

聚丙烯酸烷基酯侧基差异对链构象性质的影响^{*}

马海珠^{**} 孙婷婷

(浙江工商大学信息与电子工程学院 杭州 310018)

摘 要 针对聚丙烯酸烷基酯侧基形状、极性的不同,基于高分子链的构象-构型统计理论和生成矩阵方法,推出均方电偶极矩和均方回转半径的改进公式,应用于聚丙烯酸甲酯(PMA)链和聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA)链等的链构象依赖性研究.得到无规 PMA(4 态 PMA)和 PEMA 的偶极矩特征比分别为 0.63 和 0.66,温度系数为 $-0.66 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 和 $1.72 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$,无规 PMA 和 PEMA 的均方回转半径的特征比分别为 1.73 和 1.43,温度系数为 $-1.05 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 和 $-1.28 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$,均与实验结果符合.而且考虑链规整程度的不同和酯类基团方向等的改变,PMA 和 PEMA 的特征比也呈现较大的差异,尤其对间同构型链 PMA4 短链,偶极矩及其温度系数均伴有极大值的出现,这些结果表明聚丙烯酸烷基酯侧基对其链构象性质的影响不能忽略.

关键词 聚丙烯酸甲酯,聚甲基丙烯酸乙酯,侧基,均方偶极矩,均方回转半径

用途广泛的含酯类聚合物具有丰富的种类和性质,典型的有聚丙烯酸烷基酯 [poly (alkyl acrylate) s], 其链结构式可统一表示为 $\text{H}-[\text{CH}_2-\text{C}^*(\text{C}^*\text{O}^*\text{OR}')(\text{R})]_x-\text{CH}_3$, 包括常见的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 结构式为上式中令 $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$; 聚甲基丙烯酸乙酯 (PEMA) 令 $\text{R} = \text{CH}_3$ 和 $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$; 以及聚丙烯酸甲酯 (PMA), 其侧基 R 被 H 取代, $\text{R}' = \text{CH}_3$, 都是含有一个酯类侧基 $\text{C}^*\text{O}^*\text{OR}'$ 的不对称高分子链. 由于侧基有强极性, 基团之间的相互作用将对分子链的柔顺性和电偶极性 etc 构象统计性质产生较大的影响. 因此, 与非极性乙烯基高分子链相比, 酯类高分子链及其聚合物具有独特的性质和功能. 关于聚合物 PMMA 的理论和实验研究已有较多报道^[1-4], 但对侧基不同的酯类聚合物系列链的比较还不多见. 此外, 由于该系列链的差异与其侧基微结构和内部相互作用等方面紧密相关, 因此, 仅用均方末端距描述链无扰尺寸, 或用一个等效键代替结构不同的侧基得到的均方回转半径, 也不利于比较酯类聚合物系列分子特征的差异; 仅通过重复单元等效偶极矩的统计来估算链均方偶极矩^[5, 6], 由于不区分骨架键和侧基的结构, 以及构象改变时相对位置的变化, 无法呈现侧基偶极矩方向受链构象改变的影响. 本文把前期研究聚丙烯酸衍生物、聚硅氧烷链高分子链无扰尺寸方法作改进^[7-10], 进一步导出体现侧基形状的均方偶

极矩 $\langle \mu^2 \rangle$ 和均方回转半径 $\langle S^2 \rangle$ 公式, 并应用于结构典型的 PMA 和 PEMA 性质的比较.

1 计算模型与方法

高分子链 $\langle \mu^2 \rangle$ 是描述聚合物介质极性弱弱的电学性质之一. 从微观角度出发 $\langle \mu^2 \rangle$ 的理论计算首先需要确定分子链上重复单元偶极矩的大小和方向, 由于聚丙烯酸烷基酯的重复单元偶极矩由侧基贡献, 因此确定侧基偶极矩的大小和方向是研究链偶极矩的关键. 根据对丙烯酸甲酯类小分子偶极矩的测量^[11, 12], 酯基团偶极矩 μ_0 的参考取向如图 1 所示. 与一些杂原子高分子链中侧基偶极矩取向有所不同. μ_0 并非严格与键矢量 (如 C^*-O^* 键) 平行, 而且指向是随主链构象改变而连动. 如在计算 PMA 链偶极矩时, 由于酯类侧基偶极矩取向的特殊性, 建立利用侧基形状处理侧基偶极矩取向的方法是必要的. 为此在如图 1 中, 设计了考虑侧基形状的计算模型- $[\text{F}-\text{A}(\text{b}-\text{c})]_x$, 其中 F 和 A 为骨架碳原子, b 和 c 是侧基上的 C^* 和 O^* , x 为链重复单元数或聚合度. 在骨架键、 C^*-C^* 键和 C^*-O^* 键上建立满足连接条件的坐标系, 而侧基偶极矩矢量可视为两个沿 C^*-C^* 和 C^*-O^* 键的分矢量 (虚设的偶极矩矢量) 的合成. 如果令 PMA 侧基偶极矩 μ_0 的取向与 C^*-C^* 键夹角为 τ (可对丙烯酸甲酯类分子的实验测量获得其值), 那么在 $\langle \mu^2 \rangle$ 的计算中, 可

