

聚环硫氯丙烷 Mark-Houwink 方程参数的测定*

李维实 张富尧 沈之荃** 张一烽

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 提出了利用多个宽分布聚合物试样的 $[\eta]$ 和 GPC 谱图在计算机上运用五点搜索法寻找 $[\eta]$ 的最小偏差的程序来解得聚合物的 Mark-Houwink 方程参数的新方法. 并应用此法确定了聚环硫氯丙烷在四氢呋喃溶液中 30℃ 下的 Mark-Houwink 方程参数为: $\alpha = 0.771$, $K = 0.592 \times 10^{-4}$. 经 $[\eta]$ 的误差分析及 VPO 证实, 得到的 K 、 α 值是可靠的, 用于计算 $[\eta]$ 及分子量时, 相对误差均在 6% 之内.

关键词 Mark-Houwink 方程参数, 聚环硫氯丙烷, 凝胶渗透色谱法

聚环硫氯丙烷 [Poly(chloromethyl thiirane), PCMT] 的重复单元为 $\text{—CH}_2\text{CHS—}$, 常



用于制备具有特殊性能的螯合树脂, 而且还可能被开发成为耐燃、耐油、耐溶剂等性能的新型材料^[1]. 但是, PCMT 的 Mark-Houwink 方程参数未知, 不能用 GPC 分析或粘度法获得其分子量及其分布, 给研究工作带来困难. 对于未知 K 、 α 的聚合物, 经典的方法^[2]是先将其分级, 而后再测定, 手续繁琐, 分析时间长, 而且每个级分并不能保证理想的窄分布, 宽度也不能保证一致, 误差较大. 1967 年, Benoit^[3]首先提出了利用 GPC 谱图和 $[\eta]$ 来确定 K 、 α 参数的理论基础. 在这基础上, Weiss 等^[4]提出了利用两个宽分布试样来确定 K 、 α 的方法, 即所谓的两点法. 王克强^[5]、严伟德^[6]采用三点法提高了测定的精度. 但是这些方法终究使用的样品数量太少了, 样品测定的误差对结果影响较大. 本文提出了利用多个 (>5) 宽分布样品, 在计算机上采用五点搜索法来测定 PCMT 的 Mark-Houwink 方程参数的方法. 经 $[\eta]$ 的误差分析 VPO 证实, 用此法获得的 K 、 α 是可靠的, 用于计算分子量时, 误差在 6% 之下.

1 基本原理

对于一个多分散性的聚合物试样, 近似地可以认为由 N 个分散级分组成, 其特性粘度可表示为:

$$[\eta] = \sum_{i=1}^N w_i [\eta]_i \quad (1)$$

* 1995-08-08 收稿, 1996-05-22 修稿; 国家自然科学基金和高等学校博士点专项科研基金和浙江省科委资助项目; ** 通讯联系人

其中 W_i 是 i 级分所占的重量百分数, $[\eta]_i$ 是 i 级分的特性粘度.

根据 Benoit 普适校正原理, 高聚物各级分以其流体力学体积 J_i :

$$J_i = [\eta]_i M_i \quad (2)$$

的大小而在 GPC 谱柱上得以分离. 它与保留体积 V_i 有如下关系:

$$\lg J_i = D_0 + D_1 V_i + D_2 V_i^2 + D_3 V_i^3 \quad (3)$$

其中 D_0, D_1, D_2, D_3 为 GPC 谱柱用 PS(聚苯乙烯)标样标定的普适校正曲线的系数.

按照 Mark-Houwink 方程, 各级分的 $[\eta]_i$ 和分子量 M_i 有关系

$$[\eta]_i = K \cdot M_i^\alpha$$

式中 K, α 为 Mark-Houwink 方程参数.

