

高聚物玻璃化转变温度和分子参数的关系

III. 聚甲基丙烯酸甲酯立构规整性和 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, 130022)

摘 要

本文研究了聚甲基丙烯酸甲酯 (PMAA) 的立构规整性与 T_g 的关系, 结果表明立构单元分布和含量均对 T_g 有显著影响。应用前文导出的理论关系, 进一步处理了 T_g 和构象参数实验数据, 用这种简单方法计算得的无扰尺寸温度系数和实验值一致。由此推论, 不同立构 PMMA 链的 T_g 之差反映了它们局部择优链构象的不同。

关键词 聚甲基丙烯酸甲酯, 立构规整性, 玻璃化温度, 链构象, 无扰尺寸。

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的物理性质, 如玻璃化温度 T_g , 热容 C_p 和无扰尺寸 $\bar{M}_0$ 等显著地依赖其立构规整性。研究其 T_g 和立构规整度以及其它分子参数的关系对阐明高聚物结构与 T_g 的内在联系, 评价 T_g 转变理论模型是非常必要的。文献中 PMMA 的 T_g 研究已有不少, 但 T_g 值的分散性很大: 全同 PMMA 的 T_g 范围为 311—330°K, 间同 PMMA 的 T_g 范围在 378—411°K 之间^{[1][2]}。其原因除实验方法的差别外, 更主要的是完全等规的 PMMA (尤其是间同 PMMA) 难以制备, 其 T_g 值均是采用不同的外推方法获得。Thompson^[1] 和 Macknight^[3] 采用 T_g 值对间同含量作图外推分别得到间同 PMMA 的 T_g 为 421 和 433°K。植松^[4] 运用 Gibbs-DiMarzio 共聚物 T_g 理论的修正式^[5] 处理了一系列不同立规含量的 PMMA 的 T_g 实验数据, 得到全同立构、杂同立构和间同立构 PMMA 的玻璃化温度分别为 $T_{gI} = 319^\circ\text{K}$, $T_{gH} = 330^\circ\text{K}$ 和 $T_{gS} = 388^\circ\text{K}$ 。但是 Biroš 等^[2] 用同样的关系式处理他们的实验数据却得到 $T_{gI} = 315^\circ\text{K}$, $T_{gH} = 404^\circ\text{K}$ 和 $T_{gS} = 397^\circ\text{K}$ 。尤其是 T_{gH} 值, 两套数据求出的结果差之太大, 其原因是没有考虑立构单元分布类型对 T_g 的影响。研究高聚物性能与立规结构关系时, 最好使用同一立规分布类型的样品。

不同立构 PMMA 的 T_g 之差的内在原因, 目前尚未有一致观点。Macknight^[3] 依据 Gibbs 和 DiMarzio 的玻璃化转变理论, 假设旋转异构体的构象能差 ϵ 和 T_g 之比为一

* 本工作受到中国科学院重大课题基金和国家自然科学基金的支持; 本文曾在 1989 年成都高分子年会上宣读; 本刊 1989 年 1 月 20 日收到。

常数,由此推得:

$$T_{gs} - T_{gl} = 0.59(\varepsilon_s - \varepsilon_l)/R$$

式内 ε_s 和 ε_l 分别表示间同和全同立构链的构象能差。付里埃变换红外光谱 (FTIR) 测量 ε 的结果指出^[6]: (ε/RT_g) 是和立构类型有关而非一常数。O'Reilly^[7] 等分析了不同立规 PMMA 的热容 C_p 和温度的关系,他们认为 PMMA 的侧基空间排布也是决定 T_g 大小的重要因素,即不同立构 PMMA 链在 T_g 处的构象熵变 $\Delta S_c(T_g)$ 是不同的。但是直接关联 T_g , ε 和 ΔS_c , 理论上和实验上都存在较大困难。

