

聚 1,2-丁二烯的内聚能密度 和玻璃化温度*

何天白 任守经 高秀峰 李斌才

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本工作用环己烷-甲苯混合溶剂测定了不同 1,2-链节含量的无定形聚 1,2-丁二烯的溶解度参数,进而得到它们的内聚能密度,另外测定了它们的玻璃化温度。发现 1,2-链节提高了聚 1,2-丁二烯的玻璃化温度,同时稍稍降低了它们的内聚能密度。认为这是 1,2-链节降低了聚 1,2-丁二烯分子链柔顺性的缘故。

聚合物的玻璃化温度显然受到其重复单元的化学结构的影响,重复单元的化学结构又影响聚合物分子间和分子中的相互作用。本工作测定了不同 1,2-链节含量的无定形聚 1,2-丁二烯的玻璃化温度及内聚能密度,讨论 1,2-链节含量对聚 1,2-丁二烯分子链的相互作用的影响。

实 验 部 分

样品制备

无定形聚 1,2-丁二烯是用丁基锂、三氯化铁^[1]和五氯化钼^[2]三种催化体系制备的。铁体系和钼体系由本所提供。本实验是以丁基锂为引发剂,四氢呋喃为结构调节剂,在环己烷中制备聚合物样品的^[3]。

玻璃化温度的测定

样品的玻璃化温度是用本所提供的线膨胀仪测定的。

特性粘数的测定

用文献[4]改进的 Ubbelohde 多球粘度计在恒温水槽(25±0.05℃)中测定样品的相对粘数和增比粘数,按 Huggins 方程^[5]和 Kraemer 方程^[6]外推得到特性粘数。粘度计按文献[4,7]的校正,测定时不考虑动能改正和切变速率的影响。

溶解度参数的测定

分别测定了样品在正庚烷(7.45)、甲基环己烷(7.85)、环己烷(8.2)、甲苯(8.9)和苯(9.15)以及五种不同配比的环己烷-甲苯混合溶剂中的特性粘数,另外还测定了顺聚 1,4-

* 1981 年 3 月 9 日收到。

丁二烯在三种不同配比的正庚烷-苯混合溶剂中的特性粘数。上面括号中的数字是溶剂在 25°C 下的溶解度参数,单位是 $[\text{Cal}\cdot/\text{cm}^3]^{1/2}$, 取自文献[8]。混合溶剂的溶解度参数按(1)式计算^[9],

$$\delta_{\text{mix}} = \phi_1\delta_1 + \phi_2\delta_2. \quad (1)$$

其中 ϕ 是纯溶剂的体积分数, δ 则是相应的溶解度参数。混合溶剂的溶解度参数分别为 8.4、8.5、8.6、8.7 和 8.8 $[\text{Cal}\cdot/\text{cm}^3]^{1/2}$ 。

把上述得到的聚合物的特性粘数对相应的溶剂的溶解度参数作图, 将图中特性粘数最大值所对应的溶剂的溶解度参数, 取为聚合物的溶解度参数^[10]。

结 果 和 讨 论

聚合物的内聚能密度等于其溶解度参数的平方, 后者可用粘度法测定之^[10]。这种方法是比较同种聚合物在一系列溶剂中的特性粘数, 其中特性粘数最大者对应的溶剂的溶解度参数, 取为该聚合物的溶解度参数。此法要求所用溶剂和聚合物在化学结构和极性上相当。

将实验得到的聚 1,2-丁二烯样品特性粘数对相应的溶剂的溶解度参数作图(图 1)。图 1 曲线表明, 所有样品的特性粘数的峰值所对应的溶解度参数都在 8.2—8.9 的范围。在这样的范围里, 找不到合适的纯溶剂, 使其在化学结构和极性上与样品的相当, 因此仅从图 1 纯溶剂的有关数据(图 1 中空心的点)确定样品的特性粘数的峰值, 任意性较大。为此我们选择了两种合适的溶剂, 配成混合溶剂, 使这些混合溶剂的溶解度参数在 8.2—8.9 的范围里, 从而比较准确地得到了样品特性粘数的峰值(图 1 中实心的点)。根据溶解度参数理论^[9], 二元混合液体的溶解度参数

$$\delta_{\text{mix}} = \phi_1 \left(\frac{E_1}{V_1} \right)^{1/2} + \phi_2 \left(\frac{E_2}{V_2} \right)^{1/2}$$

其中 E 和 V 分别是纯组分的内聚能和克分子体积。若两组分的克分子体积相等, 即混合液体的克分子体积等于两纯组分的克分子体积, 则

$$\delta_{\text{mix}} = \frac{1}{(V_{\text{mix}})^{1/2}} (\phi_1 E_1^{1/2} + \phi_2 E_2^{1/2}).$$

