

聚四氟乙烯和聚二甲基硅烷的链尺寸和偶极矩*

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 基于改进的旋转异构态方法,推导了对称双取代基高分子链的均方回转半径和均方偶极矩公式,用于研究聚四氟乙烯(PTFE)、聚二甲基硅烷(PDMS)和聚乙烯(PE)链构象依赖的性质. 计算得到长链聚四氟乙烯PTFE4(四态模型)和PDMS的构型参数值分别为 $0.44 \text{ \AA} \cdot \text{mol}^{0.5} \cdot \text{g}^{-0.5}$ 和 $0.43 \text{ \AA} \cdot \text{mol}^{0.5} \cdot \text{g}^{-0.5}$,PDMS链的相应温度系数值 $-7.32 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$,它与PTFE和PE的值(约 $-1.00 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$)相差较大. 得到长链PTFE和PDMS的均方电偶极矩特征比结果都很小,如PDMS链的特征比为0.27,说明虽然PTFE和PDMS的侧基键C—F和Si—CH₃都有强极性,但其聚合物却是非极性的电介质,具有较好的电绝缘性能,可见高分子链的构象和结构也对聚合物极性和电学性质有很大的影响. 得到短链PTFE和PDMS(重复单元 $x < 10$)均方偶极矩表现出明显的端点效应,特征比随 x 的改变而呈现明显的波动,这与Flory等的计算结果一致.

关键词 聚四氟乙烯, 聚二甲基硅烷, 构象, 均方偶极矩, 构型参数

微结构中含氟和硅元素的聚合物是特殊高分子材料,如氟塑料、氟农药和氟精细化工产品,具有一系列杰出的性能. 就其应用而言含氟聚合物绝大多数都是用在关键部位,能抵抗恶劣环境,起到特殊作用,是许多领域和现代科技不可缺少的功能材料^[1]. 由于这种高分子链的组成结构中同时含有多种元素,其原子之间存在独特的相互作用和极性,使它们的力学和电学性质与聚烯烃类高分子有显著不同. 如聚四氟乙烯链(PTFE)取代基为氟元素构成,由于取代基的极性对链构象能产生较大的影响,骨架键内旋转的状态有特殊性,旋转异构态呈现多态模型^[2-5]. 近年来,高分子构象和构型统计方法被用到侧基高分子链无扰尺寸和均方偶极矩的精确计算,如聚乙烯基类^[6,7]和聚硅氧烷类^[8,9],研究结果充分反映了它们力学和电学性质的特征,说明聚合物材料的性质与其组成、内部相互作用有着密切的关系. 本文将计算聚四氟乙烯链和聚二甲基硅烷链(PDMS)的无扰尺寸和均方偶极矩,并对PTFE、PDMS和聚乙烯链(PE)的计算结果进行比较,以体现它们结构虽相似,但由于成份和构象能不同引起的差异性.

1 计算模型与方法

聚四氟乙烯被称为“塑料王”,具有优异的化学稳定性、耐高低温性能、不粘性、润滑性、电绝缘

性、耐老化性、抗辐射性等特点,最初应用在航空、航天和军工等国防领域,现已扩展到的民用领域^[1]. 而聚二甲基硅烷俗称硅油,常被用于液态镀膜实验的基底材料^[10]. 尽管这两种高分子链成分完全不同,但它们有比较类似的结构,如主链由同种碳或硅元素构成,每个骨架原子上都键接了两个异极性原子,使其侧基有取向的偶极矩. 为了计算其均方回转半径和均方偶极矩,可以采用以下简化结构处理(如图1所示). 把重复单元中各键坐标系的原点按字母顺序编号,而其中PTFE每个碳上双侧基F₂已等效为一个基团,等效中心用b和e表示,分别键接在主链原子A和D上,那么,分子链结构模型可表示为 $-\text{[A(b)—D-(e)]}_x-$ 形式, x 为链重复单元数或聚合度. PDMS和PE链结构式与PTFE相似,因此,它们的无扰尺寸和偶极矩也可以采用与PTFE相似的公式作计算.

根据旋转异构态(RIS)模型下的构象统计方法^[10,11],前期我们考虑侧基影响,曾推导了结构为 $-\text{[A(b)(d)—F]}_x-$ 高分子链无扰尺寸和偶极矩计算式^[8,9],研究了聚硅氧烷系列高分子链的偶极矩,但它们的侧基偶极矩仅存在于骨架A原子上,当主链呈反式构象时,侧基键偶极矩取向具有不对称性,而对聚四氟乙烯等分子链,侧基偶极矩在骨架A和D原子上同时存在,其结构可用

* 2009-04-24 收稿,2009-06-30 修稿;浙江工商大学引进人才科研启动项目(项目号 1120XJ030813)资助;** 通讯联系人,E-mail: mhz@mail.zjgsu.edu.cn

