

聚甲基丙烯酸甲酯的分子量对 溫度-形变性質的影响*

于同隱 鮑其鼎

(复旦大学化学系)

高聚物的分子量及其溫度-形变性質之間的关系是一个有实际意义的問題。1949年 Каргин^[1,2] 等从他們的簡化分子模型出发,推得了綫型高聚物的分子量 M (或聚合度 N) 与溫度-形变曲綫的二个轉折溫度(玻璃化溫度 T_g 和粘流溫度 T_f) 間的关系式:

$$\lg M = \lg M_c + \frac{B(T_f - T_g)}{C + (T_f - T_g)}$$

或

$$\lg N = \lg N_c + \frac{B(T_f - T_g)}{C + (T_f - T_g)} \quad (1)$$

他們并对不同分子量聚异丁烯的溫度-形变性質进行了定量的研究^[3],求得了 N_c, B, C 等一系列常数。十多年来,虽然文献中时常提到这一方程^[4-8],但就作者所知,还缺少更多的实验验证。

可以看出,方程式(1)并非一直綫方程。因此一些常数不易从实验数值正确地計算。其实,該式在很大程度上取决于粘滯系数 γ 的形式。在 Каргин 等的工作中,系以

Tammann^[9] 的粘度式 $\eta = \eta_0 e^{\frac{A}{T-T_0}}$ 即 $\gamma = \gamma_0 e^{\frac{A}{T-T_0}}$ 代入由模型所得的二个基本方程:

$$u_m(T) = \frac{Ft_0}{2(n+1)k} \sum_{i=1}^n \frac{B_i}{\tau_i(T)} \quad (2)$$

和

$$\xi(T) = \frac{Ft_0}{(n+1)\gamma(T)} \quad (3)$$

經化簡后,得到式(1)。

但是,如果按 Eyring 关于鏈型分子聚合物粘性流动的分子理論^[10],以 Arrhenius 公式的形式表示粘度的溫度关系, $\eta = \eta_0 e^{E/RT}$, 則 γ 的溫度关系就变为 $\gamma = \gamma_0 e^{E/RT}$ 。以上式代入式(2)和(3),并取 T_g 时的 u_m 和 T_f 时的 ξ , 則得:

$$v = u_m(T_g) = \frac{n}{n+1} \cdot \frac{Ft_0}{\gamma_0} e^{-E/RT_g} \quad (4)$$

$$v = \xi(T_f) = \frac{Ft_0}{(n+1)\gamma_0} e^{-E/RT_f} \quad (5)$$

当(4)=(5)时,并考虑到分子量对 T_g 的影响很小,

* 1964年4月20日收到。樊思鵬参加部分工作。

$$\ln n = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_f} \right)$$

$$\ln N = \ln N_c + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_g} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_f}$$

$$= A' - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_f} \quad \left(A' = \ln N_c + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_g} \right)$$

或

$$\ln M = A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_f} \quad \left(A = \ln M_c + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_g} \right) \quad (6)$$

方程式(6)是一个 $\ln N - \frac{1}{T_f}$ 間的直綫方程，就很容易用作图法求出 N_c 和 E (流动活化能)。

我們用式(6)处理了 Каргин 的聚异丁烯数据，以 $\ln N$ 对 $\frac{1}{T_f}$ 作图，得到了它們間的綫性关系，如图 1。并由此求得 $\ln N = 17 - 2.9 \times 10^3 \frac{1}{T_f}$ ； $E = 5.8$ 千卡/克分子； $N_c = 22$ 。为了对式(6)作进一步考驗，本文进行了不同分子量聚甲基丙烯酸甲酯的溫度-形變性質的研究。

近年来，在高聚物溫度-形變性質的研究方面，样品的成型条件和施加荷重的大小对曲綫的影响也有不少工作^[11,12]；特別在冷压样品溫度-形變曲綫的測試討論更多^[12-14]。本文对以上問題也作了初步的探討。

