

聚 2,6-二甲基苯醚树脂分子量分布及其与 冲击强度关系的研究*

桑明敏 金南妮

(北京市化工研究院,北京)

摘 要

本工作建立了室温下用凝胶色谱法(GPC)测定聚2,6-二甲基苯醚(PPO)树脂分子量、分子量分布的方法。淋洗剂不采用文献中报道的毒性较大者,也不在较高柱温下进行,而采用甲苯(或氯仿)在室温下测定。对样品在甲苯中溶解温度、浓度和稳定性等都进行了系统研究,找到了最优化条件。GPC数据结合改性PPO(MPPO)产品性能测定结果,经仔细分析找到了影响MPPO产品质量的一个重要因素是PPO树脂中低分子量部分含量。它与产品冲击强度有明显的依赖关系。提出了一个从GPC谱图确定低分子量部分含量的方法。

关键词 聚2,6-二甲基苯醚、凝胶色谱、分子量分布、高聚物结构性能关系

PPO是一种具有优良物理和电性能的工程塑料,它与聚苯乙烯(PS),改性PS,ABS等以一定配比共混形成MPPO,与其它工程塑料相比具有重量轻、吸水性低、成型收缩和线膨胀系数小等优点,工业上有广泛应用。

作为工程塑料,冲击强度是一个重要的质量指标。MPPO的冲击强度优劣除与加工过程有关外,还取决于PPO的链结构,文献中这方面的报道很少。本工作较详细地研究了PPO的分子量分布与产品MPPO中冲击强度间的关系,得到了有意义的结果。

1. PPO 分子量和分子量分布的测定

PPO分子量分布的测定方法我们选用了凝胶色谱法。用凝胶色谱法测定PPO分子量分布文献报道不多。Hudec^[1]用邻二氯苯为淋洗剂,实验于80℃下进行。Kotas^[2]以甲苯为淋洗剂于60℃以上测定。从这些文献看来,PPO的GPC实验有它的特殊困难。例如,邻二氯苯毒性大,在较高温度操作不但不方便,并且需要特殊仪器。本工作提出在室温下用甲苯为淋洗剂,考察了溶液粘度稳定性,GPC曲线的浓度依赖性,溶样温度影响,GPC柱稳定性等因素,确立了方便可靠的实验条件。

实 验 部 分

仪器 Waters公司244型GPC仪,色谱柱用三根 μ -Styragel柱串联,透过极限分

* 1988年8月13日收到,曾在1987年中国化学会武汉高分子学术论文报告会上宣读。

别为 10^5 、 10^4 和 $10^3 \text{ \AA}$, 柱直径 7.8 毫米, 总长 90 厘米, 总塔板数为 1.42×10^4 (用邻二氯苯测定)。检定器为 401 型示差折光检测器。

淋洗剂 甲苯或氯仿(分析纯, 北京化工厂产品), 流速 1.0 ml/min , 25°C 。

样品 将 PPO 树脂粉溶于淋洗剂中, PPO 的氯仿溶液浓度为 0.2% , 在室温溶解, 进样量 $200 \mu\text{l}$; PPO 的甲苯溶液浓度为 0.3% , 于 $60-65^\circ\text{C}$ 溶解, 进样量 $300 \mu\text{l}$ 。

标样 共用了 Waters 公司和 Knauer 公司聚苯乙烯 (PS) 标样 10 个, 分子量从 600 到 1,500,000。

结果与讨论

标定曲线

用 PS 标样通过普适标定法得到 PPO 的标定曲线。

以氯仿为淋洗剂时, 选用的 PPO 和 PS 的特性粘度-分子量方程分别为^[3,4]:

$$[\eta]_{\text{PPO}} = 5.3 \times 10^{-4} M_{\text{PPO}}^{0.65} \quad (1)$$

$$[\eta]_{\text{PS}} = 1.12 \times 10^{-4} M_{\text{PS}}^{0.73} \quad (2)$$

用最小二乘方法求得标定曲线(图 1), 相关系数为 -0.9999 。

以甲苯为淋洗剂时, 选用的方程为^[4,5]:

$$[\eta]_{\text{PPO}} = 2.85 \times 10^{-4} M_{\text{PPO}}^{0.68} \quad (3)$$

$$[\eta]_{\text{PS}} = 8.48 \times 10^{-4} M_{\text{PS}}^{0.748} \quad (4)$$

其标定曲线(图 2)的相关系数为 0.9978 。

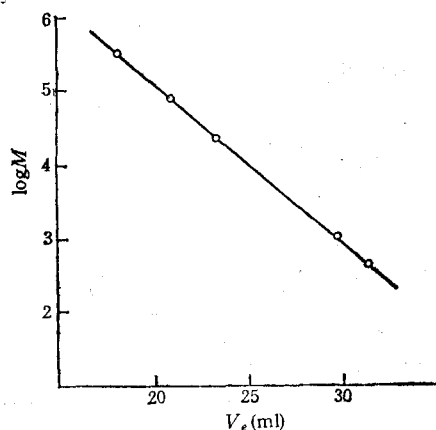


图 1 PPO 的 μ -Styragel 柱组标定曲线(氯仿)