若两组分都没有极性, 混合时则无放热效应。再假定混合时没有吸热效应, 则混合液体的内聚能等于两纯组分的内聚能按克分子分数的加合, 对于正规液体则有 $(E_{\text{mix}})^{1/2} = N_1 E_1^{1/2} + N_2 E_2^{1/2}$ 其中 N 是纯组分的克分子克数。在两纯组分的克分子体积相等的条件下, 组分的克分子分数等于其体积分数, 因此 $(E_{\text{mix}})^{1/2} = \phi_1 E_1^{1/2} + \phi_2 E_2^{1/2}$ 。于是二元混合液体的溶解度参数满足它的定义式,

$$\delta_{\text{mix}} = \left(\frac{E_{\text{mix}}}{V_{\text{mix}}} \right)^{1/2} \quad (2)$$

(2)式说明只要二元混合液体的各纯组分的克分子体积相等, 且无混合热效应, 则按(1)式

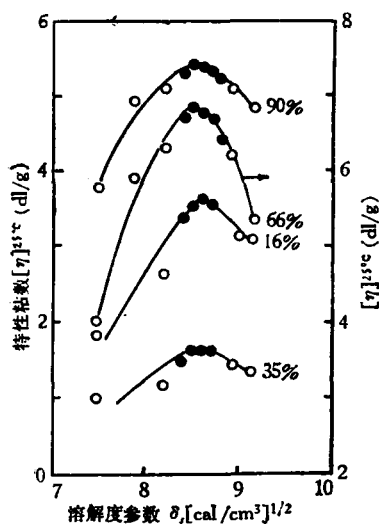


图 1 聚 1,2-丁二烯的特性粘数与溶剂的溶解度参数的关系

—○—纯溶剂; —●—环己烷-
甲苯混合溶剂

计算的混合溶剂的溶解度参数可以定量使用。

本实验选用克分子体积分别为 108.7 和 106.8 (cm^3) 的环己烷和甲苯配成混合溶剂。另据文献[11], 它们二者的溶解度参数的极性分量趋于零。假定混合时吸热效应可以忽略, 则可以认为这种混合溶剂的溶解度参数服从(1)式。由图 1 可知, 测定了样品在混合溶剂中的特性粘数之后(图 1 中实心点), 峰宽变窄, 峰值也较为确定。从特性粘数的峰值对应的溶解度参数的数值得到, 16% 聚 1, 2-丁二烯的溶解度参数为 8.6 ($\text{Cal}\cdot/\text{cm}^3$)^{1/2}, 其它三种较高 1, 2-链节含量的样品的溶解度参数都是 8.5 ($\text{Cal}\cdot/\text{cm}^3$)^{1/2} (表 1)。为了考察按上述条件配制混合溶剂测定聚 1, 2-丁二烯溶解度参数的可靠性, 进行了验证。

(A) 反证法 按(1)式配制克分子体积相差甚大[分别为 147.4 和 89.4 (cm^3)]的正庚烷-苯的混合溶剂, 测定顺聚 1, 4-丁二烯在这种混合溶剂中的特性粘数, 并对混合溶剂的溶解度参数作图(图 2), 其结果见图 2 中半实心点。实心点是在环己烷-甲苯混合溶剂中测定的。从图 2 可见在克分子体积相近的环己烷-甲苯混合溶剂中得到的特性粘数, 合乎愿望地落到纯溶剂的曲线上(空心点), 并得到顺聚 1, 4-丁二烯的溶解度参数为 8.7 ($\text{Cal}\cdot/\text{cm}^3$)^{1/2}。而从克分子体积相差甚大的正庚烷-苯混合溶剂中得到的结果, 都偏离纯溶剂的曲线。

(B) 用特性粘数理论的验证 Matsuo^[12]根据特性粘数理论, 提出用(3)式

$$\left[\frac{1}{V_s} \left(1 - \frac{[\eta]}{[\eta]_{\max}} \right) \right]^{1/2} = C^{1/2} (\delta_p - \delta_s) \quad (3)$$

将图 1 中的曲线直线化, 从而求出相应的聚合物的溶解度参数。(3)式中 V_s 和 δ_s 分别是溶剂的克分子体积和溶解度参数, $[\eta]$ 是聚合物在相应溶剂中测得的特性粘数, $[\eta]_{\max}$ 则是从图 1 中得到的特性粘数的峰值, δ_p 是算得的聚合物的溶解度参数, 常数 C 在温度和样品的分子量一定时是恒定的。从图 1 可知, 不管混合溶剂的溶解度参数是否准确, 特性粘数的峰值 $[\eta]_{\max}$ 是唯一确定的。把图 1 中得到的 $[\eta]_{\max}$ 值和实验得到的 $[\eta]$ 及 δ_s 值分别代入(3)式, 以其左边对 δ_s 作图(图 3), 从所得直线与横轴的交点得样品的溶解度参数 δ_p 。表 1 列出的聚 1, 2-丁二烯的溶解度参数的两组数据彼此是接近的。

