

13-臂星形支化聚苯乙烯的某些溶液性质*

程叔耀 朱华结

(武汉大学化学系, 武汉, 430072)

摘 要

本文对合成的四个不同分子量的13-臂星形聚苯乙烯试样, 用GPC-粘度计联用装置对之进行了测定. 用良溶剂中的粘度数据, 通过一定的线性外推, 得到了它们在 θ 条件下的 g'_θ 因子($=[\eta]_{b,\theta}/[\eta]_{l,\theta}$). 对良溶剂中的 g' 因子($=[\eta]_b/[\eta]_l$)和 g'_θ 因子之间存在的差异以及 g'_θ 因子与 g_θ 因子($=\overline{S}_{b,\theta}^2/\overline{S}_{l,\theta}^2$)间关系式 $g'_\theta = g_\theta^\epsilon$ 中 ϵ 的取值问题进行了详细的实验验证和讨论, 并与前文^[7]所得4-臂和7-臂星形支化聚苯乙烯试样的结果进行了比较.

关键词 星形支化聚苯乙烯、GPC-粘度计、溶液性质

描述支化高分子支化程度大小的参数, 一般均用相同分子量时支化高分子(b)与线形高分子(l)的特性粘度 $[\eta]$ 之比或均方旋转半径 \overline{S}^2 之比来表示:

$$g = \frac{\overline{S}_b^2}{\overline{S}_l^2} \quad (1) \qquad g' = \frac{[\eta]_b}{[\eta]_l} \quad (2)$$

在 θ 条件下相应地有:

$$g_\theta = \frac{\overline{S}_{b,\theta}^2}{\overline{S}_{l,\theta}^2} \quad (3) \qquad g'_\theta = \frac{[\eta]_{b,\theta}}{[\eta]_{l,\theta}} \quad (4)$$

上述4种参数的值, 均不相等.

对等臂长的规则星形支化高分子而言, Zimm-stockmayer^[1]曾经从理论上推出了 g_θ 因子与分子中支化臂数 f 之间的关系为:

$$g_\theta = \frac{3f-2}{f^2} \quad (5)$$

因此, 从理论上讲, 欲求得未知试样的 f 值, 必须由 θ 条件下的 g_θ 因子着手.

在实验上利用GPC-粘度计联用装置并以良溶剂中的 g' 因子研究支化最为方便, 但存在着下述两个转换关系的问题: (1) g' 和 g'_θ 之间的关系, 文献中有不同见解: 有人认为 $g' \approx g'_\theta$ ^[2], 因此, 目前文献中一般均以 g' 代替 g'_θ ; 但也有许多异议, 有人证实 $g' > g'_\theta$ ^[3], 也有人认为 $g' < g'_\theta$ ^[4], 至今尚无定论. (2) g'_θ 和 g_θ 之间的关系为:

$$g'_\theta = g_\theta^\epsilon \quad (6)$$

* 1991年12月6日收到

关于式(6)中指数 ε 的选值问题, 有两种理论进行了描述, 一种认为 $\varepsilon = 3/2$ ^[5], 另一种则认为 $\varepsilon = 1/2$ ^[6]. 一般认为它仅与支化类型有关, 而与支化程度无关, 并认为对星形支化聚合物, ε 均可取值为 $1/2$, 但尚无完美的实验验证.

针对上述问题, 我们曾在前文^[7]中提出了一种利用良溶剂中的粘度数据且通过一定的线性外推求得 g'_θ 的理论处理方法, 并用 GPC-粘度计联用装置对合成的 4-臂及 7-臂星形支化聚苯乙烯进行了测定, 讨论了其 g' 和 g'_θ 因子之间的差异和 ε 的选值问题. 本文用前文同样的方法对合成的 4 个不同分子量的 13-臂星形聚苯乙烯试样进行了研究, 测定了它们的 g' 、 g'_θ 和 ε 值, 并与前文对 4-臂及 7-臂试样所得的结果进行了比较和讨论.

数据处理方法

根据 Flory-Fox 特性粘数理论, 对线形高分子有:

$$[\eta]_l = K_{1,\theta} M^{1/2} \alpha_1^3 \quad (7)$$

对一定支化程度的支化高分子, 相应于(7)式有^[8]:

$$[\eta]_b = K_{b,\theta} M^{1/2} \alpha_b^3 \quad (8)$$

式中 $K_{1,\theta}$ 、 α_1 及 $K_{b,\theta}$ 、 α_b 分别为线形高分子及支化高分子的非干扰参数、扩张因子.

