

# 顺丁橡胶在几种溶剂中的特性粘数-分子量关系式和无扰分子尺寸的估算\*

殷敬华 李斌才

(中国科学院长春应用化学研究所)

## 摘 要

订定了稀土顺丁橡胶在四氢呋喃、甲基环己烷和丁酮与正庚烷混合溶剂(体积比为2:1,  $\theta$  溶剂)中的特性粘数-分子量关系式:  $[\eta]_{\text{THF}}^{30^\circ\text{C}} = 0.0246 \bar{M}_w^{0.732}$ ;  $[\eta]_{\text{甲基环己烷}}^{30^\circ\text{C}} = 0.0293 \bar{M}_w^{0.698}$ ;  $[\eta]_{\text{正庚烷}}^{30^\circ\text{C}} = 0.1181 \bar{M}_w^{0.547}$ ;  $[\eta]_{\text{丁酮+庚烷}}^{30^\circ\text{C}} = 0.1800 \bar{M}_w^{0.500}$ . 用KS、SF和IP三个经验方程估算了顺丁橡胶的无扰分子尺寸  $\langle r_0^2 \rangle^{1/2} / M^{1/2}$ . 其值分别为0.0901nm, 0.0928nm, 0.0915nm. 在  $\theta$  条件下的测定值为0.0896nm.

顺丁橡胶在甲苯等溶剂中的特性粘数-分子量关系式国内外均有报道<sup>[1][2]</sup>.

高聚物分子链的无扰分子尺寸是反映大分子近程相互作用(键角和非键合原子的空间位阻效应)的重要参数,由此可得到有关链结构的有价值的判据.对于柔顺性高分子,无扰分子尺寸  $\langle r_0^2 \rangle^{1/2} / M^{1/2}$  可通过(1)式求得:

$$\langle r_0^2 \rangle^{1/2} / M^{1/2} = (K_\theta / \Phi_0)^{1/3} \quad (1)$$

式中  $\Phi_0$  为一常数,本工作取  $\Phi_0 = 2.5 \times 10^{23}[(g \cdot \text{mol wt})/g]$ .  $K_\theta$  为  $\theta$  条件下特性粘数-分子量关系式中的系数.求得  $K_\theta$  即可计算出无扰分子尺寸.

本工作用两种方法来确定稀土催化体系的顺丁橡胶的  $K_\theta$  值.一是根据 Flory-Fox<sup>[3]</sup>、Kurata-Stockmayer<sup>[4]</sup>、Stockmayer-Fixman<sup>[5]</sup> 和 Inagaki-Ptitsyn<sup>[6]</sup> 等提出的方法,用良溶剂进行估算.二是测定  $\theta$  条件时的  $K_\theta$ .并将二者所得结果进行对比.

## 实 验 部 分

### 样品与分级

样品为本所四室用稀土催化体系合成的聚丁二烯.顺-1,4含量97%,反-1,4含量2.5%,1,2-含量0.5%.选用甲苯-甲醇作溶剂-沉淀剂对,采用沉淀倒分级法分级.

### 溶剂

采用甲苯、四氢呋喃、甲基环己烷为良溶剂.正庚烷和丁酮与正庚烷混合溶剂(体积比2:1)为不良溶剂.其中混合溶剂为  $\theta$  溶剂(光散射试验测试第二维利系数为0,计算得到的线团膨胀系数  $\alpha_\eta$  为1, M-H 方程的指数  $a$  为0.5,用KS、SF和IP三个方程作图

\* 1982年8月31日收到.

