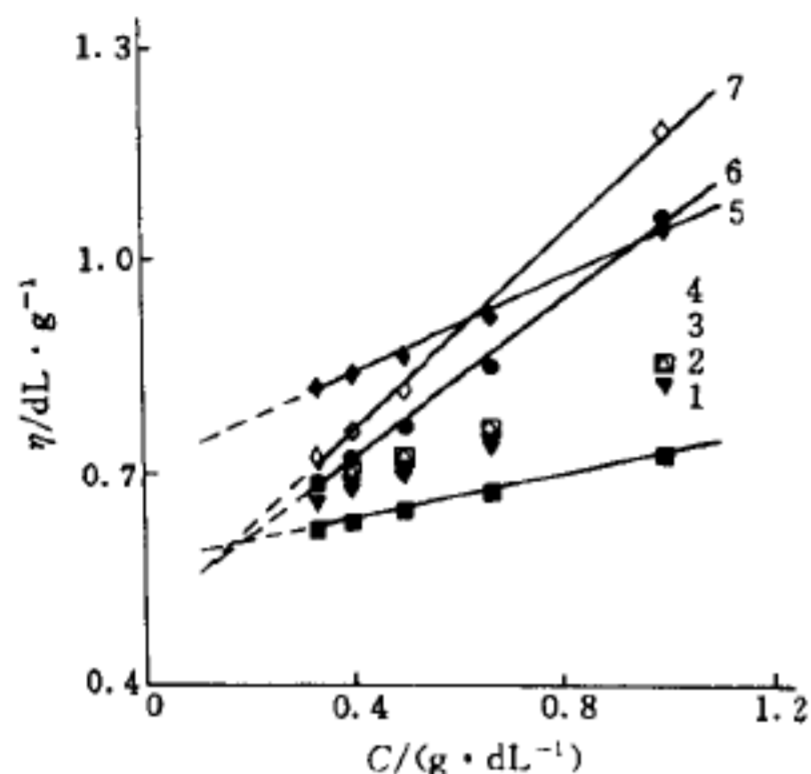


图 3 在低浓度区,不同金属离子的 SEBS 离聚物的粘度与浓度关系图

1. Na^+ ; 2. Mg^{2+} ; 3. Mn^{2+} ; 4. Co^{2+} ;
5. Zn^{2+} ; 6. Ni^{2+} ; 7. Cu^{2+}

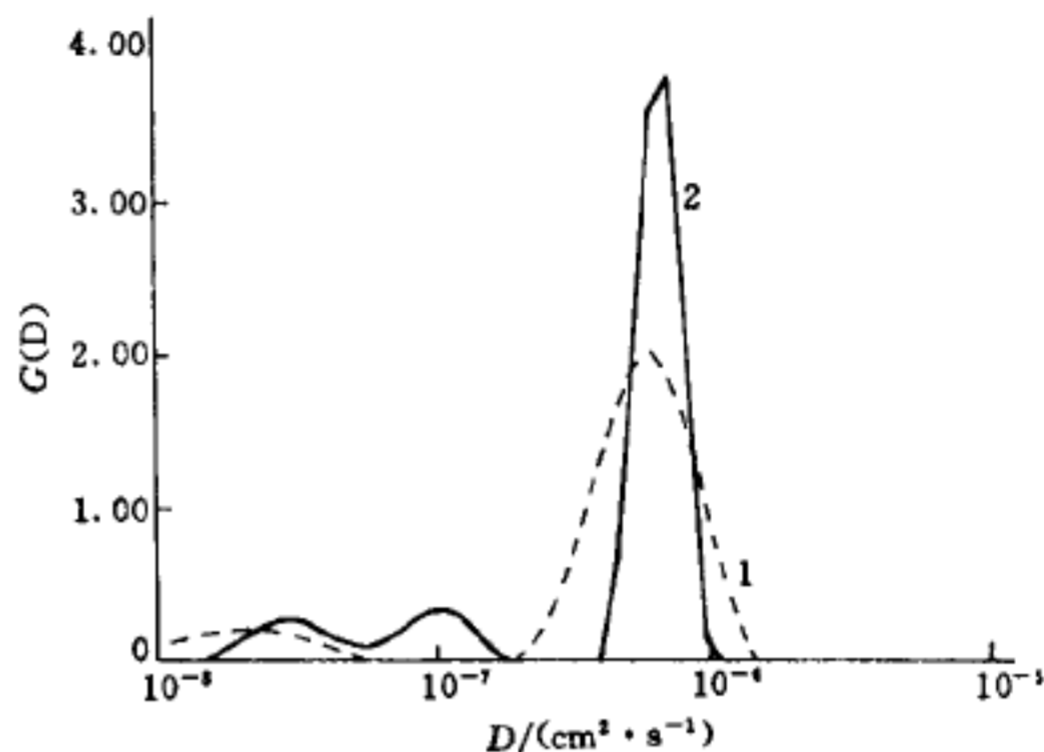


图 4 SEBS 在 THF 中平均扩散系数分布图

1. 0.0983 g/dl; 2. 0.202 g/dl

2.2 SEBS 的 DLS 测定

动态光散射能够提供有关非极性溶剂中离聚物分子缔合的直接信息. 本文报道了 SEBS 自身在 THF 中的 DLS 测定结果. 图 4 为经 $0.5 \mu\text{m}$ 膜过滤后的两个 SEBS/THF 稀溶液的平均扩散系数分布 $G(D)$ 图. 图中除了在 D 值为 $7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 左右的主峰外,在更低的 D 值处有一个或二个次峰. 图 5 是由 $G(D)$ 所得的流体力学半径的 Z 均分布 $f_z(R_h)$ 的 A 图和质量分布 $f_w(R_h)$ 的 B 图构成. 图 5(A) 清楚地看到有 (R_h) 大约为 $100 \sim 200 \text{ nm}$ 的聚集体的存在,而 SEBS 的 R_h 只有 8 nm 左右. 由于散射强度正比于质量的平方,虽然对应于聚集体的峰较大,但粒子数目是非常少的,因此,它只能在 Z -分布中检测到,而在质量分布中则检测不到(图 5). 然而,当溶液经 $0.1 \mu\text{m}$ 的膜过滤后,得到了完全不同的结果(见图 6). 图 6 中,在所有不同浓度的溶液中,只观察到一个峰,位置与图 4 主峰的一致. 这表明,聚集体粒子已被过滤掉了. 经过滤后,大粒子的消失,说明了 SEBS 单链和聚集体之间已不存在着平衡. 这聚集体可能是在聚合或其后加工过程中产生的. 此外,由于大粒子的数目很小,在质量分布中检测不到,因此在用 $0.5 \mu\text{m}$ 膜过滤的溶液中,即使有聚集体的存在,也不会影响离聚物缔合特性的研究.

