

高聚物的柱上溶解分級

鄧澧儒 程鎔時

(中国科学院应用化学研究所)

高分子的分級是目前研究高聚物分子量分布的主要方法,但一般所用分級沉淀法費時甚久,往往需要三、四个星期完成一次实验, Fuchs^[1] 用高聚物薄膜溶解分級的方法,可以在一天內得到分級曲線。本工作試用柱上溶解分級法測定了一个硝化纖維素試样($[\eta] = 379$)的分子量分布,溶剂沉淀剂体系用丙酮-水,并与普通的分級沉淀法所得結果比較,两者是符合的如图1。实验所需試样約 0.5 克,可以在 12 小时內完成分級手續,分級損失極小,可以認為柱上溶解法是一个簡單可行的良好分級方法。但是有一点值得指出溶解分級法所得最后几个級分往往 $[\eta]$ 值較小,有次序倒置的現象,我們怀疑是否由于硝化纖維素含氮量不均一的影响,但尚未能証实。Nasini 等^[2] 用类似的方法所得高压聚乙烯的分級曲線也有同样的現象,他們認為系由于聚乙烯的支化結構所致。此外我們也曾对一个分子量較高的人造絲漿($[\eta] = 900$)

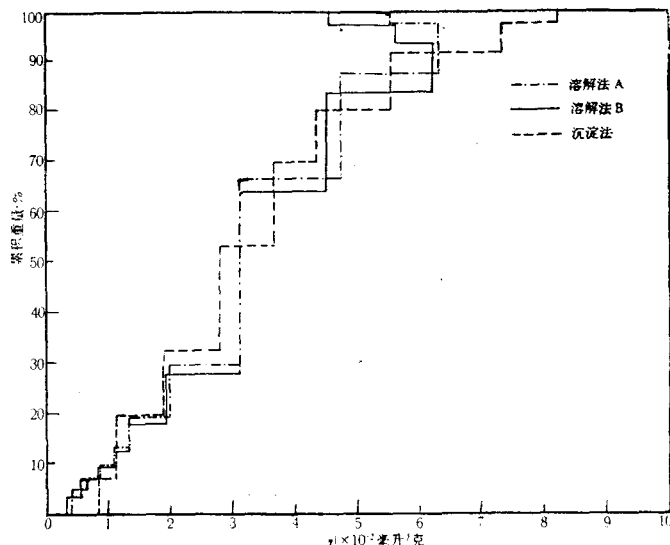


图1 分級曲線

表1 分 級 和 粘 度 數 據 表

样品: 硝化纤维素(13%N)				[η] = 379 毫升/克				
溶解分級柱: A				重量: 486.9 毫克				
級 分	丙酮: 水	溶出硝化纤维素		η_r	$\frac{\ln \eta_r}{c}$	[η] _s	[η] _B	$\sum_{j < i} \bar{w}_j + \frac{1}{2} \bar{w}_i$
		毫 克	%					
1	80:20	17.0	3.7	1.071	40	41	40	
2	82:18	6.6	1.4	1.026	41	41	42	2.4
3	85:15	11.8	2.5	1.084	69	70	69	6.1
4	86:14	11.6	2.5	1.101	84	85	85	8.5
5	87:13	15.7	3.4	1.112	109	111	110	11.3
6	88:12	27.5	5.9	1.129	133	136	134	15.7
7	89:11	48.4	10.4	1.273	195	201	197	23.5
8	90:10	173.1	37.1	1.240	308	317	*312 318	46.2
9	91:9	96.4	20.7	1.391	467	486	475	73.9
10	92:8	47.3	10.2	1.760	619	657	637	88.6
11	95:5	7.8	1.7	1.530	546	574	557	94.3
12	100:0	3.0	0.6	1.178	546	559	553	95.4

