

侧基差异对聚乙烯基衍生物特性黏数和极性的影响^{*}

马海珠^{**} 徐丽海 吕振宇 毕建敏 莫少英

(浙江工商大学信息与电子工程学院 杭州 310018)

摘 要 基于改进的构象-构型统计方法,推导了计算均方电偶极矩和均方回转半径的通用公式,应用于研究侧基的结构和极性对聚乙烯醇(PVA),聚乙烯基甲基醚(PVME)和聚醋酸乙烯酯(PVAc)等链物理性质的影响. 计算得到其全同链均方电偶极矩特征比分别为 2.51、2.15 和 1.39, 间同链温度系数差异达到 $5.68 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, 并且均方电偶极矩与侧基极性的方向和链构型、均方回转半径与侧基尺寸和柔性有明显相关性. 通过比较特征比对构象能的微分值,发现 PVA、PVAc 和 PVME 侧基的相互作用能对特征比的影响比聚乙烯吡咯烷酮的影响更大,如 PVME 微分值可达到 $-81.2 \times 10^{-2} \text{ mol/J}$. 通过对照特性黏数,观察到聚丙烯酸甲酯的值比 PVAc 的值更为多变.

关键词 聚乙烯醇,聚醋酸乙烯酯,聚乙烯基甲基醚,特征比,温度系数,特性黏数

基于羧酸和烯醇等衍生的聚合物具有丰富的种类,是医药、化工和建筑的主要原料. 如聚乙烯醇(poly(vinyl alcohol), PVA)^[1-4], 不仅可用作眼药和水凝胶烧伤敷料等药剂,也是聚烯烃衍生物的基础材料,如聚醋酸乙烯酯(poly(vinyl acetate), PVAc), 是纺织纤维、纸制品涂层材料和黏合剂的重要原料,存在于许多天然物质中聚酯类具有特殊的功能^[1,5,6]. 醚类聚合物种类更丰富,其中聚乙烯基甲基醚(poly(vinyl methyl ether), PVME)是典型的热塑、热敏性材料^[7,8], 常用作压敏胶和热熔胶的增黏剂,光刻胶的黏度调节剂和增韧剂,纤维的增塑剂和树脂的改性剂. 由于聚乙烯基衍生物的结构差异在分子链的侧基部分,因此研究侧基的特征对材料改性至关重要. 然而以往理论研究涉及的物理量,如均方末端距和等效偶极矩,模型设计主要是针对主链结构,因此计算结果分析材料特性黏数、介电性等存在一定的近似性^[2,6,7,9]. 本文设计了便于考虑侧基形状的计算模型,推导均方电偶极矩和均方回转半径公式,应用于 PVA、PVAc、PVME、聚丙烯酸甲酯(poly(methyl acrylate), PMA)^[9-15] 和聚乙烯吡咯烷酮(poly(vinyl pyrrolidone), PVP)^[16-19] 的特征比、温度系数和特性黏数等的计算,有利于解释材料柔韧性、黏滞性和介电性差异的原因.

1 计算模型与方法

我们前期对刚性大侧基聚合物的研究发现,由于侧基庞大、极性极强使其构象并不丰富,宏观性质有一定趋同性^[16]. 对侧基极性可变的 PMA,也曾将其链宏观极性与相近的酯类聚合物作了比较^[13], 但还缺乏更全面的比较. 表 1 所选的聚醇、酯、醚、酮等乙烯衍生物的侧基结构、极性和刚性各异, PVME、PVAc 和 PMA 的侧基柔性、极性不同, PVP 的环状侧基庞大,并含有 2 种极性元素,与 PVA 侧基对照鲜明,如果 5 种聚合物以统一的方法计算,比较侧基差异对宏观性质的影响将更直观、可信,为此,我们通过以键极性特征改进建模推导一般计算公式. 图 1 以 PVAc 为例,侧基被分成 b 和 c,基团 COCH_3 的质心位置为 c,与氧原子 b 连接, b 与骨架原子 A 键接,构成形式为 $-\text{[A(b-c)-F]}-$ 的重复单元结构,侧基分成两部分处理有利于侧基的形状和各键极性方向的计算. 以标记 i ($=\text{A、F、a、b、c、e、f}$) 基团为原点,建立依附键矢量顺序的坐标系,对应的键偶极矩矢量矩阵为 $\boldsymbol{\mu}_i = \mu_i [1 \ 0 \ 0]^T$, 其中 μ_i 为键偶极矩,涉及侧基的变量下标用小写字母表示. 在旋转异构态模型下内旋转角 φ_a 和 φ_f 取分列值^[20,21], 考虑侧基后引入的附加角 φ' 与各键角有关,以主链

^{*} 2014-02-25 收稿,2014-04-11 修稿;国家自然科学基金(基金号 20904047)和浙江省自然科学基金(基金号 LY12B04003)资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: mhz@mail.zjgsu.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14055

