

·研究简报·

等规聚苯乙烯的分子量分级*

陈尔强 卜海山

许胜勇

(复旦大学材料科学系, 上海, 邮政编码: 200433)

(中国科学院北京电子显微镜实验室, 北京, 邮政编码: 100080)

关键词 等规聚苯乙烯、分子量分级、相平衡、GPC

用配位聚合法得到的高规格度的等规聚苯乙烯(i-PS), 一般具有较宽的分子量分布. 对其进行分子量分级是比较难的, 迄今已有不少这方面的报道, 其中包括采用热力学的方法^[1-4], 以及采用分子量降解的方法^[5-7]. 为了获得分子量分布较窄的 i-PS 样品来研究单链单晶, 我们也进行了 i-PS 的分级研究. 我们选用了一种新的溶剂/不良溶剂体系对 i-PS 进行了基于相平衡的分级, 并实现了 i-PS 的 GPC 半制备分级.

试样与试剂: i-PS 由美国 Scientific Polymer Products Inc. 提供, 等规度高于90%. 邻苯二甲酸二甲酯(DMP), 环己醇(CHA)为分析纯, 未经进一步处理. 四氢呋喃(THF)为分析纯, 用前经氢氧化钠(NaOH)干燥, 蒸馏.

基于相平衡的分级: 取一定量的 i-PS 放入 DMP 中溶胀过夜, 加热至190℃溶解, 氮气保护. 浓度约为 10^{-3} g/ml, 过滤至1000ml 梨形瓶中. 在 i-PS 溶液中加入适量的 CHA, 混合均匀, 然后在冰水浴中搅拌至0℃, 长时间静置, 直至析出上下两相. 取出下层浓相液, 测定其分子量及分子量分布. 在浓相液中加入一定比例的 DMP 和 CHA, 升温搅拌至体系澄清, 然后再冷至0℃, 静置分相, 取出浓相液. 继续重复上述过程, 直至分子量及分子量分布基本没有改善. 实验中调节 DMP 和 CHA 的量, 保证浓相的体积 V_{p1} 远小于稀相的体积 V_{p2} . 实验流程如图1所示. P1-1, P1-2代表下层浓相, P2-1, P2-2代表上层稀相.

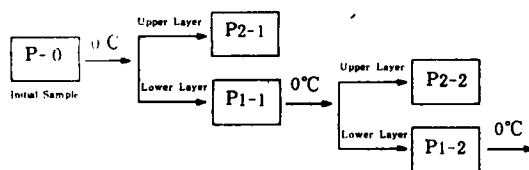


Fig. 1 Schematic representation of fractionation procedure of i-PS/DMP/CHA system

分子量及分子量分布用岛津 LC-3A 凝胶渗透色谱仪(GPC)测定; 用阴离子聚合的聚苯乙烯(α -PS)为标样, 建立分子量标准曲线.

GPC 半制备分级: 取少量 i-PS, 加入体积比1:1的 DMP 和 CHA 混合溶剂, 浓度约

* 1992年5月25日收到; 国家自然科学基金及“国家基础性重大关键项目——高分子凝聚态基本物理问题研究”资助

为 10^{-2} g/ml. 用氮气鼓泡保护. 在0.5小时内用油浴慢慢升温至 150°C , 恒温3小时, 然后再升温至 180°C , 回流1.5小时, 使溶液呈澄清透明. 取下油浴, 在空气中冷却至 60°C 左右, 加入适量的 THF, 然后加热回流0.25小时, 得到浓度约为 2×10^{-3} g/ml 的溶液.

用岛津 LC-3A 凝胶色谱仪进行 i-PS 的半制备分级, 淋出液为 THF. 在淋出谱线的不同淋出体积区间收集淋出液作为不同的级分, 重复收集数十次.

用 GPC 标定未分级及分级所得各级分 i-PS 的分子量及分子量分布.

表1所列的实验结果表明, i-PS/DMP/CHA 体系具有一定的分级效果. DMP 是 i-PS 的良溶剂, CHA 是不良溶剂. DMP/CHA 混合体系具有上临界互溶温度. 在 0°C 时, 一定比例的 DMP/CHA 混合液可分成上下两相, 下层中 DMP 的含量较高, 上层中 CHA 的含量较高, 因此下层相对 i-PS 的溶解能力较强, 其中溶解的高分子量的 i-PS 就较多. 但是由于 i-PS 是结晶性的聚合物, 它的溶液是一个亚稳体系, 有结晶倾向, 较低分子量的 i-PS 和较高分子量的 i-PS 一起结晶, 这将影响分级效果.

