

文章编号: 1000-4556(2008)02-0165-11

聚苯乙烯-聚丁二烯嵌段共聚物 的固体 NMR 研究

付维贵¹, 李宝会¹, 林 海², 孙平川^{2*}, 丁大同¹, 金庆华¹

(1. 南开大学 物理学院, 天津 300071;

2. 南开大学 功能高分子材料教育部重点实验室 高分子化学研究所, 天津 300071)

摘 要: 采用我们前期发展的测定多相高聚物中界面相厚度及相区尺寸的 NMR 新方法对两种不同嵌段结构的聚苯乙烯-聚丁二烯嵌段共聚物进行了研究, 并与关于界面相厚度的高分子物理理论结果进行对比. 该 NMR 方法采用偶极滤波-自旋扩散技术分别测定非界面相的柔性区与界面相中质子的百分含量, 然后根据界面相与柔性相的几何关系计算界面相厚度. 研究结果表明这两种嵌段共聚物具有几乎相同的界面相厚度, 该结果与 Helfand 等人关于多相高聚物中界面相厚度的自洽场理论预言基本符合.

关键词: 固体 NMR; 嵌段共聚物; 界面相; 相区尺寸

中图分类号: O482.53 **文献标识码:** A

具有纳米结构的多相高聚物一直是高分子科学中引人注目的重要研究领域, 它包括嵌段共聚物、聚合物共混物及聚合物/无机纳米杂化材料等, 由于其复杂的凝聚态结构及独特的物理化学性能, 在基础和应用研究领域倍受关注. 这类体系中不同高分子链间的相容性、界面相及相区尺寸的定量表征等问题一直是高分子物理学家面临的具有挑战性的课题. 多相高聚物中有理想相分离的结构通常很少, 一般都具有界面相, 例如在聚乙烯的结晶-非晶区之间存在着一个约 1 nm 的界面相厚度^[1,2]. 界面相是体系中完全不同的一个独立相态, 由于它对材料的性能影响很大, 所以阐明多相高聚物中界面相组成、含量及其尺寸, 并建立界面与性能的关系具有重要的意义. 对于由刚性和柔性组分

收稿日期: 2007-07-03; 收修改稿日期: 2007-10-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20374031).

作者简介: 付维贵(1980-), 女, 天津人, 博士, 从事凝聚态物理的研究. * 通讯联系人: 孙平川, 电话: 022-23508171,

E-mail: spclbh@nankai.edu.cn.

组成的多相聚合物,利用共混物在界面相中分子运动的非均匀性,采用质子偶极滤波自旋扩散实验^[3]可以测定多相聚合物中的界面相厚度和相区尺寸.嵌段共聚物是分子结构规整聚合物中研究最多、应用最广的一类聚合物,它们不仅在聚合物改性等方面有特殊的用途,在新型聚合物材料开发方面也具有重要的意义.固体 NMR 技术是阐明高分子多尺度的复杂凝聚态结构及动力学的有力工具,在分子科学研究领域已经得到广泛的应用^[3-5].我们前期发展了用质子偶极滤波-自旋扩散技术测定多相高聚物中界面相厚度及相区尺寸的 NMR 新方法,并利用该技术对刚性/柔性聚合物共混物在界面相中分子运动的非均匀性进行了研究,阐明了不同热固性聚合物共混物中界面相的结构与相分离行为^[6,7].本文以聚苯乙烯-聚丁二烯(PS-PB)双嵌段共聚物和聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(PS-PB-PS)三嵌段共聚物为研究对象,利用质子偶极滤波-自旋扩散方法对其界面相厚度及相区尺寸进行研究,进而根据 NMR 实验定量测定界面相厚度的结果,与 Helfand^[8]等人关于多相高聚物的自洽场理论进行比较.

