

聚甲基丙烯酸甲酯混合溶剂体系 III.

在苯-庚烷中的偶极矩

錢人元 庞焱慧* 董 麟**

(中国科学院化学研究所)

帶有极性側基的高分子鏈,其偶极矩的計算与末端距的計算极为相似^[1,2]. 高分子鏈的均方末端距值受鏈段間的远程相互作用和鏈段与溶剂分子間的相互作用(溶剂化)影响甚大,因

* 北京医学院药系.

** 北京大学化学系.

此从粘度或光散射所得末端距实验值计算高分子链的内旋转参数, 还很难判断它的可靠程度。Debye 和 Bueche^[1] 最先提出用偶极矩法来研究高分子链的近程结构, 认为这方法是适当的选择, 因为分子链的立体构型和碳键内旋转的阻碍对偶极矩值是敏感的。直到现在这方面的实验工作还做得极少。

溶剂性质对高分子偶极矩的影响在 de Brouckère 和 van Neechel^[3] 的工作中已经指出, 聚氯乙烯在四氢呋喃-庚烷中非溶剂(庚烷)体积分数 γ 对偶极矩的影响极小, 而溶液粘度则改变甚多, 如表 1。她们的实验用一个试样(聚合度 $N = 1.92 \times 10^3$) 从一个浓度(4.6%) 的溶液在频率 $f = 0.5-35$ 兆周范围内测定介电色散, 得到 $\epsilon_s(f=0)$ 和 $\epsilon_\infty(f=\infty)$ 值, 按 Onsager 式计算。最近 Marchal 等^[4,5] 用聚甲基丙烯酸甲酯级分($M = 1.25 \times 10^6$) 在苯、二氧六圆、甲苯、三氯甲烷、乙酸丁酯等五种溶剂中用稀溶液法测定偶极矩。虽然由于各种溶剂的极性差别甚大, 按 Guggenheim 法^[6] 计算得到的 $\bar{\mu}^2/N$ 值分别是 1.87, 1.82, 1.67, 1.22, 0.20 D 也有显著分歧, 但是同时也测定了与高分子链的重复单元相似的化合物丙酸甲酯在这些溶剂中的偶极矩值 μ_m , 以 $\bar{\mu}^2/N$ 与 μ_m^2 相比得到

表 1 聚氯乙烯 ($M = 1.2 \times 10^5$) 在四氢呋喃-庚烷中的偶极矩和粘度 (-16°C)^[3]

γ	$\bar{\mu}^2/N$	η (0.046克/毫升)
0	1.60D	0.894泊
0.20	1.91	1.18
0.30	1.82	20.0

$$g \equiv \frac{\bar{\mu}^2}{N\mu_m^2} = 0.62 \pm 0.01$$

与溶剂性质无关^[6], g 值应反映高分子链的近程结构。而且用 $M = 2 \times 10^4-1.2 \times 10^7$ 的级分证明 $\bar{\mu}^2/N$ 值并不依赖于分子量^[4]。

为了更好地证实高分子的偶极矩值与溶剂性质无关, 作者等在非极性的溶剂(苯)-非溶剂(庚烷) 体系中测定了聚甲基丙烯酸甲酯的偶极矩, 这样 Guggenheim 计算法都应可以得到可靠的偶极矩值。试样用 $\bar{M}_n = 1.32 \times 10^6$ 的一个级分。事先也在苯中测定 $\bar{M}_n = 5.1 \times 10^5$ 和 3.0×10^6 的两个级分, 溶液的 $\epsilon_{12}-w_2$ 线完全重合(图 1), 证实 $\bar{\mu}^2/N$ 并不依赖于分子量。在不同 γ 值的混合溶剂中所得实验结果如表 2 和图 1。实验所用仪器和方法前已发表^[7]。