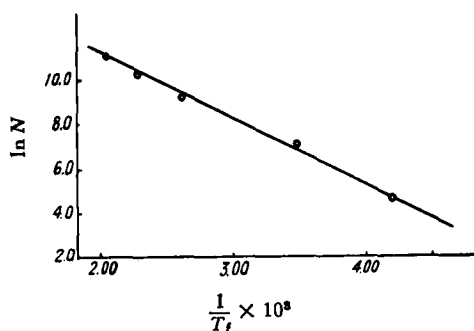


图 1 不同分子量聚异丁烯 $\ln N - \frac{1}{T_f}$ 图

实 驗 部 分

样品的聚合和分級

以市售并經一次減压蒸餾的甲基丙烯酸甲酯单体 ($n_D^{20} = 1.4142$) 用复結晶过的过氧化苯甲酰作引发剂，在甲醇-水体系中进行沉淀聚合，聚合溫度 65°C 。聚合所得的样品 ($\bar{M}_v = 7.0 \times 10^5$)，在 25°C 恆溫槽中用丙酮-水体系作沉淀分級，共分 8 个級分。

分子量測定

用 Ubbelohde 式稀釋粘度計，以苯为溶剂(經干燥精餾 $n_D^{20} = 1.5009$) 在 $25^\circ\text{C} \pm 0.02^\circ$ 恆溫槽中进行粘度測定。所得数据經過动能改正，按 $[\eta] = 0.38 \times 10^{-2} M^{0.79}$ 計算分子量 $M^{[15]}$ 。

試样的成型

a. 冷压：以分級过的样品經丙酮-水体系一次重沉淀。把所得絮状样品稍加研磨，在模子中以 300 公斤/厘米² 压力冷压 15 分钟。

b. 热压：以冷压样品，在 $120^\circ - 150^\circ\text{C}$ 之間，加 200 公斤/厘米² 压力，于模子中加热 5—8 分钟。样品呈淡黃色透明狀。

溫度-形變曲線的測定

用自制仿 Цетлин^[16] 恆力壓縮式溫度-形變儀測定樣品的溫度-形變曲線。用直線外推法求 T_g 和 T_f 。儀器用電橋法自動控制等速升溫, 本文工作的升溫速率為 $85^\circ\text{C} \pm 3^\circ/\text{小時}$ 。所用試樣是 4 毫米厚、6.5 毫米直徑的圓柱體。

結 果 与 討 論

(1) 熱壓樣品

在 5 公斤/厘米² 和 7.5 公斤/厘米² 二種荷重下測定了五個級分的聚甲基丙烯酸甲酯樣品的溫度-形變曲線, 其結果如图 2 和图 3 所示。數據列于表 1 和表 2。

