

拟合粘度曲线法研究高聚物的长链支化*

金春山 陈慧贞** 王淑云 孙淑莲 程镒时***

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文介绍了用计算机试误法拟合粘度曲线, 讨论支化参数的方法, 本法可以同时确定支化临界分子量和支化程度, 在此基础上可以同时得到支化参数及平均分子量、分子量分布。以聚乙烯标准参考物: SRM 1475 (线型)、1476 (支化物) 及镍催化顺式聚丁二烯为对象介绍了上述方法。

关键词 长链支化参数、支化临界分子量、支化度、聚乙烯、聚丁二烯

用凝胶色谱数据和特性粘数数据计算支化度的方法已有多种^[1-3], 许多工作证实高聚物的长链支化是分子量增长到一定程度时产生的^[2,4]。Ram 等人^[5]曾提出较简单的从粘度曲线讨论长链支化度的方法, 但需要首先知道产生支化的临界分子量, 才能讨论高聚物的支化参数。但我们以往的工作表明, 不同催化体系^[2]和不同聚合条件所得的同类高聚物^[6], 得到的临界分子量也不相同, 因此确定临界值并不容易, 本文利用聚乙烯标准参考物研究了同时确定支化临界分子量 M^* 和支化程度 b 的方法, 并对顺丁胶的测定结果和经典方法的结果进行了比较。得到满意的结果。

理 论 部 分

1. 理论推导

支化高聚物的粘度方程可分两个部分考虑, 即分子量小于临界分子量 M^* 部分, 其粘度公式以 Mark-Houwink 方程描述

$$\ln[\eta_L] = \ln K + \alpha \ln M \quad (1)$$

分子量大于 M^* 的部分, 用多项式表示, 即

$$\ln[\eta_b] = \ln K + \alpha \ln M + b \ln^2 M + c \ln^3 M \quad (2)$$

式(1)、(2)的下角指标 L 和 b 各表示线型和支化分子, 当 $M = M^*$ 时, $[\eta_L] = [\eta_b]$, 此时从(1)、(2)式得

$$c = -b / \ln M^* \quad (3)$$

将(3)式代入(2)式中即得到

$$\ln[\eta_b] = \ln K + \alpha \ln M + b \ln^2 M (1 - \ln M / \ln M^*) \quad (4)$$

在方程中存在未知数 M^* 和支化程度 b , b 表示由于支化存在脱离 Mark-Houwink 方

* 1987年9月10日收到。

** 现在北京化工研究院工作。

*** 现在南京大学化学系工作。

程的程度。为解出未知数, 需确定对应于 GPC 每个级分的线型分子量 M_{Li} 和支化分子量 M_{bi} 之间的关系, M_{Li} 为通过校准关系得到的 i 级分线型分子的分子量, 通过普适校准原理, 求出该级分支化分子量 M_{bi} , 这两者之间符合普适校准原理。

$$[\eta_{Li}]M_{Li} = [\eta_{bi}]M_{bi} \quad (5)$$

Pannell^[7]、Ambler^[8] 等指出, 当支化度高时, 脱离普适校准原理, 对此文献[9]已进行详细讨论, 通过适当修正, 可以弥补这一脱离。从(4)、(5)式可以写成

$$\ln M_{bi} = 1 / \left[1 - \frac{b}{1 + \alpha} \ln M_{bi} \left(\frac{\ln M_{bi}}{\ln M^*} - 1 \right) \right] \cdot \ln M_{Li} \quad (6)$$

上式即临界分子量为 M^* , 支化程度为 b 时, i 级分的线型分子量 M_{Li} 与该级分支化分子量 M_{bi} 之间的关系。再从(5)式得

$$\ln [\eta_{bi}] = \ln K + (1 + \alpha) \ln M_{Li} - \ln M_{bi} \quad (7)$$

在(6)式中, 当 $M_{bi} \leq M^*$ 时, $M_{bi} = M_{Li}$, 因此 M_{bi} 包括分子量小于 M^* 的线型分子部分和分子量大于 M^* 的支化分子部分。利用(6)式和(7)式及下述平均值公式: 可以求出平均特性粘数和平均分子量:

$$\langle [\eta] \rangle = \sum_i W_i [\eta_{bi}] \quad (8)$$

$$\langle M \rangle_w = \sum_i W_i M_{bi} \quad (9)$$

$$\langle M \rangle_n = 1 / \sum_i W_i / M_{bi} \quad (10)$$

再把(4)式改写成 $\ln [\eta_{bi}] = \ln [\eta_{Li}] + b \ln^2 M_{bi} (1 - \ln M_{bi} / \ln M^*)$

