

高聚物玻璃化转变温度和分子参数的关系

I. 高聚物链柔性与 T_g 的关系*

卢新亚 姜炳政

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室, 长春)

摘 要

本文采用晶格模型, 以动力学链段长度作为统计单元大小, 推导了高聚物玻璃化温度 T_g 和链静态刚性因子 $\sigma^2(T_g)$, 链动态刚性因子 $\beta(T_g)$ 以及聚合度 $\overline{DP}$ 等分子参数之间的关系。具体讨论了链柔性对 T_g 的影响。理论预测和几十种聚合物的实验数据能较好吻合, 分析结果表明 T_g 值基本上取决于高聚物链 $\sigma(T_g)$ 大小。

关键词 玻璃化温度, 链刚性因子, 动态刚性因子, 热容、分子量

高分子玻璃化转变温度 T_g 是关联其结构与性能的重要参数。线性高分子, 其 T_g 主要与链柔性, 链间相互作用以及分子量有关。高分子 T_g 转变过程的处理主要有两种理论, 自由体积理论^[1] 和热力学二级转变理论^[2], 前者只能半定量地描述 T_g 和分子参数之间的关系; 后者虽能得到定量的关系式, 但含有实验上不能独立地测量的调节参数。因此, 目前用来表述 T_g 和分子参数之间定量关系的仍是不同作者分析实验数据而归纳出的经验公式, 或是根据一定理论提出的半经验公式^[3-8]。如前所述, 高分子的 T_g 受多个参数的协同影响, 经验公式往往只能关联 T_g 与单个分子参数的关系。同时, 单纯地由实验数据归纳经验公式不可避免会含有较大的不确定性, 正确的关系式仍需理论上作更进一步地深入研究。基于上述考虑, 本文试图推导一能合理描述 T_g 和不同分子参数之间关系的理论公式, 在此基础上, 详细讨论高分子链柔性对 T_g 的影响, 以及现有经验公式的局限性。

理 论 部 分

按照 Gibbs 和 DiMarzio^[2] 的观点, 高分子玻璃化转变本质上是一个构象重排过程。低于 T_g 温度, 高分子链处于冻结状态, 高分子链构象熵 ΔS_c 不发生变化。因此有 $(\partial \Delta S_c / \partial T)$ 等于零。另一方面在 T_g 以上, 根据 Flory 等人的理论, 高分子链处于无扰态, 高分子链段能够自由运动, 其构象熵大于零, 而且高分子链构象形态可以用无规线团来描述。

* 本工作得到中国科学院重大课题基金及国家自然科学基金支持。
本刊 1989 年 1 月 20 日收到。

从动力学观点考虑, T_g 转变反映了高分子链动力学链段运动单元 (l_c , 一般由多个单体链节组成) 由冻结到运动的转变过程。为了计算高分子链在 T_g 转变过程中的构象熵变化, 我们假定动力学链段运动是相对独立的, 整个高分子链形态可以视作由 x 个自由连接的动力学链段单元组成的无规线团。液态高分子体系, 三维空间均为高分子链段均匀分布, 因此可以合理地用 Flory-Huggins 晶格模型来处理^[9]。

假定一个动力学链段单元占据一个晶格, 单位体积内高分子链的数目为 n_p , 每一高分子链含 x 个动力学链段单元。类似文献^[9]的推导得到高分子链的构象熵变化为:

$$\Delta S_c = k \cdot n_p \{ \ln x + (x-1) \ln [(z-1)/e] \} \quad (1)$$

式中 k 是 Boltzmann 常数, z 为晶格配位数。由于晶格尺寸是随链段长度变化, 高分子链结构只影响链段长度, 而不影响 z 的选取值, 根据文献^[10], 我们认为 $z=8$ 的取值是合适的。 T_g 以下, $\partial x / \partial T = 0$, 故 $\partial \Delta S_c / \partial T = 0$ 。

