

支化高分子的溶液性質

程 鎔 時 錢 人 元

(中國科學院應用化學研究所)

近幾年來,支化高分子引起了普遍的注意,主要的原因:一方面是高分子的支化結構對產品的性能有密切的關係,因之從生產實踐中直接提出了關於支化高分子的形成、性質、檢別、生產控制等一系列問題,要求解答,來改進高聚物的使用性能;另一方面,綫型高分子的結構形態以及其他的物理化學性質,從三十年代開始到現在,無論在理論處理和實驗方法上都已獲得很大的進展,對在結構上祇有幾何形態差別の支化高分子的研究,提供了有力的基礎和廣泛的可能性。高分子結構形態的差別,首先將反映在溶液性質上,近年來關於支化高分子溶液性質的一些研究結果在本文中將加以簡要的敘述,至於支化對高聚物本體的機械行為、介電行為等影響的研究,可以說目前還沒有很好開始。

支化高分子的形成

從高分子的幾何結構來看,一般可以把高分子區分為綫型的、支化的和體型的(或交聯的)三類,如圖 1 所示。在通常情況下,具有雙官能團單體的縮聚反應和加聚反應將產生綫型高分子,

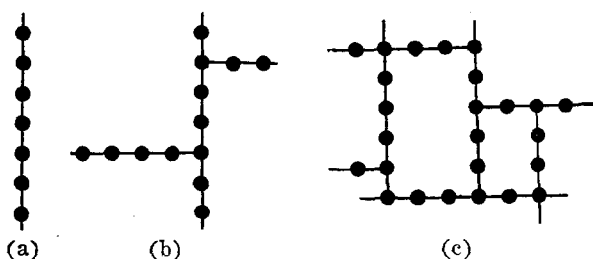


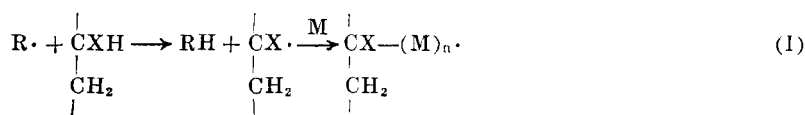
圖 1 綫型(a),支化(b)和體型(c)高分子鏈結構的示意圖

整個分子可以看作是只由一個主鏈所組成的(圖 1a),當然在主鏈上每隔一定的間隔可能帶有許多原子數不大的取代基。

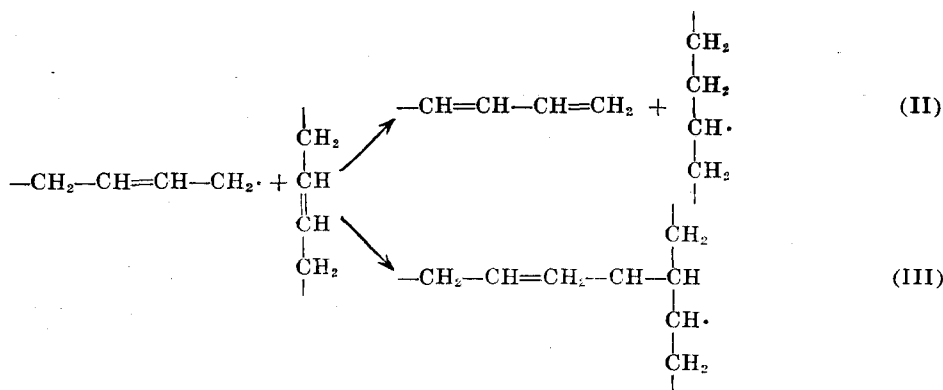
多官能團單體的縮聚和加聚反應都將產生體型結構——交聯高分子(圖 1c),它在空間的伸展度可以看作是無限的。綫型高分子和交聯高分子的最顯著的差別之一是它們的溶解性能,綫型高分子可以溶解在溶劑中而成為以分子狀態分散的溶液,交聯高分子則只能溶脹而不能溶解,這也就是用來區分綫型和體型結構的最重要的判據。

在縮聚反應中可以加入少量多官能團單體來產生支化或交聯,例如,二元酸與二元醇縮聚時加入少量多元醇可以得到支化的聚酯^[51],支化的聚酰胺^[63]同樣可以加入少量的多元酸來合成。改變多官能團單體的官能團數目和用量,可以控制產物的支化程度,用量過多時,將得到不溶性的交聯高分子。如支化點的官能度是 f ,統計地說假如 $(f-1)$ 個聯接的鏈中有一個與另一支化點相連,就成為無限伸展的體型結構。

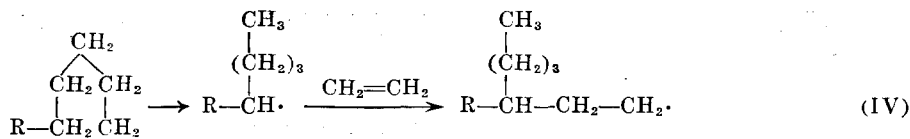
在烯類化合物的加成聚合過程中,活化單體或成長中的鏈可以將活性轉移給另一已形成的或正在成長中的高分子,奪取一個氫原子而消失活性,因此在後者的鏈中碳原子上產生一個新的活化中心,繼續進行聚合反應^[35],如下式所示:



這種鏈替續的過程已為許多實驗所證實。雙烯類化合物由於含有兩個雙鍵,除了能起像(I)的反應外,聚合物分子的雙鍵,仍能活化,進行加聚而產生支鏈或交聯,以丁二烯的聚合為例,可能進行下列反應:



Flory^[36] 稱反應(III)為交聯反應,認為是雙烯類化合物在聚合過程後期產生不溶性凝膠的一個主要原因。從反應(I)和(II)得到的高分子,在分子鏈上將無規地出現若干較長的支鏈,一般稱謂支化高分子(圖 1b)。烯類和雙烯類加聚物的支化程度隨轉化率的增大及聚合溫度的增高而增加。從用紅外光譜測定高壓下聚合的聚乙烯中 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 基的比值,顯示支化非常顯著^[40,21]。Roedel^[62] 建議了一種分子內部鏈替續



的歷程(所謂短鏈支化)來解釋聚乙烯分子中大量 $-\text{CH}_3$ 基的存在。

支化和交聯高分子的區分,通常也是用溶解度來衡量,即支化高分子仍然是可溶的,雖然它們的幾何結構和綫型高分子不同。但是應該指出,雖然經驗地常用是否可溶於某些溶劑作為區分的根據,支化高分子和交聯高分子之間或在凝膠生成以後凝膠和溶膠之間,並沒有鮮明的界限。依照無規交聯的理論^[23,71],統計地說,每一相當於重均分子量的分子鏈上平均有一處與另一個分子鏈有交聯時,即成為不溶性凝膠。交聯度較此為小時,就是可溶性的支化高分子。再者,在乳液聚合時的交聯反應,所產生的凝膠粒子,由於乳粒大小的限制,其直徑一般在數千 Å 以下,因此仍然可分散在溶劑中不能為肉眼所覺察,稱為微粒凝膠^[44],其結構和一般的凝膠(典型的交聯高分子)並沒有質的差異。

