

聚辛烯-1 Mark-Houwink 常数的确定 及其分子量分布研究*

封麟先 范志强 徐秀珠** 卜一民 杨士林

(浙江大学化学系, 北京)

摘 要

本文用 GPC 结合特性粘度的方法, 对聚辛烯-1 四氢呋喃体系的 Mark-Houwink 常数进行订定。数据处理采用了 Weiss 法和流体力学平均分子量 $\bar{M}_v$ 两种方法, α 值分别为 0.701 和 0.625, 相对误差 10% 左右, 所得 Mark-Houwink 方程 Weiss 法为: $[\eta]_{\text{THF}}^{25^\circ\text{C}} = 3.89 \times 10^{-4} [M]^{0.701} \bar{M}_v$ 法为 $[\eta]_{\text{THF}}^{25^\circ\text{C}} = 4.14 \times 10^{-4} M^{0.625}$ 。本文还研究了聚合反应条件对聚辛烯-1 分子量及分子量分布的影响。发现三种 TiCl_3 为主催化剂, 三乙基铝为助催化剂时, 其 GPC 谱图均为双峰型, 两个峰的比例随聚合反应条件不同而变化。表明聚合体系至少有两种不同性质的活性中心, 有着不同的形成和增长速率。

关键词 聚辛烯-1、分子量分布、Mark-Houwink 常数

高分子量的聚辛烯-1 是一种新型高效的油品输送减阻剂^[1]。目前这种聚合物只能通过 Ziegler-Natta 催化聚合得到。准确地测定聚辛烯-1 的分子量及分子量分布对于研究聚合机理、探讨进一步提高分子量的途径及研究聚合物结构与减阻性能间的关系都很重要。为此, 我们对聚辛烯-1 在四氢呋喃中的 Mark-Houwink 常数用 GPC 结合特性粘度的方法进行订定, 并用光散射法进行验证, 获得了较为满意的结果。

对于 Ziegler-Natta 聚合所得聚烯烃的分子量分布有不少人作过研究^[2,3]。本文着重研究了不同聚合反应条件对聚辛烯-1 的分子量及分子量分布的影响。发现在大多数条件下, 聚辛烯-1 的 GPC 谱图均呈明显的双峰型, 表明聚合体系中至少存在有两种不同性质的活性中心。由此提出了对聚合机理的初步看法。

实 验 部 分

1. 聚辛烯-1 的合成

单体辛烯-1, 溶剂庚烷提纯同文献^[4]。主催化剂为: 络合 II 型 TiCl_3 (北京化工研究院制备), Stanffer AA TiCl_3 (ICI 公司提供)、 $\beta\text{-TiCl}_3$ (自制, 制备方法按文献^[5])。助

* 1987 年 9 月 11 日收到; 国家自然科学基金资助项目;

** 浙江大学测试中心。

催化剂三乙基铝和三异丁基铝用前未提纯。聚合在三颈瓶中氮气保护下进行,加料顺序为溶剂、辛烯-1、烷基铝、 TiCl_3 。聚合至一定转化率后,用异丙醇终止反应,洗去残余催化剂,聚合物真空干燥至恒重。

2. 聚辛烯-1 的分级

以 THF 为溶剂,正丁醇或丁酮-2 为沉淀剂,级分的分子量分布指数在 1.3—1.6 之间。

3. 重均分子量测定

以 THF 为溶剂在 23°C 下用 JS-1A 型激光小角散射仪测定。聚辛烯-1 四氢呋喃溶液的折光指数增量 dn/dc 为 0.0728 ($\lambda = 633\text{nm}$) (北京化工研究院测定)。

4. 特性粘度 $[\eta]$ 测定

用乌氏粘度计在 $25^\circ\text{C} \pm 0.02$ 的恒温槽中,以 THF 为溶剂进行测定。稀释法外推得 $[\eta](\text{dl/g})$ 。

5. GPC 分析

仪器型号为 Waters 208 型液相色谱。填充柱为 μ -styragel $10^3\text{\AA}$ 、 $10^4\text{\AA}$ 、 $10^5\text{\AA}$ 、 $10^6\text{\AA}$ 四根柱串联。测定温度 25°C ,溶剂 THF。检测器为示差折光。窄分布聚苯乙烯为标样。

结 果 与 讨 论

1. Mark-Houwink 常数的确定

(1) 用 Weiss 法求 K, α : Weiss 等^[6]提出,根据,

$$[\eta]_i = KM_i^\alpha = K^{\frac{1}{\alpha+1}} J_i^{\frac{\alpha}{\alpha+1}} \quad (1)$$

