

嵌段共聚物微相分离的统计热力学

谢涵坤 刘以礼 江明

(中国纺织大学)

(复旦大学)

嵌段共聚物微相分离的统计热力学,是与近二十年来高分子科学和工业中一项引人注目的成就密切相关的.五十年代末, Szwarc^[1]发明了活性阴离子聚合.六十年代中期,这一发明被成功地用于嵌段共聚物的制备.例如,由苯乙烯 S 与丁二烯 B,通过阴离子聚合可形成二嵌段(SSS...SBBB...B,简记为 SB)或三嵌段(SSS...SBBB...BSSS...S,简记为 SBS)的嵌段共聚物.这些共聚物具有优良的弹性体的性能.特别是,由于共聚物中聚苯乙烯(PS)和聚丁二烯(PB)的不相容性,它们之间会产生微相分离(图 1).这样,处于玻璃态的 PS 微区就使处于高弹态的 PB 链形成了网格结构,提供了较高的强度.而在升温时,由于 PS 转变成粘流态,网格消失,又可进行一般的塑性加工.因此,这类有微相分离行为的嵌段共聚物,具有天然橡胶以及一般合成橡胶所没有的优良性能——热塑弹性.目前,以 SBS 为代表的热塑性弹性体已构成了高分子工业生产的一个重要方面.

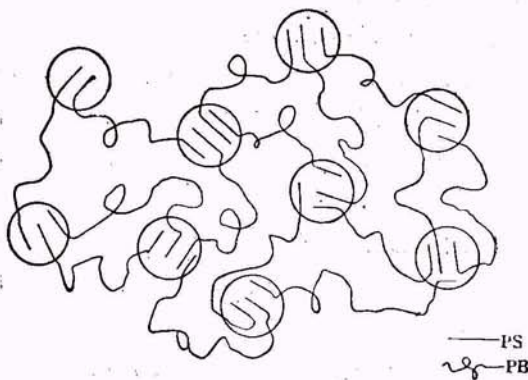


图 1 SBS 嵌段共聚物微相分离示意图

七十年代以来,关于这类嵌段共聚物的结构与性能关系的研究十分活跃.研究的核心就是嵌段间的微相分离问题.这种相分离,由于分处于两相的高分子链链间有化学结合能存在,所以有其特殊的规律.电子显微镜技术对于这类嵌段共聚物的观察研究发现,微相分离的形态主要有球状、柱状和层状三种,取何种形态取决于共聚物的组成,见图 2.近年来,随着中子散射、小角 X 散射等各种新的实验技术的应用,对嵌段共聚物微相分离的实验研究正在日趋深入.

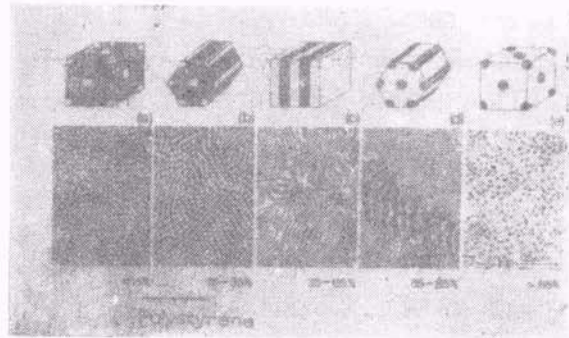


图 2 嵌段共聚物 SB 的微相分离

上图 微相分离示意图;

下图 微相分离的电子显微图

(图中数字表示 SB 中聚苯乙烯的百分含量,黑色部分为聚丁二烯,白色部分为聚苯乙烯)

另一方面,从理论上阐明嵌段共聚物微相分离的物理本质和形成条件则是统计热力学的任务.自六十年代末开始,关于微相分离的统计理论取得了很大的成功,不仅从定性上而且从定量上得到了与实验相吻合的结果.但是,迄今为止,也还有许多实验事实尚未得到理论上的解释,有待理论工作者作进一步的研究.本文将对嵌段共聚物微相分离理论作一简单回顾