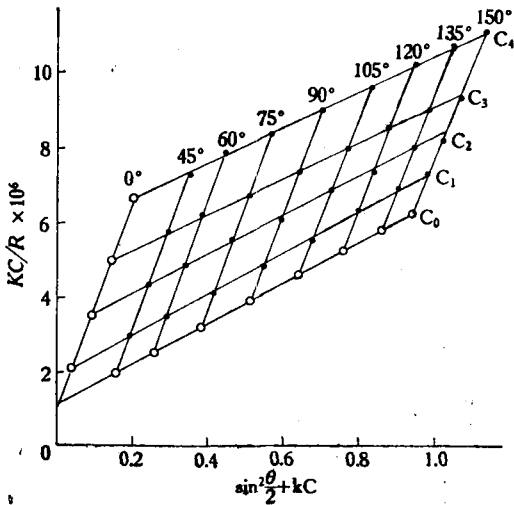


图 1 光散射试验 Zimm 作图

时纵坐标值为常数)。溶剂皆为分析纯。

**光散射试验**

光散射试验采用日本岛津 PG-21 型光散射光度计。测试温度 25℃，溶剂为环己烷。数据处理采用 Zimm 作图法。折射指数增量  $dn/dc$  选用 0.124，入射光波长  $436m\mu$ ，反射改正系数  $F$  为 0.10。典型试验见图 1。图 1 为本试验的 5 号样品，计算的分子量为  $8.64 \times 10^5$ ，第二维利系数  $A_2 = 1.36 \times 10^{-5}$ ，迴转半径 110nm。

**特性粘数的测定**

特性粘数测定选用修改过的 Ubbelohde 式粘度计<sup>[7]</sup>。按长野、小熊方法<sup>[6]</sup>验证，动能改正可以忽略不计。

**结果和讨论**

**1. 特性粘数-分子量关系式的订定**

表 1 列出光散射试验测得的重均分子量及样品在四种溶剂中的特性粘数  $[\eta]$ 。

表 1 样品的  $\bar{M}_w$  和  $[\eta]$

样品号	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	8.72	5.88	4.23	2.84	1.49	4.13	2.08
$[\eta]_{\text{四氢呋喃}}^{30^\circ\text{C}}$ (ml/g)	555	410	316	238	152		
$[\eta]_{\text{甲基环己烷}}^{30^\circ\text{C}}$ (ml/g)	413	309	244	185	120		
$[\eta]_{\text{正庚烷}}^{30^\circ\text{C}}$ (ml/g)	213	167	136	114	80		
$[\eta]_{\text{丁酮+正庚烷}}^{30^\circ\text{C}}$ (ml/g)	170			97	70	117	83

顺丁橡胶在四氢呋喃等四种溶剂中的  $\lg[\eta]$  和  $\lg \bar{M}_w$  的关系见图 2。

用最小二乘方法计算以  $\lg[\eta]$  为纵坐标， $\lg \bar{M}_w$  为横坐标所得直线的斜率和截距后，得顺丁橡胶在四氢呋喃等四种溶剂中的 Mark-Houwink 方程如下：

$$[\eta]_{\text{四氢呋喃}}^{30^\circ\text{C}} = 0.0246 \bar{M}_w^{0.732} \quad (2) \quad [\eta]_{\text{正庚烷}}^{30^\circ\text{C}} = 0.1181 \bar{M}_w^{0.547} \quad (4)$$

$$[\eta]_{\text{甲基环己烷}}^{30^\circ\text{C}} = 0.0293 \bar{M}_w^{0.698} \quad (3) \quad [\eta]_{\text{丁酮+正庚烷}}^{30^\circ\text{C}} = 0.1800 \bar{M}_w^{0.500} \quad (5)$$

本工作使用的样品是用钨系稀土元素催化聚合的顺-1, 4-聚丁二烯。样品的重均分子量范围为  $1.49 \times 10^5 - 8.72 \times 10^5$ ，分布宽度指数  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  在 1.2 左右（本所 GPC 测定值）。从图 2 可以看到， $\lg[\eta]$  和  $\lg \bar{M}_w$  之间的线性关系较好（相关系数均在 0.99 以上），因此样品基本上无支化。

