

有規立构聚苯乙烯的稀溶液性質*

吳恕求 張邦華 許承威**

(南开大学化学系)

聚苯乙烯分子的鏈結構单元具有不对称碳原子,因之有全同立构、間同立构和无規立构聚苯乙烯。已知前两种为高晶态高聚物,而后者則不結晶。

关于有規立构聚苯乙烯的稀溶液性質 Natta^[1], Danusso^[2], Ang^[3], Krigbaum^[4], Trossarelli^[5] 和 Peaker^[6] 都曾有过研究,余世誠^[7]曾作过关于有規立构高分子溶液性質的綜合报导。Danusso 和 Moraglio^[2] 根据粘度和渗透压的測試結果,认为全同立构聚苯乙烯和无規立构聚苯乙烯在良溶剂中的均方末端距 $\bar{r}^2/M$ 是相一致的,但两种聚合物(有規和无規)在相同分子量下,第二維利系数 A_2 則有差別,前者較后者为低。Ang^[3] 和 Trossarelli^[5] 所得的結果,认为和 Danusso^[2] 的結果相一致。

Бирштейн 和 Птицын^[9,10] 从障阻內旋轉的位能的大小計算了有規立构分子和无規立构分子在无体积效应情况下的均方末端距,认为两者是有差別的。

Krigbaum^[4] 作了进一步研究,他应用了他自己所建議的关于特性粘数 $[\eta]$ 和第二維利系数 A_2 的关系式^[8]得出結論,认为第二維利系数的差距是由于两种分子(有規和无規)在 θ 条件下的均方末端距 $\bar{r}_0^2$ 有所不同,在无远程相互作用下有規立构分子的均方末端距要比无規立构分子的均方末端距来得大,但是按他的結果,这个差距是不大的, $(\bar{r}_0^2/M)^*/(\bar{r}_0^2/M) = 1.11$ (带*号者表示有規分子),所以不能在特性粘数上反映出来。

Kenyon 等^[11] 认为由 Ziegler 催化剂所获得的聚苯乙烯是有規立构和无規立构的嵌段共聚物。Цветков 等^[12] 在研究聚丙烯的光学性質时也把这种聚合物看成是不同有規程度的多分散体系。

实际上我們在实验室内,也发现当用溶剂处理上述两种聚合物时,不存在可溶和不可溶的明显界限。因之无可忽視这样一个問題,即相对无規部分的存在是否会影响前人实验結果的确切性?

我們在实验室进行了用 Ziegler 催化剂所获得的聚苯乙烯以及用热聚合方法获得的聚苯乙烯的分离、分級、粘度和光散射測試,目的在于闡明有規立构聚苯乙烯和无規立构聚苯乙烯在溶液性質上究竟有否差別。

实 驗 和 結 果

試样的获得

无規立构聚苯乙烯是用热聚合(100℃)方法获得的,所得聚合物用甲苯溶解,然后用甲醇沉淀,过滤,60℃ 真空干燥至恆重。未分級試样在甲苯溶液中(30℃)的特性粘数

* 本文收到日期:1964年1月5日。

** 杭州大学化学系。

$[\eta] = 154$ 。

有規立构聚苯乙烯是用 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiCl}_4$ 為催化劑，以二甲苯為溶劑在 80°C 聚合。所得聚合物經處理完全除去殘余之催化劑後，用苯-甲醇(2:1)混合溶劑，長時間(64 小時，并 8 次更換新鮮溶劑)反復迴流分離其無規部分(迴流溫度 64°C)，直至在迴流液中加入大量甲醇後不顯現可以覺察到的混濁為止。未分級試樣在甲苯溶液中的特性粘數 $[\eta] = 238$ 。

分級

無規立构聚苯乙烯是用沉淀法(甲苯-甲醇體系)在 $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 進行分級的^[13]。共分為 9 個級分，以 F_{0-1-2} — F_{8-9} 表之，實驗結果見表 7。

