

用简易凝胶渗透色谱柱研究氯醇橡胶*

李绵贵 傅功成**曹海田 谢洪泉

(湖北省化学研究所)

摘 要

用简易 GPC 柱研究了三种类型氯醇弹性体的分子量分布。装柱填料是多孔硅胶球。理论塔板数 2000 块/米以上。用三异丁基铝-磷酸-水-二甲基苯胺催化剂制得的均聚氯醇胶比用三异丁基铝-磷酸-苯并噻唑亚磺酰胺所得氯醇胶分子量分布宽,宽度指数在 3—6 之间。均聚氯醇胶在素炼过程中,分子量分布变窄,分子量变低。转化率增加,单体浓度增加或温度降低使分布变宽。催化剂中的二甲基苯胺对三异丁基铝克分子比影响二元共聚胶的分布宽度。

本工作用简易 GPC 柱对高效催化剂^[1]合成的氯醇橡胶(包括环氧氯丙烷的均聚,环氧氯丙烷与环氧乙烷的二元共聚及环氧氯丙烷和环氧乙烷、环氧丙烷的三元共聚)的分子量分布进行了初步研究。有关这方面的工作未见报导。

本工作研究了以三异丁基铝、磷酸(100%、85%)及苯并噻唑亚磺酰胺或二甲基苯胺^[1]为催化剂,环氧氯丙烷均聚和共聚时催化剂组份变化,聚合时间、单体浓度、聚合温度、补加催化剂等对分子量分布的影响,结果表明,聚合在某些方面颇类似于丁二烯的均相催化聚合机理^[2,3]。

实 验 部 分

简易 GPC 装置由淋洗瓶,色谱玻璃柱,虹吸管三部分构成。柱下端出口为内径 1.1 毫米不锈钢管,用聚四氟乙烯管与虹吸管连接。浓度检测用 72-1 分光光度计。色谱柱内径 1.1 厘米,长 2.5 米,填料为 120—160 目多孔硅胶,经锂复盐技术灼烧扩孔,用三甲基氯硅烷表面处理,采用干法装柱。实验温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$,虹吸管体积为 2.27 毫升,样品浓度 1—2.5 毫克/毫升。

淋洗剂甲苯和四氢呋喃均为二级品,四氢呋喃用分子筛浸泡,用前蒸馏,沉淀剂分别是乙醇和蒸馏水,每个级份加 5 毫升, ($r = 0.69$) 滴定速度 3 毫升/分。用上述条件,在室温测定试样的工作曲线见图 1。理论塔板数为 2112 块/米(苯-四氢呋喃)见图 2。

根据 Tung^[4] 的逆流实验原理,参考文献[5]做了逆流实验,将标准偏差与标样聚苯乙烯的保留体积作图 3。图中 k 为分辨因子。

用四氢呋喃和甲苯作淋洗剂,以窄分布聚苯乙烯样标定 GPC 柱,得到两条平行的校

* 曾在中国化学会 1978 年高分子物理交流会上宣读,本刊于 1978 年 12 月 18 日收到。

** 74 届武汉大学实习生。

准曲线。以“流体力学体积”为参数^[6],做通用校正,用 Call^[7]方法和简易作图法,由在四氢呋喃中的聚苯乙烯校准曲线得到均聚氯醇胶的校准曲线见图 4。渗透极限: $1.5 \times 10^4 - > 2 \times 10^7$ Mv。在计算中采用的 Mark-Houwink 公式有:

$$[\eta]_{\text{THF}25^\circ\text{C}}^{\text{PS}} = 1.6 \times 10^{-4} M^{0.706[8]}$$

$$[\eta]_{\text{THF}30^\circ\text{C}}^{\text{CHR}} = 0.21 \times 10^{-4} M^{0.88[9]}$$

数据处理用 Schulz^[10]的方法,得到累积重量分布曲线。用十点法算得 $\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ 及 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 。列于表 1。个别数据也同时用定义法计算,吻合很好。

