

聚卤乙烯单体性质及构型对链柔性和极性的影响*

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 基于旋转异构态模型和生成矩阵统计方法,推导了极性取代基高分子链均方回转半径和均方偶极矩改进的计算公式,应用于研究聚卤乙烯链构象和构型依赖的性质,包括均方回转半径和偶极矩特征比与构象能、链规整程度和温度的关系.发现构型规整的聚卤乙烯链特征比、温度系数和构象能依赖性质均呈现较大的差异,尤其是间同和全同构型链.如聚卤乙烯间同链偶极矩特征比随主要相互作用 E_{η} 变化比例在 $-0.62 \sim 0.05$ (J/mol) $^{-1}$ 之间.相反,构型不规整的聚卤乙烯链的无扰尺寸则比较接近.聚氟乙烯、聚氯乙烯和聚溴乙烯无规链均方偶极矩特征比分别为 0.80、0.69 和 0.59,均方偶极矩温度系数为 $-0.07 \times 10^{-3} \sim -0.53 \times 10^{-3}$ K $^{-1}$,与实验结果符合.研究结果表明聚卤乙烯单体性质和构型对其链柔性和链极性的影响是显著的.

关键词 聚卤乙烯,侧基,构象能,构型,回转半径,偶极矩

含卤族元素的聚合物是常用、典型的极性高聚物,如聚卤乙烯[poly(vinyl halides), PVH]中的通用塑料聚氯乙烯[poly(vinyl chloride), PVC]和工程塑料聚氟乙烯[poly(vinyl fluoride), PVF],都具有良好的力学、热学和电学性能,有着广泛的用途,为此,同为聚卤乙烯的聚溴乙烯[poly(vinyl bromide), PVB]的理论和实验研究也得到了关注^[1~4],以聚卤乙烯为基础材料的共聚物和混聚物,如由聚卤乙烯改性的聚三氟氯乙烯、聚卤乙烯共聚物等,因为有更多优异的改良性质,适应了特殊环境的需要而受到了重视^[5, 6].由于极性高聚物的介电系数、介电损耗等本质上取决于其微结构中的极性和在外场中的极化,含有杂元素的聚合物,原子之间存在极性和内部相互作用能的复杂性,键偶极取向极化情况也各自不同,导致了高分子链均方偶极矩的差异,因此如何计算分子链的偶极矩被认为是研究极性高聚物介电性能的首要问题^[7].目前极性聚合物的构象和构型对其电学性质的影响尚存疑问^[7],因此,本文将聚卤乙烯为例,根据其结构上的特征,借鉴和改进前期考虑侧基的均方回转半径 $\langle S^2 \rangle$ 和均方偶极矩 $\langle \mu^2 \rangle$ 的计算公式^[8~10],计算聚卤乙烯链力学和电学方面的特征量,比较它们性质上的差异,探讨构象和构型对聚合物性质的影响.

1 计算方法与公式

聚卤乙烯主链均由碳元素构成,侧基为卤族元素,尽管它们侧基成分不同,但分子链几何结构相似.由于卤族侧基键偶极矩有不对称的取向,因此 PVH 链将呈现宏观极性.在采用旋转异构态(RIS)构象统计理论和构型生成矩阵方法^[11~14],计算聚卤乙烯均方偶极矩等构象依赖的性质时,为了得到更符合实际的结果,把重复单元中各键坐标系的原点按字母顺序编号,其中主链上的碳元素分别记为 A 和 F,或 a 和 f,卤族元素用 b 表示,键接在主链原子 A 上,如图 1 所示,构成 $-\text{A}(\text{b})-\text{F}-$ 形式分子链结构模型, x 为链重复单元数或聚合度,图 1 也给出了聚氯乙烯分子结构与计算模型的对照.侧基的键长和键偶极矩分别为 l_b 和 μ_b ,并用矩阵表示的键矢量和偶极矩矢量

$$\mathbf{L}_i = l_i [1 \ 0 \ 0]^T, \quad \boldsymbol{\mu}_i = \mu_i [1 \ 0 \ 0]^T \quad (i = \text{a, b, c, f}) \quad (1)$$

若在侧基上建立 2 个反平行 x 轴的坐标系,按顺序与骨架键坐标系构成满足连接条件的连续坐标系,那么每个重复单元有 4 个相继键矢量(或偶极矩矢量),相邻矢量间的转换矩阵统一为

* 2010-09-26 收稿,2010-12-03 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.1105.2011.10283

$$T_i = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ \sin\theta \cos(\varphi + \varphi') - \cos\theta \cos(\varphi + \varphi') & \sin(\varphi + \varphi') \\ \sin\theta \sin(\varphi + \varphi') - \cos\theta \sin(\varphi + \varphi') & -\cos(\varphi + \varphi') \end{bmatrix}_i \quad (2)$$

其中 $\theta_i (i = a, b, c, f)$ 是依附于骨架键和侧基键的键角,若 $i = A, F$ 则表示沿骨架键方向相邻键的夹角. 对 $-[A(b)-F]_x$ —模型,各键(或虚键)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 是骨架键的内旋转角, φ'_i 是主链呈反式构象时,考虑侧基键取向所引入内旋转附加角,由链几何结构决定,各键 φ'_i 的计算式分别为