上述加聚過程裏的鏈替續反應僅僅是產生支化結構的可能方式之一,這在烯類或雙烯類化合物的聚合過程中往往難於完全避免,雖然若干實驗結果顯示某些高聚物(如一般都當作典型的綫型高分子看待的聚苯乙烯,聚甲基丙烯酸甲酯等)因鏈替續而產生的支化是不顯著的。除此以外還有一些別的途徑可以產生支化或交聯的高分子。

1. 加入少量的非共軛雙烯單體——例如用少量的二乙烯苯($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$),和烯類(或雙烯類)化合物共聚時將得到支化高分子,從用量的多少來控制交聯程度,用量過多時即成不溶性凝膠。

2. 接枝共聚合 (Graft copolymerization)——當某一單體在另一高聚物存在下聚合時,

由於鏈替續的結果，在後者的鏈上可以產生活化中心（游離基），與單體進行聚合而得到支化高分子，這就是所謂接枝共聚合，近年來已引起許多研究工作者的興趣^[44]。運用接枝共聚合，一方面可以改變高聚物的性能，另一方面對支化高分子各種特點的了解具有重要的意義。一般的接枝共聚物的支化程度受到鏈替續速率的控制，有時甚至不能共聚，如事先在作為骨幹的高分子鏈上產生若干游離基，接枝共聚則更易進行。例如，可用化學方法在綫型高分子鏈上引入過氧化氫側基，然後使其分解而得到游離基^[41, 90]，或在鏈上引入溴代基，在紫外光的作用下使其裂解而產生游離基^[48, 49]，進行接枝共聚。

3. 化學試劑的作用——某些化學試劑可以使高分子鏈間產生交聯鍵合，橡膠的硫化是一個熟知的例子。

4. 物理因素的作用——在外界物理因素作用下（有時空氣中的氧也參預了反應），高分子的 C—H 或 C—C 鍵可能斷裂，生成游離基，而產生支化或交聯的結構。在熱的作用下，橡膠、聚氯乙烯等可轉變為不溶性的；在光的作用下，天然和合成橡膠的溶液可以成為光化凝膠^[70, 71]；高能輻射的作用，能使許多高聚物產生交聯^[25]；甚至某些機械的處理，如在惰性氣體下捏練橡膠，也可產生交聯結構^[13]。這裏應該指出，在這些情況下，往往也同時發生分子鏈的裂解，應予注意。

前面所說的支化高分子，主要都是指合成的高聚物而言。在天然高分子中，也有一些已經證明具有支化的結構。例如從化學分析，很早就知道澱粉是由兩部分所組成的，一部分（Amylose）是綫型的，而另一部分（Amylopectin）則是支化的^[56]。又如作為代血漿用的多縮右旋葡萄糖（Dextran），從細菌發酵而得的產物分子量非常大，化學分析的結果也證明是支化的^[64]。

支化高分子在溶液裏的形態

綫型高分子在溶液裏的形態，可以看作是一個無規綫團，它的形態可以用均方末端距 $\bar{h}^2$ 或均方半徑 $\bar{\rho}^2 = \frac{1}{z} \sum_{i=1}^z r_i^2$ 來表示，式中 r_i 是鏈單元 i 離綫團質量中心的距離。在不考慮鏈段的實佔空間和鏈段間、鏈段與溶劑分子間的相互作用時，可以應用無規行走的統計計算^[72]，當有 z 個統計單元，單元長度是 b 時，

$$\bar{h}^2 = b^2 z, \quad \bar{\rho}^2 = \frac{1}{6} \bar{h}^2. \quad (1)$$

顯然 z 與分子量成正比，即 $\bar{h}^2 \propto M$ 。從高分子鏈的幾何學^[6, 57a]可以知道 b 決定於鍵長，鍵間角，鍵的內旋轉阻礙度等分子鏈的結構細節。支化高分子的末端不止兩個，末端距已失去了它的意義，用均方半徑來表示它的形態較為確切。幾種支化高分子模型的理論處理^[79, 11]結果，說明支化高分子的鏈段分佈密度較大，均方半徑均較同聚合度的綫型高分子的均方半徑為小。

從高分子溶液的光散射強度及其角分佈，可以同時得到分子量和均方半徑，因之，光散射的實驗結果可以對綫型及支化高分子的差異得到直接的啓示。

Borthworth 等^[20]對本體聚合的聚乙酸乙烯酯的級份在乙酸乙酯溶液中從 90° 散射光強及前後向散射不對稱性得到了它們的分子量和末端距離。根據無規行走統計， $M/\bar{h}^2$ 應為一常數；但所得結果分子量和末端距離之間沒有一定的比例，高分子量級份的 $M/\bar{h}^2$ 比值要大得多，顯示這些級份具有較大的鏈段分佈密度。他們所用的試樣是工業產品，轉化率較高，分子

量愈高的級份愈難溶解, $M/\bar{h}^2$ 的比值也愈大, 這些事實顯示高轉化率的乙酸乙烯酯的本體聚合物商品都是支化的*, 分子量愈高的級份支化愈顯著. 他們認為這些支化高分子的生成是由於聚合過程中鏈替續的結果. 從動力學的觀點看, 在聚合過程中鏈替續的活化能大於鏈生長的活化能, 因之聚合的溫度愈低, 支化的機會應當愈少. 新近的實驗結果^[22] 相當明顯地證實了這一點. 在不同溫度下聚合的聚乙酸乙烯酯, 聚合溫度愈低, $M/\bar{h}^2$ 的比值愈小(圖 2). 在 -38°C 時聚合的產物, $M/\bar{h}^2$ 等於 0.40, 接近工業產品最低級份的 $M/\bar{h}^2$ 值 0.38^[20]; 他們建議 $M/\bar{h}^2 = 0.40$ 可以作為綫型聚乙酸乙烯酯的特徵值, 用實驗結果和該值的差別來衡量支化的程度.

