

聚对二炔苯 Mark-Houwink 方程参数 的确定及分子量与分子量分布的研究*

占肖卫 徐秀珠 杨慕杰 吕水源

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 通过多个宽分布聚对二炔苯试样的凝胶渗透色谱(GPC)和特性粘数($[\eta]$)的测定,应用普适校正原理和 Weiss 方法,确定了该聚合物在四氢呋喃溶液中 25℃ 下的 Mark-Houwink 方程参数: $K = 7.62 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0.26$. 将这一结果运用到 GPC 谱图的计算, 所得 $[\eta]$ 与用粘度法实测值比较, 所得 $\bar{M}_n$ 与用 VPO 法实测值比较, 相对误差 6% 左右. 还研究了聚合反应条件对聚对二炔苯分子量与分子量分布的影响, 发现随着聚合时间的延长和聚合温度的升高, 聚合物分子链间发生部分交联反应, 支化程度加重. 聚合过程中还可能存在着向单体的链转移反应.

关键词 聚对二炔苯, Mark-Houwink 方程参数, 分子量与分子量分布

聚对二炔苯 [Poly(*p*-diethynylbenzene), PDEB] 重复单元为 $-\text{CH}=\text{CR}-$ ($\text{R}: -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$), 具有共轭多烯结构, 在电子学和光学等领域潜在广阔的应用前景, 如可用作光敏树脂、二次电池和固体电解电容器^[1]. 近来我们还发现它具有三阶非线性光学性质、荧光性质和湿敏特性, 可望开发成一类新的湿敏传感结构材料^[2]. 准确测定聚对二炔苯的分子量与分子量分布对于研究聚合机理, 探讨进一步提高分子量的途径及研究聚合物结构与光电性能间的关系都很重要. 然而, 过去人们采用催化聚合的方法得到的 PDEB 大都不溶或分子量很低^[3], 无法进行溶液性质的研究. 1995 年, 我们用过渡金属键合炔类单体配合物催化对二炔苯聚合, 得到了溶解性好的聚合物^[4], 使溶液性质的研究成为可能. 本文用 GPC 结合特性粘数的方法订出了聚合物在 THF 中的 Mark-Houwink 方程参数, 研究了不同聚合反应条件对聚对二炔苯的分子量与分子量分布的影响.

1 基本原理

Weiss^[5]等提出, 根据 Mark-Houwink 方程:

$$[\eta]_i = KM_i^\alpha$$

和 Grubisic^[6]普适校正原理:

$$J_i = [\eta]_i M_i$$

有:

* 1997-09-29 收到, 1998-05-10 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29574177)

$$[\eta]_i = K^{1/(\alpha+1)} J_i^{\alpha/(\alpha+1)}$$

对于一个多分散性的聚合物试样,可近似地认为由几个单分散级分组成,其特性粘数 $[\eta]$ 可表示为:

$$[\eta] = \sum w_i [\eta]_i = K^{1/(\alpha+1)} \sum w_i J_i^{\alpha/(\alpha+1)} \quad (1)$$

对于两个特性粘数不同的宽分布样品 1 和 2,有:

$$[\eta]_1/[\eta]_2 = \sum w_{1i} J_{1i}^{\alpha/(\alpha+1)} / \sum w_{2i} J_{2i}^{\alpha/(\alpha+1)} \quad (2)$$

式中, w_{1i} , w_{2i} 为二样品各自 GPC 谱图中级分的重量分数, J_{1i} , J_{2i} 为各自级分的流体力学体积,可根据普适校正曲线由流出时间 t_e 求得. 当上述由 GPC 谱图计算出来的比值与实测比值的偏差

$$S = ([\eta]_{1\text{计}}/[\eta]_{2\text{计}} - [\eta]_{1\text{实}}/[\eta]_{2\text{实}})^2 \quad (3)$$

为最小时, α 值就是所需要的最优 α 值,再由(1)式可求出 K 值.