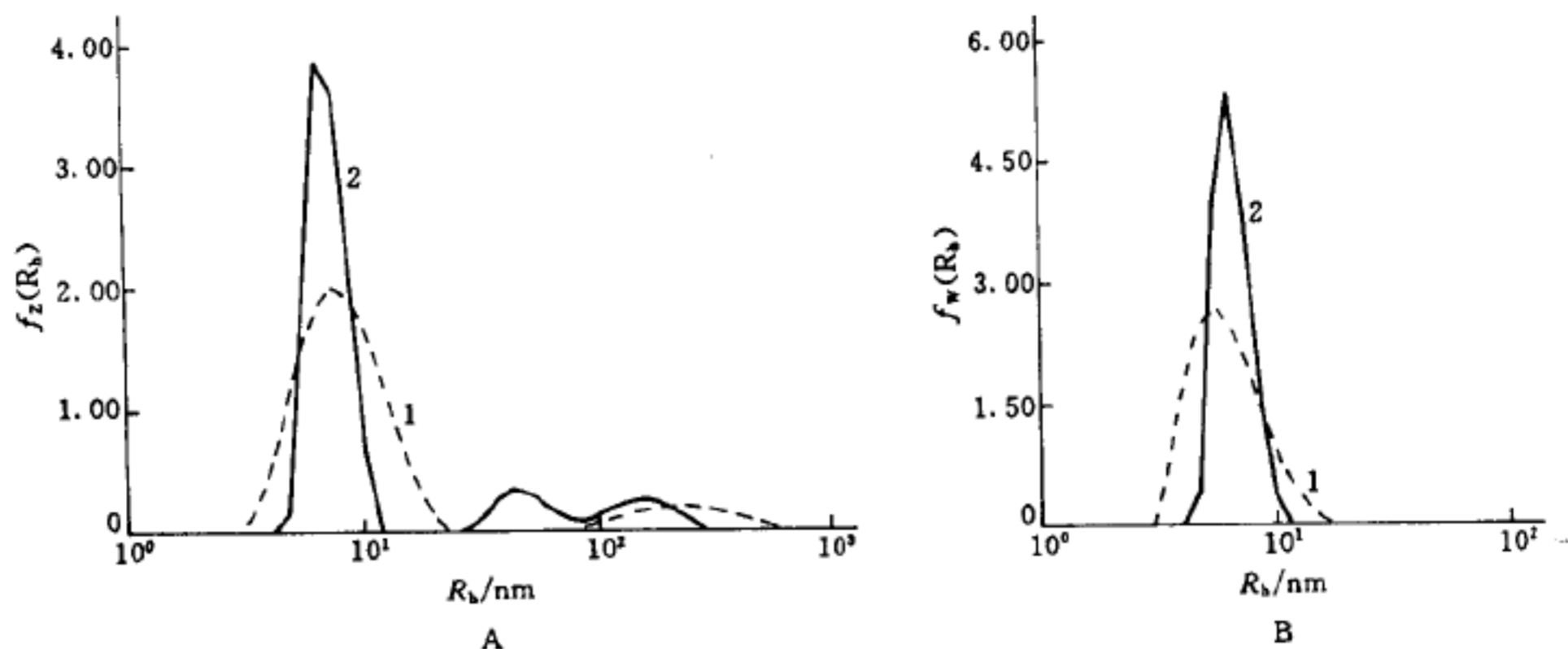


图 5 SEBS 流体力学半径分布图

1. 0.098 3 g/dl; 2. 0.202 g/dl

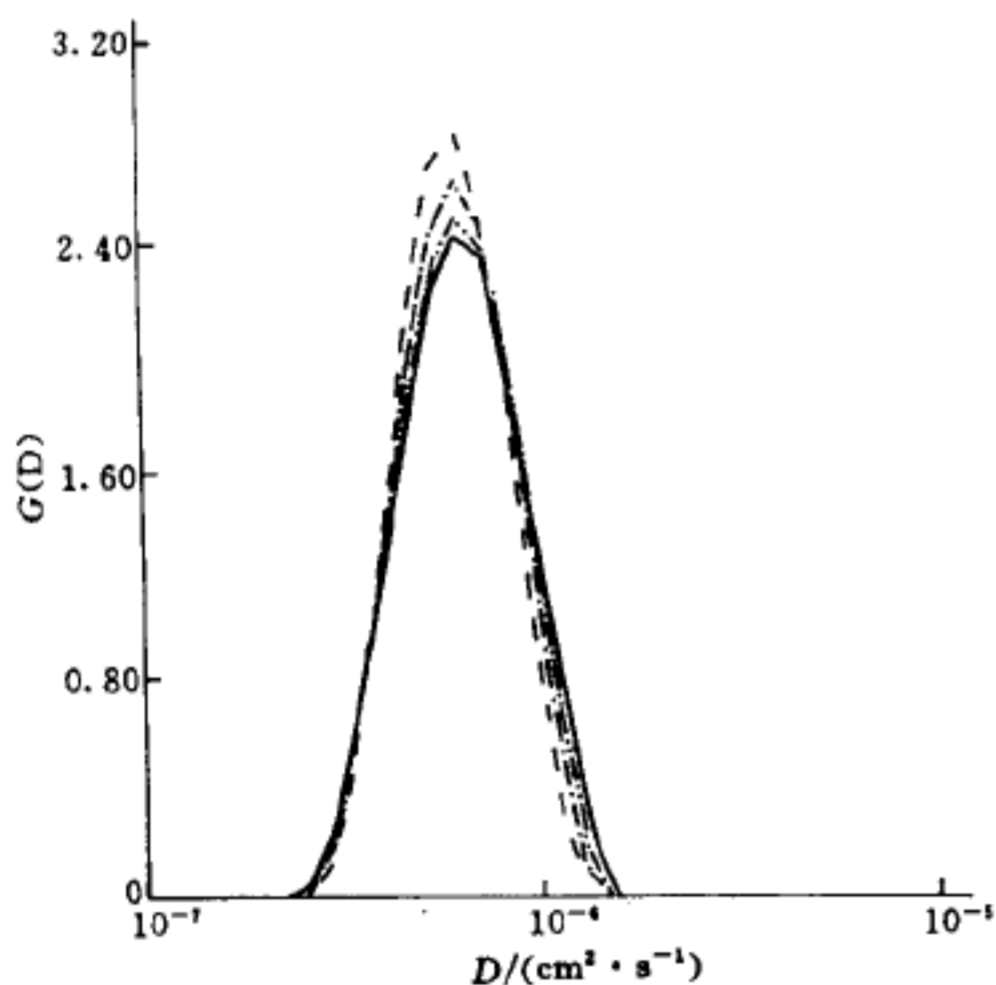


图 6 不同浓度的 SEBS 的平动扩散系数分布图

---0.102 g/dl; - · - · - 0.245 g/dl;
 · · · · · 0.349 g/dl; — 0.494 g/dl

