



论文

具有极性大侧基乙烯基聚合物的分子尺寸和均方二极矩

马海珠*, 蔡红红, 金璐师

浙江工商大学信息与电子工程学院, 杭州 310018

*通讯作者, E-mail: mhz@mail.zjgsu.edu.cn

收稿日期: 2011-09-26; 接受日期: 2011-11-11; 网络版发表日期: 2012-05-29

doi: 10.1360/032011-631

摘要 基于旋转异构态模型和生成矩阵代数方法, 重新推导了大侧基聚合物均方回转半径和均方二极矩等基础量公式, 应用于对聚乙烯咔唑(PVK)、聚对氯苯乙烯(PPCS)、聚乙烯吡啶(P2VP)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)链构象-构型依赖性质的研究. 计算得到其无规链的均方二极矩特征比分别为 0.55、0.57、0.48 和 0.37, 均方回转半径特征比分别为 2.07、1.74、1.11 和 1.52, 全同链温度系数在 $-6.1 \times 10^{-3} \sim 2.1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 之间, 范围比间同和无规链大. 比较各特征比变化曲线规律, 发现 PPCS、PVP 和 P2VP 的基础量分别受聚合物聚合度、规整程度和构象能的影响相对比较明显, 而大侧基使 PVK 的均方二极矩和均方回转半径特征差异显著; 对照改进的计算结果表明, 在计算均方二极矩和回转半径时考虑极性侧基的方向和尺寸是十分重要的, 在聚合物极性和柔性分析中不能忽略极性大侧基的影响.

关键词聚乙烯咔唑
聚对氯苯乙烯
聚乙烯吡啶
聚乙烯吡咯烷酮
均方二极矩
均方回转半径

1 引言

含有杂元素庞大侧基的聚合物往往具有独特的功能, 如聚乙烯咔唑[poly(*N*-vinylcarbazole), PVK]是一种典型的光导体^[1-5]. 由于极性侧基咔唑的存在, 使它有很强的空穴传输能力, 在高分子发光二极管器件中常被用作空穴运输层. 它不仅降低了小分子有机发光二极管材料的结晶性, 提高了器件寿命, 同时增加了电子-空穴复合的机会, 提高了发光效率. 因此 PVK 可用作制造硒鼓鼓芯的有机光导材料和全息照相中的感光材料等. 聚对氯苯乙烯[poly(*p*-chlorostyrene), PPCS]^[6, 7]、聚乙烯吡啶[poly(2-vinyl pyridine), P2VP]^[8]和聚乙烯吡咯烷酮[poly(vinyl pyrrolidone), PVP]^[9]也是用途广泛的极性聚合物, 以其作为基础

材料的共聚物和混聚物, 更是具有许多改良性质的新型材料^[2, 10]. 为了有效利用功能材料, 了解材料的加工性能也至关重要, 如柔韧性和温度特性等, 这些性质都与聚合物的结构及其内部相互作用密切相关. 理论上准确计算聚合物与结构相关的基础物理量, 研究微结构特征对材料宏观性质的影响, 是掌握高聚物介质电学和力学性能的关键问题. 然而, 在以往大侧基聚合物基础物理量的计算中, 由于采用相对简单的模型, 计算结果与实际有较大的偏差, 如 PVK 链均方末端距和偶极矩的计算^[3-5]. 本文在前期工作的基础上^[11-13], 进一步得到大侧基极性聚合物均方二极矩 $\langle \mu^2 \rangle$ 和均方回转半径 $\langle S^2 \rangle$ 的改进计算公式, 对 4 种聚合物多因素制约下的基础量变化规律作了比较, 这将有利于分析其侧基差异对性质的影响.

2 计算方法与公式

乙烯基聚合物 PVK、PPCS、P2VP 和 PVP 主链均由碳元素构成, 侧基是具有氯、氮或氧等无机元素的庞大结构. 大侧基的差异不仅使链内部相互作用相对复杂, 也使侧基偶极矩的取向产生差异, 并随链构象变化而变化. 这也导致了各种方法计算 PVK 和 PPCS 链均方末端距和均方二极矩等结果有较大差异, 与实验结果也不十分符合^[3-7]. 为了得到更符合实际的基础量结果, 我们采用改进的计算模型如图 1, 以 PVK 链为例, 把其重复单元中带侧基的骨架原子分别记为 A、a 或 c, 其他基团记为 F 或 f, 侧基基团 $C_{12}H_8N$ 的质心位置记为 b 表示, 侧基等效键连接在骨架原子 A 上, 构成形式为 $-[A(b)-F]_x-$ 的链结构模型, x 为聚合度. 建立各键坐标系, 依附于坐标系的偶极矩矢量和键矢量用以下矩阵表示

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i [1 \quad 0 \quad 0]^T \\ L_i &= l_i [1 \quad 0 \quad 0]^T \quad (i = a, b, c, f) \end{aligned} \quad (1)$$

l_i 是键长. 在均方二极矩的改进计算中, 依附于各键的偶极矩矢量方向取决于各键的极性, 计算中令无极性键和虚键的偶极矩 μ_i 为 0, 极性侧基的偶极矩为 μ_b , 把偶极矩与键统一起来处理可简化链均方二极矩计算. 在侧基上建立两个反平行键矢量的坐标系, 那么每个单体就有 4 个相继矢量, 满足连接条件的转换矩阵为

$$\begin{aligned} T_i &= \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ \sin \theta \cos(\varphi + \varphi') & -\cos \theta \cos(\varphi + \varphi') & \sin(\varphi + \varphi') \\ \sin \theta \sin(\varphi + \varphi') & -\cos \theta \sin(\varphi + \varphi') & -\cos(\varphi + \varphi') \end{bmatrix} \\ &\equiv T(\theta_i, \varphi_i, \varphi'_i) \end{aligned} \quad (2)$$