另一方面,聚合物链无扰尺寸 $\bar{R}_0$ 是一个反映链构象熵和构象能的综合参量,其值可以由实验或构象理论计算得到。对立构 PMMA 来讲,不同的立构链对应不同的局部择优链构象和 $\bar{R}_0$ 值,因此研究 T_g 和 $\bar{R}_0$ 之间的关系可以得到链构象状态对 T_g 影响的重要信息。本文选用一组相同立规分布类型的 PMMA 样品,探讨立构规整度,立规分布等对 T_g 的影响。根据前文给出的聚合物 T_g 和分子参数理论关系式^[8], 讨论立规 PMMA 的 T_g 和无扰尺寸及局部链构象之间的关系。

实 验 部 分

1. 样品制备和表征

样品合成条件和表征方法详情见文献[9]。样品的立构三单元含量(全同(f_I), 杂同(f_H)和间同(f_S))分别用红外和核磁共振(NMR)方法测定。具体表征结果见表 1。

2. 玻璃化温度 T_g 的测定

实验在 Perkin-Elmer DSC-2C 型示差扫描量热计上进行。样品形状均碾成粉末状,用量 7—10mg, 升温速率为 10°C/min。测量结果见图 1。

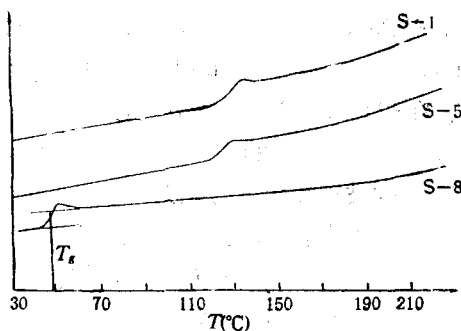


图 1 部分样品的 DSC 测量结果

3. 无扰尺寸测定

采用凝胶渗透色谱仪与粘度计联用的方法测定 PMMA 的无扰尺寸^[9]。实验温度 30°C, 样品分子量 $\bar{M}_w$ 约为 $1-6 \times 10^5$ 范围。无扰尺寸用特征比 (C_∞) 表示, 结果列在表 1 中。

表 1 不同立构规整性 PMMA 的 T_g 实验值

	立构三元组含量			$T_g(^{\circ}\text{K})$	$\Delta c_p(\text{J/gK})$	$\Delta c_p \cdot T_g$	C_{∞}^g
	f_I	f_S	f_H				
S-1	0.3	91.8	7.9	401	0.250	100.0	6.8 ± 0.4
S-2	0.5	87.5	12.0	399	0.253	101.0	7.0 ± 0.4
S-3	1.0	85.0	14.0	397	0.262	104.0	7.1 ± 0.4
S-4	2.0	79.0	19.0	394	0.270	106.0	7.4 ± 0.4
S-5	4.0	67.0	29.0	391	0.279	109.0	8.0 ± 0.6
S-6	4.0	64.0	32.0	388	0.283	110.0	8.1 ± 0.6
S-7	88.0	0.5	11.5	323	0.395	128.0	9.4 ± 0.5
S-8	92.0	0.2	7.8	322	0.404	130.0	9.4 ± 0.5
S-9	15.0	42.0	43.0	374	0.307	115.0	8.9 ± 0.6
S-10 ^d	4.0	60.0	36.0	376			
S-11 ^b	100.0	0.0	0.0	321.4			
S-12 ^c	7.0	62.0	31.0	390			
S-13 ^c	4.0	65.0	31.0	396.5			
S-14 ^a	6.0	56.0	37.0	376			
S-15 ^c	81.0	5.0	14.0	336.7			
S-16 ^c	80.0	7.0	13.0	336.2			
S-17 ^c	67.0	15.0	18.0	344.5			
S-18 ^c	57.0	24.0	19.0	350.3			
S-19 ^c	38.0	30.0	32.0	364.2			
S-20 ^c	28.0	36.0	36.0	372.0			
S-21 ^c	62.0	17.0	21.0	340.6			
S-22 ^c	0.0	94.0	6.0	398.8			
S-23 ^c	99.0	0.0	1.0	315.9			
S-24 ^a	10.0	70.0	20.0	389			
S-25 ^a	95.0	0.0	15.0	319			
S-26 ^b	62.0	18.0	20.0	334.6			
S-27 ^b	0.0	64.0	36.0	398.6			
S-28 ^b	73.0	11.0	16.0	327.3			

