

# 聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯-甲苯 体系的光散射性质\*

施 良 和\*\*

(中国科学院化学研究所)

高分子-溶剂二元体系的光散射研究,无论在理论上和实用上都已經相当成熟,这为高聚物分子量、高分子在溶液中的形态参数以及高分子-溶剂間的相互作用的研究,提供了一个有效的方法<sup>[1]</sup>。高分子-溶剂多元体系的光散射性质,虽然很早就有人注意<sup>[2-5]</sup>,迄今这方面的研究工作还是很少。高分子-溶剂多元体系可以有很多种类型,例如一种高分子溶解在多组分的混合溶剂中或二种以上高分子溶解在一种溶剂中。对前者的光散射研究着重在高分子对溶剂的选择吸附方面,而对后者的光散射研究还只刚开始。

Stockmayer 和 Stanley<sup>[6]</sup> 研究了聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯-丁酮溶液的光散射,得到了二种不同高分子間的相互作用参数。Stockmayer 等<sup>[7]</sup>以及后来 Bushuk 和 Benoit<sup>[8]</sup> 在处理共聚物溶液光散射行为时,假定共聚物(或混合物)的  $\frac{dn}{dc}$  与它們的組成成正比(这对一般高分子混合物、接枝共聚物和嵌段共聚物应该是一个合适的近似),推导出共聚物溶液和高分子混合物溶液的光散射公式。Bigelow 和 Cragg<sup>[9]</sup> 在研究了聚苯乙烯在不同浓度的聚乙酸乙烯酯-丁酮溶液和苯溶液中的光散射,发现有所謂“临界浓度”的存在,在这浓度附近,聚苯乙烯分子在溶液中的尺寸大小,受聚乙酸乙烯酯分子存在的影响有显著的改变。可見無論从实用和理論观点来看,高分子-溶剂多元体系的光散射研究,可以提供很多有意义的的数据。从高分子混合物溶液光散射性质的研究还可以探討高分子在另一种高分子的存在下,其溶液性质所受到的影响。

根据 Bushuk 和 Benoit<sup>[8]</sup> 的假定,高分子溶液的  $\frac{dn}{dc}$  值正比于共聚物或混合物的组分,則

$$v_0 = xv_A + (1-x)v_B \quad (1)$$

式中  $v_0$  是共聚物或混合物在給定溶剂中的  $\frac{dn}{dc}$  值;  $x$  和  $(1-x)$  分别为组分 A 和组分 B 的重量分数;  $v_A$  和  $v_B$  分别为高分子 A 和高分子 B 在給定溶剂中的  $\frac{dn}{dc}$  值。混合物溶液的散射光強在无限稀释时应服从

$$R_{90} = K'v_0^2cM' \quad (2)$$

可以导出:

\* 曾在1962年11月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。

\*\* 参加工作的还有周凤仪。

$$M' = [\nu_A^2 x M_A + \nu_B^2 (1-x) M_B] / \nu_B^2 \quad (3)$$

式中  $R_{90}$  为溶液的 Rayleigh 比;  $M'$  为按习惯方法计算得到的混合物表观重均分子量;  $M_A$  和  $M_B$  分别为高分子 A 和高分子 B 的重均分子量。从式(3)可见, 如果在实验时选择合适的溶剂, 使  $\nu_A = 0$ , 就可以将体系看成是二元体系, 从 A + B 高分子混合物溶液的光散射得到高分子 B 的分子量。

在本工作中我们测定了不同组成的聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯-甲苯体系的光散射。所用聚苯乙烯试样系经二次重复分级的级分, 聚甲基丙烯酸甲酯试样为经过三次重复分级的级分。由于甲苯和聚甲基丙烯酸甲酯的折光指数相等, 两者的  $\frac{dn}{dc} = 0$ , 在溶液中的聚甲基丙烯酸甲酯分子对散射光强将不作贡献。

聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯-甲苯体系的光散射采用二种方式进行, 一种方式是配制不同比例的聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯, 组成高分子混合物 (聚苯乙烯含量分别为 100%, 84.1%, 74.3%, 55.6% 和 40.4%) 以甲苯为溶剂测定其光散射, 实验操作和数据处理方法见前文<sup>[10]</sup>, 实验数据分别以  $\frac{Kc}{R_{90}}$  及  $\frac{1}{z-1}$  对  $c$  作图(图 1)。由于甲苯为聚苯乙烯的良好溶剂, 渗透压第三维利系数  $A_3$  不能忽略, 曲线均微向上弯曲, 试以  $(\frac{Kc}{R_{90}})^{1/2}$  对  $c$  作图可以得到直线(见图 2), 实验结果列于表 1。从表 1 可见, 不同聚苯乙烯含量的混合物的截距  $(\frac{Kc}{R_{90}})_{c \rightarrow 0}$  虽然不同, 但按式(3)所计算聚苯乙烯的分子量和均方末端距和聚苯乙烯

试样在纯甲苯中的并没有区别,  $\frac{Kc}{R_{90}}$  对  $c$  曲线的斜率, 随着混合物中聚甲基丙烯酸甲酯含量的增加而减小, 这显然和高分子间存在着斥力有关。如果以混合物中聚苯乙烯的浓度作为计算基础, 则得到的结果如图 3。可以看出混合物中含有不同聚苯乙烯

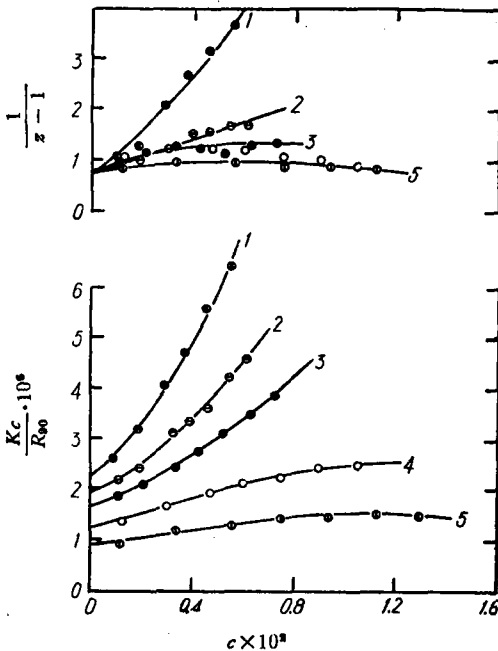


图 1 聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯-甲苯溶液的  $\frac{Kc}{R_{90}}$  和  $\frac{1}{z-1}$  对  $c$  图  
1, 2, 3, 4, 5—100%, 84.1%, 74.3%, 55.6%, 40.4% 聚苯乙烯。

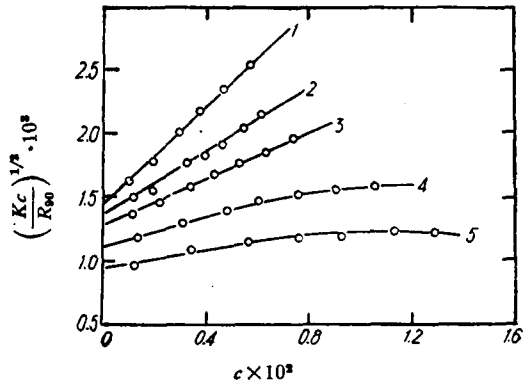


图 2 聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯-甲苯溶液的  $(\frac{Kc}{R_{90}})^{1/2}$  对  $c$  图。  
1, 2, 3, 4, 5—100%, 84.1%, 74.3%, 55.6%, 40.4% 聚苯乙烯。

表 1 不同比例聚苯乙烯 PS11 和聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA223 混合物的光散射数据