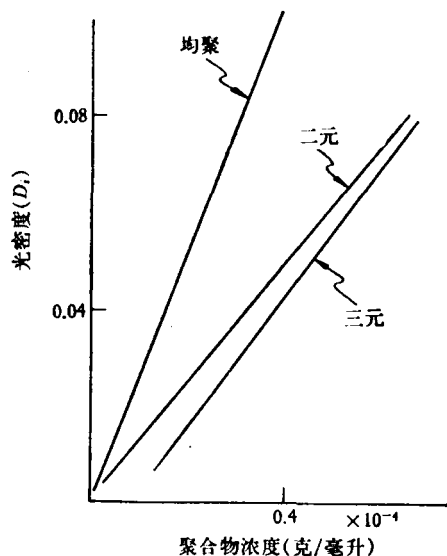


图 1 聚合物浓度与光密度关系

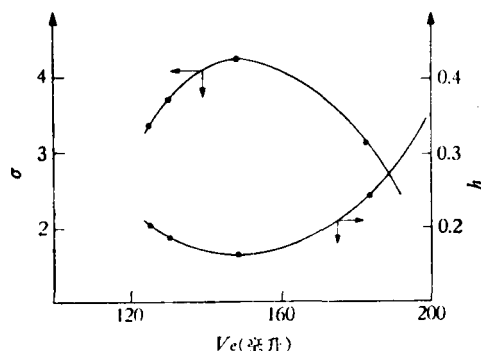


图 3 标准偏差 σ 与保留体积的关系

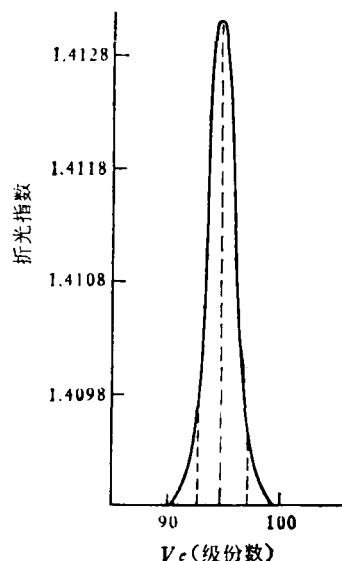


图 2 苯在 THF 中的淋洗曲线
流速: 0.67 毫升/分 温度: 25°C
线速度: 0.0153 厘米/秒
 $N = 5270$

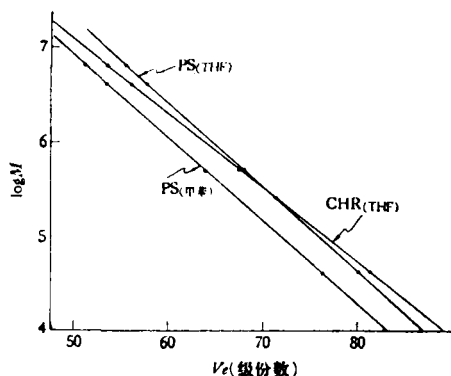


图 4 聚苯乙烯标样均聚氯醇分子量和保留体积的关系

$$\text{PS(THF)}: \log M = 11.7 + 0.0393 V_e$$

$$\text{PS(甲苯)}: \log M = 11.3 + 0.0393 V_e$$

$$\text{CHR(THF)}: \log M = 11.1 + 0.030 V_e$$

结 果 与 讨 论

1. 简易 GPC 柱的性能及考核

由于 GPC 的分离机制主要是空间排斥效应^[11], 分离受柱内填料控制颇大^[12], 装柱

选用的四种硅胶的渗透极限和简单物性列于表 2。

复盐扩孔孔容损失较小,本柱有较满意的效率,除紧密堆积和合适的纵横比等因素以外,根据 Kelley 和 Billmeyer^[12] 的观点。与装柱的几种硅胶有较好的。而不是很深的孔结构有关。