和评述, 并对理论的应用和发展前景作一展望。

一、嵌段共聚物微相分离的理论

在六十年代末期, 用统计热力学方法处理嵌段共聚物微相分离问题的主要有 Krause^[2], Leary^[3], Krigbaum^[4], Inoue^[5], Meier^[6] 等人, 其中最为成功的是 Meier. Meier 首次建立了嵌段共聚物微相分离的清晰的物理图象, 并采用扩散方程的方法计算链的构象熵. 他得到的主要结果与实验基本吻合. 随后, Helfand 将他本人发展起来的关于非均匀高分子体系的统计理论运用到嵌段共聚物微相分离的研究, 取得了成功^[7,8]. Helfand 理论的主要特点是, 用修正的扩散方程来计算共聚物各嵌段的构象熵. 这不仅避免了 Meier 理论中的某些含糊之处, 而且使理论具备了进一步发展的潜力. 另一方面, Leibler 则研究了嵌段共聚物从均匀的熔融状态产生微相分离的情况^[9]. 他采用单体密度关联函数的方法和无规相近似, 求得了体系的自由能和体系产生微相分离的判据, 并进而作出了相图. 在本文中, 我们将主要介绍 Meier 理论和 Helfand 理论.

1. Meier 理论

1969 年, Meier 用统计方法处理了两嵌段共聚物 AB 形成球形微区的情况, 提出了一个很好的物理模型. Meier 假定: (1) 共聚物的 A 嵌段集中在微区内, B 嵌段则分布在微区外. 微区的表面是一个清晰的球面; (2) 在微区的表面处有一个很薄的界面层, AB 的结点必落在此界面层内. 此外, Meier 还作了一些附加的假设: (1) 无规行走统计适用于该模型; (2) A, B 链段尺寸相同; (3) 聚合物是无定形的; (4) A, B 的分子量都是均一的.

Meier 理论的基本点是: 比较微区形成前后体系自由能的变化, 根据自由能极小的原则来确定微区形成的条件及微区尺寸. Meier 认为, 自由能的变化 ΔG 主要由以下几项组成: (1) 放置熵差 ΔS_p : 由于 AB 结点被限制在界

面区所引起的体系熵的变化. Meier 用格点模型计算了 ΔS_p ; (2) 限制体积熵差 ΔS_v : 由于 A, B 链分别被限制在微区的 A 区和 B 区而引起的体系熵的变化. Meier 采用简单扩散方程进行计算, 将限制条件变为边界值问题来处理, 得到了 ΔS_v ; (3) 弹性熵差 ΔS_{el} : 正的界面能将导致微区的体积有增大的趋势, 这只有当链的平均尺度增大时, 才可能实现. 而链的伸长则导致链构象熵的变化. Meier 引入了链的伸长系数 α , 并沿用了 Flory 有关弹性熵的计算结果; (4) 焓差 ΔH : 体系形成微区结构与不形成微区结构的焓差. Meier 将它取为 A, B 分子均匀混合的混合热; (5) 表面自由能 G_s : A, B 链段在微区表面上的“剩余”相互作用均作表面自由能处理, 并以界面张力 γ 标志. Meier 最后得到的 ΔG 的表示式为

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G}{N_{AB}kT} = & \ln\left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{3\sigma_A}\right)\left(\frac{R}{\Delta R}\right) \\ & - \ln P(\sigma_A, r', r < R) \\ & - \ln P(\sigma_B, r', r > R) \\ & + \frac{3}{2}(\alpha^2 - 1 - 2\ln\alpha) \\ & + \frac{9M_A^{1/2}\gamma}{\kappa 4\bar{A}\alpha\rho kT} - \chi\frac{\sigma_A}{\sigma_A + \sigma_B}, \end{aligned}$$

式中 N_{AB} 为共聚物 AB 的分子数, k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度, σ_A 和 σ_B 分别是 A 链和 B 链的链节数, R 是微区半径, ΔR 是界面厚度, $P(\sigma_A, r', r < R)$ 和 $P(\sigma_B, r', r > R)$ 分别是 AB 的结点位于 r' 时, A 链段与 B 链段处在各自区域内的几率, M_A 是 A 链段的分子量, κ 是链的末端距与分子量之比的平方根, \bar{A} 是阿伏加德罗常数, ρ 是 A 链的密度, χ 则是弗洛里-哈金斯参数. 由 ΔG 的极小值, 可求得平衡时链的伸长 α_m .

