

以化学键为加和单元研究二元共聚物的玻璃化温度*

王艳丽¹ 李 卿¹ 高俊刚² 刘国栋^{1**}

(¹ 河北工业大学高分子科学与工程研究所 天津 300130) (² 河北大学化学与环境科学学院 保定 071002)

摘 要 以玻璃化转变的热力学理论为基础,根据相邻 C 原子的不同取代情况对主链化学键进行分类,假定化学键的刚性能具有加和性,从而对 Gibbs-DiMarzio 方程进行了修订,提出了新的 T_g -序列结构-共聚物组成关系方程.新方程中包含不同三元组序列的摩尔分率和相关均聚物、周期共聚物的 T_g ,方程中的所有参数可以通过实验测定或计算得到,没有纯粹的拟合参数,在共聚物的结构与 T_g 之间建立了直接而唯一的关系,因而此方程可以方便地解释各种共聚物 T_g -组成关系曲线.如果二元共聚体系的周期共聚物或交替共聚物尚未合成,还可以通过该方程由无规共聚物的 T_g -组成曲线对其 T_g 进行预测.将该方程应用到 MMA-St、E-VAc 无规共聚物,得到很好的结果.

关键词 二元共聚物,玻璃化温度,组成,化学键,序列结构

玻璃化转变是聚合物分子运动状态的重要转变,多年来一直受到学术界的广泛重视,目前的研究主要集中在玻璃化转变的本质、理论模拟、聚合物薄膜及受限空间的玻璃化转变等领域^[1~8].玻璃化转变温度(T_g)决定着高聚物的基本性能,通过共聚可以改变聚合物的 T_g ^[9,10],共聚物的 T_g 不仅取决于其均聚物的 T_g 和组成,还与共聚物的序列结构密切相关,往往偏离均聚物的线性加和值^[11].多年来,研究者从不同角度建立了各种共聚物的 T_g -组成关系方程^[12~19].

Gordon 和 Taylor^[12],Fox^[13] 基于玻璃化转变的自由体积理论,假定重复单元的自由体积具有加和性,得到了经典的 Gordon-Taylor 式和著名的 Fox 方程.但是,由此得到的 T_g -组成关系近似直线,与绝大多数实验结果偏差很大. Johnston^[14] 考虑到二元组序列对共聚物 T_g 的影响,引入新的参数对 Fox 方程进行了修正,使得理论预测值与实验结果的一致性得到极大改善.可是对于不对称、甚至是 S 形的 T_g -组成曲线, Johnston 方程的预测结果与实验结果仍有很大偏差,考虑到三元组的影响之后,拟合结果得到极大的改善^[15].

也有大量研究者以玻璃化转变的热力学理论为基础考察共聚物的 T_g -组成关系, Gibbs 和 DiMarzio^[16] 假定高分子链的刚性能具有加和性,提出了经典的 Gibbs-DiMarzio (G-D) 方程, Barton^[17]

将二元组贡献引入 G-D 方程,得到了著名的 Barton 方程. Ham、Uematsu 等采用三元组对共聚物的 T_g 进行了考察^[18,19],模型与实验结果的拟合结果得到极大改善,其方程如下:

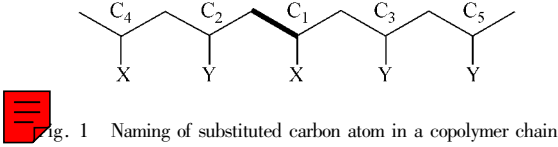
$$\begin{aligned} T_g = & n_{AAA} T_{gAAA} + n_{BBB} T_{gBBB} + n_{AAB} T_{gAAB} \\ & + n_{BAA} T_{gBAA} + n_{ABB} T_{gABB} + n_{BBA} T_{gBBA} + \\ & n_{ABA} T_{gABA} + n_{BAB} T_{gBAB} \end{aligned} \quad (1)$$

式中 T_g 为共聚物的玻璃化温度, n_x 、 T_{gx} 分别为三元组序列 x 的摩尔分率及其 T_g 贡献值.虽然此方程可以拟合各种 T_g -组成曲线,但是 8 个 T_{gx} 中只有 T_{gAAA} 和 T_{gBBB} 可以实验测定,其余 6 个只能通过数据拟合得到,求解很困难,即便得到结果可信度也很低,因此必须对不同三元组序列的 T_g 贡献值进行分组合并,但 Ham、Uematsu 等的合并方式并没有明确的科学依据^[18,19].因此,到目前为止共聚物的 T_g -组成关系研究中应用最多的仍是 Johnston 方程和 Barton 方程.