Соболева 等人^[8] 曾對各種不同條件下聚合的聚丙烯酸十六酯及聚丙烯酸甲酯進行了研究, 從光散射前後向散射不對稱性測定聚合度和末端距, 所得結果如圖 3 所示. 聚丙烯酸十六酯的 $\bar{h}$ 和 $\sqrt{P}$ 成綫性關係 (P 為聚合度), 符合綫型高分子的理論要求; 而對聚丙烯酸甲酯言, 本體聚合物的級份, 分子量較高, 而末端距却相對地較小, 在

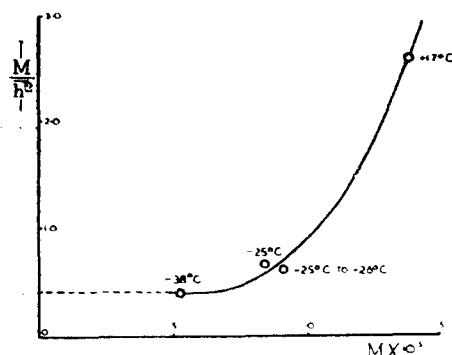


圖 2 聚乙酸乙烯酯的 $M/\bar{h}^2$ 值和分子量的關係, 點旁數值為聚合溫度^[22]

圖 3 上均位於溶液聚合物綫性關係的下方. 在丙烯酸甲酯本體聚合的過程中, 當轉化率較高時, 還觀察到有不溶性聚合物的產生, Соболева 等從而推斷, 本體聚合的聚丙烯酸甲酯分子有支化的存在.

在這裏應該指出, 用光散射法所得分子量是 $\bar{M}_w$, 而末端距是 $\bar{h}_z$ ^[78b], 所以從 M 與 $\bar{h}^2$ 的比值來做支化程度的量度, 其從量的意義不大, 因為試樣分子量分佈的差異可以掩蓋支化程度不同所產生的效果^[72, 16, 48]. 而且從前後向散射不對稱性計算 $\bar{h}^2$, 必須假定無規綫團, 對支化高分子並不確當. 但是用散射光強的角分佈, 可以直接得到高分子

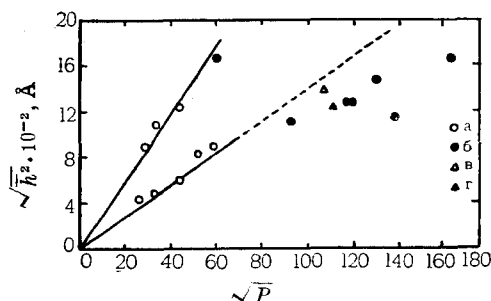


圖 3 溶液中分子大小與聚合度的關係^[8]

- 1——聚丙烯酸十六酯在庚烷中;
2——聚丙烯酸甲酯在丁酮中.
a——溶液聚合; b——本體聚合; B——本體光引發聚合; r——室溫下自發聚合.

綫團的 $\bar{\rho}^2$ (任何構型的散射分子), 對支化高分子的研究比較合適.

由於高分子鏈段的實佔空間和鏈段間與溶劑分子間的相互作用, 綫型高分子綫團在溶液中的形態往往要與無規行走統計方法所預計的有所偏差, $\bar{h}^2 \propto M^{1+\epsilon}$, $\epsilon \sim 0.1-0.2$. 按照目前流行的概念, 相互作用的大小可以從溶液滲透壓的第二維利係數 A_2 的大小來量度. 高分子溶液在所謂“理想”溫度^[37b]下, 或在混合溶劑中接近沉澱點時, $A_2 = 0$, 在這情況下用散射光強的角分佈測定研究支化高分子最為理想. Thurmond 和 Zimm^[73] 對聚苯乙烯級份以及人工支化的聚苯乙烯級份在“理想”溶劑 ($A_2 = 0$ 時的丁酮異丙醇混合溶劑) 中的光散射實驗結果如圖 4 所示. 綫型聚苯乙烯級份的 $\log \bar{\rho}^2$ 對 $\log M$ 綫的斜率等於 1, 符合綫型高分子無規行走

* 最近, Цветков 和 Котляр^[12] 按照 Debye-Bueche 特性粘數理論^[32], 從 $[\eta]$ 計算了各種不同條件下聚合的聚乙酸乙烯酯級份的末端距 h (分子量由光散射測定), h 和從鏈長鏈角由統計理論計算的理論末端距 h_c 的比值幾為一常數, 從而得到的結論和 Borthworth 等的相反, 認為在一般條件下聚合的聚乙酸乙烯酯都是綫型的.

模型的理論關係,而支化的級份與分子量相同的綫型的級份相較,它們的 $\bar{\rho}^2$ 都比較要小一些。

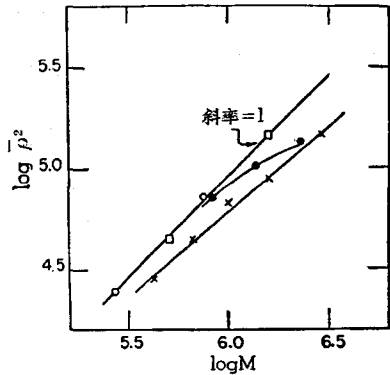


圖 4 在“理想”溶液中均方半徑和分子量的關係^[73]
□, ○——綫型聚苯乙烯級份;
●——人工支化的聚苯乙烯級份,經兩次分級;
×——人工支化的聚苯乙烯級份,經十二次分級。

在好溶劑中情況雖相似,但數據的規律性則較差。

對同一高分子、良溶劑體系,支化高分子的 A_2 值較綫型高分子的為小,當加入沉澱劑使達沉澱點時, A_2 的數值都接近於零。所以,高分子從良溶劑中轉移到沉澱點時,綫型高分子的大小應具有較大的變化幅度。Соболева 等^[9] 用光散射法分別在甲苯及接近於沉澱點的甲苯-甲醇混合溶劑中測定了不同條件下聚合的丁二烯-苯乙烯共聚物(丁苯橡膠)級份的分子量和末端距,所得結果如表 1 所示。20°C 時聚合的低轉化率聚合物以及 5°C 時聚合的產物,當從良溶劑中轉移到不良溶劑中去時,它們的分子大小都縮小了很多,而且減小的比例與綫型的聚苯乙烯相近^[9,51];但是 20°C 時聚合的高轉化率產物,分子大小只有很少的一點改變,這結果也指示在較高溫度下聚合的高轉化率產物,支化是很顯著的。

表 1 丁 苯 橡 膠 的 分 子 大 小^[9]

試 樣	聚 合 溫 度	轉 化 率	級 份	$\overline{M}_w \times 10^{-3}$	$h, \text{\AA}$		$h_{\text{甲苯}}$
					甲 苯	甲苯+甲醇	$h_{\text{甲苯+甲醇}}$
A-1	20°C	10%	1	1450	1290	897	1.44
			2	705	1060	750	1.41
			3	375	750	514	1.46
A-2	20°C	60%	1	2600	1240	—	—
			2	1270	1000	950	1.05
			3	963	840	800	1.05
TK-1	5°C	60%	1	2740	1360	965	1.41
			2	300	655	>360	1.40

