

激光光散射研究聚 (*N*-异丙基丙烯酰胺) 单链及其智能凝胶微球在水中的相变 (上)*

吴 奇^{1,2} 汪晓辉² 高 均²

(¹ 中国科学技术大学化学物理系, 科学院选键化学开放实验室, 230026)

(² 香港中文大学化学系)

摘要 利用静态和动态光散射相结合的方法系统地研究了单根聚 (*N*-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM) 线性长链在无规线团 (coil) 和蜷曲球 (globule) 两个状态之间的转变和球形 PNIPAM 微凝胶的体积相变。首次在实验上证明, 一根均聚物长链可以蜷曲成一个稳定的蜷曲单链球以及在无规线团和蜷曲球两个状态之间存在着两个热力学稳定态: 皱缩的线团和融化的蜷曲球。另外, 无规线团到蜷曲球的动力学研究结果否定了蜷曲球内存在高度链缠结的假说。作者的结果还显示, 在完全蜷曲的单链球和收缩的微凝胶的流体力学体积内仍分别含有 66% 和 70% 的水。通过研究微凝胶与表面活性剂的相互作用, 作者提出了与疏水作用不同的新的溶胀和收缩的机理。同时, 作者利用核磁共振 (NMR) 首次直接观察到即使在远低于临界胶束浓度时, 表面活性剂分子也可在凝胶网络中形成胶束。通过比较单链和微凝胶收缩的差异, 作者发现近年来观察到的大块凝胶的所谓的非连续体积变化并不是源于理论上所预测的非连续体积相变, 而是由于内部不均匀收缩引致的内部应力同剪切模量之间的相互作用引起的。

关键词 单链动力学, 无规线团与蜷曲球二者间的转变, 体积相转变, 球形微凝胶

引言

1968年, Dusek 和 Patterson 预言^[1]: 某些聚合物凝胶具有非连续体积相变。近来的研究表明, 微小的环境变化诸如温度、pH 电场变化或光照, 确能引起一些聚合物凝胶可逆地溶胀与收缩, 其体积变化可高达一千倍。这些凝胶具有各种潜在的应用前景, 如药物受控释放、选择性吸收、化学记忆, 以及制作传感器和人造肌肉等。这些凝胶中一个有趣的例子便是 PNIPAM 水凝胶^[2,3]。在相变点附近, 温度变化不到一摄氏度就可引发高达百倍的体积变化。Hirotse 等最早用 Flory 不可压缩晶格模型预言了 PNIPAM 凝胶的蜷缩 (collapse)。可惜这个模型不能完全解释蜷缩温度区内的实验数据, 因为它忽略了混合过程中的体积变化以及凝胶网络的拓扑限制。Marchetti 等人引入晶格空位及有限链伸展的模型并考虑混合过程中的非零体积

变化, 从而合理地拟合了 PNIPAM 凝胶发生较大变形时的数据。Grosberg 等人则把凝胶的蜷缩看成是相邻交联点之间的链段 (亚链) 从伸展到蜷缩 (coil-to-globule) 的转变, 讨论了拓扑限

吴奇 中国科学技术大学化学物理系和香港中文大学化学系教授, 博士生导师。1982年毕业于中国科学技术大学化学物理系。1987年获纽约州立大学石溪分校哲学博士。1989~1992年, 在德国巴斯夫 (BASF) 公司先后任洪堡研究员和激光光散射实验室主管。1992年辞去德国的工作, 前往香港中文大学化学系任教。1996年, 受母校的邀请, 兼任化学物理系教授, 并获国家杰出青年研究基金。吴奇博士还兼任安徽师范大学化学和物理两系的教授, 国际“Polymer Networks”学会委员会委员和国际“Polymer Networks & Blends”杂志编委。

* 本稿根据作者 1998年 2月 9日在美国 Gordon 学术会议上的邀请报告整理而成。

制对这一过程的贡献。这些理论都从某一方面描述了相转变过程。迄今为止,绝大部分实验都基于宏观尺寸的 PNIPAM 凝胶的溶胀与收缩,并动用了各种实验手段,如显微镜、膨胀计、差示扫描量热计、摩擦测量、小角中子散射及核磁共振分析。然而,有关 PNIPAM 微凝胶(尺寸小于 $1\ \mu\text{m}$)的体积相变研究却鲜有报道。Tanaka 等人的工作表明,对一颗球形凝胶颗粒,膨胀或收缩所需的时间与颗粒半径的平方成正比。因此,微凝胶对环境变化的响应速度要快得多。不难想象,凝胶的溶胀和收缩是其三维高分子网络中交联点之间的链段的伸展和蜷缩的宏观表现。因此,通过比较水中单根高分子链和微凝胶网络的相转变,作者将能从分子水平上理解凝胶的溶胀和收缩过程。最近,作者对不同形态的 PNIPAM,包括单根长链 PNIPAM^[4-20]、轻度交联的 PNIPAM 微凝胶^[21-25]、表面活性剂与 PNIPAM 微凝胶的相互作用以及 PNIPAM 薄膜^[26-28],进行了系统研究。这篇综述仅包括了其中与 PNIPAM 在水中的相变有关的结果。

