

聚氯乙炔的分子量測定初步报告

包 起 薰 張 世 丕
(北 京 化 工 研 究 院)

聚氯乙炔(PVC)由于其強烈极性,溶剂选择对于其在溶液中的聚集态以及求得正确的分子量有决定意义;在粘度,渗透压等溶液性質研究中常作为首要条件来考虑。PVC 在对二氧六圓^[3,9], 硝基苯^[10]溶液中有明显的縮合現象。Doty^[8]等对 PVC 环己酮溶液进行不同温度下渗透压的研究,証实 PVC 在环己酮溶液中呈单分子分散;又从渗透压对温度依賴性的数据求得 Huggin's 表示式—— $\mu = \beta + \alpha/RT$ 中 α 为-129 卡/克分子远較在对二氧六圓及丁酮中为負,由此从热力学闡明了环己酮对于 PVC 系良溶剂;其經热处理后之溶液粘度和渗透压都有良好之稳定性; $\frac{\eta_{sp}}{C}-C, \frac{\pi}{C}-C$ 图亦具綫性关系,故在訂定特性粘数($[\eta]$)——分子量(M)关系式—— $[\eta] = KM^a$ 研究中被广泛采用。另一常用的良溶剂是四氫呋喃。

业已訂定的 PVC 在环己酮溶液中 $[\eta] - M$ 关系式列見表 1。 $[\eta] - M$ 关系式中 a 值的大小常作为高分子支化程度的参考。Bier^[7] 等求得乳液聚合的不同轉化率之 PVC 的 a 值,指出了支化程度不同之 PVC 的 a 值是頗有差异的,不具明显支化者的 a 值等于 1。

表 1 PVC 之 $[\eta] - M$ 关系式 ($[\eta] = KM^a$);
 $[\eta]$ (单位:分升/克 溶剂:环己酮)

作 者	$[\eta] - M$ 关 系 式	級份数	溫度(°C)	分子量范围($M \cdot 10^{-3}$)
Mead and Fuoss ^[1]	$[\eta] = 1.13 \times 10^{-5}M$	4	25	28—102
Fouriner and Thiesse ^[2]	$[\eta] = 2.49 \times 10^{-4}M^{0.76}$	12	20	11—140
Hengstenberg ^[3]	$[\eta] \sim M^{0.70}$	—	—	—
Nakajama ^[4]	$M = 31250(10^{[\eta]/2} - 1)$	3	30	39—112
Breitenbach ^[5]	$[\eta] = 1.16 \times 10^{-4}M^{0.85}$	未分級	20	25—97
Z. Menčík ^[6]	$[\eta] = 2.04 \times 10^{-3}M^{0.56}$	32	25	15—190
Bier and Krämer ^[7]	$[\eta] = 1.37 \times 10^{-5}M$	11	20	73—125
	$[\eta] = 1.13 \times 10^{-3}M^{0.63}$	8	20	95—148

本文以环己酮为溶剂,取 5 个 PVC 級份測定其 $[\eta]$ 和渗透压并計算分子量。

实 驗 和 討 論

級份($F_3^3, 1F_3, GF_2, GF_3, TVF_3^3$)取自作者业已訂定其分子量分布之 PVC 样品*, 由其分子量分布的差异可認為其合成条件是不一的,級份均經二次分級,在粘度和渗透压測定前溶液都先行热处理^[11]。

粘度 用 Ubbelohde 粘度計,在 30.0°C 測定其环己酮溶液的粘度。

渗透压 用 Zimm-Meyerson 型渗透計^[14],以 NaOH 处理后^[11]之非防水性玻璃紙为半

本文收到日期: 1959 年 10 月 19 日。

* F_3^3 取自 $\pi\phi-4^{[11]}$ 第三級份,并再行重分級; $1F_3$ 取自 $\pi\phi-1^{[12]}$ 第一級份, GF_2, GF_3 各取自 GeON-101^[12] 之級份 2 及 3; TVF_3^3 取自丹前棉提維隆纖維^[13]第三級份并再行重分級。

透膜。渗透压在 30.0°C 测定,用可以讀至 0.01 毫米的測高仪进行讀数。用 $\pi = h\rho_0$ 計算渗透压。环己酮在 30.0°C 之密度經用比重瓶测定为 0.9424 克/毫升。渗透压数据依下式^[15]

$$\left(\frac{\pi}{C}\right)^{1/2} = \left(\frac{\pi}{C}\right)^{1/2}_{C \rightarrow 0} \left[1 + \frac{\Gamma_2}{2}\right]$$

外推(图 1),并計算分子量。

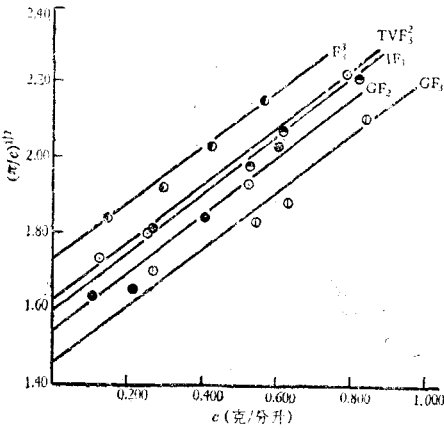


图 1 环己酮溶液 $\left(\frac{\pi}{C}\right)^{1/2}-C$ 图(30.0°C)

[η], 渗透压和由其計算之分子量数据列見表 2.

