

研究简报

凝胶渗透色谱测定聚对苯二甲酰对苯二胺的分子量分布*

高 涛

(岳阳化工总厂研究院)

聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA) 是一种刚性棒状高分子, 一般仅溶于浓硫酸, 氢氟酸等强酸溶剂。凝胶渗透色谱 (GPC) 测定 PPTA 分子量分布, 国内外报道不多。Schaeffgen 等^[1]报道了在 DMA-4Wt.% LiCl 中测定的 PPTA 分子量分布图谱, 但溶剂和具体测试方法未作介绍。Arpin^[2]等用 96% 硫酸作溶剂, 在简易 GPC 装置上进行了测定。国内赵择卿^[3]等采用与 Arpin 相同的方法进行了测试。本文采用混合有机溶剂溶解 PPTA, 以 DMA-3 Wt.% LiCl 作淋洗液, 在 HITACH 635-TR HPLC 仪 GPC 附件上, 用 50 厘米长、内径 8 毫米的分析柱, 紫外吸收检测 (波长 $\lambda = 330\text{nm}$), 室温条件下测定了 PPTA 分子量分布, 并对不同聚合方式, 不同聚合溶剂中合成的 PPTA 分子量分布进行了比较。

GPC 柱的校正

本文采用宽分布分子量样品的校正法^[4], 选六个不同分子量的 PPTA 标样, 精确测定它们在 96% 硫酸中的 $[\eta]$ 值, 由此计算各标样 \bar{M}_η 值。根据标样的 GPC 谱图 (见图 1) 和 \bar{M}_η 值 (见表 1), 可计算出该 GPC 柱的校正线方程为:

$$\log M_{\text{PPTA}} = 6.905 - 0.168V. \quad (1)$$

以上全部计算在 TQ-16 电子计算机上进行。

表 1 PPTA 标样的 $[\eta]$ 和 \bar{M}_η 值

标样编号	PPTA-1	PPTA-2	PPTA-3	PPTA-4	PPTA-5	PPTA-6
$[\eta](\text{dl/g})$	4.53	5.34	5.76	6.59	7.14	8.04
\bar{M}_η	32,850	36,910	38,950	42,850	45,360	49,340

PPTA 溶剂体系选择

在合成 PPTA 的缩聚反应中, 混合溶剂组成对产品分子量的影响, 宝净生^[5]等做了大量工作。我们进行了有关 PPTA 在有机混合溶剂中溶解性能的试验^[6], 确定了混合溶剂 MS 的最佳配比为 HMPA:DMA = 7:3 (体积比), LiCl 重量浓度 3%。在 MS 中, 各种分子量的 PPTA 均可全部溶解, 溶液浓度可达 10 毫克/毫升, 满足 GPC 进样浓度要求并可用于 $[\eta]$ 及端基测定。由于 PPTA 在浓硫酸中较易发生水解降解^[7], 因此, 采用 MS 溶解 PPTA 进行 GPC 测定不仅有利于仪器化操作, 而且数据更有真实性。

