研 究 报 告

聚甲基丙烯酸甲酯混合溶剂体系II.*

在丙酮-水溶液中的粘度

張德麟 桑明紱** 錢人元
(中国科学院化学研究所)

綫型高分子的[η]粗略地反映該高分子在溶剂中的形态. 在良好溶剂中,溶剂分子与高分子間的相互作用力使高分子綫团松解,因而[η]較大. 当溶液中加入沉淀剂,尤其在接近高分子从混合溶剂中沉淀出来的时候,高分子綫团将呈极度卷曲,[η]显著減低. 聚甲基丙烯酸甲酯常在丙酮-水体系內进行分級,但在此混合溶剂內的粘度行为尙无詳細記載,因此作者等研究了聚甲基丙烯酸甲酯的五个級分在丙酮-水混合溶剂中的[η]与特性粘数分子量关系中α值的变化.

实 驗 部 分

实驗材料:

(1) **聚甲基丙烯酸甲酯級分** 聚甲基丙烯酸甲酯是由单体加0.01%过氧化苯甲酰在80°C进行本体聚合得到的. 将聚合物溶于丙酮中成1%溶液,用蒸餾水作为沉淀剂在25±0.05°C的恆温水槽中进行分級沉淀. 本工作取用 $\overline{M}_n = 5.43\times10^6$, 3.49×10^6, 2.65×10^6, 7.3×10^5 与 4.1×10^5 的五个級分.

(2) **丙酮** 丙酮中加入少量 $KMnO_4$, 在水浴上加热迴流10小时, 加无水碳酸鉀干燥过夜. 将液体过滤,分餾,取沸点为56.4～56.9°C的餾分. $\rho^{25} = 0.7853$、 $n_D^{25} = 1.3567$

粘度測定:

(1) **仪器** 粘度測定共用2支烏倍罗特稀释粘度計. 純丙酮在其中的流出时間为68.8秒与71.5秒. 用純丙酮与正丁醇为标准液体測定粘度計常数. 用上面純化过的丙酮与水配成

---

* 第一篇見化学学报 **24**, 223 (1958).

** 北京大学化学系,現在北京市化工設計院。

若干組分不同的混合液，并分别測定其流出时間与密度．根据仪器常数計算得到丙酮-水体系的絕对粘度值与文献值相符[1]，說明溶剂、沉淀剂的純度及仪器常数值都可靠．本工作的粘度数据都經动能改正．

（2）步驟　将每一級分溶于丙酮中配制成不同浓度的溶液．吸取 10 毫升过滤过的溶液于粘度計中，在 25 ± 0.05°C 水槽中測定其流出时間．从微量滴定管中逐步滴入一定量的沉淀剂（每次加入約0.1—0.15毫升），經充分攪拌后，測定每一級分在不同高聚物浓度与不同沉淀剂重量分数（γ_w）时的溶液流出时間（t）．丙酮与水在混合时有体积改变，为此，溶剂与沉淀剂的含量都以重量計算．不同級分的溶液都逐次加入相同量的沉淀剂，調节 γ_w 到 0.0000，0.0192，0.0377，0.0497，0.0614，0.0727，0.0893，0.1053，0.1207，0.1356，0.1501，0.1641，0.1775．在 $\gamma_w = 0.1775$ 时大部分溶液已产生渾浊現象，流出时間已不可靠．另在純丙酮中加入相当于上述 γ_w 的沉淀剂量，并測定其流出时間（t_0）．各个級分在不同浓度 C 与 γ_w 的粘度数据詳表 1．

Meepcoн 与 Грнмм[2] 指出对极性高聚物溶于混合溶剂与溶于溶剂再加沉淀剂所得溶液的渗透压与粘度性質可能有所差异．Clark 等[3] 发現聚氯乙烯在环已酮与丁酮混合溶剂中的 $\frac{\eta_{sp}}{C}$ 值随溶液的配制方法而改变．作者等曾将同样重量的一个級分溶于混合溶剂与溶于丙酮中再加入沉淀剂，二者的 γ_w 都調节到 0.03．由此得到的 $\frac{\eta_{sp}}{C}$ 值仅差 0.6%，在实驗誤差范围以内．

