

ΠΦ-4 牌號聚氯乙烯分子量分佈的測定

桂祖桐 包起薰 王克強

(北京化工研究院)

本文報告用沉澱分級法測定本院塑料室以懸浮聚合所製備的 ΠΦ-4 牌號聚氯乙烯分子量分佈的結果。分級所用的溶劑—沉澱劑體系是環己酮—乙二醇。所得級份在環己酮溶液中(25°C)進行黏度測定。按 Menčík^[2] 所求得之特性黏數與分子量之間的關係式

$$[\eta] = 2.04 \times 10^{-3} M^{0.56} \quad (1)$$

計算各級份的分子量。依 Schulz^[4] 等的方法畫出分子量分佈曲線。

爲使聚氯乙烯各級份的環己酮溶液黏度臻於穩定，當樣品溶解後，將溶液在 100°C 加熱十分鐘。冷卻後測定黏度^[1]。

由於 Menčík^[2] 實驗證明了當切變速度在 75—500 秒⁻¹ 範圍內，聚氯乙烯的環己酮溶液沒有切變速度的依賴性。因此我們不需注意切變速度對黏度的影響。

實 驗 部 分

材料

聚氯乙烯爲本院塑料室製就 ΠΦ-4 牌號聚氯乙烯。係以偶氮異丁腈爲引發劑，懸浮聚合而得樣品。用 Soxhlet 抽提器以甲醇抽提後，置於 45°C 真空烘箱內烘乾，作爲分級之用。

環己酮，乙二醇，甲醇。均爲化學純試劑經分餾，取其中間餾分。

(一) 分級

分級實驗一 取 9.1717 克樣品，放入 650 毫升的環己酮中(1.41 克/100 毫升)。在 70°C 左右溶解。用 2 號玻璃漏斗濾去其不溶物(重 0.0042 克 0.046%) 得清晰溶液。而後放入 30.0 ± 0.1°C 的恆溫水浴中，滴加乙二醇進行分級，到達沉澱點時。溶液是較快由清晰變爲混濁，然後置於水浴上、加熱使溶液重爲清晰、而後逐漸冷卻、靜置於 30°C 的恆溫水浴中。過夜、沉澱即成凝液狀沉於容器底部。傾出上層溶液，用與母液同樣組成的環己酮乙二醇混合溶劑洗去沉澱中之母液，將洗液與上層溶液合併。而後加環己酮來溶解沉澱，滴加大量甲醇，使聚氯乙烯成爲粉末沉澱，過濾，用甲醇洗滌後，在 45°C 真空烘箱內烘乾得第一級份。以同樣方式滴加乙二醇於沉澱後第一級份的母液內，陸續得到第二、三、四等級份，最後將母液在 60°C 減壓蒸去環己酮，得到第九級份，分級時有時滴加過量乙二醇，旋升高溫度，俟其清晰後，逐漸降溫，分批取出幾個級份、這樣，可使各級份量比較一致，第一次分級實驗數據見表 1。

表 1 分級實驗一的數據

級份	重量百分比 %*	累積重量百分數 %	$[\eta]$	分子量	k'	β	$k' + \beta$
1	23.07	88.47	1.27	100.700	0.38	0.12	0.50
2	7.06	73.41	1.24	96.200	0.33	0.16	0.49
3	3.91	67.93	—	—	—	—	—
4	14.66	58.64	0.943	58.900	0.47	0.07	0.54
5	15.84	43.39	0.935	57.900	0.34	0.16	0.50
6	13.52	28.71	0.718	36.200	0.35	0.16	0.51
7	7.57	18.16	0.565	23.600	0.40	0.11	0.51
8	9.06	9.84	0.459	16.200	0.39	0.11	0.50
9	5.31	2.66	0.308	7.900	0.34	0.16	0.50

* 分級損失 7.51% 已除去。

分級實驗二 爲對照結果起見，另一分級實驗二與分級實驗一先後開始進行，這次全部在 30.0°C 的恆溫水浴中滴加乙二醇進行分級，其他手續與分級實驗一相同。所得數據列於表 2。

表 2 分級實驗二的數據

級份	重量百分比%*	累積重量百分數%	$[\eta]$	分子量	k'	β	$k'+\beta$
1	11.57	94.22	1.34	110.800	0.37	0.14	0.51
2	21.66	77.59	1.07	73.900	0.37	0.14	0.51
3	18.50	57.51	1.03	66.800	-0.24	0.85	0.61
4	11.61	42.46	0.958	60.700	0.36	0.15	0.51
5	10.47	31.41	0.781	42.000	0.39	0.12	0.51
6	11.14	20.61	0.635	29.000	0.39	0.11	0.50
7	10.73	9.68	0.462	16.400	0.42	0.09	0.51
8	4.32	2.16	0.281	6.800	0.42	0.10	0.52

* 分級損失 3.53% 已除去。

(二) 黏度測定

全部黏度均在 Ubbelodhe 式稀釋黏度計中測定。流出時間用一只 1/10 秒表測量。測定在 25.0 ± 0.01°C 恆溫水浴中進行，溶劑流出時間在 200 秒以上，動能改正可以忽略。