表 1 聚合条件等对重均、数均分子量和宽度指数的影响

胶样编号		聚 合 条 件*	$[\eta]$ 环己酮	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	d	备 注
均 聚	101*	15%M Al/M = 1% CZ/Al = 0.15 P/Al = 0.3 30 分钟 70℃	2.05	709	237	3.0	100%H ₃ PO ₄
	102*	4 小时 其它同 101*	2.21	784	220	3.5	100%H ₃ PO ₄
	103*	补加催化剂 Al/M = 0.7% 5 分钟补加 到 1% 其它同 102*	2.78	1679	289	5.8	100%H ₃ PO ₄
	103*(20)	103* 胶样素炼 20 次	1.55	523	176	2.9	100%H ₃ PO ₄
	103*(45)	103* 胶样素炼 45 次	1.13	263	149	1.8	100%H ₃ PO ₄
	108*	25%M 5 小时 其它同102*	2.4	1282	248	5.2	100%H ₃ PO ₄
	ZH ₁ *	20%M 80℃ 4 小时 Al/M=1.4% 其 中以 0.5% Al加入体系除水后,其它同 Z38*	2.6	1784	326	5.5	85% H ₃ PO ₄ 聚合物在 THF 中不溶物较多
	Z38*	15%M ϕ NMe ₂ /Al = 0.1 Al/M = 1% 70℃ 4 小时	2.11	1026	176	5.8	85%H ₃ PO ₄
	沙市中试	15%M Al/M = 2.5, 暴聚, >100℃	1.75	579	136	4.3	200 立升聚合釜
二 元 共 聚	180*	20%M P/Al = 0.3 ϕ NMe ₂ /Al = 0.15 Al/M = 1.75% 70℃ 4小时	2.67				环氧氯丙烷与环氧 乙烷单体组成克分 子比为 1:1
	175*	ϕ NMe ₂ /Al = 0.1 其它同 180*	1.89				
	183*	ϕ NMe ₂ /Al = 0.2 其它同180*	2.3				
三 元 共 聚	177*	20%M Al/M = 2.5% P/Al = 0.3 ϕ NMe ₂ /Al = 0.1 70℃ 4小时	1.93				环氧氯丙烷与环氧 乙烷、环氧丙烷的 单体克分子比为 1:1:1
	181*	ϕ NMe ₂ /Al = 0.15 其它同 177*	2.19				
	184*	ϕ NMe ₂ /Al = 0.20 其它同 177*	1.75				
	211*	90℃ 其它同 181*	1.54				

* M 代表单体; Al 代表 (i-Bu)₃Al; P 代表 H₃PO₄; ϕ NMe₂ 代表二甲基苯胺; CZ 代表环己烷基苯并噻唑亚磺酰胺; 催化剂组成比为克分子比; 催化剂用量及单体浓度为重量百分比

为了选择合适的柱径,固定同一种硅胶改变柱径,分别测其塔板数列于表 3。结果表明,柱径为 1.1 厘米时柱效最好,并列于文献 [5] 数据以资比较。考虑到硅胶的制备方法及其它各方面都较近似。对于粒径为 90—125 μ 的多孔硅胶,在纵横比 110 时有较高的柱

表 2 装柱硅胶的一些物性和渗透极限

号 码	灼烧(°C)	粒 度	堆积密度 (克/毫升)	水滴孔容 (毫升/克)	渗透极限 (M_v)	装 柱 量	
						(克)	(毫升)
1	730	120—160 目 90—120 μ	0.51	0.70	$7 \times 10^6 - > 2 \times 10^7$	39	80
2	690	120—160 目 90—120 μ	0.49	0.87	$4 \times 10^5 - 6 \times 10^6$	33	70
3	520	120—160 目 90—120 μ	0.44	1.12	$8 \times 10^4 - 4 \times 10^5$	21	50
4	460	120—160 目 90—120 μ	0.42	1.13	$5 \times 10^3 - 5 \times 10^4$	31	75
合 计						124	275

表 3 纵横比与理论塔板数的关系

胶 号	柱长(米)	柱径(厘米)	粒 径	柱径/粒径	流速(毫升/分)	塔板数(块/米)
730	0.55	0.7	120—160 目 90—125 μ	70	0.8	855
	1.2	0.9	120—160 目 90—125 μ	90	0.74	1990
	2.5	1.1	120—160 目 90—125 μ	110	0.8	2445
吉化院	2.5	1.2	120—160 目 90—125 μ	125	0.68	1410

效,可能与相对小的壁效应和较小的速度分布有关。

为了比较,引入还原(或折合)塔板高度^[13]. $h = \frac{H}{d_p}$ 和还原速度 $v = \frac{d_p V}{D_m}$, d_p 为粒径, V 为流动相线速度, D_m 为溶质(苯)在四氢呋喃中的扩散系数。将本柱在测定理论塔板数时得到的数据代入上式得: $h = 4.7$, $v = 4.0$, $D_m^* = 3.8 \times 10^{-5}$ 厘米²/秒^[14]。较低的还原速度导致较低塔板高度,这与 Giddings 和 Mallik^[15] 有关论述相一致。

