

# 聚苯乙烯-丁酮-正己烷体系稀溶液 性质的研究\*

江 明 李文俊

(复旦大学化学系)

改变聚合物-溶剂-非溶剂体系的溶剂组成,可使高分子-溶剂分子的相互作用在較大的程度上連續变化,故常用这类体系作聚合物溶液理論的研究。

Alfrey 等<sup>[1]</sup>报导过一个聚苯乙烯級分在甲苯-丁醇和甲苯-庚烷体系中的粘度行为。該两体系的特性粘数 $[\eta]$ 均随非溶剂的加入而單調下降。但对聚苯乙烯-丁酮-庚烷体系,在庚烷体积分数 $\gamma$ ( $\gamma$ 代表混合溶剂中非溶剂的体积分数)較小时, $[\eta]$ 并不下降,且略有上升的趋势。他們用聚苯乙烯的溶度参数介于丁酮和庚烷之間解释这一現象。Bawn 等<sup>[2]</sup>也报导过聚苯乙烯-甲苯-庚烷和甲苯-甲醇体系的粘度行为。同样,非溶剂成分增加, $[\eta]$ 單調下降。另外,Fuchs<sup>[3]</sup>曾比較过聚苯乙烯在多种混合溶剂中同一浓度的增比粘度 $\eta_{sp}$ ,但 $\eta_{sp}$ 随組成的变化并不能代表 $[\eta]$ 的变化。

对于聚甲基丙烯酸甲酯-溶剂-非溶剂体系,錢人元等<sup>[4]</sup>曾作了系統的研究。(i)測定了一个聚甲基丙烯酸甲酯級分的甲苯-乙醇溶液的 $[\eta]$ 和渗透压第二維利系数 $A_2$ ,当 $\gamma = 0.17$ 时, $[\eta]$ 及 $A_2$ 均得极大值。(ii)測定了五个聚甲基丙烯酸甲酯級分在丙酮-水中的粘度, $\gamma = 0.02$ 时出現极大。(iii)交联聚甲基丙烯酸甲酯在上述两体系中的平衡溶胀比 $Q$ 也分別在 $\gamma = 0.17$ 和 $\gamma = 0.02$ 处出現极大。上述現象均可用溶度参数說明。

本文用粘度法和光散射法研究了聚苯乙烯-丁酮-正己烷体系的稀溶液性质。确定了該体系的 $\theta$ -溶剂組成,并应用溶度参数討論了所得的結果。

## 实 驗 部 分

**聚苯乙烯試样:** 試样 A, 在封管中本体聚合而得。引发剂为过氧化苯甲酰,重量浓度 0.02%, 在 60°C 聚合 30 小时。試样 C, 引发剂同前, 浓度 0.025%, 40°C 聚合 12 天。試样 R, 无引发剂无阻聚剂之苯乙烯, 室温下放置数月聚合而得。以上試样均經丁酮-甲醇体系溶解沉淀, 干燥后分級。試样 L 和 H 是分別应用 0.03% 和 0.01% 的过硫酸钾为引发剂乳液聚合得到的, 經甲醇充分抽取后分級。

**分級:** 聚苯乙烯的丁酮溶液(浓度約 1%)以甲醇为沉淀剂在 25°C 的恆温水槽內沉淀分級。試样 C 第一次分得 7 个級分 CI 至 CVII, 将 CI 及 CIII 分別再分为三級分, 取其第二級分 CI<sub>2</sub>, CIII<sub>2</sub> 作測定用。其余試样的分級与此类似。以 CI<sub>2</sub>, CIII<sub>2</sub>, HI<sub>2</sub>, LI<sub>2</sub>, RI 作粘度測定, AI<sub>2</sub> 及 CI<sub>2</sub> 作光散射測定。

\* 1964 年 4 月 20 日收到。

**试剂：**丁酮。国产 C. P. 级。经高锰酸钾处理，干燥，分馏，收集沸程 79.4—80.0°C 的馏分。 $n_D^{20} = 1.3761$ 。

正己烷。德 Aploda 出品。无水氯化钙干燥，蒸馏。 $n_D^{20} = 1.3728$ 。

异丙醇。E. Merck 试剂，碳酸钾干燥，蒸馏，沸程 81.8—82.5°C。 $n_D^{20} = 1.3733$ 。

**粘度：**应用 Ubbelohde 粘度计在  $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$  恒温水槽内测定。测定电导水在 20—50°C 区间内数个温度的流出时间，用作图法求得粘度计常数<sup>[5]</sup>。