按照 Kuhn 统计链段的定义, 无规线团的均方末端距可以表示为:

$$\bar{h}^2 = x \cdot l_c^2 = L^2 / x \quad (2)$$

式中 l_c 和 L 分别为链段长度和高分子链总长度。高分子链的僵硬性因子的定义为:

$$\sigma^2 = \frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_f^2} \quad (3)$$

$\bar{h}_f^2$ 是固定键角自由旋转时高分子线团的均方末端距, 即(仅考虑单个固定键角)

$$\begin{aligned} \bar{h}_f^2 &= nl^2 \cdot \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} = nl^2 \cdot b \\ &= L^2 \cdot b / 2 \cdot \overline{DP} \end{aligned} \quad (4)$$

式中 $\overline{DP}$ 表示高分子链的聚合度。 θ 为键角补角, 对乙烯类链骨架, $\cos \theta = 1/3$, $b = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} = 2$ 。(2)式代入(4)式得

$$\sigma^2 = \frac{2}{b} \cdot \frac{\overline{DP}}{x} \quad (5)$$

由此构象熵和链僵硬性因子的关系可以表示为:

$$\Delta S_c = k n_p \left\{ \ln \left(\frac{2 \cdot \overline{DP}}{b \sigma^2} \right) + \left(\frac{2 \cdot \overline{DP}}{b \cdot \sigma^2} - 1 \right) \ln \left(\frac{z-1}{e} \right) \right\} \quad (6)$$

上式对温度求导, 得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta S_c}{\partial T} \right) &= k \cdot n_p \left\{ \frac{\partial \ln(1/\sigma^2)}{\partial T} + \frac{\partial \ln(1/\sigma^2)}{\partial T} \cdot \frac{\overline{DP}}{\sigma^2} \cdot \frac{2}{b} \ln \left(\frac{z-1}{e} \right) \right. \\ &\quad \left. = R V_0 \beta \left(\frac{1}{\overline{DP}} + \frac{c}{\sigma^2} \right) \right\} \end{aligned} \quad (7)$$

其中 $\beta = \frac{\partial \ln(1/\sigma^2)}{\partial T}$, 是反映高分子链柔性对温度敏感程度的参量, 表征了高分子链的动态柔性。 R 和 V_0 分别是理想气体常数和分子的克分子单体链节体积。 $c = \frac{2}{b} \cdot \ln \left(\frac{z-1}{e} \right)$, 对给定高分子链骨架类型, c 为一常数。在乙烯类链场合, $c \approx 1.00$ 。

根据热力学函数关系式:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{C_p}{T} \quad (8)$$

如前所述, $T < T_g$ 时, 高分子链段处于冻结状态, $\partial\Delta S_c/\partial T \equiv 0$; 而 $T > T_g$ 时, $\partial\Delta S_c/\partial T > 0$. 由此导致体系的 $\frac{\partial S}{\partial T}$ 在 T_g 处发生不连续变化, 对应恒压热容 C_p 也产生一跳跃变化. 由 T_g 转变前后两状态热力学函数相减知:

$$\left(\frac{\partial\Delta S_c}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta C_p}{T_g} = \frac{(C_{p,l} - C_{p,g})}{T_g} \quad (9)$$

结合式(7), 我们推得:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{R \cdot V_0 \beta}{\Delta C_p} \left[\frac{1}{\overline{DP}} + \frac{C}{\sigma^2(T_g)} \right] \quad (10)$$

ΔC_p 是 T_g 转变处恒压热容的变化, 是一个度量高分子链段运动所需能量的分子参数. $\sigma^2(T_g)$ 是 T_g 转变时高分子链僵硬性因子.

结 果 与 讨 论

上面推导的公式(10)给出了高分子玻璃化温度与链平衡态柔性 $1/\sigma^2$, 动态柔性 $\beta = -\frac{\partial \ln \sigma^2}{\partial T}$ 和聚合度 $\overline{DP}$ 之间的依赖关系. 对有关 T_g 对分子量, 分子链互相作用, 链立构规整性的依赖关系讨论以及与实验结果比较我们准备另文报道, 本文着重讨论 T_g 和链柔性的关系.

