

聚硅烷亚芳弹性体的凝胶渗透色谱测量*

钱永芳

(武汉大学化学系, 武汉)

摘 要

用简易 GPC 柱研究了在未知合适的 Mark-Houwink 系数的情况下, 通过 GPC 和特性粘度的数据, 同时计算出宽分布硅烷亚芳弹性体聚合物的分子量和这种类型聚合物的 Mark-Houwink 系数的方法。装柱填料为多孔硅胶球, 理论塔板数 4200—5500 块/米以上, 塔板高度 0.7—0.9 毫米。其分子量分布宽度指数在 2 左右。素炼后, 分子量分布变窄, 分子量下降。

关键词 粘度分子量方程参数、分子量分布、凝胶色谱

硅烷亚芳弹性体聚合物^[1]具有气密性好, 能淋雨, 在高温中不变形, 不硫化, 不结皮, 低温有刚性、抗震等优良性能, 是一种高分子聚合物硅橡胶材料。本工作引用 GPC 法中的普适校准和使用 $M[\eta]$ - V_e 校正曲线对其分子量和 Mark-Houwink 系数进行了计算和测定, 对试样在加工前后分子量分布的变化和影响进行了分析和研究。

实 验 部 分

简易 GPC 淋洗装置由注射器的活塞上加重物, 提供稳定的 $0.2\text{--}0.8\text{kg/cm}^2$ 的气压 (代替恒流泵), 推动贮液瓶中的溶剂, 淋洗速度可提高 3—4 倍, 恒温水夹套内有三根色谱玻璃柱, 各长 1.2 米, 内径 0.8—0.9 厘米, 用聚四氟乙烯接头和毛细管串联。柱填料 140—180 目微球硅胶, 经 6N 盐酸及王水煮沸处理, 用 50% 硫酸钠浸泡, 取不同批号、在不同温度 ($400\text{--}800^\circ\text{C}$) 和时间灼烧扩孔, 在 5% 二氯二甲基硅烷甲苯溶液内浸渍, 进行表面处理。采用干法装柱, 实验温度 $30 \pm 1^\circ\text{C}$, 虹吸管体积为 2.3 毫升, 样品浓度 2 毫克/毫升, 进样量 1 毫克。浓度检测用浊度法, 在每个级分内滴加 2 倍体积的沉淀剂

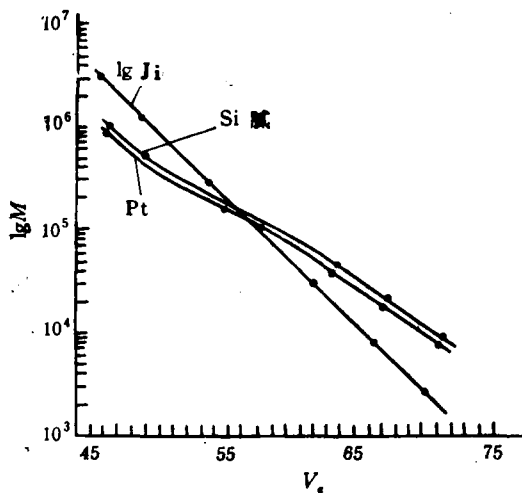


图1 聚苯乙烯校准曲线

* 1985年6月24日收到。

甲醇,用 72 型分光光度计测定光密度。

用含 3% 甲醇的甲苯溶液为淋洗剂,以窄分布的阴离子聚苯乙烯 (pt) 标定 GPC 柱,得到校准曲线(见图 1),根据 Flory-Fox 方程指出, $M[\eta]$ 为一万用参数^[3,4]。本工作在 Ambler 方法的基础上,当聚合物 Mark-Houwink 系数为未知数时,可以假设一个适当的 α 值,利用 GPC 淋洗峰中值(峰顶平均法)和特性粘度的关系曲线(如图 2),按照普适校正原理,将其数据结合计算 K 、 α 值,由此二系数通过其方程 $[\eta] = KM^\alpha$ 在 $\log[\eta]$ - $\log M$ 关系曲线上(如图 3),将 $M[\eta]$ 表示的通用校正变成分子量校正,同时计算各个不同的平均分子量。分子量分布数据处理,按十点法计算。

结 果 与 讨 论

1. Mark-Houwink 系数的选择和计算

测定聚硅烷亚芳腈子胶样品的 Mark-Houwink 系数,应用了两种计算方法:

(1) 图解法^[5]: 根据普适校正原理,在图 2 直线上取几个保留值对应的 Pt 和样品的 $[\eta]$ 数,以样品的 $[\eta]$ 数在图 3 内作横轴的平行线,pt 的 $[\eta]$ 数标在图 3 Pt 线上,通过各点与横轴交成 45° 的斜线,分别与保留值相等的样品所画出的横轴平行线相交,通过这若干

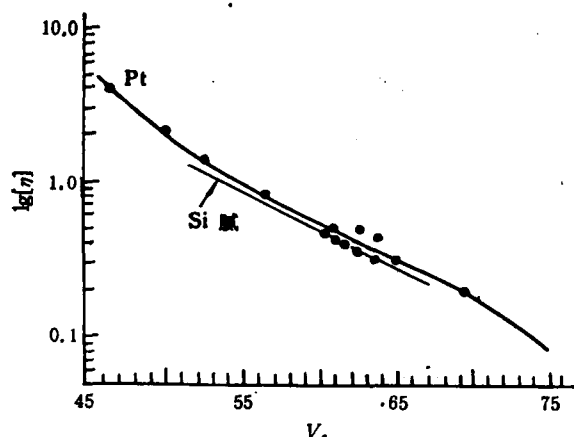


图 2 $\lg[\eta]$ - V_e 的关系

标样: 聚苯乙烯; 样品聚硅烷亚芳腈子胶

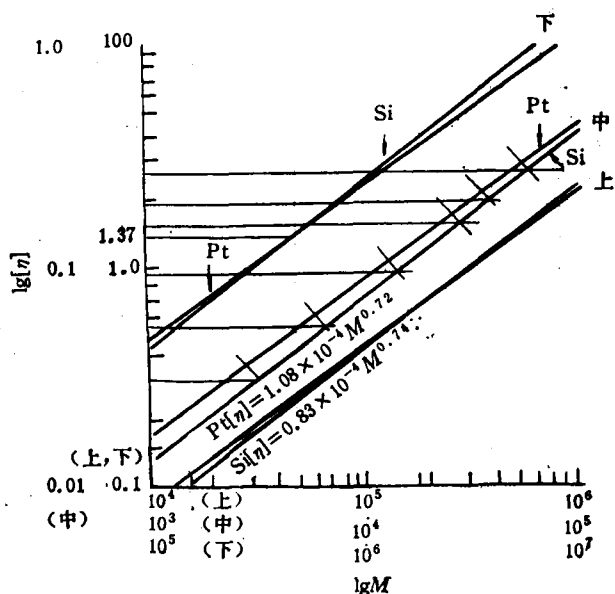
交点作一直线,此直线即为样品的 $\lg[\eta]$ - $\lg M$ 关系线,根据 Mark-Houwink 方程, α 为其关系线斜率, $\lg K$ 为截距,聚硅烷亚芳腈子胶计算结果为: $[\eta]_{30^\circ\text{C}}^{\text{Si 腈}} = 0.83 \times 10^{-4} M^{0.74} (\text{dl/g})$

(2) “假定 α 值”的选择^[2](本工作的主要方法): 根据实验参数 ($[\eta]$ 、GPC 分布和校正资料)逐渐加大溶剂,测定了一系列假定的 α 值 (0.50~0.98) 计算各种平均分子量,通过 $\bar{M}_v$ (粘度平均分子量)算出 $\bar{M}_w$ (重均分子量),这种方法最初是

由 Rudin^[6] 提出, Ambler 通过实验更进一步证实 $\alpha = 0.74$ 较宜,并提出, α 值对于 $\bar{M}_w$ 测定无影响,对 $\bar{M}_n$ 测定情况: 当 $0.5 < \alpha < 0.98$ 时, $\bar{M}_n$ 偏离其平均值的约 $\pm 35\%$, 当 $0.66 < \alpha < 0.8$ 时, $\bar{M}_n$ 偏离其平均值为 11% , 则 $\bar{M}_n$ 与 α 的关系与分子量分布有关,使用此法,并不局限某一特殊的 α 值,关键是要聚合物必须服从 Mark-Houwink 方程和 GPC 校正曲线。试样聚硅烷亚芳腈子胶,按此法设 $\alpha = 0.74$, 测定其特性粘度和 GPC 数据 (此数据未作谱带加宽效应的改正), 计算的 $\bar{M}_n$ 与渗透压法测定的 $\bar{M}_n$ 数^[7], 偏离其平均值 $1.05\% - 0.13\%$, 由下表 3 说明两种方法测定情况。