^{*} 2009-12-15 收稿, 2010-02-22 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20904047) 资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: mhz@mail.zjgsu.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09453

以根据 μ_0 和 τ 值来确定分矢量,只需将分矢量代入考虑侧基形状的公式进行数值计算即可. 也可以在 μ_0 不变的情况下,调整沿 $C^\alpha-C^*$ 和 C^*-O 的分矢量得到决定 μ_0 的取向的 τ ,研究 μ_0 对 $\langle \mu^2 \rangle$ 的影响. 与前期的等效偶极矩方法(视重复单元整体为一个等效偶极矩)不同,侧基偶极矩位置、大小和方向独立于骨架键处理,因此骨架键的内旋转引起侧基键偶极矩方向变化将更符合实际高分子链.

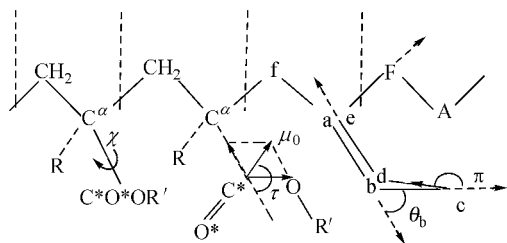


Fig. 1 A portion of poly(alkyl acrylate)s chain shown the relation of structure and model

根据 Flory 的旋转异构态(RIS)理论和前期改进的生成矩阵方法^[8,13],定义结构模型- $[F-A(b-c)]_x$ 下的分子链平方偶极矩为

$$\mu^2 = J_P g_a [g_f g_a g_b g_c g_d g_e]^{x-1} g_f J_Q \quad (1)$$

其中各键的偶极矩 μ_k ,键矢坐标系之间转换矩阵

$T_k = T(\theta_k, \varphi_k, \varphi'_k)$,以及对应的生成矩阵 g_k 定义不变^[7,8], $\theta_k (k = a, b, c, d, e)$ 是依附于侧基键的键角, $\theta_k (k = A, F)$ 沿骨架键的键角. 根据连接条件设计,各相邻键偶极矩矢量之间的转换矩阵为 $T_a = T(\theta_a, \varphi_a, \varphi'_a)$, $T_b = T(\theta_b, 0, \varphi'_b)$, $T_c = T(180^\circ, 0, 0)$, $T_d = T(\theta_d, 0, 180^\circ)$, $T_e = T(\theta_e, 0, \varphi'_e)$, $T_f = T(\theta_f, \varphi_f, \varphi'_f)$, 其中 φ_a 和 φ_f 是取分列值两个骨架键内旋转角,表1中列出了PMA和PEMA的结构参数和RIS模型下各种 φ 的角度^[4,15]. φ' 是考虑侧基后为满足连接条件引入的内旋转附加角,它们由链几何结构决定. 在主链呈反式态时,可导出各计算式分别为

$$\cos \varphi'_a = -(\cos \theta_e + \cos \theta_A \cos \theta_a) / \sin \theta_A \sin \theta_a \quad (2)$$

$$\cos \varphi'_e = (\cos \theta_A + \cos \theta_a \cos \theta_e) / \sin \theta_a \sin \theta_e \quad (3)$$

$$\cos(\varphi'_b - \varphi'_c) = -(\cos \theta_A + \cos \theta_a \cos \theta_e) / \sin \theta_a \sin \theta_e \quad (4)$$

$$\cos \varphi'_f = -(\cos \theta'_f + \cos \theta_F \cos \theta_e) / \sin \theta_F \sin \theta_e \quad (5)$$

$$\cos \theta'_f = \cos \theta_e \sin(\theta_f - \theta_A/2) / \sin(\theta_A/2) \quad (6)$$

其中 θ'_f 是相邻单元中 $-\mu_b$ 与 μ_a 矢量间的夹角, $\varphi'_a, \varphi'_b, \varphi'_c$ 和 φ'_f 分别为第二、四、一和三象限角.

Table 1 The structure and mass parameters of PMA and PEMA chain

Polymer	Bond angles angle (°)		Bond length (nm)		Torsion angles angle (°)		Group mass (g/mol)	
PMA	$\angle CC^\alpha C$	112.0	$C-C^\alpha$	0.153	t (tow state)	10.0	m_A	13.0
	$\angle C^\alpha CC^\alpha$	114.0	$C^\alpha - C^*$	0.152	g (tow state)	110.0	m_F	14.0
	$\angle CC^\alpha C^*$	109.5	$C^* - O$	0.136	$t_0 t$ (four state)	10.0	m_b	28.0
	$\angle C^\alpha C^* O$	114.0	$C^* = O^*$	0.122	$g_0 g_\pi$ (four state)	110.0	m_c	31.0
PEMA	$\angle CC^\alpha C$	110.0	$C-(CH_2)$	0.152	t	0.0	m_A	12.0
	$\angle C^\alpha CC^\alpha$	122.0	$O-(CH_2)$	0.145	g^+	120.0	m_F	14.0
	$\angle C^\alpha C^* O^*$	121.0	$(CH_2)-(CH_3)$	0.152	g^-	-120.0	m_b	73.0
	$\angle C^* O(CH_2)$	113.0					m_c	15.0

