

凝胶点前氯乙烯—邻苯二甲酸二烯丙基酯 共聚物表征, 支化度模型及悬挂双键活性*

罗英武 翁志学 黄志明 潘祖仁

(浙江大学高分子科学与工程系 杭州 310027)

摘 要 根据单烯—二烯自由基共聚合反应特点, 提出一种新的支化点对分子量的分布模型, 讨论了用凝胶色谱—特性粘数法表征支化聚合物时, 支化点对分子量分布和式 $[\eta]_{0,b}/[\eta]_{0,1}=g_0^c$ 中的指数 c 对结果的影响. 建立了氯乙烯—二烯类单体悬浮聚合凝胶点前的平均支化度模型. 用凝胶点前平均支化度和平均分子量模型拟合实验结果发现: a. 新的支化分布模型更合理, 且 $c=0.72$; b. 悬挂双键活性下降一个数量级; c. 对本文样品, 特性粘数和分子量仍符合 Mark—Houwink 方程, $[\eta]=0.2357M_w^{0.527}$.

关键词 支化高分子, 悬挂双键, 支化度模型, 氯乙烯, 二烯类单体

凝胶色谱—特性粘数法(GPC- $[\eta]$ 法)是在七十年代发展起来的表征长支链聚合物的一种方法^[1], 随着 GPC 与自动粘度计联用技术的发展^[2], 这种方法将因其简便而得到广泛的应用. 但此法必须借助于一个有争议指数和一个带有任意性的假设, 这对支化度的绝对测量和测量的准确性带来麻烦. 本文以氯乙烯(VC)—微量邻苯二甲酸二烯丙基酯(DAP)悬浮聚合为研究体系, 把聚合机理和产物结构表征的研究结合起来, 考察这两个不定因素对表征结果的影响, 以期得到对聚合机理的一些认识.

1 测试原理及存在问题

众所周知, 带有长支链的高分子在溶液中的尺寸要比相同分子量的线形对应物小, 这可表述为:

$$g = \frac{\langle R^2 \rangle_b}{\langle R^2 \rangle_l} < 1 \quad (\text{分子量相等}) \quad (1)$$

式中 $\langle R^2 \rangle_b$, $\langle R^2 \rangle_l$ 分别为支化、线形高分子的均方半径.

Zimm 和 Stockmayer^[3]导出无规单分散四官度支化高分子的 g 值的理论关系式为:

$$g_0 = [(1+m/6)^{1/2} + 4m/3]^{-0.5} \quad (2)$$

研究表明:

$$[\eta]_{0,b}/[\eta]_{0,1} = g_0^c \quad (3)$$

式中 下标 0: 表示在 θ 条件下

下标 1: 指线形聚合物

下标 b: 指带支链聚合物

* 1993-04-23 收稿; 国家自然科学基金资助项目

m : 一个分子所含支化点数

对星形链 $c=1/2^{[4]}$

对梳形链 $c=3/2^{[5]}$

对无规链 研究结果不一, $c=0.6 \sim 0.8^{[1,6]}$.

Kurata^[1] 认为排除体积对 c 的影响可忽略, 故在良溶剂中亦有:

$$[\eta]_b / [\eta]_l = g^c \quad (4)$$

对 GPC, 控制线形高分子分离的参数是聚合物的流体力学体积 Q , 这对支化高分子也成立^[7]. 故对支化高分子有:

$$Q_i = [\eta]_{bi} M_i = [\eta]_{li} g^c M_i = k g^c M_i^{1+\alpha} \quad (5)$$

式中, 下标 i 指 GPC 级分

由 GPC 普适校准曲线有:

$$Q_i = H(v_i) \quad (6)$$

式中, v_i 为保留体积. 而

$$[\eta]_{cal} = \sum_i \frac{w_i Q_i}{M_i} \quad (7)$$

令计算所得特性粘数等于实验值, 通过迭代可求得 $\bar{\lambda}^{[1]}$. 把所得 $\bar{\lambda}$ 代入 (5), (6) 式即可求得各级分的分子量 M_i , 再根据定义求取平均分子量.

