

分别含有质子给体和质子受体的丙烯酸酯共聚物 在溶液中的特殊相互作用研究*

汪瑜华 戚国荣** 杨士林

(浙江大学高分子科学和工程系 高分子科学研究所 杭州 310027)

摘 要 用粘度法和光散射法研究了分别具有质子给体(Proton donor)和质子受体(Proton acceptor)官能团的丙烯酸酯共聚物在溶液中的相互作用.从粘度增长因子和聚合物在溶液中理想增比粘度的关系基础上提出了一个新的相互作用参数 k_s ,研究了质子给体聚合物和质子受体聚合物在甲苯中的特殊相互作用,讨论了丙烯酸酯含量和酯烷基长度对组分间相互作用的影响.结果表明,组分间的特殊相互作用随着丙烯酸长碳链酯含量和酯烷基长度的增加而增强.光散射的结果表明 k_s 能够用于表征共混体系中的特殊相互作用.

关键词 特殊相互作用, 质子给体聚合物, 质子受体聚合物, 粘度法, 光散射

大分子间的特殊相互作用而形成的相容性共混聚合物由于其独特的物理性能而引起学术界的广泛注意,这些特殊相互作用往往是建立在分子间非共价键作用基础上的.经大量研究表明,这些特殊相互作用主要包括氢键作用、离子-离子相互作用、过渡金属离子配位作用^[1-3]和疏水缔合作用^[4]等.

聚合物在溶液中的特殊相互作用常常能导致溶液粘度的变化,因此在对特殊相互作用表征的方法中,溶液粘度测定法一直倍受关注^[3-11],该方法操作简单,不需要复杂的仪器设备,是研究大分子间特殊相互作用的有效手段之一. Weiss^[3]和潘雁^[5,6]分别用粘度增长因子研究了引入离子-离子相互作用和氢键作用的共混体系的溶液粘度行为,通过共混物溶液的粘度变化,研究了特殊相互作用及高分子间的复合情况.我们曾通过这种方法研究了分别含有羧基和4-乙烯基吡啶基团的丙烯酸正辛酯共聚物大分子链间的特殊相互作用^[12].另外一些研究者则通过特性粘数和粘度常数的变化来表征聚合物间的特殊相互作用和相容性. Garcia^[7]认为和无特殊相互作用时相比,共混物实测特性粘数的降低是由于相容性的提高(相容性的提高是聚合物间特殊相互作用增强的结果),但是相容性的提高导致特性粘数的增加文献也有报道^[8].因此 Chee 等基于经典的 Huggins 方程提出 μ 和 Δb 判据来评价聚合物间的特殊相互

作用^[9-11]; Cragg 和 Bigelow^[13]则研究了相互作用对 Huggins 常数的影响, Sun^[14]在此基础上用热力学参数 α 来评估聚合物链间热力学相互作用的大小.但无论是 Δb 和 μ 判据还是 α 参数,它们都只能适用于具有弱特殊相互作用的相容体系,因为这些数学模型的理论前提是假定共混体系的特性粘数不因复合而发生改变,但在具有强相互作用如酸碱作用的共混体系中,特性粘数的改变是较为明显的.因此在本文中,我们考虑了特性粘数因复合而发生的改变,提出了一个新的表征聚合物间特殊相互作用的参数 k_s 来探讨共聚物组分链组成对相互作用的影响,并进一步用光散射实验结果证实了 k_s 的可靠性.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

DAWN DSP 多角激光散射仪 MALLS 和 OPTILAB DSP 示差折光指数仪(Wyatt Co.), Avance DMX500 核磁共振谱仪.

苯乙烯(St),上海化学试剂公司产品,碱洗除去阻聚剂后减压蒸馏;丙烯酸正丁酯(BA),上海化学试剂公司产品,碱洗除去阻聚剂后减压蒸馏;丙烯酸(AA),华东试剂公司产品,通过减压蒸馏精制;过硫酸钾,无锡医疗器械化学试剂公司产品,以上试剂均为化学纯.十二烷基硫酸钠(SDS),工业级产品;4-乙烯基吡啶(VP)为 Merck-

