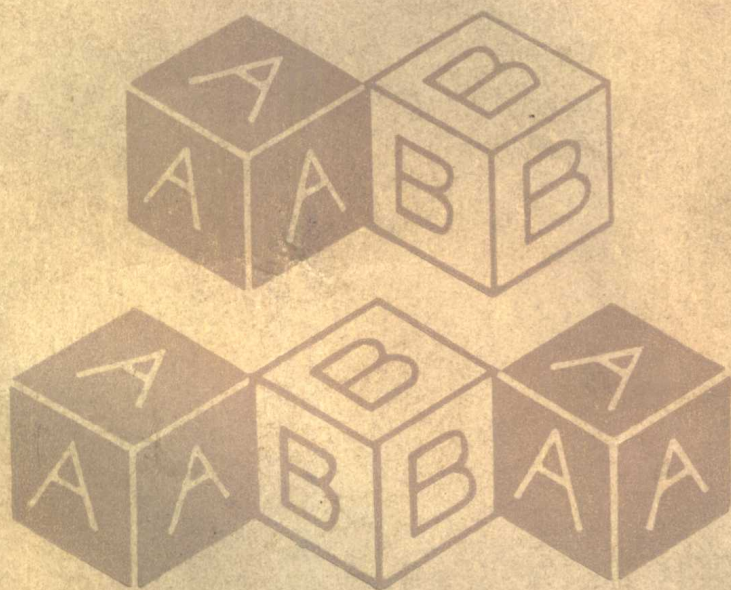


嵌段共聚物

概论与评述



[美] A. 诺谢伊

J. E. 麦格拉思 著

科学出版社

嵌 段 共 聚 物

概 论 与 评 述

〔美〕 A. 诺谢伊 J. E. 麦格拉思 著

吴美琰 李执芬 译
施曼丽 贺 溥

王葆仁 校

内 容 简 介

本书包括两部分。第一部分为概论,介绍了嵌段共聚物总的概貌,及一般结构原理,阐述了嵌段共聚物在整个高分子领域中的地位及前景,并指出了将来最有发展前途的若干方向。第二部分为评述,详细地讨论了所有结构类型的嵌段共聚物的合成、表征、性能和应用。

本书的特点是既重视基础理论的介绍,又注意实验研究资料的搜集,并提供大量参考文献,可供从事高分子化学及物理、高分子物化方面研究工作的科技人员和大专院校师生参考。

Allen Noshay and James E. McGrath

BLOCK COPOLYMERS

Overview and Critical Survey

Academic Press Inc., 1977

嵌 段 共 聚 物

概 论 与 评 述

[美] A. 诺谢伊 J. E. 麦格拉思 著

吴美琰 李执芬 译
施曼丽 贺 溥

王葆仁 校

责任编辑 杨淑兰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1985年2月第一版 开本: 890×1168 1/32

1985年2月第一次印刷 印张: 14 1/2

印数: 0001—2,850 字数: 378,000

统一书号: 13031·2807

本社书号: 3849·13—4

定价: 4.10元

译 者 的 话

现代科学技术的迅速发展，向高分子材料提出日益增多的要求，而许多特殊性能的要求，远不是现有材料所能满足的。嵌段共聚物作为一类新合成材料的出现，不仅为高分子科学研究打开了新局面，而且开辟了一条获得新型材料的途径。嵌段共聚物一经出现，就引起高分子界的广泛注意，许多学者竞相研究，六十年代以来，国际上曾发表了大量文章，市场上也涌现出一批新共聚物产品。

本书综合了近年来快速发展的这个新领域的有关文献报道，将文献中出现的为数众多的嵌段共聚物进行分类整理，并向读者作了系统的介绍。

通过共聚和共混使原有材料改性，以获得新材料，已为人们所熟知，其中不少已被成功地应用。嵌段共聚物诚然属于共聚物范畴，然而由于结构的特点，它不同于无规共聚物和接枝共聚物，是一类更新的合成材料。各种类型的嵌段共聚物的合成方法尽管不同，具体的结构与性能也可能各异，然而它们之间有着最重要的共同点，即都是链段型的共聚物 (segmented copolymers)，且大部分为微多相体系，这种共同的结构特点使得它们形成一个新的领域。本书分为两大部分，第一部分为概论，包括第二、三、四章，论述嵌段共聚物的基本概念，介绍什么是嵌段共聚物，它们的制备方法和结构特点以及使用范围，并且展望其前景。第二部分为评述，包括第五、六、七章，详细地描述 A-B 型二嵌段、A-B-A 型三嵌段以及 $-(A-B)_n-$ 多嵌段等各种类型共聚物的合成、表征、性能和应用。给出许多实例和大量参考文献，对于从事这方面研究工作的人员很有参考价值。