Table 1 Structure and energies parameters of PVA, PVME, PVAc, PMA and PVP

Polymers side group	PVA	PVME	PVAc	PMA	PVP
	—OH	—O—CH ₃	—O—COCH ₃	—C—OOCH ₃	—C ₄ H ₆ NO
Bond l_b, l_c (nm)	0.143, —	0.143, 0.143	0.142, 0.186	0.152, 0.136	0.129, —
Dipole moment μ_b, μ_c (D)	1.07, —	1.07, 1.07	1.07, 2.97	0.0, 1.76	1.85, —
Skeletal angle θ_A, θ_F (°)	68.0, 66.0	70.5, 66.0	68.0, 68.0	68.0, 66.0	68.0, 66.0
Dipole angle θ_a, θ_b (°)	69.0, —	70.0, 111.5	70.5, 327.5	70.5, 123.0	68.0, —
Bond angle θ_a', θ_b' (°)	69.0, —	70.0, 68.5	70.5, 68.2	70.5, 66.0	68.0, —
Angle of internal rotation					
$n \varphi_i, \varphi_{\xi\pm}$ (°)	0, 110, 115	0, ±120	0, ±120	10, 10, 110, 110	0, 120
η_0, E_η	1.05, -1.63	1.00, -1.84	0.82, -2.09	0.97, -1.26	1.1, 0.4
τ_0, E_τ	0.60, 0	1.00, 2.09	0.50, 2.51	$\rho_0 = 1.07, E_\rho = 2.09$	—, —
Former factor and energies (kJ/mol)					
$\omega_0 E_\omega$	1.26, 7.24	1.00, 7.95	1.60, 6.28	0.25, 11.72	1.0, 5.00
$\omega'_0, E_{\omega'}$	0.98, 3.43	1.00, 3.77	1.21, 5.02	1.05, 9.21	0.8, 7.10
$\omega''_0, E_{\omega''}$	0.88, 1.34	1.00, 4.60	1.55, 6.28	$\omega''_{i0} = 1.06, E_{\omega''_i} = 5.02$ $\omega''_{d0} = 0.94, E_{\omega''_d} = 4.60$	0.5, 9.2

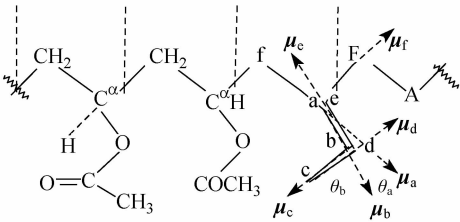


Fig. 1 Model of poly(vinyl acetate) chain

呈反式态为参考的计算式为

$$\cos\varphi'_a = -(\cos\theta_e + \cos\theta_A\cos\theta_a)/\sin\theta_A\sin\theta_a \tag{1}$$

$$\cos\varphi'_e = (\cos\theta_A + \cos\theta_a\cos\theta_e)/\sin\theta_a\sin\theta_e \tag{2}$$

$$\cos(\varphi'_b - \varphi'_e) = -\cos\varphi'_e \tag{3}$$

$$\varphi'_f = -\varphi'_a \tag{4}$$

采用表 1 中的几何参数^[2,6,7],估算各聚合物的侧基键等效尺寸、侧基偶极矩矢量方向角等,结果也已列入表 1 中. 考虑侧基后改进的坐标转换矩阵和生成矩阵参考文献[16]中式(2)和(6), PVAc 和 PVME 计算时重复单元中转换矩阵取法与 PMA 的处理方法一致^[13]. 用矩阵代数方法合成各键的偶极矩矢量,其平方值表示为

$$\mu^2 = J_p g_a [g_i g_a g_b g_c g_d g_e]_i^{-1} g_i J_q \tag{5}$$

其中 $J_p = [1\ 0\ \cdots]$, $J_q = [0\ \cdots\ 1]^T$, $\cdots$ 对应的矩阵元素为 0,矩阵的阶数由生成超矩阵的情况确定. 由于聚合物侧基的特征差异使其分子链构象和构型变化丰富,因此引入链构象-构型统计的权重矩阵,表 2 结合旋转异构态模型和不对称分子链的手性特征,列出了 5 种聚合物的统计矩阵. u_F 是与 F 原子对应的矩阵, u_{Am} 、 u_{Ar} 分别是对应 A

原子的内消旋、外消旋矩阵. 统计权重因子 ξ ($=\eta, \tau, \omega, \omega', \omega''$) 与构象能 E_ξ 和温度 T 满足关系 $\xi = \xi_0 \exp(-E_\xi/RT)$, 其中 E_η, E_τ 代表骨架基团之间、骨架基团与侧基之间的一级相互作用能, E_ω 代表骨架基团之间的二级相互作用能, $E_{\omega'}$ 、 $E_{\omega''}$ 分别代表骨架基团与侧基、侧基与侧基之间的二级相互作用能,5 种分子链的能量值均已列在表 1 中. 由统计权重矩阵组合得到重复单元的内、外消旋二元组统计矩阵为 $U_m = u_F u_{Am}$ 和 $U_r = u_F u_{Ar}$, 对式(5)统计处理后,得到内、外消旋二元组偶极矩矩阵分别为

$$G_m = [(u_F \otimes I_5) \parallel g_{fm} \parallel] [(u_{Am} \otimes I_5) \parallel g_a \parallel] [(I \otimes g_b)(I \otimes g_c)(I \otimes g_d)(I \otimes g_e)] \tag{6}$$

$$G_r = [(u_F \otimes I_5) \parallel g_{fr} \parallel] [(u_{Ar} \otimes I_5) \parallel g_a \parallel] [(I \otimes g_b)(I \otimes g_c)(I \otimes g_d)(I \otimes g_e)] \tag{7}$$

其中单位矩阵 I 与统计权重矩阵的阶数相同. 在二元组矩阵的基础上,进一步对分子链构型统计处理,导出的均方偶极矩公式为

$$\langle \mu^2 \rangle = \sum_{k=1}^{2^p} \{ P_k [J^* \otimes J_p \parallel g_a \parallel G_k^X \parallel g_f \parallel J \otimes J_q] / J^* U_k^X J \} \tag{8}$$

$J^* = [1\ 0\ 0], J = [1\ 1\ 1]^T$. 统计方法是把聚合度为 x 的链等分为 X 段处理,其中第 k 段的构型生成超矩阵 G_k ,由 p 个 G_m 和 G_r 矩阵排列组合得到,其中内消旋矩阵 G_m 占比为全同构型比例 w_m ,通过 Bernoullian 函数决定构型概率 P_k , 因此式(8)给出了均方电偶极矩对链长和构型变化的依赖关系. 同样方法可以导出均方末端距 $\langle R^2 \rangle$ 和均方回转半径计算公式^[13,16]:

Table 2 Statistical weight matrix of PVA, PVME, PVAc, PMA and PVP

Matrix of polymers	PVA	PVAE	PVAc	PMA	PVP
u_F	$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & \omega & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \eta & 1 & \tau \\ \eta & 0 & \tau \\ \eta & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$
u_{Am}	$\begin{bmatrix} \eta^2 \omega'' & \eta & \eta \tau \omega' \\ \eta & \omega & \tau \omega' \\ \eta \tau \omega' & \tau \omega & \tau^2 \omega \omega'' \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \eta^2 \omega'' & \eta & \eta \tau \omega' \\ \eta & \omega & \tau \omega' \\ \eta \tau \omega' & \tau \omega' & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \eta \omega'' & 1 & \tau \omega' \\ \eta & \omega & \tau \omega' \\ \eta \omega' & \omega' & \tau \omega \omega'' \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \omega''_i & \rho \omega''_d & 1/\eta & \rho/\eta \\ \omega''_d & \rho \omega''_i & 1/\eta & \rho/\eta \\ 1/\eta & \rho/\eta & \omega/\eta^2 & \rho\omega'/\eta^2 \\ 1/\eta & \rho/\eta & \omega/\eta^2 & \rho\omega'/\eta^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \eta^2 \omega'' & \eta \\ \eta & \omega \end{bmatrix}$
u_{Ar}	$\begin{bmatrix} \eta^2 & \eta \omega' & \eta \tau \omega'' \\ \eta \omega' & 1 & \tau \omega \\ \eta \tau \omega'' & \tau \omega & \tau^2 \omega'^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \eta^2 & \eta \omega' & \eta \tau \omega'' \\ \eta \omega' & 1 & \tau \omega \\ \eta \tau \omega'' & \tau \omega & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \eta & \omega & \tau \omega'' \\ \eta \omega' & 1 & \tau \omega \\ \eta \omega'' & \omega & \tau \omega'^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & \rho & \omega'/\eta & \rho \omega'/\eta \\ 1 & \rho & \omega'/\eta & \rho \omega'/\eta \\ \omega'/\eta & \rho \omega'/\eta & 1/\eta^2 & \rho/\eta^2 \\ \omega'/\eta & \rho \omega'/\eta & 1/\eta^2 & \rho/\eta^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \eta^2 & \eta \omega' \\ \eta \omega' & 1 \end{bmatrix}$

$\langle S^2 \rangle = M^{-2} \sum_{k=1}^{2p} P_k \sum_{q=1}^{13} \{ m(q) [J^* \otimes J_p \| A(q) \|]$

$S_k(q)^X [\| F(q) \| J \otimes J_q] / J^* U_k^X J \} \quad (9)$

M 为链分子量, 序列 $m(q)$ 是与相互作用能对应的基团对质量乘积. 结构参数中用表 2 中键长 l_i 替代 μ_i , 键角用 θ'_a , θ'_b 替代 θ_a , θ_b 计算. 第 k 段的构型生成超矩阵 $S_k(q)$ 由以下内、外消旋二元组矩阵组合得到

$S_m(q) = [(u_F \otimes I_7) \| F_m(q) \|]$
 $[(u_{Am} \otimes I_7) \| A(q) \|] \quad (10)$

$S_r(q) = [(u_F \otimes I_7) \| F_r(q) \|]$
 $[(u_{Ar} \otimes I_7) \| A(q) \|] \quad (11)$

矩阵 $A(q)$ 、 $F_m(q)$ 和 $F_r(q)$ 与侧基的位置、形状密切相关, 生成矩阵方法, $-[A(b-c)-F]_x$ —模型下其主要矩阵元素的取法由表 3 列出, 应用于

PVME、PVAc 和 PMA 链的计算; 基团 c 忽略后退化模型— $[A(b)-F]_x$ —矩阵元素取 $q = 1 \sim 6$ 项, 可应用于 PVA 和 PVP 链的计算; 若把基团 b 也忽略处理的线性模型— $[A-F]_x$ —矩阵元素取 $q = 1$ 项, 与式(9)中令 m_b 和 m_c 为 0 的计算等效. 若再令主链上各基团质量相等, 式(9)成为不考虑侧基的一种近似表示式, 对应的是早期文献中的均方回转半径公式^[20]. 通过以上统一的公式, 可进一步计算各无扰尺寸和均方偶极矩对构象能量的微分值

$\frac{df}{dE_\xi} = \sum_{k=1}^{2p} P_k \frac{d \ln \langle f^2 \rangle_k}{dE_\xi}, (f = S, D, R) \quad (12)$

将式中构象能量 E_ξ 替换为温度 T , 可得到 f 的温度系数 κ_f . 聚合物特性黏数的规律可以与材料的实验结果比较, 通过均方回转半径计算特性黏数

Table 3 Sequence of $m(q)$ and the matrices of $F(q)$ and $A(q)$ for model $-[F-A(b-c)]_x-$

