

用凝胶渗透色谱测定聚合物中的支化度*

王 德 华

(中国科学院长春应用化学研究所)

王玲俐 芦伯生 李金亮 袁锦钰

(北京石油化工总厂胜利化工厂)

摘 要

本文在 Ambler 报导的测定聚合物中支化度的工作基础上,提出了支化度的计算方法和电子计算机计算程序,可用 ALGOL-60 语言在国产 DJS-6 电子计算机上计算。讨论了支化模型、短链支化和长链支化分布函数等对计算结果的影响,确定了该方法可以相对比较镍系顺式聚丁二烯中的支化度。

Ambler 等提出了用凝胶渗透色谱 (GPC) 和粘度计测定聚合物中支化度的基本原理和实验方法^[1], 该方法的特点是不需要将聚合物分级。本文在此基础上提出了自己的计算方法、电子计算机程序,并以国产顺丁橡胶为例讨论了支化模型、短链支化含量和长链支化分布等若干问题。

一、原 理

Ambler 利用 Zimm^[2] 提出的三官能度支化函数与支化点数目 m 的关系式得到如下各式:

$$g_{ii}^{-\frac{1}{2(1+\alpha)}} = \left\{ \left[1 + \frac{\lambda}{7} (J_i/K)^{\frac{1}{1+\alpha}} g_{ii}^{-\frac{1}{2(1+\alpha)}} \right]^{1/2} + \frac{4\lambda}{9\pi} (J_i/K)^{\frac{1}{1+\alpha}} g_{ii}^{-\frac{1}{2(1+\alpha)}} \right\}^{\frac{1}{1+\alpha}} \quad (1)$$

$$[\eta_b] = K^{\frac{1}{1+\alpha}} \sum W_i J_i^{\frac{\alpha}{1+\alpha}} g_{ii}^{\frac{1}{2(1+\alpha)}} g_{ii}^{-\frac{1}{2(1+\alpha)}} \quad (2)$$

$$\bar{M}_{wb} = K^{\frac{-1}{1+\alpha}} \sum W_i J_i^{\frac{1}{1+\alpha}} g_{ii}^{-\frac{1}{2(1+\alpha)}} g_{ii}^{-\frac{1}{2(1+\alpha)}} \quad (3)$$

$$\bar{M}_{nb} = K^{\frac{-1}{1+\alpha}} / \sum W_i J_i^{\frac{-1}{1+\alpha}} g_{ii}^{\frac{1}{2(1+\alpha)}} g_{ii}^{\frac{1}{2(1+\alpha)}} \quad (4)$$

(1)~(4) 式中 K 和 α 为 Mark-Houwink 参数, λ 为支化度, $[\eta_b]$ 为零切变速度的特性粘度, 可用徐懋等设计的多球粘度计测定^[4]。 J_i 为 GPC 普适校准线的各级份的特性粘度与分子量的乘积。 W_i 为试样的级份重量分数, $\bar{M}_{wb}$ 为支化试样的重均分子量, $\bar{M}_{nb}$ 为数均分子量。 g_{ii} 为各级份的长链支化函数, g_{ii} 为短链支化函数, 可按下式计算:

* 曾在中国化学会 1978 年高分子物理交流会上宣读, 本刊于 1978 年 7 月 14 日收到, 1978 年 11 月 17 日修改毕。

$$g_{ii} = [1/(s_i + 1)][1 + s_i(1 - 2x_i + 2x_i^2 - 2x_i^3) + S_i^2(-X_i + 4X_i^2 - X_i^3)] \quad (5)$$

$$S_i = M_i \bar{W}_s / M_0 \quad (6)$$

$$X_i = M_0 / [M_i(2 - \bar{W}_s)] \quad (7)$$

S_i 是每个聚合物分子中短链支化点的数目, X_i 是支链中的碳原子数与骨架中碳原子数目之比, $\bar{W}_s$ 为短支链的重量百分数, 在顺丁橡胶中为乙烯侧基的含量, 一般用红外光谱法测定, M_i 为支化聚合物各级份的分子量, 计算时可用校准线中各级份的分子量代替。