根据文献[11]的报导,塔板数的平方根随分子量对数的增加呈直线急剧下降。西德聚苯乙烯标样 ($M_v = 2.33 \times 10^5$, 未标明宽度指数)用 $N = 16 \left(\frac{V_R}{W/d} \right)^2$ 计算理论塔板数时,该柱仍有 1200 多块,平均 480 块/米,计算时假设 $d = 1$, 实际上 N 还要大些。

为查证该柱加宽效应对计算结果造成的偏差,从逆流实验的 σ - V_e 曲线上(图 3)找出氯醇胶的加宽范围, σ 最大在 4 左右,代入下式对计算结果进行近似的校正。

$$\left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \right)_{\text{校正}} = \left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \right)_{\text{计算}} \exp(-D^2/2h^2)$$

式中 D 为校正曲线 $\log M = A - BV_e$ 中的 B 乘以 2.303。

$$h \sqrt{2} = \frac{1}{\sigma}.$$

计算结果 $\exp(-D^2/2h^2)$ 为 0.942, $\left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \right)_{\text{计算}} / \left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \right)_{\text{校正}}$ 为 1.06, 仪器加宽接近 6%, 在计算样品分布时,未把它考虑进去。上述西德样品用十点法计算 d 为 1.2, 扣去 6%, d 等于 1.1。

分辨率 R , 根据下面的方程^[11]讨论。

$$R_s = \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) N^{\frac{1}{2}} \left(\frac{K'}{1 + K'} \right) = \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) N_{eff}^{\frac{1}{2}}$$

对于给定 N ，分辨率随 α 值(保留体积)而增加，因 GPC 填料 α 值较小，提高分辨率主要靠提高 N 来实现。我们通过两方面来考证该柱的分辨率。从分离实验(图 5)可以看出，尽管进样量较大(1.5 毫升 $\times$ 2 毫克/毫升)，仍能较好的分开。另一方面，通过补加催化剂得到的均聚氯醇样品 103[#]，在谱图上(图 9)出现明显两个峰，正是聚合体系内部两批活性中心形成的真实反映。

在 GPC 中超载问题是最值得注意的。我们用氯醇均聚样 102[#] 进行实验。通过改变进样量(固定进样溶液浓度为 2 毫克/毫升)得到一系列谱图(图 6)。计算它们各自的 $\bar{M}_w$ 、 $\bar{M}_n$ 、 d 列于表 4。从图可看出，在进样量 1.4—4.2 毫克范围内，不存在超载现象。

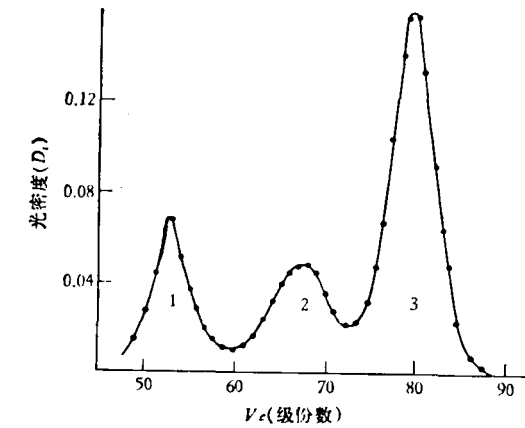


图 5 三种 PS 的混合样在甲苯中的淋洗曲线
 $M_1 = 4.0 \times 10^6$ (0.7 毫克) $M_2 = 5.0 \times 10^5$ (0.6 毫克)
 $M_3 = 4.2 \times 10^4$ (1.3 毫克)

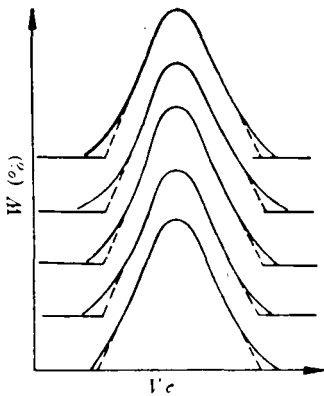


图 6 102[#] 淋洗曲线(负载实验)

表 4 加料量对 $\bar{M}_w$ 、 $\bar{M}_n$ 、 d 、 W/W_0 的影响

加料体积(毫升)	加料量(毫克)	$\bar{M}_w \times 10^3$	$\bar{M}_n \times 10^3$	d	W/W_0^*
0.7	1.4	781	251	3.1	1.021
0.9	1.8	844	244	3.5	0.985
1.2	2.4	758	222	3.4	0.985
1.5	3.0	765	210	3.6	0.985
2.1	4.2	784	220	3.6	1.021