q	$m(q)$	$F(q) = \text{gen}[f_{12}, f_{13}, f_{22}, f_{23}]$				$A(q) = \text{gen}[a_{12}, a_{13}, a_{22}, a_{23}]$			
		f_{12}	f_{13}	f_{22}	f_{23}	a_{12}	a_{13}	a_{22}	a_{23}
1	1	$m_A J_F g_F$	$m_A m_F l_F^2$	g_F	$m_F g_F J_Q$	$m_F J_F g_A$	$m_A m_F l_A^2$	g_A	$m_A g_A J_Q$
2	$m_F m_b$	0	0	g_F	0	$J_F g_A$	r_{Fb}^2	g_A	$g_A g_b J_Q$
3	$m_b m_F$	$J_F g_c g_f$	r_{bF}^2	g_F	$g_F J_Q$	0	0	g_A	0
4	$m_A m_b$	0	0	g_F	0	J_F	l_b^2	g_A	$g_A g_b J_Q$
5	$m_b m_A$	$J_F g_c g_f$	0	g_F	J_Q	0	0	g_A	0
6	$m_b m_b$	$J_F g_c g_f$	0	g_F	0	0	0	g_A	$g_A g_b J_Q$
7	$m_F m_c$	0	0	g_F	0	$J_F g_A$	r_{Fc}^2	g_A	$g_A g_b g_c J_Q$
8	$m_c m_F$	$J_F g_d g_e g_i$	r_{cF}^2	g_F	$g_F J_Q$	0	0	g_A	0
9	$m_A m_c$	0	0	g_F	0	J_F	r_{Ac}^2	g_A	$g_A g_b g_c J_Q$
10	$m_c m_A$	$J_F g_d g_e g_i$	0	g_F	J_Q	0	0	g_A	0
11	$m_b m_c$	$J_F g_c g_f$	0	g_F	0	0	0	g_A	$g_A g_b g_c J_Q$
12	$m_c m_b$	$J_F g_d g_e g_i$	0	g_F	0	0	0	g_A	$g_A g_b J_Q$
13	$m_c m_c$	$J_F g_d g_e g_i$	0	g_F	0	0	0	g_A	$g_A g_b g_c J_Q$

的公式为^[22]

$$[\eta] = \Phi (6\langle S^2 \rangle / M)^{3/2} M^{1/2} \quad (13)$$

其中黏度因子 $\Phi = 2.55 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

2 结果与讨论

为了检验理论公式的正确性,我们利用表 1 中参数,并取 PVA, PVME, PVAc 和 PMA 主链 C—C 键长 $l = 0.153 \text{ nm}$, 无扰温度为 300 K , 聚合度 $x > 1000$, 验算均方末端距特征比 $C_n = \langle R^2 \rangle / 2xl^2$ 如图 2 (a), 得到的 C_n 与全同比例 w_m 的关系与前期实验结果十分一致^[2,6,9], PVA, PVME 和 PVAc 的 $C_n \sim w_m$ 曲线变化幅度比 PMA 小. 考虑到 4 种分子链有质量各异的侧基, 分子尺寸及与此相关的力学和热学性质应该与质量相关, 如聚合物的黏滞特性. 为此我们以特性黏数 $[\eta]$ 为例, 利用式(9)和(13)计算了 4 种链的特性黏数与质量 M 和构型变量 w_m 的关系如图 2 (b), 其中带有前缀 a-代表取 $w_m = 0.5$ 的无规链. 可见对同一种材料, 分子链质量越大, 特性黏数也越大; 当 M 很大时, 其双对数曲线 $[\eta]-M$ 呈线性增大关系, 这与 PVAc 真实链的黏度测量结果规律一致^[23]. 从图 2(c) 可见对数 $[\eta]-w_m$ 图线关系与 C_n-w_m 关系有所不同, 4 种无规链特性黏数大小排序为 PVA、PVME、PMA 和 PVAc, 说明由于侧基庞大使分子结构紧凑, 因此有大侧基的分子链与分子量相当的线性链相比特性黏数反而减弱; PMA 与 PVAc 比较, PMA 的 $[\eta]$ 不仅对构型的变化敏感, 而且当分子量增大时, $[\eta]$ 增速也更快, 说明分子量相同的聚合物, 特性黏数对构型和分子量的关系也可以不同, 而侧基构造较接近 PVA、PVME 和 PVAc 的图线规律相似性明显, 反映了材料的特性黏数与侧基构造有关. 因此, 改进的均方回转半径可以更全面地反映材料的性质, 以往仅通过计算末端距做比较是不够全面的.

为了进一步解释侧基对聚合物特性黏数和极性的影响, 可采用均方回转半径和均方电偶极矩的特征比 $S_n = \langle S^2 \rangle / 2xl^2$ 和 $D_n = \langle \mu^2 \rangle / x\mu_0^2$ 为基础作相关性比较. 由于链规整程度和链长是不对称聚合物的重要结构特征, 图 3 展示了 S_n 和 D_n 对构型变量 w_m 和聚合度 x 的依赖性. 在图 3(a) 的 S_n 曲线中, PVME 和 PVAc 的 S_n 随 w_m 的变化比较平稳, 是因为侧基柔性削弱了构型差异的影响. 而具有刚性侧基的 PVP 与 PVA 比较, PVP 全同链的 S_n 值远大于间同链的值, 这可归因于其环状

