

# 聚合物的玻璃化转变和孤立链 的内旋转异构化能\*

何 天 白

(中国科学院长春应用化学研究所)

## 摘 要

玻璃化转变时的自由体积,对不同结构的聚合物不是常数,已由实验得到了说明<sup>[2]</sup>。其原因是玻璃化转变时的体积膨胀系数部分地来自分子链构象变化的贡献。本文在文献[2]和[5]的基础上将 Dimarzio 定义的链僵硬能  $\sigma$  与 Lipotov 关于玻璃化自由体积表达式联系起来,得到了  $T_g$  时的自由体积和孤立链的内旋转异构化能的关系式

$$\sigma = -k \cdot T_g \ln \left( \frac{\Delta\alpha \cdot T_g}{1 - \Delta\alpha \cdot T_g} \right)$$

上式的计算值和文献值较为一致,因此可以作为估算孤立链柔顺性参数的方法。

聚合物的玻璃化转变温度,不仅可用来研究聚合物的宏观性质,而且可用其表征聚合物分子链的微观结构。聚合物的玻璃化转变温度主要地受到分子间相互作用和分子内相互作用的影响。因此有人把聚合物的  $T_g$  值分为内聚能的贡献和分子链内旋转(或分子链柔顺性)的贡献。但是选择一个分子链柔顺性的参数是一个有争议的问题,而且得到这些参数也比较麻烦。本文试图从聚合物玻璃化转变时的体积变化,估算单个分子链的柔顺性。

Simha 和 Boyer<sup>[1]</sup> 认为玻璃化转变时的自由体积分数  $\Delta\alpha \cdot T_g$  对不同结构的聚合物都是常数。然而实验结果表明<sup>[2]</sup>, 从天然橡胶的  $\Delta\alpha \cdot T_g$  等于 0.082 到聚氨基甲酸乙酯的 0.13,  $\Delta\alpha \cdot T_g$  是有规律的变化着的。这是因为玻璃化转变时的聚合物体积膨胀系数与单个分子链的柔顺性有关。Litt<sup>[3]</sup> 得出了  $\alpha_1 \cdot T_g \simeq 0.16A$  ( $\alpha_1$  是玻璃化转变温度  $T_g$  以上时聚合物的体积膨胀系数), 其中参数  $A$  与单个分子链的柔顺性有关, 其值范围是 0.75~1.4, 链越柔顺,  $A$  值越小。Lipotov<sup>[2]</sup> 认为  $\alpha_2$  ( $T_g$  以下时聚合物的体积膨胀系数) 是由孤立分子或分子基团的非谐性振动决定的。因而  $\alpha_2$  的本质无论对于聚合物还是对于普通低分子液体, 都是一样的。但是  $\alpha_1$  则不然。对于低分子液体, 随着分子间作用力的增大,  $\alpha_1$  减小, 而  $T_g$  增大。因此低分子液体的  $(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot T_g$  是个常数, 其值约为 0.08~0.085<sup>[4]</sup>。对于聚合物,  $\alpha_1$  不仅与分子间相互作用有关, 而且也与大分子的构象变

\* 本刊于 1981 年 1 月 2 日收到。

化有关。因此聚合物的  $(\alpha_l - \alpha_g) \cdot T_g$  与低分子液体相比, 多了一项  $\Delta\alpha_{cont}$ , 这一项是长链分子的构象变化对聚合物体积膨胀的贡献<sup>[2]</sup>。由于长链分子的构象变化可以用分子链的内旋转异构化能来描述, 因此玻璃化转变时, 分子链的构象变化既对聚合物的体积膨胀系数有影响, 又与分子链内旋转异构化能有联系。那么此时的聚合物体积膨胀系数  $\Delta\alpha$ , 与单个分子链的内旋转异构化能  $\epsilon$  必然有某种联系。如果用  $\Delta\alpha \cdot T_g$  表示聚合物在玻璃化转变时的自由体积分数, 它与分子链的柔顺性有关, 而分子链的柔顺性又可用分子链内旋转异构化能  $\epsilon$  来表征。因此令  $\Delta\alpha \cdot T_g$  是在玻璃化温度  $T_g$  下, 单个分子链处于能量状态  $\epsilon$  的几率。