对每一级分配制 4 至 5 个浓度的丁酮溶液，逐个测定。逐步用移液管加入适量正己烷以改变溶剂之组成。由同一组成不同浓度溶液的增比粘度  $\frac{\eta_{sp}}{C}$  对浓度  $C$  作图外推得到该组成的  $[\eta]$ 。全部粘度数据均经动能改正。由各级分的丁酮溶液的  $[\eta]$  值，用尾山等<sup>[6]</sup>以光散射法定之 Mark-Houwink 方程

$$[\eta] = 2.3 \times 10^{-2} M^{0.62}$$

计算了各级分的粘均分子量  $\bar{M}_v$ ，见表 1。

表 1 各级分的特性粘度及粘均分子量

级 分	CH <sub>12</sub>	Cl <sub>1</sub>	LI <sub>2</sub>	HI <sub>2</sub>	RI
$[\eta]$ (毫升/克)	60	100	112	178	224
$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$	0.32	0.74	0.89	1.86	2.69

**光散射：**应用自制光电式散射光度计测量 (图 1)，以汞灯 HQE40 为光源，入射光经干涉滤色片使成为单色光，波长  $\lambda = 436$  毫微米。通过准直系统后的平行入射光进入放有散射池的暗匣，透射光由光阱吸收。光电倍增管 (EMI 27M3) 经一阴极输出级 (6X11P) 接至真空管毫伏表 (亚美 GB-2 型) 读数。高压电源系按钱人元<sup>[7]</sup>的设计装置，电压涨落  $\pm 0.1\%$ 。仪器外壳内装有电热丝及风扇，用电子管继电器控制恒温，测定温度 30°C。

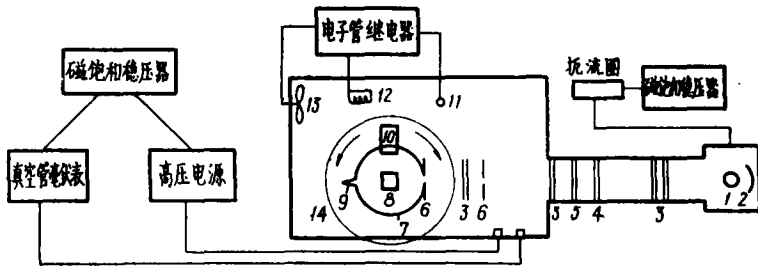


图 1 散射光度计示意图

1—汞灯 2—反光板 3—透镜 4—滤色片 5—光路开关 6—光阑 7—暗匣 8—散射池 9—光阱 10—光电倍增管 11—温度调节器 12—电热丝 13—风扇 14—度盘

散射池用正方形和半圆形两种，分别用来单独测定  $90^\circ$  的散射光强和散射光强的角分布。散射池、溶液贮瓶、漏斗等使用前均经丙酮蒸气冲洗，溶液、溶剂经 4 号熔结玻璃漏斗过滤。测定溶剂散射光强后，逐次滴入已知浓度的溶液以改变浓度。散射池内放置一内贮有铁丝之封闭玻璃管，在池外上下移动一磁铁以达到恒温下搅拌之目的。

溶液的 Rayleigh 比由下式求得

$$R_\theta = \frac{I - I_0}{I_R \sin \theta} R^R \left( \frac{n}{n_R} \right)^2$$

$I, I_0, I_R$  分别为溶液、溶剂和工作标准的散射光强(相对标度)。工作标准系一长方柱状乳油玻璃。其 Rayleigh 比  $R^R$  由纯苯订定。 $n, n_R$  分别为所测溶液及苯的折光指数,  $\sin \theta$  是  $\theta$  角的体积改正因子。

测定了试样  $Cl_2$  在丁酮( $\gamma = 0.00$ )和丁酮-正己烷( $\gamma = 0.45$ )中的散射光强角分布,

$\theta = 55^\circ - 125^\circ$ 。应用 Zimm 作图法处理数据。图中  $K = \frac{4\pi^2}{N\lambda^4} n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)^2$ 。由于正己烷和丁酮的折光指数很接近, 无论纯溶剂或混合溶剂之  $\left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)$  均用聚苯乙烯-丁酮体系的文献值  $0.231^{[8]}$ 。