按照玻璃化转变的热力学理论^[20],构象熵是聚合物分子链刚性能 ϵ 与温度 T 比值的唯一函数,分子链的刚性能主要由化学键的内旋转位阻决定,但是上述方程中的加和单元全部为单体单元或单体序列,这无疑有其局限性.本文以化学键作为加和单元,建立全新的共聚物 T_g -组成关系方程.

1 方程的建立

对于全 C 链高分子,主链全部由 C—C 单键组成,每一个化学键的内旋转柔顺性主要由 C 原子上的取代情况所决定.为了简化,只考虑单取代乙烯基单体共聚物的头-尾链接的情况.对于有取代基的 C 原子,随其与考察 C—C 单键的距离增大,依次命名为 C₁、C₂、C₃、...,如图 1 所示.显然,这些 C 原子的取代情况会对考察 C—C 单键的内旋转柔顺性产生影响,而且其影响随距离增大而逐渐减弱.



如果只考虑 C₁、C₂ 和 C₃ 的取代情况,我们可以用 b_{ijk} 表示 C₁、C₂ 和 C₃ 上的取代基分别为单体 i、j 和 k 的取代基的化学键.对于二元共聚物,其取代基有 2 种,即单体 A、B 的取代基(分别为 X 和 Y),此时 C—C 键可以分为 8 种,如图 2 所示.

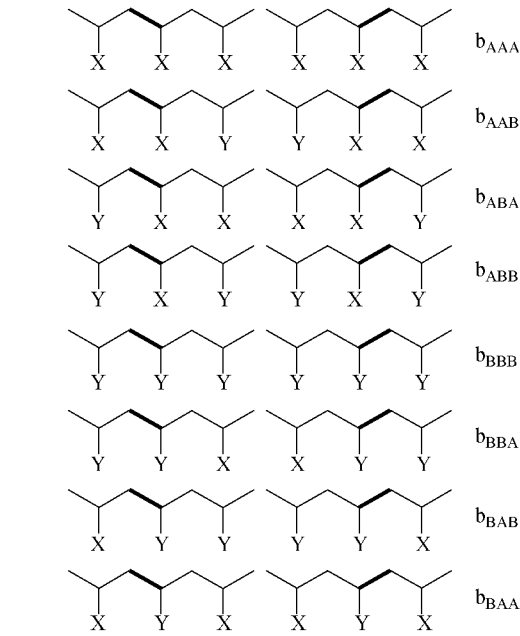


Fig. 2 Illustration of 8 kinds of bonds in a binary copolymer with consideration of both C₁, C₂ and C₃ substitutions

假定共聚物中化学键的刚性能 ε 具有加和性^[16],根据 Gibbs-DiMarzio 理论^[20],有:

$$\frac{\sum n_{bijk} \epsilon_{bijk}}{kT_g} = \frac{\epsilon_{bAAA}}{kT_{gbAAA}} = \frac{\epsilon_{bAAB}}{kT_{gbAAB}} = \frac{\epsilon_{bABA}}{kT_{gbABA}} = \frac{\epsilon_{bABB}}{kT_{gbABB}} = \frac{\epsilon_{bBAA}}{kT_{gbBAA}} = \frac{\epsilon_{bBAB}}{kT_{gbBAB}} = \frac{\epsilon_{bBBA}}{kT_{gbBBA}} = \frac{\epsilon_{bBBB}}{kT_{gbBBB}} \quad (2)$$

式中 n_{bijk}、ε_{bijk} 分别表示化学键 b_{ijk} 的摩尔分率及刚性能, k 为波尔兹曼常数, T_{gbijk} 为 b_{ijk} 的 T_g 贡献值(或全部由化学键 b_{ijk} 组成的均聚物的 T_g). 式(2)可变形为与 Ham 方程类似的形式:

$$T_g = n_{bAAA} T_{gbAAA} + n_{bAAB} T_{gbAAB} + n_{bABA} T_{gbABA} + n_{bABB} T_{gbABB} + n_{bBBB} T_{gbBBB} + n_{bBBA} T_{gbBBA} + n_{bBAB} T_{gbBAB} + n_{bBAA} T_{gbBAA} \quad (3)$$

