

## 对 Maron 理論处理高分子稀溶液的一点修改\*

錢人元 余世誠 柴志寬

(中国科学院化学研究所 中国科学技术大学)

近年来应用 Maron 溶液理論<sup>[1]</sup>处理高分子溶液的一系列关于溶剂的热力学性质,得到滿意的結果<sup>[2-4]</sup>。現有的例子都属高分子-良溶剂溶液。对稀溶液渗透压数据的处理,作者等已指出<sup>[4]</sup>可用  $\frac{\pi}{c}(1+qc)$  对  $c(1+qc)$  的作图法,得到直綫关系,其中(符号均按 Maron 的写法,参閱文献[4])

$$q = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\rho_2} \quad (1)$$

按 Maron 提出的近似,取

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} [\eta]_{v_2}, \quad \epsilon_\infty = 4 \quad (2)$$

在 高分子-良溶剂溶液中,由于  $\epsilon_0 \gg \epsilon_\infty$ , 对  $\epsilon_\infty$  如何取值影响甚微;但对 高分子-不良溶剂体系,特別在接近  $\theta$ -条件时,  $\epsilon_\infty$  的正确取值将显现其重要性。例如从稀溶液渗透压数据的处理,可得

$$RTA_2 = \frac{RT}{\tilde{V}_1 \rho_2^2} \left( \frac{1}{2} - \mu^0 + \sigma^0 \right) - \frac{RT}{\langle M \rangle_n} q \quad (3)$$

$$= \mathcal{S} - \mathcal{I}q \quad (4)$$

式中  $\mathcal{S}$  和  $\mathcal{I}$  分別是  $\frac{\pi}{c}(1+qc)$  对  $c(1+qc)$  作图的斜率和截距。在  $\theta$ -条件时  $A_2=0$ ,

故

$$q_\theta = \mathcal{S}_0 / \mathcal{I}_0 \quad (5)$$

此时在稀溶液的浓度范围内实验数据  $\frac{\pi}{c}$  不依赖于  $c$ , 即  $\frac{\pi}{c} = \mathcal{S}_0$  为一恒定值,則  $\frac{\pi}{c}(1+q_\theta c)$  对  $c(1+q_\theta c)$  作图将非直綫。令  $c(1+q_\theta c) \equiv y$ ,  $\mathcal{I}_0(1+q_\theta c) \equiv \psi_\theta$ , 由  $y$  的定义可解  $c = [(1+4q_\theta y)^{\frac{1}{2}} - 1] / 2q_\theta$ , 則  $\psi_\theta(y)$  曲綫的方程为

$$\psi_\theta(y) = \mathcal{I}_0 \left( \frac{1 + \sqrt{1 + 4q_\theta y}}{2} \right) \quad (6)$$

其斜率

$$\frac{d\psi_\theta}{dy} = \mathcal{I}_0 q_\theta (1 + 4q_\theta y)^{-\frac{1}{2}}$$

将随  $y$  的增加而减小,而起始斜率为  $\mathcal{I}_0 q_\theta$ , 在  $y = 0 - 2 \times 10^{-2}$  范围内的  $\psi_\theta(y) / \mathcal{I}_0$  曲

\* 1964年4月2日收到。

綫如图 1。因此在实验的浓度范围内通过数据点的近似直綫其斜率必小于  $\mathcal{S}_\theta q_\theta$ ，則按式(4)計算的  $A_2$  将是負值。为了避免这一实际上的不合理性，作者等建議將式(2)中的  $\epsilon_\infty$  改写成

