

聚乙酸乙烯酯的溶液性质及长链支化度*

朱万章 应琦琮 施良和

(中国科学院化学研究所)

摘 要

用粘度法, GPC 和 LALLS 测定了线型及不同转化率的 PVAc 分级级份的粘度与分子量. 提出了以线型和支化聚合物的 K, α 计算临界分子量的方法. 讨论了表征 PVAc 长链支化的各种参数与分子量和转化率之间的关系以及不同条件下迭代法计算的支化频率 λ 的差异. 实验结果表明, 特性粘数和数均分子量乘积所表示的流体力学体积更适合 GPC 的普适标定概念.

聚合物从微观结构上看, 可以分为线型, 支化和交联网络状分子三种类型. 与线型分子相比, 分子支化这种结构上的改变必然要影响到聚合物性质的变化^[1]. 聚乙酸乙烯酯 (PVAc) 适宜用来研究支化问题. 已知乙酸乙烯酯 (VAc) 自由基聚合过程中容易通过链转移产生三官能度长支链, 适当控制聚合条件可得到不同支化度的 PVAc, 从而可以研究支化度对 PVAc 性质的影响以及表征长链支化度的各种参数之间的关系.

本工作对一个线型 PVAc 和转化率在 20—66% 之间的四个无规支化 PVAc 进行了分级. 利用粘度法, 凝胶渗透色谱 (GPC) 和小角激光光散射法 (LALLS) 对各种分子量的线型试样和不同转化率支化试样进行了表征. 讨论了聚合转化率与各种表征长链支化的参数之间的关系以及支化对聚合物溶液性质的影响.

实 验 部 分

1. 试样 单体 VAc 经 5% 的 NaHSO_3 溶液洗涤, 干燥并精馏, $n_D^{20} = 1.3930$. 引发剂 α, α' -偶氮二异丁腈 (AIBN) 在乙醇中重结晶两次. VAc 封管本体聚合, 封管前以干燥高纯氮气置换多次. 支化样品 BI-B4 在 60℃ 制备; 线型样品 L 在 -20℃ 以下以紫外光引发聚合而得, 转化率控制在 10% 以下, 因为低温, 低转化率是制备线型 PVAc 的必要条件^[2,3]. 样品制备数据见表 1. 每个试样用重沉淀法^[4]在丙酮-正己烷体系中分成八个级份, 各级份按分子量从大到小的顺序分别记为 -1, -2, …, -8.

2. 测定 用两支 Ubbelohde 粘度计测定了 PVAc 在四氢呋喃 (THF) 中的粘度. 25℃ THF 的流出时间分别为 203.3 和 186.2 秒, 动能改正可以忽略. 试样的重均分子量用 Chromatix KMX-6 型小角激光光散射仪测定. 光源为波长 6328 Å 的氦氖激光. 散射角 $\theta = 4.5-5.5^\circ$. 全部测量在 $23 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 丙酮中进行. 丙酮用 KMnO_4 纯化并精馏. LALLS

* 1982 年 1 月 11 日收到.

表 1 PVAc 的制备数据

样品	AIBN 浓度 (mol/L)	聚合温度聚合时间转化率 $[\eta]^*$			
		(°C)	(h)	(%)	(ml/g)
L	5.62×10^{-3}	≤ -20	26	7.06	147
B1	9.98×10^{-3}	60	8	21.08	216
B2	9.50×10^{-3}	60	9.5	43.80	168
B3	9.50×10^{-3}	60	17.5	51.10	193
B4	9.50×10^{-3}	60	72.0	65.80	268

* 25°C, THF 中.

的仪器常数按文献 [5] 方法标定. PVAc-丙酮体系的折光指数浓度增量 dn/dc 用 KMX-16 型激光示差折光仪测得; GPC 工作在 SN-01 型凝胶色谱仪上进行. $25 \pm ^\circ\text{C}$, 流动相 THF, 流速约 1.5 ml/min. 虹吸管淋出体积标记器虹吸一次平均 2.2 ml. 色谱柱每根长 1 米, 内径 10 mm, 内装天津试剂二厂生产的 NDG-1L, 3L, 4L 和 6L 型多孔硅胶. 实验用五根柱子串联, 其中 3L 型的两根, 其余各为一根. 总塔板数为 15500, 渗透极限 1.7×10^6 . 色谱柱用 Waters 公司的窄分布聚苯乙烯 (PS) 标样标定, 分子量范围 $2.35 \times 10^3 - 3.7 \times 10^6$.