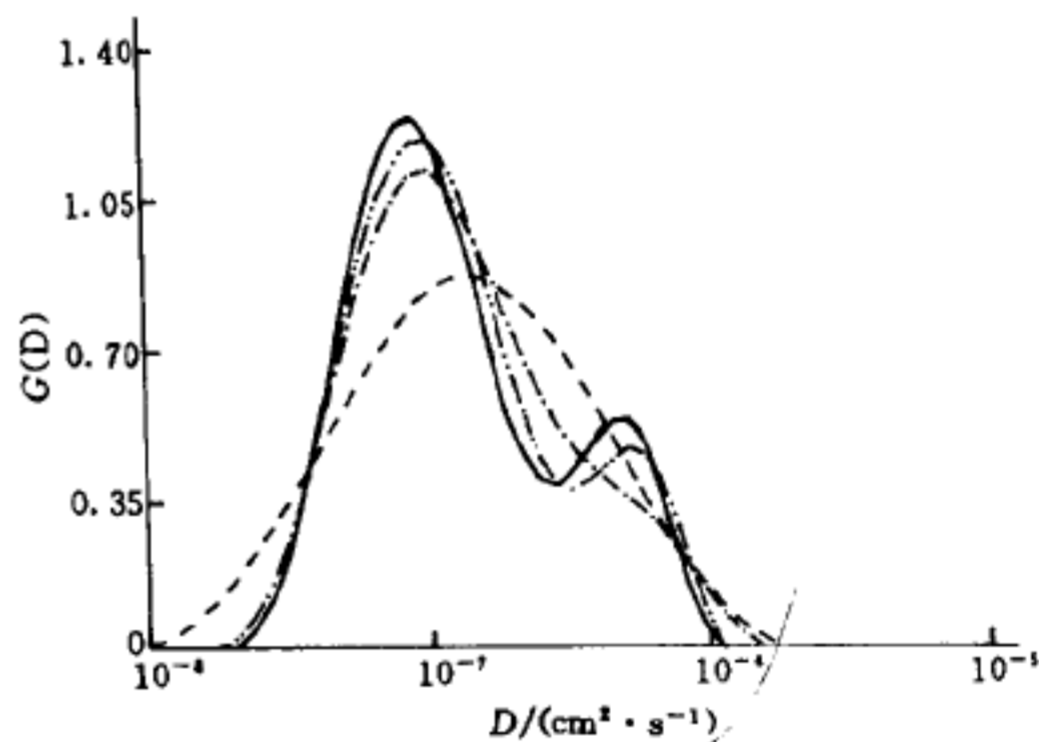


图 7 Mn-S-SEBS 在 THF 中平动扩散系数分布图

---0.004 88 g/dl; - · - · - 0.015 1 g/dl;
 · · · · · 0.025 3 g/dl; — 0.488 g/dl

2.3 嵌段离聚物的 DLS 测定

在不同对应离子的嵌段离聚物中,锰盐离聚物(离子的摩尔分数为 0.069)在粘度法测定中显示出中等缔合能力,因而进一步作 DLS 测定.

