

二丁基次膦酸锌高聚物溶液的平衡粘度*

刘汉范 李贞宜 郭传杰 刘淑芬

(中国科学院化学研究所)

摘 要

通过对二丁基次膦酸锌聚合物溶液平衡粘度与体系中水含量间关系的研究,证明: 高分子溶液的相对粘度随体系中水含量的增加而减少, 反之亦然。在室温下可很快地建立起平衡。高分子溶液的平衡粘度值取决于体系的水蒸汽分压。

次膦酸金属配位高分子是一类具有全无机主链的金属配位高分子。合成方法简单、结构特殊、具有较高的耐温性能和较好的机械性能。在学术界得到了广泛重视,进行了大量研究^[1,2]。

关于这类聚合物分子链在溶液中的行为,文献中已有报道。Ripamonti 和 Fetter 等人在研究二烷基次膦酸铍聚合物时,发现溶液中聚合物在放置过程中逐步降解。Ripamonti 等^[3,4]把它笼统地看作是由于杂质、浓度、温度和溶剂等的影响;而 Fetter 等^[5,6]则认为聚合物分子链中存在一种“水敏感键”,在放置过程中为大气中的水份所破坏。

我们通过实验证明: 水与二丁基次膦酸锌(以下简称 ZDBP)之间存在着一种“平衡”关系,即高分子溶液的相对粘度随体系中水含量的增加而减小, 反之亦然。溶液的平衡粘度值取决于体系的水蒸汽压,并非“水敏感键”作用。

实 验 部 分

1. ZDBP 的制备

二丁基次膦酸按照 Kosolapoff^[7] 提供的方法制备。将二丁基次膦酸和醋酸锌的乙醇溶液,按精确的当量比混合反应,搅拌约半小时,得 ZDBP 白色沉淀,以热乙醇洗涤三次,在 50℃、40 毫米下真空干燥,产物于无水氯化钙干燥器中保存。

2. 氯仿溶液的配置

经预备实验确定,高分子溶液的浓度选定为 0.01 克/毫升。准确称取 ZDBP 样品 500 毫克,在 20℃ 恒温下,用氯仿将样品溶解于 50 毫升容量瓶中。为了排除氯仿中作为稳定剂的乙醇的影响,采用 Vogel^[8] 介绍的方法除去乙醇。然后氯仿严格避光保存。溶液配置及粘度测定均在暗室中红光下进行。

* 1979 年 8 月 30 日收到。

3. 粘度的测定

为了便于操作, 我们改进了 Barr 氏^[9]挥发性溶液粘度计, 设计了封闭式粘度计(见图 1)。

用 10 毫升移液管及砂芯漏斗, 将 ZDBP 氯仿溶液滤入封闭式粘度计中。粘度计附属干燥管中分别装有干燥剂、无机盐及其饱和溶液、蒸馏水等物质(在充蒸馏水时, 为防止测定中蒸馏水流入溶液, 管内填充玻璃环), 以提供粘度计体系内一定的水蒸汽分压。粘度计与干燥管之间的磨口用真空封蜡固封。整个粘度计置于暗室恒温水槽中, 定期测定各溶液粘度。将粘度计小心倾侧, 使待测溶液经由侧管进入粘度计上部小球, 随即将粘度计垂直放置, 待溶液到达刻度线时按动停表。溶液粘度用相对粘度 (η_r) 表示。

