

专·论·与·综·述

多嵌段共聚物分子的 组成不均一性

徐 懋 胡世如

(中国科学院化学研究所, 北京)

提要 从不同结构层次角度说明了多嵌段共聚物的分子组成不均一性。提出了一种新的看法, 即在讨论多嵌段共聚物的形态和性能时, 除了链段间的微相分离外, 还必须首先考虑不同平均链段长度的多嵌段大分子间的宏观相分离作用。如何表征与控制其组成不均一性是十分重要的课题。

关键词 多嵌段共聚物、组成不均一性

前 言

以 A 链段和 B 链段两种链段多次交替嵌接而成的聚合物称作多嵌段共聚物, 其结构可以表示为: $\{A-B\}_n$, $n \geq 2$

通过最近20多年的努力, 人们已有可能把聚醚、聚酯、聚氨酯、聚脲、聚烯烃、聚酰胺以及聚硅氧烷等许多种结构和性能差别很大的聚合物链段引入多嵌段共聚物。链段的长度通常在几个到数十个重复单元之间。若以 A、B 两种链段间的连接方式而论, 目前合成的形形色色的多嵌段共聚物主要分属于 3 大类, 即多嵌段的聚氨酯、聚酯和聚醚。较早商品化、产量也最高的是多嵌段聚氨酯(例如 Goodrich 公司的 Estanes, Upjohn 公司的 Pellethanes 和 Mobay 公司的 Texins 等), 都是由聚氨酯链段和脂肪族聚醚或聚酯链段组成的。在另一些多嵌段聚氨酯商品中则用聚脲链段代替聚氨酯链段, 如 Du Pont 公司生产的 Hytrels 则是一类多嵌段聚酯, 它们是由聚对苯二甲酸丁二酯链段与聚四氢呋喃醚链段嵌接而成的。我国也已有一些厂家生产多嵌段聚氨酯。

由于组成多嵌段共聚物的两种链段往往是热力学不相容的, 或至少不是完全相容的, 因此, 多嵌段共聚物常可以同时兼有两种组分均聚物的某些性质。这样, 调节共聚物的组成和链段的长度就可能在很宽的范围内改变产物的性能, 这对于高聚物材料的改性来说是十分重要的。多嵌段共聚物在作为弹性体、增韧材料、医用材料和渗透膜用材料等方面的应用已经或正在受到人们的广泛重视。

在生产和应用的实践中, 人们感兴趣的是了解多嵌段共聚物的分子结构-形态-物理性能之间的相互关系。决定这一关系的一个重要原则是链段间的微相分离, 这是 Cooper 和 Tobolsky^[1]在 1966 年研究多嵌段聚氨酯 Eatsne 时提出的。它是指两种链段, 包括不同分子中的两种链段能够通过分聚形成各自的微区, 并显示各自的玻璃化转变 (T_g)。基于微相分离原则的热塑弹性体理论在解释长链段的聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物的结构性能关系时获得了很大的成功。相比之下, 多嵌段共聚物的情况似乎更为复杂。本文将着重介绍研究多嵌段共聚物

的分子结构、形态和性能关系时应该予以考虑的一些复杂因素。

分子组成的严重不均一性

Schneider和Matton^[2]在其工作中发现了一种奇怪的现象。他们研究的对象是以聚丁二烯(PBD)($\bar{M}_n=2800$)为软链段的多嵌段聚氨酯,硬段是基于2,4-二甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)的聚氨酯或聚脲。他们发现,除低温下反映PBD微区的 T_g 外,在室温以上有两个与硬段微区有关的 T_g ,两者相差约60℃,这一现象后来多次在PBD型多嵌段聚氨酯中被观察到^[3~5]。图1给出了一种试样4T4的DSC测量结果,它的组成情况见

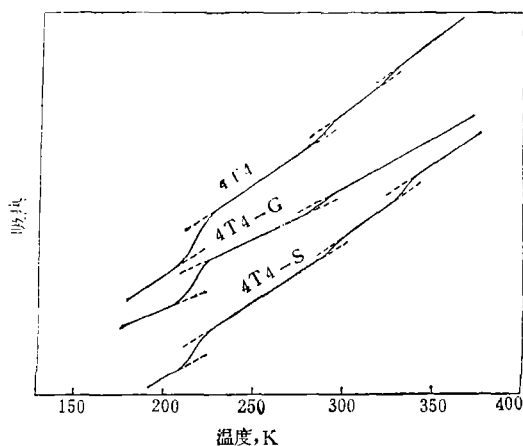


图1 试样4T4、4T4-S和4T4-G的DSC曲线

表1。在试样4T4的热谱图上有3个比热突跃的地方,于-58℃处的是PBD链段的 T_g ,而和硬链段运动有关的玻璃化转变 T_1 和 T_2 分别在17℃和48℃处。人们一开始就猜测这是和不同长度硬段微区中的运动有关,因为分子量对 T_g 的影响是众所周知的。然而无法解释的是为什么这种没有结晶性的硬段在分聚时会有按分子量分级的现象。

