

用 GPC-级分特性粘数法表征高顺式-1,4 聚丁二烯的长链支化*

孙本惠 金日光**

(北京化工学院高分子系)

摘 要

本文在 Ambler 方法和 kraus 方法的基础上,用 GPC-级分特性粘数法来测定聚合物的长链支化度,能同时以 g_i 、 λ_i 、 G_i 、 m_i 、支化重量百分数等支化参数来表征聚合物的支化分布、支化程度和支化含量等;得到了相应的计算 g_i 、 λ_i 、 $[\eta]_i$ 等有关的计算公式和计算方法;还研制成了以光导纤维为冷光源的高精度光电自动计时毛细管粘度计和 60 小时内恒温精度优于 $\pm 5 \times 10^{-4}^\circ\text{C}$ 的超级恒温水浴,使计时精度达到 $\leq \pm 4 \times 10^{-3}$ 秒;并以国产和进口的镍系顺丁橡胶为例,讨论了分子量和支化度多分散性之间的某些关系;从而确定了该法比较合理地、全面地相对比较聚合物的长链支化度。

长链支化度的测定可用多种方法进行,如光散射、粘度、超离心沉降、凝胶色谱法等,但目前应用较多的是借助于凝胶色谱法^[1-3],其中包括 Ambler 等^[2]提出的不分级法(以 λ 表征体系支化度)和 Kraus 等^[3,4]提出的分级法(以 G_i 值表示各级分的支化度)。

本文从理论上探讨了 Ambler 方法并在 Ambler 方法,和 Kraus 方法的基础上采用 GPC-级分特性粘数法来表征高顺式-1,4 聚丁二烯的长链支化,得到支化分布和特性粘数的有关计算公式,建立了实验仪器和方法,并考察了镍系顺丁橡胶的支化度和分子量多分散性之间的某些关系。

理 论 部 分

目前国内、外主要采用 Ambler 等提出的 GPC- $[\eta]$ 法来测定顺丁橡胶的支化度。Ambler 利用 Zimm 等^[10]的三官能度支化函数与支化点数目 m 的关系式得到了有关计算公式^[2]。该方法的主要特点是不需要将聚合物分级,实验手续较简单。

长期以来,对于支化度系数 λ 是否是常数一直有不同看法^[2,3,9]。有实验结果表明^[3,9],聚乙烯和镍系聚丁二烯等高聚物的 λ 不是常数,而是分子量 M 的函数,特别是在分子量较高时 λ 有急剧上升的趋势。但在镍系数聚丁二烯的支化度测定中,目前采用的方法是把 λ 当作常数来看待的,并以此进行迭代法计算。由于镍系顺式聚丁二烯的分子量分布较宽,

* 1982年1月18日收到。

** 参加部分实验工作的有施用唏、刘淑敏、黎渝、赵学兰同志。

在此情况下 λ 是否随 M 而改变? 特别是在分子量较高时 λ 是否也会有急剧的变化? 这个问题是值得探讨的。从数学的角度来看, 迭代法是一种间接的数值逼近解法, 以此来计算的长链支化因子 g_i 并不具有唯一解。因此怎样避免这种近似法也是值得考虑的。

本文采用了 GPC- 级分特性粘数法来表征镍系顺丁橡胶的长链支化度。该法具有: (1) 通过 GPC 分级, 再实测各级分的 $[\eta]_i$, 进一步算出各级分的 λ_i 。该法没有把 λ 当作常数, 因而满足 $\lambda = f(M)$ 关系; (2) 该法中 g_i 和 λ_i 均只有唯一解, 并可直接求解, 计算精确、简单; (3) 该法可同时用 g_i 、 λ_i 、 m_i 和 G_i 等多种参数来表征高聚物的支化分布, 更有利于深入考察支化和分子量多分散性之间的关系以及这些参数之间的相互联系, 得到比较全面的有关信息等特点。

