

用凝胶色谱与毛细管粘度计联用法 研究顺丁胶的长链支化*

金春山 孙淑莲 侯仁才** 程谔时***

摘 要

本文讨论了用 GPC 与自动粘度计联用技术测定高聚物长链支化度的方法。将得到的实测关系 $[\eta](V)$ 转化成校准关系 $[\eta](V_R)$ 后,利用在同一淋出体积流出支化物和线型分子的 $([\eta] \cdot M)$ 乘积相等这一普遍原理,计算出各级分的支化因子 g_i 、总平均支化因子 $\langle g \rangle$ 以及产生支化的临界分子量 M^* ,并讨论了检测器与粘度计连结管死体积 ΔV 及虹吸管残留液对支化参数计算值的影响。

关键词 聚丁二烯,支化,凝胶渗透色谱,特性粘数,分子量,分子量分布

本文用镍系顺式聚丁二烯(简称顺丁胶)为对象研究了测定长链支化度的方法。顺丁胶的长链支化由 Ambler^[1] 等进行了较详细的研究^[2], Drott^[3] 引用顺丁胶产生支化率同分子量大小无关的假定,与实际不符。实际上高聚物的长链支化只在分子量增长到一定程度时才产生,每一类聚合物具有自己特有的产生支化的临界分子量^[4]。除此之外, Drott 法对实验准确度的要求高,因此测准长链支化度并不是一件容易的事。用 GPC-自动粘度计联用法测定长链支化度是根据支化对线团尺寸的影响,因此必须考虑是否有别的因素影响线团尺寸。测定顺丁胶结果表明不随顺、反结构含量改变而变,这说明粘度降低是由于支化的存在而引起的。本文不需要用在不同聚合物之间成立普适校准的原理,就可以避免不同聚合物与柱内载体之间的某种作用的不同所引起的差异。前人用此法研究长链支化^[5]时没有改正 GPC 的分离与扩展效应,我们的研究表明^[6]改正后的校准关系 $[\eta](V_R)$ 同实测关系 $[\eta](V)$ 之间有明显差别,并从这两者得到的支化参数不同, $[\eta](V_R)$ 得到的结果更接近于实际。本文根据文献[6, 7]的原理得到顺丁胶标准关系 $[\eta](V_R)$, 并讨论了长链支化问题,得到一系列的支化参数,并讨论了连结管道死体积 ΔV 以及虹吸管残留体积对支化参数计算值的影响,得到满意的结果。

实 验 部 分

实验部分与文献[6, 7]相同。本工作所用样品是北京胜利化工厂提供的顺丁胶,其顺、反及 1,2-结构含量如表 1 所示,这些样品用四氢呋喃配成浓度为 0.003 g/ml 左右的

* 1984 年 12 月 12 日收到; **四平联合化工厂; ***南京大学化学系。

溶液,用 G-2、G-6 烧结玻璃漏斗过滤后反定浓度并进样, GPC 在常温下进行,粘度计温度为 30℃。得到的 GPC 谱图与自动粘度计联用数据通过下述关系进行处理。

表 1 顺丁胶试样的顺、反及 1,2-结构含量

试 样	顺式(%)	反式(%)	1,2+(%)
PB-1	95.94	2.12	1.94
PB-2	94.90	3.15	1.95
PB-3	94.39	3.52	2.08
PB-4	95.20	2.29	2.51

实验数据的处理

前人认为各级分的溶液浓度很小,因此,以 $(\eta_{ri} - 1)/C_i$ 表示各级分的特性粘数,但谱图两头与中间部分浓度相差很大,这一浓度差异引进的误差为 1.5% 左右。因此,我们从 GPC 谱图及溶液在粘度计中流过时间通过下述一点法公式计算每级分的特性粘数:

$$[\eta] = \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)/C} \quad (1)$$

式中 η_r 为相对粘度,以 $\eta_r = t_i/t_0$ 表示, t_0 是溶剂流过时间,以秒计; t_i 是 $(i-1)$ 到 i 级分之间溶液的流过时间, C 是浓度 (g/ml), i 级分浓度应为:

$$C_i = C_0(V_0/V_i)W_i \quad (2)$$

式中 C_0 为试样溶液浓度 (g/ml); V_0 为进样环体积 (1.65ml); V_i 为虹吸管体积 (3.71 ml); W_i 为 $i-1$ 到 i 级分之间溶质重量分数,这从 GPC 谱图计算,考虑检测器到虹吸管之间联结管体积 ΔV 后可由下式表示。

$$W_{i\text{实际}} = \int_{V_{i-1}-\Delta V}^{V_i-\Delta V} F(V)dV / \int_0^\infty F(V)dV \quad (3)$$