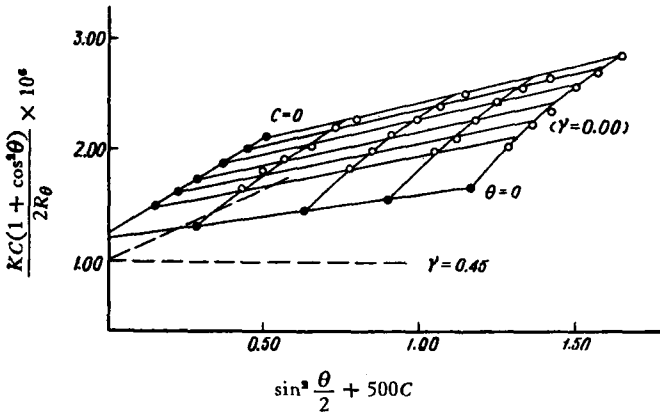


图2 聚苯乙烯丁酮溶液光散射 Zimm 图(虚线是  $\gamma = 0.45$  之聚苯乙烯-丁酮-正己烷体系  $C = 0$  和  $\theta = 0$  的外推线)

0.40, 0.45 七种溶剂组成中的光散射。部分结果示于图 3。

### 结果和讨论

1. 聚合物溶液中加入非溶剂一般使  $[\eta]$  单调下降, 如前述 Bawn 和 Alfrey 的一些结果。对于聚苯乙烯-苯-甲醇体系本实验室也观察到这一现象(图 4)\*\*。但对聚苯乙烯-丁酮-正己烷体系(图 5), 仅当  $\gamma > 0.25$  后才观察到  $[\eta]$  的显著降低。在  $\gamma$  值较小时, 级分  $Cl_2, CH_2, LI_2$  的  $[\eta]$  几乎不变; 级分  $HI_2$  和  $RI$  的  $[\eta]$  则有些增加, 至  $\gamma = 0.13$  处达极大, 随后再逐渐减小。图 6、表 2 所示光散射法测得的  $A_2$  随组成的变化也显示了相同的规律。

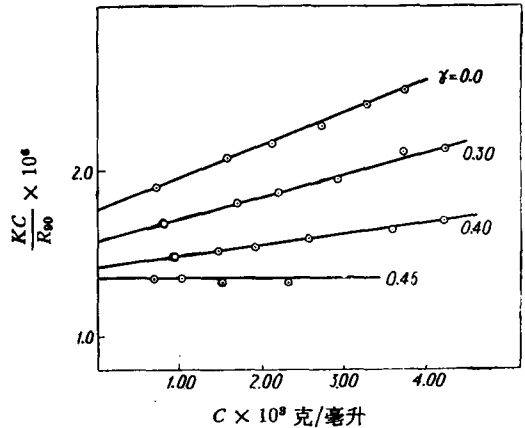


图3 聚苯乙烯-丁酮-正己烷体系的光散射

表2 不同溶剂组成的第二维利系数(级分  $AI_{12}$ )

己烷体积分数 $\gamma$	0.00	0.10	0.15	0.20	0.30	0.40	0.45
$A_2 \cdot 10^4$ (克分子·厘米 <sup>3</sup> /克 <sup>3</sup> )	0.99	1.03	1.06	0.98	0.67	0.32	0.0