图 7,8 分别是相应的平动扩散系数分布图及相应的 Z-分布和质量分布图(见第 384 页图 8). 这些曲线最引人注目的特征是具有双峰形式. 图中除了分别在 D 值约 $7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 及 R_h 约 8 nm 处的峰(与单离聚物分子有关)外,在更小的 D 值和更大的 R_h 值处还出现了另一个峰,无疑,后者属于分子间聚集物. 虽然在 Z-分布中,大粒子的峰面积要比单链峰的面积大,但大粒子的数目是非常少的. 因此,在 R_h 的质量分布图(图 8B)中,相应

的峰退化为一个峰肩. 我们从这组图中得出的最有意思的信息来自分布的浓度依赖性. 以 $f_w(R_h)$ 曲线为例, 当聚合物的浓度变化时, 分布发生了规则的变化, 浓度越高, 聚集体峰面积相对于单链峰越大, 并且聚集体峰的位置向大尺寸方向移动. 有趣的是, 在浓度只有 5×10^{-3} g/dl 时, Mn 盐分子间聚集体就开始被检测到, 该浓度值要比 Ni 和 Co 离聚物用粘度法测定时的值约小 2 个数量级, 而 Ni, Co 盐比 Mn 盐更易形成聚集体. 这个明显的差别, 显然是由于两者在测量原理上的差别所引起的. 由于 $G(D)$ 正比于 $f_z(R_h)$, 也正比于 M^2 , 因此 DLS 对大粒子特别敏感, 而粘度则对粒子数目敏感. 从图的质量分布图可以看出, 在稀溶液 ($10^{-3} \sim 10^{-2}$ g/dl) 中, 聚集体的数目是极其少的, 因此粘度法不能检测到它.

