

評 述

高 分 子 形 态 与 溶 液 性 質

錢 人 元

(中国科学院化学研究所)

从分子结构的观点来看，对高分子和小分子的研究要点有很大的差别。小分子的结构主要指分子中原子间的化学键，在平衡态时原子的几何排列，它们的振动，结合能量和电子云分布情况等等。实验方法包括立体化学方法、X-射线和电子衍射、光谱方法、电偶极矩测定等。高分子的分子量在 10^3 — 10^7 間，每一分子具有 10^2 — 10^5 个结构单元，可能是重复的单元，也可能不完全相同的。每个结构单元就相当于一个小分子的结构，因此对这样一个复杂的多质点体系，要有详尽细致的结构全貌，事实上是困难的。而且每一个分子与另一个分子的结构单元数并不相同，即分子量是不均一的；而且由于分子链的内旋转，每一分子在每瞬间的构型与另一瞬间不同。因此除用经典的物理化学方法研究高分子结构单元的远程结构——如主链内旋转的自由度、重复单元的头尾联接或头头联接、有双键和不对称碳原子时的立体构型、链的支化等以外，还需要对高分子的远程结构——有几种结构单元时的序列，分子的形状、大小，结构单元的空间分布等(高分子的形态)，作统计的描绘。高分子的形态可以分为刚性结构和柔性结构两种极限情形，刚性结构高分子的形态主要由链段(结构单元)間有最大的相互相用能所决定，特别是氢键在这里起重要的作用。柔性结构高分子的形态主要由分子链具有最大的形态熵所决定，无规线团是典型的模型，其链段的空间分布可用高斯函数表示。高分子形态的研究主要利用稀溶液性质，而溶液中高分子的形态也是稀溶液性质的决定性因素。本文将对柔性高分子形态在溶液性质上的表现，就末端距、粘度、偶极矩、刚性链与柔性链问题、远程相互作用、分子量分布等几个方面与我国几年来进行研究或正着手进行研究的一些问题作一个简单的综述和探讨。

一、末 端 距

线型高分子链几何构型的统计计算是高分子远程结构中最基本的问题。当碳碳键内旋转的阻碍度还没有受到注意以前，Eyring^[1]首先得到内旋转完全自由时 $(A)_N$ 型链(A表示每个碳原子单元)的均方末端距 $\bar{r}^2$ 与键数 N 的关系，当 $N \gg 1$ 时，

$$\bar{r}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}, \quad (1)$$

式中 l 是主链上每个键的键长， θ 是相邻键间角，取两键同向时为零。后来许多作者^[2]考虑了阻碍内旋转的位函数 $U(\varphi)$ 是内旋转角 φ 的偶函数时，式(1)得到了修改：

$$\bar{r}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + a}{1 - a}, \quad (2)$$

$$a = \overline{\cos \varphi},$$

內旋轉角 φ 取主鏈反式构型時為零。唐敦庆^[3]更進一步, 得到了 $U(\varphi)$ 是任何函數時 $(A)_N$ 型鏈的均方末端距公式

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{(1 + a)^2 + b^2}{1 - (a^2 + b^2)}, \quad (3)$$

$$b = \overline{\sin \varphi}.$$

式(3)的適用條件是 $N \gg 1$, $a^2 + b^2 < 1$, 同時也得到以高分子鏈的質量中心為中心的均方半徑 $\bar{\rho}^2$ 與均方末端距間的關係,

$$\bar{\rho}^2 = \frac{1}{6} \bar{h}^2. \quad (4)$$

唐敦庆、劉若庄^[4]也得到了 $(A_1-A_2-A_3-A_4)_N$ -型鏈的均方末端距公式, 可以應用於雙烯類聚合物。孫家鍾^[5]把計算推廣到更一般性的鏈結構, 得到由 m 個不相同內旋轉鏈的重复單元所組成的高分子鏈 $(A_1A_2 \cdots A_m)_N$ 的均方末端距普遍公式, 且

$$\bar{\rho}^2 = \frac{1}{6} \left(1 + \frac{1}{1 + N/m} \right) \bar{h}^2. \quad (5)$$