对平方偶极矩的构象统计处理涉及统计模型的选择,对同一种分子可以采用不同旋转异构态模型,如PMMA在RIS下有2态、3态及6态的构象统计矩阵,其计算结果不同程度上解释了PMMA构象性质^[6,4]. Yoon等的2态模型矩阵也

$$u_F = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, u_{Am} = \begin{bmatrix} \omega'' & 1/\eta \\ 1/\eta & \omega/\eta^2 \end{bmatrix}, u_{Ar} = \begin{bmatrix} 1 & \omega'/\eta \\ \omega'/\eta & 1/\eta^2 \end{bmatrix} \quad (7)$$

其中 $\eta, \omega, \omega', \omega''$ 为一、二级相互作用的统计权重因子,在无扰温度 298 K 时,采用的 $\eta_0, \omega_0, \omega'_0$ 和 ω''_0 的参数分别为 1.00, 1.30, 1.40 和 1.20, 构象能 E_η ,

应用于对PMA链均方末端矩的计算^[4],其两个骨架键内旋转角分别可取反式 φ_t 和旁式 φ_g 两个分列值. 对应骨架原子 F 的统计权重矩阵 u_F 和不对称原子 A 的内消旋 u_{Am} 和外消旋 u_{Ar} 矩阵分别为

$E_\omega, E_{\omega'}$ 和 $E_{\omega''}$ 的参数分别为 1.26 kJ/mol, 6.69 kJ/mol, 6.69 kJ/mol 和 6.28 kJ/mol. 但在计算PMA的均方偶极矩时,得到的结果并不理想. 为了在统计矩

阵中更精确反映酯类基团取向所引起的构象能差

$$u_F = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, u_{Am} = \begin{bmatrix} \omega''_i & \rho\omega''_d & 1/\eta & \rho/\eta \\ \omega''_d & \rho\omega''_i & 1/\eta & \rho/\eta \\ 1/\eta & \rho/\eta & \omega/\eta^2 & \rho\omega/\eta^2 \\ 1/\eta & \rho/\eta & \omega/\eta^2 & \rho\omega/\eta^2 \end{bmatrix}, u_{Ar} = \begin{bmatrix} 1 & \rho & \omega'/\eta & \rho\omega'/\eta \\ 1 & \rho & \omega'/\eta & \rho\omega'/\eta \\ \omega'/\eta & \rho\omega'/\eta & 1/\eta^2 & \rho/\eta^2 \\ \omega'/\eta & \rho\omega'/\eta & 1/\eta^2 & \rho/\eta^2 \end{bmatrix} \quad (8)$$

上述矩阵中状态的排序为 t_0, t_π, g_0, g_π , 其中考虑内消旋 t 态酯基团有两种可能取向, 侧基的扭转角可取 $\chi=0$ 或 π , 原 2 态模型的 t 态的权重 ω'' 被分为 ω''_i 和 ω''_d 两种情况, 而 g 态因侧基间距相对较远, 权重不作调整. 无扰温度 298 K 时, 统计矩阵的权重因子系数 $\eta_0, \rho_0, \omega_0, \omega'_0, \omega''_{i0}$ 和 ω''_{d0} 分别取为 0.97, 1.07, 0.25, 1.05, 1.06 和

$$u_F = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & \psi \\ 1 & \psi & 0 \end{bmatrix}, u_{Am} = \begin{bmatrix} 1 & \alpha & \beta\rho \\ \alpha & \alpha^2/\beta & \alpha\rho \\ \beta\rho & \alpha\rho & \rho^2 \end{bmatrix}, u_{Ar} = \begin{bmatrix} \beta & \alpha & \rho \\ \alpha & \alpha^2/\beta & \alpha\beta \\ \rho & \alpha\rho & \beta\rho^2 \end{bmatrix} \quad (9)$$

在无扰温度 300 K 时, 各权重因子系数取为 $\alpha_0, \beta_0, \rho_0$ 和 ψ_0 分别为 0.85, 0.77, 0.87 和 1.00, 构象能 $E_\alpha, E_\beta, E_\rho$ 和 E_ψ 分别为 -3.34 kJ/mol, -2.29 kJ/mol, 2.291 kJ/mol 和 10.45 kJ/mol. 通过这些参数和统计矩阵, 可得到重复单元的二元

异, Ojalvo 等引入了 4 态的 PMA 链统计矩阵形式^[5]

0.94, 构象能 $E_\eta, E_\rho, E_\omega, E_{\omega'}, E_{\omega''_i}$ 和 $E_{\omega''_d}$ 分别为 -3.34, 2.29, 11.72, 9.20, 5.02 和 4.60 kJ/mol. 4 态统计矩阵能更细致地反映侧基空间相对位置对链构象状态出现几率的影响. PEMA 统计权重矩阵取三态模型^[6]