1 实验部分

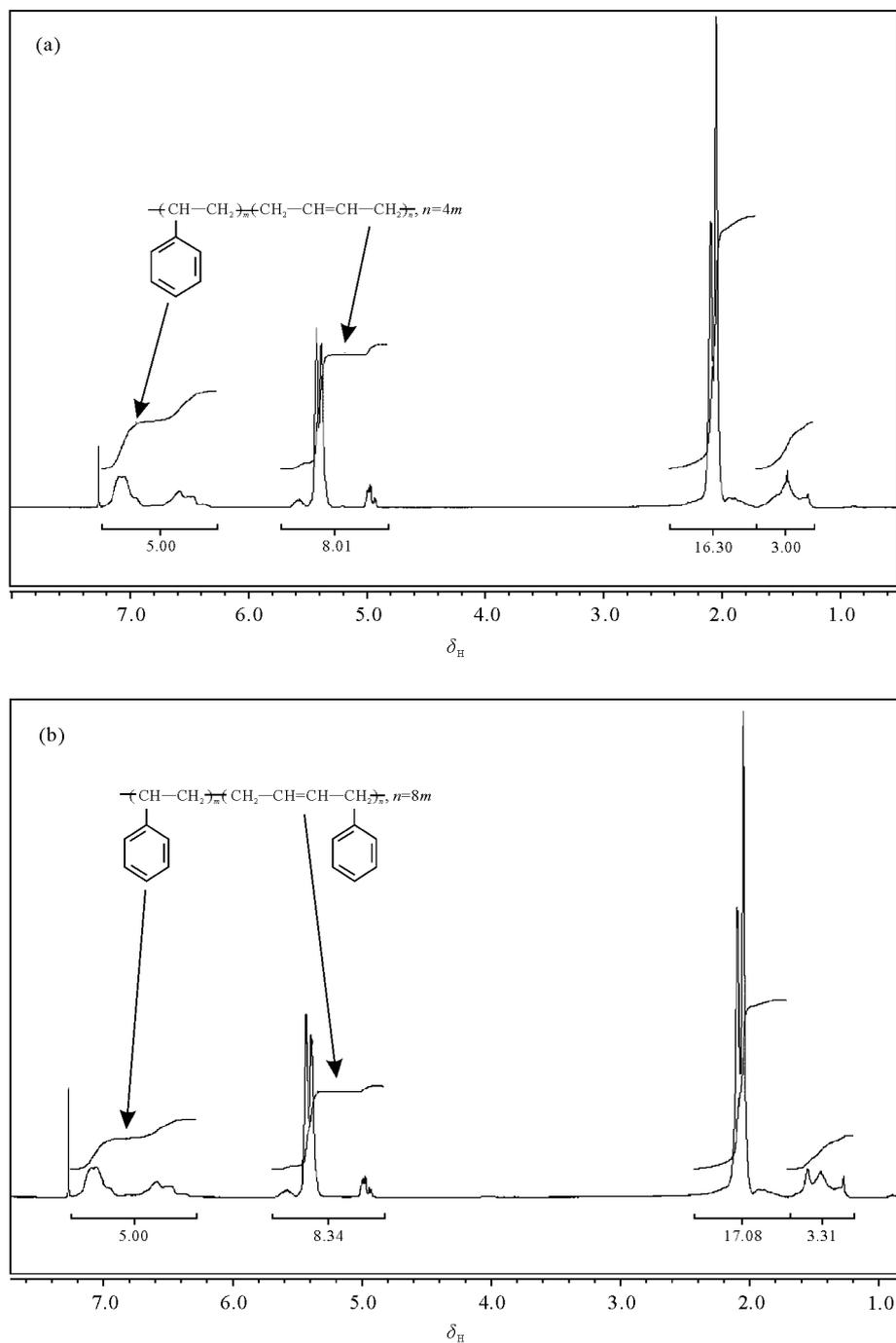
双嵌段共聚物聚苯乙烯-聚丁二烯(PS-PB)分子量为 73 930,三嵌段共聚物聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(PS-PB-PS)分子量为 140 000,两个样品具有相同的 PS 质量百分含量(32.5%),均购置于 Aldrich 公司.

我们首先用液体¹H NMR 实验表征了样品的化学组成,采用氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂,实验结果如图 1(a)和(b)所示. PS 嵌段中苯环上质子的化学位移出现在 δ 6.2~7.3, PB 嵌段中碳-碳双键(C=C)上的质子的化学位移为 δ 4.8~5.7. 根据不同化学基团的积分面积之比,可得到 PS-PB 和 PS-PB-PS 的嵌段比分别为 1:4 和 1:8:1. 固体 NMR 实验所需样品,经 120 °C 真空退火 10 小时后进行实验分析. 核磁共振实验测试在 Varian UNITYplus-400 核磁共振波谱仪上进行,采用直径为 5 mm 的 CP/MAS 探头,所有的实验均在 25 °C 室温下进行. 质子自旋-晶格弛豫时间(T_1)的测定采用反转-恢复法脉冲序列. 偶极滤波和质子自旋扩散实验脉冲序列(图 2a, b)中的 90°脉冲宽度为 4.6 μ s, 偶极滤波脉冲间隔时间 $\tau=15 \mu$ s, 自旋扩散混合时间 t_m 为 0~500 ms.

2 结果和讨论

2.1 动力学不均匀性的质子偶极滤波表征

Spiess 等人提出了目前广泛使用的偶极滤波多脉冲实验技术,它适用于研究具有刚性和柔性链段的多相聚合物中分子运动的非均匀性及聚合物共混物间的相容性,结合自旋扩散还可以定量测定多相聚合物中的界面相厚度及相区的尺寸^[3,9,10]. 另外,在较强的偶极滤波条件下,它可有效提高¹H 谱的分辨率,从而提供有关微观结构的详细信息. 具有 12 脉冲的偶极滤波实验脉冲序列如图 2(a)所示,对于具有刚性和柔性链段的多相聚合物,根据不同组分自旋-自旋弛豫时间(T_2)的不同,当增大偶极滤波强度时(图 2a 中 12 脉冲循环的次数 N_{cycle}),来自于刚性链段的信号由于 T_2 很短而逐渐被压制掉,而 T_2 较长的柔性链段信号被保留下来. 体系中质子的信号强度随偶极滤波强度的变化的规律将提供体系中分子运动非均匀性的详细信息. 尽管偶极滤波与 Goldman-Shen^[11]脉

图 1 嵌段共聚物(a) PS-PB, (b) PS-PB-PS 在 CDCl_3 中的 ^1H NMR 谱Fig. 1 ^1H NMR spectra of (a) PS-PB and (b) PS-PB-PS in CDCl_3