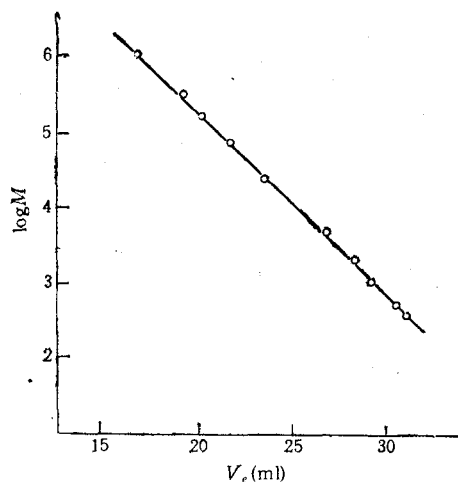


图 2 PPO 的 μ -Styragel 柱组标定曲线(甲苯)

淋洗剂选择

氯仿是 PPO 的良溶剂, 与 PPO 折光指数差值大, 有利于检测, 示差折光和紫外检测器均可采用。甲苯是 μ -Styragel 柱贮存用溶剂, 从柱寿命和仪器保养方面考虑, 甲苯优于氯仿。在经济方面, 甲苯价格低得多, 又易于回收再使用。但甲苯折光指数与 PPO 差值较小, 为此, 作了 PPO-甲苯溶液浓度实验, 试样浓度在 $0.2-0.7\%$ 之间分子量分布

曲线相同,在此浓度范围内不呈现 GPC 浓度依赖性^[6]。

溶样温度选择

氯仿在室温下能完全溶解试样。对甲苯作了溶样温度试验,将四份重量相等的 PPO 同一试样分别在 50、60、70、80℃ 下溶解一小时,完全溶解后冷至室温作 GPC 测定,谱图完全一致。有少数试样在 50℃ 下不能完全溶解,呈现乳光,将温度提高到 60℃ 以上几分钟后乳光即消失,冷却至室温长时间存放亦不再出现乳光。最后选定 60—65℃ 为溶样温度。

试样溶液的稳定性

将浓度 0.3% 的 PPO-甲苯和 PPO-氯仿溶液分别搁置不同时间后,用同一支粘度计于 25.0℃ 测定其特性粘数(搁置期间注意防止溶剂挥发)。它们在搁置期间内(PPO-甲苯 75 天、PPO-氯仿 90 天),多次测定,未见特性粘数变化。

柱的稳定性

本工作所用 μ -Styragel 柱组,原以甲苯为贮存溶剂。用甲苯为淋洗剂可保持标定曲线三年以上不变。从而保证了在长时间内测定结果的可比性。通过实验证实同一 PPO 样品在相距半年前、后溶解测定或将一 PPO-甲苯溶液隔置 170 天前测定,均得到了重复结果。这进一步说明了柱组和 PPO-甲苯溶液的稳定性。

2. PPO 树脂分子量分布与改性 PPO 性能间关系的研究

用上述 GPC 方法进一步开展 PPO 树脂分子量分布与 MPPO 冲击强度间关系的研究。选取了部分典型样品,它们的冲击强度值有明显差别,而加工过程中除 PPO 树脂批号不同外其他条件均相同。将各相应批号的 PPO 树脂于同一天在相同条件下进行 GPC 测定,并经反复仔细核对,得到归一化的微分分子量分布图(图略)及 $\bar{M}_w$ 、 $\bar{M}_n$ 及 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 值(见表 1)。

根据表 1 及相应的分子量分布图综合分析发现 PPO 树脂的分子量分布与 MPPO 冲击强度间有密切关系。可分为以下两种情况:

(1) 表 1 中 1、2、3 号 MPPO 的冲击强度较差,相对应的 $[\eta]$ 和 $\bar{M}_w$ 均较高,在分子量分布图上高分子量百分数较大。另外,加工也较困难。又不同文献报道美国通用电器公司 PPO 树脂的 $[\eta]$ 值均在 0.49—0.56 之间(测定条件与我们相同)。根据上述测试数据及加工情况等,控制树脂聚合度使其 $[\eta]$ 值低于 0.58(从这里不能得到树脂 $[\eta]$ 及 $\bar{M}_w$ 值较高是致使冲击强度值下降的必然因素的结论。因为也可能是由于粘度较大

表 1 MPPO 样品冲击强度及其对应的 PPO 树脂的 $[\eta]$ 及 GPC 结果

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8
非缺口冲击强度	35.8	31.7	57.3	67.8	48.8	85.5	74.0	92.2
缺口冲击强度	16.5	15.9	12.3	13.0	12.8	18.1	14.4	20.0
$[\eta]$	0.59	0.60	0.61	0.53	0.57	0.57	0.54	0.55
$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	5.2	5.6	5.0	4.3	4.0	4.6	3.9	3.7
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	1.8	1.8	1.7	1.5	1.5	1.7	1.6	1.6
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	2.8	3.1	3.0	2.9	2.7	2.7	2.4	2.4