3. 计算 使用 BASIC 语言在 C. M. Technologies 公司的 M-5 型电子计算机上计算了支化参数及 GPC 数据.

结 果 与 讨 论

1. PVAc 的 dn/dc

30°C, 波长 4360 Å 时, PVAc 在丙酮中的 $dn/dc = 0.104(\text{ml/g})^{[6]}$. 我们对线型样 L 和两个支化程度不同的支化样 B1 和 B4 在 $\lambda = 6328 \text{ Å}$ 测定了丙酮中的 dn/dc . 将测得的示差折光指数 Δn 对浓度 C 作图, 得到直线关系 (图 1). 从而证实 PVAc 的 dn/dc 与试样支化与否及支化程度无关. 用回归法得到 $dn/dc = 0.100(\text{ml/g})$, 相关系数 $r = 0.9996$.

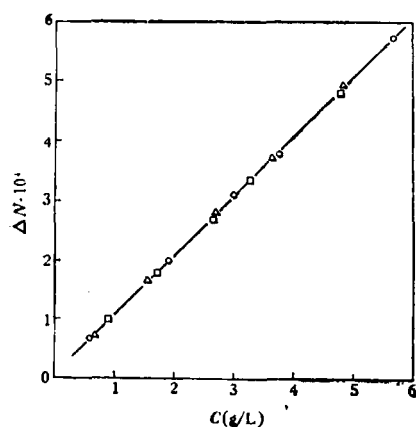


图 1 PVAc 示差折光指数与浓度的关系
○—L; △—B1; □—B4. $\lambda = 6328 \text{ Å}$

2. PVAc 的 Mark-Houwink 常数 K , α

由分级级份的特性粘数和分子量的实测值计算了线型和不同转化率的支化 PVAc 的 K 和 α (表 2). 支化高分子的粘度-分子量作图, 在分子量部份略弯, 由于曲度不大, 仍按直线处理. 其中样品 L 和 B2 的测定结果和 GPC 数据见表 3 和表 4. 由表 2 可知, 随着支化试样转化率 (从而也是支化程度) 的增加, K 值增大, 而 α 值减小. 不同支化度的 PVAc 有不同的粘度-分子量关系. 25°C,

THF 中已有的线型 PVAc 的 Mark-Houwink 公式见表 5. 这些结果中, 除了本工作是由实测粘度和重均分子量得到的外, 其余三个都是由 GPC 谱图和粘度计算而得. Park 用的

表 2 PVAc 的 Mark-Houwink 常数 (25℃, THF)

	L	B1	B2	B3	B4
转化率(%)	7.06	21.8	43.8	51.1	65.8
$K \cdot 10^3$	1.622	3.134	5.438	6.742	9.611
α	0.6979	0.6451	0.5987	0.5806	0.5481
相关系数	0.9973	0.9982	0.9990	0.9971	0.9957

是五个宽分布低转化率 PVAc; Canè 的样品由工业 PVAc 经水解并重乙酰化后制得并经过分级处理。Coedheart 的 α 值很小, 只有 0.63, 所用的试样状况不明, 有可能并非线型样品 (Goedheart 的 K , α 值接近我们的低支化试样 B1 的数据-见表 2)。我们的结果与 Canè 的数据符合。

表 3 线型试样 L 的粘度、分子量和 GPC 数据

	实 测 值*				GPC 数 据			
	$[\eta]$ (ml/g)	k'	$M_w \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^4$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$[\eta]$ (ml/g)	$D = \frac{M_w}{M_n}$
L-1	473.0	0.39	25.09	3.4	16.8	19.9	397	1.18
L-2	349.2	0.37	17.68	4.0	10.7	13.6	303	1.28
L-3	275.9	0.37	10.44	4.7	9.00	11.4	269	1.28
L-4	230.8	0.36	9.189	4.4	7.34	9.21	231	1.25
L-5	189.1	0.35	6.751	4.8	6.23	7.85	206	1.22
L-6	146.2	0.39	4.232	4.9	3.20	4.56	136	1.42
L-7	114.1	0.40	3.236	4.8	2.44	3.16	109	1.30
L-8	62.8	0.32	1.483	5.7	0.82	1.33	58	1.62

