SEP 嵌段共聚物胶束化过程中溶液的粘度行为

周伟平* 贺智端 张 浩 张海波**

(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 130022)

摘要: 用粘度法主要研究了聚苯乙烯和氢化异戊二烯二嵌段共聚物在选择性溶剂中的粘度行为, 并计算得到其流体力学半径。测得在胶束化过程中溶液粘度出现异常变化, 溶液在胶束化时粘度迅速增大, 并与用光散射法研究共聚物溶液胶束化过程得到的结果相比较。

关键词: 共聚物 溶液 胶束 粘度

嵌段和接枝共聚物不但在固态时具有特殊的物理机械性能, 它们在某些溶剂中还可形成胶束。这是由于这些溶剂对共聚物中某种组分为良溶剂, 而对另一组分为不良溶剂或沉淀剂, 疏液的嵌段成为胶束的内核, 亲液的嵌段则处于胶束的核外壳层中, 这类溶剂称为选择性溶剂。关于共聚物胶束溶液的研究已有几篇综述作了较详细的介绍^[1-4], 国内有关这方面的报导还不多见^[5,6]。本文叙述了苯乙烯/氢化异戊二烯二嵌段共聚物在胶束化过程中溶液粘度的行为, 溶液粘度的变化与光散射法研究胶束化过程热力学的结果^[7]相印证, 并计算了胶束粒子的流体力学体积。

1 实验部分

实验所用试样为两个苯乙烯/氢化异戊二烯二嵌段共聚物, 简称 SEP-1 和 SEP-2, 为 Shell Research Ltd. 产品。所用试剂 (正辛烷、苯和四氢呋喃) 均为分析纯, 经干燥、蒸馏后使用。共聚物表征采用凝胶色谱 (岛津 LC-6A)-光散射 (KMX-6 型小角激光光散射仪, 简称 LALLS) 联机法和双检测器 (RI 和 UV) 凝胶色谱, 实验在四氢呋喃溶剂中进行。聚合物的序列结构由 ¹³C NMR (JEON JNM FX 1.0 型) 在氘代氯仿中测定, 胶束粒子质量由 LALLS 测定, 粘度由乌氏粘度计测定。

2 结果和讨论

表征结果见图 1 和表 1, 核磁共振谱图中有明显的苯乙烯序列和乙、丙基序列, 而苯乙烯与乙、丙基相联的结构响应低于测量精度。与下列化学结构式中碳原子结构 (1)、(2) 和 (3)

1991-09-13 收到初稿, 1992-07-29 收到修改稿。 国家自然科学基金资助项目

* * 吉林工学院化工系 1990 年毕业生。

相当的化学位移 δ 分别为 19.7, 24.5 和 32.8, 三者峰高相近, 相当于碳原子结构 (4) 的 δ 为 37.3, 其峰高为前者的二倍, 说明试样是聚苯乙烯和空间规整交替排列的聚乙、丙基的嵌段共聚物。两个试样的分子量和组成有差别, 但都是窄分布的。

表1 SEP 试样的表征

Sample	GPC-LALLS		GPC(RI 和 UV.)
	$10^{-5} M_w$	M_w/M_n	PS, w (mass fraction)
SEP-1	1.01	1.05	0.384
SEP-2	1.46	1.05	0.270

图1 SEP-2 的核磁共振谱
Fig.1 ^{13}C NMR plot of SEP-2

正辛烷是 SEP 的选择性溶剂, 在相当宽的温度和浓度范围内, SEP 以聚苯乙烯嵌段为核的胶束状态存在于正辛烷中。本工作采用正辛烷和苯以及它们的混合溶剂研究 SEP 的胶束化过程。

首先在 35°C 的温度下测定了 SEP 溶液的特性粘数 $[\eta]$ 随溶剂配比的变化, 结果见图 2。 ϕ 表示溶剂中苯的体积百分含量, 同时测定了各体系中胶束粒子的重均质量 (见表 2)。结合图 2 和表 2 我们可以看到, 当苯的含量从 0 增加到 0.10 时, $[\eta]$ 逐渐增大到最大值, 而在这

图2 SEP 溶液的 $[\eta]$ 对溶剂配比的依赖性
Fig.2 Plot of $[\eta]$ against ϕ

图3 SEP-1, SEP-2 溶液 η_{sp}/c 对温度的依赖性
Fig.3 Plot of η_{sp}/c of SEP-1 and SEP-2 against T

期间胶束粒子质量虽稍有下降。也就是说胶束的分子聚集数稍有下降。但由于苯的加入使胶束粒子尤其是胶束核出现了明显的体积扩张, 这个因素超过了分子聚集数的变化, 因此 $[\eta]$

呈增大现象。当苯的含量从 0.1 逐渐增大到 0.2 时, $[\eta]$ 迅速下降到最低点, 这时混合溶剂对两种嵌段溶解度的差别越来越小, $\varphi = 0.2$ 的混合溶剂已不再是选择性溶剂, 在这期间胶束粒子质量迅速减小, 直到离散成为自由分子链, 胶束粒子已基本上不复存在, 此时的溶剂接近 θ 溶剂。苯含量继续增加, $\varphi > 0.2$, 溶剂的性质逐渐变良, 共聚物自由分子逐渐伸展, SEP-1 和 SEP-2 的 $[\eta]$ 分别在 $\varphi \approx 0.5$ 和 $\varphi \approx 0.7$ 时达到最大值, 苯含量再增大溶剂反而变得稍不良些, $[\eta]$ 又慢慢降低。

