

由特殊相互作用导致的高分子间的络合

IX. 聚(苯乙烯-co-4-乙烯基苯酚)/聚(苯乙烯-co-4-乙烯基吡啶)在本体中的相容-络合行为*

陈俊燕 项茂良 江 明**

(复旦大学高分子科学系和聚合物分子工程开放实验室 上海 200433)

摘 要 采用结合物理老化技术的示差扫描量热法(DSC)以及非辐射能量转移荧光光谱法(NRET)研究了聚(苯乙烯-co-4-乙烯基苯酚)(STVPh)与聚(苯乙烯-co-4-乙烯基吡啶)(STVPy)共混体系在本体中的相容与络合行为. 当 STVPh 中 OH 含量为 3, 6, 9mol% 时, 可以分别与吡啶基含量是 25, 50, 75mol% 的 STVPy 实现相容, OH 含量更高时还可进一步形成络合, 表现为远较 Fox 方程预示值高的 T_g 和窄的转变温度区间. 此外, 还讨论了浇膜溶剂对相容与络合的影响.

关键词 相容-络合转变, 氢键, 示差扫描量热法(DSC), 物理老化, 非辐射能量转移(NRET)

本文是我们研究组有关通过增强氢键相互作用实现不相容-相容-络合转变长期研究^[1~3]的一部分. 过去的研究中, 共混物的一个组份为含质子受体基团(如羰基)的均聚物, 另一组份为含质子给体(各种结构的羟基)的无规共聚物, 通过改变羟基的含量来改变两组份间的氢键作用密度. 迄今我们已对十余种此类体系进行了研究, 结果证实不相容-相容-络合转变是可控氢键体系中普遍的物理化学现象^[1~3]. 本文所报道的是由聚(苯乙烯-co-4-乙烯基苯酚)(STVPh)与聚(苯乙烯-co-4-乙烯基吡啶)(STVPy)所构成的共混体系. 这里的质子给体(酚羟基)和质子受体(吡啶基)的含量都是可调的, 同时两共聚物均含苯乙烯单元, 避免了均聚物-共聚物相容性中的单体单元间的“排斥效应”^[4]. 本体系在溶液中的络合行为已经报道^[5,6], 本文是在此基础上采用结合物理老化技术的 DSC 方法以及 NRET 荧光光谱法研究该体系在本体状态下的相容-络合行为.

1 实验部分

1.1 样品的合成与表征

STVPh 及其与相应荧光单体 9-乙烯基吡啶共聚的标记样品的制备同另文^[7]. STVPy 是在 60℃ 下, 以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 由苯乙烯与 4-乙烯基吡啶本体共聚而成, 控制转化率低于 20%. 荧光标记的 STVPy 则是在以上聚合过程中加入适量的 9-甲基丙烯酸苄甲酯单体制得^[5,6]. 其中荧光单体 9-甲基丙烯酸苄甲酯由原料 9-苄基醇通过酯化反应制得^[8]. 聚合物中功能基团的摩尔含量由¹H-NMR 或元素分析测得.

* 1998-06-10 收稿, 1998-10-25 修稿; ** 通讯联系人

DSC 与 NRET 所用的 STVPh 分别是经生色团标记和未经标记的样品,其制备及测试条件同另文^[7].

2 结果与讨论

2.1 DSC 法研究相容与络合

2.1.1 STVPh/STVPh 共混体系的相容行为 不同 OH 含量的 STVPh 的表征数据及 T_g 同另文^[7].不同乙烯基吡啶 (VPy) 含量的 STVPh 的表征数据及 T_g 值列于表 1. STVPh 与 STVPh 的 T_g 分别随 OH 和吡啶基含量的增加而逐渐升高,且所有聚合物的 T_g 转变都比较窄,范围在 9~11K 之间.

