

· 研究简报 ·

聚丙烯酸丁酯-四氢呋喃稀溶液性质*

董西侠 萧瑶 施泓

(复旦大学材料科学系, 上海)

关键词 聚丙烯酸丁酯、小角激光光散射、膜渗透压、高效体积排斥色谱、普适标定

聚丙烯酸酯是一类具有优良性能和广泛用途的高分子材料。为了探讨材料性能与分子结构的关系,我们用小角激光光散射法、膜渗透压法、稀溶液粘度法及高效体积排斥色谱法研究了聚丙烯酸丁酯的(PBA)稀溶液性质。订定了聚丙烯酸丁酯在四氢呋喃中的极限粘度-分子量关系式。估算了分子的无扰尺寸与热力学参数。证明该聚合物与聚苯乙烯在所用的色谱条件下符合流体力学体积普适标定关系。

1. 试样制备

以二环氧丙基苯胺为引发剂,以环氧丙氧基二苯甲酮为光敏剂,在紫外光照射下使丙烯酸丁酯发生光化学反应而聚合,用改变反应条件的方法控制产物的分子量。选择一组分子量不同的产物作为试样。经丙酮溶解和甲醇-水混合沉淀剂重沉淀,置60°C的真空烘箱中烘至恒重。试样为淡黄色橡胶状固体,具有一定的流动性。

2. 重均分子量的测定

用小角激光光散射法(LALLS)。仪器为中国科学院化学研究所与四平光学仪器厂联合研制的JS-1A型激光小角散射光度计^[1]。光源为氩-氦激光,波长为633nm,功率2mW。环栏角度4—5°、5—6°、6—7°,场栏直径0.15mm。用自动记录仪记录入射光和散射光的输出讯号。

溶剂为四氢呋喃(THF),分析纯,经NaOH干燥,蒸馏(沸程65—66°C。测定温度为25±0.5°C。测定折光指数增量 dn/dc 的仪器为美制KMX-16激光示差折光仪,波长为633nm。对于PBA-THF体系,25°C的数值为0.061cm³/g。

仪器常数的标定与数据处理采用应琦琮等的方法^[2],用苯、甲苯、环己烷、三氯甲烷和四氯化碳五种溶剂。全为上海试剂一厂生产,分析纯,用无水CaCl₂干燥、蒸馏、标定温度为23±0.3°C, LALLS的测定结果列于表1。表中 M_w 为试样的重均分子量, A_2 为第二维利系数。

3. 数均分子量的测定

用膜渗透压法(MO),仪器为西德KNAUER膜渗透仪,再生纤维素半透膜,氯苯为溶剂,在40°C测定。每个试样配4—5个浓度的溶液,溶液用称重法配制,浓度范围为

* 1989年6月30日收到。

$1 \times 10^{-3} - 1.5 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ 。结果列于表 1。表中 M_n 为试样的数均分子量, A_2 为第二维利系数。

表 1 PBA 的 LALLS、MO、粘度和 HPSEC 数据

试样号	LALLS THF		MO 氯苯		M_w/M_n	粘度	HPSEC
	$M_w \times 10^{-4}$ (g/mol)	$A_2 \times 10^4$ ($\text{cm}^3 \text{mol/g}^2$)	$M_n \times 10^{-4}$ (g/mol)	$A_2 \times 10^4$ ($\text{cm}^3 \text{mol/g}^2$)		$[\eta]$ THF (cm^3/g)	t_R THF (min)
PBA-1	5.22	5.24	—	—	—	22.7	—
PBA-2	9.56	6.05	4.83	17.0	1.98	36.3	19.7
PBA-3	15.1	5.69	—	—	—	51.0	—
PBA-4	15.4	6.70	7.59	16.0	2.03	52.5	19.2
PBA-5	25.0	4.14	13.08	8.0	1.91	76.3	18.3
PBA-6	37.0	5.54	18.31	8.1	2.02	103.0	17.7
PBA-7	75.1	3.93	37.9	5.9	1.98	175.0	16.7