* W_0 为 5 个底宽的平均值

根据 Moore^[16] 意见，在我们的实验条件下，允许负荷量处于 0.92 左右。须指出，在进行通用校正时由于选用的 Mark 公式比实验时高 5℃，数据可能会产生相对的偏移。二元、三元共聚胶样在四氢呋喃和水沉淀体系中浊度较低，谱图的线性不及均聚。

2. 均聚氯醇胶分子量分布

均聚样品分别由苯并噻唑亚磺酰胺催化体系(102[#])，二甲基苯胺及水体系(Z38)以及先加三异丁基铝除去聚合体系中水后采用二甲基苯胺及水体系(ZH₂[#])三种聚合制得。从图7可以看出，102[#]的分子量分布比其它两种体系都窄。前者的宽度指数为 3.5 左右，重均分子量也低，后两种宽度指数接近 5—6，Z38 和 ZH₂[#] 聚合物有较高的分子量。已知在 $i\text{-Bu}_3\text{Al-H}_2\text{O-Et}_2\text{O}$ 体系中得到的聚合物分子量比相应的苯并噻唑亚磺酰胺体系高。而在 85% $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-}\phi\text{NMe}_2\text{-Et}_2\text{O}$ 或先用三异丁基铝除水再加 85% $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-}\phi\text{NMe}_2\text{-}$

Et_2O 催化剂的聚合体系中,实际上都存在 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 的成份,可能存在两种活性中心.两种体系所得分子量分布的差别表现在加工时当二甲基苯胺水体系所得产物分子量较低

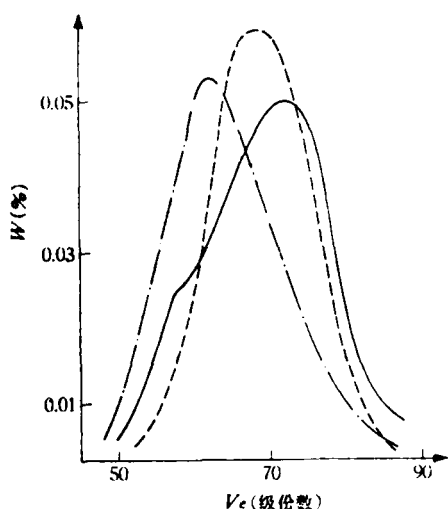


图 7 102、Z38、 ZH_2 淋洗曲线
----102* --- ZH_2 * ——Z38*

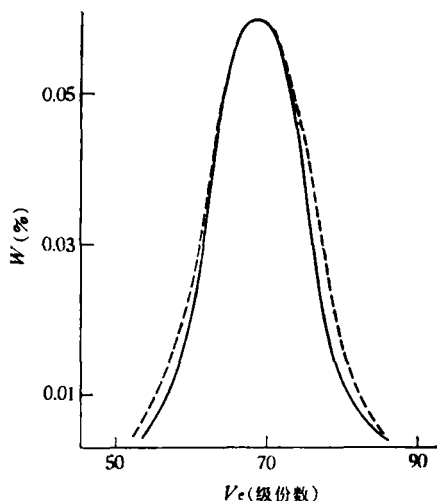


图 8 101、102 淋洗曲线
——101* ----102*

时,较为粘滚.在用苯并噻唑亚磺酰胺体系聚合时,101*聚合时间短,转化率较低,从图 8 可以看出它的分布较窄而高峰稍偏向高分子量部分.说明聚合过程中随转化率增加,粘度增加,单体不易扩散而生成低分子部分较多分布略变宽.结果有点类似 Долгопловск^[2]的工作,但不明显.

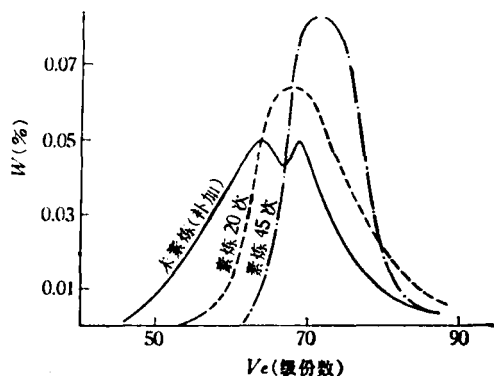


图 9 103*, 103*₍₂₀₎, 103*₍₄₅₎ 淋洗曲线

分子量和分布宽度显著下降.素炼 45 次时重均分子量降至 20 几万,宽度指数为 1.8.所以,氯醇均聚胶加工素炼次数不宜过多.否则,除降低强度外,同时出现严重粘滚.