Table 1 Characterization of STVPh

Polymer [*]	VPy content (mol %)	$M_n \times 10^{-4}$ (g/mol)	M_w/M_n	T_g (°C)	Chromophore content(mol %)
STVPh25	25.2	2.92	1.44	—	0.37
STVPh50	49.6	2.53	1.43	—	0.25
STVPh75	74.9	1.98	1.58	—	0.16
STVPh25u	25.4	2.82	1.41	119.3	—
STVPh50u	50.8	2.27	1.51	131.8	—
STVPh75u	74.7	1.85	1.67	142.0	—

* The nomenclature used for STVPh is STVPh_{xu}, where x is the approximate molar content of 4-vinylpyridine in the copolymer, u represents the unlabeled polymer

DSC 测试所用样品均通过溶液共混浇膜而得.其中,所用溶剂应首选甲苯等惰性溶剂,因其不影响氢键的形成.然而对 STVPh/STVPh 而言,甲苯不能溶解高吡啶基含量的 STVPh.在以前有关 STVPh/STVPh 体系溶液性质的研究中^[5,6],我们已经观察到,在 THF 中,随功能基团羟基和吡啶基的增加,体系可以实现由孤立线团到络合集合体间的转化.故本文采用具有一定质子接受能力的 THF 为溶剂,虽然它会在一定程度上影响聚合物之间的氢键,我们仍得到了一些有意义的结果.

STVPh/STVPh50 THF 浇膜样品的 DSC 曲线如图 1 所示.当 STVPh 中 OH 含量较低时(1,3mol%),在 DSC 图上(曲线 1,2)出现两个明显的 T_g ,说明体系不相容.当 OH 含量增至 6mol%(曲线 3),出现一个较宽的 T_g 转变(约 25K);当 OH 含量继续增加至 9mol%(曲线 4),也只出现一个 T_g 转变,但转变范围相对较窄.由于随 OH 基含量的增加,两组份聚合物的 T_g 逐渐接近,用一般 DSC 无法有效判定体系是否实现相容.因此我们对上述样品作了物理老化处理^[9,10].老化后的 STVPh6/STVPh50(曲线 3a)及 OH 含量更高的 STVPh9/STVPh50(曲线 4a)均仍只出现一个 T_g 转变峰.以上结果说明,STVPh 中 OH 含量达到 6mol%就足以使 STVPh/STVPh50 体系实现相容.

应用结合物理老化的 DSC 方法进一步研究了 STVPh 与 STVPh25 和 STVPh75 的两个系列的共混物,发现当 STVPh 中 OH 含量分别为 3 和 9mol%时,STVPh/STVPh25 和 STVPh/STVPh75 共混体系均实现了相容,这个结果列于相应的相图上(图 2).

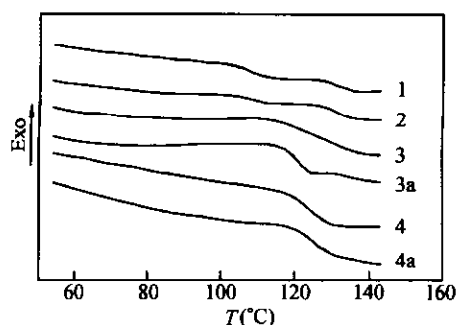


Fig. 1 DSC thermograms of THF-cast blends of STVPh 50 with (1) STVPh1, (2) STVPh3, (3) STVPh6, (4) STVPh9. 'a' followed the numeral refers samples being aged at 90°C for 24 h

Blend composition: 50/50 wt/wt

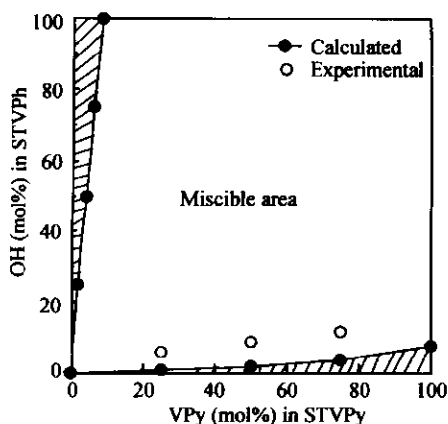


Fig. 2 Calculated phase diagram of STVPh/STVPh blend using Coleman's association model