$$\epsilon_\infty = \frac{1}{2} [\eta]_{\theta, v_2} \tag{7}$$

則

$$q = \frac{1}{2} ([\eta] - [\eta]_\theta) \tag{8}$$

因  $[\eta] = \frac{1}{\rho_2} [\eta]_{v_2}$ ，这样  $q_\theta = 0$ ， $\psi_\theta(y) = \mathcal{S}_\theta$  仍为一水平的直綫。同时也只有在  $q_\theta = 0$  的条件下才能使 Maron 等<sup>[5]</sup> 所得到的  $M_2 \rightarrow \infty$  时的临界共溶条件，亦即  $\theta$ -条件： $\mu_\theta^0 - \sigma_\theta^0 = \frac{1}{2}$  (此时  $\mathcal{S}_\theta = 0$ )，与  $A_2 = 0$  的条件即式(5)不相矛盾。因此作者等认为取  $\epsilon_\infty = \frac{1}{2} [\eta]_{\theta, v_2}$  可使 Maron 理論也能适用于高分子-不良溶剂体系而避免其在  $\theta$ -条件时的内在矛盾。这样修改以后对实验数据的处理只需多测定一个  $[\eta]_\theta$  值。

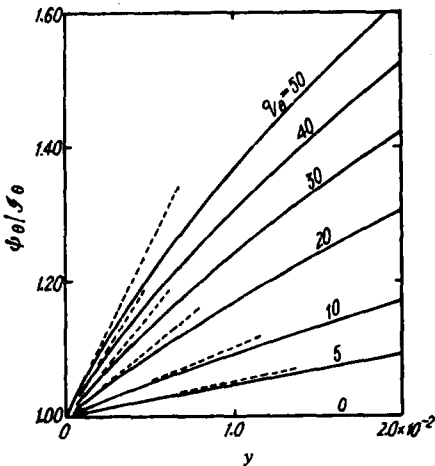


图 1 在不同  $q_\theta$  的取值时  $\psi_\theta/\mathcal{S}_\theta$  对  $y$  的作图  
虛綫表示起始斜率。

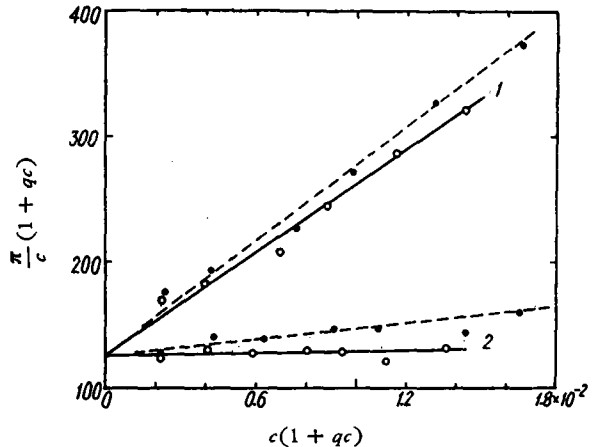


图 2 聚二甲基硅氧烷級分在甲苯及丁酮溶液中的渗透压数据  
实綫 按式(8)計算；  
虛綫 按式(1)，(2)計算。  
25°C

現用一个聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 在甲苯-甲醇体系中經两次分級的級分，25°C 时在甲苯(良溶剂)及丁酮(不良溶剂， $T_\theta = 20^\circ\text{C}$ <sup>[6]</sup>) 溶液中进行了渗透压測定，采用双层滤紙为骨架的管型渗透計<sup>[7]</sup>，脱硝基硝化纖維素半透膜<sup>[8]</sup>。所得結果如表 1 和图 2 (用式(8)計算)。如果用式(2)近似計算，則聚二甲基硅氧烷-丁酮溶液的  $A_2$  已是負值 ( $-0.1 \times 10^{-4}$ )，显然不合理，即 Maron 的近似(式(2))不适用于高分子-不良溶剂体系。

采用式(7)的  $\epsilon_\infty$  值，一般均將較得自溶液粘度切变速度依賴性数据<sup>[9]</sup> 的为大，且將依賴于高分子的分子量，最近 Maron, Chiu<sup>[10]</sup> 亦得出  $\epsilon_\infty$  依賴于分子量的結論。