* 1982 年 10 月 16 日收到

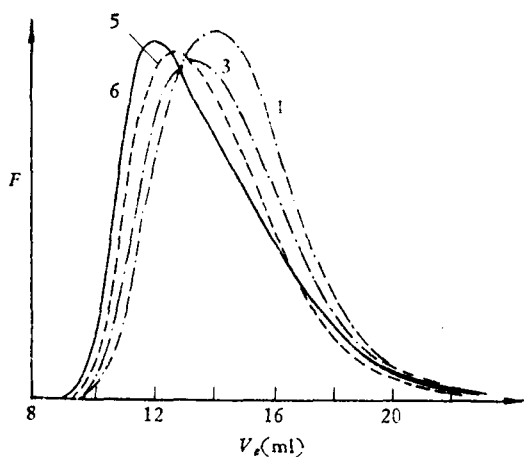


图1 PPTA 标样 GPC 图

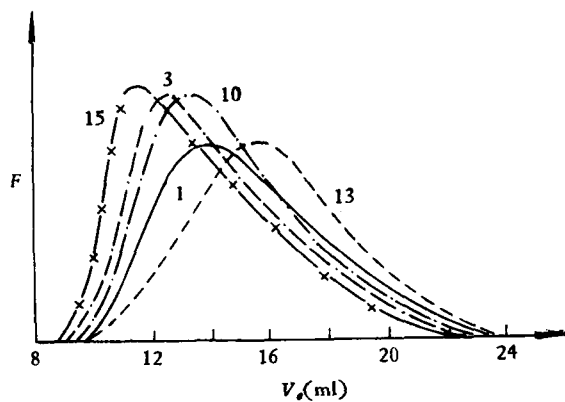


图2 PPTA 样品 GPC 图

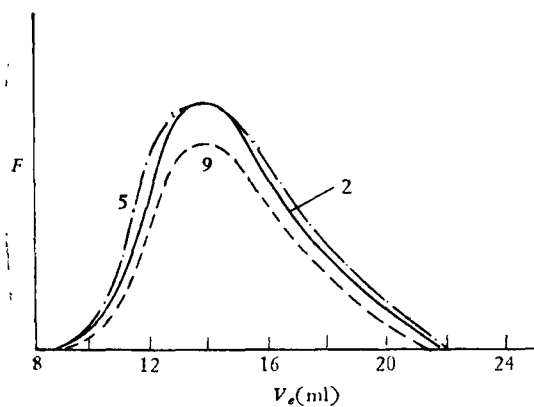


图3 PPTA 样品 GPC 图

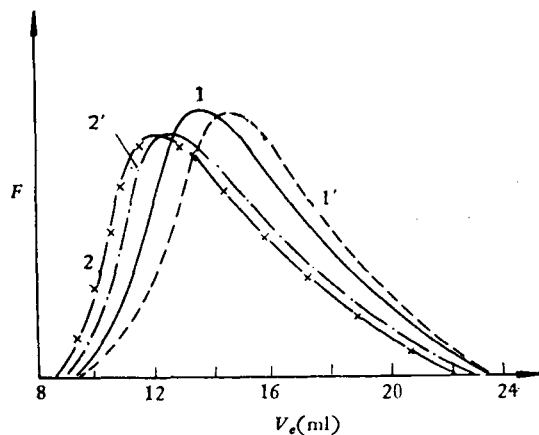


图4 PPTA 溶解前后的 GPC 图

表 2 (2) 式和 (3) 式计算数据比较

样品号	$[\eta](\text{dl/g})$	$\bar{M}_w(\text{测})$	\bar{M}_w^*	相对误差 (%)	\bar{M}_w^*	相对误差 (%)
1	1.00	12,000	11,250	-6.3	15,790	31.6
2	1.34	12,800	13,850	+8.2	19,570	52.9
3	2.68	23,700	22,640	-4.5	32,610	37.6
4	3.74	26,800	28,670	+7.0	41,660	55.4
5	5.90	40,100	39,620	-1.2	58,250	45.3

* \bar{M}_w^* 按 (3) 式计算, \bar{M}_w 按 (2) 式计算。

对 Baird $[\eta]-\bar{M}_w$ 方程的修正

Baird 等人订定的 PPTA 在 96.6% 硫酸中 $[\eta]-\bar{M}_w$ 关系方程为:

$$[\eta] = 1.95 \times 10^{-6} \bar{M}_w^{1.36[8]} \quad (2)$$

我们对作者的实验数据进行线性回归后得到了以下修正方程:

$$[\eta] = 1.94 \times 10^{-6} \bar{M}_w^{1.41} \quad (3)$$

表 3 PPTA 样品试验结果

试 样				测 定 结 果		
编 号	聚合方式	聚合溶剂	$\eta_{inh}(dl/g)$	\bar{M}_w	\bar{M}_n	$d = \bar{M}_w/\bar{M}_n$
1	间歇聚合	*HMPA + *DMA	3.50	33,280	16,520	2.01
2	间歇聚合	HMPA + DMA	4.57	37,000	17,550	2.11
3	同 上	同 上	5.46	38,460	18,740	2.05
4	同 上	*NMP + CaCl ₂	4.91	35,930	13,820	2.60
5	同 上	同 上	4.46	35,610	13,180	2.70
6	同 上	同 上	5.96	46,560	17,650	2.64
7	同 上	NMP + LiCl	3.48	30,200	14,260	2.12
8	同 上	同 上	4.34	35,100	15,820	2.22
9	同 上	同 上	4.40	39,060	17,730	2.20
10	同 上	HMPA + NMP	3.68	33,440	16,720	2.00
11	同 上	同 上	4.02	34,150	15,880	2.15
12	同 上	同 上	4.51	35,700	17,000	2.10
13	连续聚合	NMP + CaCl ₂	1.41	15,700	6,800	2.31
14	同 上	同 上	3.04	28,700	11,710	2.45
15	间歇聚合	同 上	6.50	54,010	19,300	2.80

