

试样	$\langle M \rangle_w \times 10^{-4}$	$\langle M \rangle_m \times 10^{-4}$	$M^* \times 10^{-4}$	$\langle g \rangle$
PB-1	31.35	15.30	20.50	0.688
PB-2	31.22	15.18	29.9	0.735
PB-3	21.53	13.67	28.9	0.825
PB-4	29.05	13.93	35.6	0.965

参 考 文 献

- [1] D. Goedhart, A. Opschoor, J. Polym. Sci., A2, 8, 1227 (1976).
 [2] 金春山, 郑强, 杨国钧, 孙淑莲, 程镛时, 高分子论文报告集, 479页, 1983年, 杭州。
 [3] 金春山, 孙淑莲, 候仁才, 程镛时, 中日高分子讨论会论文集, 259页, 1984年, 北京。
 [4] 金春山, 孙淑莲, 王凤毓, 孙文明, 余赋生, 应用化学, 1 (4), 34 (1984).

(收稿日期: 1985年5月13日)

丁二烯-异戊二烯嵌段共聚物的分子量表征

于 旻 黄诚义*

(中国科学院长春应用化学研究所)

稀土络合催化体系用于丁二烯-异戊二烯的定向聚合研究在我国已取得了显著成绩^[1], 但有关分子量测试工作却很少研究^[2]。关于该催化体系合成的高顺式1,4-丁二烯-异戊二烯嵌段共聚物的分子量表征工作未见报道。本文采用GPC和 $[\eta]$ 测定方法表征了丁二烯-异戊二烯嵌段共聚物的分子量。

实 验 部 分

顺1,4-聚丁二烯, 顺1,4-聚异戊二烯以及丁二烯-异戊二烯嵌段共聚物均以钼体系催化剂聚合而得。窄分布样品用沉淀分级法制备。聚苯乙烯粘度方程见文献[3]。淋洗液为甲苯。

结 果 讨 论

(一) 聚丁二烯与聚异戊二烯的校准方程与粘度方程参数

均聚物校准可使用窄分布和宽分布两种样品^[4-6]。本工作对两种样品的标定结果一致(见图1)。由图可见, 顺1,4-聚丁二烯(以下简称PBD), 顺1,4-聚异戊二烯(以下简称PIP)的校准线互相平行, 并平行于聚苯乙烯(简称PS)的校准线。该结果与董履和报道的, 在四氢呋喃淋洗液中表征PS-PBD, PS-PIP嵌段共聚物分子量时所得PS, PBD, PIP均聚物的校准关系一致。但在相同淋洗体积下PS与PBD以及PS与PIP分子量之比($M_{PS}/M_{PBD} = 1.91$; $M_{PS}/M_{PIP} = 1.59$ 均不同于董履和的数据($M_{PS}/M_{PBD} = 1.75$;

* 大连工学院77届学生

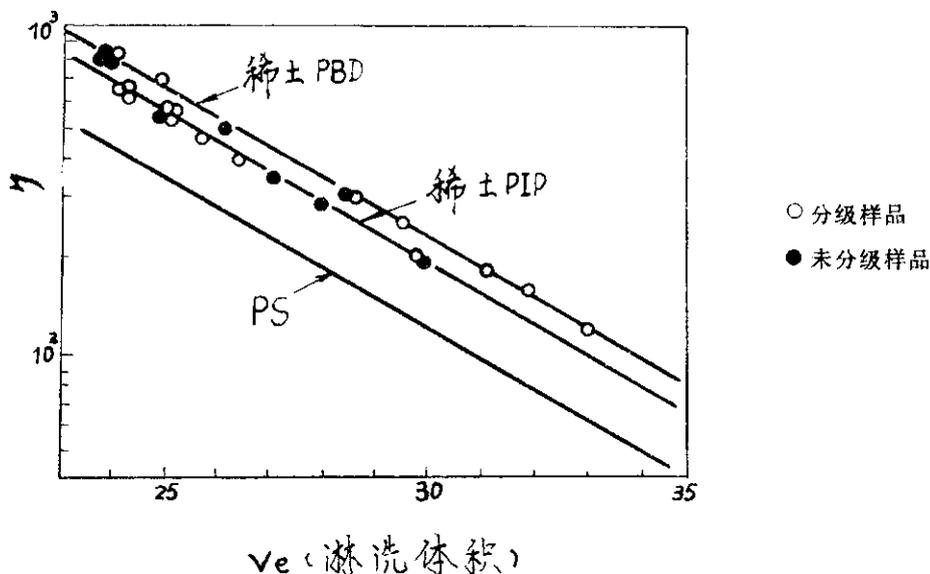


图1 PBD, PIP的淋洗体积与 $[\eta]$ 关系

$M_{PS}/M_{PIP} = 1.35$)。引起这种差别的原因,除了淋洗液不同之外,可能是催化体系的差异致使聚合物的微观链结构不同。由图1得方程

$$\ln[\eta] = A_{\eta} - B_{\eta} V_e \quad (1)$$

其中PBD: $A_{\eta} = 11.91$, $B_{\eta} = 0.217$; PIP: $A_{\eta} = 11.73$, $B_{\eta} = 0.217$ 。由普适校准关系 $\ln J = 33.42 - 0.518 V_e$ 减方程(1)得:

$$\ln M = A_M - B_M V_e \quad (2)$$

其中PBD: $A_M = 21.51$, $B_M = 0.301$; PIP: $A_M = 21.69$, $B_M = 0.301$ 。将(2)式代入粘度方程后与(1)式比较得粘度方程参数 $\alpha = B_{\eta}/B_M$, $K = e^{A_{\eta} - \alpha A_M}$ 。由于 $B_{\eta_{PS}} = B_{\eta_{PBD}} = B_{\eta_{PIP}}$, 故PS与PBD, PIP三种均聚物的 α 值相等。由GPC方法求得粘度方程与光散射法测定结果接近。

$$\text{PBD: } [\eta] = 2.79 \times 10^{-2} M^{0.72}; \quad [\eta] = 2.64 \times 10^{-2} M^{0.719} \quad [3]$$

$$\text{PIP: } [\eta] = 2.04 \times 10^{-2} M^{0.72}; \quad [\eta] = 1.93 \times 10^{-2} M^{0.71} \quad (\text{光散射法})$$

(二) 丁二烯-异戊二烯嵌段共聚物的分子量表征

由于PBD与PIP两种均聚物校准方程的 B_{η} 相同, 所以 B_M 也相同。若嵌段共聚物的共聚组成是均匀的, 则嵌段共聚物的校准方程斜率应与均聚物的 B_{η} 相同, 只有 A_{η_c} 随共聚组成不同而变化, 其位置应满足关系式 $[\eta] = \sum w_i [\eta]_i$, 将(1)式代入该式得 $A_{\eta_c} = \ln[\eta] - \ln \sum w_i e^{-B_{\eta} V_i}$ 。 A_{η_c} 与聚合物链构型有关, 在同一催化体系下与共聚单体组成有关。因 $A_{M_c} = A_M - A_{\eta_c}$, 所以得 $\ln M_c = A_{M_c} - B_M V_e$ 。由此方程可通过 GPC 谱图计算嵌段共聚物的分子量。例如在同一聚合条件下, 分段取样的 PBD 均聚物, PBD-PIP = 嵌段共聚物以及 PBD-PIP-PBD 三嵌段共聚物经 GPC 与 $[\eta]$ 测定结果示于图2。由图可见, 随嵌段数的增加则分子量分布向高分子方向移动。表明在聚合过程中产生了嵌段共聚物。由均聚物的粘度方程得嵌段共聚物的粘度方程为:

$$[\eta] = [2.79 - 0.0075(\text{PIP}\%)] \times 10^{-2} M^{0.72}$$

丁二烯与异戊二烯在结构上只差一个侧甲基，所以K值差别不大，但由烯土催化体系合成的PBD，PIP所得粘度方程并不适用于其他催化体系同类聚合物。例如以钛、钴、镍催化体系聚合的PBD与稀土体系PBD比较见图3，发现，虽然这些聚合物的1,4-结构含量都在97%左右，但在同一淋洗体积下 $[\eta]$ 值相差较大，这是因为过渡金属催化体系的某些PBD具有支链结构^[8]，故为得到准确的分子量数据，采用GDC与 $[\eta]$ 相结合的测定方法较为理想。

