

高分子无扰尺寸的测定*

田 炳 寿

(武汉大学化学系, 武汉)

摘 要

本文用 GPC- $[\eta]$ 联用仪测定高聚物分子的无扰尺寸, GPC 将高聚物分成不同的级分, 连用自动粘度计测其相应级分的粘度, 并由 GPC 的标定线或普适标定线, 得到各级分的分子量, 再用使 Mark-Houwink 公式线性化的理论方程, 图解外推到无扰状态, 获得高聚物分子的无扰尺寸, 对于聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯, 所得结果与直接法、习惯法一致。

高聚物分子的无扰均方末端距 $\langle R_0^2 \rangle$ 是高聚物的特征参数, 它直接反映链的构象, 而链的构象影响着聚合物固态和溶液的许多性质, 因此, 无扰尺寸的测定是一项有意义的工作, 其方法大体上可分为两种: (1) 在 θ 溶剂中直接测定^[1-3], 此种方法看来似乎很简单, 但是有些高分子化合物不易找到 θ 溶剂, 这给在 θ 条件下测定带来困难; (2) 在热力学良溶剂中测定, 早期工作是用几个窄分布的同种试样(或分级试样), 测定它们的分子量和特性粘数。再由图解法得到无扰尺寸^[4,5], 这样即费工又费时, 近年来由于 GPC 问世后以及 GPC-小角激光光散射联用仪的出现^[6,7], 一些研究者用此种联用仪^[5,8] 直接测定各级分的分子量, 根据普适标定线得到相应级分的特性粘数, 用理论公式图解外推到无扰状态得到无扰参数 K_0 , 再计算得到 R_0^2 或 R_0^2/M 。

实 验 部 分

GPC- $[\eta]$ 联用仪已报道^[9]。色谱柱由三根一米长, 内径 1cm 的不锈钢管串连, 内填充 NDG-1, 2, 3, 4, 5, 6 L 混合硅胶, 分子量从 2×10^3 — 1×10^6 范围内, 分子量和洗出体积之间为线性关系, 柱的理论塔板数为 2043 块/m, 色谱柱和示差检测器都用 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 恒温水迴流恒温。流速为 $\sim 1\text{ml/min}$ 。溶剂: THF 经干燥分馏处理。聚合物进样量为 2—6mg。

数据处理和改正

由 GPC- $[\eta]$ 联用仪得到实验谱图, 将一虹吸间隔再分成三或四等分, 其高度用放大镜读取, 并加和得到该管的平均高度 $\bar{h}_i$, 所得数据首先经平滑处理, 对于窄分布试样(或

* 1984年3月29日收到。

标样)用五点三次平滑处理^[10],宽分布试样则用七点三次平滑处理^[11],然后再进行加宽改正。本文用 Ishige 迭代法^[12]作加宽改正,一般迭代 3—5 次,所得改正后的总高度与改正前之差在 0.5% 以内,柱的分辨因子 k 用逆转流动法^[13]测定,对于我们的色谱柱实验表明 k 与淋出体积 V 有关,用多项式拟合得到如下关系式:

$$h(V) = 9.8744 - 0.6801V + 0.01597V^2 - 0.000121V^3 \quad (1)$$

自动粘度计测得各级分的流出时间,以一点法公式

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

计算出相应的特性粘数 $[\eta]_i$, 在计算 $[\eta]_i$ 之前,需进行如下改正: (1) 因粘度计在示差之后,即流体经示差检测器后需走过一段连接管道才到虹吸管而入粘度计,这段管道的体积需改正。如忽视溶液浓度在此管道中的扩散作用。其改正相当于谱图向前平移这段体积所对应的距离。此体积可以从入虹吸管的管口处倒注入溶液的方法来测定。(2) 虹吸管的残留体积改正,用如下近似关系(见附录)来改正,对于 i 个虹吸管的平均高度的改正

$$\bar{h}_{i,c} = \bar{h}_i - \frac{1}{2} (\bar{h}_{i+1} + \bar{h}_i - 2\bar{h}_{i-1})\Delta H - \frac{1}{2} (\bar{h}_i + \bar{h}_{i-1} - 2\bar{h}_{i-2})\Delta H^2 \quad (3)$$

