

聚(丙烯酸-co-甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯) 梳状高分子的侧链结晶行为*

孔祥明^{1**} 胡 斌² 曹恩祥¹ 郝向阳² 谢续明³

(¹ 清华大学土木工程系 结构工程与振动教育部重点实验室 北京 100084)

(² 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院 北京 100083) (³ 清华大学化学工程系 北京 100084)

摘 要 以不同分子量的甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(mPEG1000MA 或 mPEG2000MA)为大单体,与丙烯酸(AA)、甲基烯丙基磺酸钠(SMAS)等单体通过自由基聚合反应合成了一系列具有不同分子量、不同侧链长度、不同侧链密度的聚(丙烯酸-co-甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯)梳状高分子。用乌氏黏度计测定梳状高分子的特性黏数以表征其分子量大小。采用示差扫描量热法(DSC)测量梳状高分子中甲氧基聚乙二醇(mPEG)侧链的结晶温度和熔点。分析认为,当 mPEG1000MA 与 AA 共聚后,处于玻璃态的 PAA 主链对 mPEG 侧链的物理限制作用很大程度上影响了 mPEG 侧链的结晶行为。这种在受限环境中 mPEG 的结晶温度和结晶熔点均发生明显漂移,低于 PEG 在本体中的结晶。结晶温度和熔点的偏移受到主链长度、侧链疏密、侧链长度、磺酸侧基含量等诸多分子结构和组成因素的影响。研究结果表明:共聚物中侧链越稀疏,侧链结晶受限作用越明显;mPEG 侧链分子量越大,其结晶受到主链的限制作用越弱;在梳状高分子主链上引入磺酸侧基官能团后,侧链的结晶的受限程度增加,并且由于非晶侧链的增多,表现出明显的侧链玻璃化转变。

关键词 梳状高分子, 甲氧基聚乙二醇, 结晶温度, 结晶熔点, 受限

梳状高分子(comb-like polymer)是一类分子结构介于传统线型高分子(linear polymer)和树形(dendrimer)高分子之间的特殊高分子。梳状高分子中分子主链和侧链之间的相互作用及其结构特征导致其溶液流变学、结晶行为、力学性能等诸多物理行为均有别于典型的线型高分子^[1]。主链与侧链的相容性、亲疏水性、玻璃化转变、结晶性等会从多个层面影响到整个分子的运动行为、自组装过程及各种宏观性能。因此理解和认识梳状高分子中主、侧链的组成及结构与其基本物理行为的关系,具有重要的理论和实际意义。

随着建筑工业的巨大发展,聚羧酸高效减水剂作为第3代混凝土外加剂在我国悄然兴起。此类聚羧酸减水剂实际上就是以聚丙烯酸(或甲基丙烯酸)为主链、甲氧基聚乙二醇(mPEG)为侧链的梳状高分子水溶液。作用原理在于此类梳状高分子由于静电作用可以选择性地吸附在水泥颗粒表面,mPEG 侧链则在水相中伸展提供空间位阻作用,从而达到对水泥颗粒在水相中的稳定分散作用,亦即减水作用。由于巨大的应用背景,对于此类聚羧酸接枝聚乙二醇梳状高分子的合成、性

能表征、物理行为的研究又重新引起了人们的关注^[2~6]。聚乙二醇(PEG)或者聚氧乙烯(PEO)是具有较高结晶性的水溶性高分子材料,不少研究者对于它们的结晶行为展开了深入的研究^[7~10]。Buckley^[11]等研究了熔体中低分子量 PEO 的等温结晶和熔融行为,考察了 PEO 片晶的整数折叠及片晶增厚现象,从理论上导出了 PEO 的平衡熔点。Cheng^[12~18]等系统研究了熔体中低分子量 PEO 的结晶动力学,讨论了非整折叠片晶(NIF)的等温增厚/减薄过程,考察了分子量、端基、分子形状等因素对该过程的影响。Schultz^[19]等用 AFM 观察了熔体中生长的分子量 1×10^4 以上的 PEO 球晶的增长过程,并分析了结晶速率与球晶生长速率的关系。Ding^[20]等研究了溶液中 PEO 结晶的动力学及其影响因素。近年来,PEO 的受限结晶也是研究的热点之一。Zhu^[21]等研究了在 PEO-*b*-PS 的嵌段聚合物中,由于嵌段聚合物纳米尺度受限而导致的 PEO 晶体取向随结晶温度的变化。刘焘等^[4]则合成了一系列水溶性梳状接枝共聚物,采用示差扫描量热法(DSC)表征并分析了梳状接枝聚合物中不同侧链长度的 mPEG 的热