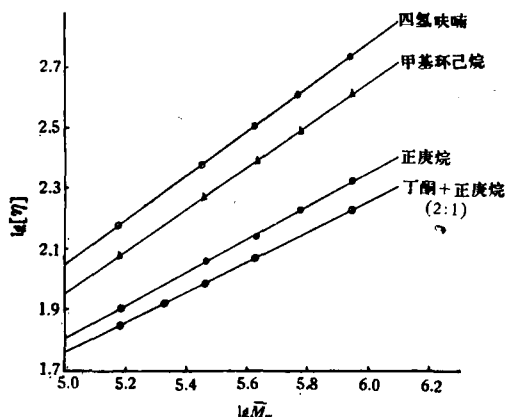


图2 顺丁橡胶在四种溶剂中的  $\lg [\eta] - \lg \bar{M}_w$  关系

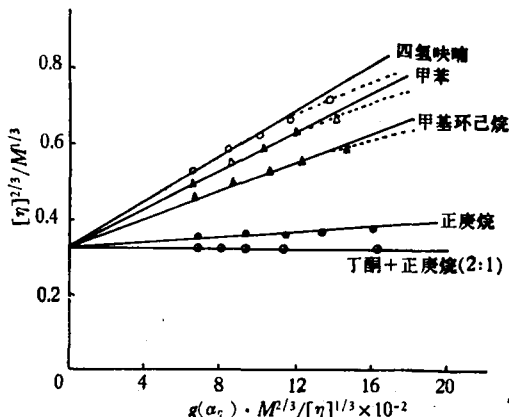


图3 KS 方程作图

## 2. 无扰分子尺寸的估算和测定

本试验采用 KS、SF 和 IP 方程等三种方法来估算顺丁橡胶的无扰分子尺寸。选用五种溶剂：四氢呋喃、甲苯、甲基环己烷、正庚烷和丁酮与正庚烷混合溶剂（体积比 2:1）。

KS 方程如下：

$$[\eta]^{2/3}/M^{1/3} = K_\theta^{2/3} + 0.363\Phi_0 B g(\alpha_r) M^{2/3}/[\eta]^{1/3} \quad (6)$$

$$g(\alpha_r) = 8\alpha_r^3/(3\alpha_r^2 + 1)^{3/2} \quad (7)$$

以  $[\eta]^{2/3}/M^{1/3}$  为纵坐标， $M^{2/3}/[\eta]^{1/3}$  为横坐标所得的外推图见图 3。

由图 3 可见，用四氢呋喃等五种溶剂得到的五条直线外推到  $M$  为零时，基本相交于纵轴的同一点。得到的  $K_\theta$  值和相应的无扰分子尺寸  $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}/M^{1/2}$  见表 2。从图 3 还可看到，样品的分子量较大时，在四氢呋喃、甲苯和甲基环己烷三种良溶剂中得到的点偏离直线。KS、SF 和 IP 三方程是三个半经验方程，是建立在下述假设的基础上而得到的：大分子线团膨胀系数  $\alpha_r$  随分子量的增大而增大、分子量的减小而减小，当分子量降为零时， $\alpha_r$  则变成 1，排除体积效应可以忽略不计，则  $[\eta]_\theta$  或  $K_\theta$  可以用非  $\theta$  溶剂外推得到<sup>[9]</sup>。本工作和有关文献<sup>[10]</sup>报道的工作都证明：上述假设对于分子量较小的样品适用，分子量较大时则偏离直线。溶剂越优，则偏离直线也越远。SF 方程的形式是：

$$[\eta]/M^{1/2} = K_\theta + 0.51\Phi_0 B M^{1/2} \quad (8)$$

用 SF 方程得到的外推图见图 4。

由图 4 知：用四氢呋喃、甲苯和甲基环己烷三个良溶剂得到的直线外推后在纵轴上相交于一点， $K_\theta$  值为 0.200。不良溶剂得到的直线外推后交于另一点， $K_\theta$  值为 0.182。两点并不重合。本试验表明：用 SF 方程估算无扰分子尺寸，不良溶剂得到的结果比用良溶剂得到的结果更接近于  $\theta$  条件下的测定值。

IP 方程如下所示：

$$[\eta]^{4/5}/M^{2/5} = 0.786K_\theta^{4/5} + 0.454K_\theta^{2/5}\Phi_0^{2/3}B^{2/3}M^{1/3} \quad (9)$$

