

高分子量聚 α -乙烯吡啶的特性粘数与分子量的关系*

文承诚 宋谋道 曹秀兰 郑隽文**

(南开大学化学系)

摘 要

在浓硫酸或稀硫酸中聚合得到了高分子量 P2VP, ^{13}C -NMR 谱确定其为无规聚合物。特性粘数(切变速度 $D=0$)与分子量之间的关系为 $[\eta]_{D=0} = 1.27 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.70}$ (在 DMF 中, 25°C , $\bar{M}_w = 2.66 \times 10^6 - 10.0 \times 10^6$)。在 DMF 中, 25°C , 不依赖于切变速度的最大特性粘数为 $260 \text{ 毫升} \cdot \text{克}^{-1}$, 相应的分子量 $\bar{M}_w = 1.74 \times 10^6$ 左右。无扰尺寸 $\left(\frac{\langle R^2 \rangle_0}{M}\right) = 6.08 \times 10^{-18} \text{ 厘米}^2 \cdot \text{克}^{-1}$, 在 DMF 中 B 参数为 $1.91 \times 10^{-27} \text{ 厘米}^3$ 。

制备高分子量聚合物 ($M > 10^6$), 正确地表征特性粘数与分子量的关系是一个十分重要的问题。Salamone 等^[1]报道用自发聚合方法, 可以获得高分子量窄分布的聚 α -乙烯吡啶 (P2VP)。我们改进了这个方法, 一步聚合得到了更高分子量的 P2VP。目前, 文献^[2]上仅报道了最高分子量 $\bar{M}_w = 1.26 \times 10^6$ 的特性粘数与分子量的关系。因此有必要建立适合更高分子量的上述关系式。本文确定了 P2VP 特性粘数与分子量的关系。

实 验

聚合: 在三口瓶中加入硫酸(分析纯)或稀硫酸, 用冰盐冷却至 -5°C , 搅拌下滴加 α -乙烯吡啶(经减压蒸馏), 加毕将三口瓶放入 25°C 恒温槽中, 反应 5 天。聚合物溶于大量水中, 用氢氧化钠溶液中和至稍偏碱性, 过滤, 水洗至中性, 真空干燥后得产品。

分级: 溶剂为四氢呋喃(分析纯, 经分子筛干燥后重蒸), 沉淀剂为甲苯(分析纯, 重蒸)。在 1000 毫升烧瓶中配制成 0.5% P2VP 的 THF 溶液, 完全溶解后, 经 G-2 漏斗过滤。再加入 1.3% 的无离子水, 然后转入 2000 毫升三口瓶中, 并置于 29°C 的恒温槽中。搅拌下滴加甲苯至溶液混浊, 略升高温度使溶液清亮, 然后降低温度使溶液混浊。继续搅拌 1 小时, 恒温静置 24 小时倒出清液, 取出粘在烧瓶壁上的沉淀物。重复上述步骤直至分级完毕。

* 1983 年 7 月 16 日收到。

** 本校 78 级毕业生陈克智、唱润芳参加部分实验。

粘度测定: 用同一乌氏粘度计, 在 DMF (分析纯, 经分子筛干燥重蒸) 中, $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$, 测定流出时间, 作图外推求出 P2VP 的特性粘数 $[\eta]_{D=0}$ 。用多球水平毛细管粘度计, 在相同条件下, 用静压力外推至零和浓度外推至零, 求出 $[\eta]_{D=0}$ 。

光散射测定: 用岛津 PG-21 光散射仪, 溶剂 DMF (分析纯, 经分子筛干燥后重蒸) 的前后向散射不对称性在 1.01—1.16 之间, 溶液用超速离心除尘。在 22°C 、波长 $436\text{m}\mu$ 测定 4 个浓度、9 个不同角度的散射光强。用岛津示差折光计, 在 $22 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 波长 $436\text{m}\mu$ 测得 P2VP 在 DMF 中的 $dn/dc = 0.147$ 毫升·克 $^{-1}$ 。

