

实验技术

激光光散射表征寡链聚苯乙烯微胶乳粒子的方法

高均 吴奇* 金熹高* 陈柳生 冯建荣 钱人元

(香港中文大学化学系, 香港新界沙田)

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要 本文阐述了利用激光光散射表征寡链 (pauci-chain) 聚苯乙烯微胶乳的方法。在静态光散射中, 可测得微胶乳粒子的重均摩尔质量, 结合粒子内所含高分子链的重均分子量, 进而计算出每个微胶乳粒子内高分子链的平均数目; 在动态光散射中, 通过对时间相关光谱的拉普拉斯反演求出粒子的平动扩散系数分布 $G(D)$, 进而得到流体力学半径 (R_h) 及分子量的分布。通过综合分析静态与动态光散射的结果, 建立了计算球形粒子密度的光散射方法, 并发现, 寡链聚苯乙烯微胶乳的密度低于通常的胶乳粒子以及本体聚苯乙烯的密度。

关键词 微乳聚合 聚苯乙烯微胶乳 激光光散射 密度

自 1980 年微乳液聚合合成方法问世以来^[1], 有关微胶乳的研究至今方兴未艾。目前, 人们已能通过改变表面活性剂和反应单体的比例, 定量地控制微胶乳粒子的大小^[2]。通常, 聚苯乙烯胶乳粒子内含有许多相互缠绕的高分子链。最近的研究表明^[3], 在微乳液中, 通过控制苯乙烯的自由基聚合可制得只含几条高分子链的寡链聚苯乙烯微胶乳粒子。高分子链在这种微胶乳粒子中所占的体积远小于其在通常的聚苯乙烯胶乳或本体中所占的体积^[4]。然而, 有关研究发现, 微胶乳粒子的密度比聚苯乙烯胶乳或本体的密度小^[5, 6]。随之而来的问题是, 寡链粒子具有较低密度这一特性将如何随聚苯乙烯微胶乳粒子内高分子链的数目而变化? 为回答这一问题, 就需要建立一套能可靠地测量寡链聚苯乙烯微胶乳粒子内高分子链的数目以及粒子密度的方法。本文以两个寡链的聚苯乙烯微胶乳样品为例, 介绍新近建立起来的激光光散射表征方法。

1 实验部分

1.1 样品制备

通过微乳液聚合的方法制得两种不同的聚苯乙烯微胶乳粒子: 微胶乳-1 和微胶乳-2。

具体的组成如下: 微胶乳-1: 6.00 g 苯乙烯单体, 1.32 g 十二烷基硫酸钠; 微胶乳-2: 5.00g 苯乙烯单体, 2.47 g 十二烷基硫酸钠。以过硫酸钾为引发剂, 在 70 °C 下反应 20 h。反应以后, 用离子交换树脂将绝大部分表面活性剂除去。样品放置几个月后仍然稳定。将粒子完全溶解于四氢呋喃中后, 用体积排除色谱测得微胶乳-1 和微胶乳-2 中聚苯乙烯链的重均分子量 ($M_{w, \text{chain}}$) 分别为 $1.08 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 和 $7.24 \times 10^5 \text{ g/mol}$, 见表 1。

1.2 光散射测量

实验仪器为经过改进后配有 ALV-5000 数字相关器的 ALV/SP-125 型激光光散射仪。光源为 ADLAS DPY425II 型固体激光器, 最大输出功率约为 400 mW, 工作波长 532 nm。该仪器可在 $6 \sim 154^\circ$ 的散射角内同时测定平均散射光强 (静态) 和散射光强的涨落 (动态)。光散射的原理和实验细节可参阅有关文献^[7, 8]。在静态光散射中, 所测的重均分子量 (M_w) 同微分折光指数 dn/dc 的平方

1996-05-08 收稿 * 通讯联系人

本工作化学研究所部分得到国家基础性研究重大关键项目“高分子凝聚态基本物理问题研究”的资助

表1 实验结果汇总

Sample	$\frac{dn}{dC}$ ml \cdot g $^{-1}$	$M_{w, chain}$ g \cdot mol $^{-1}$	M_w g \cdot mol $^{-1}$	N
Latex-1	0.229	1.08×10^6	1.49×10^7	13
Latex-2	0.229	7.24×10^5	5.44×10^6	7

Sample	$\langle R_g \rangle$ nm	A_2 mol \cdot cm $^3 \cdot$ g $^{-2}$	$\langle D \rangle$ cm $^2 \cdot$ s $^{-1}$
Latex-1	1.55	5×10^{-6}	1.14×10^{-7}
Latex-2	—	—	1.53×10^{-7}

Sample	$\mu_2 / \langle D \rangle^2$	$\langle R_h \rangle$ nm	$\frac{\langle R_g \rangle}{\langle R_h \rangle}$	ρ g \cdot cm $^{-3}$
Latex-1	0.055	22.6	0.788	0.9
Latex-2	0.045	16.7	—	0.8