文献所载聚苯乙烯的溶解度参数  $\delta = 8.6 - 8.7$ , 介于丁酮(9.04)和正己烷(7.24)之间<sup>[9]</sup>。

\* 由于散射池形状不够理想, 不能测得更小角度的散射光。

\*\* 实验系戴裕华同志所作, 为其毕业论文之一部分(1962)。

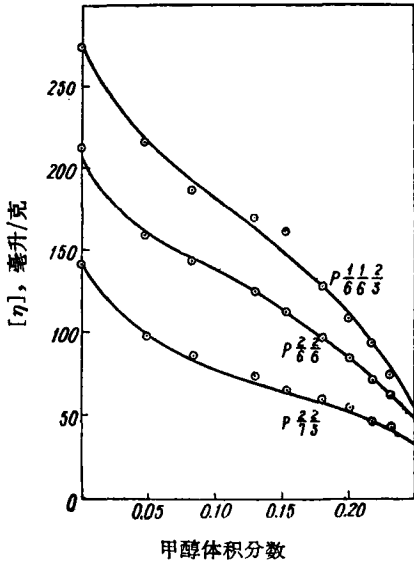


图 4 聚苯乙烯-苯-甲醇体系的特性粘数

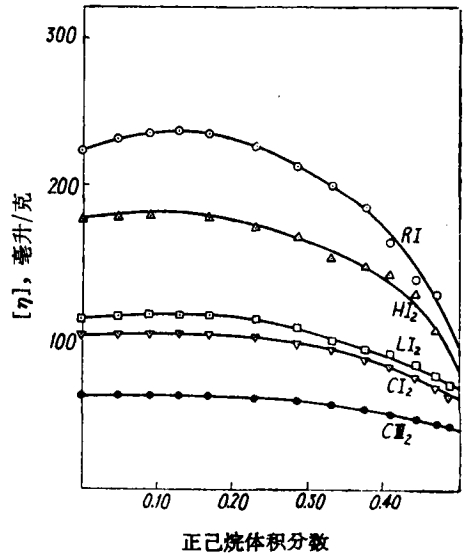


图 5 聚苯乙烯-丁酮-正己烷体系的特性粘数

少量己烷的加入可使混合溶剂的溶度参数与高聚物的接近,使高分子链团扩张,  $[\eta]$  和  $A_2$  均有增加。但当  $\gamma > 0.13$ , 因体系之  $\delta$  值变得比聚苯乙烯的为小时,  $[\eta]$  和  $A_2$  值复又下降。相反, 在聚苯乙烯-苯( $\delta = 9.15$ )中加入甲醇( $\delta = 14.5$ )只会使混合溶剂的  $\delta$  远离聚苯乙烯的  $\delta$ , 因而  $[\eta]$  单调下降。综合以上事实及前述 Alfrey 和 Bawn 对于聚苯乙烯及钱人元等对于聚甲基丙烯酸甲酯研究的结果, 可以看出, 溶度参数是判断高分子-溶剂分子相互作用的一个方便的指标, 特别在说明聚合物-溶剂-非溶剂体系的溶液性质随组成的变化规律方面, 有其实用的意义。

2. Scott<sup>[10]</sup> 曾建议用各组分溶度参数与其相应体积分数之乘积的加和求混合溶剂的溶度参数, 即

$$\delta_{混} = (1 - \gamma) \delta_{溶剂} + \gamma \delta_{非溶剂} \quad (1)$$

如前所述, 在  $\gamma = 0.13$  处,  $[\eta]$  和  $A_2$  出现极大值。我们应用上式求得该组成之混合溶剂的溶度参数  $\delta_{混} = 8.8$ 。此值可认为是聚苯乙烯溶度参数的实验值。与 Magat<sup>[11]</sup> 从溶介度估计得到的  $\delta = 8.6-8.7$  十分接近。Bristow 和 Watson<sup>[9]</sup> 由粘度法测定聚合物在一系列溶剂中的相互作用参数  $\chi$ 。根据

$$\begin{aligned} \chi &= \chi_s + \chi_{H_1} \\ &= \chi_s + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_p)^2 \end{aligned} \quad (2)$$

展开得

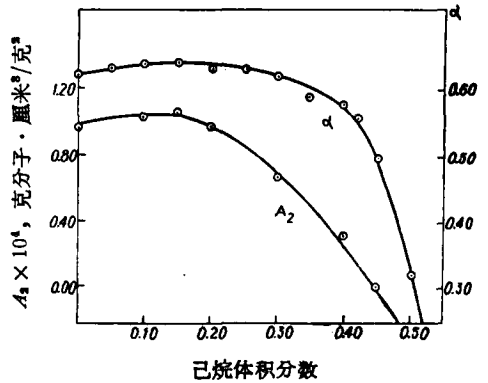


图 6 聚苯乙烯-丁酮-正己烷体系  $A_2, \alpha$  组成图

$$\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi}{V_1} = \left[ \frac{2\delta_p}{RT} \right] \delta_1 - \frac{\delta_p^2}{RT} - \frac{\chi_s}{V_1} \quad (3)$$

( $\chi_s$  和  $\chi_H$  分别为参数  $\chi$  之熵的部分和热的部分。  $\delta_1$  和  $\delta_p$  分别为溶剂及聚合物的溶度参数,  $V_1$  为溶剂的克分子体积)。以  $\delta_1/RT - \chi/V_1$  对  $\delta_1/RT$  作图, 由直綫之斜率和截矩求得  $\delta_p$ 。对聚苯乙烯, 他們得到  $\delta = 8.56$ , 此值比我們的結果略低。 Mangaraj<sup>[12]</sup> 已經指出, 由于式(3)中唯一的实验量  $\chi/V_1$  比  $\delta_1^2/RT$  小得多, 作图求  $\delta_p$  将带来誤差。同时  $\chi_s$  和  $\chi$  在同一数量級, 忽略式(3)右方  $\chi_s/V_1$  項是不确当的。我們的实验支持 Mangaraj 的意见。根据 Flory 一般溶液理論,  $A_2$  和  $\chi$  間有关系

$$A_2 = \frac{\bar{v}^3}{V_1} \left( \frac{1}{2} - \chi \right)$$

( $\bar{v}$  为聚合物的偏微比容)。假定混合时无体积变化, 我們由測得的  $A_2$  計算得到不同溶剂組成之相互作用参数  $\chi$  值。再由式(1)、(2)求出相应的  $\chi_s$  和  $\chi_H$ 。发现無論純溶剂或混合溶剂內  $\chi_s$  和  $\chi$  都相当接近, 而  $\chi_H$  却小得多(表 3)。