性能及其结晶情况。结果表明,侧链 mPEG 在这类受限条件下的结晶行为受到主链 PAA,mPEG 分子量等众多因素的影响,侧链越短,其玻璃化转变温度越高,结晶越难以进行。

在本研究组对聚羧酸减水剂的合成及应用性能深入研究的基础上,本文合成了一系列不同共聚比、不同侧链长度及主链中引入磺酸侧基官能团的聚(丙烯酸-co-甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯)(P(AA-co-mPEGMA))梳状高分子,利用 DSC 测定了 mPEG 侧链的结晶温度和熔点并分析了梳状高分子的组成和结构对侧链结晶行为的影响规律。

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

大单体 甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(methoxypolyethylene glycol monomethacrylate,mPEGMA),聚乙二醇链重均分子质量(M_w)分别为 1000、2000,记为 mPEG1000MA(mPEG1000-methacrylate),mPEG2000MA,北京罗拉化学科技有限公司提供;丙烯酸(AA),分析纯,北京北化精细化学品的有 限 责任 公 司 ;甲 基 烯 丙 基 磺 酸 钠

(sodium methyl allyl sulfonate, SMAS),北京北化精细化学品的有 限 责任 公 司 ;过 硫 酸 铵(ammonium persulfate),分析纯,北京北化精细化学品的有 限 责任 公 司 ;巯基丙酸(3-mercaptopropionic acid, chain transfer agent),化学纯,Acros Organics。

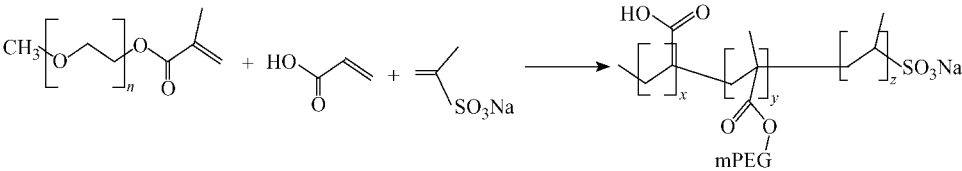
示差扫描量热仪 DSC(DSC Q 2000 TA Instruments);乌氏黏度计,内径 0.38 mm。

1.2 水溶性梳状共聚物 P(AA-co-mPEGMA)和 P(AA-co-SMAS-co-mPEGMA)的合成

采用水溶液中自由基共聚方法,在过硫酸铵(APS)引发下将丙烯酸单体(AA)、大单体(mPEG1000MA 或 mPEG2000MA)、甲基烯丙基磺酸钠(SMAS)共聚制得具有一定分子量的无规共聚物。将配制好的各种单体、其它助剂混合水溶液及引发剂溶液分别匀速滴加入置于 60℃ 下恒温水浴中的三口瓶,滴加反应时间 120 min,滴加完后继续反应 30 min,冷却降温至室温,用 50% 的氢氧化钠中和,中和度 65%,即得到一定浓度的共聚物水溶液。共聚物分子量可以通过加入链转移剂的量来控制。反应产物中各单体单元的比例可以通过调整单体的共聚比例而改变。具体反应配比如表 1,反应方程式见示意图 1。

Table 1 Synthesis formulation

Polymer ID	Molar ratios of AA, mPEGMA	Molar ratios of chain transfer agent	M_w of macromonomer
	and SMAS	and the double bond	
510-C1	5/1/0	2.00%	1000
510-C2	5/1/0	1.50%	1000
510-C3	5/1/0	1.00%	1000
210-C1	2/1/0	2.00%	1000
210-C2	2/1/0	1.50%	1000
210-C3	2/1/0	1.00%	1000
510-C1M2	5/1/0	2.00%	2000
5105-C1	5/1/0.5	2.02%	1000
511-C1	5/1/1	2.01%	1000