Gibbs 和 DiMarzio^[2] 首先从理论上研究高分子链柔性和 T_g 的关系. 他们用高分子链内旋转最低构象能态和次低构象能态势能差 ϵ 表征链柔性, 而在二级转变温度 $T_2(T_2 = T_g - C_g)$ 时

$$\epsilon/kT_2 \equiv C$$

C 是一普适常数. 从构象统计观点看, 这相当于用二异构态模型描述高分子链构象形态, 而真实高分子链形态一般需考虑多个异构态(三异构态或五异构态模型)才能获得合理的链构象统计的结果. 此外 ϵ 是一个调节参数, 不能由独立的实验测得. 虽然文献中提出不少计算 ϵ 的方法,^{[10][7][11]} 但所有这些方法均要用 T_g 的实验数据来推算 ϵ 值. 而且, 由此得到的 ϵ 值分散性较大.

Boyer 和 Miller^[8] 发现分子链截面积 S 和链柔性有关, 因而 T_g 和 S 存在一定依赖性. S 可由高分子结晶态链构象状态计算得到. 众所周知, 结晶态高分子链处于最低构象能态. 链上侧基空间距离尽可能远离. 侧基体积越大, 对应链旋转角度越大, 链有效截面积也越大. 但是 S 和侧基极性却关系很小, 而链柔性不仅和链上侧基体积有关, 还和侧基极性有关, 因此 S 和链柔性不存在严格平行关系. 另外链柔性和链立构有关, 而 S 值仅仅能由高立规的结晶性高分子体系数据估算, 因此高分子截面积 S 不是一种表征链柔性的好方法.

目前表征高分子链柔性最直接的参数就是链僵硬因子 σ^2 , 其值可以由多种独立的实

验方法测得。Privalko 和 Lipatov 分析归纳了一些线性高分子的 T_g 和 σ 的实验数据, 提出下述经验关系式^[7]:

$$T_g = A(\sigma - a) \quad (11)$$

式中 A , a 均为依赖高分子系列分类的常数。作者根据实验数据拟合, 将所列高分子分成 4 类。第一类为聚酯或聚醚, 第二类为含非极性侧基的乙烯类高分子(聚丙烯, 聚苯乙烯等), 第三和第四类分别为含极性侧基和较大侧基的乙烯类高分子。 A 和 a 值列于表 1。由于作者引用的 σ 数据并非 T_g 下测量的, 而 σ 已知是温度的函数, 因此可以预料关系式(11)是比较粗略的, 在某些场合, 甚至会导致不合理的结论。例如, 根据表 1 列出的 A 和 a 值, 在相同链柔性条件下(即 σ 相等), 关系式预测第三类高分子(聚氯乙烯, 聚丙烯腈, 聚甲基丙烯酸甲酯等)的 T_g 比第二类高分子小, 而从内聚能考虑, 这显然是不合理的。此外, 即使是同一类聚合物, 该关系式也不能解释某些实验结果。例如, 大量实验(光散射, 粘度法^[12]和本体中子散射^[13])和理论研究^[14]一致证实: 在室温附近($\sim 30^\circ\text{C}$), 间同聚甲基丙烯酸甲酯(*s*-PMMA)的 σ 比全同立构 PMMA 要小, 按式(11)则有 *s*-PMMA 的 T_g 值较低, 而实际上 *s*-PMMA 的 T_g 比 *i*-PMMA 的 T_g 要高 $\sim 70^\circ\text{C}$ 。