其中

$$J_i = [\eta]_i M_i$$

有

$$[\eta] = K^{\frac{1}{\alpha+1}} \sum \omega_i J_i^{\frac{\alpha}{\alpha+1}} \quad (2)$$

对于两个特性粘度不同的宽分布样品 1 和 2 有:

$$\frac{[\eta]_1}{[\eta]_2} = \frac{\sum \omega_{1i} J_{1i}^{\frac{\alpha}{\alpha+1}}}{\sum \omega_{2i} J_{2i}^{\frac{\alpha}{\alpha+1}}} \quad (3)$$

式中 ω_{1i} , ω_{2i} 为二样品各自 GPC 谱图中级分 i 的重量分数, J_i 可由普适标定线得到。

因此,只要测得两个样品的特性粘度和 GPC 谱图,即可根据(3)式解得 α , 并由(2)式求 K 值。

我们测定了四个样品的特性粘度(见表 1)及 GPC 谱图,把四个样品进行组合,按(2)和(3)式用计算机求解,所得结果列于表 1。取平均值 α 为 0.701, K 为 3.89×10^{-4} , Mark-Houwink 方程为 $[\eta]_{\text{THF}}^{25^\circ\text{C}} = 3.89 \times 10^{-4} M^{0.701}$ 。

由于特性粘度测定的误差及仪器的加宽效应等,每对样品所得 α 值的相对误差较大(见表 1)所以仅用一对样品是很难求得可靠的结果。只有通过计算几对样品的数据才能得到较为准确的 K, α 值。

表 1 Weiss 法求 K, α 值

样品组合	A-10, A-9	A-10, K-8	A-10, A-7	A-9, K-8	A-9, A-7
$[\eta](\text{de/g})$	0.925 1.182	0.925 1.344	0.925 1.54	1.18 1.344	1.18 1.54
α	0.83	0.706	0.81	0.56	0.60
$K \times 10^4$	0.299	1.41	0.379	9.42	5.82

(2) $\bar{M}_x$ 法求 K, α 值: 流体力学平均分子量 $\bar{M}_x$ 的概念由 Gold Wasser^[7] 等提出的, 其定义为:

$$\bar{M}_x = \frac{\sum \omega_i J_i}{[\eta]} \quad (4)$$

由样品的特性粘度及 GPC 图, 利用普适校正关系即可求得 $\bar{M}_x$.

因为 $[\eta] = K \frac{1}{\alpha+1} \sum \omega_i J_i \frac{\alpha}{\alpha+1}$ (2) 令

$$\delta = \frac{(\sum \omega_i J_i \frac{\alpha}{\alpha+1})^{\alpha+1}}{(\sum \omega_i J_i)^\alpha} \quad (5)$$

则(2)式可改写成:

$$[\eta]^{\alpha+1} = \delta \cdot K \cdot (\sum \omega_i J_i)^\alpha$$

即

$$[\eta] = \delta \cdot K \cdot \left(\frac{\sum \omega_i J_i}{[\eta]} \right)^\alpha$$

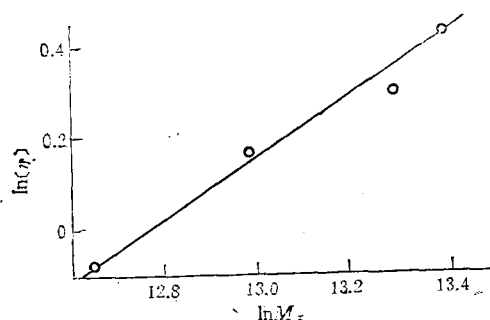
$$[\eta] = \delta \cdot K \cdot \bar{M}_x^\alpha \quad (6)$$

从(5)式可知, δ 与分子量分布指数有关. 只有当不同样品的分子量分布指数相同, 或样品的分布指数大于 4 时, δ 值方为常数. 如用一系列符合要求的样品作 $\ln[\eta] - \ln \bar{M}_x$ 图, 可得线性关系. 直线的斜率为 α , 截距为 k_x . 再由(5)式求得 δ 值后则可得 K 值.

图 1 为分级样品的 $\ln[\eta] - \ln \bar{M}_x$ 图, 其线性相关系数 $r = 0.988$, 得 $\alpha = 0.625$, $k_x = 3.44 \times 10^{-4}$. 由 α 算得样品的分布指数、 δ 值列于表 2.

由表 2 可知, 各样品的 δ 值基本为常数, 符合此方法的要求. 得 $K = 4.14 \times 10^{-4}$, 聚辛烯-1 的 Mark-Houwink 方程为 $[\eta]_{\text{THF}}^{25^\circ\text{C}} = 4.14 \times 10^{-4} M^{0.625}$. 与前法相比, 两种方法的相对误差为 10% 左右.