有規立构聚苯乙烯的分級也是用沉淀法進行的。我們做了如下幾個實驗：

(1) 以甲苯為溶劑，試樣之起始濃度為 5.375×10^{-3} (克/毫升)，用甲醇為沉淀劑。若第一次加入沉淀劑用量接近沉淀點(占總體積分數 $< 2.1\%$)，分級是不能實現的：一開始不見得有沉淀析出，稍待溶液逐漸混濁，然後聚合物連續析出，35 天后聚合物幾乎全部析出(母液中加大量甲醇後，不見有沉淀析出)。

同樣的實驗，如果用傾瀉法把沉淀物逐步分出，則所得各級分的特性粘數 $[\eta]$ 是參差不齊的，見表 1；

(2) 同樣在甲苯-甲醇體系中若起始濃度較低(0.3%)，分級結果較好，見表 2；

(3) 取未經充分提取無規部分的有規立构聚苯乙烯，在甲苯溶液中以甲醇作沉淀劑，結果見表 3；

(4) 取(1:1)有規立构聚苯乙烯(充分提取其無規部分的)和無規立构聚苯乙烯的混合試樣，在甲苯中以甲醇作沉淀劑，結果尚屬可行，見表 4；

(5) 以苯作溶劑，甲醇為沉淀劑，條件相同，結果見表 5。以 F_{1-1} — F_{1-12} 表之。

表 1 有規立构聚苯乙烯的分級結果

1. 溶液起始濃度 $C: 5.375 \times 10^{-3}$ 克/毫升。

2. 分級前特性粘數 $[\eta]: 125$ 毫升/克。

3. 溫度: $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 。

4. 溶劑: 甲苯; 沉淀劑: 甲醇。

級 分	析 出 級 分 外 觀	級分重量(克)	重 量 (%)	$[\eta]$ (毫升/克)
1	白色絲狀沉淀	0.420	4.3	129
2	同 上	0.552	5.7	135
3	同 上	2.300	23.8	140
4	同 上	0.378	3.9	126
5	同 上	0.705	7.3	150
6	同 上	1.342	13.9	131
7	大部分為凝聚態	0.295	3.1	—
8	凝 聚 態	1.750	18.1	156
9	同 上	0.704	7.3	79
10	同 上	0.442	4.6	70
11	粉 末 狀	0.795	8.2	27

粘度

各級分都以甲苯為溶劑，在 $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 時用 Ubbelohde 稀釋式粘度計測量粘度。流

出時間均經动能改正。起始浓度由吸取定量溶液蒸发干燥恆重来測定,单位是克/厘米³。各級分的粘度数据见图 1—3 及表 7—9。

光散射

(1) 所用光散射仪为 PCL 型。以 MgO 为绝对标准,并以純苯^[14]为校正試样,实验結

表 2 有規立构聚苯乙烯的分級結果

1. 溶液起始浓度 $C: 3.04 \times 10^{-3}$ 克/毫升。

2. 分級前特性粘数 $[\eta]: 265$ 毫升/克。

3. 溫度: $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 。

4. 溶剂: 甲苯; 沉淀剂: 甲醇。

級 分	析 出 級 分 外 觀	級分重量(克)	重 量 (%)	$[\eta]$ (毫升/克)
1	白色絲狀沉淀	0.535	9.4	433
2	絲狀+凝聚态	0.730	12.8	391
3	凝 聚 态	0.625	11.0	363
4	同 上	0.535	9.4	317
5	同 上	0.567	10.0	220
6	同 上	0.686	12.0	188
7	同 上	0.585	10.3	157
8	同 上	0.494	8.7	140
9	粉 末 状	0.926	16.3	84

表 3 有規立构聚苯乙烯(其无規部分未經除去)的分級結果

1. 溶液起始浓度 $C: 3.84 \times 10^{-3}$ 克/毫升; $[\eta]: 175$ 毫升/克。

2. 溶剂: 甲苯; 沉淀剂: 甲醇。

3. 溫度: $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 。

級 分	析 出 級 分 外 觀	級分重量(克)	重量百分数(%)	$[\eta]$ (毫升/克)
1	絲狀+凝聚态	0.753	15.1	511
2	凝聚态+少量片狀	0.361	9.1	381
3	凝聚态+少量粘狀	0.674	13.5	227
4	同 上	0.740	14.0	140
5	同 上	0.555	11.1	95
6	凝 聚 态	0.510	10.2	88
7	同 上	0.453	9.6	50
8	粉 末 状	0.946	18.0	38