根据理论关系式(10), 高分子的 T_g 只和 T_g 附近的链柔性有关, 当 σ 值和温度关系不大 ($\frac{d\ln\langle\bar{h}^2\rangle}{dT} < 0.5 \times 10^{-3}$) 或 σ 的测量温度与 T_g 差之较小时, 可以近似有 $\sigma(T_g) \approx \sigma$, 但对 $\frac{d\ln\langle\bar{h}^2\rangle}{dT}$ 较大的高分子 (如 *s*-PMMA 和 *i*-PMMA, 前者 $\frac{d\ln\langle\bar{h}^2\rangle}{dT}$ 为一较大的正值, 后者 $\frac{d\ln\langle\bar{h}^2\rangle}{dT}$ 却为一负值^[14]), 温度的影响是必须考虑的。

表 1 公式(11)中的 A 和 a 值^[7]

	A	$A^{(1)}$	a	$a^{(1)}$
(1)	630		1.35	
(2)	360	348	1.15	1.25
(3)	270	270	1.0	0.97
(4)	225	228	0.87	0.82

(1) 为按公式(14)计算值

另一方面, 高分子链动态柔性也同样影响 T_g 值。 $\beta(T_g) = \frac{d\ln(1/\sigma^2)}{dT} \Big|_{T=T_g}$, 显然, 当 $\beta(T_g)$ 越大, 说明高分子链在温度场作用下, 其链易于变得更柔曲, 根据关系式(10), 对应的 T_g 值比较低。从理论上可以证明, $\beta(T_g)$ 是和 ΔC_p , $\Delta\alpha$ (T_g 转变时, 热膨胀系数变化值)等有关的分子参数, 由于 $\beta(T_g)$ 的实验数据很少, 本文不作这方面的讨论。

为了验证理论公式(10), 我们根据式(10)处理了文献中发表的几十种乙烯类高分子的实验数据。考虑 σ^2 的实验值有一定分散性, 我们主要选用: (1)不同方法测出 σ^2 值较接近的, (2)已知 $\frac{d\ln\sigma^2}{dT}$, (3)测量温度接近 T_g 的实验数据。具体值列于表 2。表 2 中的实验数据按式(10)作图见图 1。实验数据点线性回归求出直线斜率为 $K = 1.44 \times 10^{-2}$ 。

另一方面, 我们能够应用

表2 乙烯基类高分子 T_g 和 σ 数据^[11]

	聚 合 物	$T_g(^{\circ}\text{K})$	$\sigma(\text{T})$	$\frac{d\ln\sigma^2}{dT} \times 10^3$	$\sigma(T_g)$
1	聚异丁烯	203	1.70 (359)	-0.28 ^a	1.74
2	聚辛烯-1	226	1.96 (298)	2.00	1.82
3	聚戊烯-1	233	1.97 (305) ^b	0.53	1.93
4	聚丁烯-1	249	1.86 (396) ^b	-0.66 ^b	1.92
5	聚甲基丙烯酸辛酯	253	2.10 (293)	2.20	2.01
6	聚丙烯	260	1.85 (347)	-0.60	1.90
7	无规聚丙烯酸异丙酯	267	1.88 (298)	-0.30	1.89
8	间同聚丙烯酸异丙酯	270	1.90 (333)	-0.30	1.92
9	聚丙烯酸甲酯	283	2.05 (293)	-0.20	2.05
10	聚甲基丙烯酸丁酯	286	2.06 (296)	2.50	2.04
11	聚乙烯醇缩乙醛	305	2.12 (298)		2.12
12	聚三氟氯乙烯	318	2.03 (403)		2.03
13	全同聚甲基丙烯酸甲酯	322	2.18 (313)	-2.50 ^c	2.15
14	聚甲基丙烯酸环己酯	324	2.15 (296)	1.00	2.18
15	聚甲基丙烯酸乙酯	338	2.00 (309)	4.00	2.12
16	聚乙烯醇	343	2.14 (303)	0.50	2.16
17	聚氯乙烯	351	2.20	0.95	2.20
18	聚(N,N'-2-甲基丙烯酰胺)	362	2.17 (298)	1.00	2.24
19	聚对-甲基苯乙烯	366	2.18 (303)	1.40	2.28
20	聚丙烯腈	369	2.30		2.30
21	聚苯乙烯	373	2.28 (303)	0.44 ^a	2.31
22	聚2-乙烯吡啶	377	2.24 (293)	1.00	2.32
23	聚2,5-二氯代苯乙烯	379	2.18 (303)	1.40	2.30
24	聚2-氯代苯乙烯	392			2.41
25	聚4-氯代苯乙烯	399	2.36 (303)		2.36
26	间同聚甲基丙烯酸甲酯	399	1.92 (303)	4.00	2.33
27	聚3,4-二氯代苯乙烯	401	2.20 (303)	1.60	2.38
28	聚2-乙烯基-2-甲基吡啶	403	2.36 (321)	0.80	2.43
29	聚邻-甲基苯乙烯	409	2.26 (303)	1.60	2.39
30	聚4-乙烯基吡啶	415	2.37 (298)	0.80	2.48
31	聚吗啡咪羧基乙烯	420	2.42 (303)	0.80	2.50
32	聚乙烯吡咯烷酮	443	2.48 (298)	0.80	2.60
33	聚 α -甲基苯乙烯	446	2.37 (303) ^b	1.20 ^b	2.58
34	聚乙烯基咪唑	481	2.69 (298)		2.69
35	聚甲基丙烯酸	501	2.65 (303)	0.40	2.75