将(7)、(8)两式代入 g' 的定义式(2), 则可得:

$$g' = \frac{K_{b,\theta}}{K_{1,\theta}} \cdot \frac{\alpha_b^3}{\alpha_1^3} \quad (9)$$

在 θ 条件下, $\alpha_b \equiv 1$, $\alpha_1 \equiv 1$, 则(9)式可写为:

$$g'_\theta = \frac{K_{b,\theta}}{K_{1,\theta}} \quad (10)$$

对于线形高聚物, Stockmayer-Fixman^[9] 曾利用 Kurate-Yamakawa^[10] 所得的 α_1^3 表达式:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1^3 &= 1 + 1.55Z_1 \\ Z_1 &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{\overline{S}_{1,\theta}^2}{M}\right)^{-3/2} \cdot B \cdot M^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

结合(7)式得到了:

$$\frac{[\eta]_l}{M^{1/2}} = K_{1,\theta} + 0.51\Phi_1' B M^{1/2} \quad (12)$$

式中 Φ_1' 和 B 均是常数, 以 $[\eta]_l/M^{1/2}$ 对 $M^{1/2}$ 作图, 进行线性外推, 可求得 $K_{1,\theta}$ 之值.

对于支化高聚物, Berry^[11] 曾得到了支化高分子的扩张因子 α_b^3 的表达式:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_b^3 &= 1 + P(h)Z_b \\ Z_b &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{\overline{S}_{b,\theta}^2}{M}\right)^{-3/2} \cdot B \cdot M^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

式中 $P(h)$ 是依赖于高分子支化程度的参数. 我们曾将(13)式与(8)式联合, 从而得到^[7]:

$$\frac{[\eta]_b}{M^{1/2}} = K_{b,\theta} + P(h) \cdot \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{3/2} \cdot \Phi'_b \cdot B \cdot M^{1/2} \quad (14)$$

由于上式中的 $K_{b,\theta}$ 、 $P(h)$ 及 Φ'_b 等参数均与支化程度有关, 因此(14)式只能在 g' 为某一定值(即支化程度一定)时才能满足 $[\eta]_b/M^{1/2}$ 对 $M^{1/2}$ 的线性关系, 用同一 g' 值的不同分子量支化聚合物试样, 进行线性外推, 即可求得某一定 g' 值时的 $K_{b,\theta}$ 之值.

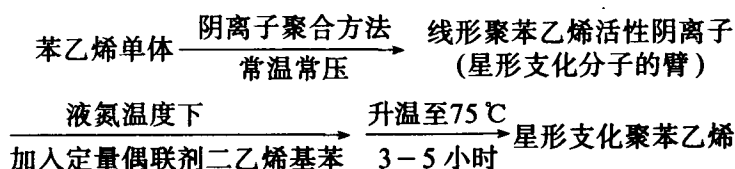
将求得的 $K_{1,\theta}$ 及 $K_{b,\theta}$ 之值, 代入(10)式即可求得某一定 g' 值时相应的 g'_θ 值.

对于已知支化臂数 f 的规则星形支化高分子的模型化合物, 可由(5)式直接计算 g_θ 值, 再结合相应的 g'_θ 值, 即可确定(6)式中的 ε 值了.

实 验 部 分

1. 13-臂星形支化聚苯乙烯试样的制备

制备方法前已详细报道^[7], 其过程如下:



本文共合成了 4 个不同分子量的 13-臂星形支化聚苯乙烯试样.

2. GPC-粘度计联用实验

仪器为天津分析仪器厂 SN-01A 型凝胶渗透色谱仪与自制玻璃毛细管粘度计串联组成^[12]. GPC 柱组为三根 $\phi 1.0 \times 100\text{cm}$ 的不锈钢柱串联, 填料为不同孔径的国产多孔硅球, 理论塔板数为 1200 块/米. 虹吸管和粘度计均由回流恒温水及空气恒温箱双重恒温, 温度控制在 $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$. 粘度计由光电计时器自动记录其流出时间, 读数精度为 0.001 秒. 淋洗溶剂为 THF, 淋洗速度控制为 1 ml/min.