考虑虹吸管的残留百分数 δ 后 i 级分的实际浓度应为:

$$C_{i\text{改}} = \sum_{j=1}^i \delta^{j-i}(1-\delta)C_j \quad (4)$$

我们在实际计算时只考虑了前两个级分残留液的影响,此时(4)式改写为:

$$C_{i\text{改}} = C_0 \frac{V_0}{V_i} (1-\delta)[W_{i\text{实际}} + \delta W_{i-1\text{实际}} + \delta W_{i-2\text{实际}}] \quad (5)$$

从式(5)得到的浓度代入(1)式,得到特性粘数的准确值。再用文献[6]方法求出对应于 $[\eta_i]$ 的淋出体积 V_{η_i} , 得到实测关系 $[\eta](V)$, 即 $\ln[\eta] = \bar{A}_\eta - \bar{B}_\eta V_{\eta_i}$ (6)

式中 $\bar{A}_\eta$ 和 $\bar{B}_\eta$ 是未经改正的实测关系的截距和斜率。再用下述关系得对应 $[\eta_i]$ 的保留体积 V_R 。

$$V_R = V_C + \xi(V_{\eta_i} - V_C) \quad (7)$$

式中 ξ 是扩展参数

$$\xi^2 = \sigma_T^2 - \sigma_0^2/\sigma_T^2 \quad (8)$$

σ_T^2 是试样实验谱图的方差, σ_0^2 是仪器扩展函数方差,即扩展因子。 V_C 是实测关系(6)式和校准关系式的交点坐标,由下式得:

$$V_C = \bar{V} - (1/2)\bar{B}_\eta \sigma_T^2 \quad (9)$$

式中 $\bar{V}$ 是色谱图的均值。由此可得经改正分离与扩展效应后的校准关系:

$$\ln[\eta] = A_\eta - B_\eta V_R \quad (10)$$

从图 1 看出 $[\eta](V)$ 和 $[\eta](V_R)$ 之间有明显区别,从这两个曲线得到的变化参数

之间有 2—3% 偏差,因此,先把 $[\eta](V)$ 转化成 $[\eta](V_R)$ 后讨论长链支化。从 $[\eta](V_R)$ 线性部分及其延长线上求出相当于每个级分的线型分子的特性粘数,即在 (10) 式中知道 A_η 、 B_η 时可以算出对应保留体积 V_R 的线型分子的特性粘数 $[\eta_L]$, 这同对应的支化分子的 $[\eta_{bi}]$ 比较得支化因子,当 $M \leq M^*$ 时 $[\eta_L] = [\eta_{bi}]$, 每级分的支化物的特性粘数 $[\eta_{bi}]$ 由毛细管粘度计测出, $[\eta_L]$ 和 $[\eta_{bi}]$ 之间有如下普适关系^[1],

$$[\eta_L]M_L = [\eta_b]M_b \quad (11)$$

$$([\eta_b]/[\eta_L])_v = (M_L/M_b)_v = G_v \quad (12)$$

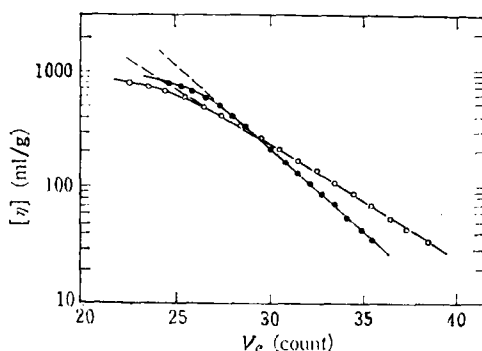


图1 PB-4 的 $[\eta](V)$ 和 $[\eta](V_R)$
—○— $[\eta](V)$; — · — $[\eta](V_R)$

(12)式是在相同级分下两种特性粘数之比,这同在相同分子量时的比值有区别,我们要的是在相同分子量时线型和支化分子的特性粘数之比。从 (12) 式得: $M_b = M_L/G_v$, 将这个关系代入粘度方程,算出分子量为 M_b 的线型分子的特性粘数,

$$([\eta_L])_{M_b} = KM_b^\alpha = K(M_L/G_v)^\alpha = (KM_L^\alpha)_v/G_v^\alpha = ([\eta_L])_v/G_v^\alpha \quad (13)$$

$$\text{级分为 } V \text{ 时分子量为 } M_b, \text{ 因此成立} \quad ([\eta_b])_{M_b} = ([\eta_b])_v \quad (14)$$

