

1,2-聚丁二烯分子链的结构和内旋转运动*

何天白 李斌才

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

实验订定了1,2-链节含量分别为8%, 30%和90%的1,2-聚丁二烯在30℃甲苯溶液中的Mark-Houwink方程 $[\eta] = KM^a$ 。发现不同样品的 a 值基本相同,而 K 值确实随1,2-链节含量的增加而减小,说明溶液中分子链线团变得紧密了^[7]。用线膨胀法和Stockmayer-Fixman方程^[8]及分子链的统计力学方法^[10],分别得到了样品的玻璃化温度 T_g 和它们的分子链内旋转空间位阻因子 σ 。它们二者符合 $T_g = A(\sigma - b)$,其中 $A = 174(K)$, $b = 0.68$ 。反映了1,2-链节对分子链内旋转的阻碍作用。进一步的研究表明,低1,2-链节含量对应着较低的分子链内旋转势垒和内旋转异构化能。

1,2-聚丁二烯的物理性质与其1,2-链节含量有关。一般含量在30—50%之间综合性能最佳。1,2-链节含量不仅影响聚合物的本体性质(如玻璃化转变温度^[11]),而且直接关系到分子链的内旋转运动^[1]。本文在研究1,2-聚丁二烯的1,2-链节含量与其分子链间和分子链中相互作用的联系的基础上^[1],讨论了1,2-链节结构对分子链内旋转运动的影响,得到了不同1,2-链节含量的聚丁二烯分子链内旋转运动的参数。

实 验 和 结 果

无定形1,2-聚丁二烯样品是用丁基锂^[3],三氯化铁^[4]和五氯化钼^[5]三种催化体系制备的。经红外光谱分析,其1,2-链节含量在8—90%之间(表1)。表1中的样品的玻璃化温度及体积膨胀系数是线膨胀法测定的。

表1 1,2-聚丁二烯的微观结构与物性

微观结构	1.2%	8	30	50	66	90
	顺1.4%	57	38	45	—	0
	反1.4%	35	32	5	—	10
玻璃化温度 $T_g(K)$		169	188	209	221	249
$\Delta\alpha \times 10^4 \left(\frac{1}{度} \right)^{1)}$		—	4.77	4.21	3.73	3.31

1) $\Delta\alpha = \alpha_L - \alpha_g$, α_L 和 α_g 分别指玻璃化转变温度以上及以下的样品的体积膨胀系数。

表 2 列出了从凝胶渗透色谱实验测定的 1, 2-链节含量为 8%、30% 和 90% 的样品的重均分子量^[6]。

表 2 1, 2-聚丁二烯样品的重均分子量

8% 1, 2		30% 1, 2		90% 1, 2	
$[\eta](\text{ml/g})$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$[\eta](\text{ml/g})$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$[\eta](\text{ml/g})$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$
85	6.34	185	21.98	140	20.12
132	11.63	250	33.64	198	30.94
225	24.15	316	46.67	245	41.66
371	48.28	379	58.70	274	49.20
589	90.81	442	72.67	340	68.41
—	—	—	—	427	92.92

讨 论

将表 2 中 1, 2-聚丁二烯样品的特性粘数和分子量的对数值作图(图 1), 得到三根基本平行的直线。由此得到 1, 2-聚丁二烯的 Mark-Houwink 方程:

8% 1, 2-聚丁二烯

$$[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}} = 2.64 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.73} (\text{ml/g}) \quad (1)$$

30% 1, 2-聚丁二烯

$$[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}} = 2.32 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.73} (\text{ml/g}) \quad (2)$$

90% 1, 2-聚丁二烯

$$[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}} = 2.17 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.72} (\text{ml/g}) \quad (3)$$

文献^[7]曾报道了不同 1, 2-链节含量的聚丁二烯在同种溶剂中的 MH 方程的指数 α 基本是不变的, 参数 K 却随着 1, 2-链节含量的减少而变大, 反映了溶液中分子链线团较为松散。(1)–(3)式基本符合这样的实验事实。

