

·研究简报·

溶剂性能对部分解缠结聚氯乙烯有序结构形成的影响^{*}

刘远立 朱平平^{**} 杨海洋 吴福贵 何平笙

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

关键词 解缠结, 溶剂性能, 聚氯乙烯, 有序结构

一般的高分子非晶态是线团相互穿透的多链凝聚态, 是分子固体中非常独特的一种分子凝聚态^[1-4]. 而高分子链的缠结是高聚物凝聚态的重要特征之一. 缠结是指高分子链之间形成物理交联点, 构成网络结构, 使分子链的运动受到周围分子的羁绊和限制^[5], 因此缠结对链的构象调整以及链单元的规整排列, 进而对高聚物的结晶行为产生不利的影响, 因为在高分子链相互穿透并且缠结的情况下, 不可能一个个链规整地折叠起来, 更不可能折叠得很快.

如果采取特殊的实验方法(如极稀溶液喷雾^[6]、液面铺展^[7,8]、快速蒸发^[9,10]、冷冻干燥^[11,12]或冷冻萃取^[13-15]等)来减小高分子链相互穿透、缠结程度, 将会对高聚物的结晶行为产生一定的影响. 薛奇发现, 与从较浓溶液制得的等同立构聚丙烯(*i*-PS)和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)相比, 从稀溶液中制得的 *i*-PS(采用冷冻干燥法)^[11]和 PET(采用冷冻萃取法)^[13]在热处理时, 结晶速度要快得多. 这是因为在分子稀溶液中, 高分子线团分离得很远, 线团间穿透、缠结的可能性很小, 迅速冻结溶液, 使高分子在溶液中的状态(形态、解缠结程度等)冻结而保留下来, 再设法除去溶剂, 这样就制备出解缠结或低缠结高聚物试样. 在这样的试样中, 由于链间不再缠结或较少缠结, 分子链

的运动不受或很少受到周围分子的限制, 其结晶能力增强.

然而对高分子溶液来说, 有两种性质不同的溶剂, 良溶剂和劣溶剂^[16]. 良溶剂中, 溶剂分子与高分子链单元间的相互作用克服了链单元间的吸引力(高分子间的内聚力), 就好像同一高分子链的链单元间作用着相斥的力, 排除体积效应较大, 高分子线团扩张; 但在由劣溶剂所形成的高分子溶液中, 排除体积较小, 线团收缩, 还可能有分子链的簇聚(或称团簇)^[17,18]. 显然在不同性质的溶剂中, 由于链间的净相互作用力、排除体积效应以及链的形态、尺寸不同, 因此即使是在浓度相同的条件下, 溶剂性能可能会对高分子链的解缠结程度进而对所制得的高聚物的结晶能力(是否易于形成有序结构)产生影响.

本文采用冷冻萃取法从不同浓度、不同性能溶剂的聚氯乙烯(PVC)溶液中制备了 PVC 试样, 考察溶剂性能对 PVC 链的解缠结程度以及结晶能力可能的影响, 其中溶剂性能是通过稀溶液粘度法判断的^[19].

PVC 在 25℃ 四氢呋喃中的特性粘数为 0.67 dL/g, 根据特性粘数与分子量关系式 $[\eta] = kM^a$ (其中, 25℃ 时, $k = 1.50 \times 10^{-4}$ dL/g, $a = 0.77^{[20]}$), 其粘均分子量约为 5.5×10^4 .