1 聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)单链在水中的相变

30多年前,利用 Flory 的平均场理论,Stockmayer^[29]首次指出:如果溶剂从良溶剂变成不良溶剂,柔性高分子链可以从伸展的无规线团蜷曲成密度均匀的球。理论和实验都已对这一预言进行了广泛研究^[30-32]。由于实验上要求所用大分子的分子量越大越好(通常大于 $10^7\ \text{g/mol}$),同时,分子量分布(即 M_w/M_n)要小于 1.1,因此,以往的绝大部分实验都以聚苯乙烯溶液为对象。借助现代的激光光散射等仪器设备和业已健全的光散射理论,实验上已获得许多有用的结果。但是,正如 Grosberg 和 Kuznetsov 最近指出的^[33],直到 1993年,对不含 mesogenic基团的不带电的均聚物,还没有一个实验真正观察到热力学稳定的单链蜷缩球体。进而,他们理论上提出了三个问题:(1)能否

在单链蜷缩之后且又不互相聚集沉淀的状态下,观察这种单链的蜷缩球体;(2)如果能观察到,那么,在该蜷缩球体中,分子链是否有许多缠结;(3)从单链无规线团到蜷缩球体的动力学过程是怎样的。他们还预言,单链的蜷缩可分成两个动力学过程:链的非缠结快速收缩以及收缩链的缓慢缠结。Chu 等人在实验中观察到单根聚苯乙烯链的蜷缩确实可以分成两步。另一方面,从大分子无规线团到蜷缩球体(coil-to-globule)的转变不仅是高分子物理中的一个基本概念,而且还与许多生物的过程有关,如蛋白质分子链的折叠和 DNA 链的堆积组装。因此,研究水溶性高分子的 coil-to-globule 转变无疑更有意义。然而,水溶性高分子的 coil-to-globule 的研究牵涉到更多的相互作用,且大分子量、单分散的水溶性高分子样品的制备极难,见诸报道的研究非常有限。作者注意到聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)凝胶在 32°C 左右有一个十分明显的体积转变,其体积收缩可高达 100倍。此相转变的原动力来自高分子链中憎水和亲水相互作用强弱的变化。这些相互作用比有机溶剂中聚苯乙烯链段之间的 van der Waals 相互作用要强得多。因此,水溶液中的 PNIPAM 链应比有机溶剂中的聚苯乙烯链更容易蜷缩成球状。Kubota^[34]等人率先研究了 PNIPAM 在水中的 coil-to-globule 转变。证实了最低临界溶液温度(LCST)为 32°C ,并在 PNIPAM 链聚集之前观察到高分子单链的有限蜷缩。由于所用 PNIPAM 样品的分布仍然不够窄($M_w/M_n > 1.3$),样品中的长链率先蜷缩、聚集,所以,无法真正观察到热力学稳定的蜷缩的球体。Meewes^[35]等人则用加入表面活性剂的方法来阻止相分离。可惜,由于表面活性剂的存在,LCST 向上移了近 3°C ,使问题变得更加复杂。为了研究热力学平衡的单链蜷缩球体,作者首先致力制备出窄分布($M_w/M_n < 1.05$)的高分子量($M_w > 1 \times 10^7\ \text{g/mol}$) PNIPAM 试样^[4,5],并在其基础上,利用光散射系统地研究了极稀溶液($\sim 5 \times 10^{-6}\ \text{g/mL}$)中 PNIPAM 单

链的 coil-to-globule 转变^[7-14]。

1.1 理论部分

1.1.1 单链的收缩 对于给定的聚合物溶液,随着温度的改变,溶剂可以从良溶剂变到 Θ 溶剂,并最终变成不良溶剂。也可以反方向变化,当溶剂性质变差时,柔顺的高聚物链会发生收缩。依修正的 Flory 理论,链的收缩可以用膨胀因子 $\Gamma \equiv R(T)/R(\Theta)$ 表示, Γ 可从下式^[36,37]解出:

$$\Gamma^3(1 - \Gamma^3)(3r) = 0.5(\Theta/T) + \ln(1 - H)/H + 1 \quad (1)$$

式中 $H \equiv H_0/\Gamma^3$; H_0 是根均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ 等于理想值 $\langle R_g^0 \rangle$ 时链的空间占有分数; r 是链节数,链节可以是一个单体或若干个重复单元所组成; $R(T)$ 和 $R(\Theta)$ 分别是 T 温度和 $\text{Flory}(\Theta)$ 温度下的根均方回转半径或流体力学半径。方程 (1) 中 H 必须小于 1, 即 $T > H_0^{1/3}$ 。实验观察到 H 的最大值约为 0.5。若 $r \rightarrow \infty$, 则 $H_0 \rightarrow (19/27)^{1/2} r^{-1/2}$ 。在良溶剂中, $T > 1$ 且 $H \ll 1$ 将 $\ln(1 - H)$ 级数展开后, (1) 式可以改写成:

$$\Gamma^3(1 - \Gamma^3) + 0.102\Gamma + \dots = 0.180\Gamma^3 f(M_w/M_0)^{1/2} \quad (2)$$

式中 $f \equiv (T - \Theta)/\Theta$ 为增比温度。由于 T 接近于 Θ , 故 $(T - \Theta)/\Theta$ 近似等于 f 。上式中用了 M_w/M_0 来表示 r , 其中 M_w 和 M_0 分别是聚合物和链节的摩尔质量。方程 (2) 表明, 当 T 减小时, $\Gamma^3 M_w^{1/2} f$ 趋于一个平台值。倘若在 T 很小、 M_0 与温度无关以及高次项可以忽略的前提下, $\Gamma^3 M_w^{1/2} f$ 可以表示为 $M_w^{1/2} f$ 的函数。