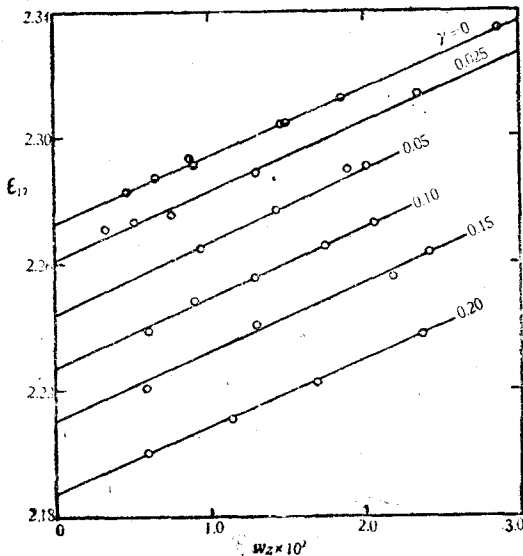


图 1 聚甲基丙烯酸甲酯-苯-庚烷体系的介电常数, 25.0°C
 $\bullet \bar{M}_n = 5.12 \times 10^5$; $\circ \bar{M}_n = 1.45 \times 10^6$; $\odot \bar{M}_n = 3.03 \times 10^6$ 。

实验结果得到 $g = 0.69 \pm 0.02$, 在实验精确度范围内可以认为不受溶剂性质改变的影响。另用 $\bar{M}_n = 4.6 \times 10^6$ 的一个级分在苯-庚烷混合溶剂中测定特性粘数如表 3。 $[\eta]$ 值随 γ 的增大而下降, 从 $[\eta]$ 值可以估计 γ 从 0 到 0.20 时高分子的均方末端距 \bar{r}^2 约减小 30%。所以高分子链的链段间和链段与溶剂分子间的相互作用对高分子的均方偶极矩值并无显著影响, 得到了更直接的证据。用偶极矩法研究高分子的近程结构比用末端距法好, 因为 \bar{r}^2/N 仍依赖于分子量, 且强烈地依赖于溶剂性质。偶极矩测定的实验精确度一般也比光散射法高。

作者等所用溶剂体系其 $\frac{dn_{12}}{dw_2}$ 值极小, 电

表 2 聚甲基丙烯酸甲酯級分($\bar{M}_n = 1.32 \times 10^6$)在苯-庚烷中的偶极矩测定实验数据(25.0°C)

γ (体积分数)	n_1 毫升/克	n_1 ($\lambda Na-D$)	$\frac{dn_{12}}{dw_2} \times 10^3$ ($\lambda 5461$)	ϵ_1 (外推值)	$\frac{d\epsilon_{12}}{dw_2}$ *	$\bar{\mu}^2/N$	g^{**}
0	1.144	1.4980	0.66	2.2723	2.14	1.95	0.65
0.025	1.152	1.4940	1.00	2.2610	2.20	2.02	0.68
0.05	1.160	1.4905	1.26	2.2446	2.20	2.05	0.69
0.10	1.175	1.4842	1.63	2.2268	2.23	2.11	0.71
0.15	1.186	1.4780	2.24	2.2100	2.19	2.09	0.70
0.20	1.203	1.4720	2.70	2.1858	2.14	2.08	0.70

* 溶液浓度范围 $w_2 = 0.005-0.03$ (重量分数)

** 根据丙酸甲酯的偶极矩值得 $\mu^2_n = 2.99^{[1]}$ 计算

表 3 聚甲基丙烯酸甲酯級分($\bar{M}_n = 4.6 \times 10^6$)
在苯-庚烷中的粘度数据(25.0°C)

γ	$[\eta]$ 毫升/克	k'	β
0	694	0.42	0.12
0.05	661	0.42	0.11
0.10	597	0.42	0.12
0.15	517	0.45	0.09
0.20	407	0.51	0.12

子极化的贡献均在 5% 以下。所得聚甲基丙烯酸甲酯的 g 值比 Marchal 等^[1] 得到的约大 10%。Бирштейн 和 Птицын^[2] 从高分子链的几何计算认为侧基偶极如通过一个有内旋转的单键与主链相联, 则 $g \approx 1$, 且引用 Михайлов 等对聚甲基丙烯酸甲酯在苯溶液中测得的 $g = 0.98^{[3]}$, $1.06^{[4]}$ 为证, 这与作者等所得结果也与 Marchal 等的结果是不符的。

最近 Михайлов 等发表的数据^[10], 溶液法偶极矩值均用 Harris-Alder 式^[11] 计算时, $g = 0.63$ 与本工作的结果符合。