$$\eta_r = \frac{\text{溶液流出时间}}{\text{溶剂流出时间}}$$

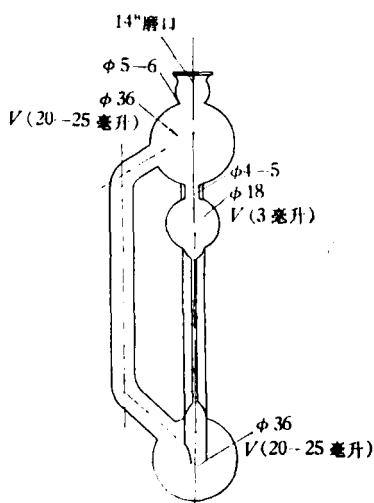


图 1 封闭式粘度计

结果和讨论

1. 20℃ 饱和水蒸汽压下 ZDBP 溶液的粘度

图 2 列出 ZDBP 氯仿溶液的粘度 η_r 随时间的变化曲线。曲线 [1]—[4] 代表与粘度计相联的干燥管内装有蒸馏水时的粘度变化。由于 ZDBP 溶液粘度对水极为敏感, 而粘度计器壁等的干燥程度难于严格控制一致, 因此, 同一样品溶液的起始粘度表现不同数值。但经一定时间, 与饱和水汽达成平衡时, 相对粘度降至同一极限值, $\eta_r = 1.90$ 。而曲线 [5] 代表与粘度计相联的干燥管内装有无水氯化钙时的粘度变化。溶液粘度非但不下降, 反而上升至极限值, $\eta_r = 9.0$ 。随即将干燥管中的氯化钙换成蒸馏水, 溶液粘度立即下降, 达到蒸馏水体系下的同一极限值 $\eta_r = 1.90$ 。为进一步验证平衡的可逆性, 我们待 [4] 号溶液的粘度值降至 $\eta_r = 1.90$ 后, 将干燥管中的蒸馏水改换成无水氯化钙, 这时溶液粘度立即回升, 再次换成蒸馏水, 溶液粘度又回复原来的平衡值。

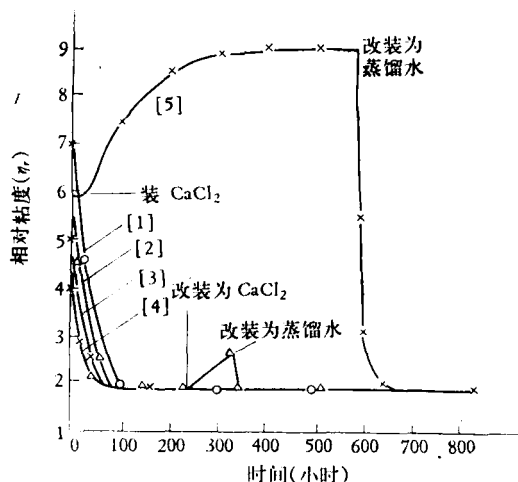


图 2 二丁基次膦酸锌氯仿溶液的粘度 (η_r) 变化曲线

即回升, 再次换成蒸馏水, 溶液粘度又回复原来的平衡值。

由图 2 可知, 在上述封闭体系中溶液的粘度到达平衡值往往需要数十小时之久, 这是因为水汽通过侧管到达氯仿溶液的扩散过程所决定。我们进行了如下实验: 在某一 $\eta_r = 4.54$ 的高聚物溶液中滴入数滴蒸馏水, 混合后随即分去蒸馏水, 立即测定粘度, 得 $\eta_r = 1.90$ 。此实验证明, 水与高聚物分子间的平衡, 在室温下是迅速建立的。

2. 不同水蒸汽分压下 ZDBP 溶液的粘度

为进一步确定 ZDBP 溶液粘度与水蒸汽分压的关系,我们将干燥管分别装置具有不同水蒸汽分压的无机盐饱和溶液,在 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 于暗室红光下测定其平衡粘度,实验结果列于表 1 及图 3 中。

表 1 饱和盐溶液体系中 ZDBP 的平衡粘度 (25°C)

用以控制体系湿度的盐类 ^[10]	体系的相对湿度 (%) 25°C	平衡粘度 $\eta_{r\text{平衡}}$
CaCl_2	1.3* ^[11]	10.82*
$\text{LiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15	6.61
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	31	3.70
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	51	2.87
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	65	2.51
NaNO_3	74	2.32
H_2O	100	1.95