表 3 聚苯乙烯-丁酮-正己烷体系不同溶剂組成的  $\chi_s$  和  $\chi_H$  值

$\gamma$	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.45
$\chi_s$	0.48	0.49	0.49	0.48	0.46	0.45
$\chi_H$	$8.5 \times 10^{-3}$	$6.4 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-3}$	$5.4 \times 10^{-3}$

3. 由图 5 內插得到五个級分在  $\gamma = 0.00, 0.05 \cdots 0.50$  等組成的  $[\eta]$  值。作  $\log [\eta] \sim \log M$  图 (部分結果如图 7), 求得相应組成的 Mark-Houwink 方程的参数  $\alpha$ 。  $\alpha$  随組成的变化与  $A_2$  类似(图 6), 但在  $\gamma$  值小时变化更为平緩。由  $\alpha = 0.5$  的內插值确定聚苯乙烯-丁酮-正己烷体系(30°C)的  $\theta$  溶剂組成  $\gamma_\theta = 0.45$ 。另一方面, 級分  $Cl_2$  和  $AlI_3$  在  $\gamma = 0.45$  时, 光散射測得的第二維利系数  $A_2$  均为零。由此可見, 我們从两种方法确定的  $\theta$  溶剂組成是完全一致的。

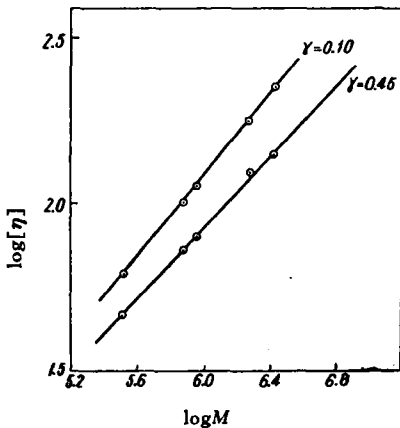


图 7 不同溶剂組成的  $\log [\eta] \sim \log M$  图

4. Ewart 和 Debye 等<sup>[13]</sup> 曾从理論和实验上研究过聚合物-混合溶剂体系的光散射。指出由于高分子对溶剂的选择吸附, 在混合溶剂体系內  $K$  值与純溶剂的不同,  $K = \frac{4\pi}{N\lambda^4} n^2 \left[ \left( \frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 + \alpha \left( \frac{\partial n}{\partial \psi} \right) \right]$ 。式 中  $\alpha$  即选择吸附因子。由图 2, 級分  $Cl_2$  在組成  $\gamma = 0.00$  和  $\gamma = 0.45$  的溶液中  $C = 0$  外推綫在纵軸上的截矩分别为  $1.23 \cdot 10^{-6}$  和  $1.00 \cdot 10^{-6}$ , 这說明溶剂的  $K$  值改变。至于級分  $AlI_3$  的  $\theta = 90^\circ$  光散射的結果(图 3), 由于截矩是  $1/MP(90)$  ( $P(90)$  是  $\theta = 90^\circ$  的散射因子),  $P(\theta)$  随溶剂性質改变, 故直接比較  $\gamma = 0.00$  和  $\gamma = 0.45$  两直綫之截矩不能說明  $K$  值

变化与否。于是我們又測定了級分  $AlI_3$  在  $\gamma = 0.15$  之丁酮-异丙醇中的光散射 (图上未列出)。文献中已証实該体系的  $K$  值与聚苯乙烯-丁酮体系的一致<sup>[13]</sup>, 結果  $A_2 = 0$ , 截矩