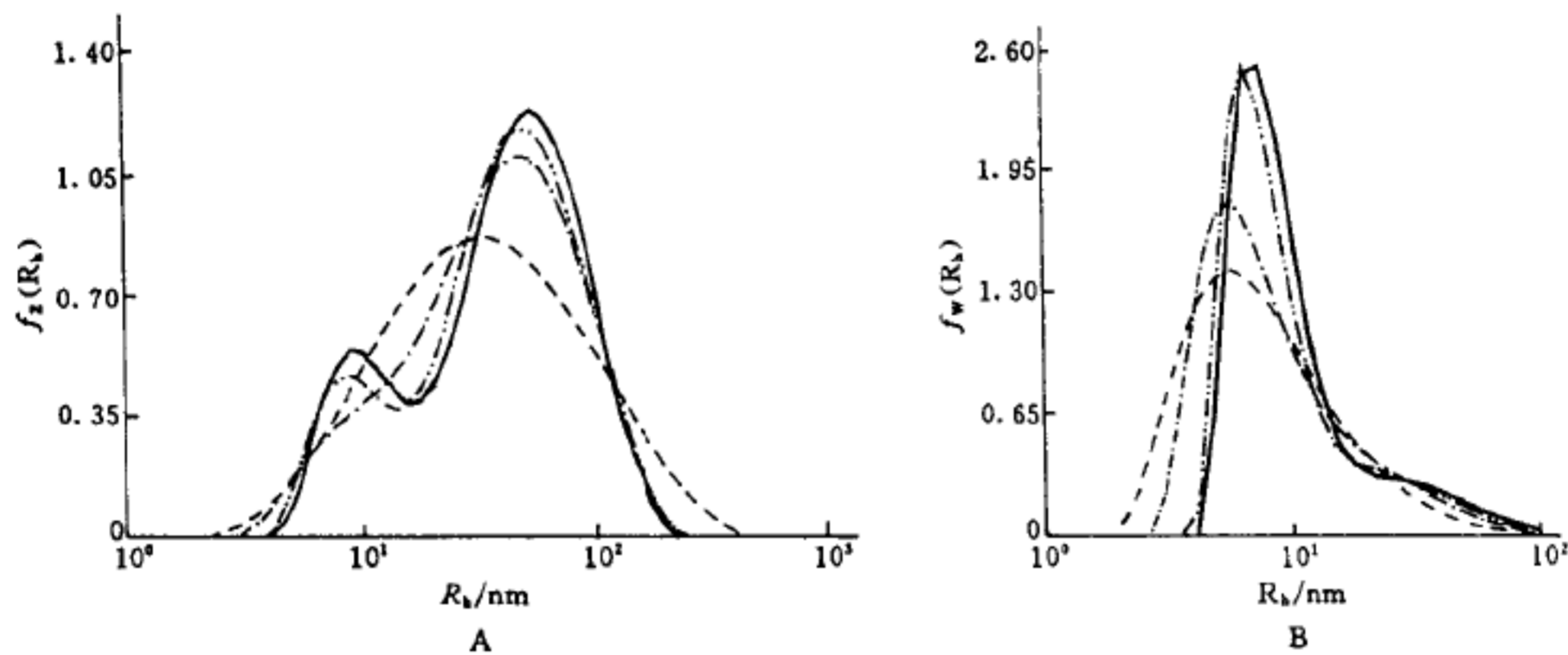


图 8 Mn-S-SEBS 流体力学半径分布图

---0.00488 g/dl; - · - · 0.0151 g/dl; · · · · 0.0253 g/dl; — 0.0488 g/dl

Bakeev 等^[11]报道了 1.3-Zn-S-PS 的二甲苯溶液的 DLS 测定结果, 他们发现, 单链向聚集体的转变发生在浓度为约 0.1%, 这个数值比我们测得的 6.9Mn-S-SEBS 在 THF 中的浓度大 20 倍. 当然, 在我们的体系中, 离子基团含量比较高, 可能会产生一些差别. 然而, 我们认为主要原因仍在于基于 PS 的离聚物和基于 SEBS 的离聚物在链构造上的不同. 在本文的研究对象中, 每个嵌段共聚物分子两端均为带有无规分布离子对的 PS 嵌段. 因此有理由认为, 离子簇可以被柔性 EB 嵌段所连结, 所以, 在很低的聚合物浓度下, 就可以发生聚集. 6.9Mn-S-SEBS 的聚集体的流体力学半径 R_h (浓度依赖性较小) 大约是 50 nm, 而单链的 R_h 只有 7~8 nm (图 8A), 粗略的估计可知, 聚集体中链数目大约为 170. 而对聚苯乙烯离聚物, 每个聚集体只包含 8~10 条离聚物分子链^[11].

参 考 文 献

- 1 Desjardins A, Eisenberg A. Colloidal properties of block ionomers;1. Characterization of reverse micells of styrene-*b*-metal methacrylate diblocks by size-exclusion chromatography. *Macromolecules*, 1991, **24**:5779~5790
- 2 Desjardins A, Van de VT, Eisenberg A. Colloidal properties of block ionomers;2. Characterization of reverse micells of styrene-*b*-methacrylic acid and styrene-*b*-methacrylate diblocks by dynamics light scattering. *Macromolecules*, 1992, **25**:2412~2421
- 3 Weiss R, Sen A, Willis C, et al. Block copolymer ionomers;1. Synthesis and physical properties of sulphonated poly(styrene-ethylene/butylene-styrene). *Polymer*, 1991, **32**:1867~1874
- 4 Weiss R, Sen A, Willis C, et al. Block copolymer ionomers;2. Viscoelastic and mechanical properties of sulphonated poly(butylene-styrene). *Polymer*, 1991, **32**:2785~2792