由(1)、(2)、(4)三式可得:

$$[\eta] = K^{\frac{1}{1+\alpha}} \cdot \sum_{i=1}^N W J_i^{\alpha/(1+\alpha)} \quad (5)$$

式(5)给出了每一个试样的 K - α 关系, 给出一个 α 值, 可以计算得到一个满足试样的 $[\eta]$ 和 GPC 实验数据的 K 值, 即

$$K = \left[\frac{[\eta]}{\sum_{i=1}^N W J_i^{\alpha/(1+\alpha)}} \right]^{1+\alpha} \quad (6)$$

以 K 值对 α 值作图, M 个试样有 M 条 K - α 曲线, 忽略各级分间分布的交叠和 GPC 的扩展效应, 它们应相交于一点. 实际情况是相交在一个区域里, 见图 1, 从而产生的问题是如何取 K, α 值的最佳值.

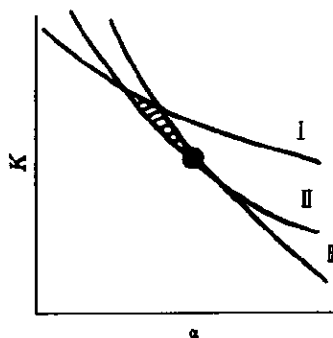


Fig. 1 Correlation of K with α

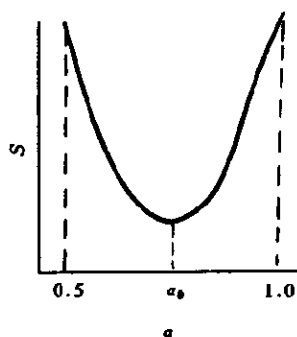


Fig. 2 Correlation of S with α

为此, 取误差函数

$$S = \sum_{j=1}^M ([\eta]_{d_j} - [\eta]_{G_j})^2 \quad (7)$$

为目标含数. 式中 $[\eta]_{d_j}, [\eta]_{G_j}$ 分别为样品 j 实测的特性粘度和按式(5)计算得到的 GPC 特性粘度, 则使 S 取最小值时 K, α 值即为此聚合物在测试条件下的 Mark-Houwink 方程参数.

把式(5)代入式(7),得

$$S = \sum_{j=1}^M ([\eta]_{d_j} - K^{\frac{1}{1+\alpha}} \sum_{i=1}^N w_{ij} J_{ij}^{\frac{\alpha}{1+\alpha}})^2$$

从式(8)可以看出, S 为 α 、 K 的函数. 但 α 、 K 并不是互相独立的变量, 无法由 $\frac{\partial S}{\partial \alpha} = 0$, $\frac{\partial S}{\partial K} = 0$ 联立求解. 为此, 我们提出了五点搜索法来求解. 方法叙述如下:

一般聚合物在良溶剂中的 α 值的取值范围在 0.5~1 之间. 在此范围内, 取一 α 值, 通过式子 $\frac{\partial S}{\partial K} = 0$, 即

$$K = \left[\frac{\sum_{j=1}^M ([\eta]_{d_j} \cdot \sum_{i=1}^N w_{ij} J_{ij}^{\alpha/1+\alpha})}{\sum_{j=1}^M (\sum_{i=1}^N w_{ij} J_{ij}^{\alpha/1+\alpha})^2} \right]^{1+\alpha} \quad (9)$$

计算出在此 α 值条件下使 S 取极小值时的 K 值, 然后将 α 、 K 值代入式(8)可得到此时 S 的极小值. 若以 S 对 α 对图, 得到形如图 2 所示的曲线关系. 曲线的最低点所对应的 α_0 、 K_0 即为所要求的解. 为了求得这一点, 我们设计了五点搜索法. 先取两端点值 $\alpha_1 = 0.5$,