Shadow for immiscible area

应用 Coleman^[3]的缔合模型也可计算这个体系的相图. 这个模型的基础是利用经典的两组份聚合物的溶度参数(不包含氢键作用)之差估算“物理的”即色散力相互作用, 同时利用红外光谱数据计算氢键相互作用, 从而计算体系的相图. 我们利用 Coleman 等提供的对于本体系的相互作用的参数进行了计算, 计算结果为 STVPh 中 OH 含量分别高于 1, 2, 4mol% 时, 可与相应的 STVPh25、STVPh50 和 STVPh75 相容, 这与实验所得的变化关系一致. 但是, 因 Coleman 的理论并未考虑溶剂的影响, 而 THF 对高分子间氢键具有一定破坏作用, 因而导致相容所需的 OH 含量的实测值较预估值高. 这种现象在 PS(OH)/聚(异戊二烯-*b*-甲基丙烯酸甲酯)、STVPh/PEMA 等体系^[11~13]的研究中已有报道. Frechet 等^[14]也发现当采用吡啶作为浇膜溶剂时, STVPh 中需要引入更多的 OH 基才能实现与聚(4-乙烯基吡啶)之间的相容.

2.1.2 STVPh/STVPh 共混体系的络合行为

图 3a 给出了 STVPh/STVPh50 共混体系的 T_g 值与 OH 含量的关系. 当 OH 含量为 1 和 3mol% 时, 各出现两个 T_g , 表明体系不相容. 当 OH 含量增至 6 和 9mol%, 只出现一个 T_g , 共混物实现相容, 且 T_g 与 Fox 方程计算值非常接近. 随 OH 含量的提高, 体系的 T_g 对 Fox 方程计算值的正偏差逐渐增大. 对 OH 含量为 22 和 50mol% 的样品, 其差别分别高达 15.2K 和 20.3K, 同时玻璃化转变范围变窄. 对 STVPh/STVPh75 (图 3b) 和 STVPh/STVPh25, 也得到了相似的结果. 三组共混物中, 当 STVPh 中 OH 含量达到 22mol% 或更高时, 其 T_g 均明显高出 Fox 方程计算值, 差值达 10~20K, 并伴随玻璃化转变区域变窄, 呈现单个聚合物的行为. 这说明体系达到相容后, 增加 OH 的含量, 共混物的聚集态结构会有很大差别, 异种分子间链的堆砌更为紧密. 结合该体系在溶液中粘度、NRET 和光散射的结果^[5,6], 我们认为, 当 OH 含量较高时 (~20mol%), 共混体系形成了

分子间络合物. 实验中观察到的 T_g 的显著增高与转变范围变窄正是体系形成络合物的一种反映.

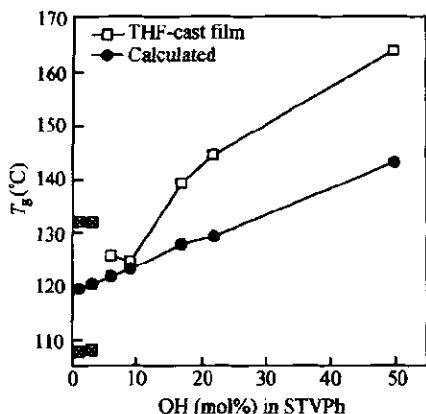


Fig. 3a T_g of THF-cast STVPh/STVPy50 blends (50/50 wt/wt) and T_g calculated from Fox equation as a function of the OH content in STVPh

'□' indicates immiscible blend

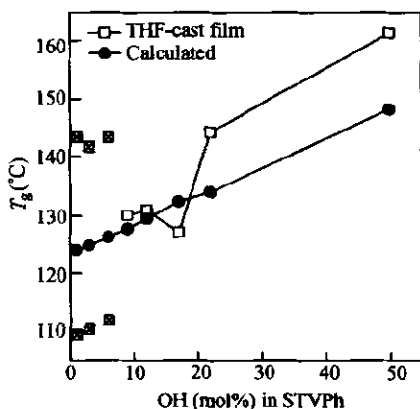


Fig. 3b T_g of THF-cast STVPh/STVPy75 blends (50/50 wt/wt) and T_g calculated from Fox equation as a function of the OH content in STVPh