组内、外消旋统计矩阵 U_m, U_r 和构象-构型统计的配分函数, 以及偶极矩内消旋二元组矩阵 G_m 和 G_r , 它们的定义与文献 [8] 一致. 经推导得到构象和构型统计下的均方偶极矩计算公式

$$\langle \mu^2 \rangle = \sum_{k=1}^{2^p} \{ P_k [U^* \otimes J_{p'} | g_a | G_k^X | g_r | J \otimes J_{q'}] / J^* U_k^X J \} \quad (10)$$

其中构型统计可采用伪立体化学平衡方法^[5], G_k 由矩阵 G_m 和 G_r 排列组合得到, X 为取排列组合中的 G 矩阵数. 每一种排列出现的几率由内消旋比例数 w_m 决定的函数 P_k 给出^[5]. 式 (10) 与文献 (8) 中的计算的主要差别在于进一步考虑了侧基的形状, 借助于改变“侧基形状”, 通过式 (2) ~ (6) 计算, 可解决 PMA 与 PEMA 计算中酯类偶极矩取向变化. 式 (10) 也可以应用于侧基键 b 或 c 都有极矩的高分子链, 其重复单元偶极矩可以通过键矢量的直接合成得到, 无需作偶极矩等效处理. 此外, 侧基键间坐标系、侧基键与主链键间坐标系均满足连接条件, 骨架键的构象改变自然会使侧基上的键偶极矩方向相应变化, 也能更方便地研究高分子链的键偶极矩大小和方向对链偶极矩影响, 了解链偶极矩对链构象构型的依赖. 均方偶极矩特征比为 $D_n = \langle \mu^2 \rangle / x\mu_0^2$, 其中 μ_0 代表链重复单元偶极矩大小, 均方偶极矩温度系数定义与前期一致^[5].

聚合物链无扰尺寸常用均方回转半径 $\langle S^2 \rangle$ 描述, 它可体现高分子链微结构和内部相互作用

等诸多因素对分子链形状和柔顺性的影响, 也包括侧基的因素^[10,17]. 为了比较 PMA 和 PEMA 的侧基差异引起 $\langle S^2 \rangle$ 的不同, PMA 采用 $[-F-A(b-c)]_x$ -模型公式计算, b 和 c 是对应于酯类侧基的 C^* 和 O 原子, 采用式 (2) ~ (6) 计算附加角 ϕ' . 侧基结构相对复杂的 PEMA 采用 $[-F-A(b)(d)]_x$ -模型公式计算, b 和 d 是侧基 $C^* O^* OR'$ 和 R 质量中心, 用质心计算方法求得. 利用文献 [7] 的式 (3) ~ (7) 计算附加角; 经 RIS 理论下构象和构型统计处理, 均方回转半径的计算公式 $\langle S^2 \rangle$ 及温度系数 κ_x 可得到统一的表示^[7], 但由表 2 列出的 $[-F-A(b-c)]_x$ -模型生成超矩阵 $F(q)$ 和 $A(q)$ 形式与 $[-F-A(b)(d)]_x$ -模型的不同 (见文献 7 中的表 1), 体现了酯类聚合物侧基的差异性. 但如果仅取 $q=1$ 一项, 或令侧基质量 m_b 和 m_c 为 0, 而侧基的质量归并入 m_A , 可得到不考虑侧基形状的均方回转半径计算式, 也正是 Flory 等计算均方回转半径的理论公式^[13]. 均方回转半径的特征比 $S_n = \langle S^2 \rangle / 2xl^2$ 和构型参数 $(\langle S^2 \rangle / M)^{0.5}$ 则是典型的相关物理量.

Table 2 Sequence of $m(q)$ and the matrices of $F(q)$ and $A(q)$ for model- $[F-A(b-c)]_x$ -

q	$m(q)$	$F(q) = G [f_{12}, f_{13}, f_{22}, f_{23}]$				$A(q) = G [a_{12}, a_{13}, a_{22}, a_{23}]$			
		f_{12}	f_{13}	f_{22}	f_{23}	a_{12}	a_{13}	a_{22}	a_{23}
1	1	$m_A J_F g_F$	$m_A m_F$	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	$m_F m_c$	0	0	g_F	0	$J_F g_A$	r_{Fc}^2	g_A	g_A
7	$m_c m_F$	$J_F g_d g_e g_f$	r_{cF}^2	g_F	$g_F J_Q$	0	0	g_A	0
8	$m_A m_c$	0	0	g_F	0	J_F	r_{Fc}^2	g_A	$g_A g_b g_c J_Q$
9	$m_c m_A$	$J_F g_d g_e g_f$	0	g_F	J_Q	0	0	g_A	0
10	$m_b m_c$	$J_F g_c g_f$	0	g_F	0	0	0	g_A	$g_A g_b g_c J_Q$
11	$m_c m_b$	$J_F g_d g_e g_f$	0	g_F	0	0	0	g_A	$g_A g_b J_Q$
12	$m_b m_b$	$J_F g_c g_f$	0	g_F	0	0	0	g_A	$g_A g_b J_Q$
13	$m_c m_c$	$J_F g_d g_e g_f$	0	g_F	0	0	0	g_A	$g_A g_b g_c J_Q$

