

激光光散射表征聚 N-异丙基丙烯酰胺的分子量分布*

周水琴 吴 奇

(香港中文大学化学系, 沙田, 新界, 香港)

摘要 采用自由基聚合法合成了聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAM)样品, 由激光光散射法(LLS), 包括绝对累积散射光强的角度依赖性(静态 LLS)和线宽分布的角度依赖性(动态 LLS)表征了合成的 PNIPAAM 样品的分子量分布. 通过对动态光散射测得的电场-电场时间相关函数的拉普拉斯变换, 求得平动扩散系数分布 $G(D)$; 结合静态和动态光散射测量的结果, 即 M_w 和 $G(D)$, 确定了 PNIPAAM 样品的平动扩散系数 D 对分子量 M 的标定关系式 $D = 2.84 \times 10^{-4} M^{-0.55}$, 并将 $G(D)$ 转换成分子量分布 $F_w(M)$.

关键词 聚 N-异丙基丙烯酰胺, 激光光散射法, 分子量分布

聚 N-异丙基丙烯酰胺水体系的非连续性体积相变是人们研究的热点^[1], 这种体积相变在药物释放、工业分离及日常生活中具有重要的实用价值. 溶剂组分、盐浓度、pH 值、电场强度、温度等条件的变化均能诱发 PNIPAAM 的非连续性体积相变^[2], 样品本身的分子量以及分子量分布也直接影响这一体积相变过程^[3]. 因而, PNIPAAM 的分子量以及分子量分布的测定在理论和实践上都是十分重要的. 测定分子量分布的经典方法有分级、凝胶色谱和超速离心等方法. 分级的方法很耗时, 其求解也有一定局限性; 体积排除色谱方法则需要制备一系列不同分子量的窄分布标样, 本文所涉及的宽分布的聚电解质样品, 色谱柱的标定实验上尚未解决; 若采用超速离心方法, 由于高分子溶液行为常常偏离理想溶液, 浓度外推到无限稀释也会带来较大误差. 近年来, 激光光散射作为一种新的研究手段, 在表征许多种特殊高分子的性质中发挥了重要作用, 并逐步成为一种常规的手段^[4~6]. 本工作将静态(经典)光散射同动态光散射结合起来, 不仅测定了新合成的 PNIPAAM 的 M_w 、均方根旋转半径 R_g 和第二维里系数 A_2 , 而且从 PNIPAAM 的平动扩散系数分布求出了它的分子量分布.

1 实验部分

1.1 试 剂

正己烷和苯经蒸馏纯化; 甲醇、四氢呋喃、丙酮均为 HPLC 级试剂; N-异丙基丙烯酰胺是 Eastman Kodak 的产品, 用前经正己烷/苯(65/35 体积比)混合溶剂重结晶 3 次; 偶氮二异丁腈(AIBN)是 Alfa 化学工业公司的产品, 用前经甲醇在低于 40℃ 温度下重结晶纯化.

1.2 PNIPAAM 的合成

18 g N-异丙基丙烯酰胺溶解在 150 mL 苯中, 加入 1% mol 的 AIBN, 进行冷冻融化脱气

收稿日期: 1994-04-30. 修改稿收到日期: 1994-07-04. 联系人: 吴 奇. 第一作者: 周水琴, 女, 28 岁, 博士研究生.

* 香港政府研究资助局基金(221600140)资助课题.

处理, 反复 3 次, 然后在 N_2 保护下于 56°C 的恒温油浴中搅拌 30 h. 将所得混合物蒸去溶剂, 产物溶解在丙酮中并逐滴沉淀在 2 L 正己烷里, 过滤抽干, 得到 14 g 白色蓬松纤维状聚合物, 产率约为 78%.

1.3 激光光散射测量

实验采用 ALV-5000 型激光散射仪(德国), 光源为 4W 氩离子激光器(美国相关公司), 入射波长为 488 nm, 功率为 300 mW. 仪器的相关常数 β 约为 0.85, 因此可以测量很稀的高分子溶液的时间相关函数, 有关激光光散射的原理和实验细节请参阅文献[7]. 所有被测的 PNIPAAm/THF 溶液均经 $0.5\ \mu\text{m}$ Millipore 微孔膜过滤除尘, 测量温度为 $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, PNIPAAm 在 THF 中的折光指数增量 dn/dC 由本实验室新设计的微分折光仪测定^[8].