显然, 微区内链的密度应该是均匀的. Meier 根据密度均匀性要求得出微区半径 R 与均方末端距的关系为

$$R = \frac{4}{3}(\sigma_A l^2)^{1/2} = \frac{4}{3}\alpha(\sigma_A l_0^2)^{1/2},$$

式中 $(\sigma_A l_0^2)^{1/2}$ 就是 A 链在均相时的均方末端

距。以 α_m 代入上式,即得平衡时微区的尺寸。

Meier 提出的物理模型是成功的,理论框架也是完整的。由 Meier 理论求得的微区尺寸,也与实验相吻合。此外,Meier 还分别计算并比较了柱状、层状和球状微区的自由能与 A, B 嵌段分子量之比 (M_B/M_A) 的关系。计算结果表明,在 M_B/M_A 大于 4 时,微区呈球形;在 M_B/M_A 小于 4 的一个较小的范围内,微区呈柱形;继续减小 M_B/M_A ,微区呈交替的层状结构。这一变化规律与实验事实也是一致的。但是,用 Meier 理论算出来的微区内的密度,实际上并不均匀,这是因为,仅仅考虑链的伸长,并不能充分保证满足密度均匀性的要求,因此,自由能中弹性熵一项仍有含糊之处。

2. Helfand 理论

1975 年起, Helfand 将他本人发展起来的关于非均匀高分子体系的统计理论用于处理嵌段共聚物的微相分离,得到了较为成功的结果^[7,8]。

Helfand 所用的物理模型与 Meier 模型基本相同。但是在处理高分子链的构象统计时,他采用了修正的扩散方程。Helfand 假定,高聚物的压缩率 κ 是很小的。在 $\kappa \rightarrow 0$ 的极限下,他利用窄界面近似得到了微区形成前后体系自由能的变化 F 。例如,对于层状微区, F 为

$$\begin{aligned} \frac{F}{Nk_B T} = & \frac{2\gamma}{k_B T} \left(\frac{z_A}{\rho_{OA}} + \frac{z_B}{\rho_{OB}} \right) \frac{1}{d} \\ & + \ln \left(\frac{d}{a_j} \right) - \ln \Omega_A - \ln \Omega_B \\ & - \frac{\alpha \left(\frac{z_A}{\rho_{OA}} \right) \left(\frac{z_B}{\rho_{OB}} \right)}{\frac{z_A}{\rho_{OA}} + \frac{z_B}{\rho_{OB}}}, \end{aligned}$$

式中 N 为共聚物的分子数, k_B 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度, γ 是表面张力, $z_A(z_B)$ 为 A(B) 链的聚合度, $\rho_{OA}(\rho_{OB})$ 为均相时 A(B) 链的链节数密度, d 为微区尺寸, $\Omega_A(\Omega_B)$ 是与 A(B) 链的构象熵相联系的热力学几率, α 则是 A-B 间的相互作用参数。

第一项是表面自由能,与 γ/d 成正比,第

二项是放置熵项。这两项都与 Meier 自由能相对应。第三、第四项分别是 A 链和 B 链的构象熵对自由能的贡献。由于 A 链被限制在 A 区, B 链被限制在 B 区,而在微区内链节密度又要保持均匀,这就对 A, B 链的构象带来了一定的限制,造成了构象熵的损失。这两项相当于 Meier 自由能表式中的限制体积熵与弹性熵项。所不同的是, Helfand 通过求解修正的扩散方程来得到 Ω_A 和 Ω_B ,从而保证了 A 链与 B 链在各自的微区内密度均匀。这与 Meier 的“伸长法”相比,不仅物理图象清楚,数学处理上也严谨多了。自由能表式中的最后一项,决定了自由能的零点,它等于 A, B 链均匀混合而不产生微相分离时体系的自由能。