在這些計算中還沒有考慮當 $U(\varphi)$ 非偶函數時, 鏈的碳原子是不對稱中心, 應有 d -, l -構型的區別。這 d -, l -構型在分子鏈上的分布, 對均方末端距有一定的影響。全部是 d - 或 l -構型時是全同立構高分子, d -, l -構型相間出現時是間同立構高分子, d -, l -構型的序列不規則時是無規立構高分子。Бирштейн, Птицын^[6]考慮了鏈的立體構型序列時得到 $(CH_2-CHR)_N$ 型鏈的

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \theta (1 - a^2 - b^2) [1 - (1 - 2p)(a^2 + b^2)]}{1 - \cos \theta (1 - a)^2 - (1 - 2p)(a - a^2 - b^2)^2}, \quad (6)$$

式中 p 是相鄰側基 R 以反式立構出現的幾率, 全同立構時 $p = 0$, 間同立構時 $p = 1$, 無規立構時 $p = \frac{1}{2}$ 。對 $(CHR-CHR)_N$ 型鏈的

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \theta (1 - a^2 - b^2)}{1 - \cos \theta (1 - a)^2 + b^2}, \quad (7)$$

$$a = p a_s + (1 - p) a_i,$$

$$b = (1 - p) b_i, \quad b_s = 0,$$

$a_i, b_i; a_s, b_s$ 分別代表全同構型(i)和間同構型(s)時的 $\overline{\cos \varphi}$ 和 $\overline{\sin \varphi}$ 值。因此式(3)的結果不能代表真實的高分子鏈的幾何尺寸^[7]。

總之, 當聚合度是 N 時柔性高分子鏈的均方末端距可以下式表示

$$\bar{h}^2 = N \cdot G_0(l, \theta, a, b) \quad (8)$$

式中 G_0 是一個由高分子鏈的近程結構所決定的幾何因子。上面的理論計算還沒有考慮鏈段間的遠程相互作用 (van der Waals 相互作用) 對高分子形態的影響, 而且高分子形態的研究都在溶液中进行, 高分子鏈段與溶劑分子間的相互作用, 也對高分子形態有重要的影響。例如一塊高聚物在良溶劑中溶解時, 首先看到溶脹現象, 這就表示高分子鏈段與溶劑分子間的相互作用可以克服鏈段間的內聚力(相吸引), 也就是說良溶劑對高分子鏈形態的作用表現為鏈段間相推拒的力, 因此近年來的文獻中都稱之謂“體積效應”, 好比鏈段的占有體積所表現的鏈段間相推拒的力一樣。這樣命名可能不很確當, 因為有時會被誤解, 忽視了溶劑分子在這裡所起的作用。

高分子鏈段間和鏈段和溶剂分子間的相互作用，將劇烈地依賴于温度和溶剂的本質。而且在一定浓度的高分子溶液中，高分子間的相互作用，也就是鏈段間的远程相互作用，与上面所討論的有完全相同的本質。因此溶液渗透压的浓度依賴性

$$\pi = RT \left(\frac{1}{M} c + A_2 c^2 + \dots \right) \quad (9)$$

式中的第二維利系数 A_2 ，表征高分子間（不同高分鏈的鏈段間）的相互作用，同时也表征分子內鏈段間的远程相互作用。当鏈段間的相互作用是推拒时， $A_2 > 0$ ；反之当鏈段間相吸引时， $A_2 < 0$ 。假若把高分子溶液逐漸冷却，使高分子鏈間的內聚力足够大时溶液將出現相的分离，高分子从溶液中“沉淀”出来，則溶液的 A_2 值必然随着温度的降低而从正值递减而为負值，其間經過 $A_2 = 0$ 时的温度称为特征临界温度 θ 。此时可以认为高分子鏈段間由于溶剂分子的作用所表現的推拒力，恰恰与鏈段間的 van der Waals 吸引力相抵消，与鏈段間沒有远程相互作用时的情况相同。根据 Flory 的溶液理論^[8] 这特征临界温度即是高分子-溶剂体系当高分子的 $N \rightarrow \infty$ 时的临界共溶温度。祇有在特征临界温度的情况下，从高分子溶液性質所測得的均方末端距 $\bar{r}_0^2$ ，才相当于鏈的几何計算所得到的数值，即