(3) K 值的计算原理和方法: 通过窄分布聚苯乙烯 (pt) 校正曲线得到淋洗次数 (V_e) 相对应的分子量 M_i 和特性粘度 $[\eta]_i$ 相对应的 $\lg J_i$ 直线^[8]如图 1、3, 令

$$J_i = [\eta]_i M_i \quad (1)$$

图3 $\log[\eta]$ - $\log M$ 关系

根据 Mark-Houwink 方程

$$[\eta]_i = KM^a \quad M_i = [\eta]_i^{\frac{1}{a}} \cdot K^{-\frac{1}{a}} \quad (2)$$

代(2)入(1)式:

$$[\eta]_i = J_i^{\frac{a}{1+a}} \cdot K^{\frac{1}{1+a}} \quad (3)$$

试样通过 GPC 分布用十点法在累积分布曲线上分割, 计算 $\sum W_i J_i^{\frac{a}{1+a}}$

$$\therefore [\eta] = \sum W_i [\eta]_i \quad (4)$$

代(3)入(4)式:

$$K^{\frac{1}{1+a}} = \frac{[\eta]}{\sum W_i J_i^{\frac{a}{1+a}}} \quad (5)$$

由(5)式计算 K 值。采用微量粘度计^[9]和外推公式测定试样特性粘度, 如表 1。其中每批通过 GPC 淋洗三次, 测定 K 值的平均结果情况: 令 $a = 0.74$ 。

表 1 不同批号标定 K 值结果

聚硅烷亚芳腈子胶批号	7801	7810	7814
K 值($\times 10^4$)	0.7484	0.8859	0.8433
K 值平均数($\times 10^4$)	0.8259		
绝对偏差	0.0175~0.0774		
相对偏差(%)	2.12~9.37		

由表 1 说明: 不同批号样品标定的 K 值接近。

为了鉴别 K 值的准确性, 由每批实测和经 GPC 分布标定 K 值所求得特性粘度进行了比较。如表 2 说明: 除 7817 批混炼胶由于本身余留未作用完全的催化剂, 经混炼中的机械作用, 促使聚合物链的增长, 同时高分子逐步断链, 使大分子和小分子分布不匀, 则由 GPC 淋洗 2 次与实测两次的平均特性粘度相对偏差较大外(7.84%), 余下结果基本一

致,说明应用此法测定 K 值偏差小,精密度高。

表 2 生胶和混炼胶 GPC 分布前后测定 $[\eta]$

项目 批号	分级前 $[\eta]$ (dL/g)	GPC 分布 $[\eta]_i$	平均值 $[\eta]$	偏差 (±)	
				绝对	相对(%)
7801	0.63	0.66	0.645	0.015	2.32
7810	0.60	0.59	0.595	0.005	0.84
7814	0.52	0.52	0.52	0	0
7823	0.55	0.56	0.555	0.005	0.9
7825	0.53	0.54	0.535	0.005	0.9
7806	0.43	0.47	0.45	0.02	4.44
7817	0.55	0.47	0.51	0.04	7.84

2. 聚硅烷亚芳腈子胶分子量分布

应用简易 GPC 柱淋洗平均 3 次以上,测定了七批分子量分布曲线,如图 4、5,用十

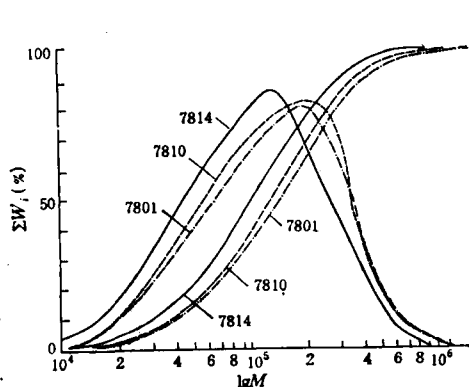


图 4 聚硅烷亚芳腈弹性体一生胶样品的分子量分布曲线

样品号: 7814; 7810; 7801

$[\eta]_{GPC}^{25}(dl/g)$: 0.52; 0.60; 0.63

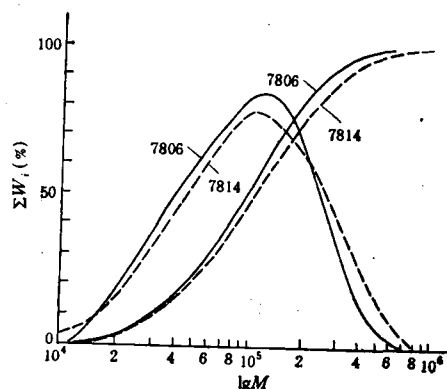


图 5 聚硅烷亚芳腈弹性体一生胶和混炼胶的分子量分布曲线

样品号 7814 (生胶) 7806 (混炼胶)