a. 引自文献^[7]. b. 引自文献^[1]. c. 引自文献^[2]. d.引自文献^[10]. e.按 $C_{\infty} = (K_0/\varphi)^{2/3} \cdot M_1/(2l^2)$, φ 值取 2.87×10^{23} ^[11].

结果与讨论

1. 立构规整性对 T_g 的影响

(1) 立构单元分布类型的影响 立构规整性的影响分两方面：立构单元含量和立构单元分布。根据聚合反应统计理论,对 Bernoulli 分布立构链,立构二元组(全同二元组 P_I 和间同二元组 P_S) 与立构三元组(全同 f_I , 杂同 f_H 和间同 f_S) 之间存在下述关系:

$$\left. \begin{aligned} p_I &= f_I + \frac{1}{2} f_H \\ p_I + p_S &= f_I^{1/2} + f_S^{1/2} = 1 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

表 1 列出样品的立构三元组数据按上式作图(见图 2)。样品 S-1 至 S-14 的三元

组含量符合上式,即服从 Bernoulli 分布。而 S-15 至 S-28 的立规分布是一次或高次 Markov 分布。

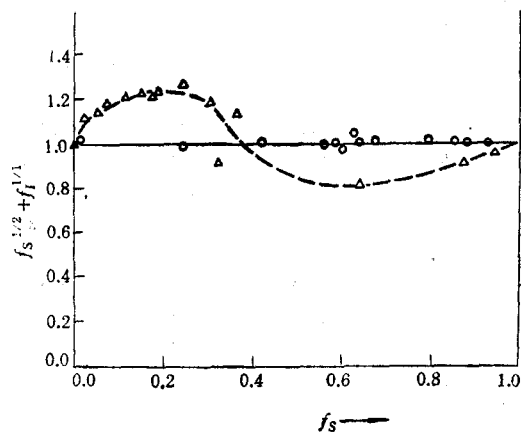


图2 样品立构单元分布类型确定,直线代表 Bernoulli 分布

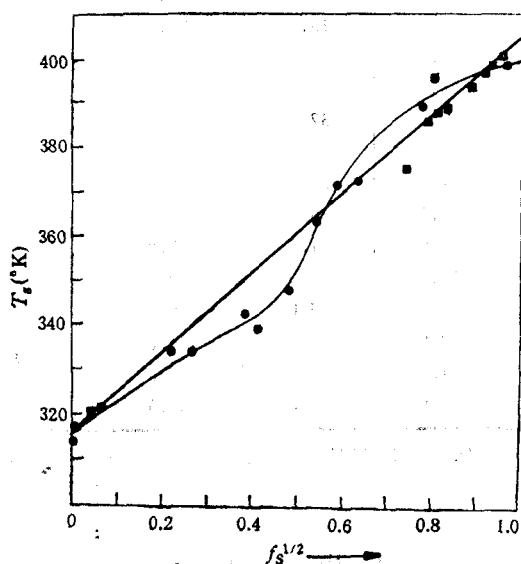


图3 T_g 和立构单元分布类型的关系, (■) 为 Bernoulli 分布型样品

样品的 T_g 和立规参数 $f_s^{1/2}$ 的关系见图3。服从 Bernoulli 分布的样品 T_g 与 $f_s^{1/2}$ 成线性关系,而非 Bernoulli 分布型样品 T_g 随 $f_s^{1/2}$ 的变化呈 S 曲线形状,也就是说,中间立规度样品的 T_g 和立规分布类型关系很大(见图3)。根据立规分布的性质可以合理地解释这种现象,非 Bernoulli 分布型样品,其立构二元组含量 p_s 可由三元组含量计算