$$\bar{r}_0^2 = NG_0, \quad (10)$$

G_0 是与溶剂选择无关的几何因子。

在良溶剂中，高分子鏈的末端距必須考虑溶剂分子与鏈段間的相互作用使末端距增大，采用 Flory 的一維“扩张因子” χ ，可以下式表示

$$\bar{r}^2 = NG_0 \chi^2 (N, T, \text{溶剂}), \quad (11)$$

$$\text{即} \quad \chi = (\bar{r}^2 / \bar{r}_0^2)^{1/2}. \quad (12)$$

更确切地說 χ 是一个溶胀因子，决定于温度和溶剂的本質，且是高分子聚合度 N 的函数。目前从光散法測得溶液中高分子的末端距数据，一般都可以用下式来表示末端距与聚合度的关系，

$$\bar{r}^2 = AN^{1+\epsilon} \quad (13)$$

A, ϵ 是实验的参数，依賴于温度和高分子-溶剂体系。比較式(11)和(13)，得到

$$\chi^2(N) \propto N^\epsilon. \quad (14)$$

按照 Flory 的溶液理論^[8]，

$$\chi^2 - \chi^3 \propto N^{1/2}, \quad (15)$$

在极好的溶剂中， $\chi \gg 1$ ；則 $\chi^3 \propto N^{1/2}$ ，即 $\chi^2 \propto N^{0.2}$ 。因此从高分子溶液的光散射得到的 $0 \leq \epsilon < 0.2$ 。目前的实验数据是与这点符合的。

所以祇有在高分子-溶剂体系的特征临界温度时， $\chi = 1$ ，可以用光散射法得到 G_0 ($= \bar{r}_0^2 / N$) 的数值，用来討論高分子鏈的內旋轉参数。对給定高分子要找到合适的溶剂，使其特征临界温度在便利的光散射工作范围内，且在溶剂的冻点以上，有足够大的 dn/dc 值（溶液的比液折光指数增值），实验上还受到相当的限制。另一个比較灵活的办法是使用高分子-溶剂-非溶剂三元体系，在給定温度下逐渐增大非溶剂的体积分数 γ ，到接近沉淀点时， A_2 值逐渐减小，經過 $A_2 = 0$ 时的临界溶剂組成，在此溶液中也可用光散法則測定 $\bar{r}_0^2$ 。但是必須指出所用溶剂-非溶剂对应具有相同的折光指数值，其差別不宜超过 10^{-3} 太多^[9]，否則由于高分子对溶剂的选择吸附，將引致显著的誤差。选择不同的溶剂或更便利些用不同的溶剂-非溶剂比例，可以得到不同的特征临界温度，从此得出 G_0 的温度依賴性，来进一步了解阻碍內旋轉的位函数 $U(\varphi)$ 的性質。从現有的极少的实验数据来看，聚苯乙烯在室温和在 $60-70^\circ$ 时，同一

級分在不同溶剂中的 $\sqrt{\bar{h}^2} - A_2$ 作图几乎都在同一綫上^[10,11], 表示 $A_2 = 0$ 时的 $\bar{h}_0^2$ 其温度依賴性极小, 但是 $\sqrt{\bar{h}_0^2}$ 值与从自由內旋轉[式(1)]計算的数值要大 3 倍左右, 因此可以推断阻碍聚苯乙烯分子鏈內旋轉的位函数接近于一个方形井的函数。至于在良溶剂中 $\bar{h}^2$ 的温度依賴性包括 $G_0(T)$ 和 $\chi^2(T)$ 。高分子溶液光散射的温度依賴性, 实验比較困难, 研究得很少, 目前仅有的例, 温度范围狹, 实验精确度和可靠性也不高。