* HMPA: 六甲基磷酰三胺; NMP: N-甲基吡咯烷酮; DMA: 二甲基乙酰胺

用(3)式计算的 \bar{M}_w 值与(2)式相比更符合实验值(见表2)。此外,我们还注意到(3)与 Schaeffgen 方程^[1]:

$$[\eta] = 7.9 \times 10^{-5} \bar{M}_w^{1.06} \quad (4)$$

在 $[\eta] > 3$ 时,计算结果亦很接近,故我们选用(3)式计算标样分子量。

关于 PPTA 的分子量分布宽度 d 值

为了观察聚合用溶剂体系及聚合方式对 PPTA 产品分子量分布的影响,我们分析测定了各种 PPTA 样品(见图2和表3)。结果表明,PPTA d 值一般在1.8—3.0之间。当 $\eta_{inh} < 4$ 时, d 在2.0左右,图形接近高斯分布。当 $\eta_{inh} > 4$ 时, d 值增加到2.6以上,图形峰值位置向高分子量端歪斜。上述结果与国外文献^{[1][2]}相符。连续聚合与间歇聚合得到的 PPTA d 值接近,以 NMP + CaCl₂ 为溶剂体系合成的 PPTA 产品 d 值稍高(见图3)。

表 4 PPTA 溶解前后分子量分布变化

样品号	溶 解 前				溶 解 后				$\Delta\eta_{inh}$	Δd
	η_{inh_1}	\bar{M}_{w_1}	\bar{M}_{n_1}	d_1	η_{inh_2}	\bar{M}_{w_2}	\bar{M}_{n_2}	d_2	$\eta_{inh_1} - \eta_{inh_2}$ (dl/g)	$d_2 - d_1$
1	3.48	30,200	14,260	2.12	3.18	28,400	11,140	2.55	0.30	0.43
2	4.34	35,100	15,820	2.22	3.71	27,300	9,830	2.78	0.63	0.56
3	3.85	31,630	15,130	2.09	3.44	26,000	10,200	2.55	0.41	0.46

PPTA 在纺丝加工中硫酸溶解前后分子量和分子量分布变化

我们对纺丝过程中浓硫酸(98—100%)溶解(80°C)前后的 PPTA 样品进行了测定(见图 4 和表 4)。结果表明,溶解过程中 PPTA 发生降解,分子量降低, d 值增加,与粘度测定结果相符。

致谢 本院七室提供间歇聚合样品和精制溶剂,晨光化工研究院提供连续聚合样品,一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Schaeffgen, J. R., Foldi, V. S., Logollo, F. M., Good, V. H., Gulrich, L. W., Killian, F. L. *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polymer Preprints*, 1976, 17(1), 69.
- [2] Arpin, M., Strazielle, C., *Makromol. Chem.*, 1976, 177, 293.
- [3] 赵择卿,周菱,华东纺织工学院学报, 1982, (2), 73.
- [4] 高涛,杨遇春,合成纤维工业, 1982, (2), 37.
- [5] 宝净生等,高分子通讯, 1980, (6), 352.
- [6] 高涛,未发表工作。
- [7] Соколова. Т. С., Ефимова, С. Т., Волохина, А. В., Папков, С. П., *Хим. Волокна*, 1976, (1), 29.
- [8] Baird, D. G., Smith, J. K., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1978, 16(1), 61.

DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLY(1, 4-PHENYLENE TEREPHTHALAMIDE) BY GPC

Gao Tao

(*Institute of YUEYANG Chemical Industries Corporation*)

ABSTRACT

A simple and quick method for the determination of the MWD of PPTA at room temperature by GPC is proposed. The PPTA sample is dissolved in the mixed solvent (MS), which is composed of HMPA, DMA and LiCl. DMA + 3wt.% LiCl is used as an eluent in GPC. The MWD of various kinds of PPTA samples, that were synthesized in different solvent systems and by different polycondensation ways, has been studied. It has been shown that the polydispersity is between the range of 1.8—3.0.