2 计算结果与讨论

取 PMA 侧基酯基团的偶极矩为 $\mu_0 = 5.86 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, 取向角 $\tau = 123^\circ$ [11,12], PEMA 的偶极矩为 $\mu_0 = 5.76 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, 取向角 $\tau = 125^\circ$ [5,16]. 在无扰温度下利用以上公式对 PMA4 (4 态模型) 和 PEMA 的 D_n 作计算, 如图 2(a) 所示. 结果表明 PMA 和 PEMA 的 D_n 均随聚合度 x 增大趋向稳定值, 而短链的特征差异较大. 尤其是 s -PMA4 (间同构型 4 态 PMA, $w_m = 0$), 短链时 D_n 值迅速增大到极大值, 在约 $x = 30$ 处经过一峰值后又迅速减小趋于 1.09, D_n 的峰值现象类似于 PMMA 链 [1]. 而无规链 a -PMA4 ($w_m = 0.5$) 和全同链 i -PMA4 ($w_m = 1.0$) 的 $D_n \sim x$ 无极值, a -PMA4 的 D_n 随 x 增加而增大, 并趋向于符合实验结果的 0.63 [18]. PEMA 的 $D_n \sim x$ 也没有出现峰值, 其中无规链 D_n 的渐近值为 0.66, 也与实验结果一致 [5], 并与前期 PMMA 的理论和实验结果相接近 [1]. 还注意到 PEMA 的 $D_n \sim x$ 值从大到小排序依次为全同链、无规链和间同链, 恰好与 PMA 短链相反. 由此可见, 采用不同统计模型和结构参数, 式(10) 计算 PMA 和 PEMA 均方偶极矩结果的差异较大, 尤其表现在间同 PMA 短链的奇异行为, 其原因可归结为 PMA 侧基极性方向和结构引起的内部相互作用能的特殊性. PMA 和 PEMA 的偶极矩温度系数 κ_d 与 x 关系的计算如图 2(b) 所示, 发现 s -PMA4 的 $|\kappa_d|$ 在约 $x = 40$ 出现极大值, 然后趋向于稳定值 $2.76 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, 而且该值比 i -PMA4 和 a -PMA4 的 $|\kappa_d|$ 值 $0.86 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 和 $0.66 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 都大得多. PEMA 链的偶极矩

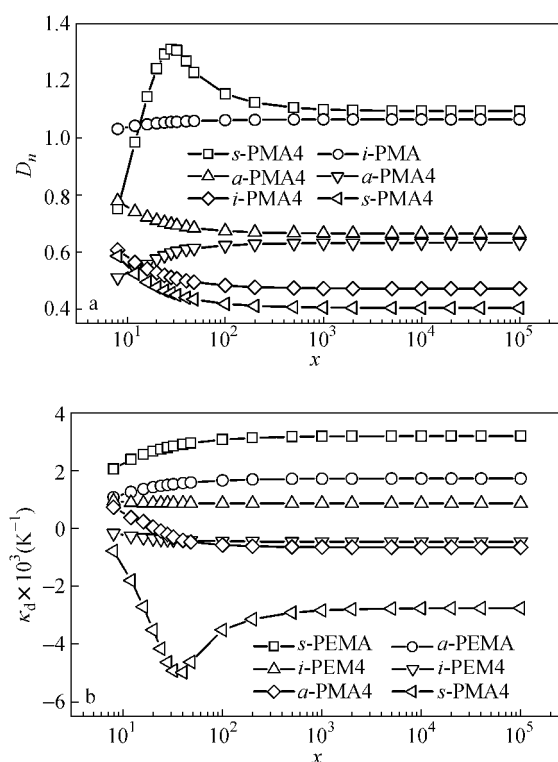


Fig. 2 Dependence of the ratios of mean-square dipole moment (a) and their temperature coefficient (b) of PMA4 (4-state PMA) and PEMA on the polymerization degree

温度系数间同、无规和全同链的 κ_d 分别为 $3.19 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $1.72 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 和 $-0.47 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. 间同 s -PMA4 和 s -PEMA 均 $|\kappa_d|$ 较大, 可解释为链微结构的电学各向异性将导致分子链偶极矩对温度的敏感性增加. PMA 与 PEMA 偶极矩特征比随温度变化由图 3 所示, 反映了较大温度范围内偶极矩温度特性的比较. 它们的 $D_n \sim T$ 均呈线性变化, 结合图 2(b) 的结果可见, 无论是在无扰态,

还是偏离无扰态, PMA4 链以负温度系数为, PEMA 的温度系数正值为主, 表现出相反的温度特性, 这一结果也与实际符合^[5,6]. 而且, 当温度降低时 α -PMA4 和 α -PEMA 的 D_n 趋于接近, 说明此时侧基极性变化的活性下降, 使 PMA 与 PEMA 性质有趋同的现象.

