

# 聚合物分子链的横截面积与 分子链的运动\*

何天白

(中国科学院长春应用化学研究所)

## 摘 要

本文把单个分子链的横截面积与聚合物的玻璃化转变温度联系起来,发现对于所讨论的聚合物,考虑了分子链间的相互作用以后,上面二者之间有一一对应的关系。认为单个分子链的横截面积与聚合物分子链柔顺性有关。同时采用文献[17]的方法,得到了1,2-聚丁二烯的分子链的内旋转异构化能,比较所得结果,证实了上面的看法。

聚合物分子链的横截面积,作为一种结构参数,已发现与线型柔性聚合物的许多物理性质相关联<sup>[1-6]</sup>。聚合物的玻璃化转变温度与分子链段的运动有关,表征了分子间相互作用和分子链内旋转运动(即分子链的柔顺性)。本文试图把聚合物分子链的横截面积与其玻璃化转变温度联系起来,讨论分子链横截面积对分子链运动的影响。

## 实验数据分析

聚合物分子链的横截面积 $A$ 一般可从聚合物的晶胞参数得到<sup>[2]</sup>:

$$A = V/n_l \cdot C \quad (1)$$

其中 $V = (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  和  $\mathbf{c}$  是晶胞参数的矢量;  $n_l$  是每个晶胞中分子链的数目;  $C$  是分子链轴向的重复距离,即等同周期。

表1中列出了从文献得到的聚合物玻璃化转变温度和按式(1)算得的分子链横截面积。

把表1的玻璃化温度 $T_g$ 和分子链横截面积 $A$ 的双对数作图(图1),得到交于一点的两条直线,它们满足式(2):

$$\log T_g = 2.18 + (\log A + 0.79) \cdot C \quad (2)$$

三条直线对应的斜率 $C_a$ 、 $C_b$ 和 $C_c$ 分别为3.44、0.50和0.29。

图1中的三条直线分别对应于表1中的三组数据。a组的聚合物在晶态中是伸直链构象,链堆积较为紧密,且多是C—O或C—N主链,相应地分子间相互作用较大,反映在

\* 1982年5月14日收到。

表 1 聚合物的玻璃化转变温度  $T_g$  和分子链的横截面积  $A$ 

序号	聚合物	$A$ (nm <sup>2</sup> ) <sup>[6]</sup>	$T_g$ (K) <sup>[7]</sup>	螺旋 <sup>[6]</sup> 类型	序号	聚合物	$A$ (nm <sup>2</sup> ) <sup>[6]</sup>	$T_g$ (K) <sup>[7]</sup>	螺旋 <sup>[6]</sup> 类型
	(a)				15	聚丙烯	0.378	260	3/1
1	聚四氢呋喃	0.176	187	1/1	16	聚丁烯-1	0.452	249	3/1
2	聚乙烯	0.182	200	1/1	17	聚丙烯酸甲酯	0.593 <sup>[4]</sup>	304 <sup>[9]</sup>	—
3	聚己二酸乙二酯	0.198	216	1/1	18	聚酯酸乙烯酯	0.593 <sup>[4]</sup>	302	—
4	聚己二酸己二胺	0.199	317	1/1	19	聚甲基丙烯酸甲酯	0.638	353	5/1
5	聚己内酰胺	0.203	313	1/1	20	聚苯乙烯	0.698	373	3/1
6	聚 8-氨基辛酸	0.203	323	1/1	21	聚异丁酸乙烯酯	0.723	329	—
7	聚癸二酸己二胺	0.203	323	1/1	22	聚 3-甲基丁烯-1	0.742	326 <sup>[10]</sup>	4/1
8	聚 7-氨基庚酸	0.203	325	1/1	23	聚己烯-1	0.780	337	7/2
9	聚 11-氨基十一烷酸	0.205	316	1/1	24	聚丙烯酸特丁酯	0.953	380	3/1
10	聚乙烯醇	0.216	358	1/1		(c)			
	(b)				25	聚四氟乙烯	0.296 <sup>[12]</sup>	160	—
11	顺 1,4-聚丁二烯	0.207 <sup>[4]</sup>	165	—	26	聚异丁烯	0.434	203	8/3
12	聚氧化丙烯	0.245	198	2/1	27	聚戊烯-1(II型)	0.748	233	4/1
13	顺 1,4-聚异戊二烯	0.280 <sup>[4]</sup>	200 <sup>[4]</sup>	—	28	聚丙烯酸另丁酯	0.931	251	3/1
14	聚偏二氯乙烯	0.352	254	—					