支化對第二維利係數的影響和支化高分子的溶解度

關於支化高分子溶液的熱力學,到目前為止,無論在理論上和實驗上都還研究得很不够。支化高分子在溶液裏的鏈段密度較大,鏈段間的相互作用較強^[72],它們的溶液熱力學性質應該和相應的綫型高分子有所不同。高分子綫團的鏈段間和鏈段與溶劑分子間相互作用的大小可以用溶液滲透壓(π)的濃度依賴性

$$\pi/C = RT(1/\overline{M}_n + A_2C + \dots) \quad (2)$$

中的第二維利係數 A_2 的數值來表徵^[4]。溶劑化作用使鏈段分離,相當於鏈段間的相斥力,這使 A_2 的數值增大。鏈段間相吸引的力,使 A_2 的數值減小。因而對給定高分子溶劑體系,相同分子量時支化高分子的 A_2 的數值應較綫型高分子為小^[72,78a,52]。這在實驗上已經得到了一些支持。例如,用二乙烯苯人工支化的聚苯乙烯,從滲透壓^[33]和光散射^[73]所得到的 A_2 都比相應的綫型聚苯乙烯的 A_2 要小一些;用二(甲基丙烯酸)1,1-乙二醇酯人工支化的聚甲基丙烯酸甲酯的情形也是一樣^[67]。高壓下聚合的聚乙烯支化相當顯著,從紅外光譜測定 $-\text{CH}_2$ 基和

—CH₃ 基的比例可以推知它們的支化程度，滲透壓^[57] 和光散射^[18] 的實驗結果，支化度較高的試樣的 A_2 都要小些，雖然一些未分級試樣的數據^[42] 顯示並沒有肯定的規律性。聚乙酸乙烯酯^[32,27] 和聚氯乙烯^[59]，在較高溫度下聚合的或是轉化率較高的試樣都是支化的，它們的數據也表現相似的趨向。

這些結果說明，高分子的支化程度和第二維利係數 A_2 之間存在着一定的關係。但由於 A_2 仍然依賴於分子量^[4] 和分子量分佈^[39]，給定高分子、溶劑體系在給定溫度下分子量愈高 A_2 愈小，支化程度和 A_2 間的定量規律目前還沒有很好地闡明。不過即使定性的概念，對理解一些異常的行為還是有很大的幫助，在這裏可以舉兩個例子。

P. P. Debye^[31] 對聚乙炔異丁醚 (polyvinylisobutylether) 及經不同處理的試樣進行了光散射的測定，所得結果如圖 5 所示。在溶液中陳置了 48 小時的試樣 (曲線 2) HC/τ 對 C 曲線的斜率 (也就是說 A_2) 比未經處理的試樣 (曲線 1) 的斜率稍稍大些，但截矩 (即分子量) 沒有明顯的變化。而經壓滾 10 分鐘 (曲線 3) 和 45 分鐘 (曲線 4) 的試樣，斜率下降得很多，並且分子量也略變大。第二維利係數隨試樣的處理不同而改變的這種異常行為，在當時並沒有得到肯定的解釋，現在看來， A_2 降低的原因，最大的可能是由於產生交聯或支化的結構，因機械處理而產生交聯，已經在一些別的體系中得到了證明^[13]。

在本實驗室裏進行的一個實驗^[7]，未分級丁苯橡膠的甲苯溶液，如果濃度足夠大，在真空下經過紫外光的照射可以觀察到有凝膠的產生。各種不同濃度的溶液在空氣和真空下經紫外光照射 20 小時後，測定溶液或溶膠部分的滲透壓，用 $(\pi/C)^{1/2}$ 對 C 作綫性外推的方法^[3] 得到它們的數均分子量 $\bar{M}_n$ 和第二維利係數 A_2 ，所得結果如表 2 所示。

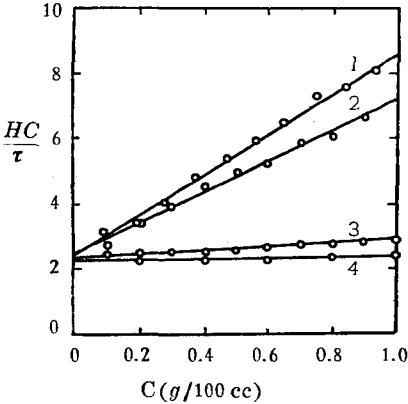


圖 5 聚乙炔異丁醚的光散射實驗結果^[31] (苯溶液)

- 1——原試樣， $M = 2.21 \cdot 10^5$;
- 2——在溶液中陳置 48 小時， $M = 2.19 \cdot 10^5$;
- 3——試樣經壓滾 10 分鐘， $M = 2.33 \cdot 10^5$;
- 4——試樣經壓滾 45 分鐘， $M = 2.40 \cdot 10^5$ 。

表 2 丁苯橡膠甲苯溶液經紫外光照射 20 小時後的滲透壓數據
(25°C, π : 克/厘米², C : 克/厘米³)^[7]

	溶 液 濃 度	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$RTA_2 \times 10^{-4}$
未經紫外光照射的原試樣	—	7.31	2.73
真空中經紫外光照射	5%	5.57*	0.05*
	2.5%	6.65	2.49
	1%	6.72	4.89
空氣中經紫外光照射	5%	6.58	1.41
	1%	3.27	7.62

* 已產生了部分凝膠，所測為溶膠部分。

已經產生凝膠的溶膠部分的 A_2 要比照射前小，約為照射前的 1/50，幾近於零，可見支化 (或交聯) 已很顯著。根據前面的討論以及 A_2 和 $\bar{M}_n$ 的變化，就可以推測在什麼情形下交聯或裂解有着最適宜的條件，

至於支化高分子的一些其他的熱力學性質，例如溶解度和相分離，雖然非常重要，尤其在分級沉澱中支化分子的分佈問題上至感興趣，但目前可以說還沒有很好研究，因此在這裏只能簡單地提一下一般的推測和若干定性的實驗結果。

有一種看法認為既然支化並不產生不溶性，那末支化程度的增加祇能影響溶解的速率而不會影響溶解的平衡^[30]。高分子在溶劑、沉澱劑混合液中，當接近沉澱點時 $A_2 \rightarrow 0$ 。對人工支化的聚苯乙烯的實驗結果^[73]， $A_2 \rightarrow 0$ 時的沉澱劑量，綫型和支化的聚苯乙烯並沒有顯著的差別；因此可以推測^[72]，當分子量很高時，初現混濁（沉澱）的溫度或溶劑的組成將不受支化的影響。

另一種看法認為支化和綫型高分子的溶解度應該有所差別，支化高分子比較難溶，所以當分子量相同時，在沉澱分級過程中支化高分子將首先析出^[20]。一些接枝共聚物^[66]和聚氯乙烯^[59]的實驗結果似乎支持這種看法。