沉淀度的測定：

将每一級分配成 3×10^{-5}—1×10^{-3} 克/毫升不同浓度的丙酮溶液．用移液管吸取 10 毫升同一浓度的溶液分别置于一系列容量为 50 毫升的試管中．从微量滴定管中一次加入不同量的沉淀剂，溶液經充分攪拌后靜置于 25 ± 0.05°C 的恆温水槽中．隔 6 小时以后观察溶液产生渾浊的現象，以微呈渾浊的 γ_w 作为一定分子量的样品在該浓度时的沉淀度 $\overset{*}{\gamma}_w$．四个級分在不同浓度时的 $\overset{*}{\gamma}_w$ 如图 3 所示．

討　　論

$[\eta]$-γ_w 关系

表 1 最末一行即是同一級分在不同 γ_w 混合溶剂内的 $[\eta]$ 值．各級分的結果如图 1 的曲綫．图 1 显示 $[\eta]$ 在 $\gamma_w = 0.03$ 处出現极大值，这与 Fuchs[4] 的結果相符．分子量較低的級分的曲綫比較平坦，高峯不甚明显．Gee[5] 曾指出当溶剂与聚合物的内聚能密度 ϵ（或溶度参数 $\delta = \epsilon^{\frac{1}{2}}$）相等时，溶剂对聚合物的溶剂化作用最強，高分子綫团最松解，溶液的 $[\eta]$ 也达最大值．Scott[6] 假定高聚物、混合溶剂体系中，混合溶剂的行为对高聚物来講可近似地以均一液体来处理，它們的 $\delta_{混}$ 等于各組分的 δ_i 及其体积分数 ϕ_i 乘积的加和，即

$$\delta_{混} = \phi_{丙酮}\,\delta_{丙酮} + \phi_{水}\,\delta_{水}$$

按文献記載[7]

$$\delta_{丙酮} = 9.89\ (卡/毫升)^{\frac{1}{2}}$$

$$\delta_{水} = 23.41\ (卡/毫升)^{\frac{1}{2}}$$

$$\delta_{聚甲基丙烯酸甲脂} = 10.2(卡/毫升)^{\frac{1}{2}}$$

当 $\gamma_w = 0.03 \cong \phi_{水}$ 时，則

$$\delta_{混} = 0.97 \times 9.89 + 0.03 \times 23.41 = 10.3 \cong \delta_{聚甲基丙烯酸甲脂}$$

說明高分子在混合溶剂中可能出現 $[\eta]$ 极大值可以从混合溶剂的溶度参数的改变来理解．

α—γ_w 关系

以不同 γ_w 时的 $\log[\eta]$ 与相应的 $\log M$ 作图，可以得到 $[\eta] = KM^{\alpha}$ 方程中的 α 与 K

值. 不同 γ_w 时的 α 值見图 2. 在 γ_w 从 0 到 0.012 間，α 值变化不大，經过一平坦的极大值，以后就急剧下降. 按 Flory[8] 特性結数理論 $[\eta]_\theta = KM^{\frac{1}{2}}$，当 $\alpha = 1/2$ 时，γ_w 的內插值为 0.167. 在此 γ_w 时，不同分子量的 $[\eta]_\theta$ 可自图 1 內插得到. 如将 $\log[\eta]_\theta$ 对 $\log M$ 作图并使直綫的斜率等于 1/2(即 $\alpha = 1/2$)，由此求得的 K 值为 4.7×10^{-2}，比文献中的 K 值