Marchal 等^[12] 也曾讨论远程相互作用对高分子偶极矩没有影响的原因, 认为高分子链上极性侧基的偶极矢量假若在主链的两相隣链的方向分解成两个相等而相反的矢量时, 从链的几何计算, 即使有链段间的远程相互作用, $\bar{\mu}^2/N$ 仍应是一常数。但是聚甲基丙烯酸甲酯分子的结构并不完全符合他们的条件, 且侧基偶极方向并不在主链上碳原子的两个键的平面内。纯从高分子链几何学的考虑是否就说明了远程相互作用并不影响高分子偶极矩值的真实原因, 颇属可疑。Kuhn^[13] 曾经指出高分子链的取向极化无论考虑整个分子链的取向, 或是考虑链的各个统计单元的取向, 应有相同的结果。在实验情况下高分子在电场里的取向极化, 很可能是链段的运动, 所以 g 因子只反映分子链相隣偶极基团在取向时的相互联系, 远程结构的影响只能是次一级的作用。而在光散射和粘度的测量中却与整个高分子的链段分布和它们的运动有关, 因此远程结构是重要的因素。

用偶极矩法来研究高分子链近程结构因素中的内旋转参数 $\cos \varphi$, $\sin \varphi$, φ 是内旋转角, 还需要进行一系列的工作, 最简单的情況是 $(-CH_2-CX_2-)_N$ 型链, 内旋转位函数是旋转角 φ 的偶函数, 只有一个参数 $\cos \varphi$ 。但是这类高聚物不溶于非极性溶剂, 因此如何能在极性溶剂中测得可靠的偶极矩数据是先决问题。对最常见的 $(-CH_2-CHX-)_N$ 型链必须考虑全同立构、间同立构和无规立构的区别, 至少从其中两种立构的高分子进行测定, 才有可能得到 $\cos \varphi$, $\sin \varphi$ 两个参数。从这些参数来与特性粘数、光散射结果比较, 是极有意义的工作。

最后从表 2 的数据中可以看出溶液的 $\frac{dn_{12}}{dw_2}$ 与 n_1 很好地成线性关系, 这在天然橡胶溶液已

注意到相同的情况^[14]。从直线外推到 $\frac{dn_{12}}{dw_2} = 0$ 时的 $n_1 = 1.5064$, 可以看作聚甲基丙烯酸甲

酯分子綫团的 n_D 值.

致謝 本報告中所引粘度数据是本實驗室施良和、賀先佑同志測定的,敬致謝意。

参 考 文 献

- [1] P. Debye and F. Bueche, *J. Chem. Phys.* **19**, 589 (1951).
- [2] Т. М. Бярштейн и О. Б. Птицын, *Ж. Техн. Физ.* **24**, 1998 (1954).
- [3] L. de Broeckère et R. van Neehel, *Bull. soc. chim. belge* **61**, 452 (1952).
- [4] J. Marchal et H. Benoit, *J. Polymer Sci.* **23**, 223 (1957).
- [5] J. Marchal et C. Lapp, *J. Polymer Sci.* **27**, 571 (1958).
- [6] E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 714 (1950); **47**, 573 (1951).
- [7] 錢人元, 龐貽慈, 吳人浩, *化学学报* **25**, 110 (1959).
- [8] Г. П. Михайлов и Л. В. Краснер, *Ж. Техн. Физ.* **23**, 1931 (1953).
- [9] Л. Л. Буриштейн и Г. П. Михайлов, *Ж. Техн. Физ.* **27**, 686 (1957).
- [10] Г. П. Михайлов и Л. Л. Буриштейн, *Ж. Техн. Физ.* **29**, 192 (1959).
- [11] F. E. Harris and V. J. Alder, *J. Chem. Phys.* **21**, 1031 (1953).
- [12] J. Marchal, C. Wippler et H. Benoit, *Compt. rend.* **241**, 1266 (1955).
- [13] W. Kuhn, *Helv. Chim. Acta.* **31**, 1259 (1948).
- [14] G. V. Schulz, K. Altgelt und H. J. Cantow, *Makromol. Chem.* **21**, 13 (1956).