支化高分子溶液粘度的濃度依賴關係

高分子溶液粘度的濃度依賴性可以把增比粘度寫作 $[\eta]C$ 的級數展開式^[43]

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{sp} = [\eta]C + k'[\eta]^2C^2 + k''[\eta]^3C^3 + \dots \quad (3)$$

這樣各項係數 k' , k'' 等都是無因次的數字。在很稀的濃度範圍裏，如果忽略式 3 中右方的高次項，則

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k'[\eta]^2C \quad (4)$$

這就是測定特性粘數時所依據的最常用的函數形式之一^[1]。根據 Huggins^[43] 原來的說法，在給定高分子溶劑體系中， k' 是一個常數，和分子量的大小沒有關係。較全面地看^[1,24]， k' 實際上表徵溶液中高分子間和高分子溶劑分子間的相互作用，包括流體力學的和熱力學的相互作用。許多實驗結果指示，在良溶劑裏 k' 值隨分子量的變化一般是不大的。

Simha^[65] 從溶質質點的流體力學相互作用，處理了溶液粘度對濃度的依賴關係。用圓球形及橢球形粒子模型計算的結果， k' 值應隨分子形狀對稱性的增加（如接近球形）而增大，圓球的 $k' \simeq 2$ 。支化高分子在溶液中的形態比綫型高分子比較更接近於球形，因此可以期望支化高分子將具有較大的 k' 值。在實驗上得到的第一個佐證是澱粉^[68]，已知具有支化結構的

澱粉 (Amylopectin) 在 2% KOH 水溶液中的 k' 值大到 1.49 ± 0.10 ，而綫型的澱粉 (Amylose) 却只有 0.58 ± 0.02 。

這個推斷在人工合成的支化高分子上得到了很明顯的證據。一般的聚苯乙烯，無論是本體聚合的^[76]或是乳液聚合的^[53,29]，它們的級份在良溶劑（苯、甲苯、丁酮）中的 k' 值變化不大，可以看作是一常數，與 $[\eta]$ 值（分子量）的大小無關。但是少量二乙烯苯和苯乙烯的共聚物（人工支化的聚苯乙烯）不論是否經過分級，在同一溶劑中的 $[\eta]$ 值都要比較小些（見下節）而 k' 值却增加了很多^[76,53,29]。在圖 6 裏表示了未分級試樣的 $[\eta]$

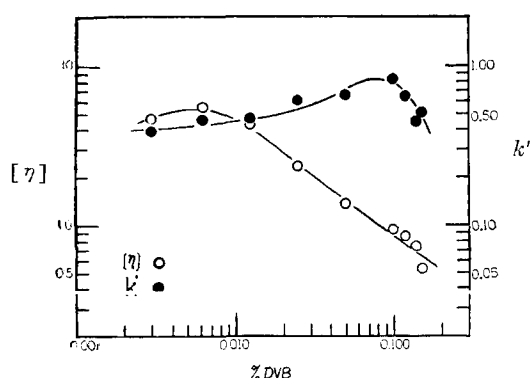


圖 6 未分級交聯聚苯乙烯在苯溶液中的 $[\eta]$ 和 k' 與二乙烯苯用量（交聯度）的關係^[29]

和 k' 值與共聚合時二乙烯苯 (DVB) 用量的關係^[29]。接枝共聚物的情形也是一樣, 例如, 乙酸乙烯酯在聚甲基丙烯酸甲酯上的接枝共聚物在苯溶液中的 k' 值就比相同比例的乙酸乙烯酯-甲基丙烯酸甲酯無規共聚物大得多 (圖 7)^[66]。合成的支化聚酯也顯示類似的趨勢^[54]。

雙烯類化合物在較高溫度下聚合至較高轉化率時, 易起交聯反應而產生凝膠, 溶膠部分應顯示支化高分子的性質。在較高轉化率下製備的丁苯橡膠^[27,28,2], 分子量較高的級份 k' 值有顯著的增加, 從聚合歷程的支化理論以及所觀察到的溶解性能, 可以推斷 k' 的增加是由於支化所致。

由於上述的這些理論和實驗上的指示, 在近來的一些文獻裏, 常用 k' 的增大 (良溶劑) 來檢別高分子的支化。例如, 比較棉花, 細菌和動物纖維素溶液的粘度行為^[72], 可以推斷棉纖維素是綫型的, 動物纖維素和細菌纖維素都是支化的, 而且動物纖維素的支化程度非常高。直接從新鮮膠乳真空乾燥得到的天然橡膠, 在甲苯溶液裏 $k' = 0.4$ ^[5], 比一般的煙片或綫膠的溶液為低, 並且從不見光下割膠得到的新鮮膠乳在氮氣保護下快速乾燥得到的橡膠並無凝膠部分^[19]。這一事實來看, 一般的天然橡膠片是支化的。又天然橡膠在氮氣下捏練可產生凝膠, 溶膠的 k' 值隨捏練時間的增長而增高, 也可以認為是支化的結果^[13]。

總的來說, 可以肯定高分子的形態對 k' 有一定的影響, 高分子的支化是 k' 異常增大的原因之一, 但是要從 k' 值的數值定量地推斷支化程度還存在不少的困難。 k' 值一般都是按式 (4) 作綫性外推從斜率計算而得的, 一方面實驗精確度不大, 另一方面如果二項的展開式在實驗的濃度範圍裏不足以描述所得數據, 按綫性外推而計算 k' 值將得到完全不同的結果^[3]。再者, 切變速度對 k' 有一定的影響^[1], 綫型高分子和支化高分子溶液 k' 對切變速度影響的差別, 目前還沒有給予應有的注意, 是值得深入研究的。

另外, 在這裏還可以提到 Batzer^[15] 所觀察到的一個現象, 綫型的聚酯和聚氯乙稀溶液的 η_{sp}/C 對 C 綫是綫性的, 而支化的試樣則在濃度很稀時出現極大和極小值, 認為這種現象可以用來檢查支化。雖然還有幾個其他體系的數據^[61,81] 支持這種說法, 但是聚氯乙稀溶液粘度的重覆實驗^[55], 却並沒有得到證實, 支化的聚氯乙稀僅具有較大的 k' 值而已。最近二、三年中引起很多人注意的所謂極稀溶液粘度異常現象的問題, 用高分子在毛細管粘度計器壁的吸附^[58], 已得到足夠完滿的解釋。當然, 綫型高分子和支化高分子吸附性能的區別, 也可能在這裏反映出來。