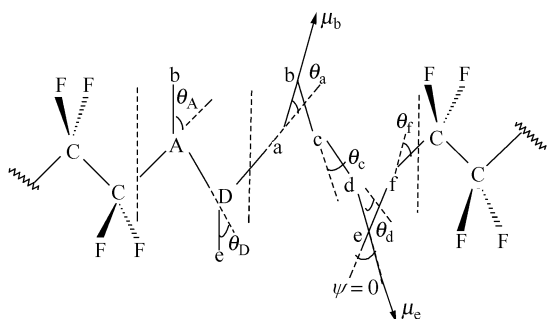


Fig. 1 The relation between the structure and calculated model of poly(tetrafluoroethylene) chain

—[A(b)—D(e)]_x—表示,因此计算公式相应作重新推导,得到的链均方偶极矩计算公式:

$$\langle \mu^2 \rangle = \mathbf{J}^* \otimes \mathbf{J}_P \parallel \mathbf{g}_a \parallel \mathbf{p}^* \parallel \mathbf{g}_f \parallel \mathbf{J} \otimes \mathbf{J}_Q / \mathbf{J}^* \mathbf{U}^x \mathbf{J} \quad (1)$$

其中二元组结构—[A(b)—D(e)]—的生成矩阵应该改进为

$$\mathbf{T}_i = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ \sin\theta\cos(\varphi + \varphi') & -\cos\theta\cos(\varphi + \varphi') & \sin(\varphi + \varphi') \\ \sin\theta\sin(\varphi + \varphi') & -\cos\theta\sin(\varphi + \varphi') & -\cos(\varphi + \varphi') \end{bmatrix}_i, (i = a, d) \quad (6)$$

$$\mathbf{T}_i = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ \sin\theta\cos\varphi' & -\cos\theta\cos\varphi' & \sin\varphi' \\ \sin\theta\sin\varphi' & -\cos\theta\sin\varphi' & -\cos\varphi' \end{bmatrix}_i, (i = c, f) \quad (7)$$

$$\mathbf{T}_i = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}_i, (i = b, e) \quad (8)$$

在 RIS 模型中,骨架键矢的夹角 $\theta_i (i = A, D)$ 和相邻键(包括虚键)之间的键角 $\theta_i (i = a, c, d, f)$ 相对固定,骨架键内旋转角 φ_i 与选择的异构状态有关,而在与侧基相关的转换矩阵式(6)和(7)中引入了内旋转附加角 φ'_i, φ'_i 可以通过各键角代入改进的公式求解:

$$\cos\varphi'_a = -(\cos\theta_c + \cos\theta_A\cos\theta_a)/\sin\theta_A\sin\theta_a \quad (9)$$

$$\cos\varphi'_c = (\cos\theta_A + \cos\theta_a\cos\theta_c)/\sin\theta_a\sin\theta_c \quad (10)$$

$$\cos\varphi'_d = -(\cos\theta_f + \cos\theta_F\cos\theta_e)/\sin\theta_F\sin\theta_e \quad (11)$$

$$\cos\varphi'_f = (\cos\theta_F + \cos\theta_d\cos\theta_f)/\sin\theta_d\sin\theta_f \quad (12)$$

在 RIS 模型的构象统计方面,Flory 等曾提出了 PE 的统计权重矩阵^[12~14]

$$\mathbf{p} = [(\mathbf{u}_D \otimes \mathbf{E}_5) \parallel \mathbf{g}_d \parallel (\mathbf{E}_3 \otimes \mathbf{g}_e)(\mathbf{E}_3 \otimes \mathbf{g}_f)] [(\mathbf{u}_A \otimes \mathbf{E}_5) \parallel \mathbf{g}_a \parallel (\mathbf{E}_3 \otimes \mathbf{g}_b)(\mathbf{E}_3 \otimes \mathbf{g}_c)] \quad (2)$$

$\mathbf{E}_3$ 和 $\mathbf{E}_5$ 为单位矩阵,偶极矩生成矩阵形式定义为

$$\mathbf{g}_i = \begin{bmatrix} 1 & 2\boldsymbol{\mu}_i^T \mathbf{T}_i & \mu_i^2 \\ 0 & \mathbf{T}_i & \boldsymbol{\mu}_i \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \equiv \mathbf{G}(2\boldsymbol{\mu}_i^T \mathbf{T}_i, \mu_i^2, \mathbf{T}_i, \boldsymbol{\mu}_i); \quad (i = A, D, a, b, c, d, e, f) \quad (3)$$