- 5 Wu Chi, Woo Kafai, Jiang Ming. Light scattering studies of styrene-(ethylene-co-butylene)-styrene triblock copolymer and its sulfonated ionomers in THF. *Macromolecules*, 1996, **29**:5361~5364
- 6 Jiang Ming, Liu Weifeng, Wu Chi, et al. Complexation of SEBS-based ionomers with pyridine-unit-containing copolymers. *Polymer*, 1997, **38**:405~409
- 7 Lundberg R. Solution behavior of ionomers. I Sulfo-EPDM-modified hydrocarbon solution. *J Appl Polym Sci*, 1982, **27**:4623~4635
- 8 Lundberg R, Phillips R. Solution behavior of metal sulfonate ionomer. I effects of solvents. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1982, **20**:1143~1154
- 9 Lundberg R, Phillips R, Peiffer D. Solution behavior of sulfonate ionomer interpolymer complexes. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1980, **27**:245~260
- 10 Pedley A, Higgins J, Peiffer D, et al. Light scattering from sulfonate ionomer solutions. *Macromolecules*, 1990, **23**:1434~1437
- 11 Bakeev K, Teraoka I, MacKnight W, et al. Single-coil to aggregate transition of sulfonated polystyrene ionomers in xylene studied by dynamic light scattering *Macromolecules*, 1993, **26**:1972~1974
- 12 Gabrys B, Higgins J, Lantman C, et al. Single-chain dimensions in semidilute ionomer solutions: Small-angle neutron scattering study. *Macromolecules*, 1989, **22**:3746~3751
- 13 Dowling K, Thomas J. Characterization of the solution properties of a 1.7% sulfonated polystyrene ionomer by fluorescence probing. *Macromolecules*, 1991, **24**:4123~4130