* 2001-10-12 收稿, 2002-01-04 修稿;国家自然科学基金资助(基金号 59973016); ** 通讯联系人

Schuchardt 产品,纯度 > 95%,通过减压蒸馏精制;丙烯酸正辛酯(OA)和丙烯酸十二酯(LA),由本实验室合成,纯度 95%。

1.2 质子给体聚合物和质子受体聚合物的合成和表征

以十二烷基硫酸钠为乳化剂,过硫酸钾作引发剂,通过自由基乳液共聚改变单体配料比,合成了具有不同链组成的丙烯酸、丙烯酸酯和苯乙烯三元共聚物(质子给体聚合物)和 4-乙烯基吡啶、丙烯酸酯和苯乙烯三元共聚物(质子受体聚合物)。聚合物的表观重均分子量由 MALLS 测定得到。质子给体聚合物的羧基含量用 0.1 mol/L 的 NaOH 甲醇溶液在混合溶剂甲苯/甲醇(体积比 4:1)中滴定得到;质子受体聚合物的吡啶含量用 0.1mol/L 的 HClO₄ 冰醋酸溶液非水滴定法测得。共聚物中苯乙烯和丙烯酸酯含量由 ¹H-NMR 测定而得,测定结果列于表 1。

Table 1 Composition and molecular weights of copolymers					
Copolymer*	w(acrylate)	w(St)	w(AA)	w(VP)	M _{w,LS}
by weight (%) × (10 ⁻⁴)					
D2.2-54OA	53.8	44.0	2.2	-	316
D2.2-15OA	15.2	82.5	2.2	-	191
D3-St	-	97.0	3.0	-	376
D2.2-54BA	54.2	43.6	2.2	-	304
D2.2-50LA	50.0	47.8	2.2	-	334
A5.7-47OA	47.3	47.0	-	5.7	385
A5.3-16OA	16.2	78.5	-	5.3	395
A6-St	0	94.0	-	6.0	320
A5.5-56BA	55.8	38.7	-	5.5	387
A5.6-45LA	45.3	49.1	-	5.6	269

* The nomenclature used for proton donating polymer is Dx-yOA (LA, BA), where x is the acrylic acid level and y is OA (LA, BA) level in wt%; the nomenclature used for proton accepting polymer is Ax-yOA (LA, BA), where x is the 4-VP level and y is OA (LA, BA) level in wt%.

1.3 粘度测量

质子给体聚合物和质子受体聚合物及其共混物的甲苯溶液的比浓粘度用乌氏粘度计在(30 ± 0.05)℃以稀释法测定,用丙酮和正丁醇对粘度计进行动能校正。

1.4 光散射 MALLS

光散射实验用 DAWN DSP 十八角光散射仪于 λ₀ = 632.8 nm,散射角范围从 26°到 142°测定。聚合物溶液从浓到稀按 1,4/5,3/5,2/5,1/5 比例配置成一系列 1 × 10⁻⁴ ~ 1 × 10⁻³ g/mL 的甲苯溶液并通过 0.45μm 微孔 Nylon 滤膜除尘,溶液折光指

数增量 dn/dc 在 30℃用 OPTILAB DSP 测定得到。

2 结果与讨论

2.1 粘度法对组分间相互作用的研究

溶液中的聚合物间特殊相互作用往往伴随着分子链间的聚集,从而导致溶液粘度的明显变化,因此组分粘度的加和性常常作为粘度法研究特殊相互作用的基础。根据文献^[3],对于不存在特殊相互作用的共混体系,溶液粘度往往是其组分的重要加和值:

$$\eta_{sp,m,cal} = \eta_{sp,1}(c_1/c_m) + \eta_{sp,2}(c_2/c_m) \quad (1)$$

$\eta_{sp,1}$ 和 $\eta_{sp,2}$ 分别是聚合物 1 和 2 在浓度为 c_m ($c_m = c_1 + c_2$) 时的增比粘度, c_1 和 c_2 分别是聚合物 1 和 2 在共混溶液中的浓度。无特殊相互作用时的共混物的特性粘数值 $[\eta]_{m,cal}$ 也可从(1)式推算得到:

$$[\eta]_{cal,m} = [\eta]_1 x_1 + [\eta]_2 x_2 \quad (2)$$

$[\eta]_1$ 和 $[\eta]_2$ 分别是组分 1 和 2 的特性粘数值, x_1 和 x_2 是组分 1 和 2 在共混物中的重量分率。对于存在特殊相互作用的共混聚合物体系,其实测聚合物溶液的粘度通常有别于(1)式计算值,这样可定义一个粘度增长因子 R:

$$R = \frac{\eta_{sp,m,exp} - \eta_{sp,m,cal}}{\eta_{sp,m,cal}} \quad (3)$$

如果共混聚合物的特性粘数没有因复合而发生改变,同一理想增比粘度 $\eta_{sp,m,cal}$ 时的粘度增长因子的大小可直接用于判断聚合物组分间相互作用的强度。但事实上我们在实验中发现,和式(2)计算值相比,共混物的特性粘数常随复合的增强而减小,这意味着 R 在很稀浓度区域内小于零;而在较高浓度区域,酸碱相互作用的增强使大分子间形成三维物理交联网络结构,聚合物溶液粘度迅速增加使得 R 大于零,这就说明 R = 0 并不一定意味着组分间没有特殊相互作用产生。受化学反应中的平衡常数所蕴涵的意义启发,我们认为如果 R 随 $\eta_{sp,m,cal}$ 的增加而增大的速度越快,则表明组分间形成聚集体的倾向越强,因此在本文中用 R 随 $\eta_{sp,m,cal}$ 的增加而增大的程度来作为组分间相互作用水平的度量。

聚合物溶液的比浓粘度 η_{sp}/c 和浓度 c 之间的关系用 Schulz-Blaschke 方程表示如下:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{[\eta]}{1 - k_{SB}[\eta]c} \quad (4)$$

其中 k_{SB} 是 Schulz-Blaschke 系数. 对于不存在特殊相互作用的共混体系, 共混溶液的比浓粘度往往是其组分的重均加和值, 用 Schulz-Blaschke 方程表示如下:

$$\frac{\eta_{sp,m}}{c_m} = \frac{[\eta]_1 x_1}{1 - k_1 [\eta]_1 c_m} + \frac{[\eta]_2 x_2}{1 - k_2 [\eta]_2 c_m} \approx \frac{[\eta]_{m,cal}}{1 - k_{m,cal} [\eta]_{m,cal} c_m} \quad (5)$$

k_1 和 k_2 分别是组分 1 和 2 的 Schulz-Blaschke 常数, $[\eta]_{m,cal}$ 由 (2) 式得到. $k_{m,cal}$ 是无特殊相互作用时的共混体系的 Schulz-Blaschke 常数, 可由式 (6) 近似得到.

$$k_{m,cal} = \frac{k_1 [\eta]_1^2 x_1 + k_2 [\eta]_2^2 x_2}{([\eta]_1 x_1 + [\eta]_2 x_2)^2} \quad (6)$$

当共混前后的溶液比浓粘度和浓度之间的关系都可用 Schulz-Blaschke 方程来描述, 则粘度增长因子 R 和共混溶液的理论增比粘度 $\eta_{sp,m,cal}$ 的关系可以表示如下:

$$\frac{1}{R+1} = \frac{[\eta]_{m,cal}}{[\eta]_{m,exp}} - k_a \cdot \eta_{sp,m,cal} \quad (7)$$

其中

$$k_a = k_{m,exp} - k_{m,cal} \cdot \frac{[\eta]_{m,cal}}{[\eta]_{m,exp}} \quad (8)$$

$[\eta]_{m,exp}$ 和 $k_{m,exp}$ 分别是实验所测的共混物溶液的特性粘数和 Schulz-Blaschke 系数, $k_a \eta_{sp,m,cal}$ 反映聚合物组分间复合的强度. 显然, 当共混溶液浓度越大, $\eta_{sp,m,cal}$ 就越大, 则组分间复合的强度越大, k_a 则表征组分间复合的能力.

图 1 是具有不同 OA 含量的质子受体聚合物 A5.7-47OA、A5.3-16OA 及 A6-St 和同一质子给体聚合物 D2.2-54OA 的共混物在甲苯溶剂中, k_a 和 AA 基的摩尔分数 F_{AA} 的关系. (本文所指 AA 基的摩尔分数是指共混物中所有 AA 基的摩尔分数占共混物中所有功能基团的摩尔数分率). 由图可见, k_a 对共混物 F_{AA} 作图时存在一最大值, 相应的 $F_{AA,max}$ 可以被看成共混组分间的等化学复合比. 当质子给体聚合物的组成固定而改变质子受体聚合物中 OA 的含量时, $F_{AA,max}$ 并不随着质子受体聚合物的组成而发生明显变化, 即质子给体聚合物/质子受体聚合物等化学复合比和质子受体聚合物的大分子链组成关系不大. 至于和质子给体聚合物链组成的关系, 我们改变质子给体聚合物中 OA 单元的含量, 结果见图 2 和 3. 由图 2 和 3 可见, 随