Helfand 理论的核心是求解一个修正的扩散方程以计算链的构象熵。讨论的中心问题是函数 $Q_K(\mathbf{r}, i; \mathbf{r}_0)$, 它正比于聚合度为 i 的 K 型高分子链的一端位于 \mathbf{r}_0 另一端位于 \mathbf{r} 时的几率(K 为 A 或 B)。Helfand 利用平均场理论得到 Q_K 满足如下方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_K}{\partial i} = & \frac{b_K^2}{6} \nabla^2 Q_K + \frac{1}{\rho_{OK}} \left\{ \alpha \left[\frac{\tilde{\rho}_K(\mathbf{r})}{\tilde{\rho}_A(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_B(\mathbf{r})} \right]^2 \right. \\ & \left. + \frac{1}{\kappa k_B T} [\tilde{\rho}_A(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_B(\mathbf{r}) - 1] \right\} Q_K, \end{aligned}$$

式中 b_K 是 K 链的链节长度, $\tilde{\rho}_K(\mathbf{r})$ 为 K 链的约化密度, κ 为压缩系数。若 K 指 A, 则 K' 指 B, 反之亦然。上式右边的第二项,代表 K 链由纯 K 环境变到 A-B 混合环境时化学势的变化对方程的贡献。方程中包含约化密度 $\tilde{\rho}_K(\mathbf{r})$, 而 $\tilde{\rho}_K(\mathbf{r})$ 反过来又取决于 Q_K 。例如,对于两种均聚物 A, B 的共混体系

$$\tilde{\rho}_K(\mathbf{r}) = \frac{1}{z_K} \int_0^{z_K} di \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_0 Q_K(\mathbf{r}_1, z_K - i; \mathbf{r}) \cdot Q_K(\mathbf{r}, i; \mathbf{r}_0).$$

Helfand 将上述方程用于计算 AB 共聚物产生微相分离时 A, B 链的构象熵。他引入了窄界面近似,从而使方程大为简化。例如,对于层状结构, $Q_K(\mathbf{r}, i; \mathbf{r}_0) = Q_K(x, i; x_0)$, 问题可归结为求解下列一维扩散方程(对 A 链,同样适用于 B 链)

$$R_A \frac{\partial Q}{\partial t} = -\mathcal{L}Q,$$

$$\mathcal{L} = -\frac{\partial^2}{\partial y^2} + u(y),$$

$$R_A = 6^{1/2} \frac{d_A}{2b_A},$$

$$\bar{\rho}_A(x) = \bar{\rho}(y) \bar{\rho}_A^1(x - x_G),$$

$$\bar{\rho}(y) = \frac{1}{\Omega_A z_A} \int_0^{z_A} dt \int_0^1 dy_A Q(y_A, z_A - t; y) Q(y, t; 1),$$

$$\Omega_A = \int dy_A Q(y_A, z_A; 1),$$

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial y} \right|_{y=0} = \left. \frac{\partial Q}{\partial y} \right|_{y=1} = 0 \quad (\text{边界条件}),$$

$$Q(y, t=0; y_0) = \delta(y - y_0) \quad (\text{初始条件}),$$

$$\bar{\rho}(y) = 1, \quad 0 \leq y \leq 1,$$

其中 $y = \frac{2x}{d_A}$ 为约化距离, $\bar{\rho}_A^1(x - x_G)$ 为均聚物 A 与均聚物 B 产生相分离时 A 链在界面区的约化密度。

在上述方程求解时, 要选取适当的 $u(y)$, 使求得的 Q 既满足扩散方程及其边界条件和初始条件, 又可使由 Q 得出的 $\bar{\rho}(y)$ 满足 $\bar{\rho}(y) = 1$ 的要求。这一问题的数学处理很繁杂。Helfand 所用的方法是, 将 $u(y)$ 选取为逐片常数 $\{u_k(y)\}$ 。先选一组尝试的 $\{u_k(y)\}$, 将方程的解用 \mathcal{L} 算子的本征函数展开, 由边界条件和初始条件确定本征值和展开系数, 再将算出的 Q 代入 $\bar{\rho}(y)$ 的公式, 求得与 $\{u_k(y)\}$ 相对应的 $\bar{\rho}(y)$ 值。然后, 根据 $\bar{\rho}(y)$ 逐片平均为 1 的要求, 利用牛顿叠代法, 找出一组更好的 $\{u_k(y)\}$ 。如此反复叠代, 直到 $\bar{\rho}(y)$ 在 $[0, 1]$ 中逐段平均为 1。这时对应的 $k_B \ln \Omega_A$ 即为所求的构象熵。