(3) 对所得 Mark-Houwink 方程的验证: 为了验证用上述方法所订定的 K, α 值, 我们用所求得的 K, α 值, 将以聚苯乙烯为标样所作的校正曲线换算成聚辛烯-1 的校正

图 1 $\ln[\eta] - \ln \bar{M}_x$ 关系图

曲线，用 GPC 法测出各样品的重均分子量和特性粘度与光散射法测定的重均分子量及稀释法测定的特性粘度数据进行对比，结果如表 3 所示。

表 2 样品的分布指数及 δ 值

样品编号	$[\eta](\text{de/g})$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	δ	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
A-10	0.925	31.05	0.846	1.581
A-9	1.182	43.48	0.815	1.387
K-8	1.344	59.56	0.847	1.380
A-7	1.54	66.46	0.814	1.560

表 3 GPC 法与光散射及特性粘度测定结果对比

样品编号	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$ (GPC)	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$ (光散射)	$\frac{\Delta \bar{M}_w}{\bar{M}_w \text{光散射}} \times 100\%$	$[\eta](\text{dl/g})$ (GPC)	$[\eta](\text{de/g})$ (实测)	$\frac{\Delta [\eta]}{[\eta] \text{实测}} \times 100\%$
A-9	33.55	29.85	-12.4	1.170	1.182	-1.0
A-7	51.86	54.5	4.8	1.476	1.54	-4.2
A-10	25.30	26.87	5.8	—	—	—
A-4	116.2	116.7	0.43	—	—	—
N5B	—	—	—	0.972	1.047	-7.2
SA-A1	—	—	—	0.921	0.979	-5.7

表 3 的对比数据表明，用 GPC 所测各样品的重均分子量、特性粘度与绝对法测量的结果相当一致，大多误差在 10% 以下，说明用前述方法订定的 K, α 值是可靠的。

2. 聚合反应条件对聚辛烯-1 分子量分布的影响

我们用上面订定的 Mark-Houwink 方程，用 GPC 法测定了各种不同聚合反应条件下所得聚辛烯-1 的分子量分布，得到了相当有意义的结果。

(1) 催化体系对聚辛烯-1 分子量分布的影响：助催化剂为 AlEt_3 ，分别以络合 II 型 TiCl_3 ，Stauffer AA TiCl_3 ， $\beta\text{-TiCl}_3$ 为主催化剂时，所得聚辛烯-1 的 GPC 谱图，如图 2 所示。虽然三种催化体系所获得的产物，其分子量及分子量分布的具体数值不相同，但是分子量分布的谱图都具有双峰型的共同特点。这可能是因为聚合体系中存在有两种不同性质的活性中心，其中一种产生高分子量产物，另一种产生低分子量产物。

主催化剂为络合 II 型 TiCl_3 ，分别用 AlEt_3 及 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 作助催化剂，所得产物的分子量分布如图 3 所示。可见，以 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 为助催化剂时，产物的分子量分布图双峰不明显，基本上只有一个分子量较高的宽峰。而用 $\text{Al}(\text{Et})_3$ 时则有一个较大的低分子量峰和一个较小的高分子量峰，这表明不同烷基铝化合物对 TiCl_3 的表面有着不同的影响。

(2) 聚合转化率对聚辛烯-1 分子量分布的影响：不同聚合转化率阶段产物的 GPC 谱图如图 4 所示。聚合物分子量及分子量分布指数 (Q) 随转化率的变化列于表 4 中。图 4 表明随着转化率增大，分子量分布的 GPC 谱图双峰分离更明显。这可能是由于两种活性中心的形成及增长速率不同所引起的。

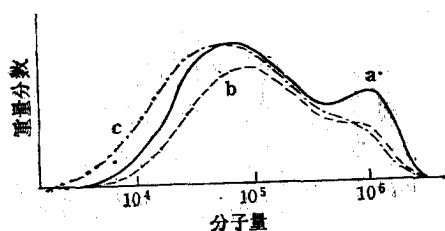


图2 不同 TiCl_4 体系聚辛烯-1 的 GPC 谱图
a. 络合 II 型 TiCl_4 , b. Stauffer AA TiCl_4 , c. $\beta\text{-TiCl}_3$

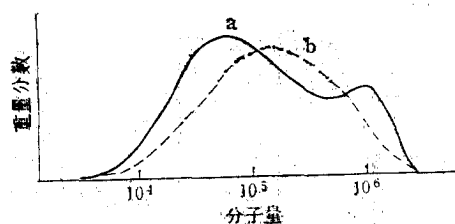
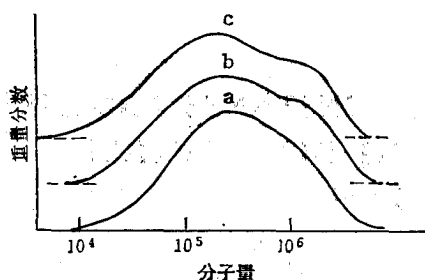