成反比。因此，准确测量 dn/dC 是十分重要的。这一研究中，我们采用了新近研制成的微分折射仪^[9]。测量温度为 25 ± 0.1 °C。

2 结果与讨论

2.1 静态光散射

静态光散射中所测的净平均散射光强或称瑞利散射因子 $R_w(q)$ 与浓度 C 、角度 θ 有如下近似关系^[10]：

$$\frac{KC}{R_w(q)} \approx \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2 \right) + 2A_2C \quad (1)$$

式中常数 $K = 4\pi^2 n^2 \left(\frac{dn}{dC} \right)^2 / (N_A \lambda_0^4)$ ，散射矢

量 $q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \left(\frac{\theta}{2} \right)$ ， N_A 为阿佛加德罗常数，

光密 n 为溶剂的折射率， λ_0 为真空中入射光的波长， M_w 为粒子的重均摩尔质量， A_2 为第二维里系数， $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ (或简写作 $\langle R_g \rangle$) 为均方旋转半径。

图1是典型的折射率增量 Δn 对浓度 C 关系曲线。对微胶乳-1，浓度范围为 6.17×10^{-5} 至 3.07×10^{-4} g/ml，线性回归所得 dn/dC 的值为 0.229 ± 0.002 g/ml，低于常规聚苯乙烯胶乳的 0.256 g/ml。由于折射率正比于粒子密度，较低的 dn/dC 值表明，微胶乳粒子的密度比常规聚苯乙烯胶乳的小。

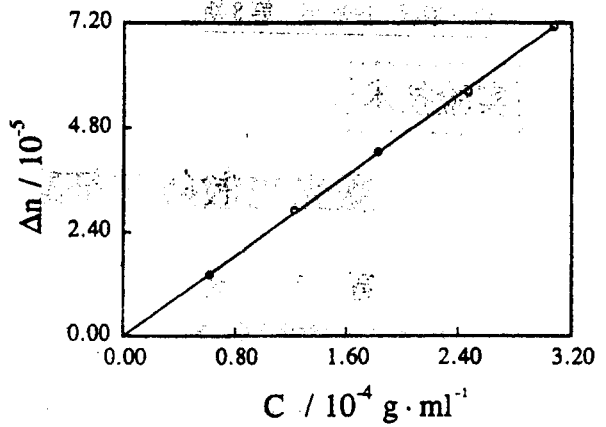


图1 微胶乳-1典型的折射率增量(Δn)对浓度(C)作图 $T=25$ °C, $\lambda_0=532$ nm, 由最小二乘法拟合(图中直线)算出微分析光指数 dn/dC 为 0.229 mL/g

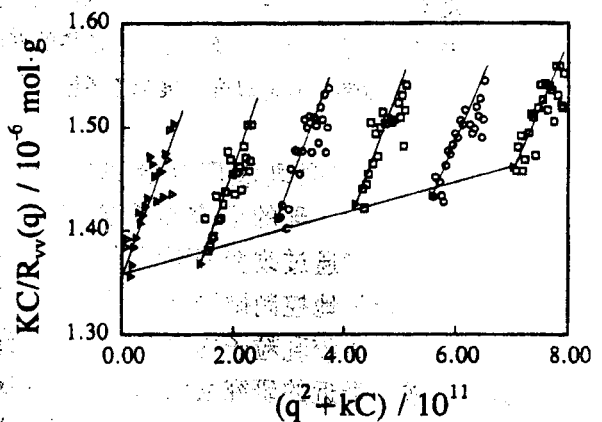


图2 微胶乳-1典型的 Zimm 作图

$T=25$ °C, C 范围从 1.86×10^{-5} 到 9.28×10^{-5} g/mL

图2是对微胶乳-1所测得的 Zimm 图。根据方程(1)，从图中可求得 M_w 、 $\langle R_g \rangle$ 和 A_2 ，列于表1。图中的数据点初看起来比较离散，这是因为纵坐标被放大的缘故。实际上，实验误差小于 $\pm 1\%$ 。 $KC/R_w(q)$ 对浓度的依赖性很小， A_2 接近于零。由 M_w 和 $M_{w, chain}$ 可求得两种微胶乳中高分子链的平均数目 (N) 分别是13和7。

2.2 动态光散射

图3为动态光散射中所测得的一个典型的散射光强时间相关函数 $G^{(2)}(t, q)$ 。其与散射电场相关函数 $g^{(1)}(t, q)$ 的关系如下^[7,8]：