θ_i ($i = a, b, c, f$) 是依附于骨架键和侧基的键角, 各键的转换矩阵为 $T_a = T(\theta_a, \varphi_a, \varphi'_a)$, $T_b = T(180^\circ, 0, 0)$, $T_c = T(\theta_c, 0, \varphi'_c)$, $T_f = T(\theta_f, \varphi_f, \varphi'_f)$, 而 φ_a 和 φ_f 是骨架

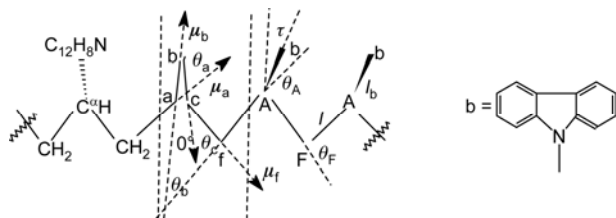


图 1 一段聚乙烯咔唑链的几何结构和计算模型

键的内旋转角; φ'_i 考虑侧基键取向所引入内旋转附加角. 以主链呈反式构象为参考, 各键 φ'_i 的计算式分别为

$$\cos \varphi'_a = -(\cos \theta_c + \cos \theta_A \cos \theta_a) / \sin \theta_A \sin \theta_a \quad (3)$$

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

$$\cos \varphi'_f = -(\cos \theta_b + \cos \theta_f \cos \theta_c) / \sin \theta_f \sin \theta_c \quad (5)$$

其中 θ_A 是骨架 A 键的键角, θ_b 是 b 键与相邻重复单元 a 键的夹角. 下标为 A、a 和 c 的矩阵分别与下标为 F、b 和 f 的矩阵满足连接条件. 根据旋转异构态理论和生成矩阵方法^[13-15], 定义二极矩生成矩阵

$$\begin{aligned} g_i &= \begin{bmatrix} 1 & 2\mu_i^T T_i & \mu_i^2 \\ 0 & T_i & \mu_i \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \equiv \text{gen}(2\mu_i^T, \mu_i^2, T_i, \mu_i) \\ (i &= A, F, a, b, c, f) \end{aligned} \quad (6)$$

则 $-[A(b)-F]_x$ 模型分子链二极矩的平方可表示为

$$\mu^2 = J_p g_a [g_f g_a g_b g_c]_{11}^{x-1} g_f J_Q \quad (7)$$

设构象-构型统计时的内消旋和外消旋二元组统计权重矩阵分别为

$$U_m = u_p u_{Am}, \quad U_r = u_p u_{Ar} \quad (8)$$

对 $g_f g_a g_b g_c$ 作构象统计处理, 得到内、外消旋二元组生成超矩阵分别为

$$G_m = [(u_p \otimes E_5) \| g_{fm} \| [(u_{Am} \otimes E_5) \| g_a \| [(E_3 \otimes g_b)(E_3 \otimes g_c)]] \quad (9)$$

$$G_r = [(u_p \otimes E_5) \| g_{fr} \| [(u_{Ar} \otimes E_5) \| g_a \| [(E_3 \otimes g_b)(E_3 \otimes g_c)]] \quad (10)$$

采用膺立体化学平衡方法, 进行聚合物空间立体化学结构规整程度的构型统计: 把一段有 x 个二元组单元的链等分为 X 个链段, 每段中的二元组个数为 p , G_k 由 p 个 G_m 和 G_r 矩阵排列组合得到, 第 k 种组合出现的几率由构型统计函数 P_k 决定, P_k 是内消旋比例 w_m 的函数. 由此可得到均方二极矩计算公式

$$\langle \mu^2 \rangle = \sum_{k=1}^{2^p} \left\{ P_k [J^* \otimes J_p \| g_a \| G_k^X \| g_f \| J \otimes J_Q] / J^* U_k^X J \right\} \quad (11)$$

各矩阵 J 的表示与前期定义一致^[14]. 在数值计算结果中, 带 i-、s-和 a-前缀的聚合物其内消旋分数 w_m (或全同构型比例) 分别为 1.0、0 和 0.5, 表示全同、间同和无规构型链. 均方二极矩特征比定义为 $D_n = \langle \mu^2 \rangle / x \mu_b^2$, 相应的温度系数见公式(12):

$$\kappa_d = \sum_{k=1}^{2p} P_k \frac{d \ln \langle \mu^2 \rangle_k}{dT} \quad (12)$$

将上式中的温度 T 替换为能量, 可得到均方二极矩相对各级相互作用能的微分关系.