4. 极限粘数的测定

用 Ubbelohde 毛细管粘度计, 稀释法, 由 5 个浓度外推。溶剂为四氢呋喃, 纯化方法同上。测定温度为 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 。用纯化的丙酮与正丁醇求出了各粘度计的动能改正常数, 改正值不超过 2%。数据按常规法处理, 结果列于表 1。表中 $[\eta]$ 为试样的极限粘数。

5. 高效体积排斥色谱 (HPSEC)

仪器为日本岛津公司产品 LC-3A 型高速液相色谱仪, 吉林大学产 J_μ 型高效聚苯乙烯凝胶柱, 柱长 50cm, 内径 0.8cm, 柱温 25°C 。淋洗剂为四氢呋喃, 流速为 $0.8 \text{ cm}^3/\text{min}$ 。用 RID-2A 示差折光仪检测, 在此条件下测定了一组聚丙烯酸丁酯试样和一组聚苯乙烯 (PS) 试样的谱图, 溶液浓度: 前者为 $2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, 后者为 $8 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$, 结果表明, 两种聚合物的色谱图都符合对数正态分布, 且保留时间 t_R 与分子量的对数呈线性关系。PBA 的数据列于表 1, PS 的数据列于表 2。

表 2 PS 的 M_w 、 $[\eta]$ 及 HPSEC 数据

标样号	$M_w \times 10^{-4}$ (g/mol)	$[\eta]$ THF (cm^3/g)	M_w/M_n	t_R (min)
JD-5	120	298.1	1.09	15.7
60914	69.7	198.5	1.06	16.4
ND-8	34.5	113.2	1.04	17.5
ND-7	16.8	69.48	1.02	18.2
FD-3	8.78	42.15	1.07	19.5
ND-5	4.52	27.77	1.04	20.5
ND-4	2.27	17.62	1.03	21.4

6. PBA 的 Mark-Houwink 方程式

众所周知, 此方程式为

$$[\eta] = KM^a \quad (1)$$

式中 $[\eta]$ 与 M 分别为试样的极限粘数与分子量, K 与 a 之值取决于高分子与溶剂的性质

以及测定粘度时的温度和试样的分子量范围诸因素。另外,从数学角度考虑,在订定上述关系式时,要求采用单分散的试样。但是对于高分子来说,这种要求很难满足,试样的分子量或多或少都有一定程度的分布。而我们从实验中直接测得的是数均分子量 M_n 或重均分子量 M_w 。自然,由 M_n 值所订定的方程式和由 M_w 值所订定的方程式是不一致的。不过,只要我们知道试样的多分散系数 M_w/M_n 之值,即可对所得参数进行改正,求得单分散的试样所具有的 Mark-Houwink 方程。假定试样的分子量符合对数正态分布,且各试样的分布宽度相等,则从理论可知,试样的多分散性对 a 值没有影响^[3], 只使 K 值发生变化。假定 K_n 与 K_w 分别代表由 M_n 与 M_w 所定出的常数,即

$$[\eta] = K_n M_n^a \quad (2)$$

$$[\eta] = K_w M_w^a \quad (3)$$

则, K 与 K_n 及 K_w 的关系如下

$$K_n = K (M_w/M_n)^{(a^2+a)/2} \quad (4)$$

$$K_w = K (M_w/M_n)^{(a^2-a)/2} \quad (5)$$

这样,即可按上式对 K_n 或 K_w 值加以改正。改正后的 K 值即相当于用单分散的试样所得的结果^[4]。

由表 1 中的 M_n 、 M_w 和 $[\eta]$ 值分别作 $\log [\eta]-\log M_n$ 和 $\log [\eta]-\log M_w$ 双对数图,见图 1。图中两条直线的斜率很接近,取其平均值 0.765, 由此求得 $[\eta]-M_n$ 与 $[\eta]-M_w$ 关系式分别为