$\alpha_2 = 1.0$ 和中点值 $\alpha_3 = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}$, 计算出 S_1 、 S_2 、 S_3 , 比较三者的大小, 出现图 3 所示的四种情况. 对于图 3 中 a、b 所示的情况, 可以立即判断出 α_0 所在的区间, 舍弃 S 最大值(a 为 α_1 , b 为 α_2), 再取留下区间的中点值 α_4 , 重复上述步骤, 直至出现图 3 中 c 或 d 所示的情况为止. 若 S_3 最小, 即出现图 3 中 c 或 d 所示的情况, 无法判断 α_0 所在的区间, 再取其 $\frac{1}{4}$ 点 $\alpha_4 = \frac{\alpha_1 + \alpha_3}{2}$ 和 $\frac{3}{4}$ 点 $\alpha_5 = \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2}$, 算出 S_4 和 S_5 . 比较 S_3 、 S_4 、 S_5 三者大小. 若 S_4 最小, 如图 4 中 a 所示, 则表明 α_0 必落在 α_1 至 α_3 区间之内, 舍去 α_2 和 α_5 点. 若 S_5 最小, 见图 4 中 b 所示, 表明 α_0 必落在 α_2 至 α_3 之间, 舍去 α_1 和 α_4 . 若仍为 S_3 最小, 表明 α_0 必落在 α_4 至 α_5 的区间内, 舍去 α_1 和 α_2 , 如图 4 中 c 所示. 再取保留区间的 $1/4$ 点和 $3/4$ 点, 重复上述步骤. 这样, 真值 α_0 所在区间的宽度逐渐缩小, 直至区间宽度小于所要求的精度. 此时, 区间的中点值即为 α_0 , 和其所对应的 K_0 , 即为聚合物的 Mark-Houwink 方程常数.

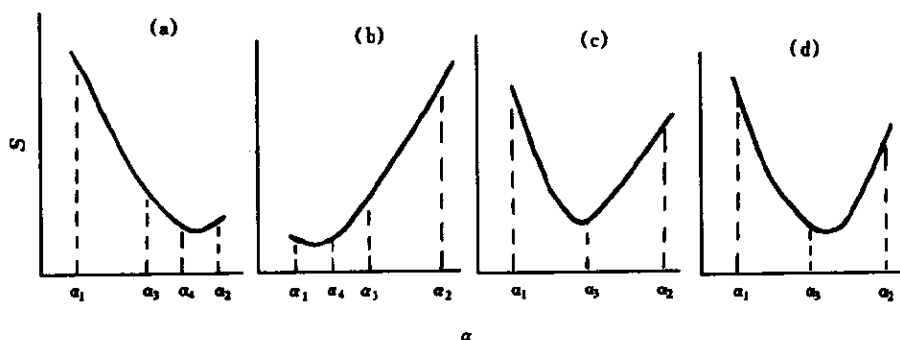
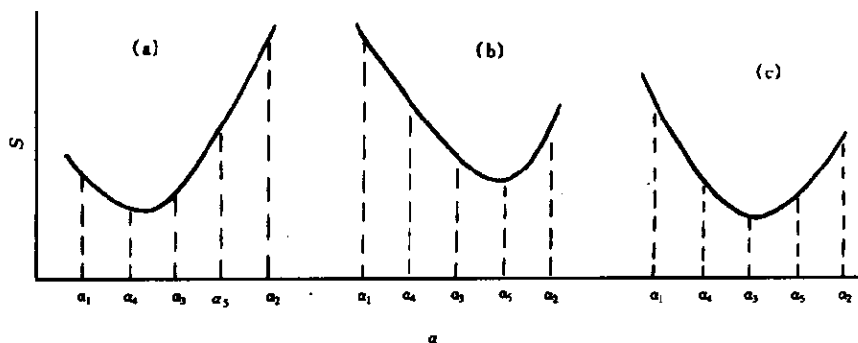


Fig. 3 Comparison among S_1 , S_2 and S_3

Fig. 4 Comparison among S_3 , S_4 and S_5

2 实验

2.1 特性粘数 $[\eta]$ 的测定

在 $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$, 以四氢呋喃为溶剂在乌氏粘度计上采用五点稀释法测定.

