

由特殊相互作用导致的高分子间的络合

VIII. 聚(苯乙烯-*co*-4-乙烯基苯酚)/聚甲基丙烯酸乙酯在本体中的相容-络合行为*

项茂良 陈俊燕 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)与聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA)共混体系的相容与络合行为. 对 STVPh/PEMA 共混体系, 当 STVPh 中的 OH 基团含量仅为 1mol% 时, 即可实现相容. 随 OH 基含量继续增加, 共混体系的 T_g 值上升并逐渐接近和高于 Fox 方程计算值, 玻璃化转变区域逐渐变窄, NRET 能量转移效率远高于普通的相容体系, 共混体系形成络合. 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)

相容性是多组份聚合物研究中的核心问题, 由氢键等相互作用导致的相容性是该研究领域中最为引人注目的成果之一^[1~7]. 近年来, 江明等对高分子共混物引入氢键等特殊相互作用与相容性的问题进行了系统研究^[5~20], 其主要结论为通过引入氢键相互作用, 不仅可使本不相容的体系转化为相容体系, 而且, 随着氢键作用的进一步增强还可以使之构成大分子络合物. 采用非辐射能量转移荧光光谱法(NRET)和示差扫描量热法(DSC)等方法, 我们已对十几种由含羟基、羧基等质子给体的聚苯乙烯共聚物与含吡啶基、羰基等质子受体的聚合物构成的高分子共混体系进行了研究, 均观察到通过增强氢键相互作用可以实现相容-络合转变, 表明分子间络合是聚合物可控氢键体系的普遍现象.

作为不相容-相容-络合研究的一部分, 在前文^[8,9]中, 我们报道了用光散射法和粘度法研究聚(苯乙烯-*co*-4-乙烯基苯酚)(STVPh)/聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA)体系在溶液中的络合行为. 本文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)研究该体系在本体中的相容-络合行为.

1 实验部分

1.1 样品的合成与表征

用自由基共聚制备了不同组成的苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯的共聚物, 而后用三甲基碘硅烷(TMSI)使 4-甲氧基苯乙烯单元中的甲氧基转化为羟基. 由此合成了不同 OH 含量的系列聚(苯乙烯-*co*-4-乙烯基苯酚)(STVPh)^[10,21]. 乙烯基吡啶单体是作为 NRET 的能量给体荧光探针经共聚而引入的.

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

甲基丙烯酸乙酯(PEMA)和少量的 9-甲基丙烯酸苄甲酯在 60℃ 下,以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,进行自由基聚合^[11,22].其中能量受体 9-甲基丙烯酸苄甲醇由原料 9-苄甲醇通过酯化反应制得^[11].

聚合物中功能基团的摩尔含量由¹H-NMR 测得.共聚物中生色团的含量由紫外光谱测得,聚合物的有关表征数据列于表 1.

Table 1 Characterization of PEMA and STVPh

Polymer [*]	OH content (mol%)	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)	M_w/M_n	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_g(^{\circ}\text{C})$	Chromophore content(mol%)
PEMA	—	117.8	1.79	77.3	—	0.30
STVPh1	1.1	102.8	1.48	107.5	23.3	0.09
STVPh3	3.1	102.5	1.47	109.1	23.3	0.09
STVPh6	6.0	156.5	2.03	111.8	18.3	0.11
STVPh9	9.1	131.9	2.17	114.4	19.1	0.12
STVPh12	11.8	156.8	2.01	117.6	20.9	0.12
STVPh17	17.2	135.4	2.18	123.2	16.5	0.13
STVPh22	22.4	129.8	2.44	126.3	14.3	0.13
STVPh50	49.8	134.8	1.92	154.6	—	0.13

* The nomenclature used for STVPh is STVPh_x, where *x* is the approximate molar content of 4-vinylphenol in the copolymer

1.2 DSC 测试

1.2.1 样品制备 将两组份聚合物分别溶解,按 50/50 重量比在聚四氟乙烯池中混合.充分剧烈搅拌以避免大块沉淀产生,让溶剂缓慢挥发 2~3 天,然后 80℃ 真空烘干 2~3 天.所得成膜样品取 5~10mg,用铝坩锅压制成样.