已经知道^[2]不同 1, 2-结构的聚丁二烯的玻璃化转变温度随着它的分子链内旋转异构化能的减小而降低, 这说明分子链内旋转空间位阻的变化。通常也可采用位阻因子 σ 表征单个分子链内旋转的空间位阻效应。故可预料 1, 2-聚丁二烯的玻璃化转变温度 T_g 与其位阻因子 σ 之间存在着某种联系。按 Stockmayer-Fixman 关系式^[8]:

$$[\eta]/M^{1/2} = K_0 + 0.51\phi_0 BM^{1/2}$$

由表 2 数据, 以 $[\eta]/\bar{M}_w^{1/2}$ 对 $\bar{M}_w^{1/2}$ 作图(图 2), 将图 2 中的直线外推与纵轴相交, 从交点得 K_0 值。取 Flory 参数 ϕ_0 值为 2.1×10^{23} (cgs 单位制)^[9], 由式 $K_H = \phi_0 \left(\frac{\bar{r}_0^2}{M} \right)^{3/2}$ 得到 1, 2-聚丁二烯在 30°C 甲苯溶液中的无扰均方末端距 $\left(\frac{\bar{r}_0^2}{M} \right)^{1/2}$ (表 3)。

表 3 中的 $\left(\frac{\bar{r}_0^2}{M} \right)^{1/2}$ 是自由旋转键模型的无扰均方末端距, 用表 1 中样品的微观结构按文献^[10]的方法算得的。比较表 1 中的 T_g 值与表 3 中的 σ 值发现:

$$T_g = A(\sigma - b), \quad A = 174(K), \quad b = 0.68 \quad (4)$$

由于 1, 2-聚丁二烯的玻璃化转变温度与其 1, 2-链节含量呈直线关系^[11], (4)式可以解释

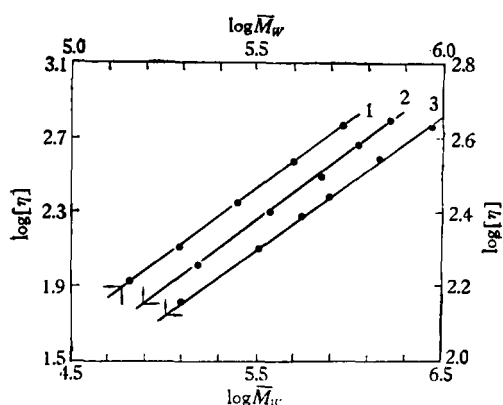


图1 1,2-聚丁二烯 $[\eta]$ 与 $\bar{M}_w$ 的关系 1,2-链节含量: 1—8%; 2—30%; 3—90%

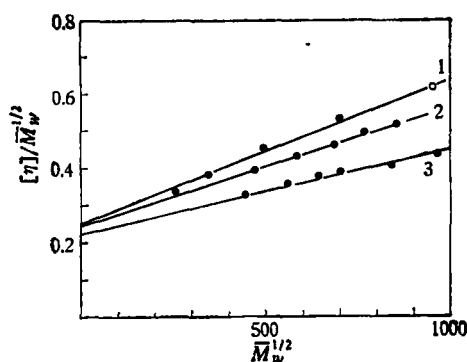


图2 1,2-聚丁二烯样品的 $[\eta]/\bar{M}_w^{1/2}$ 与 $\bar{M}_w^{1/2}$ 的关系 1,2-链节含量: 1—8%; 2—30%; 3—90%

表3 1,2-聚丁二烯分子链内旋转位阻因子

	$K_H^{(1)}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-3/2} \cdot \text{mole}^{1/2}$)	$\left(\frac{\bar{r}_0^2}{M}\right)^{1/2} \times 10^8$ ($\text{cm} \cdot \text{g}^{-1/2} \cdot \text{mole}$)	$\left(\frac{\bar{r}_{0f}^2}{M}\right)^{1/2} \times 10^8$ ($\text{cm} \cdot \text{g}^{-1/2} \cdot \text{mole}$)	σ $\left(\frac{\bar{r}_0^2}{M}\right)^{1/2} / \left(\frac{\bar{r}_{0f}^2}{M}\right)^{1/2}$
8% 1, 2	0.2454	1.053	0.626	1.68
30% 1, 2	0.2343	1.037	0.604	1.72
90% 1, 2	0.2166	1.010	0.479	2.11

1) K_H 值是用最小二乘法得到。

为 1,2-聚丁二烯分子链内旋转的受阻程度随 1,2-链节含量而异。为深入讨论这种影响,按照文献^[21]设参数 $C = \sigma/k \cdot T_g$, 其中 k 是 Boltzmann 常数, σ 是分子链内旋转异构化能。把 C 代入(4)式,得: $\sigma = U - U_0 = A \cdot k \cdot C \cdot \sigma - A \cdot k \cdot C \cdot b$ (5)
(5) 式中的 U 是单个分子链内旋转势垒, U_0 是键取向效应对 U 的贡献^[12]。文献^[12]对结构相近的一类聚合物选用同一个 C 值,我们认为参数 C 反映了聚合物发生玻璃化转变时分子链运动情况的变化,并得关系式^[2]

$$\sigma = -k \cdot T_g \ln \left(\frac{\Delta\alpha \cdot T_g}{1 - \Delta\alpha \cdot T_g} \right), \quad (6a)$$

