

聚氯乙烯-马来酸二乙酯分子量与特性粘数关系的研究*

郑昌仁 潘洪庆 林声和 钱均 段勤

(南京化工学院化学工程系,南京)

氯乙烯-马来酸二乙酯共聚树脂(氯-马树脂)是一种聚氯乙烯改性树脂。其特点为:可以用廉价的氯化石蜡代替增塑剂 DBP,而树脂仍具有好的使用性能^[1]。本工作是先将氯-马树脂样品进行重沉淀分级,取得分子量较均一的各个级场,然后用快速动态渗透压^[2-4]和静态渗透压法测定其数均分子量^[5];用光散射法测定其重均分子量;用粘度法测定其特性粘数,从而求出 Mark-Houwink 关系式 $[\eta] = KM^\alpha$ 中的 K 、 α 值和该样品在 THF 溶液中的第二维利系数 A_2 。

样品 氯-马树脂由常州树脂厂提供;其它药品均为分析纯。

分级实验^[5,6] 我们选用了 THF-甲醇体系,对氯-马树脂进行沉淀分级。分级温度控制在 $25^\circ \pm 0.01^\circ\text{C}$ 内。沉淀为白色凝胶状,取 7 个级分(见表 1)。

表 1 氯-马树脂的分级、特性粘数、数均分子量和重均分子量*

级分	级分重量 (g)	重量分数 (W_i)	累积重量 (I_i)	[η] (ml/g)	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$		$\bar{M}_w \times 10^{-4}$ Light Scattering	\bar{M}_w/\bar{M}_n
					Dynamic	Static		
1	1.6523	0.157	0.922	97.681	16.50	19.44	35.50	1.99
2	2.5417	0.241	0.723	99.918	19.40	21.64		
3	0.9464	0.090	0.558	97.402	12.40			
4	1.4316	0.136	0.445	88.585	11.43	10.70	17.80	2.12
5	1.4721	0.140	0.308	67.270	8.39	7.93		
6	1.2004	0.114	0.181	50.926				
7	1.3068	0.124	0.062	25.813	2.76	2.56		

* 样品重量: 10.7940g; 分级损失: 2.25% 已除去。

渗透压的测定 一是用改良的 Bruss 小体积渗透计,用外推流速为零的快速动态渗透压法测定^[2,3]。一是使用经改良的 Zimm-Meyerson 型玻璃渗透计进行渗透平衡法测定^[5]。实验温度为 $30^\circ \pm 0.01^\circ\text{C}$,溶剂为 THF。半透膜是天津造纸四厂生产的再生纤维素玻璃纸,先在 20% 乙醇水溶液中浸泡 20—30 天,再用按无水乙醇、无水乙醇-DMF (1:1) 和 DMF 的顺序进行置换,且各浸泡 5h 以上,最后用 DMF 置换两次,存放在 DMF 中。使用时用 DMF-THF(1:1) 置换 5—7 h 后再用 THF 置换两次^[3]。

用测高仪和秒表测出液面上升或下降 1mm 距离所需的时间。再测出溶液与溶剂两液面之间的高差 Δh ,用下式计算流速:

* 曾在中国化学会第二届溶液化学、化学热力学、热化学及热分析学术论文报告会上宣读 1984 年,武汉;1984 年 7 月 8 日收到。

$$\frac{dv}{dt} = 60\pi r^3 h / t \quad (\text{ml/min}) \quad (1)$$

式中 r 为毛细管半径; t 为毛细管液面作定距离移动的时间; h 为计时距离, 通常为 0.1cm. 以测量液面与参比液面的高差 Δh 与 dv/dt 作图, 如图 1 所示. Δh_0 与溶液密度 ρ 的积即是渗透压 π 值, $\pi = \Delta h_0 \cdot \rho$. 一般可由预先测出的密度~浓度曲线查出各浓度的密度值(列于表 2)