我们在研究多嵌段聚酯时也观察到了类似的有趣现象。这是以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚四氢呋喃醚(PTMO)为链段

的共聚物,其中聚醚的数均分子量为2000,PET链段的重量分数为21%。当试样由氯仿

表1 几种多嵌段聚氨酯(PBDI/TDI/BDL)试样的投料组成*

试 样	二异氰酸酯	PBD/TDI/BDL 摩尔比	硬段含量 (wt%)
4T4	2,4-TDI	1/4.2/3	31.3
4T10	2,4-TDI	1/10.5/9	54.5
6T4	2,6-TDI	1/4.2/3	31.3

* PBD段分子量 $\bar{M}_n=2200$ 。

表2 几种多嵌段聚氨酯试样的组成不均一性

试 样	级分含量 (wt%)	硬段含量 (wt%)	TDI/PBD (摩尔比)
4T4	—	31.3	4.2
4T4-1	62	17.0	2
4T4-2	38	53.0	9.3
4T10	—	54.5	10.5
4T10-1	20	10.5	1.3
4T10-2	80	67.5	17
6T4	—	31.3	4.2
6T4-1	62	15.0	1.7
6T4-2	38	43.0	6.4

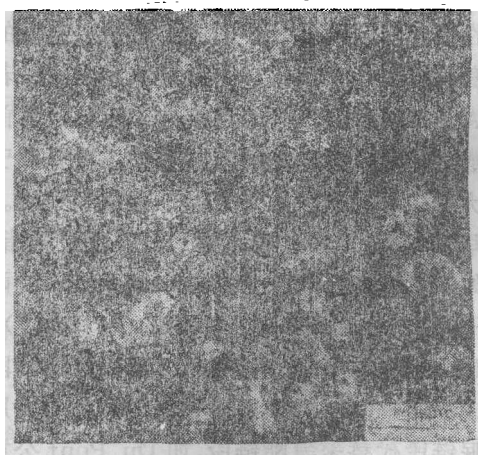


图2 由氯仿溶液浇铸成膜的PET/PTMO试样的偏光显微镜照片

溶液浇铸成膜时, PET链段结晶生成两种明显不同的球晶(见图2)^[6,7], 除了它们的尺寸大小、形态和内部各向异性程度的显著差别外, 它们的熔点也是不同的, 小球晶熔点约为140℃, 而大球晶的熔点约160℃。这很自然地被认为是不同长度PET链段晶区的熔点所致。然而考虑到链段和分子的微小尺寸($10^1 \sim 10^2 \text{ \AA}$), 借助链段间的微相分离, 从而把不同分子中相近长度的PET链段聚集起来, 结晶形成数十微米的球晶, 并把不同长度的PET链段排斥出去的全过程得以实现是难于想象的。

为了解决这些矛盾, 我们提出了一个新的看法^[6]: 在多嵌段共聚物中可能存在着组成和链段平均长度相差很大的分子, 因此, 在研究其形态结构和性能时, 除了两种链段间的微相分离外, 还必须首先考虑组成或链段平均长度明显不同的多嵌段分子间的宏观相分离。这样, 在这些不同的宏观相区中发生链段间微相分离形成微区, 从而给出不同的玻璃化温度和结晶熔点。在以往的工作中人们虽然也承认在聚合过程中会生成长度不等的链段, 但它们认为是无规地分布在各个多嵌段分子中, 因此, 统计来说, 每个分子链在组成上是等同的。因而, 由链段间的微相分离来决定这种体系的形态结构当然是合理的。