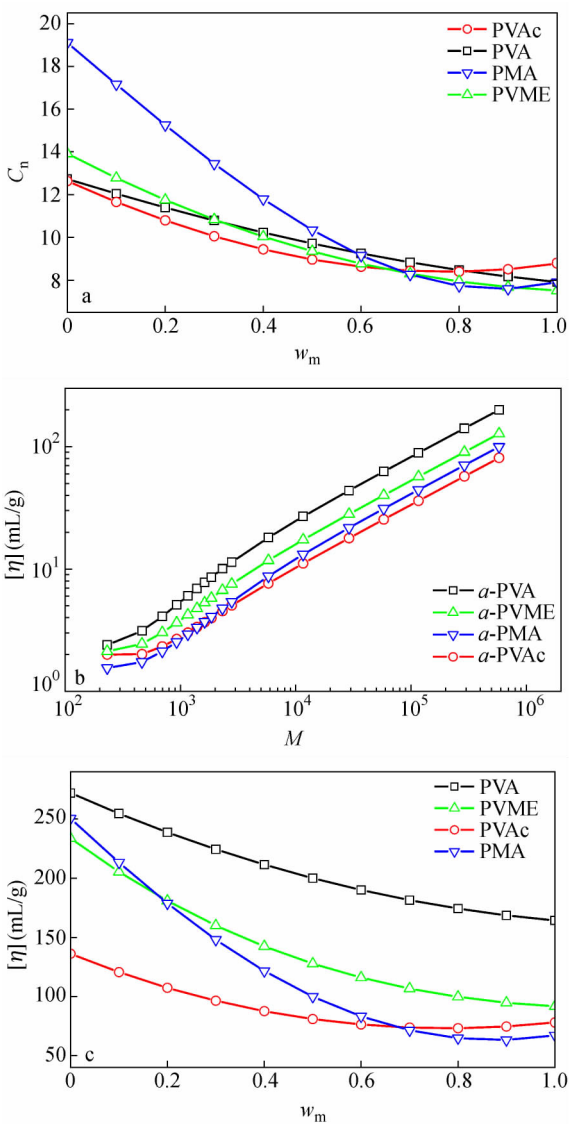


Fig. 2 (a) Dependence of the characteristic ratios of mean-square end-to-end distance on the fraction of meso dyad, (b) the intrinsic viscosity versus molecule mass and (c) the intrinsic viscosity versus fraction of meso dyad

大侧基含有极性元素氧和氮, 使不同构型链的分子势能产生明显差异. 在 D_n 的曲线中, a-PVA、a-PVAc、a-PVME 和 a-PVP 的 D_n 为 1.12、1.57、0.85 和 0.38. PVME 的 $w_m < 0.8$ 部分的 D_n-w_m 曲线与文献中给出结果十分吻合^[7], 其间同构型链的 D_n 与 PVA 和 PVP 的值一致, 但各全同构型链 D_n 值差异较大. 不同构型的 PVA 链 D_n-w_m 曲线变化幅度最大, 说明链极性不仅取决于分子势能, 还取决于侧基的极性方向. PVAc 链的 D_n-w_m 曲线变化比较平坦, 是由于重新计算了 $\text{O}-\text{COCH}_3$ 偶极矩的方向, 与 $\text{C}-\text{O}$ 偶极矩矢量合成, 合成方向与 PVA 侧基偶极矩方向不同, 且方向随构象而改

变,从而削弱了构型变化的影响. 侧基的影响也可以通过 S_n 和 D_n 与链长 x 关系反映,在图 3(b) 中,长链分子 S_n 的大小排序是 a -PVA、 a -PVME 和 a -PVAc,具有柔性侧基的 a -PVAc 链的柔顺性最好. 但与不考虑侧基的 a -PVA0、 a -PVME0 和 a -PVAc0 比较,在 $x < 1000$ 时,2 种 S_n - x 曲线差异明显,差异从大到小按 a -PVAc、 a -PVME、 a -PVA 排序,说明链柔顺性的变化与侧基的尺寸、质量呈现正相关性. 相反, D_n - x 图线中 a -PVA 的 D_n 的变化受链长的影响是最小的,说明极性固定的侧基对分子链极性的影响也比较稳定.

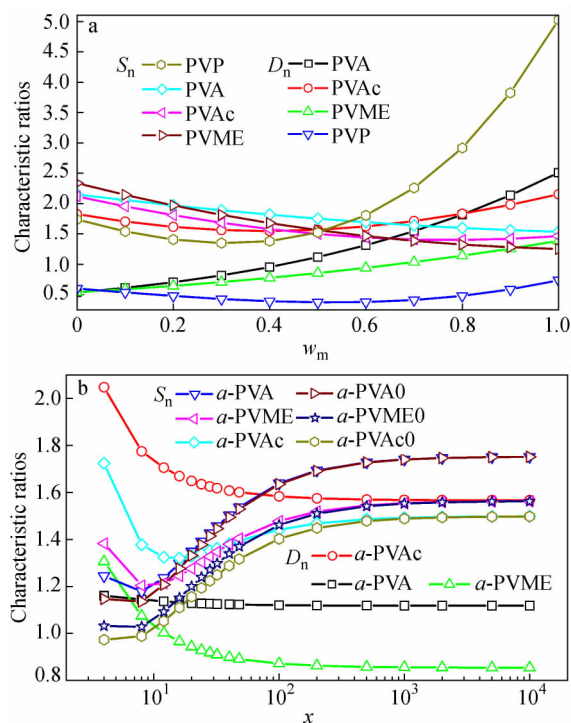


Fig. 3 The characteristic ratios of mean-square dipole moment and mean-square radius of gyration versus the fraction of meso dyad (a) and the length of chain (b)

材料性质的稳定性也表现在其对环境条件的反映,为了分析不同链长的聚合物温度性质的稳定性,图 4(a) 展示了无规 PVA、PVME 和 PVAc 链的温度系数与链长的关系,结合图 3(b) 可见,虽然 S_n - x 和 κ_s - x , D_n - x 和 κ_D - x 均为渐近线,但它们趋向稳定值的先后有所不同, D_n 和 κ_D 的规律只要 $x > 100$ 就趋于稳定,说明聚合物的电学性质比力学性质更稳定,是良好的电介质. 在图 4(b) 温度系数与构型的关系中, PVA、PVME 和 PVAc 的 κ_s 均为负值^[7], $w_m = 0.45$ 处最为相近,规律均比较平稳. 但 κ_D 随构型变化的差异较大,尤其是 PVAc 的 κ_D - w_m 图线变化趋势也与众不同,其

全同链的 κ_D 值与 PVME 的值重合,但其间同链 κ_D 的差异达到 $5.68 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$,而 PVME 的 κ_D 在 $w_m < 0.8$ 部分的规律也与前期文献中的结果十分一致^[7]. PVA 的 κ_D - w_m 与 PVP 的规律更接近,但 PVP 的 κ_D 和 κ_s 图线在 $w_m < 0.4$ 处平稳,在 $w_m > 0.5$ 时变化幅度明显增大,这也与其特殊的侧基形状有关. 聚合物 κ_D 随构型变化比 κ_s 更多变性,说明侧基极性方向随构象的变化,使链极性对温度微扰更敏感. 综合分析结果表明,链构型对链极性规律的影响比对柔性规律更大,而侧基结构复杂的 PVAc 和 PVP 的特征比及温度系数曲线更具有独特性.

