

研究简报

凝胶渗透色谱测定涤纶分子量分布*

姜尔芳**

(上海市合成树脂研究所)

凝胶渗透色谱(GPC)是测定高聚物分子量分布的一种重要工具。GPC用于涤纶(PET)分子量分布的测定,所见报导不多,例如 Sham^[1]以135—110℃,用间甲酚为淋洗液进行涤纶分子量分布测定。由于PET在高温的极性溶剂中易产生水解和酯交换反应,因此在样品的溶解和GPC的分析过程中必须采用氮气保护等措施,否则不能反映其真实分子量分布。Paschke等^[2]发展的溶剂体系,在室温,以硝基苯-四氯乙烷混合溶剂为淋洗液,此法虽可避免PET的降解,但在样品的配制过程中需用高温过滤设备和示差折射计操作比较麻烦。国内以苯酚-四氯乙烷为淋洗液,检测浊度^[3,4]。本文采用常温,新溶剂体系,以单一氯仿为淋洗液,测定涤纶的分子量分布。

实验部分

实验条件

实验在西德 KNAUER 公司出品的 GPC 仪上测定。分级柱:柱长120厘米(由二根60厘米长的 P₁₀₀ 柱组成),内径为0.75厘米,充填有粒径为20—40微米 Spheron 凝胶的分析柱;淋洗液:氯仿(AR级,用无水 Na₂SO₄ 干燥);检测器:UV,波长 $\lambda = 254\text{nm}$,灵敏度1/8挡;池体积10微升;流速:0.6毫升/分;纸速:100毫米/小时;压力:35公斤/厘米²;温度:恒温25℃左右;电子体积计:8×10挡即0.8毫升为一级分;进样量:浓度0.25%;进样体积:20微升。

GPC 柱的校准

聚苯乙烯(PS)标样系统

共有八种分子量的标样,分别配制成适当浓度,在 GPC 柱中进行淋洗,(见表1)以 $\log M$ 对 V_e 作图得到 PS 的校准曲线,从而决定 GPC 柱的上限和下限。

涤纶(PET)标样系统

用本所聚合的涤纶树脂为原样,以苯酚-四氯乙烷为溶剂,石油醚(90—120℃)为沉淀剂,在40℃的恒温槽中进行沉淀分级,共获得九个级分。各级分分别溶解于1:1的苯酚-四氯乙烷中测粘度,按下式计算 $\bar{M}_v^{[5]}$ 。

* 曾在中国化学会1978年高分子物理交流会上宣读,本刊于1979年2月1日收到。

** 凌念曾,李毅弘,虞志光参加了实验工作。

表 1 色谱柱的校准数据

标 样	分子量 M_w	V_e^*	标 样	M_w	V_e
PS	1	2×10^4	PET	1	3.43×10^4
	2	4.98×10^3		2	2.78×10^4
	3	1.10×10^3		3	2.46×10^4
	4	5.0×10^4		4	2.14×10^4
	5	3.7×10^4		5	1.61×10^4
	6	1.75×10^4		6	1.13×10^4
	7	4.0×10^3		7	8.85×10^3
	8	2.2×10^3		8	6.70×10^3
	9			9	5.93×10^3
					40.5

* V_e 为每个标样淋洗图峰尖位置的淋出体积。

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{C}$$

$$[\eta] = K \bar{M}_w^\alpha$$

$K = 2.1 \times 10^{-2} \quad \alpha = 0.82$

将各级分配制成 0.25% 的溶液，按上述实验条件在 GPC 柱中进行淋洗（见表 1），以 $\log M$ 对 V_e 作图，得到 PET 的校准曲线，如图 1，2。因沉淀分级得不到高分子量的 PET 标样，故可根据流体力学体积，从 PS 的校准曲线来推得 PET 校准曲线的上下限，如图 1 所示。

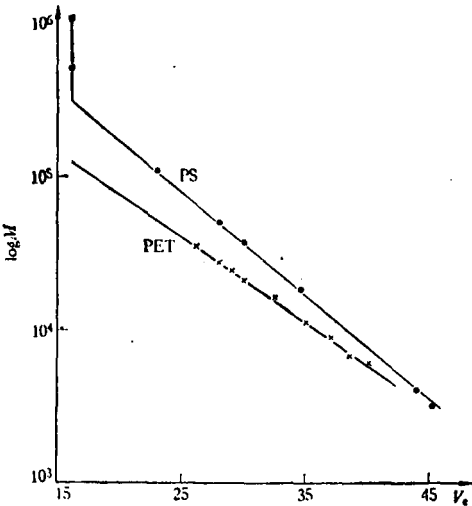


图 1 $\log M - V_e$ 校准曲线

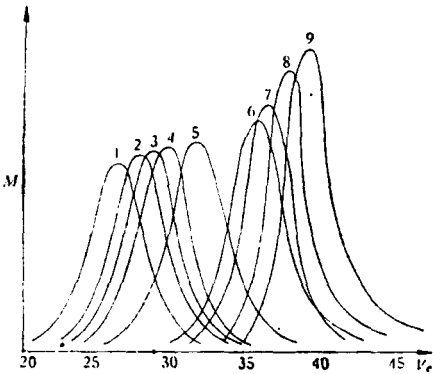


图 2 PET 标准淋洗谱图

样品测定

称取 25 毫克 PET 样品于 10 毫升容量瓶中，加入 1 毫升邻氯苯酚，将容量瓶置于 90—100℃ 的电加热炉中，待样品完全溶解后取出，以氯仿稀释至刻度，过滤，在长 120 厘米装填有 20—40 微米 Spheron 凝胶的分级柱中，注入 20 微升试样溶液，以 0.6 毫升/分的流速，氯仿为淋洗液，用紫外检测 ($\lambda = 254\text{nm}$)。