光散射法更直接测定的高分子尺寸是均方半径 $\bar{\rho}^2$, 可以适用于任何形态的高分子。綫型柔性高分子的鏈段間无远程相互作用时, $\bar{\rho}^2$ 与 $\bar{h}^2$ 的关系如式(4)。但是由于溶剂分子的溶胀作用使鏈单元 i 和鏈单元 j 間的均方距离 $\bar{r}_{ij}^2 \propto (i-j)^{1+\epsilon'}$ 时, 如鏈单元的空間分布仍服从高斯函数, 則从散射光强的角分布数据得到的均方半径^[12]

$$\bar{\rho}^2 = \frac{1}{(2 + \epsilon')(3 + \epsilon')} \bar{h}^2.$$

在这情况下光散射的角分布函数已經算出^[13,14], 說明当分子量很大时单从光散射的前后向不对称性按寻常方法得到的 $\bar{h}^2$ 值可以引致极大的誤差。并且有理由认为 $\epsilon' \leq \epsilon$ ^[14], 后者的定义見式(13)。

二、粘 度

高聚物的分子量测定一般都通过溶液粘度的测量, 因此稀溶液粘度的研究在分子化学中占有特別重要的地位。在这里的討論将限于溶液粘度的浓度依賴性和特性粘数-分子量-均方末端距关系。

高分子溶液相对粘度 η_r 的浓度依賴性在足够稀的浓度范围内, 一般可以用下式表示:

$$\frac{\eta_r - 1}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c, \quad (16)$$

$$\text{或} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta[\eta]^2 c, \quad (17)$$

k', β 是斜率系数, 假如在实验的浓度范围内两式同样好地表达实验数据, 应满足 $k' + \beta = \frac{1}{2}$ 的关系。斜率系数 k' 表示高分子間的相互作用对流动的影响, 包括流体力学的相互作用^[15]和热力学的相互作用, 后者就是指高分子的締合和高分子鏈段間和鏈段与溶剂分子間的相互作用所引致的形态改变对流动的影响^[16,17]。从綫型柔性高分子-良溶剂体系的 k' 值在很广的分子量范围内确系一常数, 且其数值都在 0.35—0.40 間, 可以认为这是經溶剂溶胀后无規綫团的流体力学相互作用的部分, 当鏈段的空間分布密度較大时, 或者高分子鏈間有相吸引的相互作用时, k' 值将增大^[17]。在这种情况下 k' 也就可能有分子量依賴性, 也就是說 $\frac{\eta_r - 1}{c} - c$

綫的斜率可能不再与 $[\eta]^2$ 成正比, 同时 $k' + \beta = \frac{1}{2}$ 的关系也可能不符。

高分子鏈間的相互吸引对 k' 值的影响, 表现在高分子-溶剂-非溶剂体系的粘度行为上, 当非溶剂体积分数 γ 值接近沉淀点时, k' 值一般均显著增大, 例如聚甲基丙烯酸甲酯-甲苯-乙醇^[18]和聚甲基丙烯酸甲酯-苯-庚烷^[19]体系都如此, 文献中也有很多这样的例。有趣的一个例是聚甲基丙烯酸甲酯在間二甲苯中 $k' \sim 0.9$ ^[17], 而此体系的 $A_2 < 0$ ^[20]。秦汝^[21]在研究丁吡橡胶-氯丁橡胶-甲苯体系的粘度行为时发现丁吡橡胶的重量分数在 0.1—0.2 左右时 k' 值有异常增大的高峯, 而各个橡胶-甲苯两元体系的 k' 值均在 0.35 左右, 这启示我們丁吡与氯丁橡胶

分子之間有相吸引的相互作用。高分子鏈段分布密度对 k' 值的影响,也反映在分子鏈的支化問題上^[22],因为支化使鏈段的空間分布密度增大。程銘時等^[23,24]从丁苯橡胶級分的溶解情况和低轉化率低温丁苯橡胶級分(无支化)的粘度行为的观察,得出沒有支化的丁苯橡胶分子在甲苯或苯中 k' 是一常数,且滿足 $k' + \beta = \frac{1}{2}$ 的关系。支化的丁苯橡胶分子 k' 值异常增

大,且 $k' + \beta > \frac{1}{2}$,因此可以把 $k' + \beta$ 值与 $1/2$ 的差別作为丁苯橡胶分子支化的量度。总结从六个試样所得級分中滿足 $k' + \beta = 0.50 \pm 0.01$ 的 28 个級分的粘度数据^[23-26],得到平均值 $k' = 0.36 \pm 0.02$ ($M = 2 - 80 \times 10^4$)。