1.1.2 Coil-to-globule 转变动力学 有关单链紧密球平衡态的理论, 很少涉及 coil-to-globule 转变动力学。这些理论要么是定性描述^[33], 要么是对有限的链长进行计算机模拟^[38]。十年前 de Gennes 指出^[39], 如果一根聚合物链突然淬冷在不良溶剂中, 聚合物的链将采取一种“香肠”状的构型, 在链的收缩过程中, 每一根“肠”都自行地逐渐缩短并变粗变稠。如果初始动力学是等同的话, 用溶剂的粘度数据, 可以估计特性弛豫时间为 10^{-3} s 量级, 远小于

实验值 (10^2 s)。这一差异可以归结为聚合物收缩时产生的局部粘度升高, 以及可能存在的拓扑形变限制或紧密球内链的自我缠结。这一切都理所当然地会减缓收缩的动力学过程。

基于以上的概念, Grosberg 等定性地预言, 链的收缩可以分两步走, 即一个类似于 de Gennes 描述的快过程和一个类似于自行蛇形行走的慢过程。视觉上可以想象成一个快速皱缩续以缓慢缠结的过程。第一步快过程链的空间密度随链的收缩而迅速增大, 第二步伴随着紧密球中链的重排, 链密度只是非常缓慢地增加。这两步所对应的弛豫时间 τ_{crum} 和 τ_{eq} 满足下式:

$$\tau_{\text{crum}} \propto M_w^2 (Z\theta) (\tau_{\text{crum}}/\tau_{\text{eq}})^3 \quad (3)$$

$$\tau_{\text{eq}} \propto M_w^3 (Z\theta) \gg \tau_{\text{crum}} \quad (4)$$

式中 Z 为溶剂粘度。膨胀因子比 $\tau_{\text{crum}}/\tau_{\text{eq}}$ 和下式 g 一样, 与尺寸比有关

$$g = R_{\text{crum}}/R_{\text{eq}} = (1 + Y)^{1/3} \quad (5)$$

式中 Y 为常数。实际上, 很难用实验来证实这两步链收缩过程, 因为温度突变后高分子溶液达到热平衡的时间比弛豫时间更长。这便是为什么迄今为止只有一个实验结果^[40] 见诸报道的原因。

1.1.3 静态光散射 对高分子稀溶液或胶体稀分散液, 小角度下测量所得到的时间平均净散射光强 (即瑞利比 $R_{\text{vv}}(q)$) 与重均摩尔质量的关系为:

$$\frac{KC}{R_{\text{vv}}(q)} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2 \right] + 2A_2 C \quad (6)$$

式中 $K = 4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / (N_A \lambda_0^4)$, $q = (4\pi n \lambda_0) \sin(\theta/2)$, N_A , n , λ_0 和 θ 分别为阿佛加德罗 (Avogadro) 常数, 溶剂的折光指数, 真空中光的波长和散射角, C 是浓度 (g/mL), $\langle R_g^2 \rangle$ (亦可写作 $\langle R_g \rangle$) 是平均回转半径, A_2 是第二维里系数。

1.1.4 动态光散射 在动态光散射中, 实测的是光强-光强时间相关光谱, 即:

$$G^{(2)}(t, q) = A \left[1 + U |g^{(1)}(t, q)|^2 \right] \quad (7)$$

式中 A 是测量基线; U 是仪器的相关因子; t 是相关时间; $g^{(1)}(t, q)$ 是归一化的电场时间相关函数。 $g^{(1)}(t, q)$ 与线宽分布 $G(\Gamma)$ 的关系为:

$$g^{(1)}(t, q) = \int_0^\infty G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (8)$$

式中线宽 Γ 通常是 C 和 θ 的函数 $G^{(2)}(t, q)$ 的 Laplace 反演可得 $G(\Gamma)$ 。 如果弛豫完全由扩散引致, 在 $C \rightarrow 0$ 和 $q \rightarrow 0$ 的条件下, Γ/q^2 等于平动扩散系数 D 。 此时, $G(\Gamma)$ 可转化为平动扩散系数分布 $G(D)$, 或者进一步通过斯托克斯-爱因斯坦 (Stokes-Einstein) 公式 $R_h = k_B T / (6 \zeta D)$ 得到流体力学半径分布 $f(R_h)$, 式中 k_B 和 ζ 分别为波尔兹曼 (Boltzmann) 常数和溶剂的粘度。

1.2 结果与讨论

PNIPAM 样品制备和激光光散射测量的细节见有关文献^[5, 7, 13]。

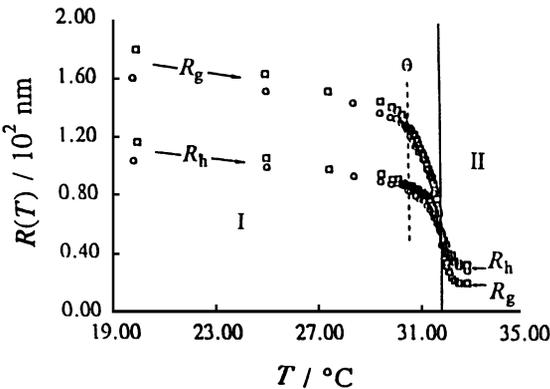


图 1 水溶液中 PNIPAM 链的回转半径 (R_g) 和流体力学半径 (R_h) 随温度的变化

图 1 显示了 PNIPAM 链的温度的依赖性。图中空心圆圈代表样品 PNIPAM-1 的 R_g 和 R_h ; 空心方块代表样品 PNIPAM-2 的 R_g 和 R_h 。在区 I 中, PNIPAM 链处于为热力学稳定状态, 无聚集。在区 II 中, PNIPAM 链先蜷缩成单链的小球, 但这些小球只能在有限的时间 (约 10^2 min) 内稳定存在。随时间推移, 它们在热力学趋动下聚集, 体系进入两相区。图 1 表明当温度小于 Θ 温度时, 随 T 的升高, R_g 和 R_h 线性递减, 链轻微地收缩。当温度大于 Θ 温度