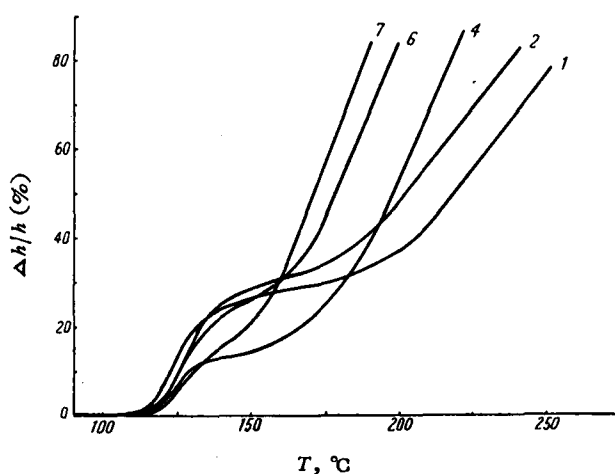


图 2 不同分子量熱壓 PMMA 溫度-形變曲線
荷重: 5 公斤/厘米²

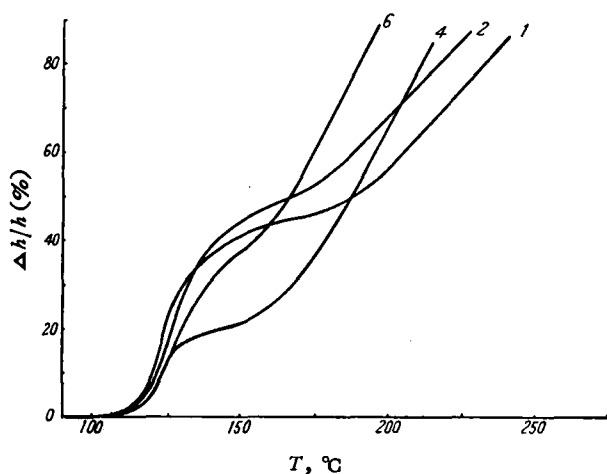


图 3 不同分子量熱壓 PMMA 溫度-形變曲線
荷重: 7.5 公斤/厘米²

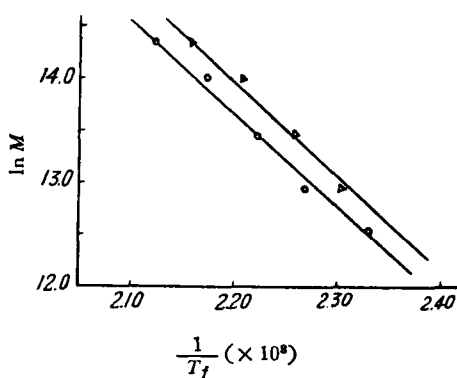


图 4 熱壓 PMMA $\ln M - \frac{1}{T_f}$ 图

△: 荷重 7.5 公斤/厘米²
○: 荷重 5 公斤/厘米²

可以看出, 分子量 M 和荷重 F 均主要影响 T_f 而很少改变 T_g , 这与前人結果相符合^[3,11,17]。以 $\ln M$ 对 $\frac{1}{T_f}$ 作图得图 4, 符合式(6)的直線关系。

表1 不同分子量热压 PMMA 温度-形变性质 (荷重 $F = 5$ 公斤/厘米²)

样 品 号	M	$T_g, ^\circ K$	$T_{gh}, ^\circ K$	$T_f, ^\circ K$	A	M_c	E , 千卡/克分子
1	1.70×10^4	389	390	471	33.5	3.3×10^4	18
2	1.21×10^5	391		460			
4	7.0×10^5	390		450			
6	4.21×10^5	391		441			
7	2.82×10^5	391		429			

方程(6): $\ln M = 33.5 - 9 \times 10^3 \frac{1}{T_f}$

表2 不同分子量热压 PMMA 温度-形变性质 (荷重 $F = 7.5$ 公斤/厘米²)

样 品 号	M	$T_g, ^\circ K$	$T_{gh}, ^\circ K$	$T_f, ^\circ K$	A	M_c	E , 千卡/克分子
1	1.70×10^4	389	389	463	38.0	4.0×10^4	18
2	1.21×10^5	389		453			
4	7.0×10^5	389		442.5			
6	4.21×10^5	390		434			

方程(6): $\ln M = 38.0 - 9 \times 10^3 \frac{1}{T_f}$

应该指出,我們是用恆力压缩法来测定聚合物的温度-形变曲线,这不同于 Каргин 在聚异丁烯研究中所用的間歇荷重法^[3]。按 Слонимский^[7] 和 Тейтельбаум^[18] 等的意見,虽然这二种方法有其相异之处,間歇法比恆力法有更清晰的物理意义,但恆力压缩法在测试 T_g 和 T_f 方面仍旧有实用价值。

(2) 冷压样品

为了探討成型条件对温度-形变曲线的影响,在 2.5 公斤/厘米²、5 公斤/厘米²、7.5 公斤/厘米²、10 公斤/厘米² 四个不同荷重下测试了冷压的五个級份聚甲基丙烯酸甲酯的温