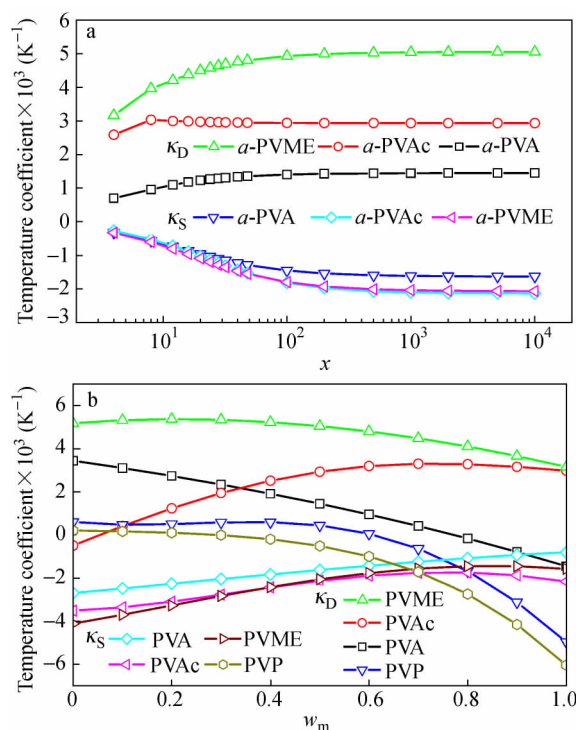


Fig. 4 Dependence of temperature coefficients on length of chain (a) and replication probability (b)

聚合物构象能包括了结构的位阻势能、组成元素电势能,是体现侧基综合效应的参数之一. 聚合物受内、外部复杂因素的干扰会引起构象能微扰,为此我们以特征比对构象能的微分值分析链极性和柔性对侧基的依赖性. 对链长 x 一定的聚合物,特征比对能量的微分值与式 (12) 定义的 d/dE_ξ 一致,以此计算的微分值如图 5 ~ 7. 从图 5(a) 和图 6 可见, PVA、PVME 和 PVAc 的 dS/dE_η 值在 $w_m = 0.34$ 处, PVA 和 PVME 的 dS/dE_ω 在 $w_m = 0.40$ 处, PVAc 和 PVME 的 dS/dE_ω 在 $w_m = 0.80$ 处均出现重合; 3 种链

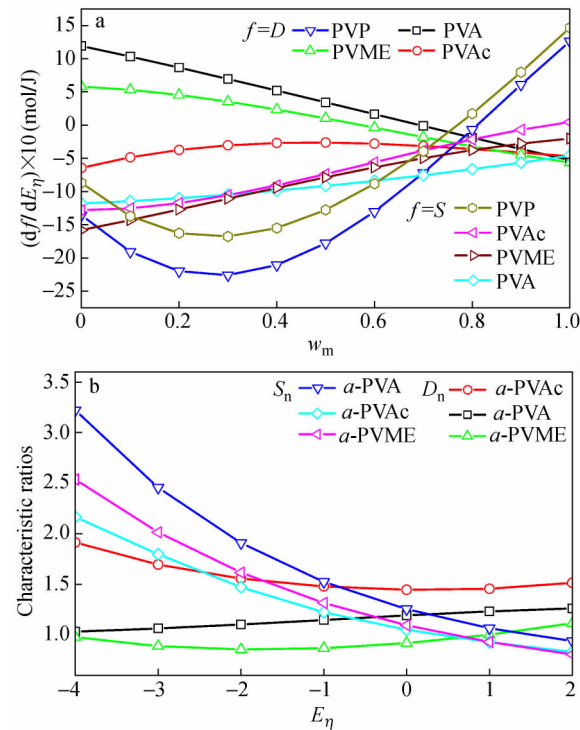


Fig. 5 (a) The differential values of ratios to the conformational energies E_η versus the fraction of meso dyad; (b) The characteristic ratios versus the interaction energies E_η

dD/dE_η 和 dD/dE_ω 分别在 $w_m = 0.95$ 和 0.45 处重合,说明主链构象能变化对各分子链柔顺性、极性的影响存在趋同现象. 但各种分子链的微分值以及对构型变化的依赖关系差异是明显的,PVA 和 PVME 的 dD/dE_η - w_m 和 dS/dE_η - w_m 呈现趋势相反的近线性关系,而 PVP 的特征比对 E_η 和 E_ω 的微分值与 w_m 的关系趋势相同,表现出特征比对主链构象能和链构型的依赖性规律趋同,PVAc 的 dD/dE_η - w_m 和 dS/dE_η - w_m 曲线的反差则间于 PVP 和 PVME 之间. 为了了解计算结果的适用范围,我们调查了 PVA,PVME 和 PVAc 偏离无扰态时特征比对主链构象能量 E_η 的依赖性,从如图 5 (b)可见无规链的 S_n - E_η 曲线呈现迅速减小的规律,说明对应的 dS/dE_η - w_m 不稳定. 相比较而言,3 种链 D_n 对 E_η 变化的依赖性较小,因此所计算的 dD/dE_η - w_m 规律在较大 E_η 的范围内均适用.