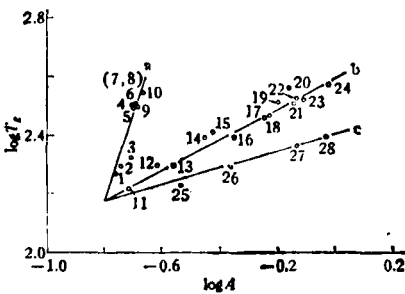


图 1 聚合物玻璃化转变温度与  
分子链横截面积的双对数图  
图中各点对应着表 1 中的序号

图 1 中则为直线 a 的斜率最大。b 和 c 组的聚合物都是链堆积较为松散的螺旋构象，它们的分子间相互作用应比 a 组为小，同时 c 组的聚合物具有较大的侧基，进一步削弱了它的分子间相互作用。与此一致的是图 1 中直线 b 和 c 的斜率小于直线 a 的斜率，其中直线 c 最为平坦。

## 讨 论

既然表 1 和图 1 中的三组聚合物对应于不同类型的分子间相互作用，若用表示聚合物分子间相互作用的参数，例如内聚能密度把聚合物的玻璃化转变温度和分子链横截面积关联起来，它们之间应能建立较为确定的关系。迄今提出了许多聚合物的玻璃化转变温度与其内聚能密度或克分子内聚能的关系式，例如 Hayes<sup>[11]</sup> 建议的

$$T_g = H_c/n + 25 \quad (3)$$

以及 Kreibich 和 Batzer<sup>[12]</sup> 提出的

$$T_g = 0.0145 \frac{E_{coh}}{\sum_i a_i} + 120 \quad (4)$$

式 (3) 和 (4) 中  $H_c$  和  $E_{coh}$  都是聚合物的克分子内聚能， $n$  是聚合物重复单元的有效转动自由度， $\sum_i a_i$  是重复单元中可转动的结构元素之和。不难看出，式 (3) 和 (4) 中的  $H_c/n$  和  $E_{coh}/\sum_i a_i$  都表示聚合物的重复单元对其内聚能的贡献，尽管不同的作者用不

同的参数表示这种重复单元的贡献, 例如  $H_c/n$  中的有效转动自由度  $n$  是以聚合物的重复单元作为基本单位的, 因此  $H_c/n$  就是该重复单元对内聚能的贡献. 若假设聚合物的玻璃化转变温度  $T_g$ 、内聚能密度  $E_c$  和分子链横截面积  $A$  满足下面的关系

$$T_g = b(E_c \cdot A) + a \quad (5)$$

按照 Vincent<sup>[1]</sup> 定义的分子链横截面积, 式 (5) 可写成

$$T_g = b \cdot \frac{E_c \cdot M_0}{\rho_c \cdot c} + a \quad (6)$$

式 (6) 中  $M_0$  是重复单元的分子量,  $\rho_c$  是晶态中聚合物的密度,  $c$  同式 (1). 对式 (6) 中的因子  $E_c \cdot M_0 / \rho_c \cdot c$  进行分析可知, 它表示了聚合物分子链上长度为  $c$  的链段间的作用能. 由于长度  $c$  是以聚合物的重复单元为基准的, 因此式 (6) 中的  $E_c \cdot M_0 / \rho_c \cdot c$  与式 (3) 和 (4) 中的  $H_c/n$  和  $E_{\text{coh}} / \sum_i a_i$  一样, 都表示了聚合物的重复单元对其内聚能的贡献. 可以认为式 (5) 有可能成立. 实际上, Wolstenholme<sup>[23]</sup> 也曾提出了用类似式 (6) 的关系估算聚合物的玻璃化转变温度, 不同之处在于用  $25^\circ\text{C}$  下的聚合物的密度  $\rho$  代替式 (6) 中  $\rho_c$ , 另外对于因子  $(M_0 / \rho \cdot c)$  也没有更深入的理解.

把从文献得到的有关数据 (表 2) 代入式 (5) (图 2), 得到  $a$  和  $b$  分别为 116 和 4.33.

虽然得不到包括表 1 中所有聚合物的内聚能密度的数据, 但满足式 (5) 的聚合物却分别归属于表 1 中的三组聚合物 (表 2), 有理由认为考虑了分子间相互作用以后, 图 1 中的三条直线合并成图 2 中的一条直线. 至于用式 (5) 计算三个参数  $T_g$ 、 $E_c$  和  $A$  中的任何一个, 其合理性将用无定形 1, 2-聚丁二烯来证明.

实验测定的无定形 1, 2-聚丁二烯的内聚能密度和玻璃化转变温度<sup>[24]</sup>见表 3. 把它们代入式 (5) 算得相应的分子链横截面积 (表 3).

