

聚苯乙烯链规整度与特性粘数的理论研究*

马海珠¹ 章林溪² 许健民²

(¹ 浙江教育学院物理系 杭州 310012) (² 浙江大学物理系 杭州 310028)

摘 要 应用构象-构型统计理论和旋转异构态模型,考虑大侧基对高分子链构型的影响,建立高分子溶液特性粘数与链无规程度的关系,并应用于大分子量的聚苯乙烯溶液的特性粘数的计算,得到特性粘数与全同、间同和无规链分子量的关系,并与实验结果进行比较,结果较为满意。
关键词 聚苯乙烯, 旋转异构态模型, 构型参数, 特性粘数

高分子材料的性质与分子结构有着密切关系,正是由于高分子链结构的复杂性,决定了高分子材料的性质的多种性.研究高分子性质与结构的关系问题,往往是借助于实验测量和理论研究相结合^[1-3].常用的方法之一是,建立分子结构模型,利用构象统计等理论,计算特征物理量,通过理论计算结果与实验测定值的比较,研究相关性的规律.用高分子溶液在 θ 条件下的粘度测量^[1],可估算高分子链的构型参数 $\langle S^2 \rangle / M$.构型参数同时也可以通过 Flory 的旋转异构态模型下的构象统计等理论加以计算^[1].我们前期引入了侧基的修正^[4,5],并已改进计算了结构不同的高分子链的均方旋转半径 $\langle S^2 \rangle$ 等.本文将以无规聚苯乙烯链(PS)为例,进一步研究高分子链规整性与构型参数、特性粘数的关系,讨论外界温度变化时,聚苯乙烯溶液的特性粘数变化规律.

1 计算方法

PS 链的结构式为 $\text{H}-[\text{CH}_2-\text{C}^*\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n-\text{CH}_3$,主链上有 C^* 和 C 两类原子,分别定义为 A 型和 F 型.苯环重心与 A 型原子最短距离 b .根据 Flory 旋转异构态理论和生成矩阵方法^[1],建立键生成矩阵^[4,5]:

$$g_k = \begin{bmatrix} 1 & 2L^T T & l^2 \\ 0 & T & L \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \equiv G[2L_k^T T_k, l_k^2, T_k, L_k]$$
$$= G[g_{12}, g_{13}, g_{22}, g_{23}]$$

(1)

其中 L 、 T 分别是键矢,坐标转换矩阵:

$$L_k = [l_k \quad 0 \quad 0]$$

(2)

$$T_k =$$

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ \sin\theta\cos(\phi + \phi') - \cos\theta\cos(\phi + \phi') - \sin(\phi + \phi') \\ \sin\theta\sin(\phi + \phi') \cos\theta\sin(\phi + \phi') - \cos(\phi + \phi') \end{bmatrix}$$

(3)

$$T_k^* = T_k \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

(4)

θ_k, θ'_k 是主链键角和侧基键角, ϕ_k 是内旋转角,主链键矢的转换矩阵下标 k 是 A、F,对侧基时的转换矩阵 $k = a, f, b, e$,它们的内旋转角修正值 ϕ'_k 可由以下公式计算得到

$$\begin{aligned} \cos\phi'_a &= -(\cos\theta_e + \cos\theta'_e \cos\theta_a) / \sin\theta'_e \sin\theta_a \\ &= \Phi(\theta_e, \theta'_e, \theta_a) \\ \cos\phi'_f &= \Phi(\theta'_e, \theta_e, \theta_f) \\ \cos\phi'_e &= -\Phi(\theta_a, \theta'_a, \theta_e) \end{aligned}$$

(5)

由于 A 型原子是带侧基的不对称原子,侧基的不对称导致 T_f, T_e 有内消旋(m)和(r)的两种形式^[5],外消旋转换矩阵为(4)式,通过这些矩阵,可计算各基团之间的距离.考虑侧基 C_6H_5 对链平均尺寸的影响,推出的链上各基团对链质心的平方旋转半径为:

$$S^2 = M^{-2} \sum_{q=1}^6 m(q) J_F [F(q) A(q)]^* J_Q$$
$$J_P = [1 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0],$$
$$J_Q = [0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 1]^T$$

(6)

(7)

其中, M 是链的总质量, $m(q)$ 是相互作用的原子对质量的乘积,改进计算后的生成超矩阵为 $A(q)$ 、 $F(q)$ 由(2)式定义,它们的主要矩阵元由表

* 2001-03-02 收稿,2001-07-02 修稿

1 给出,通过生成超矩阵的连乘,可求得原子对间(包括侧基)的距离.