$$p_s = f_s + \frac{1}{2}f_H \quad (2)$$

与此对应的 Bernoulli 分布的样品间同含量:

$$p'_s = f_s^{1/2} \quad (3)$$

容易验证,当样品立构单元分布是非 Bernoulli 型时,对 $f_s < \sim 0.6$ 的样品有 $p_s < p'_s$, 即间同立构二元组含量低于相应的 Bernoulli 分布样品, 故其 T_g 较低 (间同立构链 T_{gI} 高)。反之 $f_s > \sim 0.6$, 则有 $p_s > p'_s$, 即其 T_g 比 Bernoulli 分布型样品的 T_g 更大, 因而 T_g 随 $f_s^{1/2}$ 变化曲线成 S 形。

(2) 立构规整度与 T_g 的关系

立构规整性高聚物相当于由全同 (I) 和间同立构单元 (S) 组成的共聚物。共聚物 T_g 和链单元组成关系为: [5]

$$T_g = f_s \cdot T_{gS} + f_I \cdot T_{gI} + f_H \cdot T_{gH} \quad (4)$$

对立规高聚物, T_{gI} , T_{gS} 和 T_{gH} 分别为全同, 间同和杂同立构链的 T_g 。引用上式来描述 T_g 随立规度的变化需要注意两点: ① 共聚物的 T_{gS} , T_{gI} 和 T_{gH} 可以分别由均聚物和交替共聚物测定; 而立规聚合物 T_{gS} 、 T_{gI} 和 T_{gH} 则作为拟合参量而求得。② 共聚物一般是由同一聚合机理和不同单体原料比制备, 不需考虑单体单元分布类型的影响; 而立规聚合物往往是由不同聚合机理合成, 立规分布类型是不同的。众所周知, 只有在立规分布相同的条件下, 高分子物性与立规度之间存在严格对应关系。故引用关系式(4)描述高分子 T_g 和立规含量关系的前提是立构单元服从同一分布。

样品 S-1 至 S-14 的立规分布均为 Bernoulli 分布, 我们用关系式(4)处理这些样品的实验值, 求得 $T_{gI} = 319^\circ\text{K}$, $T_{gS} = 405^\circ\text{K}$, $T_{gH} = 361^\circ\text{K}$ 。(见图 4)

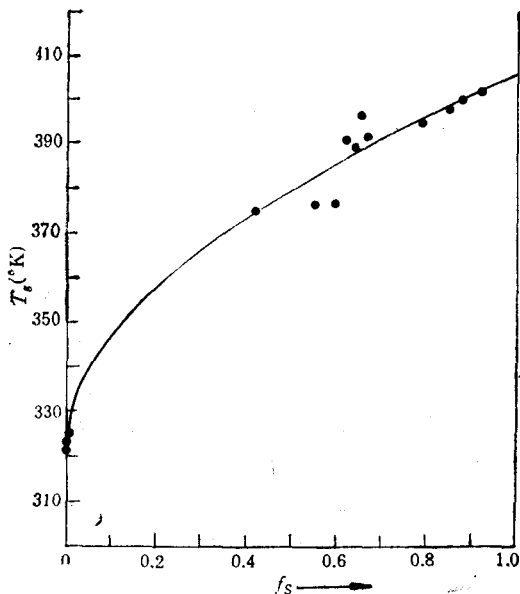


图 4 Bernoulli 分布型样品的 T_g 和立构三单元含量的关系, 实线为式(4)拟合曲线: $T_{gS} = 405$, $T_{gI} = 319$, $T_{gH} = 361^\circ\text{K}$ 。