为了分析侧基相互作用能 E_ω 和 $E_{\omega'}$ 对 D_n 和 S_n 影响,我们比较各二级相互作用能微分值规律如图 6 和 7,发现 PVA、PVME 和 PVAc 与侧基能量关联的微分值 $dD/dE_{\omega'}$ 和 $dS/dE_{\omega'}$ 变化范围分别为 $-70.2 \times 10^{-2} \sim 40.8 \times 10^{-2}$ mol/J 和 $3.6 \times 10^{-2} \sim 19.6 \times 10^{-2}$ mol/J, $dD/dE_{\omega'}$ 和 $dS/dE_{\omega'}$ 值

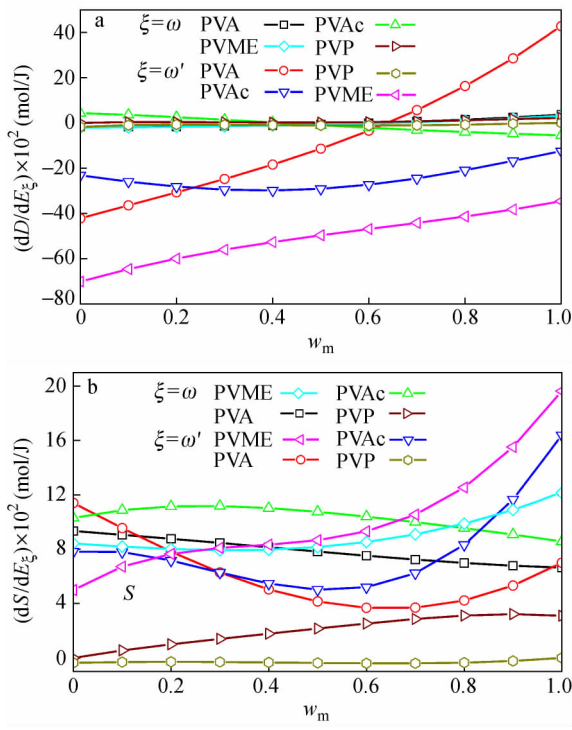


Fig. 6 Comparison of differential values of ratios on the conformational energies $E_{\omega'}$ with that of E_ω : (a) the mean-square dipole moment and (b) the mean-square radius of gyration

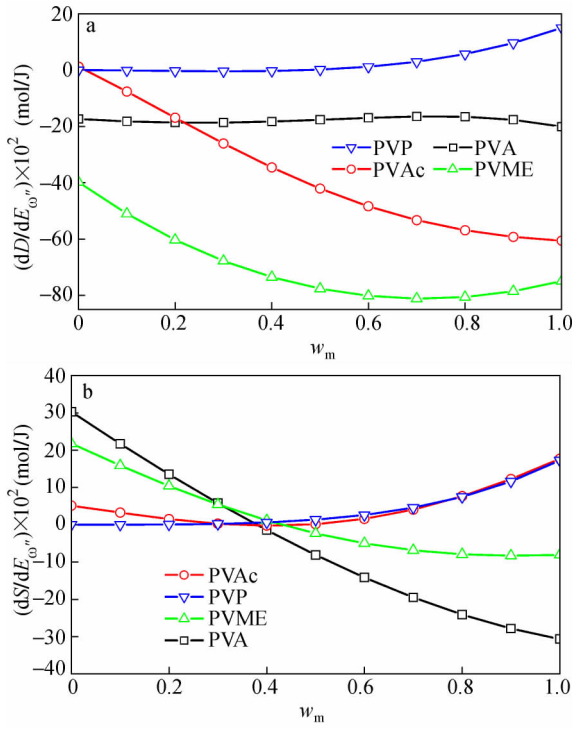


Fig. 7 Dependence of differential values of ratios on the conformational energies $E_{\omega'}$: (a) the mean-square dipole moment and (b) the mean-square radius of gyration

也在 $-80.2 \times 10^{-2} \sim 30.3 \times 10^{-2} \text{ mol/J}$ 之间,尤其是具有柔性侧基的 PVME 和 PVAc,微分值 $dD/dE_{\omega'}$ 和 $dD/dE_{\omega''}$ 均取较大的负值,而其 dD/dE_{ω} 的值和变化幅度均很小, $dS/dE_{\omega}-w_m$ 变化相对较小,说明 3 种聚合物侧基构象能变化对特征比的影响更明显. 从 PVA 和 PVP 的图线比较可见,虽然 PVA 与 PVP 的 $dD/dE_{\omega'}-w_m$ 都平直,但 PVA 的 $dD/dE_{\omega'}$ 绝对值大得多, PVP 的 $dD/dE_{\omega'}$ 和 $dS/dE_{\omega'}$ 值及其变化均很小,只有 $w_m > 0.5$ 的时,与 $E_{\omega'}$ 相关的微分值有变化. PVA、PVME、PVAc 依赖于侧基能量的微分值随构型的变化规律比 PVP 更多变,表现出构象和构型对 D_n 和 S_n 综合影响更大. 比较共性的方面, PVA、PVME 和 PVAc 的 $dS/dE_{\omega'}$ 在 $w_m = 0.20$ 处也重合, PVA、PVME、PVAc 和 PVP 的 $dS/dE_{\omega'}$ 在 $w_m = 0.38$ 时均接近于 0,给出了聚烯烃衍生物力学性质趋同应具备的条件.