2 结果和讨论

2.1 静态光散射行为

对于浓度为 $C(\text{g/mL})$ 、散射角为 θ 的高分子稀溶液, 净绝对散射光强的角度对时间的依赖性即净瑞利散射因子 $R_{VV}(\theta)$ 可近似表达为:

$$\frac{HC}{R_{VV}(\theta)} \simeq \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2 \right] + 2A_2 C \quad (1)$$

式中 $H = 4\pi^2 n^2 (dn/dC)^2 / (N_A \lambda_0^4)$, $q = (4\pi n / \lambda_0) \sin(\theta/2)$, N_A 、 dn/dC 、 n 和 λ_0 分别为 Avogadro 常数、溶液的折光指数增量、溶剂的折光指数和真空中入射光波长. 通过测量一系列不同浓度 C 的溶液在各个不同散射角 θ 时的瑞利散射因子, 采用 Zimm 作图法, 将 $HC/R_{VV}(\theta)$ 对浓度 C 和散射角 θ 的依赖性表达在一张方格图上, 从中求出高分子的重均分子量 M_w 、第二维里系数 A_2 和均方根旋转半径 R_g .

图 1 为 PNIPAAm 样品的 THF 溶液在 20°C 测得的静态光散射 Zimm 图. 根据方程(1), 当 $\theta \rightarrow 0$ 且 $C \rightarrow 0$ 时, 可以从截距求得 M_w ; 将各个散射角均向零浓度外推, 从 $[HC/R_{VV}(\theta)]_{C \rightarrow 0}$ 对 q^2 作图的直线斜率可以求出 R_g ; 将每个浓度向零散射角外推, 从 $[HC/R_{VV}(\theta)]_{\theta \rightarrow 0}$ 对 C 作图的直线斜率可以求出 A_2 ; 本实验中 PNIPAAm 样品的静态光散射测量的结果分别为: $M_w = (2.45 \pm 0.10) \times 10^6\ \text{g/mol}$, $R_g = (103 \pm 5)\ \text{nm}$, $A_2 = (-1.3 \pm 0.2) \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-2}$. A_2 是一个较小的负值, 与文献[9]相比, 经分级的分子量相近的 PNIPAAm 样品在 20°C 的 THF 溶液中, 其 A_2 是一个较小的正值 ($7 \times 10^{-5}\ \text{mL} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$), 我们把这一差别归因于未经分级的 PNIPAAm 样品具有很宽的分子量分布, 并包含一些超高分子量的组份. 为证实这一观点, 将 PNIPAAm 样品粗略地分为四个级分, 并用静态光散射表征, 得到的 A_2 均为正值; 分子量越高, A_2 值越小, 其中第二个级分的分子量为 $3.9 \times 10^6\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, A_2 为 $7.8 \times 10^5\ \text{mol} \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-2}$. 这些 A_2 值与文献值基本一致, 并表明 20°C 时, THF 对 PNIPAAm 而言, 是一种

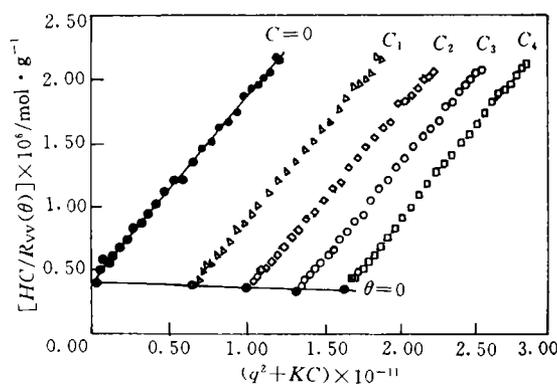


Fig. 1 Typical static Zimm plot of PNIPAAm measured in THF at 20°C

Where $C_1 = 0.0988\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_2 = 0.151\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_3 = 0.200\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $C_4 = 0.247\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

较良溶剂。

2.2 动态光散射行为

在动态激光光散射实验中，所测得的光强-光强的时间相关函数 $G^{(2)}(t, \theta)$ 同电场-电场的
时间相关函数 $g^{(1)}(t, \theta)$ 的关系如下：

$$G^{(2)}(t, \theta) = \langle I(t, \theta)I(0, \theta) \rangle = A[1 + \beta |g^{(1)}(t, \theta)|^2] \quad (2)$$