说明存在分子组成严重不均一的最有力证据是, 从前述的试样中确实分离出组成不同的级分, 且发现它们具有不同的性能^[5,6]。下面仅讨论多嵌段聚氨酯的结果。用溶剂DMF抽提法可将表1给出的样品分离成溶解级分(S)和溶胀级分(G), 其组成差别很大。图3是样品4T4的两种级分的红外光谱图。1710 cm^{-1} 处羧基谱带反映硬段的含量, 而910 cm^{-1} 则是聚丁二烯软段的谱带。可以看到在1710 cm^{-1} 的强度相近的情况下4T4-G级分中910 cm^{-1} 的强度明显高于4T4-S级分的。这说明与4T4-S相比, 4T4-G是一种硬

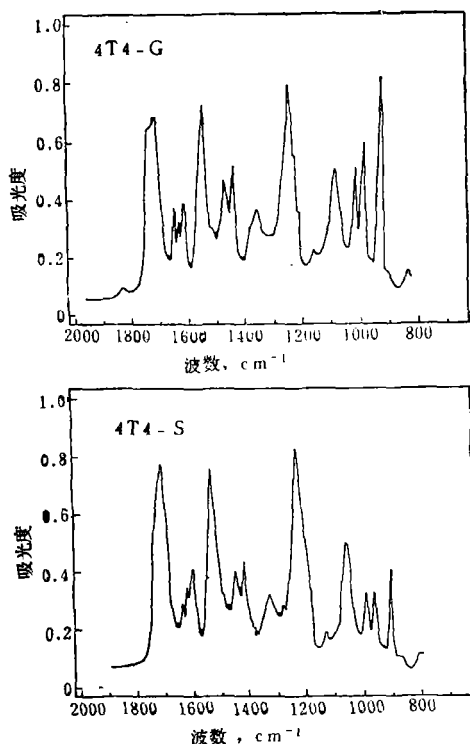


图3 试样4T4-S和4T4-G的红外光谱的比较

段含量低或平均硬段长度较短的试样。图1中DSC结果表明, 4T4-S和4T4-G试样的 T_1 和 T_2 转变位置和4T4一致, 而4T4-G只显示出 T_1 转变。后者与红外光谱的结果, 即G级分的硬段较短是一致的。4T4-S的 T_2 较明显的 T_2 转变为弱, 但还存在, 这表明分级还不完全。若假定每一种原始试样均可分为对应于两个玻璃化转变温度 T_1 和 T_2 的级分1和级分2, 经适当计算可以得出它们的含量和组成(结果见表2)。可以发现, 级分1和2的组成与按投料比计算的平均组成会有很大差别。级分2的硬段含量随硬段总含量而增大, 级分1的组成则随投料比的变化不大, 其TDI/PBD摩尔比接近2。

由高分子聚合反应会生成如此不均一的多嵌段大分子似乎是很奇怪的现象。但若仔细分析反应的全过程, 还是可以得到一些解释的。在两步法的聚合过程中, 首先是将过量的TDI与羧基封头的聚丁二烯反应, 然后

加入扩链剂丁二醇 (BDL)。由于上述反应成份之间的相溶性极差, 因此, 第一步反应后的产物中是许多聚丁二烯微区分散在自由的TDI之中。接在聚丁二烯链端处的TDI基团则包在微区的外面 (见图4)。加入丁二醇进一步反应时, 也由于混溶性差而丁二醇分

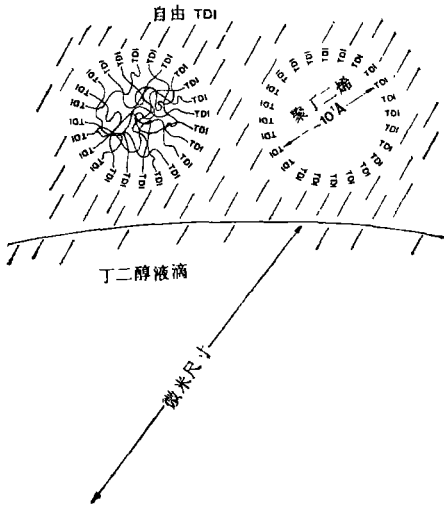


图 4 反应体系中的不均一性示意图

子将首先与自由的TDI反应, 生成一些较长的硬链段。只有少量穿过自由TDI区的丁二醇分子, 或到反应后期, 才有可能与大分子二异氰酸酯反应。这里作为聚丁二烯端基的TDI浓度很高, 因此, 很易生成TDI/PBD摩尔比为2的嵌接。由此可见, 产生分子组成严重不均一性的起因是聚合反应组分间的不混溶性, 它使反应不是在一个均相介质中进行。为了获得微相分离效果, 多嵌段共聚物中, 不同链段间的相容性往往都是很差的。从这个意义上讲, 分子组成的不均一性应是多嵌段共聚物的普遍性问题, 只是体系不同时, 程度上可能有所不同而已。