2.2 GPC 测定

在 WATERS 150 GPC 谱仪在使用 μ -Styragel 10^4 、 10^3 、 50.0 nm 系列柱子在 30°C 下以四氢呋喃为溶剂测定. 用 WATERS 公司提供的 PS 标样建立该柱系的普适校正曲线为:

$$\lg J = D_0 + D_1 V + D_2 V^2 + D_3 V^3$$

$D_0 = 93.853848$, $D_1 = -13.431837$, $D_2 = 0.6945699$, $D_3 = -1.23502 \times 10^{-2}$, 标准偏差 = 7.76908×10^{-2} , 相关系数 = 0.998695.

2.3 编制计算程序

依照上述的理论, 我们用 FORTRAN 语言编制了一套解题程序, 程序的流程图见图 5.

D_0 、 D_1 、 D_2 、 D_3 为 GPC 柱子普适校正曲线的四个系数, α_{tol} 、 K_{tol} 为 α 、 K 的精度要求, 一般取值分别为 1×10^{-4} 和 1×10^{-7} . $[\eta]$ 、 N_0 、 A_i 、 V_i 、 W_i 、 J_i 分别为试样的特性粘数, GPC 谱图的切片数, 每一切片面积、保留体积、重量百分数以及流体力学体积.

2.4 VPO 测定

在西德产的 Knauer VPO 仪上测定, 测试温度为 37°C , 氯仿为溶剂. 试样先配制成 0.5% (质量百分比) 浓度的溶液, 而后稀释成 1/4、1/2、3/4 各浓度的溶液.

3 结果与讨论

我们选取了七个分子量不同的宽分布 PCMT 作为试样, 测得其 $[\eta]$ 值分别为 0.257、0.201、0.155、0.121、0.098、0.073、0.040 dl/g. 同时, 在 GPC 谱仪上得到其 GPC 谱图, 将每个谱图切成 N 片, 每片代表一个级分. 施良和^[7]认为, $N > 19$ 时, 由 GPC 谱图计算各种