在上述计算中, 必须已知 (2) 式中 m 对分子量的分布模式 (为叙述方便以下简称为 BM 分布), 在大多数情况下, 这是未知的. 迄今为止, 几乎所有研究者均假定:

$$m = \bar{\lambda} M \quad (8)$$

$\bar{\lambda}$ 为单位分子量的支化点数, 即平均支化度. Thurmond-Zimm^[8] 把苯乙烯-二乙烯基苯聚合产物分级发现, 存在一临界分子量 M^* ,

$$[\eta] = k M^{\alpha} \quad M < M^* \quad (9)$$

$$[\eta] = k g^c M^{\alpha} \quad M \geq M^* \quad (10)$$

这意味着根据粘数与分子量的关系式可把聚合物分为支化 (粘数下降) 和线形分子两部分组成. 对单烯-二烯反应体系, 在低支化度下这是合理的. Ambler^[9] 研究表明 $M^* = 1/\bar{\lambda}$. 因此, 在表征低支化度的单烯-二烯聚合物时, 更合理的 BM 分布应为:

$$m = 0 \quad M < 1/\bar{\lambda} \quad (11)$$

$$m = \bar{\lambda} M \quad M \geq 1/\bar{\lambda} \quad (12)$$

由上述分析可知, GPC- $[\eta]$ 法有两个致命缺陷: 式 (3) 中指数 c 和 BM 分布难以确定, 以下将结合聚合机理的研究对此进行讨论.

2 问题的解决

2.1 VC-邻苯二甲酸二烯丙基酯单体悬浮聚合凝胶点前平均支化度模型

由于 PVC 不溶于 VC 单体, 故对悬浮聚合, VC 可分别在单体相和聚合物相两相同时聚合^[10]. 假设交联反应仅发生于聚合物相, 忽略环化反应, 则主要增长反应有 (VC

为单体 1):

$$M_1^* + M_1 \xrightarrow{k_{p11}} M_1^* \quad (13)$$

$$M_1^* + M_2 \xrightarrow{k_{p12}} M_2^* \quad (14)$$

$$M_{1,2}^* + M_3 \xrightarrow{k_{p13}} M_{2,2}^* \quad (15)$$

由增长反应可得:

$$d[M_1] / dt = k_{p11} [M_1^*] [M_1] \quad (16)$$

$$d[M_2] / dt = 2k_{p12} [M_1^*] [M_2] \quad (17)$$

$$d[M_3] / dt = 2k_{p12} [M_1^*] [M_2] - k_{p13} [M_{1,2}^*] [M_3] \quad (18)$$

式中, M_1 , M_2 , M_3 分别为: VC, 邻苯二甲酸二烯丙基酯, 悬挂双键; M_1^* , M_2^* 分别为: 以 VC, 二烯单体为末端基的自由基, $M_{1,2}^*$, $M_{1,2}^*$ 分别为: 在聚合物相中, 以 VC, 二烯单体为末端基的自由基.

聚合物相自由基浓度远大于单体相, 可近似为体系自由基总浓度, 由此求解式 (16) ~ (18) 得:

$$\ln \frac{[M_2]_0}{[M_2]} = \frac{2}{r_1} \ln \frac{[M_1]_0}{[M_1]} = \frac{2}{r_1} \ln \frac{1}{(1-x_1)} \quad (19)$$

$$[M_3] = \frac{1}{1-K} [M_2] ([M_2^*] / [M_2]_0)^{K-1} - 1 \quad (20)$$

$$f_3 = V[M_2] / M_T x \quad (21)$$

$$\frac{dB}{Vdt} = k_{p13} f_3 M_T [M_1^*] \quad (22)$$

其中,

$$r_1 = k_{11} / k_{12}$$

$$K = k_{p13} / 2k_{p12}$$

B : 总支化点数

M_T : 初始单体总摩尔数

x : 单体转化率

V : 反应总体积

f_3 : 悬挂双键在聚合物中的摩尔分率

由于邻苯二甲酸二烯丙基酯浓度极低, 忽略其对 VC 动力学的影响, 由 VC 本体聚合的两相聚合模型有^[10]:

$$dx / dt = k_{p11} [M_1^*] (1 + qx) \quad (23)$$

$$q = \frac{P(1-x_f) - 1}{x_f} \quad (24)$$

式中, P 为聚合物相与单体相自由基浓度比, 在两相反应段基本不变, x_f 为单体相消失

时的临界转化率, 在 75% 左右^[10].