'□' indicates immiscible blend

2.2 NRET 对体系相容与络合行为的研究

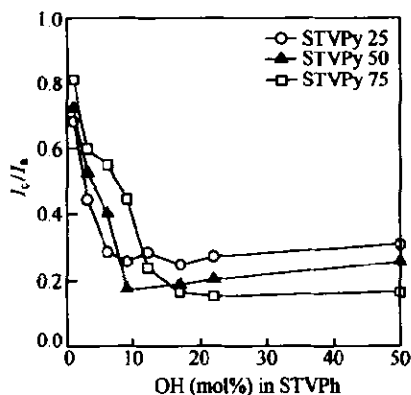


Fig. 4 I_c/I_a of STVPh/STVPy blends (50/50 wt/wt) cast from THF as functions of the OH content in STVPh

NRET 方法是区分相容与络合的有效手段.

采用该方法, 我们观察到了 PS(OH) 与 PMMA、聚甲基丙烯酸丁酯 (PBMA) 共混物中的相容-络合转变^[6, 8, 15, 16]. 本文中, 我们采用 NRET 荧光光谱法对以上三种共混物进行了研究, 结果如图 4 所示. 三组共混物的 I_c/I_a 值对 STVPh 中羟基含量的关系呈现出相同规律. 当 OH 含量低于 10 mol%, I_c/I_a 值随 OH 含量明显下降, 表明共混体系实现了从不相容到相容的转变, 这与上述 DSC 的结果一致. 当 OH 含量增至 10 mol% 或更高时, I_c/I_a 值保持不变, 亦即此时 NRET 对该体系的相容-络合转变并不敏感. 应当指出的是, 由于该体系共混浇膜用的是具有一定质子接受能力的溶剂 THF, STVPh/STVPy 在一般相容时, I_c/I_a 已经很低 (0.2~0.3), 由络合导致的 NRET 效率的进一步增加无法从 I_c/I_a 中得到反映.

此外, 与 DSC 测试相比, NRET 所用的样品为 10 μm 的薄膜, 制膜过程中 THF 挥发太快, 导致共混物中氢键形成不完善, 而 DSC 样品比 NRET 样品厚得多, 挥发速度可以控制的很慢, 这有利于聚合物形成络合.

综上所述, 与 DSC 的结果相比, 在现有实验条件下, 对 STVPh/STVPy 体系用 NRET

方法无法区分该共混物的相容与络合状态.

2.3 浇膜溶剂的影响

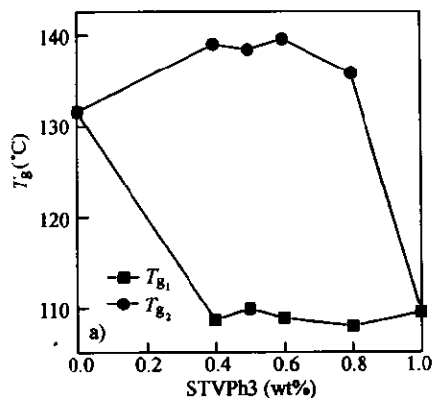


Fig. 5a T_g of DCE-cast STVPh3/STVPh50 blends versus blend composition, showing the effect of the OH content in STVPh

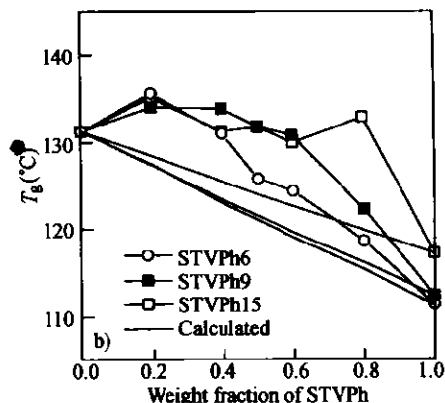


Fig. 5b T_g of DCE-cast STVPh/STVPh50 blends versus blend composition. OH content in STVPh is 6, 9, 15 respectively

