

研究簡報

梯度淋洗法測定氯乙烯-丙烯腈共聚体的分子量分布*

丁香初 潘慧珠 虞志光

(上海合成樹脂研究所)

自 Baker 和 Williams^[1]提出梯度淋洗法測定聚合物的分子量分布以來,已被成功地应用于各种聚合物的分級,包括不同分子量的聚苯乙烯^[1-4]、聚甲基丙烯酸甲酯^[5,6]、聚异丁烯^[7]、聚乙烯^[8]、聚氯乙烯^[9]、聚醋酸乙酯^[7]等等。梯度淋洗法是基于聚合物在柱上进行多次的溶解-沉淀平衡的原理使聚合物进行分級,故一般認為,此法是利用溶度分級中分級效率最高的方法^[10]。且方法快速,試样用量少,設備也不复杂,并能使操作自动化。因此引起了很多高分子工作者的注意和进一步的研究。

用梯度淋洗法对氯乙烯-丙烯腈共聚体进行分級,文献尙无报导。本文介紹用丙酮(溶剂)-甲醇(沉淀剂)体系,在2—40°C温度梯度下,对氯乙烯-丙烯腈的共聚体(氯乙烯含量为51.87%)进行了梯度淋洗的分級,获得較好的結果。

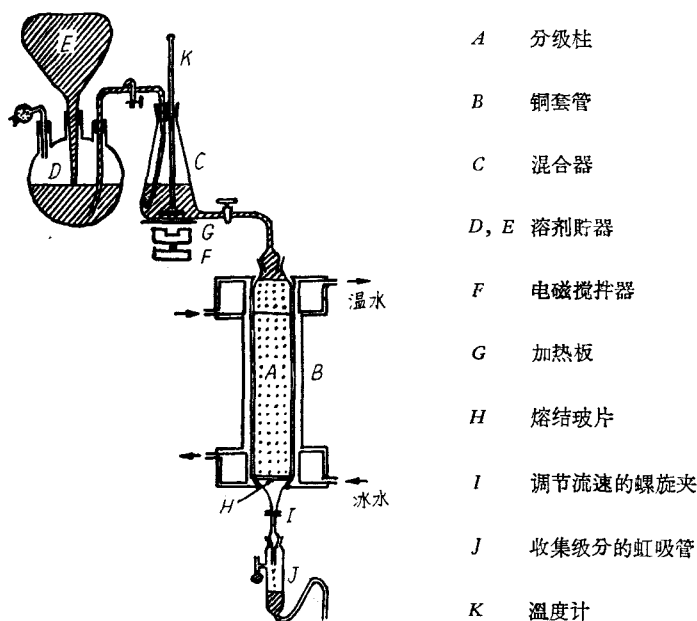


图1 分級的仪器裝置

* 1964年12月15日收到。

实 验 部 分

仪器装置

试验的仪器装置类似于 Baker 和 Williams 所设计的, 并经过某些改良, 如图 1 所示。分級柱 *A* 是由一长 350 毫米内径 30 毫米的玻璃柱构成, 柱底装一 3 号熔結玻片 *H*, 柱内用惰性载体填充 (如玻璃砂), 其上端填充涂有試样的载体。柱外套管 *B* 是由一长 285 毫米内径 34 毫米的紫銅管构成, 套管上端通恆温水, 下端通冰水, 上下端温度控制 $\pm 0.1^\circ\text{C}$, 形成一温度梯度。套管外用石棉紙和石棉繩絕热, 其厚度为中間 2 厘米, 两端加热冷却段 0.8 厘米。用半导体点温度計測試套管壁各段的温度, 得出均匀的温度梯度。溶剂梯度由一带有电磁攪拌器 *F* 的混合器 *C* (容积为 250 毫升, 内放沉淀剂) 和貯器 *D* 和 *E* (各为 500 毫升和 1000 毫升, 内放溶剂) 所組成的系統产生。在混合器-貯器部分我們采用如图 1 的装置, 其优点不仅能获得連續变化的梯度, 而且能保持混合器内液面的恆定, 而免使流速受到影响。 *G* 为一鋁制的加热板, 預热淋洗液用。当溶剂丙酮使用量为 450 毫升, 沉淀剂用甲醇-丙酮(4:1)共 100 毫升, 在預热淋洗液至 42°C 情况下, 用折射率法測定空白淋洗柱流出液的組成, 获得接近于指数函数形式的溶剂梯度^[11], 如图 2 所示。通过分級柱的淋洗液的流速由柱下端螺旋夹 *I* 来控制。流出液收集在一虹吸管 *J* 内。