^{13}C -NMR 谱的测定: 用 JEOL FX-90Q FT NMR 仪, 室温, 观察频率 22.49MHz, 溶剂甲醇, TMS = 0, 测定吡啶环上的 C_2 原子的 ^{13}C -NMR 谱。

结 果 和 讨 论

聚合

Salamone 等^[1]在稀或浓硫酸中自发聚合 P2VP, 首先在低温下 2VP 与硫酸或硝酸生成镭盐, 镭盐经醚等洗涤, 干燥后, 再于稀或浓硫酸中 25°C 聚合。本工作在低温下将 2VP 滴加入稀或浓硫酸中(也生成镭盐), 加毕, 直接在 25°C 聚合, 为进一步完成。一步完成聚合后能获得更高分子量的 P2VP 有待进一步研究。比较明显的是一步聚合体系的纯度可能比 Salamone 法聚合体系的纯度高。因为 Salamone 法在 THF 中制备 2VP 镭盐, 又经醚等洗涤, 而镭盐又易吸潮。因此, 在上述过程中, 可能引入不利于自发聚合的杂质。

规整度

虽然 Salamone 等^[3]研究了自发聚合 2VP 与用偶氮二异丁腈引发聚合 2VP 得到的 P2VP 的红外光谱完全重合, 但是不能确定前者是无规结构。根据 Salamone 等的方法改进后得到的聚合物, 选定其中两个样品(样品 1 以稀硫酸为介质, 样品 2 以浓硫酸为介质聚合得到的产物), 其分子量 $\bar{M}_n$ 分别为 4.30×10^6 和 7.52×10^6 进行规整度分析。根据图 1, 样品 1、2 和用偶氮二异丁腈引发聚合得到的样品 3 的吡啶环上 C_2 原子的 ^{13}C -NMR 谱相同, 并且与 Matsuzaki 等^[4]得出无规 P2VP 的吡啶环上 C_2 原子的 ^{13}C -NMR 谱形状一致, 可以确定在硫酸介质中, 2VP 自发聚合 P2VP 为无规聚合物。

特性粘数与分子量的关系

高分子溶液的粘度一般不依赖于切变速度。但是, 随着链的刚性、溶剂的溶解能力和分子量的增大而依赖于切变速度。因此, 建立高分子量聚合物的特性粘数与分子量之间的关系, 首先必须考察溶液的粘度是否依赖于切变速度; 其次确定用什么条件下的特性粘数, 才能正确地建立它们之间的关系。根据高分子稀溶液理论, 当高分子溶液的粘度依赖于切变速度时, 只有用零切变速度下的特性粘数表示与 $\bar{M}_w$ 之间的关系才是正确的。由高分子溶液的流变学知道, 即使在低切变速度区, 粘度和切变速度亦不成线性关系。然而原则上可以肯定, 当切变速度足够小时, 总可以达到一个区域, 此时粘度值和零切变速度的粘度值接近, 如果我们能在这样的区域中测量, 外推法对结果准确性的影响将是不大的。多球水平毛细管粘度计, 可以实现在一个低切变速度测量, 以足够的准确度给出所需的 $[\eta]_{D=0}$ 值^[5,6,7]。

样品 1、2 经沉淀分级后,选出其中 6 个级分,测定 $[\eta]_{D \neq 0}$ 和 $[\eta]_{D=0}$ 值。光散射按常规的 Zimm 作图法处理,散射光强(经散射体积改正)角分布,除了分子量高的三个级分,在高角度呈现向下弯曲外,其余都呈线性关系,如图 2 所示。根据

$$\left(\frac{KC}{R_\theta} \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right)_{\theta=0} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2A_2C \quad (1)$$