考虑到交替共聚物 poly[AB] 含有等摩尔的 b_{ABB} 和 b_{BAA}, 周期共聚物 poly[AAB] 由等摩尔的 b_{AAB}、b_{ABA} 和 b_{BAA} 组成, poly[BBA] 由等摩尔的 b_{BBA}、b_{BAB} 和 b_{ABB} 组成,再由图 2 建立不同化学键与三元组序列含量之间的关系,结合稳态假设,式(3)变为:

$$T_g = n_{AAA} T_{gA} + n_{BBB} T_{gB} + (2n_{ABA} - n_{AAB}) T_{g[AB]} + 3n_{AAB} T_{g[AAB]} + 3n_{BBA} T_{g[BBA]} \quad (4)$$

式中 n_{ijk} 为三元组序列 ijk 的摩尔分率, T_{g[ij]} 为周期共聚物 poly[x] 的 T_g. n_{ijk} 可以通过实验测定或由投料比和竞聚率求取,如 n_{AAA} = n_A P_{AA} P_{AA} =

$$\frac{r_A \frac{[A]}{[B]}}{r_A \frac{[A]}{[B]} + r_B \frac{[B]}{[A]} + 2} \cdot \frac{r_A \frac{[A]}{[B]}}{r_A \frac{[A]}{[B]} + 1}, \text{而采取特殊的共}$$

聚方法可以制备相关周期共聚物 poly[AB] (通常称为交替共聚物)、poly[AAB] 及 poly[BBA]^[21,22], 这样式(4)中便没有单纯的拟合参数. 如果 poly[AAB] 和 poly[BBA] 不能由实验得到,方程(4)只有 2 个拟合参数,即便 poly[AB] 也不能得到,也只有 3 个拟合参数. 这种减少拟合参数的方法与 Ham、Uematsu 的方法相比更加合理,而且参数的物理意义明确,如果相关周期共聚物不能得到,还可以用此方程由无规共聚物的 T_g 数据来预测其 T_g.

2 方程的应用初探

在前期的工作中,笔者合成了甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯(MMA-St)无规共聚物,得到的 T_g-组成关系为非对称曲线^[15], Hirooka 合成的 MMA-St 交替共聚物 T_{g[MS]} 为 364.2 K^[21]. 如果只考虑 C₁、C₂

取代对化学键内旋转的影响,理论预测值与实验值偏差很大,见图 3. 这说明 C_3 取代情况对化学键的内旋转有很大影响,不能忽略.

共聚物中不同三元组序列的摩尔分率可以由投料比、单体竞聚率^[15] 计算得到^[18],其结果见表 1, $T_{g[MMS]}$ 和 $T_{g[SSM]}$ 的数据通过最小二乘法拟合得到,分别为 380.4 和 367.3 K. 由以上数据按方程 (4) 计算得到的结果见图 3,与实验结果非常接近. 如果 $T_{g[MMS]}$ 和 $T_{g[SSM]}$ 中任一发生变化,曲线就会有很大偏离,比如假定 $T_{g[MMS]} = 375$ K, 而 $T_{g[SSM]}$ 为可调参数,拟合结果偏差很大,这说明通过拟合得到的周期共聚物 T_g 数据有较高的可信度.

Yokota 合成了乙烯-醋酸乙烯酯 (E-VAc) 交替共聚物, $T_{g[EVAc]}$ 为 233 K^[23], 比 Fox 方程预测值 266 K 低 33 K, 比 G-D 方程预测值 249 K 低 16 K. 显然,用 Johnston 方程或 Barton 方程预测共聚物的 T_g 相对于线性加和应该为负偏差,但是无规共聚物 T_g 的实验结果却是出现正偏差^[23], 这说明 Johnston 方程和 Barton 方程都不能解释 E-VAc 共聚物的 T_g -组成关系. 用方程 (4) 则取得了十分理想的结果 (共聚物中各种三元组序列的摩尔分率见表 2), 如图 4 所示. 由拟合结果可以得到乙烯和醋酸乙烯酯的周期共聚物的 T_g 分别为