注: $[\eta]$ (分升/克),氯仿,25.0℃;冲击强度 (kg·cm/cm²)。

表2 MPPO 冲击强度与 PPO 树脂低分子量部分百分含量间的关系

样品号	8	6	7	4	5
非缺口冲击强度	92.2	85.5	74.0	67.8	48.8
缺口冲击强度	20.0	18.1	14.4	13.0	12.8
$\Sigma(M \leq 6000)\%$	9.7	9.8	10.9	13.9	13.6

时,原加工条件对它不适宜之故);

(2) 表1中8号样非缺口及缺口冲击强度值均较高,与美国通用电器公司产品相似。6、7号次之,再其次是4、5号。这5批树脂 $[\eta]$ 均在0.55左右。从 $\bar{M}_w$ 、 $\bar{M}_n$ 及 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 值看来找到与冲击强度间有明显的关系。经进一步分析树脂归一化微分分子量分布曲线及试探性数据处理,终于找到用分子量低于6000部分的重量百分数即 $\Sigma(M \leq 6000)\%$ 来表示低分子量尾端情况时,可得到与冲击强度间的依赖关系。结果见表2和图3、4。由

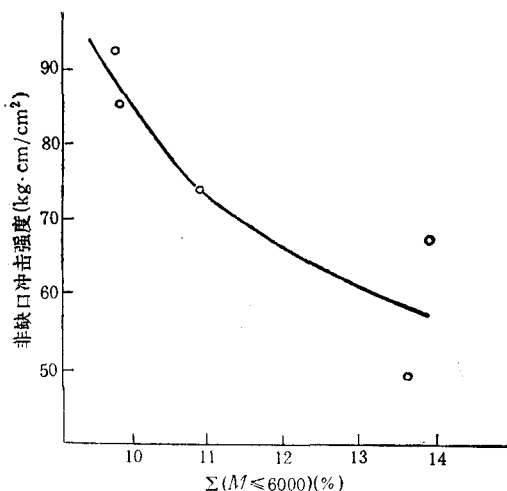


图3 MPPO 非缺口冲击强度与 PPO 树脂中的低分子量含量关系

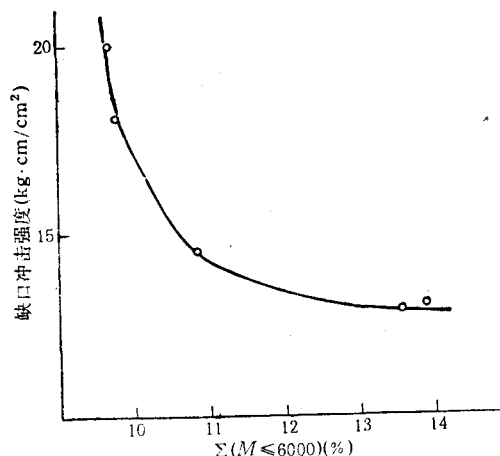


图4 MPPO 缺口冲击强度与 PPO 树脂中低分子量含量关系

此可见当树脂中分子量低于6000部分的重量百分含量增高时,相应的MPPO的非缺口和缺口冲击强度均下降。二者间呈曲线关系。从而可以推想:若能设法降低PPO树脂中低分子量部分含量,则MPPO冲击强度可相应提高。

致谢 本文中所用冲击强度、特性粘数数据是本院高分子所提供的,深表感谢。

参 考 文 献

- [1] Hudec, P., Slama, Z. and Stepankova, H., *Makromol. Chem.* **1979**, 180(2), 351.
- [2] Kotas, J., Peroutka, O. and Mandik, L., *Chem. Listy.*, **1977**, 71(3), 303.
- [3] Hlousek, M. and Lanikova, J., *Chem. Prum.*, **1977**, 27(2), 72.
- [4] Barrales-Rienda, J. M. and Pepper, D. C., *Eur. Polym. J.*, **1967**, 3, 535.
- [5] Brandrup, J. and Immergut, E. H., *Polymer Handbook*, 2nd Ed., **1975**, IV-17.
- [6] Shi Lianghe, Ye Meiling, and Ding Youkang, *J. Liquid Chromatography*, **1984**, 7(9), 1851.

STUDIES ON THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLY-2, 6-DIMETHYL-1, 4-PHENYLENE OXIDE AND ITS RELATIONSHIP WITH IMPACT STRENGTH

SANG Mingmin and JIN Nanni

(Beijing Chemical Industry Research Institute, Beijing)

ABSTRACT

GPC method was established for the determination of molecular weight distributions of poly-2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide. Toluene at room temperature was used as the eluent instead of o-dichlorobenzene at 80°C or toluene at 60°C as reported in literature.

From the data of GPC and of Impact strength of the modified PPO, there exists a relationship. Impact strength decreases as the low molecular weight content ($M \leq 6000$) increases.

Key words Poly-2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide, Gel permeation chromatography, Molecular weight distribution, Relationship between structure and properties of polymers