得到 $\bar{M}_w$ 和 A_2 , 结果见表 1。从表 1 $[\eta]_{D=0}$ 和 $[\eta]_{D \neq 0}$ 的结果得出各个级分的特性粘数依赖于切变速度,并且随分子量增加而显著增加。因此,必须用 $[\eta]_{D=0}$ 建立特性粘数与分子量之间的关系。图 3 表示

$$\log [\eta]_{D=0} \sim \log \bar{M}_w$$

及

$$\log [\eta]_{D \neq 0} \sim \log \bar{M}_w$$

之间均呈线性关系,相应的方程为

$$[\eta]_{D=0} = 1.27 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.70} \quad (2)$$

$$[\eta]_{D \neq 0} = 3.09 \times 10^{-1} \bar{M}_w^{0.48} \quad (3)$$

从图 3 和公式 (2)、(3) 可以看出它们之间的显著差别。当 $D \neq 0$, 公式 (3) 中的 $\alpha = 0.48$; 而当 $D = 0$ 时, 公式 (2) 中的 $\alpha = 0.70$ 。显然公式 (3) 是不对的, 因为 DMF 是 P2VP 的良溶剂, α 应在 0.7 左右, 而 $\alpha = 0.48$, 说明 DMF 接近 θ 溶剂。从公式 (2) 中, $\alpha = 0.70$ 与