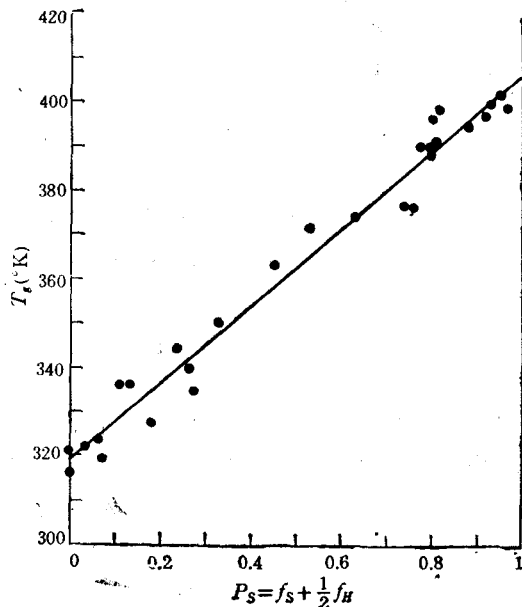


图 5 式(6)计算值和实验值比较

T_{gH} 值和无规立构样品 (S-19) 实测 T_g 值相近, 表明上述方法求出的 T_{gH} 是正确的。另一方面, 如果用式(4)来拟合具有不同立构单元分布样品时, T_{gH} 不再代表杂同立构链的玻璃化温度, 而只是一个调节参数, 其值取决于拟合数据点的范围和立构单元分

布的差异。文献中用式(4)处理实验结果^[2],得到 $T_{gH}(404^{\circ}\text{K}) > T_{gs}(397^{\circ}\text{K})$ 的不合理结果,正说明了这一点。

根据 T_{gl} 、 T_{gs} 和 T_{gH} 的拟合值,我们有

$$T_{gH} = \frac{1}{2} (T_{gl} + T_{gs}) \quad (5)$$

由式(5)和式(4)知:

$$T_g = 319 \cdot p_l + 405 \cdot p_s \quad (6)$$

由于上式不依赖具体的立构分布类型、因此可以作为描述立构规整性与 T_g 之间关系的近似公式,尤其是不知样品立构单元分布类型时。图 5 给出式(6)和表 1 中全部样品的实验值比较。虽然样品分布类型不一,仍可用式(6)描述。

2. T_g 和无扰尺寸的关系

小角中子散射 (SANS) 和广角 X-射线衍射^{[12][13]} 结果表明不同立规的 PMMA 在无定形态的链构象与在 θ 溶剂中相同,因此立规 PMMA 的 T_g 值和其无扰尺寸有着直接关系。根据前文推导的理论关系式^[8]:

$$\left. \begin{aligned} T_g &= A \cdot \sigma^2(T_g) = \frac{A}{2} \cdot C_{\infty}(T_g) \\ A &= 70.42 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

式中 $C_{\infty}(T_g)$ 是玻璃化温度时的特征比,其值可以根据下式计算:

$$C_{\infty}(T_g) = C_{\infty}(T) \cdot \exp[\beta(T_g - T)] \quad (8)$$

$\beta = \frac{d \ln C_{\infty}}{dT}$, 其值和 PMMA 链立构规整性有关。我们假定 β 和立规度之间存在下述加和关系:

$$\beta = \beta_l \cdot p_l + \beta_s \cdot p_s \quad (9)$$

式中 β_l 和 β_s 分别为全同立构和间同立构 PMMA 的无扰尺寸温度系数。根据式(7),(8)和(9)知:

$$f = \left\{ \ln \left[\frac{2 \cdot T_g}{A \cdot \sigma^2(T)} \right] \right\} / (T_g - T) = \beta_l + (\beta_s - \beta_l) \cdot p_s \quad (10)$$