其中为键偶极矩矢量矩阵定义为 $\boldsymbol{\mu}$

$$\boldsymbol{\mu}_i^T = \boldsymbol{\mu}_i [1 \ 0 \ 0] \quad (4)$$

键矢量矩阵 $\mathbf{L}$ 为

$$\mathbf{L}_i^T = l_i [1 \ 0 \ 0] \quad (5)$$

由于图 1 各键坐标系均满足约定的链接条件,因此,如果用键矢量矩阵 $\mathbf{L}$ 代替式(3)中的 $\boldsymbol{\mu}$ 矩阵,均方偶极矩的计算公式可以转化为均方末端距的公式。结构模型变化后,重复单元中相邻键矢和偶极矩矢量之间的转换矩阵 $\mathbf{T}_i$ 分别改进为^[9]

$$\mathbf{u}_i = \begin{bmatrix} \tau & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma\psi & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma\psi \end{bmatrix}_i, (i = A, D) \quad (13)$$

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

$$\xi = \exp[(-E_\xi)/RT], (\xi = \tau, \sigma, \omega, \psi) \quad (14)$$

式(13)也常被用于聚四氟乙烯链的三态模型(PTFE3)和 PDMS 链的计算^[11,12],它们的构象态内旋转角、无扰温度和构象能均由表 1 给出。

Bates 等还提出聚四氟乙烯四态模型链(PTFE4),该模型能更精确地反映相邻骨架键 $\varphi_{i-1} = 0, \varphi_i = 0$ 附近区域构象能的细节,其统计权重矩阵采用^[2,12]

Table 1 The structure parameters and the conformational energies of PTFE, PDMS and PE

Polymer	PTFE3 (3 state)	PTFE4 (4 state)	PE	PDMS
—A(b)—D(e)—	—C(F ₂)—C(F ₂)—	—C(F ₂)—C(F ₂)—	—C(H ₂)—C(H ₂)—	—Si(CH ₃) ₂ —Si(CH ₃) ₂ —
Bond length (nm)	C—C: 0.153	C—F: 0.137	C—H: 0.110	Si—Si: 0.235
Bond angles (°)	∠CCC: 116.0	∠FCF: 108.0	∠HCH: 112.0	∠SiSiSi: 115.4
Dipole moment of bond (Debye)	C—C: 0	F—C: -1.30	C—H: 0	C—Si: 1.87
Torsion angles (°)	<i>t</i> : 0 <i>g</i> [±] : ±115	<i>t</i> [±] : ±15 <i>g</i> [±] : ±120	<i>t</i> : 0 <i>g</i> [±] : ±120	<i>t</i> : 0 <i>g</i> [±] : ±125
Energy of interaction (kJ/mol)	<i>E</i> _σ = 5.0, <i>E</i> _ω = ∞, <i>E</i> _τ = <i>E</i> _ψ = 0 (600 K)	<i>E</i> _σ = 5.9, <i>E</i> _ω = 4.6 <i>E</i> _τ = <i>E</i> _ψ = 0 (600 K)	<i>E</i> _σ = 0.4, <i>E</i> _ω = 2.0, <i>E</i> _τ = <i>E</i> _ψ = 0 (413 K)	<i>E</i> _σ = -0.4, <i>E</i> _ω = ∞, <i>E</i> _τ = 0, <i>E</i> _ψ = -3.3 (298 K)

$$u_i = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & 0 & \omega \\ 1 & \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma & 1 \\ \omega & 0 & \sigma & 1 \end{bmatrix}_i, (i = A, D) \quad (15)$$

这里,原来三态模型中的 *t* 态分裂成两个状态,记作 *t*[±],分裂的物理起因是氟原子比氢原子有更大的范德华半径. 因此,如果这两个键的旋转角都是 0,那么与碳原子 *i* 和 *i* + 2 键合的氟原子间的最短距离小于它们的范德华半径之和,而在相同构象的情况下 PE 上相应的氢原子间的距离则大于其范德华半径之和,如果这两个角略微偏离 0,那么氟原子间的排斥作用将会消失,PTFE4 构象能极小值是态出现在 15°, *g*[±] 态出现在 ±120°,处于 *g*[±] *t*[∓]、*t*[±] *g*[∓] 和 *g*[±] *g*[∓] 态的二级相互作用是强排斥作用,使得这些构象的统计权重为 0,二级相互作用也使 *t*[±] *t*[±] 序列的能量高于 *t*[±] *t*[∓] 序列,式 (15) 中以 *ω* 表示这个相互作用的统计权重. 固态时 PTFE 的构象是一个低螺距的螺旋,它是由 *t*⁺ 或 *t*⁻ 发展而来,这是对四态模型较好的解释^[3],表 1 中列出了 PTFE4 各内旋转角对应的构象能. 无论是上述哪种模型,二元组统计矩阵都记作

$$U = u_D u_A \quad (16)$$

同样,表征高分链无扰尺寸的特征物理量均方末端距为

$$\langle R^2 \rangle = J^* \otimes J_P \| g_A \| R^x \| g_D \| J \otimes J_Q / J^* U^x J \quad (17)$$

$$R = [(u_D \otimes E_5) \| g_D \|] [(u_A \otimes E_5) \| g_A \|] \quad (18)$$

其中, *J* 矩阵的表示与前期定义一致. 但因考虑侧基影响,二元组结构为 —[A(b)—D(e)]— 的均方回转半径公式为

$$\langle S^2 \rangle = M^{-2} \sum_{q=1}^{13} m(q) S_L(q) S^x(q) S_J(q) / J^* U^x J \quad (19)$$