表 2 [η], 渗透压並由其計算之分子量数据

級 份	C (克/分升)	h (厘米)	$\frac{\pi}{C}$	$\left(\frac{\pi}{C}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{\pi}{C}\right)^{1/2}_{c \rightarrow 0}$	$M \times 10^{-4}$	$[\eta]$
F_3^3	0.1494	0.54	3.38	1.84	1.73	3.60	1.23
	0.2988	1.17	3.69	1.92			
	0.4216	1.85	4.13	2.03			
	0.5621	2.75	4.62	2.15			
TVF_3^2	0.1276	0.41	3.02	1.74	1.62	9.82	1.41
	0.2548	0.88	3.25	1.80			
	0.5240	2.07	3.72	1.93			
	0.7856	4.10	4.92	2.22			
$1F_3$	0.2632	0.92	3.29	1.81	1.59	10.2	1.57
	0.5264	2.19	3.92	1.98			
	0.6110	2.77	4.27	2.07			
	0.8147	4.22	4.88	2.21			
GF_3	0.1092	0.31	2.68	1.64	1.54	10.8	1.33
	0.2184	0.63	2.71	1.64			
	0.4016	1.44	3.37	1.83			
	0.6020	2.64	4.13	2.03			
GF_2	0.2700	0.83	2.88	1.70	1.46	12.1	1.98
	0.5400	1.92	3.35	1.83			
	0.6296	2.37	3.54	1.88			
	0.8395	3.95	4.44	2.11			

实验所用之半透膜对分子量低于 5 万之 PVC 环己酮溶液有漏过现象, 不能作精确测定; 类似 Menčík^[6] 所指出的由此种处理方法所得的半透膜对分子量低于 4.5 万之 PVC 四氢呋喃溶液亦有漏过现象。此项实验误差常为前人工作中所忽略^[6] 而导致所得 $[\eta]$ - M 关系式中 α 值偏高。作者所选用之 5 个级份, 其分子量均在 8 万以上并经过二次分级, 故不致引入上述之显著误差。

渗透压的浓度依赖性, 以 $\left(\frac{\pi}{C}\right)^{1/2}$ - C 作图线性关系并不十分好, 尤以 GF_2 , GF_3 , TVF_3 为显著。可能由于部分实验误差所致。

所得特性粘数和分子量数据作者尝试以 $[\eta]$ - M 作图(图 2), 求得 $[\eta]$ - M 关系式为

$$[\eta] = 2.00 \times 10^{-5} M - 0.48$$

实验中所选择之级份来自四种样品, 由于其合成的条件不一, 推测样品的分子结构可能有差异。

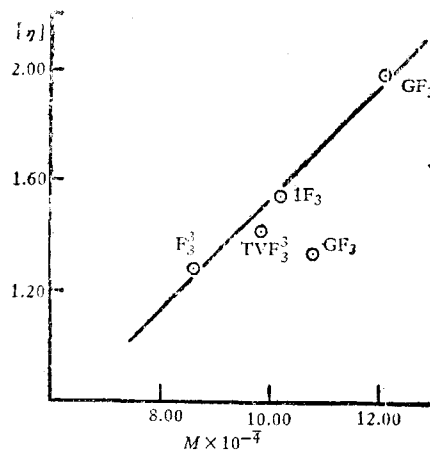


图 2 $[\eta]$ - M 图

本文系初步简报, 今后作者拟对 PVC 溶液之渗透压及光散射作进一步研究。

参 考 文 献

- [1] P. J. Mead and R. M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., **64**, 277 (1942).
- [2] M. Fouriner and X. Thiesse, Compt. rend., **222**, 1437 (1946).
- [3] Hengstenberg, Angew. Chem., **62**, 26 (1950).
- [4] Nakajama, 高分子化学(日本) **7**, 309 (1950).
- [5] J. W. Breitenbach, E. K. Forster and A. J. Renner, Kolloid -Z., **127**, 1 (1952).
- [6] Z. Menčík, Coll. Czech. Chem. Comm., **21**, 517 (1956).
- [7] G. Bier and H. Krämer, Makromol. Chem. **18/19**, 151 (1955).
- [8] P. Doty and E. Mishuck: J. Am. Chem. Soc., **69**, 1631 (1947).
- [9] H. Staudinger and M. Häberle Makromol. Chem., **9**, 35 (1952).
- [10] M. Imoto, T. Otsu and K. Ishimoto, 工业化学杂志(日本) **57**, 462 (1954).
- [11] 桂祖桐, 包起薰, 王克强: 北京化工研究院院报, **1**, 45 (1958).
- [12] 包起薰, 周有源: 未发表工作。
- [13] 桂祖桐, 包起薰, 王克强: 高分子通讯, **2**, 250 (1958).
- [14] 钱入元, 秦汶, 程锦时: 化学学报, **22**, 249 (1956).
- [15] P. J. Flory: "Principles of Polymer Chemistry" Cornell Univ. Press Ithaca 第7章 (1953).