Scheme 1 Synthesis formula of the copolymer P(AA-co-SMAS-co-mPEGMA)

1.3 分子量表征

采用乌氏黏度计测得共聚物水溶液的特性黏数。根据 Mark-Houwink 经验式 $[\eta] = KM^\alpha$ (其中 K 和 α 为常数, $[\eta]$ 为高分子溶液的特性黏数, M

是高分子的分子量),溶液的特性黏数一定程度上可以表征聚合物的分子量大小。

1.4 聚羧酸梳状高分子侧链结晶性能检测

采用示差扫描量热仪 DSC(DSC Q 2000 TA

Instruments) 检测样品的结晶性能. DSC 检测过程为样品先快速冷却到 -80°C , 然后以 20 K/min 升温速率逐渐升温至 150 K 左右, 恒温 2 min 后, 以 5 K/min 降温速率逐渐降温至 -80°C , 最后再以 20 K/min 升温速率逐渐升温至 150°C . 本文给出的 DSC 曲线为从 150°C 到 -80°C 的降温曲线, 及二次升温曲线. 这样可以测得样品在高温退火消除热历史后降温过程中的结晶温度及二次升温时的结晶熔点.

2 结果与讨论

2.1 分子量表征结果

本文所合成的聚羧酸高分子是由丙烯酸类的小分子单体和带有双键的较大分子量的聚乙二醇大分子单体通过自由基聚合共聚而得, 因此其分子结构应该是以聚丙烯酸为主链、mPEG 为侧链的梳状高分子, 其梳状分子结构特征已经被许多研究所证实^[4, 22, 23]. 梳状高分子的侧链长度、侧链密度可以通过改变大单体的种类和共聚比例进行调控; 主链的长度可以通过改变聚合过程中链转移剂的量进行调控. 从图 1 可见, 在相同单体共聚比条件下, P(AA-co-mPEGMA) 梳状高分子的分子量可以通过改变聚合反应时所加入链转移剂的量来进行有效的调整. 链转移剂用量越大, 分子量越低.

2.2 聚羧酸梳状高分子 mPEG 侧链的结晶性

聚丙烯酸 (PAA) 类分子是典型的非晶型高分子, 而 mPEG 分子则具有较高的结晶性. 也就是说, 本文研究的聚羧酸梳状高分子中, 主链不结晶, 仅有侧链 mPEG 结晶. 由于侧链与主链之间是以化学键相互联结, 侧链分子的运动能力、运动空间必然受到主链分子的限制.

PAA 的玻璃化温度为 105°C , 而采用 NaOH 中和后的 PAANa 的玻璃化温度则可高于 250°C .

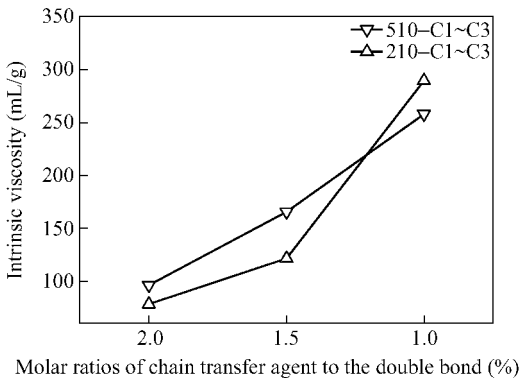


Fig. 1 The influence of chain transfer agent dosage on the intrinsic viscosity of the copolymer aqueous solutions

由表 2 可见, mPEG1000MA 的结晶温度为 20.5°C , 熔点为 34.1°C . 经高温退火后降温过程中 mPEG 侧链的结晶和熔融过程都是在 PAA 主链的玻璃化温度以下进行的. 因此, 处于冻结玻璃态的 PAA 主链必然会对 mPEG 侧链的结晶和熔融过程产生重要的影响. 这种影响可以归结为

Table 2 The crystallization parameters of different copolymers

ID	$T_c (^{\circ}\text{C})$	$T_m (^{\circ}\text{C})$	Melting enthalpy ΔH_m of $(-\text{EO}-)$ repeating unit (kJ/mol)
PEG		68.9 ^[11]	8.65
mPEG1000 ^a		39.3	8.33
mPEG2000 ^b		53.4	8.48
mPEG1000MA	20.5	34.1	7.07
mPEG2000MA	25.5	51.0	7.65
510-C1	-8.6	23.5	3.86
510-C2	-6.7	24.8	4.85
510-C3	-5.2	25.1	4.99
210-C1	8.0	36.8	5.92
210-C2	10.6	36.5	6.03
210-C3	11.5	38.7	6.23
510-C1M2	35.2	52.0	6.23
5105-C1	-26.4	18.7	3.49
511-C1	-33.2	14.8	2.85

^{a, b} Values are calculated according to the equations given by Buckley and Kovacs in literature [24].