2 实验部分

2.1 聚对二炔苯的合成

单体对二炔苯 $[\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}]$, 催化剂 $[(\pi-\text{C}_p)(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH})]$ 按文献方法合成^[7,8], 溶剂吡啶用活性 Al_2O_3 浸泡过. 在 30mL 烘烤过的安瓶中加入单体和催化剂, 抽真空除氧充氮三次, 注入溶剂, 在一定温度下聚合一定时间后, 加甲醇沉淀, 再用甲醇洗涤, 室温真空干燥 24h, 得橙黄色粉末.

2.2 特性粘数 $[\eta]$ 测定

用乌氏粘度计在 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 的恒温槽中, 以 THF 为溶剂采用稀释外推测定.

2.3 GPC 分析

在 Waters 208 GPC 谱仪上用 μ -Styragel 10^4 、 10^3 、 10^2nm 系列柱子在 25°C 下以 THF 为溶剂测定. 检测器为示差折光, 窄分布聚苯乙烯标样为 Waters 公司提供.

2.4 VPO 测定

在德国的 Knauer VPO 谱仪上测定, 以 THF 为溶剂, 测试温度为 45°C , 标样为八乙酰蔗糖.

3 结果与讨论

3.1 Mark-Houwink 方程参数的确定与验证

先进行八个窄分布 PS 标样的 GPC 测定, 得普适校正曲线(图 1).

$$\lg J = 14.35 - 0.635 t_e$$

其相关系数为 0.988.

然后测定了样品的 $[\eta]$ 及 GPC 谱图, 代表性的 $\ln \eta_r(\eta_{sp})/C' \sim C'$ 曲线和 GPC 谱图分别如图 2 和 3 所示.

把三个样品两两组合, 用计算机求解出最优的 K 、 α 值, 列于表 1. 取平均值 α 为

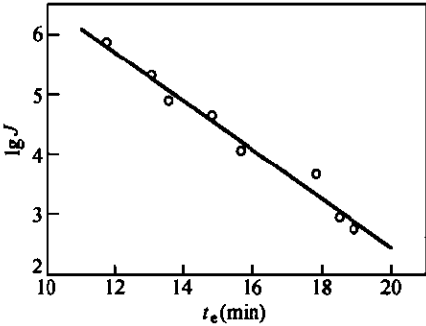


Fig. 1 Calibration curve of GPC

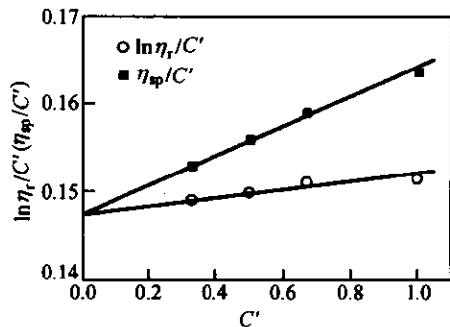


Fig. 2 Curves of C' vs. $\ln \eta_r/C'$ and η_{sp}/C' of PDEB-6

0.26, K 为 7.62×10^{-3} .

Table 1 K, α values of PDEB

Sample	3	5	3	6	5	6
$[\eta](\text{dL/g})$	0.111	0.060	0.111	0.074	0.060	0.074
α	0.026		0.026		0.027	
$K \times 10^3$	7.822		7.844		7.206	

为了考证订定结果的可靠性,用求得的 K, α 值,将以聚苯乙烯为标样所得的校正曲线换算成聚对二炔苯的校正曲线,用 GPC 法测出的各样品的数均分子量 $\bar{M}_{nG}$ 和特性粘数 $[\eta]_G$ 与 VPO 法测定的数均分子量 $\bar{M}_{nV}$ 及稀释法测出的特性粘数 $[\eta]_E$ 进行对比. VPO 测定时的仪器常数

$k = (\Delta G/C') \times (M/C) = 94498.5$
代表性的 $\Delta G/C' \sim C'$ 曲线如图 4 所示.