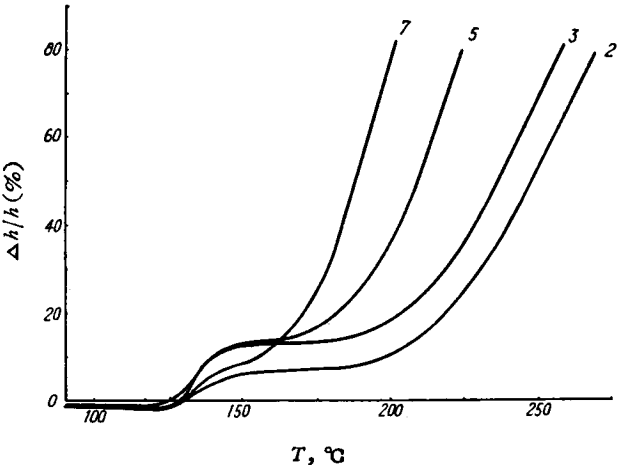


图5 不同分子量冷压 PMMA 温度-形变曲线
荷重: 2.5 公斤/厘米²

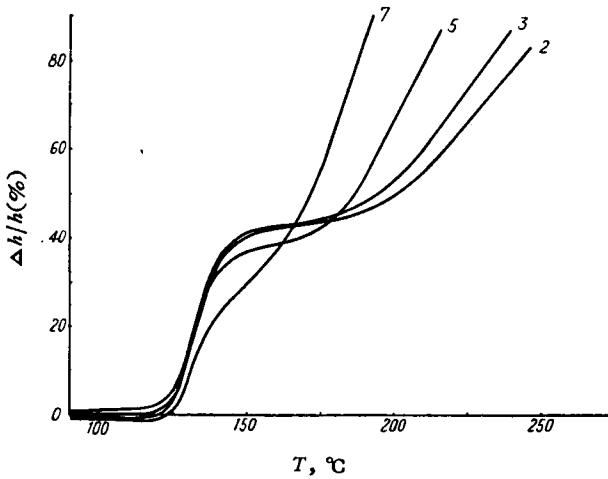


图 6 不同分子量冷压 PMMA 温度-形变曲线
荷重: 5 公斤/厘米²

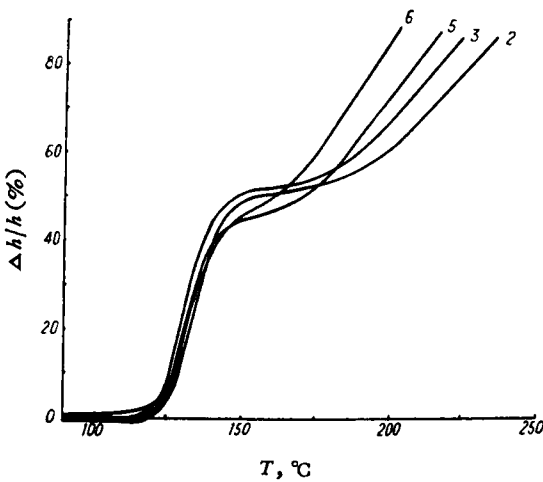


图 7 不同分子量冷压 PMMA 温度-形变曲线
荷重: 7.5 公斤/厘米²

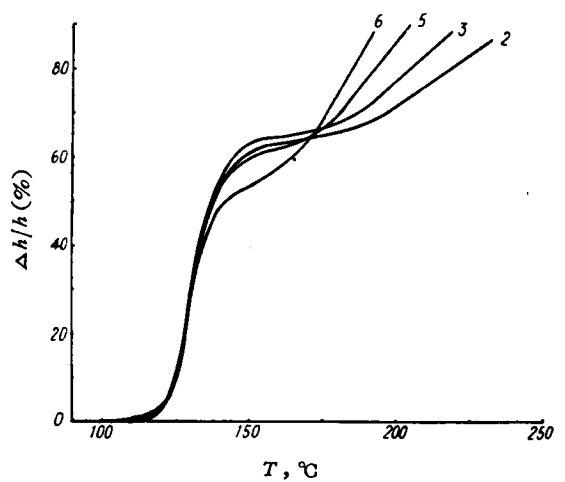


图 8 不同分子量冷压 PMMA 温度-形变曲线
荷重: 10 公斤/厘米²

度-形变曲线, 结果如图 5—8。数据列于表 3—6。可以看出, 曲线的形状基本上是正常的, 但在 T_g 转变之前曲线稍微有下坠的现象, 文献中也有类似的报导^[13,14]。我们这里的下坠情况比之 Φ оменко 等的结果^[14] 要小一些, 这可能与我们的成型压力较低 (300 公

表 3 不同分子量冷压 PMMA 温度-形变性质 (荷重 $F = 2.5$ 公斤/厘米²)

