

光散射法測定低壓聚乙炔分子量

施良和 魏德卿*

(中国科学院化学研究所)

聚乙炔由于耐溶剂性較好,一般只能在較高的温度下,溶于少数溶剂中,如对二甲苯,四氫萘,十氫萘和 α -氯代萘等。对低壓聚乙炔来說,更由于它的結晶度高,溶解温度相应地必須提高到125℃以上。因此無論作分子量的測定或者分級实验,操作上都增加了不少困难。例如粘度測定除了需对粘度計作适当設計外,还必須考虑氧对聚乙炔的降解作用^[1]。渗透压測定在高温下膜的使用寿命,一般是比较短的。

利用光散射法来測定低壓聚乙炔的分子量,近四年来在文献中已有不少报导^[2-10]。但是由于样品来源,分級效率和操作技术上的不同,測定結果的分歧还比較大,各作者所訂定的特性粘数-分子量方程式还很不一致,亟待更多实验結果予以补充和澄清。这里我們报导用光散射法和粘度法在125℃測定一个未分級低壓聚乙炔試样分子量的一些实验結果。

实 驗 部 分

試样 以Ziegler触媒低壓聚合的聚乙炔**。試样呈白色粉末状,熔点134—135℃,比重0.962(25℃),結晶度按密度法測定为82.4%^[11]。

粘度測定 粘度測定結果前已由本實驗室余世誠詳予报导^[1]。所得結果在135℃时在十氫萘中 $[\eta]_D=348$,在四氫萘中 $[\eta]_T=288$,今又以 α -氯代萘为溶剂在125℃測得 $[\eta]_{\alpha}$ 萘=248。数据見表1,图1。特性粘数单位为毫升/克。

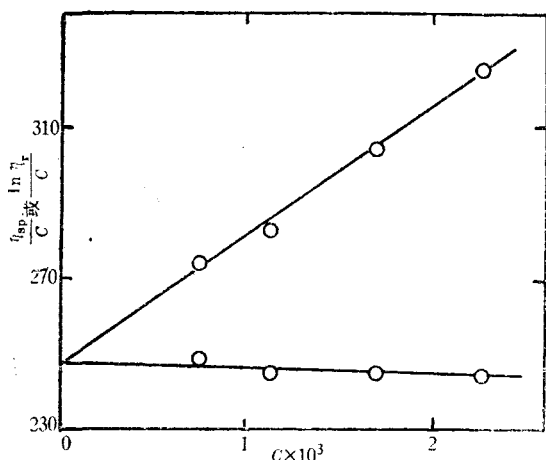
本文收到日期: 1959年10月19日。

* 現在中国科学院四川分院化学研究所。参加本工作实验的还有顧慎修同志。

** 試样由北京化工研究院供給。

表 1 低压聚乙烯在 α -氯代萘溶液中的粘度数据(125°C)

$C \times 10^3$	η_r	$\frac{\ln \eta_r}{c}$	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
2.260	1.736	244.2	0.736	325.7
1.695	1.516	245.1	0.516	304.0
1.130	1.319	245.1	0.319	282.3
0.753	1.206	248.6	0.206	274.0

图 1 聚乙烯试样在 α -氯代萘溶液中
 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 和 $\frac{\ln \eta_r}{c}$ 对 c 的图光散射测定 散射光度计在前文^[12]中

已有叙述。为了使之适用于高温下测定，我们将散射池部分加以改装。把散射池安装在一个铝质圆筒形加热块内，加热筒壁厚 24mm，入射光进出口处各开直径为 18mm 的小孔，正面散射光强测量处开 20×180 mm 窗口一道，以便光电倍增管前的光阑部分伸入。加热筒里面以硅漆拌炭黑涂成无光黑色，在 250°C 烤干。筒外以云母片绝缘，上绕加热用电热丝，最外层为绝热用的石棉绳。温度控制利用水银接触温度计插入加热筒筒壁，连接电子管继电器控制加热电流。由于铝筒热容较大，筒内温度相当恒定。散射池内液体的温度在 125°C 时，升降幅度不超过 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。光电

倍增管以干冰冷却，散射池应用正八角形从 45° 、 90° 和 135° 三个角度测定散射光强。光散射测定的溶剂为 α -氯代萘，在 125°C 用 $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ 进行测定。溶液的瑞利比值以一块微油玻璃作为参比标准，它的瑞利比绝对值用苯来订定，苯的瑞利比值^[13]取 48.5×10^{-6} 。折射改正因子 $\left(\frac{n}{n_R}\right)^2$ 在计算时已加考虑。溶液的 $\frac{dn}{dc}$ 采用文献值^[14] 0.191。

