

研究简报

# 高分子量聚 $\alpha$ -乙烯吡啶 (P2VP) 在高效 GPC 中机械降解的研究\*

文承诚 蔡夫柳

(南开大学化学系,天津) (北京化纤工学院,北京)

高效 GPC 广泛地应用于测量高聚物的分子量和分子量分布,有显著的优点,取得了很好的结果。但是,我们必须考虑样品中高分子量部分的降解,因为降解的存在,会影响校正曲线的准确性,从而使计算的分子量和分子量分布产生误差。如果降解严重,则不能用高效 GPC 进行分子量和分子量分布的测定。本文研究高分子量的 P2VP 流经高效 GPC 的 Styragel 柱后的降解行为,并讨论降解的原因。

仪器: Waters 150C 凝胶渗透色谱仪,用两根  $10^6 \text{ \AA}$  的 Styragel 柱(交联聚苯乙烯凝胶),长  $2 \times 30$  厘米,内径 0.78 厘米,在四氢呋喃 (THF) 中用甲苯测得的柱效为 8.783 块塔板。

样品: 全部样品由本实验室合成,分级,测定零切变速度下的特性粘数  $[\eta]_{D=0}$  ( $D$ : 切变应力,和用光散射法测定重均分子量  $\bar{M}_w$ 。各个样品的  $\bar{M}_w$  和  $[\eta]_{D=0}$  列于表 1。

表 1 P2VP 样品的  $\bar{M}_w$  和  $[\eta]_{D=0}$ <sup>[1]</sup>

样 品	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$[\eta]_{D=0}$ (毫升/克)
P2VP 2-1	10.00	995
P2VP 2-2	8.33	898
P2VP 1-1	7.47	822
P2VP 1-2	5.41	700
P2VP 1-3	4.76	542
P2VP 1-5	2.66	427

淋洗剂: 二甲基甲酰胺 (DMF, 分析纯) 经分子筛干燥后重蒸。

实验条件: 操作柱温  $50^\circ\text{C}$ , 淋洗速度 1 毫升/分, 进样浓度约 1 毫克/毫升, 进样量 200 微升。

特性粘数测定: P2VP 溶液流经 Styragel 柱后的零切变速度下的特性粘数  $[\eta]_{D=0}$  (切变应力  $D = 0$ ), 用下面的方法测量。在相同条件下,每个样品进样 5 次,待流经 Styragel 柱后立即收集在一起。由于溶液浓度很低 ( $2-3 \times 10^{-3}$  克/毫升), 采用一个特殊的多球水平粘度计(具有一根长约 50 厘米的毛细管), 在  $25^\circ\text{C}$  时, DMF 的流出时间不小于 35 分, 各个球中溶液和溶剂流出时间差大于 10 秒, 流出时间的重复性在 0.5 秒以内。根据

\* 1984 年 3 月 30 日收到。

测定不同高度球内溶液和溶剂的流出时间, 用外推法求出零切变速度 (切应力  $D = 0$ ) 下的相对粘度  $\eta_{r,D=0}$ 。溶液中 P2VP 的浓度, 在室温下, 用岛津 UV-240 紫外分光光度计, 用工作曲线法测定。最后用下面的一点法公式计算  $[\eta]'_{D=0}$ 。

$$[\eta]'_{D=0} = \frac{\sqrt{2(\eta_{r,D=0} - \ln \eta_{r,D=0})}}{C} \quad (1)$$

六个 P2VP 样品未流经 Styragel 柱和流经 Styragel 柱后的  $\bar{M}_w$ ,  $[\eta]_{D=0}$  和  $\bar{M}_v$ ,  $[\eta]'_{D=0}$  列于表 2。

表 2 P2VP 样品的  $\bar{M}_w$ ,  $[\eta]_{D=0}$  和  $\bar{M}_v$ ,  $[\eta]'_{D=0}$

样品	未流经 Styragel 柱		流经 Styragel 柱后		$\frac{\bar{M}_w - \bar{M}_v}{\bar{M}_w}(\%)$	$\frac{[\eta]_{D=0} - [\eta]'_{D=0}}{[\eta]_{D=0}}(\%)$
	$\bar{M}_w \times 10^4$	$[\eta]_{D=0}(\text{ml/g})$	$\bar{M}_v^{***} \times 10^4$	$[\eta]'_{D=0}(\text{ml/g})$		
2-1	10.0	995	2.13	270	78.7	72.9
2-2	8.33	898	1.92	252	77.0	71.9
1-1	7.47	822	2.67	316	64.0	61.6
1-2	5.41	700	1.96	255	63.8	63.6
1-3	4.76	542	1.20	182	74.6	66.4
1-5	2.66	427	0.89	148	66.5	65.3

\* 用切变速度外推至零和浓度外推至零求出; \*\* 用切变速度外推至零求出  $\eta_{r,D=0}$ , 然后用公式 (1) 计算得; \*\*\* 用  $[\eta] = 1.162 \times 10^{-2} M^{0.67[2]}$  计算得。

因为流经 Styragel 柱后溶液的  $[\eta]'_{D=0}$  是在极稀浓度 ( $2-3 \times 10^{-5}$  克/毫升) 下, 用很长而又细的毛细管粘度计测定  $\eta_{r,D=0}$ , 然后计算出的。因此, 我们不但要考虑测定流出时间的精度, 而且要考虑溶液中大分子在粘度计壁上的吸附作用引起溶液浓度和毛细管半径改变引起的误差。为此, 我们考察了在一般浓度下 (0.2% 左右), 用切变速度外推至零和浓度外推至零得到的特性粘数与在极稀浓度 ( $2-3 \times 10^{-5}$  克/毫升) 下, 仅用切变速度外推至零, 然后用一点法公式 (1) 计算出的特性粘数是否一致。我们对 P2VP 2-2 和 P2VP 2-1 两个样品进行了比较, 发现 P2VP 2-2 的两个特性粘数相差 5.1%, P2VP 2-1 的两个特性粘数相差 2%。上面的结果说明, 用上面的方法得到的  $[\eta]'_{D=0}$  引起的误差, 对六个 P2VP 样品流经高效 GPC 的 Styragel 柱后发生严重降解的实验结果无影响。