均方末端距 $\langle R^2 \rangle$ 是通常描述线性聚合物链柔顺性的基础量, 其计算方法是将式(11)其中的 $\mathbf{G}_k$ 矩阵换作 $\mathbf{R}_k$ 矩阵, $\mathbf{R}_k$ 是以下内、外消旋矩阵的组合

$$\mathbf{R}_m = [(\mathbf{u}_F \otimes \mathbf{E}_5) \|\mathbf{g}_{Fr}\|][(\mathbf{u}_{Am} \otimes \mathbf{E}_5) \|\mathbf{g}_A\|] \quad (13)$$

$$\mathbf{R}_r = [(\mathbf{u}_F \otimes \mathbf{E}_5) \|\mathbf{g}_{Fr}\|][(\mathbf{u}_{Ar} \otimes \mathbf{E}_5) \|\mathbf{g}_A\|] \quad (14)$$

其中 $\mathbf{g}_A$ 和 $\mathbf{g}_F$ 的定义是把式(6)中 μ_i 替换为 l_i 得到. 事实上, 前期 $\langle \mu^2 \rangle$ 计算公式与 $\langle R^2 \rangle$ 有些类似, 区别是含多杂原子的聚合物 $\langle \mu^2 \rangle$ 的计算其方向与键矢量不一定一致, 必须确定键重复单元的等效偶极矩矢量. 对具有大侧基的刚性聚合物, 均方回转半径 $\langle S^2 \rangle$ 取代均方末端距 $\langle R^2 \rangle$ 描述聚合物链柔性, 更有利于分析侧基对聚合物性质的影响. 为此, 我们推导了均方回转半径公式为

$$\langle S^2 \rangle = M^{-2} \sum_{k=1}^{2p} P_k \sum_{q=1}^6 m(q) [\mathbf{J}^* \otimes \mathbf{J}_p \|\mathbf{A}(q)\|] \mathbf{S}_k(q)^X \quad (15)$$

其中非链端的矩阵 $\mathbf{S}_k(q)$ 由内消旋和外消旋二元组矩阵组合得到, 两者分别为

$$\mathbf{S}_m(q) = [(\mathbf{u}_F \otimes \mathbf{E}_7) \|\mathbf{F}_m(q)\|][(\mathbf{u}_{Am} \otimes \mathbf{E}_7) \|\mathbf{A}(q)\|] \quad (16)$$

$$\mathbf{S}_r(q) = [(\mathbf{u}_F \otimes \mathbf{E}_7) \|\mathbf{F}_r(q)\|][(\mathbf{u}_{Ar} \otimes \mathbf{E}_7) \|\mathbf{A}(q)\|] \quad (17)$$

$\mathbf{E}_7$ 为 7 阶单位矩阵, 其中 $\mathbf{A}(q)$ 、 $\mathbf{F}_m(q)$ 和 $\mathbf{F}_r(q)$ 是考虑侧基影响的生成超矩阵, 主要矩阵元由表 1 列出. 若令式(15)中侧基质量 $m_b=0$, 并令主链上各基团质量相等, 可以得到 Flory 等的均方回转半径公式^[14], 是不考虑侧基影响的一种近似. 利用式(12)定义方法, 也可进一步得到关于 $\langle S^2 \rangle$ 的微分量.

3 计算结果和讨论

根据 PVK、PPCS、P2VP 和 PVP 的结构参数^[5~6, 14~15], 取 4 种聚合物的键角 C-C α -C 均为 112°, 而取 PVK 键角 C α -C-C α 为 117°, PPCS、P2VP 和 PVP 为 114°. 结合各聚合物侧基结构的特征, 计算得到侧基等效尺寸和偶极矩值由表 2 列出. 在旋转异构态二态模型下, PVK 和 PPCS 内旋转角度 t 和 g 态分别取为 10° 和 110°, PVP 和 P2VP 的角度取为 0 和 120°. 构象统计权重矩阵^[5, 7, 14]

$$\mathbf{u}_F = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{u}_{Am} = \begin{bmatrix} \omega'' & 1/\eta \\ 1/\eta & \omega/\eta^2 \end{bmatrix} \quad (18)$$

$$\mathbf{u}_{Ar} = \begin{bmatrix} 1 & \omega'/\eta \\ \omega'/\eta & 1/\eta^2 \end{bmatrix}$$

各统计权重因子 ξ 与构象能 E_ξ 、温度 T 的关系

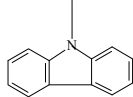
$$\xi = \xi_0 \exp(-E_\xi / RT), \quad (\xi = \eta, \omega, \omega', \omega'') \quad (19)$$

其中 E_η 分别代表骨架基团之间、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, $E_{\omega'}$ 代表骨架基团与侧基基团的二级相互作用能, 而 $E_{\omega''}$ 代表侧基基团之间的二级相互作用能, 4 种聚合物统计权重参数也列在表 2 中. 为有利于比较, 以下计算统一取温度为 300 K. 我们首先验算 a-PVK、a-PPCS、a-P2VP 和 a-PVP 的均方末端距特征比, 计算得到 $C_n = \langle R^2 \rangle / 2nl^2$ 分别为 12.42、10.42、6.68 和 9.15, 其中 a-PVK 的结果与文献列举的实验结果一致^[3, 5]. 并且, 由式(11)估算了均方二极矩特征比 D_n 及其温度系数 κ_d 与侧基极矩取向的关系, 发现无规链特征比和温度系数与侧基偶极矩取向的关系十分密切: 设图 1 中的 τ 为侧基极性方向与主链反式平面的夹角, 由图 2 计算结果可见, 当 τ 增大时, D_n 变化均迅速减小, 而 κ_d 趋于增大. 其中 a-PVK 温度系数随