共混样品经 140℃ 加热 0.5h,液氮淬火消除热历史.老化处理是将共混样品经 140℃ 加热 15min,液氮淬火,然后在 60℃ 下保持 24h,再淬火.

1.2.2 DSC 测试 所有测试均在 Shimadzu DSC-50 上进行,升温速度为 10℃/min, N₂ 流速为 30mL/min.以热容变量 ΔC_p 一半处的温度为玻璃化转变温度 *T_g*.

1.3 NRET 测试

将含标记的二组份聚合物分别溶解,并以一定共混比进行溶液共混,取出部分在聚四氟乙烯片上, N₂ 保护下缓慢挥发,然后 80℃ 真空干燥 2~3 天.共混物中的咪唑和苄的浓度均维持在 0.52×10⁻⁵mol/L.

所有样品测试均在 Hitachi 650-60 上进行,激发波长 294nm,为咪唑基的特征激发波长,检测方向与激发光方向垂直.能量转移效率用 *I_c*/*I_a* 来表征, *I_c*、*I_a* 分别为能量给体咪唑在 365nm 和能量受体苄在 416nm 处的发射强度, *I_c*/*I_a* 越小,能量转移效率越高.

2 结果与讨论

2.1 DSC 法研究相容与络合

2.1.1 STVPh/PEMA 共混体系的相容行为 表 1 列出了 PEMA 与不同 OH 基含量的

STVPh 的表征数据及 T_g . PEMA 的 T_g 为 77.3℃, STVPh 的 T_g 随 OH 基团含量的增加而逐渐升高, 由 STVPh1 的 107.5℃ 升高至 STVPh50 的 154.6℃, 这可能与 OH 含量增加导致的分子间氢键自缔合的增强有关. 此外, 所有聚合物的 T_g 转变都比较窄, 范围在 8~12℃ 之间.

Table 2 Glass transition widths ΔT_g of toluene-cast STVPh/PEMA blends

OH content (mol%)	1	3	6	9	12	17	22
ΔT_g (°C)	23.3	23.3	18.3	19.1	20.9	16.5	14.3

高分子共混物具有一个或多个玻璃化转变区通常可作为共混物相容或不相容的判据. 在用 DSC 方法研究相容性时, 通常要求两组份聚合物的 T_g 有足够大的差别 (>20℃), 且热容转变区不能过宽, 否则因转变区的交叠而不能分辨. 表 1 中的数据表明, 当 OH 含量较低时, STVPh 与 PEMA 的 T_g 比较接近, 无法用普通的 DSC 方法区别其相容与不相容.

近年来, 物理老化技术的出现使 DSC 方法又有了新的发展. 将共混物试样在略低于 T_g 的温度下长时间退火, 可以使 DSC 曲线上原本交叠的两个 T_g 转变因出现焓弛豫峰而变得可以分辨. Brinke 等^[23]应用此方法研究了 DSC 曲线上两组份 T_g 仅有 2℃ 之差的聚氯乙烯(PVC)/聚甲基丙烯酸异丙酯(PiPMA)共混体系, 发现经老化处理后, DSC 曲线上出现了两个清晰的 T_g 转变峰. 我们实验室也成功地应用物理老化技术研究了聚(异戊二烯-co-甲基丙烯酸甲酯)与聚(苯乙烯-co-对(六氟-2-羟基异丙基)苯乙烯)(PS(OH))体系的相容性^[12]. 在本文中, 我们同样采用结合物理老化技术的 DSC 方法研究了 STVPh/PEMA 共混体系的相容性.

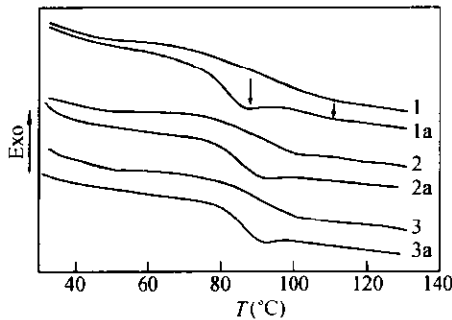


Fig. 1 DSC thermograms of toluene-cast blends of PEMA with (1) PS, (2) STVPh1, (3) STVPh3. 'a' followed the numeral refers samples being aged at 60℃ for 24 h. Blend composition: 50/50 wt/wt