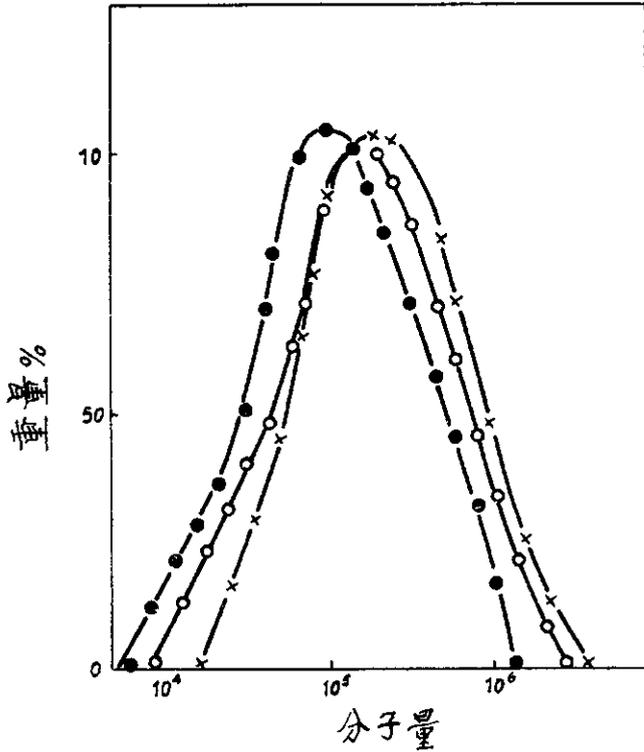


图2 不同嵌段共聚物的分子量分布
 ● PBD
 ○ PBD-PIP
 × PBD-PIP-PBD

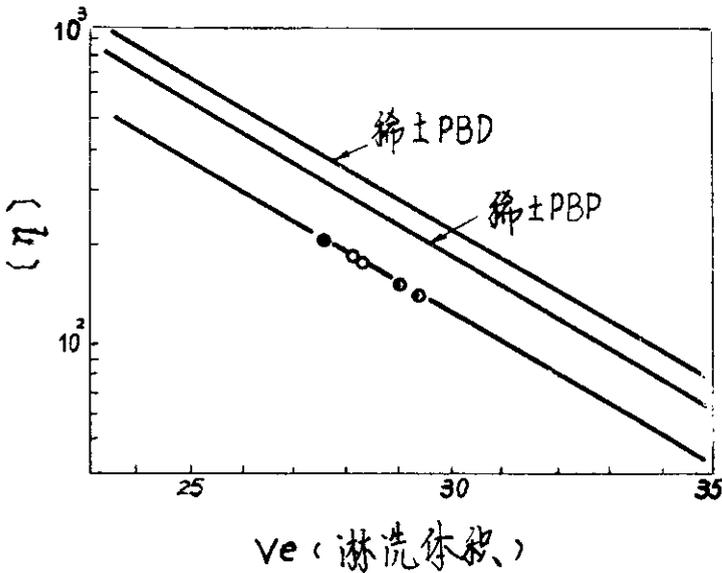


图3 不同催化体系 PBD 比较
 ● Ni 体系
 ○ Ti 体系
 ○ Co 体系

参 考 文 献

- [1] 中国科学院 长春应用化学研究所第四研究室《稀土催化合成橡胶文集》，科学出版社，1980年。
- [2] 殷敬华，李斌才，高分子通讯，(3)，187(1984)。
- [3] S. N. Chinai, P. C. Scherer, C. W. Bondurat and D. W. Leri, J. Polymer Sci., 22, 527 (1956)。
- [4] P. Szewczyk, Polymer Symasia, 68, 191(1980)。
- [5] C. T. B. Dobbin, A. Rudin and M. F. Tehir, J. Appl. Polymer Sci., 25(12), 2985(1980)。
- [6] M. T. Dolleck, J. Liq. Chromatogr., 2(7), 895(1979)。
- [7] L. H. Tung, J. Appl. Polymer Sci., 24, 953(1979)。
- [8] 金春山等，“合成橡胶工业”，(1)，29(1979)。

致谢：张婉君，嵇显忠，庞德仁同志等提供 PBD, PIP 及嵌段共聚物样品谨表谢意。

(收稿日期：1985年5月6日)

稀土元素的薄层色谱分析

林辉祥 孙君谋 陈晓宁

(湖南大学化学化工系，长沙)

稀土元素的薄层色谱分析，Specker 等人^[1-3]研究了用硅烷化的硅胶板分离稀土，后用分光光度法定量。陈永熙等人^[4]用硅胶/淀粉/硝酸铵薄层板，以磷酸三丁酯/丁酮/乙酸乙酯/硝酸作展开剂分离了 La~Sm 五个稀土元素，再用分光光度法定量。但展开时间长(约 2.5 小时)，斑点拖尾，定量也较费时。我们应用硅胶/羧甲基纤维素钠/硝酸铵制板或用预制硅胶板以 NH_4NO_3 溶液浸渍，活化后，用乙醚/磷酸二(2-乙基己基)酯/硝酸作展开剂，有效地分离了 La~Eu 六个稀土元素。展开时间短(约 30 分钟)，斑点集中，用薄层扫描仪直接定量，获得较好的结果。

实 验 部 分

(一) 试剂与仪器

1. 镧、铈、镨、钕、钐、铕的标准溶液用 99.99% 或光谱纯氧化物制成，浓度均为每毫升含稀土 0.8 毫克，其他浓度由此稀释而成。
2. 硅胶(青岛海洋化工厂)，预制板(浙江黄岩)。
3. 无水乙醚(Et_2O)、磷酸二(2-乙基己基)酯(HDEHP)、浓硝酸、 NH_4NO_3 (0.02 克/毫升)、偶氮胂 III 水溶液(0.025%)，以上试剂均为分析纯。
4. 层析缸(12×28 厘米)、微量注射器(1 微升)、喷雾器。
5. 日本岛津 CS-910 薄层扫描仪。

(二) 层析板的制备

1. 硅胶板的制备 硅胶用 1:1 盐酸煮沸，抽滤并洗到无 Fe^{3+} 和 Cl^- 离子，然后在 200~250℃ 活化 4 小时。称取处理过的硅胶 2 克，加 3.6 毫升 0.5% 羧甲基纤维素钠