无定形 1, 2-聚丁二烯作为一种弹性体, 其化学结构和物理性质与顺 1, 4-聚丁二烯和顺 1, 4-聚异戊二烯类似. 由于后者属于表 1 中 b

组, 因此把式 (5) 算得的 1, 2-聚丁二烯分子链横截面积  $A$  (表 3) 代入式 (2), 其中  $C$  取为图 1 中直线  $b$  的斜率, 即  $C_b = 0.50$ , 得到另一组玻璃化温度的数据 (表 3), 它们与表 3 中实测的玻璃化温度接近, 证实了由式 (5) 计算分子链横截面积的可靠性. 表 3 中的 1, 2-聚丁二烯分子链内旋转位阻因子  $\sigma$  是由其分子链横截面积  $A$  按式 (7)<sup>[4]</sup> 计算,

$$\log \sigma = 0.38 + 0.22 \log A \quad (7)$$

这组  $\sigma$  值与表 3 中实测的  $T_g$  值满足式 (8),

$$T_g = B(\sigma - d) \quad (8)$$

$$B = 233(\text{k}), \quad d = 0.93$$

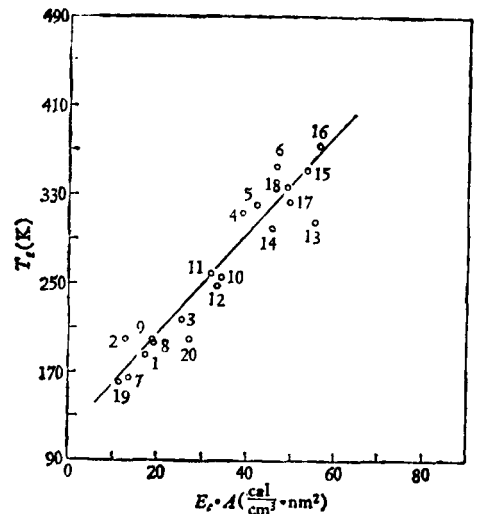


图 2 聚合物的  $T_g$  和  $E_c \cdot A$  的关系  
图中各点对应于表 2 中的序号.

表 2 聚合物的玻璃化温度 ( $T_g$ )、内聚能密度 ( $E_c$ ) 和分子链横截面积 ( $A$ )

序号	聚 合 物	$E_c$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1</sup>	$A$ (nm <sup>2</sup> ) <sup>1(4)</sup>	$E_c \cdot A$	$T_g$ (K) <sup>1(7)</sup>
1	聚四氢呋喃	97.3 <sup>2</sup>	0.176	17.1	187
2	聚乙烯	68.9	0.182	12.5	200 <sup>1(7)</sup>
3	聚己二酸乙二醇	127.5 <sup>2</sup>	0.198	25.2	216
4	聚己二酸己二胺	196	0.199	39.0	317
5	聚 8-氨基辛酸	210.3	0.203	42.7	323
6	聚乙烯醇	310.3 <sup>2</sup>	0.216	67.0	358
7	顺 1,4-聚丁二烯	65.6	0.207 <sup>4</sup>	13.6	165
8	聚氧化丙烯	80.1 <sup>4</sup>	0.245	19.6	198
9	顺 1,4-聚异戊二烯	68.9	0.280 <sup>4</sup>	19.3	200
10	聚偏二氯乙烯	98.0	0.352	34.5	254
11	聚丙烯	86.5	0.378	32.7	260
12	聚丁烯-1	74.4 <sup>2</sup>	0.452	33.6	249
13	聚丙烯酸甲酯	94.1 <sup>4</sup>	0.593 <sup>4</sup>	55.8	304
14	聚醋酸乙烯酯	77.4	0.593 <sup>4</sup>	45.9	302
15	聚甲基丙烯酸甲酯	84.6	0.638	54.0	353
16	聚苯乙烯	81.0	0.698	56.5	373
17	聚 3-甲基丁烯-1	67.5 <sup>2</sup>	0.742	50.1	326 <sup>1(7)</sup>
18	聚己烯-1	62.8 <sup>2</sup>	0.780	49.0	337
19	聚四氟乙烯	38.4	0.296	11.4	160
20	聚异丁烯	62.4	0.434	27.1	203

1-由文献[7]的溶解度参数算得; 2-由文献[10]的密度数据按文献[14]算得; 3-由文献[10]的密度数据按文献[15]算得; 4-由文献[10]的溶解度参数算得。