* k' , Huggins 常数; A_2 , 第二维里系数, 下同。

表 4 支化试样 B2 的粘度、分子量和 GPC 数据

	实 测 值				GPC 数 据			
	$[\eta]$ (ml/g)	k'	$M_w \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^4$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$[\eta]$ (ml/g)	$D = \frac{M_w}{M_n}$
B2-1	481.5	0.42	41.98	2.8	27.4	29.4	403	1.07
B2-2	314.2	0.37	18.43	3.3	21.9	18.4	297	1.43
B2-3	288.7	0.36	16.80	3.4	12.4	17.0	283	1.37
B2-4	230.1	0.38	11.37	3.9	8.37	11.9	227	1.42
B2-5	184.7	0.36	7.693	4.1	5.76	8.15	181	1.41
B2-6	144.0	0.40	4.934	4.2	4.05	5.22	140	1.29
B2-7	102.5	0.40	2.860	4.9	2.10	2.64	96	1.33
B2-8	58.7	0.35	1.262	5.8	0.75	1.02	54	1.46

3. PVAc 的支化度

表征聚合物支化度的参数有: 临界分子量 M_c , 支化频率 λ , 分子中的支链数 n , 相同分子量下支化与同种线型聚合物粘度之比 G , 二者均方迴转半径 $\langle s^2 \rangle$ 之比 g 及流体力学半径 R 之比 h 。它们之间的关系为

$$n = \lambda M \quad (1)$$

$$G = [\eta]_b / [\eta]_l \text{ (相同分子量下)} \quad (2)$$

$$g = \langle s^2 \rangle_b / \langle s^2 \rangle_l \text{ (相同分子量下)} \quad (3)$$

$$h = R_b / R_l \text{ (相同分子量下)} \quad (4)$$

$$G = g^e = h^3 \quad (5)$$

其中 M 为分子量。下标 l, b 分别表示线型与支化聚合物。通常指数因子 $e = 1/2$ ^[10], 但也有人认为 $e = 3/4$ ^[11] 或 0.8 左右^[12], 甚至高达 $3/2$ ^[13]。

表 5 25° 下 THF 中线型 PVAc 的 Mark-Houwink 关系

Mark-Houwink 公式	作 者	文 献
$[\eta] = 3.5 \times 10^{-3} M^{0.63}$	Goedheart and Opschoor	[7]
$[\eta] = 5.1 \times 10^{-3} M^{0.791}$	Park and Graessley	[8]
$[\eta] = 1.6 \times 10^{-2} M^{0.70}$	Canè and Capaccioli	[9]
$[\eta] = 1.62 \times 10^{-2} M^{0.698}$	本 文	

(1) 临界分子量 M_c 表征 PVAc 支化度。Ambler^[14] 提出 M_c 与 λ 有关系

$$M_c = 1/\lambda \quad (6)$$

M_c 代表线型与支化分子的分离点, 所有分子量小于 M_c 的分子可视为线型分子。由于 λ 数值受实验误差影响很大^[15], 因此按 (6) 式计算的 M_c 常有较大误差。用线型与支化分子的 $[\eta]-M$ 图确定支化聚合物开始偏离线型聚合物直线关系的那一点来定 M_c , 同样误差很大。但是, 已知有关的 K, α 值后, 可用下法计算 M_c 。

作为近似处理, 将支化试样的 $[\eta]-M$ 对数关系视为直线, 对线型试样有

$$[\eta]_l = K_l M_l^{\alpha_l} \quad (7)$$

而支化试样有

$$[\eta]_b = K_b M_b^{\alpha_b} \quad (8)$$

分子量相同时, 由 (7), (8) 和 (2) 式

$$G = [\eta]_b / [\eta]_l = \frac{K_b}{K_l} M^{(\alpha_b - \alpha_l)} \quad (9)$$