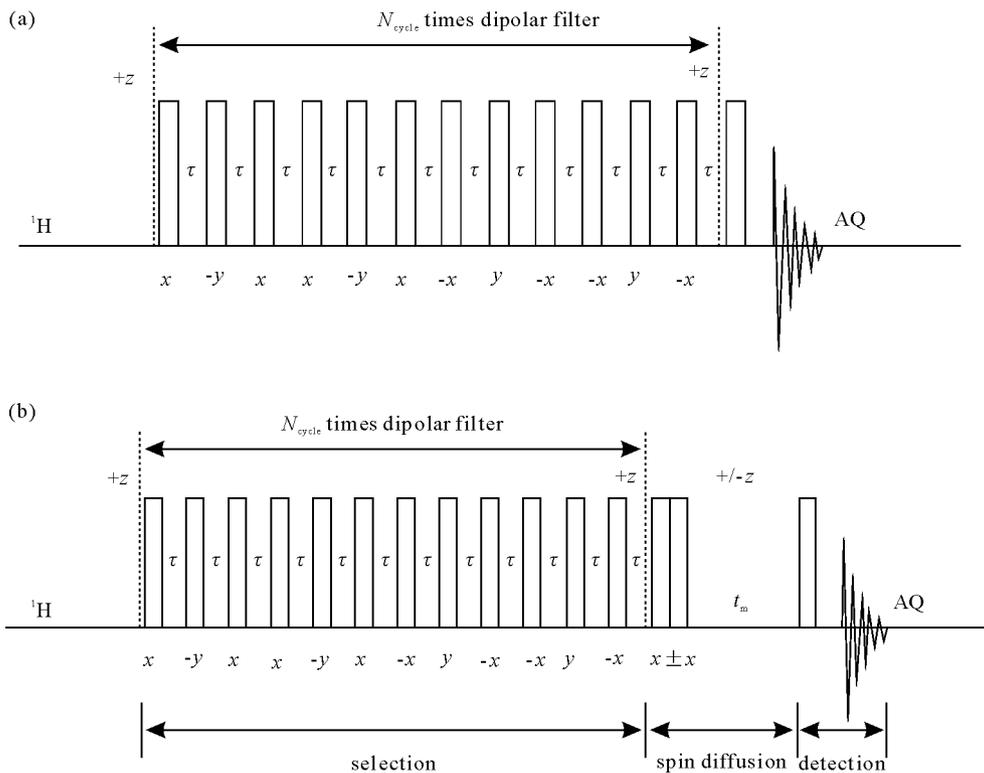


图 2 (a) 十二脉冲偶极滤波实验脉冲序列; (b) ^1H 偶极滤波-自旋扩散实验脉冲序列
 Fig. 2 (a) Pulse sequence with a 12-pulse dipolar filter for ^1H dipolar filter experiment;
 (b) Pulse sequence for ^1H spin-diffusion measurement

冲具有类似的柔性相选择功能,但偶极滤波脉冲在对包含界面相在内的相区质子选择中具有更大的灵活性。

嵌段共聚物 PS-PB 和 PS-PB-PS 在不同偶极滤波强度下的 ^1H 静态 NMR 谱如图 3 (a)和(b)所示.从图中可以看出,在未使用偶极滤波即 $N_{\text{cycle}}=0$ 时,相对“运动快”和“运动慢”的 PB 和 PS 组分均显示,其中位于 δ 5.3 和 δ 2.3 处的双峰为大量的柔性 PB 链中双键质子和脂肪链上质子的信号,强度低的刚性 PS 宽峰被包埋在 PB 峰的底部无法分辨.随偶极滤波强度的增大,处于刚性区域的 PS 及界面相中的具有较短 T_2 的 PB 信号被逐渐滤除,从而使信号的分辨率逐渐提高,在强偶极滤波 ($N_{\text{cycle}}>9$) 条件下得到的信号是分子运动较快的 PB 信号.可见,偶极滤波在研究聚合物共混物的分子运动非均匀性、界面的组成及相容性上是一种简捷有效的手段。

2.2 质子偶极滤波-自旋扩散实验测定界面相厚度和相区尺寸^[12]

利用如图 2(b)所示的偶极滤波-自旋扩散脉冲序列可进行自旋扩散实验.在偶极滤波后,刚性聚合物链段的信号首先被抑制掉,柔性链段的信号被保留,以建立初始磁化矢量.为了消除 T_1 的影响,在偶极滤波后立即加一对具有 0° 和 $(0^\circ/180^\circ)$ 相位的 90° 组合脉冲,使得信号强度与纵向弛豫时间 T_1 呈简单的指数衰减关系,在后续的数据处理中将积分强度乘以 $\exp(t_m/T_1)$ 消除在自旋扩散期间 (t_m) 内自旋-晶格弛豫过程 (T_1) 的影响。

在接下来的混合期(t_m)中, 柔性区域质子的磁化矢量开始通过自旋扩散过程向邻近刚性区域的质子传递, 由于自旋扩散速率与核间距有关, 这一实验可以使我们获得聚合物共混体系中结构及运动非均匀性的信息. 最后一步为检测期, 即通过直接检测 ^1H 来实现, 由质子自旋扩散信号强度的变化就可以检测出相区尺寸的大小.