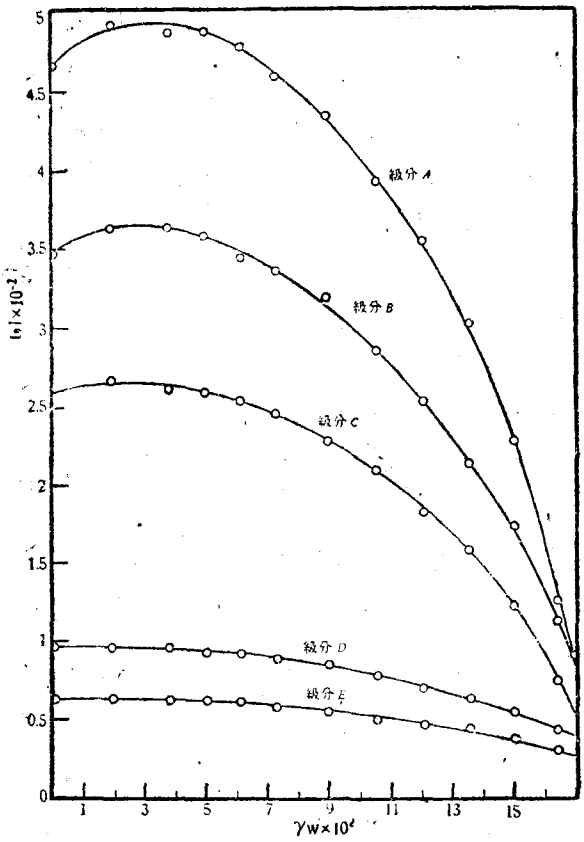

图 1　聚甲基丙烯甲酯五个級分在丙酮、水混合溶剂中的 $[\eta]$-γ_w 图

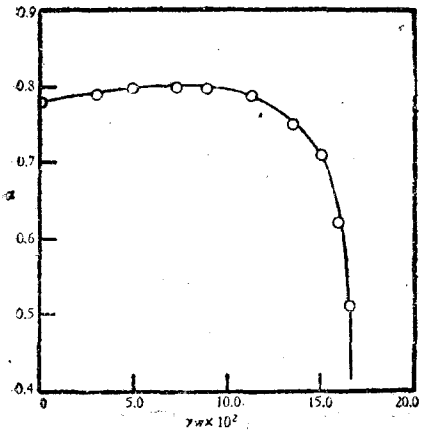

图 2　聚甲基丙烯酸甲酯在丙酮、水混合溶剂中的 γ_w-α 图

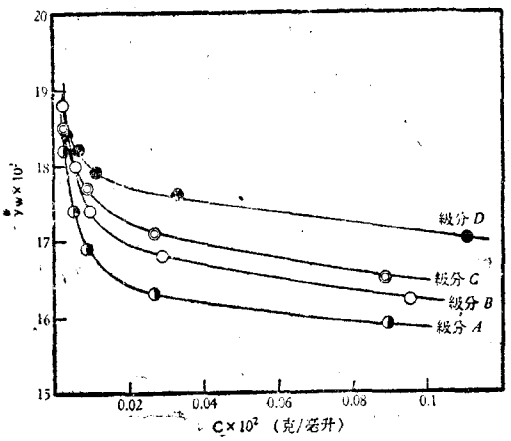

图 3　聚甲基丙烯酸甲酯級分的 γ_w^*-C 图

$(5.7\times10^{-2},\ 5.92\times10^{-2},\ 6.5\times10^{-2})$[9-11] 略小些.

$\overset{*}{\gamma}_w-C$ 关系

从图 3 可看到沉淀度 γ_w 与溶液浓度 C 間的依賴关系. 在极稀浓度时 $\overset{*}{\gamma}_w$ 显著增大,也曾試用 $\overset{*}{\gamma}_w$ 对 $\log C$ 及 $\overset{*}{\gamma}_w$ 对 $1/\sqrt{C}$ 作图,都不可能使所有級分的数据适合綫性关系.

級分 A $(\bar{M}_\eta=5.43\times10^6)$

高聚物在純丙酮中的浓度(克/毫升)	高聚物在混合溶剂中的浓度 C, $\frac{\eta_{sp}}{C}$ 与 $[\eta]$	$\gamma_w\times10^2$											
		0.00	1.92	3.77	4.97	6.14	7.27	8.93	10.53	12.07	13.56	15.01	16.41
1.268×10^{-3}	$C\times10^3$ 克/毫升	1.268	1.254	1.239	1.229	1.220	1.210	1.195	1.181	1.167	1.154	1.140	1.121
	η_{sp}/C	587	585	574	567	545	525	481	430	373	308	228	44.0
1.208×10^{-3}	$C\times10^3$	1.208	1.194	1.180	1.171	1.161	1.152	1.139	1.125	1.111	1.098	1.086	1.073
	η_{sp}/C	580	591	581	571	552	531	490	438	381	312	233	123
0.830×10^{-3}	$C\times10^3$	0.830	0.821	0.811	0.804	0.798	0.792	0.782	0.773	0.764	0.755	0.746	0.737
	η_{sp}/C	546	558	549	541	521	506	471	419	366	301	226	126
0.483×10^{-3}	$C\times10^3$	0.483	0.477	0.472	0.468	0.464	0.461	0.455	0.450	0.444	0.439	0.434	0.429
	η_{sp}/C	514	532	522	515	505	489	458	410	364	308	229	125
0.184×10^{-3}	$C\times10^3$	0.184	0.182	0.180	0.178	0.177	0.176	0.173	0.171	0.169	0.167	0.165	
	η_{sp}/C	484	506	501	504	482	456	426	380	334	286	207	
$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_{C\to0}=[\eta]$		466	492	486	488	478	458	434	392	350	300	220	