* 为 20°C 时的实验结果。

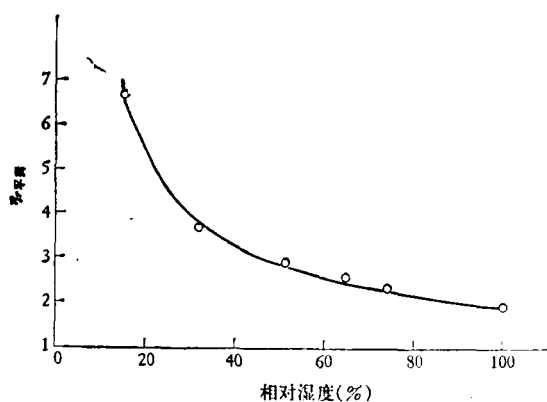
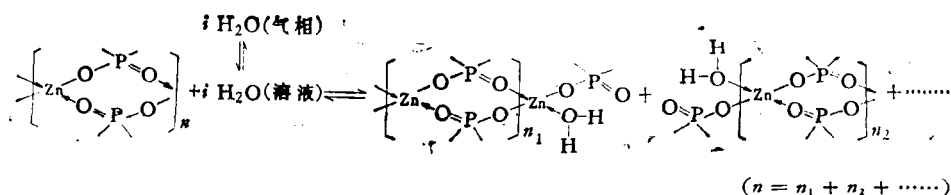


图 3 平衡粘度 ($\eta_{r\text{平衡}}$) 与体系相对湿度的关系曲线

由于无机盐在给定的温度下提供的水蒸汽分压值是恒定的,因而,对应每一种盐类, ZDBP 溶液给出一定的平衡粘度值 $\eta_{r\text{平衡}}$ 。且 $\eta_{r\text{平衡}}$ 随水蒸汽分压值的增高而降低。

通过不同实验条件下的 ZDBP 溶液粘度的测定,证明: 该聚合物分子与体系中的水含量之间存在着一种平衡关系。在氯仿溶液中其相对粘度(分子量)值为体系中的水蒸汽分压所决定,而并非如 Fetter^[5,6] 等人认为的是高分子链中存在着一定数量的水敏感键所致。

为了说明这一平衡关系,我们提出了如下式所示的解释:



致谢: 本工作是在林一教授关怀与指导下完成, 谨致衷心谢忱。

参 考 文 献

- [1] Block, B. P., *Inorg. Macromol. Rev.*, **1**, 115 (1970).
- [2] Виноградова, С. В., И Виноградова, О. В., *Усп. Хим.* **44**, 1084 (1975).
- [3] Giancotti, V., et al., *J. Chem. Soc.*, (A) 757 (1968).
- [4] Gemiti, F., et al., *ibid.*, 763 (1968).
- [5] Slota, P. J., et al., *J. Polym. Sci.*, (A-1), **7**, 2051 (1969).
- [6] Fetter, N. R. and Grieve, C. M., *ibid.*, **8**, 1337 (1970).
- [7] Kosolapoff, G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5508 (1950).
- [8] Vogel, A. J., "A Text-book of Practical Organic Chemistry", Longmans, London, 1951, p. 174.
- [9] Merrington, A. C., "Viscometry", Edward Arnold & Co., London, 1951, p. 26.
- [10] Washbarn, E. W., "International Critical Tables of Numerical Data Physics, Chemistry and Technology", McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1926, Vol. 1, p. 67.
- [11] Dood, R. E. and Robinson, P. L., "Experimental Inorganic Chemistry", Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1954, p. 138.

EQUILIBRIUM IN ZINC DI-n-BUTYLPHOSPHINATE POLYMER AND WATER SYSTEM

Liu Hanfan, Li Zhenyi, Guo Chuanjie and Liu Shufen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The relative viscosities of zinc di-n-butylphosphinate polymer in chloroform solution have been measured. It has been found that the relative viscosities of this polymer decrease with increasing water content in the system and vice versa. The equilibrium can be established rapidly at room temperature. The suggestion that there were water sensitive bonds in the polymer chain is not well found.