上式即为在同一级分中线型分子特性粘数 $[\eta_{Li}]$ 和支化程度为 b , 临界分子量为 M^* 的支化分子的特性粘数 $[\eta_{bi}]$ 之间的关系, 上式可写为:

$$\ln ([\eta_b] / [\eta_L])_{Vi} = b \ln^2 M_{bi} \cdot (1 - \ln M_{bi} / \ln M^*) \quad (11)$$

这是相同淋出体积 V_i 时, $[\eta_b]$ 和 $[\eta_L]$ 比, 以 G_V 表示, 即

$$G_V = ([\eta_b] / [\eta_L])_V \quad (12)$$

相同分子量的线型和支化分子的特性粘数之比, 以 G 表示, 则

$$G = ([\eta_b] / [\eta_L])_M \quad (13)$$

G 与 G_V 之间成立^[6]

$$G = G_V^{1+\alpha} \quad (14)$$

从(11)式和(14)式得

$$G_i = \exp \{ b(1 + \alpha) \ln^2 M_{bi} (1 - \ln M_{bi} / \ln M^*) \} \quad (15)$$

平均值为

$$G = \sum_i W_i G_i \quad (16)$$

这些都是可以从实验结果计算得到的参数, SRM 1476 样品的支化属于三官能度多分散型, 此时 G 与支化因子即相同分子量的支化分子与线型分子的迴转半径之比 g 之间存在下述关系:

$$g = (\langle S^2 \rangle_b / \langle S^2 \rangle_L)_M = G^2 \quad (17)$$

存在支化时, $M_{bi} > M^*$, 因此从(15)–(17)式可见, b 越大, g 越小, 而 M^* 越小 g 也越小。在 G 对 $\ln M^*$ 图上, M^* 在临界分子量 M^* 处产生转折点对应这个转折点的 G 和平

均分子量才是该样品的真实值,再通过(17)式,求出支化因子 g ,并用 Zimm-Stockmayer 三官能度多分散型方程(18)求出重均支化点数 n_w ,用(19)式计算支化度 $\bar{\lambda}$.

$$g = \frac{6}{n_w} \left[\left(\frac{2 + n_w}{4n_w} \right)^{1/2} \ln \frac{(2 + n_w)^{1/2} + n_w^{1/2}}{(2 + n_w)^{1/2} - n_w^{1/2}} - 1 \right] \quad (18)$$

$$\bar{\lambda} = n_w / \langle M \rangle_w \quad (19)$$

2. 计算方法

(1) 从 GPC 校准线在给定级分数范围内查出线型分子量 M_{Li} , 指定某一 M_x^* 和 b_x 连同样品的粘度指数 α 值代入(6)式,且把 M_{Li} 做为 M_{bi} 的初始值代入(6)式,近而求出等式左边的 M_{bi} , 如果 $M_{bi} \leq M^*$ 时, $M_{bi} = M_{Li}$, 当(6)式左边的 $M_{bi} >$ 右边分母中的 M_{bi} 时,把左边的 M_{bi} 再代入右侧分母的 M_{bi} 中再计算出左边的 M_{bi} , 如此反复,直至方程两侧 M_{bi} 的相对偏差小于 ± 0.001 为止.

(2) 指定一新的 M_x^* , 改变 b_x 值,重复(1)的计算,把最终得到的 M_{bi} 值代入(7)中,计算出每一级分的 $[\eta_{bi}]$, 再把 $[\eta_{bi}]$ 代入(8)式中计算出平均特性粘数 $\langle [\eta] \rangle$, 将其与实测值 $[\eta]$ 比较, 两者偏差大于 ± 0.001 时, 改变 b_x 反复计算, 直至两者偏差小于 ± 0.001 为止.