表 4 有規和无規立构聚苯乙烯(2:1)混合試样的分級結果

1. 溶液的起始浓度 $C: 5.10 \times 10^{-3}$ 克/毫升。

2. 分級前特性粘数 $[\eta]: 180$ 毫升/克。

3. 溶剂: 甲苯; 沉淀剂: 甲醇。

4. 溫度: $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 。

級 分	析 出 級 分 外 觀	級分重量(克)	重 量 (%)	$[\eta]$ (毫升/克)
1	絲狀+凝聚态	0.328	12.2	333
2	片狀物析在壁上	0.356	13.6	287
3	凝 聚 态	0.707	27.1	143
4	同 上	0.414	15.5	83
5	同 上	0.300	11.5	53
6	粉 末 状	0.512	19.5	28

表 5 有規立构聚苯乙烯的分級結果

1. 溶液起始濃度 $C: 4.97 \times 10^{-3}$ 克/毫升。 2. 分級前特性粘數 $[\eta]: 238$ 毫升/克。
3. 溶劑: 苯; 沉淀劑: 甲醇。 4. 溫度: $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 。

級 分	析 出 級 分 外 觀	級分重量(克)	重量百分數(%)	$[\eta]$ (毫升/克)
F_{I-1}	白色絲狀沉淀	0.132	1.67	—
F_{I-2}	同 上	0.074	0.93	—
F_{I-3}	同 上	0.469	5.92	251
F_{I-4}	同 上	0.935	11.80	362
F_{I-5}	凝 聚 态	0.474	5.96	323
F_{I-6}	同 上	0.873	11.00	392
F_{I-7}	同 上	0.877	11.10	309
F_{I-8}	同 上	1.050	13.30	216
F_{I-9}	同 上	0.806	10.20	148
F_{I-10}	同 上	0.695	8.78	120
F_{I-11}	同 上	0.735	9.30	80
F_{I-12}	粉 末 状	0.803	10.10	52

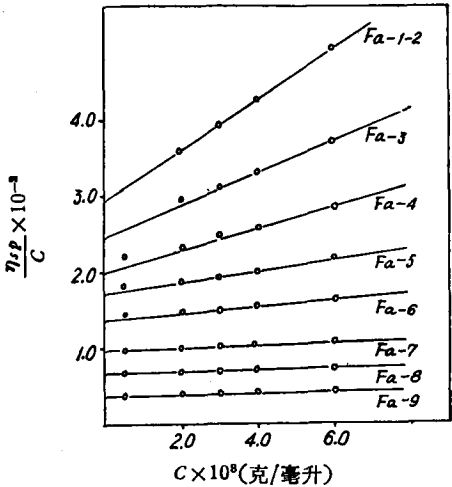


图 1 无規立构聚苯乙烯分級后各級分在甲
苯溶液中(30°C)之 $\frac{\eta_{sp}}{C}-C$ 之依賴关系

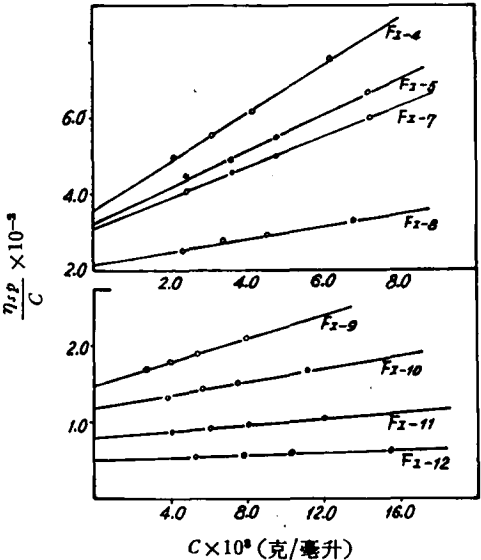


图 2 有規立构聚苯乙烯分級后各級分在甲
苯溶液中(30°C)之 $\frac{\eta_{sp}}{C}-C$ 之依賴关系

果見表 6。可以認為,用我們的 PCL 型光散射儀測試所得實驗數據是可以信賴的。

(2) 取 90° 散射角,測得由三種試樣(无規立构聚苯乙烯,有規立构聚苯乙烯和 1:1 特性粘數相同之无規与有規立构聚苯乙烯之混合試樣)所有各級分在甲苯溶液中z之瑞利比 $R_{(90)}$,并測得 45° 和 135° 前后向不对称系数 $[Z]$,然后按 Debye 方程

$$\frac{K_c}{R_{(90)}} = \frac{1}{\bar{M}_w P(90)} + 2A_2C + \cdots$$

表 6 以 P. C. L. 光散射仪测试苯的 Rayleigh 比之结果(20℃)