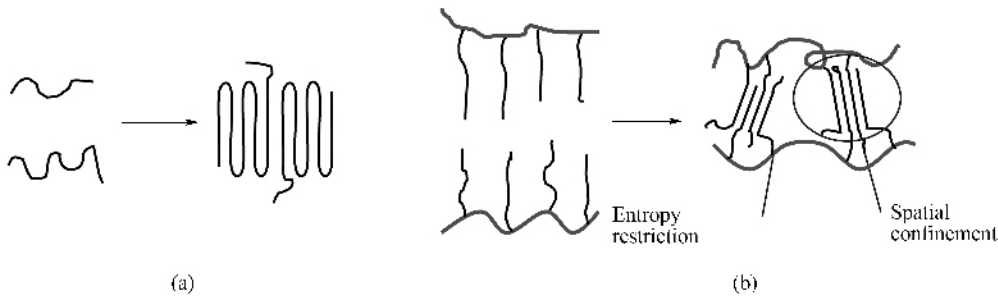


Fig. 2 Schematic drawing of crystallization of mPEG (a) as linear polymer chain and (b) as side chain of comb-like polymers copolymerizing with polycarboxylate respectively

两个方面,如图 2 所示,(1)空间受限,即侧链的结晶只能在处于冻结的 PAA 主链间的体积空隙中进行;(2)运动受限或称熵受限,即由于主侧链之间的化学键联结,导致侧链的运动大大受到主链的牵制,侧链可处于的状态数减少,即熵减少。这两方面的作用都可能导致侧链的结晶温度和熔点发生变化。

2.2.1 侧链疏密对侧链结晶的影响 图 3 是通过 DSC 测得的 mPEG1000MA 及其与丙烯酸不同共聚比下获得聚合物的降温和升温曲线。由图 3 及表 2 可见, $T_{c,510-C1} < T_{c,210-C1} < T_{c,mPEG1000MA}$ ($T_{c,510-C2} < T_{c,210-C2} < T_{c,mPEG1000MA}$, $T_{c,510-C3} < T_{c,210-C3} < T_{c,mPEG1000MA}$),随着共聚物中 mPEG 侧链的减少,结晶温度降低。即结晶所需过冷度越大,表明结晶越困难。由于处于冻结状态的 PAA 主链对 mPEG 侧链的限制作用,导致梳状共聚物中 mPEG 侧链的结晶温度降低。mPEG 侧链在共聚物中的含量越低,其结晶受限程度越高,结晶温度越低。由表 2 还可以看出, $T_{m,510-C1} < T_{m,mPEG1000MA}$ ($T_{m,510-C2} < T_{m,mPEG1000MA}$, $T_{m,510-C3} < T_{m,mPEG1000MA}$),这同样是由于 PAA 主链对侧链 mPEG 分子运动的限制作用,导致强烈的受限条件下的侧链结晶缺陷增多,晶片厚度变薄,因此结晶熔点下降。但例外的是, mPEG 侧链的结晶熔点 $T_{m,210-C1}$ 、 $T_{m,210-C2}$ 、 $T_{m,210-C3}$ 均略高于均聚物 mPEG1000MA 的熔点,这可能是由于当侧链密度很高时,在主链的链接作用下,侧链 mPEG 分子间的距离进一步减小,更易于堆积和取向形成片晶,因而其熔点比均聚物 mPEG1000MA 更高,但仍低于计算得到的 mPEG1000 的熔点。

