

高聚物玻璃化转变温度和分子参数的关系

II. 分子量对玻璃化转变温度的影响

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

根据前文^[1]提出的理论模型, 本文推导出下述表征高聚物数均分子量 (M_n) 与玻璃化转变温度 T_g 关系的理论公式:

$$T_g = T_g^\infty - K_g/M_n$$

$$K_g = T_g^\infty \cdot \sigma^2(T_g) \cdot M_u$$

十几种高聚物的 K_g 理论计算值能较好地与实验值吻合。应用理论关系式具体计算了聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚二甲基硅氧烷和聚 α -甲基苯乙烯的 T_g 随分子量的变化, 其结果是令人满意的。

关键词 玻璃化温度, 分子量, 链刚性因子。

高聚物玻璃化转变温度 (T_g) 对分子量 (M_n) 的依赖关系研究, 是检验 T_g 理论模型的一个重要方面。Fox 和 Flory^[2] 基于自由体积概念, 提出了下述经验关系式:

$$T_g = T_g^\infty - K_g/M_n \quad (1)$$

对给定的高聚物, K_g 是一实验常数。不少作者都曾试图从理论上阐明 K_g 和分子结构的关系^[3,4,5], 但符合实验结果的定量关系式未见文献报道。

最近, Greenberg 和 Kusy^[6,7] 采用 Gibbs-Di Marzio 理论模型, 具体计算聚苯乙烯 (PS) 等几种高聚物的 T_g 随分子量的变化。这种方法计算过程比较复杂, 而且计算参数选择有一定人为因素。因此直接能预测 T_g 和分子量关系的理论方法仍有待进一步研究。前文^[1]我们提出了一个关联 T_g 和分子参数的理论公式, 并正确预测了链柔性对 T_g 的影响。本文拟应用该理论公式来处理分子量对 T_g 的影响, 讨论 K_g 和分子结构的内在联系, 从而进一步检验该理论公式的正确与否。

一、理论部分

根据前文^[1]导出的关系式:

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

R 是理想气体常数, V_0 和 $\overline{DP}$ 分别是高聚物单体链节摩尔体积和聚合度, β 是高聚物在

* 本工作受到中国科学院重大项目基金和国家自然科学基金的支持; 本刊 1989 年 1 月 20 日收到。

T_g 处无扰尺寸温度系数 $\left(\beta = -\frac{d \ln(\bar{h}_0^2)}{dT} \Big|_{T=T_g}\right)$, C 是和晶格配位数有关的常数, $\sigma^2(T_g)$

为 T_g 时链刚性因子.

对应 $\overline{DP} \rightarrow \infty$ 时的 T_g^∞ 为:

$$\frac{1}{T_g^\infty} = \frac{R \cdot V_0 \beta}{\Delta C_p} \cdot \frac{C}{\sigma^2(T_g)} \quad (3)$$

由(2)和(3)我们得到 T_g 随分子量或聚合度变化的关系式:

$$\frac{T_g}{T_g^\infty} = \frac{\overline{DP}}{\overline{DP} + K'}; \quad K' = \frac{R \cdot V_0 \cdot \beta}{\Delta C_p} \cdot T_g^\infty \quad (4)$$

或

$$\frac{T_g}{T_g^\infty} = \frac{M_n}{M_n + K''}; \quad K'' = M_n \cdot K' \quad (5)$$

式中 M_n 是链节分子量, 烯类高聚物 $C = 1.0$. (4) 和 (5) 式中的分子参数都是可由独立实验方法直接测定的, 因此可以方便地用来预测高聚物 T_g 随分子量变化的情况.

对高聚物来讲, 一般有 $\overline{DP} \gg \sigma^2(T_g)$, 故上面的关系式可以简化成 Fox-Flory 的形式:

$$T_g = T_g^\infty - K_g^*/\overline{DP}; \quad K_g^* = T_g^\infty \cdot \sigma^2(T_g) \quad (6)$$

和

$$T_g = T_g^\infty - K_g/M_n; \quad K_g = T_g^\infty \sigma^2(T_g) M_n \quad (7)$$

上述关系式明确地表征了 K_g 和高聚物分子参数之间的联系.