图 1 给出了 STVPh/PEMA 甲苯浇膜样品的 DSC 曲线. 对不相容的 PS/PEMA 共混体系, PEMA 与 PS 的 T_g 差别约为 30℃ (见表 1), DSC 曲线(曲线 1)出现了一个非常宽的热容转变区, 无法据此判别体系是否相容. 然而经老化处理后, 出现两个清晰的玻璃化转变(曲线 1a, 箭头所示), 证明了 PS 与 PEMA 是不相容的. 当 1mol% 的 OH 基被引入 PS 后, 老化前后的 DSC 曲线(曲线 2, 2a)均只存在一个 T_g 转变峰, 即 STVPh1/PEMA 体系是相容的.

这个结果与 Morawetz 等^[3]用非辐射能量转移法(NRET)和由 Coleman^[1]的缔合模型得到的结合相吻合. 这一结果同时表明, 与我们已仔

细研究过的 PS(OH)^[11~16]一样, STVPh 也是一种强给质子体, 在 PS 中只需引入少量酚羟基, 即可使原本不相容的 PS/PEMA 体系实现相容.

2.2.2 STVPh/PEMA 共混体系的络合行为 如图 1 所示, 当 OH 基含量进一步增加至

3mol%时,老化前后的共混物 DSC 曲线(曲线 3, 3a)均只出现一个 T_g 转变,也即表明体系相容,但据此无法判断此时该体系是否如其在溶液中一样形成了络合物^[8,9].图 2 列出了 STVPh/PEMA 共混物(50/50 wt/wt) 甲苯浇膜样品的 T_g 对 OH 基含量的依赖关系.对于一个相容的共混体系,如果两组份间无强相互作用,也无交联时,体系的 T_g 一般符合 Fox 方程,

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g_1}} + \frac{W_2}{T_{g_2}}$$

其中 1,2 分别表示两个组份, W 为重量分数.对于 STVPh/PEMA 体系,如图所示,当 OH 基含量较低(1 或 3mol%)时,共混物的 T_g 低于 Fox 方程计算值;继续增加 OH 基含量(6, 9,

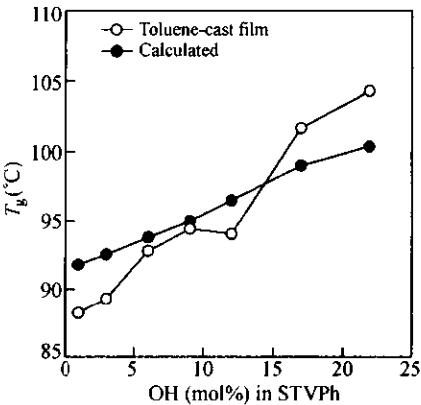


Fig. 2 T_g of toluene-cast STVPh/PEMA blends compared with T_g value calculated form Fox equation as a function of OH content in STVPh

12mol%),实验得到的 T_g 值逐渐升高,当 OH 含量为 9mol%时, T_g 已与计算值接近;当 OH 含量增至 17 和 22mol%时,实测 T_g 较计算值高出了 3~4℃.这种 T_g 与 Fox 方程计算值接近或出现正偏差的现象在文献中已有报道.Wang 等^[24]在研究聚乙烯基苯酚与聚(*N,N*-二甲基丙烯酰胺)、聚乙烯基吡咯烷酮等均聚物在二氧六环中的络合行为时已发现形成络合的共混物的 T_g 较纯组份 T_g 的加和值高出几十度.值得注意的是,随着 OH 基含量的升高,尽管 STVPh 与 PEMA 的 T_g 差别越来越大,但共混物的玻璃化转变区域却有变窄的趋势(表 2),显示了“单一”聚合物的行为.事实上,我们在该体系溶液性质的研究中已发现当 OH 含量高于 9mol%时体系形成络合.因而,共混物的 T_g 与 Fox 方程计算值接近或出现正偏差以及 T_g 范围变窄,正表明体系中有可能形成了均一的络合物.