級分 B $(\bar{M}_\eta=3.49\times10^6)$

高聚物在純丙酮中的浓度(克/毫升)	高聚物在混合溶剂中的浓度 C, $\frac{\eta_{sp}}{C}$ 与 $[\eta]$	$\gamma_w\times10^2$											
		0.00	1.92	3.77	4.97	6.14	7.27	8.93	10.53	12.07	13.56	15.01	16.41
1.672×10^{-3}	$C\times10^3$ 克/毫升	1.672	1.653	1.633	1.620	1.608	1.595	1.576	1.557	1.539	1.521	1.503	1.485
	η_{sp}/C	407	415	408	404	391	380	360	323	282	227	174	104
1.324×10^{-3}	$C\times10^3$	1.324	1.309	1.293	1.283	1.273	1.263	1.248	1.233	1.219	1.204	1.191	1.176
	η_{sp}/C	400	407	400	392	381	369	342	306	269	223	172	105
1.124×10^{-3}	$C\times10^3$	1.124	1.111	1.098	1.089	1.081	1.072	1.059	1.047	1.034	1.022	1.011	0.998
	η_{sp}/C	394	403	399	391	378	369	342	338	269	226	172	108
0.736×10^{-3}	$C\times10^3$	0.736	0.723	0.719	0.713	0.708	0.702	0.694	0.686	0.677	0.669	0.662	0.654
	η_{sp}/C	372	383	380	377	364	352	329	296	263	220	173	105
0.450×10^{-3}	$C\times10^3$	0.450	0.445	0.440	0.436	0.433	0.429	0.424	0.419	0.414	0.409	0.405	0.400
	η_{sp}/C	365	379	376	370	357	348	330	295	260	216	174	111
$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_{C\to0}=[\eta]$		347	363	363	358	344	336	319	285	253	213	173	112

級分 C ($\bar{M}_\eta=2.65\times10^6$)

高聚物在純丙酮中的浓度（克/毫升）	高聚物在混合溶剂中的浓度 C, $\frac{\eta_{SP}}{C}$ 与 $[\eta]$	$\gamma_w\times10^2$											
		0.00	1.92	3.77	4.97	6.14	7.27	8.93	10.53	12.07	13.56	15.01	16.41
2.384×10^{-3}	$C\times10^3$ 克/毫升	2.384	2.321	2.294	2.276	2.258	2.241	2.213	2.187	2.161	2.136	2.111	2.085
	η_{SP}/C	328	339	333	327	315	305	282	253	222	187	148	121
1.648×10^{-3}	$C\times10^3$	1.648	1.629	1.610	1.597	1.584	1.572	1.553	1.535	1.516	1.498	1.481	1.463
	η_{SP}/C	310	317	305	300	290	280	259	234	206	174	136	91.0
1.586×10^{-3}	$C\times10^3$	1.568	1.550	1.531	1.520	1.508	1.496	1.478	1.460	1.443	1.426	1.410	1.393
	η_{SP}/C	303	309	296	301	291	283	263	238	209	176	138	89.0
0.824×10^{-3}	$C\times10^3$	0.824	0.815	0.805	0.799	0.792	0.786	0.777	0.767	0.758	0.749	0.741	0.732
	η_{SP}/C	283	291	288	283	275	267	246	224	196	168	132	89.0
$\left(\frac{\eta_{SP}}{C}\right)_{C\to0}=[\eta]$		259	267	260	259	254	245	228	209	182	158	122	73.5

級分 D ($\bar{M}_\eta=7.3\times10^5$)