着质子给体中 OA 含量的降低, $F_{AA,max}$ 逐渐升高, 当 D3-St 作为质子给体时, $F_{AA,max}$ 分别为 0.55 左右, 接近理想的酸碱作用时的 $F_{AA,max}$ 值 0.5. $F_{AA,max}$ 和质子给体聚合物的组成有关, 其原因已在文献 [12] 中有详述.

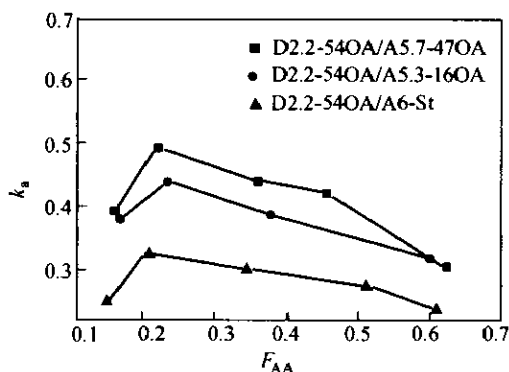


Fig. 1 Dependence of k_a on mole fraction of AA for blends of D2.2-54OA with proton accepting polymers with different OA content in toluene

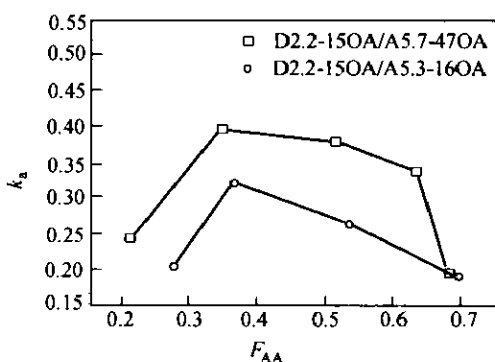


Fig. 2 Dependence of k_a on mole fraction of AA for blends of D2.2-150A with proton accepting polymers with different OA content in toluene

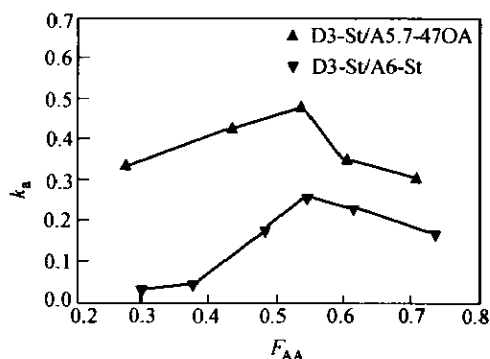


Fig. 3 Dependence of k_a on mole fraction of AA for blends of D3-St with proton accepting polymers with different OA content in toluene

从图 1 ~ 图 3 还可以得出另外一个结论: 当

固定质子给体聚合物的组成而改变质子受体聚合物的 OA 含量时,在 VP 基团的含量相差不大的情况下, k_a 随着质子受体聚合物的 OA 含量增加而增大.这表明 OA 有助于质子给体聚合物和质子受体聚合物的相互作用.根据 Malik 等^[15] 研究的结果,分别在质子给体聚合物和质子受体聚合物上的丙烯酸酯长碳链烷基之间的交叠而产生的范德华力能促进官能团间的相互作用,而在缔合体上的丙烯酸酯长碳链烷基之间也能发生作用导致形成更大的聚集簇.

我们通过改变丙烯酸酯单体进一步研究了丙烯酸酯碳链烷基之间的范德华力对组分间相互作用的影响, D2.2-50LA/A5.6-45LA、D2.2-54OA/A5.7-47OA 和 D2.2-54BA/A5.5-56BA 的 k_a 值和 F_{AA} 的关系见图 4. 可以看出, D2.2-50LA/A5.6-45LA 和 D2.2-54OA/A5.5-56BA 的 $F_{AA,max}$ 和酸碱理想作用比值也有较大偏差.随丙烯酸酯碳链烷基长度的增加,组分间相互作用水平相应增加,而官能基团含量相差并不大,其原因只能在于丙烯酸酯单体的差别.丙烯酸酯碳链烷基越长,在官能团作用下,烷基之间的接近和重叠越容易,相应的范德华力作用就越容易发生,当烷基长度达到一定值如 C_8 时,烷基之间的范德华力明显地显示出其和官能团间的互相促进的关系,烷基长度的进一步增加对组分间复合的影响不是太大.