表 1 中数据按 $f-p_s$ 作图,结果见图 6,由此求得 $\beta_l = -2.0 \times 10^{-3}$ 和 $\beta_s = 5.3 \times 10^{-3}$ 。构象理论计算结果表明: 当全同 PMMA 处于局部螺旋择优构象时, $\beta_l = -1.5 \times 10^{-3}$ ^[14]。实验测定 $\beta_l = -2.3 \times 10^{-3}$, 和我们利用 T_g 和无扰尺寸关系求得的 β_l 值基本吻合。对间同 PMMA, 文献报道的 β_s 值范围在 $1.2-4.0 \times 10^{-3}$ 之间^{[11][15]}, 造成这种分散性的原因除实验误差外,不同作者所用样品的间同立构含量不同,实际上用的是间同含量占主要的样品而非完全间同立构的样品,因此实验值 β_s 相对要小。另一方面理论计算 β_s 值在 $3.0-6.0 \times 10^{-3}$ 范围^[14], ($E_a = 0.6 \sim 1.0$, $E_p = -1.0 \text{ kcal/mol}$) 考虑到实验误差和理论计算含有的近似假定,我们得到的 β_s 值和理论值是相符的。

我们根据 PMMA 本体链柔性参数 T_g 和溶液链柔性参数 C_{∞} 之间的关系求得了合理的 β_l 和 β_s 值,这就进一步从另一个侧面证实了 PMMA 在本体中和溶液中具有相同的无扰链构象。由于不同立构链具有不同的择优链构象,从而导致它们 T_g 值的差别。全同 PMMA 链的择优链构象为局部螺旋^[14],而这种局部螺旋构象是不稳定的(即构象能差 ϵ 较小),温度升高则被破坏,表现出负的 β_l 值,分子链随温度升高而变得更柔曲,故有较

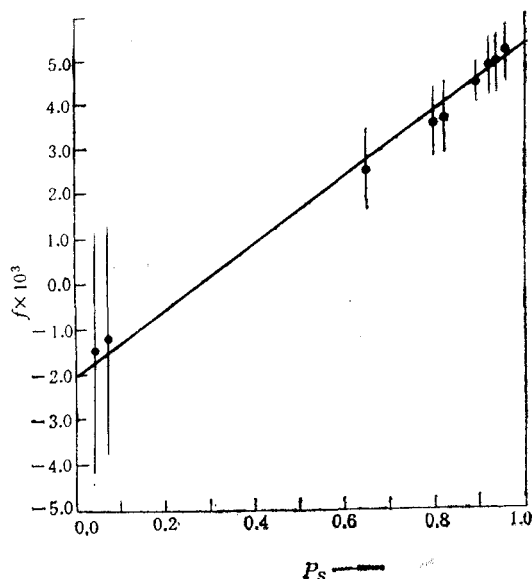


图6 PMMA 的实验数据按式(10)作图

低的 T_g 。间同 PMMA 链的择优链构象是近平面弯曲链构象^[16], 其 β_s 值是一个较大的正数。由此导致间同链随温度增加 ($T < T_g$) 变得更加刚硬, 且不利于形成链紧密堆砌, 前者使间同链有较高的 T_g , 后者使间同链难于结晶。

严格讲, β 本身也是随温度变化的。无规 PMMA (间同立构占主要) 的 β 值在 T_g 附近变为一负值^[11]。根据关系式^[8]:

$$A^{-1} = \frac{R \cdot V_0 \cdot \beta'(T_g)}{\Delta c_p} = 1.42 \times 10^{-2} \quad (11)$$

R 是理想气体常数, V_0 是摩尔单体链节体积, Δc_p 是 T_g 处恒压热容的变化值,

$$\beta'(T_g) = \left. \frac{d \ln \left(\frac{1}{\sigma^2} \right)}{dT} \right|_{T=T_g} = - \left. \frac{d \ln C_\infty}{dT} \right|_{T=T_g} = -\beta(T_g).$$

根据实验得到 Δc_p 值可计算 $\beta(T_g)$, 结果列于表 2。

表2 立规 PMMA 的 $\beta(T_g)$ 值

样品	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9
$\beta(T_g) \times 10^3$	-0.5	-0.51	-0.53	-0.54	-0.56	-0.57	-0.79	-0.81	-0.61