式中 A 是测量基线， β 是仪器的相关因子， t 是相关时间。对于多分散体系而言， $g^{(1)}(t, \theta)$ 与
特征线宽分布 $G(\Gamma)$ 的关系可表达为：

$$g^{(1)}(t, \theta) = \langle E(t, \theta)E^*(0, \theta) \rangle = \int_0^\infty G(\Gamma)e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (3)$$

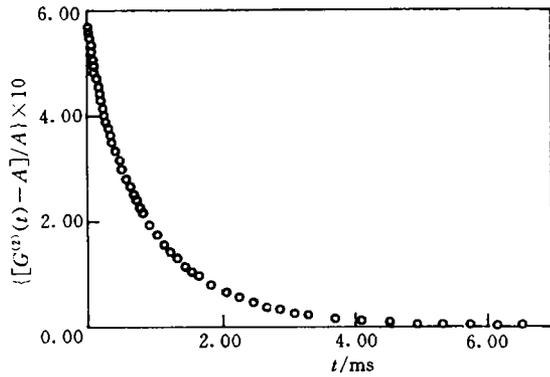


Fig. 2 Typical electric field autocorrelation function for 0.0988 g · L⁻¹ PNIPAAm in THF measured at 20°C and $\theta = 30^\circ$

图 2 显示了一个典型的时间相关光谱，通过对该光谱的拉普拉斯变换，可以计算出 $G(\Gamma)$ ，工作中所用的拉普拉斯变换程序为国际上应用最广泛的 CONTIN 程序^[10]。

通常，特征线宽 Γ 既依赖于溶液浓度 C ，又依赖于散射角 θ ，即

$$\Gamma/q^2 = D(1 + k_d C)(1 + f(R_g^2)q^2) \quad (4)$$

式中 k_d 是扩散第二维里系数， f 作为一个无量纲参数，依赖于高分子链结构、样品的多分散度和溶剂。类似于静态光散射的数据处理方法，我们可以作出 Γ/q^2 对 C 和 q^2 的

Zimm 图，其中 $\Gamma = \int_0^\infty G(\Gamma)\Gamma d\Gamma$ 。图 3 显示了 PNIPAAm 的 THF 溶液在 20°C 时测得的

动态光散射 Zimm 图。当 $C \rightarrow 0$ 和 $\theta \rightarrow 0$ 时， $\Gamma/q^2 \rightarrow D$ ；当外推至 $C \rightarrow 0$ 时，从 $(\Gamma/q^2)_{C \rightarrow 0}$ 对 q^2 作图可求出 f ；当外推至 $\theta \rightarrow 0$ 时，从 $(\Gamma/q^2)_{\theta \rightarrow 0}$ 对 C 作图可求得 k_d ；因而，如已知 k_d 和 f ，利用方程(4)可以将 $G(\Gamma)$ 转变为 $G(D)$ 。

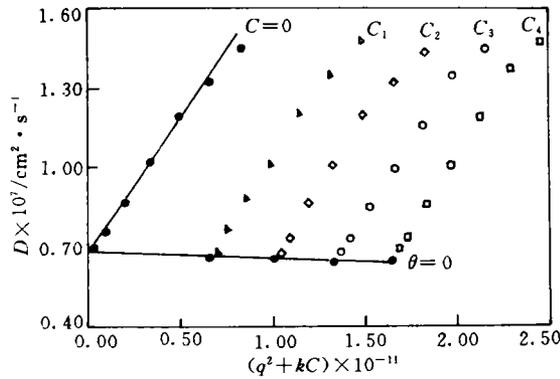


Fig. 3 Typical dynamic Zimm plot of PNIPAAm measured in THF at 20°C

Where $C_1 = 0.0988 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_2 = 0.151 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $C_3 = 0.200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $C_4 = 0.247 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

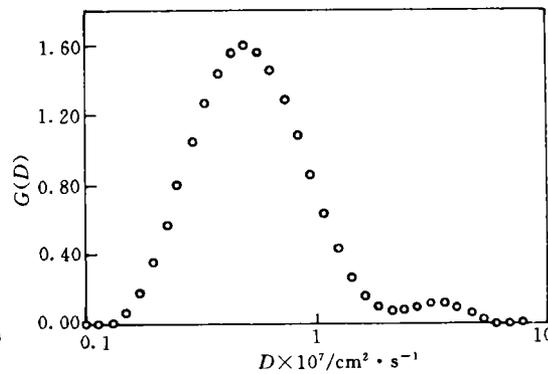


Fig. 4 Translational diffusion coefficient distribution $G(D)$ of PNIPAAm in THF at 20°C

Where $C \rightarrow 0$ and $\theta \rightarrow 0$.