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

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

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

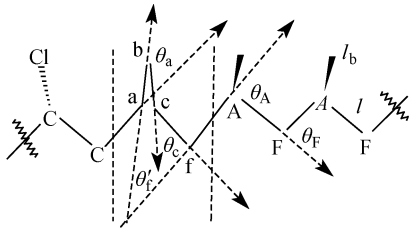


Fig. 1 A portion of poly(vinyl chloride) chain shown the relation of structure and model

高分子链末端距和偶极矩是各键矢量的代数和,用生成矩阵表示求代数和便于构象和构型统计平均值的计算. 因此,在 RIS 理论和生成矩阵方法下, $-[A(b)-F]_x$ —模型分子链偶极矩的平方可表示为

$$\mu^2 = J_p g_a [g_i g_a g_b g_c]_i^{x-1} g_i J_q \quad (6)$$

其中键偶极矩矢量生成矩阵

$$g_i = \begin{bmatrix} 1 & 2\mu_i^T T_i & \mu_i^2 \\ 0 & T_i & \mu_i \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \equiv gen(2\mu_i^T T_i, \mu_i^2, T_i, \mu_i), (i = A, F, a, b, c, f) \quad (7)$$

根据聚卤乙烯的 RIS 模型,主链各键内旋转通常采取 3 个角度, t 态为 0, $g^\pm$ 态为 $\pm 120^\circ$, 对应的统计权重矩阵形式^[15]

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

各级相互作用的权重因子 ξ 与构象能 E_ξ 、温度 T 的关系满足

$$\xi = \exp[(-E_\xi)/RT], (\xi = \eta, \tau, \omega, \omega', \omega'') \quad (9)$$

其中 E_η 和 E_τ 分别代表骨架原子之间和骨架原子与侧基之间的一级相互作用能, E_ω 、 $E_{\omega'}$ 和 $E_{\omega''}$ 为二级相互作用能^[12, 15], 可通过对卤乙烯分子的计算得到. 表 1 列出了聚卤乙烯 PVF、PVC 和 PVB 3 种分子在无扰温度下的构象能^[12], 其中聚氯乙烯和聚溴乙烯各列出了 2 种来源 PVC1、PVC2 和 PVB1、PVB2 的数据. 表 1 也列出了 PVH 物理量计算所需要的几何结构参数等^[16].

在构象构型统计中,建立计算模型的内消旋

Table 1 The conformational energies and structure parameters of poly(vinyl halides)

Polymer $-A(b)-F-$	Energy of interaction (kJ/mol)	Bond angle and bond length	Dipole moment $\times 10^{30}$ (C·m)
PVF $-C(F)-C-$	$E_\eta = -2.5, E_\tau = 2.1, E_\omega = 7.1,$ $E_{\omega'} = 1.3, E_{\omega''} = 6.7$ (323 K)	C—C $^\alpha$ —C: 113.0°, C $^\alpha$ —C—C $^\alpha$: 114.0° F—C—F: 108.2°, C—F: 0.137 nm	C—F: 2.76
PVC1 $-C(Cl)-C-$	$E_\eta = -3.6, E_\tau = 2.1, E_\omega = 8.4,$ $E_{\omega'} = 6.7, E_{\omega''} = 8.4$ (298 K)	C—C $^\alpha$ —C: 112.0°, C $^\alpha$ —C—C $^\alpha$: 112.0° Cl—C—Cl: 109.5°, C—Cl: 0.177 nm	C—Cl: 6.19
PVC2 $-C(Cl)-C-$	$E_\eta = -1.3, E_\tau = 0.4, E_\omega = 10.5,$ $E_{\omega'} = 6.7, E_{\omega''} = 9.6$ (298 K)		
PVB1 $-C(Br)-C-$	$E_\eta = -1.3, E_\tau = 0.4, E_\omega = 10.5,$ $E_{\omega'} = 8.4, E_{\omega''} = 14.0$ (303 K)	C—C $^\alpha$ —C: 113.0° C $^\alpha$ —C—C $^\alpha$: 116.0°	Br—C—Br: 114.4° C—Br: 0.191 nm
PVB2 $-C(Br)-C-$	$E_\eta = -0.6, E_\tau = 2.1, E_\omega = 10.5,$ $E_{\omega'} = 8.4, E_{\omega''} = 15.0$ (303 K)	C—C $^\alpha$ —C: 112.0° C $^\alpha$ —C—C $^\alpha$: 114.0°	

和外消旋统计矩阵二元组

$$U_m = u_F u_{Am}, U_r = u_F u_{Ar} \quad (10)$$

对式(6)中 g, g_a, g_b, g_c 作构象统计平均, 得到生成超矩阵的内、外消旋二元组为

$$G_m = [(u_F \otimes E_5) \| g_{fm} \|] [(u_{Am} \otimes E_5) \| g_a \|] \\ [(E_3 \otimes g_b)(E_3 \otimes g_c)] \quad (11)$$

$$G_r = [(u_F \otimes E_5) \| g_{fr} \|] [(u_{Ar} \otimes E_5) \| g_a \|] \\ [(E_3 \otimes g_b)(E_3 \otimes g_c)] \quad (12)$$