文献^[17]根据 T_g 随外压变化的实验数据估算出无规 PMMA 的 $\beta(T_g) = -0.67 \times 10^3$ 和 S-9 的 $\beta(T_g)$ 计算值非常吻合。构象统计理论计算结果表明^[14]: 在相同的构象能参数时, 全同 PMMA 链局部螺旋构象 ($\varphi_i = 10^\circ$, $\varphi_{i+1} = -15^\circ$) 转变为更松散链构象 ($\varphi_i = -5^\circ$, $\varphi_{i+1} = -5^\circ$) 后, 其 C_∞ 下降, 对应的 $\beta_i = -0.9 \times 10^{-3}$, 和我们计算出的全同样品 S-8 的 $\beta(T_g)$ 相符。这就说明, 在 T_g 时全同 PMMA 链处于一种松散的链构象, 故 T_g 比较低。

参 考 文 献

- [1] Thompon, E. V., *J. Polym. Sci.*, **1966**, A-2, 199.
- [2] Biro, J., Larina, T., Trekoval, J. and Pouchly, J., *Colloid Polym. Sci.*, **1982**, 260, 27.
- [3] Karasz, F. E. and Macknight, W. T., *Macromolecules*, **1968**, 1, 573.
- [4] Uematsu, I., Honda, K. and Koiwa, Y., *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan*, **1966**, 8, 11.
- [5] Barton, J. M., *J. Polym. Sci.*, **1970**, C-30, 573.
- [6] O'Reilly, J. M., Mösher, R. A., *Macromolecules*, **1981**, 14, 602.
- [7] O'Reilly, J. M., Bair, H. E., Karasz, F. E., *Macromolecules*, **1982**, 15, 1083.
- [8] 卢新亚, 姜炳政, 高分子学报, **1990**(4), 434.
- [9] 卢新亚, 姜炳政, 高分子学报, **1989**, 1, 25.
- [10] Malhotra, B. D., Richard, A. P., *Macromolecules*, **1983**, 16, 1175.
- [11] Sakurada, I., Nakajima, A., Yoshizaki, O., Nakamae, K., *Kolloid Z.*, **1962**, 186, 41.
- [12] O'Reilly, J. M., Teegarden, D. M., Wignall, G. D., *Macromolecules*, **1985**, 18, 2747.
- [13] Windle, A. H., *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, 57, 1827.
- [14] Sundararajan, P. R., *Macromolecules*, **1986**, 19, 415.
- [15] Jenkins, R., Porter, R. S., *Adv. Polym. Sci.*, **1980**, 36, 1.
- [16] Vacatello, M., Flory, P. J., *Macromolecules*, **1986**, 19, 405.
- [17] Bianchi, U., *J. Phys. Chem.*, **1965**, 69, 1497.

RELATIONSHIP BETWEEN GLASS TRANSITION TEMPERATURE AND MOLECULAR PARAMETERS OF POLYMERS

III. Dependence of T_g of poly (methyl methacrylates) on their tacticities and conformations

LU Xinya and JIANG Bingzheng

(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

ABSTRACT

The glass transition temperature (T_g) and unperturbed dimensions of PMMAs with Bernoulli distribution of stereoregular diads were measured. It was found that T_g of PMMA depends not only on their tacticity but also on the distribution type of the diads. Therefore, the linearized equation representing the dependence of T_g on the content of iso-, syndio- and heterotriads can only be used for the PMMA with the same type of stereodiads distribution.

The theoretical relationship proposed in our previous paper was applied to analyse the data of T_g and unperturbed dimension for PMMAs having various tacticities. The temperature coefficients, $\text{dln}\sigma^2/\text{dT}$, calculated by this method show a good agreement with the experimental ones.

Key words Poly (methyl methacrylate), Stereoregularity, Glass transition temperature, Conformation, Unperturbed dimension