二、结果与讨论

许多实验结果表明: 只有当数均分子量 M_n 大于 10^4 时, K_g 才趋近于一常数. 在此场合下, 公式(7)可以用来直接计算 K_g 值. 表 1 中列出了十几种高聚物的 K_g 实验值和按公式(7)的计算值. 计算值和实验值的吻合程度是令人满意的, 因此说明公式(7)合理地关联了 K_g 和聚合物分子参数之间内在联系. 聚合物无定形固态性质 T_g^∞ , K_g 和溶液性质 $\sigma^2(T_g)$ 的相互关联反映了聚合物在这两种状态下, 链构象实际上是相同的.

另一方面, K_g 还可以写成

$$K_g = A \cdot (T_g^\infty)^2 \cdot M_n; \quad A = \frac{R \cdot V_0 \cdot \beta}{\Delta C_p} \quad (8)$$

前文已证实 A 为一常数^[1]. 虽然目前还不能知道 M_n 和 T_g^∞ 之间准确的关系, 但实验结果表明, 大致有 $M_n \propto (T_g^\infty)^\varepsilon$; $0 \leq \varepsilon \leq 1$. 因此按(8)式, $K_g \propto (T_g^\infty)^{2+\varepsilon}$, 这和实验上发现的标度关系^[3]相符.

由于 M_n 和 T_g^∞ 之间关系的不确定性, 故研究 K_g^* 和分子参数的关系更为合适, 即

$$K_g^* = K_g/M_n = A \cdot (T_g^\infty)^2 \quad (9)$$

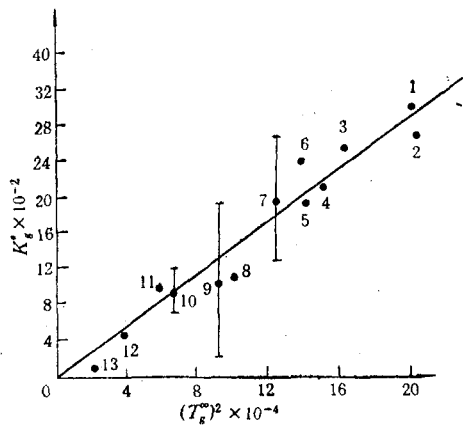
上式预测, K_g^* 对 $(T_g^\infty)^2$ 作图是一条经过坐标原点的直线. 图 1 是表 1 中实验数据作图结果, 显然理论和实验结果能很好吻合, 由此求得 $A = 1.42 \times 10^{-2}$.

表 1 K_g 计算值和实验值^[10]

	聚 合 物	$(T_g^\circ\text{K})$	$\sigma^2(T_g)$	M_n	$K_g \times 10^{-4}$		
					实 验 值	计算值 ^a	计算值 ^b
1	无规聚 α -甲基苯乙烯	446	6.66	118.2	36.0	35.1	33.4
2	间同聚 α -甲基苯乙烯	453	6.66	118.2	31.0 ^[12]	35.6	34.4
3	间同聚甲基丙烯酸甲酯	405	6.00	100.1	25.6 ^c	24.3	23.3
4	无规聚甲基丙烯酸甲酯	388	5.29	100.1	21.0	20.7	21.4
5	聚苯乙烯	373	5.34	104.1	20.0	20.7	20.6
6	聚丙烯腈	369	5.29	53.1	12.8 ^d	10.4	10.3
7	聚氯乙烯	351	4.84	62.5	8.0(16.5)	10.6	10.9
8	全同聚甲基丙烯酸甲酯	318	4.62	100.1	11.0	14.7	14.4
9	聚乙酸乙烯酯	305	4.41	86.1	16.4(1.4)	11.6	11.4
10	聚丙烯	266	3.84	42.1	5.0(2.8)	4.2	4.2
11	聚异丁烯	243	3.35	56.1	6.4	5.1	4.7
12	聚二甲基硅氧烷	150	1.20	74.1	0.6	1.3	
13	聚氧化丙烯	198	2.62	58.1	2.5	3.0	