混合物中 PS 含量 %	$\left(\frac{Kc}{R_{90}}\right)_{c \rightarrow 0} \times 10^6$	$\langle M \rangle_w \times 10^{-6}$	按式(5)計算 PS11 分子量	PS11 的 $\sqrt{R_g}$ , Å
100	2.25	0.93	$9.3 \times 10^5$	1340
84.1	1.89	1.11	$9.3 \times 10^5$	1340
74.3	1.67	1.26	$9.3 \times 10^5$	1340
55.6	1.25	1.68	$9.3 \times 10^5$	1340
40.4	0.91	2.31	$9.3 \times 10^5$	1340

烯量的各曲綫,在縱軸上有相同的截距,显然聚苯乙烯的分子量和均方末端距并不因聚甲基丙烯酸甲酯的存在而有所改变。

另一种方式是配制不同浓度的聚甲基丙烯酸甲酯-甲苯溶液作为溶剂来测定聚苯乙烯試样的光散射,得到的結果也分別以  $\frac{Kc}{R_{90}}$  对  $c$ ;  $\left(\frac{Kc}{R_{90}}\right)^{\frac{1}{2}}$  对  $c$  和  $\frac{1}{z-1}$  对  $c$  作图(见图 4 和 5)。这些結果同样表明溶剂中存在有不同含量的聚甲基丙烯酸甲酯对聚苯乙烯的分子量和分子尺寸大小没有影响,这和高分子在溶剂-沉淀剂体系中的光散射行为有很大区别。高分子在等折光指数的混合溶剂中的光散射<sup>[11]</sup>表明,随着沉淀剂比例的增加,分子量沒有改变,但是均方末端距和渗透压第二維利系数  $A_2$  却相应减小。在这里分子量和均方末端距都沒有明显改变,不能支持 Allen, Gee 和 Nicholson<sup>[12]</sup> 等对高分子-高分子-溶剂三元体系相分离的热力学处理所推断,溶液中高分子的尺寸大小将因另一种高分子的存在而有所减小。

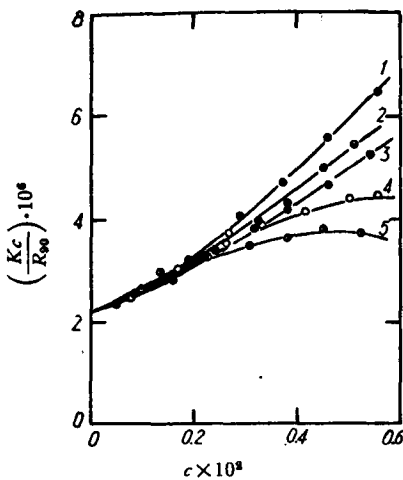


图 3 聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯-甲苯溶液中  $\frac{Kc}{R_{90}}$  对  $c$  图。  $c$  按混合物中聚苯乙烯浓度計算。  
1, 2, 3, 4, 5——100%, 84.1%, 74.3%, 55.6%, 40.4% 聚苯乙烯。