时, 随着温度逐渐偏离 Θ 温度, R_g 和 R_h 陡降, 链强烈地收缩。由图 1 可见, 当温度从 20°C 变到 33°C 时, R_g 降低了 8 倍, R_h 降低了 3.5 倍。 R_g 与 R_h 的降幅不同是因为它们本来的定义就不同。 R_g 与高分子链实际伸展到的空间有关, 而 R_h 仅仅是一个与高分子具有相同的平动扩散系数 D 的等效硬球的半径。如果高分子链为伸展的高斯 (Gauss) 链, 当高分子链扩散时, 链所占空间内的溶剂分子并不全部随链一起运动, 所以与高分子链等效的硬球的半径远远小于高分子链实际所伸展到的空间线度。因而 R_h 比 R_g 小得多; 形成蜷缩的球体后, 所含的溶剂分子将随其一同运动, 所以等效硬球的半径 R_h 十分接近蜷缩球体的半径 R , 而一个均匀球体系的 R_g 仅为其半径的 $(3/5)^{0.5}$ 。因此 R_g 反而小于 R_h 。

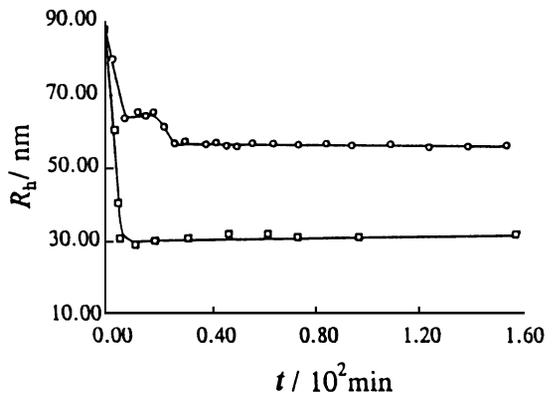


图 2 当温度从 30.5°C 分别突跃至 31.8°C (图中的圆圈) 和 33.0°C (图中的正方形) 后的 PNIPAM 链的蜷缩动力学

图 2 显示了当温度从 30.5°C 分别跃升至 31.8°C 和 33.0°C 时, PNIPAM 链的蜷缩动力学。升温达到平衡的时间约为 400 s 。当温度从 30.5°C 跃升到 33.0°C 时, 体系已经处在两相区 II 中, 链的蜷缩过程远快于温度平衡过程, 无法跟踪。链的快速蜷缩过程进一步显示链在蜷缩球的内部不可能有高度的缠结, 因为链的缠结应当是一个缓慢的过程, 尤其是在高度蜷缩的情况下, 链的运动已受阻。有趣的是, 在温度

跃升到 31.82°C 时 (仍在热力学稳定的 I 区), 链的蜷缩 (R_h 的减小) 可分成两步。由于过程太快, 无法精确记录, 故很难对图 2 中的数据作定量分析, 两步经历的时间分别约为 50s 和 300s。据我们所知, 这还是第一次在热力学稳定区域内观察到这样的两步链蜷缩动力学过程。第一步可归结于链的简单收缩, 即链的各部分等比例收缩, 以至于链在 30.59°C 时所有的拓扑限制被“冻结”在蜷缩的链中; 此时, 蜷缩链的构型并没有达到 31.82°C 时应有的热力学稳定态。因此, 第二步反映了蜷缩链的局部调整 (“退火”)。

图 3 显示了膨胀因子 α_s (定义为 $R_g(T)/R_g(\Theta)$) 随相对温度 (Θ/T) 的变化。当 $T < \Theta$ 时, 实验结果与 $r = 10^5$ 的 Flory 理论曲线吻合, 环己烷中的聚苯乙烯亦有类似的结果。而当 $T > \Theta$ 时, 测定的 α_s 偏离理论曲线。目前, 仍然没有一个理论可以解释这一差异。换而言之, 在不良溶剂中, 理论仍是不完善的。值得注意的是, α_s 一直下降到一个比方程 (1) 预计的要低得多的平台值, 这可能是因为在水中的憎水和亲水相互作用比理论上预计的要强得多的缘故。在图 3 中, 我们可以看到, α_s 偏离理论曲线的点可用来精确地测定 Θ 温度。

通过进一步完善制样过程, 我们得到了在极稀溶液中稳定存在的几乎单分散的高分子量 PNIPAM 样品, 从而第一次观察到热力学稳定的完全蜷缩的单链球。由此我们得以研究和比较其单链在水中蜷曲的相反过程, 即从完全蜷曲的单链球到伸展的无规线团的转变。

图 4 分别显示了 PNIPAM 链的无规线团和完全蜷曲的单链球的 $K C / R_w(q)$ 对散射角度的依赖性关系。由方程 6 知道, 图中直线的斜率变化同 $\langle R_g \rangle$ 有关。PNIPAM 链的 $\langle R_g \rangle$ 从 127nm 减小到 17.9nm, 清楚地反映了链的蜷缩。从无规线团到蜷曲球的尺寸变化也直接反映为图 4 的插图中所显示的流体动力学半径分布曲线 ($f(R_h)$) 的变化。值得注意的是图 4 中两条直线在 $q \rightarrow 0$ 的截距相同, 由方程 6 可知, 这说明无规线团和蜷曲球的分子量是一样的, 即

