

科学技术简报和经验交流

苯乙烯和聚苯乙烯的联合散射光谱研究*

徐 积 仁 李 宜 荣

已经有一些作者测量过苯乙烯和聚苯乙烯的联合散射光谱频率^[1,2]。聚苯乙烯的红外频率也有了分析与说明^[3]。从我们测量的结果看来(表1),其主要的相貌是与前者的

表 1

苯 乙 烯		聚苯乙烯		苯 乙 烯		聚苯乙烯	
$\Delta\nu\text{cm}^{-1}$	I_0	$\Delta\nu\text{cm}^{-1}$	I_0	$\Delta\nu\text{cm}^{-1}$	I_0	$\Delta\nu\text{cm}^{-1}$	I_0
210(背,宽)	90	217(背,宽)	} 240	1303(宽)	20		
238	110	235(宽)		1318	160	1312(宽)	15
		330	2	1335	38	1332(宽)	15
448(宽)	36			1413	270		
559	37	556	0	1449	16	1450	54
595	0	596	0	1495	41	1495	10
622	97	622	95			1544(?)	10
		700(宽)	10			1585	10
		763	15	1603	890	1603	210
775	170			1634	1300	1634	50
798	2						
		801	30			2853(宽)	55
842(宽)	10	844	10			2902(宽)	80
		905(?)	20	2912(宽)	0		
910(宽)	52					2922	20
		946(?)	20			2977	30
		976(宽)	5	2981	33		
1001	730	1001	500	3008	120	3006	40
1034	75	1030	130			3029	30
		1078	5	3060(宽)	270	3056(宽)	240
		1101(宽)	10	3092	62		
1157	90	1158	67			3129	25
1183	180	1184	80				
1204	400	1202	94				

附註: 凡註有寬者表示該綫較寬。背——表示譜綫在很強的連續背景里。(?)——表示可能为其他綫所激发。强度在10以下为目視估計。

* 1961年6月26日收到。

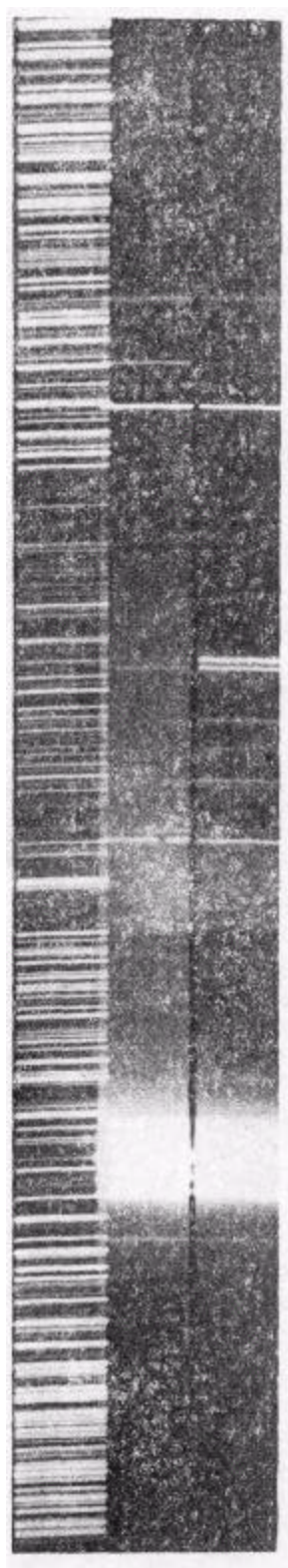


图1 (上) 聚苯乙烯比较光谱; (中) 聚苯乙烯联合散射光谱; (下) 苯乙烯联合散射光谱。

工作和一致的,只是在聚合物的 3000 cm^{-1} 附近,我们一共测得 8 条可区分的线。除去 3056 cm^{-1} 、 3129 cm^{-1} 以外,频率的数值也差别较大。他们的数值是^[3]: 2886 cm^{-1} 、 2933 cm^{-1} 、 3056 cm^{-1} 、 3066 cm^{-1} 、 3138 cm^{-1} ; 而我们的是: 2853 cm^{-1} 、 2902 cm^{-1} 、 2922 cm^{-1} 、 2977 cm^{-1} 、 3066 cm^{-1} 、 3029 cm^{-1} 以及 3056 cm^{-1} 、 3129 cm^{-1} 。