表 1 $[\mathbf{A}(\mathbf{b})-\mathbf{F}]_x$ -模型中的 $\mathbf{F}(q)$ 和 $\mathbf{A}(q)$ 矩阵元及对应的质量序列 $m(q)$ 值

q	$m(q)$	$\mathbf{F}(q) = \text{gen}[f_{12}, f_{13}, f_{22}, f_{23}]$				$\mathbf{A}(q) = \text{gen}[a_{12}, a_{13}, a_{22}, a_{23}]$			
		f_{12}	f_{13}	f_{22}	f_{23}	a_{12}	a_{13}	a_{22}	a_{23}
1	1	$m_A \mathbf{J}_F \mathbf{g}_F$	$m_A m_F l^2$	$\mathbf{g}_F$	$m_F \mathbf{g}_F \mathbf{J}_Q$	$m_F \mathbf{J}_F \mathbf{g}_A$	$m_A m_F l^2$	$\mathbf{g}_A$	$m_A \mathbf{g}_A \mathbf{J}_Q$
2	$m_F m_b$	0	0	$\mathbf{g}_F$	0	$\mathbf{J}_F \mathbf{g}_A$	r_{fb}^2	$\mathbf{g}_A$	$\mathbf{g}_A \mathbf{g}_b \mathbf{J}_Q$
3	$m_b m_F$	$\mathbf{J}_F \mathbf{g}_F \mathbf{g}_F$	r_{bf}^2	$\mathbf{g}_F$	$\mathbf{g}_F \mathbf{J}_Q$	0	0	$\mathbf{g}_A$	0
4	$m_A m_b$	0	0	$\mathbf{g}_F$	0	$\mathbf{J}_F$	l_b^2	$\mathbf{g}_A$	$\mathbf{g}_A \mathbf{g}_b \mathbf{J}_Q$
5	$m_b m_A$	$\mathbf{J}_F \mathbf{g}_F \mathbf{g}_F$	0	$\mathbf{g}_F$	$\mathbf{J}_Q$	0	0	$\mathbf{g}_A$	0
6	$m_b m_b$	$\mathbf{J}_F \mathbf{g}_F \mathbf{g}_F$	0	$\mathbf{g}_F$	0	0	0	$\mathbf{g}_A$	$\mathbf{g}_A \mathbf{g}_b \mathbf{J}_Q$

表 2 PVK, PPCS, P2VP 和 PVP 链的侧基和构象能参数

聚合物	PVK	PPCS	P2VP	PVP	
侧基 b	-C ₁₂ H ₈ N	-C ₆ H ₄ Cl	-C ₅ H ₄ N	-C ₄ H ₆ NO	
侧基结构					
侧基质量(g/mol)	166.0	111.5	78.0	84.0	
侧基等效键长(nm)	0.182	0.396	0.290	0.129	
侧基等效偶极矩(×10 ⁻³⁰ C m)	6.33	6.36	9.16	6.16	
构象能(kJ/mol)	E_{η}	-2.10	-1.70	-0.40	0.40
	E_{ω}	7.95	8.40	2.80	5.00
	$E_{\omega'}$	2.10	8.40	6.90	7.10
	$E_{\omega''}$	4.20	9.20	3.80	9.2
	η_0	1.1	0.8	0.8	1.1
统计权重前因子	ω_0	1.0	1.3	1.3	1.0
	ω_0'	0.8	1.3	1.3	0.8
	ω_0''	0.5	1.8	1.8	0.5

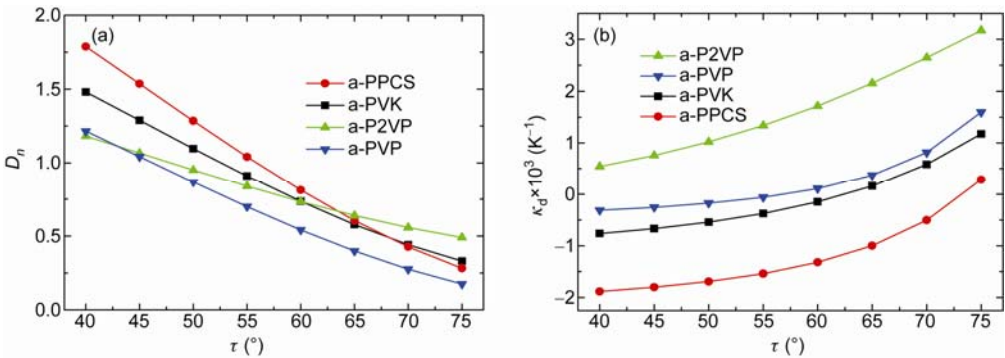


图 2 无规 PVK、PPCS、P2VP 和 PVP 长链侧基指向对均方二极矩的影响. (a) 特征比, (b) 温度系数

τ 增大由负变正, 与实验结果十分符合^[4]. 说明由于侧基的大小不同, 将使聚合物侧基极性取向变化, 导致各聚合物链均方二极矩有更大的差异.

