

ABS树脂中游离AS的分子量及 分子量分布的快速测定*

华侨大学化学系 颜文礼 兰州大学化学系 乔汝槐 陈锡瑛

ABS树脂是众所周知的热塑性工程塑料。由于它的综合性能好，用途广，我国正在大力发展此品种。

有关ABS树脂的结构分析以及与性能之间的关系，已有不少研究者进行了卓有成效的工作^[1,2,3]。我们对兰州化学工业公司合成橡胶厂的ABS树脂等，也初步进行了组成比、接枝效率，以及游离AS的分子量及分子量分布与性能之关系的探讨^[4,5,6]。到目前为止，对测定ABS树脂中游离AS的分子量及分子量分布，都是用有机溶剂经几步相分离后]（若溶液不清晰，还须用2万—4万/分钟的高速离心机进行分离），得到纯的游离AS组分，再用凝胶渗透色谱（GPC）等方法来测定。这对大量开展这方面的工作仍觉不便。

我们将样品直接经四氢呋喃（THF）溶解，所得混合溶液用简易GPC进行分离分析，结果令人满意，既得到了分离也测得了游离AS的分子量及分子量分布。方法简便、快速。

另外用两种标样在不同的多孔硅胶和交联聚苯乙烯凝胶柱中，初步探索了在相同测定条件下，其普适校准曲线的适用性。

实 验 部 分

一、样品

ABS树脂：先将丁二烯（B）进行乳液聚合得凝胶含量达90%左右的聚丁二烯，再与丙烯腈（A）、苯乙烯（S）进行乳液接枝聚合得ABS粉末树脂（由兰州化学工业公司合成橡胶厂中试室供给）。

另有二种颗粒状商品ABS树脂（日本JSR—12，TOYOLAC—300）。

将上述样品称取约0.07克于100毫升圆底烧瓶中，加入25毫升THF（溶剂用量是以游离AS在溶液里约0.2%的浓度），在63℃恒温水浴中回流两小时，静置隔夜，即可进行GPC分析。

* 本工作在兰州大学化学系完成，1978年曾在合肥市召开的中国化学会高分子物理会议宣读过。
参加工作的还有75级学员郭长文、王琨玲、王本太。

标准样品：窄分布聚苯乙烯标样系吉林大学化学系高分子教研组提供。AS 共聚物标样系通过逐步沉淀法对悬浮共聚 AS (A/S = 33.5/76.5重量比) 进行分级而得^[6]。标样的 THF 溶液均配成 2 毫克/毫升。

二、简易 GPC 装置及操作条件

装置及详细操作见前文^[6]。这里除采用扩孔硅胶的柱子外，也采用两种规格的交联聚苯乙烯多孔凝胶（规格见表 1）。按等体积比进行混合，用三氯乙烯——丙酮混合液调配成与凝胶等比重的悬浮液，静置溶胀 24 小时，然后进行间断加料及加压（400mmHg）装柱（柱长：215Cm，内径：0.7Cm）。最后用新蒸馏的 THF 溶剂淋洗一昼夜，便可正式实验；流速控制在 0.96 毫升/分钟；溶液加入量为 0.6 毫升；虹吸管体积为 2.20 毫升。

用甲苯测得柱效为 1115 塔板/数

表 6 多孔交联聚苯乙烯凝胶规格*

型 号	分子量测定范围	比表面	孔 容	堆积密度	孔 径	粒 度
jD—101	$5.4 \times 10^6 \sim 5.2 \times 10^5$	164	1.13	0.19	706	100~200
jD—102	$7.6 \times 10^5 \sim 1.3 \times 10^4$	238	1.30	0.26	520	100~200

* 购于吉林大学化学系化工厂

结 果 与 讨 论

一、ABS 树脂中游离 AS 的分子量及分子量分布的测定

ABS 树脂由三部分构成，即接枝物、游离 AS 以及少量低分子助剂，要想得到纯的游离 AS 须用环己烷回流先将助剂移去，再用丙酮回流收集纯的游离 AS（二步法）。可是聚丁二烯的凝胶含量较高，在两酮中不溶解也不溶胀，往往用丙酮回流提取游离 AS 时，会有小颗粒的接枝物悬浮在溶液中，使液体混浊而不易分离。如果将粉末样品经挤出机造粒，这时部分聚丁二烯凝胶不可避免地遭受剪切力的作用而断链，故丙酮提取液更显得混浊。要想得到纯游离 AS 须经高速离心机分离，这给游离 AS 的分子量及分子量分布的测定，带来不便。我们只须用 THF 将 ABS 树脂回流溶解，所得混合溶液，待冷却后取 0.6 毫升溶液注入 GPC 柱顶进行分析，三部分既得到了分离，也测得了游离 AS 的分子量及分子量分布。测定工作既快速又可靠。我们将其中三个样品的典型 GPC 谱图绘于图 1，2，3。