式(22)经(23)作变量替换, 整理可得:

$$\frac{dB}{M_T dx} = (2/r_1) K P f_3 x / (1 + qx) \quad (25)$$

由平均支化度定义有:

$$\bar{\lambda} = \frac{B}{xm_0 M_T} \quad (26)$$

式中, m_0 为 VC 分子量.

对(25)式进行数值积分求得一定转化率下 B/M_T 值, 把它代入(26)式即可求得此转化率下的 $\bar{\lambda}$.

2.2 指数 c 的数值解法

由以上分析可知, 在测得试样 GPC 谱图后, $\bar{\lambda}$ 和 $\bar{M}_w$ 的计算依赖于支化度分布(为方便数学表达, 以字母 z 表示)和指数 c 的函数, 可表述为:

$$\bar{\lambda} = g(z, c) \quad (27)$$

$$\bar{M}_w = f(z, c) \quad (28)$$

另一方面, 已知 $\bar{\lambda}$ 即可由支化度模型求得 K 值, 可表述为:

$$K = G(\bar{\lambda}) = G(g(z, c)) \quad (29)$$

已知 K 值可由分子量模型求得 $\bar{M}_w$ ^[12], 可表述为:

$$\bar{M}_w = F(K) \quad (30)$$

于是, 可设置目标函数 $OBJ = \sum_{i=1}^N (\bar{M}_{w,i} - \bar{M}_{w,i})^2$ (N 为样品总数). 测得样品的 GPC 谱图后, 结合式(27)~(30)以 z, c 为自变量优化目标函数即可求得 z, c 值. 具体方法如左上框图.

3 实验

3.1 样品合成

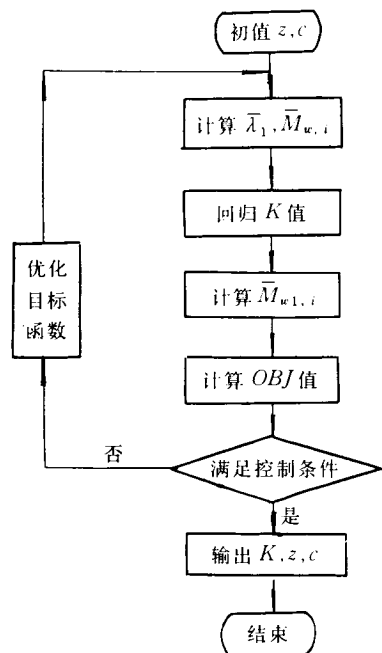
氯乙烯悬浮共聚在 200ml 旋转封管中进行, 聚合温度为 45℃, 定期取样, 用重量法求取转化率. 基本配方为: VC 40g; DAP 0.78mg; 过氧化二碳酸二环己酯(引发剂)0.12g; 分散剂(65SH50)0.12g; 水 80g.

3.2 特性粘度

在 25℃ 下, 以四氢呋喃为溶剂, 用乌氏粘度计以外推法测得. 所有溶液均经 3 号沙芯漏斗过滤; 溶剂流出时间 > 100s.

3.3 GPC 测试

选用 Waters ALC/150C 凝胶色谱仪. 色谱柱: μ l-styragel 10⁵, 10⁴, 10³nm. 流速为 1 ml/min, 进样量为 250 μ l, 测试温度为 25℃. 所有样品均在 80℃ 下溶解 1h.



3.4 GPC 校准曲线

用 GPC 普适校准曲线测聚合物分子量时，其误差一般在 10% 左右，这将引起较大的支化度误差。为减少实验误差，本文采用已知分子量的 PVC 均聚物，作宽分布校正求得校准曲线^[11]。

4 所需参数

$$x_f=0.785, P=22.85^{[10]}, r_1=1.409^{[12]}$$

5 结果讨论

由表 1 可知 BM 分布对平均分子量及分子量分布的影响不大，但对平均支化度的影响很大，采用式 (11)，(12) 时所得平均支化度要低得多。

Tab.1 The effects of the distribution of branch points on the results of charaterization