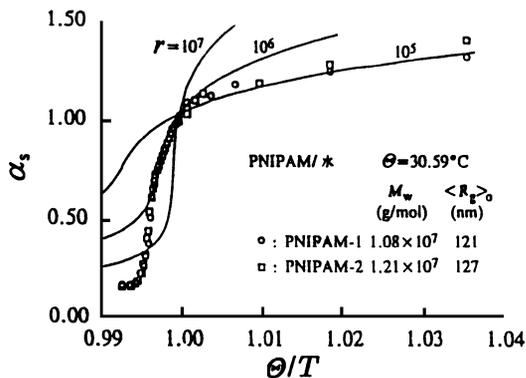


图 3 膨胀因子 α_s ($\equiv R(T)/R(\Theta)$) 随温度的变化。图中圆圈和正方形分别代表 PNIPAM-1 和 PNIPAM-2。

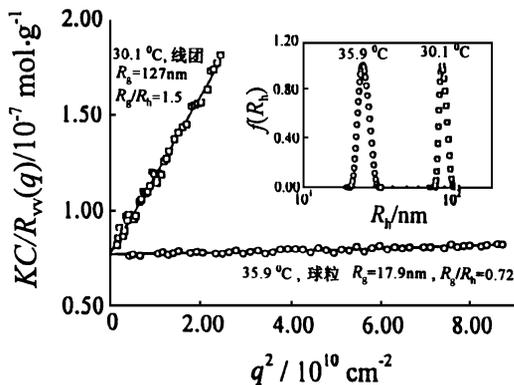


图 4 两个不同温度下, PNIPAM 链在水中的 $K C / R_w(q)$ 对角度的依赖关系。

高分子浓度是 $6.7 \times 10^{-7} \text{g/mL}$; 插图显示了 PNIPAM 链在无规线团和紧缩球状态下的流体动力学半径分布 $f(R_h)$ 。

从无规线团到蜷曲球的相转变是一个单分子过程, 确实没有分子间聚集发生。相对应的蜷曲球的 $f(R_h)$ 分布很窄也说明了这点。由方程 6 可知: 散射光强 $\langle I \rangle \propto M_w \propto nM^2$, 可知 $\langle I \rangle$ 对分子间聚集非常灵敏。实验中, 蜷曲球体的溶液的散射光强 $\langle I \rangle$ 不随时间变化的事实也说明蜷曲球是稳定的。因此有理由相信, 我们第一次从实验上证实了线性均聚物可以从无规线团完全蜷缩为热力学稳定的单链蜷曲球。稍后, 我们将进一步阐明在无规线团和单链蜷曲球之间还存在着另外两个热力学稳定状态。

图 5 和 6 分别显示了在一个加热-冷却循环中 $\langle R_g \rangle$ 和 $\langle R_h \rangle$ 的温度依赖性。虽然我们已知单个 PNIPAM 链随着温度升高而迅速收缩的时间一般仅为几百秒^[8], 图中的每个点仍然都是在样品达到预定温度 2h 后测得, 以确保所测得的 $\langle R_g \rangle$ 和 $\langle R_h \rangle$ 为平衡值。值得提出的是: 当达到温度平衡后, 即使蜷曲球溶液在对应的温度下放置 10h, $\langle R_h \rangle$ 和 $\langle R_h \rangle$ 仍然没有变化, 因为 PNIPAM 在水中具有最低临界溶液温度 (LCST), 所以 PNIPAM 链在加热的过程中会塌缩, 而蜷曲链球在冷却过程中会“熔融”。从图 5 和 6 中我们发现有两点值得注意: (1) 达到蜷曲球的状态区 ($T > 32.3^\circ\text{C}$), R_g 在加热或冷却过程中都不随温度而变化; (2) 在转变区 ($30.5 \sim 32.3^\circ\text{C}$) 中, 熔融过程中的 $\langle R_g \rangle$ 和 $\langle R_h \rangle$ 均比蜷缩过程中相应的值要小。

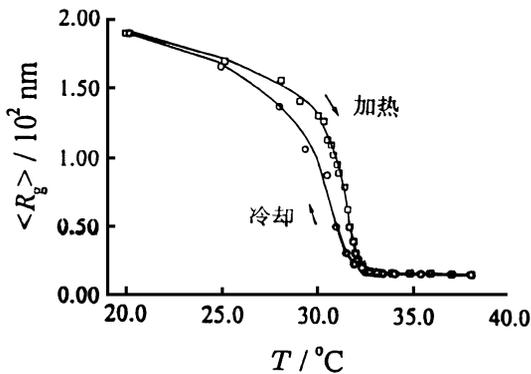


图 5 在无规线团到蜷缩球 (加热) 和从蜷缩球到无规线团 (冷却) 的相变过程中, PNIPAM 链的平均回转半径 ($\langle R_g \rangle$) 对温度的依赖性

在冷却中的滞后现象显示, PNIPAM 链从无规线团到蜷曲球的转变是一个不可逆过程。这反映了紧缩球中形成了某些分子内结构, 如链内氢键。这些分子内结构的形成阻碍了蜷曲球的“熔融”。只有当温度降低到低于 25°C 时, 水成为一个非常好的良溶剂后, 这些分子内结构才被完全破坏, $\langle R_g \rangle$ 和 $\langle R_h \rangle$ 得以回复到在升温前相应的起始值。利用公式 $\langle d \rangle = M_w / [N_A (4/3)\pi \langle R_h \rangle^3]$, 我们可以估计链的平均