本书涉及的专业范围较广，我们水平有限，不当之处望读者提

出指正。

本书第一、五章由施曼丽翻译,第三章由施曼丽、吴美琰翻译,第四章由施曼丽、贺溥翻译,第二、六章由吴美琰翻译,第七章由李执芬翻译。全书译稿由王葆仁先生校阅。

序 言

近年来，嵌段共聚物已引起人们极大的兴趣。我们查阅了两千多篇关于嵌段共聚物及其有关体系的参考文献，文献调查主要以1960年至1976年中期的化学文摘（Chemical Abstracts）为基础。像这样快速而大量涌现的文献，的确使人感到杂乱无绪，尤其是对于那些新接触这个领域的人来说，更是如此。由于这种情况，有必要对嵌段共聚物的潜力及它的局限性加以阐明。我们感到最能满足这一需要的是编著一本嵌段共聚物技术评论的书——包括所有结构类型和该领域的各个方面——阐明基本原理，同时对各类体系进行详尽的叙述。

本书采用两种方式来达到上述两个目的，并为两类读者服务。这本书由两部分组成：（1）嵌段共聚物技术的简明概述，（2）全面地、分别地讨论文献中所报道的特定结构嵌段共聚物的合成、表征、性能和应用。第一部分描述了嵌段共聚物领域的整体概貌，还试图把这个领域恰当地安排在总的聚合物科学范围内，并且指出今后经努力所能取得的成效范围，因此，本书的概论部分，不但对于要想一般地熟悉这一学科技术的读者有益，而且可作为那些需要在这方面深入钻研者的入门读物。本书的第二部分，可为后一类读者服务，它详细地讨论了各种嵌段共聚物的结构。嵌段共聚物的分类既根据链段序列结构，也根据化学成分。本书的第一章对内容安排还作了进一步的说明。

我们认为论述以上内容的专著应由少数专家来撰写，书中除了必须讨论共聚物的远景外，应当着重专门讨论嵌段共聚物。虽然在其它书的标题中也曾出现过“嵌段共聚物”这样的名称，但它们针对的目标是不同的，因为它们是会议的论文或是个别作者所写章节的汇编，或者是既讨论非嵌段共聚物又讨论嵌段共聚物。

我们在过去十年中曾积极从事于各种嵌段共聚物的合成和性能的研究，希望这有助于我们正确地领会和评价文献资料。虽然如此，读者将会意识到，这些经验也会导致一些武断的看法。（以下略）

A. 诺谢伊

J. E. 麦格拉思

目 录

第一章 引言和编写方式.....	1
参考文献.....	3

第一部分 概 论

第二章 杂交聚合物.....	4
A. 绪言	4
B. 物理共混物	5
1. 不相容共混物	5
2. 相容共混物	6
3. 力学相容共混物	6
C. 无规共聚物和交替共聚物	7
D. 接枝共聚物	9
1. 合成和表征	10
2. 性能	12
E. 嵌段共聚物	13
1. 合成和表征	13
2. 性能	15
参考文献.....	18
第三章 嵌段共聚物的链段序列结构.....	21
A. 合成	22
B. 性能	23
第四章 嵌段共聚物概述.....	26
A. 合成	26
1. 一般背景	26

2. 顺序加料活性聚合法	28
3. 低聚体末端功能团的相互反应	35
4. 从低聚体末端功能团生长聚合体	39
B. 结构表征	44
1. 嵌段共聚物还是均聚物的共混物?	46
2. 嵌段共聚物还是无规共聚物?	48
3. 分子结构	49
4. 序列结构和纯度	50
5. 超分子结构	52
C. 物理性能	55
1. 热性能	55
2. 加工性能	57
3. 力学性能	58
4. 光学性能	61
5. 耐化学性	61
6. 透过性能	62
7. 共混性能	63
D. 商品嵌段共聚物的应用	63
1. 弹性体	64
2. 增韧热塑性树脂	67
3. 表面活性剂	68
E. 今后待解决的问题	68
1. 合成	69
2. 表征	69
3. 性能	70
4. 应用	70
参考文献	72