$z=1^*, c=0.6$						$z=0^*, c=0.6$					
No	$M_n \times 10^{-4}$	$M_i \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	d	$\lambda \times 10^6$	$M_n \times 10^{-4}$	$M_i \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	d	$\lambda \times 10^6$	
1	6.178	1.918	2.257	3.65	2.250	6.276	1.910	2.235	3.56	5.250	
2	6.371	2.453	2.959	4.41	2.720	6.821	2.443	2.931	4.30	5.750	
3	7.012	2.410	2.876	4.10	2.156	7.127	2.398	2.846	3.99	4.875	
4	7.223	2.578	3.099	4.29	2.849	7.352	2.566	3.056	4.17	5.750	
5	7.224	2.661	3.229	4.47	2.795	7.352	2.649	3.198	4.35	5.680	
6	7.396	2.748	3.327	4.50	3.305	7.523	2.733	3.295	4.38	6.000	

* $z=1$ refers to the BM distribution of (11) & (12) equations $z=0$ refers to the BM distribution of(8) equation

由表 2 可知指数 c 对平均分子量及分子量分布的影响不大，但对平均支化度的影响很大， c 值增大，平均支化度减小。

Tab.2 The effects of the index c on the results of charaterization

$z=1, c=0.6$						$z=1, c=0.8$					
No	$M_n \times 10^{-4}$	$M_i \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	d	$\lambda \times 10^6$	$M_n \times 10^{-4}$	$M_i \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	d	$\lambda \times 10^6$	
1	6.178	1.918	2.257	3.65	2.250	6.160	1.930	2.290	3.72	1.060	
2	6.371	2.453	2.959	4.41	2.720	6.680	2.472	3.011	4.51	1.247	
3	7.012	2.410	2.876	4.10	2.156	6.990	2.426	2.921	4.18	0.997	
4	7.223	2.578	3.099	4.29	2.849	7.193	2.600	3.155	4.39	1.318	
5	7.224	2.661	3.229	4.47	2.795	7.194	2.681	3.286	4.57	1.263	
6	7.396	2.748	3.327	4.50	3.305	7.351	2.767	3.386	4.61	1.362	

优化目标函数则当 BM 分布为式(8)($z=0$)时， c 在 0.5 ~ 0.8 之间无解；当支化点分布为式(11)，(12)($z=1$)时， $c=0.72$ ， $K=0.0576$ 。因此，聚合产物中确含有线形聚合物，式(11)，(12)的 BM 分布模式更为合理。图 1 中，实线为 $K=0.0576$ 时由模型求得

的理论预测值，点为 $c=0.72, z=1$ 时由 GPC 测得的实验值。由图可见，此时两者吻合得很好。

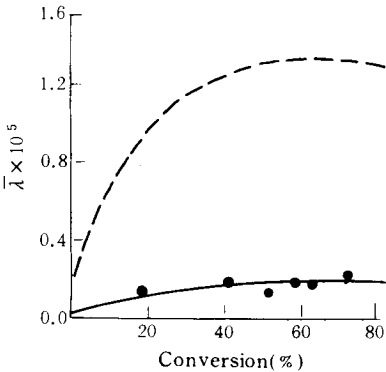


Fig.1 The comparison between the model and experimental density of branch

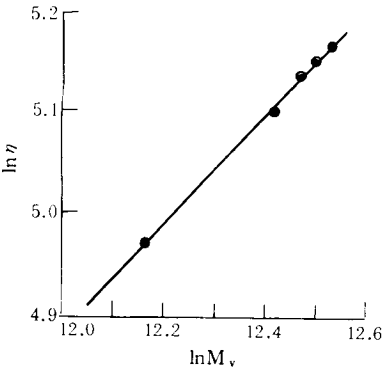


Fig.2 The correlation between the viscosity average molecular weight and inherent viscosity
 $\eta=0.2357(M_v)^{0.5274}$

由 K 的定义可知当悬挂双键与二烯单体双键等活性时 $K=0.5$ ，图 1 中虚线模拟了此时平均支化度随转化率的变化。由图可见， K 值下降，平均支化度显著下降，且随转化率的变化亦随之平缓。

由结果可知，悬挂双键的表现活性下降约一个数量级，由于所用 DAP 量极少，环化及分子内交联不可能引起这样大的变化，因此可认为这是由交联反应为高分子自由基与高分子链上的悬挂双键的反应，受扩散控制而引起的。这与 VC 本体聚合动力学的研究结果认为聚合物相中双基终止为扩散控制是一致的^[10]。