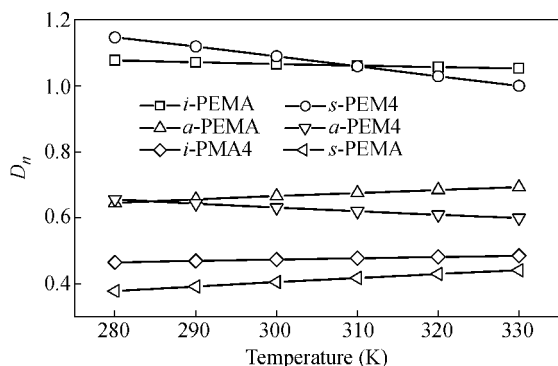


Fig. 3 Dependence of the dipole ratios of PMA and PEMA on temperature

侧基极性取向对 PMA 与 PEMA 链均方偶极矩的影响可见图 4. 在 μ_0 不变的情况下, 改变偶极矩的取向角 τ , 可以得到无规链 $D_n \sim \tau$ 的变化关系. 图中 PMA 和 PEMA 长链的 D_n 值在 $\tau = 123^\circ$ 处发生重合, 该角度恰好是对丙烯酸甲酯的酯基团极性测量的结果^[5,9]. 此外, PMA 的 $D_n \sim \tau$ 关系与文献 [6] 的计算结果变化趋势一致, 但由于改进了计算, D_n 随 τ 增大而更迅速增大, 而且侧基偶极矩的取向依赖于链构象和构型的变化, 使不同规整程度链的分子偶极矩差异明显. α -PEMA 的 $D_n \sim \tau$ 关系与文献 [5] 方法计算结果比较, 也得到不同的规律.

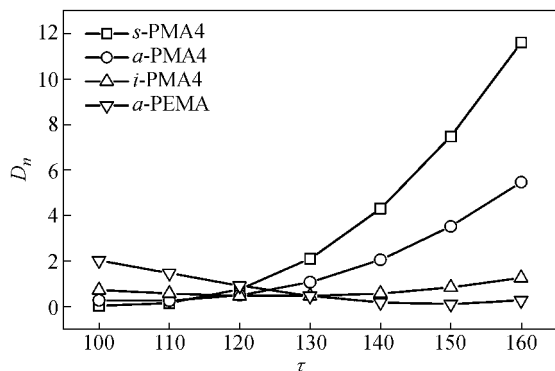


Fig. 4 Dependence of the dipole ratios of PMA and PEMA on the orientation of ester group

为了更进一步了解无规 PMA 与 PEMA 链的

偶极矩特征, 以体现链规整程度对均方偶极矩的影响, 并与前期其他方法计算的结果作比较, 图 5 (a) 计算了它们长链 D_n 与 w_m 的关系. 结果表明 PEMA 的 D_n 随 w_m 的增大而增加, 这与前期对 PMMA 的计算得到的规律基本一致^[6,4], 说明优先构象侧基偶极矩方向的一致性使双侧基全同链分子极性增大. 但与文献 [5] 中用等效偶极矩统计方法计算结果不同, 其给出 D_n 随 w_m 的增大反而单调减小. 而 PMA 链 $D_n \sim w_m$ 中的间同构型链偶极矩最大, $w_m = 0.8$ 的无规 PMA 链 D_n 最小, 其中 PMA4 的 D_n 比 PMA2 (2 态 PMA) 的值大, 说明考虑酯基团极性方向对链均方偶极矩影响较大. PMA 的 D_n 曲线的规律与前期等效偶极矩方法计算结果比较^[6,15], 对完全无规链 D_n 形状有相似性, 但当 w_m 接近于 0 和 1 时, 现在的 D_n 计算结果均明显增大, 不同于前期的计算结果, 因为主链构型间同和全同时, 侧基极矩的方向对分子极性的影响更为显著. 同时, PMA 和 PEMA 侧基结构的差异影响了键偶极矩方向改变的难易程度, 使聚合物链偶极矩对链规整性的依赖关系也不同. 因此, 考虑侧基结构后, 使 PMA 与 PEMA 键极性的方向改变依赖于主链构象与实际更符合. 聚合物分子链尺寸关于质量分布的特征由构型参数描

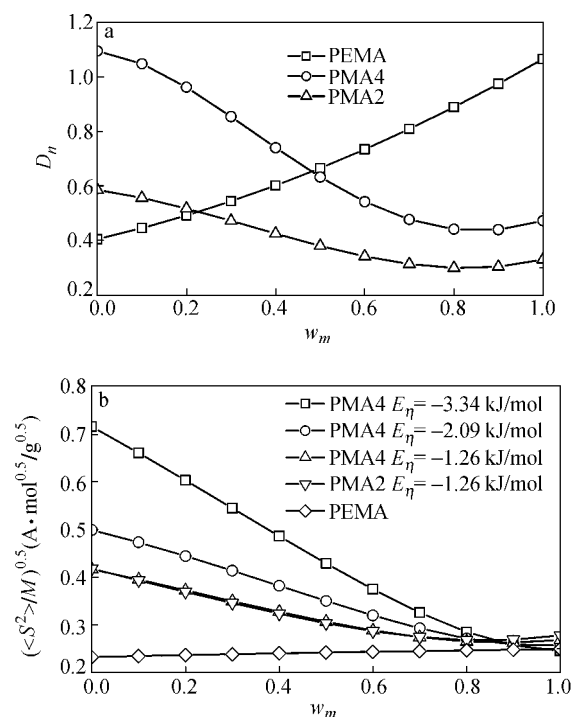


Fig. 5 Effect of the tacticity on the dipole ratios (a) and the configurational parameter (b), including effect of the conformational energy of PMA chains