聚合物的玻璃化转变过程不是热力学相转变过程, 只是一旋转过程。与这种旋转过程对应的能量, 就是分子链内旋转异构化能。主链上可以旋转的键, 在温度  $T > T_g$  时, 是处在较高的能量状态。在向  $T_g$  降温的过程中, 内旋转变得困难, 这些键所处的能量状态也随之降低。温度  $T$  时, 聚合物主链上处于某种临界能量状态以上的键称为柔顺键。若把这临界能量状态定义为分子链内旋转的反式构象和旁式构象之间的能量差  $\epsilon$ , 那么  $\epsilon$  值就是 Gibbs-Dimarzio<sup>[5]</sup> 定义的链的僵硬能, 因而能量  $\epsilon$  可用来表征单个分子链的柔顺性。温度  $T$  时, 单个分子链中处于临界能量状态  $\epsilon$  以上的柔顺键的比例, 用柔顺键分数  $f$  表示。因为分子链的内旋转是无规的, 它们的内旋转异构化能  $\epsilon$  也是无规分布的, 所以分子链中柔顺键分数  $f$  可用 Boltzmann 分布表示, 其中  $\epsilon/k \cdot T$ , 是 Boltzmann 因子

$$f = \frac{\exp\{-\epsilon/k \cdot T\}}{1 + \exp\{-\epsilon/k \cdot T\}} \quad (1a)$$

在玻璃化温度  $T_g$  时, 柔顺键分数  $f_g$

$$f_g = \frac{\exp\{-\epsilon/k \cdot T_g\}}{1 + \exp\{-\epsilon/k \cdot T_g\}} \quad (1b)$$

按照统计力学, 只要分子链中的柔顺键数目足够大, 在温度  $T$  时, 单个分子链处于某一能量状态的几率, 等于处于同一能量状态的柔顺键的分数。已经知道在某一临界分子量以上, 聚合物的玻璃化转变温度不受分子量的影响。因此可以假定所讨论的聚合物的分子量非常大, 使之满足统计力学的要求。  $\Delta\alpha \cdot T_g$  既然已被表示为在玻璃化转变温度  $T_g$  时, 单个分子链处于某种能量状态的几率, 如果这种能量状态就是柔顺键分数  $f$  的定义中的那个临界能量  $\epsilon$ , 根据上面的统计力学的假定,  $\Delta\alpha \cdot T_g$  和  $f_g$  相等, 因此有

$$\Delta\alpha \cdot T_g = \frac{\exp\{-\epsilon/k \cdot T_g\}}{1 + \exp\{-\epsilon/k \cdot T_g\}} \quad (2)$$

(2)式说明了在玻璃化转变温度下, 聚合物的体积变化与单个分子链柔顺性的关系。因为(2)式中采用了单个分子链内旋转异构化能  $\epsilon$  作为分子链柔顺性的参数, 若(2)式成立, 则由它计算得到的  $\epsilon$  值应与异构化能的文献值一致。为此变(2)式为

$$\epsilon = -k \cdot T_g \ln \left( \frac{\Delta\alpha \cdot T_g}{1 - \Delta\alpha \cdot T_g} \right) \quad (3)$$

把一些聚合物的  $\Delta\alpha \cdot T_g$  的文献值, 代入(3)式计算  $\epsilon$  值, 并将其与文献值比较, 结果见表 1。