在数据处理中, 均作了如下三个改正: (1) 从示差折光仪到虹吸管间死体积的推迟改正; (2) 虹吸管中平均浓度时的淋洗体积的管数改正; (3) 对柱组加宽效应的改正^[13].

结 果 与 讨 论

用聚苯乙烯标样标定了 GPC 柱组的线性范围为 $M = 5300 - 1.92 \times 10^6$, 在此范围内所得普适标定线及线形聚苯乙烯的 Mark-Houwink 方程分别为:

$$\lg[\eta]M = 13.8679 - 0.1595V \quad (15)$$

及
$$[\eta]_1 = 1.11 \times 10^{-2} M^{0.724} (\text{mL/g, THF, } 30^\circ\text{C}) \quad (16)$$

根据普适标定线对 $g' \geq 0.131$ 时的各星形支化聚苯乙烯级分均是适用的结论^[14], 我们对合成的 4 个星形支化聚苯乙烯试样及其相应臂的线形聚苯乙烯试样, 经 GPC-粘度计测定后, 结合普适标定线得到的表征数据列于表 1 中.

Tab.1 Characterization of four star shaped samples (s) and linear samples (l) of corresponding arm

Linear sample of corresponding arm			Star shaped sample						
Sampl e	$\overline{M}_{w,l} \times 10^{-4}$	d_l	Sample	$\overline{M}_{w,s} \times 10^{-4}$	d_s	$V_{st} \cdot (mL.)$	$V_D (mL.)$	f	\bar{f}
PS-13-11	3.09	1.06	PS-13-1S	44.33	1.14	7.0	0.4	13.4	13.1
PS-13-21	2.00	1.05	PS-13-2S	32.20	1.23	4.7	1.0	13.0	
PS-13-31	1.78	1.07	PS-13-3S	25.58	1.11	5.0	0.5	12.9	
PS-13-41	0.99	1.09	PS-13-4S	13.83	1.11	4.0	0.2	13.2	

图 1 表示的是星形试样及其相应臂的线形试样的典型 GPC 谱图。

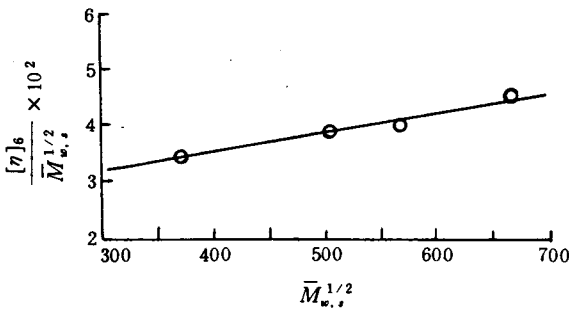


Fig.1 GPC chromatogram of star shaped sample PS-13-1S and its linear sample PS-13-11 of corresponding arm

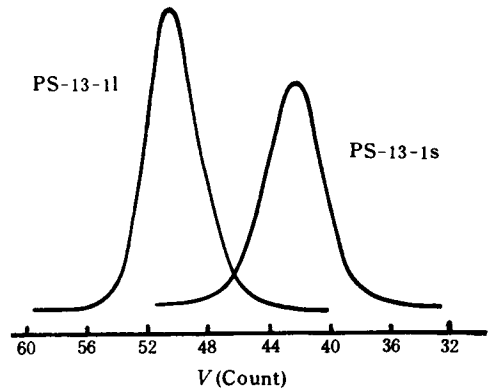


Fig.2 Relationship between $[\eta]_b / \overline{M}_{w,s}^{1/2} \sim \overline{M}_{w,l}^{1/2}$ of 13-arm star shaped polystyrene

表 1 中 $\overline{M}_{w,l}$ 、 d_l 及 $\overline{M}_{w,s}$ 、 d_s 分别表示线形试样及星形试样的重均分子量、多分散指数。 V_{st} 、 V_D 分别表示合成时苯乙烯及偶联剂 DVB 的用量。利用这些数据,并按照前文提出的计算方法^[7],可以计算得到星形分子真实的支化点官能度 f 之值。具体的计算公式如下:

$$\sum \overline{M}_{w,l} = \overline{M}_{w,s} - 1.14 \cdot \frac{V_D}{V_{St}} \cdot \overline{M}_{w,l} \cdot f$$