a. 引自文献[18], b. 引自文献[12], c. 引自文献[14]

$$K = \frac{R \cdot V_0 \cdot \beta}{\Delta C_p} \quad (12)$$

但是 ΔC_p 和 β 的准确数据很少, 故我们仅选择研究最充分的聚苯乙烯的实验值来计算 K . $\Delta C_p = 26.8(\text{J/mol} \cdot \text{K})$ ^[15], $\beta = 4.5 \times 10^{-4}$ ^[16], 代入(12)式可得 $K = 1.38 \times 10^{-2}$.

显然, 在实验数据的准确范围内, 两种不同途径得到的 K 值是吻合的. 由此表明: 对主链结构类似的高分子, 其 T_g 和链刚性因子 $\sigma^2(T_g)$ 成正比.

$$T_g = K^{-1} \cdot \sigma^2(T_g) \quad (13)$$

如果忽略温度对 σ^2 的影响, 上式可以简化成经验关系式(11). 在 $\sigma = 2a$ 处, 对式(13)作泰勒级数展开:

$$T_g \approx 4K^{-1} \cdot a(\sigma - a) \quad (14)$$

乙烯类高分子, $K^{-1} = 69.5$, 由此计算出 A 和 a 值列于表 1. 与原作者给出的 A 和 a 值差别几乎在实验数据误差范围内. 因此有理由认为乙烯类高分子分成三类是不必要的. 它们的实验数据均可作为公式(13)所描述.

对非乙烯类高分子, 需要考虑链骨架因子 b 的变化. 例如, 聚二甲基硅氧烷的链骨架有两个键角 ($\theta_1 = 110^\circ$, $\theta_2 = 143^\circ$)^[18], 其骨架因子为

$$b = \frac{(1 - \cos \theta_1)(1 - \cos \theta_2)}{(1 - \cos \theta_1 \cdot \cos \theta_2)} = 3.32 \quad (15)$$

根据 K^{-1} 和 b 的关系有:

$$\begin{aligned} K^{-1} &= \frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta C_p}{R \cdot V(T_g) \cdot \beta(T_g)} = \frac{69.5}{c} \\ &= \frac{69.5 \times b}{2} = 115.4 \end{aligned} \quad (16)$$

而聚二甲基硅氧烷的链刚性因子和温度系数分别为 $\sigma = 1.27$ ^[17] (271—363°K) 和 $\frac{d \ln \sigma^2}{dT} = -0.78 \times 10^{-3}$. 按公式(13)预测其 $T_g = 153^\circ\text{K}$, 与实验值 $T_g = 150^\circ\text{K}$ 吻合.