支化高分子的特性粘數和分子量的關係

現有的幾個特性粘數理論^[32,50,38], 指示 $[\eta]$ 在實質上是高分子形態的一種量度, 用圓球模型時, $[\eta]$ 與 R^3/M 成正比, R 是等效圓球的半徑。雖然我們還不能精確地知道等效圓球半徑與高分子綫團的均方半徑 $\sqrt{\rho^2}$ 間的定量關係, 我們不難推想, 當分子量相同時, 支化高分子的 $\sqrt{\rho^2}$ 較小, 而且更接近球性, 它們的特性粘數應較相應的綫型高分子為低^[32]。因此, 高分子鏈

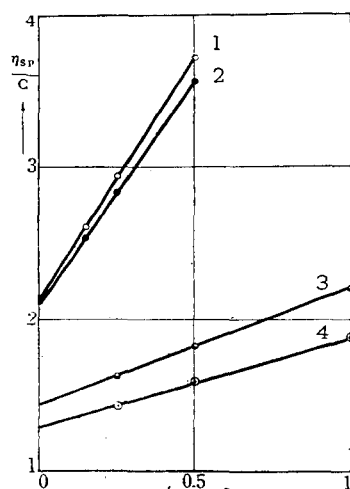


圖 7 乙酸乙烯酯在聚甲基丙烯酸甲酯上的接枝共聚物以及無規共聚物的粘度數據^[66]

接枝共聚物:

1——95°C 時聚合, $k' = 0.60$;

2——85°C 時聚合, $k' = 0.58$;

無規共聚物:

3——85°C 時聚合, $k' = 0.36$;

4——95°C 時聚合, $k' = 0.36$ 。

的支化將致使特性粘數與分子量之間的經驗關係式

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (5)$$

中的指數 α 值降低。

高分子鏈的支化對 α 值的影響，從 Johnson 和 Wolfangel^[45,46] 對聚丁二烯的研究中很明顯地顯示出來，在同一溫度聚合的， α 值隨轉化率的增高而顯著降低；而在較高溫度下聚合的試樣， α 值則又小於低溫聚合物。現在已經清楚地知道，烯類或雙烯類化合物在較高溫度下聚合或聚合至較高轉化率時，可能產生顯著的支化。顯然，聚丁二烯 α 值的變化，是由於支化而產生的。

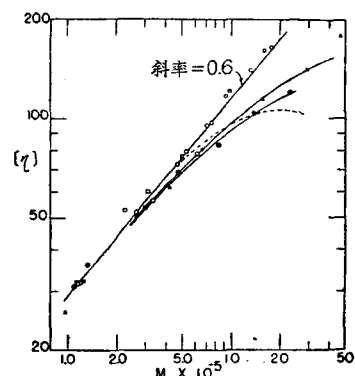


圖 8 綫型和人工支化的聚苯乙烯的 $\log [\eta] - \log M$ 圖，丁酮溶液^[73]

○, □——綫型；
●, ×——支化。

用對位二乙烯苯人工支化的聚苯乙烯^[73]，它們級份的 $[\eta] - M$ 關係與相應的聚苯乙烯的 $[\eta] - M$ 關係有着相當的差異（圖 8），分子量愈大時，差別則愈顯著。新近 Pollock 等^[60] 對聚丁二烯的研究結果，也顯現類似的趨勢。這是容易理解的，因為

分子量愈高的級份，支化的可能性愈大，因此每個級份的支化程度就不一定一樣。也由於支化高分子的存在，不同分級方法得到的級份中支化高分子分佈的差異，使各級份的 $[\eta]$, M 數據得不到一致的聯系關係，以致數據的對數作圖非常分散。例如在聚氯乙烯、丁苯橡膠、天然橡膠的工作中都出現過這種現象。

作者等對高溫乳液聚合的丁苯橡膠的 $[\eta] - M$ 關係的研究結果^[3] 如圖 9 所示。除 T31, T22 兩級份外，其他各級份均落在一根直線上，得到

$$[\eta] = 1.65 \times 10^{-4} M^{0.78} \text{ 分升/克 (甲苯溶液, } 30^\circ\text{C)} \quad (6)$$

的關係。而 T31 及 T22 兩級份的粘度數據， k' 值比其他各級份要大得多，可以推測^[2] 這兩級份的丁苯橡膠分子的支化是相當顯著的，所以落在直線的下方。最近 Соболева 等^[10] 得到的低轉化率低溫聚合的丁苯橡膠級份的數據，正好落在這直線上，使我們相信式(6)代表了綫型

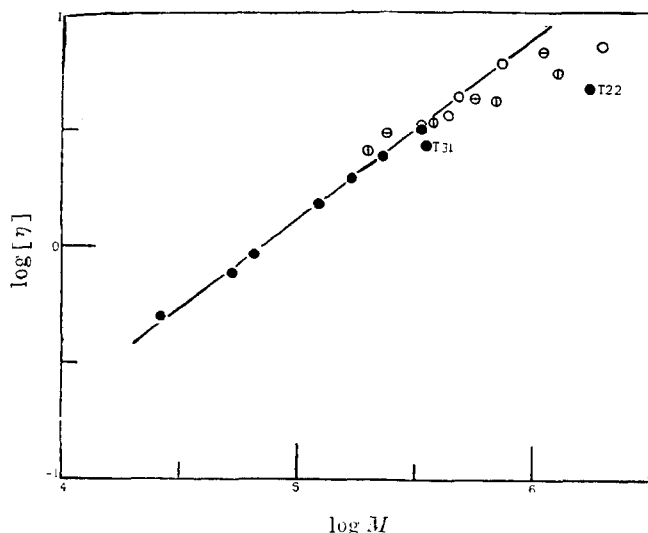


圖 9 丁苯橡膠甲苯溶液的 $\log [\eta] - \log M$ 圖

●——高溫聚合的丁苯橡膠^[3]； ○——低溫聚合的丁苯橡膠(轉化率 10, 20, 30%)^[10]。

丁苯橡膠分子應有的關係。應該指出,式(6)中的指數比較大, $\alpha = 0.78$, 是與許多綫型高分子在良溶劑中的行為一致的。

其他的一些高分子體系,如聚乙酸乙烯酯^[82,24],多縮(右旋)葡萄糖^[75,64],支化的澱粉^[69],聚氯乙烯^[17]等的 $[\eta]$ 和 M 的數據也都顯示支化對 $[\eta]-M$ 關係的影響,是符合上述的推斷的。因此,如果綫型高分子的 $[\eta]-M$ 關係已經確知,那末一個級份是否有支化的結構,可以從 $[\eta]$ 和 M 的測定得到指示。

此外, $[\eta]$ 的切變速度依賴性對高分子的形態有密切的關係,支化對切變速度依賴性的影響怎樣,目前還沒有研究過。僅有 Jones^[47] 的實驗指示接枝共聚物溶液粘度的切變速度依賴性特別顯著。