編 号	$I_{90}(\text{苯})$	$I_{90}(\text{計算})$	$I_{90}(\text{苯})/I_{90}(\text{計算})$	$[Z]$	$R_{(90)} \times 10^6$
1	0.0368	0.1338	0.274	0.98	49.1
2	0.0368	0.1308	0.281	0.98	50.5
3	0.0370	0.1270	0.291	1.03	52.9
4	0.0370	0.1337	0.277	1.03	50.3
5	0.0361	0.1365	0.265	0.97	48.0

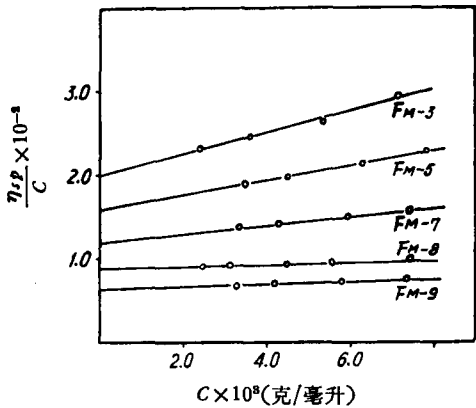


图 3 有規和无規立构聚苯乙烯(1:1)混合(特性粘度相同)試样各級分在甲苯溶液中(30℃)之 $\frac{\eta_{sp}}{C}$ -C 依賴关系

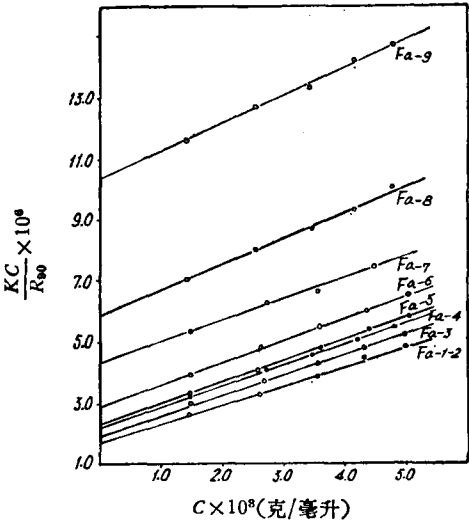


图 4 无規立构聚苯乙烯分級后各級分在甲苯溶液中(20℃)之 $\frac{KC}{R_{90}}$ -C 依賴关系

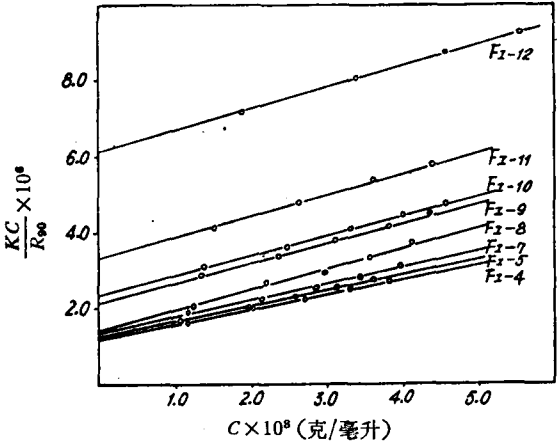


图 5 有規立构聚苯乙烯分級后各級分在甲苯溶液中(20℃)之 $\frac{KC}{R_{90}}$ -C 之依賴关系

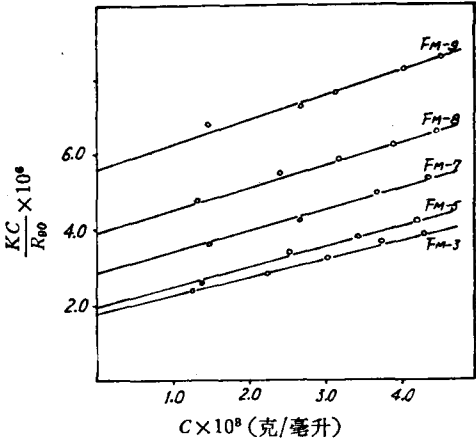


图 6 有規和无規立构聚苯乙烯(1:1)混合試样在甲苯溶液中(20℃) $\frac{KC}{R_{90}}$ -C 之依賴关系

式中 C 为溶液浓度(克/毫升), $K = \frac{2\pi^2 n_0 \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2}{N_A \lambda^4} = 2.53 \times 10^{-7[5]}$, $P(90)$ 为散射函数,

按无規綫团模型計算^[5,14],以 $\frac{KC}{R_{90}}$ 对 C 作图,见图 4—6, 得出三种試样所有級分的分子量 $\bar{M}_w$, 第二維利系数 A_2 和均方末端距 $\bar{r}^2$ 。见表 7—9。

表 7 无規立构聚苯乙烯各級分試样在甲苯溶液中粘度(30℃)和光散射(20℃)的測試結果

級 分	$[\eta](\text{毫升/克})$	$\left(\frac{KC}{R_{90}}\right)_{c \rightarrow 0} \times 10^6$	$[Z]$	$\bar{M}_w \times 10^{-6}$	$A_2 \cdot 10^4$ 毫升克分子/克 ²	$(\bar{r}^2)^{1/2} \text{ \AA}$	$\Phi \times 10^{-28}$
F_{a-1-3}	293.2	1.70	2.36	1.27	2.87	1361	1.48
F_{a-8}	245.0	1.94	1.97	0.905	3.12	1130	1.54