分子组成不均一性导致宏观相分离的现象应在形态学的研究中得到明显的证据。应用相差显微镜、电子显微镜和小角光散射等技术都观察到聚丁二烯型聚氨酯中存在着微

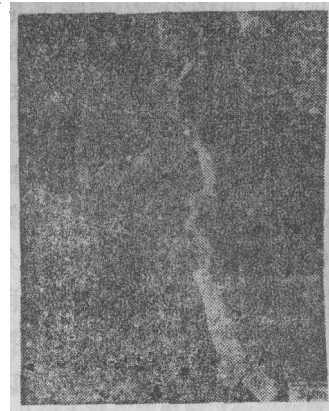


图 5 PBD/2,4TDI/BDL聚氨酯由DMF溶液成型试样的电镜照片

米尺度以上的微区结构^[8]。图5是其中一种试样的电镜照片。可清楚地看到尺寸在几微米到十几微米大小的微区, 它们是一些硬段含量较少的弹性微区。在硬段含量较高的连续相出现脆性裂纹处, 这些微区发生形变而被拉开。由于实际试样中除了硬段含量或硬段长度不同的多嵌段高分子SC1和SC2外, 还可能由这些不同长度硬段的多嵌段高分子链段组成的嵌段高分子SC1-SC2。因此, 除整个分子的宏观相分离与软硬段间的微相分离外, 确实也曾观察到中间层次的微相分离微区结构^[8]。

组成不均一性与性能的关系

分子组成的不均一性使多嵌段共聚物兼有了共聚物和共混物的特性。不同层次相分离的条件不尽相同, 尤其是涉及分子整体运动的宏观相分离程度出入很大。因此, 多嵌段共聚物的性能对加工因素十分敏感。例如, PET/PTMO多嵌段聚酯由氯仿溶液浇铸成型时, 有较好的宏观相分离, 生成由不同长度PET链段晶粒组成的球晶结构; 而由四氯乙烷溶液浇铸的试样中则看不到上述宏观相分离现象。两种试样的拉伸特性见图6。在低拉伸倍数 (低伸长率) 时, 两种试样的

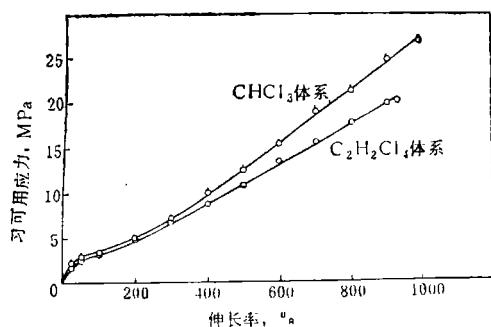


图6 由不同溶剂的PET/PTMO溶液浇铸成膜的试样的拉伸特性比较

力学行为基本相同；而当伸长率大于300%时，性能差异变得明显。其中氯仿成型者有较高的强度和伸长。这种差别的证实是在高伸长率时，由较长硬段晶粒组成的球晶开始产生形变而贡献应力的结果。

胡世如等人用不同平均组成的PET/聚己内酯(PCL)多嵌段共聚物共混的办法来研究分子组成不均一性对形态与性能的影响^[10]。当硬段平均含量相同时，组成不均一性程度高的试样中链段分聚现象明显，具有较高的结晶度和晶区熔点以及较低的软段区玻璃化转变温度。因此，与不均一性较低的试样相比，它们在小形变时的力学性能的热稳定性较好。然而，由于混入了低硬段含量的组分，它们的形态结构和性能对大形变是很不稳定的。为了深入研究不均一性的影响，一些实验室正在开展链段长度规整的、均一的多嵌段共聚物的研究^[11,12]。

结 语

实验结果表明，多嵌段共聚物的分子组成不均一性是一个相当明显和普遍性的现象，随组成呈现双峰型分布也是完全可能的。因此，在研究形态结构和性能以及它们与分子结构的关系时，除通常的链段间的微相分离外，必须首先考虑不同组成的多嵌段分子间发生宏观相分离的影响。