这里 $M_l = M_b = M$ 。在临界分子量时 $G = 1$, 因此

$$M_c = (K_l / K_b)^{1/(\alpha_b - \alpha_l)} \quad (10)$$

按上式及表 2 的 K, α 计算了 B1-B4 的 M_c 。将 M_c 对转化率 X 作图, 得到直线关系 (图 2), 转化率增大, M_c 减小。

(2) G 因子表征 PVAc 支化度。 G 因子与支化度和分子量有关。四个支化试样 G 对 $\log M_w$ 作图见图 3。可以看到, 相同转化率下, 随着分子量增大, G 值减小。转化率越高, G 越小。在给定分子量下考察 G 随 X 的变化, 得到如图 4 所示的关系。图 4 中绘出了分子量范围为 2×10^5 至 8×10^6 之间七种分子量下 G 随 X 的变化关系。当 $M = 2 \times 10^5$ 时, 转化率在 40% 以下 G 值不变, $G = 1$ 。转化率超过 40% 后, G 值急剧下降, 表明 PVAc 已是支化分子。随着分子量增加, 曲线变陡。对 $M = 8 \times 10^6$, G 随 X 的变化已接近直线关系。这说明支化对大分子的影响更大, 因为大分子上产生多个支链的可能性比小分子大。 G 对 M 和 X 的变化关系反映了 G 对分子中支化点数的依赖性 (图 5)。这种变

化关系还表明,只要分子量足够低,可以在较高转化率下制备线型 PVAc,不必局限于转化率低于 10% 的条件。反之,要想得到分子量较大的线型产物,聚合转化率应控制得低些。 G 对大分子中长链支化点数敏感,可以用来较好地表征聚合物的支化程度。 G 值来自试样的粘度和分子量测量,实验容易实行,并且不需要复杂的计算。然而比起 λ 来, G 因子缺乏直观性。

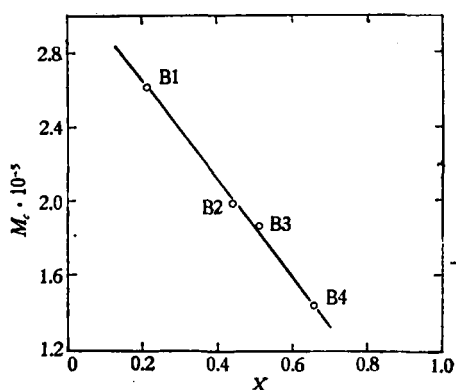


图 2 临界分子量 M_c 与转化率 X 的关系

B1- 2.61×10^{-5} ; B2- 2.00×10^{-5} ; B3- 1.88×10^{-5} ;
B4- 1.44×10^{-5} .