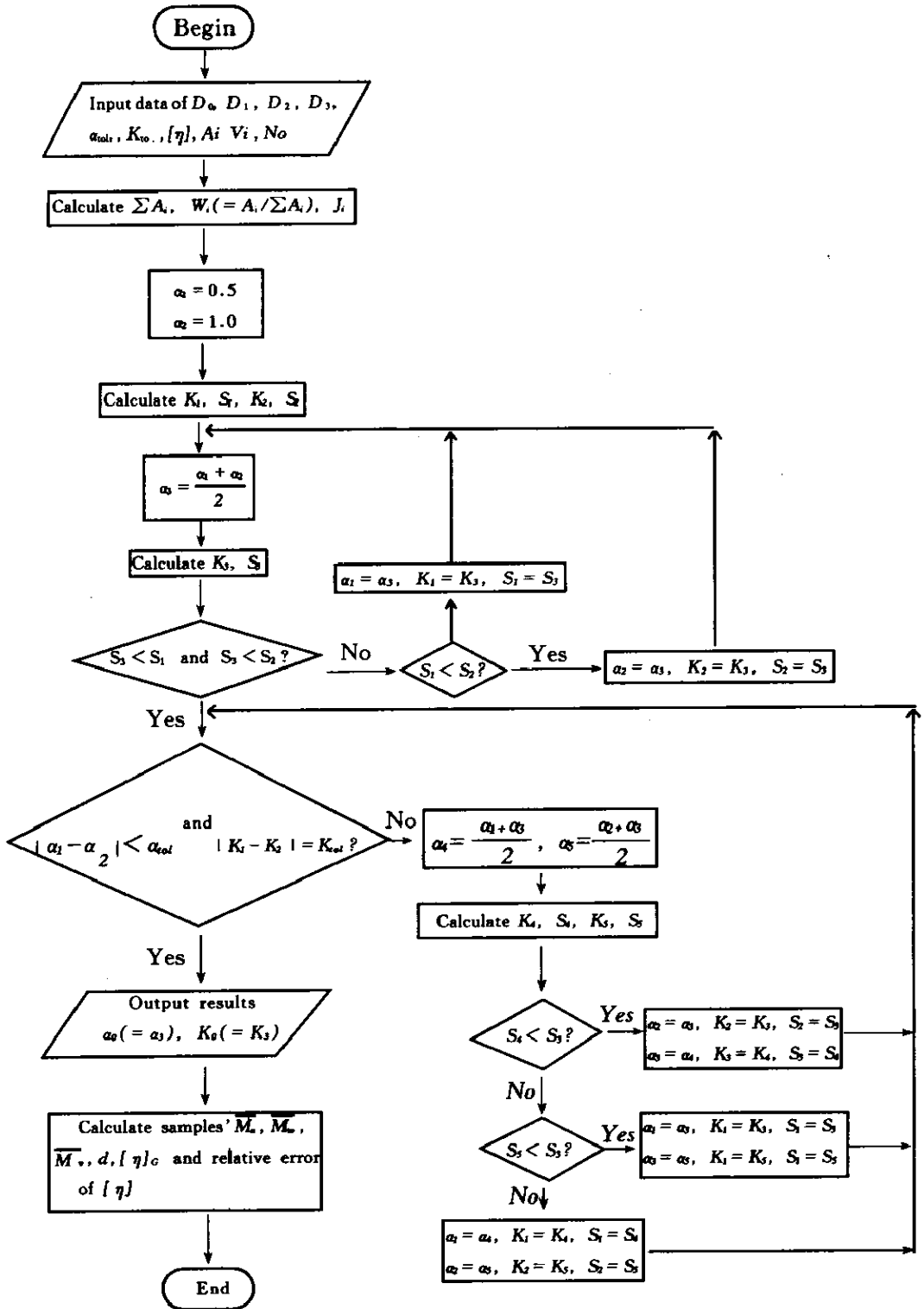


Fig.5 Program flow diagram

均值分子量的误差 $< 2\%$, $N > 54$ 时误差 $< 0.3\%$. 我们根据实际情况, 取切数 30~60.

将这些数据输入计算机, 应用上述程序进行处理. 程序运行过程中 α 、 K 及 S 值的变化如表 1 所示. 可以看出, 程序的计算次序同设想的一致. 把表 1 中的数据以

Table 1 The variations of α , K and S

α	$K (\times 10^{-4})$	$S (\times 10^{-4})$
0.5	10.781	9.7208
1.0	0.049310	3.8603
0.75	0.74483	1.7566
0.625	2.8547	3.4616
0.875	0.19236	2.2627
0.6875	1.4604	2.2272
0.8125	0.37892	1.8214
0.71875	1.0433	1.9127
0.78125	0.53141	1.7333
...	...	...
0.77142	0.59097	1.7277
0.77127	0.59194	1.7277
0.77133	0.59155	1.7277

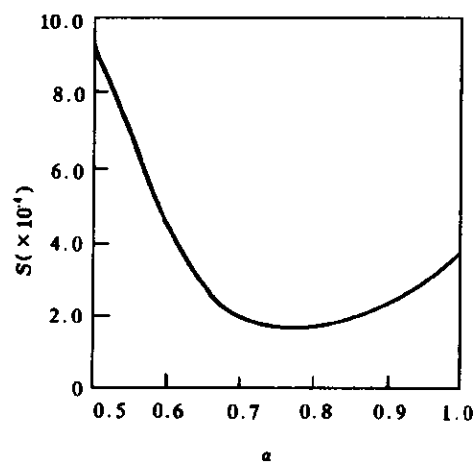


Fig. 6 S vs. α relationship

S 对 α 作图, 得到图 6 所示的曲线, 可以看出, 这个方法是绝对收敛的, 而且收敛的速度快, 基本上循环迭代次数 n 同精度 α_{tol} 之间有如下关系:

$$0.5^{n-1} < \alpha_{\text{tol}} < 0.5^n$$

在本实验中, $n = 14$ 已满足了精度的要求.