对比结果(表 2)表明,用 GPC 法测定的数均分子量、特性粘数与绝对法测量的结果相当一致,大多误差在 6% 以下,说明用前述方法订定的 K, α 值是可靠的.

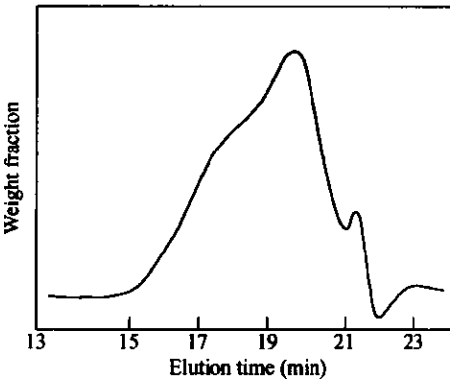


Fig. 3 Curves of GPC of PDEB-6

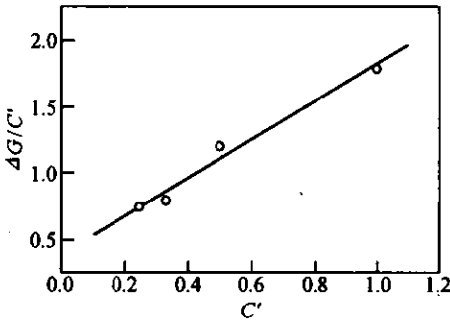


Fig. 4 Curve of C' vs. $\Delta G/C'$ of PDEB-2

Table 2 Comparison of measurement results of GPC, VPO, and $[\eta]$

Sample	$\bar{M}_{nG}$	$\bar{M}_{nV}$	$\delta_{M_n}^a$	$[\eta]_G(\text{dL/g})$	$[\eta]_E(\text{dL/g})$	$\delta_{[\eta]}^b$
1	1193	1112	7.3	—	—	—
2	1440	1482	-2.8	—	—	—
4	1233	1289	-4.3	—	—	—
3	—	—	—	0.115	0.111	3.6
5	—	—	—	0.063	0.060	6.0
6	—	—	—	0.077	0.074	5.0

a) $\delta_{M_n} = (\bar{M}_{nG} - \bar{M}_{nV}) / \bar{M}_{nV} \times 100\%$; b) $\delta_{[\eta]} = ([\eta]_G - [\eta]_E) / [\eta]_E \times 100\%$

3.2 聚合反应条件对聚对二炔苯分子量与分子量分布的影响

采用上面订定的 Mark-Houwink 方程参数,用 GPC 法测定了各种不同反应条件下所得聚对二炔苯分子量与分子量分布,得到了相当有意义的结果。单体浓度对聚合物分子量与分子量分布的影响见表 3。当单体浓度超过 3.0mol/L 时,聚合物分子量明显变小,分子量分布(MWD)变窄。这可能是由于在聚合过程中发生了向单体的链转移反应,因为对二炔苯分子有两个活泼的炔氢。测得的聚合物中镍含量为 0.0044%,表明聚合物链几乎不含催化剂端基。而在聚合结束后处理时又没有破坏催化剂,这说明在聚合过程中催化剂端基由于向单体的链转移反应而自动脱落下来。向单体的链转移反应导致了聚合物分子量不太高。Furlani 等在用 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ 催化苯乙炔聚合时也推测存在向单体的链转移反应^[9]。

聚合时间与聚合温度对聚合物分子量与分子量分布的影响见表 4 和 5。随着聚合时

Table 3 Effect of monomer concentration on molecular weights and molecular weight distribution of PDEB*

[M](mol/L)	Yield (%)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	MWS
0.15	58.8	2586	10556	4.08
0.75	67.6	6823	114433	16.77
1.50	86.7	4733	90161	19.05
2.25	72.7	3375	39289	11.64
3.00	58.1	1407	3603	2.56
3.75	47.3	1576	2606	1.65
4.50	39.2	863	1424	1.65