高聚物在純丙酮中的浓度（克/毫升）	高聚物在混合溶剂中的浓度 C, $\frac{\eta_{SP}}{C}$ 与 $[\eta]$	$\gamma_w\times10^2$											
		0.00	1.92	3.77	4.97	6.14	7.27	8.93	10.53	12.07	13.56	15.01	16.41
5.696×10^{-3}	$C\times10^3$ 克/毫升	5.696	5.631	5.564	5.521	5.478	5.435	5.369	5.305	5.243	5.181	5.121	
	η_{SP}/C	123	123	121	120	117	113	107	99.6	90.7	78.0	64.1	
2.278×10^{-3}	$C\times10^3$	2.278	2.251	2.225	2.208	2.191	2.173	2.147	2.121	2.095	2.072	2.048	2.023
	η_{SP}/C	106	106	105	104	101	97	92	85	76	70	57	46
1.732×10^{-3}	$C\times10^3$	1.732	1.712	1.692	1.678	1.665	1.652	1.632	1.613	1.594	1.575	1.557	1.538
	η_{SP}/C	104	106	104	102	99	96	90	84	74	67	56	45
0.911×10^{-3}	$C\times10^3$	0.911	0.901	0.890	0.883	0.876	0.869	0.859	0.848	0.838	0.829	0.819	0.809
	η_{SP}/C	103	100	101	101	99	96	94	82	78	70	61	48
0.693×10^{-3}	$C\times10^3$	0.693	0.685	0.677	0.672	0.666	0.661	0.653	0.645	0.638	0.630	0.623	0.615
	η_{SP}/C	100	99	96	90	92	89	83	79	68	62	51	39
$\left(\frac{\eta_{SP}}{C}\right)_{C\to0}=[\eta]$		96.7	96.2	95.8	93.2	92	89	85	78	69	62	54	42

級分 E ($\bar{M}_\eta = 4.1 \times 10^5$)

高聚物在丙酮中的浓度（克/毫升）	高聚物在混合溶剂中的浓度 C, $\frac{\eta_{sp}}{C}$ 与 $[\eta]$	$\gamma_w \times 10^2$											
		0.00	1.92	3.77	4.97	6.14	7.27	8.93	10.53	12.07	13.56	15.01	16.41
6.580×10^{-3}	$C \times 10^3$ 克/毫升	6.580	6.505	6.428	6.378	6.328	6.277	6.202	6.127	6.054	5.984	5.916	
	η_{sp}/C	75.7	77.6	76.5	75.8	73.6	72.2	68.7	63.8	58.6	52.5	46.3	
6.128×10^{-3}	$C \times 10^3$	6.128	6.059	5.987	5.940	5.894	5.848	5.777	5.708	5.640	5.574	5.510	5.444
	η_{sp}/C	75.3	75.1	74.2	72.4	71.8	69.6	66.0	61.5	56.5	51.1	44.9	37.7
2.451×10^{-3}	$C \times 10^3$	2.451	2.424	2.395	2.376	2.357	2.339	2.311	2.283	2.256	2.229	2.204	2.177
	η_{sp}/C	66.7	68.4	67.0	66.4	65.8	63.4	59.3	55.2	51.5	47.3	41.2	34.5
1.716×10^{-3}	$C \times 10^3$	1.716	1.696	1.676	1.663	1.650	1.637	1.618	1.598	1.579	1.561	1.542	1.524
	η_{sp}/C	65.3	64.4	64.1	63.7	61.4	59.8	56.3	52.2	46.7	42.5	36.8	30.4
1.096×10^{-3}	$C \times 10^3$	1.096	1.084	1.071	1.063	1.054	1.046	1.033	1.021	1.009	0.997	0.986	0.974
	η_{sp}/C	64.9	66.3	63.7	62.9	63.2	60.4	55.8	52.1	48.4	43.6	36.7	29.6
0.686×10^{-3}	$C \times 10^3$	0.686	0.678	0.670	0.665	0.660	0.655	0.647	0.639	0.631	0.624	0.617	0.609
	η_{sp}/C	64.5	63.3	65.2	65.5	62.5	59.6	56.7	50.6	47.8	44.8	36.8	30.4
$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_{C\to 0} = [\eta]$		62.4	63.2	62.2	62.3	60.8	58.0	54.6	49.8	46.0	43.8	37.0	29.2

参 考 文 献

[1] International Critical Table (1929), **V**, 22.
[2] С. И. Меерсон и. Е. Г. Гримм, Колл. Ж. **18**, 199 (1956).
[3] J. W. Clark, P. G. Craft-White and P. J. Garner, Nature, **164**, 450 (1949).
[4] O. Fuchs, Makromol. Chem. **18/19**, 166 (1956).
[5] G. Gee, J. Colloid Sci., **40**, 468 (1944).
[6] R. L. Scott, J. Chem. Phys., **17**, 268 (1949).
[7] M. Magat, J. Chim. phys., **46**, 344 (1949).
[8] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry (1953) P. 612.
[9] F. W. Billmeyer and C. B. de Than, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 4763 (1955).
[10] S. N. Chinai and S.W. Bondurant Jr., J. Polymer Sci., **22**, 555 (1956).
[11] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry (1953) p. 618.