F_{a-4}	199.0	2.20	1.71	0.70	3.22	955	1.61
F_{a-5}	172.3	2.30	1.55	0.61	3.31	840	1.78
F_{a-6}	136.2	2.91	1.37	0.436	3.46	696	1.77
F_{a-7}	94.3	4.34	1.21	0.264	3.80	522	1.75
F_{a-8}	67.9	5.90	1.13	0.178	4.20	406	1.81
F_{a-9}	38.5	10.60	1.07	0.098	4.50	290	1.55

表 8 有規立构聚苯乙烯各級分試样在甲苯溶液中粘度(30℃)和光散射(20℃)的測試結果

級 分	$[\eta](\text{毫升/克})$	$\left(\frac{KC}{R_{90}}\right)_{c \rightarrow 0} \times 10^6$	$[Z]$	$\bar{M}_w \times 10^{-6}$	$A_2 \cdot 10^4$ 毫升克分子/克 ²	$(\bar{r}^2)^{1/2} \text{ \AA}$	$\Phi \times 10^{-28}$
F_{I-4}	362	1.12	2.70	2.244	2.10	1535	2.24
F_{I-5}	323	1.20	2.54	1.93	2.10	1450	2.04
F_{I-7}	309	1.30	2.48	1.77	2.12	1420	1.92
F_{I-8}	216	1.46	1.84	1.122	2.30	1042	2.14
F_{I-9}	148	2.15	1.55	0.65	2.44	840	1.62
F_{I-10}	120	2.48	1.40	0.52	2.46	725	1.64
F_{I-11}	80	3.40	1.22	0.32	2.56	522	1.80
F_{I-12}	52	6.20	1.10	0.173	2.75	365	1.85

表 9 有規和无規立构聚苯乙烯 (1:1) 混合試样(特性粘数相同)各級分在甲苯溶液中粘度(30℃)和光散射(20℃)的測試結果

級 分	$[\eta](\text{毫升/克})$	$\left(\frac{KC}{R_{90}}\right)_{c \rightarrow 0} \times 10^6$	$[Z]$	$\bar{M}_w \times 10^{-6}$	$A_2 \cdot 10^4$ 毫升克分子/克 ²	$(\bar{r}^2)^{1/2} \text{ \AA}$	$\Phi \times 10^{-28}$
F_{M-8}	199	1.80	1.91	0.93	2.63	1100	1.40
F_{M-5}	158	2.00	1.61	0.725	2.70	870	1.74
F_{M-7}	120	2.90	1.31	0.44	2.93	637	2.04
F_{M-8}	83	3.95	1.18	0.29	3.25	493	2.00
F_{M-9}	62.3	5.60	1.12	0.194	3.37	406	1.81