M 是分子链质量,生成超矩阵为计算公式

$$S(q) = [(u_D \otimes E_7) \| D(q) \|] [(u_A \otimes E_7) \| A(q) \|] \quad (20)$$

$$S_L(q) = J^* \otimes J_P \| A(q) \|, S_J(q) = \| D(q) \| J \otimes J_Q \quad (21)$$

与前期对结构 —[A(b)(d)—F]— 模型计算比较^[8],值得注意的是结构 —[A(b)—D(e)]— 模型中侧基的位置和取向不同,二元组生成超矩阵 *A*(*q*) 和 *D*(*q*) 的构成有了相应的修改,重新导出的结果由表 2 列出. 上述均方回转半径和偶极矩公式应用于 3 种高分子链的计算时,PTFE 和 PE 骨架原子 A 和 D 均取为碳原子,等效偶极矩或侧基虚键 b 和 e 均由 F₂ 和 H₂ 给出,聚二甲基硅烷骨架原子 A 和 D 均为硅原子,等效偶极矩或侧基虚键 b 和 e 也都由 (CH₃)₂ 得出.

由式 (19) 可得到构型参数 (*<S²>/M*)^{1/2} 计算公式,均方回转半径的温度系数计算式为

$$\kappa_s = \frac{d \ln \langle S^2 \rangle}{dT}$$

2 计算结果和讨论

聚四氟乙烯链、聚二甲基硅烷和聚乙烯链几何结构的参数如表 1 所列^[11~13,15],根据图 1 的计算模型,将它们重复单元中的侧基等效为两个相等长度的虚键或偶极矩,PTFE、PDMS 和 PE 虚键长度分别为 0.081, 0.108 和 0.062 nm,PTFE 和 PDMS 的虚键有极性的侧基,经估算等效偶极矩大小分别为 1.53 Debye 和 2.15 Debye,重复单元中两个等效偶极矩大小相等,即 *μ_b* = *μ_e* = *μ₀*,主链反式构象时它们方向相反. 将各分子链的键角代入式 (9) ~ (12) 可计算相应的内旋转附加角,采用表 1 中在无扰温度下的能量参数,可计算各类高分子的无扰尺寸和均方偶极矩数值结果. 首先,为检验所推得公式的可靠性,对聚乙烯链的均方末端距和均方回转半径作了计算,在取温度 415 K 时,由式 (17) 得到均方末端距特征比

Table 2 Sequence of $m(q)$ and the matrices $D(q)$ and $A(q)$ for model $[A(b)-D(e)]-$

q	$m(q)$	$D(q) = G[d_{12}, d_{13}, d_{22}, d_{23}]$				$A(q) = G[a_{12}, a_{13}, a_{22}, a_{23}]$			
		d_{12}	d_{13}	d_{22}	d_{23}	a_{12}	a_{13}	a_{22}	a_{23}
1	1	$m_A J_P g_D$	$m_A m_D l_D^2$	g_D	$m_D g_D J_Q$	$m_D J_P g_A$	$m_A m_D l_A^2$	g_A	$m_A g_A J_Q$
2	$m_D m_b$	0	0	g_D	0	$J_P g_A$	γ_{Db}^2	g_A	$g_A g_b J_Q$
3	$m_b m_D$	$J_P g_c g_d$	γ_{bd}^2	g_D	$g_D J_Q$	0	0	g_A	0
4	$m_A m_b$	0	0	g_D	0	J_P	l_b^2	g_A	$g_A g_b J_Q$
5	$m_b m_A$	$J_P g_c g_d$	0	g_D	J_Q	0	0	g_A	0
6	$m_D m_e$	J_P	l_e^2	g_D	$g_d g_e J_Q$	0	0	g_A	0
7	$m_e m_D$	0	0	g_D	0	$J_P g_i g_a$	0	g_A	J_Q
8	$m_A m_e$	$J_P g_D$	γ_{Ae}^2	g_D	$g_d g_e J_Q$	0	0	g_A	0
9	$m_e m_A$	0	0	g_D	0	$J_P g_i g_a$	γ_{eA}^2	g_A	$g_A J_Q$
10	$m_b m_e$	$J_P g_c g_d$	0	g_D	$g_d g_e J_Q$	0	0	g_A	0
11	$m_e m_b$	0	0	g_D	0	$J_P g_i g_a$	0	g_A	$g_A g_b J_Q$
12	$m_b m_b$	$J_P g_c g_d$	0	g_D	0	0	0	g_A	$g_A g_b J_Q$
13	$m_e m_e$	0	0	g_D	$g_d g_e J_Q$	$J_P g_i g_a$	0	g_A	0