由表 3 可知，不进行支化校正对数均分子量的影响不大，但对粘均和重均分子量，分子量分布有较大的负偏差。

关联特性粘数和求得的粘均分子量，结果如图 2 所示。可见，仍可用 Mark-Houwink 方程进行关联，其 α 值比线形 PVC 低得多，这是由于所用样品分子量范围较窄的缘故，前人有类似的结论^[18]。

Tab.3 The comparison between the results after and before corrected regarding to branch

No	$z=1, c=0.72$						Before corrected			
	$M_n \times 10^{-4}$	$M_t \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	d	$\lambda \times 10^{-6}$	$br\%$ *	$M_n \times 10^{-4}$	$M_t \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	d
1	6.165	1.925	2.278	3.69	1.384	26.7	6.128	1.684	1.923	3.14
2	6.688	2.465	2.990	4.47	1.648	32.2	6.637	2.075	2.411	3.63
3	6.996	2.420	2.903	4.15	1.312	28.6	6.952	2.078	2.398	3.45
4	7.202	2.592	3.133	4.35	1.731	36.5	7.140	2.173	2.517	3.53
5	7.202	2.672	3.262	4.53	1.672	33.9	7.143	2.230	2.602	3.64
6	7.361	2.758	3.63	4.57	1.995	34.9	7.295	2.284	2.661	3.65
Average errors %							-0.7	-15.3	-19.8	18.2

* Percentage of the branched macromolecules

参 考 文 献

- [1] Kurata M, Abe M, Iwama M, *et al.* *J Polym*, 1970, **6**: 729
- [2] Malihi R C, Koehler M E, Provder T, *et al.* *ACS Symposium* 1984, **245**: 281
- [3] Zimm B H, Stockmayer W H. *J Chem Phys*, 1949, **17**: 1301
- [4] Zimm B H, Kilb R W. *J Polym Sci*, 1959, **37**: 19
- [5] Kurata K, Fukatsu M. *J Chem Phys*, 1964, **41**: 2943
- [6] Bohdanecky M. *Macromolecules*, 1977, **11**: 971
- [7] Grubisic Z, Rempp P, Benoit M. *J Polym Sci*, 1952, **8**: 477
- [8] Thurmond C D, Zimm B H. *J Polym Sci*, 1952, **8**: 477
- [9] Ambler M R, Mate R D, Purdon J R. *J Polym Sci Chem*, 1974, **12**: 1759
- [10] Abdel-Alim A H, Hamielec A E. *J Appl Polym Sci*, 1972, **16**: 783
- [11] Schroeder U K O, Ebert K H. *Makromol Chem*, 1987, **188**: 1415
- [12] Luo Y, Pan Z, Weng Z, *et al.* *J Appl Polym Sci*, in press
- [13] 虞志光, 高聚物分子量及其分布的测定, 上海: 上海科学技术出版社, 1984

THE CHARACTERIZATION OF VINYL CHLORIDE – DIALLYLPHTHALATE COPOLYMER, MODEL OF BRANCH DEGREE AND THE ACTIVITY OF PENDANT DOUBLE BOND BEFORE GEL POINT

LUO Yingwu, WENG Zhixue, HUANG Zhiming, PAN Zuren

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract A new model of branch point distribution of copolymer regarding molecular weight was postulated from the speciality of monovinyl-divinyl radical copolymerization. The effects of the model of branch point distribution and the index c in the relation $[\eta]_{0,b}/[\eta]_{0,1}=g_0^c$ on the structure characterization of polymer with long-chain branches was discussed with the GPC-intrinsic viscosity method. A model of average branch density of copolymer before gel point was derived from vinyl chloride-divinyl suspension polymerization. The results of experiment were fitted with the models of average branch density and molecular weight before gel point, and it was found that the models fitted very well with the results of experiment with the new model of branch point distribution and $c=0.72$. It was concluded that the pendant double bond reactivity reduced by an order, and the crosslinking reaction was controlled by diffusion. At last, the correlation of intrinsic viscosity with viscosity average molecular weight was formulated well with $[\eta]=0.2357M_v^{0.527}$.

Key words Branched polymer, Vinyl chloride, Divinyl monomer, Model of branch extent, Pendant double bond