待測定黏度的聚氯乙稀環己酮溶液均在 100°C 處理過十分鐘，冷卻過濾，即行測定黏度按下面二式

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta [\eta]^2 c \quad (2)$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (3)$$

求得 $[\eta]$, k' 及 β 值，所得數據列於表 1，表 2 及圖 1。

討 論

(一) 黏度 從表 1 及 2 可以看出，除去第二次分級的第三級份外，各級份的 Huggins 常數 k' 及 β 值，還是相當一致，其平均值 $k' = 0.37_s \pm 0.00_6$ 。

$\beta' = 0.12_9 \pm 0.00_5$ 而且滿足

$$\beta + k' = 0.50$$

的關係式，因此可以推測 ΠΦ-4 牌號聚氯乙稀分子並無顯著支化。

(二) 沉澱分級 我們採用環己酮—乙二醇系統來進行聚氯乙稀的沉澱分級是令人滿意的。沉澱點很明顯，沉降亦快，且沉降成爲凝液狀，二次分級結果，還大致符合，將所得沉澱用環己酮溶解，而後滴加大量甲醇，再沉澱爲白色粉狀聚氯乙稀，甚便於過濾及烘乾。

從第二次分級實驗的各級份之重量分數和 $[\eta]$ 值用

$$[\eta]_{\text{計算}} = \sum W_i [\eta]_i \quad (4)$$

來計算分級前試樣的 $[\eta]$ 值，得到 $[\eta]_{\text{計算}} = 0.902$ 與實際未經分級試樣 $[\eta] = 0.893$ 僅相差 1%，因此可以認爲分級實驗還是可靠的。

(三) 分子量分佈 各級份的分子量，均按 Menčik 式(1)計算得來，用 Schulz 等方法來計算累

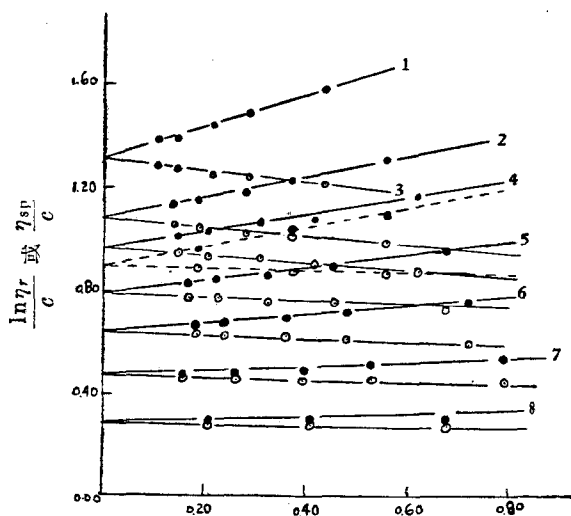


圖 1

--- 未分級試樣 —●— $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 溶液濃度(克/分升)
—○— $\frac{\ln \eta_r}{c}$ 數字代表級份數

積重量分佈曲綫如圖 2。再從累積重量分佈曲綫來找各點斜率，畫出微分重量分佈曲綫，並與 Schulz^[3] 的分子量分佈函數

$$W(P)dP = (1-\alpha)^2 P \alpha^P dP \quad (5)$$

相比較，其中：

$W(P)dP$ ——聚合度在 P 到 $P + dP$ 內聚合體之重量分數；

P ——聚合度 $= \frac{M}{M_0}$ ， M_0 = 單體分子量；

$\bar{P}$ ——聚合物之平均聚合度；

$$\alpha = \frac{(\bar{P} - 1)}{\bar{P}}.$$

本文從未分級試樣黏度按式 (1) 求得的分子量換算為聚合度，作為聚合物的 $\bar{P} = 832$ ，則 $\alpha = 0.9988$ ，由圖 2 可見從實驗所求得的分子量分佈曲綫與 Schulz 函數大致符合。

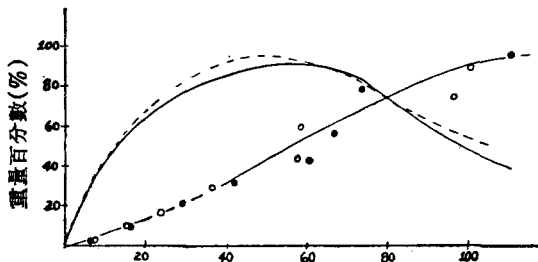


圖 2

--- 由 Schulz 分子量分佈函數計算
—○— 分級實驗 — 分子量 $M \times 10^{-3}$

參 考 文 獻

- [1] Menčík, Coll. Czech. Comm., **21**, 257 (1956).
- [2] Menčík, ibid., **21**, 517 (1956).
- [3] G. V. Schulz, Z. phys. Chem., **B-30**, 379 (1935).
- [4] G. V. Schulz 等, Z. phys. Chem., **B-43**, 47 (1939).