程序经运行后, 报告出最终的结果: $\alpha_0 = 0.771$, $K_0 = 0.592 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$, 即为 PCMT 在 THF 溶液中 30°C 下的 Mark-Houwink 方程参数. 同时, 也计算出这七个样品的各种均值分子量及其分布, 以及进行了 $[\eta]$ 的误差分析, 结果列于表 2. 从表 2 的误差分析可以看出, 用此法得到 K 、 α 值的误差在 5% 之内, 说明得到的 K 、 α 值是可靠的.

Table 2 Molecular weights and distributions of PCMT samples

No	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$\bar{M}_z \times 10^{-4}$	d	$[\eta]_d (\text{dl/g})$	$[\eta]_c (\text{dl/g})$	$\Delta\delta^a$
1	1.36	5.42	5.02	3.98	0.257	0.250	2.8
2	1.26	4.42	4.03	3.51	0.201	0.211	4.9
3	1.21	2.91	2.71	2.40	0.155	0.155	0.1
4	0.42	2.19	1.88	5.21	0.121	0.117	3.8
5	0.167	1.81	1.55	10.81	0.098	0.101	2.9
6	0.174	1.29	1.04	7.44	0.073	0.074	1.4
7	0.088	0.674	0.454	7.67	0.040	0.039	1.9

$$a. \Delta\delta = \frac{|[\eta]_c - [\eta]_d|}{[\eta]_c} \times 100\%$$

为了进一步证实 K 、 α 的可靠性,我们又随意地取了 6 个未知分子量的 PCMT 样品由 VPO 测定其绝对数均分子量 $\bar{M}_{nv}$,再用得到的 K 、 α 值进行 GPC 分析,得到 GPC 谱夜测定的 $\bar{M}_{nG}$,比较两者,发现其误差均小于 6%,见表 3 所示.这进一步证实了用此法得到的 PCMT 的 K 、 α 值是可靠的.

Table 3 Confirmation of reliabilities of K and α

No	1	2	3	4	5	6
$\bar{M}_{nv} \times 10^{-4}$	1.60	1.43	1.12	1.09	0.92	0.83
$\bar{M}_{nG} \times 10^{-4}$	1.69	1.40	1.18	1.05	0.91	0.85
$\Delta\delta$ (%)	5.6	-2.1	5.4	-3.7	-1.1	2.4

$$a. \Delta\delta = \frac{\bar{M}_{nG} - \bar{M}_{nv}}{\bar{M}_{nv}} \times 100\%$$

REFERENCES

- 1 Shen Zhiquan, Sun Weilin, et al. Chin Sci Bull, 1994, 39(8), 717~719
- 2 Brandrup J, Immergur E H. Polymer Handbook, 3rd Ed. Wiley Inter-Science Publication, 1989, V II 1~46
- 3 Benoit M, Grubisic Z, et al. J Polymer Sci, 1967, B5:753~759
- 4 Weiss A R, Cohn-Ginsberg E. J Polymer Sci, 1969, B7:379~381
- 5 Wang Keqiang, Zhang Shiyu, et al. Petrochemical Technology, 1982, 11(4):247~255
- 6 Yan Weide, Chen Qifang, et al. China Plastics Industry, 1984, (4):53~56
- 7 Shi Lianghe. Ning Jiao Se Pu Fa, Science Press, Beijing: 1980, 205~256

DETERMINATION OF MARK-HOUWINK EQUATION CONSTANTS OF POLY(CHLOROMETHYL THIIRANE)

LI Weishi, ZHANG Fuyao, SHEN Zhiquan, ZHANG Yifeng

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

Abstract A new rapid method for the determination of Mark-Houwink equation constants from GPC and intrinsic viscosity data $[\eta]$ on a number of samples ($n > 5$) with a five-point hunting program was described. The Mark-Houwink equation constants of poly (Chloromethyl thiirane) in THF solution at 30°C, which are 0.771 (α) and 0.592×10^{-4} (K), were obtained by this method. The obtained K and α values were reliable and could be used for calculating the molecular weights of poly (chloromethyl thiirane) within the relative error of 6%, which was proved by $[\eta]$ error checking and VPO analysis.

Key words Mark-Houwink equation constants, Poly (chloromethyl thiirane), Gel permeation chromatography