式中 $\sum \overline{M}_{w,l}$ 为星形分子中所有臂的线形分子分子量的总和,此值与式中的 f 值均为未知,

我们提出先以 $\frac{\overline{M}_{w,s}}{\overline{M}_{w,l}} = f_1$ 代入,用迭代法求取真实的 f 值,即:

$$(\sum \overline{M}_{w,l})_1 = \overline{M}_{w,s} - 1.14 \cdot \frac{V_D}{V_{St}} \cdot \overline{M}_{w,l} \cdot f_1$$

求得 $(\sum \overline{M}_{w,l})_1$,再以 $\frac{(\sum \overline{M}_{w,l})_1}{\overline{M}_{w,l}} = f_2$ 代入

求得 $(\sum \overline{M}_{w,l})_2$,再以……

求得 $(\sum \overline{M}_{w,l})_n$,再令 $\frac{(\sum \overline{M}_{w,l})_n}{\overline{M}_{w,l}} = f_{n+1}$,一直算到 $f_n = f_{n+1}$ 为止。则 f_{n+1} 即为试样的

真实支化点官能度 f 值了。一般循环 4 次左右就行。求得的 f 值亦列于表 1 中。

表 1 的数据表明, 4 个星形试样其多分散指数 d_w 值, 除个别稍大外, 均在 $d_w < 1.15$; 而其相应臂的线形试样的 d_w 值均小于 1.10; 各星形试样的支化点官能度 f 值均在 12.9—13.4 的范围内, 其平均值 $\bar{f} = 13.1$, 故可认为所合成的 4 个星形试样均是具较窄分子量分布的等臂长的 13-臂规则星形支化聚苯乙烯。

各星形试样, 用下列定义式:

$$[\eta]_b = \sum_i W_i [\eta]_i$$

计算了各自的特性粘数 $[\eta]_b$, 并通过 (16) 式所示的 Mark-Houwink 方程得到与星形试样相同分子量时的线形聚苯乙烯的特性粘数 $[\eta]_l$, 并按式 (2) 计算了 g' 因子, 列于表 2。从表 2 数据可以看出:

Tab.2 $[\eta]_b$ and g' factor of four 13-arm star shaped polystyrene samples.

Sample	$[\eta]_b$ (mL/g)	$[\eta]_l$ (mL/g)	g'	\bar{g}'
PS-13-1S	30.13	135.99	0.221	0.215
PS-13-2S	22.17	107.90	0.205	
PS-13-3S	19.58	91.34	0.214	
PS-13-4S	12.75	58.52	0.218	

4 个星形试样的 g' 值基本一致, 但尚有一定的微小波动, 这种波动的原因有二: 一方面是系统的实验误差, 另一方面是由于合成时原料配比不同而引起表 1 中各星形试样的支化点官能度 f 值也有一定微小波动所导致。我们取各试样 g' 值的平均值 \bar{g}' , 用以作为 13-臂星形聚苯乙烯的 g' 因子之值。

线形聚苯乙烯的非干扰参数 $K_{l,\theta}$, 在前文^[7]中已由聚苯乙烯标样的数据, 按 Stockmayer-Fixman 公式 (12), 以 $[\eta]_l / M^{1/2} \sim M^{1/2}$ 作图求出, $K_{l,\theta} = 7.5 \times 10^{-2}$ 。

将 4 个 13-臂星形试样的数据, 按 (14) 式, 以 $[\eta]_b \sqrt{M_{w,S}^{1/2}} \sim \sqrt{M_{w,S}^{1/2}}$ 作图, 如图 2 所示。经线性回归, 可求 13-臂星形聚苯乙烯试样的非干扰参数 $K_{b,\theta}$, 并由此按 (10) 式可求得 g_θ' 之值, 以及按照式 (5) 及式 (6) 计算得到的 g_θ 值及 ϵ 值, 均列于表 3 中。

Tab.3 The related parameters of star shaped polystyrene differing in arm number

Sample	\bar{g}'	$K_{b,\theta} \times 10^2$	g_θ'	\bar{f}	g_θ	ϵ	Remarks
4-arm	0.514	3.95	0.527	3.81	0.650	1.487	Results of previous
7-arm	0.293	2.50	0.333	7.13	0.381	1.14	paper (7)
13-arm	0.215	2.06	0.275	13.1	0.217	0.84	Results of this paper