表 3 1, 2-聚丁二烯分子链横截面积和内旋转异构化能

1, 2-链节 含量 (%)	内聚能密度 $E_c$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1(4)</sup>	玻璃化温度 (K)		横截面积 $A$ (nm <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	位阻因子 $\sigma^2$	$\Delta\alpha \times 10^4$ (1/°) <sup>1(7)</sup>	异构化能 (kcal/mol)		
		$T_g^{1(4)}$	$T_g^1$				$\sigma^4$	$\sigma^{1(7)}$	$\sigma^{1(7)}$
30	74.0	188	178	0.224	1.73	4.77	0.86	0.87	0.82
50	72.3	209	205	0.297	1.84	4.21	0.99	0.97	0.91
66	72.3	221	218	0.335	1.87	3.73	1.05	1.06	0.96
90	72.3	249	245	0.425	1.99	3.31	1.18	1.19	1.08

1-由表 3 中  $A$  的数据按式 (2) 计算, 其中  $C$  值取为 0.50; 2-由式 (5) 算得; 3-由表 3 中  $A$  的数据按式 (7) 算得; 4-按式 (8)-(10) 算得。

另据文献[9], 聚合物分子链内旋转异构化能  $\sigma$  可用式 (9) 算得,

$$\sigma = C' \cdot B \cdot k(\sigma - d) \tag{9}$$

其中  $k$  是 Boltzmann 常数, 参数  $C' = \sigma/k \cdot T_g$ . 显然, 式 (9) 中的参数  $C'$  是一个可调节的参数. 根据文献<sup>[17]</sup>, 从聚合物的玻璃化转变温度和玻璃态及液态中聚合物的体积膨胀系数之差  $\Delta\alpha$ , 可得  $C'$ ,

$$C' = -\ln\left(\frac{\Delta\alpha \cdot T_g}{1 - \Delta\alpha \cdot T_g}\right) \tag{10}$$

用表 3 中数据, 联合式 (8)-(10) 算得 1, 2-聚丁二烯分子链的内旋转异构化能. 结果与

文献[17]算得两组  $\sigma$  值较为一致。由表 3 知道, 增加 1, 2 链节含量, 1, 2-聚丁二烯分子链的内旋转变困难, 相应地分子链横截面积也变大, 说明聚合物分子链的横截面积确与分子链内旋转运动(即分子链柔顺性)有关。式(5)中用  $E_c$  表征聚合物分子间相互作用,  $A$  表征分子链柔顺性, 那么用它估算聚合物的玻璃化转变温度  $T_g$ , 至少对本文所讨论的聚合物是恰当的, 因为玻璃化转变温度表征了聚合物分子间相互作用和分子链的柔顺性。

致谢: 本工作的最初设想, 受教于黄葆同老师, 谨此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Vincoat, P. I., *Polymer*, 1972, 13, 558.
- [2] Boyer, R. F. and Miller, R. L., *Rubber Chem. Technol.*, 1977, 50, 798.
- [3] Boyer, R. F. and Miller, R. L., *Rubber Chem. Technol.*, 1978, 51, 718.
- [4] Boyer, R. F. and Miller, R. L., *Macromolecules*, 1977, 10, 1187.
- [5] Boyer, R. F. and Miller, R. L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed*, 1978, 16, 371.
- [6] Privalko, V. P., *Macromolecules*, 1980, 13, 370.
- [7] Brandrup, J. and Immergut, E. H., eds., *Polymer Handbook*, Wiley-Interscience, New York, 1966
- [8] Florin, B., Spitz, R., Douillard, A., Guyot, A., Boyer, R. F., Richards, D. L. and Kumler, P. L., *Eur. Polym. J.*, 1980, 16, 1079.
- [9] Privalko, V. P. and Lipatov, Yu. S., *J. Macromol. Sci. Phys.*, B9, 1974, 9, 551.
- [10] Lewis, O. G., "Physical Constant of Linear Homopolymers", Springer-Verlag, Berlin, 1968.
- [11] Hayes, R. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1961, 5, 318.
- [12] Kreibich, U. T. and Batzer, H., *Angew. Makromol. Chem.*, 1979, 83, 57.
- [13] Wolstenholme, W. E., *Polym. Eng. Ind.*, 1968, 8, 142.
- [14] Small, P. A., *J. Appl. Chem.*, 1953, 3, 71.
- [15] Hoy, K. L., *J. Paint Technol.*, 1970, 42, 76.
- [16] 何天白、高秀峰、任守经、李斌才, 高分子通讯, 1982, (5), 321.
- [17] 何天白, 高分子通讯, 1982, (1), 14.

## ON THE CROSS-SECTIONAL AREA OF A CHAIN AND THE MOVEMENT OF MACROMOLECULAR CHAIN

He Tianbai

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

### ABSTRACT

A relationship between the glass transition temperature of a polymer and the cross-sectional area of a single molecular chain is established by taking the intermolecular action into account. It was considered that cross-sectional area of a single chain determines the flexibility of macromolecular chain and this was confirmed from the energy of rotational isomerization of 1,2-polybutadiene.