第二部分 评 述

第五章 A-B型二嵌段共聚物	73
A. 聚苯乙烯嵌段共聚物	73

1. 苯乙烯-丁二烯	73
2. 苯乙烯-异戊二烯	83
3. 苯乙烯-芳烯烃	90
B. 聚丙烯酸类和聚乙烯吡啶嵌段共聚物	92
1. 丙烯酸类	92
2. 乙烯吡啶	95
C. α -聚烯烃嵌段共聚物	101
1. 乙烯-丙烯	101
2. 其它 α -烯烃	117
D. 杂原子嵌段共聚物	125
1. 醚-醚	127
2. 醚-烯烃	130
3. 内酯类	135
4. 硫醚类	137
5. 酰胺类与亚胺类	139
6. 硅氧烷	143
参考文献	151
第六章 A-B-A 三嵌段共聚物	173
A. 碳氢链嵌段共聚物	173
1. 苯乙烯-二烯类	173
2. 星状苯乙烯-二烯类	216
3. 改性苯乙烯-二烯类	218
4. 其它芳烯烃-二烯类	221
5. 二烯-二烯类	222
6. 苯乙烯-芳烯烃类	222
B. 聚丙烯酸类和聚乙烯吡啶嵌段共聚物	224
1. 丙烯酸类	224
2. 乙烯吡啶	226
C. 杂链 A-B-A 嵌段共聚物	228
1. 醚-醚	228
2. 醚-烯烃	231
3. 酯类	245

4. 硫醚类	247
5. 酰胺类	254
6. 硅氧烷类	260
参考文献	270
第七章 (A-B)_n 多嵌段共聚物	291
A. 醚-醚	291
B. 醚-烯烃	295
C. 醚-酯	297
1. 对苯二甲酸烷烃酯类	301
2. 对苯二甲酸芳烃酯类	309
3. 其它酯类	310
D. 酯-酯	311
E. 酯-烯烃	322
F. 碳酸酯类	322
1. 碳酸酯-碳酸酯	322
2. 碳酸酯-醚	323
3. 碳酸酯-苯乙烯	327
4. 碳酸酯-酯	328
5. 碳酸酯-亚胺酯	335
6. 碳酸酯-聚砜	335
G. 酰胺类	335
1. 酰胺-酰胺	336
2. 酰胺-醚	342
3. 酰胺-酯	343
4. 酰胺-烯烃	344
5. 其它各种酰胺或酰亚胺	344
H. 亚胺酯类	347
1. 结构类型	348
2. 合成	350
3. 表征	352
4. 形态结构	353
5. 力学性能	362

6. 聚氨酯纤维	369
I. 聚硅氧烷	372
1. 硅氧烷-硅氧烷	374
2. 硅氧烷-硅芳烃硅氧烷	378
3. 硅氧烷-烷醚	380
4. 硅氧烷-芳醚	382
5. 硅氧烷-烯烃	389
6. 硅氧烷-酯	395
7. 其它	405
J. 交联环氧树脂体系	407
参考文献	411
补充参考文献	435
A. 苯乙烯-二烯类	435
B. 聚烯烃类	440
C. 聚酯类	441
D. 聚氨酯类	443
E. 其它体系	445

第一章 引言和编写方式

本书的中心议题，简要地说是作为大分子结构形式之一的嵌段共聚物，这种共聚物既有潜力，也有局限性。在某些方面，它具有其它聚合物材料所没有的独特能力，但在另一些方面，它却没有什麼优越性。在这里，我们期望能通过对嵌段共聚物的全貌鸟瞰来有效地说明这个主题。

本书的编写方式，明显地不同于以往出版的有关嵌段共聚物的书籍^[1-10]。它分成两部分。第一部分由二、三、四章组成，是嵌段共聚物的工艺概论。第二部分由五、六、七章组成，是文献中已报道的许多嵌段共聚物的评述和汇编。