$\langle R^2 \rangle / 2xl^2$ (l 为骨架键长), 其长链时的值和温度系数是 6.87 和 $-1.08 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, 如图 2 所示, 与实验值的 6.80 和 $-1.10 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 十分吻合^[11], 聚二甲基硅烷链的特征比的计算值 13.26 也与前期理论和实验结果符合^[13]. 图 3 中利用式 (19) 计算得到 PE 链的构型参数 $(\langle S^2 \rangle / M)^{1/2}$ 值为 0.43 , 也在实验值 0.45 ± 0.08 容许的范围内^[16,17], 可见所推导的计算公式是合理的. 在此基础上, 进一步研究了聚四氟乙烯链的无扰尺寸, 计算分别采用了三态和四态模型的统计权重矩阵, 从图 2 的结果看, PTFE4 的特征比 25.34 , 比 PTFE3 的特征比 11.26 大得多, 而 Flory 等计算的结果差异还略大些^[11]. 对照比较 3 种分子 PTFE4、PDMS 和 PE 的均方末端距特征比结果, 说明当分子链较长时, 3 种分子在长链时的特征比值差异还是较大的, 并且含硅聚合物链长度对无扰尺寸的影响相对较为明显, 表现出其特殊的柔顺性.

由于均方回转半径可以表征任意构造的聚合物尺寸, 而且由其决定的构型参数 $(\langle S^2 \rangle / M)^{1/2}$ 是研究分子链特性黏数的重要参考量, 可以直接与实验结果对照比较. 因此, 计算了 3 种分子构型参数随链长增加的关系, 结果比较如图 3, PTFE4 和 PTFE3 的计算结果渐近值分别为 0.44 和 0.29 , PDMS 和 PE 计算结果渐近值分别为 0.45 和 0.43 . 可见, 虽然 PTFE4 的均方末端距特征比结果比较 PDMS 和 PE 的大得多, 而得到的 PTFE4 与 PDMS 还是比较接近, 尤其是长链时与 PE 一致, 说明微结构相似长链高分子链构型参数有相似性.

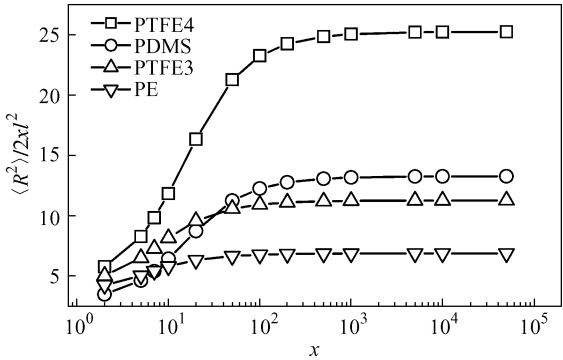


Fig. 2 Dependent of the characteristic ratios of mean-square end-to-end distance on the polymerization degree for PTFE, PDMS and PE chains

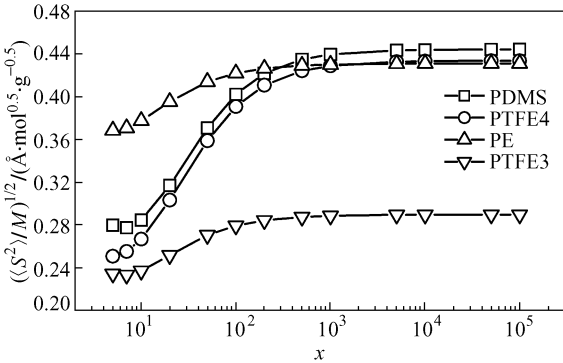


Fig. 3 Dependent of the configurational parameter of PTFE, PDMS and PE chains on the polymerization degree

利用上述推导的公式可以比较考虑侧基和不考虑侧基影响下 PE、PTFE4 和 PDMS 构型参数的计算结果, 由于前期对均方回转半径的简化计算一般不考虑侧基的结构, 同时也不考虑质量分布^[11], 因此图 4 中不考虑侧基的结果用 PE0、

PTFE40 和 PDMS0 表示,取聚合物侧基的质量 $m_b = m_e = 0$,即在式(18)中只保留 $q = 1$ 的项,同时取主链质量均匀分布: $m_A = m_D = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,计算得到的 PEO 构型参数渐近值 1.64,与实验结果不符,并且 PTFE40 和 PDMS0 构型参数值也远大于考虑侧基时的值.分析结果不合理的原因因为高分子链构型参数的计算必须考虑链的质量分布,尤其是侧基质量较大的聚合物,如 PTFE: $m_A = m_D = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $m_b = m_e = 38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,如果采用不考虑侧基的近似计算,实际上就失去了聚合物构型参数取质量分布平均的物理意义,因此,在计算构型参数等无扰尺寸时考虑侧基的结构是十分必要的.