$$[\eta] = 9.70 \times 10^{-3} M_n^{0.765} \quad (6)$$

$$[\eta] = 5.62 \times 10^{-3} M_w^{0.765} \quad (7)$$

由表 1 知,各试样的 M_w/M_n 值相差不大,可看作近似相等,取其平均值 1.98。这样,利用式(4)与式(5)分别对式(6)与式(7)进行多分散改正,得

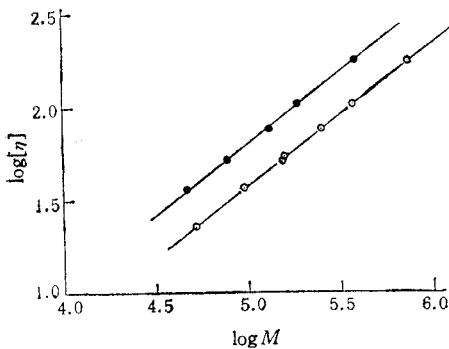


图1 PBA的 $\log[\eta]-\log M$ 图
-●- M_n ; -○- M_w

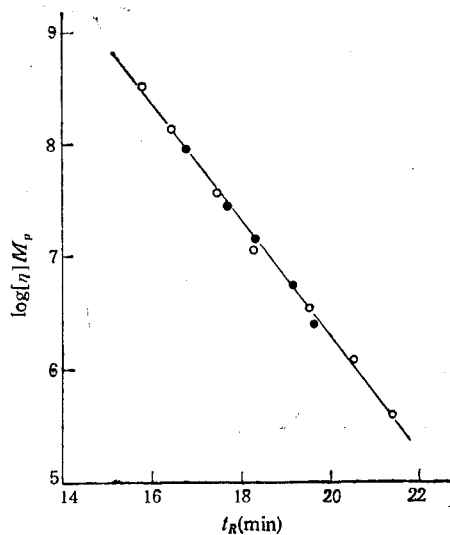


图2 HPSEC的流体力学体积标定曲线
-○-PS; -●-PBA

$$[\eta] = 6.12 \times 10^{-3} M^{0.765} \quad (8)$$

和

$$[\eta] = 5.98 \times 10^{-3} M^{0.765} \quad (9)$$

式(8)与式(9)中的 K 值略有差别, 这是由实验误差所致。因此, 我们取二者的平均值, 最后得

$$[\eta] = 6.05 \times 10^{-3} M^{0.765}$$

此式即是单分散的 PBA 在四氢呋喃中 25°C 时的 Mark-Houwink 方程。

7. HPSEC 的普适标定

因为 $[\eta]$ 与 M 之积比例于分子的流体力学体积, 我们用 $[\eta]M$ 作为普适标定参数。而对于具有对数正态分布的色谱峰来说, 峰值分子量 $M_p = (M_w \cdot M_n)^{1/2}$ 。那么, 我们由表 1 与表 2 中的数据分别求出 PBA 与 PS 的 M_p 之值, 作 $\log [\eta]M_p - \log M_p$ 图, 画于图 2。由图可见, 两种聚合物的流体力学体积标定曲线完全重合。这就是说, 当用四氢呋喃为淋洗剂时, PBA 与 PS 在聚苯乙烯凝胶柱上的分离过程符合流体力学体积普适标定关系。

8. PBA 无扰尺寸的估算

高分子的无扰尺寸是一个重要的结构参数, 通常需要在 θ 溶液中测定。根据 Stockmayer-Fixman 理论可由良溶剂中的粘度与分子量数据通过如下各式进行估算^[5]:

$$[\eta]/M^{1/2} = K_\theta + 0.51\phi_0 B M^{1/2} \quad (10)$$

$$K_\theta = \phi_0 A^3 \quad (11)$$

$$A = (\bar{r}_0^2/M)^{1/2} \quad (12)$$

$$B = \bar{v}_2^2(1 - 2\chi_1)/V_1 N \quad (13)$$

式中 $\phi_0 = 2.87 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$; B 为高分子与溶剂间的近程相互作用参数; \bar{r}_0^2 为高分子线团的无扰均方末端距, 对于高斯链, \bar{r}_0^2 与 M 之比值与 M 无关, 决定于高分子的柔性。因此 A 即是表征高分子柔顺性的一个参数; 式 (13) 中的 \bar{v}_2 为高分子的偏比体积; χ_1 为 Huggins 参数; V_1 为溶剂的摩尔体积; N 为阿佛加德罗常数。由式(10)可见, 以 $[\eta]M^{1/2}$ 对 $M^{1/2}$ 作图, 可得一直线, 直线的截距为 K_θ , 斜率为 $0.51\phi_0 B$ 。求出 B 以后, 又可通过式(13)求 χ_1 之值。问题是, 式中的 M 也要求是单分散的。对于现在这种多分散的试样来说, 我们认为采用 M_p 可能较为合理。这样, 以 $[\eta]/M_p^{1/2}$ 对 $M_p^{1/2}$ 作图, 画于图 3。由图可见, 线性关系不是最好。不过, 理论指出^[6], 当分子量较大时, 由于排斥体积明显增大, 实验点将要发生偏离而落在直线的下方。因为这一理论的出发点是考虑到当分子量趋近于零时, 排斥体积也趋近于零, 以致可以利用良溶剂中的粘度数据求分子的无扰尺寸。自然, 在向分子量为零外推时, 小分子量一端的数据更为可靠。因此, 我们舍弃最大的一点, 求得如下结果:

$$K_\theta = 0.0767$$

$$A = 6.44 \times 10^{-9} \text{cm mol}^{1/2} \text{g}^{-1/2}$$

$$B = 1.67 \times 10^{-27} \text{cm}^3 \text{mol g}^{-2}$$

$$\chi_1 = 0.46$$

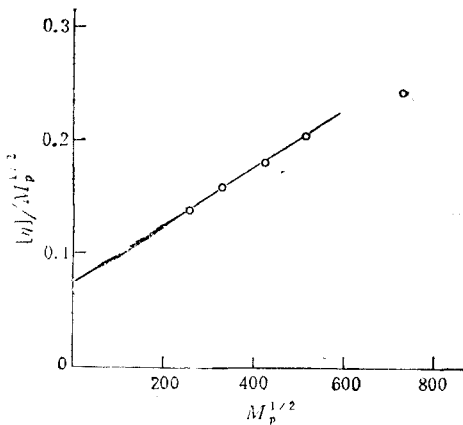


图3 PBA的 $[\eta]/M_p^{1/2}-M_p^{1/2}$ 图
院李之辉同志协助测定,特此致谢。

9. 讨论

关于聚丙烯酸丁酯的M-H方程,只看到一篇报道^[7]。但他们用的溶剂是丙酮,与我们的数据无从比较。另外看到一篇类似的工作, Samay等^[8]曾报道一个结果,聚甲基丙烯酸丁酯在四氢呋喃中25°C时的M-H方程为

$$[\eta] = 5.03 \times 10^{-3} M^{0.758}$$

由于分子结构与我们的研究对象较为相似,所得结果也相差不远。

致谢 本工作所用的 dn/dc 数据为兰州化工研

参 考 文 献

- [1] 王宏义、黄寿令、应琦琮,化学通报,1981,(3),144.
- [2] 应琦琮、陈国庆、黄丽荣,高分子通讯,1981,(1),24.
- [3] Chien Jen-yuan (钱人元) and Ying Chi-tsung (应琦琮), Scientia Sinica, 1962, 11(1), 66.
- [4] Brandrup, J. and Immergut, E. H., Polymer Handbook, 2nd. ed., Wiley-Interscience Pub., New York, 1975, IV-1.
- [5] Stockmayer, W. H. and Fixman, M., J. Polym. Sci., Part C, 1963, 1, 137.
- [6] Yamakawa, H., Modern Theory of Polymer Solutions, Harper and Row Pub., New York, 1971, 364.
- [7] 同[4],IV-6
- [8] Samay, G., Kubin, M. and Podcsva, J., Angew. Makromol. Chem., 1978, 72, 185.

DILUTE SOLUTION PROPERTIES OF THE POLY (BUTYL-ACRYLATE) IN THF

DONG Xixia XIAO Yao and SHI Hong

(Institute of Materials Science, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

Dilute solution properties of the poly(butyl-acrylate) were studied by means of low angle laser light scattering, membrane osmometer, viscosity and high performance size exclusion chromatography. The limiting viscosity number-molecular weight relationship of this polymer in THF at 25°C was determined. The data of SEC show that both PBA and PS have identical hydrodynamic volume universal calibration curve.

Key words Poly(butyl-acrylate), Low angle laser light scattering, Membrane osmometer, High performance size exclusion chromatography, Universal calibration