

聚丙烯酰胺凝胶结构非均匀性的动态光散射研究*

徐建宽¹ 何志敏² 左 集¹

(¹南开大学高分子研究所 天津 300071) (²天津大学化工研究所 天津 300072)

摘 要 利用动态光散射技术研究了聚丙烯酰胺(PAAm)凝胶结构的非均匀性,分析了 PAAm 凝胶结构非均匀性的形成原因及凝胶动态光散射的数据处理方法和分析结果的物理意义.研究表明,PAAm 凝胶中含有动态相关长度(L_c)不同的两相,其中, L_c 为 10~20 nm 的区域是聚合物稀疏相, L_c 为 85 nm 左右的区域是聚合物密集相,两相的不均匀分布形成了 PAAm 凝胶结构的非均匀性.分析表明,PAAm 凝胶存在两相主要是由于单体和交联剂的溶解度存在差异所致.随交联度增大,PAAm 凝胶结构的非均匀性显著增强.

关键词 聚丙烯酰胺凝胶,动态光散射,非均匀性

渗透法^[1,2]、电泳法^[2]、反应动力学法^[4,5]、Raman 光谱法^[6]、扩散法^[7]、激光光散射法^[8-12]等技术和 Monte Carlo 模拟^[13]都已证实聚合物凝胶结构具有明显的非均匀性,这种非均匀性对凝胶的力学和光学性质等具有重要影响.在上述凝胶结构测定方法中,动态激光散射法(DLS)具有测定时间短、对样品没有特殊要求及可得到较多的结构信息等优点,受到较多重视.

DLS 从测定散射光强时间相关函数入手,得到凝胶的动态相关长度(L_c)或球泡直径等动态结构信息^[14].基于凝胶为连续介质的假设,Tanaka 等^[15]提出了凝胶 DLS 的经典理论.最近,在综合考虑凝胶结构的特殊性后,非遍历介质法、部分异差法和同差校正法^[10]等一些新理论被用于研究凝胶的 DLS,但这些理论的机理及分析结果的物理意义较模糊,而且目前只能用于单分散物系^[16].

本文在前人的基础上,利用 DLS 研究聚丙烯酰胺(PAAm)凝胶结构的非均匀性,结合凝胶化反应机理,揭示凝胶结构非均匀性的形成原因及交联度对凝胶结构的影响,并进一步探讨聚合物凝胶 DLS 数据的处理方法和分析结果的物理意义.

1 实验

1.1 实验设备

DLS 实验在 Brookhaven Co. (USA) 的 BI-9000AT 型光子相关谱仪上进行,其具体性能及结

构参见文献[17].

1.2 凝胶制备

PAAm 凝胶利用单体丙烯酰胺(AAm)、交联剂甲叉二甲基丙烯酸酰胺(BAAm)和引发剂过硫酸铵在四甲基乙二胺的催化下制备,具体过程参见文献[17].

1.3 光散射实验

光散射实验在 90°角和 25℃进行.对每个样品,分别测定多个点的散射光强时间相关函数,由之可得 PAAm 凝胶中各点的 L_c 分布等结构数据,从而更好地分析 PAAm 凝胶结构形成非均匀性的原因.

2 数据处理

由一次 DLS 实验可得凝胶一个测定点的散射光强时间相关函数,由此可得一级相关函数 $g^1(q, \tau)$ 和凝胶集体扩散系数 D 及其分布 $B(D)$ 的关系为^[14]:

$$g^1(q, \tau) = \int B(D) \exp(-q^2 D \tau) dD \quad (1)$$

其中 q 、 τ 分别为散射矢量和延迟时间.对式(1)进行反拉氏变换即可得到 $B(D)$. D 和 L_c 符合 Stocks-Einstein 公式^[14],即:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta L_c} \quad (2)$$

式中 k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, η 为液体粘度.