上述各式中只有 g_{ii} 和 λ 是未知值。将(5)、(6)、(7)式代入(2)式中, 再将(1)和(2)式联立, 可以解出 λ 和 g_{ii} 值。Ambler 暗示用迭代法 (iterative) 求解, 并用电子计算机给出了计算结果。本文也提出了自己的计算方法和电子计算机程序, 可在国产 DJS-6 电子计算机上计算, 计算时间约 2 分钟左右。求得 g_{ii} 和 λ 后利用三官能度支化模型容易得到下列各项支化参数:

(1) 试样中开始支化的临界分子量 $\bar{M}^*$ 。设支化点数目 m_i 与分子量成正比

$$m_i = \lambda M_i \quad (8)$$

当 $m = 1$ 时

$$\bar{M}^* = \frac{1}{\lambda} \quad (9)$$

(2) 支化点之间的平均分子量 $\bar{M}_{bp}$

$$\bar{M}_{bp} = \frac{M_w}{2m + 1}$$

当 $m > 1$ 时可简化为

$$\bar{M}_{bp} = \frac{1}{2\lambda} \quad (10)$$

(3) 支化聚合物的重量百分数。

二、计算方法

本文提出如下方法解(1)和(2)联立方程。

1. 用迭代法解各级份的长链支化函数 g_{ii}

假设已知 λ 值, 用迭代法可以解出第 i 个级份的 g_{ii} 值。

令

$$B = \frac{1}{7} (J_i/K)^{\frac{1}{1+\alpha}} \quad (11)$$

$$C = \frac{4}{9\pi} (J_i/K)^{\frac{1}{1+\alpha}} \quad (12)$$

$$Q = g_{ii}^{\frac{-1}{2(1+\alpha)}} \quad (13)$$

$$E = \frac{1}{4(1+\alpha)} \quad (14)$$

则(1)式可简写成

$$Q = [(1 + \lambda BQ)^{1/2} + \lambda CQ]^E \quad (15)$$

令(15)式两边分别为

$$y_1 = Q \quad (16)$$

$$y_2 = [(1 + \lambda BQ)^{1/2} + \lambda CQ]^E \quad (17)$$

将(16)和(17)式联立利用电子计算机容易得到 Q 的近似值, 本文令 Q 值的计算误差小于 10^{-3} 。将 Q 值代入(13)求得 g_{ii} 值。

2. 用二分法解支化度 λ

将 g_{ii} 值代入(2)式即可算出 $[\eta_b]_{\text{计}}$, 若该值与样品实测特性粘数相等, 则 g_{ii} 和 λ 即为所求之值。若不等, 可估计 λ 值所在的范围。本文规定 λ 所在的范围是 10^{-3} 到 10^{-7} 。先取中点值计算, 而后用二分法逐渐逼近到 λ 值符合这样的条件: 将该 λ 值代入(2)式时, 计算的 $[\eta_b]_{\text{计}}$, 与实测的 $[\eta_b]_{\text{测}}$ 之差小于本文规定误差(0.1 毫升/克)。用上述方法编制了电子计算机程序。用本程序计算了 Ambler 算过的支化聚苯乙烯的分级数据, 列于表 1。两者相当接近, 可见本文提出的计算方法和电子计算机程序是可行的。

表 1 计算结果比较

项 目	Zimm 实测结果 ^[3]	Ambler 计算结果 ^[1]	本文计算结果
$\bar{M}_{wb}$	815000*	783000	798000
$\bar{M}_{nb}$		303000	306000
$\bar{M}_{wb}/\bar{M}_{nb}$		2.58	2.61
λ		23.9×10^{-7}	25.4×10^{-7}
$\bar{M}^*$	365000	418000	394000
$\bar{M}_{bp}$		139000	131000
支化(%)		41.4	

三、结果与讨论

使用该方法时, 只需要测定试样 $[\eta_b]$ 和 W_i 。我们用简易 GPC 测定 W_i ^[3], 用多球粘度计测定 $[\eta_b]$ 值^[4], 按上述方法计算了镍系顺式聚丁二烯中的支化度 λ , 并对应力松弛的松弛速率 n 作双对数图, 见图 1。松弛速率是度量生胶加工性质的参数之一, 作为比较, 图 1 还列出了文献中已报导的分级法的测试结果^[3]。可见本方法与分级法所测得的支化度的数值的大小具有相同的顺序, 但具体数值不能吻合。

