

## GPC-粘度计联用装置中特性粘数 加宽改正的经验方法\*

程叔耀 田炳寿 余 蕙

(武汉大学化学系, 武汉)

### 摘 要

本文提出了一个在GPC-粘度计联用装置中特性粘数加宽改正的经验方法。本方法是保持特性粘数的值不变, 而改正相应的淋出体积之值。对于线性 GPC 柱组, 改正的方程为:

$$V_{i,corr.} = V_i + (1 + \lg \theta) \frac{S_{i+1} - S_{i-1}}{S_i}$$

用几个不同试样对此经验改正方法进行了实验验证, 均得到了满意的结果。

**关键词** 凝胶渗透色谱、GPC-粘度计、加宽改正

将粘度计与 GPC 联用, 大大地扩大了 GPC 的应用范围。除测定高聚物分子量及其分布外, 还可以测定 Mark-Houwink 常数<sup>[1]</sup>, 高聚物的支化度<sup>[2]</sup>, 以及聚合物的无扰尺寸<sup>[3]</sup>等。但是, 一个宽分布试样经 GPC 柱分离后, 由联用装置中粘度计的流出时间和谱图计算所得各级分的特性粘数, 由于 GPC 柱轴向扩散效应的存在, 必然会在峰前部分变小, 而在峰后部分变大。因此必须加以改正。文献中已有多种改正方法<sup>[1][4][5]</sup>, 但这些方法的缺点是需用两个以上的不同分子量的同种聚合物试样(由分级或合成得到), 或必须测定各淋洗体积时的分布宽度指数, 因而比较繁琐。本文提出了一种只需待测试样本身, 而且方便易行的特性粘数经验改正方法。

### 实 验 部 分

**仪器:** 由 SN-01 型凝胶渗透色谱仪和玻璃毛细管粘度计串联组成<sup>[6]</sup>, 虹吸管和粘度计均由恒温水及空气恒温箱双重恒温, 温度控制在  $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ , 粘度计由光电计时器自动记录其流出时间, 读数精确度为  $\pm 0.005$  秒。

**溶剂:** 为四氢呋喃。先用氢氧化钠干燥, 蒸馏, 再用金属钠处理, 然后重蒸待用。

**试样:** 未分级聚苯乙烯, 窄分布聚苯乙烯标样; 未分级的聚氯乙烯及经沉淀分级后所得的两个级分; 未分级的氯化聚乙烯及经沉淀分级后所得的级分。对于聚氯乙烯及氯化

\* 1986年2月23日收到。

聚乙烯试样的四氢呋喃溶液,在进入 GPC 柱之前,均需用 50 瓦超声波发生器进行 15—30 分钟的超声处理,以避免它们的大分子在四氢呋喃中的聚结作用。

## 改 正 方 法

在进行特性粘数改正之前,数据处理时需先作下列两个方面的改正:(1)由示差折光检测器到虹吸管入口之间管道体积的推迟改正,本实验的推迟体积为 0.24ml。(2)每一虹吸级分平均浓度的淋出体积管数改正。

对所得各级分的特性粘数  $[\eta]_i$  的数据,我们提出如下的经验改正方法。方法的基本假设是谱图峰值时的  $[\eta]_p$  值不受轴向扩散效应所影响,因而不需改正,而峰前峰后的各级分的  $[\eta]_i$  值均需作不同程度的改正。改正的方法是保持各级分特性粘数的值  $[\eta]_i$  不变,而改正相应的淋出体积之值。对于线性 GPC 柱组,提出如下式所示的经验改正方程:

$$V_{i,corr.} = V_i + (1 + \operatorname{tg} \theta) \frac{S_{i+1} - S_{i-1}}{S_i} \quad (1)$$

式中  $\operatorname{tg} \theta$  为待改正试样的  $\log [\eta]_i \sim V_i$  直线的斜率,即  $d \log [\eta] / dV$ ;  $V_i$  和  $V_{i,corr.}$  分别为改正前和改正后的第  $i$  管虹吸的淋出体积;  $S_{i+1}$ ,  $S_{i-1}$  和  $S_i$  分别为第  $i+1$ ,  $i-1$  和  $i$  管相应的谱图面积。

(1) 式中等号右边第二项为淋出体积的改正项。其中  $\frac{S_{i+1} - S_{i-1}}{S_i}$  为谱图中第  $i$  管的宽度因子,对于多分散试样来说,它将取决于试样本身的分布宽度和 GPC 柱组的加宽效应;对于单分散试样,则宽度因子只决定于 GPC 柱组加宽效应这一因素;  $(1 + \operatorname{tg} \theta)$  为改正因子。