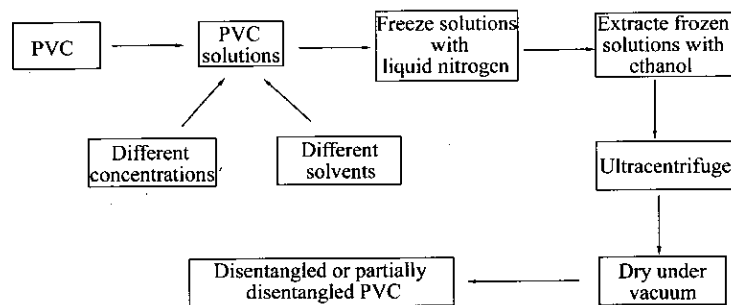


Fig. 1 Diagram of freeze-extracting polymer solutions

^{*} 2005-10-31 收稿, 2005-12-19 修稿; ^{**} 通讯联系人, E-mail: zhupp@ustc.edu.cn

如图 1 所示,分别把聚氯乙烯溶解在 3 种不同的溶剂中,配成不同浓度的溶液,用液氮速冻溶液,然后用冷的乙醇萃取其中的溶剂,再用超速离心分离机把 PVC 粉末分离出来,并在常温下真空干燥,就得到解缠结或低缠结的 PVC。

当高聚物溶解在溶剂中成为溶液时,溶液的粘度往往大于纯溶剂的粘度,并且随着浓度增加而增加.常用增比粘度 η_{sp} 和比浓粘度 η_{sp}/c 表示粘度的变化,这里 c 是溶液浓度,定义特性粘度 $[\eta]$ 为

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$$

显然 $[\eta]$ 值与浓度无关.若用 M 和 $\bar{h}^2$ 分别表示高分子的分子量和均方末端距,根据 Flory 特性粘数方程式

$$[\eta] = \phi \cdot (\bar{h}^2)^{3/2}/M$$

$[\eta]$ 值是与高分子在溶液中的流体力学体积相关的(式中 ϕ 是普适常数),而流体力学体积大小依赖于溶剂性能,因此比较同一种高聚物与不同性能溶剂所形成溶液的 $[\eta]$ 值大小可定性地比较溶剂的良、劣性。

测得 PVC 与 3 种不同溶剂如四氢呋喃(THF)、丁酮(BT)、二氧六环(DO)所形成溶液的特性粘数 $[\eta]$ 值分别为 0.67、0.56 和 0.53 dL/g. 根据 $[\eta]$ 值的相对大小可知,3 种溶剂由良到劣依次为 THF、BT、DO. 进一步由特性粘数 $[\eta]$ 值可估算出 3 种溶液的接触浓度 c^* (overlap concentration) 分别为 1.7、2.0 和 2.1 g/dL。

接触浓度是指在溶液中线团开始接触的浓度,常作为稀溶液与亚浓溶液的分界浓度^[3]. 在稀溶液中,由于不同线团间离得很远,随着浓度的增加,线团逐步靠近,当浓度达到 c^* 时,线团开始接触。

现假设在浓度为 c^* (g/mL) 的溶液中,线团开始紧密接触,并设溶液中分子链总数为 N ,每根链占据的空间为 $(4\pi/3)R^3$,则所有分子链占据的空间为 $N(4\pi/3)R^3$. 由于链还没有相互穿透,链单元并没有占满整个溶液^[21],假设链占据的体积分数(the packing fraction,)为 0.74^[22],则有

$$c^* = \frac{NM/N_A}{N(4\pi/3)R^3/0.74}$$

根据 Flory 特性粘数方程式,特性粘数 $[\eta]$ (dL/g) 可表示为

$$[\eta] = \phi(\bar{h}^2)^{3/2}/M = 6^{3/2}\phi R^3/M$$

这里, $\phi = 2.6 \times 10^{21}$. 这样

$$c^* (\text{g/mL}) = \frac{3 \times 0.74 \times 6^{3/2} \phi}{4\pi N_A [\eta]} = \frac{1.12 \times 10^{-2}}{[\eta]}$$