由 Helfand 理论得到的自由能可算出平衡时微区尺寸 d 和分子量的关系。与实验事实相比, 其吻合程度较 Meier 理论更好^[10]。Helfand 理论, 不仅体系比较完备, 数学处理比较严格, 而且他的理论方法为研究更复杂的体系 (例如共聚物与相关均聚物的共混体系) 提供了基础。

3. 其它理论

除了以上介绍的 Meier 理论和 Helfand 理论之外, 还有不少作者也对共聚物的微相分离问题作过理论研究。这些理论大致可分为三类: 一类是比较早期的理论^[11], 这些理论大多采用处理高分子溶液的办法, 存在比较明显的缺陷; 另一类是与 Meier 理论相联系的, 例如 Leary^[3], Krigbaum^[4] 和 Kawai^[5] 等人的理论; 第三类则是比较近期的理论, 其中除了 Helfand 外, 值得一提的还有 Leibler。Leibler 于 1980 年研究了 AB 嵌段共聚物从均匀的熔融状态出发产生微相分离的情况^[9]。这时, A, B 链的相互渗透相当显著, 界面相当宽。Helfand 的窄界面近似不再有效。Leibler 用单体密度关联函数的方法, 采用 de Gennes 的无规相近似, 求得了自由能 F 并进而得到了微相分离的判据, 作出了相图。Leibler 的计算结果表明, 在一定的临界条件下可发生一级相变并导致微相分离。从均相可以产生三种不同的相: 体心立方排列的球形微区, 六角立方排列的柱形微区以及层状微区。这正是实验中观察到的三种相。此外, Noolandi 等发展了一套“密度泛函”的方法, 讨论了溶剂、均聚物和残余单体对微区形成的影响^[12]。

二、理论的进一步发展和应用

以上介绍的各种关于微相分离的理论虽然很成功, 但仅适用于构造比较简单的两嵌段、三嵌段共聚物。对于具有更加复杂的大分子构造的共聚物进行有关微相分离问题的研究, 无疑是一个理论发展的方向。

Bauer 和 Fetters^[13] 于 1980 年研究了具有星形结构的嵌段共聚物的微相分离问题。他们将 f 臂的星形共聚物看作是由 f 个 AB 两嵌段共聚物组成, 每个 AB 嵌段中的 B 链的自由端联结在一起 (即星形的中心结点)。他们对以下四种不同情况下体系的自由能作了分析比较: (1) 两嵌段共聚物的均匀混合相; (2) 具有微相分离的两嵌段共聚物; (3) 星形共聚物的均匀混合相; (4) 具有微相分离的星形共聚物。他们处

理了层状微区的情况,得出了星形结构的体系比起相应的两嵌段或三嵌段体系来更容易产生微相分离的结论。

另一方面,许多具有重大实用价值的高分子工业产品是由共聚物和相关均聚物组成的。因此,含有共聚物和相关均聚物体系的相容性问题是一个既具有理论意义,又有广阔应用前景的令人感兴趣的研究课题^[4]。然而,在这一方面,理论的成果却较为落后。文献中仅有的关于共聚物 and 均聚物的相容性理论是 Meier 提出的^[15]。Meier 处理了共聚物具有层状微区结构的情况,他的基本假定是,溶入共聚物中的均聚物,在共聚物的相应微区中是均匀分布的。他考虑了均聚物的溶入对共聚物的放置熵、弹性熵、限制体积熵等项的影响,同时又考虑了溶入共聚物相应微区后均聚物的熵变以及混合熵的贡献,得出了均聚物的溶解度随均聚物的分子量与共聚物相应嵌段的分子量之比而变的正确结论。但是,Meier 估计的相容性是很有限制的,例如,当均聚物的分子量 M_H 与共聚物相应嵌段的分子量 M_A 相等时, Meier 算得的溶入的均聚物的体积 (V_H) 与共聚物相应嵌段的体积 (V_A) 之比仅为约 0.05,这与实验结果差异甚大。Meier 将这一歧离归因于实验用的溶液浇铸膜的不平衡性,但这种解释是不能令人信服的。因为不少文献已经报道,在这些共混物中微区呈规整的空间排列,从而表明它们至少已接近平衡。