述,图 5(b) 计算了长链 PMA4 和 PEMA 的构型参数 ($\langle S^2 \rangle / M$)^{0.5} ~ w_m 的关系. 其中 PEMA 的曲线呈平坦的线性关系,而 PMA4 链规整性对构型参数的影响却较大,尤其是间同 PMA 的构型参数最大. 选择 PMA 的统计模型以及主要能量 E_η 不同,构型参数有明显差异,但在 $w_m = 0.85$ 处各值趋于一致,并且两种模型的 PMA 在取 $E_\eta = -1.26$ kJ/mol 时构型参数结果一致,说明 PMA 与 PEMA 的性质在一定条件下也会表现出相似性. 此外, PMA 构型参数计算值与乙烯基聚合物的理论和实验数据也十分接近^[9].

对 PMA 和 PEMA 的 $S_n \sim x$ 计算如图 6(a) 所示. 比较发现全同、无规和间同 PEMA 在 $x \leq 100$ 时图线都有较大的起伏,尤其是 i -PEMA 和 a -PEMA,但不同规整性的 PEMA 链在 $x = 16$ 处各值相等. 同时图 6(a) 中也展示了忽略侧基的 S_n 图线,用 PMA40 或 PEMA0 表示,该图线在短链处单调增加. 在 $x = 16$ 处比较考虑与不考虑侧基的 S_n 计算值,前者大于后者约 20%. 但当 x 大于 1000 时两者的计算结果基本一致, a -PEMA 共同趋于稳定值 1.43,该值与 PMMA 的 S_n 结果接近^[1]. 而 a -PMA 链 S_n 值随 x 的增大直接趋于与实验值稳定值 1.73. 无规 PMA 的 S_n 值大于 PEMA 的值约 21%,说明侧基对其无扰尺寸的影响是明显的,尤其是短链. PMA 与 PEMA 链的均方回转半径的温度系数 κ_s 由图 6(b) 给出, κ_s 值随 x 增大差异明显,特别是在 $x \leq 100$ 时 κ_s 变化较大. 比较 PEMA 和 PMA2 无规链的 $|\kappa_s|$ 表明,短链时 PEMA 略大,长链两者趋同. 比较不考虑侧基近似的 a -PEMA0 与考虑侧基的 a -PEMA 计算 $|\kappa_s|$ 值,结果的区别不大,说明侧基的形状对温度特性的直接影响比较小,但侧基的存在会影响构象能,在此计算中构象能并未随温度改变而变化. 为了体现构象能对温度系数的影响,图中进一步对照了 PMA 不同统计模型和构象能 E_η 的 $\kappa_s \sim x$. 结果表明无论是取不同 E_η 的 PMA,还是取相同 E_η 的 PMA2 和 PMA4 比较, x 较大时 κ_s 差别都较大,尤其当 $E_\eta = -2.09$ kJ/mol 时, s -PMA4 的 κ_s 可达到 $-3.76 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$,说明 s -PMA4 柔顺性随温度变化显著. 但当 x 减小时,各链的 κ_s 差别趋于减

小. 图 6(b) 中也比较了规整程度不同的 PMA4 的 κ_s 值,温度系数有明显的不同. 因此, PMA 与 PEMA 链回转半径的温度特性对链规整程度、统计模型和构象能的变化都较敏感,尤其是间同构型分子链.

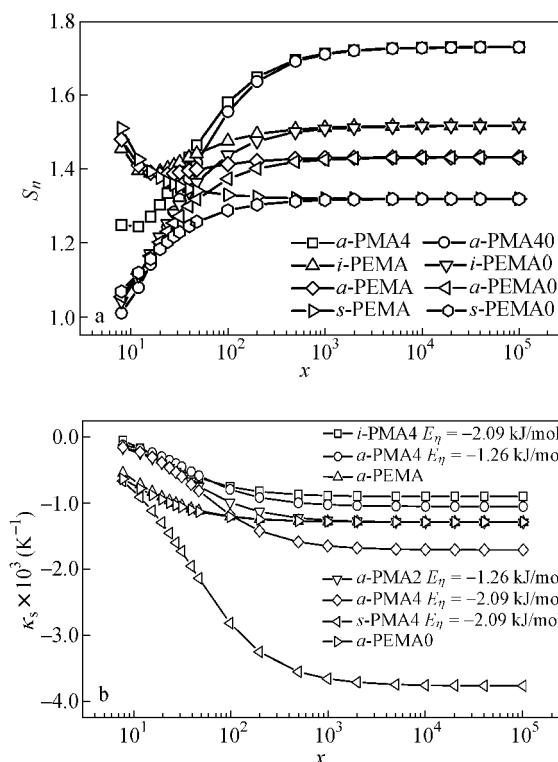


Fig. 6 The characteristic ratios (a) and the temperature coefficient (b) of mean-square radius of gyration versus the polymerization degree for PMA and PEMA chains