作为应用实例, 我们用该方法研究了镍系顺丁橡胶支化度与生胶加工性质的关系。如表 2 所示。可以看出, 生胶加工等级与支化度 λ 有一定关系, 当支化度太大时加工性质变差。表 3 为支化镍系顺丁橡胶的某些生胶性质。试样 J 是加工等级为优的参比试样, 支化度很小。其余都是支化度相当大的样品, 加工等级属于次, 表中 $\Delta \Sigma ML$ 的意义见文献^[3], 其值越大生胶加工性质越差。由表 3 还可以看出支化度大的试样(K、F、E、G)抗冷流性质极佳, 其冷流指数比正常胶样低 10 倍之多。表 3 还列出了支化与威廉可塑性的

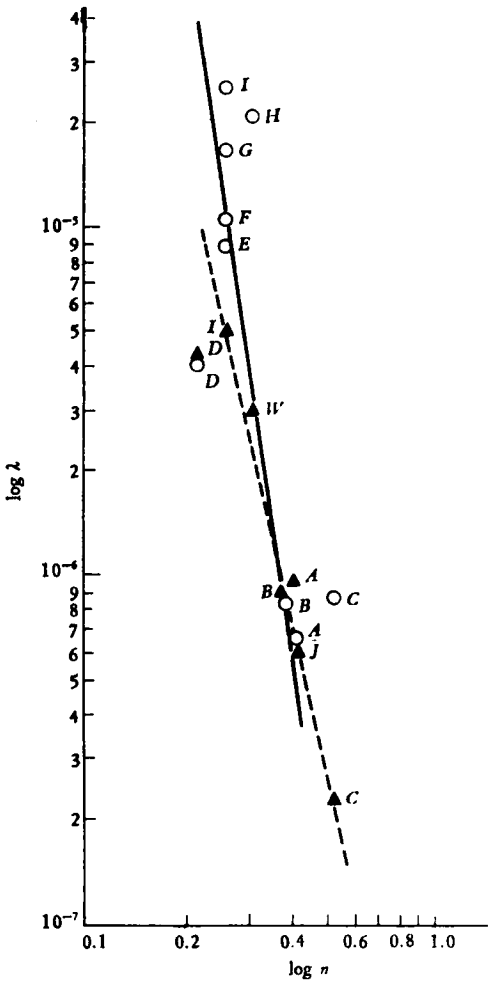


图1 镍系顺式聚丁二烯橡胶松驰速率与支化度的关系
○, — 本方法 ▲, --- 分级法^[3]

表2 镍系顺丁橡胶支化度与加工等级的关系

试样	$[\eta]$ (分升/克) 甲苯, 30℃	$ML_{3+4}^{190^\circ\text{C}}$	凝胶(%)	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$[\eta] < 1$ (%)	$\bar{M}^* \times 10^{-4}$	$\lambda \times 10^3$	加工等级
A	295.6	39	0.10	42.9	5.78	24.9	151.3	0.0661	优
B	279.0	43	0.33	36.3	4.23	24.4	120.2	0.0832	优
C	372.5	50	0.21	58.3	5.99	16.7	115.2	0.0868	优
D	288.1	50	0.45	51.4	7.61	26.5	25.0	0.400	次
E	274.0	54	0.87	51.0	5.90	27.7	11.3	0.888	次
F	230.9	47	1.0	40.8	6.68	29.8	9.6	1.04	次
G	250.0	51	0.0	52.1	6.30	28.8	6.1	1.65	次
H	231.4	47	1.15	52.3	7.76	26.7	4.7	2.12	次
I	230.9	43	0.25	35.8	3.70	19.1	4.0	2.51	次