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

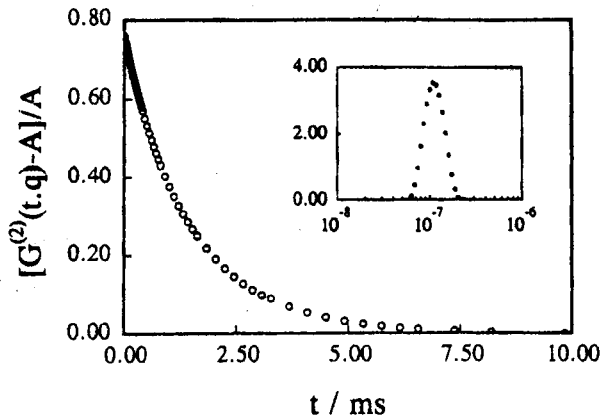


图3 微胶乳-1典型的实测散射光强度时间相关函数
 $C=9.28 \times 10^{-5} \text{ g/mL}$, $\theta=20^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$, 右上角为
 平动扩散系数分布

式中 A 是测量基线, β 是仪器的相关因子, t 是弛豫时间。对于一个多分散体系, $g^{(2)}(t, q)$ 与特征线宽分布函数 $G(\Gamma)$ 的依赖关系如下:

$$g^{(2)}(t, q) = \langle E(t, q) E^*(t, q) \rangle = \int_0^\infty G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (3)$$

对 $G^{(2)}(t, q)$ 作拉普拉斯变换可得 $G(\Gamma)$ 。在 $C \rightarrow 0$ 及 $q \langle R_g \rangle \ll 1$ 时, $\Gamma = Dq^2$, 其中 D 为平动扩散系数。因此, $G(\Gamma)$ 可转变成平动扩散系数分布函数 $G(D)$ 。图3中的插图显示了这样求得的 $G(D)$, 可见样品的分布很窄。通过爱因斯坦-斯托克斯方程 $R_h = k_B T / (6\pi D)$, 可由 D 求得流体力学半径 R_h 或者从 $G(D)$ 求出流体力学半径分布函数 $f(R_h)$ 。图4为典型的 $f(R_h)$ 。从 $f(R_h)$ 可求得平均流体力学半径 $\langle R_h \rangle \left[\equiv \int_0^\infty f(R_h) R_h dR_h \right]$ 。结果列于表1。

由微胶乳-1的 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 比值非常接近均匀球状粒子的理论值 0.775, 可见微胶乳粒子是密度均匀的球体。

2.3 综合分析动态与静态光散射的结果

在静态光散射中, 当 $C \rightarrow 0$ 及 $q \rightarrow 0$ 时, 净平均静态散射光强 $\langle I \rangle$ 与微分重量分布函数 $f_w(M)$ 成正比, 即

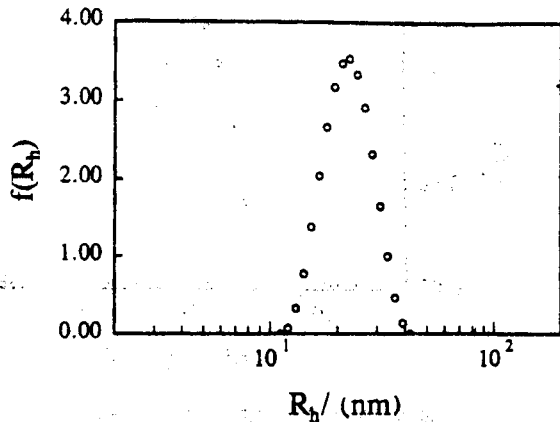


图4 微胶乳-1典型的流体力学半径分布
 $C=9.28 \times 10^{-5} \text{ g/mL}$, $\theta=20^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$

$$\langle I \rangle \propto \int_0^\infty f_w(M) M dM \quad (4)$$

而在动态光散射中, 当 $t \rightarrow 0$ 时,

$$|g^{(2)}(t)|_{t \rightarrow 0} = \langle E(t) E^*(0) \rangle_{t \rightarrow 0} = \int_0^\infty G(\Gamma) d\Gamma \propto \int_0^\infty G(D) dD \propto \langle I \rangle \quad (5)$$

结合式(4)和(5), 可得,

$$\int_0^\infty G(D) dD \propto \int_0^\infty f_w(M) M dM \quad (6)$$

式(6)亦可写作:

$$\int_0^\infty G(D) D d\ln(D) \propto \int_0^\infty f_w(M) M^2 d\ln(M) \quad (7)$$

其中 $d\ln(R_h) \propto d\ln(D)$ 。同时, 对球形粒子而言, 其摩尔质量 (M) 与粒子半径 (R) 和密度 (ρ) 的关系应为 $M = [(4\pi/3) R^3] \rho N_A$ 。因此, $d\ln(D) \propto d\ln(M)$ 。于是, 式(7)可改写为:

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

比较两边的积分, 可得:

$$f_w(M) \propto G(D) D / M^2 \propto G(D) D^2 \quad (9)$$

图(5)显示了一个从 $G(D)$ 所求得的 $f_w(M)$ 。依照定义, 从 $f_w(M)$ 可算出重均摩

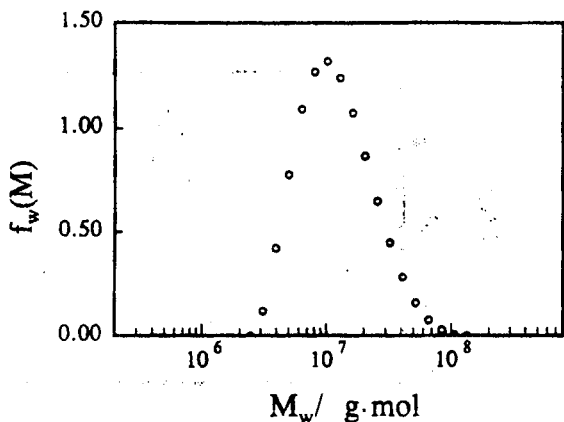


图5 微胶乳-1颗粒的重均摩尔质量分布
 $C=9.28 \times 10^{-3} \text{g/mL}$, $\theta=20^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$

尔质量, 即,

$$M_{w, \text{cal}} = \int_0^\infty f_w(M) M dM \Big/ \int_0^\infty f_w(M) dM$$

$$= \left(\frac{4}{3} \pi \rho N_A \right) \frac{\int_0^\infty G(D) dD}{\int_0^\infty G(D) R^{-3} dD} \quad (10)$$

我们过去的研究不仅证明 $R=R_h - b^{2/3}$, 其中, b 为在粒子表面上的表面活性剂分子层的厚度, 而且还测出在这一体系中, 表面活性剂分子疏水尾部约有一半已插入粒子, 即 $b \approx 1.3 \text{ nm}$. 因此,

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} = \frac{k_B T}{6\pi\eta} \frac{1}{R+b}$$

$$= \left(\frac{k_B T}{6\pi\eta} \right) \frac{1}{1+b/R} R^{-1} \quad (11)$$

上式中的 $1+b/R = 1 + \frac{b}{\left(\frac{3M}{4\pi\rho N_A}\right)^{1/3}}$. 因为 $b/R < 0.1$, 所以, 用 M_w 代替 M 仅会引入很小的误差, 即 $1+b/R \approx 1 + \frac{b}{\left(\frac{3M_w}{4\pi\rho N_A}\right)^{1/3}}$,

代入式(10), 可得

$$(M_w)_{\text{cal}} = \frac{\left(\frac{k_B T}{6\pi\eta}\right)^3 \left(\frac{4}{3} \pi \rho N_A\right) \int_0^\infty G(D) dD}{\left[1+b\left(\frac{4\pi\rho N_A}{3M_w}\right)^{1/3}\right]^3 \int_0^\infty G(D) D^3 dD} \quad (12)$$

对于一个给定的样品, 式(12)左边的 $M_{w, \text{cal}}$ 等于静态光散射中测得的 M_w , 右边的 $G(D)$ 可从动态光散射得到. N_A, k_B, T, η 皆为常数, 只有 ρ 是一个未知量. 因此, 代入 M_w 和 $G(D)$, 我们求出微胶乳-1和微胶乳-2的密度分别约为 0.90 ± 0.05 和 $0.80 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$. 与常规聚苯乙烯微胶乳粒子和本体的密度 ($\sim 1.05 \text{ g/cm}^3$) 相比, 寡链聚苯乙烯微胶乳粒子的密度较低. 我们的结果显示, 粒子密度随着粒子内高分子链数目的减少而降低. 本文所阐述的激光光散射方法不仅可用于表征聚苯乙烯微胶乳粒子, 而且也可用来表征其它球状微胶乳粒子.

参 考 文 献

- 1 Stoffer J O, Bone T J. Polym. Sci.: Polym. Chem., 1980, 18: 2641
- 2 Wu C Macromolecules, 1994, 27 (1): 298 and 27 (24) 7099
- 3 Guo J S, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. 1989, 27: 691
- 4 Flory P J. Principles of Polymer Chemistry, NY: Cornell University Press, 1953
- 5 Qian R, Wu L, Shen D et al. Macromolecules, 1993, 26: 2950
- 6 Wu C, Chan K K, Woo K F et al. Macromolecules, 1995, 28: 1592
- 7 Chu B, Laser Light Scattering, N Y: Academic Press, 1974
- 8 Pecora R, Dynamic Light Scattering, New York: Plenum Press, 1976
- 9 Wu C, Xia K Q, Rev. of Instrum., 1994, 65: 587
- 10 Zimm B H, J. Chem. Phys., 1948, 16(12): 1099