Table 1 The matrix elements of F-type and A-type matrices

q	$m(q)$	$F(q) =$	$A(q) =$
		$G[f_{12}, f_{13}, f_{22}, f_{23}]$ $f_{12}, f_{13}, f_{22}, f_{23}$	$G[a_{12}, a_{13}, a_{22}, a_{23}]$ $a_{12}, a_{13}, a_{22}, a_{23}$
1	$m_a m_f$	$J_F g_F, l^2, g_F, g_F J_Q$	$J_F g_A, l^2, g_A, g_A J_Q$
2	$m_f m_b$	$0, 0, g_F, 0$	$J_F g_A, r_b^2, g_A, g_A g_b J_Q$
3	$m_b m_f$	$J_F g_A g_f, r_f^2, g_F, g_F J_Q$	$0, 0, g_A, 0$
4	$m_a m_b$	$0, 0, g_F, 0$	$J_F, l_b^2, g_A, g_A g_b J_Q$
5	$m_b m_a$	$J_F g_A g_f, 0, g_F, J_Q$	$0, 0, g_A, 0$
6	$m_b m_b$	$J_F g_A g_f, 0, g_F, 0$	$0, 0, g_A, g_A g_b J_Q$

为了计算旋转半径 S^2 的构象统计平均,考虑旋转异构态模型.这里采用 PS 的二态模型,PS 二态模型下的链统计权重矩阵形式^[7],

$$u_f = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad u_{am} = \begin{bmatrix} \omega'' & 1/\eta \\ 1/\eta & \omega/\eta^2 \end{bmatrix},$$

$$u_w = \begin{bmatrix} 1 & \omega'/\eta \\ \omega'/\eta & 1/\eta \end{bmatrix} \quad (8)$$

其中 $\eta, \omega, \omega', \omega''$ 是基团之间的一级和二级相互作用因子,由相互作用能量和温度 T 决定, u_{am} 和 u_w 是权重矩阵的内、外消旋形式;构象统计后,二元组内、外消旋生成矩阵 S_m, S_r 和权重矩阵为:

$$S_m(q) = [(u_f \otimes E_7) \| F(q) \|]$$

$$[(u_{am} \otimes E_7) \| A(q) \|],$$

$$U_m = u_f u_{am} \quad (9)$$

$$S_r(q) = [(u_f \otimes E_7) \| F^*(q) \|]$$

$$[(u_w \otimes E_7) \| A(q) \|],$$

$$U_r = u_f u_w \quad (10)$$

其中 $F^*(q)$ 中在键矢坐标系的转移矩阵中用外消旋形式.考虑链规整性因素,引入链内消旋比例数 w_m ,根据 Bernoullian 链构型统计,各种构型链出现的几率 P_i 是由 $w_m(1 - w_m)$ 乘积决定^[5],得到无规链的均方旋转半径:

$$\langle S^2 \rangle = \sum_{i=1}^{2p} P_i \langle S^2 \rangle_i =$$

$$M^{-2} \sum_{i=1}^{2p} P_i \sum_{q=1}^6 m(q) S_i(q) S_i(q)^T S_s(q) / J^* U_i^T J$$

$$(11)$$

$$J^* = [1 \ 0], J = [1, 1] \quad (12)$$

(11)式中, S_i 是链首端二元组矩阵的第一行, S_s 是链末端二元组矩阵的第七列.若令侧基的质量 m_b 或长度 l_b 为零, (11)式与 Flory 的公式形式一