有对于我们的体系 $\Delta H = 0.04$ 。(3) 对于各级分的 $[\eta]_i$ 对应的保留体积 V_i , 并不等于淋洗体积间隔的中值,需按下式计算^[14]

$$V_i^w = V_i + \frac{2h_{i+1} + h_i}{3h_{i+1} + h_i} (V_{i+1} - V_i) \quad (4)$$

经以上改正后,几个高聚物试样由 GPC- $[\eta]$ 得到的结果列如表 1 中,以及经改正后的聚苯乙烯 (PS) 标样和未分级的 PS 试样的 $\log [\eta] \sim V$ 关系曲线(图 1)。

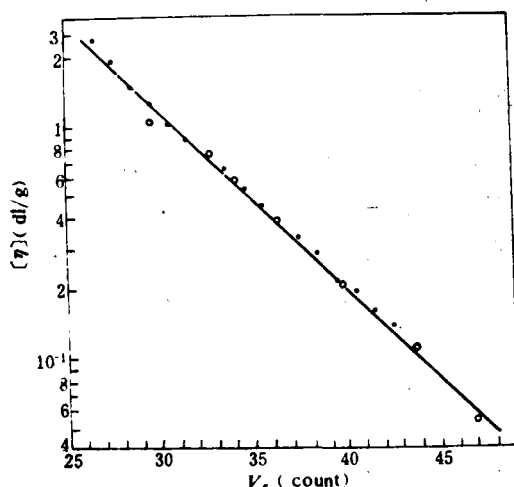


图 1 $\log [\eta] \sim V$ 关系
—○— PS 标样; —●— 未分级的 PS 样

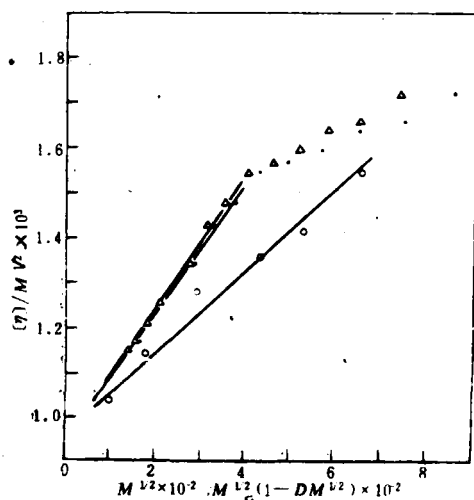


图 2 $[\eta]/M^{1/2} \sim M^{1/2}$ 关系和
 $[\eta]/M^{1/2} \sim M^{1/2}(1-DM^{1/2})$ 关系
—△— PS 试样; —○— PS 标样

表 1 各种高聚物的 $[\eta]$ 和分子量

试 样			GPC- $[\eta]$				$[\eta]$ 经典法	误差(%)
	$M \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$[\eta](\text{dl/g})$		
PS*	434	—	456	383	1.19	1.02		
	305	—	278	208	1.34	0.745		
	200	1.14	187	161	1.13	0.59		
	100	1.07	88.2	80	1.10	0.38		
	30	1.09	31.5	28.6	1.10	0.203		
	10	—	10.0	9.3	1.08	0.103		
	5	1.14	5.34	4.55	1.17	0.051		
PS(未分级)	—	—	220	93	2.37	0.62	0.65	-2.3
PMMA (无规)	—	—	529	304	1.74	4.66	4.54	2.6

* 不同单位的标样。

根据表中数据得到 PS 标定线和普适标定线都为直线,其方程如下:

$$\log M = D_1 - D_2 V \quad (5)$$

$$D_1 = 9.3153; \quad D_2 = 0.1208$$

$$\log M[\eta] = A - BV \quad (6)$$

$$A = 11.6991; \quad B = 0.1987$$

结 果 与 讨 论

本方法应属于第二种,由 GPC 将高聚物试样分成分子量不同的级分,自动粘度计测得相应级分的特性粘数 $[\eta]_i$, 通过标定线或普适标定线得到相应的 M_i , 用现有的几个理论公式之一,图解并外推到无扰状态,得到无扰参数 K_θ , 通过下式

$$K_\theta = \Phi_0 (\langle \bar{R}_0^2 \rangle / M)^{3/2} \quad (7)$$

求得 $\langle \bar{R}_0^2 \rangle$ 或 $\langle \bar{R}_0^2 \rangle / M$, Φ_0 -通用常数(在 θ 溶剂中, $\Phi_0 \sim 2.8 \times 10^{23}$, cgs)。