采用伪立体化学平衡的构型统计方法^[17], 描述无规高分子链空间立体化学结构的不同. 把一段有 x 个重复单元的链等分为 X 个链段, 其中每段中的单元二元组个数为 p , G_k 由 p 个矩阵 G_m 和 G_r 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(全同比例) w_m 的函数. 由此, 可得到均方偶极矩 $\langle \mu^2 \rangle$ 计算公式

$$\langle \mu^2 \rangle = \sum_{k=1}^{2p} \{ P_k [J^* \otimes J_p, \\ \| g_a \| G_k^X \| g_f \| J \otimes J_Q / J^* U_k^X J] \} \quad (13)$$

各 J 矩阵的表示与前期定义一致^[10,13,14]. 在数值计算结果中, 为便于无扰温度下各种构型聚卤乙烯链表述, $w_m = 0.50$ 的无规链简记为 50% *iso*-PVH(50% isotacticity-PVH), $w_m = 1$ 和 0 的全同链和间同链表示为 *i*-PVH 和 *s*-PVH. 利用此构象构型统计处理方法, 得到偶极矩的温度系数计算公式

$$\kappa_D = \sum_{k=1}^{2p} P_k \frac{d \ln \langle \mu^2 \rangle_k}{dT} \quad (14)$$

均方偶极矩特征比定义为 $D_n = \langle \mu^2 \rangle / x \mu_0^2$, μ_0

为单元等效偶极矩值, 本计算取为侧基偶极矩 μ_b . 均方偶极矩特征比随相互作用能变化的微分形式为

$$\frac{dD_n}{dE_\xi} = \sum_{k=1}^{2p} P_k \frac{d \ln \langle \mu^2 \rangle_k}{dE_\xi}, (\xi = \eta, \tau, \omega) \quad (15)$$

聚合物的柔顺性可由均方末端距和均方回转半径描述, 均方末端距可通过其定义导出, 也可以将式(13)中 μ_k 替换为 L_k 得到. 其特征比为 $C_n = \langle R^2 \rangle / 2xl^2$, 均方回转半径特征比 $S_n = \langle S^2 \rangle / 2xl^2$ 不仅可以描述聚合物的柔顺性, 也可以更细致地体现高分子链形状和侧基的影响. 带侧基聚合物的均方回转半径公式为^[10]

$$\langle S^2 \rangle = M^{-2} \sum_{k=1}^{2p} P_k \sum_{q=1}^6 m(q) \\ [J^* \otimes J_p \| A(q) \|] \\ S_k(q)^X [\| F(q) \| J \otimes J_Q] / J^* U_k^X J \quad (16)$$

其中内、外消旋超矩阵二元组为

$$S_m(q) = [(u_F \otimes E_7) \| F_m(q) \|] \\ [(u_{Am} \otimes E_7) \| A(q) \|] \quad (17)$$

$$S_r(q) = [(u_F \otimes E_7) \| F_r(q) \|] \\ [(u_{Ar} \otimes E_7) \| A(q) \|] \quad (18)$$

E_7 为 7 阶单位矩阵, 其中考虑侧基影响的生成超矩阵 $A(q)$ 、 $F_m(q)$ (内消旋) 和 $F_r(q)$ (外消旋) 由表 2 给出. 若令式(16)中侧基键长 $l_b = 0$, 可得到不考虑侧基尺寸的计算式, 也就是 Flory 等的均方回转半径公式^[11]. 把式(14)中的 $\langle \mu^2 \rangle_k$ 换作 $\langle S^2 \rangle_k$, 可计算均方回转半径的温度系数 κ_S .

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

q	$m(q)$	$F(q) = \text{gen}[d_{12}, d_{13}, d_{22}, d_{23}]$				$A(q) = \text{gen}[a_{12}, a_{13}, a_{22}, a_{23}]$			
		d_{12}	d_{13}	d_{22}	d_{23}	a_{12}	a_{13}	a_{22}	a_{23}
1	1	$m_A J_P g_F$	$m_A m_F l^2$	g_F	$m_F g_F J_Q$	$m_F J_P g_A$	$m_A m_F l^2$	g_A	$m_A g_A J_Q$
2	$m_F m_b$	0	0	g_F	0	$J_P g_A$	r_{fb}^2	g_A	$g_A g_b J_Q$
3	$m_b m_F$	$J_P g_c g_f$	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_P	l_b^2	g_A	$g_A g_b J_Q$
5	$m_b m_A$	$J_P g_c g_f$	0	g_F	J_Q	0	0	g_A	0
6	$m_b m_b$	$J_P g_c g_f$	0	g_F	0	0	0	g_A	$g_A g_b J_Q$

2 计算结果和讨论

聚卤乙烯链均方末端距特征比 C_n 的前期研究结果^[1-4, 15, 18, 19]: 温度 323 K 的 50% *iso*-PVF 的 C_n 理论计算值在 5.0 ~ 8.0 之间; 298 K 的

46% *iso*-PVC 理论 C_n 值约为 11.0, 不同样本的实验测量值分别有 13.0 和 9.0; 303 K 的 50% *iso*-PVB 计算 C_n 在 6.0 ~ 6.9 之间, 测量值约 6.6. 分析前期结果规律还表明, 在不同的实验和计算条件下, 相对 PVF 和 PVB 而言, 不同样本的 PVC 构象依赖的性质表现出更大变化, 具有更好的可塑