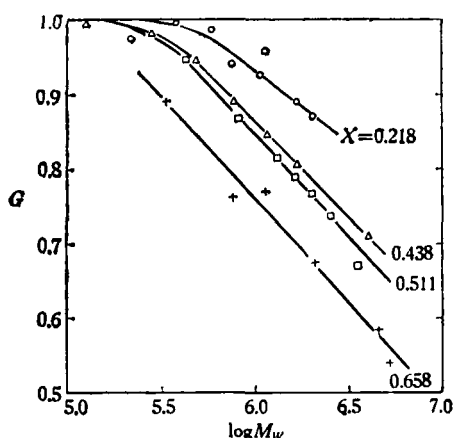


图 3 不同转化率下 G 与分子量的关系

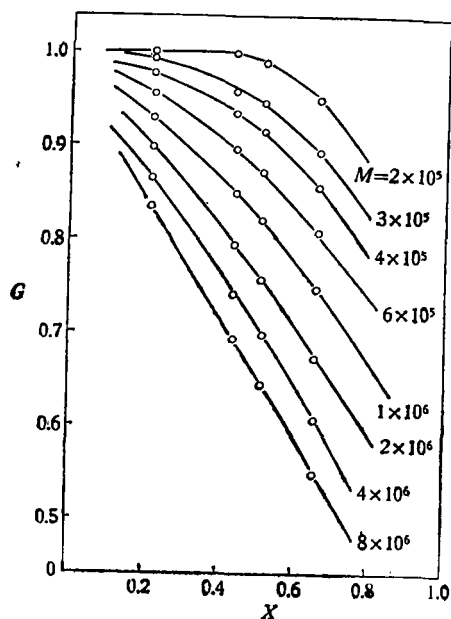


图 4 不同分子量下 G 因子与转化率的关系

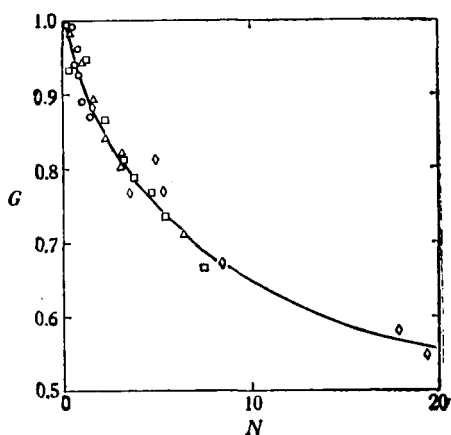


图 5 G 与分子中支化点数 N 的关系

○-B1; △-B2; □-B3; ◇-B4.

(3) 支化频率 λ 表征支化度 a. 普适标定。Benoit^[5] 认为,不论聚合物类型如何,流体

力学体积 $J = [\eta]M$ 相同的聚合物分子将在同样的 GPC 淋出体积下流出。分子量 M 通常采用重均值。Hamielec 等^[17]从理论上导出数均分子量 $\bar{M}_n$ 表示的流体力学体积, $J = [\eta]M_n$, 才适合普适标定概念。对我们的试样, 由 LALLS 实测重均分子量 $\bar{M}_w$ 和 $[\eta]$ 作 $\log [\eta]\bar{M}_w - V_e$ 图, 发现线型与支化 PVAc 遵从同一直线关系(图 6, 虚线)。 V_e 为平均淋出体积。因此, 线型与支化 PVAc 满足关系 $[\eta]_l \bar{M}_{w,l} = [\eta]_b \bar{M}_{w,b}$, 但是, PS 标样所得的数据稍低于 PVAc 直线。PS 的 J 由标样标称分子量和 $[\eta] = 1.60 \times 10^{-2} M^{0.706[18]}$ 计算(图 6, A 线)。显然, PS 的 K, α 取值显著影响所得 J 值。已发表的 PS-THF (25°C) 体系 K 值在 1.17×10^{-2} 到 1.6×10^{-2} 之间, α 值范围为 0.700—0.725^[7,18-21]。由这些 K, α 值计算出的 J 值落在图 6 的阴影区, 可见均低于 PVAc 的数据。

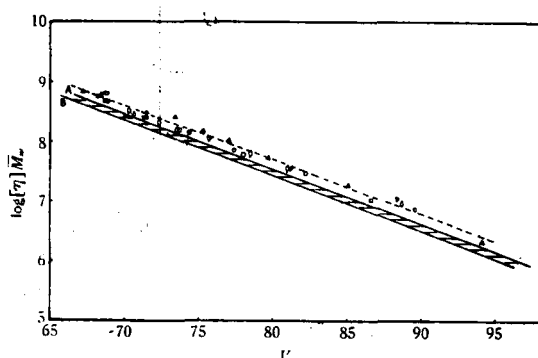


图 6 以重均分子量和特性粘度表示的流体力学体积, 对平均淋出体积作图

◇-L; △-B1; ○-B2; □-B3; ▽-B4; 斜线区为不同 K, α 值计算的标样 PS 数据范围, A 线按 $K = 1.60 \times 10^{-2}, \alpha = 0.706$, B 线按 $K = 1.18 \times 10^{-2}, \alpha = 0.709$ 计算而得虚线 PVAc 的数据。