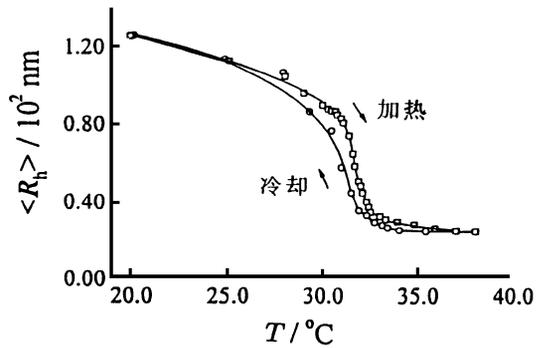


图 6 在无规线团到蜷缩球 (加热) 和从蜷缩球到无规线团 (冷却) 的相变过程中, PNIPAM 链的平均流体学半径 ($\langle R_h \rangle$) 对温度的依赖性

密度 ($\langle d \rangle$) 对应于从无规线团到蜷曲球的转变, $\langle d \rangle$ 从 0.0025 g/cm^3 增加到 0.34 g/cm^3 , 而根据空位填充模型的计算所得的 PNIPAM 蜷曲球的 $\langle \rho \rangle$ 约为 0.4 g/cm^3 。这意味着每一个 PNIPAM 蜷曲球所对应的流体学体积内仍含有 66% 的水。

图 6 还显示在加热过程中, 当 $T > 37^\circ\text{C}$ 时, $\langle R_h \rangle$ 已不随温度变化; 而在冷却过程中, 只有当 $T < 34.0^\circ\text{C}$ 时, $\langle R_h \rangle$ 才开始随温度降低而增加。这意味着在无规线团到蜷曲球的转变中, 无规线团逐渐蜷曲成密度均匀的球体; 而从蜷曲球到无规线团的转变中, 由于塌缩过程中形成的分子内结构使得蜷曲球的融化 (swelling) 相对较困难。比较图 5 和 6 可知, 在转变区 ($30.5^\circ\text{C} \sim 32.3^\circ\text{C}$), $\langle R_g \rangle$ 比 $\langle R_h \rangle$ 变化得快。这是因为 $\langle R_g \rangle$ 主要依赖于链段密度的径向分布, 而 $\langle R_h \rangle$ 相对来说受链内的短程作用影响较大。因为 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 的比值反映了高分子链的构象特征^[41], 所以此比值能很好地说明从无规线团到蜷曲球和从蜷曲球到无规线团这两个转变之间的差异。

图 7 显示了在加热过程中, 当 $T < 30.6^\circ\text{C}$ 时, 尽管如图 5 所示 $\langle R_g \rangle$ 和 $\langle R_h \rangle$ 都随着温度升高而减小, 但 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 不变, 反映了链具有良溶剂中无规线团的构象。也就是说, 只要在 Flory^① 温度以下, 高分子链的无规线团构

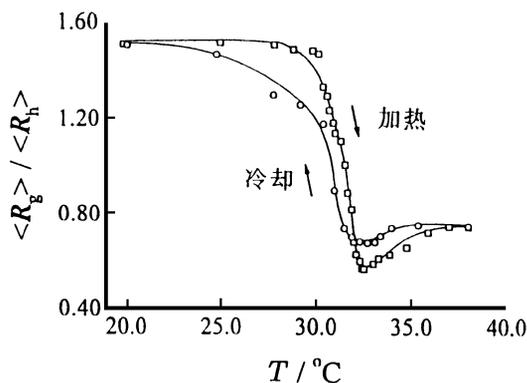


图 7 在无规线团到蜷缩球(加热)和从蜷缩球到无规线团(冷却)的相变过程中,平均回转半径和平均流体学半径的比值($\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$)对温度的依赖性

象就保持不变。当 $30.6^\circ\text{C} < T < 32.4^\circ\text{C}$ 时, $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 急剧地从 1.50 降到 0.56, 清楚地反映了链在不良溶剂中的塌缩。在这一转变区域, 蜷缩过程可大致分为两个阶段, 第一阶段为 $30.6^\circ\text{C} < T < 31.6^\circ\text{C}$ 。其中, $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 从 1.5 降到 1.0, 反映了从无规线团到“皱缩”线团的构象变化; 第二阶段为 $30.6^\circ\text{C} < T < 32.4^\circ\text{C}$, 其中, 皱缩线团进一步塌缩为“融化”的蜷缩球。此时, $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 的实验值比均匀硬球的理论值 $(3/5)^{0.5}$ 还要小。为了解释这一不寻常的实验现象, 让我们仔细考察一下链的蜷缩过程。在一个无规线团中, 高分子链会绕成许多杂乱的线圈。当链塌缩时, 这些线圈不断变小, 从而在蜷缩球的表面形成许多带有应力的圈, 使得球的表面粗糙。从流体力学角度来看, 这些小圈中所含的溶液随蜷缩球一起运动, 导致 $\langle R_h \rangle$ 增大。但在另一方面, 由于组成这些表面小圈的链段数相对很少, 故其对 $\langle R_g \rangle$ 的贡献可以忽略。正是由于 $\langle R_h \rangle$ 的增加导致 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 比均匀硬球的理论预计值 $(3/5)^{0.5}$ 还要小。这一解释还间接得到了高分子链在均匀胶乳粒子表面吸附的实验所证实。因为, 高分子链吸附在粒子表面形成很多圈链(loop), 其 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 值总是小于 $(3/5)^{0.5}$ 。

随着温度升高, 链进一步塌缩, 最终表面上的小圈缩入球内, 形成均匀的蜷缩球。如图 5 和 6 所示, $\langle R_h \rangle$ 减少, 但 $\langle R_g \rangle$ 则几乎不变。