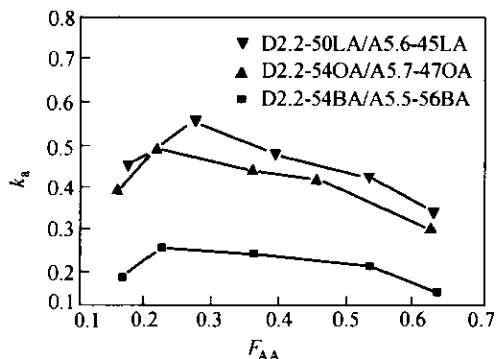


Fig. 4 Dependence of k_a on mole fraction of AA for blends of D2.2-50LA/A5.6-45LA, D2.2-54OA/A5.7-47OA and D2.2-54OA/A5.5-56BA in toluene

2.2 光散射对组分间复合的研究

光散射实验数据通过 Berry plot (见图 5) 处理而得到表观重均分子量 $M_{w,LS}$ ^[16],

$$\sqrt{\frac{Kc}{R(\theta)}} = \frac{1}{\sqrt{M_w P(\theta)}} + A_2 c \sqrt{MP(\theta)} \quad (9)$$

式 9 中 K 是光学常数, c 是聚合物溶液浓度,

$R(\theta)$ 是过量瑞利值, $P(\theta)$ 颗粒散射函数, A_2 是第二维利系数. 共混物的复合程度 DA 可由下式得到:

$$DA = \frac{M_s}{w_D M_D + w_A M_A} \quad (10)$$

其中 w 和 M 分别是组分在共混物中的重量分率和重均分子量, 下标 D 和 A 分别对应质子给体聚合物和质子受体聚合物, M_s 是复合物的表观分子量. DA 值越大, 表明质子给体和质子受体的相互作用越强.

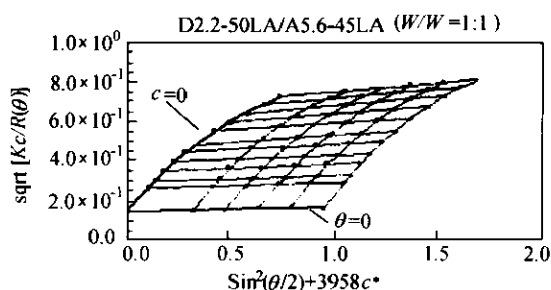


Fig. 5 Typical Berry plot for D2.2-50LA/A5.6-45LA in toluene with D/A = 1:1, the lines that $c = 0$ and $\theta = 0$ represent the extrapolation concentration and angle to 0, respectively

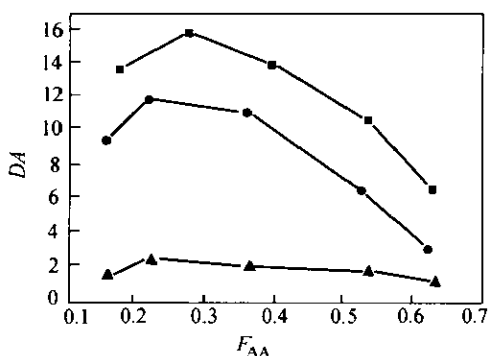


Fig. 6 Dependence of DA on mole fraction of AA for blends of D2.2-50LA/A5.6-45LA, D2.2-54OA/A5.7-47OA and D2.2-54OA/A5.5-56BA in toluene

—■— D2.2-50LA/A5.6-45LA —●— D2.2-54OA/A5.7-47OA
—▲— D2.2-54BA/A5.5-56BA

D2.2-50LA/A5.6-45LA、D2.2-54OA/A5.7-47OA 和 D2.2-54BA/A5.5-56BA 的复合情况见图 6, $F_{AA} = 0$ 和 1 分别对应质子受体聚合物和质子给体聚合物. 从复合程度 DA 和 F_{AA} 的关系可以看出, 组分间的相互作用水平随丙烯酸酯烷基长度的增加而增加. 而通过图 4 和图 6 的比较, 无论是对同一系列共混体系的横向比较 (不同的 F_{AA}) 还是不同酯的纵向比较, DA 都显示了和 k_a 大体相似的变化