支化的量度

某些支化高分子的支化度,從紅外光譜或化學分析的方法可以得到粗略的定量估計。用紅外光譜的方法來檢察支化,是基於端基和鏈基的特徵吸收譜帶的差別,但是這種差別在一般高分子都不易覺察,除了對聚乙烯^[10,21],聚氯乙烯^[26]已獲得有意義的結果外,還沒有得到廣泛的應用。化學分析的方法由於受反應基團特性的限制,當然更不是對各種支化高分子都能普遍適用的。因此,利用支化高分子的溶液性質來量度支化,便具有現實的重要意義。

在前面各節中提到的,受到支化影響的任何參變數,如 k' , $[\eta]$, A_2 , $M/\bar{\rho}^2$ 等,都可以用來檢察支化並作為支化高分子支化度的量度;但由於理論基礎的不足和實驗精確度的限制,而且人工合成具有一定分子量一定支化度的高分子很困難,因此目前還不能達到定量說明問題的地步。意義比較完善的一種方法是定義

$$g = \bar{\rho}^2_{\text{支化}} / \bar{\rho}^2_{\text{綫型}}$$

為支化參數^[79],用 g 值作為支化度的量度,其中 $\bar{\rho}^2_{\text{支化}}$ 是支化高分子的均方半徑, $\bar{\rho}^2_{\text{綫型}}$ 是分子量相同的綫型高分子的均方半徑。對幾種選定的支化模型,可以從理論上推得支化點數和 g 值間的關係。我們現在可以來看 Zimm 等^[79]所處理的一種最簡單情況的結果。定義高分子鏈中官能度 $f > 2$ 的鏈段稱為支化點,官能度 f 即為直接與支化點相連的鏈段數目,在圖 10 上表示了 $f = 3$ 的支化高分子模型的示意,它們的支化點數 n 各不相同。用統計的方法,可以計算各種支化模型的 $\bar{\rho}^2$,從而得到 g ; 在 $f = 3, 4$ 的情況下當支化點在鏈上作無規分佈時,計算所得 g 值和支化點數 n 之間的關係如圖 11 所示。從圖 11 可以看出,支化點數愈大時 g 值愈小,官能度高的支化高分子的 g 值則又小於官能度低的。如果在實驗上能夠測定 g 值,那末就可以估計支化高分子的支化點數。

W. Kuhn, H. Kuhn^[83] 和 Цветков^[11] 也都曾就支化點均勻分佈,支化點間的鏈段長度相等的支化模型,計算了支化點數與 g 值的關係。

從實驗結果來推測 g 值,目前可採取兩種方法,一種方法是直接從光散射測定支化高分

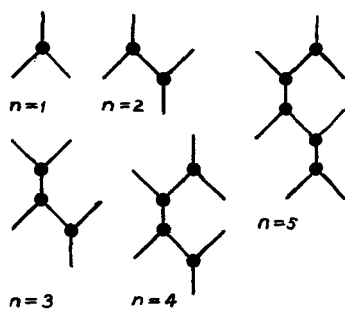


圖 10 $f=3$ 時支化高分子的示意模型

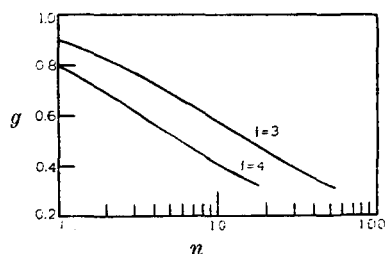


圖 11 支化參數 g 和支化點數 n 的關係 (按 Zimm 和 Stockmayer 的計算結果^[79]作圖)

子的 $\overline{M}_w$ 和 $\overline{\rho^2}$ 值^[73], 另一種方法是在綫型高分子特性粘數的理論基礎上, 間接地從 $[\eta]$ 的測定來計算^[73, 75, 74, 60]. 按照 Flory 的特性粘數理論, 綫型高分子的

$$[\eta] \propto \frac{(\overline{\rho^2})^{3/2}}{M} \quad (8)$$

如果假定這個關係同樣也適用於支化高分子, 比較分子量相同的支化和綫型高分子的特性粘數, 立即得到

$$\frac{[\eta]_{\text{支化}}}{[\eta]_{\text{綫型}}} = g^{3/2}. \quad (9)$$

上述兩種測定支化參數的方法, 都需事先知道綫型高分子的相應特徵數值, 這往往要藉助於實驗得到的或是理論推導而得的綫型高分子的特性粘數、分子量、均方半徑間的相互關係。而且應該在“理想”溶劑中 ($A_2 = 0$) 進行測定, 因為綫型和支化高分子在同一溶劑中的“擴張因子”是不相同的^[84]. 這種處理方法目前還有一定的困難, 首先是製備完全綫型高分子的試樣, 在有些情況下是不很明確的, 光散射法測定均方半徑的實驗精確度很有限, 高分子特性粘數的理論還不完善, 使用 g 值來表示支化的真實意義目前還受到一定的限制。