如图 7 所示, 与冷却过程中的转变区域相比, 在加热过程的转变区域中, $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 达到一个更小的值并且融化的蜷缩球存在的温度区间较宽。我们的解释如下: 在蜷缩时, 应力的增加减慢了表面上小圈的收缩速度, 因而导致 $\langle R_h \rangle$ 比 $\langle R_g \rangle$ 减少得慢; 而在熔融时, 表面的融化要快于因链内结构的形成而受阻的中心, 所以 $\langle R_h \rangle$ 比 $\langle R_g \rangle$ 增加得快。综合图 5 和 7 可见, 在 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 最低点的左侧, $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 的减小是由于 $\langle R_g \rangle$ 的快速减小, 而在最低点的右侧, $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 的增加则是由于 $\langle R_h \rangle$ 的缓慢减小。最后, 值得强调的是, 虽然“融化蜷缩球”的概念在蛋白化学中早就存在^[42], 但对于在主链上没有特殊相互作用的合成均聚物中也存在“融化蜷缩球”, 则是作者最近首次在实验上发现的^[11]。这一发现说明, “融化蜷缩球”是大分子链的一个普遍存在的物理状态。

图 7 还显示出在熔融冷却过程中, 只有当 $T < 25^\circ\text{C}$ 时 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 才接近 ~ 1.5 。这说明即使水在 $25^\circ\text{C} < T < 30.6^\circ\text{C}$ 时已变成良溶剂, 也无法完全“融化”蜷缩球。换言之, 在塌缩过程中形成的分子内结构一直到 $T < 25^\circ\text{C}$ 时才完全溶解。另外, 从融化球到蜷缩球的塌缩中, $\langle R_g \rangle$ 几乎不变, 所以可推论融化球与蜷缩球有几乎相同的链堆积。

图 8 显示了收缩因子 ($T = \langle R \rangle / \langle R \rangle_\theta$) 对增比温度 ($f = (T - \Theta) / \Theta$) 的依赖性。Birshtein 和 Pryamitsyn 建议 T 和分子量 (M) 有以下关系^[43]:

$$T = T_0 + C(T^3 - 1) = B f M^{1/2} \quad (9)$$

式中 B 和 C 是两个当体系给定后不随 M 和 T 变化的常数。在方程 9 中, 从无规线团到蜷缩球的自由能的变化由两项组成: $(T - T^3)$ 对应于高斯链形变的贡献, 无扰状态下, $T - T^3 = 0$; $C(T^3 - 1)$ 对应于分子链内的相互作用, 与链所占的

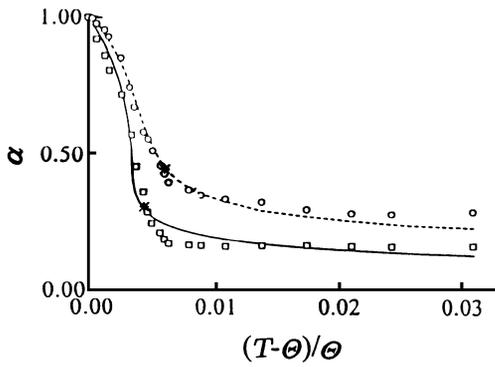


图 8 收缩因子 α 的温度依赖性

□: $T < R_g < r / < R_g >_\theta$, ○: $T < R_h < r / < R_h >_\theta$; 实线和虚线分别代表了最佳的拟合曲线: $T - \alpha^3 + 8.54 \times 10^{-3} (T^3 - 1) = 3.79 \times 10^{-2} fM^{1/2}$ 和 $T - \alpha + 2.95 \times 10^{-2} (T^3 - 1) = 3.25 \times 10^{-2} fM^{1/2}$; 星号“*”代表了从无规线团到蜷缩球的转变点

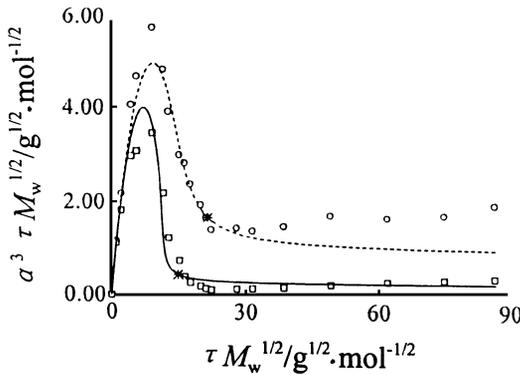


图 9 折合膨胀因子 $T^3 fM_w^{1/2}$ 对折合温度 $fM^{1/2}$ 的作图 $f = (T - \theta) / \theta$; ○: $T < R_g < r / < R_g >_\theta$, □: $T < R_h < r / < R_h >_\theta$; 实线和虚线分别由图 15 中的拟合参数算出; 星号“*”代表从无规线团到蜷缩球的转变点

体积有关 两项平衡点, 即 $T - T^3 = C(T^3 - 1)$, 定义为无规线团到蜷缩球的相转变点, 在图 8 中, 由星号“*”标出。显而易见, 该点比 Flory θ 温度高, 但却接近 $\langle R_g \rangle$ 停止变化的温度。图中实线和虚线分别代表以 $B = 3.79 \times 10^{-2}$ 和 $C = 8.54 \times 10^{-3}$ 以及以 $B = 3.25 \times 10^{-2}$ 和 $C = 2.95 \times 10^{-2}$ 为参数用方程 9 拟合的曲线。如图所示, 拟合曲线在无规线团区与实验吻合较好。