单体浓度对分子量分布有影响.均聚时,起始单体浓度增加分子量增加,分布宽度也增加.见图 10 的 108* 和 102* 两曲线.在聚合过程中由于单体浓度不断减少,后期生成的分子量比开始生成的小.在起始浓度大的情况下,产物分子量大小间的差别比起始单体浓度低时的差别大.这是因为起始浓度大时后期粘度大,链转移比较困难,有的分子链长得大,有的长得小.

3. 二元共聚胶的淋洗谱图

在用二甲基苯胺及水催化体系的二元共聚中,图 11 表示催化剂组成中胺铝克分子比

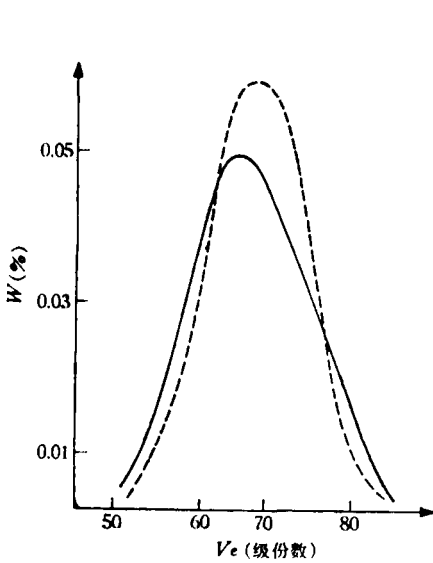


图 10 102*、108*淋洗曲线
---102* ———108*

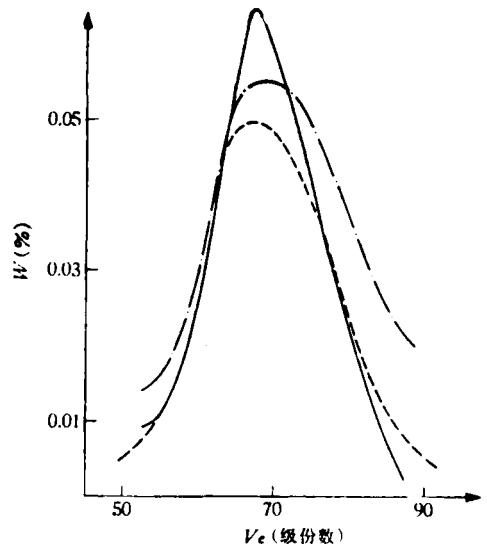


图 11 175*、180*、183*淋洗曲线
——175* ----180* -.-183*

对分布宽度的影响。175*、180*、183* 试样的胺铝比分别是 0.1, 0.15, 0.02, 它们对应的高峰位置几乎不变。宽窄和尾部形状则随胺铝比而变化。由于胺量的增加链转移增加, 后期单体浓度小, 生成低分子量的聚合物比例增大。所以分布变宽。