以  $[\eta]^{4/5}/M^{2/5}$  为纵坐标， $M^{1/3}$  为横坐标得到的外推图见图 5。由图 5 可知：用四氢呋喃、甲苯和甲基环己烷三种良溶剂得到的直线外推后，在纵轴上相交于一点，得  $K_\theta$  值为 0.192。不良溶剂和  $\theta$  溶剂得到的直线外推后，其截距较大， $K_\theta$  值为 0.245。后者大于前

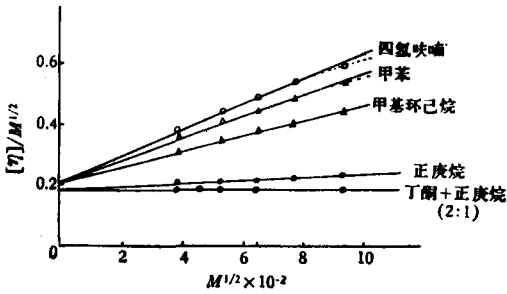


图 4 SF 方程作图

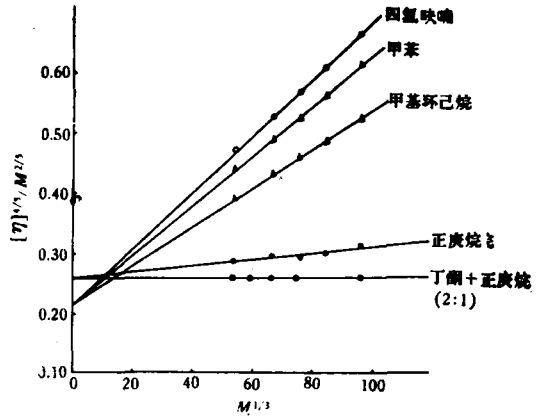


图 5 IP 方程作图

者的原因是 IP 方程只适用于良溶剂<sup>[6]</sup>。IP 方程成立的先决条件是  $\alpha > 1.4$  或  $[\eta]/KM^{1/2} > 2.2$ 。它是由 Pitsyn 方程:

$$\alpha^2 = 0.786 + [(1 + 9.36Z)^{2/3}/4.68] \tag{10}$$

和式 (11)、(12):

$$\alpha^3 = \alpha^{5/2} \tag{11}$$

$$\alpha^3 = ([\eta]/K_{\theta}M^{1/2}) \tag{12}$$

推导而来并忽略式 (10) 指数项中的 1 而得到的。显然  $\alpha$  较小时忽略指数项中的 1 带来的误差也就大。本工作也证明 IP 方程只适用于用良溶剂来估算顺丁橡胶的无扰分子尺寸。

本工作得到的丁酮和正庚烷混合溶剂(体积比 2:1)是  $\theta$  溶剂的依据有以下几点。稀土顺丁橡胶在该混合溶剂中的 M-H 方程的指数  $\alpha$  为 0.5; 用 KS、SF 和 IP 方程外推时,

表 2 用良溶剂估算的和用  $\theta$  溶剂测定的  $K_{\theta}$  和  $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}/M^{1/2}$

微观结构	溶 剂	温 度 (°C)	$K_{\theta} \times 10^3$ [cm <sup>3</sup> /g <sup>-1</sup> · (g · mol <sup>-1</sup> · wt)] <sup>-1/2</sup>	$\langle r_0^2 \rangle^{1/2} /$ $M^{1/2} \times 10^4$ (nm)	方 法
顺-1,4 97% 1,2-和反-1,4 3%	丁酮+正庚烷混合溶剂 (体积比 2:1)	30	.180	896	VT*
顺-1,4 97% 1,2-和反-1,4 3%	四氢呋喃、甲苯、甲基环己烷、正庚烷 丁酮与正庚烷混合溶剂(2:1)	30	183	901	KS 方程
顺-1,4 97% 1,2-和反-1,4 3%	四氢呋喃、甲苯、甲基环己烷、正庚烷 丁酮与庚烷混合溶剂(2:1)	30	200 183	928 901	SF 方程
顺-1,4 97% 1,2-和反-1,4 3%	四氢呋喃、甲苯、甲基环己烷	30	192	915	IP 方程
顺-1,4 98% 1,2- 2%	醋酸异丁酯	20.5	185	880	VT* [1]
顺-1,4 100%	三氯甲环己烷	20.2	205	920	VT* [11]