本方法的建立是基于: (1) 支化高分子服从普适标定关系^[1-4]; (2) 高顺式-1,4 聚丁二烯基本上是无规三官能度长支化结构, 这一点已为 ^{13}C -NMR 研究^[11]; (3) 把 GPC 分级的每个级分视为分子量单分散体系^[12]; (4) 短支链的影响可忽略不计^[13]; (5) 在实验具体条件下不考虑 GPC 的加宽改正。得到本方法的主要公式如下:

$$[\eta]_i = [(\eta_{sp}/C)_i + (\ln \eta_r/C)_i]/2 - kC_i \quad (1)$$

$$[\eta] = \sum_i W_i [\eta]_i \quad (2)$$

$$g_i = K^{-2} J_i^{-2\alpha} [\eta]_i^{1/(1+\alpha)} \quad (3)$$

$$\bar{M}_w = K^{-\frac{1}{1+\alpha}} \sum_i W_i J_i^{\frac{1}{1+\alpha}} g_i^{-\frac{1}{2(1+\alpha)}} \quad (4)$$

$$\bar{M}_n = K^{-\frac{1}{1+\alpha}} / \sum_i W_i J_i^{-\frac{1}{1+\alpha}} g_i^{\frac{1}{2(1+\alpha)}} \quad (5)$$

$$\bar{M}_z = K^{-\frac{1}{1+\alpha}} \sum_i W_i J_i^{\frac{2}{1+\alpha}} g_i^{-\frac{1}{1+\alpha}} / \sum_i W_i J_i^{\frac{1}{1+\alpha}} g_i^{-\frac{1}{2(1+\alpha)}} \quad (6)$$

$$M_i = J_i / [\eta]_i \quad (7)$$

$$\lambda = \left\{ \left(\frac{8M_i g_i^{-2}}{9\pi} + \frac{M_i}{7} \right) - \left[\left(\frac{8M_i g_i^{-2}}{9\pi} + \frac{M_i}{7} \right)^2 - 4 \left(\frac{16M_i^2}{81\pi^2} \right) (g_i^{-4} - 1) \right]^{1/2} \right\} / \frac{32M_i^2}{81\pi^2} \quad (8)$$

式中 K 和 α 为 Mark-Houwink 参数, λ_i 为各级分的支化度系数, g_i 为各级分的长链支化因子, $[\eta]_i$ 为各级分的零切变速度的特性粘数, J_i 为 GPC 普适标定曲线的各级分的特性粘数与分子量的乘积, W_i 为各级分的重量分数, $\bar{M}_w$ 、 $\bar{M}_n$ 和 $\bar{M}_z$ 分别为支化试样的重均、数均和 Z 均分子量。

(1) 式为计算特性粘数的一种新的“一点法”公式^[14]。式中 k 为修正系数, C_i 为各级分的浓度。该公式形式简单, 适用范围较广, 与 Maron 公式^[15] 的计算精度相当(见表 2 计算结果)。

有关开始支化的临界分子量 M^* 、支化点间平均分子量 $\bar{M}_{sp}$ 、支化点数目 m 和支化重量百分数等支化参数的计算与 Ambler 方法相同^[2,11]。

上述主要公式已采用 ALGOL-60 语言编制成电子计算机程序进行计算。

实 验 部 分

本实验采用经过改进的国产 SN-01A 型凝胶色谱仪将试样分级,各级分的流出时间用自制的高精度光电自动计时毛细管粘度计^[16]测定,流出时间在数字频率计上显示。粘度计毛细管内径为 0.35mm,毛细管长 170mm,THF 在 25℃ 时的流出时间约 180 秒,粘度计的动能改正小于 0.1%。在测试过程中严格控制恒温,温度波动不大于 $\pm 5 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}$,流出时间的测定精度为 $\leq \pm 4 \times 10^{-3}$ 秒。

本文所用的高顺式-1,4 聚丁二烯试样,试样 A(门尼粘度 $ML = 45$)和试样 B($ML = 42.5$)为国产的,试样 C($ML = 45$)为进口的。溶剂为 THF,测定温度为 25℃。