表 1 若干聚合物的内旋转异构化能  $\sigma$ 

聚合物	$T_g$ (K)	$\Delta\alpha \times 10^4$ $\frac{1}{(\text{度})}$	$\Delta\alpha \cdot T_g$	$\sigma$ (Kcal./mole)	
				计算值	文献值
聚乙烯	143 <sup>[6]</sup>	6.8 <sup>[6]</sup>	0.0972	0.63	0.66 <sup>[6]</sup>
	188 <sup>[7]</sup>	5.10 <sup>[7]</sup>	0.0959	0.84	0.45-0.8 <sup>[6]</sup>
聚丙烯	238 <sup>[2]</sup>	4.2 <sup>[2]</sup>	0.100	1.04	0.8-1.1 <sup>[2]</sup>
	256 <sup>[7]</sup>	4.18 <sup>[7]</sup>	0.107	1.08	
聚异丁烯	199.4 <sup>[6]</sup>	4.7 <sup>[6]</sup>	0.0937	0.90	0.76 <sup>[2]</sup>
	199 <sup>[10]</sup>	4.39 <sup>[10]</sup>	0.0874	0.93	0.87 <sup>[6]</sup>
	200 <sup>[7]</sup>	4.17 <sup>[7]</sup>	0.0835	0.95	0.88 <sup>[11]</sup>
	202 <sup>[10]</sup>	4.22 <sup>[10]</sup>	0.0852	0.95	0.90 <sup>[12]</sup>
	205 <sup>[10]</sup>	3.75 <sup>[10]</sup>	0.0769	1.01	
聚丁二烯	159 <sup>[13]</sup>	4.9 <sup>[13]</sup>	0.0779	0.78	0.76 <sup>[11]</sup>
	180 <sup>[7]</sup>	4.4 <sup>[7]</sup>	0.0792	0.88	0.84 <sup>[6]</sup>
天然橡胶	201 <sup>[7]</sup>	4.48 <sup>[7]</sup>	0.0900	0.92	0.85 <sup>[11]</sup>
	201 <sup>[6]</sup>	4.1 <sup>[6]</sup>	0.0824	0.96	0.87 <sup>[6]</sup>
	200 <sup>[11]</sup>	3.75 <sup>[11]</sup>	0.0750	1.00	0.92 <sup>[12]</sup>
	201 <sup>[10]</sup>	3.75 <sup>[10]</sup>	0.0753	1.00	
聚氯乙烯	355 <sup>[6]</sup>	3.1 <sup>[6]</sup>	0.110	1.47	1.18 <sup>[12]</sup>
	350 <sup>[11]</sup>	2.93 <sup>[11]</sup>	0.103	1.51	1.49 <sup>[11]</sup>
	355 <sup>[10]</sup>	2.93 <sup>[10]</sup>	0.104	1.52	1.58 <sup>[6]</sup>
聚偏二氯乙烯	256 <sup>[6]</sup>	4.5 <sup>[6]</sup>	0.115	1.04	0.97 <sup>[2]</sup> , 1.14 <sup>[6]</sup>
聚醋酸乙烯酯	302 <sup>[10]</sup>	4.63 <sup>[10]</sup>	0.140	1.09	0.8-1.1 <sup>[9]</sup>
	302 <sup>[10]</sup>	4.25 <sup>[10]</sup>	0.128	1.15	1.06 <sup>[12]</sup>
	305 <sup>[10]</sup>	4.26 <sup>[10]</sup>	0.130	1.15	1.15 <sup>[6]</sup>
	300 <sup>[14]</sup>	4.11 <sup>[14]</sup>	0.123	1.17	1.36 <sup>[6]</sup> , 1.38 <sup>[11]</sup>
聚苯乙烯	373 <sup>[11]</sup>	3.12 <sup>[11]</sup>	0.116	1.50	1.0-1.5 <sup>[9]</sup>
	373 <sup>[10]</sup>	3.09 <sup>[10]</sup>	0.115	1.51	1.43 <sup>[6]</sup>
	360 <sup>[2]</sup>	3.00 <sup>[2]</sup>	0.108	1.51	1.67 <sup>[6]</sup> , 1.80 <sup>[11]</sup>
聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯	445 <sup>[11]</sup>	3.98 <sup>[11]</sup>	0.177	1.36	1.0-1.5 <sup>[9]</sup>
	453 <sup>[10]</sup>	3.07 <sup>[10]</sup>	0.139	1.64	1.2 <sup>[13]</sup> , 1.89 <sup>[12]</sup>
聚二甲基硅氧烷	150 <sup>[6]</sup>	5.4 <sup>[6]</sup>	0.081	0.72	0.50 <sup>[12]</sup> , 0.64 <sup>[11]</sup>
	150 <sup>[10]</sup>	5.52 <sup>[10]</sup>	0.0828	0.72	0.65 <sup>[6]</sup> , 0.80 <sup>[14]</sup>
聚甲基丙烯酸甲酯	378 <sup>[10]</sup>	3.65 <sup>[10]</sup>	0.138	1.38	1.31 <sup>[12]</sup>
	372 <sup>[2]</sup>	3.25 <sup>[2]</sup>	0.121	1.46	1.44 <sup>[6]</sup>
	378 <sup>[7]</sup>	3.15 <sup>[7]</sup>	0.119	1.50	1.50 <sup>[11]</sup>
	377 <sup>[10]</sup>	3.10 <sup>[10]</sup>	0.117	1.51	1.69 <sup>[6]</sup>
	388 <sup>[11]</sup>	3.1 <sup>[11]</sup>	0.120	1.53	
	378 <sup>[10]</sup>	2.82 <sup>[10]</sup>	0.107	1.60	
聚甲基丙烯酸乙酯	335 <sup>[11]</sup>	2.95 <sup>[11]</sup>	0.0988	1.47	1.46 <sup>[6]</sup>
	338 <sup>[7]</sup>	2.88 <sup>[7]</sup>	0.0973	1.50	1.05 <sup>[11]</sup>
聚四氟乙烯	160 <sup>[6]</sup>	7.0 <sup>[6]</sup>	0.112	0.66	0.72 <sup>[6]</sup>
聚对苯二甲酸乙二酯	340 <sup>[10]</sup>	3.78 <sup>[10]</sup>	0.129	1.29	1.33 <sup>[12]</sup>
	337 <sup>[10]</sup>	3.51 <sup>[10]</sup>	0.118	1.35	1.53 <sup>[11]</sup>
	340 <sup>[11]</sup>	3.51 <sup>[11]</sup>	0.119	1.49	1.54 <sup>[6]</sup>