对于单分散试样,  $[\eta]$  不随  $V$  的改变而改变,故  $\operatorname{tg} \theta = 0$ , 故从(1)式可以推论,淋出体积改正项的值将完全等于宽度因子的值,而且所有  $V_i$  的改正值  $V_{i,corr.}$  均应等于谱图峰值时的淋出体积  $V_p$ , 即有:

$$V_{i,corr.} = V_i + \frac{S_{i+1} - S_{i-1}}{S_i} = V_p \quad (2)$$

但对一般的窄分布标样,并非完全单分散,  $\operatorname{tg} \theta$  并不等于零,故改正时仍须应用(1)式。

## 结 果 与 讨 论

用不同分子量的聚苯乙烯窄分布标样的  $\log [\eta]$  对谱图中峰值时的淋出体积  $V$ , 作图,可得直线,即聚苯乙烯真实的特性粘数标定线<sup>[1]</sup>,见图 1 中的直线 1,其数据用“□”表示。多分散聚苯乙烯试样的淋出数据以及用(1)式进行改正后的数据可见表 1 及图 1。图 1 中的直线 2 即多分散聚苯乙烯试样在改正前的  $\log [\eta] \sim V$  关系,由图可以看出,直线 2 偏离真实标定线 1,但用(1)式进行改正后,所有的点几乎都落在标定线 1 上。改正后的点,图 1 中以“○”表示,改正前的点以“●”表示。由各级分的  $[\eta]_i$  值以及改正前后相应的  $V_i$  及  $V_{i,corr.}$  值,根据普适标定线和谱图可算出各级分在改正前和改正后的分子量  $M_i$  和整个试样的数均分子量  $\bar{M}_n$ ,列于表 2 中。由表 2 数据可以看出,改正后的 GPC 计

表 1 聚苯乙烯多分散试样及窄分布标样的改正数据

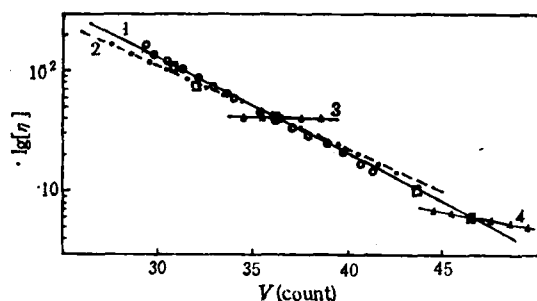
| 试 样                              | $V_i$ | $S_i \times 10^{-1}$<br>(mm <sup>2</sup> ) | $[\eta]_i$<br>(ml/g) | $V_{i,corr.}$ | $\lg \theta$ |
|----------------------------------|-------|--------------------------------------------|----------------------|---------------|--------------|
| PS<br>多分散试样                      | 26.5  | 0.51                                       |                      |               | -0.070       |
|                                  | 27.5  | 2.52                                       | 168.92               | 29.30         |              |
|                                  | 28.5  | 5.38                                       | 138.23               | 29.71         |              |
|                                  | 29.5  | 9.52                                       | 120.30               | 30.45         |              |
|                                  | 30.5  | 15.08                                      | 109.99               | 31.24         |              |
|                                  | 31.5  | 21.51                                      | 89.35                | 32.04         |              |
|                                  | 32.5  | 27.59                                      | 75.97                | 32.84         |              |
|                                  | 33.5  | 31.52                                      | 66.40                | 33.66         |              |
|                                  | 34.5  | 32.88                                      | 52.28                | 34.51         |              |
|                                  | 35.5  | 32.02                                      | 47.88                | 35.33         |              |
|                                  | 36.5  | 27.00                                      | 38.38                | 36.14         |              |
|                                  | 37.5  | 21.53                                      | 34.75                | 37.02         |              |
|                                  | 38.5  | 15.89                                      | 29.85                | 37.90         |              |
|                                  | 39.5  | 11.32                                      | 25.14                | 38.83         |              |
|                                  | 40.5  | 7.69                                       | 21.39                | 39.74         |              |
|                                  | 41.5  | 5.06                                       | 16.87                | 40.64         |              |
|                                  | 42.5  | 3.01                                       | 14.73                | 41.29         |              |
|                                  | 43.5  | 1.14                                       |                      |               |              |
| PS 标样<br>( $M = 1 \times 10^5$ ) | 33.5  | 5.37                                       |                      |               | -0.005       |
|                                  | 34.5  | 25.16                                      | 41.27                | 35.99         |              |
|                                  | 35.5  | 42.97                                      | 41.65                | 36.13         |              |
|                                  | 36.5  | 52.43                                      | 40.75                | 36.26         |              |
|                                  | 37.5  | 30.33                                      | 39.81                | 36.15         |              |
|                                  | 38.5  | 11.42                                      | 39.87                | 36.20         |              |
|                                  | 39.5  | 3.96                                       |                      |               |              |
| PS 标样<br>( $M = 5 \times 10^5$ ) | 43.5  | 10.14                                      |                      |               | -0.0309      |
|                                  | 44.5  | 46.16                                      | 7.00                 | 46.06         |              |
|                                  | 45.5  | 84.26                                      | 6.89                 | 46.02         |              |
|                                  | 46.5  | 91.41                                      | 6.58                 | 46.48         |              |
|                                  | 47.5  | 82.30                                      | 5.68                 | 46.92         |              |
|                                  | 48.5  | 41.91                                      | 5.40                 | 47.08         |              |
|                                  | 49.5  | 20.81                                      | 5.70                 | 47.67         |              |
|                                  | 50.5  | 2.56                                       |                      |               |              |