图 4 显示了 PNIPAAm 样品在 THF 中的平动扩散系数分布图 $G(D)$ ，其中散射角 θ 和

浓度 C 均已外推到零. 有了 $G(D)$, 就能计算出 Z 均平动扩散系数 $\bar{D}_z = \int_0^\infty G(D)DdD$ 以及利用 Stokes-Einstein 方程 $\bar{R}_h = k_B T / (6\pi\eta\bar{D})$ 算出平均流体力学半径, 其结果分别为 $\bar{D} = (6.78 \pm 0.20) \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\bar{R}_h = (65.2 \pm 3.0) \text{ nm}$, 结合静态光散射测得的 \bar{R}_g , 可以计算出 $\bar{R}_g/\bar{R}_h = 1.58$. 理论上, 单分散的柔性链高分子在良溶剂中的 \bar{R}_g/\bar{R}_h 介于 $1.5 \sim 1.8$, 这表明 20°C 时, PNIPAAm 在 THF 中呈柔性链构型, THF 是一种较良溶剂. 这一结论与经分级的 PNIPAAm 样品在 THF 的正 A_2 值也是一致的.

2.3 平动扩散系数分布向分子量分布的转换

为将平动扩散系数分布 $G(D)$ 转换成分子量分布 $F_w(M)$, 必须对平动扩散系数 D 和分子量 M 之间的关系式进行标定, 得到 $D = k_D M^{-\alpha_D}$. 实际可以通过不同的途径获得 α_D , 如: 从高分子链的柔顺性来推估 α_D , 至少可得到一个很窄的 α_D 范围^[11], 或从实验测得的两个或两个以上窄分布样品的 D 和 M 定义出 α_D ^[5b]; 本工作利用 $\alpha_D = (1 + \alpha_\eta)/3$ ^[11], 其中 α_η 是 Mark-Houwink 方程 $[\eta] = k_\eta M^{\alpha_\eta}$ 中的一个标定常数. 根据文献[12]的报道, 27°C 时 PNIPAAm 在 THF 溶液中的 $\alpha_\eta = 0.65$, 因此 $\alpha_D = 0.55$. 已知 α_D 后, 可以根据下述原理将 $G(D)$ 转换成 $F_w(M)$.

其一, 从 $g^{(1)}(t)$ 的定义式(3)可知, 当 $t \rightarrow 0$ 时,

$$[g^{(1)}(t)]_{t \rightarrow 0} = \langle E(t)E^*(0) \rangle_{t \rightarrow 0} = \int_0^\infty G(\Gamma)d\Gamma \propto I \quad (5)$$

其二, 从静态光散射方程式(1)推知, 当 $C \rightarrow 0$ 且 $\theta \rightarrow 0$ 时, 净散射光强 I 与 \bar{M}_w 成正比, 即

$$I \propto \int_0^\infty F_w(M)M dM \quad (6)$$

结合式(5)、(6)得出:

$$\int_0^\infty G(\Gamma)d\Gamma \propto \int_0^\infty F_w(M)M dM \propto I$$

或者

$$\int_0^\infty G(D)dD \propto \int_0^\infty F_w(M)M dM \propto I \quad (7)$$

式中 $F_w(M)$ 为重均分子量分布. 利用对数性质, 可将式(7)重新整理为:

$$\int_0^\infty G(D)D d(\ln D) \propto \int_0^\infty F_w(M)M^2 d(\ln M) \quad (8)$$

因为从 $D = k_D M^{-\alpha_D}$ 可知, $d(\ln D) \propto d(\ln M)$, 所以从式(8)可得:

$$F_w(M) \propto \frac{G(D)}{M} \frac{dD}{dM} \propto \frac{G(D)D}{M} \propto G(D)D^{1+2/\alpha_D} \quad (9)$$

按照重均分子量的定义, 可从 $F_w(M)$ 算出 \bar{M}_w , 即

$$(\bar{M}_w)_{\text{cal.}} = \frac{k_D^{1/\alpha_D} \int_0^\infty G(D)dD}{\int_0^\infty G(D)D^{1/\alpha_D} dD} \quad (10)$$