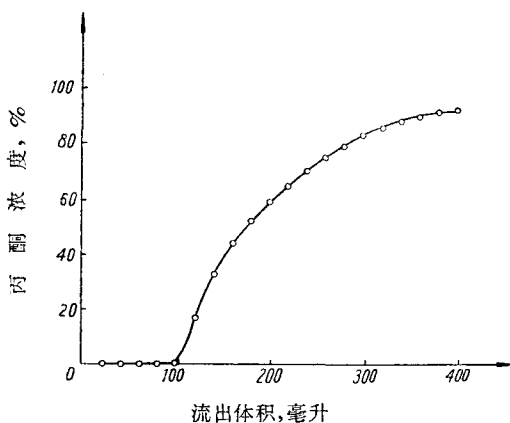


图 2 溶剂梯度的变化

氯乙烯-丙烯腈共聚体的分級

試样: 氯乙烯-丙烯腈的共聚体(氯乙烯含量为 51.87%, 日本商品)。在 25°C 时 DMF 中測定特性粘度 $[\eta] = 0.958$ 分升/克, 按 Schurz 等的 $[\eta]-M$ 关系式^[12] $[\eta] = 3.8 \times 10^{-5} \bar{M}_v^{0.92}$ 得出分子量 $\bar{M}_v = 60,950$ 。

試剂: A. R. 丙酮——沸点为 $55.5-57.5^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1.3564$ 。

A. R. 甲醇——沸点为 $64-65^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1.3270$ 。

DMF (荷兰制造)——沸点为 153°C , $n_D^{25} = 1.4253$ 。

载体: 100—120 篩孔的硬質玻璃砂, 放入 5% HNO_3 中煮沸半小时, 然后用蒸餾水洗滌, 以少量的氨水中和至中性, 再依次用蒸餾水、丙酮冲洗, 烘干备用。

試样的涂布和装柱: 将 0.6 克氯乙烯-丙烯腈共聚体溶于 6—7 毫升 DMF 中, 加入 25 克玻璃砂, 攪拌均匀后, 用热吹风蒸发溶剂, 同时攪拌至干, 再在真空烘箱内 60°C 烘至恆重。采用湿法装柱, 即将涂有試样的玻璃砂和空白玻璃砂分別放入甲醇中, 在通风柜内于 70°C 水浴下煮沸 20 分钟, 并不断攪拌, 赶去气泡, 使玻璃砂充分潤湿。装柱时, 先在柱内加入一半柱高的甲醇, 然后小心地、慢慢地加入經上述处理过的浆状的空白玻璃砂, 加完后, 相繼在柱上端加入涂有試样的玻璃砂。

分級条件: 溶剂梯度和温度梯度已如前述; 流速为 20 毫升/小时, 流出液每次收集 20 毫升作为一个級分。分級进行一昼夜。

級分后处理和粘度测定

每一个級分被收集在恆重的烧杯内 (50 毫升), 每一次分級試驗收集 22—24 个級分。由于氯乙烯-丙烯腈共聚体的試样在极稀溶液时粘度很小, 不易测准, 故为了可以进行粘度测定, 往往合并得量极少的几个級分 (前几級和后二級)。各淋出液級分在减压蒸发器内干燥, 然后把烧杯在真空烘箱内 60°C 下烘至恆重。粘度测定在 25°C 进行, 以 DMF 作溶剂, 用微量粘度計一点法测定, 采用 $[\eta] = \frac{1}{c_0} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}$ 公式計算特性粘度。

結果和討論

使用上述的分級条件得到的分級曲線如图 3 所示 (曲線 1)。从图 3 看出分級后期出現倒級現象, 这个現象在許多淋洗分級的文献中常有提到^[9,13,14], 产生倒級的原因目前尙无定論。