(3) 改变 M_x^* 值重复(1)和(2)的计算,得到一系列的满足 $\langle [\eta] \rangle_{M_x^*} = [\eta]_{M_x^*}$ 的 M_x^* 和 b_x 配对, 这些 M_x^* 和 b_x 代入(15)~(16)得到一系列的 G 值, 将 G 值对 M_x^* 作图, (如图1) 当 M_x^* 在 M^* 点上出现转折, 这一点从(11)式明显看出, M_x^* 为 M^* 时 $[\eta_b] < [\eta_L]$, 而 $M_x^* < M^*$ 时没有支化, $[\eta_b] = [\eta_L]$, 不会出现转折点. 如此得到的 M^* 作为最终给定值, 用步骤(2)得到最终的 b 值. 以上是本方法的基本步骤.

将得到的一系列 M_x^* 和 b_x 代入方程(9)、(10), 可得到一系列的重均和数均分子量, 它们也是 M_x^* 的函数, 如图2所示. 只有对应 M^* 和 b 时的重均和数均分子量, 才是样品真正的重均和数均分子量.

实 验 部 分

凝胶色谱仪: Waters-200 型, 柱温 137°C , 脱气温度 161°C , 流速 1ml/min , 扩展因子 $\sigma_0^2 = 1.694$, 溶剂为邻二氯苯.

样品: 聚乙烯参考物 SRM 1475 和 SRM 1476, 美国标准局标准参考物, 分别为线型和支化物. 聚乙烯粘度测定: 将聚乙烯样品溶解在邻二氯苯中, 用乌氏粘度计在 135°C 测定, 采用一点法计算, 测定3次的平均值为 SRM 1475: $[\eta] = 1.02\text{dl/g}$, SRM 1476: $[\eta] = 0.881\text{dl/g}$. 聚苯乙烯及聚乙烯在邻二氯苯 135°C 下的粘度常数均在本工作中订定, 聚乙烯的 K 、 α 用 SRM 1475 订定, 结果如下: 聚苯乙烯: $K = 1.38 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.70$; 聚乙烯 $K = 5.48 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.692$ 利用普适校准原理求得聚乙烯标准方程为

$$\ln M = 34.856 - 0.3491V \quad (20)$$

结 果 与 讨 论

修正支化物脱离普适校准原理的方法已有详细的讨论^[9]. 用 GPC 测定 SRM

1475 的分子量, 再用 K , α 计算的特性粘数为 0.999 dl/g, 与实测值基本一致. SRM 1476 支化物的 GPC 数据按上述理论进行处理, 以 SRM 1475 为标准确定了 SRM 1476 的支化参数和分子量. 用(6)、(7)和(8)式进行试误法计算, 再用(15)、(16)式计算, 并经扩展改正后的结果见表 1.

表 1 M^* 与 G 以及分子量之间的关系

M^*	20000	13500	6000	2000	1000	500	100
b_n	0.0172	0.0134	0.0087	0.0055	0.0042	0.0033	0.0019
G	0.79	0.73	0.68	0.64	0.63	0.62	0.61
$\langle M \rangle_n$	17300	17400	17600	17900	18100	18300	18600
$\langle M \rangle_w$	86900	85700	84200	83400	83000	82800	82500

表 1 中 G 与 $\ln M^*$ 的关系如图 1 所示. M^* 在 5000 处有明显的转折点, 即为真实临界分子量 M^* , 图 2 是 M^* 与 $\langle M \rangle_n$ 和 $\langle M \rangle_w$ 之间的关系, 图中 M^* 为 5000 处的值为真实平均分子量.