样 品 号	M	$T_g, ^\circ K$	$T_{gH}, ^\circ K$	$T_f, ^\circ K$	A	M_c	E , 千卡/克分子
2	1.21×10^5	398	399	489	29.6	3.6×10^4	15.2
3	9.02×10^4	398		482			
5	5.68×10^4	399		465			
7	2.82×10^4	399		447			

方程(6): $\ln M = 29.6 - 7.6 \times 10^3 \frac{1}{T_f}$

表4 不同分子量冷压 PMMA 温度-形变性质 (荷重 $F = 5$ 公斤/厘米²)

样 品 号	M	$T_g, ^\circ K$	$T_{gH}, ^\circ K$	$T_f, ^\circ K$	A	M_c	E , 千卡/克分子
2	1.21×10^6	398	398	472.5	34.3	2.7×10^4	19.2
3	9.02×10^5	397		466			
5	5.68×10^5	398		455			
7	2.82×10^5	398		442			

方程(6): $\ln M = 34.3 - 9.6 \times 10^8 \frac{1}{T_f}$

斤/厘米²)和样品比较疏松有关。

荷重 F 和分子量 M 对 T_g 和 T_f 的影响基本上和热压样品一样;但在数值上,冷压样品的 T_g 和 T_f 较之热压要高一些。以 $\ln M$ 对 $\frac{1}{T_f}$ 作图也得到四条直线(图 9),符合方程式(6)。

上述的结果表明:虽然冷压样品的曲线不能代表作为材料的聚甲基丙烯酸甲酯的温度-形变曲线,但是,只要选择适当的冷压条件和测试条件,它还是有研究价值的;在同一条件下的试验结果可以相互进行比较。因为冷压在成型上比较方便,这将有利益于温度-形变性质的研究。

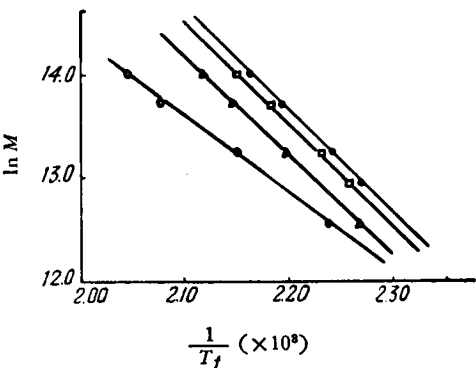


图 9 冷压 PMMA $\ln M - \frac{1}{T_f}$ 图

荷重: ●——10 公斤/厘米² □——7.5 公斤/厘米²
△——5 公斤/厘米² ○——2.5 公斤/厘米²

表5 不同分子量冷压 PMMA 温度-形变性质 (荷重 $F = 7.5$ 公斤/厘米²)

样 品 号	M	$T_g, ^\circ K$	$T_{gH}, ^\circ K$	$T_f, ^\circ K$	A	M_c	E , 千卡/克分子
2	1.21×10^6	398	397	465	35.1	3.3×10^4	19.6
3	9.02×10^5	396		458			
5	5.68×10^5	396		448			
6	4.21×10^5	398		443			

方程(6): $\ln M = 35.1 - 9.8 \times 10^8 \frac{1}{T_f}$

表6 不同分子量冷压 PMMA 温度-形变性质 (荷重 $F = 10$ 公斤/厘米²)

样 品 号	M	$T_g, ^\circ K$	$T_{gH}, ^\circ K$	$T_f, ^\circ K$	A	M_c	E , 千卡/克分子
2	1.21×10^6	396	396	462	36.1	3.0×10^4	20.4
3	9.02×10^5	395		456			
5	5.68×10^5	397		446			
6	4.21×10^5	396		441			

方程(6): $\ln M = 36.1 - 10.2 \times 10^8 \frac{1}{T_f}$

(3) 未分級样品

我們也對不同分子量的未分級聚甲基丙烯酸甲酯样品（由沉淀聚合得到）進行了溫度-形變測試。典型的結果如圖 10。分子量為 2.4×10^6 的冷壓未分級样品 $T_f = 192^\circ\text{C}$ ；