结 果 与 讨 论

1. 各级分 $[\eta]_i$ 的测定和计算

实验结果表明,采用本实验装置能精确测定各级分的流出时间 t_i 。采用本文公式计算的结果列于表 1,以试样 A 为例的结果列于表 2。

表 1 各级分特性粘数测定值的加和结果与外推值的比较

试 样	$\sum_i w_i [\eta]_i$	$[\eta]_{\text{外推}}$
A	2.48	2.48
B	2.91	2.91
C	2.73	2.67

2. 支化临界分子量 M^* 和支化重量百分数

由支化高分子的特性粘数-分子量由线与 GPC 结果的联系确定试样的支化临界分子量 M^* 及支化重量百分数见表 3。

3. 支化参数 g 、 λ 和 m 随分子量的分布

支化参数 g 表示由于支化而引起无规线团缩小的程度,是同支化度和分子量有关的基本参数。镍系顺式聚丁二烯试样的 g - M 分布曲线见图 1。

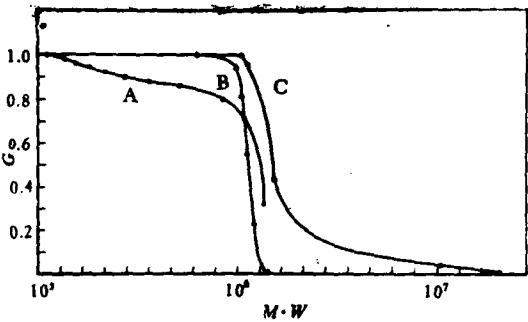


图 1 支化因子 g 随分子量的分布曲线

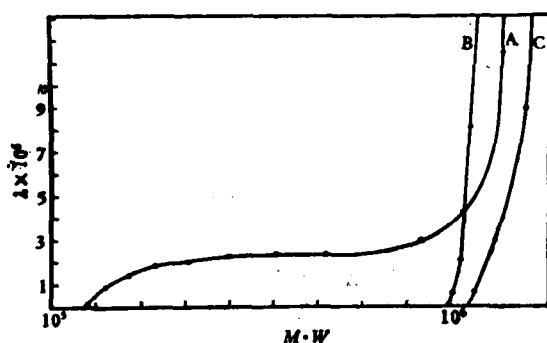
表 2 样品 A 各级分流时间的测定和 $[\eta]_i$ 的计算结果

级分号	t_i ($t_0=165.403$)	$(\eta_r)_i$	$(\eta_{12})_i$	w_i	C_i	$([\eta]_1)_i$ (本方法) $k = 0.341$	$([\eta]_2)_i$ (Maron 法) $\Gamma = 2.14$
27	165.407	1.000024	0.000024				
28	165.417	1.000085	0.000085				
29	166.073	1.00405	0.00405	0.00570	0.000715	5.66	5.66
30	167.626	1.0134	0.0134	0.0143	0.00179	7.48	7.47
31	168.619	1.0194	0.0194	0.0221	0.00277	6.97	6.96
32	168.888	1.0211	0.0211	0.0264	0.00331	6.35	6.34
33	169.078	1.0222	0.0222	0.0313	0.00393	5.62	5.61
34	169.174	1.0228	0.0228	0.0363	0.00456	4.98	4.97
35	169.148	1.0226	0.0226	0.0406	0.00509	4.41	4.41
36	169.092	1.0223	0.0223	0.0449	0.00563	3.94	3.93
37	168.873	1.0210	0.0210	0.0484	0.00607	3.44	3.43
38	168.781	1.0204	0.0204	0.0527	0.00661	3.07	3.07
39	168.583	1.0192	0.0192	0.0563	0.00706	2.71	2.70
40	168.432	1.0183	0.0183	0.0605	0.00759	2.40	2.40
41	168.204	1.0169	0.0169	0.0634	0.00795	2.11	2.11
42	167.923	1.0152	0.0152	0.0655	0.00822	1.84	1.84
43	167.634	1.0135	0.0135	0.0670	0.00840	1.60	1.60
44	167.210	1.0109	0.0109	0.0655	0.00822	1.32	1.32
45	166.920	1.0092	0.0092	0.0620	0.00777	1.18	1.18
46	166.595	1.0069	0.0069	0.0556	0.00697	0.986	0.988
47	166.246	1.0051	0.0051	0.0470	0.00590	0.862	0.864
48	165.957	1.0033	0.0033	0.0378	0.00474	0.695	0.696
49	165.771	1.0022	0.0022	0.0299	0.00375	0.585	0.586
50	165.627	1.0014	0.0014	0.0228	0.00286	0.489	0.490
51	165.556	1.0009	0.0009	0.0171	0.00214	0.419	0.420
52	165.485	1.0005	0.0005	0.0121	0.00152	0.329	0.329
53	165.399	0.9999	-0.0001	0.00855	0.00107		
54—60				0.00641			
$\sum_i w_i = 1.00$					$\sum_i w_i [\eta]_i$	2.48	2.48
					$[\eta]_{\text{外推}} = 2.48$		