\* 在  $\theta$  溶剂中的测定值

纵坐标为常数;计算得到的线团膨胀系数  $\alpha_n \approx 1$ ; 光散射试验的  $A_2$  为零。在  $\theta$  溶剂中测定的  $K_\theta$  和无扰分子尺寸见表 2。

表 2 说明, 对稀土顺丁橡胶来说, 用不同方法得到的  $K_\theta$  值比较接近, 在 0.190 nm 左右。无扰分子尺寸在 910nm 左右。上述值和文献上报道的用钴催化体系等<sup>[1,11]</sup>得到的顺 1,4-聚丁二烯的  $K_\theta$  和  $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}/M^{1/2}$  相接近。因此可以认为无论用什么催化体系得到的顺 1,4-聚丁二烯, 只要其微观结构相近, 大分子没有支化, 反映大分子近程相互作用的重要参数无扰分子尺寸  $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}/M^{1/2}$  也一定相近。

致谢 本文承蒙程鏊时同志审阅并提出宝贵意见, 谨此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Danusso, F., Moraglio, G., Gianott, G., *J. Polymer Sci.*, 1961, 51, 475.
- [2] 钱保功等, 科学通报, 1981, 20, 1244.
- [3] Flory, P. J., Fox, T. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 1904.
- [4] Kurata, M., Stockmayer, W. H., *Fortschr. Hochpolymer Forsch.*, 1963, 3, 196.
- [5] Stockmayer, W. H., Fixman, M., *J. Polymer Sci., C*, 1963, (1), 137.
- [6] Inagaki, H., Kurata, M., *J. Polymer Sci., C*, 1966, (15), 409.
- [7] 徐懋, 郑亚丽, 化学通报, 1965, (8), 53.
- [8] 长野隆治, 小熊信, 高分子化学(日), 1957, 14, 392.
- [9] Yamakawa, H., "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper and Row Pub., New York, 1971, p. 365.
- [10] *ibid.*, p. 366.
- [11] Poddubnyi, I. Ya., *Vysokomolekul. Soedin., Ser. A*, 1968, 10, 1381.

## [ $\eta$ ]-M RELATIONSHIP AND UNPERTURBED DIMENSION OF CIS-1, 4-POLYBUTADIENE IN VARIOUS SOLVENTS

Yin Jinghua Li Bincai

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

### ABSTRACT

[ $\eta$ ]-M relationships for cis-1,4-polybutadiene in tetrahydrofuran, methyl cyclohexane, n-heptane and mixture of butanone and n-heptane (2:1, volume) at 30°C were determined and were found as follows:  $[\eta]_{\text{THF}}^{30^\circ\text{C}} = 0.0246\bar{M}_w^{0.732}$ ;  $[\eta]_{\text{methyl cyclohexane}}^{30^\circ\text{C}} = 0.0293\bar{M}_w^{0.698}$ ;  $[\eta]_{\text{n-heptane}}^{30^\circ\text{C}} = 0.1181\bar{M}_w^{0.547}$ ;  $[\eta]_{\text{butanone, n-heptane}}^{30^\circ\text{C}} = 0.1800\bar{M}_w^{0.500}$ .

$\bar{M}_w$  was measured by light scattering method. The mixed solvent at the given temperature was found to be a  $\theta$  solvent. The unperturbed dimension ( $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}/M^{1/2}$ ) of cis-1,4-polybutadiene was estimated with KS, SF, and IP equations to be 0.0901nm, 0.0928 nm and 0.0915nm respectively and the value obtained at  $\theta$  condition is 0.0896nm.