致^[1],因此,它是 Flory 的计算公式在进一步考虑侧基影响时的修正.通过计算均方旋转半径 $\langle S^2 \rangle$,可进一步计算分子量一定的高分子链构型参数 $\langle S^2 \rangle / M$,而构型参数决定了溶液的特将粘数^[6]:

$$[\eta] = 6^{3/2} \Phi (\langle S^2 \rangle / M)^{3/2} M^a \quad (13)$$

或

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M \quad (14)$$

其中 Φ 是粘度因子, K 与粘度因子、构型参数有关, α 与温度有关,在 θ 状态下,聚苯乙烯链的 $\alpha = 0.5$ ^[6],因此,改变构型统计的内消旋比例数 w_m ,计算相应的构型参数 $\langle S^2 \rangle / M$,进一步研究无规程度不同的高分子结构与溶液粘度的关系,改变统计权重因子的温度参数,可定性讨论溶液粘度随温度的关系.

2 结果与讨论

聚苯乙烯链的参数为:主链键长 $l = 0.153$ nm,侧基 $l_b = 0.292$ nm;基团的质量 $m_a = 13$ g/mol, $m_f = 14$ g/mol, $m_b = 77$ g/mol;旋转异构态构象模型中,取 C—C^{*} 键反式 $\phi_t = 10^\circ$,旁式 $\phi_g = 110^\circ$ 二态,对带侧基的末端矩阵中的内旋转角 $\phi'_t = -\phi'_g = 126.8^\circ$, (3)式统计权重因子 $\eta = 0.8 \exp(296/RT)$, $\omega = \omega' = 1.3 \exp(-1000/T)$, $\omega'' = 1.8 \exp(-2960/RT)$ ^[7],其中普适常数 $R = 8.314$ J $\cdot$ mol⁻¹ $\cdot$ K⁻¹, θ 状态下温度 $T = 307.5$ K;构型统计中,取周期性重复链段 A-F 二元组的个数为 $p = 4$,则 $Y = (x - 2)/p$.在 PS 链的计算结果中,当分子量 $M > 10^5$ g $\cdot$ mol⁻¹时,构型参数 $\langle S^2 \rangle / M$ 趋向渐近值,渐近值与链内消旋的比例数 w_m 的关系由图 1 给出.内消旋的比例数 $w_m = 0$ 的间同链(*s*-PS),构型参数值 16.21×10^{-18} cm² $\cdot$ mol $\cdot$ g⁻¹ 为最大; $w_m = 0.66$ 的无规链(66% *iso*-PS)构型参数值为最小,其值为 8.42×10^{-18} cm² $\cdot$ mol $\cdot$ g⁻¹;全同链(*i*-PS) $w_m = 1$,构型参数为 10.80×10^{-18} cm² $\cdot$ mol $\cdot$ g⁻¹.其中 $w_m = 0.41$ 的无规链与 Miyaki^[8]和 Fukuda^[9]的对聚苯乙烯的环己烷溶液的光散射测定实验结果 8.3×10^{-18} cm² $\cdot$ mol $\cdot$ g⁻¹ 十分接近,与 Konishi^[10]等的理论计算值相比, $\langle S^2 \rangle / M$ 随 w_m 的变化关系趋势相似,但数值略大^[6],其原因可能是计算式(11)中考虑大侧基后修正项的影响,因此,本计算的修正使理论值向实验值方向靠近的趋势是正确的,修正后数值较实验值大,说明在理论计算中,

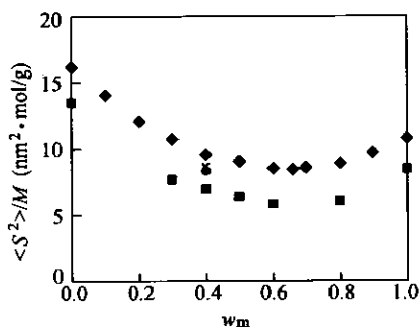


Fig. 1 Plot of characteristic ratio with different percentages of meso dyads

◆ Present data; ■ RIS data by Konishi;
● LS data by Miyaki; ▲ Data by Fukuda

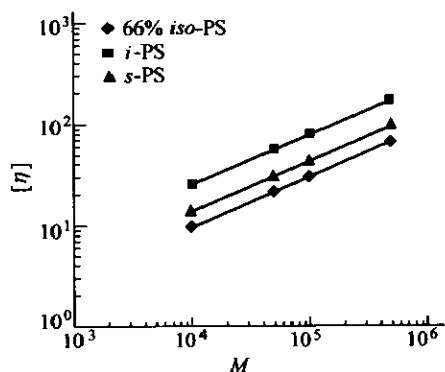


Fig. 2 Comparison of intrinsic viscosities-molecular weight relation for three stereoregular forms of PS chain