包含刚性及柔性组分的多相聚合物在界面相中不同区域的分子运动具有非均匀性, 我们在前期的工作中利用这一特性发展了采用质子偶极滤波-自旋扩散技术测定多相聚合物中的界面相厚度的 NMR 新方法, 下面简单介绍一下该方法的原理. 图 4(a) 为一个典型的质子偶极滤波-自旋扩散衰减曲线示意图, 它可以测定两个重要的参数: 平衡特征混合时间及选择组分的质子含量. 前者用于测定相区尺寸, 而后者可用于测定界面相的厚度. 图 4(b) 显示了选择组分的质子含量随偶极滤波强度的变化关系. 根据柔性聚合物链段在界面相中分子运动的非均匀性梯度, 随着滤波强度

增大我们可选择包含部分或不包含界面相的不同区域, 根据自旋扩散衰减曲线的最后平衡值可以确定界面相的厚度并区分体系中不同的相分离结构. 在这里纵坐标代表随着滤波强度的增加所选择(或剩余)的柔性聚合物区域所占质子百分含量. 在很强的滤波强度(如 $N_{\text{cycle}}=10$)下, 自旋扩散曲线将达到一个平衡值 f_m , 这一最终的平衡值代表了不包含界面相的柔性区域的质子百分含量, 根据样品的组成或液体 NMR 测量可以确定样品中柔性相的质子化学计量百分含量($f_m + f_i$), 由最终的平衡值与柔性相的质子化学计量百分含量的差值, 可以定量确定界面层所占的质子百分含量 f_i . 最后的平衡值 f_m 对于确定共混体系相分离类型及界面尺寸的大小和界面组成具有非常重要的意义. 对于弱分离体系(blend A), 给一个强滤波强度后的最后平衡值必然要远比计量的质子含量值要小, 这个差值(f_i)是界面相中质子的含量. 在对于强分离体系(blend B), f_i 值很小, 最后的平衡值近似等于化学计量值, 因此根据自旋扩散实验我们还可以确定多相聚合物不同的相分离行为. 综上所述, 采用图 4(b) 所示的偶极滤波-自旋扩散实验方法来表征多相聚合物具有如下的优点: (1) 图中直接反映了不同相区的质子百分含量及界面相的组成, 特别是可直接确定界面相的含量; (2) 可分辨多相聚合物是强相分离还是弱相分离; (3) 获得从刚性区域、界面相到柔性区域的动力学非均匀性变化特性.

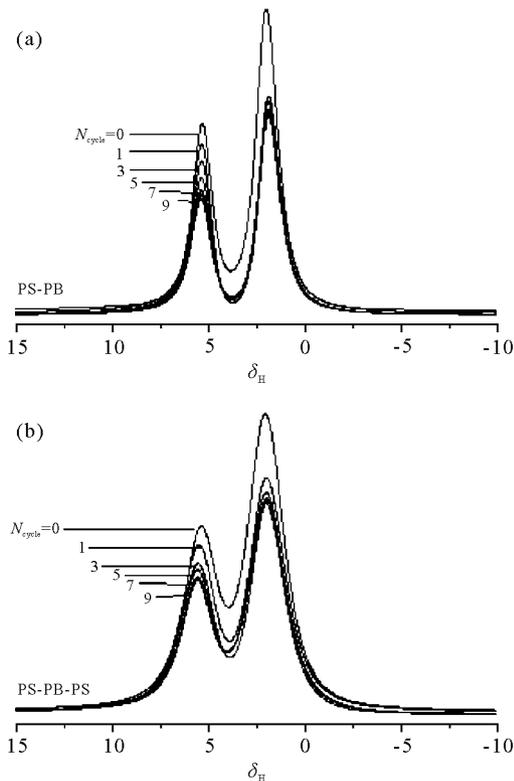


图 3 ^1H 静态偶极滤波图: (a) PS-PB; (b) PS-PB-PS
Fig. 3 Effect of dipolar filter strength on the ^1H static spectra of (a) PS-PB and (b) PS-PB-PS. The filter strength is increased by increasing N_{cycle} in dipolar filter pulse sequence as shown in Fig. 2(a)

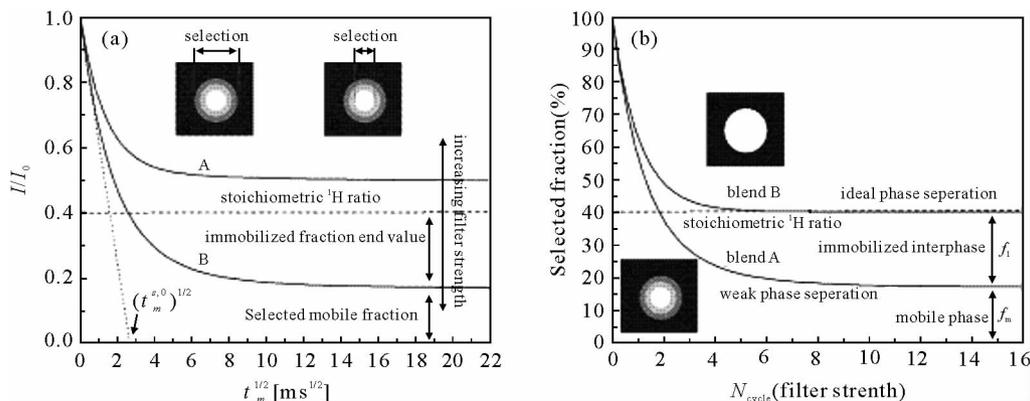


图 4 (a) 不同偶极滤波强度下自旋扩散信号强度随自旋扩散时间的变化规律, 曲线的平衡值代表偶极滤波所选择组分的质子含量; (b) 选择组分的质子含量(偶极滤波-自旋扩散曲线的平衡值)随偶极滤波强度(N_{cycle})增加的变化规律。

Fig. 4 (a) Schematic spin-diffusion curves showing the significance of the end (plateau) value and the effect of different dipolar filter strength. The end value of the spin-diffusion curve represents the selected fraction of protons in the blend. (b) Schematic curve of the selected fraction (end value) in spin-diffusion experiment with increasing filter strength (N_{cycle}).