因此

$$C = -\ln \left(\frac{\Delta\alpha \cdot T_g}{1 - \Delta\alpha \cdot T_g} \right) \quad (6b)$$

由表 1 的数据和(4)—(6)式,得到 1,2-聚丁二烯分子链内旋转运动的参数(表 4)。

表4 1,2-聚丁二烯分子链内旋转运动参数

	C	σ	U (Kcal · /mole)	U_0 (Kcal · /mole)	σ (Kcal · /mole)
30% 1, 2	2.32	1.72	1.38	0.55	0.83 0.87 ^[23] 0.82 ^[23]
50% 1, 2	2.34	1.88 ⁽¹⁾	1.52	0.55	0.97 0.97 ^[23] 0.91 ^[23]
66% 1, 2	2.41	1.95 ⁽¹⁾	1.63	0.57	1.06 1.06 ^[23] 0.96 ^[23]
90% 1, 2	2.41	2.11	1.76	0.57	1.19 1.19 ^[23] 1.08 ^[23]

1) 由表 1 的 T_g 值按(4)式算得

单个分子链内旋转势垒可分两部分, 其一是空间效应的贡献, 其二是键取向效应的贡献^[13]. (5) 式中的 σ 和 U_0 分别对应这两种效应. 表 4 中 U_0 值基本相同, 这与文献报导相符^[13]. 从表 4 知, 1, 2-链节含量增加, 分子链内旋转势垒 U 值也增加. 假定键取向效应对内旋转势垒的贡献与 1, 2-链节无关, 那么 U 值增加则增大了分子链内旋转的空间位阻, 表 4 中内旋转异构化能相应地增加也证实了这点. 这结果符合我们以前的报道^[13, 2].

致谢: 唐学明、刘国智和王凤江同志提供部分样品, 任守经、张守信和马京晶同志给予实验帮助, 谨此致谢.

参 考 文 献

- [1] 何天白、任守经、高秀峰、李斌才, 高分子通讯, 1982, (5), 321.
- [2] 何天白, 高分子通讯, 1982, (1), 14.
- [3] Hsieh, H. L., *J. Polym. Sci., A* 1965, 3, 153.
- [4] 王凤江, 硕士论文, 中国科学院长春应用化学所, 1981.
- [5] 阎春珍、郭玉刚、唐学明, 合成橡胶工业, 1982, 5, 19.
- [6] 何天白、任守经、李斌才, 合成橡胶工业, 1982, (5), 202.
- [7] Anderson, J. N. Barzan, M. L., and Adams, H. E., ACS Division of Rubber Chemistry, 101st Meeting, Boston, Massachusetts, 1972, Part 1.
- [8] Stockmayer, W. H. and Fixman, M., *J. Polym. Sci., C* 1963, 1, 137.
- [9] Jenkins, R. and Porter, R. S., *Adv. Polym. Sci.*, 1980, 36, 1.
- [10] Markovitz, H., *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, 868.
- [11] Bahary, W. S., Sapper, D. I. and Lans, J. H., *Rubber Chem. Technol.*, 1967, 40, 1529.
- [12] Privalko, V. P. and Lipatov, Yu. S., *J. Macromol. Sci-Phys.*, 1974, B9, 551.
- [13] Pauling, L., *Proc. Natl. Acad. Sci. (U. S.)*, 1958, 44, 211.

MOLECULAR CHAIN STRUCTURE AND INTERNAL ROTATION OF 1,2-POLYBUTADIENES

He Tianbai and Li Bingsai (Lee Bin-tsai)
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The parameters, K and a of $[\eta] = KM_w^a$, for 1, 2-polybutadienes at 30°C in toluene, has been determined. It has been found that the values of a of samples with various 1, 2-unit contents are basically the same, but the values of K decrease with increase in 1, 2-unit content.

The relation between T_g and σ of the samples has been found to be $T_g = A(\sigma - b)$, in which A and b are 174 and 0.68, respectively, indicating the internal rotation of the molecular chain is hindered by 1, 2-unit.

It has shown that less 1, 2-unit content corresponds to lower potential barrier of internal rotation and hence to lower energy of rotational isomerization.