还应引入其它方面的修正,如构象性质的三级相互作用修正,将会构型参数值减小^[3].由于当链长(或分子量)一定时,这些结果基本不变,因此可进一步估算特性粘数与分子量的关系,取文献[6]报道的粘度因子 $\Phi = 2.55 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 和本文计算的构型参数 $\langle S^2 \rangle / M$,代入(13)式中,取典型构型链的特性粘数 $[\eta]$ 数据加以比较,图2给出了聚苯乙烯的特性粘数对数 $\lg [\eta]$ 与链分子量对数 $\lg M$ 的双对数关系,按从上到下的顺利分别为全同链、间同链、 $w_m = 0.66$ 的无规链.在 θ 状态下,

聚苯乙烯的双对数图线是斜率为 0.5 的直线,溶液粘度随分子量的增大而增大.计算表明,PS 链的构型参数随温度而增大,增大的比例又随 w_m 的增大而增大, α 随温度而增大,因此结构不同的 PS 链,当温度增大时溶液特性粘数随 w_m 增大呈增大趋势,增大比率依次为:间同链、无规链、全同链.因此高分子链结构对链柔顺性以及溶液性质有较大的影响.无规聚苯乙烯链特性粘数的计算是本文的主要工作,应用上述计算公式和讨论方法,可进一步研究其他高分子链的特性粘数.

REFERENCES

- 1 Flory P J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York: Wiley, 1969. 30 ~ 131
- 2 Xia Agen(夏阿根), Zhang Linxi(章林溪), Xu Jianmin(许健民), Zhao Delu(赵得禄), Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (1): 95 ~ 98
- 3 Chen Yingcai(陈英才), Luo Mengbo(罗孟波), Xu Jianmin(许健民), Song Xubing(宋栩冰), Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (6): 672 ~ 675
- 4 Ma H, Wu J, Xu J. Eur Polym J, 1997, 33(10 ~ 12): 1813 ~ 1815
- 5 Ma H, Zhang L. Polymer Journal, 1997, 29(12): 1012 ~ 1015
- 6 Konishi T, Yoshizaki T, Shimada J, Yamakawa H. Macromolecules, 1989, 22(4): 1921 ~ 1930
- 7 Yoon D Y, Sundararajan P R, Flory P J. Macromolecules, 1975, 8(6): 776 ~ 783
- 8 Miyaki Y, Einaga Y, Fujita H, Fukuda M. Macromolecules, 1980, 13(3): 588 ~ 592
- 9 Fukuda T, Nagata M, Inagaki H. Macromolecules, 1984, 17(3): 548 ~ 552
- 10 Konishi T, Yoshizaki T, Saito T, Einaga Y, Yamakawa H. Macromolecules, 1990, 23(1): 290 ~ 297

DEPENDENCE OF INTRINSIC VISCOSITY ON TACTICITY OF POLYSTYRENE CHAINS

MA Haizhu¹, ZHANG Linxi², XU Jianmin²

(¹ Department of Physics, Zhejiang Education College, Hangzhou 310012)

(² Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

Abstract Using the configurational-conformational statistics and the rotational isomeric state theory, the formula of the configurational-conformational parameter (characteristic ratio) $\langle S^2 \rangle / M$ is derived. The intrinsic viscosity depended on the molecular weight of polystyrene chains is estimated by the formula, and the intrinsic viscosity of isotactic, syndiotactic and atactic polystyrene chains with high molecular weight is compared by the percentages of meso dyads, or the tacticity of chain. The results are in agreement with the experimental data.

Key words Polystyrene, Rotational isomeric state, Configurational-conformational parameter, Intrinsic viscosity