性,这在以下 PVH 无扰尺寸的计算结果中也得以充分体现. 采用表 1 参数,经计算得到 PVH 的 C_n 与全同比例 w_m 值的关系如图 2(a) 所示,可见 PVF 的 C_n - w_m 图线呈较为平坦减小,50% *iso*-PVF 的 C_n 是 7.6,与前期的理论结果相符合^[1]. 两组不同参数 PVC 计算的图线差异较大,其中采用 PVC1 参数的结果, C_n - w_m 线趋于减小,与实验结果接近^[18]. PVB 的 C_n 与 w_m 的规律也与前期研究结果基本相似^[1],50% *iso*-PVB1 和 PVB2 的 C_n 分别是 7.9 和 6.2. 由于 PVC2 和 PVB1 的一级相互作用能接近 PVF 的能量取值,故 C_n 的图线规律与 PVF 接近,但 PVC1 和 PVB2 的 C_n 差异相对较大,显示其链规整性对链柔顺性的影响较大. 在此基础上进一步计算均方回转半径特征比 S_n 和均方偶极矩特征比 D_n 与 w_m 的关系如图 2(b) 所示,图中重点展示了 PVF、PVC1 和 PVB2 曲线规律的比较. 比较 PVH 的计算结果,PVF 的 S_n 受链规整程度的影响较小,这是因为 PVF 中氟原子的体积较小,对应分子链不同构型之间的 S_n 差异也较小. 图 2(b) 中 D_n - w_m 关系计算结果得出与前期用等效偶极矩方法计算相类似的变化趋势^[4,15],取 $w_m = 0.50$ 的无规 PVF、PVC1 和 PVC2、PVB1 和 PVB2,得到的 D_n 值分别是 0.80、1.15 和 0.69、0.52 和 0.59,前期对应的计算结果分别是 0.50 ~ 1.2、0.72 (46% *iso*-PVC)、0.30 ~ 0.57,实验测量的 D_n 为 0.59 ~ 0.70 (46% *iso*-PVC),50% *iso*-PVB 为 0.45 ~ 0.53^[1],因此本计算结果更符合实验值. 从图 2(b) PVH 曲线规律比较,3 种分子的 D_n 在 $w_m = 0.6$ 处的趋同. 但 w_m 偏离该值时各 D_n 以完全不同的规律变化,*s*-PVC1 和 *i*-PVB2 的 D_n 值分别达到 5.5 和 2.5,而 *s*-PVB2 的 D_n 则趋于 0,这说明 PVH 链侧基和构型的不同,导致极性的差异是较大. 虽然 PVH 的极性类似于聚偏卤乙烯链,但链侧基的位置使其在构型特征更具有多变性,因此不对称 PVH 链的极性与其链构型有较大的关系.

带侧基高分子链柔顺性用其均方回转半径描述更为准确,因为采用 Flory 等的均方回转半径公式计算的 S_n 结果与 C_n 的规律类似^[11],在本计算中 PVH 的长链 S_n 与 C_n 的规律基本相同,数值满足 $S_n = C_n/6$,说明侧基较短的聚卤乙烯长链用 C_n 和 S_n 分析柔顺性是一样的. 但对聚卤乙烯短链的情况就不同了,图 3(a) 是考虑侧基影响的 50% *iso*-PVH 的 S_n 与链长 x 对数的关系,其中

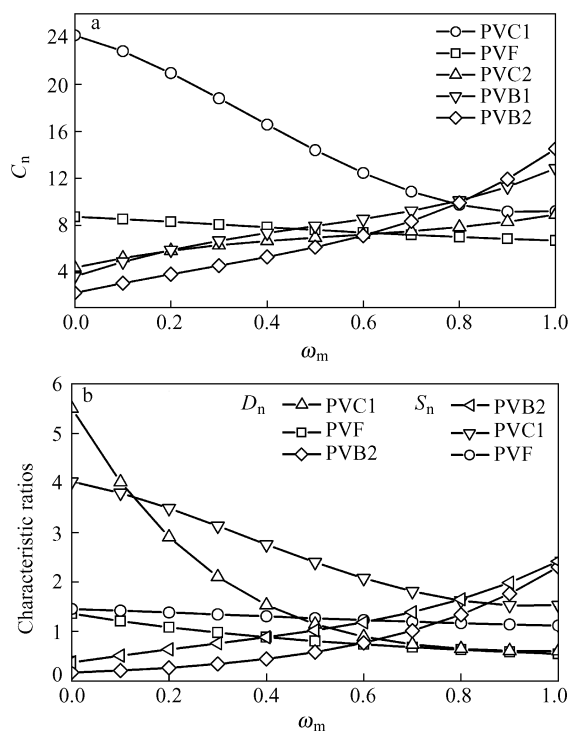


Fig. 2 Dependence of the characteristic ratios of mean-square end-to-end distance (a), mean-square dipole moment and mean-square radius of gyration (b) on the fraction of meso dyads w_m for long poly(vinyl halides) chains