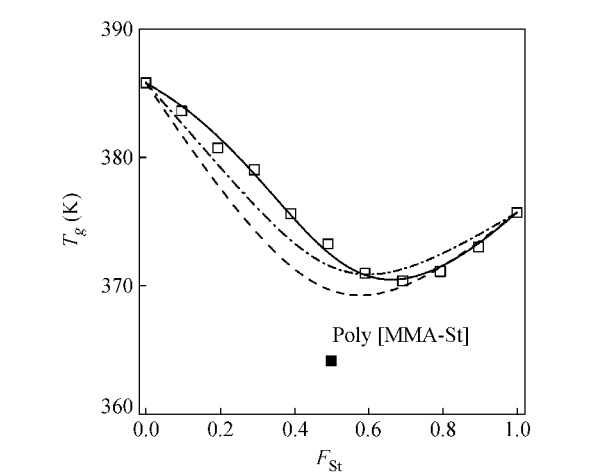


图 3 Experimental and predicted T_g s of MMA-St copolymers
Open squares denote statistical copolymers and homopolymers ;
Filled squares denote periodic copolymers ;
Dash line : Barton equation with $T_{g[MS]} = 364.2$ K ; Solid line :
Eq. (4) with $T_{g[MS]} = 364.2$ K ; Dash dot line : Eq. (4) with
 $T_{g[MS]} = 364.2$ K and $T_{g[MMS]} = 375$ K ;
 F_{St} represents molar fraction of styrene in MMA-St copolymer .

$T_{g[EEVAc]} = 236$ K, $T_{g[VAcVAcE]} = 297$ K, poly [E-E-VAc] 的 T_g 比 PE 高 44 K, 而 poly [VAc-VAc-E] 的 T_g 比 PVAc 仅低 8 K, 这正是无规共聚物 T_g 与交替共聚物情况不同而出现正偏差的原因.

Table 1 Molar fractions of different triads in MMA-St copolymers

F_{St}	T_g (K)	n_{SSS}	n_{SSM}	n_{SMS}	n_{SMM}	n_{MMM}	n_{MMS}	n_{MSM}	n_{MESS}
0	385.8	0	0	0	0	1	0	0	0
0.097	383.6	7E-05	0.0025	0.01	0.0842	0.7254	0.084	0.0914	0.0025
0.194	380.7	0.0008	0.0118	0.041	0.1405	0.4845	0.14	0.1695	0.0118
0.292	379	0.0042	0.0308	0.093	0.1637	0.2876	0.164	0.2261	0.0308
0.391	375.6	0.0158	0.0627	0.16	0.1523	0.1449	0.152	0.2495	0.0627
0.49	373.3	0.0488	0.1058	0.221	0.1147	0.0595	0.115	0.2297	0.1058
0.591	371	0.1245	0.1466	0.249	0.0702	0.0198	0.07	0.1728	0.1466
0.692	370.4	0.2598	0.1641	0.233	0.0352	0.0053	0.035	0.1037	0.1641
0.794	371.1	0.4565	0.1454	0.178	0.0136	0.001	0.014	0.0463	0.1454
0.896	373	0.7066	0.0893	0.098	0.0029	9E-05	0.003	0.0113	0.0893
1	375.7	1	0	0	0	0	0	0	0

Table 2 Molar fractions of different triads in E-VAc copolymers

F_{VAc}	T_g (K)	n_{EEE}^a	n_{EEV}^a	n_{EVE}^a	n_{EVV}^a	n_{VEE}^a	n_{VEV}^a	n_{VVE}^a	n_{VVV}^a
0	192	1	0	0	0	0	0	0	0
0.147	210	0.6204	0.1071	0.1072	0.0183	0.1071	0.0185	0.0183	0.0031
0.389	249	0.2274	0.1454	0.1460	0.0923	0.1454	0.0929	0.0923	0.0584
0.54	269	0.0967	0.1142	0.1149	0.1342	0.1142	0.1348	0.1342	0.1568
0.653	284	0.0414	0.0785	0.0790	0.1481	0.0785	0.1487	0.1481	0.2777
0.737	286	0.0180	0.0508	0.0512	0.1430	0.0508	0.1434	0.1430	0.3997
0.818	295	0.0059	0.0269	0.0272	0.1219	0.0269	0.1222	0.1219	0.5470
1	305	0	0	0	0	0	0	0	1