* Condition: [Cat] = 0.01mol/L, 40°C, 6h

Table 4 Effect of polymerization time on molecular weights and molecular weight distribution of PDEB*

t (h)	Yield (%)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	MWD
1	6.5	314	382	1.21
2	18.2	1611	2759	1.71
3	36.5	2548	4726	1.85
6	68.4	3308	7298	2.21
9	80.0	3710	58508	15.77
12	86.8	4733	90161	19.05
15	87.4	4925	124966	25.37

* Conditions: [Cat] = 0.01mol/L, [M] = 1.50mol/L, 40°C

Table 5 Effect of polymerization temperature on molecular weights and molecular weight distribution of PDEB*

T(°C)	Yield (%)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	MWD
30	1.2	238	365	1.53
35	5.9	1083	1891	1.75
40	86.2	3710	58508	15.77
45	86.5	3846	196843	51.18

* Conditions: [Cat] = 0.01mol/L, [M] = 1.50mol/L, 6h

间的延长和聚合温度的升高,聚合物分子量先是急剧增高,然后数均分子量变化不大,而重均分子量不断增大,导致分子量分布变宽,聚合物中高分子量部分越来越多。这可能由于一条分子链中保留的叁键插入到另一条增长链的活性中心 Ni—C 键之间,从而形成支

链结构. $\alpha = 0.26$, 很小, 说明了聚合物带有较多的支链. 如果一条分子链中有两个以上的叁键都插入到另外的增长链中, 那么就会生成交联结构, 导致聚合物不溶. 事实上, 当聚合时间超过 18h, 或聚合温度高于 50°C 时, 则会生成不溶的凝胶状产物. 另外, 由 $^1\text{H-NMR}$ 谱图得到的聚合物中的苯氢和烯氢对炔氢的数量比为 11:1, 说明平均一个对二炔苯分子不止一个叁键打开, 这进一步证明了上述的推测是正确的. 有关聚合反应机理的研究正在进行之中.

REFERENCES

- 1 Asahi Chemical Industry Co, Ltd. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 60 01, 211. 1985-01-07
- 2 Yang M J, Zhan X W, Lei Z Q, et al. 6th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Preprints, Zhengzhou; 1996. 202~203
- 3 Srinivasan R, Farona M F. Polym Bull, 1988, 20:359~364
- 4 Yang M J, Zhan X W, Zhang L J. 6th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Preprints, Zhengzhou; 1996. 132~133
- 5 Weiss A R, Cohn-Ginsberg E. J Polym Sci, 1969, B7:379~381
- 6 Grubisic Z, Rempp P, Benoit H. J Polym Sci, 1967, B5:753~759
- 7 Hay A S. J Org Chem, 1960, 25:637~638
- 8 Yamazaki H, Nishido T, Matsumoto Y, et al. J Organometal Chem, 1966, 6:86~91
- 9 Furlani A, Collamati I, Sartori G. J Organometal Chem, 1969, 17:463~468

DETERMINATION OF MARK-HOUWINK CONSTANTS AND STUDY ON MOLECULAR WEIGHTS AND MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLY(*p*-DIETHYNYLBENZENE)

ZHAN Xiaowei, XU Xiuzhu, YANG Mujie, LÜ Shuiyuan

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The Mark-Houwink constants of poly (*p*-diethynylbenzene) (PDEB) in THF at 25°C were determined from GPC and intrinsic viscosity $[\eta]$ of broad distribution samples based on the principle of GPC universal calibration and Weiss method, and the values of $K = 7.62 \times 10^{-3}$ and $\alpha = 0.26$ were obtained. The obtained K and α values were reliable and could be used for calculating the molecular weights of PDEB within the relative error of 6%, which was proved by $[\eta]$ error checking and VPO analysis. The effects of monomer concentration, polymerization temperature, polymerization time on molecular weights and molecular weight distribution of PDEB were studied with GPC. The crosslinking, grafting, and chain-transferring to monomer may exist in the polymerization of *p*-diethynylbenzene.

Key words Poly (*p*-diethynylbenzene), Mark-Houwink constants, Molecular weights and molecular weight distribution