a. 按公式(7)计算, b. 按公式(8)计算, c. 根据文献[11]数据 ($M_n > 2 \times 10^4$) 计算, d. 按文献[12]数据计算,文献报道的 K_g 值还有: 4.0×10^4 ^[13], 20×10^4 ^[13] 和 28×10^4 ^[14]. e. $\sigma^2(T_g)$ 数据来源见文献 [1].

如前所述, A 值也可以直接从其它分子参数来计算。但从目前文献发表的实验数据



图一 $K_g^*-(T_g^0)^2$ 作图(图中序号与表 1 相同)

看,除聚苯乙烯等少数几种聚合物外,大多数聚合物的 ΔC_p 实验值可靠性都比较差,而 β 的实验值的报道就更少。因此我们仅根据聚苯乙烯等几种常见高聚物的实验数据估算 A 值,计算结果见表 2。显然计算值和前述线性回归得到的 A 值相符合。前文^[1]中我们曾根据 $\frac{1}{T_g^\infty} \sim \frac{1}{\sigma^2(T_g)}$ 回归,求得 $A=1.43 \times 10^{-2}$ 。三种不同的途径得到相同的 A 值,这就比较充分地证明了理论关系 (2) 的合理性。

另一方面,由于公式(7)是公式 (5) 在分子量比较大时的简化形式,因而描述分子量比较低的范围时的 T_g 随分子量变化的情况,应用公式(5)更为合理。高聚物链构象统计

表 2 A 的计算值

聚 合 物	$\Delta C_p (\text{J/mol} \cdot \text{K})$	$\beta \times 10^4 \text{K}^{-1}$	$V_0 (\text{cm}^3/\text{mol})$	$A \times 10^2$
聚苯乙烯	26.8 ^[5]	4.5 ^[17]	99.1	1.38
聚甲基丙烯酸甲酯	34.1 ^[7]	6.7 ^[17]	85.5	1.40
聚丙烯	20.1 ^[18] (14.7)*	6.0 ^[17]	49.5	1.23(1.68)

* 对应 $T_g = 299^\circ\text{K}$ 的 ΔC_p , $\Delta C_p = C_p^l(299) - C_p^s(299)$

研究结果表明^[16], 当链节数 $n > 30-40$ 时, 链构象统计平均参数 σ_n^2 和 $n \rightarrow \infty$ 时的 σ_∞^2 几乎相等, 因此可以认为 σ^2 值不再随 n 变化. 这就意味公式 (5) 适用范围约为 $\overline{DP} > 30-40$.

图 2 给出了聚二甲基硅氧烷 (PDMS), 聚氯乙烯 (PVC), 聚苯乙烯 (PS) 和聚 α -甲基苯乙烯 (P α MS) 的理论计算曲线(公式(4))和实验结果的比较. 当 $\overline{DP} > 40$, 理论曲线和实验数据点能很好地吻合. 而当 $\overline{DP}$ 更小时, 则需要考虑刚性因子 σ_n^2 随 $\overline{DP}$ 的变化^[16], 关于这一点我们可以从蠕虫链模型来考虑. 均方回转半径可表示为:

$$\langle S^2 \rangle / nl^2 = (\langle S^2 \rangle / nl^2)_\infty \cdot \{1 - 3(a/L_c) + 6(a/L_c)^2 - 6(a/L_c)^3 [1 - \exp(-L_c/a)]\} \quad (10)$$

或

$$\sigma_n^2 = \sigma_\infty^2 \cdot \{1 - 3(a/L_c) + 6(a/L_c)^2 - 6(a/L_c)^3 [1 - \exp(-L_c/a)]\} \quad (11)$$