多分散指数 (6) 1.91 1.75

点法在积分分布分割, 计算 $\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ 及 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, 其中有三批与动态渗透压法测定的数均分子量基本一致, 如表 3。

表 3 GPC 法和渗透压法测定 $\bar{M}_n$ 比较

样 品 批 号		$\bar{M}_w \times 10^4$	$\bar{M}_n \times 10^4$		$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
			GPC 法	渗透压法	
生 胶	7801	19.87	10.11	10.30	1.97
	7810	17.93	9.60	9.40	1.87
	7814	14.40	7.53	7.50	1.91
混炼胶	由 7801 混炼 7823		15.73	8.79	1.79
	由 7810 混炼 7825		15.095	7.92	1.90
	由 7814 混炼	7806	12.23	7.08	1.75
		7817	12.81	6.06	2.11

由图 4、5 和表 2、3 可以看出:

(1) 一般在同一阶段合成的生胶, 当特性粘数 $[\eta]$ 几乎接近时, 则它们的多分散指数 (σ) 比较接近。从图 4 分布情况, 其中 7801 和 7810 二批虽是同时合成, 由于取样先后不同, 使特性粘度略有差异, 多分散指数也有相应的改变, 7814 批是另一批合成, 虽然特性粘度比前略小, 但其多分散指数大, 数均分子量小, 小分子多。

(2) 如图 5, 混炼前后分布宽度分别为 1.91 和 1.75, 特性粘度分别为 0.52 和 0.43, 数均分子量分别为 7.53 和 7.08, 混炼后分子量大于 7.4×10^5 的高分子尾部基本消失, 由此说明, 混炼后分子量分布变窄, 特性粘度, 数均分子量和重均分子量普遍下降^[10]。

(3) 生胶分子量高的级分占比例愈大, 混炼后特性粘度下降愈大, 分子量分布变窄愈显著。由测定特性粘度和 GPC 数据计算硅烷亚芳腈子胶分子量的方法, 不仅对任何类型聚合物都适用, 而且计算的数据与通常方法独立测定的分子量数据相当一致。

按照 Mark-Houwink 公式测定了聚硅烷亚芳腈子胶的 Mark-Houwink 系数, 求得 $[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}} = 0.83 \times 10^{-4} M^{0.74} (\text{dl/g})$ 。

本法对于高度溶剂化的高分子级分是不真实的, 所以在某些情况下, 这种校正方法不能在采用有限浓度下, 计算聚物流体力学体积的模型^[6]。

参 考 文 献

- [1] 武汉市化工研究所, 特种合成橡胶, 1980(3), 16—21.
- [2] Ambler, M.R., *J. Polym. Sci.*, A-1, 1973, 11(1), 191.
- [3] Coll, H. and Gilding, D.K., *J. Polym. Sci.*, A-2, 1970, 8, 89.
- [4] Grubisic, Z., Rem. P. and Bencit, H., *J. Polym. Sci.*, B, 1967, 5, 753.
- [5] 中国科学院吉林应化所六室, 工作小结, 1974.
- [6] Rudin, A. and Hoesy, H. L. W., *J. Polym. Sci.*, A-1, 1972, 10(1) 217.
- [7] 张俐娜, 塑料工业, 1979(3), 13.
- [8] Dobbin, C. J. B., Rudin, A. and Tchir, M. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, 25(12), 2985.
- [9] 张德和, 高分子通讯, 1959 3(4), 191.
- [10] 李绵贵, 傅功成, 曹海田, 谢洪泉, 高分子通讯, 1980(2), 65.

DETERMINATION FOR THE GEL-PERMEATION CHROMATOGRAPHY STUDIES OF ARYLENE SILOXANE

QIAN Yongfang

(Chemistry Department of Wuhan University, Wuhan)

ABSTRACT

Method for determining simultaneously the molecular weight and the Mark-Houwink coefficients for arylene siloxane polymer by using GPC and intrinsic viscosity data were developed. Porous silica beads column with efficiency of more than 4200—5500 plates per metre, was used. The polydispersity index of polymers were found to be 2. The molecular weight distribution becomes narrower and the molecular weight is lowered after milling.

Key words Mark-Houwink coefficient, Molecular weight distribution, Gel permeation chromatography