溶液和溶剂在测定前，经过除尘处理，处理方法是将测定液在 125—140°C 时在 4 号熔结玻片漏斗中加压过滤。滤液直接滤入经除尘处理的散射池。溶剂经过滤后， 45° 和 135° 散射光强相等，不呈现不对称性 ($S_{90^\circ} = 41.5$, $S_{45^\circ} = 64.5$, $S_{135^\circ} = 64.5$)。测定结果按下式^[12] 计算重均分子量 $\bar{M}_w$ ，渗透压第二维利系数 A_2 以及均方末端距 $\sqrt{\bar{h}^2}$ 。浓度以克/毫升来表示。

$$\frac{KC}{R_{90}} = \frac{1}{M'} + 2A_2C \quad (1)$$

$$M' = \bar{M}_w \cdot P(90) \quad (2)$$

式中

$$K = 2\pi^2 n^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 / \lambda^4 \cdot \tilde{N} \quad (3)$$

其中 $P(90)$ 是 90° 散射函数， $\tilde{N}$ 是 Avogadro 数

$$R_{90} = \frac{S - S_0}{S_R} R_{90}^{(R)} \left(\frac{n}{n_R}\right)^2 \quad (4)$$

其中 S 是溶液的 90° 散射光强，以微安计偏转标度表示， S_0 是溶剂的 90° 散射光强， S_R 是

参比标准的散射光强, $R_{90}^{(R)}$ 是参比标准的瑞利比. 式(4)中的 $\left(\frac{n}{n_R}\right)^2$ 项就是由于溶液和参比标准具有不同的折光指数而引入的改正因子. 从 $45^\circ, 135^\circ$ 的散射光强比 z , 按 $\frac{1}{z-1}$ 对 c 作图^[4], 其浓度依赖性极小, 外推得 $[z] = 1.28$, 根据无规线团模型计算高分子在溶液里的 $\langle \bar{h}^2 \rangle_z^{\frac{1}{2}}$ 和 90° 时的散射函数 $P(90)$ 值. 测定结果见表 2, 图 2 和 3.

表 2 低压聚乙烯在 α -氯代萘溶液中的光散射数据 (125 $^\circ$ C)

$C \times 10^2$	90 $^\circ$				45 $^\circ$		135 $^\circ$		z	$\frac{1}{z-1}$
	S_0	$S - S_0$	S_R	$CS_R/(S - S_0) \times 10^2$	S_0	$S - S_0$	S_0	$S - S_0$		
0.2164	41.5	28.0	299.6	2.32	64.5	77.3	64.5	51.0	1.52	1.94
0.3900	41.5	43.5	299.6	2.69	64.5	106.7	64.5	81.5	1.31	3.24
0.5604	41.5	48.5	299.6	3.46	64.5	115.1	64.5	92.0	1.25	3.98
0.7712	41.5	50.0	291.2	4.49	64.5	120.3	64.5	94.1	1.28	3.58
1.1132	41.5	50.5	291.2	6.42	64.5	137.1	64.5	102.5	1.34	2.96

结 果 与 讨 论

从实验结果我们得到试样的

$\bar{M}_w = 3.37 \times 10^5$ ($M' = 2.81 \times 10^5$; $P(90)^{-1} = 1.20$)

$A_2 = 1.02 \times 10^3$

$\langle \bar{h}^2 \rangle_z^{\frac{1}{2}} = 550 \text{ \AA}$

$[\eta]_D = 348$ (135 $^\circ$ C)

$[\eta]_T = 288$ (135 $^\circ$ C)

$[\eta]_\alpha = 248$ (125 $^\circ$ C)

如果按文献中的特性粘度-分子量方程式来计算本试样的粘均分子量 $\bar{M}_\eta$, 得到的结果彙列于表 3.

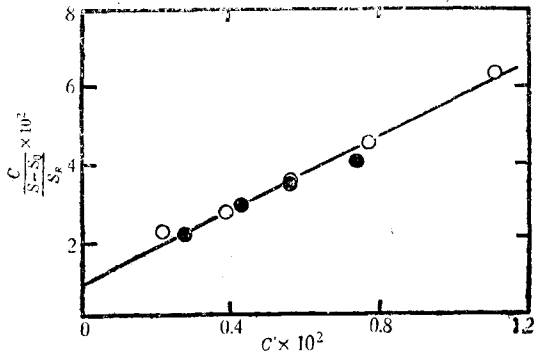


图 2 聚乙烯试样在 α -氯代萘溶液中光散射 $\frac{c}{S - S_0}$ 对 c 的图
O和●代表二次实验

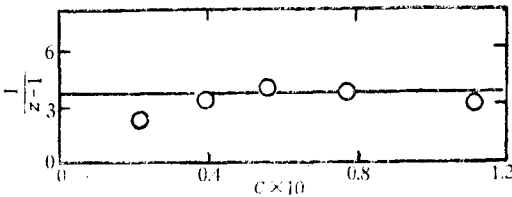


图 3 聚乙烯试样在 α -氯代萘溶液中光散射 $\frac{1}{z - 1}$ 对 c 的图

可以看出,用不同的 $[\eta]-M$ 方程式可以得到相当分歧的结果,而且所得 $\bar{M}_\eta$ 值均小于本实验所得 $\bar{M}_w$ 值很多. Chiang^[8] 最近曾对低压聚乙烯 $[\eta]-M$ 关系的分歧作了推断,认为主要的原因可能不是由于试样中聚乙烯分子链支化度不同所致,而是由于在测定 $\bar{M}_w$ 值时的差异.