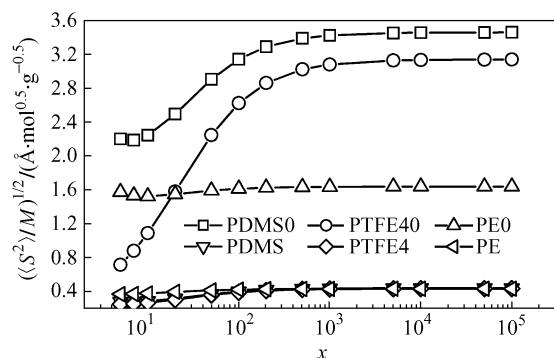


Fig. 4 Comparison of the configurational parameter between considering side groups (PTFE4, PDMS and PE) and without considering side groups (PTFE40, PDMS0 and PEO)

PTFE、PDMS 和 PE 3 种分子在无扰温度下的均方回转半径温度系数 κ_s 比较如图 5,温度系数是负值,短链时差异不大,但长链时,PTFE 和 PE 的温度系数约 $-1.00 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 和 $-1.15 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$,而 PDMS 的温度系数为 $-7.32 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$,对温度的依赖性明显大于 PTFE 和 PE,说明温度特性与聚合物组成元素及它们的相互作用能有密切的关系.实验中发现,氟塑料比硅油抗环境温度等能力强的多,PTFE 不溶解于任何酸、碱、有机溶剂,而且直到其熔融也只形成韧性的透明胶体而不发生流动.

温度特性还反映在一定温度范围内物理量的变化,一定程度上可以将它的计算结果外推到无扰温度以外的状态,因此,图 6 进一步研究 3 种分子的均方回转半径特征比与温度的关系,发现温度变化范围相对较大时,PTFE、PDMS 和 PE 无扰尺寸对温度的依赖性依次从大到小,而且温度越高,温度对各无扰尺寸的影响都相对减小,并且

PTFE、PDMS 特征比 $\langle S^2 \rangle^{1/2} / 2xl^2$ 向 PE 的值靠近,分子链柔顺性趋于接近.

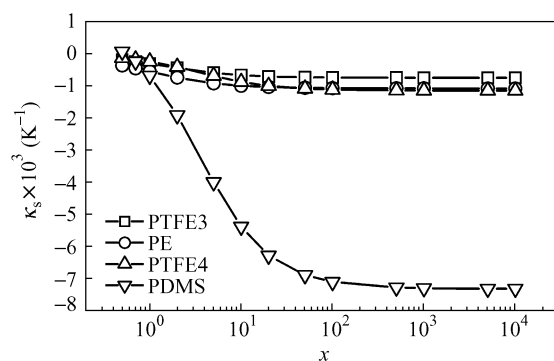


Fig. 5 Dependent of the temperature coefficients on the polymerization degree of PTFE, PDMS and PE chains

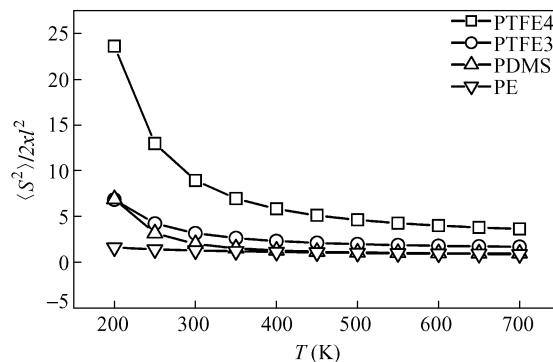


Fig. 6 A comparison of characteristic ratios of mean-square radius of gyration versus temperature for three polymers

高分子链的偶极矩是高分子介质电极化程度的描述,能够反应其电绝缘性能.而 PTFE 和 PDMS 链均方偶极矩由微结构中侧基的极性引起.根据上述式(1) 计算两种聚合物的均方偶极矩特征比 $\langle \mu^2 \rangle / 2x\mu_0^2$ 与链长关系如图 7 所示,长链 PTFE4、PTFE3 和 PDMS 的特征比分别为 0.14、0.33 和 0.27,都比较小,这与其属于非极性聚合物事实符合,但从微观结构看,PTFE 和 PDMS 的侧基 C—F 键和 Si—CH₃ 键都具有强极性,这说明聚合物电偶极矩不仅取决于键极性,还受高分子链的结构和构象特征的影响;进一步比较 PTFE4 和 PTFE3 电偶极矩的计算结果,发现前者更小,与 PTFE 是非极性聚合物的性质吻合,说明聚合物的偶极矩与其构象态密切相关.显然,PTFE 的四态模型比三态模型统计权重矩阵更具有旋转异构态的对称性,反式构象的权重更大,链的低螺旋结构使内部侧基键偶极矩极性反向而抵消,聚合物电偶极矩的统计平均相对较小,因此理