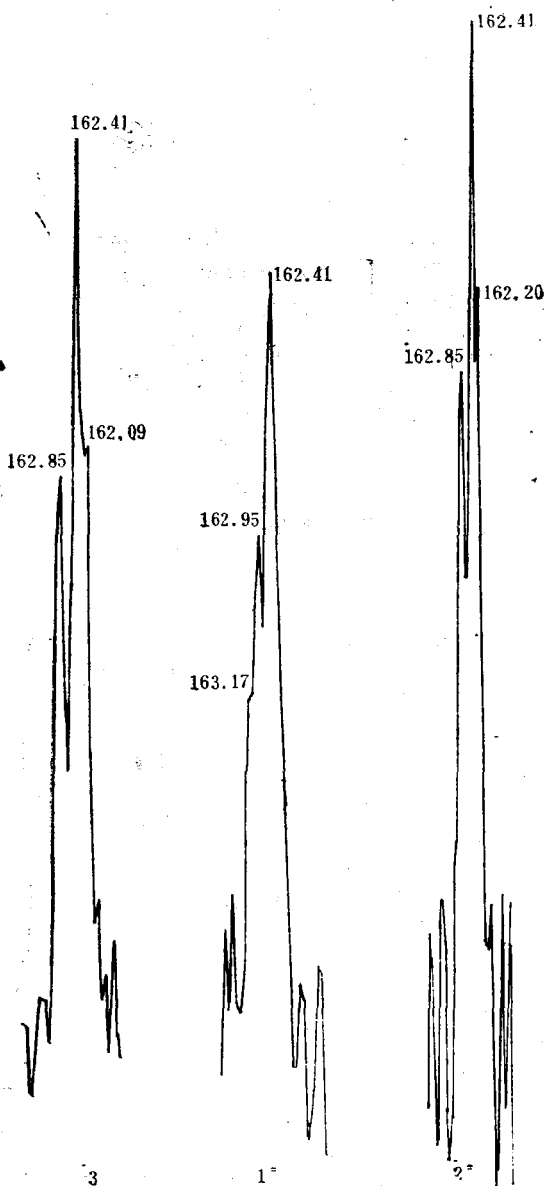


图 1 1、2、3 样品吡啶环上 C_2 原子的 ^{13}C -NMP 谱

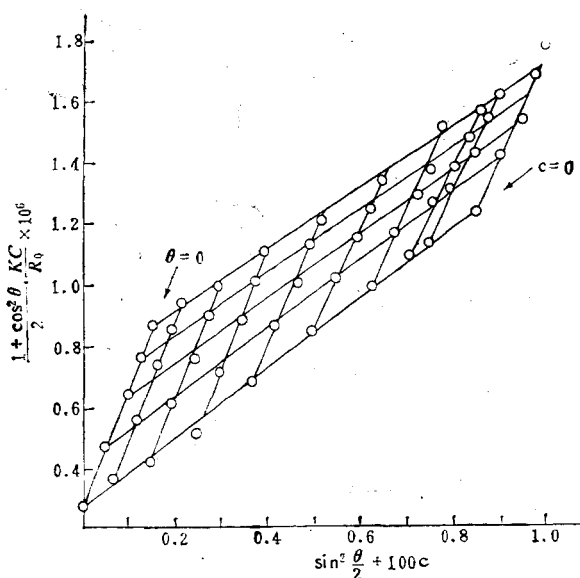


图 2 1—5 光散射数据的 Zimm 图
溶剂 DMF, $\lambda = 436m\mu$ 。

表 1 $\bar{M}_w$ $A_2[\eta]_{D=0}$ 和 $[\eta]_{D \neq 0}$

级 分	$\bar{M}_w \times 10^4$	$A_2 \times 10^4$ (厘米 ³ ·克 ⁻²)	$[\eta]_{D=0}$ (毫升·克 ⁻¹)	$[\eta]_{D \neq 0}$ (毫升·克 ⁻¹)
2-1	10.0	1.58	995	702
2-2	8.33	1.32	898	666
1-1	7.41	1.50	822	604
1-2	5.41	1.69	700	562
1-3	4.76	1.79	542	478
1-5	2.66	1.71	427	373

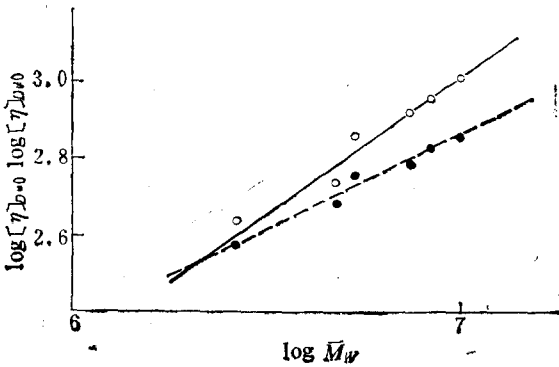


图 3 $\log[\eta] \sim \log \bar{M}_w$ 的线性关系

—— $\log[\eta]_{D=0} \sim \log \bar{M}_w$; ---- $\log[\eta]_{D \neq 0} \sim \log \bar{M}_w$

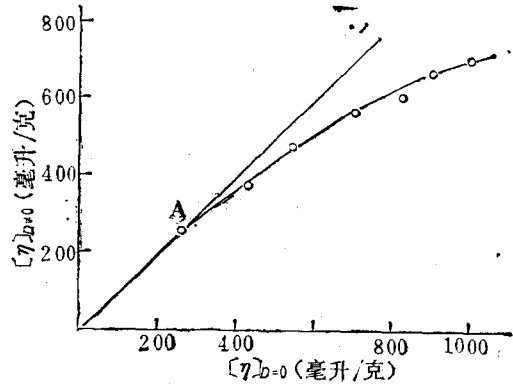


图 4 $[\eta]_{D \neq 0} \sim [\eta]_{D=0}$ 关系

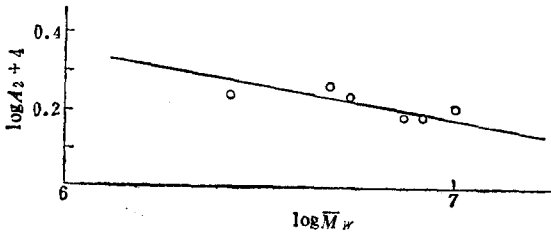


图 5 $\log A_2 \sim \log \bar{M}_w$ 的线性关系

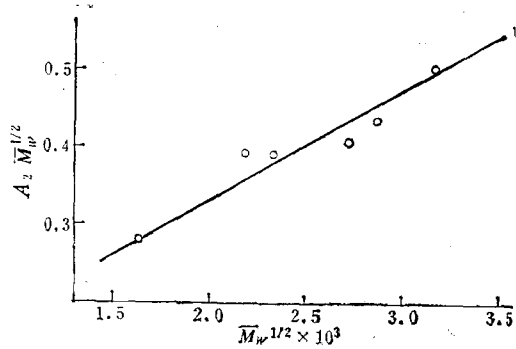


图 6 $A_2 \bar{M}_w^{1/2} \sim \bar{M}_w^{1/2}$ 的线性关系

Loucheux 等^[2] 用无规 P2VP ($\bar{M}_w: 0.262 \times 10^6 - 1.26 \times 10^6$) 在 DMF 中, 25℃ 建立的特性粘数与分子量之间的关系式

$$[\eta] = 1.162 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.69} \quad (4)$$