通过图 4(b), 我们可以定量确定软组分区域质子含量及界面层中软组分区域所占的比例, f_m 和 f_i , 因此多相体系的界面层厚度可以通过下面的计算求出。图 5 显示了刚性相作为分散相的相区结构模型。假定各区域中质子的密度相等, 硬组分的体积为 V_r 、分散相的体积 V_{dis} (包括界面相和硬组分相区) 和体系总体积 V_{tot} 满足下列关系:

$$V_r = \frac{f_r}{f_i + f_r} V_{\text{dis}} = \frac{f_r}{2f_i + f_r} V_{\text{dis}}, \quad (1)$$

其中 $2f_i$ 、 f_r 分别为界面相区域和硬组分区域的质子含量, 且 $f_m + 2f_i + f_r = 1$, 可以计算出 f_r 数值。对于给定形貌的相区, 体积可按下式计算:

$$V = kd^p \quad (2)$$

p 代表立体维数: 层状结构 $p=1$, 无限长柱状 $p=2$, 不连续相(比如聚合物基质中球形胶粒) $p=3$ 。 $p=1$ 时指厚度, $p=2$ 或 3 时, d 为直径。 $p=1$ 或 2 时, 参数 k 指的是层状相和柱状相的截面积, $p=3$ 时 k 为常数 $\pi/6$ 。对于 V_{tip} 和 V_r , k 值保持不变。如果用 d_r , d_{dis} 和 d'_{dis} 分别表示刚性区域、分散相区域和包含刚性相及所有界面层的区域的尺寸, 根据上述公式及图 5 的几何关系, 我们可以得出:

$$d_{\text{tip}} = (d'_{\text{dis}} - d_r)/2 = \left(\sqrt[3]{1 + \frac{f_i}{f_i + f_r}} - \sqrt[3]{1 - \frac{f_i}{f_i + f_r}} \right) \times d_{\text{dis}}/2 \quad (3)$$

对 A/B 两相体系(B 为刚性分散相), 若 $f_A = f_i + f_m$, $f_B = f_i + f_r$ 分别为 A 相和 B 相的化学计量体积分数, $t_m^{s,0}$ 为以 A 相为自旋扩散源的自旋扩散平衡特征时间, 可通过下式计算刚性相的尺寸^[9]

$$d_{\text{dis}} = f_B/f_A \times \epsilon \times \sqrt{4D_{\text{eff}} t_m^{s,0}/\pi} \quad (4)$$

通过如图 4 所示的自旋扩散实验曲线的几个初始点的直线延长线与 X 轴的交点得到 $(t_m^{s,0})^{1/2}$; 对 A/B 两相聚合物的有效扩散系数 D_{eff} 可通过如下公式计算:

$$\sqrt{D_{\text{eff}}} = \frac{2 \sqrt{D_A D_B}}{(\rho_A^H / \rho_B^H) \sqrt{D_A} + \sqrt{D_B}} \quad (5)$$

其中 D_A 和 D_B 分别为柔性相和刚性相的质子自旋扩散系数。

采用上述公式(3)计算多相高聚物界面相厚度有如下明显的优点:(1) 由于 f_m , f_i 的测定与自旋扩散系数无关, 因此与自旋扩散系数测定的方法和模型无关, 测定结果具有较高精度;(2) 与 ^{13}C 间接检测自旋扩散的方法相比, 直接检测质子信号有很高的实验精度, 因此可以在很短时间内完成界面相厚度的测定。(3) 上述公式也适合于直接计算半结晶性聚合物中的界面层厚度, 其化学计量质子百分比($f_i + f_m$)可以通过 NMR($^{13}\text{C}/^1\text{H}$ 谱方法)或 DSC 测定的结晶度来求出。

关于多相聚聚合物的界面相厚度已经有比较成熟的高分子物理理论模型, 基于 Helfand 等人^[8]的自洽场理论(SCFT), 多相聚聚合物的界面相厚度与两组分链段间的热力学相互作用参数 χ 的关系可以表达为:

$$d_{\text{itp}} = \frac{2b}{(6\chi)^{0.5}} \quad (6)$$

其中 b 为统计链长(聚合物单体有效长度), 一般为 0.8 nm, 在不同的多相聚合物体系中, 根据 NMR 测定的界面相厚度的实验结果, 可以对上述的高分子物理理论加以验证并提供有力的实验支持。以聚苯乙烯-聚丁二烯嵌段共聚物为例, χ 值为 0.03~0.06 时, 根据 Helfand 理论公式(6)计算的界面相厚度约为 2.7~3.8 nm。若已知界面相厚度结合理论公式(6)也可以定量求出多相聚合物链段间的热力学相互作用参数 χ 。下面我们将通过偶极滤波-自旋扩散 NMR 实验对该聚合物界面厚度的进行测定, 并与 Helfand 的理论计算结果比较。