论解释了聚四氟乙烯的非极性和电绝缘性能好的特点,当然,聚四氟乙烯实际的电性能会受到制作过程中容易掺入金属杂质的影响.同时,上述无扰尺寸和均方偶极矩计算结果与实际符合,反过来还可以说明所用权重矩阵和构象能描绘 PTFE 分子链的构象是正确的,这也是本计算的意义所在.

此外,本文在偶极矩计算方法上也作了改进,在式(1)给出的计算中,键极矩直接取在侧基上,可以更为直观和准确地研究微观键极矩对聚合物偶极矩的影响,这不同于 Flory 等在偶极矩计算,单元键极矩取向仅仅是近似的,如图 1 中从 c 指向 e 等,不便讨论键极矩变化产生的影响.图 7 中标记为 PTFE40 的特征比结果,是在取 PTFE4 侧基偶极矩接近为零的情况,它反映了聚合物偶极矩对键极矩的依赖程度,通过此结果可以讨论侧基极性变化对聚合物偶极矩的影响.

在前期对大侧基高分子链无扰尺寸的研究表明,侧基的影响对短链分子比长链更明显^[14],因此图 8 也着重展示了 PTFE 和 PDMS 短链时的均方偶极矩特征比.其中聚四氟乙烯的计算采用了与实际更接近的四态模型.值得注意的是 PTFE4 和 PDMS 两种分子短链时的 $\langle \mu^2 \rangle / 2x\mu_0^2$ 与聚合度有很强的相关性,这一结果可以由它们分子结构特征加以说明.由于对称高分子短链的端点处极性不对称,影响了链偶极矩大小,这种现象在侧基结构复杂的短链高分子的均方回转半径计算中也有突出表现,通常称端点效应^[18],Flory 等曾研究了 PTFE 链的短链分子偶极矩,发现它们的大小随主链键数的改变而有明显波动^[11],而本计算结果表明 PTFE4 短链的均方偶极矩也随聚合度的改变有明显变化,尽管计算方法不完全一致,但却得到接近的现象.从图 8 中可见,PDMS 短链的偶极矩随聚合度 x 波动比 PTFE 更明显,而且 x 增加时,它们的偶极矩减小,偶极矩波动也迅速减小,当重复单元 x 大于 10 时,这种端点效应可以忽略.

3 结论

本文建立了一 $[A(b)-D(e)]_x$ —链结构高分子链无扰尺寸和均方偶极矩计算公式,可以更细致地研究对称杂原子高分子链构象依赖的性

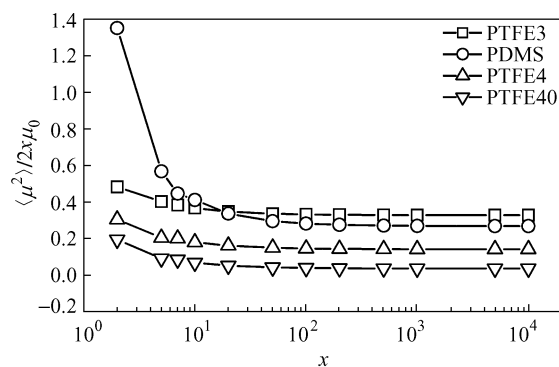


Fig. 7 Dependent of the characteristic ratios of mean-square dipole moment of PTFE and PDMS on the polymerization degree

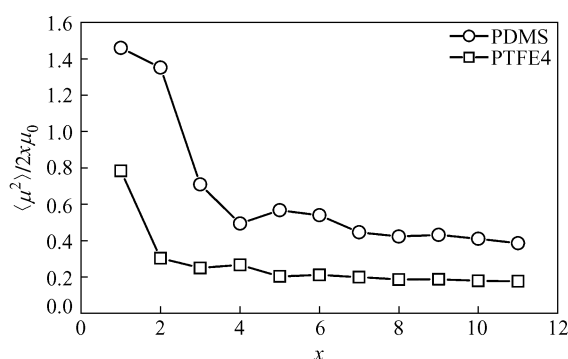


Fig. 8 The chain end effect of PTFE and PDMS short chains is presented by dependent of mean-square dipole moment on the number of repeat units x