图3 不同助催化时聚辛烯-1 的 GPC 谱图
a- AlEt_3 , b- $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$



转化率 a: 5.3%, b: 34.8%, c: 76.6% 催化
剂络合 II 型 $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$

图4 不同转化率时聚辛烯-1 的 GPC 谱图

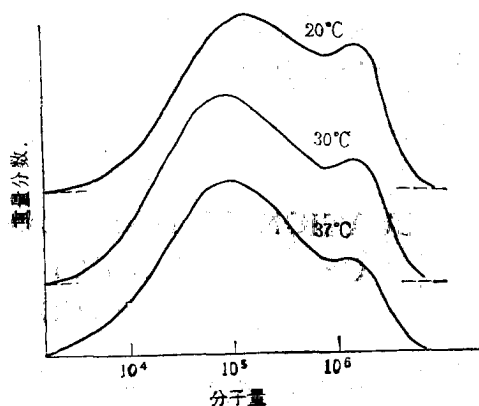


图5 不同聚合温度时聚辛烯-1 的 GPC 谱图

表4 聚合物分子量及分子量分布指数随转化率的变化

样品编号	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	Q	转化率(%)
2-11-1	1.44	5.77	4.01	5.3
2-11-6	1.19	6.04	5.09	34.8
2-11-16	0.82	5.37	6.56	76.6
D7-5	0.477	4.88	10.24	81.4

表4的数据说明: (1)随转化率增大分子量分布指数增大。有文献^[8]报道,多种活性中心的共存会引起分子量分布变宽。(2)随转化率增大,数均分子量下降。这是由于^[9]聚合过程中催化剂粒子的破碎,活性中心数目增加之故。(3)聚合反应温度对分子量分布的影响:聚合反应温度对聚辛烯-1 GPC 谱图的影响见图5。结果表明,随着聚合反应温度的升高,高分子量部分变小,低分子量部分增大,反映了两种活性中心的增长速度与温度的关系有着不同的规律。

总之,通过对不同聚合条件下产物分子量及分子量分布的研究,给我们提供了有关活性中心的重要数据。GPC 谱图表明聚合体系中至少有两种不同性质的活性中心,它们有

着不同的形成、增长速率。对温度有着不同的依赖关系。有关两种不同活性中心的动力学参数及性质正在进一步研究中。

参 考 文 献

- [1] U. S. 4, 358, 572, 1982.
- [2] Doi. Y. Takada. M., Keii T. *Bull. Chem. Soc. Jan.*, 1979, 52, 1802.
- [3] Doi. Y. Takada. M., Keii. T., *Makromol. Chem.*, 1979, 180, 57.
- [4] 杨士林, 范志强, 封麟先, 高等学校化学学报, 1986, 7(5)475.
- [5] Great Britain Patent 969, 232, 1964.
- [6] Weiss A. R., *J. Polym. Sci.*, 1969, B 7, 379.
- [7] Goldwasser, J. M., Rudin. A. and Elsdon W. L., *J. of Liquid Chromatography*, 1982, 5 (12), 2253.
- [8] 廖伊富长, 森永章夫, 品川吾朗, 越后屋诚治 触媒 1978, 20, 31.
- [9] 范志强, 封麟先, 杨士林, 石油化工, 1988, 17(11), 692.

EVALUATION OF MARK-HOUWINK CONSTANTS AND STUDY OF THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLY (1-OCTENE)

FENG Linxian, FAN Zhiqiang, XU Xiouzhu

BO Yimin and YANG Shilin

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT

The Mark-Houwink constants of poly (1-octene) in THF at 25°C were evaluated from GPC and $[\eta]$ of broad distribution samples. Two methods were used: calculation of K and α from the method developed by weiss and from the linear relation between $\ln I_n[\eta]$ and $\ln \bar{M}_n$ made by Goldwasser. More reliable results were obtained with the latter method. Determination of the molecular weight was made with the light scattering method, which gave $\bar{M}_w$ value close to that obtained from GPC. Then the Mark-Houwink equation for poly(1-octene) is $[\eta]_{\text{THF}}^{25^\circ\text{C}} = 4.14 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.625}$. The effects of polymerization conditions on molecular weight distribution were studied with GPC. When AlEt_3 was used as cocatalyst, the distribution was bi-modal. The change of alkyl aluminiums caused greater effect on the distributions than the change of TiCl_3 structure.

Key Words Poly (1-octene), molecular weight distribution, Mark-Houwink equation