最近,本文作者根据对大量实验结果的分析提出了在共聚物与相关均聚物共混体系中,均聚物与共聚物相应嵌段的“密度梯度模型”^[16],即在保持微区内总的约化密度 $\bar{\rho}$ 不变的前提下,共聚物的链节密度由界面向微区中心逐渐减小,而均聚物密度则由界面向微区中心逐渐升高。应用这一模型,并借助于 Helfand 处理嵌段共聚物微相分离和非均匀高分子体系的理论方法,不仅得到了均聚物的溶解度随 M_H/M_A 而变化的正确关系,而且得到了远高于 Meier 理论所预示的相容性,与实验相吻

合。特别是,理论的结果还可以解释电子显微图所呈现的均聚物与共聚物“互限相溶”的形态。这类形态虽然文献中早有报道,但是在理论上还只是首次得到解释。

此外,作者之一在近年来的实验研究中还发现,结构简单的共聚物与均聚物间有相当大的相容性^[14],这与 Inoue 与 Kawai^[17] 所报道的实验结果一致;但结构复杂的共聚物与相应均聚物间的相容性极为有限^[18],这又与 Eastmond^[19] 的实验结果相吻合。由此看来,相容性问题是颇为复杂的问题,除了与均聚物和共聚物相应嵌段的分子量之比有关外,共聚物的大分子构造 (macromolecular architecture) 亦有重要的影响。而这一方面的统计热力学研究,尚有待进一步开展。

参 考 文 献

- [1] M. Szwarc, *Nature*, **178** (1956), 1168.
- [2] S. Krause, *J. Polym. Sci. A-2*, **7** (1969), 249.
- [3] D. Leary and M. Williams, *J. Polym. Sci. B*, **8** (1970), 335.
- [4] W. Krigbaum, S. Yazgan and W. Tolvert, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **11** (1973), 551.
- [5] T. Inoue, T. Soeh, T. Hashimoto and H. Kawai, *J. Polym. Sci. A-2*, **7** (1969), 1283.
- [6] D. J. Meier, *J. Polym. Sci. C*, **26** (1969), 81.
- [7] E. Helfand, *Macromolecules*, **8** (1975), 522.
- [8] E. Helfand and E. R. Wasserman, *Macromolecules*, **9** (1976), 879.
- [9] L. Leibler, *Macromolecules*, **13** (1980), 1602.
- [10] T. Hashimoto, M. Shibayama and H. Kawai, *Macromolecules*, **13** (1980), 1237.
- [11] U. Bianchi, E. Pedemonte and A. Turturro, *J. Polym. Sci. B*, **7** (1969), 785.
- [12] J. Noolandi and Kin Ming Hong, *Macromolecules*, **16**(1983), 1083.
- [13] B. J. Bauer and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **13** (1980), 1027.
- [14] 江明, 橡胶工业, No. 9 (1983), 41.
- [15] D. J. Meier *Polym. Prepr.*, **18**(1977), 340.
- [16] Hankun Xie, Yili Liu, Ming Jiang and Tongyin Yu, *Polymer*, **27**(1986), 1928.
- [17] T. Inoue, T. Soeh, T. Hashimoto and H. Kawai, *Macromolecules*, **3** (1970), 87.
- [18] Jiang Ming, Huang Xinyun, Yu, Tongyin, *Polymer*, **24** (1983), 1259.
- [19] G. Eastmond and D. Philips, *Polymer*, **20** (1979), 1501.