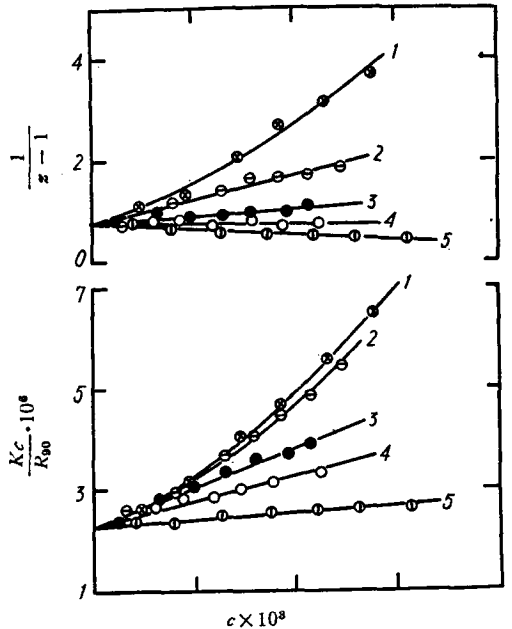


图 4 聚苯乙烯在不同浓度聚甲基丙烯酸甲酯-甲苯溶液中的  $\frac{Kc}{R_{90}}$  和  $\frac{1}{z-1}$  对  $c$  图  
1——純甲苯; 2, 3, 4, 5——聚甲基丙烯酸甲酯的浓度为 0.103, 0.401, 0.985, 1.469 克/100 毫升。

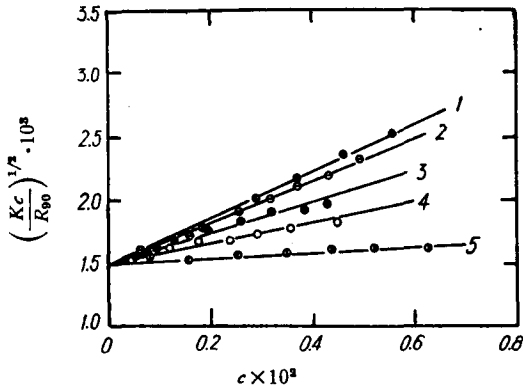


图5 聚苯乙烯在不同浓度聚甲基丙烯酸甲酯甲苯溶液中的  $\left(\frac{Kc}{R_{90}}\right)^{1/2}$  对  $c$  图

1—純甲苯; 2, 3, 4, 5—聚甲基丙烯酸甲酯的浓度为 0.103, 0.401, 0.985, 1.469 克/100 毫升。

## 实 驗 部 分

**試样:** 聚苯乙烯試样在室温下自行聚合的本体聚合物, 經在  $80^{\circ}\text{C}$  加热一小时后在甲苯-甲醇体系中重复分級二次, 取其 11 級分。

聚甲基丙烯酸甲酯系在甲醇-水混合溶剂中以过氧化苯甲酰为引发剂进行聚合, 聚合物經在丙酮-水体系中重复分級三次, 取其 223 級分。

**光散射:** 散射光度計如前文<sup>[10]</sup>, 測定液体經依次在\* 2 和\* 5 熔結玻片漏斗中过滤除尘, 用一个正八角形玻璃池測定溶液的  $90^{\circ}$ ,  $45^{\circ}$ ,  $135^{\circ}$  处的散射光強, 溶剂經除尘后散射不对称系数在 1.05 以下。在不对称系数的計算中, 考虑了入射光束在玻璃面上的反射改正。

## 摘 要

本文研究了不同組成聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯混合物甲苯溶液和聚苯乙烯在不同浓度的聚甲基丙烯酸甲酯-甲苯体系中的光散射。試样聚苯乙烯是經過二次重复分級的級分; 聚甲基丙烯酸甲酯是經過三次重复分級的級分。由于聚甲基丙烯酸甲酯的折光指数和甲苯相同, 聚甲基丙烯酸甲酯分子对溶液的散射光強沒有贡献。从  $90^{\circ}$ ,  $45^{\circ}$  和  $135^{\circ}$  三个角度的散射光強測定計算得到聚苯乙烯級分的重均分子量和均方末端距, 在所有情况下都相同, 而曲綫斜率, 受聚甲基丙烯酸分子的存在而降低。实验結果表明溶液中聚甲基丙烯酸甲酯的存在, 对聚苯乙烯的  $\langle M \rangle_w$  和  $\langle \bar{h}^2 \rangle_z^{1/2}$  沒有影响。

## 参 考 文 献

- [1] 錢人元等, “高聚物分子量測定” 科学出版社, 北京, 1958.
- [2] R. H. Ewart, C. P. Roe, P. Debye, J. R. McCartney, J. Chem. Phys. 14, 687 (1946).
- [3] E. D. Kunst, Compt. rend. 227, 837 (1948).
- [4] J. G. Kirkwood, R. J. Goldberg, J. Chem. Phys. 18, 54 (1950).
- [5] W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 18, 58 (1950).