数 据 处 理

根据平均分子量的定义，从 GPC 谱图来计算 PET 的重均分子量，数均分子量和分布

宽度指数。具体计算时，每隔相等的给定淋出体积间隔量得谱线与基线间的高度 H ，这个高度与聚合物的浓度成正比，在此区间内淋出高聚物的重量分数可以看作为 $W_i(M) = \frac{H}{\sum H_i}$ ，从校准线上读出各淋出体积相应的分子量值，然后按照定义法计算平均分子量和分布宽度指数^[6]，所得数据用电子计算机进行处理，但因实验是在相同条件下进行，所以比较结果时均未考虑加宽改正。

讨 论

溶剂体系的选择

PET 在间甲酚中溶解，需要在 120℃ 左右，容易产生降解。我们选用邻氯苯酚为溶剂，在 90—100℃ 溶解，时间不超过一小时，如果浸泡一天待其溶胀，则在 90—100℃ 15 分钟即溶解，无降解现象。

由于邻氯苯酚粘度大，对仪器有腐蚀，故用氯仿稀释。从高分子的溶胀性质得知，要使高聚物自发地溶解在溶剂中，必须使混合自由能 ΔF_m 为负值，根据溶度参数相近原则，当高聚物的溶度参数与溶剂的溶度参数愈接近，愈能满足自发溶解的条件，溶度参数之差不得大于 1.7—2，因氯仿溶度参数是 9.3 与 PET 的溶度参数 9.7—10.7 接近，故在常温下，可选用氯仿为淋洗液，而溶液中的邻氯苯酚，因分子量比 PET 小得多，故作为 PET 的杂质被分离开，不影响 PET 分子量分布的测定。（如图 3 所示）

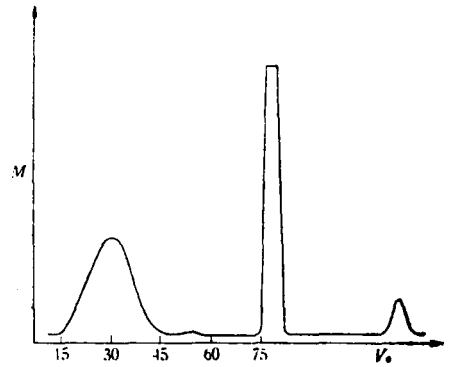


图 3 PET 淋洗谱图

表 2 实验结果

试 样		$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_n(\text{GPC})$
薄膜拉伸	1 号(拉伸好)	16900	9460	1.79	12800
	2 号(拉伸差)	18000	10100	1.78	13700
	3 号(拉伸好)	17300	9900	1.74	13200
	4 号(拉伸差)	16400	9190	1.78	12500
纺 丝	进口料小切片	18000	9450	1.90	13800
	进口料卷绕丝	19000	10200	1.86	14000
	国产料小切片	30600	14600	2.10	22500
	国产料卷绕丝	21200	10600	2.00	16000
不同催化体系	催 化 剂 A	19300	9790	1.97	14200
	催 化 剂 A	18800	9470	1.98	14000
	催 化 剂 B	21100	11900	1.77	15500
	催 化 剂 B	21700	12200	1.78	15500
	催 化 剂 C	19000	11200	1.70	15500
	催 化 剂 C	20700	11200	1.85	15500

关于 PET 的分子量分布宽度

为了解 PET 的分子量分布与催化体系,涤纶薄膜拉伸以及纺丝等工艺条件选择的关系,我们对 PET 样品进行分析,实验测得的分布宽度指数均在 1.70—2.10 间,(见表 2)与文献报道一致^[11-14]。

本文采用常温下,新的溶剂体系,氯仿为淋洗液,实验操作简便、快速、重现性好、易于推广。

参 考 文 献

- [1] Shaw, G., Gel Permeation Chromatography Seminar. p. 12—15 (1969).
- [2] Paschke, E. E., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed* 15, 983—989 (1977).
- [3] 北京化工学院,合成纤维,1978(3),16—42.
- [4] 中山大学化学系,合成纤维工业,1978(1),61—74.
- [5] 钱人元,高聚物的分子量测定,科学出版社,1958,133.
- [6] 中国科学院长春应用化学研究所,石油化工,1977(5),503—510.

DETERMINATION OF THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) BY GPC

Jiang Erfang

(Shanghai Institute of Synthetic Resin)

ABSTRACT

A simple and quick method for the determination of the molecular weight distribution of poly (ethylene terephthalate) at room temperature by GPC is proposed, by first preparing an o-chlorophenol (100°C) solution of the sample, then dilute it with chlorform to form a stable new solvent system. Single chloroform is used as an eluent in GPC.