參 考 文 獻

- [1] 錢人元、張德蘇、施良和, 化學通報, 396 (1955).
- [2] 錢人元、賀智端、程鎔時, 化學學報, **21**, 357 (1955).
- [3] 錢人元、秦 汶、程鎔時, 化學學報, **22**, 249 (1956).
- [4] 參閱 錢人元、秦 汶、岳國粹, 高分子通訊, **1**, 2 (1957).
- [5] 李運華、何家灼、黎沛森, 華南熱帶作物科學研究所科學報告, 六卷之八, (1955).
- [6] 唐敦慶, 中國化學會誌, **18**, 103 (1951).
- [7] 吳鳳琴、王霞瑜, 東北人民大學化學系畢業論文, (1956).
- [8] И. Г. Соболева, Н. В. Маклецова и С. С. Медведев, ДАН, **94**, 289 (1954).
- [9] И. Г. Соболева, Н. В. Маклецова и С. С. Медведев, ДАН, **106**, 303 (1956).
- [10] И. Г. Соболева, Н. В. Маклецова, А. В. Медведева и С. С. Медведев, Колл. Ж., **18**, 344 (1956).
- [11] В. Н. Цветков, ДАН, **78**, 1123 (1951).
- [12] В. Н. Цветков и С. Я. Котляр, ЖФХ, **30**, 1100 (1956).
- [13] D. J. Angier and W. F. Watson, J. Polymer Sci., **18**, 129 (1955).
- [14] W. O. Baker, Ind. Eng. Chem., **41**, 451 (1949).
- [15] H. Batzer, Makromol. Chem., **12**, 145 (1954).
- [16] H. Benoit, J. Polymer Sci., **11**, 507 (1953).
- [17] G. Bier u. H. Krämer, Makromol. Chem., **18/19**, 151 (1956); Kunststoffe, **46**, 498 (1956).
- [18] F. W. Billmeyer, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6118 (1953).
- [19] 見 G. F. Bloomfield, J. Rubber Res. Inst. Malaya, **13**, Comm. 271, 18 (1951).
- [20] P. Borthworth, C. R. Masson, H. W. Melville and F. W. Peaker, J. Polymer Sci., **9**, 565 (1952).
- [21] W.M.D. Bryant and R. C. Voter, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6113 (1953).
- [22] G. M. Burnett, M. H. George and H. W. Melville, J. Polymer Sci., **16**, 31 (1955).
- [23] A. Charlesby, Proc. Roy. Soc. (London), **A222**, 542 (1954).
- [24] S. N. Chinai, P. C. Scherer and D. W. Levi, J. Polymer Sci., **17**, 117 (1955).
- [25] E. Collinson and A. J. Swallow, Chem. Rev., **56**, 471 (1956).
- [26] J. D. Cotman, Ann. N. Y. Acad. Sci., **57**, 417 (1953).
- [27] L. H. Cragg and A. T. Brown, Can. J. Chem., **30**, 1033 (1952).
- [28] L. H. Cragg and G. R. Fern, J. Polymer Sci., **10**, 185 (1953).
- [29] L. H. Cragg and J. A. Manson, J. Polymer Sci., **9**, 265 (1952).
- [30] G. F. D'Alelio, Fundamental Principles of Polymerization, 1952, 第 162 頁.
- [31] P. P. Debye, J. Applied Phys., **17**, 392 (1946).
- [32] P. Debye and A. M. Bueche, J. Chem. Phys., **16**, 573 (1948).
- [33] P. Doty, M. Brownstein and W. Schlener, J. Phys. Colloid Chem., **53**, 213 (1949).

- [34] F. Eirich and J. Riseman, *J. Polymer Sci.*, **4**, 417 (1949).
[35] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 241 (1937).
[36] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2893 (1947).
[37] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, 1953, a. 第十章, b. 第十二章.
[38] P. J. Flory and T. G. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1904 (1951).
[39] P. J. Flory and W. J. Krigbaum, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1086 (1950); W. J. Krigbaum and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1775 (1953).
[40] J. J. Fox and A. E. Martin, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A175**, 226 (1946).
[41] W. Hahn et al., *Makromol. Chem.*, **16**, 36, 50 (1955).
[42] I. Harris, *J. Polymer Sci.*, **8**, 353 (1952).
[43] M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942).
[44] E. H. Immergut u. H. Mark, *Makromol. Chem.*, **18/19**, 322 (1956).
[45] B. L. Johnson and R. D. Wolfangel, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 752 (1952).
[46] B. L. Johnson and R. D. Wolfangel, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1580 (1949).
[47] M. H. Jones, *Can. J. Chem.*, **34**, 1027 (1956).
[48] M. H. Jones, H. W. Melville, D. W. Ovenall, F. W. Peaker and W. G. P. Robertson, *J. Colloid Sci.*, **11**, 508 (1956).
[49] M. H. Jones, H. W. Melville and W. G. P. Robertson, *Nature*, **174**, 78 (1954).
[50] J. G. Kirkwood and J. Riseman, *J. Chem. Phys.*, **16**, 565 (1948).
[51] E. D. Kunst, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **69**, 125 (1950).
[52] M. Kurata, M. Tamura and T. Watari, *J. Chem. Phys.*, **23**, 991 (1955).
[53] J. A. Manson and L. H. Cragg, *Can. J. Chem.*, **30**, 482 (1952).
[54] H. W. Melville and G. W. Youngson, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1613.
[55] Z. Menčík u. J. Lániková, *Makromol. Chem.*, **14**, 118 (1954).
[56] K. H. Meyer, *Adv. Colloid Sci.*, **1**, 143 (1942).
[57] M. S. Muthana and H. Mark, *J. Polymer Sci.*, **4**, 527 (1949).
[58] O. E. Öhrn, *J. Polymer Sci.*, **17**, 137 (1955).
[59] A. Peterlin, *IUPAC Intl. Symp. Macromol. Chem.*, 1954 Milan-Turin, p. 553 (1955).
[60] D. J. Pollock, L. J. Elyash and T. W. Dewitt, *J. Polymer Sci.*, **15**, 335 (1955).
[61] M. Rigbi, *J. Polymer Sci.*, **17**, 583 (1955).
[62] M. J. Roedel, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6110 (1953).
[63] J. R. Schaefgen and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2709 (1948).
[64] F. R. Senti, N. N. Hellman, N. H. Ludwig, G. E. Babcock, R. Tobin, C. A. Glass and B. L. Lamberts, *J. Polymer Sci.*, **17**, 527 (1955).
[65] R. Simha, *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **42**, 409 (1949).
[66] G. Smets and N. Claeson, *J. Polymer Sci.*, **8**, 289 (1952).
[67] G. Smets and J. Schmets, *Bull. soc. chim. Belges*, **62**, 358 (1953).
[68] R. Speiser and R. T. Whittenberger, *J. Chem. Phys.*, **13**, 349 (1945).
[69] C. J. Stacy, J. F. Fasteur and S. N. Erlander, *Makromol. Chem.*, **17**, 181 (1956).
[70] H. P. Stevens, *Adv. Colloid Sci.*, **2**, 363 (1946).
[71] W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **12**, 125 (1944).
[72] W. H. Stockmayer and M. Fixman, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **57**, 334 (1953).
[73] C. D. Thurmond and B. H. Zimm, *J. Polymer Sci.*, **8**, 477 (1952).
[74] M. Wales, P. A. Marshall, S. Rothman and S. G. Weissberg, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **57**, 353 (1953).
[75] M. Wales, P. A. Marshall and S. G. Weissberg, *J. Polymer Sci.*, **10**, 229 (1953).
[76] C. J. Walker and C. A. Winkler, *Can. J. Res.*, **B28**, 298 (1950).
[77] A. J. A. van der Wyk and J. Schmorak, *Helv. Chim. Acta*, **51**, 386 (1953).
[78] B. H. Zimm, a, *J. Chem. Phys.*, **14**, 164 (1946); b, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1099 (1948).
[79] B. H. Zimm and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1301 (1949).
[80] 三枝武夫、野崎正士、小田良平, *工業化學雜誌(日本)*, **57**, 243 (1954).
[81] 小林秀彦, *高分子化學(日本)*, **12**, 266 (1955).
[82] 涉川尚、中島章夫, *高分子化學(日本)*, **11**, 142 (1954).
[83] W. Kuhn u. H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1233 (1947).
[84] O. Б. Птицын, *ЖФХ*, **29**, 396 (1955).