从图 1、2 可看出淋洗谱图出现三个峰。第三个峰（级分序数最大的）与甲苯淋洗出来的位置相一致，可以肯定此峰代表助剂部分。中间峰与 AS 共聚物标样（分子量从 $1.5 \sim 8.9 \times 10^5$ ）所淋洗出的位置相一致，为游离 AS 部分。第一个峰超出了本柱子的分离高限，也超出了游离 AS 的分子量范围。分子量很大属于接枝聚合物。图 3 为（大-6-85）批 ABS 树脂，其 THF 溶解液的 GPC 谱图只有一个峰，我们将此样品经二步回流提取纯游离 AS，进行 GPC 分析，结果也绘在图 3 中，与 THF 溶液所分析的结果相一致。说明此 ABS 树

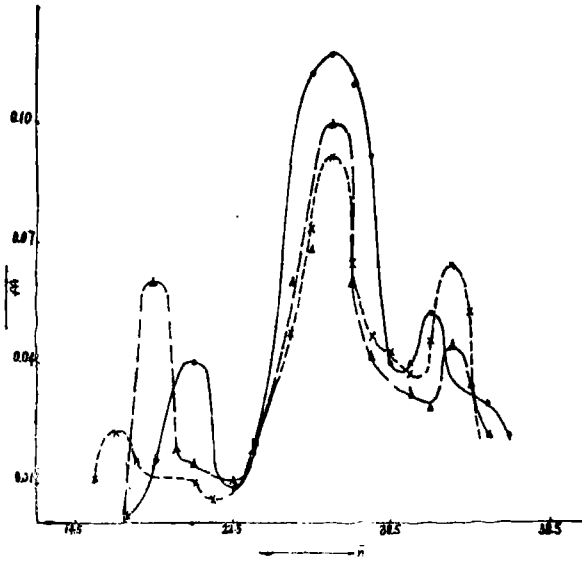


图 1 ABS 树脂 (编号缺) 的 GPC 淋洗谱图
均为 THF 溶解液淋洗谱图

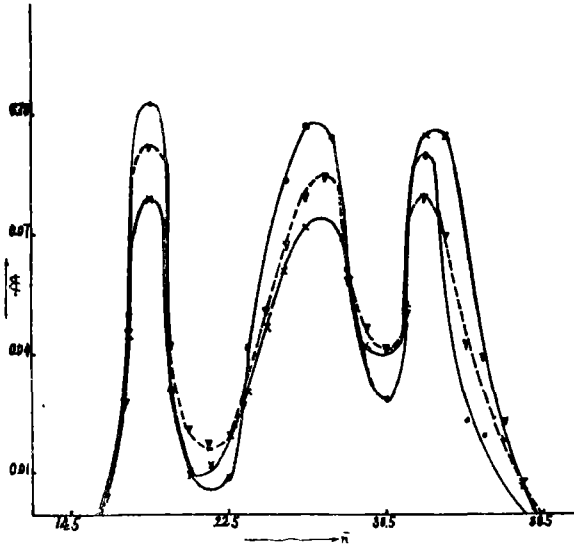


图 2 日本 JSR-12 ABS 树脂的 GPC 淋洗谱图
均为 THF 溶解液的淋洗谱图

脂所含助剂量大小，达不到检测器的灵敏度而测不出来，接枝物因凝胶含量较高，且在接枝聚合过程中没遭到破坏，在 THF 中只能溶胀不能溶解，我们用肉眼可看见溶液底部有大块凝胶沉聚。故谱图里没有接枝物的峰。

现将一些 ABS 树脂的 THF 溶解液用 GPC 测游离 AS 的分子量与二步回流提取纯游离 AS 所测得的分子量列于表 2。从表中可看出，用 THF 溶解液测游离 AS 分子量及分子量分布结果是令人满意的。分析速度快，重复性也好。尚不足之处是游离 AS 和助剂之间分离的不够理想，若能提高柱效或调配一些小孔径凝胶，所得结果将会得到改善。