$$\text{从(13)、(14)式得} \quad G = G_v^{\alpha+1} \quad (15)$$

$$G \text{ 与支化因子 } g \text{ 之间成立下述关系,} \quad G = g^\epsilon \quad (16)$$

ϵ 与支化结构有关,在无规支化的情况下 ϵ 一般用 $1/2^{[9]}$, 因此成立

$$g = G_v^{2(1+\alpha)} \quad (17)$$

用 (17) 式算出每个级分的支化因子 g_i 。平均分子量, 平均支化因子可由下述关系计算。

$$\text{从(12)式得} \quad M_b = ([\eta_L]/K)^{1/\alpha}/G_v \quad (18)$$

M_b 分别入 (19)、(20) 式得数均、重均分子量, 所用的 $K = 0.0251$, $\alpha = 0.725$,

$$\langle M \rangle_w = \sum_i M_{bi} H_i / \sum_i H_i \quad (19)$$

$$\langle M \rangle_n = \sum_i H_i / \left(\sum_i H_i / M_{bi} \right) \quad (20)$$

$$\langle [\eta] \rangle = \left(\sum_i [\eta_i] H_i \right) / \sum_i H_i \quad (21)$$

有了这些关系可算:

$$\langle G_V \rangle = \left(\sum_i [\eta_{bi}] H_i \right) / \left(\sum_i [\eta_{Li}] H_i \right) \quad (22)$$

再用(16)、(17)式求平均支化因子 $\langle g \rangle$ 。从联用数据计算的平均特性粘数与乌式粘度计实测的特性粘数一并列于表2。

表2 特性粘数的实测值与计算值

试 样	[η] (ml/g)	
	实 测 值	计 算 值
PB-1	214	206
PB-2	210	212
PB-3	202	201
PB-4	246	243

计算值与实测值一致,说明满足实验精度要求,胶样在 GPC 测试过程中没有降解现象。

结 果 与 讨 论

从(1)、(10)、(17)和(18)式得到表。为了弄清连结管死体积 ΔV 和虹吸管残留百分数 δ 对计算结果的影响,对一种顺丁胶的实验数据在不同 ΔV , δ 下进行了计算,结果列于表4。

从表中看出, ΔV 、 δ 值的变化对 $[\eta]$ 的计算值没有影响,对 $\langle g \rangle$ 、 $\langle M \rangle_w$ 和 $\langle M \rangle_n$ 的影响不可忽略, ΔV 和 δ 是常数。我们确定各为 0.62 (级分)和 0.05。表3的 M_{bi} 与 g_i 之间的如图2所示。图中 g_i 从小于1处开始到1的分子量就是产生支化的临界分子量,以 M^* 表示,分子量大于 M^* 者有支化而小于 M^* 者没有支化。我们用(19)、(20)计算后经扩展改正后得到的平均分子量及从(22)式得到的平均支化因子及临界分子量 M^* 列于表5中,当顺丁胶的长链支化看做无规三官能度,并把 GPC 每个级分定为多分散时,用 Zimm-Stockmayer^[10] 的多分散三官能度公式表示支化度和支化因子之间的关系。

$$\langle g \rangle = \frac{6}{\bar{n}_w} \left[\left(\frac{2 + \bar{n}_w}{4\bar{n}_w} \right)^{1/2} \ln \frac{(2 + \bar{n}_w)^{1/2} + \bar{n}_w^{1/2}}{(2 + \bar{n}_w)^{1/2} - \bar{n}_w^{1/2}} - 1 \right] \quad (23)$$

式中 $\bar{n}_w$ 为重均支化点数,平均支化度的定义为

$$\bar{\lambda} = \bar{n}_w / \langle M \rangle_w \quad (24)$$

通过(23)、(24)式得到的结果列于表6,从表5、6看出我们所表征的顺丁胶含量有不同程度的长链支化,从结果看平均支化点数目并不多,但对线团尺寸却有明显的反映。

本法的另一特点是通过一次实验可得到支化分布,如图3所示,从图中看出几种顺丁胶试样的分布有所区别,随分子量的增加支化度增大,这一趋势相同,产生支化的临界分子量大于20万,但具体值有所区别。

表 3 PB-4 的保留体积、特性粘数、支化因子和分子量

级 分	V_{η}	V_R	$[\eta]_i$	g_i	$M_{Bi}(\times 10^{-4})$
22—23	22.71	24.86	780	0.243	417
23—24	23.59	25.46	730	0.381	280
24—25	24.54	26.10	652	0.528	191
25—26	25.52	26.76	590	0.787	126
26—27	26.51	27.44	500	0.930	88.0
27—28	27.51	28.11	400	0.939	65.3
28—29	28.50	28.78	315	0.973	47.8
29—30	29.50	29.46	261	0.985	35.1
30—31	30.49	30.13	212	1.030	25.6
31—32	31.49	30.81	171	1.045	18.8
32—33	32.48	31.48	136	1.006	14.0
33—34	33.47	32.15	112	1.025	10.0
34—35	34.46	32.82	90.4	1.020	9.3
35—36	35.45	33.49	72.2	1.023	5.5
36—37	36.43	34.15	56.8	1.00	4.2
37—38	37.43	34.83	44.2	0.992	3.2
38—39	38.42	35.50	35.0	1.00	2.4
39—40	39.31	36.10	16.4	—	1.7