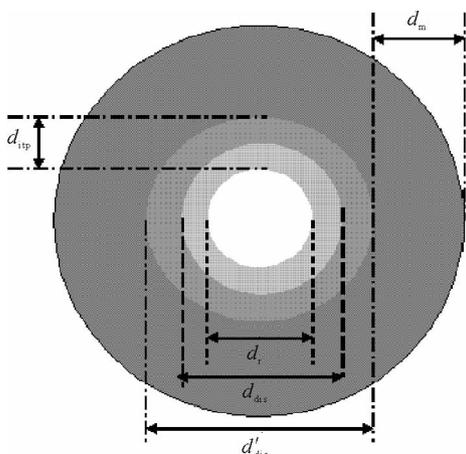


图 5 球状相结构中包含界面相的几何关系图
Fig. 5 Schematic diagram of the relationship of d_m , d_{dis} , and d_{itp} for a sphere ($p=3$) domain

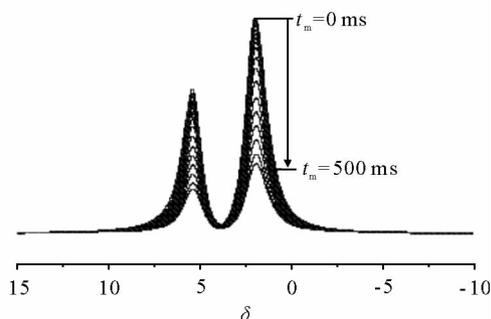


图 6 PS-PB 双嵌段共聚物在不同自旋扩散时间($t_m=0 \sim 500$ ms)下的自旋扩散谱
Fig. 6 Static spin-diffusion spectrum of PS-PB

如图 6 所示, 静态下 PS-PB 样品的自旋扩散谱图, 自旋扩散时间 t_m 为 0~500 ms。PS-PB 和 PS-PB-PS 嵌段共聚物的自旋扩散实验结果如图 7 所示, 其中(a)和(b)分别为两种嵌段共聚物随滤波强度增加的自旋扩散曲线, (c)和(d)分别为选择组分的质子含量

随偶极滤波强度的变化. 自旋扩散曲线根据 Spiess 等人所提出的理论进行分析^[13]. 因为在 $t_m=0$ 时的实验有多量子相干存在, 该时间的信号强度不能直接测得. 然而对于短的混合时间 ($1 \text{ ms} < t_m < 20 \text{ ms}$), 将自旋扩散曲线数据点做出线性拟合后, $t_m=0$ 的信号强度可以通过该直线的延长线与纵轴的交点获得. 为了消除自旋扩散过程中纵向弛豫的影响, 数据处理中可通过将信号强度乘以 $\exp(t_m/T_1)$ 进行校正. 当滤波强度足够大 ($N_{\text{cycle}} > 9$) 时, 平衡值保持不变. 结合图 8(a) 和 (b) 所示的自旋扩散曲线, 滤波强度足够大时, PS-PB 和 PS-PB-PS 平衡值 f_m 均为 69%, 且小于样品中 PB 的质子化学计量比 (75%), 上述实验结果表明在这两种不同嵌段结构的嵌段共聚物中均存在一定厚度的界面相.