表 3 支化临界分子量 M^* 和支化重量百分数

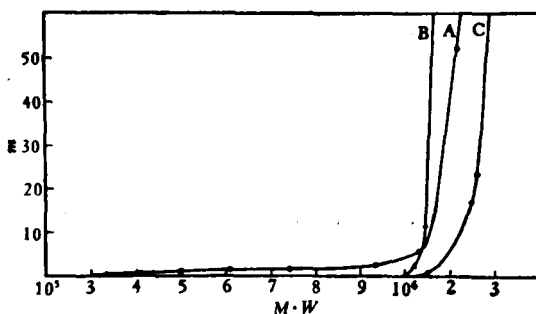
试 样	M^*	支化 (wt%)
A	1.71×10^5	32.3
B	8.26×10^5	12.5
C	1.19×10^6	12.8

由于本方法能直接测定各级分的 $[\eta]_i$, 因而能直接得到支化度系数 λ 随分子量的分布曲线。镍系顺式聚丁二烯试样的 λ - M 分布曲线见图 2。

图 2 支化度系数 λ 随分子量的分布曲线

镍系顺式聚丁二烯试样的长链支化点数目 m 随分子量的分布曲线见图 3。

从图 1—3 的 g 、 λ 和 m 随分子量的分布曲线中可以看到如下共同规律: (1) 在分子量为 10^6 以前, 试样 B 和 C 基本上无支化, 试样 A 虽然很早就产生支化, 导致支化百分数增高, 但分子链上只产生了轻度支化; (2) 当分子量达到 10^6 左右时, 试样的 g 、 λ 和 m 值均有急剧变化, 说明高顺式-1, 4 聚丁二烯在此分子量条件下产生支化有一个质的突变, 是产生高度支化的一个关键性区域; (3) 经这一区域后, 支化程度对分子量的依赖性减小; (4) 分子量小于 1.4×10^6 时, 支化程度为 $A > B > C$, 但差别不大; 在分子量大于 1.4×10^6 后, 支化程度变为 $B > A > C$, 且差别很大。

图 3 长链支化点数目 m 随分子量的分布曲线

综上所述, g 、 λ 和 m 随分子量的分布规律是一致的, 即不同的高顺式-1,4 聚丁二烯试样在分子量为 10^6 附近都急剧产生高度支化。这一分子量范围应视为研究镍系顺式聚丁二烯支化及其对物理性能影响的区域, 结合这一区域的聚合历程、分子结构剖析和物理性能测试进行全面考察, 有助于进一步了解支化的起因和影响, 以及支化分布和分子量分布之间的内在联系, 以便逐步做到人为地控制支化。