分子组成不均一性对多嵌段共聚物的生产和应用提出了一系列问题。首先，是如何来表征一个试样的分子组成的不均一性。徐懋等曾采用薄层色谱^[13]和凝胶色谱^[14]的方法，分别测定了多嵌段聚酯和聚氨酯试样的组成分布曲线。这些方法的适用性需要在更多的实践中加以检验。组成不均一性对其性能到底带来好的还是坏的影响当然不能一概而论，初步的工作显示了这种影响的重要性。针对具体应用目的考察组成不均一性的影响是有实用意义的。如何得以改变和控制分子组成的不均一性，以满足使用的要求，则是多嵌段共聚物生产领域中科技人员面临的实际课题。

参 考 文 献

- [1] Cooper, S. L. and Tobolsky, A. V., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1966, 10, 1837.
- [2] Schneider, N. S. and Matton, R. W., *Polym. Eng. Sci.*, 1979, 19, 1122.
- [3] Brunette, C. M., Hsu, S. L., Macknight, W. J. and Schneider, N. S., *Polym. Eng. Sci.*, 1981, 21, 163.
- [4] Brunette, C. M., Hsu, S. L., Rossman, M., Macknight, W. J. and Schneider, N. S., *Polym. Eng. Sci.*, 1981, 21, 668.
- [5] Xu, M., Macknight, W. J., Chen, C. H. Y. and Thomas, E. L., *Polymer*, 1983, 24, 1327.
- [6] 徐懋、胡世如、吴美瑛、陈传福、金永泽，高分子通讯，1982，(1)，27.
- [7] 朱丽兰、徐懋，高分子通讯，1982，(6)，439.
- [8] Xu, M., MacKnight, W. J., Chen-Tsai, C. H. Y. and Thomas, E. L., *Polymer*, 1987, 28, 2183.
- [9] 胡世如、吴美瑛、徐懋，高分子通讯，1981，(2)，94.
- [10] Hu Shiru, Xu Mao, Zhang Xingyuan, Ma Dezhu and Luo Xiaolie, *Chinese J. Polym. Sci.* 1988, (2), 94.
- [11] Fu, B., Feger, C., Macknight, W. J. and Schneider, N. S., *Polymer*, 1985, 26, 889.
- [12] Eisenbach, C. D., Abstracts of Papers, China Germany Joint Polymer Symposium, 1986, 106.
- [13] Xu Mao, Li Peiji, Wang Ying, Luo Xiaolie, Liu Yan, Ma Dezhu, *Chinese J. Polym. Sci.*, 1986, (1), 78.
- [14] Xu Mao, Ye Meiling, Shi Lianghe, Zhu Chu, Ma Dezhu, Luo Xiaolie, *Polymer Communications*, 1985, (1), 63.

Compositional Heterogeneity of Segmented Copolymer Molecules

Xu Mao and Hu Shiru

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

Summary The heterogeneity in molecular composition of segmented copolymers has been evidenced by studies on structures of different scales. It was proposed that in addition to microphase separation between hard and soft segments, the macrophase separation between segmented molecules of different composition or average segment length should be considered first in discussing the morphology and properties of segmented copolymers. The characterization and control of compositional heterogeneity become problems of importance for these polymers.

Key words Segmented copolymer, Compositional heterogeneity

第二次国际蛋白质结构功能讨论会

(Protein Structure Function 11-14 Dec, 1989 Protein Sequencing 1-10 Dec. 1989)

组织委员会诚挚地邀请您参加在卡拉奇大学举行的第二次蛋白质结构功能讨论会。本讨论会是卡拉奇大学 HEJ Research Institute of Chemistry 所组织并为国家和国际教育/科研机构 and 学会所资助。有两方面内容:

a) 讨论会

科学程序将包括著名蛋白质化学家的演讲, 论文宣读和墙报展示, 讨论会覆盖题目的范围是蛋白质结构与功能的关系。所有接受的摘要将出版并在讨论会上分发。征文公

告将在1989年1月份公布并寄给索取者, 收受论文摘要的最后期限是1989年7月31日。

b) 专题研究组

办专题研究组的目的是提供现代的蛋白质分离和序列测定的理论和实验知识, 参加者有机会设计他们的实验并使他们回到自己机构后能够进行类似的工作。

若要获得更详细信息, 可致函Eafar H. Zaidi 教授, 他是蛋白质讨论会的组织秘书, 地址是:

HEJ Research Institute of Chemistry,
University of Karachi, Karachi-32, Pakistan (郑平)