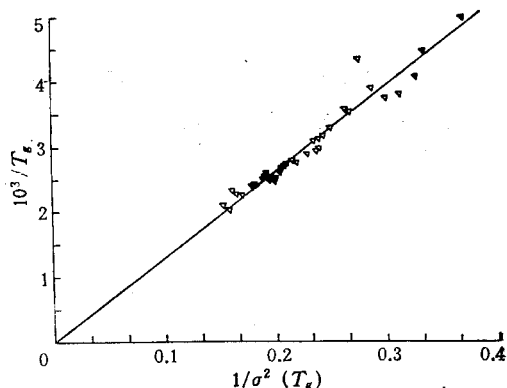


图 1 理论关系式(10)和实验数据的比较, 直线为 $K = 1.40 \times 10^{-2}$ 时的理论计算值.

参 考 文 献

- [1] Simha, R. and Wilson, P. S., *Macromolecules*, 1973, 6, 908.
- [2] Gibbs, J. H. and DiMarzio, E. A., *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, 373.
- [3] Fox, T. C. and Flory, P. J., *J. Appl. Phys.*, 1950, 21, 581.
- [4] Somcynsky, T. and Patterson, D., *J. Polym. Sci.*, 1962, 62, 151.
- [5] Haves, R. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1961, 5, 318.
- [6] Kreibich, U. T. and Batzer, H., *Angew. Makromol. Chem.*, 1979, 83, 57.
- [7] Privalko, V. P. and Lipatov Yu. S., *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1974, B9, 551.
- [8] Boyer, R. F. and Miller, P. J., *Macromolecules*, 1977, 10, 996.
- [9] Flory, P. J., "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience Publishers, New York, 1969.
- [10] Simha, R. and Boyer, R. F., *J. Chem. Phys.*, 1962, 37, 1003.
- [11] 钱保功等, 高聚物的松弛与转变, 科学出版社, 1986, p. 154.
- [12] Jenkins, R. and Porter, R. S., *Adv. Polym. Sci.*, 1980, 36, 1.
- [13] Reilly, O., *Macromolecules*, 1985, 18, 2747.
- [14] Vacatello, M. S. and Flory, P. J., *Macromolecules*, 1986, 19, 405.
- [15] Van Kleefen, 聚合物的性质, 性质的估算及其化学结构的关系, 中译本, 科学出版社, 1931, p. 81.
- [16] Bianchi, U., *J. Phys. Chem.*, 1965, 69, 1497.
- [17] Brandrup, J. and Immergut, E. H., "Polymer Handbook", Wiley-Interscience, New York, 1972.
- [18] 吴大诚, 高分子构象统计理论导引, 四川教育出版社, 1935, p. 249.

[19] Voeks, J. F., *J. Polym. Sci.*, 1964, A-2, 5314.

RELATIONSHIP BETWEEN GLASS TRANSITION TEMPERATURE (T_g) AND MOLECULAR PARAMETERS OF POLYMERS

I. Effect of Chain flexibility on T_g

LU Xinya and JIANG Bingzheng

(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

The theoretical relationship, which correlates the glass transition temperature (T_g) with the other molecular parameters, has been proposed by taking the dynamic segment as the basic statistical unit. The dependency of T_g on the stiffness factor $\sigma^2(T_g)$ for isolated chain at T_g and dynamic stiffness parameter ($\beta = -d(\ln\sigma^2)/dT$) has been discussed in detail. The theoretical prediction is compared with the experimental data for many linear polymers and the good agreement is obtained. It has been shown that T_g is essentially governed by the chain stiffness factor at T_g .

Key words glass temperature, stiffness factor, dynamic stiffness parameter, heat capacity, molecular weight