及 Gourdene 等^[8] 也用无规 P2VP ($\bar{M}_w: 0.3 \times 10^5 - 2.77 \times 10^5$), 在 DMF 中, 50℃ 建立的特性粘数与分子量之间的关系式

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.69} \quad (5)$$

$\alpha = 0.69$ 基本一致, 说明公式(2)的正确性。

根据表 1 中 $[\eta]_{D=0}$ 和 $[\eta]_{D \neq 0}$ 的值, 在图 4 中用相等的标尺表示它们, 角平分线相

当于 $[\eta]_{D \rightarrow 0} = [\eta]_{D=0}$ 。大约在 A 点 $[\eta]_{D \rightarrow 0} \sim [\eta]_{D=0}$ 关系线与角平分线重合, 相应的值为 $[\eta]_{D \rightarrow 0} = [\eta]_{D=0} = 260$ 毫升·克⁻¹, 用公式(2)和(4)分别计算 $\bar{M}_\eta$ 为 1.44×10^6 及 2.04×10^6 。说明 P2VP 在 DMF 中, 特性粘数不依赖于切变速度的分子量上限, 大约为 $\bar{M}_\eta = 1.74 \times 10^6$ 左右。

表 1 中各级分的第二维利系数 A_2 , 有的地方出现倒转现象, 是由于 A_2 的变化小 ($1.32 \times 10^{-4} - 1.79 \times 10^{-4}$ 厘米³·克⁻²), 测量精度不够引起的。但是, $\log A_2$ 与 $\log \bar{M}_w$ 之间的关系仍呈线性, 如图 5 所示, 并得到

$$A_2 = km^{-a} \quad (6)$$

式中 $k = 2.24 \times 10^{-4}$, $a = 0.21$ 。而 $a = 0.21$ 与 de Gennes^[9] 的标度理论 a 值 0.20 接近。

从 A_2 计算高分子的无扰尺寸

线型高分子溶液的第二维利系数按 Flory 理论表示为

$$A_2 = \tilde{N}(B/2)h(z) \quad (7)$$

$$z = (4\pi)^{-3/2} B (\langle R^2 \rangle_0 / M)^{-3/2} M^{1/2} \quad (8)$$

$$\langle R^2 \rangle / \langle R^2 \rangle_0 = \alpha_R^2 \quad (9)$$

B 为表征高分子与溶剂间相互作用因子; $\langle R^2 \rangle$ 、 $\langle R^2 \rangle_0$ 分别为高分子在良溶剂及 θ 溶剂中的均方半径; $\tilde{N}$ 为阿佛加得罗常数; α_R 为高分子在溶液中的扩张因子。

Maillols 等^[10] 根据他们的实验结果, 从 Yamakawa-Tanata^[11] 的 $\alpha_R^{(2)}$ 式

$$\alpha_R^2 = 0.541 + 0.549(1 + 6.043Z) \quad (10)$$

及 Kurata-Yamawa^[12] 的 $h(z)$ 式

$$h(z) = \frac{0.547}{Z} [1 - (1 + 3.904Z)^{-0.4683}] \quad (11)$$

出发, 改进了 Kurata、Yamakawa 提出从 $A_2 M^{1/2}$ 与 $M^{1/2}$ 的关系式得出计算高分子无扰尺寸 $(\langle R^2 \rangle_0 / M)^{3/2}$ 的公式为

$$A_2 M^{1/2} = 1.113 \times 10^{23} B M^{1/2} + 0.912 \times 10^{23} (6 \langle R^2 \rangle_0 / M)^{3/2} \quad (12)$$