2.2 NRET 法研究相容与络合

为了进一步验证上述推断,我们采用了 NRET 荧光光谱法,对该体系进行了研究,它是纳米尺度上区分相容与络合的有效手段.该方法中,共混体系的两组份分别引入荧光能量给体 d 与能量受体 a ,它们之间能量转移效率 E 强烈依赖于 a 和 d 之间的距离,即 $E = 1/(1 + r/R_0)^6$, R_0 是特征距离^[25,26].通常通过测定能量转移效率的变化,即可了解 2~4nm 范围异种分子间相互混合的程度.我们曾用该方法研究了 PS(OH)/PMMA 体系中的相容-络合转变^[11-13].对 STVPh/PEMA 体系,Morawetz 等^[3]也曾用 NRET 研究过其甲苯浇膜的相容性,发现当 STVPh 中只含 1mol% OH 基时,体系已达到很高的 NRET 效率($I_c/I_a \sim 0.1$),即体系已经相容.但随 OH 含量的上升, I_c/I_a 并不降低,因而他们没有发现该体系中存在络合.通过分析,我们认识到在他们的实验中生色团的浓度过高(2×10^{-5} mol/L),因而 I_c/I_a 值在相容体系中已经很低(~ 0.1),这导致络合所伴随的 NRET 转移效率的变化无法在 I_c/I_a 测量上得到反映.因此我们在检测灵敏度的允许范围内将生色团的浓度降至 0.52×10^{-5} mol/L.结果如图 3 所示.当 OH 基含量为 1mol%时,由 DSC 的数据可知,此时 STVPh 已与 PEMA 相容,由于较低的生色团浓度,STVPh/PEMA

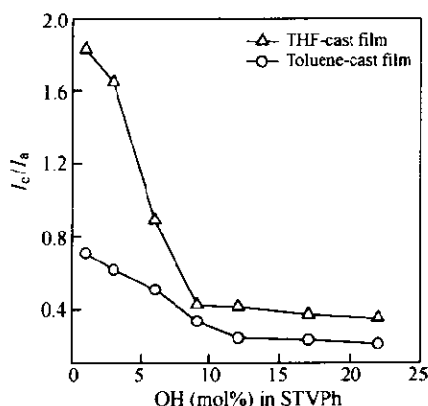


Fig. 3 I_c/I_a of STVPh/PEMA blends (50/50 wt/wt) as a function of the OH content in STVPh casted from toluene and THF, respectively

相容体系的 I_c/I_a 值相当高 ($I_c/I_a = 0.7$), 这样随 OH 含量的进一步提高, NRET 效率的增加便有可能被检出. 图 3 中, I_c/I_a 值随 STVPh 中 OH 基含量增加而逐渐降低, 即 NRET 效率增加. 当 OH 基含量达到约 12mol%, I_c/I_a 趋于不变. 此时, STVPh/PEMA 共混物的 I_c/I_a 值降至 STVPh1/PEMA 的 1/3 ($I_c/I_a = 0.24$), STVPh12/PEMA 达到高的能量转移效率. 以上结果说明, 这两种共混物虽然都具有均一的相结构, 但在异种链的排列和相互接近程度上存在很大差别. 我们曾经报道, STVPh1/PEMA 和 STVPh12/PEMA 在甲苯中显示了完全不同的行为^[8,9], 即前者是孤立线团, 而后者形成了络合聚集体, 综合以上实验结果可知, 当 OH 基含量达到 12mol% 或更高时, STVPh 与 PEMA 在

本体中形成了络合. 这同时表明, 这里的 I_c/I_a 的变化能用于区分一般的相容态与络合态. 应该指出的是, 对于形成络合所需的最低 OH 含量, 用 NRET 测出的结果与用 DSC 及溶液性质研究中所给出的结果有一定差别, 这是因为 9mol% OH 是一个处于相容-络合之间的临界值, 不同方法对 STVPh9 是否与 STVPh 形成络合的判别不同, 但总体来看差别不大, 故可以认为本体中的络合是来源于溶液中的络合.

2.3 浇铸溶剂的影响

我们知道浇膜溶剂对共混物膜的相结构具有一定的影响^[11]. 甲苯是一种惰性溶剂, 不会影响聚合物之间氢键的形成, 而质子受体型溶剂四氢呋喃(THF)能明显破坏溶液中的分子间氢键, 进而影响共混体系的络合.