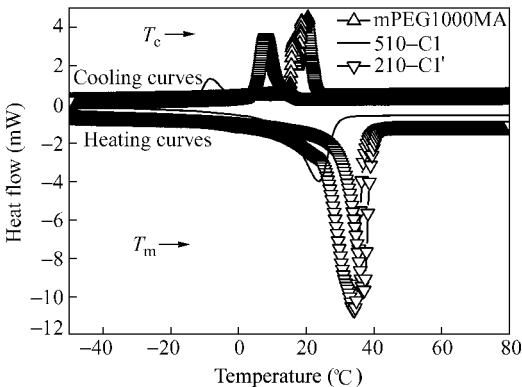


Fig. 3 DSC curves of copolymers with cooling rate of -5 K/min and heating rate of 20 K/min

将 DSC 曲线中结晶熔融峰进行面积积分,可

以得到结晶全部熔融过程中吸收的热量。用此值除以共聚物中 mPEG 侧链所含的 EO ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) 重复单元的摩尔数,便得到在不同共聚物中侧链 mPEG 的重复单元 EO 的摩尔熔融热,如表 2。用此值可以近似表征共聚物中侧链的结晶度。侧链 mPEG 的重复单元摩尔熔融热越高,则表明侧链结晶度越高。由表 2 可见, $\Delta H_{510-C1} < \Delta H_{210-C1} < \Delta H_{mPEG1000MA}$, $\Delta H_{510-C2} < \Delta H_{210-C2} < \Delta H_{mPEG1000MA}$, $\Delta H_{510-C3} < \Delta H_{210-C3} < \Delta H_{mPEG1000MA}$,即梳状高分子中 mPEG 侧链越疏,其结晶度越低。

以上结果表明,梳状聚合物中侧链 mPEG 的疏密对侧链的结晶温度、熔点及结晶度有重要影响,侧链越疏,则侧链结晶温度、熔点及结晶度越低。随着共聚物中 mPEG 侧链的共聚密度增大,其结晶环境越接近于本体中的结晶环境,侧链结晶受到处于玻璃态 PAA 主链的限制程度越低,因此侧链结晶行为向着本体结晶特征趋近。

2.2.2 侧链长度对侧链结晶的影响 图 4 给出了相同聚合条件下,采用不同分子量的大单体 mPEG1000MA 和 mPEG2000MA 与丙烯酸共聚制得的梳状共聚物的 DSC 图。由图 4 及表 2 可见, $T_{c,510-C1} < T_{c,510-C1M2}$, $T_{m,510-C1} < T_{m,510-C1M2}$, $\Delta H_{510-C1} < \Delta H_{510-C1M2}$ 。对于较长侧链的梳状共聚物,其侧链的运动行为受到主链限制较小;并且其单位主链长度所含有的侧链重复单元也越多。二者因素综合导致,相同侧链密度时,侧链越长,主链对侧链结晶限制越小,结晶温度、熔点及结晶度越高。

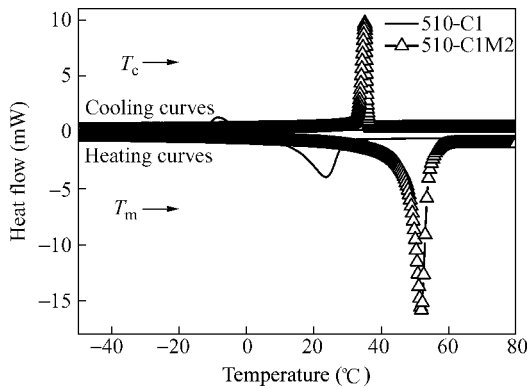


Fig. 4 DSC curves of 510-C1 with mPEG1000 side-chains and 510-C1M2 with mPEG2000 side-chains with cooling rate of -5 K/min and heating rate of 20 K/min

2.2.3 主链长度对侧链结晶的影响 如前所述,保持 AA 和 mPEGMA 相同共聚比例的前提下,改变聚合过程中链转移剂的用量可以有效调

控共聚物的分子量,即主链的长度.因此梳形聚合物 510-C1、510-C2、510-C3 中主链长度依次增大.由表 2 可见,侧链的结晶温度和熔点受到主链分子长度的影响远不如主侧链共聚比的影响强烈.然而,相同共聚比下,随着主链长度的增大,侧链的结晶温度、熔点略有升高.这可以解释为对于主链短的梳状高分子,侧链的结晶过程中往往需要许多不同分子上侧链共同参与.由于主链处于玻璃态,不同主链的分子间距离较大,因此侧链的结晶困难;而对于主链较长的共聚物,一条主链上的侧链数目多且空间距离相对较近,侧链的空间密度大,分子内侧链结晶几率增大,结晶更容易.同理,由表 2 结晶熔融热的数据可见, $\Delta H_{510-C1} < \Delta H_{510-C2} < \Delta H_{510-C3}$,表明侧链结晶度也随着主链的增长而提高.