Fox 和 Flory^[13] 由模型推导出如下公式

$$[\eta]^{2/3} / M^{1/2} = K_\theta^{2/3} + K_\theta^{1/3} C_T (M / [\eta]) \quad (8)$$

式中

$$C_T = 2\phi_1 C_M (1 - \theta/T) = (\alpha_r^2 - \alpha_r^2) M^{1/2}$$

$$\alpha_r = (\bar{R}^2 / \bar{R}_0^2)^{1/2}$$

Stockmayer 和 Fixman^[4] 得到公式(9)

$$[\eta] / M^{1/2} = K_\theta + 0.51 \Phi_0 B M^{1/2} \quad (9)$$

式中 $B = \bar{v}^2(1 - 2x) / V_1 N$ ($\bar{v}$ -高聚物的比容, x -相互作用参数, V_1 -溶剂的克分子体积, N -Avogadro 数)。

以上两式在分子量小时,与直线偏离,为使粘度与分子量关系直线化,不少研究者提出了各种修正。例如: Bondos 和 Benoit^[16] 对(9)式的修正式(10)

$$[\eta] / M^{1/2} = K_\theta + 0.51 \Phi_0 B M^{1/2} (1 - D M^{1/2}) \quad (10)$$

如果 D 已知, $[\eta] / M^{1/2} \sim M^{1/2}(1 - D M^{1/2})$ 应为一曲线,外推给出 K_θ 值,他们给出六个体系的 D 值。

Berry^[17] 的方程 (11)

$$([\eta]/M^{1/2})^{1/2} = K_\theta^{1/2} + 0.42K_\theta^{3/2}B(\bar{r}_0^2/M)^{-3/2}(M/[\eta]) \tag{11}$$

式中: $B = \beta/M^2(M_s\text{-链段分子量})$, β -the binary cluster integral.

Inagaki, Buzuki 和 Kurata^[18] 得到方程 (12)

$$[\eta]^{4/3}/M^{2/3} = 0.786K_\theta^{4/3} + 0.950K_\theta^{4/3}K^{2/3}M^{1/3} \tag{12}$$

及 Cowie^[19] (13) 式

$$[\eta]/M^{1/2} = (\varphi(\epsilon)/\varphi_0)K_\theta + 0.9166(\varphi(\epsilon)/\varphi_0)K_\theta K^{7/10}M^{7/10} \tag{13}$$

式中: $K = 0.33B(M/(\bar{r}_0^2))^{3/2}$

$\epsilon = (2\alpha - 1)/3$, (α -Mark-Houwink 常数), $\varphi(\epsilon) = \varphi_0(1 - 2.63\epsilon + 2.86\epsilon^2)$.

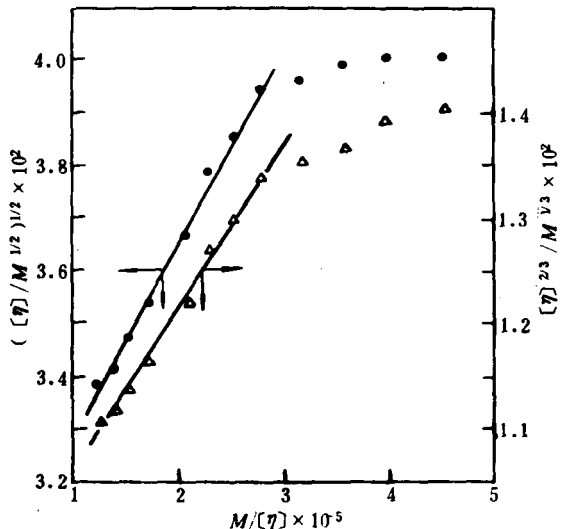


图 3 几个公式的图形
—△— $[\eta]^{2/3}/M^{2/3} \sim M/[\eta]$; - · - $([\eta]/M^{1/2})^{1/2} \sim M/[\eta]$