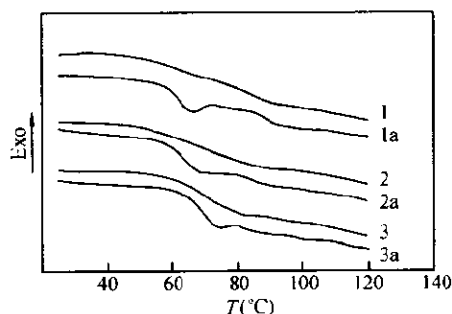


Fig. 4 DSC thermograms of THF-cast blends of PEMA with (1) PS, (2) STVPh1, (3) STVPh3. 'a' followed the numeral refers sample being aged at 60°C for 24 h. Blend composition: 50/50 wt/wt

图 4 为采用 THF 浇膜的 STVPh/PEMA 共混物的 DSC 图, PS/PEMA 共混体系在物理老化前后(曲线 1 和 1a)均出现两个 T_g 转变. 当 OH 基含量增至 1mol%, STVPh/PEMA 有 1 个非常宽的 T_g (曲线 2), 经物理老化处理, 出现两个明显 T_g 转变, 说明体系仍不相容. 而此时, 如前所述, 相应的甲苯浇膜样品只出现一个 T_g , 即两组份已经相容. 当 OH 基含量增至 3mol%, STVPh3/PEMA 具有一个窄的 T_g 转变(曲线 3), 样品经物理老化后仍只有一个 T_g , 表明体系已经相容. 此外, 所有 THF 浇膜样品的 T_g 值均比 Fox 方程低 5~10°C 不等. 以上结果说明, 由于 THF 具有较强的质子接受

能力,影响了 OH 与羰基之间氢键的形成,阻碍了 STVPh/PEMA 的相容,需引入比相应甲苯浇膜样品更高含量的 OH 基(>3mol%)才能实现相容。

THF 与甲苯浇膜样品的 I_c/I_a 值对 OH 基含量的依赖关系亦示于图 3。当 OH 含量很低(1, 3mol%)时, I_c/I_a 值很高($I_c/I_a = 1.8, 1.6$),表明两组份的不相容,这与 DSC 得到的结果一致。当 OH 含量增至 6mol%, 共混物 I_c/I_a 值明显下降至 0.9, 体系实现相容。当 OH 基含量更高(9mol%), I_c/I_a 值继续降至约 0.45, 并逐渐趋于不变。

对 THF 与甲苯浇膜样品的比较可得到以下结果。(1) THF 浇膜的 NRET 效率都低于相应的甲苯浇膜, 这证明 THF 作为较强质子受体, 可以破坏 STVPh 与 PEMA 在溶液中形成氢键并会影响浇膜的最终结构;(2) 虽然 THF 可以破坏体系中氢键, 但当 OH 基含量较高时, THF 浇膜具有较低的 I_c/I_a 值($I_c/I_a = 0.45$), 表明随 THF 在制膜过程中的逐渐挥发, 体系仍能形成足够氢键, 从而实现相容。而当 OH 基含量增至 9mol% 或更高, I_c/I_a 值保持在约 0.45, 约为相应由甲苯浇膜样品 I_c/I_a 值的二倍。因此, 共混物是否已构成络合物, 我们尚不能给出明确结论。