表 3 支化镍系顺丁橡胶的生胶性质

试 样	$\lambda \times 10^3$	$\bar{M} \times 10^{-4}$	原始试样		存放 10 个月后		冷 流 (毫克/分)	威廉可塑性
			$ML_{3+4}^{100^\circ\text{C}}$	$\Delta \Sigma ML$	$ML_{3+4}^{100^\circ\text{C}}$	$\Delta \Sigma ML$		
J	0.083	120	45.0	40	45.0	40	0.39	0.48
K	—	小于 10.0	47.5	84.5	54.5	100.0	0.033	0.26
F	1.04	9.58	47.0	87.5	50.0	95.5	0.031	0.26
E	0.89	11.26	54.0	95.5	58.0	114.5	0.032	0.27
G	1.65	6.10	51.0	93.0	—	—	0.029	—

关系, 支化度大的试样威廉可塑性比正常胶样低一倍, 可塑性太低对生胶加工也是不利的。

以下对本文所述的方法进行初步讨论:

1. 支化模型对计算结果的影响

Zimm^[2] 提出了三官能度支化函数 $\langle g_3(m) \rangle$ 及四官能度支化函数 $\langle g_4(m) \rangle$ 与支化点数目 m 的关系:

$$\langle g_3(m) \rangle = \left[\left(1 + \frac{m}{7} \right)^{1/2} + \frac{4m}{9\pi} \right]^{-1/2} \quad (18)$$

$$\langle g_4(m) \rangle = \left[\left(1 + \frac{m}{6} \right)^{1/2} + \frac{4m}{3\pi} \right]^{-1/2} \quad (19)$$

我们用 BR-01 试样的测试数据分别代入上述三官能度和四官能度公式并用本文提出的电子计算机程序进行了计算。结果列于表 4。由表 4 可以看出, 同一组数据用三官能度算得的支化临界分子量为 56 万, 用四官能度算得的支化临界分子量则为 85 万, 差别较大。从高分子化学角度考虑, 镍催化体系有可能按如下二种机理产生三官能度支化点:

表 4 用 $\langle g_3(m) \rangle$ 和 $\langle g_4(m) \rangle$ 计算 BR-01 的结果

计 算 项 目	$\langle g_3(m) \rangle$	$\langle g_4(m) \rangle$
特性粘数加和 $\Sigma[\eta]_i W_i$	289.8	289.8
支化度 λ	0.176×10^{-3}	0.117×10^{-3}
重均分子量 $\bar{M}_w$	3.85×10^5	3.94×10^5
数均分子量 $\bar{M}_n$	8.93×10^4	9.0×10^4
分布宽度 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$	4.2	4.3
支化临界分子量 $\bar{M}^*$	5.6×10^5	8.5×10^5
支化点之间平均分子量 $\bar{M}_{b,p}$	2.8×10^5	4.3×10^5

(1) 由于 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-BF}_3\text{OEt}_2\text{-R}_3\text{Al}$ 催化剂引发丁二烯聚合时, 链转移比较活跃^[6], 考虑有如下反应:

短链支化,其含量可由红外光谱法加以测定。设乙烯基含量为 1%,用 BR-01 测试数据计算短链支化 g_s ,其值列入表 5。由表 5 可见,当乙烯基含量接近于 1% 时短链支化函数在 0.991 至 0.995 之间,并随分子量增高短链支化函数 g_s 有少许增高。

表 5 支化函数 g_s 及 g_l 与分子量的关系

级 份	$M_{li} \times 10^{-4}$	g_s	g_l
16	1100	0.994972	0.418967
17	720	0.994971	0.503563
18	460	0.994969	0.588849
19	300	0.994966	0.678610
20	193	0.994961	0.752598
21	128	0.994954	0.818004
22	83	0.994943	0.868916
23	55.5	0.994927	0.901136
24	36	0.994902	0.933102
25	23.5	0.994864	0.958529
26	15.5	0.994809	0.972349
27	10.0	0.994722	0.985798
28	6.6	0.994602	0.986932
29	4.3	0.994426	0.995973
30	2.8	0.994180	0.994764
31	1.8	0.993842	0.996573
32	1.2	0.993453	0.997806
33	0.63	0.992722	0.998822
34	0.32	0.991935	0.999408
35	0.18	0.991393	0.999671