而对于梳型聚合物 210-C1、210-C2、210-C3,表 2 中有 $\Delta H_{210-C1} < \Delta H_{210-C2} < \Delta H_{210-C3}$,这是由于侧链的密度很高,其空间距离也比较近,因而更倾向于在分子内形成结晶,其结晶度随分子量的增大变化不大,略有增大的趋势.又由于分子量越大,单位体积内的链末端数越少,单位体积内结晶物质的表面自由能越低,因而结晶温度和熔点升高,因此有表 2 中 $T_{c,210-C1} < T_{c,210-C2} < T_{c,210-C3}$, $T_{m,210-C1} \approx T_{m,210-C2} < T_{m,210-C3}$. 210-C1 和 210-C2 分子量比较接近(见图 1),因而 T_m 接近.

2.2.4 主链上磺酸侧基官能团对侧链结晶的影响 共聚物 510-C1、5105-C1、511-C1 中,主链 PAA 和侧链 mPEG 的共聚比例相同且其它聚合条件均相同,只是通过与 SMAS 单体共聚而在共聚物结构中引入一定量的磺酸侧基,从而可以用来研究主链上引入强电离作用的磺酸侧基后对共聚物的结晶和玻璃化转变行为的影响.从图 5(a)中可以看出结晶温度 $T_{c,510-C1} > T_{c,5105-C1} > T_{c,511-C1}$,熔点 $T_{m,510-C1} > T_{m,5105-C1} > T_{m,511-C1}$ 及结晶熔融热 $\Delta H_{510-C1} > \Delta H_{5105-C1} > \Delta H_{511-C1}$.分析认为,在共聚物主链上引入强电离性的磺酸侧基后,磺酸盐离子间静电作用大大增强了共聚物分子链间的相互作用,从而对侧链 mPEG 的运动形成更强的限制作用.而对于未引进磺酸侧基的梳状高分子(如共聚物 510-C1)有更宽松的环境结晶,因此结晶比较完善.因此,梳状聚合物主链中引入磺酸侧基后,导致侧链 mPEG 的结晶温度、结晶熔点及结晶度降低.

上述推论可以从图 5(b)中进一步得到验证.

图 5(b)是共聚物经过第一次升温降温后的二次升温曲线.由图中可见,510-C1 共聚物没有明显的玻璃化转变温度,而共聚物 5105-C1 和 511-C1 均出现了明显的玻璃化转变,且玻璃化转变温度 $T_{g,5105-C1} > T_{g,511-C1}$.这个玻璃化转变温度是对应于非晶侧链 mPEG 的玻璃化转变.这是由于不含磺酸侧基的共聚物 510-C1 侧链,由于其结晶度较高,因而观察不到明显的玻璃化转变温度;而对于主链含有磺酸基团的 5105-C1 和 511-C1 共聚物,磺酸侧基的引入大大降低了其侧链结晶度,即非晶 mPEG 侧链的含量增多,因此表现出明显的侧链玻璃化转变,且磺酸侧基越多非晶侧链 mPEG 越多,自由体积增加, T_g 降低.