式中 L_c 和 a 分别是链的外形长度和持久长度. 对乙烯类高聚物链, 有

$$\frac{a}{L_c} = \frac{\sigma_\infty^2}{2 \cdot DP (\sin \theta / 2)^2} \quad (12)$$

其中 θ 是键角. 一般可取 $\theta = 110^\circ$, 则

$$y = \frac{a}{L_c} = \frac{0.75 \cdot \sigma_\infty^2}{\overline{DP}} \quad (13)$$

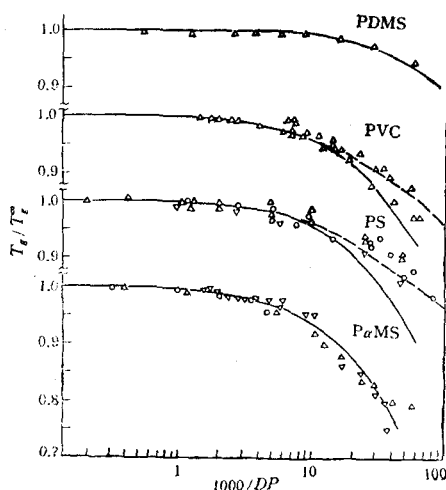


图 2 按公式(4)计算曲线与实验数据比较:
①PDMS^[19], ②PVC^[20], ③PS(Δ)^[21], (∇)^[22], ($\bullet$)^[23], ($\circ$)^[24], ④P α MS (∇)^[25] (Δ)^[23]

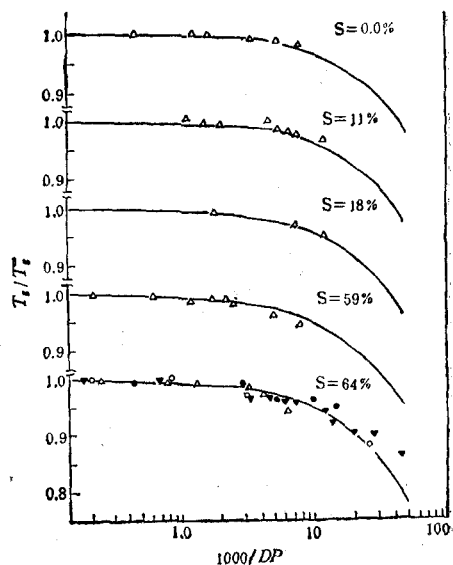


图 3 不同立构规整性 PMMA 的 T_g 随分子量 (或聚合度) 的变化. S, I 和 H 表示间同, 全同和杂同三单元组的含量. 曲线按式(4)计算, 实验数据: (Δ)^[11], (∇)^[26], ($\bullet$)^[27] 和 ($\circ$)^[28].

和

$$\begin{aligned}\sigma_n^2 &= \sigma_\infty^2 \cdot [1 - 3y + 6y^2 - 6y^3(1 - e^{-1/y})] \\ &= \sigma_\infty^2 \cdot f(y)\end{aligned}\quad (14)$$

上式代入(4)式:

$$\frac{T_g}{T_g^\infty} = \frac{\overline{DP}}{\overline{DP} + \sigma_\infty^2(T_g) \cdot f(y)} \quad (15)$$

图2中虚线部分是按公式(15)计算结果。显然,在 $\overline{DP}$ 很小时,理论预测仍然与实验结果相吻合。而当 $\overline{DP} \geq 100$,式(15)和式(4)几乎没有差别,因此就高聚物而言,公式(4)可以方便地用来描述聚合度对 T_g 的影响。

图3是几种不同立构规整性PMMA的理论曲线比较。考虑了立构规整性对 T_g^∞ 的影响后,公式(4)仍能很好地定量描述不同立构PMMA的 T_g 随聚合度的变化。