4. 三元共聚物的淋洗谱图

对于 $(i-Bu)_3Al-H_3PO_4-\phi NMe_2$ 催化聚合的三元共聚物, 研究了催化剂中胺铝比和聚合温度对谱图的影响。

胺铝比对分布影响很大。但与二元共聚体系不同, 当胺铝比等于 0.15 时, 谱图峰位置

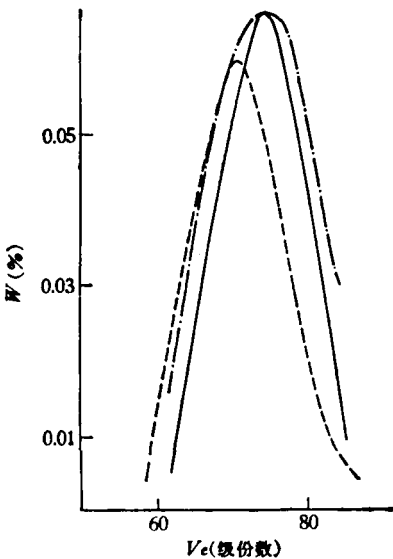


图 12 184*、181*、177*淋洗曲线
——184* ----181* -.-177*

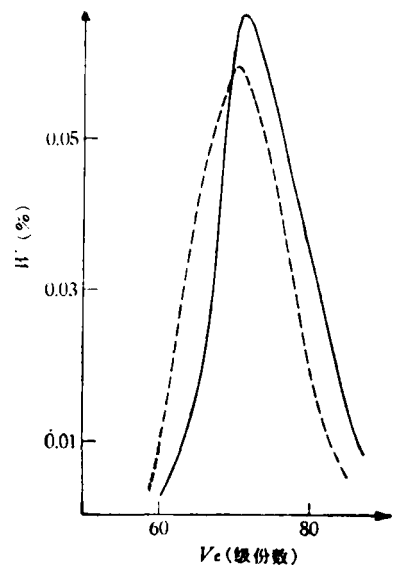


图 13 181*、211*淋洗曲线
----181* ———211*

比 0.1 和 0.2 的都提前,故为聚合较佳条件。它们的分布图(图 12)与二元胶比较(图 11),发现分布高峰依次向低分子量方向移动。可能是环氧丙烷参与共聚合所引起。

从图 13 看出,聚合温度的变化,对分子量分布也有明显的影响,211* 的聚合温度为 90°C,其它条件与 181* 一样。211* 的分子量低分布窄,结果与谢洪泉等关于 Ziegler 型催化剂聚合丁二烯时分子量分布研究^[3]的有关部分相同。

致谢: 本工作承长春应化所六室,武汉化工所,及吉林化工研究院等大力支援,在此深表谢意。

参 考 文 献

- [1] 湖北省化学研究所,化学通报,1976 (5), 27; 化学通报,1977 (3),20.
- [2] Греназовский, В. А., Долгопоск, Б. А., и др., Докл. АН СССР, 144, 792 (1962).
- [3] 谢洪泉、汪月生,化工学报,1962 (2), 107.
- [4] Tung, L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 375 (1966); 13, 2397 (1969).
- [5] 吉林化学工业公司研究院物化室,石油化工,1977 (1), 40.
- [6] Grubisic Z., Rem, P. and Benoit, H., *J. Polym. Sci.*, part B, 5, 753 (1967).
- [7] Call, H. and Prusinowski, L. R., *J. Polym. Sci.*, part B, 5, 1153 (1967).
- [8] Provder, T. and Roson, E. M., *Sep. Sci.*, 5(4), 437 (1970).
- [9] Попомаренко, В. А. и Деборин, М. Г., Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1969 (3), 682.
- [10] Moore, J. C., *J. Polym. Sci.*, A 2, 835 (1964).
- [11] Unger, K. K., Kern, R., Ninou, M. C., et al., *J. Chromatogr.*, 99, 435 (1974).
- [12] Kelley, R. N. and Billmeyer, F. W., *Sep. Sci.*, 5(3), 291 (1970).
- [13] Giddings, J. C., *J. Chromatogr.*, 13, 301 (1964).
- [14] 石田泰夫,岛津评论,28 (3), 77 (1971).
- [15] Giddings, J. C., and Mallik, K. L., *Analyt. Chem.*, 38, 997 (1968).
- [16] Moore, J. C., *Sep. Sci.*, 5(6), 723 (1970).

STUDY OF THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF THE EPICHLOROHYDRIN ELASTOMER BY MEANS OF A SIMPLE GPC COLUMN

Li Miangui, Fu Gongcheng, Cao Haitian and Xie Hongguan

(Institute of Chemistry, Hubei Province)

ABSTRACT

The molecular weight distribution of three kinds of epichlorohydrin elastomers has been studied by using a simple GPC column. The column is packed with porous silica beads with an efficiency of more than 2000 plates per metre. It has been shown that the molecular weight distribution of the epichlorohydrin homopolymer made by the catalyst system of $i\text{-Bu}_3\text{Al-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ dimethylaniline is broader than that made by the catalyst system of $i\text{-Bu}_3\text{Al-H}_3\text{PO}_4\text{-benzothiazole sulfenamide}$. The polydispersity is between the range of 3—6. The molecular weight distribution becomes narrower and the molecular weight is lowered during the milling of the elastomer. The polydispersity increased with the increase of conversion, the increase of monomer concentration, the decrease of polymerization temperature. The change of the molar ratio of dimethylaniline to the catalyst greatly effects the polydispersity of the copolymer.