或

$$c^* (\text{g/dL}) = \frac{1.12}{[\eta]}$$

需要注意的是,上面采用了无限稀释时的极限值——特性粘数 $[\eta]$ 来计算接触浓度,而事实上两个高分子线团在溶液中(尤其是良溶剂中)接触以前就已经开始收缩,因为当溶液中的两个线团相距相当近时,就必须考虑一个线团的链单元与另一线团的链单元之间的相斥力,原来线团外边没有力推它,只是线团里面链单元的相斥力,溶液浓度达到一定值以后,线团的链单元就会感觉到相邻线团的链单元的相斥力,其结果是线团的链单元间的斥力减小了,线团收缩.钱人元把线团开始收缩的浓度定义为动态接触浓度 c_s ($c_s < c^*$)^[21]. 因此上述的接触浓度 c^* 值是估算值,供制样时参考.这样冷冻萃取浓度低于接触浓度 c^* 的 PVC 溶液,可望制得解缠结或低缠结样品,而从高于接触浓度的溶液中则制得高分子链相互缠结的试样。

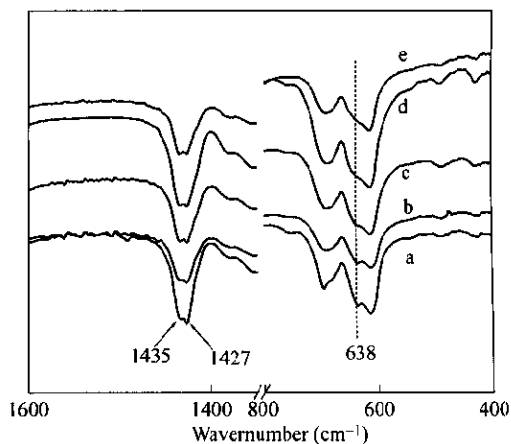


Fig. 2 FTIR spectra of PVC samples prepared by freeze-extracting from different concentration of solutions in THF

Concentration of solutions: a) 0.1 g/dL; b) 0.5 g/dL; c) 1 g/dL; d) 2 g/dL; e) 5 g/dL.

图 2 是采用冷冻萃取法从不同浓度的 PVC/THF 中制得的 PVC 试样的 IR 谱图,通常把位于 638 cm^{-1} 的 C—Cl 伸缩振动谱峰作为结晶峰,其相对强弱(与位于 690 cm^{-1} 的峰相比)可表征 PVC 中平面间规有序结构的含量,另外位于 1427 cm^{-1} 的次甲基变形振动谱峰也可作为结晶峰.可以发现,从 0.1 g/dL 的 PVC/THF 溶液中制得的 PVC 试样,在 638 cm^{-1} 处有明显的小峰,而随着制样溶液

浓度的增加,此峰越来越弱.位于 1427 cm^{-1} 峰也给出了类似的变化规律.因此与从较浓溶液制备的试样相比,从较稀溶液制备的试样中有序结构的含量要高.对从另 2 种溶剂(BT、DO)中制得的 PVC 试样的 IR 分析,也得到了同样的结果.

这是因为在稀溶液中($c < c^*$),线团间穿透、缠结的可能性很小,迅速冻结溶液,再设法除去溶剂后,高分子在溶液中的状态(形态、解缠结程度等)被冻结而保留下来,这种解缠结试样由于分子链的运动不受或很少受到周围分子的限制,其结晶能力明显增强.而随着制样溶液浓度的逐渐增加,线团开始接触、穿透、缠结,形成物理交联点,分子链的运动受到周围分子的羁绊和限制,链的构象调整以及链单元的规整排列,以及所制备的高聚物的结晶能力、有序结构的形成将受到不利的影响,因为在高分子链相互穿透并且缠结的情况下,不可能一个个链规整地折叠起来,更不可能折叠得很快.

对于高分子溶液,在不同性质的溶剂中,高分子链间的净相互作用力、排除体积效应以及链的形态、尺寸是不同的.因此即使是在浓度相同的条件下,溶剂性能可能会对高分子链的解缠结程度进而对所制得的高聚物的结晶能力产生影响.

如图 3 所示,比较从 3 种不同溶剂但浓度都低于缠结浓度 c^* 的稀溶液中所制得试样的特征结晶峰,可以发现,位于 638 cm^{-1} 和 1427 cm^{-1} 处的结晶峰按照 DO、BT、THF 的次序有一定程度的增强,即原溶液的溶剂性能越良,所得试样的结晶峰越明显.