从表 1 可以看到属于苯乙烯聚合前后的一系列频率的强度的改变。除去 palm 观察到的 1634 cm^{-1} 的消失^[1], Roy 所指出的 210 cm^{-1} 、 775 cm^{-1} 、 1204 cm^{-1} 、 1413 cm^{-1} 、及 3008 cm^{-1} 为减弱或消失外^[2], 我们还观察到 448 cm^{-1} 、 559 cm^{-1} 、 910 cm^{-1} 、 1318 cm^{-1} 、及 1603 cm^{-1} 、 3092 cm^{-1} 的强度显著减弱或趋于消失。而 Roy 指出的 1016 cm^{-1} 强度的增长,在这里没有观察到; 与他所指出的 1034 cm^{-1} 强度的减少相反,我们观察到有稍微的增加。此外,在聚苯乙烯中,还观察到一系列新频率,或某些原有频率强度的显著增长。这些频率是在 330 cm^{-1} 、 706 cm^{-1} 、 763 cm^{-1} 、 801 cm^{-1} 、 976 cm^{-1} 、 1078 cm^{-1} 、 1101 cm^{-1} 、 1450 cm^{-1} 、 1585 cm^{-1} 及 2853 cm^{-1} 、 2902 cm^{-1} 、 2922 cm^{-1} 、 3029 cm^{-1} 、和 3129 cm^{-1} 处。

苯乙烯和聚苯乙烯的光谱面貌是符合于原子团特征振动的迭加的假定的。作为第一级近似,聚苯乙烯的振动可以当作碳骨架、 CH_2 、 CH 、与单取代苯环振动的迭加^[3], 而苯乙烯则可看作是单取代乙烯和单取代苯环的特征振动的联合。我们认为当从苯乙烯转变为聚合物时,光谱的改变主要反映了与 $\text{C}=\text{C}$ 相联的 CH_2 、 CH 。过渡为与 $\text{C}-\text{C}$ 骨架相联的特征振动。

Roy 首先注意到在聚合前后的光谱变化,并且作了一些解释。Roy 在联合散射光谱的研究中提出, 775 cm^{-1} 的消失是由于聚苯乙烯中形成了网状结构 (net-like), 从而限制了苯环的这种形式的振动^[2]。这种解释是不够令人满意的。因为: i) 在聚苯乙烯中如果存在很强的网状结构,并达到足以限制某种振动形式的地步,那么,这种结构的特征在光谱中应有所显示。实际上,在 Roy 及其他作者的工作中都没有表现出明显的双取代苯的特征光谱; ii) 根据高分子化合物化学的研究,可以知道,形成网状结构的高分子往往是体型高分子,一般是不易溶解的。而通常热聚合的聚苯乙烯是很易于溶解的; iii) 正象表 2 的测量所表明, 775 cm^{-1} 强度的下降是正比例于苯乙烯单体数目的减少

的。由此可见, 如果形成交链的网, 则其节点数目的增加应正比例于单体所减少的数目。如果形成的节点不多, 就不足以说明 775cm^{-1} 强度衰减的线性关系了。

在苯乙烯及聚苯乙烯的红外光谱中, 分别在 775cm^{-1} 及 760cm^{-1} 处存在两个强吸收带, 它们可以确定为单取代苯的同一振动类型 $\nu_{10a}(B_2)^{[3,4]}$ 。因此, 涉及 775cm^{-1} 的强度在联合散射光谱中随着聚合而显著下降的原因, 我们认为, 可能主要是迭加了与特征结构元

$$\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} = \text{C} \end{array}$$

相联系的 CH_2 的外形变振动。这也可以从 2-甲基丁烯-1 及其他类似分子的分析中也存在相应强度的线 772cm^{-1} 得到启示。因此, 随着苯乙烯的聚合, 双键遭到破坏, CH_2 的频率应当发生相应的位移, 引起了 775cm^{-1} 的消失。根据对聚乙烯 CH_2 振动的分析, 这种频率在聚苯乙烯中将有较高频率, 同时具有较弱的强度。我们认为, 801cm^{-1} 可能是这个属于与 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 相联系的 CH_2 的外形变振动。因为它在苯, 苄取代苯及甲苯中都缺少, 而在氯化苯乙烯及类似分子中存在。

关于 1634cm^{-1} 及 1413cm^{-1} 随着聚合的消失, 可以很容易地分别确定为 $\text{C}=\text{C}$ 振动和与 $\text{C}=\text{C}$ 相联的 CH_2 的内形变振动^[5]。随着苯乙烯的聚合, 前者消失, 后者移至 1450cm^{-1} 处。至于 448cm^{-1} 和 910cm^{-1} , 也都可以确定为单取代乙烯中的 $\gamma(\text{CH}_2)$ 的振动^[6], 而 1585cm^{-1} 的出现, 可以解释为单体中 1603cm^{-1} 在聚合后的分裂。所以, 1603cm^{-1} 强度的下降也是较快的。另外, 有关 3000cm^{-1} 附近的 CH 振动的变化, Roy 那里的解释也是值得商讨的。因为单体在室温下已经存在 3092cm^{-1} 的频率, 没有必要再引进有关虚键 (Virtual bond) 的假定^[2], 而从 Маркова 的工作中可以看出^[5], 3092cm^{-1} 及 3008cm^{-1} 分别可确定为与 $\text{C}=\text{C}$ 相联的 CH_2 的反对称与对称伸拉振动。因此, 当转变为聚合物时, 它们相应地移至 2902cm^{-1} 及 2853cm^{-1} 处^[7]。最后, 可以认为, 330cm^{-1} 的出现是属于碳链 $\delta(\text{CCC})$ 的振动, 1078cm^{-1} 是属于碳链 $\nu(\text{CC})$ 振动, 这些结果可从对锯齿形碳链的频率计算^[8]及类似氯化苯乙烯的比较光谱中获得。