为了考察淋洗剂流速对 P2VP 流经 Styragel 柱产生降解的影响, 我们在其它条件相同的条件下, 测定 P2VP 2-1 样品在流速 1 毫升/分和 0.5 毫升/分流经 Styragel 柱后的降解情况, 结果列于表 3。这个结果说明, 当淋洗剂流速从 0.5 毫升/分增加到 1 毫升/分, P2VP 2-1 用分子量和特性粘数表示的降解程度增加了 6—7%。因此, 淋洗剂流速的变化不会引起 P2VP 2-1 降解程度的显著变化。

表 3 在不同流速下 P2VP 2-1 的降解

流速 (毫升/分)	未流经 Styragel 柱		流经 Styragel 柱		$\frac{\bar{M}_w - \bar{M}_v}{\bar{M}_w}(\%)$	$\frac{[\eta]_{D=0} - [\eta]'_{D=0}}{[\eta]_{D=0}}(\%)$
	$\bar{M}_w \times 10^4$	$[\eta]_{D=0}$ (毫升/克)	$\bar{M}_v \times 10^4$	$[\eta]'_{D=0}$ (毫升/克)		
0.5	10.0	995	2.80	327	71.9	67.1
1.0	10.0	995	2.13	270	78.9	72.9

从表 2 的结果能够得出,六个 P2VP 样品在高效 GPC 中流经 Styragel 柱后都发生严重的降解(>64%)。因此,不能用高效 GPC

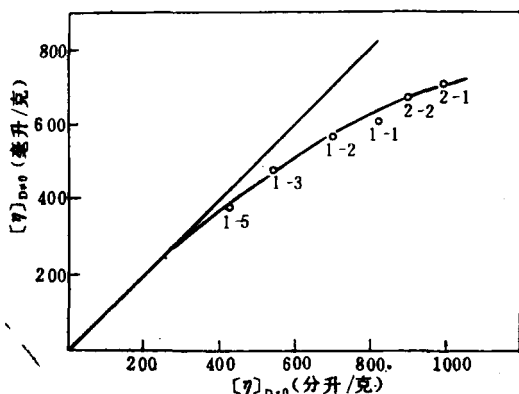


图1  $[\eta]_{D=0}$  与  $[\eta]_{D=1000}$  的关系

在 Styragel 柱上测定高分子量 P2VP ( $M > 2.66 \times 10^6$ ) 的分子量和分子量分布。另外,从六个 P2VP 样品用一般乌氏粘度计测得的特性粘数  $[\eta]_{D=1000}$  与在零切变速度下测得的特性粘数  $[\eta]_{D=0}$  的关系(见图 1)得出,它们特性粘度随 P2VP 分子量的增加强烈地依赖于切变速度。而且 P2VP 的特性粘数开始依赖于切变速度的分子量的起点,比一般文献报道的聚合物小。叶美玲等<sup>[3]</sup>报道在高效 GPC 中用 THF 作淋洗剂,四个聚苯乙烯 (PS) 样品流经 Shodex (交联聚苯乙烯凝胶) 柱后,不发生降解,这个结果与 P2VP 用 DMF 作淋洗剂的结果完全不同。这个差别 (ps-THF 体系和 P2VP-DMF 体系) 不能用聚合物-溶剂相互作用的差异<sup>[4]</sup> 来解释。因为在 25°C 时, ps-THF 体系和 P2VP-DMF 体系的 Mark-Houwink 指数  $\alpha$  分别为 0.72 和 0.69—0.70,说明 ps-THF 和 P2VP-DMF 有几乎相等聚合物-溶剂相互作用的能力。因此,我们认为 ps 和 P2VP 在高效 GPC 的 Shodex 柱和 Styragel 柱(它们均为交联聚苯乙烯凝胶)上具有不同的降解行为,主要由于它们化学结构上的差异引起的。

### 参 考 文 献

- [1] 文承诚、宋谋道、曹秀兰、郑秀文, 高分子通讯, 1985, (4), 306.
- [2] Loucheux, C., Czlonkowska, Z., *J. Polym. Sci. Part C*, 1968, 16, 4001.
- [3] 叶美玲、施良和, *J. Lig. Chromatogr.*, 1982, 5, 1259.
- [4] 叶美玲、施良和, 第四次色谱论文报告预印集(中国,上海), 1982, 6, P. 452

# A STUDY OF MACHANICAL DEGRADATION OF HIGH-MOLECULAR-WEIGHT POLY (2-VINYLPYRIENE) IN HIGH PERFORMANCE GPC

WEN Chengcheng

*(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjing)*

CAI Fulu

*(Beijing Institute of Chemical Fiber Engineering, Beijing)*

## ABSTRACT

High performance GPC is a powerful technique for polymer characterization, but the mechanical degradation is expected to be serious in this case. We have to consider the degradation of the high-molecular-weight portion of the sample after passing through high performance GPC column. From the result obtained we can conclude that six P2VP samples, after passage through GPC columns, showed serious degradation (64%), therefore high performance GPC can not be used as a method of determining molecular weight and molecular weight distribution of high-molecular-weight P2VP ( $M > 2.66 \times 10^{-6}$ ).