根据试样的 GPC 图可以计算出被测试样的多分散指数 $D = M_w/M_n$ 。假定 D 值对给定的试样是一确定值, 那么由实测 $\bar{M}_w$ 和 D 值可以计算出试样的 $\bar{M}_n$ 。这样计算出的 $\bar{M}_n$ 因未考虑谱峰加宽效应, 数值上低于真实值。将 PS 标样谱图按同法处理, 也可以计算出标样的多分散指数 D_{PS} 。如果将 PS 标样视为单分散样品, 那么得到 $D_{PS} > 1$ 的结果可以认为是谱峰加宽效应引起的, 因而可以用 D_{PS} 对被测试样的 $\bar{M}_n$ 进行改正。实际数均分子量可按 (11) 式计算。

$$\bar{M}_n = \bar{M}_w \frac{D_{PS}}{D} \quad (11)$$

对我们的标样, 得到的 D_{PS} 平均为 1.10。按所得的 $\bar{M}_n$ 和实测 $[\eta]$ 计算 J 值, 并对平均淋出体积 V_e 作图, 得到的结果与 PS 的数据符合较好(图 7)。与图 6 比较可以看出, 以数均分子量表示的 J 看起来比重均分子量的相应量合理。b. 支化频率 λ 值的计算可按 Drott-Mendelson 公式 (12)^[22] 或 Ambler 公式 (13)^[14] 迭代计算。

$$[\eta]_{cal} = K \sum_i f_i M_i^\alpha g_i^\epsilon \quad (12)$$

$$[\eta]_{cal} = K^{1/\alpha+1} \sum_i f_i J_i^{\alpha/\alpha+1} g_i^{\epsilon/\alpha+1} \quad (13)$$

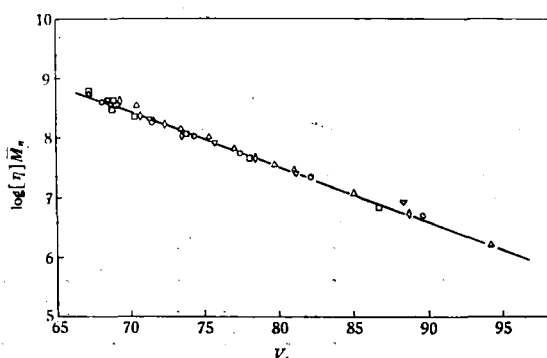


图7 以数均分子量和特性粘度表示的流体力学体积对平均淋出体积作图 (图中符号同图6) 实线为聚苯乙烯标样的数据 ($K=1.60 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0.706$)

其中 K , α 为相应的线型聚合物的 Mark-Houwink 常数, f_i 是分子量为 M_i 或流体力学体积为 J_i 的被测级份的统计权重, 对于 GPC 谱图即为归一化高度. σ 为一定值. 级份 i 的 g_i 由 (3) 式定义. g 与 λ 通过 (1) 式和 Stockmayer 公式 (14) 或 (15) 联系起来. 对三官能度支化, 单分散体系的 Stockmayer 公式为

$$g = \{[1 + (n_n/7)]^{1/2} + (4n_n/9\pi)\}^{-1/2} \quad (14)$$

其中 n_n 为数均支化点数. 多分散体系的相应公式为

$$g = \frac{6}{n_w} \left[\frac{(2 + n_w)^{1/2}}{2n_w^{1/2}} \ln \frac{(2 + n_w)^{1/2} + n_w^{1/2}}{(2 + n_w)^{1/2} - n_w^{1/2}} - 1 \right] \quad (15)$$

n_w 为重均支化点数. 迭代计算出平均 λ 值后, 试样的平均支化点数可通过 (1) 式计算.

另一种计算 λ 的方法是撇开 g 因子, 直接从聚合动力学考虑, Nozakura^[23] 得到 PVAc 的 λ 与聚合物链转移常数 c_p 和转化率 x 之间有关系.

$$\lambda = (c_p/M_0)[(1/x)\ln(1/(1-x)) - 1] \quad (16)$$

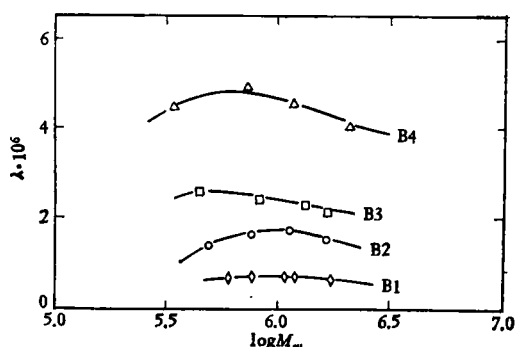
其中 M_0 为单体 VAc 的分子量.