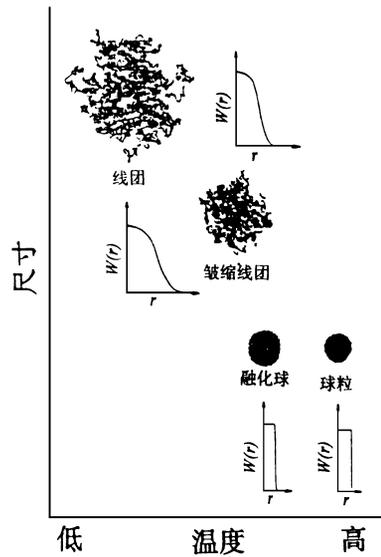


图 10 在无规线团到蜷缩球和从蜷缩球到无规线团的相变过程中所存在的 4 个热力学稳定状态及其相应的径向链段密度分布 $W(r)$ 的示意图

图 9 反映了 $T^3 fM_w^{1/2}$ 对 $fM^{1/2}$ 的依赖。这种依赖关系在聚苯乙烯, 聚甲基丙烯酸甲酯和 PNIPAM 的研究中已有报道^[8, 32, 44]。理论预言, 随着 $\langle R_g \rangle < r / \langle R_g \rangle_\theta$ 和 $\langle R_h \rangle < r / \langle R_h \rangle_\theta$ 的减小, $T^3 fM_w^{1/2}$ 将分别逼近 $C/B = 2.25 \times 10^1$ 和 9.08×10^1 。而图 9 则显示 $T^3 fM_w^{1/2}$ 在达到最小值后却随着 $fM_w^{1/2}$ 的增加而增加。综合图 5 6 和 9 可知, 在蜷缩球状态下, $\langle R_g \rangle$ 和 $\langle R_h \rangle$ 都不随温度而变, 所以 $T^3 fM_w^{1/2}$ 的增加完全是由于 f 的增加引致。作者的结果显示, 在极稀的溶液中, PNIPAM 链在抵达两相区前就已塌缩成完全蜷缩的球并稳定存在。迄今为止的理论都认为在溶液进入两相区前, 高分子链会随着溶剂不良性的增加而逐渐收缩。这是因为没有考虑到高分子链具有一定的刚性和直径, 不可能象一根理论链那样无限收缩直到相分离发生。实际上, 在蜷缩球中, 链段的局部密度很高, 可能使得单链蜷缩球已进入玻璃态, 从而无法进一步收缩。(下转第 58 页)

- 26 Javni I, Fles D, Vukovic R. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1982, 20: 977
- 27 Raetzsch M, Arnold M, Hoyer R. *Plaste Kautsch*, 1977, 24: 731
- 28 Raetzsch M, Steinert V. *Makromol Chem*, 1984, 185: 2411
- 29 Brevard C, Lehn J M. *J Am Chem Soc*, 1970, 92: 4987
- 30 Giese B, Meister J. *Chem Ber*, 1977, 110: 2588
- 31 Giese B, Meixner J. *Angew Chem*, 1980, 92: 215; 1979, 91: 167
- 32 Raetzsch M, Arnold M. *Acta Polym*, 1981, 32(7): 300
- 33 Yoshimura M, Nogami T, Yokayama M, et al. *Macromolecules*, 1976, 9: 211
- 34 Yoshimura M, Mikawa H, Shirota Y. *Macromolecules*, 1978, 11: 1085
- 35 Shirota Y, Yoshimura M, Matsumoto A, Mikawa H. *Macromolecules*, 1974, 7: 4
- 36 Hill D J T, O' Donnell J, O' Sullivan P W. *Macromolecules*, 1985, 18: 9
- 37 Dodgson K, Ebdon J R. *Eur Polym J*, 1977, 13(10): 791
- 38 Karad P, Schneider C. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1978, 16: 1137
- 39 Hill D J T, O' Donnell J, O' Sullivan P W. *Macromolecules*, 1983, 16: 1295
- 40 Tsuchida E, Tomono T, Sano H. *Makromol Chem*, 1972, 151: 245
- 41 董宇平,封麟先,杨士林,沈家骢. 95 亚洲聚合反应及精细高分子研讨会论文集,河南,开封, 1995, P181~ 182

The Free Radical Copolymerization of Styrene-Maleic Anhydride (II) The Copolymerization Mechanism Between Styrene and Maleic Anhydride

Dong Yuping, Feng Linxian, Yang Shilin

(*Department of Macromolecular Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Shen Jiacong

(*Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023*)

Summary This article reviews the mechanism of alternating polymerization between styrene and maleic anhydride based on the charge complex formation.

Key words Styrene, Maleic anhydride, Copolymerization mechanism

(上接第 16 页)

依据我们的实验结果,无论从无规线团到蜷曲球还是从蜷曲球到无规线团的转变都涉及到 4 个独立的状态: 无规线团, 皱缩线团, 融化蜷曲球和完全蜷曲球。虽然前两个状态可由现存理论来描述,但对融化球蜷曲和完全蜷曲球的定量描述仍然是一个富有挑战性的理论问题。对蜷曲球而言,理论和实验上的偏差,有部分可能来自于图 10 所示的不同的链段密度分

布。定性而言,随着溶剂性质的变坏链段间有效接触的概率会增加;同时,由于链间平均距离的减少,因布朗运动而产生的接触频率也随之增加。链蜷缩过程中,这两个因素的共同作用使得链段间粘结概率逐步增加。即,链蜷缩可能是一个自加速过程。所以,通常实验上观察得到的转变区域要比理论上的计算值窄很多。

(转下期)