Association of block ionomers based on poly (styrene-*b*-ethylene-co-butene-*b*-styrene) (SEBS) in solution

Liu Weifeng, Jiang Ming

(Fudan University)

Wu Chi, Wu Kafai

(The Chinese University of Hong Kong)

Abstract In this paper, study the association behavior of SEBS block ionomers in solution has been studied, in which polystyrene blocks contain slightly sulfonate substituent. The reduced viscosity of the ionomer solutions shows a dramatical increase when the concentration is increased to about 1 g/dl. This is caused by intermolecular association due to aggregation of the ionic groups. When Cu^{++} and Ni^{++} are used as counterions, the reduced viscosity curve shows a crossover with that of SEBS in the low concentration range of 0.1 g/dl, which suggests the presence of intramolecular association. A dynamic light scattering investigation shows that the manganese sulfonate ionomer possessed a bimodal distribution of the hydrodynamic radius R_h and the two peaks represent single chain and aggregate, respectively. This intermolecular association occurs even at a very low concentration (0.005 g/dl).

Keywords block ionomer; SEBS; association; viscometry; dynamic light scattering

等规聚苯乙烯单链单晶的结构和耐辐照性能*

卜海山 曹 杰 许胜勇

张 泽

(复旦大学)

(中国科学院北京电子显微镜实验室)

提 要 利用电子衍射(ED)和高分辨电子显微(HREM)技术,研究等规聚苯乙烯(i-PS)单链单晶的结构.纳米级的单链单晶具有很强的耐电子辐照性能.按照 i-PS 的晶胞能对 ED 图中的衍射环和 HREM 像中的晶格条纹进行晶面指标化,但发现低指数衍射缺失.由于单链单晶的尺寸很小,电子辐照所产生的次级电子可以逸出晶体,使辐照损伤大大减小.另外,单链单晶存在着较少的低指数晶面,未能产生足够的衍射强度,使低指数晶面的衍射缺失.单链单晶对电子辐照稳定,在室温下,可得到高分辨晶格条纹象,这为研究高分子晶体的结构开辟了新的实验方法.

关键词 等规聚苯乙烯;单链单晶;电子辐照;电子衍射;高分辨象

中图法分类号 TN 104.3

近几年来,有关聚环氧乙烷(PEO)、等规聚苯乙烯(i-PS)和聚 1,4-顺丁二烯的单链单晶研究已相继报道^[1~9].采用稀溶液在水面扩散的方法,可得到单链粒子,然后将它们转移到铜网上,等温结晶,便得到单链单晶.单链粒子粒径的统计分析与原试样的相对分子质量分布是基本吻合的.不仅如此,形态观察及电子衍射结果都证明所得到的单链单晶^[1,2,8].

尽管有关单链单晶的制备、表征及形态等的研究取得了进展,但单链单晶的结构研究是一个困难的问题.本文作者在进行了单链单晶群体的大量 ED 实验和单链单晶个体的大量 HREM 实验基础上,根据等规聚苯乙烯三方晶胞,分析了衍射环和晶格条纹象,并进行了指标化.初步认为,i-PS 单链单晶有着与多链晶体相同的晶体结构.ED 和 HREM 实验还表明,纳米尺寸的单链单晶具有很强的耐电子辐照性能.

1 实验部分

1.1 试样与试剂

i-PS 购自 Scientific Polymer Products, Inc., 等规度高于 90%, 厂家测得的重均相对

收稿日期:1996-09-24

第一作者卜海山,教授,博士生导师;复旦大学材料科学系,上海 200433

* 国家基础性研究重大关键项目、国家自然科学基金资助课题