第一部分试图对于什么是嵌段共聚物，它们是怎样制成的，以及它们在哪些方面可以应用，哪些方面不可以应用等给予读者一个定性的了解。此外，这一部分对第二部分也起了一个引导的作用。第二章是嵌段共聚物的定义以及它们与共混聚合物、无规共聚物和接枝共聚物等“杂化”聚合物的比较。第三章描述可能形成嵌段共聚物的各种链段序列结构。第四章是综合和比较 (a) 应用于嵌段共聚物的各种合成方法，(b) 嵌段共聚物结构的表征方法和 (c) 这些体系所表现的物理性能。此外，在这一章里，对某些市场上销售的嵌段共聚物也进行了讨论。最后，这一章还指明了某些嵌段共聚物工艺上将出现的问题以启发读者进一步思考，并集中注意某些尚待解决的重要问题。

第二部分详细讨论了文献中提到的各种嵌段共聚物的合成、表征和性能。第二部分的三章是按照嵌段共聚物的链段序列结构来分类的，即五、六、七章依次讨论 A-B，A-B-A 和 $(A-B)_n$ 结构。在每一章中，根据化学组成再度将共聚物分成亚类。

特定的嵌段共聚物，可在总目录中相应的结构标题下查到。在

涉及含杂原子链段的那些章节的编排上,采用带有若干任意选定的下列顺序:聚硅氧烷>聚碳酸酯>聚氨酯>聚酰胺>聚酯>聚醚>聚烯。某一特定的嵌段共聚物,常可按排列顺序在前的章节中查阅到,例如:聚硅氧烷-聚碳酸酯体系,是在聚硅氧烷章节中叙述,而不是在聚碳酸酯节中叙述。但是由于很难完全严格地按照上述规则,因此,最可靠的方法是同时查阅这二种链段所在的章节。

本书中所引用的参考文献,包括出版物和专利。重点放在出版物上,在这里,经常挑选更多的基础性文章以便对重要的论点加以深入的讨论和阐明。在第二部分的五、六、七章中引用了本书中的大多数的文献。第一部分(二、三、四章)所指的参考文献,通常需要读者在第二部分的相应的章节中去查阅。除了正文中所引用的文献外,还把五、六、七章中的那些参考文献汇集成文献目录表。各个文献号码的字首用来指明节目。例如文献 C15,是指本章中 C 节第 15 号文献。在每一章后面有各节文献的总目录。另外,在第二部分的后面,还提供了增补的文献。

在第二部分中,试图提供 (a) 关于所有已报道的、特定的嵌段共聚物结构论文的完整汇编, (b) 研究工作者提出的主要结论的讨论(有些还附有评论), (c) 一个实用的有关各种结构文献的汇编,以便从事更深入的研究。但是,尽管如此,除非要对某一论点进行阐明外,并没有对有关表征和性能的数据(例如,分子量、特性粘度、熔点)作详细对比,这是由于已有的数据在幅度和深度上存在着各种差异的必然结果。在许多情况下,缺乏表征和性能数据,或者不能将这个文献中的数据与另一个文献中的数据作有意义的比较,是因为它们是用不同的方法测定的。此外,在许多情况中,性能来自被假设而未经充分证明结构的样品。因此,照惯例来引用详细数据是很累赘的,而且没有什么意义。但对于那些需要寻找这类数据的人,本书为他们提供了原始参考文献的来源。

国际理论与应用化学联合会 (IUPAC) 尚未对嵌段共聚物制定统一的命名法,因此,为了便于阅读,我们决定采用一套非正式

的命名体系。在许多情况下,冠字“poly”(聚)省略了,例如把聚苯乙烯-聚丁二烯嵌段共聚物中的“聚”省略了,写成苯乙烯-丁二烯或更简化为“SB”。但这样的省略只有在上下文中缩写的意义很明显时才采用。

另外,为了简化,决定缩减有关聚合物化学和聚合物表征方法的讨论,这些是所有大分子体系能普遍应用的。这里,我们假定读者具有高分子科学的一般知识,所以,我们希望能集中更多的注意力于嵌段共聚物所特有的下列几个方面,(a)特别适宜于嵌段共聚物结构的合成化学,(b)对于表征它们特别有用的分析工具和(c)可以获得的特殊的物理性能。