表 4 ΔV 和 δ 对结果的影响

计算项目	ΔV ($\delta = 0.05$)			δ ($\Delta V = 0.62$)		
	0	0.62	1	0	0.05	0.1
$\langle[\eta]\rangle(\text{ml/g})$	187.6	187.6	187.6	187.6	187.6	187.6
$\langle g \rangle$	0.832	0.825	0.862	0.873	0.825	0.837
$\langle M \rangle_w \times 10^{-4}$	28.87	30.93	31.09	28.86	30.93	31.09
$\langle M \rangle_n \times 10^{-4}$	12.15	11.28	11.56	11.77	11.28	11.38

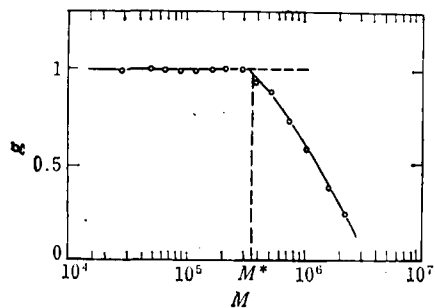


图 2 支化因子与分子量之间的关系 (PB-4)

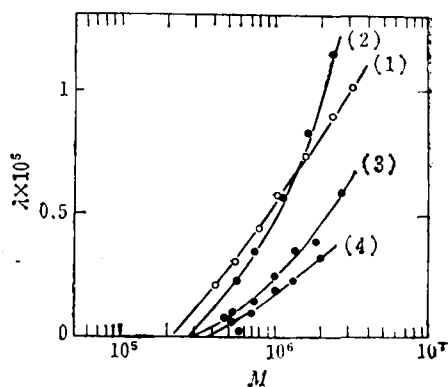
图 3 顺丁胶的长链支化分布
(1) PB-1; (2) PB-2;
(3) PB-3; (4) PB-4.

表 5 平均分子量和支化参数

试 样	$\langle M \rangle_w \times 10^{-4}$	$\langle M \rangle_n \times 10^{-4}$	$M^* \times 10^{-4}$	$\langle g \rangle$
PB-1	31.35	15.30	20.5	0.688
PB-2	31.22	15.18	29.9	0.735
PB-3	21.53	13.67	28.9	0.825
PB-4	29.05	13.93	35.6	0.965

表 6 平均支化点数和平均支化度

试 样	$\langle g \rangle$	n_w	$\bar{\lambda} \times 10^3$
PB-1	0.688	2.64	0.84
PB-2	0.735	2.05	0.66
PB-3	0.825	1.15	0.53
PB-4	0.965	0.18	0.062

参 考 文 献

- [1] Ambler, M. R., Mate, R. D. and Furdon, J. R., *J. Polym. Sci., Poly Chem Ed.*, 1974, 12, 1759, 1771.
 [2] 金春山执笔, 合成橡胶工业, 1979, (1), 20.
 [3] Drott, E. E. and Mendelson, R. A., *J. Polym. Sci.*, 1970, A-2, 8, 1361.
 [4] Ram, A. and Miltz, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1971, 15, 2639.
 [5] Park, W. and Graessley, W. W., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1977, 15, 71.
 [6] 金春山、孙淑莲、王凤毓、孙文明、余赋生, 应用化学, 1984, 1(4), 34.
 [7] 金春山、郑 强、杨国钧、孙淑莲、程路时, 全国高分子会议论文集, 杭州, 1983, 479. 高分子通讯, 1985, (4), 245.
 [8] Grubisic, Z., Remmp, P. and Benoit, H., *J. Polym. Sci.*, 1967, B-5, 753.
 [9] Cote, J. A. and Shida, M., *J. Polym. Sci.*, 1971, A-2, 9, 421.
 [10] Zimm, B. H. nad Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 1301.

STUDY ON LONG CHAIN BRANCHING IN POLYBUTADIENES BY GPC COUPLED WITH CAPILARY VISCOMETER

JIN Chunshan, SUN Shulian, HOU Rencai and CHENG Ronshi

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

The long chain branching of polybutadienes was measured with a gel permeation chromatograph coupled to an automatically recortng capillary viscometer. In this method the experimental relation $(\eta) (V)$ was transformed to the calibration ourve $(\eta) (V_R)$ for the monodisperse species. The curve is combined with the universal calibration to proviel the molecular weight distribution and an additional parameter, i.e. g, the average branching factor in this sample. The critical molecular weight at which long chain branching appear changes with polymerization conditions.

Key words Polybutadienes Branching, Gel permeation cromatograph, Molecular distribution, Molecular weight, Intrinsic viscosity