参 考 文 献

- [1] 卢新亚、姜炳政,高分子学报,1990(4),434.
- [2] Fox, T. C. and Flory, P. J., *J. Appl. Phys.*, 1950, 21, 581.
- [3] Fox, T. C. and Loschek, S., *J. Polym. Sci.*, 1955, 15, 375.
- [4] Stannicki, S. J., Gillham, J. K. and Boyer, R. F. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, 20, 1245.
- [5] Somcynsky, T. and Patterson, D., *J. Polym. sci.*, 1962, 62, 151.
- [6] Greenberg, A. R. and Kusy, R. P., *Polymer*, 1984, 25, 927.
- [7] Havlicek, I. and Nicolais, L., *Polymer*, 1986, 27, 921.
- [8] Breuer, H. and Rehage, G., *Kolloid Z. und Z. Polymer*, 1967, 216/217, 159.
- [9] Van Krevelen. 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,1981,p81,p61.
- [10] Cowie, J. M. G., *Eur. Polym. J.*, 1973, 9, 1041.
- [11] Thompson, E. V., *J. Polym. Sci.*, 1966, A-2, 199.
- [12] Beevers, R. B. and White, E. F. T., *Trans. Faraday Soc.*, 1960, 56, 1529.
- [13] Keayne, J. T. and Eberlin, E. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1960, 3, 47.
- [14] Beevers, R. B., *J. Polym. Sci.*, 1962, A-2, 5257.
- [15] Malhotra, S. L., Minh, L. and Blanchard, L. P., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1978, A-12, 167.
- [16] 吴大诚,高分子构象统计理论导引,四川教育出版社,1985,p175.
- [17] Bianchi, U., *J. Phys. Chem.*, 1965, 69, 1497.
- [18] O'Reilly, J. M., *J. Appl. Phys.*, 1977, 48, 4043.
- [19] Cowie, T. M. G. and McEwen, *Polymer*, 1973, 14, 423.
- [20] Pezzin, G., Zilio, F. and Sanmartin, P., *Eur. Polym. J.*, 1970, 6, 1053.
- [21] Rudin, A. and Burgin, D. *Polymer*, 1975, 16, 291.
- [22] Glandt, C. A., Toh, H. K., Gillman, J. K. and Bover, R. F., *Polym. Prepr.*, 1975, 16, 126.
- [23] Fox, T. G. and Flory, P. J., *J. Polym. Sci.*, 1954, 14, 315.
- [24] Richardson, M. J. and Savill, N. G., *Polymer*, 1977, 18, 3.
- [25] Cowie, J. M. G. and Toporowski, P. M. *Eur. Polym. J.*, 1968, 4, 631.
- [26] Kusv, R. P., Katz, M. J. and Turner, D. T., *Thermochimica Acta*, 1978, 26, 415.
- [27] Kim, S. L., Skibo, M., Manson, J. A. and Hertzberg, R. W., *Polym. Eng. Sci.*, 1977, 17.
- [28] Kusv, R. P., Simmons, W. F. and Greenberd, A. R., *Polymer*, 1981, 22, 268.

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

II. Effect of molecular weight on T_g

LU Xinya and JIANG Bingzheng

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

ABSTRACT

The theoretical dependency of the glass transition temperature (T_g) on the degree of polymerization DP is deduced from the theory of the glass transition proposed in the previous paper:

$$T_g/T_g^\infty = \overline{DP}/[\overline{DP} + \sigma^2(T_g)]$$

The theory agrees well with the experimental data taken from the literature for polystyrene, poly (vinyl chloride), poly (α -methyl styrene), poly (dimethyl siloxane) and poly (methyl methacrylate) with various tacticities. The theory leads directly to the relationship between the parameter K_g of the equation ($T_g = T_g^\infty - K_g/M_n$) and the molecular parameters. The agreement between the theoretical predictions and experimental measurements of K_g has been found to be satisfactory for a number of polymers.

Key words Glass temperature, Molecular weight, Stiffness factor