均方二极矩特征比 D_n 和均方回转半径特征比 $S_n = \langle S^2 \rangle / 2xl^2$ 与链长和链规整程度的关系如图 3 所示. 图 3(a)中 $x < 100$ 处, 4 种无规链 D_n 有较大的差异, a-PPCS 和 a-PVK 的 D_n 值还呈现起伏的现象. 当 $x > 100$ 时, a-PVK、a-PPCS、a-P2VP 和 a-PVP 的 D_n 分别趋向 0.55, 0.57, 0.48 和 0.37; 同样, 图 3(b) $x < 1000$ 处, 各 S_n 曲线的差别也较大, 而且考虑侧基的 S_n 结果与不考虑侧基的结果明显不一致, 尤其是 a-PPCS 和 a-PV2P. 以 a-PPCS 为例, 采用令侧基键长 $l_b = 0$ 的近似方法, 得到不考虑侧基的结果是 a-PPCS0, a-PPCS1 则是采用了令侧基质量 $m_b = 0$, 及主链上各

基团质量相等的近似方法, 显然, 两图线在短链处与 a-PPCS 均有区别. 而侧基对 a-PVP 链 S_n 的影响则最小, 表明侧基较小, 侧基间的排斥势能减小, 使 PVP 短链保持紧凑结构, 故短链尺寸与侧基的大小关系密切. 但 a-PVK、a-PPCS、a-P2VP 和 a-PVP 长链的 S_n 则给出稳定值, 依次是 2.07, 1.74, 1.11 和 1.52. 从 D_n - x 和 S_n - x 图线趋于渐近值的先后看, 4 种链的电学性质比力学性质稳定. 此外, 链规整程度对 D_n 和 S_n 影响如图 3(c)和(d), 取规整程度不同聚合物的稳定值作比较, 可见 PVK 和 PPCS 的 D_n - w_m 和 S_n - w_m 图线规律比较接近, 均有别于 P2VP 和 PVP 的规律, 而间同 P2VP 和 PVP 链的 D_n 和 S_n 值相接近. 原因可以从侧基的特征得到解释: 与 PVK 和 PPCS 相比, 虽然 P2VP 和 PVP 的侧基不大, 但侧基结构存在不对称性.

尤其是PVP侧基有N和O两种杂原子, 构象能 E_η 与众不同, 因此特征比随规整程度的变化有更大的起伏, 故PVP极性和柔性上呈现多变性.

聚合物温度系数比较如图4所示. 从图4(a)可见, 4种分子的均方回转半径的温度系数 κ_s 均为负值, a-PVK、a-P2VP和a-PVP均方二极矩的温度系数 κ_d 为正值, 尤其a-P2VP, κ_d 几乎是不依赖聚合度的较大正数. 相反, a-PPCS温度系数随 x 变化有比较显著改变, 且长链的 κ_s 和 κ_d 为绝对值较大的负数. 图4(b)比较了4种长链分子的规整程度对 κ_s 和 κ_d 的影响, 其中PVP的温度系数也与众不同, 随 w_m 增大呈现较大的

变化, 如间同链 κ_s 和 κ_d 接近于0, 但全同链值分别为 $-6.1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 和 $-4.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; PVP的 κ_s 在 $w_m = 0 \sim 0.6$ 范围内与P2VP几乎重合, 而全同链温度系数的差异达到 $4.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. 各种构型聚合物温度系数比较, 全同链呈现的差异最大, 范围在 $-6.1 \times 10^{-3} \sim 2.1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 之间.

均方二极矩和均方回转半径特征比与构象能、链规整程度的关系如图5所示, 如微分值 dD_n/dE_η 和 dS_n/dE_η 描述了 D_n 和 S_n 对构象一级相互作用能 E_η 的敏感程度, 微分值与链规整程度的关系则反映了不同构型链该敏感性的差异. 从图5(a)中的计算结果可