我们利用支化 PVAc 的 K , α 和 GPC 谱图按上述方法计算了四种支化 PVAc 各分级级份的 λ 值. 比较了 Drott-Mendelson 法和 Ambler 法, 多分散和单分散 Stockmayer 公式以及 σ 取值 1/2 和 3/4 对计算结果的影响. 其中试样 B2 的结果见表 6.

从计算结果看, 按单分散 Stockmayer 公式计算的 λ 值比多分散公式的相应值大一倍左右; 而 $\sigma = 3/4$ 的计算值约为 $\sigma = 1/2$ 时的 0.6; Drott-Mendelson 法与 Ambler 法计算的结果在实验误差范围内可认为是相同的. 但 Ambler 法似乎对 GPC 谱图的偏差更敏感, 这可从分子量超过 GPC 柱渗透极限的 B2-1, B2-2 的结果看出. 这时因 GPC 谱峰歪斜, 使得计算的 λ 值大大偏小, 在 Ambler 法中因这种偏差引起 λ 的波动更严重. λ 值随分子量的变化情况是: 在分子量小于 20 万时, 计算不能得到有意义的 λ 值, 这与按 M_e 估计的情况一致 (见图 2). 当分子量继续增大时, λ 值达到一个极大值, 随后略有减小, 但这种变化已在实验误差范围以内, 可以认为在分子量高于某一定值后 λ 不再改变 (见图 8). 不同转化率支化 PVAc 平均支化频率 λ 见表 7, 其中包括按临界分子量 M_c 计算值和按公式 (16) 计算的结果. 迭代计算的 λ 值与 Nozakura 公式得的 λ 值一致, 但与从 M_c 计算的值相差较大.

表 6 支化试样 B2 的 λ 和 n 计算值

	多分散 Stockmayer 公式								单分散 Stockmayer 公式							
	$\sigma = 1/2$				$\sigma = 3/4$				$\sigma = 1/2$				$\sigma = 3/4$			
	D-M 法		Ambler 法		D-M 法		Ambler 法		D-M 法		Ambler 法		D-M 法		Ambler 法	
	$\lambda \cdot 10^6 n$	$\lambda \cdot 10^6 n$	$\lambda \cdot 10^6 n$	$\lambda \cdot 10^6 n$	$\lambda \cdot 10^6 n$	$\lambda \cdot 10^6 n$	$\lambda \cdot 10^6 n$	$\lambda \cdot 10^6 n$	$\lambda \cdot 10^6 n$	$\lambda \cdot 10^6 n$	$\lambda \cdot 10^6 n$	$\lambda \cdot 10^6 n$	$\lambda \cdot 10^6 n$	$\lambda \cdot 10^6 n$	$\lambda \cdot 10^6 n$	$\lambda \cdot 10^6 n$
B2-1	0.36	1.53	—	—	0.23	0.97	—	—	0.72	3.02	—	—	0.44	1.85	—	—
B2-2	1.14	2.10	0.80	1.47	0.68	1.25	0.49	0.90	2.37	4.36	1.61	2.96	1.35	2.48	0.95	1.75
B2-3	1.55	2.60	1.40	2.35	0.90	1.51	0.82	1.38	3.27	5.49	2.91	4.89	1.82	3.05	1.64	2.75
B2-4	1.77	2.01	1.70	1.94	1.05	1.20	1.00	1.14	3.69	4.20	3.42	3.90	2.10	2.39	1.95	2.22
B2-5	1.71	1.31	1.46	1.12	1.04	0.80	0.90	0.69	3.47	2.67	2.93	2.25	2.05	1.58	1.76	1.35
B2-6	1.42	0.70	0.98	0.43	0.90	0.44	0.63	0.31	2.78	1.37	1.86	0.92	1.71	0.84	1.17	0.58
B2-7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B2-8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

图 8 支化参数 λ 与分子量的关系表 7 不同方法得到的 λ 值

	D-M 法迭代 ^a	按公式 (16) ^b	由 M_c 计算 ^c
B1	6.02×10^{-7}	6.39×10^{-7}	3.83×10^{-6}
B2	1.61×10^{-6}	1.58×10^{-6}	5.00×10^{-6}
B3	2.43×10^{-6}	2.00×10^{-6}	5.32×10^{-6}
B4	3.74×10^{-6}	3.15×10^{-6}	6.95×10^{-6}