3 结论

虽然 PMA 和 PEMA 的主链结构和电极性方面有相似性,但侧基的不同导致了高分子链构象性质的明显不同,如 PMA 和 PEMA 链偶极矩随规整程度、与酯类侧基极性取向的关系都呈现相反的规律;而且它们的间同构型短链的构象性质与全同构型和无规构型链构象性质表现出不同的特征;PEMA 与 PMA 相比,无扰尺寸受规整程度影响相对较小,温度特性也相对平稳,也说明酯类有机聚合物链及其材料的宏观性质和功能是与其侧基特征有较大关系的. 上述计算方法也为其它侧基由杂原子构成的高分子研究提供了一种思路.

REFERENCES

- 1 Ando H, Yoshizaki T, Aoki A, Yamakawa H. *Macromolecules*, 1997, 30(20): 6199 ~ 6277
- 2 Fukuda T, Nagata M, Inagaki H. *Macromolecules*, 1984, 17(4): 548 ~ 553
- 3 Ma H Z, Zhang LX. *Polym J*, 1997, 29(12): 1012 ~ 1015
- 4 Zhou Z P, Abe A. *Polymer*, 2004, 45: 1313 ~ 1320
- 5 Kuntman A, Bahar L, Baysal B M. *Macromolecules*, 1990, 23(23): 4959 ~ 4963
- 6 Tarazona M P, Saiz E. *Macromolecules*, 1983, 16(7): 1128 ~ 1131
- 7 Ma H Z, Ye G X. *Journal of Zhejiang University Science A*, 2007, 8(7): 991 ~ 998
- 8 Ma Haizhu(马海珠), Sun Tingting(孙婷婷). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (9): 860 ~ 866
- 9 Ma H Z, Sun T T, Ye G X. *Chinese J Polym Sci*, 2008, 26(6): 741 ~ 749
- 10 Ma Haizhu(马海珠), Sun Tingting(孙婷婷). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (4): 442 ~ 448
- 11 Saiz E, Hummel J P, Flory P J, Plavsic M. *J Phys Chem*, 1981, 85(22): 3211 ~ 3215
- 12 Saiz E, Horta A, Gargallo L, Hernandez-Fuentes I, Raic D. *Macromolecules*, 1988, 21(6): 1736 ~ 1740
- 13 Peng Jianbang(彭建邦), He Pingsheng(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
- 14 Yoon D Y, Suter U W, Sundararajan P H, Flory P J. *Macromolecules*, 1975, 8(6): 784 ~ 789
- 15 Ojalvo E A, Saiz E, Masegosa R M, Hernandez-Fuentes I. *Macromolecules*, 1979, 12(5): 865 ~ 870
- 16 Zhou Z P, Abe A. *Macromolecules*, 2003, 36(19): 7366 ~ 7371
- 17 Sum T T, Ma H Z, Jiang Z T, Shen Y. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27(2): 253 ~ 265
- 18 Masegosa R M, Hernandez-Fuentes I, Ojalvo E A. *Macromolecules*, 1979, 12(5): 862 ~ 864
- 19 Zlrkol A, Urban V, Richter D, Kampmann R, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 1992, 25(23): 6143 ~ 6155

EFFECT OF SIDE GROUP DIFFERENCE ON THE CONFORMATIONAL PROPERTIES OF POLY(ALKYL ACRYLATE)S CHAINS

MA Haizhu, SUN Tingting

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

Abstract Considering the difference of shape and dipole of side groups, the modified formulas of mean-square dipole moment and mean-square radius of gyration of the poly(alkyl acrylate)s chains were deduced by the conformational-configurational statistic theory and the generator matrix method, and they were used to investigate the conformational dependent properties of poly(methyl acrylate) (PMA) and poly(ethyl methacrylate) (PEMA). It is found that the characteristic ratios of mean-square dipole moment of atactic PMA4 (4-state PMA) and PEMA are respectively 0.63 and 0.66, and their temperature coefficients are $-0.66 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ and $1.72 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ respectively. The characteristic ratios of mean-square radius of gyration of atactic PMA4 and PEMA are 1.73 and 1.43 respectively, and their temperature coefficients are $-1.05 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ and $-1.28 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ respectively. The obtained results are in agreement with the experiment data. Moreover, the differences of ratios between PMA and PEMA from the change of the chain tacticity and the orientation of ester group dipole are obvious. Especially for the short chains of PMA4, there are maxima of both the dipole moment and its temperature coefficient in the syndiotactic configuration. The results display that the effect of side groups on the conformational properties of poly(alkyl acrylate)s can not be neglected.

Keywords Poly(methyl acrylate), Poly(ethyl methacrylate), Side group, Mean-square dipole moment, Mean-square radius of gyration