按由三种試样所得之粘度数据和光散射数据,以 $\log [\eta]$ 对 $\log \bar{M}_w$ 作图,可以看出无規立构聚苯乙烯和有規立构聚苯乙烯之 $[\eta] \sim \bar{M}_w$ 之依賴性是有差別的,这种差异也存在于两者与混合試样(无規:有規=1:1)之間,见图 7, 这种差异,按实验数据来看,不可能

是由于实验误差:根据图 7, 可得下列三个不同的特性粘数——分子量方程

$$\text{无规立构聚苯乙烯 } [\eta]_{\text{无规}} = 8.91 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}_w^{0.74}$$

$$\text{有规立构聚苯乙烯 } [\eta]_{\text{有规}} = 9.55 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}_w^{0.72}$$

$$1:1 \text{ 混合 } [\eta]_{\text{混合}} = 9.12 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}_w^{0.73}$$

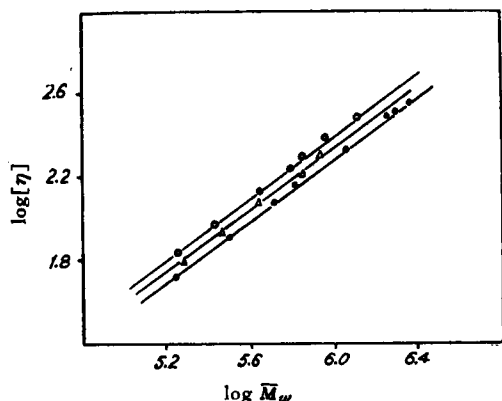


图 7 有规立构和无规立构聚苯乙烯及其(1:1)混合试样在甲苯溶液中(30°C) $\log [\eta] - \log \bar{M}_w$ 之依赖关系

—●—有规立构聚苯乙烯; —○—无规立构聚苯乙烯; —△—1:1 混合。

20—26% (分子量范围 $0.17 - 2.24 \times 10^6$)。

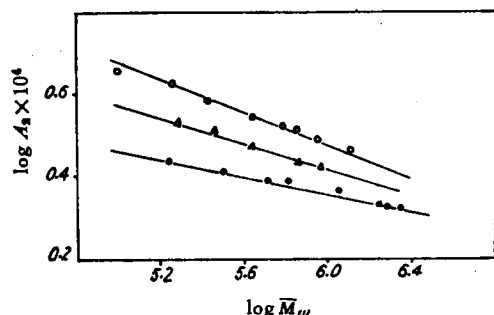


图 8 有规立构和无规立构聚苯乙烯及其(1:1)混合试样在甲苯溶液中(20°C) $\log A_s - \log \bar{M}_w$ 之依赖关系

—○—无规; —●—有规; —△—1:1 混合。

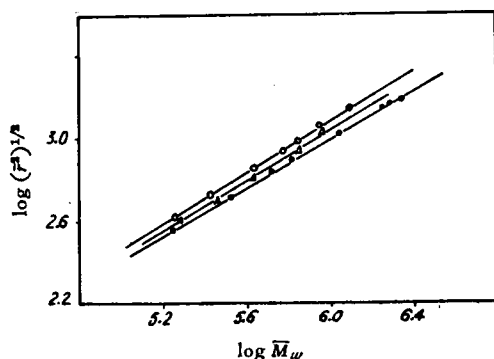


图 9 有规立构和无规立构聚苯乙烯及其(1:1)混合试样在甲苯溶液中(20°C) $\log (\bar{r}^2)^{1/2} - \log \bar{M}_w$ 之依赖关系

—○—无规; —●—有规; —△—1:1 混合。

讨 论

从分级实验数据来看,相对有规立构聚苯乙烯(在试样中充分除去其相对无规立构部分后)在甲苯溶液中当浓度大于 0.5% 用甲醇作沉淀剂时,由于结晶使分级的目的不能实现。