$$0.2 < Z < 1.0$$

$$A_2 M^{1/2} = 0.740 \times 10^{23} B M^{1/2} + 2.189 \times 10^{23} (6 \langle R^2 \rangle_0 / M)^{3/2} \quad (13)$$

$$1.0 < Z < 5.5$$

本实验在 $2.66 \times 10^6 < \bar{M}_w < 10.0 \times 10^6$ 之间, $A_2 M^{1/2} \sim \bar{M}_w^{1/2}$ 符合线性关系, 如图 6。直线的截距为 7.05×10^{-2} , 斜率为 1.41×10^{-4} , 在此分子量范围内 $1.0 < Z < 5.5$ 。因此, 按(13)式计算 P2VP 的 $(\langle R^2 \rangle_0 / M) = 6.08 \times 10^{-18}$ 厘米²·克⁻¹ 和 P2VP 在 DMF 中的 $B = 1.91 \times 10^{-27}$ 厘米³。

致谢 本工作中光散射实验由吉林化工研究院吕再民同志协助完成; dn/dc 由长春应化所章婉君同志测定; ¹³C-NMR 谱由本校元素所李国伟等同志测定; 本工作得到张邦华和丁培元同志的帮助以及何炳林教授的指导, 一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Salamone, J. C., Ellis, E. J. and Bardoliwalla, D. F., J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1974, 45 51.

- [2] Loucheux, C. and Czlonkowska, Z., *J. Polym. Sci., Part C*, **1968**, 16, 4001.
- [3] Salamone, J. C., Ellis, E. J., Wilson, C. R. and Bardoliwalla, D. F., *Macromolecules*, **1973**, 3, 475.
- [4] Matsuzaki, K., Kanai, T., Matsubara, T., and Matsumoto, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1976**, 14, 1475.
- [5] 钱人元, 施良和, 史观一, *化学学报*, **1975**, 3, 215.
- [6] 徐 慈, 郑亚丽, *化学通报*, **1965**, 8, 501.
- [7] Valles, R. J. and Schramm, E. C., *J. Polym. Sci., Part A*, **1965**, 10, 3664.
- [8] Gourdene, A., Hoduc, N. and Daoust, H., *J. Chromatogr.*, **1972**, 74, 1, 225.
- [9] de Gennes, P. G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca and London, **1979**, p. 78.
- [10] Maillols, H., Bardet, L. and et Gromb, S., *Eur. Polym. J.*, **1978**, 14, 71.
- [11] Yamakawa, H. and Tanaka, G., *J. Chem. Phys.*, **1967**, 47, 3991.
- [12] Yamakawa, H., *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper and Row, Publishers, New York, **1971**, p. 163.

RELATIONSHIP BETWEEN $[\eta]_{D=0}$ AND $\bar{M}_w$ FOR HIGH MOLECULAR WEIGHT POLY (2-VINYLPYRIDINE)

WEN Chengcheng, SONG Moudao, CAO Xiulan and ZHENG Junwen
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

Two high molecular weight samples of poly(2-vinylpyridine) (P2VP) designated as 1 and 2 were spontaneously polymerized in diluted or concentrated sulfuric acid. Their ^{13}C -NMR spectra show that they are atactic polymer. Their intrinsic viscosity (shear rate $D=0$) molecular weight relationship has been obtained:

$$[\eta]_{D=0} = 1.27 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.70}$$

(in DMF, at 25°C , $\bar{M}_w$: 2.66×10^6 — 10.0×10^6). Their highest intrinsic viscosity (in DMF, at 25°C), which is independent of shear rate, is 260ml/g, and $\bar{M}$ is about 1.74×10^6 . The unperturbed dimension ($\langle R^2 \rangle_0 / M$) of P2VP is $6.08 \times 10^{-18} \text{cm}^2 \text{g}^{-1}$. In DMF parameter B is $1.91 \times 10^{-27} \text{cm}^{-3}$.