为  $1.62 \times 10^{-6}$ , 仍较同一级分在丁酮-正己烷 ( $\gamma = 0.45$ ) 中的截矩  $1.34 \cdot 10^{-6}$  为高。由于两者均为  $\theta$  溶剂,  $P(90)$  应相同, 故截矩不同说明后者  $K$  值确与纯丁酮为溶剂之  $K$  值不同, 尽管两溶剂之折光指数相当接近。类似的情况文献中已见报导, 如聚二甲基硅氧烷在甲苯 ( $n^{25} = 1.493$ ) 和邻苯二甲酸二乙酯 ( $n^{25} = 1.499$ ) 中测得的表观分子量随溶剂组成变化很大<sup>[14]</sup>。

## 摘 要

测定了五个聚苯乙烯级分 ( $\bar{M}_v 3.2 \times 10^5 - 2.7 \times 10^6$ ) 在丁酮-正己烷体系中的特性粘数, 发现高分子量级分的特性粘数-组成曲线在  $\gamma = 0.13$  处出现极大值。简要叙述了自制光电式散射光度计的结构。聚苯乙烯级分在上述混合溶剂体系内光散射测定的结果表明,  $A_2$  也在  $\gamma = 0.13$  处出现极大。应用溶度参数解释了上述结果。本工作所得聚苯乙烯溶度参数实验值为 8.8。

根据在  $\theta$ -溶剂中  $A_2 = 0$  及 Mark-Houwink 方程参数  $\alpha = \frac{1}{2}$  的条件, 从粘度及光散射所测得的聚苯乙烯-丁酮-正己烷体系 ( $30^\circ\text{C}$ ) 的  $\theta$  溶剂组成是一致的,  $\gamma_\theta = 0.45$ 。

**致谢:** 工作过程中于同德教授给以指导和关心; 上海分析仪器厂叶青登等同志协助制作光散射仪器; 中国科学院化学研究所供给乳浊玻璃; 叶秀贞、骆文正等同志参加过仪器的制作。作者谨在此表示深切的谢意。

## 参 考 文 献

- [1] T. Alfrey, J. D. Justice, S. J. Nelson, Trans. Faraday Soc. **42B**, 50, (1946).
- [2] C. E. H. Bawn, J. B. Grimley, M. A. Wajid, Trans. Faraday. Soc. **46**, 1112 (1950).
- [3] Fuchs, Makromol. Chem. **18-19**, 166, (1955).
- [4] a. 钱人元、秦 汶、何宝俊、程镛时, 化学学报 **24**, 223, (1958).  
b. 张德和、桑明敏、钱人元, 高分子通讯 **3**, 125, (1959).  
c. 程镛时、秦 汶、钱人元, 化学学报 **27**, 214, (1961).
- [5] 长野隆治、小熊信, 高分子化学(日本) **14**, 397, (1957).
- [6] 尾山外茂男、河原一男、上田实, 日本化学杂志 **79**, 727, (1958).
- [7] 钱人元等, “高聚物的分子量测定”, 科学出版社, 1958.
- [8] IUPAC, J. Polymer Sci. **17**, 11, (1955).
- [9] G. M. Bristow, W. F. Watson, Trans. Faraday. Soc. **54**, 1742, (1958).
- [10] R. L. Scott, J. Chem. Phys. **17**, 268, (1949).
- [11] M. Magat, J. Chim. Phys. **46**, 344, (1949).
- [12] D. Mangaraj, Makromol. Chem. **65**, 29, (1963).
- [13] R. H. Ewart, C. P. Roe, P. Debye, J. R. McCartney, J. Chem. Phys. **14**, 687, (1946).
- [14] F. P. Price, J. P. Bianchi, J. Polymer Sci. **15**, 355, (1955).

## STUDIES OF THE DILUTE SOLUTION PROPERTIES OF POLYSTYRENE-METHYLETHYLKETONE- HEXANE SYSTEM

KIANG MING AND LI WEIN-TSIN  
(*Department of Chemistry, Fudan University*)

### ABSTRACT

The intrinsic viscosities of five polystyrene (PS) fractions in mixed solvents of methylethyl ketone (MEK) and hexane were determined. When the intrinsic viscosities are plotted against the solvent compositions, there appears a maximum at the volume fraction of hexane  $\gamma = 0.13$ . The light scattering measurements of a PS fraction in seven mixed solvents of varied compositions show that the values of the second virial coefficient  $A_2$  also pass through a maximum at  $\gamma = 0.13$ . The above results are interpreted by means of solubility parameters, that of PS lies between those of MEK and hexane. From our experimental results, a solubility parameter of 8.8 for PS is suggested.

The  $\theta$ -composition of PS-MEK-hexane at 30.0°C was determined both from light scattering and viscosity measurements; the results obtained are in agreement with each other and  $\gamma_\theta = 0.45$ .