实际上,我们在另外一些实验中发现,有规立构聚苯乙烯仅能溶解在热的甲苯溶液中(溶液浓度为 0.5%),当溶液冷至室温,即有相分相^[2]现象。

相对有規立构聚苯乙烯在甲苯溶液中，当溶液浓度較稀(0.3%)或溶液中存在有大量(50%)无規立构聚苯乙烯时，分級尚属可行。如用苯作溶剂則情况类同。

前人报导有規立构聚苯乙烯^[1]能在室温下，在苯溶液中进行分級。关于这点，我們认为是有条件的，即聚苯乙烯的分子必須是規整程度不大，或原試样中相对无規部分沒有充分地除去。

从而我們认为，前人^[1]工作中所指有規立构聚苯乙烯試样，并非純的有規立构聚苯乙烯試样，即整个分子鏈上并非全是 $\cdots dddd \cdots$ 或 $\cdots llll \cdots$ 型序列。

Бирштейн 和 Птицын^[9,10]对有規立构分子末端距的計算是值得考虑的。在我們的光散射数据中是有所反映的。按照我們的实验数据，相同分子量情况下，末端距相差 20—26%。应该指出：1) Бирштейн 和 Птицын 的計算結果是指无体积效应的情况，而我們实验的結果是包括体积效应在內的。但是按我們实验数据，如果仍用 Krigbaum 方程来計算 θ 条件下的均方末端距的話，所得結果是：在所測定的分子量范围内，相同分子量下， $[\eta]^* < [\eta]_\theta$ (*表示有規立构聚苯乙烯)。此与 Krigbaum 的結論相反。2) 我們的試样仍然是非純有規立构聚苯乙烯，因为按我們最近所获得的聚苯乙烯^[11]試样，經溶剂处理提取后，其 0.5% 的甲苯溶液，在室温下是不稳定的，而本工作所取試样，其 0.5% 的甲苯溶液在室温下尚是稳定的。但此試样无论如何要比 Krigbaum 和 Danusso 等所取試样在有規程度上要来得大，因为我們的試样是經過长时期用苯-甲醇(2:1)迴流提取(64 小时，8 次更換新鮮溶剂)。因此 Krigbaum 等用溶剂所引起的扩张因子 α 的差异(无規和有規之間)来解释 $[\eta]-M$ 的一致性是很难令人满意的。

第二維利系数 A_2 的差异(无規和有規之間)是已知的。但問題在于差距的大小。我們实验中，1:1 无規立构聚苯乙烯和相对有規立构聚苯乙烯的混合試样所給的数据能很好地作定性說明，见图 8。

如何利用第二維利系数 A_2 的差异，我們感到現有理論工具不足。

Krigbaum 所建議的方程

$$[\eta] - [\eta]_\theta = 3 \left(\frac{134}{105} \right) (3/2\pi)^{3/2} (\Phi/N) A_2 M$$

式中 Φ 为 Flory 参数， N 为 Avogadro 常数，或为

$$[\eta] - [\eta]_\theta = 5 \times 10^{-1} A_2 M$$

这个式子本身是个半經驗式，是否能适应所有聚合物溶液，这是問題之一。其次，在这个式子中 Krigbaum 所取 Φ 之值为 2.4×10^{23} ，但我們按实验所得均方末端距 $\bar{r}^2$ 之值，用 Flory 方程

$$[\eta] = \Phi (\bar{r}^2)^{3/2} / M$$

計算所得 Φ 值平均为 1.8×10^{23} 。这个差距連同由于分子鏈的規整程度所引起的 A_2 的差距，会使 Krigbaum 用以計算 θ 条件下的特性粘数，从而得到 θ 条件下的均方末端距 $\bar{r}_0^2$ ，其結果是很难可靠的。

我們认为，用 Ziegler 催化剂所获得的聚苯乙烯在甲苯溶液中，其均方末端距、第二維利系数、特性粘数不仅是分子量的函数，而且也是分子結構的規整程度的函数。Krigbaum 对有規立构聚苯乙烯的稀溶液性質所作的結論有待进一步探討。問題在于：1) 必須获得