当聚合度較小时,高分子-良溶剂体系的 k' 值有随分子量的减小而逐渐增大的反常行为。Pepper^[27]首先观察到聚苯乙烯的苯溶液当 $\bar{P}_n < 50$ 时有此現象, $\bar{P}_n = 15$ 时 $k' \simeq 2$ 。錢人元等也在 $\bar{P}_n < 80$ 时的聚己酰胺-40% 硫酸溶液中^[28],和 $\bar{P}_w < 700$ 时的聚甲基丙烯酸十六酯-庚烷和苯溶液中^[29](图 1)观察到 k' 值都随分子量的减小而异常增大。这可能是聚合度較小时高分子鏈团的形态逐渐接近于刚性圓球所致。值得注意的是聚甲基丙烯酸十六酯由于长側基的存在似乎大大地降低了高分子鏈的柔性。

特性粘数-分子量-形态的关系是近十多年來高分子溶液研究的中心問題之一。目前对經常使用的

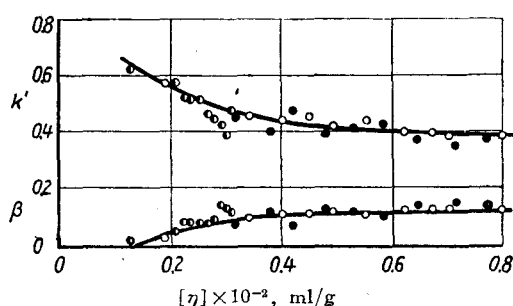


图 1 聚甲基丙烯酸十六酯溶液粘度的斜率系数, 25°C^[29]。

—●—庚烷溶液; —○—苯溶液。

$$[\eta] = KM^a \quad (18)$$

經驗式的理論解釋,以 Flory^[8] 考虑在溶剂中溶胀后高分子鏈团的等效圓球流体力学模型与实验事实最相符合,即

$$[\eta] = \frac{\Phi (\bar{h}^2)^{3/2}}{M} = \frac{\Phi (\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M} \chi^3 \quad (19)$$

式中 Φ 是与高分子、溶剂、温度无关的普通常数,按目前的实验数据 $\Phi \simeq 2.1 \times 10^{23}$ 。Flory 理論的实验依据是: 高分子鏈的均方末端距是溶剂性質和温度影响 $[\eta]$ 值的决定因素。最直接的例証是 Kunst 的实验^[10],用同一聚苯乙烯級分 ($M = 1.1 \times 10^6$) 在苯-乙醇和苯-正己烷中 25° 和 60° 时的实验数据按 $\log [\eta] - \log \sqrt{\bar{h}^2}$ 作图,所有实验点落在同一直线上(图 2),但其斜率为 2.5 与式(19)要求的 3 略有偏差。聚异丁烯在正庚烷-丙醇中的实验結果也相同,此时实验的 $d \log [\eta] / d \log \sqrt{\bar{h}^2} = 2.2$ 。这实验的光散射結果可能有一些問題,因为所用溶剂-非溶剂对的折光指数差都很大。另一个主要的实验依据是当接近沉淀点时同一高分子級分在不同溶剂-非溶剂体系中^[30] 或不同的沉淀温度^[31,32] 都接近相同的 $[\eta]$ 值。从式(19)就很容易了解

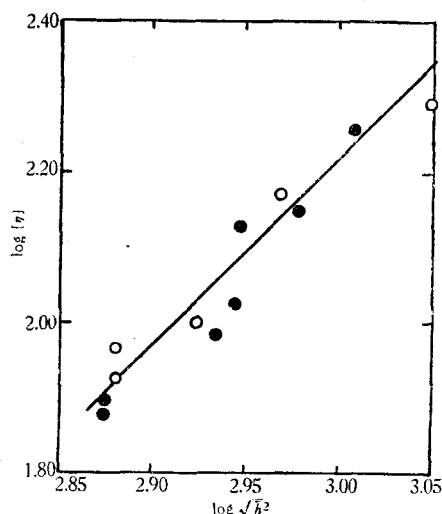


图 2 聚苯乙烯級分在苯-乙醇和苯-正己烷溶液中的 $\log [\eta] - \log \sqrt{\bar{h}^2}$ 图^[10]。

$[\eta]$, cc/g; $\sqrt{\bar{h}^2}$, Å.
—●—60°; —○—25°C

溶剂对的折光指数差都很大。另一个主要的实验依据是当接近沉淀点时同一高分子級分在不同溶剂-非溶剂体系中^[30] 或不同的沉淀温度^[31,32] 都接近相同的 $[\eta]$ 值。从式(19)就很容易了解

这事实, 因为接近沉淀点时 $A_2 \sim 0$, $\chi \sim 1$, 因此 M 相同时 $[\eta]$ 是一常数.