趋势,这证实了本文提出的相互作用参数 k_s 能够用于表征具有特殊相互作用的共混体系。

REFERENCES

- 1 Tsuchida E, Abe K. *Adv Polym Sci*, 1982, 45: 1 ~ 130
- 2 Sen A, Weiss R A. *Polym Prepr*, 1987, 28(2): 220
- 3 Weiss R A, Lu X Y. *Macromolecules*, 1991, 24: 5763 ~ 5768
- 4 Jiang M, Li M, Xiang M L, Zhou H. *Adv Polym Sci*, 1999, 146: 121 ~ 196
- 5 Pan Yan(潘雁), Huang Yuhui(黄玉惠), Chen Mingcai(陈鸣才), *Cong Guangmin(丛广民)*. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (4): 410 ~ 415
- 6 Pan Yan(潘雁), Huang Yuhui(黄玉惠), Chen Mingcai(陈鸣才), *Cong Guangmin(丛广民)*. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (6): 664 ~ 671
- 7 Garcia R, Melad O, Gomez C M, Figueroa J E, Campos A. *Eur Polym J*, 1999, 35: 47 ~ 55
- 8 Abdel-Azim Abdel-Azim A, Atta Aiman M, Farahat M S, Boutros W Y. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69: 1471 ~ 1482
- 9 Chee K K. *Eur Polym J*, 1990, 26: 423 ~ 426
- 10 Jiang W H, Han S J. *Eur Polym J*, 1998, 34: 1579 ~ 1584
- 11 Wang S F, Bao G B, Wu P P, Han Z W. *Eur Polym J*, 2000, 36: 1843 ~ 1852
- 12 Wang Yuhua(汪喻华), Qi Guorong(戚国荣), Li Huiling(李慧玲), Peng Hongyun(彭红云), Yang Shilin(杨士林). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2001, 22(12): 2108 ~ 2112
- 13 Cragg L H, Bigelow C C. *J Polym Sci*, 1955, 16: 177 ~ 191
- 14 Sun Z, Wang W, Feng Z. *Eur Polym J*, 1992, 28: 1259 ~ 1261
- 15 Malik S, Mashelkar R A. *Chem Eng Sci*, 1995, 50(1): 105 ~ 116
- 16 Huglin M B. *Light Scattering from Polymer Solutions*. London and New York: Academic Press, 1972. 107

SPECIFIC INTERACTION BETWEEN ACRYLATE COPOLYMERS BEARING PROTON DONOR AND PROTON ACCEPTOR IN SOLUTIONS

WANG Yuhua, QI Guorong, YANG Shilin

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The interpolymer specific interactions between acrylate copolymers with proton donor and proton acceptor in solutions were investigated by means of viscometry and light scattering. Poly(styrene/acrylate/acrylic acid) as proton donating polymer(PDP) and poly(styrene/acrylate/4-vinylpyridine) as proton accepting polymer(PAP) with various macromolecular chain compositions were prepared by emulsion copolymerization and the complexed solutions formed by PDP and PAP were prepared. A novel interpolymer interaction parameter k_s based on the relationship of viscosity enhancement factor with theoretical specific viscosity of the blend, $\eta_{sp,m,cal}$, has been developed to study the interpolymer specific interactions in toluene. The effects of the content and alkyl length of acrylate on interpolymer interaction were discussed. The results show that with the change in mole fraction of AA (F_{AA}) in blends, there existed a maximal k_s indicating the strongest interaction between PDP and PAP. The mole fraction of AA corresponding to maximal k_s , $F_{AA,max}$, increases gradually up to 0.5 as OA content decreases in PDP and relatively insensitive to composition of PAP. The interpolymer interaction between PDP and PAP is increased with increasing OA content in component copolymers due to Van der Waals force between side chains of OA unit on unlike macromolecular chains. The enhancement of the interpolymer specific interaction can also be realized by increasing the alkyl length of acrylate. Light scattering experiments confirm that k_s can act qualitatively as measure of the magnitude of the interpolymer interaction ability.

Key words Specific interaction, Proton donating polymer, Proton accepting polymer, Viscometry, Light scattering