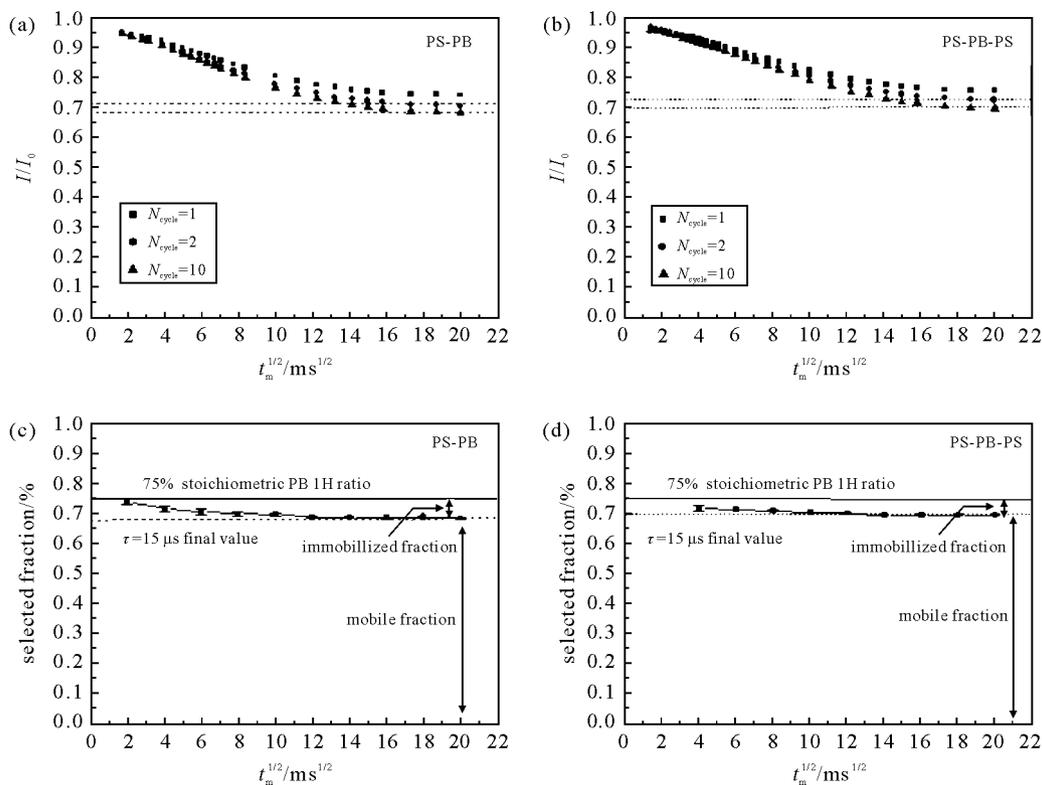


图 7 不同偶极滤波强度 (N_{cycle}) 下的静态自旋扩散曲线 (a) PS-PB; (b) PS-PB-PS. 选择质子百分含量随偶极滤波强度 (N_{cycle}) 的变化 (c) PS-PB; (d) PS-PB-PS

Fig. 7 Static spin-diffusion curves for (a) PS-PB and (b) PS-PB-PS at different dipolar filter strengths (N_{cycle}). Selected fraction as the function of filter strength for (c) PS-PB and (d) PS-PB-PS

由嵌段共聚物中 PS 嵌段的质量百分含量为 32.5%, 其体积分数 f_{PS} 为 31.8%; 结合嵌段共聚物相分离的高分子物理理论可判断两样品的微观相结构应该是 PS 呈球状相分布在 PB 基质中^[13], 因此公式 (3, 4) 中的 p 和 ϵ 的值为 3. 由不同相区内的质子密度和自旋扩散系数等参数可计算分散相尺寸和界面厚度, 计算所用参数及结果列于表 1.

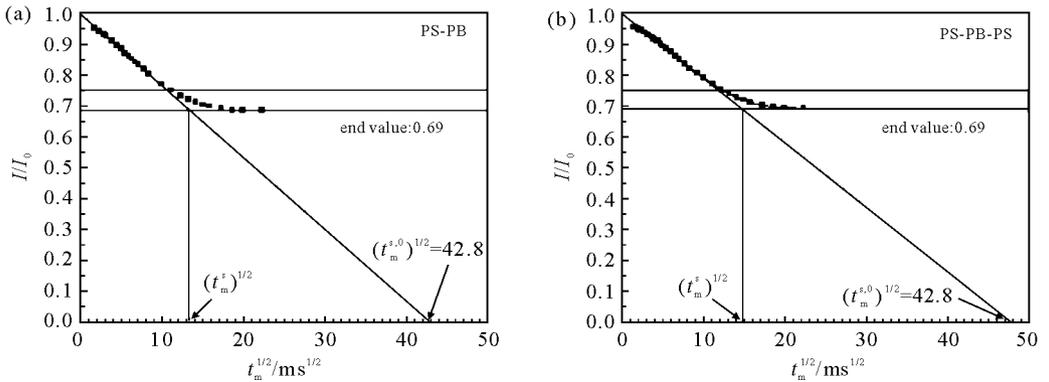


图 8 ^1H 静态自旋扩散曲线图 (a) PS-PB; (b) PS-PB-PS ($N_{\text{cycle}} = 10$)

Fig. 8 Spin-diffusion curves, plotted as the normalized intensity I/I_0 against the square root of the mixing time t_m for (a) PS-PB and (b) PS-PB-PS with $N_{\text{cycle}} = 10$

表 1 相区尺寸、界面厚度及计算所需参数

Table 1 Calculated domain size (d_{dis}), interphase thickness (d_{ip}) and used parameters

Samples	$\rho_{\text{PS}}^{\text{H}}$ (g/cm^3)	$\rho_{\text{PB}}^{\text{H}}$ (g/cm^3)	D_{PS} ($\text{nm}^2/\text{s}^{-1}$)	D_{PB} ($\text{nm}^2/\text{s}^{-1}$)	T_1 (s)	$(t_m^{s,0})^{1/2}$ ($\text{ms}^{1/2}$)	d_{dis} (nm)	d_{ip} (nm)
PS-PB	0.081	0.112	0.8	0.16	0.62	42.8	24.6	2.0
PS-PB-PS					0.60	48.0	26.1	2.1

$\rho_{\text{PS}}^{\text{H}}$, $\rho_{\text{PB}}^{\text{H}}$: PS 和 PB 中的质子密度; D_{PS} , D_{PB} : PS 和 PB 嵌段共聚物中的质子自旋扩散系数^[14, 15]; $t_m^{s,0}$: 自旋扩散特征时间; T_1 : 质子自旋-晶格弛豫时间; d_{dis} : 分散相尺寸; d_{ip} : 界面相厚度.

从表 1 所列实验结果可以看出, 随嵌段共聚物中嵌段比的增加, 相区尺度从 24.6 nm 增加到 26.1 nm, 而两者的界面相厚度(2.0 和 2.1 nm)近似相同. 上述 NMR 方法测定的界面层厚度变化规律与 Helfand 等人对界面层厚度的自洽场理论预言结果基本一致.