PVF0、PVC10 和 PVB20 对应的图线是不考虑侧基影响计算结果,即令式(16)中键长 $l_b = 0$. 将它们与 $l_b \neq 0$ 的 PVF、PVC1 和 PVB2 结果作比较,在聚合度 x 大于 1000 时 S_n 均趋于一致,可见侧基对聚合物长链无扰尺寸的影响不大. 而侧基的影响在 x 较小时开始显现,而且 x 越小两者差异越大,尤其是 PVB 的 S_n 差异最明显,说明用 S_n 分析聚合物短链柔顺性结果与 C_n 是不同的. PVH 的偶极矩特征比 D_n 与链长 x 对数的关系计算结果如图 3(b),其中侧基偶极矩大小 μ_b 取表 1 值,其它键极矩均取 0. 计算得到 PVH 的 D_n - x 关系各不相同,长链和短链偶极矩的差异较小,与其它杂原子聚合物偶极矩计算结果比较,它显示出独特的规律^[13,14]. 图 3 中还根据文献[20 ~ 22]的相关参数和前期对称链无扰尺寸公式^[13,14],计算了聚偏氟乙烯链(PVDF)的均方回转半径和偶极矩特征比,与聚氟乙烯的计算结果作比较:由于侧基的对称性,使 PVDF 容易形成环状链结构,PVF 侧基的不对称,更容易形成螺旋链状结构,因此聚偏氟乙烯其均方回转半径小于聚氟乙烯,聚偏氟乙烯柔顺性好于聚氟乙烯. 而无规聚氟乙烯链与

聚氟乙烯均方偶极矩计算结果差别不大, D_n 均约为 0.8, 但间同和全同聚氟乙烯 D_n 分别为 1.36 和 0.55, 这表明聚卤乙烯构型对链构象性质的影响是较大的。

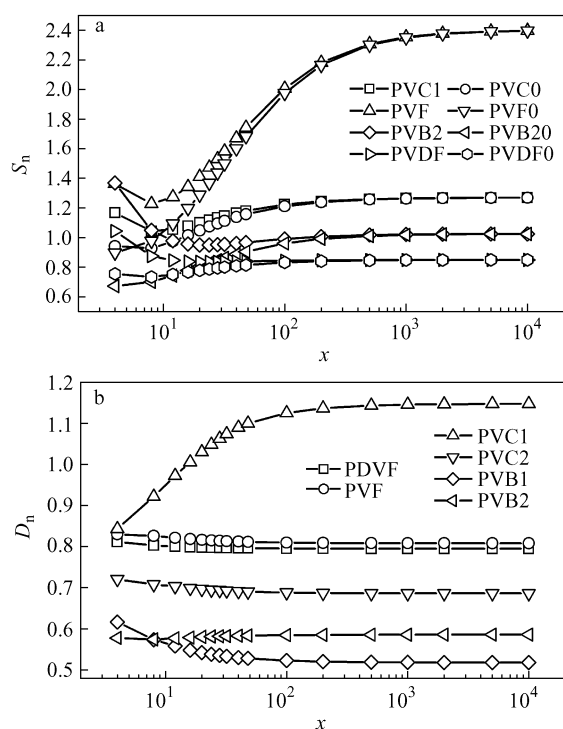


Fig. 3 Dependence of the characteristic ratios of mean-square radius of gyration (a) and mean-square dipole moment (b) on the logarithm of chain length x for 50% *iso*-PVH chains
A comparison of the mean-square radius of gyration between considering side groups without considering side groups.

聚卤乙烯长、短链的温度特性却差异较大, 如图 4(a) 给出的 50% *iso*-PVH 均方回转半径温度系数 κ_s 和均方偶极矩温度系数 κ_D 与链长 x 对数的关系, PVH 短链的温度系数较小, 且 κ_D 和 κ_s 均比较接近, 而 PVH 长链 κ_D 在 $x > 100$ 时接近于稳定值, κ_s 约在 $x > 1000$ 趋于稳定值, 当 x 增大时, 各分子链 κ_D 和 κ_s 的差异变大, 可见 PVH 温度特性依赖于链长, 且电学性能比力学性能更为稳定, 其中 PVC 的温度性能最为优越. 为了进一步了解聚卤乙烯链温度特性受构型的影响, 图 4(b) 还计算了其 κ_s 和 κ_D 与全同比例 w_m 的关系. 从 κ_s 图线可见均方回转半径温度系数为负值, 50% *iso*-PVF、PVC1 和 PVB2 的 κ_s 分别为 $-1.84 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $-4.24 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 和 $-1.58 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, 均在各自均方末端距温度系数实验值范围内^[4,15]. 值得注意的是 w_m 趋向 0 和 1 时, 各 PVH 的 κ_s 差异较大, 尤其是 PVC 和 PVB, 但 $w_m = 0.7$

时, κ_s 值趋于相同, 说明聚卤乙烯温度特性受链规整程度影响较大. 均方偶极矩温度系数受链规整程度影响更大, 3 条 κ_D - w_m 图线在 $w_m = 0.52$ 处几乎重合, 50% *iso*-PVH 3 种链的 κ_D 数值较小, PVF、PVC 和 PVB 依次是 -0.11×10^{-3} , -0.53×10^{-3} 和 $-0.07 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, 这与它们各自的实验结果符合^[4,15,19]. 无规程度不同的 PVH 链温度特性有较大的不同, 尤其是 PVC 和 PVB 全同、间同链, κ_D 值差异最大, 如 *s*-PVC 的温度系数可达到 $11.4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. 3 种分子之间比较还发现, PVF 的各温度系数随构型变化比较平稳, 而 PVC 和 PVB 则起伏较大. 而且取表 1 中不同的能量参数, PVC 和 PVB 温度系数的差别也十分明显, 说明聚合物规整程度和构象能对聚卤乙烯链温度特性的影响都是十分明显的。