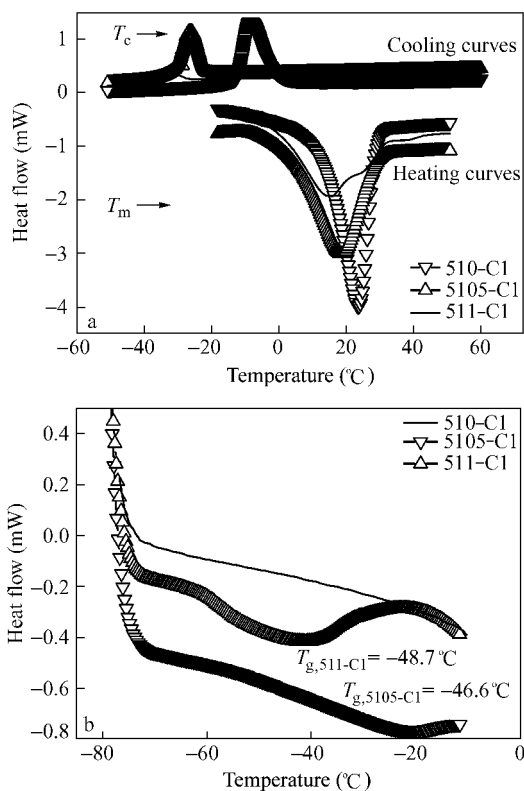


Fig. 5 DSC curves of copolymers with cooling rate of -5 K/min and heating rate of 20 K/min

3 结论

通过丙烯酸(AA)与甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(mPEGMA)大单体自由基共聚,制得以聚丙烯酸为主链、mPEG为侧链的梳状聚合物.通过调控丙烯酸与大单体的共聚比例、大单体的分子量,可以获得具有不同侧链疏密、不同侧链长度及不同主链长度的梳状高分子.并且通过与甲基烯丙基磺酸钠功能单体共聚,可以在主链中引入磺酸

侧基官能团. 本文采用 DSC 系统研究了具有不同分子结构梳状高分子的侧链结晶行为,得出如下结论.

(1) 所合成的梳状高分子中,mPEG 侧链的结晶受到处于玻璃态的 PAA 主链的限制作用,表现为结晶温度、熔点及侧链结晶度降低 并且共聚物中侧链越稀疏,这种受限作用越明显.

(2) 相同侧链密度的前提下,mPEG 侧链分子量越大,其结晶受到主链的限制作用越弱.

(3) 相同侧链密度的前提下,PAA 主链的长

度大小对侧链结晶的影响较小. 随着主链长度的增大,一定程度上增大了侧链的空间密度,使分子内侧链结晶的几率增大,从而使侧链的结晶温度、结晶熔点及结晶度略有升高.

(4) 在梳状高分子主链上引入磺酸侧基官能团后,离子间静电力大大增强了聚合物分子之间的相互作用,从而使侧链结晶受限程度更加强烈,因此表现为结晶温度、结晶熔点及结晶度降低 并且由于非晶侧链的增多,表现出明显的侧链玻璃化转变.

REFERENCES

1 Shi Haifeng(石海峰),Zhou Yong(周勇),Zhao Ying(赵莹),Wang Dujin(王笃金),Xu Duanfu(徐端夫). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(11) 32 ~ 34

2 Li Chongzhi(李崇智),Feng Naiqian(冯乃谦),Wang Dongmin(王栋民),Huo Yunfen(侯云芬). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报),2005,33(1) 87 ~ 92

3 Kazuo Y,Tomoo T,Shunsuke H,Makoto M. Cement and Concrete Research,2005,35(1) 527 ~ 531

4 Liu Zhan(刘崭),Wang Weiru(王蔚茹),Gao Yanfang(高彦芳),Xie Xuming(谢续明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(1) 26 ~ 31

5 Wang Guojian(王国建),Huang Hanying(黄韩英). Chemical Building Materials(化学建材),2003,(6) 47 ~ 51

6 Anatol Z,Lorenz H,Andres K,Frank W,Joachim P,Stefan B,Ludwig G. Cem Concr Res,2008,3(1) 522 ~ 529

7 Sun L,Zhu L,Ge Q,Quirk R P,Xue C C,Cheng S Z D,Hsiao B J S,Avila-Orta C A,Sics I,Cantino M E. Polymer,2004,45(9) 2931 ~ 2939

8 Chen Zhou(陈宙),Wang Zhen(王震),Yang Rui(杨睿),Xie Xuming(谢续明). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报),2004,25(2) 385 ~ 387