真正有規立构或接近于全同立构聚苯乙烯的試样; 2) 要解决这种試样的有效分級方法; 3) 寻求可靠的理論工具来利用第二維利系数的实验数据。否則有規立构聚苯乙烯的 $[\eta]$ - M 关系是无法确立的。

結 論

1. 用 Ziegler 催化剂所获的聚苯乙烯, 不仅就分子量來說具有多分散性, 而且在有規程度上來說也是多分散的。用单一的溶剂, 如苯-甲醇(2:1)或丁酮是不可能、或是难以(指短時間提取)分离有規和无規部分。

2. 有規立构聚苯乙烯的分級在甲苯溶液中, 当浓度大于 0.5% 时用甲醇作沉淀剂, 在常温下分級是不能实现的。当溶液浓度較稀(0.3%)或溶液中存在大量(50%)无規立构聚苯乙烯与試样未經有效分离时, 分級尚属可行。当溶剂用苯时, 分級結果也类同。

3. 相对有規立构聚苯乙烯的特性粘数 $[\eta]$, 均方末端距 $(\bar{r}^2)^{\frac{1}{2}}$, 和第二維利系数 A_2 应該都依賴于規整程度。

4. 用实验来验证 Бирштейн-Птицын 的理論必須解决在实验室里获得真正有規或接近于全同立构聚苯乙烯的試样, 并要解决在分級过程中結晶的影响。

摘 要

本文报导了有規立构聚苯乙烯, 无規立构聚苯乙烯和 1:1 混合有規和无規立构聚苯乙烯的分級、粘度和光散射測試結果。发现上述三种聚苯乙烯試样的 $[\eta]$ - M 的依賴关系、第二維利系数和均方末端距(当分子量相同时)是有差别的。这种差别超出实验誤差范围, 而作者們认为是合理的。从而討論了前人在类似的工作中所得到的結果。

本文曾得到錢人元教授的指正, 特此致謝。

参 考 文 献

- [1] G. Natta, F. Danusso, G. Moraglio, Makromol. Chem. **20**, 37 (1956).
- [2] F. Danusso, G. Moraglio, J. Polymer Sci. **24**, 161 (1957).
- [3] F. Ang, J. Polymer Sci. **25**, 126 (1957); F. Ang, H. Mark, Monatsh. **88**, 427 (1957).
- [4] W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, S. Newman, J. Phys. Chem. **62**, 1586 (1958).
- [5] L. Trossarelli, E. Campi, G. Saini, J. Polymer Sci. **35**, 205 (1959).
- [6] F. W. Peaker, J. Polymer Sci. **22**, 25 (1956).
- [7] 余世誠, 化学通报 (3) 24 (1963).
- [8] W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci. **28**, 213 (1958).
- [9] Т. М. Бирштейн и О. Б. Птицын, Ж. Физ. Хим. **28**, 213 (1954).
- [10] Т. М. Бирштейн, Влскокомол. Соед. **5**, 1675 (1963).
- [11] A. S. Kenyon, R. C. Gross, A. L. Wurstner, J. Polymer Sci. **40**, 159 (1959).
- [12] В. Н. Цветков, О. В. Каллистов, Е. В. Корнеева, И. К. Некрасов, Влскокомол. Соед. **5**, 1538 (1963).
- [13] 錢人元等著, “高聚物的分子量測定”, 科学出版社, 1958.
- [14] W. H. Beattie, C. Booth, J. Phys. Chem. **64**, 696 (1960).
- [15] 吳恕求、丁培元等, 尚未发表工作。
- [16] D. W. Ovenall, F. W. Peaker, Makromol. Chem. **33**, 222 (1959).

DILUTE SOLUTION PROPERTIES OF ISOTACTIC POLYSTYRENE

WU SHU-CHIH, CHANG BOUNG-HWA AND SCHU CHENG-WIE

(*Department of Chemistry, Nankai University*)

ABSTRACT

The fractionation, viscosity and light-scattering measurements for three types of polystyrene, i.e., atactic, isotactic and 1:1 mixture of the two, were studied. Noticeable differences in the $[\eta]$ - M relationship, second virial coefficients A_2 and mean square end-to-end distances were found among the three types of polystyrene samples. Conclusions about the solution properties of isotactic polystyrene suggested by Danusso and confirmed by Krigbaum were discussed.