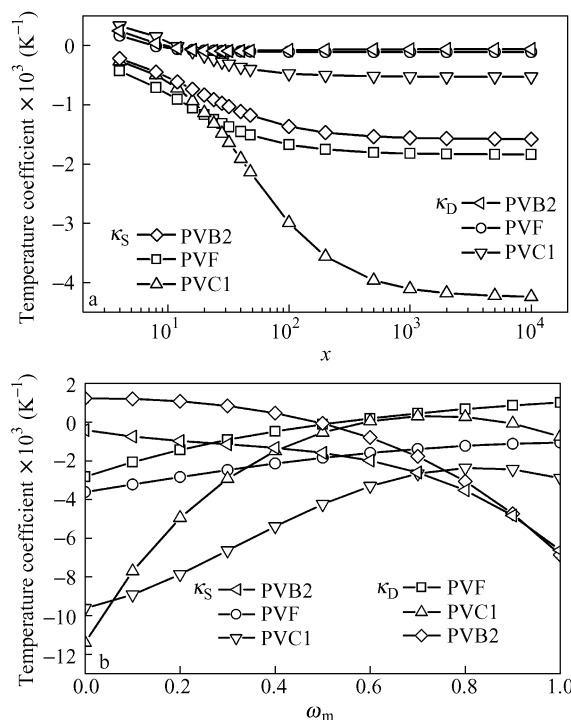


Fig. 4 Dependence of temperature coefficient of the mean-square radius of gyration κ_s and dipole moment κ_D for long poly-(vinyl halides) chains on the logarithm of chain length (a), and on fraction of meso dyads (b)

聚卤乙烯偏离无扰态的温度特性由图 5 的 S_n - T 和 D_n - T 关系给出, 在一定温度范围内, 50% *iso*-PVH 长链 S_n 和 D_n 的函数图线均呈现比较平坦的线性关系 (除 PVC1 结果外), 说明无规聚卤乙烯的 S_n 和 D_n 对环境温度的依赖性不大. 由于各直线的斜率代表了聚卤乙烯温度系数, 因此作为推论, PVH 无扰态的温度特性图 3 和图 4 的规

律,也适用于其非无扰态构象依赖性质的描述.

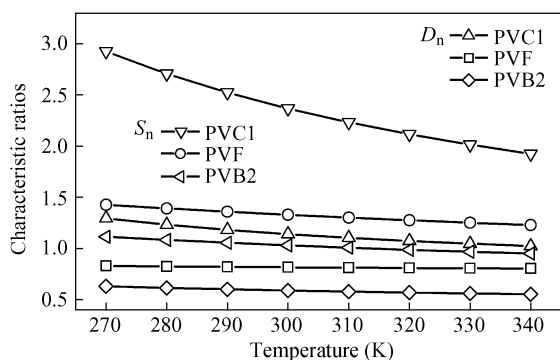


Fig. 5 The characteristic ratios of mean-square radius of gyration and dipole moment versus temperature for 50% iso-PVH chains

聚卤乙烯构象能的影响已在图 2(a) 和图 3(b) 中初步体现,对 PVC 和 PVB 采用表 1 中两种不同的构象能参数计算,导致了 C_n 和 D_n 图线有较大的差异,说明 PVH 链柔性和极性与构象能的关系密切. 为了进一步了解 PVH 链的内部相互作用能与无扰尺寸的关系,讨论一级作用能 E_η 、 E_τ 和二级作用能 E_ω 各自对 S_n 和 D_n 的影响是必要的,因此,图 6 研究了 PVH 的均方回转半径和均方偶极矩对能量 E_η 微分值 dS_n/dE_η 和 dD_n/dE_η ,通过计算其与链长和链规整程度的关系,可以反映考虑构象能和构型综合因素所产生的影响. 从图 6(a) 中对照了 50% iso-PVH 的计算结果,当 $x \geq 100$, dD_n/dE_η 趋于稳定值,而 dS_n/dE_η 在 $x \geq 1000$ 才趋于稳定值,而当 $x \rightarrow 0$ 时,各 dS_n/dE_η 和 dD_n/dE_η 均趋向 0,也显示聚卤乙烯有更稳定电学性能,短链 S_n 和 D_n 受构象能的影响较小. 3 种分子中 PVB 长链的规律最独特,其 S_n 对 E_η

依赖十分明显,而 D_n 几乎与 E_η 无关. PVC 短链的 D_n 对 E_η 的依赖程度比 S_n 强,而长链 S_n 的 E_η 依赖性强于 D_n ,与 PVF 趋于一致. 图 6(b) 是规整程度不同的聚卤乙烯长链无扰尺寸关于 E_η 变化规律,发现 dS_n/dE_η 和 dD_n/dE_η 以负值为主,从图线的变化规律看, E_η 对 S_n 和 D_n 的影响差异明显,各全同构型链微分值趋同,且 S_n 和 D_n 受 E_η 变化的影响比较小,各间同构型链微分值均较大,而且 $dD_n/dE_\eta - w_m$ 变化趋势差异明显比 $dS_n/dE_\eta - w_m$ 大. 如间同构型 PVB 的 dD_n/dE_η 变化范围在 $-0.62 \sim 0.05$ (J/mol) $^{-1}$ 之间. 说明由于构型的不同, PVH 与 S_n 和 D_n 相关的性质对 E_η 的依赖有很大区别. 从 3 种分子也各自特点看,氟原子的体积和极性相对较小, PVF 的 S_n 和 D_n 能量依赖性质与构型的关系相对平稳,各种构型之间的差别较小. 相对而言, PVC 的能量依赖性质与构型的关系变化最大,而 PVB 的 S_n 能量依赖性远大于 D_n ,显示链构型与构象相互制约对规整程度不同的链柔顺性和介电性质产生的影响.