表 2 改正前后聚苯乙烯试样  $\bar{M}_n$  的 GPC 计算值和实验值的比较

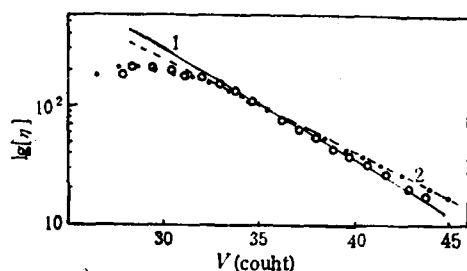
|         |     | $\bar{M}_n$       |
|---------|-----|-------------------|
| GPC 计算值 | 改正前 | $9.3 \times 10^4$ |
|         | 改正后 | $1.3 \times 10^5$ |
| 渗透压实验值  |     | $1.5 \times 10^5$ |

算值将更接近于渗透压的实验值。

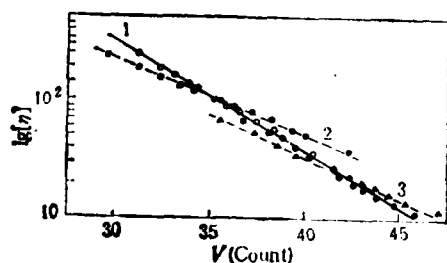
本文还选用了两个不同分子量的聚苯乙烯窄分布标样(分子量分别为  $1 \times 10^5$  和

图 1 聚苯乙烯试样的  $\log [\eta] \sim V$  图

1. 聚苯乙烯的真实标定线 2. 多分散试样,改正前 3、4. 两种不同分子量标样,改正前

图 2 聚氯乙炔未分级试样的  $\log [\eta] \sim V$  图

1. 改正后 2. 改正前

图 3 两个聚氯乙炔分级试样的  $\log [\eta] \sim V$  图

1. 改正后 2、3. 改正前

$5 \times 10^3$ ), 测定了经 GPC 流出后的各级分的  $[\eta]_i$ , 其改正前后的数据亦列于表 1 中。改正前的  $\log [\eta] \sim V$  关系可见图 1 中的直线 3 和 4。由表 1 中数据可以看出, 对于分子量为  $1 \times 10^5$  的标样,  $\log [\eta]$  随  $V$  的变化较小,  $\lg \theta \approx 0$ , 用 (1) 式进行改正后所有的  $V_{i,corr}$  值均集中在峰值的淋出体积  $V_p = 36.2$  的附近。但对分子量为  $5 \times 10^3$  的标样,  $\log [\eta]$  随  $V$  尚有一定的变化, 其  $\lg \theta = -0.0309$ , 用 (1) 式改正后各点的  $V_{i,corr}$  值均在  $V_p$  附近的一定范围内, 但均落在真实标定线 1 上, 这充分说明了这种经验改正方法, 不但适用于多分散试样, 也适合于窄分布标样。