表 3 按不同 $[\eta]$ - M 方程式計算的 $\bar{M}_\eta$

方 程 式	分級与否	分子量范围 $M \times 10^{-4}$	訂定方程式所用絕對法	文 献	計 算 的 $\bar{M}_\eta$
$[\eta]_t^{190^\circ} = 5.10 \times 10^{-2} \bar{M}_\eta^{0.725}$	分級	0.4—10	沸点升高, 渗透压	[18]	1.34×10^5
$[\eta]_t^{130^\circ} = 4.35 \times 10^{-2} \bar{M}_\eta^{0.76}$	分級	2—25	渗 透 压	[15]	0.96×10^5
$[\eta]_t^{130^\circ} = 4.6 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.725}$	分級	<30	光 散 射	[10]	1.55×10^5
$[\eta]_d^{135^\circ} = 4.60 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.73}$	分級	2—40	光 散 射	[7]	2.0×10^5

他从試样的多分散性, 光散射前后向不对称系数以及光散射测定液的光学洁淨等三方面來說明結果差异的可能原因。根据他的計算, 如果試样的分子量分布較寬, 服从 Wesslau 的分布函数^[16], 当 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 的数值在 4, 10, 和 20 时, 如 α 值为 0.67, 則 $\bar{M}_w/\bar{M}_\eta$ 的数值分别为 1.26, 1.47 和 1.64。这就說明为什么在相同特性粘数时, 分級級分从特性粘数計算得到的分子量較未分級試样从特性粘数計算的分子量要小得多, 这和我們所得到的結果相符合。如果用未分級試样所訂定的特性粘数-分子量方程式來計算我們試样的分子量时, 可以得到表 4 的結果:

表 4 按未分級試样訂定的 $[\eta]$ - M 方程式計算 M

方 程 式	分子量范围 $M \times 10^{-4}$	訂定方程式所用絕對法	文 献	計 算 的 M
$[\eta]_a^{125^\circ} = 4.3 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.67}$	4.8—560	光 散 射	[4]	4.1×10^5
$[\eta]_a^{125^\circ} = 13.8 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.68}$	—	光 散 射	[16]	3.6×10^5
$[\eta]_D^{125^\circ} = 6.77 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.67}$	—	光 散 射	[17]	3.53×10^5

显然从粘度計算的 M 值与本实验所得 $\bar{M}_w$ 值相当接近。由于試样的多分散性可能比較大, 从光散射前后向不对称系数計算的 $P(90)$ 和 $\langle \bar{k}^2 \rangle_z^{\frac{1}{2}}$ 值均估計过高。因此在对試样的分子量分布沒有相当了解以前, 应用表 3 中所列 $[\eta]$ - M 关系式, 何者可以得到接近真实的 $\bar{M}_\eta$ 值, 还很难得出結論。

参 考 文 献

- [1] 余世誠, 高分子通訊, **3**, 97 (1959).
- [2] L. D. Moore, J. Polymer Sci., **20**, 137 (1956).
- [3] E. Duch and L. Kùchler, Z. Elektrochem., **60**, 218 (1956).
- [4] J. T. Atkins, L. T. Muus, C. W. Smith and E. T. Picki, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5089 (1957).
- [5] T. Kobayashi, A. Chitale and H. P. Frank, J. Polymer Sci., **24**, 156 (1957).
- [6] N. K. Raman and J. J. Hermans, J. Polymer Sci., **35**, 71 (1959).
- [7] P. M. Henry, J. Polymer Sci., **36**, 3 (1959).
- [8] R. Chiang, J. Polymer Sci., **36**, 91 (1959).
- [9] Q. A. Tremontozzi, J. Polymer Sci., **36**, 113 (1959).
- [10] L. H. Tung, J. Polymer Sci., **36**, 287 (1959).
- [11] 徐端夫, 高分子通訊, **3**, 89 (1959).
- [12] 錢元元, 施良和, 史觀一, 化学学报, **23**, 215 (1957).
- [13] C. I. Carr and B. H. Zimm, J. Chem. Phys., **18**, 1616 (1950).
- [14] R. F. Steiner and P. Doty, J. Am. Chem. Soc., **68**, 159 (1945).
- [15] H. S. Kaufman and E. K. Walsh, J. Polymer Sci., **26**, 124 (1957).
- [16] R. W. Wheatcroft, 見 H. Wesslau, Makromol. Chem., **20**, 111 (1956).
- [17] P. S. Francis, R. C. Cook, Jr. and J. H. Elliott, 見参考文献 [4].
- [18] L. H. Tung, J. Polymer Sci., **24**, 333 (1957).