聚卤乙烯长链 dS_n/dE_τ 和 dD_n/dE_τ 与 w_m 的关系如图 7(a) 所示, dS_n/dE_τ 和 dD_n/dE_τ 是比图 6(b) 中结果小一个数量级的正值,除 *i*-PVB 的 S_n 和 D_n 对能量 E_τ 的依赖最明显外,其它构型的 PVH 受 E_τ 影响虽有起伏,但差异均不大. 聚卤乙烯长链 S_n 和 D_n 与二级相互作用能 E_ω 的关系反映了侧基取向引起的势能所产生的影响, dS_n/dE_ω 和 dD_n/dE_ω 与 w_m 的关系如图 7(b) 所示. $dS_n/dE_\omega - w_m$ 图线计算结果呈单调增加, dS_n/dE_ω 和 dD_n/dE_ω 值与 dS_n/dE_τ 和 dD_n/dE_τ 同量级,说明 PVH 侧基的影响明显,全同链柔性对二级能依赖比间同、无规链强. 而 3 种分子 $dD_n/dE_\omega - w_m$ 规律

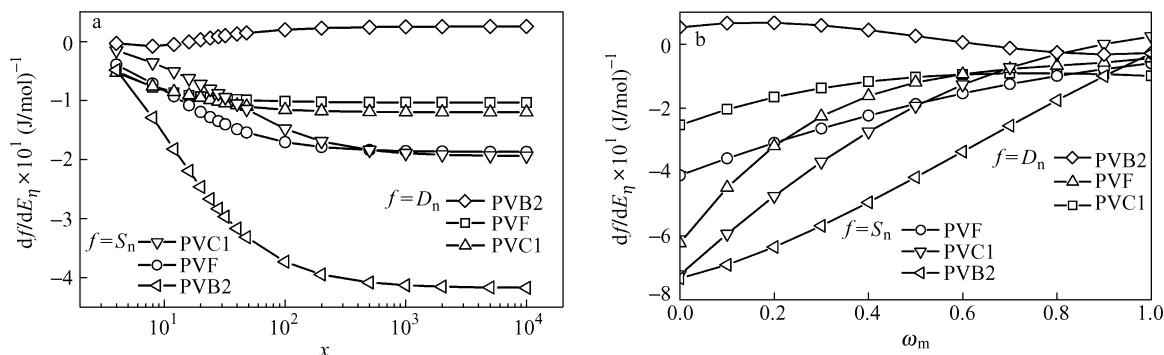


Fig. 6 Differentiate of the mean-square radius of gyration and dipole moment with respect to energy dD_n/dE_η and dS_n/dE_η

a) Dependence of the differential on the logarithm of chain length for 50% iso-PVH chains; b) Dependence of the differential on fraction of meso dyads

差异较大,与 PVF 平缓规律不同,PVC 和 PVB 图线起伏较大,且表现出各自不同的规律,体现了考

虑侧基,PVH 3 种分子链极性受相互作用能和构型差异影响的不同特征.

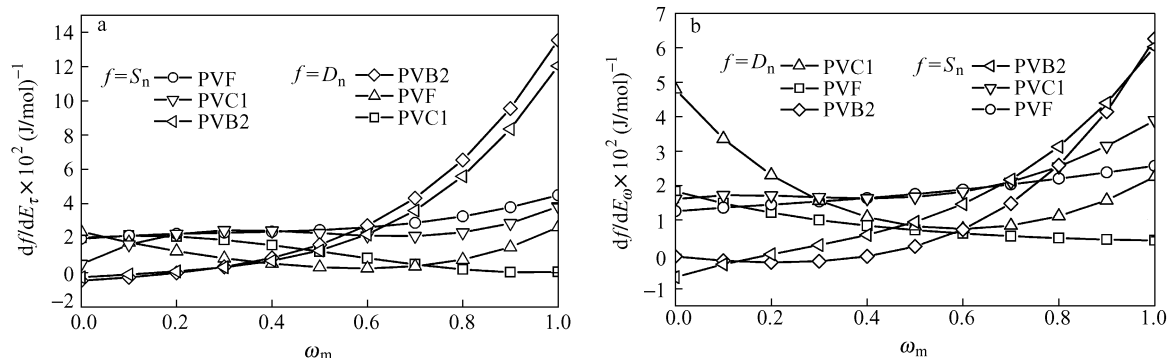


Fig. 7 Differentiate of the mean-square radius of gyration and dipole moment with respect to energy versus the fraction of meso dyads for PVH chains

a) Dependence of dS_n/dE_τ and dD_n/dE_τ on w_m ; b) Dependence of dS_n/dE_ω and dD_n/dE_ω on w_m