从表 1 可以看出, (3) 式得到的  $\sigma$  值, 与各种文献值都有较好的一致性。

由以前的工作知道, 1, 2-聚丁二烯分子链的柔顺性与其 1, 2-链节的含量有关, 含量

越低, 分子链越柔顺, 测定一系列不同 1, 2-链节含量的聚丁二烯的  $T_g$  和  $\Delta\alpha$ , 用(3)式分别计算它们的  $\sigma$  值, 结果见表 2.

表 2 1, 2-聚丁二烯的内旋转异构化能  $\sigma$

聚合物	$T_g$ (K)	$\Delta\alpha \times 10^4$ $\frac{1}{(\text{度})}$	$\Delta\alpha \cdot T_g$	$\sigma$ (Kcal./mole)	
				(3)式计算值	文献方法计算值 <sup>1)</sup>
顺1, 4-聚丁二烯	159 <sup>[33]</sup>	4.9 <sup>[33]</sup>	0.0779	0.78	0.68
30%1, 2-聚丁二烯	188	4.77	0.0897	0.87	0.82
50%1, 2-聚丁二烯	209	4.21	0.0880	0.97	0.91
66%1, 2-聚丁二烯	221	3.73	0.0824	1.06	0.96
90%1, 2-聚丁二烯	249	3.31	0.0824	1.19	1.08
聚苯乙烯	360 <sup>[23]</sup>	3.00 <sup>[23]</sup>	0.108	1.51	1.67

1) 按文献<sup>[43]</sup>的方法计算, 所用数据取自表 2.