Tab. 1 Molecular weights and molecular weight distributions of the fractions obtained by i-PS/DMP/CHA system

Samples	P-0	P1-1	P1-2	P1-3	P1-4
$M_n \times 10^{-4}$	19.7	22.4	27.1	31.4	26.7
dw	3.52	3.29	3.23	2.38	3.07

原始溶液 P-0 在 0°C 静置, 可分成上下透明的两相 P1-1 和 P2-1. 当 P1-1 加入适量的 DMP 和 CHA 继续分相时, 得到的 P1-2 中含有少量的絮状物, 这些絮状物在水浴中加热搅拌可溶解. 但由 P1-2 得到的 P1-3 中, 则出现大量的絮状物, 须加热至 120°C 以上才能溶解. Keller 等人的研究^[8]发现, i-PS 在低于 20°C , 浓度高于1%时, 很容易形成凝胶结晶, 且浓度越大, 分子量越大, 凝胶结晶形成越快. P1-3 中絮状物的溶解过程表明存在 i-PS 的凝胶结晶. 而 P1-3 加热溶解后进一步得到的 P1-4, 分子量分布变宽, 这可能是 P1-3 在溶解过程中温度较高, 引起了分子量的降解所致.

GPC 半制备分级结果

表2所列为 GPC 半制备分级的结果. 从表中可见各 i-PS 级分的分子量分布较窄, 分级效果比较理想.

Tab. 2 Molecular weights and molecular weight distributions of the fractions obtained by semi-preparative GPC

Samples	Crude	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
$M_n \times 10^{-4}$	22.9	437.2	265.0	133.7	76.4	38.8
dw	6.17	1.08	1.13	1.25	1.19	1.17

研究表明, i-PS 是一种很难溶解的聚合物. 一般的溶剂如苯、甲苯等, 对高分子量高等规度 i-PS 的溶解能力不强, 而选用高沸点的良溶剂如 DMP 在较高的温度溶解 i-PS, 或用熔融淬冷的方法来溶解, 这又很难避免 i-PS 的分子量降解. 在分级实验中, 我们发现体积比1:1的 DMP 和 CHA 的混合溶剂在 $150-180^{\circ}\text{C}$ 能很好地溶解 i-PS, 且能有效地扼止其分子量降解. 这使我们能通过分级获得分子量足够高的窄分布的 i-PS 级分, 用来进行单分子链单晶的研究. 图2所示是 DMP/CHA 混合溶剂溶解及用熔融淬冷方法溶解得到的 i-PS 溶液的 GPC 谱线. 目前尚不清楚 DMP/CHA 混合溶剂能避免 i-PS 分子量降解的

原因,有可能CHA在180℃沸腾回流,氮气鼓泡扰动了溶液,避免了局部过热;还有可能CHA起到了抗氧剂的作用。

由图2可见原始试样的GPC分析得到一个宽的淋出谱线,对应了它的分子量分布,收集较窄淋出区间的淋出液,就可以得到一定分子量的窄分布的级分.表2所列是GPC分级所得各级分的分子量及分子量分布系数.就分级效果而言,利用GPC的体积排除效应对i-PS进行分级,所得样品的分子量分布的结果是最好的。

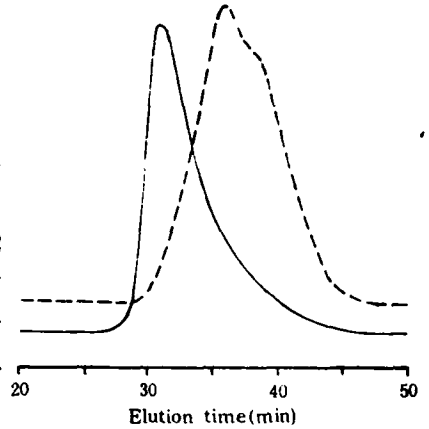


Fig. 2 Gel permeation molecular weight distribution curves of i-PS. line, soluted by DMP/CHA; dash line, soluted after melting and quenching

致谢 实验工作中得到陈维孝、董西侠、宗蓉美、庞嫵婉等老师的帮助,谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Braun, D., Fischer, W., *Makromol. Chem.*, **1965**,85,155
- [2] Tsvetkov, V. N., Boitsova, N. N., *Vysokmolekul Soedin*, **1963**,5,1263
- [3] Nakajima, A., Hamada, F., Shimzu, T., *Makromol. Chem.*, **1966**,90,229
- [4] Utiyama, H., *J. Phys. Chem.*, **1968**,69,4138
- [5] Lemstra, D. J., Postma, J., Challa, G., *Polymer*, **1974**,15,757
- [6] Bassett, D. C., Vaughan, A. S., *Polymer*, **1985**,26,717
- [7] Tanzawa, Y., Miyaji, H., *Polymer*, **1988**,29,905
- [8] Girolamo, M., Keller, A., Miyasaka, K., Overbergh, N., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1976**,14,39

FRACTIONATION OF ISOTACTIC POLYSTYRENE

CHEN Erqiang, BU Haishan

(Department of Material Science, Fudan University, Shanghai, Post code: 200433)

XU Shengyong

(Beijing Laboratory of Electron Microscopy, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080)

ABSTRACT

Fractionation of isotactic polystyrene based on phase equilibrium was proformed by using o-dimethylphthalate (DMP) as a solvent and cyclohexanol (CHA) as a nonsolvent. Fractionation with semi-preparative GPC was also proformed. The effect of fractionation based on phase equilibrium is limited, but the result obtained from semi-preparative GPC is quite well.

Key words Isotactic polystyrene, Fractionation, Phase equilibrium, GPC