3 结论

通过对聚卤乙烯多因素约束下的均方回转半径和均方偶极矩的理论公式推导和计算,了解了聚氟乙烯、聚氯乙烯和聚溴乙烯链物理性质差别的原因,由于侧基基团的大小和极性的差异,使得链构象能和构型特征有较大的不同,主要表现在全同和间同构型的聚卤乙烯上,均方回转半径、均方偶极矩特征比和温度系数,及其随能量的变化均明显不同于无规程度较大的 PVH,呈现对链构

象和构型较强的依赖性. PVH 3 种分子之间比较,短链的特征比趋同,长链特征比对构型依赖明显. 不同构型的聚氟乙烯特征比差别并不大,表现出柔性和极性的稳定性,不同构型聚氯乙烯和聚溴乙烯的特征比差别明显,表现出性质在一定条件下的活跃性和可变性,但对 $w_m = 0.4 \sim 0.7$ 的无规链,3 种聚合物物理性质比较接近. 本研究方法也可应用于聚偏卤乙烯和改性的聚卤乙烯衍生物和共聚物.

REFERENCES

- 1 Carballera L, Pereiras A J, Rios M A. *Macromolecules*, 1989, 22(6): 2668 ~ 2673
- 2 Tonelli A E, Khanarian G, Cais R E. *Macromolecules*, 1985, 18(11): 2326 ~ 2327
- 3 Tonelli A E. *Macromolecules*, 1982, 15(2): 290 ~ 293
- 4 Saiz E, Riande E, Delgado M P, Barrales J M. *Macromolecules*, 1982, 15(4): 1152 ~ 1157
- 5 Huang Li(黄丽). *Polymer Material(高分子材料)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2010. 49 ~ 55; 137 ~ 146
- 6 Zhang Yongming(张永明), Li Hong(李虹), Zhang Heng(张恒). *Function Material of Fluoride(含氟功能材料)*, Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2008. 1 ~ 10
- 7 He Pingsheng(何平笙), *Structure and Properties of Polymer(高聚物的结构与性能)*. Beijing(北京): Kexue Press(科学出版社), 2009. 357 ~ 374
- 8 Zhou Z P, Abe A. *Polymer*, 2004, 45: 1313 ~ 1320
- 9 Zhou Z P, Abe A. *Macromolecules*, 2003, 36(19): 7366 ~ 7371
- 10 Ma H Z, Ye G X. *Chinese J Polym Sci*, 2006, 24(1): 87 ~ 93
- 11 Flory P J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. New York: Wiley, 1969. 30 ~ 131
- 12 Peng Jianbang(彭建邦), He Pinshen(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 ~ 151
- 13 Ma Haizhu(马海珠), Sun Tingting(孙婷婷). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (9): 860 ~ 866
- 14 Ma Haizhu(马海珠), Sun Tingting(孙婷婷). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (4): 442 ~ 448
- 15 Cantera F B, Riande E. *Macromolecules*, 1981, 14(1): 138
- 16 Li Jichao(李吉超), Wang Chunlei(王春雷), Zhong Weilie(钟维烈). *Acta Phys Chim Sin(物理化学学报)*, 2003, 19(11): 1010 ~ 1014

- 17 Alfonso G C, Yan D Y, Zhou Z P. *Polymer*, 1993, 34: 2830 ~ 2835
- 18 Mark J E, Debolt L C, Curro J G. *Macromolecules*, 1986, 19(2): 491 ~ 492
- 19 Tonelli A E. *Macromolecules*, 1980, 13(3): 734 ~ 741
- 20 Tonelli A E. *Macromolecules*, 1976, 9(4): 547 ~ 550
- 21 Carblaira L, Pereiras A J, Rios M A. *Macromolecules*, 1990, 23(5): 1309 ~ 1312
- 22 Loufakis K, Miller K J, Wunderlich B. *Macromolecules*, 1986, 19: 1271 ~ 1272

EFFECT OF MONOMER PROPERTY AND CONFIGURATION ON FLEXIBILITY AND DIPOLE OF POLY(VINYL HALIDES) CHAINS

MA Haizhu, SUN Tingting

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

Abstract The improved mean-square radius of gyration and dipole moment of polymers with dipole substitutes are deduced by the rotational-isomeric-state model and the generator matrix method, and used to investigate the configuration-conformation dependent property of poly(vinyl halides), including the relation of them with the conformational energy, the chain tacticity and temperature. It is found that the differences of characteristic ratios, the temperature coefficients and conformational energy dependent property for stereo-regular poly(vinyl halides) polymers are obvious, especially for the isotactic and syndiotactic chains. The differentiates of the dipole ratios with respect to the first conformational energy E_η of the syndiotactic poly(vinyl halides) are in $-0.62 \sim 0.05 \text{ (J/mol)}^{-1}$ for instance. However, the unperturbed dimensions of stereo-irregular poly(vinyl halides) chains are rather close to each other. The dipole characteristic ratios of atactic poly(vinyl fluoride), poly(vinyl chloride) and poly(vinyl bromide) are obtained to be 0.80, 0.69 and 0.59, respectively, and their temperature coefficients are $-0.07 \times 10^{-3} \sim -0.53 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, which are in agreement with the experiment data. The results show that the effect of monomer property and configuration on the flexibility and dipole properties of poly(vinyl halides) is remarkable.

Keywords Poly(vinyl halides), Side group, Conformational energy, Configuration, Radius of gyration, Dipole moment