(C) 从 Flory-Huggins 相互作用参数的验证 三元(溶剂 1-溶剂 2-聚合物 3)体系的 Flory-Huggins 相互作用参数^[13]

$$\chi_{12} = \phi_1 \chi_{13} + \phi_2 \chi_{23} - \phi_1 \phi_2 \chi_{12} \quad (4)$$

按照文献[13, 14]

$$\chi_{12} = \frac{V_1 V_2}{RT} \cdot \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{(V_1 \phi_2 + V_2 \phi_1)},$$

$$\chi_{ij} = \mu' + \frac{V_i V_j}{RT} \cdot \frac{(\delta_i - \delta_j)^2}{(V_i \phi_2 + V_j \phi_1)}, \quad i = 1, 2, j = 3$$

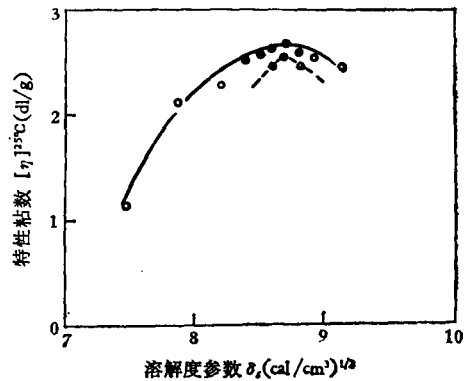


图 2 顺 1, 4-聚丁二烯在不同类型的混合溶剂中的特性粘数与相应的溶剂的溶解度参数的关系
—○—纯溶剂; —●—环己烷-甲苯混合溶剂;
—●—正庚烷-苯混合溶剂

式中 R 为气体常数, 其余符号同前. μ' 是聚合物和溶剂混合时, 熵对相互作用参数的贡献. 稀溶液中可以假定 $\phi_1 + \phi_2 \approx 1$, 把 (4) 式对 ϕ_1 微分得:

$$\begin{aligned} \frac{d\chi_2}{d\phi_1} = & \chi_{13} - \chi_{23} - (1 - 2\phi_1)\chi_{12} + \phi_1(\chi_{13} - \mu') \cdot \frac{V_1 - V_2}{(V_1\phi_2 + V_2\phi_1)} \\ & + (1 - \phi_1)(\chi_{23} - \mu') \cdot \frac{V_1 - V_2}{(V_1\phi_2 + V_2\phi_1)} \\ & + (\phi_1^2 - \phi_1)\chi_{12} \cdot \frac{V_1 - V_2}{(V_1\phi_2 + V_2\phi_1)} \end{aligned} \quad (5)$$

在图 1 曲线的峰值处, Flory-Huggins 参数满足条件:

$$\frac{d\chi_2}{d\phi_1} = 0, \quad \frac{d^2\chi_2}{d\phi_1^2} > 0.$$

因此对应图 1 曲线的峰值处, (5) 式变为

$$(\delta_1 - \delta_3)^2 V_1 - (\delta_2 - \delta_3)^2 V_2 - (\delta_1 - \delta_2)^2 [(V_1 - V_2)\phi_1^2 - 2V_1\phi_1 + V_1] = 0 \quad (6)$$

表 1 聚 1,2-丁二烯的玻璃化温度和内聚能密度

1,2-链节含量	90%	66%	50%	35%	30%	16%	8%
玻璃化温度 T_g (K)	249	221	209	—	188	—	169
溶解度参数 (Cal./cm ³) ^{1/2} (由图 1)	8.5	8.5	—	8.5	—	8.6	—
溶解度参数 (Cal./cm ³) ^{1/2} (由图 3)	8.47	8.44	—	8.53	—	8.61	—
内聚能密度 (Cal./cm ³)*	72.3	72.3	—	72.3	—	74.0	—

* 等于表 1 中第三栏数据的平方

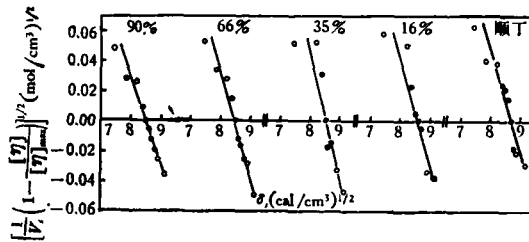


图 3 不同溶剂中的 $\left[\frac{1}{V_s} \left(1 - \frac{[\eta]}{[\eta]_{\max}} \right) \right]^{1/2}$ 对 δ_s 的关系