在以上分析中,我们多次提及了浇膜溶剂对共混物最终相结构的影响.溶解度测试表明,弱质子接受能力的二氯乙烷(DCE)能够溶解 STVPh 与低 OH 含量的 STVPh.在本文中我们采用 DCE 作为浇膜溶剂,并与该体系在 THF 中得到的结果进行比较.图 5 为 DCE 浇膜 STVPh/STVPh50 共混物的 T_g 随共混物组成的变化关系.当 OH 含量为 3mol% 时, DSC 曲线上出现两个 T_g ,表明共混物为不相容体系(图 5a).然而,当 OH 含量分别为 6, 9, 15mol% 时, T_g 在整个组成范围均与重量加和计算值出现明显的正偏差(图 5b).这与 STVPh/PEMA 以甲苯浇膜在本体中形成络合时的现象一致^[7].我们认为,对 DCE 浇膜样品,OH 含量仅为 6mol% 该体系即可形成络合,而此时,相应的 THF 浇膜样品仅达到一般相容,这里再次表明溶剂的性质对相容-络合转变有很大影响.

REFERENCES

- 1 Jiang M. *Macromol Symp*, 1997, 118:377~382
- 2 Jiang M, Li M, Liu X, Xiang M L, Zhu L. *Macromol Symp*, 1997, 124:135~146
- 3 Xiang Maoliang(项茂良), Jiang Ming(江明). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1997, (1):15~21
- 4 Coleman M M, Graf J F, Painter P C. *Specific Interaction and the Miscibility of Polymer Blends*. Lancaster: Technomic Publishing Co, 1991
- 5 Xiang M, Jiang M, Zhagn Y, Wu C, Feng L. *Macromolecules*, 1997, 30:2313~2319
- 6 Zhang Y, Xiang M, Jiang M, Wu C. *Macromolecules*, 1997, 30:6084~6089
- 7 Xiang Maoliang(项茂良), Chen Junyan(陈俊燕), Jiang Ming(江明). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (4):470~476
- 8 Qiu X, Jiang M. *Polymer*, 1994, 35:5084~5090
- 9 Huang Tianzi(黄天滋), Xie Jingwei(谢静薇), Jiang Ming(江明). *Chemical J Chinese Univ(高等学校化学学报)*, 1995, 16:302~306
- 10 Jiang M, Huang T, Xie J. *Macromol Chem Phys*, 1995, 196:803~813

- 11 Jiang M, Huang T, Xie J. *Macromol Chem Phys*, 1995, 196: 787~802
- 12 Xiang M, Jiang M, Zhang Y, Wu C. *Macromolecules*, 1997, 30: 5339~5344
- 13 Zhang Y, Xiang M, Jiang M, Wu C. *Macromolecules*, 1997, 30: 2035~2041
- 14 Meftahi M, Frechet J. *Polymer*, 1988, 28: 477~482
- 15 Jiang M, Qiu X, Qin W, Fei L. *Macromolecules*, 1995, 28: 730~735
- 16 Qiu Xingping(邱星屏), Jiang Ming(江明). *Chemical J Chinese Univ(高等学校化学学报)*, 1993, 11: 1625~1626

INTERMACROMOLECULAR COMPLEXATION DUE TO SPECIFIC INTERACTIONS

IX. MISCIBILITY AND COMPLEXATION BEHAVIOR OF POLY(STYRENE-*co*-4-VINYLPHENOL)/POLY (STYRENE-*co*-4-VINYLPYRIDINE) IN BULK

CHEN Junyan, XIANG Maoliang, JIANG Ming

(*Institute of Macromolecular Science and Laboratory of Molecular Engineering of Polymer,
Fudan University, Shanghai 200433*)

Abstract The miscibility and complexation behavior of poly(styrene-*co*-4-vinylphenol) (STVPh) and poly(styrene-*co*-4-vinylpyridine) (STVPy) in bulk have been investigated by differential scanning calorimetry (DSC) combined with physical aging as well as non-radiative energy transfer (NRET) fluorospectroscopy. It has been found that when the hydroxyl content in STVPh reaches 3, 6, 9mol%, the miscibility of STVPh with STVPy can be achieved which contains 25, 50, 75mol% vinylpyridine units (VPy) respectively. It is noticeable that when the hydroxyl content is further increased, complex formation between the components occurs. An apparent casting solvent effect on both miscibility and complexation has been also discussed.

Key words Miscibility-complexation transition, Hydrogen bonding, Differential scanning calorimetry (DSC), Physical aging, Non-radiative energy transfer (NRET)