应用式(10)的关系从式(19)可知式(18)的

$$\alpha = \frac{d \log [\eta]}{d \log M} = \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{d \log \chi^2}{d \log M} \quad (20)$$

在分子-溶剂体系的特征临界温度, $\chi = 1$, 故 $\alpha = \frac{1}{2}$, 即

$$[\eta]_0 = KM^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

已在非常广的分子量范围内证实^[8], 而且所有研究过的体系都满足这关系. 在良溶剂中, 由式(14)

$$\alpha = \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \epsilon. \quad (22)$$

对柔性高分子链来说, $\epsilon = 0 - 0.2$, 因此 $\alpha = 0.5 - 0.8$, 与实验事实相符. 已经有一些实验数据可以证实式(22)的关系^[33].

式(19)给予一个便利的方法通过粘度测定来得到柔性高分子链的形态参数 $\bar{h}^2$, 但是首先必须更好地证实 $[\eta] - \bar{h}^2 - M$ 间的定量关系. Newman 等^[34] 曾对分子间作用力的本质很不相同的几种高分子-溶剂体系如聚丙烯酸-二氧六圆、聚异丁烯-圆己烷、聚甲基丙烯酸甲酯-丙酮、硝化纤维素-乙酸乙酯, 将 30° 时的实验数据按 $[\eta]$ 对 $(\bar{h}^2)^{3/2}/M$ 作图, 所有实验点都落在同一直线上(图3). 但是 Krigbaum, Carpenter^[35] 用同一聚苯乙烯级分($M = 3.2 \times 10^6$)在圆己烷中从 $32.5 - 55^\circ$ 的范围内 ($\theta = 35.2^\circ$) 得到的结果, $d \log [\eta] / d \log \sqrt{\bar{h}^2} = 2.2$. 用 Cantow,

Bodmann^[36] 对聚甲基丙烯酸甲酯同一级分($\bar{M}_w = 1.25 \times 10^6$) 在六种溶剂中的 $[\eta]$, $\bar{h}^2$ 数据, 得到 $d \log [\eta] / d \log \sqrt{\bar{h}^2}$ 极接近于 3.0 (图4).

在澄清 $[\eta] - \bar{h}^2 - M$ 关系的实验工作中有两个因素须要更好考虑, 就是试样多分散性的影响和切变速度对 $[\eta]$ 的影响. 不难证明^[34] 从粘度数据按式(19)计算将得到 $[\bar{h}^2]_0^2 / \bar{M}_n$, 而光散射实验则

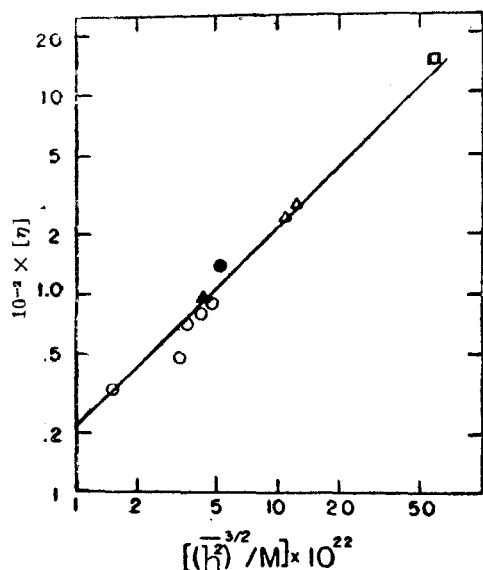


图3 几种高分子-溶剂体系的 $[\eta] - (\bar{h}^2)^{3/2}/M$ 图, 30°C ^[35].