4. 用 G_i 值来表示各级分的支化程度

G_i 值是表示由于支化而引起的高聚物各级分特性粘数的下降程度, 也是同支化程度和分子量有关的基本参数。

由于本方法可以直接测定各级分的特性粘数 $[\eta]$, 从普适标定曲线计算其 M_b 值, 并从线型分子的特性粘数方程计算出 $M_i = M_b$ 时的 $[\eta]_i$ 值, 所以每一级分的 G_i 值可确定。直接用 G_i 值表示各级分的支化程度, 则整个试样的支化分布亦即可从实验角度加以确定, 而无需作支化模型假设。

按照上述步骤得到镍系顺式聚丁二烯试样的支化函数 G 随分子量的分布曲线见图 4。

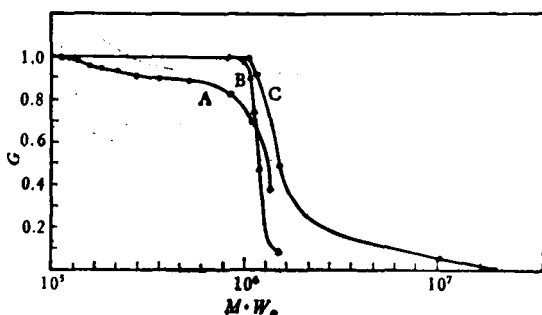


图 4 支化函数 G 随分子量的分布曲线

仔细比较后发现, g 分布曲线(图 1) 和 G 分布曲线(图 4) 几乎完全一样, 图 4 反映出的支化和分子量多分散性之间的关系与 g 、 λ 和 m 随分子量的分布曲线所反映的规律是完全相同的。

致谢 本文曾得到钱人元、施良和、应琦琮先生的指教和帮助, 深表谢意。

参 考 文 献

- [1] Drott, E. E. and Mendelson, R. A., *J. Polym. Sci.*, A-2, 1970, 8, 1361.
- [2] Ambler, M. R., Mate, R. D. and Purdon Jr., J. R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 1759; *ibid.*, 1974, 12, 1771.
- [3] Kraus, G. and Stacy, C., *J. Polym. Sci.*, A-2, 1972, 10, 657.
- [4] Servotte, A. and De Bruille, R., *Makomol. Chem.*, 1975, 176, 203.
- [5] Wagner, H. L. and McCrackin, F. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 2833.
- [6] Tung, L. H., *J. Polym. Sci.*, A-2, 1971, 9, 759.
- [7] Tung, L. H., *J. Polym. Sci.*, A-2, 1969, 7, 47.
- [8] Tung, L. H. and Knight, G. W., *J. Polym. Sci.*, A-2, 1969, 7, 1623.
- [9] Constantin, D., *Eur. Polym. J.*, 1977, 13, 907.
- [10] Zimm, B. H. and Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 1301.

- [11] 赵芳儒、苏会文、苏邦瑛、王昌瑾, 高分子通讯, 1982, (3), 225.
- [12] Smith, W. V., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1974, 18, 3925.
- [13] 孙本惠、金日光, 北京化工学院学报, 1980, (2), 93.
- [14] 孙本惠, 特种橡胶制品, 1982, (5), 26.
- [15] Maron, S. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1961, 5, 282.
- [16] 孙本惠、金日光, 高分子通讯, 1983, (4), 289.

CHARACTERIZATION OF LONG-CHAIN BRANCHING IN HIGH CIS-1,4 POLYBUTADIENE BY GPC-INTRINSIC VISCOSITIES OF POLYMER FRACTIONS

Sun Benhui and Jin Riguang

(Department of Polymer, Beijing Institute of Chemical Technology)

ABSTRACT

Based on the methods reported by Ambler and Kraus, a method was developed for the determination of long-chain branching in polymers by GPC-intrinsic viscosities of polymer fractions. In this method, g_i , λ_i , $G_i m_i$, the weight percentage of polymer that is branched, etc. were used to express the distribution, degree and content of branching in polymers. Some relations between molecular weight polydispersity and branching polydispersity were discussed. It was concluded that this method can be used for comparing of long-chain branchings in Nicked-based cis-polybutadiene more reasonably and comprehensively.