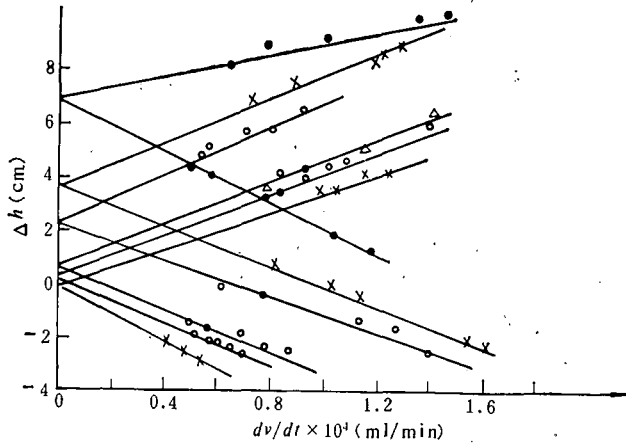


图 1 级分 I-1 流速外推图

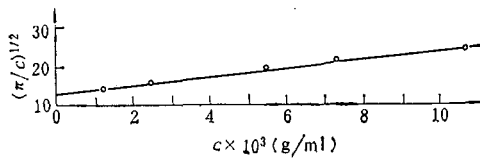


图 2 级分 I-1 的 $(\pi/c)^{1/2} \sim C$ 图

表 2 级分 I 的浓度、密度和渗透压 π

序号	$C(\text{g/ml})$	$\rho(\text{g/cm}^3)$	ρ/C	$\Delta h_0(\text{cm})$	π/c	$(\pi/c)^{1/2}$
1	0.001221	0.87928	720.1	0.27	194.4	13.94
2	0.002442	0.87975	360.3	0.62	223.4	14.95
3	0.005495	0.88100	160.3	2.32	368.7	19.20
4	0.007325	0.88172	120.4	3.70	445.5	21.11
5	0.01099	0.88319	80.36	6.90	554.5	23.55

将各样品配成 5 个浓度, 得 5 个 π 值, 再由 $(\pi/C)_{c \rightarrow 0}^{1/2} \sim C$ 作图(见图 2), 然后由公式:

$$[(\pi/C)_{c \rightarrow 0}^{1/2}]^2 = RT/\bar{M}_n \quad (2)$$

求得 \bar{M}_n (见表 1)

第二维利系数 A_2 的求取^[11] 按照方程:

$$(\pi/C)^{1/2} = (RT/\bar{M}_n)^{1/2} + \frac{1}{2} A_2 (\bar{M}_n RT)^{1/2} \cdot C \quad (3)$$

则 $A_2 = 2 \times (\bar{M}_n RT)^{-1/2} \times \text{斜率}$ 。各级分的 A_2 值见表 3。

表 3 各级分的 A_2 值

级 分	一	二	三	四	五	六	七
$A_2 \times 10^3$	1.09	1.02	1.73	1.95	2.01	—	3.56

特性粘数的测定 使用 ID-4-0.7mm Ubbelohd 稀释粘度计,按逐步稀释法测 5 个不同浓度流出时间。流出时间用 1/10 秒表测定,恒温 $30^\circ \pm 0.01^\circ\text{C}$, 溶剂为环己酮。

按照 Huggins 方程和 Kraemer 方程及外推法计算特性粘数

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K'[\eta]^2 C \quad (4)$$

$$\ln \eta_r/C = [\eta] - \beta[\eta]^2 C \quad (5)$$

所得数据见表 1。

光散射的测定^{[5,6]*} 采用日本岛津 PG-21 型光散射仪,以 THF 为溶剂。在室温 24°C 下,用波长为 $546\mu\text{m}$ 的光测量从 0° 、 45° 、 90° 和 135° 散射角下 5 个浓度的散射光强。第 5 级分试样在 THF 中的 dn/dc 为 $0.100(\text{ml/g})$, $K = 7.296 \times 10^{-8}$, $(Kc/R_{90})_{c \rightarrow 0} = 0.7 \times 10^{-5}$, $Z = 1.35$, $1/P(\theta) = 1.25$, 计算重均分子量用 Debye 公式:

$$K_c/R_\theta = 1/\bar{M}_w + 2A_2C/RT + 3A_2C^2/RT \dots \quad (6)$$

得到 \bar{M}_w 列于表 1。

凝胶色谱分析 使用天津分析仪器厂 SN-01A 型凝胶渗透色谱仪,淋洗液为四氢呋喃,采用硅胶作色谱柱填料,所得谱图近似正规分布。

1. 特性粘数与分子量的关系

Mark-Houwink 特性粘数与分子量的关系式,应由 $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1.25$ 的窄分布试样订定,若采用较宽分布的试样时,且又使用数均分子量来确定 $[\eta] \sim M$ 关系式,那就会产生较大的误差,这是由于该式中的 K 强烈地依赖于分子量分布的缘故。但是对 α 却无影响,因此对 K 值进行多分散性的改正是很必要的。为此,我们先在双对数坐标纸上,以各级分的 $[\eta]$ 对 \bar{M}_n 作图,如图 3 所示,从所得到的直线上求出其斜率和截距得:

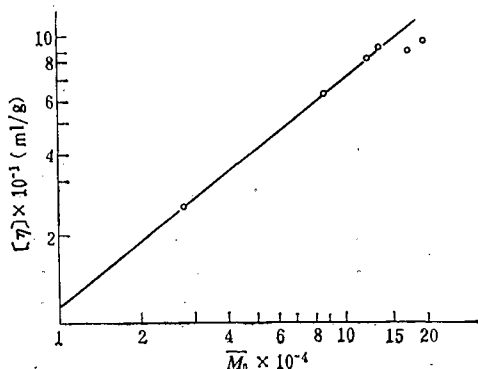


图 3 $[\eta] \sim \bar{M}_n$ 双对数坐标图

$$K_n = 3.50 \times 10^{-3} \quad \alpha = 0.87$$

$$[\eta] = 3.50 \times 10^{-3} M^{0.87} \quad (7)$$

按文献[7]

* 光散射的数据系请无锡化工研究所测定。

$$K_n = K \left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \right)^{(\alpha^2 + \alpha)/2} \quad (8)$$

这里 K 为单分散性的 $[\eta] \sim M$ 关系式 $[\eta] = KM^\alpha$ 中的常数, K_n 为 $[\eta] = K_n M_n^\alpha$ 式中的常数令多分散性改正因子

$$q_n = \left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \right)^{(\alpha^2 + \alpha)/2} \quad (9)$$

取各级分 \bar{M}_w/\bar{M}_n 平均值为 2, 对 (9) 式中的 K_n 进行了多分散性改正。结果见表 4。这样得到单分散的氯-马树脂在环己酮溶剂中 30°C 下的特性粘数与分子量的关系式为:

$$[\eta] = 1.99 \times 10^{-3} M^{0.87} \quad (10)$$

表 4 多分散性改正表

\bar{M}_w/\bar{M}_n	α	q_n	$K_n \times 10^3$	$K \times 10^3$
2	0.87	1.757	3.50	1.99

2. 关于 K 、 α 的可靠性问题

本工作数均分子量 \bar{M}_n 由动态渗透压法测定为主, 静态法作为比较, 两者的数据比较接近。静态法因平衡时间长, 测出的渗透压要小所以使得到的分子量就变大了^[4]。关于动态渗透压和静态渗透压法测定高聚物分子量存在差异这一问题国外文献已有报道。如表 5 所示

动态和静态渗透压法测得的 \bar{M}_n 均较由光散射法测得的 \bar{M}_w 为小, 这与 $\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_z$ 的结论是相一致的。

表 5 Polystyrene 样品的分子量

级 分		一	二	三	四	五	六
W_i		10.2	12.2	14.3	21.0	32.8	9.5
$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	Dynamic	21	25	23	46	68	125
	Static	25	26	40	42	87	—