- 聚丙烯酸-二氧六圆;
 - △聚异丁烯-圆己烷;
 - ▲聚异丁烯-辛酸乙酯;
 - 聚甲基丙烯酸甲酯-丙酮;
 - 硝化纤维素-乙酸乙酯;
- 实线的斜率=1.

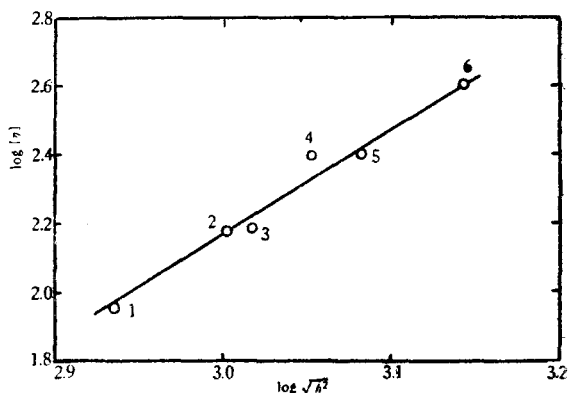


图4 聚甲基丙烯酸甲酯级分在六种溶剂中的 $\log [\eta] - \log \sqrt{\bar{h}^2}$ 图, 20°C ^[36].

- 1—乙酸丁酯; 2—乙酸乙酯; 3—丙酮;
 - 4—四氢呋喃; 5—二氧六圆; 6—三氯甲烷.
- 实线的斜率=3.0.

得到 $[\bar{k}^2]_z^{3/2}/\bar{M}_w$,其間的改正須要試样的分子量分布数据。至于切变速度对 $[\eta]$ 的影响,無論用温度改变或混合溶剂法都将对 $d \log [\eta]/d \log \sqrt{\bar{k}^2}$ 值有重要的影响,因为理論要求零切变速度下的 $[\eta]_0$,而 $[\eta]$ 与 $[\eta]_0$ 的差別随 χ 的增大而增大。上述两个因素都使目前的 $d \log [\eta]/d \log \sqrt{\bar{k}^2}$ 值估計过低。

溶剂、温度对同一高分子的 $[\eta]$ 值的影响,既然主要决定于形态参数 $\bar{k}^2$ 的变化,應該也可以通过 A_2 的数值来表示。特別在同一温度下高分子-溶剂-非溶剂体系,最能清楚地反映这一关系,当非溶剂体积分数 γ 值改变时, $[\eta]$ 和 A_2 值的增減是平行的。現有的实验数据無論是几种不同的溶剂^[36],一种溶剂不同温度^[35],不同比例的溶剂-非溶剂体系^[18],都指示 $[\eta]$ - A_2 有綫性关系。Krigbaum^[37]从溶液的体积效应理論的考虑,結合式(19)得到

$$[\eta] = [\eta]_0 + 3 \cdot \frac{134}{105} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{3/2} \frac{\Phi}{\bar{N}} \cdot A_2 M + \dots \quad (23)$$

$$\simeq [\eta]_0 + 4.4 \times 10^{-3} A_2 M$$

并說明許多高分子-溶剂体系都符合式(23)的关系, $[\eta]$ - A_2 綫的斜率与計算值极近。

高分子-溶剂-非溶剂体系的 $[\eta]$ 变化,除用 A_2 的变化来联系外,更粗略地或更方便地可以从溶剂的溶度参数 δ 值来估計,因为 δ 值本身就是分子間相互作用的一种量度。高分子与溶剂的 δ 值接近时 $[\eta]$ 值最大。因此当高分子的 δ 值界乎溶剂和非溶剂的 δ 值之間时, $[\eta]$ 值往往在混合溶剂中出現极大。錢人元等对聚甲基丙烯酸甲酯($\delta \sim 10$)在甲苯($\delta = 8.9$)-乙醇($\delta = 12.8$)^[19]和丙酮($\delta = 9.7$)-水($\delta = 23.4$)中^[38]都观察到 $[\eta]$ 随 γ 值的增加而經一极大值,而在苯($\delta = 9.2$)-庚烷($\delta = 7.4$)^[19]中則随庚烷的增加而單調下降。出現 $[\eta]$ 极大的混合溶剂 γ 值与高分子的分子量无关^[38]。用微有交联的聚甲基丙烯酸甲酯在混合溶剂中进行溶胀实验,也在出現 $[\eta]$ 极大的 γ 值时出現极大溶胀比。