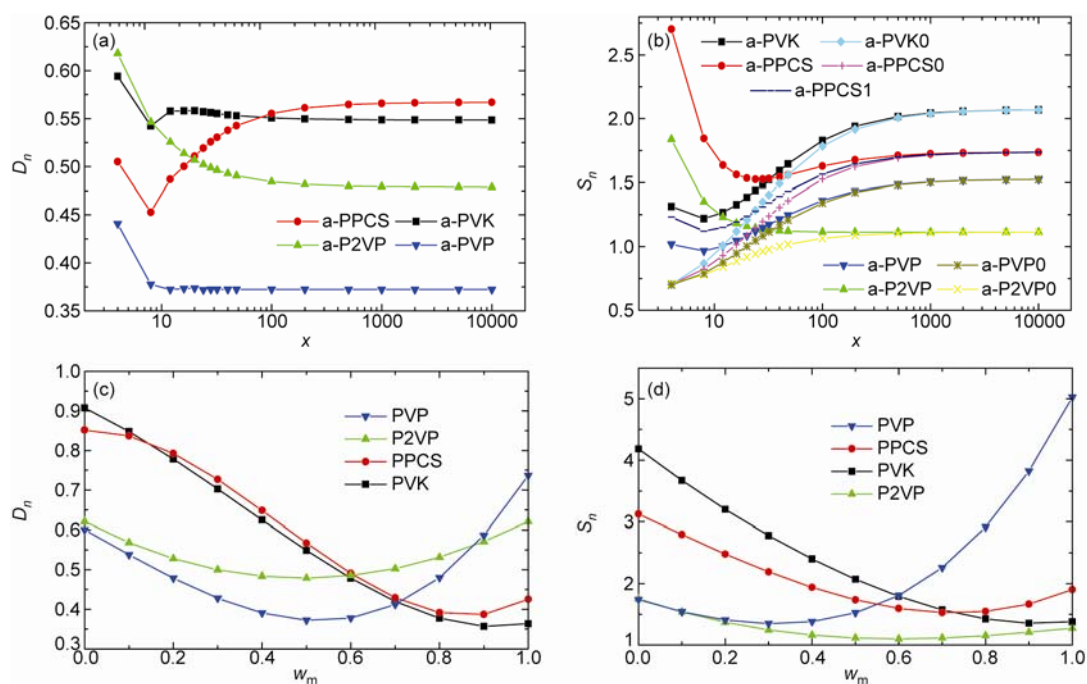


图3 (a) 无规PVK、PPCS、P2VP和PVP链均方二极矩特征比与链长的关系. (b) 侧基对均方回转半径特征比影响的比较. 均方二极矩特征比(c)和均方回转半径特征比(d)与内消旋分数的关系

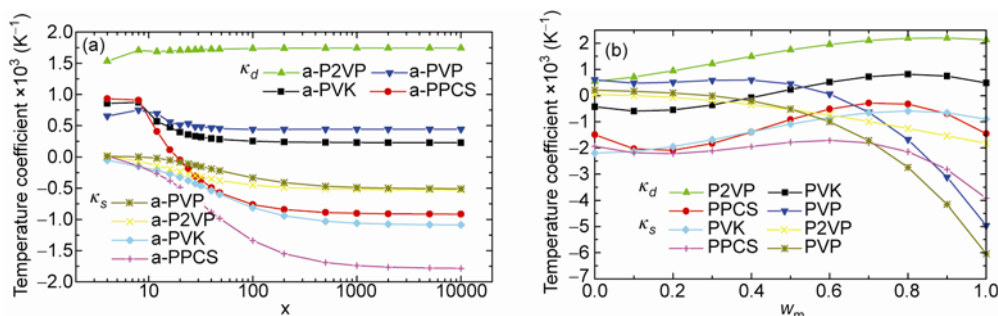


图4 PVK、PPCS、PVP和P2VP链聚合度(a)和规整程度(b)对两种温度系数的影响

见, $w_m \geq 0.6$ 时, 4 种链 dD_n/dE_η 和 dS_n/dE_η 与 w_m 呈线性增加关系. 而 $w_m < 0.6$, dD_n/dE_η 和 dS_n/dE_η 均为负值. 4 种链微分值与 w_m 关系差异比较, PPCS 变化为最大, P2VP 变化为最小; dD_n/dE_η 与 dS_n/dE_η 曲线规律比较, PVK 的规律差别明显, 而 PPCS 的两线在 $w_m < 0.6$ 处几乎重合, 说明不同规整链的特征比对一级相互作用能关系依赖差别较大. 为了分析二级相互作用能变化对基础量的影响, 引入 D_n 和 S_n 对 E_ω 、 $E_{\omega'}$ 和 $E_{\omega''}$ 微分值: dD_n/dE_ω 和 dS_n/dE_ω 值反映了主链基团相互作用能量变化影响特征比的结果, $dD_n/dE_{\omega'}$ 和 $dS_n/dE_{\omega'}$ 、 $dD_n/dE_{\omega''}$ 和 $dS_n/dE_{\omega''}$ 则反映了侧基构象能变化导致特征比改变的结果, 它们与内消旋分数的关系由图 5(b)~(d) 给出. 从 4 种链的微分值与 w_m 的关系图线看, 构型不同的聚合物, 特征比对构象能的依赖程度也存在差异, 其中 P2VP 各偶极矩微分值图线变化最明显, 而 PVK 在图 5(c) 和 (d) 中的图线比在图 5(b) 中的图线更为起伏, 表明二级作用能和链构型特征对侧基质量或尺寸较大聚合物特征比的影响均相对较大, 还体现了与侧基相关的能量变化对 a-PVK 构象-构型依赖的性质影响更为显著. 比较图 5(d) 中的图线规律, 可得到 4 种链受侧基影响的共同特征, 当 $w_m \geq 0.6$ 时, $dD_n/dE_{\omega''}$ 和 $dS_n/dE_{\omega''}$ 值的变化均变大, 尤其

是各 $dD_n/dE_{\omega''}$ 值差异也加大, 在全同链处达到差异最大, 体现了与侧基相关能量 $E_{\omega''}$ 的变化对全同链影响更为明显. 但也要说明的是, 间同链的 dD_n/dE_ω 、 dS_n/dE_ω 、 $dD_n/dE_{\omega'}$ 和 $dS_n/dE_{\omega'}$ 值, 全同链的 $dD_n/dE_{\omega'}$ 和 $dS_n/dE_{\omega'}$ 值均为 0, 这是因为侧基的排斥作用, 导致该状态相应的二级相互作用能几乎为 0, 此时 D_n 和 S_n 的不受相应构象能变化的影响.