REFERENCES

- 1 Coleman M M, Graf J F, Painter P C. Specific Interaction and the Miscibility of Polymer Blends, Lancaster: Technomic Publishing Co, 1991
- 2 Smith P, Hara M, Eisenberg A. In: Ottenbrite R, Utracki L, Inoue T, Eds. Current Topics in Polymer Science, Vol. 2, Part 6. New York: Hanser Pub, 1987
- 3 Chen C T, Morawetz H. Macromolecules, 1989, 22: 159 ~ 164
- 4 Pearce E M, Kwei T K, Min B Y. J Macromol Sci Chem, 1984, A(21): 1181 ~ 1216
- 5 Cao X, Jiang M, Yu T. Makromol Chem, 1989, 190: 117 ~ 128
- 6 Jiang M, Cao X, Chen W, Xiao H, Jin X, Yu T. Makromol Chem, Macromol Symp, 1990, 38: 161 ~ 172
- 7 Jiang M, Chen W, Yu T. Polymer, 1991, 32: 984 ~ 989
- 8 Xiang M, Jiang M, Zhang Y, Wu C. Macromolecules, 1997, 30: 5339 ~ 5344
- 9 Zhang Y, Xiang M, Jiang M, Wu C. Macromolecules, 1997, 30: 2035 ~ 2041
- 10 Xiang M, Jiang M, Feng L. Macromol Rapid Commun, 1995, 16: 477 ~ 481
- 11 Qiu X, Jiang M. Polymer, 1994, 35: 5084 ~ 5090
- 12 Huang Tianzi(黄天滋), Xie Jingwei(谢静薇), Jiang Ming(江明). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 1995, 16: 302 ~ 306
- 13 Jiang M, Qiu X, Qin W, Fei L. Macromolecules, 1995, 28: 730 ~ 735
- 14 Qiu X, Jiang M, Polymer, 1995, 36: 3601 ~ 3604
- 15 Zhou H, Xiang M, Chen W, Jiang M. Macromol Chem Phys, 1997, 198: 809 ~ 817
- 16 Jiang M. Macromol Symp 1997, 118: 377 ~ 382
- 17 Xiang M, Jiang M, Zhang Y, Wu C, Feng L. Macromolecules, 1997, 30: 2313 ~ 2319
- 18 (a) Jiang Ming(江明). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 1991, 12: 127 ~ 132
(b) Jiang Ming(江明). Chemical J Chinese Univ Series B, 1990, 6: 378 ~ 385
- 19 QIU Xingping(邱星屏), Jiang Ming(江明). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 1993, 11: 1625 ~ 1626
- 20 Xiang Maoliang(项茂良), Jiang Ming(江明), Polymer Bulletin(高分子通报), 1997, 1: 15 ~ 21
- 21 Jung M, Lyster M. J Org Chem, 1977, 42: 3761 ~ 3764
- 22 Stolka M. Macromolecules, 1975, 8: 8 ~ 9
- 23 (a) Bosma M, Brinke G, Ellis T S. Macromolecules, 1988, 21: 1465 ~ 1470

(b) Grooten R, Brinke G. *Macromolecules*, 1989, 22: 1761 ~ 1766

24 Wang L F, Pearce E M, Kwei T K. *J Polym Sci, Phys Ed*, 1991, 29: 619 ~ 626

25 Morawetz H. *Polym Eng Sci*, 1983, 23: 689 ~ 692

26 Amrani F, Hung J, Morawetz H. *Macromolecules*, 1980, 13: 649 ~ 653

INTERMACROMOLECULAR COMPLEXATION DUE TO SPECIFIC INTERACTIONS

Ⅷ. MISCIBILITY AND COMPLEXATION BEHAVIOR OF POLY- (STYRENE-*co*-4-VINYLPHENOL)/POLY(ETHYL METHACRYLATE) IN BULK

XIANG Maoliang, CHEN Junyan, JIANG Ming

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

Abstract Miscibility and intermacromolecular complexation between poly(styrene-*co*-4-vinylphenol)(STVPh) and poly(ethyl methacrylate)(PEMA) have been studied by means of differential scanning calorimetry (DSC) combined with physical aging and non-radiative energy transfer (NRET) fluorospectroscopy. Toluene which is inert to hydrogen bonding, was used as the casting solvent. Only 1 mol% hydroxyl content in STVPh was found to be able to render its miscibility with PEMA. When the hydroxyl level of STVPh is progressively increased, T_g s of the blends approach and even exceed the values calculated from Fox equation, and the transitions become narrower. Besides, in the NRET measurements, the blends show far higher energy transfer efficiency compared with the ordinary miscible blends. All these facts indicated the complex formation between the two polymers. It was also observed that the casting solvent substantially affects the miscibility and complexation. When THF was used as the casting solvent, due to its proton-accepting ability, it partially destroyed the hydrogen bonding between STVPh and PEMA in solutions and consequently hindered the miscibility in bulk. It was found that for the THF-cast blend, T_g s are 5 ~ 10K lower than those calculated from Fox equation, and the NRET efficiency is always lower than that of corresponding toluene-cast ones.

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