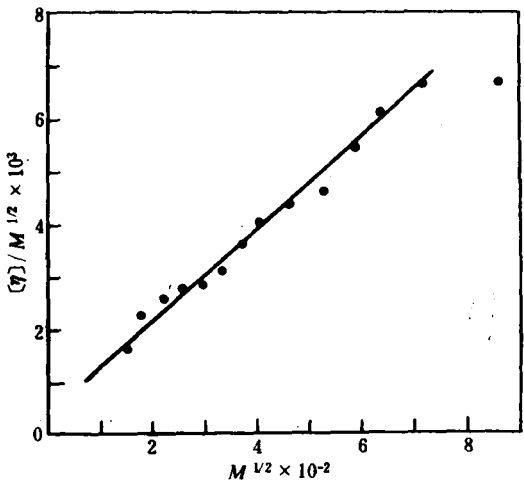


图 4 PMMA 的 $[\eta]/M^{1/2} \sim M^{1/2}$ 关系

由以上公式图解得到的无扰参数 K_θ 和 $\langle \bar{h}_0^2 \rangle / M$ 值列如表 2。对于标样 PS 和未分级的 PS 标的 K_θ 在 8.13—9.77 之间, 如以在环己烷 (于 34.8°) 中测定值 ($K_\theta = 8.2 \times 10^{-4}$) 为准, 所用公式得到的 K_θ , 相对于此的误差分别为 14.6%、12.3%、2.8%、-0.73%, 对于无规聚甲基丙烯酸甲酯与习惯法很好的一致, 几个公式的图形如图 2—4 所示, 由图可见, PS 和 PMMA 试样在分子量小时偏离直线关系。

表 2 由以上公式图解得到的无扰参数

	GPC- $[\eta]$				文 献 值
		(9)式	(10)式	(11)式	(8)式
PS 样	$K_\theta \times 10^4$	9.40	9.21	8.43	8.14
	$\frac{\bar{h}_0^2}{M} \times 10^{17}$	4.83	4.76	4.49	4.39
		$\alpha = 0.634$ $K = 2.98 \times 10^{-4}$			
PS 标样	$K_\theta \times 10^4$	9.77			
	$\frac{\bar{h}_0^2}{M} \times 10^{17}$	4.97			
		$\alpha = 0.645$ $K = 2.38 \times 10^{-4}$			
PMMA (无规)	$K_\theta \times 10^4$	4.92			
	$\frac{\bar{h}_0^2}{M} \times 10^{17}$	3.14			
		$\alpha = 0.762$ $K = 1.71 \times 10^{-4}$			

* 因 $[\eta]$ 的单位为 dl/g 则 $\Phi_0 = 2.8 \times 10^{21}$; a—直接法; b—Fox-Flory^[19]法; c—GPC-LALLS^[19]法。

附 录

虹吸管残留体积的改正。

设: $C_{i,c}$ —第 i 个虹吸的已校正的浓度; C_i —直接由谱图得到的第 i 个虹吸的浓度; $h_{i,c}$ —改正后的高度; h_i —第 i 个记数处的谱图高度; $\bar{h}_i$ —从 $i-1$ 到 i 这一虹吸的谱图的平均高度; m —进样量 (g); $\Delta H = \Delta V / V_{\text{E}}$ (式中 ΔH 为残留体积, V_{E} 为虹吸体积)。

假定有如下近似改正式

$$C_{i,c} = C_i - (C'_{i+1} - C_{i-1})\Delta V / V_{\text{E}} \quad (\text{A-1})$$

$$\therefore C_i = \frac{\bar{h}_i}{\sum_i h_i} \frac{m}{V_{\text{E}}} \quad \text{令 } G = \frac{m_i}{V_{\text{E}} \sum_i \bar{h}_i} \quad (\text{A-2})$$