表 1 聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 級份在甲苯及丁酮溶液中的渗透压和粘度数据

c: 克/毫升;  $\pi$ : 克/厘米<sup>2</sup>; 25°C

PDMS-甲苯:						
	$[\eta] = 77.0,$		$[\eta]_{\theta} = 41.0^*;$		$q = 18$	
$c \times 10^3:$	0.215	0.371	0.624	0.775	0.984	1.183
$\frac{\pi}{c}:$	164	172	187	215	244	265
	$\mathcal{S} = \left(\frac{\pi}{c}\right)_0 = 125,$		$\langle M \rangle_n = 2.02 \times 10^5$			
	$\mathcal{S} = 1.38 \times 10^4$		$A_2 = 4.6 \times 10^{-4}$			
PDMS-丁酮:						
	$[\eta] = 43.5,$		$[\eta]_{\theta} = 41.0^*;$		$q = 1.3$	
$c \times 10^3:$	0.214	0.404	0.579	0.798	0.934	1.190
$\frac{\pi}{c}:$	123	131	126	128	126	119
	$\mathcal{S} = \left(\frac{\pi}{c}\right)_0 = 125,$		$\langle M \rangle_n = 2.02 \times 10^5$			
	$\mathcal{S} = 410,$		$A_2 = 0.16 \times 10^{-4}$			

\* 25°C  $\theta$ -溶剂組成为乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系,  $r_w = 19.0\%$ 

## 参 考 文 献

- [1] S. H. Maron, J. Polymer Sci. 38, 329 (1959).
- [2] S. H. Maron, N. Nakajima, J. Polymer Sci. 40, 59 (1959); 42, 327 (1960); 47, 157 (1960).
- [3] L. C. Cerny, T. E. Helminiak, J. F. Meier, J. Polymer Sci. 44, 539 (1960).
- [4] 錢人元、余世誠, “中国科学院高分子学术會議(长春, 1961) 会刊” 科学出版社, 北京, 1963, 頁 104.
- [5] S. H. Maron, N. Nakajima, J. Polymer Sci. 47, 169 (1960).
- [6] P. J. Flory, L. Mandelkern, J. D. Kinsinger, W. B. Schultz, J. Am. Chem. Soc. 74, 3364 (1952).
- [7] 程鎔时、金丽鉉, “中国科学院高分子学术會議(长春, 1961) 会刊” 科学出版社, 北京, 1963, 頁 435.
- [8] 余世誠, 高分子通訊 3, 42 (1959).
- [9] S. H. Maron, N. Nakajima, I. M. Krieger, J. Polymer Sci. 37, 1 (1959).
- [10] S. H. Maron, T. T. Chiu, J. Polymer Sci. A1, 2651 (1963).

## A MODIFICATION OF MARON'S TREATMENT OF DILUTE POLYMER SOLUTIONS

CHIEN JEN-YUAN, YU SHIH-CHEN AND CHAI ZHI-KWAN

(*Institute of Chemistry*      (*University of Science and Technology*  
*Academia Sinica*)                      *of China*)

### ABSTRACT

Maron's theory of non-electrolyte solutions has been quite successful for the treatment of thermodynamic properties of polymer solutions. However, it has so far been applied to the solutions of polymer in good solvents, where the correct evaluation of  $\epsilon_\infty$  is of no importance. It is hereby shown that in order to make the  $\theta$ -condition deduced from Maron's theory to be consistent with the condition  $A_2 = 0$ ,  $q$  should vanish for a polymer in  $\theta$ -solvent. Consequently a new approximation for the value of  $\epsilon_\infty$  is proposed to meet the condition  $q_\theta = 0$ , that is,  $\epsilon_\infty = \frac{1}{2}[\eta]_{\theta, v_2}$  instead of  $\epsilon_\infty \doteq 4$  used by Maron and his coworkers. This modification is applied to the treatment of osmotic pressure data of a polydimethylsiloxane fraction in toluene and in butanone at 25°C. If unmodified, the solution in butanone would give a negative value for the second virial coefficient which is evidently unreasonable.