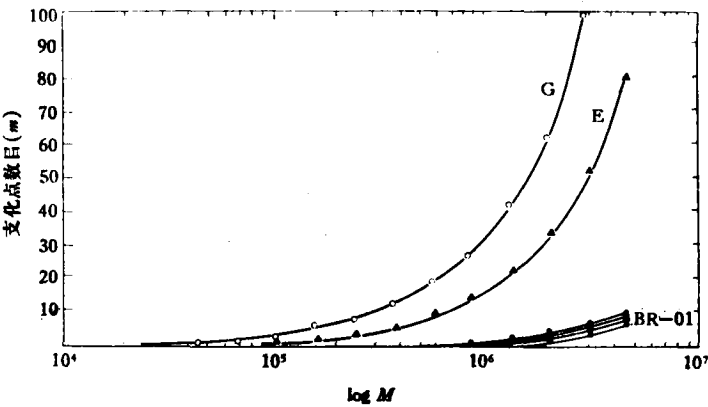


图 2 长链支化点数目与分子量的关系
○ G; ▲ E; ● BR-01

3 长支链分布

支链长度可与主链相比的支化点称为长链支化点。长链支化函数 g_l 与分子量关系很大,如表 5 所示,分子量较小时 g_l 趋近于 1,随分子量增高 g_l 迅速降低,可见长链支化主要发生在高分子量部份。图 2 是按支化点在聚合物链中的分布函数式(8)计算的三个

典型试样的支化点数目在分子中的分布情况, 其中 BR-01 是特意选择的加工行为属于“优”的胶样; E 和 G 分别是加工行为属于“次”和“最次”的样品。由图 2 可见, 若与 BR-01 比较, 则 G 胶样中支化点数目 m 随分子量增加的速度要快得多。但具体数值似乎增加得太快, 说明长支链在分子链中的分布式 (8) 可能仅适用于轻度支化的场合。不仅如此, 最近 Ambler^[7] 指出支化函数

$$g^{1/2} = [\eta_b]/[\eta_l]$$

也是值得榷商的问题。因此, 不管是从支化模型或者是从支化函数和支链分布函数的角度来看, 本方法测得的支化结果只具有相对比较的意义。据 Ambler 报导本方法测试支化临界分子量 $\bar{M}^*$ 的相对误差约为 25%^[7]。图 2 还给出了 BR-01 重复试验的结果。可见 BR-01 的支化点数目不易测准, 只能测得所在范围。但是可以看出三个典型试样的支化度差别较大, 用本方法来衡量这些试样中支化度的相对量是完全可行的。

致谢: 在编制电子计算机程序中得到何银仁、曾东立同志热情帮助, 深表谢意。

参 考 文 献

- [1] Ambler, M. R., Mate, R. D. and Purdon Jr., J. R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1759 (1974); *ibid.*, **12**, 1771 (1974).
- [2] Zimm, B. H. Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.*, **17**, 1301 (1949).
- [3] 中国科学院应用化学研究所高分子物理研究室, 化学通报, 1977(5), 12.
- [4] 徐懋、郑亚丽, 化学通报, 1965(8), 53.
- [5] Zimm, B. H., Kilb, R. W., *J. Polym. Sci.*, **37**, 19 (1959).
- [6] 吉本敏雄等, *Makromol. Chem.*, **139**, 61 (1970).
- [7] Ambler, M. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1655 (1977).

DETERMINATION OF BRANCHING IN POLYMERS BY GEL-PERMEATION CHROMATOGRAPHY

Wang De-hua

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Wang Ling-li, Lu Pai-sheng, Li Jin-liang and Yuan Jin-yu

(Victory Chemical Factory, Beijing)

ABSTRACT

Based on the method for the determination of branching in polymers reported by Ambler, a calculation method and an electronic computer program were developed, to be used on a DJS-6 electronic computer made in China with ALGOL-60 language.

The effects of branch models, short-chain branching and long-chain branch function on calculated results are discussed. It was concluded that this method can be used in qualitative comparison of branchings among Nickel-based cis-polybutadienes.