从表 2 看到, 1, 2-结构少,  $\sigma$  值小, 说明分子链较柔顺, 这与前述的结果是符合的. 从 1, 2-聚丁二烯的结构可以知道, 若分子链中不含 1, 2-结构, 则为顺式 1, 4-聚丁二烯. 若是 100% 的 1, 2-结构, 其侧链上的乙烯基相当于聚苯乙烯的苯环. 因此不同 1, 2-结构含量的聚丁二烯的内旋转异构化能, 其值应当在顺式 1, 4-聚丁二烯和聚苯乙烯的内旋转异构化能之间, 表 2 的结果也说明了这种关系.

综上所述, 用(3)式计算孤立链的内旋转异构化能, 其结果是合理的. 考虑到内旋转异构化能的文献值之间的差别, 可以认为用本文讨论的方法, 计算聚合物的内旋转异构化能, 从而表征分子链的柔顺性, 是方便可靠的.

致谢 本工作得到了李斌才老师的帮助; 任守经和徐桂英老师提供了方便; 钱保功老师审阅了本文, 谨此致谢.

### 参 考 文 献

- [1] Simha, R., Boyer, R. F., *J. Chem. Phys.*, **37**, 1003(1962).
- [2] Lipotov, Yu., *Adv. Polym. Sci.*, **26**, 61(1978).
- [3] Litt, M., *Polym. Preprints*, **14**, 109(1973).
- [4] Boyer, R. F., *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 1337(1963).
- [5] Gibbs, J., Dimarzio, E., *J. Chem. Phys.*, **28**, 373(1958).
- [6] Eisenberg, A., Satio, S., *J. Chem. Phys.*, **45**, 1673(1966).
- [7] Aharoni, S. M., *Polym. Preprints*, **14**, 334(1973).
- [8] Boyd, R. H., Starkweather, H. W., Jr., *J. Phys. Chem.*, **64**, 410(1960).
- [9] Rostiashevili, V. G., *Vysokmol. Soedin. Ser. B*, **20**, 837(1978).
- [10] Sharma, S., Mandelkern, L., Stehling, F., *J. Polym. Sci., B*, **10**, 345(1972).
- [11] Havlíček, I., Vojta, V., Ilavsky, M., Hrouz, J., *Macromolecules*, **13**, 357(1980).
- [12] O'Reilly, J. M., *J. Appl. Phys.*, **48**, 4043(1977).
- [13] Karus, G., Childers, C. W., Gruver, J. T., *J. Appl. Sci.*, **11**, 1586(1967).
- [14] Mearas, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3415(1954).
- [15] Cowie, J. M. G., Toporowski, P. M., *Eur. Polym. J.*, **4**, 621(1968).
- [16] Toboloky, A. V., "Structure and Properties of Polymers", Wiley, New York, 1960, P. 70.

## CORRELATION BETWEEN GLASSY TRANSFORMATION OF POLYMERS AND ENERGY OF ROTATIONAL ISOMERIZATION OF ISOLATED CHAINS

He Tianbai

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

### ABSTRACT

It has been shown that the free volume fraction at  $T_g$  is not a universal parameter for linear polymers of different molecular structure<sup>[1]</sup>. The reason is that the volume expansion at  $T_g$  is partially contributed from the change of the numbers of conformations of isolated molecular chains due to internal rotation. In this paper, glassy transformation was connected with internal rotation of isolated molecular chains, and the relationship between free volume fraction of polymers at  $T_g$  and energy  $\epsilon$  of rotational isomerization of isolated molecular chains was formulated,  $\epsilon = -k \cdot T_g \ln \left( \frac{\Delta \alpha \cdot T_g}{1 - \Delta \alpha \cdot T_g} \right)$

The values of calculated from the above formula are in good agreement with those published in the literatures. Thus, the method described in this paper can be used to estimate a parameter for the flexibility of isolated molecular chains.