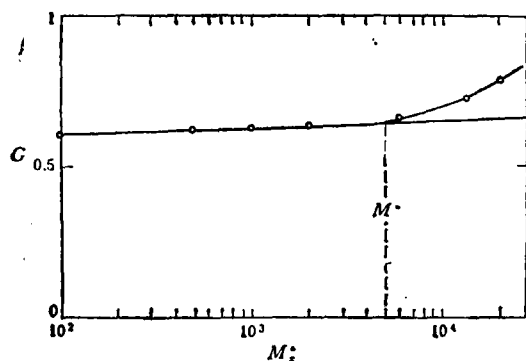


图 1 M^* 与 G 值之间的关系

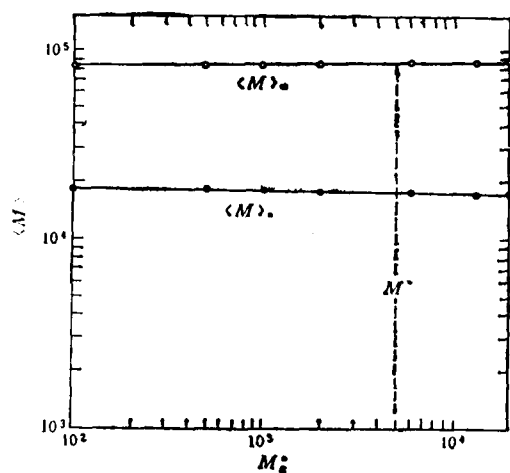


图 2 M^* 与平均分子量之间的关系

以(9)式做为试误的比较对象, 同样在 M^* 5000 处出现转折点的结果, 进一步说明 SRM 1476 的临界分子量为 5000, 图 1、2 中 M^* 为 5000 处的 G 以及平均分子量即为 SRM 的真实参数. 为了便于比较, 表 2 为 Wild 等^[10]用三氯苯为溶剂以 Ram 法得到的结果及用(19)–(21)式, 算的支化参数一并列于表 2. 两者结果基本一致.

表 2 SRM 1476 的参数测定值与文献值的比较

作者	$M^* \times 10^{-4}$	$\langle M \rangle_n \times 10^{-4}$	$\langle M \rangle_w \times 10^{-4}$	G	g	n_w	$\bar{\lambda} \times 10^4$
Wild ^[10]	6000	2.10	8.32	0.65	0.42	9.7	1.17
本工作	5000	1.80	8.40	0.65	0.42	9.7	1.16

用本法和经典法^[11]测定顺式聚丁二烯的分子量、支化参数见表 3。

表 3 不同方法测定的顺式聚丁二烯分子量及支化参数

测定方法	$M^* \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	g	n_w	$\bar{\lambda} \times 10^3$
本工作	130	77	0.88	0.71	0.09
经典法 ^[11]	120	76	0.91	0.46	0.06

以上两种方法所得结果也较一致。由于本法不必予先知道临界分子量,因此是一种比较普遍适用的一种测定长链支化的方法。从以上讨论看 M^* 的偏差对 $\langle M \rangle_n$ 和 $\langle M \rangle_w$ 的影响不大,但对支化因子的影响不可忽略,因此准确确定 M^* 对支化物的表征有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Drott, E. E and Mendelson, R. A, *J. Polym. Sci., A-2*, 1970, 8, 1361, 1373.
- [2] Ambler, M. R, Mate, R. D and Purdon, J. R, *J. Polym. Sci., Poly. Chem. Ed.*, 1974, 12, 1759, 1771.
- [3] Kurata, M, Okamoto, H, Iwama, M, Abe, M and Homma, T, *Polym. J.*, 1972, 3, 739—748.
- [4] Jin Chunshan et al, China-Japan Bilateral symposium on the synthesis and materials science of polymers, Beijing, China 1984, 256.
- [5] Ram, A and Miltz, J, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1971, 15, 2639.
- [6] 金春山, 孙淑莲, 隋少武, 应用化学, 1986, 3, 50.
- [7] Pannell, J, *Polymer.*, 1972, 13, 277.
- [8] Ambler, M. R, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 1655.
- [9] 金春山, 合成橡胶工业, 1985, 8, 353.
- [10] Wild, L, Ranganath, R and Barlow, A, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 3331.
- [11] 中国科学院应用化学研究所, 化学通报, 1977, (5), 268.

STUDY ON LONG CHAIN BRANCHING IN POLYMERS BY METHOD OF SIMULATING VISCOSITY CURVE

JIN Chunshan, CHEN Huizhen, WANG Suyun, SUN Shulian and CHENG Ronshi

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The method of rapid evaluating parameters of long chain branching and molecular weight from GPC and intrinsic viscosity data was discussed in this paper. In this method using trial and error by computer and graphic method, the degree of branching b and critical molecular weight M^* of polyethylene SRM 1476 and polybutadienes was obtained simultaneously. In addition, other parameters of branch can be obtained.

Key words Parameters of long chain branching, Branching critical molecular weight, Branching degree, Polyethylene, Polybutadiene