另外也可用此法研究 ABS 树脂由粉料经挤出机造粒或由颗粒料注射成制品的过程中结构遭剪切力破坏的情况，为改进加工条件提供依据。

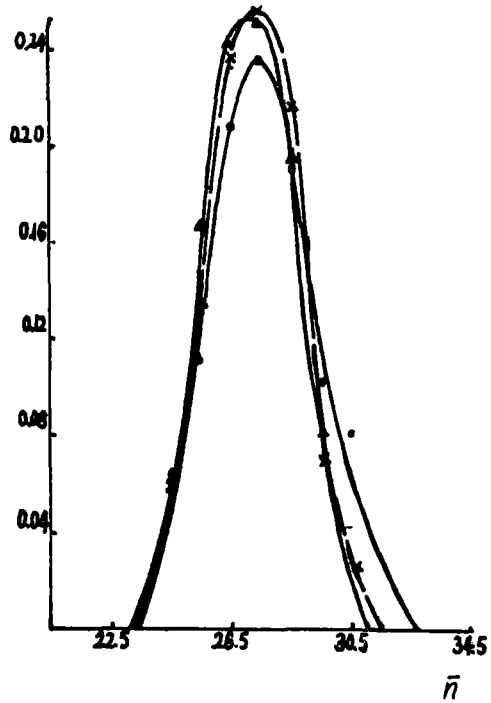


图 3 (大-6-85)批ABS树脂的GPC淋洗谱图
▲为THF溶解液的淋洗谱图
●,×为二步回流提取得纯游离AS的淋洗谱图

表 2 比较两种分离法所测游离 AS 的分子量

编 号	游 离 AS 中 A/S 重 量 比	二步提取游离 AS 分 子 量	THF一步提取游 离 AS 分 子 量
大 - 6 - 85	27.2/72.8	1.36×10^5	1.45×10^5
／	19.2/80.8	1.1×10^5 *	8.3×10^4
g _B - 78 - 86	24.1/75.9	1.68×10^5	1.62×10^5
g _B - 78 - 104	23.6/76.4	1.42×10^5	1.27×10^5
大 - 7 - 28	23.3/76.7	1.63×10^5	1.73×10^5
TOYOLAC—300	23.8/76.2	1.0×10^5 *	1.15×10^5
JSR - 12	24.0/76.0	1.20×10^5 *	1.26×10^5

* 用粘度法测得，其余用 GPC 测得

二、有关 AS 共聚物的普适校准曲线。

一般窄分子量分布的纯聚苯乙烯标样容易获得，已有商品出售。所以用 GPC 研究待测聚合物的分子量能否采用普适校准曲线，往往都是将它与聚苯乙烯标样相对照。凡符合普适校准曲线的，均可用聚苯乙烯标样作待测样品的校准曲线，只须经下式进行分子量的换算：

$$\lg M_2 = \frac{1 + \alpha_1}{1 + \alpha_2} \lg M_1 + \frac{1}{1 + \alpha_2} \lg \frac{k_1}{k_2}$$

式中下标 1、2 分别代表聚苯乙烯标样和待测样品； k_1 、 k_2 和 α_1 、 α_2 分别代表该溶剂和该测定温度下聚苯乙烯标样和待测聚合物的特性粘度——分子量方程参数。

AS 共聚物和聚苯乙烯之间能否采用普适校准与所选择的溶剂有关。以氯仿和 THF 为溶剂则可用普适校准；而以二甲基甲酰胺为溶剂则不适合 [6,7]。

另外用 AS 共聚物和聚苯乙烯两标样在相同条件下于多孔硅胶和多孔交联聚苯乙烯凝胶两种柱子中进行反复实验。所得 $\lg M - n$ (级分序数) 标准曲线绘于图 4、5。从图中可看出两种柱子在上述公式中所选用的 k 、 α 有所差别（其公式见表 3）。反应到 AS 共聚物的分子量普适校准上也有差距（见表 4）。在标样和实验条件相同的情况下，引起这种差别的原因有待进一步深入研究，估计与多孔凝胶的性质及孔洞的几何形状有关。

