

用凝胶色谱法在室温下测定聚对苯二甲酸丁二 醇酯(PBT)分子量和分子量分布的研究

桑明敏 闫冬梅

(北京市化工研究院,北京,邮政编码: 100084)

摘 要

通过溶度参数等有关理论进行计算、分析及实验验证,找到了邻氯苯酚/氯仿(1/3, ml/ml)可作为聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的溶剂和室温淋洗剂. 用自行制备的一系列分子量不同的PBT样品标定柱,建立了用凝胶色谱在室温下测定PBT分子量和分子量分布的方法,并得到了PBT和PS在邻氯苯酚/氯仿(1/3, ml/ml)体系中, 25.0°C的 $[\eta]-M$ 方程. 发现在此GPC体系中普适标定法可以适用.

关键词 聚对苯二甲酸丁二醇酯、凝胶色谱、分子量分布

聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)是70年代发展起来的一种新型热塑性工程塑料. 由于它原料来源丰富,又有突出的耐溶剂、耐热、耐老化性;优良的机械性能,电性能,良好的加工成型性,因而尽管它比其它工程塑料开发晚6—20年,却已成为现今世界五大工程塑料之一. 70年代末,PBT除作为工程塑料外,又作为新型高弹性纤维出现.

用凝胶色谱研究测定PBT的分子量及分子量分布的文献尚不多见. 用间甲酚为淋洗剂时^[1,2],由于它粘度较高须在100—135°C进行测定,很不方便. 另外,对于间甲酚是否适于作高温GPC淋洗剂也具有不同看法^[3-6]. Borman^[1]指出在间甲酚中需加入0.5%苯甲酸作稳定剂才能于100°C顺利进行凝胶色谱测定. 在室温下测定PBT的凝胶色谱有特别重要的意义. 因为大量未配备有高温恒温器的GPC仪可以适用. 但国内外文献上尚少见在室温下用GPC测得PBT分子量分布的报道. 1977年Slagowski^[7]曾用非常昂贵的六氟异丙醇为淋洗剂,在室温下取得了PBT的GPC图,但只是初步试探性工作,未进行柱的标定. 而且由于聚苯乙烯不溶于该淋洗剂中,故也未提供PBT表观分子量值.

由于PBT有良好的耐溶剂性,因此寻求室温下适当的溶剂、淋洗剂是非常困难的. 本工作用溶度参数等有关理论指导实验. 通过计算、分析及实验验证,找到了邻氯苯酚/氯仿(1/3, ml/ml)可作为溶剂和淋洗剂. 由于PBT标样国内外都无商品,本工作用分级沉淀法制备了一系列分子量不同的PBT样品,将每个级份分别进行了纯化,选取其中六个级份标定了 μ Styragel柱组. 同时用分子量范围更广的PS标样考察该柱组的分离范围,

标定曲线呈良好线性。

实 验 部 分

仪器: Waters 公司 244 型 GPC 仪, 色谱柱用三根 μ -Styragel 柱串联, 透过极限分别为 10^4 、 10^3 、 10^2 nm, 柱直径 7.8 毫米, 总长 90 厘米, 总塔板数为 1.3×10^4 , 检定器为 401 型示差折光检测器。

室温淋洗剂的确定: 高聚物与溶剂的溶度参数 δ 值越相近就越有利于二者的自发互溶。PBT 的溶度参数值采用: “摩尔基团可加性原理”, 按式(1)^[9]估算:

$$\delta = \frac{\rho \sum G_i}{M} \quad (1)$$

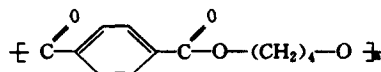
式中: G_i 为组成化合物的各化学基团的摩尔吸引常数; ρ 为化合物的密度; M 为分子量(聚合物的 $\sum G_i/M$ 同于链节的 $\sum G_i/M$ 值); δ 为溶度参数(单位: 焦耳^{1/2}/厘米^{3/2}) 选用 VanKrevelen^[9] 提出的对 G 的基团贡献值进行计算(见表 1)。得到 PBT 溶度参数值为 23.5 (焦耳^{1/2}/厘米^{3/2})。据此, 我们选取一些 δ 值在 23.5 左右的溶剂进行溶解试验, 结果在常温下只有邻氯苯酚可溶解 PBT。但由于它粘度较高等, 不宜单独作为淋洗剂, 采用二元混合溶剂可以达到降低淋洗剂粘度的目的。实验结果表明选氯仿为稀释剂较合适。混合溶剂的配比通过实验来确定。将同一 PBT-邻氯苯酚溶液分别用不同比例的氯仿稀释(表 2), 试验结果表明邻氯苯酚/氯仿(1/3, ml/ml)为最佳选择。PBT 在此体系中可以长期保持稳定(见表 2 和表 3)。