对于聚氯乙炔试样, 我们用未分级的多分散试样和经沉淀分级后所得的两个级分共三个试样进行了测定, 并对测得的各级分的  $[\eta]_i$  用 (1) 式进行了改正。未分级试样的结果见图 2, 两个分级试样的结果见图 3。可以看出, 三个试样经改正后, 均具有同一条  $\log [\eta] \sim V$  线, 即图 2 和图 3 中的直线 1。说明这种经验改正方法, 对于聚氯乙炔试样也是适用的。在图 2 中, 不管是在改正前或改正后, 在高分子量部分, 即低淋出体积部分, 数据点与直线均有明显的偏离和弯曲, 这是由于聚氯乙炔试样中高分子量部分具有支化所致。

此外, 我们还选择了三个不同氯含量的氯化聚乙烯的多分散试样 (氯含量分别为 43.3%, 57% 和 67.3%) 和分别用沉淀分级法所得的几个级分进行了实验测定, 并用上述改正方法进行了改正, 均得到了满意的结果。图 4 表示氯含量为 43.3% 的氯化聚乙烯试样的结果。

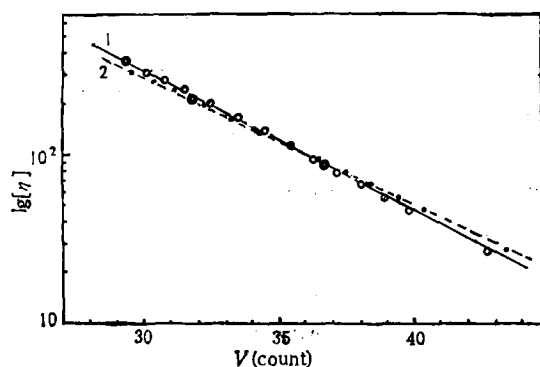


图4 氯含量为43.3%的氯化聚乙烯试样的  $\log[\eta] \sim V$  图

1. 改正后; 2. 改正前

为了证明改正后的直线1能真正代表该试样的特性粘数标定线,用三个沉淀分级试样进行了检验,以各分级试样谱图峰值时的特性粘数 $[\eta]$ ,及 $V$ ,作图(图4中的“○”点),由图可看出,三个分级试样谱图峰值时的点完全落在直线1上。由此证明改正后的直线1确实能够代表该试样真实的标定线,这亦充分地说明了上述改正方法对氯化聚乙烯试样也具有普适性。

上述结果说明,对于线性 GPC 柱,我们提出的这种经验改正方法是简单可行的,具有较大的实用性。

### 参 考 文 献

- [1] 程叔耀,傅功成,田炳寿,韩可敏,武汉大学学报,(自然科学版),1981,4,77.
- [2] 田炳寿,傅功成,高分子通讯,1983(1),25.
- [3] 田炳寿,程叔耀,高分子学术论文报告会预印集,1985,p498(北京).
- [4] André S. and Roland D. B. Die Makromolekulare Chemie 1975, 176, 203.
- [5] 金春山,郑强,杨国钧,孙淑莲,程懿时,高分子通讯,1985(4),245.
- [6] 程叔耀,田炳寿,傅功成,韩可敏,武汉大学学报,(自然科学版)1981,3,39.

## AN EMPIRICAL METHOD OF CORRECTION IN THE EXPERIMENT OF GPC COUPLED WITH VISCOMETER

CHENG Shuyao, TIAN Bingshou and YU Hui

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

### ABSTRACT

A simple empirical correction method for the intrinsic viscosity in the experiment of GPC combined with viscometer has been presented in this paper. The values of  $[\eta]$  remain unchanged. It is only necessary to correct the values of corresponding elution volume  $V_i$ . For linear GPC columns, an empirical correction equation was proposed as follows:

$$V_{i,corr.} = V_i + (1 + \operatorname{tg} \theta)(S_{i+1} - S_{i-1})/S_i$$

where  $\operatorname{tg} \theta$  is the slope of uncorrected straight line in a plot of  $\log[\eta]$  vs  $V$ ,  $V_i$  and  $V_{i,corr.}$  are the uncorrected and corrected elution volume for count  $i$  respectively;  $S_{i+1}$ ,  $S_{i-1}$  and  $S_i$  represent corresponding area in chromatogram for count  $i+1$ ,  $i-1$ , and  $i$ . This correction method is tested and verified by the broad sample and standard sample of polystyrene as well as the unfractionated and the fractionated samples of poly(vinylchloride) and chlorinated polyethylene. The results are satisfactory.

**Key words** Gel permeation chromatography, GPC-Viscometer, Broadened correction