参 考 文 献

1. Burlant, W. J., and Hoffman, A. S., "Block and Graft Copolymers." Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1960.
2. Ceresa, R. J., "Block and Graft Copolymers." Butterworth, London, 1962.
3. Ceresa, R. J., *Encycl. Polym. Sci. Technol.* **2**, 485 (1964); *C.A.* **65**, 4037e (1966).
4. Moacanin, J., Holden, G., and Tschoegl, N. W., eds., "Block Copolymers." Wiley (Interscience), New York, 1969.
5. Aggarwal, S. L., ed., "Block Copolymers." Plenum, New York, 1970.
6. Molau, G. E., ed., "Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers." Plenum, New York, 1971.
7. Burke, J. J., and V. Weiss, eds., "Block and Graft Copolymers." Syracuse Univ. Press, Syracuse, New York, 1973.
8. Allport, D. C., and Janes, W. H., eds., "Block Copolymers." Appl. Sci. Publ. Ltd., Barking, England, 1973; Halsted, New York, 1973.
9. Ceresa, R. J., ed., "Block and Graft Copolymerization." Wiley, New York, 1973.
10. Sperling, L. H., ed., "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks." Plenum, New York, 1974.

第一部分 概 论

第二章 杂交聚合物

A. 绪言

近四五十年以来，已工业化的高分子材料，其品种之繁多确实惊人。然而，尽管材料科学家能得到大量产品，但要满足特定的应用目的，则尚有困难。即使是工程设计专家，要按价格和性能来选择最佳材料，也会遇到困难。加之迄今为止，工业上最常用的聚合物都是均聚物，而复杂的尖端技术对材料综合性能的要求与日俱增，这些性能决非简单的均聚物所能具有的。正由于这种需要，才兴起了制备“杂交”聚合物的某些方法。

制备“杂交”聚合物的途径主要有两条。第一条途径，也是最简单的，是将两种聚合物进行物理共混。第二条常用的途径是化学共混，也就是合成共聚物。后者尚能进一步分为无规共聚、交替共聚、接枝共聚和嵌段共聚。此外，还有一类不常用的杂交聚合物类型，称之为相互穿透网 (interpenetrating network)^[A1]。它含有一种或多种热固性树脂。以上这些杂交聚合物，很多除了兼有它们各组分的各种性能外，还往往表现出独特的、未曾料到的性能。

本章的宗旨之一是扼要讨论物理共混物、无规共聚物、交替共聚物以及接枝共聚物所能达到的性能，每一种都将举例说明。第二个目的是从通用材料的角度，将这些杂交聚合物和嵌段共聚物作一比较。因此，总的目的是企图说明，嵌段共聚物和其它类型的杂交聚合物相比，更为重要也更有发展前途。这一章将是本书各章的绪言。在其它各章中将分别讨论各种类型的嵌段共聚物。

B. 物理共混物

从制备角度而言,将两种或两种以上聚合物进行物理共混,是制备杂交聚合物最为直接和灵便的方法。在多数情况下,也是最经济的方法。许多市场上能买到的产品,是两种硬的聚合物或是两种弹性聚合物的共混物,或是这两种类型结合起来,即由一硬-软聚合物所组成的共混物。由于由晶型聚合物组成的共混物比无定型共混物复杂得多,而且也更不清楚,加上它们已超出了本书简短篇幅的范围,因此,讨论仅限于无定型共混物。

物理共混物的性能和应用,主要取决于组分的相容性程度。大多数无定型物理共混物是高度不相容的^[B1-B10],只有极少数几对无定型聚合物是热力学相容的,也就是说真正相互溶解的。中间状态的共混物也有存在,它们多半是通过无规共聚物,而不是均聚物,进行共混,以使组分更为匹配。这类体系可称之为“力学相容体系 (mechanically compatible)^[B11, B12]”。现将这几类共混物的特点分述如下。

1. 不相容共混物

上面已提到,高分子量聚合物进行共混,常常基本上不相容。聚苯乙烯-聚丁二烯,聚丁二烯-苯乙烯/丁二烯橡胶(即丁苯橡胶)和聚砜-聚二甲基硅氧烷体系是这类共混物的例子。在它们的稀溶液以及固态或熔体中均可观察到这种不相容性。不相容性是由众所周知的自由能的改变(ΔG)决定的^[B13]。 ΔG 可由下式表示^[B13]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

由于聚合物的分子量高,它们只有极小的混合熵(ΔS)。因此,即使混合时吸热生成正的热焓(ΔH)非常小,也足以产生正的自由能,从而造成不相容性(即聚合物-聚合物相互不溶解性)。

各共混组分的不相容性,提供了一种使各组分聚集为分离相的驱动力。这类两相形态体系是一种粗糙的分散体系。在这些体系中,质点通常是(a)大的(b)不均匀的(c)以相间粘附性(inte-