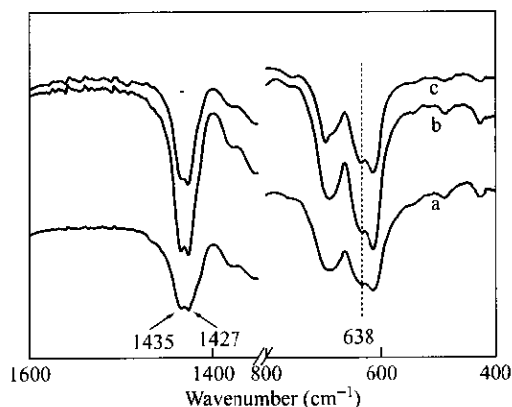


Fig. 3 FTIR spectra of PVC samples prepared by freeze-extracting from 0.1 g/dL solutions in three types of solvents
Solvent: a) DO; b) BT; c) THF

这是因为在良溶剂的稀溶液中,溶剂分子与

高分子链单元间的相互作用克服了链单元间的吸引力(高分子间的内聚力),链单元间以斥力为主,就好像高分子链的链单元间作用着相斥的力,排除体积效应较大,线团间不会相互穿透和缠结;当溶剂能力差时,链单元间的斥力减小,排除体积效应减小,线团收缩,还可能发生分子链的簇聚^[17,18].因此在稀溶液中,溶剂越良,解缠结程度将越高.这种高分子在溶液中的状态经冷冻萃取后在制得的试样中得以保留,进而影响到其结晶程度,解缠结程度越高的样品中有序结构含量将越高.

然而当溶液浓度高于接触浓度 c^* 时,分子链已经相互接触、穿透、缠结,这时如果溶剂良,高分子线团尺寸就大,占据空间也大,穿透和缠结程度将有所增大,分子链的运动因此受到更多的羁绊和限制,链单元的有序堆砌受到更大的影响;相反,溶剂能力差时,线团尺寸小,穿透和缠结程度必然要小一些,链单元的有序堆砌程度应有所提高.如图 4 所示,比较从 3 种不同溶剂但浓度都高于缠结浓度 c^* 的溶液中所制得试样的特征结晶峰,可以发现,位于 638 cm^{-1} 处的结晶峰按照 DO、BT、THF 的次序有所减弱,即原溶液的溶剂性能较劣时,所得试样的结晶峰却要明显一些.

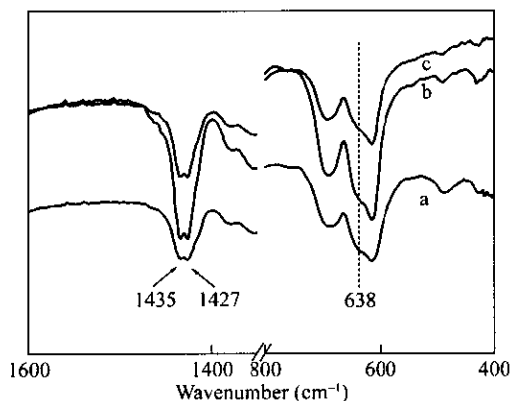


Fig. 4 FTIR spectra of PVC samples prepared by freeze-extracting from 5 g/dL solutions in three types of solvents
Solvent: a) DO; b) BT; c) THF

可以发现,采用冷冻萃取法制备的部分解缠结 PVC 试样的结晶能力受制样溶液条件的影响.随着溶液浓度的降低,PVC 链解缠结程度增加,结晶能力增强,有序结构含量增加.有序结构的形成甚至受制样所用溶剂性能的影响.在制样溶液浓度都低于接触浓度 c^* 时,较良溶剂中由于链解缠结程度较高,所制备的 PVC 中有序结构含量较