质,通过计算加深了对聚合物链的构象统计理论的理解.数值计算中,采用旋转异构态三态和四态模型,对聚四氟乙烯等 3 种典型的分子链均方回转半径和均方偶极矩与链长、温度的关系作了计算和对照,结果表明该结构的聚合物具有稳定、优异的力学和电学性质的共性,同时在受外部环境影响时也体现一定的个性差异.尤其是在计算中发现,虽然聚四氟乙烯和聚二甲基硅烷链结构中具有强极性的侧基键,但并未对其聚合物偶极矩产生大的影响,说明分析分子链结构和构象能特征,对了解聚合物的宏观性质是十分有意义的.通过以上推出的公式,还可进一步研究各宏观量与构象能的关系;由于推导公式的通用性,公式也可以用于研究类似结构的无机聚合物特征量的计算,如聚硅烷等.

REFERENCES

- 1 Zhang Yongming(张永明), Li Hong(李虹), Zhang Heng(张恒). Han Fu Gongneng Cailiao (含氟功能材料). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2008. 1 ~ 10
- 2 Bates T W, Stockmayer W H. J Chem Phys, 1966, 45: 2321 ~ 2325
- 3 Bunn C W, Howells E R. Macromolecules, 1968, 1: 12 ~ 16
- 4 Smith G D, Jaffe R L, Yoon D Y. Macromolecules, 1994, 27: 3166 ~ 3169
- 5 Chu B, Wu C, Buck W. Macromolecules, 1989, 22: 831 ~ 836
- 6 Zhou Z P, Abe A. Polymer, 2004, 45: 1313 ~ 1320
- 7 Zhou Z P, Abe A. Macromolecules, 2003, 36(19): 7366 ~ 7371
- 8 Ma H Z, Sun T T, Ye G X. Chinese J Polym Sci, 2008, 26(6): 741 ~ 749
- 9 Ma Haizhu(马海珠), Sun Tingting(孙婷婷). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (9): 860 ~ 866
- 10 Tao X M, Yang B, Ma H Z, Ye G X. Phys Lett A, 2006, 351: 350 ~ 353
- 11 Flory P J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York: Wiley, 1969. 30 ~ 131
- 12 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 ~ 151
- 13 Wlsh W J, DeBolt L, Mark J K. Macromolecules, 1986, 19: 2978 ~ 2983
- 14 Ma H Z, Ye G X. Journal of Zhejiang University Science A, 2007, 8(7): 991 ~ 998
- 15 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
- 16 Zhou Zhiping(周志平), Yan Deyue(颜德岳), Tang Aoqing(唐敖庆). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1992, 50: 313 ~ 318
- 17 Zirkel A, Urban V, Richter D, Fetters L J, Huang J S, Hadjichristidis N. Macromolecules, 1992, 25(1): 6148 ~ 6155
- 18 Yoshinori T, Toshiki K, Yoshiyuki E, Motoharu F, Hiromi Y. Macromolecules, 1990, 23: 4067 ~ 4075

DIMENSION AND DIPOLE MOMENT OF POLY(TETRAFLUOROETHYLENE) AND POLY(DIMETHYLSILYLENE) CHAINS

MA Haizhu, SUN Tingting

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

Abstract A study of the mean-square radius of gyration and mean-square dipole moment of the symmetric di-substituted polymers is presented basing on the improved rotational-isomeric-state method. The deduced formulas are used to investigate the conformation-dependent properties of poly(tetrafluoroethylene) (PTFE), poly(dimethylsilylene) (PDMS) and polyethylene (PE) chains. Here, the configuration parameters of the PTFE4 (PTFE of the 4-state model) chain and PDMS chain are calculated to be about $0.44 \text{ \AA} \cdot \text{mol}^{0.5} \cdot \text{g}^{-0.5}$ and $0.43 \text{ \AA} \cdot \text{mol}^{0.5} \cdot \text{g}^{-0.5}$ respectively for large polymerization degree x . However, the temperature coefficient of PDMS chain $-7.32 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ is different obviously from that of PTFE and PE chains (about $-1.00 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$). The calculated characteristic ratios of mean-square dipole moment for long PTFE and PDMS chains are rather small, such as the ratio of PDMS is 0.27. The results show that PTFE and PDMS are non-polar polymers, good dielectric and poor in induction, even though the dipole moments of C—F and Si—C are large in PTFE and PDMS chains. Therefore, the polar and dielectric properties of polymers are also affected by the conformation and structure of chains. In addition, the chain end effect of short PTFE and PDMS chains (repeat unit $x < 10$) results in obvious change of the ratios with x , which is in agreement with the results of Flory *et al.*

Keywords Poly(tetrafluoroethylene), Poly(dimethylsilylene), Conformation, Mean-square dipole moment, Configuration parameter