致谢：ABS 树脂样品为兰州合成橡胶厂中试室提供，窄分布聚苯乙烯标样为吉林大学化学系高分子教研组提供。特此表示感谢。

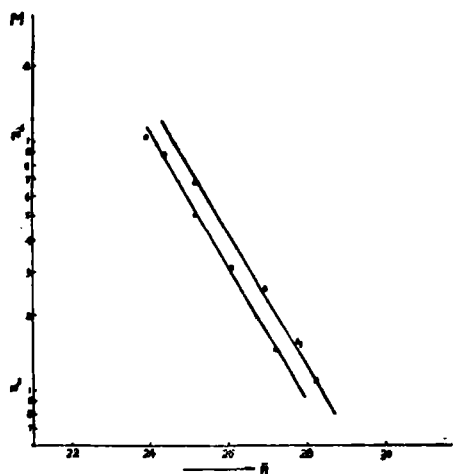


图 4 分子量与级分序数之间的关系
多孔交联聚苯乙烯凝胶柱子；
溶剂：THF；实验温度 30℃
▲为聚苯乙烯标样
●为 AS 共聚物标样

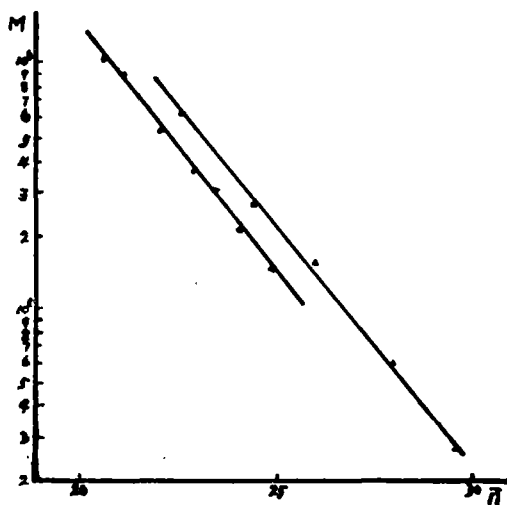


图 5 分子量与级分序数之间的关系
多孔硅胶柱子；溶剂：THF，
实验温度：30℃
▲为聚苯乙烯标样
●为 AS 共聚物标样

表3 比较两种柱子之间的校准关系式

多 孔 硅 胶 凝 胶 柱 子	多 孔 交 联 聚 苯 乙 烯 柱 子
$\lg M_{\text{PAS}} = 10.19 - 0.201 \bar{n}$	$\lg M_{\text{PAS}} = 11.26 - 0.225 \bar{n}$
$\lg M_{\text{PS}} = 10.14 - 0.192 \bar{n}$	$\lg M_{\text{PS}} = 11.90 - 0.242 \bar{n}$
$\lg M_{\text{PAS}} = 1.047 \lg M_{\text{PS}} - 0.427$	$\lg M_{\text{PAS}} = 0.9298 \lg M_{\text{PS}} + 0.1936$
$[\eta]_{\text{PS}} = 1.41 \times 10^{-2} \bar{M}^{0.70}$	$[\eta]_{\text{PS}} = 1.41 \times 10^{-2} \bar{M}^{0.70}$
$[\eta]_{\text{PAS}} = 7.12 \times 10^{-2} \bar{M}^{0.62}$	$[\eta]_{\text{PAS}} = 6.24 \times 10^{-3} \bar{M}^{0.828}$

表4 比较两种柱子的普适校准情况

M_{PS}	M_{PAS} (硅胶凝胶)	M_{PAS} (聚苯乙烯凝胶)
1.00×10^6	7.16×10^5	5.92×10^5
6.88×10^5	4.85×10^5	4.18×10^5
1.088×10^5	7.02×10^4	7.53×10^4
5.00×10^4	3.11×10^4	3.65×10^4

参 考 文 献

- [1] ABS 树脂 (日文) 77页 (1970)
- [2] L. D. Moore, W. W. Moyer, & W. J. Frazer,
Applied Polymer Symposia, No. 7, 67 (1968)
- [3] 上海科学技术情报研究所译《国外高分子的分子设计》1页 (1977)
- [4] 兰州大学化学系高分子化工, 合成材料 1, 5, (1977)
- [5] 兰州大学化学系高分子化工, 合成材料 4, 24, (1977)
- [6] 兰州大学化学系高分子组, 塑料工业 1, 44, (1978)
- [7] D. Kranz, H. U. Pohl, & H. Baumann,
Die Angew. Makromol. Chem. 26, 67, (1972)