—○—纯溶剂; —●—环己烷-甲苯混合溶剂

将图 1 得到的样品的溶解度参数 $8.5 \text{ (Cal./cm}^3\text{)}^{1/2}$, 环己烷和甲苯的溶解度参数及克分子体积代入 (6) 式, 得到这个三元体系 (环己烷-甲苯-1,2-聚丁二烯) 中环己烷的体积分数 ϕ_1 为 0.597. 按 (1) 式配制溶解度参数为 $8.5 \text{ (Cal./cm}^3\text{)}^{1/2}$ 的环己烷-甲苯混合溶剂时, 环己烷的体积分数为 0.571. (1) 式和 (6) 式得到的数值是接近的.

高聚合物的 T_g 值反映了聚合物分子间的相互作用和分子链的柔顺性^[2]. 因此, 分别讨论聚合物的玻璃化温度与其分子间的相互作用和分子链柔顺性的关系, 是有益的.

聚合物从玻璃态转变到橡胶态, 是链段从冻结状态变为运动状态, 其能量必须超过分子链长程运动的势垒. 聚合物主链运动的势垒可分为两个部分, 其一是原子或基团绕单键旋转的势垒, 其二是用来克服周围介质对分子链长程运动的阻碍^[2]. 前者可用单个分

子链的内旋转势垒表示, 后者可用聚合物的内聚能密度表示。

非极性的烷基侧链在每个长链分子的周围, 提供了一个柔顺性的鞘套, 降低了周围介质对分子链长程运动的阻碍^[15]。表 1 表明, 低 1, 2-链节含量 (16%) 时的聚 1, 2-丁二烯的内聚能密度略高于高 1, 2-链节含量时的值, 这是符合上面的看法的。从表 1 还可看到随 1, 2-链节含量的降低, 聚 1, 2-丁二烯的玻璃化温度也下降。因此, 乙烯基引入聚丁二烯的主链后, 削弱了分子间的相互作用 (内聚能密度降低), 使分子链长程运动势垒的第二部分能量减少, 但同时又使分子链长程运动的总的势垒增加了 (玻璃化温度提高), 这说明 1, 2-链节使聚 1, 2-丁二烯分子链长程运动势垒的增加, 是由于长程运动势垒的第一部分能量, 即分子链内旋转势垒随 1, 2-链节含量增加而增加。换言之, 聚 1, 2-丁二烯的玻璃化温度随 1, 2-链节的增加而提高, 是因为 1, 2-链节降低了其分子链的柔顺性。

参 考 文 献

- [1] 王凤江, 未发表工作。
- [2] 郭玉刚等, 合成橡胶工业, 5, 19(1982)
- [3] Hsieh, Henry, L., *J. Polym. Sci.*, A-1, 3, 153 (1965).
- [4] 徐懋等, 化学通报, 1965(8), 53.
- [5] Huggins, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2716(1942).
- [6] Kraemer, E. O., *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1200(1938).
- [7] 长野隆治等, 高分子化学 (日), 14, 397 (1957).
- [8] Hildebrand, J. H., Scott, R. L., "Solubility of Non-Electrolytes", 3rd ed., Reinhold, New York, N. Y., 1950.
- [9] Hildebrand, J. H. et al., "Regular and Related Solutions", Van Nostrand-Reinhold, Princeton, N. J., 1970.
- [10] Mangaraj, D., *Makromol. Chem.*, 67, 75(1963).
- [11] Gardon in Mark ed., "Encyclopedia of Polymer Sci. and Technol.," Vol. 3, pp. 833—862, (1965).
- [12] Matsuo, T., *Polym. Preprints*, 20, 895(1979).
- [13] Scott, R. L., *J. Chem. Phys.*, 17, 268(1949).
- [14] Suh, K. W., Clarke, D. H., *J. Polym. Sci.*, A-1, 5, 1671(1967).
- [15] Boyer, R. F., *Rubber Chem. Technol.*, 36, 1303 (1963).

COHESION ENERGY DENSITY AND GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF 1,2-POLYBUTADIENES

He Tianbai, Ren Shoujing, Gao Xoufong and Li Bingchai (formerly Bin-tsai LEE)
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Cohesion energy density of 1,2-polybutadienes with various content of 1,2-unit was obtained from solubility parameter which was measured in mixed solvents of cyclohexane and toluene.

It was found that with increasing in the content of 1,2-unit of the polymer, its glass transition temperature increases but the cohesion energy density decreases, due to the stiffening of the molecular chains of 1,2-polybutadienes.