^a V = VAc

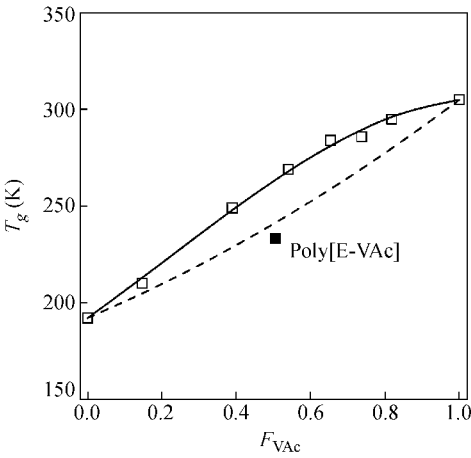


图 4 Experimental and predicted T_g s of E-VAc copolymers
Open squares denote statistical copolymers and homopolymers ;
Filled squares denote periodic copolymers ;Dash line : Barton
equation with $T_{g[EVA]} = 233\text{ K}$; Solid line : Eq. (4) with
 $T_{g[EVA]} = 233\text{ K}$; F_{VAc} represents molar fraction of vinyl
acetate in E-VAc copolymer

事实上,方程(4)不仅适于描述二元无规共聚物的 T_g -组成关系,如果共聚物中没有分相结构,它应该还适于其它结构的二元共聚物,如嵌段、接枝共聚物.另外,此方程还可以用来解释一些均聚物的 T_g 随构型而变的现象,也可以进一步推广到多元共聚物的情况.但是,由于未能考虑分子链间的相互作用,其应用可能还有一定的局限性,我们今后将对此方程进行完善.

综上所述,本文提出的共聚物 T_g -组成-序列分布方程所有参数都具有明确的物理意义,可以通过实验测定或计算得到,因而该方程的应用将具有明显优势.即使周期共聚物 poly [AAB]、poly[BBA]不能合成,方程也只有 2 个拟合参数,而且通过非线性回归得到的数值可信度很高.将该方程应用到 MMA-St、E-VAc 无规共聚物,实验数据与理论计算结果有非常好的一致性.

REFERENCES

1 Langer J. Phys Today,2007,60 8 ~ 9
2 Novikov V N,Sokolov A P. Nature,2004,431 961 ~ 963
3 Berthier L,Biroli G,Bouchaud J P,Cipelletti L,El Masri D,L'Hôte D,Ladieu F,Pierno M. Science,2005,310 1797 ~ 1800
4 Zhang L X,Xia A G,Xu J M,Zhao D L. Chinese J Polym Sci,1999,17 543 ~ 549
5 Zhang L X,Zhao D L,Huang Y X. Chinese J Polym Sci,2002,20 25 ~ 30
6 Keddie J L,Jones R A L,Cory R A. Europhys Lett,1994,27 59 ~ 64
7 Forrest J A,Dalnoki Veress K,Stevens J R,Dutcher J R. Phys Rev Lett,1996,77 2002 ~ 2005
8 Ellison C J,Torkelson J M. Nat Mater,2003,2 695 ~ 700
9 Liu Yanfei(刘艳飞),Huang Kelong(黄可龙),Peng Dongming(彭东明),Wu Hong(吴弘). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(9) 816 ~ 821
10 Sun Yuanbi(孙元碧),Xu Jun(徐军),Xu Yongxiang(徐永祥),Guo Baohua(郭宝华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(9) 745 ~ 749
11 Tian X Z,Zhu B K,Jiang X,Xu Y Y. Chinese J Polym Sci,2005,23 627 ~ 633
12 Gordon M,Taylor J S. J Appl Chem,1952,2 493 ~ 500
13 Fox T G. Bull Am Phys Soc,1956,1 123 ~ 135
14 Johnston N W. Macromolecules,1973,6 453 ~ 456
15 Liu G D,Zhang L C,Yao Y M,Yang L T,Gao J G. Appl Polym Sci,2003,88 2891 ~ 2896
16 DiMarzio E A,Gibbs J H. J Polym Sci,1959,40 121 ~ 131
17 Barton J M. J Polym C,1970,30 573 ~ 597
18 Ham C E. J Macromol Sci Chem,1975,A9 461 ~ 467
19 Uematsu I,Honda K. Rep Prog Polym Phys Jpn,1965,8 111
20 Gibbs J H,DiMarzio E A. J Chem Phys,1958,28(3) 373 ~ 383
21 Hirooka M,Kato T. J Polym Sci Polym Lett Edn,1974,12 31 ~ 37
22 Yokota K. Prog Polym Sci,1999,24 517 ~ 563
23 Mori Y,Sumi H,Hirabayashi T,Inai Y,Yokota K. Macromolecules,1994,27 1051 ~ 1056