Tab. 1 Calculation of PBT solubility parameter, δ PBT

Group	Group contribution towards G	Number of groups contained in PBT chain repeating unit
-CH ₂ -	280	4
-O-	256	1
-COO-	512	1
-CO-	685	1
-C ₆ H ₄ -	1377	1
$\sum G_i$	3950	
M	220.3*	
ρ	1.31*	
$\delta_{\text{PBT}} \text{Calcd.}$	23.5 Joule ^{1/2} /cm ^{3/2}	

* Measured at this laboratory

PBT,



为了进一步观察此体系对 μ -Styragel 柱组的影响, 作了该柱组用此体系前后情况对比实验, 结果表明 μ -Styragel 柱组用过此体系后仍能恢复原状。

试剂: 邻氯苯酚、氯仿均为分析纯试剂。

样品溶液配制: 将 PBT 树酯于 50°C 溶于邻氯苯酚中, 冷至室温后加入氯仿, 稀释至邻氯苯酚/氯仿体积比为 1ml 比 3ml, PBT 溶液浓度为 0.2—0.25%, 进样量 350 微升。

Tab. 2 Experiments for selection of *o*-chloro-phenol/chloroform mixture ratio

Solute	<i>o</i> -C1-C ₆ H ₄ OH/CHCl ₃ (ml)	Time of standing	Result
PBT	1/2.5	5 month	Transparent
PBT	1/3.0	5 month	Transparent
PBT	1/3.5	5 month	Nearly transparent
PBT	1/4.0	5 month	Nearly transparent
PBT	1/4.5	5 month	Nearly transparent
PBT	1/9.0	1 day	Turbid
PBT	1/24	$\frac{1}{2}$ day	Turbid

Tab. 3 Stability of solution viscosity of PBT in *o*-C1-C₆H₄OH/CHCl₃(1:3) mixture

Concn. of PBT	Time of standing (h)	Time of flow in a viscometer
		(seconds)
0.25	0	185.6
0.25	3	185.7
0.25	24	185.7
0.25	800	185.7

标样:用 Waters 公司聚苯乙烯标样 5 个,分子量从 1.8×10^3 至 4.5×10^5 . 不同分子量的 PBT 试样是采用沉淀分级法制备的,以苯酚-四氯乙烷(1=1W/W)为溶剂,石油醚(60—90°C)为沉淀剂,将各级份分别纯化后,选用 Passalacqua^[10]订定的 $[\eta]$ - M 方程进行分子量测定.

结 果 与 讨 论

标定曲线

分别用自制的分子量不同的 PBT 样品及范围更广的 PS 标样标定了 GPC 柱组,得到线性关系(见表 4、图 1).

PS 标定方程: $\log M = 9.99423 - 0.204889RT$

相关系数为 0.9938

PBT 标定方程: $\log M = 8.64820 - 0.163083RT$

相关系数为 0.9973

Tab. 4 Calibration of μ -styragel column in *o*-C1-C₆H₄OH/CHCl₃(1:3), 25°C

Molecular weight of PS standards	4.50×10^5	1.10×10^5	3.60×10^4	8.50×10^3	1.80×10^3	
Retention time (min)	21.3	24.1	26.2	30.3	32.5	
MW of fractionated PBT standards prepared in this lab.	3.76×10^4	3.18×10^4	2.19×10^4	1.49×10^4	1.01×10^4	4.20×10^3
Retention time (min)	24.9	25.6	26.3	27.4	28.7	30.7