为了分析偏离无扰态时 4 种聚合物的相关特征, 我们取构象能一定范围, 进一步研究了特征比和温度系数变化规律. 在图 6(a) 中, 除 a-PPCS 的 S_n 线外, 各特征比与 E_η 的关系图线均呈单调减小, 图 6(b) 中偶极矩温度系数与 E_η 的关系呈单调增大的规律. 尤其是 a-PVK 链的 D_n - E_η 、 κ_d - E_η 和 κ_s - E_η 图线更接近直线, 这是因为 PVK 侧基体积和质量相对较大, 构象和构型变化引起特征比的改变相对较小所致. 当能量 E_η 取偏离表 2 中的值不是很大时, a-PPCS、a-P2VP 和 a-PVP 各图线也有一段呈单调变化, 故经外推图 2~5 的结果在该区域内是可以应用的. 但构象能偏离无扰态过大时, 特征比和温度系数与能量的关系可能不再呈单调变化, 如图 6 中 $E_\eta \geq 0.4$ kJ/mol 的 a-PPCS 等图线, 故 S_n 及其温度系数变化规律会相对复杂. 因此在能量偏离无扰态值过大时, 上述计算结果不一定适用.

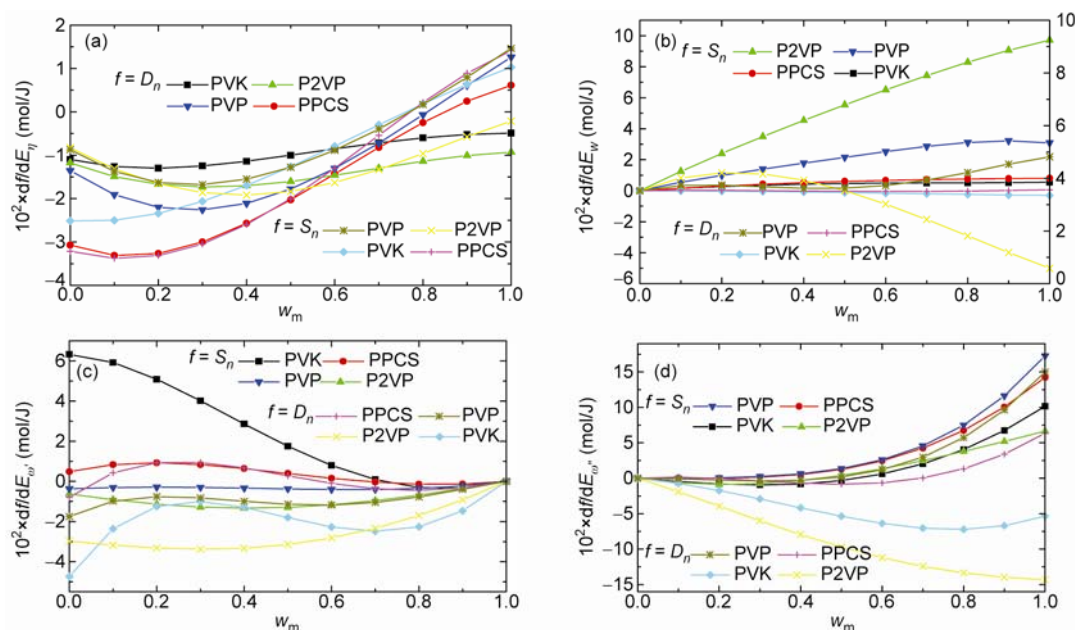


图 5 PVK, PPCS, PVP 和 P2VP 链均方二极矩和均方回转半径特征比对构象能的微分值与内消旋分数的关系. (a)、(b)、(c) 和 (d) 分别对应关于能量 E_η 、 E_ω 、 $E_{\omega'}$ 和 $E_{\omega''}$ 的微分值

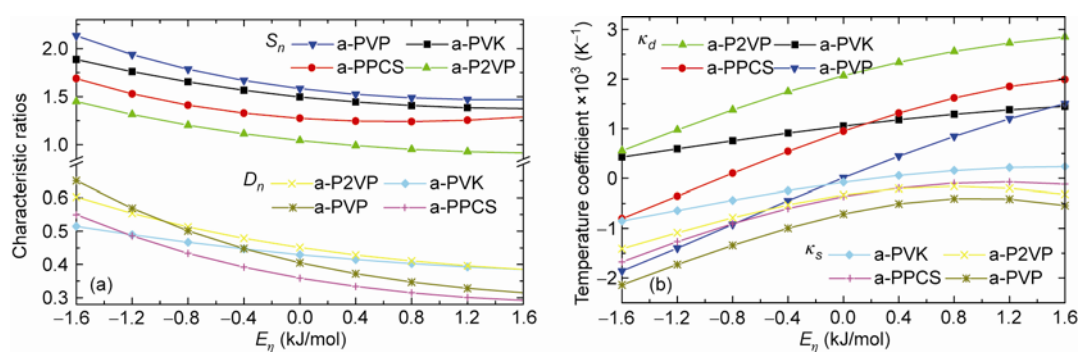


图6 4种无规链均方二极矩和均方回转半径与一级相互作用能 E_η 的关系. (a) 特征比; (b) 温度系数

4 结论

通过对大侧基聚合物均方回转半径和均方二极矩公式的推导和应用, 获得 PVK、PPCS、P2VP 和 PVP 多因素约束下的基础量变化规律. 从图 3~5 比较可见, PPCS 的均方回转半径和均方二极矩特征比受聚合度影响相对较大, 不同规整链特征比对一级相互作用能的微分值差异也较大; 从图 3 和图 4 可见, PVP 链特征比及温度系数与链构型关系密切, 内消旋分数大于 0.5 与小于 0.5 的链特征量规律差异明显; 相对而