表 1 中同时给出了苯乙烯和聚苯乙烯联合散射频率的极大值强度 (I_0)。这些测量是按照通常测量强度的方法进行的, 所用的聚苯乙烯是直接聚合在散射管中的。工作中进一步研究了属于一些频率的强度随着聚合过程的变化 (表 2)。可以看出, 随着聚合时间的延长, 775cm^{-1} 、 1413cm^{-1} 及 1634cm^{-1} 的强度是按照同一比例下降直至消失, 而 1001cm^{-1} 及 1600cm^{-1} 的强度, 在聚合过程中只是相对的逐渐减弱了。

从表 2 的测量表明, 聚合的中间状态产物的光谱强度, 主要是聚苯乙烯和苯乙烯光谱的光学迭加。因此, 可以利用光谱的强度变化来定量地测定单体在未完全聚合状态中的含量, 这些数值是: 在 120°C 经过 4 小时后, 按容积的比例聚合率达 27%; 在 120°C 经过 8 小时后, 聚合率达 67%; 在 120°C 经过 12 小时后, 聚合率达 76%。在表 2 中还给出了所测量的两个标准样品的数值以作比较 (d_i 代表密度, w_i 代表重量), 按测量值换算为重量浓度 ($C_i = I_c d_i / I_0 d$), 分别为 0.78 及 0.66。结果与预期的很好相符。

工作中还研究了 1603cm^{-1} 及 1001cm^{-1} 这两个频率的强度变化 (它们都属于单取代苯环的特征振动)。对于 1603cm^{-1} 的强度变化所决定的体积浓度很好地符合公式: $C_1 = \frac{I_3 - I_2}{I_1 - I_2}$ 。这是与用 775cm^{-1} 、 1413cm^{-1} 、 1634cm^{-1} 作分析线的结果相一致的。而

表 2

頻 率 $\Delta\nu \text{ cm}^{-1}$	极 大 值 强 度 (I_0)						
	苯乙烯 ($d = 0.87$) I_1	120°C 聚合 4 小时	120°C 聚合 8 小时	120°C 聚合 12 小时	聚苯乙烯 I_3	已知重量比 ($d_1 = 0.91$) $W_{\text{单}}:W_{\text{聚}} =$ 82:18	已知重量比 ($d_2 = 0.92$) $W_{\text{单}}:W_{\text{聚}} =$ 67:33
775	170	130	63	45	500 ($I_2(\text{参})$) = 400	130	100
比例	1	0.76	0.37	0.27		0.76	0.60
1001	730	630	510	480		0.92	0.85
比例	1	0.86	0.70	0.66	0.82	0.67	
$C_1 = \frac{I_3 - I_2(\text{参})}{I_1 - I_2(\text{参})}$		0.70	0.33	0.24		0.82	0.67
1413	270	200	80	56	210	210	170
比例	1	0.74	0.30	0.21		0.78	0.63
1600	890	670	410	320		0.83	0.73
比例	1	0.75	0.47	0.36	0.78	0.65	
$C_1 = \frac{I_3 - I_2}{I_1 - I_2}$		0.68	0.30	0.16		0.78	0.65
1634	1300	890	430	300		930	800
比例	1	0.69	0.33	0.23		0.72	0.62

1001 cm^{-1} 的强度变化, 则表现出较为复杂的形式, 只有采用聚苯乙烯的强度为 400 作为参数强度 ($I_{2(\text{参})}$), 才能得出线性关系, 而实际值为 $I_2 = 500$. 最后, 还应当指出, 属于苯环 622 cm^{-1} 的强度, 在聚合前后基本上保持未变, 而 1034 cm^{-1} 的强度增加了将近一倍.

参 考 文 献

- [1] Ann Palm, *J. Phys. Chem.* **55** (1951), 1320.
- [2] Roy, N. K., *Indian, J. Phys.* **28** (1954), 366.
- [3] Liang, C. Y. and Krimm, S., *J. Polymer Sci.* **27** (1958), 241.
- [4] Thompson, H. W. and Torkington, P., *Proc. Roy. Soc.* **184** (1945), 18.
- [5] Маркова, С. В., Бажулин, П. А., Сушинский, М. М., *Опт. и Спектр.* **1** (1956), 41.
- [6] Kohlrousch, K. W. F., "Ramanspectren", Leipzig (1943).
- [7] Сушинский, М. М. и Бажулин, П. А., *Усп. Ф. Н.* **63** (1957), 301.
- [8] Liang, C. Y., Krimm, S. and Sutherland, G. B. V. M., *J. Chem. Phys.* **25** (1956), 543.