9 Yin Weisi(尹唯斯),Yang Hu(杨琥),Cheng Rongshi(程谔时). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(6) 899 ~ 900

10 Gao B,Wesslen B,Wessleen K B. J Polym Sci,Part A Polym Chem,1992,30(9) 1799 ~ 1808

11 Buckley C P,Kovacs A J. Prog Colloid Polym Sci,1975,(58) 44 ~ 52

12 Cheng S Z D,Wunderlich B. Macromolecules,1989,22(4) 1866 ~ 1873

13 Cheng S Z D,Chen J H,Zhang A Q. Polymer,1992,33(6) 1140 ~ 1149

14 Cheng S Z D,Chen J H,Barley J S,Zhang A Q,Habenschuss A,Zschack P R. Macromolecules,1992,25(5) 1453 ~ 1460

15 Cheng S Z D,Wu S S,Chen J H,Zhou Q Z,Quirk R P,Meerwall E D V,Hsiao B S,Habenschuss A,Zschack P R. Macromolecules,1993,26(19) 5105 ~ 5117

16 Lee S W,Chen E Q,Zhang A Q,Yoon Y,Moon B S,Lee S,Harris F W,Cheng S Z D,Meerwall E D V,Hsiao B S,Verma R,Lando J B. Macromolecules,1996,29(27) 8816 ~ 8813

17 Chen E Q,Lee S W,Zhang A,Moon B S,Honigfort P S,Mann I,Lin H M,Harris F W,Cheng S Z D,Hsiao B S,Yeh F. Polymer,1999,40(16) 4543 ~ 4551

18 Chen E Q,Lee S W,Zhang A Q,Moon B S,Mann I,Harris F W,Cheng S Z D,Hsiao B S,Yeh F J,Merrewell E V,Grubb D T. Macromolecules,1999,32(15) 4784 ~ 4993

19 Schultz J M,Miles M J. J Polym Sci,Part B Polym Phys,1998,36(13) 2311 ~ 2325

20 Ding N,Amis E J. Macromolecules,1991,24(13) 3906 ~ 3914

21 Zhu L,Cheng S Z D,Calhoun B H,Ge Q,Quirk R R,Thomas E L,Hsiao B S,Yeh F J,Lotz B. J Am Chem Soc,2000,122(5) 5957 ~ 5967

22 Wang Youkui(王友奎),Zhao Fan(赵帆),Wang Luoli(王洛礼). Advances in Fine Petrochemicals(精细石油化工进展),2005,6(9) 33 ~ 35

23 Jiang Yu(姜玉),Pang Hao(庞浩),Liao Bing(廖兵). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展),2008,27(5) 733 ~ 735

24 Buckley C P,Kovacs A J. Colloid Polym Sci,1976,254(8) 695 ~ 715

STUDIES ON CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF SIDE CHAINS OF POLY(ACRYLIC ACID-*co*-METHOXYPOLYETHYLENE GLYCOL MONOMETHACRYLATE) COMB-LIKE POLYMERS

KONG Xiangming¹, HU Bin², CAO Enxiang¹, HAO Xiangyang², XIE Xuming³

(¹ Key Laboratory of Structural Engineering and Vibration of China Education Ministry,

Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(² School of Materials Science and Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083)

(³ Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A series of water-soluble comb-like copolymers of poly(acrylic acid-*co*-methoxypolyethylene glycol monomethacrylate) (P(AA-*co*-mPEGMA)) with different compositions and structures were synthesized by free-radical copolymerization of acrylic acid and methoxypolyethylene glycol monomethacrylate (mPEG1000MA) or mPEG2000MA macromonomers, sodium methyl allyl sulfonate (SMAS) in aqueous solutions. The intrinsic viscosity of comb-like P(AA-*co*-mPEGMA) copolymers, measured by using Ubbelohde viscometer, was used as a factor to characterize the molecular weight. Crystallization behavior of the mPEG side chains in comb-like copolymers was studied by DSC that allowed accurately measuring melting point, crystallization temperature as well as melting enthalpy. The results indicated that the crystallization of the mPEG side chains proceeded under a confined condition created by the glassy PAA main chains. It was shown that the melting point, crystallization temperature and melting enthalpy of mPEG side chains were different from those of the pure PEG chains and were significantly affected by many structural factors such as the side chain density, side chain length and main chain length etc.

Keywords Comb-like polymer, mPEG, Crystallization temperature, Melting point, Confine