^a—Drott-Mendelson 法, 多分散 Stockmayer 公式, $\sigma = 1/2$, 按级份重量的加权平均值; ^b— $C_p = 4.3 \times 10^{-4}$ 包括向主链和侧链转移常数^[11]; ^c—按 $\lambda = 1/M_c$ 计算^[14]。

综上所述, 计算所得的支化频率 λ 值受计算方法, 所用的 Stockmayer 公式, g 因子的指数 σ 以及实验误差的影响较大。联系 g 因子和支化频率 λ 的 Stockmayer 公式本身的适用性也尚有疑问。因此, 得到的 λ 数值绝对意义不大。尽管如此, 从相对比较考虑, GPC 法因其简单快速, 目前仍不失为测定聚合物长链支化度的常用方法。

参 考 文 献

- [1] Small, P. A., Adv. Polym. Sci., 1975, 18, 1.

- [2] Patat, F., et al., *Macromol. Chem.*, **1975**, 23, 54.
- [3] Matsumoto, M. and Ohyanagi, Y., *J. Polym. Sci.*, **1960**, 46, 520.
- [4] 钱人元等, «高聚物的分子量测定», 科学出版社, **1958**.
- [5] 应琦琮等, 高分子通讯, **1981**, (1), 24.
- [6] Matsumoto, M. and Ohyanagi, Y., *J. Polym. Sci.*, **1960**, 46, 441.
- [7] Goedheart, D. and Opschoor, A., *J. Polym. Sci.*, A-2, **1970**, 8, 1227.
- [8] Park, M. S. and Graessley, W. W., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1977**, 15(1), 71.
- [9] Canè, F. and Capaccioli, T., *Eur. J. Polym.*, **1978**, 14, 185.
- [10] Zimm, B. H. and Kilb, R. W., *J. Polym. Sci.*, **1959**, 37, 19.
- [11] Graessley, W. W. and Mittelhauser, H. M., *J. Polym. Sci.*, A-2, **1967**, 5, 431.
- [12] Bohdanecký, M., *Macromolecules*, **1977**, 10, 971.
- [13] Thurmond, C. D., et al., *J. Polym. Sci.*, **1952**, 8, 477.
- [14] Ambler, M. R., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1974**, 12, 1759.
- [15] Drott, E. E. and Mendelson, R. A., *J. Polym. Sci.*, A-2, **1970**, 8, 1837.
- [16] Grubisic, Z., Remp, P. and Benoit, H., *J. Polym. Sci. B*, **1967**, 5, 753.
- [17] Hamielec, A. E., et al., *J. Liq. Chromatog.*, **1978**, 1, 111.
- [18] Evans, J. M., *Polym. Eng. Sci.*, **1973**, 13, 401.
- [19] Yau, W. W., et al., "Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, New York, **1979**, 336 pp.
- [20] Kraus, G. and Stacy, C. J., *J. Polym. Sci.*, A-2, **1972**, 10, 657.
- [21] Grubisic, Z., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1972**, 16, 2931.
- [22] Drott, E. E. and Mendelson, R. A., *J. Polym. Sci.*, A-2, **1970**, 8, 1361.
- [23] Nozakura, S., et al., *J. Polym. Sci.*, A-1, **1972**, 10, 2853.

SOLUTION PROPERTIES AND LONG CHAIN BRANCHING OF POLYVINYL ACETATE

Zhu Wanzhang, Ying Qicong and Shi Lianghe

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

One linear and four branched polyvinyl acetate (PVAc) samples were polymerized and fractionated. Intrinsic viscosities $[\eta]$, weight average molecular weight $\bar{M}_w$ (by LALLS) and GPC chromatograms were measured for the fractions. The Mark-Houwink equation for linear PVAc in tetrahydrofuran at 25°C was found to be $[\eta] = 1.62 \times 10^{-3} \bar{M}_w^{0.68} \cdot K$ and α values for PVAc samples with different degree of branching were also obtained when linear relationships were assumed. From the values of K and α of the branched samples, it is possible to calculate the critical molecular weights M_c 's which characterize the point of separation in molecular weight between the linear and branched molecules. Different parameters which characterize the degree of branching were calculated and compared.