表 3 数据表明: 对于 13-臂星形聚苯乙烯的 ϵ 值应为 0.84, 这与文献中一般认为星形分子均有 $\epsilon = 1/2$ 的结论完全不同, 与 4-臂及 7-臂星形聚苯乙烯的结果相比, 说明 ϵ 值不仅与支化的类型有关, 而且与其支化程度有关, ϵ 值随支化臂数 f 的增加而减小, 但均比 1/2 为大。在这里应该指出, 随着支化臂数 f 的增加, 同时也包含着支化点体积的增大, 因为从合成过程看, 支化臂数与支化点体积有着必然的依存关系。因此, 表 3 中 ϵ

值的不同, 实际上是支化臂数 f 及支化点体积两者共同反映的结果。

从表 3 数据还可以看出: 三种不同臂数的星形试样, 均有 $g' < g'_\theta$, 根据求得的 e 值, 如用良溶剂中的 \bar{g}' 因子代替 θ 条件下的 g'_θ 因子, 可以求出 g_θ 之值, 以 $g_\theta(\bar{g}')$ 表示, 再按(5)式求算其支化臂数 $f_{算}$, 列于表 4。

Tab.4 Over-estimating degree for f -value due to replace g'_θ by g'

Sample	$g_\theta(\bar{g}')$	f_{cal}	Remarks
4-arm	0.613	4.1	Results of previous paper (7)
7-arm	0.347	7.93	
13-arm	0.160	18.1	Results of this paper

表4充分说明: 对于 4-臂星形试样, 由于其 g' 和 g'_θ 因子之值相差不大, 因此用 g' 代替 g'_θ 因子时, 对支化程度的高估程度不大, 不会造成很大误差; 但用 g' 代替 g'_θ 时, 对 7-臂星形试样来说, 其 $f_{算}$ 比真实的 f 值已经相差近一个臂, 对于 13-臂星形试样将相差五个臂了。因此我们认为: 在支化程度稍大时, 即当 $f \geq 7$ 时, 不能用 g' 因子代替 g'_θ 因子, 否则就会得出对 f 值过高地错误估计。

参 考 文 献

- [1] Zimm B.H., Stockmayer W.H., *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 1301
- [2] Williamson G.R., Cervenka A., *Eur. Polym. J.*, 1974, 10(3), 295
- [3] Berry G.C., Hobbs L.M., Long V.C., *Polymer*, 1964, 5, 31
- [4] Kilb R.W., *J. Polym. Sci.*, 1959, 38, 403
- [5] Thurmond C.D., Zimm B.H., *J. Polym. Sci.*, 1952, 8, 477
- [6] Zimm B.H., Kilb R.W., *J. Polym. Sci.*, 1959, 37, 19
- [7] 程叔耀、朱华结, 应用化学, 1992, 9(1), 13
- [8] Bohdanecky M., Kovar J., "Viscosity of Polymer Solutions", Amsterdam-Oxford-Newyork, Elsevier Scientific Publishing Company, 1982, 134
- [9] Stockmayer W.H., Fixman M., *J. Polym. Sci.*, 1963, C1, 137
- [10] Kurata M., Yamakawa H., *J. Chem. Phys.*, 1958, 29, 311
- [11] Berry G.C., *J. Polym. Sci.*, 1971, A-2(9), 687
- [12] 程叔耀、田炳寿、付功成、韩可敏, 武汉大学学报, 1981, 3, 39
- [13] 程叔耀、朱华结, 高分子材料科学与工程, 1992, 1, 73
- [14] 程叔耀, 高等学校化学学报, 1992, 13(8)

SOME SOLUTION PROPERTIES OF 13-ARM STAR BRANCHED POLYSTYRENE

CHENG Shuyao, ZHU Huajie

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, 430072)

ABSTRACT

Four 13-arm star branched polystyrene samples differing in molecular weight have been prepared and were determined by GPC combined viscometry. The factor $g'_\theta (= [\eta]_{b,\theta} / [\eta]_{1,\theta})$ in θ condition is obtained from viscosity data in good solvent by way of linear extrapolation. The difference between the factor $g' (= [\eta]_b / [\eta]_1)$ and factor g'_θ , as well as the selection of ε -value in relationship between g'_θ and $g'_\theta (= \overline{S}_{b,\theta}^2 / \overline{S}_{1,\theta}^2)$, $g'_\theta = g'_\theta$, is discussed, and were compared with results for 4-arm and 7-arm star branched polystyrene, obtained in previous paper^[7].

Key words Star-shaped branched Polystyrene, GPC-Viscometry, Solution property