高;而在浓度高于接触浓度 c^* 的溶液中,分子链团尺寸小,穿透和缠结程度也要小一些,因此所制备的 PVC 中有序结构含量要高一些。

REFERENCES

- 1 Qian Renyuan (钱人元). Polymer Bulletin (高分子通报), 2000, (2): 1 ~ 9
- 2 Qian R Y, Wu L H, Shen D Y. Macromolecules, 1993, 26: 2950 ~ 2953
- 3 de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. New York: Cornell University Press, 1979. 1 ~ 68
- 4 Fan Z Y, Lan Q, Bu H S, Wu L H, Sun L, Qian R Y, Chen S X, Men Y F, Jiang B Y. Chinese J Polym Sci, 2001, 19(1): 25 ~ 31
- 5 Shen Deyan (沈德言). Polymer Physics (高分子物理). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2001. 114 ~ 131
- 6 Qian R Y. Comprehensive Polymer Science. 2nd Supplement. In: Allen G, Aggarwal S L, Russo S, eds. Oxford: Elsevier Science, 1996. 541
- 7 Kumaki J. Macromolecules, 1986, 19: 2258 ~ 2263
- 8 Kumaki J. Macromolecules, 1988, 21: 749 ~ 755
- 9 Huang D H, Yang Y M, Zhuang G Q, Li B Y. Macromolecules, 1999, 32: 6675 ~ 6678
- 10 Huang D H, Yang Y M, Zhuang G Q, Li B Y. Macromolecules, 2000, 33: 461 ~ 464
- 11 Xue G, Wang Y, Liu S, Liao Y. Macromolecules, 1995, 28: 4344 ~ 4346
- 12 Bu H, Gu F, Bao L, Chen M. Macromolecules, 1998, 31: 7108 ~ 7110
- 13 Ji G, Ni H, Wang C, Xue G. Macromolecules, 1996, 29: 2691 ~ 2693
- 14 Sun B, Lu Y, Ni H M, Wang C. Polymer, 1998, 39(1): 159 ~ 163
- 15 Zhou D S, Li L, Li Y Q, Zhang J, Xue G. Macromolecules, 2003, 36: 4609 ~ 4613
- 16 Flory P J. Principle of Polymer Chemistry. New York: Cornell University Press, 1953. 525 ~ 530
- 17 Cheng R. Macromol Symp, 1997, 124: 27 ~ 33
- 18 Zhu P P, Yang H Y, Peng C L, Zhang X Y. Macromol Chem Phys, 2001, 202: 1380 ~ 1383
- 19 Yang Haiyang (杨海洋), Zhu Pingping (朱平平), Ren Feng (任峰), Li Guofeng (李国锋), Wu Peng (吴澎). Chemistry (化学通报), 1999, 62 (5): 47 ~ 49
- 20 Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook. 2nd ed. New York: Wiley-Interscience Publication, 1974. IV 4 ~ 14
- 21 Qian Renyuan (钱人元), Cao Ti (曹缙), Chen Shangxian (陈尚贤), Bai Fenglian (白凤莲). Science in China Series B-Chemistry (中国科学 B), 1983, (12): 1080 ~ 1090
- 22 Kittel C. Introduction to Solid State Physics. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1971. 28

INFLUENCE OF SOLVENT UPON THE FORMATION OF ORDERED STRUCTURE IN PARTIALLY DISENTANGLED POLY(VINYL CHLORIDE)

LIU Yuanli, ZHU Pingping, YANG Haiyang, WU Fugui, HE Pingsheng

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The partially disentangled polymer samples prepared are expected to crystallize easier than bulk polymers, which can be attributed to much fewer interchain entanglements within and between particles. Poly(vinyl chloride) (PVC) samples were prepared by freeze-extracting the solutions in various solvents and with varying concentrations. The results of FTIR analysis showed that when the concentrations of the solutions were lower than the overlap concentration c^* , the PVC samples prepared from the good solvent had more ordered structure due to much fewer interchain entanglements. While the concentrations of the solutions were higher than c^* , the PVC samples prepared from the bad solvents had more ordered structure.

Key words Disentanglement, Solvent nature, Poly(vinyl chloride) (PVC), Orderly structure