3 结论

通过改进线性模型 $[\text{F}-\text{A}]_x$ 为带有分支

结构的模型 $[\text{F}-\text{A}(\text{b}-\text{c})]_x$ 和 $[\text{F}-\text{A}(\text{b})]_x$, 导出可以统一计算均方电偶极矩和均方回转半径的计算公式,用于分析包括链长、链规整程度、构象能,以及环境温度等多因素约束下的聚烯烃衍生物的物理规律. 对典型的聚醇、酯、醚、酮 5 种分子的计算结果表明,侧基结构、尺寸和柔性对分子链的柔韧性和黏滞性有明显的影响,侧基极性方向和规整程度对分子链极性的影响更大. 从计算的图线特征看, PVA、PVME 和 PVAc 的无扰尺寸、特性黏数有基本相同的规律,对 $w_m = 0.20 \sim 0.8$ 的无规链,还存在许多性质上的相似点. 相对而言,3 种链偶极矩规律的变化较大,性质的相似性主要集中在全同和间同链上. 总体比较,由于侧基的特殊性,长链 PVA 的规律曲线大多呈近线性关系,与 PVP 的规律曲线存在明显的差异,而 PVAc 和 PVME 的规律曲线比较接近. 上述改进的计算方法为结构复杂的聚合物提供了一种研究思路.

REFERENCES

- 1 Ronkvist Å M, Lu W H, Feder D, Gross R A. *Macromolecules*, 2009, 42(16): 6086 ~ 6097
- 2 Wolf R M, Suter U W. *Macromolecules*, 1984, 17(4): 669 ~ 677
- 3 Shibayama M, Kurokawa H, Nomura S, Royt S, Stein R S, Wu W L. *Macromolecules*, 1990, 23(5): 1438 ~ 1443
- 4 Cho J D, Lyoo W S, Chvalun S N, Blackwell J. *Macromolecules*, 1999, 32(19): 6236 ~ 6241
- 5 Debuigne A, Caille J R, Willet N, Jérôme R. *Macromolecules*, 2005, 38(23): 9488 ~ 9496
- 6 Sundararajan P R. *Macromolecules*, 1978, 11(1): 256 ~ 262
- 7 Abe A. *Macromolecules*, 1977, 10(1): 34 ~ 43
- 8 Chahid A, Alegria A, Colmenero J. *Macromolecules*, 1994, 27(12): 3282 ~ 3288
- 9 Ojalvo E A, Saiz E, Masegosa R M, Hernandez-Fuentes I. *Macromolecules*, 1979, 12(5): 865 ~ 870
- 10 Masegosa R M, Pndez-Fuentes I H, Ojalvo E A, Saiz E. *Macromolecules*, 1979, 12(5): 862 ~ 864
- 11 Tarazona M P, Saiz E. *Macromolecules*, 1983, 16(7): 1128 ~ 1131
- 12 Salz E, Hummet J P, Flory P J, Plavsic M. *J Phys Chem*. 1981, 85(22): 3211 ~ 3215
- 13 Ma Haizhu(马海珠), Sun Tingting(孙婷婷). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2010, (12): 1417 ~ 1423
- 14 Zhou Z P, Abe A. *Polymer*, 2004, 45: 1313 ~ 1320
- 15 Zhou Z P, Abe A. *Macromolecules*, 2003, 36(19): 7366 ~ 7371
- 16 Ma Haizhu(马海珠), Cai Hanghang(蔡红红), Jin Rushi(金璐师). *Scientia Sinica Chimica*(中国科学:化学), 2012, 42(7): 1014 ~ 1021
- 17 Mishra A, Ram S. *J Phys Chem A*, 2009, 113(51): 14067 ~ 1407
- 18 Mehrdad A, Akbarzadeh R. *J Chem Eng Data*, 2010, 55(9): 3720 ~ 3724
- 19 Mehrdad A, Talebi I, Rostami M R. *J Chem Eng Data*, 2011, 56(7): 3029 ~ 3037
- 20 Flory P J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. New York: Wiley, 1969
- 21 Peng Jianbang(彭建邦), He Pinsen(何平笙). *Conformational Statistical of Polymer*(高分子链构象统计学). Hefei(合肥): University of Science and Technology of China Press(中国科学技术大学出版社), 2006. 105 ~ 123
- 22 Konishi T, Yoshizaki T, Shimada J, Yamakawa H. *Macromolecules*, 1989, 22(4): 1921 ~ 1930
- 23 Uy W C, Graessley W W. *Macromolecules*, 1971, 4(4): 458 ~ 463

Effect of Side Group Difference on Polarity and Intrinsic Viscosity of Polyvinyl Derivatives

Hai-zhu Ma^{*}, Li-hai Xu, Zhen-yu Lv, Jian-min Bi, Shao-ying Mo

(College of Information and Electronic Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018)

Abstract Effect of structure and polarity of side groups on the physical properties of poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(vinyl acetate) (PVAc) and poly(vinyl methyl ether) (PVME) chains is investigated by the unified expressions of mean-square dipole moment and mean-square radius of gyration, which are deduced by an improved method of configurational-conformational statistics. The characteristic ratios of mean-square dipole moments for their isotactic chains are obtained to be 2.51, 2.15 and 1.39, respectively. The differences of temperature coefficient of the syndiotactic chains reached to $5.68 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Moreover, the dependence of mean-square dipole moments on the polar orientation of side groups and chain configuration, and the dependence of the mean-square radius of gyration on dimension and flexibility of side groups are obvious. From comparing the differential values of conformational energies, it is found that effect of interaction energies of side groups on the ratios of PVA, PVAc and PVME is greater than that of poly(vinyl pyrrolidone), the differential values of PVME reached to $-81.2 \times 10^{-2} \text{ mol/J}$ for instance. From contrasting intrinsic viscosity, it is observed that the values of poly(methyl acrylate) are more changeable than those of PVAc. Therefore, it suggests that the improved methods and obtained results may be used in investigation of the polymers in coating materials, adhesives and modifier of textile fibers and paper products.

Keywords Poly(vinyl alcohol), Poly(vinyl methyl ether), Poly(vinyl acetate), Characteristic ratios, Temperature coefficient, Intrinsic viscosity

^{*} Corresponding author; Hai-zhu Ma, E-mail: mhz@mail.zjgsu.edu.cn