STUDIES ON GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF BINARY COPOLYMERS USING BONDS AS ADDITIVITY UNITS

WANG Yanli¹, LI Qing¹, GAO Jungang², LIU Guodong¹

⁽¹⁾ Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

⁽²⁾ College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002)

Abstract Glass transition temperature (T_g) is an important intrinsic parameter of polymers, which greatly affects their properties and application. T_g of a polymer could be changed through copolymerization. It is well known that T_g of a copolymer usually deviates from the additivity of that of the homopolymers. T_g of a copolymer was affected not only by the composition but also by the sequence distribution of the copolymer.

Many researchers have proposed various equations to describe the copolymer T_g -composition relationship based on free volume theory as well as thermodynamic theory of glass transition. Among them, Johnston and Barton considered the diad effect, and better fitting result between the theory predicted and experimental data was obtained. Whereas they failed when the T_g -composition curve is asymmetric or even S-shaped. When triad sequence effect was taken into consideration, the fitting was greatly improved. Unfortunately, there are 6 intractable parameters in the equation which greatly holdback its application. Ham and Uematsu proposed their methods to reduce the number of intractable parameters to 1, which increased the facility of the triad sequence equation. Whereas the manners they proposed were unreasonable.

It is found that all the equations proposed by now were based on the additivity of contributions of different monomers or sequences. In this paper, we propose an equation based on the additivity of contributions of different bonds concerning the substitution on the adjacent C atoms. For the case of a head-to-tail binary copolymer composed of mono-substituted vinyl monomers, the bonds were classified into 8 kinds when the substitutions on C_1 , C_2 and C_3 were concerned. Based on the thermodynamic theory of glass transition, the equation is described as below under the assumption of steady-state concentration.

$$T_g = n_{AAA} T_{gA} + n_{BBB} T_{gB} + 2(n_{ABA} - n_{AAB}) T_{g[AB]} + 3n_{AAB} T_{g[AAB]} + 3n_{BBA} T_{g[BBA]}$$

Where n_{ijk} represents the mole fraction of triad sequence ijk , $T_{g[ij]}$ is T_g of periodic copolymer $\text{poly}[x]$. n_{ijk} could be obtained experimentally or calculated from the monomer feed compositions and reactivity ratios. The equation could be applied to investigate the relation between copolymer T_g s and compositions conveniently because that it contains no mere fitting parameter. If the periodic copolymers $\text{poly}[AAB]$ and $\text{poly}[BBA]$ cannot be acquired, there are only two intractable parameters in the equation. Even if the alternating copolymer $\text{poly}[AB]$ also cannot be acquired, there are only three adjustable parameters, far less than the original six in the Ham equation. Moreover, T_g s of them could be predicted by using the equation and T_g data of random copolymers for this case.

The new equation was applied to MMA-St and E-VAc random copolymers, and excellent fitting was obtained. Whereas large deviations pronounced when only diad sequence effect was taken into consideration. Especially for the case of E-VAc copolymers, the predicted T_g s show opposite derivation compared with the experimental results. T_g s of corresponding periodic copolymers were also evaluated.

This equation may be extended to describe multi-copolymers or block, graft copolymers only if no phase separation appears in their bulk. Also the fact of T_g changed with tacticity, such as PMMA, may be explained by using this equation.

Keywords Binary copolymer, Glass transition temperature, Composition, Bond, Sequence