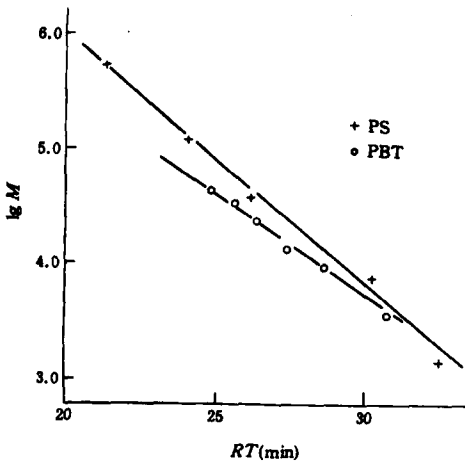


Fig. 1 Calibration curve of μ -styragel column

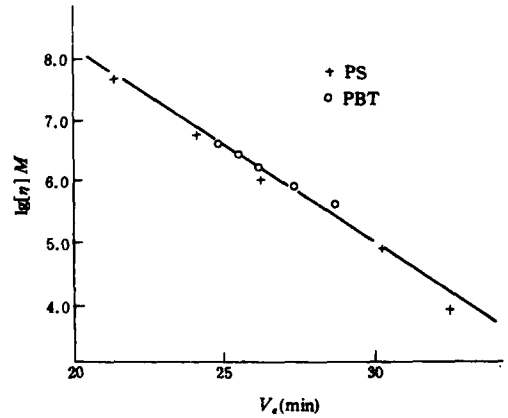


Fig. 2 $\log[\eta]M$ vs V_e plot

普适标定

目前尚未见有商品 PBT 标样出售, 而用沉淀分级法制取 PBT 不同级份的样品又十分麻烦和费时间. 假如 Benoit 提出的普适标定能适用于这一混合溶剂体系, 那就可以用容易买到的 PS 标样来标定 GPC 柱. 通过换算得到 PBT 标定曲线. 而欲用普适标定处理这一体系的 GPC 数据, 则必须用 PBT 和 PS 二者在与 GPC 测定相同溶剂中的粘度-分子量方程. 为此, 我们于 25.0°C 测定了一系列 PBT 和 PS 不同级份样品在邻氯苯酚-氯仿 (1/3, ml/ml) 混合溶剂中的特性粘数. 用 Passalacqua^[10] 订定的 $[\eta]-M$ 方程求得 PBT 各级份样品分子量值及 PS 数均分子量值所计算得到的 PBT 和 PS 在邻氯苯酚-氯仿 (1/3, ml/ml) 混合溶剂体系中的 $\log[\eta] \cdot M$ 对 V_e 作图 (表 5、图 2). 图上 PBT 和 PS 的点落在同一直线上, 从而可见普适标定可适用于这一 PBT 混合溶剂体系.

Tab. 5 Values of V_e and $[\eta]M$ for PS and PBT Standards

$M_n \times 10^{-4}$	PS		PBT		
	$[\eta]$	V_e (Min)	$M \times 10^{-4}$	$[\eta]$	V_e (min)
35	116	21.3	3.76	100	24.9
11.1	50.5	24.1	3.18	84.9	25.6
3.6	27.6	26.2	2.19	71.1	26.3
0.85	8.14	3.03	1.49	54.7	27.4
0.18	4.38	32.5	1.01	40.3	28.7

用最小二乘方法求得特性粘数-分子量方程如下:

$$[\eta]_{PBT} = 8.54 \times 10^{-2} M^{0.67}$$

$$[\eta]_{PS} = 3.1 \times 10^{-2} M^{0.64}$$

(浓度单位: 克 / 毫升)

参 考 文 献

- [1] Borman, W. F. H., *J. Appl. Polymer Sci.*, **1978**, 22, 2119
- [2] Muller, F. J., Altenhofen, U., Wortmann, F. J., Zahn, H., *Angew. Makromol.*, **1979**, 83, 171
- [3] Коршак, В. В., Бекасова, Н. И., Замятина В. А. Известия Акад. Наук СССР, Отдел. хим. Наук, **1958**, 5, 614
- [4] Paschke, E. E., Bermann, J. G., Bidlingmeyer, B. A., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **1977**, 15, 983
- [5] Wortmann, F. J., Diplomarbeit, RWTH Aachen **1978**
- [6] 北京化工学院, 合成纤维, **1978**, No. 3, 16
- [7] Slagowski, E. L., Gebauer, R. C., Gaesser, G. J., *J. Appl. Polymer Sci.*, **1977**, 21, 2293
- [8] Small, P. A., *J. Appl. Chem.*, **1953**, 3, 71
- [9] Van Krevelen, D. W., Hoftzer, P. J., "Properties of Polymers", Amsterdam-Oxford-New York, **1976**
- [10] Passalacqua, V., Pilati, F., Zamboni, V., Fortunato, B., Manaresi, P., *Polymer*, **1976**, 17, 1044

DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT AND MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE BY GPC AT ROOM TEMPERATURE

SANG Mingmin, YAN Dongmei

(Beijing Institute of Chemical Industry, Beijing, Post Code: 100084)

ABSTRACT

Molecular weight and molecular weight distribution of PBT were determined by GPC at room temperature. A room temperature solvent of o-chlorophenol / chloroform mixture (1 : 3 by volume) was found by means of theoretical calculation of the solubility parameters. GPC experiments showed that this mixed solvent can be used as an eluant of GPC at room temperature.

PBT fractions were obtained by fractionation and were characterized and used as standards to calibrate the GPC column. $[\eta]$ - M equations of PBT and PS in this mixed solvent at 25°C were obtained. Universal calibration was found to be applicable for PBT in this system.

Key words Polybutylene terephthalate, Molecular weight, Molecular weight distribution, Gel permeation chromatography