对于一组选定的 α_D 和 k_D , 可以从 $G(D)$ 算出

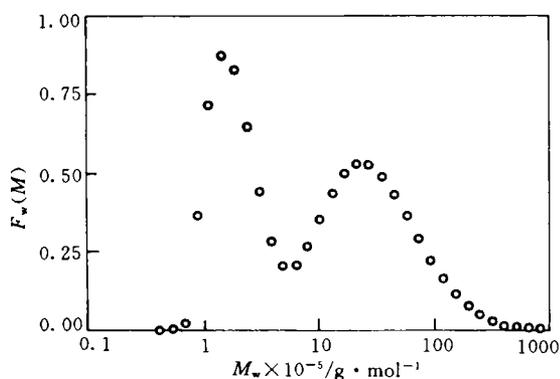


Fig. 5 Molecular weight distribution $F_w(M)$ of PNIPAAm calculated from $G(D)$ by using eq. (9) with $\alpha_D = 0.55$ and $k_D = 2.84 \times 10^{-4}$

$(\bar{M}_w)_{cal}$. 原则上, 由式(10)计算得到的 $(\bar{M}_w)_{cal}$ 应等于静态光散射测得的 \bar{M}_w . 本文选定 $\alpha_D=0.55$, 可以通过 \bar{M}_w 和 $G(D)$ 算出 $k_D=2.84 \times 10^{-4}$. 利用这一对 α_D 和 k_D 值, 并依据式(9), 就可以将平动扩散系数分布 $G(D)$ 转变为重均分子量分布 $F_w(M)$.

图5显示了从 $G(D)$ 得到的PNIPAAM样品的重均分子量分布. 从中可以计算出 $(\bar{M}_w)_{cal}=2.45 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_{cal}=7.15$. 可见, 合成的PNIPAAM样品的分子量分布不仅很宽, 而且呈双峰分布, GPC对该样品的表征也表明其分子量分布呈双峰形曲线. 目前, 引起双峰的原因仍不十分清楚, 也许, 它显示了聚合反应是分两步进行的, 这一假设有待于进一步的实验证实. 本文结果表明仅采用激光光散射方法, 就可以对宽分布的PNIPAAM样品的分子量分布进行表征.

参 考 文 献

- 1 Schild H. G., Prog. Polym. Sci., 1992, 17, 163
- 2 Tanaka T., A. ACS Symp. Ser., 1992, 480, 1
- 3 Schild H. G., Tirrell D. A., J. Phys. Chem., 1990, 94, 4352
- 4 Wu C., Zuo J., Chu B., Macromolecules, 1989, 22, 633
- 5 Wu C., Macromolecules, a. 1993, 26, 3821; b. 1993, 26, 3281
- 6 Wu C., J. Polym. Sci., Polym. Phys., 1994, 32, in press
- 7 Chu B., Laser Light Scattering, New York, Academic Press, 1991, 16
- 8 Wu C., Xia K. Q., Rev. of Sci. Instruments, 1994, 65, 587
- 9 Kubota K., Fujishige S., Ando I., Polym. J., 1990, 22, 15
- 10 Provencher S. W., J. Chem. Phys., 1978, 69(9), 4273
- 11 Vollmert B., Polymer Chemistry, New York, Springer-Verlag Press, 1973, 473
- 12 Fujishige S., Polym. J., 1987, 19, 297

Laser Light-Scattering Characterization of the Molecular Weight Distribution of Poly(N-isopropylacrylamide)

ZHOU Shui-Qin, WU Chi*

(Department of Chemistry, The Chinese University of Hongkong, Shatin, New Territories, Hongkong)

Abstract Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAM) was synthesized by free radical polymerization. Laser light scattering (LLS) including the angular dependence of the absolute integrated scattered intensity (static LLS) and of the line-width distribution (dynamic LLS) has been successfully used to characterize the molecular weight distribution of PNIPAAM sample. By doing the Laplace transform of precisely measured intensity-intensity time correlation function, we can get a translational diffusion coefficient distribution $G(D)$; After combining the static and dynamic LLS results, i. e., \bar{M}_w and $G(D)$, we were able to convert $G(D)$ into a molecular weight distribution $F_w(M)$. During this conversion, a calibration of $D/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 2.84 \times 10^{-4} M^{-0.55}$ was established.

Keywords Poly(N-isopropylacrylamide), Laser light scattering, Molecular weight distribution

(Ed.: L, S)