$$C'_{i+1} = G \cdot h'_{i+1} \quad (\text{A-3})$$

近似地设

$$h'_{i+1} = (\bar{h}_{i+2} + \bar{h}_{i+1})/2 \quad (\text{A-4})$$

则 $h_{i,c} = C_{i,c}/G$ —即把浓度改正作为谱图高度的改正

$$(\text{A-5})$$

对于 h_i , 将 $A_{2,3,4,5}$ 代入到 (A-1) 式中, 有

则

$$\begin{aligned}
 h_{(i+1),c} &= \bar{h}_{i+1} - (\bar{h}_{i+2} - \bar{h}_{i+c})\Delta H \\
 h_{(i+2),c} &= \bar{h}_{i+2} - \frac{1}{2}(\bar{h}_{i+3} + \bar{h}_{i+2} - 2\bar{h}_{i+1})\Delta H - \frac{1}{2}(\bar{h}_{i+2} + \bar{h}_{i+1} - 2\bar{h}_i) \\
 &\quad \Delta H^2 - \frac{1}{2}(\bar{h}_{i+1} + \bar{h}_i - 2\bar{h}_{i-1})\Delta H^3 \dots
 \end{aligned} \tag{A-6}$$

当 ΔV 不太大时,则取前两项,对于我们的体系 ΔV 为 0.09—0.10ml, 则 $\Delta H=0.04$, 用 (A-6)改正前后的总高度,对于 PS 试样 $\sum \bar{h}_n = 328.04$, $\sum \bar{h}_n = 326.22$, 相差 $\sim 0.55\%$, 对于标样 PS, 改正前后的相对误差全都小于 0.2%。

参 考 文 献

- [1] Fox, J. G., *Polymer*, 1962, 3, 111.
- [2] Sakurada, I., Nakjima, A., Yoshizaki, D. and Nakame, K., *Kolloid Z. Z. Polymer*, 1962, 186, 41.
- [3] Schulz, G. V., Wunderlich, W. and Kriste, R., *Makromol. Chem.*, 1964, 75, 22.
- [4] Stockmayer, W. H. and Faxman, M., *J. Polym. Sci., Part C*, 1963, 1, 37.
- [5] Robert, J. and Dorter, R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Letter*, 1980, 18, 743.
- [6] (a) Ouano, A. C., *J. Chromatogr.*, 1976, 118, 303.
(b) Ouano, A. C. and Kaye, W., *J. Polym. Sci., A1*, 1974, 12, 1151.
- [7] MacRury, T. B. and McConnell, M. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 24, 651.
- [8] Robert, J. and Porter, R. S., *Polymer*, 1982, 23, 105.
- [9] 程叔燾、田炳寿、傅功成、韩可敏, 武汉大学学报, 自然科学版, 1981, 3, 39.
- [10] 陈一泓、李玄、叶美玲, 高分子通讯, 1982, 2, 130.
- [11] 施良和编, 凝胶色谱法, 科学出版社, 1980, p. 276.
- [12] Ishige, J. and Hamielec, A. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1971, 15, 1607.
- [13] (a) Tung, L. H. and Runyon, J. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, 13, 2397.
(b) 施良和编, 凝胶色谱法, 科学出版社, 1980, p. 229.
- [14] Goedhart, D. and Opschoor, A., *J. Polym. Sci., A2*, 1970, 8, 1227.
- [15] Flory, P. J. and Fox, T. G. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 1904.
- [16] Bondos, A. and Benoit, H., *Polymer*, 1978, 19, 523.
- [17] Berry, G. C., *J. Chem. Phys.*, 1967, 46, 1338.
- [18] Inagaki, H., Suzuki, H. and Kurata, M., *J. Polym. Sci., Part C*, 1966, 15, 409.
- [19] Cowie, J. M. G., *Polymer*, 1966, 7, 487.
- [20] Gundiah, S., Mohite, R. B. and Kapur, S. L., *Makromol. Chem.*, 1969, 123, 151.
- [21] Jenkins, R. and Porter, R. S., *Advance Polym Sci.*, 1980, 36, 1.

MEASUREMENT OF UNPERTURBED DIMENSIONS OF
MACROMOLECULAR

TIAN Bingshou

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

ABSTRACT

The unperturbed dimensions of macromolecules have been measured by GPC coupled with a capillary viscometer. Polymer were fractionated by GPC column. The capillary automatic viscometer determines the intrinsic viscosity of the fraction. Using calibration and/or universal calibration, the molecular weight is obtained. In a number of theoretical equations, the unperturbed parameter, K_0 is obtained from the intercept of the plot of intrinsic viscosity and molecular weight.

The results agree well with the corresponding values measured from the conventional method and GPC coupled with a Low-Angle laser Light-Scattering Photometer.