综上所述, 从表中数据可见, 沉淀分级级第一、第二级分出现了倒分级现象, 而其它各级分均正常, 原因是^[9]开始浓度大, 以后浓度却愈来愈稀, 这对分级有好处。通常高聚物分子量愈大其临界共溶温度或混合溶剂中沉淀点的分子量依赖关系就愈小, 开始一两个级分在沉淀时要带下大量的小分子, 使第一级分 \bar{M} 减小, 出现了倒分级现象。

从分级所得的样品应是较均一的, 但实际所得级分仍存在分子量分布的问题^[8-10]。

当高分子溶液分成两相时, 其分配服从:

$$f'_x = 1/(1 + Re^{\delta x}) \quad f''_x = Re^{\delta x}/(1 + Re^{\delta x})$$

其中

$$\delta = \sqrt[3]{2}(1 - 1/\bar{x}'_n) - \sqrt[3]{2}'(1 - 1/\bar{x}''_n) + x_1[(1 - \sqrt[3]{2})^2 - (1 - \sqrt[3]{2}')^2],$$

$R = V''/V'$, x_1 为相互作用参数, x_n 为聚合度, \bar{x}'_n 和 \bar{x}''_n 分别为 x 聚合体在稀浓相中的数均值; v'_2 和 v''_2 分别为 x 聚体在稀浓相中的体积分数; f'_x 和 f''_x 分别为 x 聚体在稀浓相中的重量面分数; V' 和 V'' 分别为两相平衡时稀浓相的体积。从上式可看出, 要想达到理想沉淀分级是不可能的。

致谢 本文初稿承蒙南京大学程镡时教授、南京化工学院计其达副教授、江苏化工学院孙载坚副教授审阅; 无锡化工研究所蒋浩栋同志代测光散射数据, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 常州树脂厂、南京化工学院, 聚氯乙烯, 1975, 2, 42.
- [2] Bruss, D. B. and Stross, F. H., *Anal. Chem.*, 1960, 32, 1456.
- [3] 张俐娜、程应清、张世村、石玉琴, 塑料工业, 1979, 3, 13.
- [4] Bruss, D. B. and Stross, F. H., *J. Polym. Sci.*, 1961, 55, 381.
- [5] 钱人元, «高聚物的分子量测定», 科学出版社, 1958.
- [6] Bruno, V., Vollmert "Polymer Chemistry" 1973.
- [7] Bareiss, R. E., Polymer Handbook, 2nd. ed Brandrup, J. and Immergut, E. H., Wiley, 1975 IV-115.
- [8] 张俐娜、周光应, 高分子通讯, 1981, 4, 290.
- [9] 中国科技大学高分子物理教研室, «高聚物的结构与性能», 科学出版社, 1981.
- [10] 郑昌仁, «高聚物分子量及其分布», 化学工业出版社, 待出版
- [11] Stockmayer, W. H. and Casassa, E. F., *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, 1560.

STUDY OF THE INTRINSIC VISCOSITY MOLECULAR WEIGHT RELATIONSHIP FOR POLY (VINYL CHLORIDE DIETHYL MALEATE)

ZHENG Changren, PAN Hongqing, LIN Shenghe,

QIAN Jun and DUAN Qin

(Nanjing Institute of Chemical Technology, Nanjing)

ABSTRACT

A poly (vinyl chloride diethyl maleate) copolymer has been fractionated by repeated precipitation method. All fractions and the unfractionated sample have been characterized by viscometry, dynamic osmometry, Zimm static osmometry, light scattering and gel permeation chromatography. After correction for polydispersity, a monodispersed $[\eta] \sim M$ relationship has been obtained:

$$[\eta] = 1.99 \times 10^{-3} M^{0.87} \quad (\text{ml/g, at } 25^\circ\text{C, in cyclohexanone})$$

For the copolymer solution in THF, the second virial coefficient a_2 decreases as the molecular weight increases. The relationship is

$$A_2 = 2 \text{ slope}(\bar{M}_n RT)^{-1/2}$$