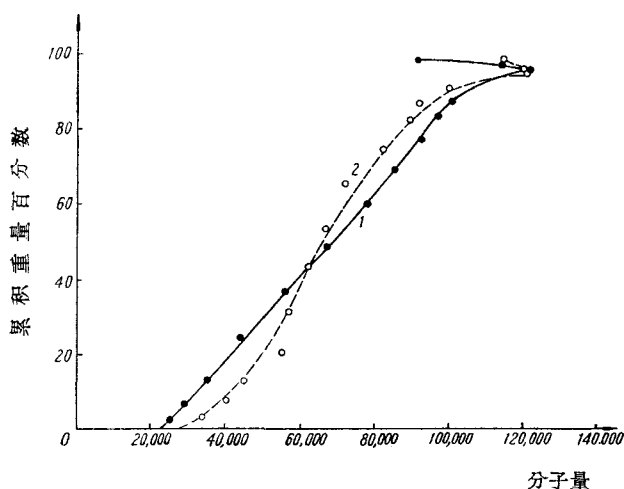


图 3 氯乙烯-丙烯腈共聚体的累积分布曲线

●——流速 20 毫升/小时; ○——流速 40 毫升/小时。

我們采用的丙酮-甲醇分級体系, 尤其是丙酮, 极易挥发, 在分級过程中容易产生气泡, 因此我們曾作过各种涂布方式和装柱方式的試驗, 最后得出如上所述的涂布和装柱方式是比较理想的。在淋洗液預热的情况下, 能免除分級时产生气泡, 保証分級的顺利进行。

本文的試样是一共聚体, 为証明我們的分級是否会产生产共聚合体的組成分級, 我們把分級后的各級分作了含氯量的测定。結果得出, 各級分的含氯量几乎相同

(如表 1 所示)。因而証实了氯乙烯-丙烯腈共聚体用梯度淋洗法按分子量分級的有效性。

表 1 各级分的含氯量

級分编号	2	4	6	8	10	12
含氯量, %	29.11	29.70	29.57	30.02	29.25	30.16

参 考 文 献

- [1] C. A. Baker, R. J. P. Williams, J. Chem. Soc. 2352 (1956).
- [2] P. P. Rutherford, D. C. Pepper, J. Appl. Polymer Sci. 2, 100 (1959).
- [3] N. S. Schneider, J. Appl. Polymer Sci. 3, 351 (1960).
- [4] J. W. Breitenbach, H. G. Burger, A. Schindler, Monatsh. Chem. 93, No. 1, 160 (1962).

- [5] 钱人元、朱善农, 科学通报 525 (1959).
- [6] T. J. R. Weakley, R. J. P. Williams, J. D. Wilson, J. Chem. Soc. 3963 (1960).
- [7] M. J. R. Cantow, R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Polymer Sci. Pt C No. 1, 187 (1963).
- [8] J. E. Guillet, R. L. Combs, D. F. Slonaker, H. W. Coover, J. Polymer Sci. 47, 307 (1960).
- [9] 远藤隆一, 高分子化学(日本) 18, 477 (1961).
- [10] 应琦琮、钱人元, 化学通报 638 (1961).
- [11] F. D. Hartley, J. Polymer Sci. 34, 397 (1959).
- [12] J. Schurz, Th. Steiner, H. Streitziq, Makromol. Chem. 23, 141 (1957).
- [13] P. S. Francis, R. C. Cooke, Jr. J. H. Elliott, J. Polymer Sci. 31, 453 (1958).
- [14] J. M. Hulme, L. A. McLeod, Polymer 3, 153 (1962).

DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF VINYL-CHLORIDE-ACRYLONITRILE COPOLYMER BY THE GRADIENT ELUTION METHOD

DING HSIANG-CHU, PAN HUE-CHU AND YU TSE-KWANG

(Institute of Synthetic Resin, Shanghai)

ABSTRACT

A suitable procedure for the determination of molecular weight distribution of vinyl chloride-acrylonitrile copolymer by the gradient elution method has been worked out. Good results were obtained under the following conditions: solvent-precipitant system: acetone-methanol; temperature gradient: 2—40°C; flow rate: 20 ml/hr; charge of polymer: 0.6 g/25 g glass beads.