- [6] W. H. Stockmayer, H. E. Stanley, J. Chem. Phys. **18**, 153 (1950).  
 [7] W. H. Stockmayer, L. D. Moore, Jr., M. Fixman, B. N. Epstein, J. Polymer Sci. **16**, 517 (1955).  
 [8] W. Bushuk, H. Benoit, Can. J. Chem. **36**, 1616 (1958).  
 [9] C. C. Bigelow, L. H. Cragg, J. Polymer Sci. **32**, 187 (1958).  
 [10] 施良和, 魏德瘤, 高分子通訊 **3**, 361 (1959).  
 [11] 錢人元, 施良和, 化学学报 **28**, 44 (1962).  
 [12] G. Allen, G. Gee and J. P. Nicholson, Polymer **1**, 56 (1960).

### 报告會上的討論

于同隱: 高分子在不同組分的混合溶剂中, 有时会出现粘度的最低值, 相当于两个溶剂生成一定組分的化合物, 在 高分子混合物的光散射研究中, 有没有出现有关的现象?

施良和: 高分子在混合溶剂中的行为, 在本质上粘度和光散射应是相似的, 但是由于光散射性质, 还与溶剂折光率有关, 当混合溶剂中二組分的折光率不同时, 光散射行为不能用二元体系的理论来处理, 所提到的现象, 在光散射的工作, 还不曾见到过。

胡家总: 1. 聚苯乙烯的  $\bar{r}^2$ , 不因 PMM 存在及浓度改变的影响, 其原因如何?

2. 建議是否用  $\sim\sim\sim\text{SMSMSMSM}\sim\sim\sim$  交替型高聚物进行光散射研究 (或  $\sim\sim\sim\text{SSS}\sim\sim\sim$  MMM $\sim\sim\sim$  型) 观察  $M$  对聚苯乙烯的  $\langle M \rangle_w$  及  $\bar{r}^2$  的影响。

施良和: 聚苯乙烯分子在甲苯溶液中的均方末端距不因聚甲基丙烯酸甲酯分子的存在而有所改变, 其原因目前还不很肯定。Cragg 在研究三元体系的粘度时, 曾提出“临界浓度”的解释, 我们认为很可能均方末端距的改变很小, 在实验中还得不到明显的反映, 交替型嵌段共聚物的光散射 Schlick and Levy 已有报导, 嵌段大小的减小将使  $[\eta]$  增加, 这可以从高分子的不相容性来理解。

## LIGHT SCATTERING STUDIES ON POLYSTYRENE-POLYMETHYL- METHACRYLATE-TOLUENE SYSTEM

SHIH LIANG-HO

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

### ABSTRACT

Light scattering of a series of mixtures of two sharp fractions of polystyrene and polymethylmethacrylate in different proportions in toluene and also of a sharp fraction of polystyrene in polymethylmethacrylate-toluene of different concentrations were investigated. Since polymethylmethacrylate has equal refractive index as toluene, it will not contribute to the intensity of the scattered light from the solution. From the measurements of the light scattered at angles of  $90^\circ$ ,  $45^\circ$  and  $135^\circ$ ,  $\langle M \rangle_w$  and  $\langle \bar{h}^2 \rangle_z^{1/2}$  of polystyrene were calculated. Equal values of  $\langle M \rangle_w$  and  $\langle \bar{h}^2 \rangle_z^{1/2}$  were obtained in all cases, while the slopes of the curves decrease steadily as the concentration of polymethylmethacrylate in solution increased. The results indicate that the presence of polymethylmethacrylate in the solution has no effect on  $\langle M \rangle_w$  and  $\langle \bar{h}^2 \rangle_z^{1/2}$  of the polystyrene fraction.