言, 不同规整 P2VP 链特征比的变化较小, 但均方二极矩对二级相互作用能的微分值受链规整性的影响还是较大的, 而且 P2VP 均方二极矩温度系数还是较大的正值; 从图 5 可见, PVK 的偶极矩与均方回转半径性质差异相对较大. 由此表明, 由于侧基的差异, 4 种聚合物的构象-构型特征呈现明显的差异, 与前期聚卤乙烯的结果作比较也表现出显著的区别^[13]. 因此, 我们认为研究功能聚合物性质时, 考虑其微结构特征差异的影响是十分重要的. 本研究方法也可应用于其他大侧基乙烯基衍生物及其共聚物.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20904047)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Morin JF, Leclerc M, Ades D, Siove A. Polycarbazoles: 25 years of progress. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 761–778
- 2 Ishizaki F, Machida S, Horie K. Fluorescence study on miscibility in poly(*N*-vinylcarbazole)/poly(oxyethylene) blends. *Polymer J*, 2000, 32(1): 62–66
- 3 Abe A, Kobayashi H, Kawamura T, Date M, Uryu T, Matsuzaki K. Statistical properties of the poly(*N*-vinyl-carbazole) chain as estimated from an NMR analysis of 2,4-bis-*N*-carbazolylpentane. *Macromolecules*, 1988, 21(12): 3414–3419
- 4 Molina MS, Barrales-Rienda JM, Riande E, Saiz E. Dipole moments of poly(*N*-vinylcarbazole). *Macromolecules*, 1984, 17(12): 2728–2731
- 5 Sundararajan P R. Conformational aspects of poly(*N*-vinylcarbazole). *Macromolecules*, 1980, 13(3): 512–517
- 6 Hummel JP, Flory PJ. Structural geometry and torsional potentials in *p*-phenylene polyamides and polyesters. *Macromolecules*, 1980, 13(3): 479–484
- 7 Saiz E, Mark JE, Flory PJ. Dipole moments of poly(*p*-chlorostyrene) chains. *Macromolecules*, 1977, 10(5): 967–970
- 8 Park S, Chang T. Characterization of poly(2-vinylpyridine) by temperature gradient interaction chromatography. *Macromolecules*, 2006, 39(9): 3466–3468
- 9 Mishra A, Ram S. Selective light emission in nonbonding electron transitions in poly(vinyl pyrrolidone) molecules on spin-coating in thin layers. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 14067–14073
- 10 Mumtaz M, Labrugère C, Cloutet E, Cramail H. Synthesis of polyaniline nano-objects using poly(vinyl alcohol)-, poly(ethylene oxide)-, and poly[(*N*-vinyl pyrrolidone)-*co*-(vinyl alcohol)]-based reactive stabilizers. *Langmuir*, 2009, 25(23): 13569–13580
- 11 Zhou ZP, Abe A. A RIS treatment of the mean-square dipole moment of PMMA chains in consideration of the pendant ester group orientations. *Polymer*, 2004, 45: 1313–1320
- 12 Zhou ZP, Abe A. Effect of the pendant ester group orientations on the dipole moment of poly(alkyl acrylate)s. *Macromolecules*, 2003,

36(19): 7366–7371

- 13 马海珠, 孙婷婷. 聚卤乙烯单体性质及构型对链柔性和极性的影响. 高分子学报, 2011, 10: 1180–1186
- 14 Flory P.J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. New York: Wiley, 1969: 30–131
- 15 彭建邦, 何平笙. 高分子链构象统计学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006. 105

Dimension and dipole moment of vinyl polymers with dipolar large side groups

MA HaiZhu^{*}, CAI HongHong, JIN LuShi

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

^{*}Corresponding author (email: mhz@mail.zjgsu.edu.cn)

Abstract: The formulas of basic quantities, mean-square radius of gyration and mean-square dipole moment, are re-deduced by the rotational-isomeric-state model and the generator matrix method with considering large side groups of polymers. From investigation for the configuration-conformation dependent properties of poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK), poly(*p*-chlorostyrene) (PPCS), poly(2-vinyl pyridine) (P2VP) and poly(vinyl pyrrolidone) (PVP), the characteristic ratios of mean-square dipole moment are obtained 0.55, 0.57, 0.48 and 0.37, respectively, and the ratios of mean-square radius of gyration are 2.07, 1.74, 1.11 and 1.52, respectively. The temperature coefficients of the isotactic chains, in range of $-6.1 \times 10^{-3} \sim 2.1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, are more than that of the syndiotactic chains and atactic chains. From comparing the constrained relation of the ratios, it is found that effect of polymerization degree of chains, the chain tacticity and conformational energies on the basic quantities of PPCS, PVP and P2VP are obvious relatively. Moreover, the larger side groups of PVK chain result in the greater characteristic differences between the mean-square dipole moment and mean-square radius of gyration. From contrasting the results of improved calculation, it is concluded that the consideration of orientation and dimension of dipolar side groups in calculation of mean-square dipole moment and radius of gyration are very significant. Therefore, it suggests that the effect of large dipolar side groups on the polarity and flexibility of polymers cannot be neglected.

Keywords: poly(*N*-vinylcarbazole), poly(*p*-chlorostyrene), poly(2-vinyl pyridine), poly(vinyl pyrrolidone), mean-square dipole moment, mean-square radius of gyration