3 结论

利用质子偶极滤波自旋扩散技术对含有相同化学组成、不同嵌段结构的嵌段共聚物的界面厚度和相区尺寸进行了 NMR 表征. 研究结果表明 PS-PB 双嵌段共聚物和 PS-PB-PS 三嵌段共聚物中分散相的相区尺寸分别 24.6 和 26.1 nm, 即随嵌段比的增加相区尺寸有所增加; 而二者的界面相厚度几乎相同, 约为 2.0 nm, 该结果与 Helfand 等人对界面层厚度的自洽场理论预言基本符合. 本工作表明固体 NMR 技术不仅可以有效地表征多相高聚物中的界面相, 结合自洽场理论还可以定量求出多相聚合物链段间的热力学相互作用参数 χ , 从而为高分子物理理论的检验和多相高聚物新材料的开发提供重要的实验依据.

参考文献:

- [1] Paul D R, Bucknall C B. Polymer blends: formulation & performance[M]. Jing-hua etc (Transfer). Peking: Science Press, 2004.
- [2] Yin Jing-hua (殷敬华), Mo Zhi-shen (莫志深). Modern Polymer Physics (现代高分子物理学)[M]. Peking(北京): Science Press(科学出版社), 2001.
- [3] Landfester K, Spiess H W. Characterization of interphases in core-shell latexes by solid-state NMR[J]. Acta Polym., 1998, 49: 451-464.
- [4] Wu Guo-lin(伍国琳), Sun Ping-chuan(孙平川), Zhang Guo-lin(张国林), *et al.* Structure of a MPEG-b-PLA diblock copolymer in its solid phase studied by solid-state NMR(采用固体 NMR 研究 MPEG-b-PLA 双嵌段共聚物的固态相区结构)[J]. Chinese J Magn Reson (波谱学杂志), 2003, 20(1): 1-7.
- [5] Zhang Lei(张磊), Yang Guang(杨光), Chen Qun(陈群). Influence of CP time on intermolecular cross polarization in the composite of poly(Ethylene Oxide) and fullerene(交叉极化时间对分子间交叉极化的影响的研究)[J]. Chinese J Magn Reson (波谱学杂志), 2005, 22(3): 245-251.
- [6] Sun P C, Dang Q Q, Li B H, *et al.* Mobility, miscibility, and microdomain structure in nanostructured thermoset blends of epoxy resin and amphiphilic poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) triblock copolymers characterized by solid-state NMR[J]. Macromolecules, 2005, 38: 5 654-5 667.
- [7] Li Xin-juan(李新娟), Dang Qin-qin(党琴琴), Lin Hai(林海), *et al.* High resolution solid NMR characterization of the miscibility and region mobility for unsaturated polyester resin and amphiphilic poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) triblock copolymer(高分辨固体 NMR 研究不饱和聚酯/聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇三嵌段共聚物混体系的相容性及局域分子运动)[J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2006, 4: 636-639.
- [8] Helfand E, Tagami Y. Theory of the interface between immiscible polymers. II[J]. J Chem Phys, 1972, 56: 3 592-3 601.
- [9] Clauss J, Schmidt-Rohr K, Spiess H. Determination of domain sizes in heterogeneous polymers by solid-state NMR[J]. Acta Polym, 1993, 44: 1-17.
- [10] Egger N, Schmidt-Rohr K, Blumich B, *et al.* Solid-state NMR investigation of cationic polymerized epoxy resins[J]. Appl Polym Sci, 1992, 44: 289-295.
- [11] Goldman M, Shen L. Spin-spin relaxation in LaF₃[J]. Phys. Rev, 1966, 144: 321-331.
- [12] Dong Jian-hua(董建华). Frontier and development of polymer science(高分子科学前沿与进展)[M]. Peking(北京): Science Press(科学出版社), 2006.
- [13] Mansky P, Chaikin P. Monolayer films of diblock copolymer microdomains for nanolithographic applications [J]. J Mate Sci. 1995, 30: 1 987-1 992.
- [14] Nemoto N, Moriwake M, Odani H, *et al.* Shear creep studies of narrow-distribution poly(cis-isoprene)[J]. Macromolecules, 1971, 4: 215-219.
- [15] Mellinger F, Wilhelm M, Speiss H W. Calibration of H-1 NMR spin diffusion coefficients for mobile polymers through transverse relaxation measurements[J]. Macromolecules, 1999, 32(4): 4 686-4 691.

Solid-State NMR Investigation of PS-PB Block Copolymers

*FU Wei-gui*¹, *LI Bao-hui*¹, *LIN Hai*², *SUN Ping-chuan*^{2*},
*DING Da-tong*¹, *JIN Qing-hua*¹

(1. College of Physics; 2. Ministry of Education Key Laboratory of Functional Polymer Materials,
Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: In this paper, we report quantitative determination of interphase thickness and domain size in poly (styrene)-block-poly (butadiene) and poly (styrene)-block-poly (butadiene)-block-poly (styrene) copolymers (PS-PB and PS-PB-PS) by novel solid-state NMR methods developed recently in our group. It was found that the block copolymers having equal polystyrene (PS) weight fractions (32.5%) and different block structures have the same interphase thickness (d_{ip}). These experimental results were in agreement with theoretical prediction of the interphase thickness in polymer blends made by Helfand using SCFT theory.

Key words: solid-state NMR, block copolymer, interphase, domain size

* Corresponding author: Sun Ping-chuan, Tel: 022-23508171, E-mail: spclbh@nankai.edu.cn.