[待續]

参 考 文 献

- [1] H. Eyring, Phys. Rev. **39**, 746 (1932).
- [2] H. Benoit, J. chim. phys. **44**, 18, (1947); W. J. Taylor, J. Chem. Phys. **15**, 412 (1947); H. Kuhn, *ibid* **15**, 843 (1947).
- [3] 唐敖庆,中国化学会誌 **18**, 103 (1951).
- [4] 唐敖庆,刘若庄,中国化学会誌 **18**, 110 (1951).
- [5] 孙家鍾,东北人民大学自然科学学报 **1956**, 139; 孙家鍾,何福成,同上, **1956**, 203.
- [6] T. M. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. Физ. Хим. **28**, 213 (1954).
- [7] M. B. Волькенштейн, J. Polymer Sci. **29**, 441 (1958).
- [8] P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, 1953.
- [9] R. H. Ewart, C. P. Roe, P. Debye, J. R. Mc Cartney, J. Chem. Phys. **14**, 687 (1946).
- [10] E. D. Kunst, Rec. trav. chim. **69**, 125 (1950).
- [11] P. Outer, C. I. Carr, B. H. Zimm, J. Chem. Phys. **18**, 830 (1950).
- [12] A. Peterlin, J. Chem. Phys. **23**, 2464 (1955).
- [13] О. Б. Птицын, Ж. Физ. Хим. **31**, 1091 (1957).
- [14] A. J. Hyde, J. H. Ryan, F. T. Wall, T. F. Schatzki, J. Polymer Sci. **33**, 129 (1958).
- [15] F. Eirich, J. Riseman, J. Polymer Sci. **4**, 417 (1949).
- [16] R. Simha, J. Res. Natl. Bur. Standards, **42**, 409 (1949).
- [17] L. H. Cragg, C. C. Bigelow, J. Polymer Sci. **16**, 177 (1955).
- [18] 錢人元,秦汶,何宝俊,程繇时,化学学报 **24**, 223 (1958).
- [19] 錢人元,庞貽慧,董驥,高分子通訊 **3**, 130 (1959).
- [20] G. V. Schulz, H. Doll, Z. Elektrochem. **57**, 841 (1953).
- [21] 秦汶,尚未发表。

- [22] 參閱程鎔時, 錢人元, 高分子通訊 **1**, 130 (1957).
- [23] 錢人元, 賀智端, 程鎔時, 化學學報 **21**, 357 (1955).
- [24] 程鎔時, 阮梅娜, 錢人元, 化學學報 **24**, 217 (1958).
- [25] 程鎔時, 賀智端, 武義森, 高分子通訊 **1**, 236 (1957).
- [26] 錢人元, 秦汝, 程鎔時, 化學學報 **22**, 249 (1956).
- [27] D. C. Pepper, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **25**, 239 (1951).
- [28] 錢人元, 施良和, 史觀一, 化學學報 **21**, 50 (1955).
- [29] 錢人元, 施良和, Z. physik. Chem. **207**, 60 (1957).
- [30] T. Alfrey, A. Bartovics, H. Mark, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1557 (1942).
- [31] T. Alfrey, J. D. Justice, S. J. Nelson, Trans. Faraday Soc. **42B**, 50 (1946).
- [32] L. H. Cragg, T. M. Rogers, Can. J. Res. **26B**, 230 (1948).
- [33] V. V. Varadaiah, V.S.R. rao, J. Polymer Sci. **36**, 558 (1959).
- [34] S. Newman, W. R. Krigbaum, C. Laugier, P. J. Flory, J. Polymer Sci. **14**, 451 (1954).
- [35] W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, J. Phys. Chem. **59**, 1166 (1955).
- [36] H. J. Cantow, O. Bodman, Z. physik. Chem. N. F. **3**, 65 (1955).
- [37] W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci. **18**, 315 (1955).
- [38] 張德和, 桑明敏, 錢人元, 高分子通訊 **3**, 126 (1959).