溶解分級柱: B

重量: 521.1 毫克

1	80:20	18.3	3.6	1.059	32	32	32	
2	82:18	6.9	1.4	1.041	56	56	57	1.8
3	85:15	12.5	2.5	1.067	52	53	52	5.4
4	86:14	10.9	2.1	1.095	84	85	85	8.3
5	87:13	15.4	3.0	1.134	112	113	113	10.8
6	88:12	28.4	5.6	1.114	132	135	132	15.0
7	89:11	50.6	9.9	1.212	192	196	194	22.6
8	90:10	184.5	36.1	1.261	311	321	312	45.1
9	91:9	100.4	19.6	1.657	441	467	*452 440	72.4
10	92:8	50.5	9.9	1.574	611	644	625	86.9
11	95:5	18.3	3.6	1.901	547	584	565	94.5
12	100:0	14.6	2.9	1.579	447	471	457	96.7

分 級 沉 淀 法

1						82*		3.6
2						112*		13.7
3						187*		26.5
4						280*		43.0
5						367*		62.0
6						435*		75.2
7						558*		86.0
8						738*		94.5
9						823*		98.7

* 用稀释法测定粘度,外推至浓度为零的数值

[η]_s 系按 Schulz-Blaschke 方程式计算而得

[η]_B 系按 Baker-Philippoff 方程式计算而得

进行柱上溶解分級,其中約有 30% 不能溶出,溶出部分的 $[\eta]$ 值均在 950 以下,殘留柱上的部分需經提高温度至 40℃ 才能接近全部溶出,其中有 $[\eta]=1600$ 的級分,但也有很大部分的 $[\eta]$ 值在 900 以下。

实验用的溶解分級柱直径 2 厘米高 30 厘米,柱的下端接一熔結玻璃片,片上放少許玻棉,其下方則連接一玻璃活塞,套管中令恆温水迴流,保持管内温度恆定 (20℃)。配制 1% 的硝化纖維素~丙酮溶液 50 毫升与 100~120 篩目的玻璃砂 50 克均匀地不断攪拌,在通风橱内将溶剂慢慢蒸发,这样使干的高聚物均匀附載于玻璃砂上,高聚物薄膜厚度估計約 0.5 μ 。先以沉淀剂(水)半充滿分級容器(見图 2),然后徐徐倒入上述制备好的玻璃砂,从頂端減压使管中气泡逸出。裝料完毕时,沉淀剂的体积要剛使其液面略高于玻璃砂的頂面約 0.5 厘米。逐次加入不同比例的混合溶剂(約 50 毫升),每次均以新溶剂取代前一段液柱,液面均須保持高出玻璃砂 0.5 厘米,靜置一定時間約 45 分钟即可达到溶解平衡,然后从活栓放出收集液 50 毫升左右,加数滴水于其中(使沉淀呈海綿状便于处理)在紅外灯下将溶剂蒸发回收,然后将样品移于另一秤瓶中真空干燥至恆重。从此秤取定量的級分作粘度測定之用。从一个稀溶液(浓度小于 1×10^{-3} 克/毫升)的粘度按 Schulz^[3]式 $[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{1 + 0.35\eta_{sp}}$ 及 Baker^[4]式 $[\eta] = \frac{10}{c}(\eta_r^{1/10} - 1)$ 計算特性粘度。

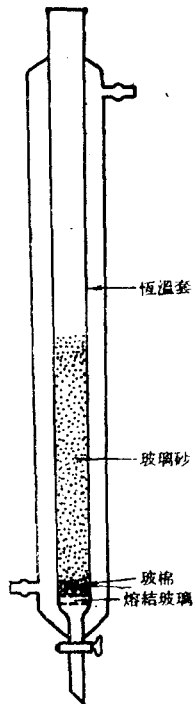


图 2 溶解分級裝置

分級沉淀也用同一試样在丙酮—水体系中 25℃ 进行的。

分級及粘度的实验数据列于表 1。

誌謝：本实验系 1957 年 3 月間完成的,其中沉淀分級法由刘靖疆同志所作,特此致謝。

参 考 文 献

- [1] O. Fuchs, Makromol. Chem. 5, 245 (1951); 7, 259 (1951).
- [2] A. Nasini, C. Mussa I. V., Makromol. Chem. 22, 59 (1957).
- [3] C. H. Lindsley J. Polymer Sci. 7, 635, (1951).
- [4] 錢人元、張德麟, 高分子通訊 1, 47 (1957).