分子量為 7.6×10^5 的冷壓或熱壓样品，在其溫度-形變曲線上 T_f 轉折已不很明顯。如果

以 $\ln M = 34.3 - 9.6 \times 10^3 \frac{1}{T_f}$ 計算分子量

為 2.4×10^6 的分級聚甲基丙烯酸甲酯的粘流溫度 T_f ，則得 $T_f = 216^\circ\text{C}$ 。因此，表 1 至表 6 的結果只能用於分級試樣，而不能以這種沉淀聚合所得的未分級样品的 T_g 和 T_f 值用表中的常數來求 M 。這種情況可能是由於未分級样品含有較多的低分子，其分子量分布較寬所致。

(4) 荷重 F 對溫度-形變性質的影響

我們的實驗表明，在不同荷重下式(6)都是適用的。但是，荷重大小對曲線的形狀有很大影響。太大或太小的 F 都將導致較大的實驗誤差。這樣，選擇一種適合於某種試樣的荷重，就變得特別重要了。

實驗結果還表明，在一定的荷重範圍內，無論是冷壓或熱壓的 PMMA，其 E 值（流動活化能）均很少變動， M_c 也是如此。在冷壓样品中 $F = 2.5$ 公斤/厘米² 時 E 有了較大的變動，這可能與冷壓样品較疏松有關。

摘 要

本文從 Каргин 的簡化分子模型出發，改進了分子量和 T_f 間的關係式，得到了 $\ln M = A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_f}$ 的直線方程。對於分級的聚甲基丙烯酸甲酯的冷壓和熱壓样品進行了不同荷重下溫度-形變性質的研究，所有的結果均符合上述方程式。本文並討論了样品成型，施加荷重的大小等因素對聚合物溫度-形變性質的影響。

致謝： 本工作承錢人元教授提出意見，本教研組何曼君、孔德俊先生協助建立溫度-形變儀，謹致謝意。

参 考 文 献

- [1] В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, ДАН СССР **62**, 239 (1948).
- [2] В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ж. Физ. Хим. **23**, 563 (1949).
- [3] В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. Физ. Хим. **23**, 530 (1949).
- [4] В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, ДАН СССР **72**, 725 (1950).
- [5] В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, ДАН СССР **72**, 915 (1950).
- [6] А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомоле. Соед. **3**, 1698 (1961).
- [7] Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, Ж. Всесоюз. Хим. Общ. им. Д. И. Менделеева **6**, 389 (1961).
- [8] С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, "Методы Определения Молекулярных Весов и Полидисперности Высокомолекулярных Соединений", Изд. АН СССР, Москва, 1963, стр. 315.
- [9] G. Tamman, W. Hesse, Z. anorg. allg. Chem. **156**, 245 (1926).

- [10] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill, New York, 1941, Chap. IX.
- [11] Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомол. Соед. **3**, 593 (1961).
- [12] Б. Я. Тейтельбаум, Т. И. Соголова, Г. Д. Слонимский, Высокомол. Соед. **4**, 1879 (1962).
- [13] Б. Я. Тейтельбаум, В. Г. Гизатуллина, Т. А. Ягфарова, Высокомол. Соед. **6**, 281 (1964).
- [14] Л. Н. Фоменко, Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Высокомол. Соед. **6**, 421 (1964).
- [15] 錢人元、施良和、史觀一, 化学学报 **23**, 215 (1957).
- [16] Б. Цетлин, И. Таврилов, Зав. Лаб. **22**, 352 (1956).
- [17] 吳人浩、王世裕、趙安國, 化学通报 39 (1961).
- [18] Б. Я. Тейтельбаум, Высокомол. Соед. **4**, 655 (1962).

THE EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT ON THE TEMPERATURE-DEFORMATION PROPERTIES OF POLYMETHYLMETHACRYLATE

YU TUNG-YIN AND BAO CHI-NAI

(Department of Chemistry, Fudan University)

ABSTRACT

Based on Kargin's simplified molecular model, a new linear relation between molecular weight and flow temperature is proposed, $\ln M = A - \frac{E}{RT_f}$. With fractionated polymethylmethacrylate as testing sample, both cold-molded and hot-molded, the experimental results are in accord with the above relation under different loading conditions. The effects of sample molding and loading weight on the temperature-deformation properties are discussed.