由上述讨论可见, 随着 φ 从小到大的改变, 出现胶束体积扩张 ($\varphi = 0 \sim 0.10$), 胶束离散

表2 胶束粒子质量及尺寸

Table 2 Mass and size of micelle

Sample	φ	$[\eta]/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$10^{-4} M_w$	R_h/nm
SEP-2	0	112	291	56.1
SEP-2	0.05	135	861	58.1
SEP-2	0.10	146	832	59.2
SEP-2	0.15	131	440	45.8
SEP-2	1.00	105	14.6	13.4
SEP-1	0.15	85.5	330	35.5
SEP 1	0.00	76.7	10.1	10.7

($\varphi = 0.10 \sim 0.20$) 以及自由共聚物分子链随溶剂的亲合力不同而膨胀和收缩等几个阶段, 并按下式

$$R_h^3 = 3[\eta]M/10\pi N_A$$

计算了胶束的流体力学半径 (R_h), 也列于表 2。式中 M 为粒子质量, N_A 为阿佛加德罗常数。从表 2 可见, 计算得到的胶束的流体力学半径

与其他作者^[8]用动态光散射法所测嵌段共聚物胶束的流体力学半径相仿。从 Huggins 常数 k' 的变化明显地看到, 在自由聚合物分子链溶液中 $k' < 0.5$, 而胶束溶液中 k' 值大得多, 而且胶束越紧密, k' 值越大。见图 2。

其次研究了温度的影响, 所用混合溶剂的 φ 值为 0.15, SEP-1 和 SEP-2 溶液的浓度分别为 $1.00 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $1.24 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。从图 3 可以看到, 随着温度的上升, 比浓粘度 (η_{sp}/c) 从缓慢变化转入迅速下降的阶段, 而后又进入缓慢变化的阶段, 而粘度随温度变化的关系与用小角激光光散射法研究临界胶束浓度与温度的关系^[7]对比, 就会发现比浓粘度随温度从缓慢变化进入迅速下降阶段存在一转折温度。如果我们定义它为临界胶束温度 T_c , 那么与之对应的溶液浓度恰好与光散射研究中的临界胶束浓度相对应 (见图 4, 其中光散射数据引自文献^[7]), 说明 η_{sp}/c 的异常变化区域正是胶束离散过程的反应。我们用如下作法来确定 T_c : 在转折点的两边引两条曲线延长线, 延长线交点所对应的温度即为 T_c , 将粘度法

表3 粘度法和光散射法的数据对照

Table 3 Comparison of data between viscosity and LALLS methods

Samples	Viscosity method		Light Scattering method	
	$c/10^{-3} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$T_c/^\circ\text{C}$	CMC/ $10^{-3} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$T/^\circ\text{C}$
SEP-1	1.00	31	1.00	31.4
SEP-2	1.24	31	1.24	31.2

和光散射法得到的数据对照列于表3。由表3可以得出这样的结论：粘度法中临界温度 T_c 所对应的浓度 c 正是在此温度下由光散射法得到的临界胶束浓度(CMC)。误差仅0.2至0.4℃。

此外在相当广的浓度范围内测定了比浓粘度的变化,所用体系是SEP-2/混合溶剂($\varphi = 0.15$),温度为45℃。从图4可以看到 η_{sp}/c 与浓度呈折线关系,折点处的浓度约为 $1.4 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,而这恰好与在光散射研究中同样体系的胶束粒子开始离散时的浓度相对应,见图4的D点,其浓度值大约为 $1.25 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

通过胶束溶液的粘度对溶剂配比、温度和浓度等因素的依赖性的研究,从不同角度检测到SEP嵌段共聚物分子在烃类溶剂中聚集成为胶束时溶液粘度陡然增大,这与用光散射法研究胶束化过程热力学的结果互相印证。

致谢：本工作得到英国曼彻斯特大学Dr.C.Booth的帮助,核磁共振由本所张喜田同志提供,特致衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 Tuzar Z, Kratochvil P. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1976, 6: 201
- 2 Price C. *Development of Block Copolymers I*, Goodman I, (Ed.), Barking, Applied Science Publ., 1982, 39—80
- 3 Riess G, Bahadur P, Hurtrez G. *Block Copolymers*, Encyclopedia Polymer Science and Engineering, New York, Wiley, 1985, Vol.2, 324—434
- 4 贺智端,周伟平. *化学研究与应用*, 1990, 2(2),3
- 5 周伟平,贺智端,张海波. *全国高分子学术论文报告会预印集*, 成都, 1989, 661
- 6 杨容杰,施良和. *全国高分子学术论文报告会预印集*, 成都, 1989, 629
- 7 周伟平,贺智端,张 浩. *物理化学学报*, 1990, 6(6): 693
- 8 Bahadur P, Sastry N V, Marti S, Riess G. *Colloids Surfaces*, 1985, 16: 337

图4 SEP-2 溶液 η_{sp}/c 对浓度的依赖性及其光散射的测定结果

Fig.4 Plot of η_{sp}/c against c and result of the LALLS measurement, SEP-2, $\varphi = 0.15$

THE VISCOSITY BEHAVIOUR OF SEP BLOCK COPOLYMER SOLUTION DURING ITS MICELLIZATION

Zhou Weiping* He Zhiduan Zhang Hao Zhang Haibo

(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Academia Sinica, Changchun 130022)

ABSTRACT

The viscosities of polystyrene-*b*-poly (ethylene/propylene) diblock copolymer in mixed solvent of *n*-octane and benzene were measured. The influences of the constitution of the mixed solvent, temperature and concentration were on the viscosity investigated. During the micellization the solution viscosity increases rapidly. The results are consistent with the study on the micellization by light scattering. The average mass of micelles was measured and the hydrodynamic radius of gyration was calculated.

Keywords: Copolymer, Solution, Micelle, Viscosity