交联度为 4.8% 的 PAAm 凝胶某一个测定点

的散射光强时间相关函数如图 1(a)所示.由图 1(a)可知,该光强时间相关函数明显不是单指数形式,所以 PAAm 凝胶为多分散物系,只能采用 Tanaka 法处理 PAAm 凝胶的 DLS 数据.取粒径区间为 1~300 nm,对该函数利用 Contin 进行反拉氏变换,以得到相应的 L_c 分布,分析的误差见图 1(b).可知,误差小于 1%,其它相关曲线的分析结果也基本如此,因此基于 Tanaka 法利用 Contin 分析可以很好地处理 PAAm 凝胶的 DLS 数据.

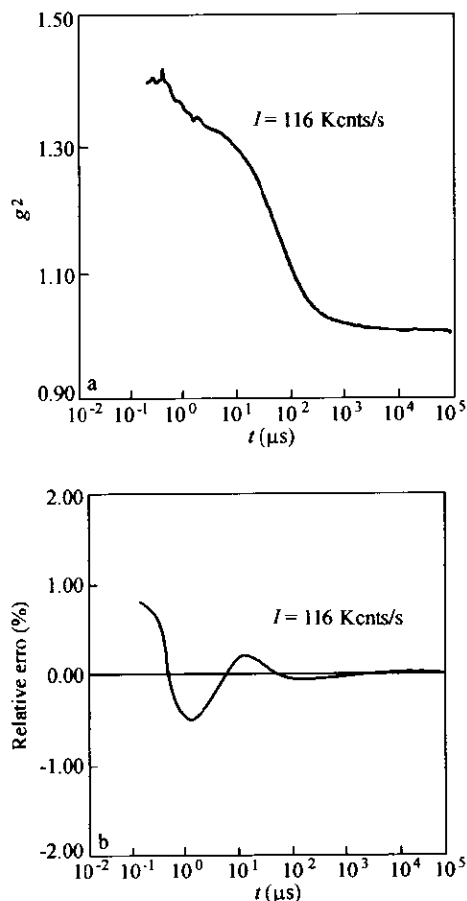


Fig. 1 Scattered intensity correlation function and its residuals by CONTIN analysis at one point

3 结果与讨论

交联度(交联剂摩尔浓度/单体摩尔浓度)分别为 2.4% 的 PAAm 凝胶从不同点得到的 DLS 数据的分析结果如图 2 所示.由图可知,PAAm 凝胶中确实存在两种区域,其中一种区域的 L_c 在 15 nm 左右(区域 A),另一种区域的 L_c 大约在 90 nm 左右(区域 B).在散射光强较低的点只存在区域 A,当测定点的散射光强大于 50 Kcnts/s 后,在存在区域 A 的同时,开始出现区域 B,即出现存在两种区域的点.该结果证明了 Geissler 关于 PAAm 凝胶中存在两种聚合物浓度不同区域的假设^[8].

测定点两种区域的含量与该点散射光强的关系见图 3 与图 4.由图可知,5 种凝胶 40 个点都很好地在一条曲线上,即散射光强和两种区域的含量存在一一对应关系.可以认为,散射光强相同的测定点,两种区域的含量相同.另外,随测定点散射光强增大,区域 A 的含量减小,区域 B 的含量增大.即随散射光强的增大,凝胶结构由区域 A 为主逐渐过渡到以区域 B 为主.当散射光强大于 180 Kcnts/s 后,测定点变为以区域 B 为主.

测定点散射光强与该点两区域 L_c 的关系分别见图 5 和图 6.由图 5 可知,区域 A 的 L_c 与散射光强也存在一一对应的关系,即在散射光强相同的点,其 L_c 也基本相同,且随测定点散射光强增大,区域 A 的 L_c 随之增大.当测定点的散射光强由 30 Kcnts/s 增加到 220 Kcnts/s 时,该点区域 A 的 L_c 由 12 nm 增加到 21 nm,这说明不同点区域 A 的 L_c 相差很大.由图 6 可知,各点的区域 B 的 L_c 基本相同,均为 85 nm 左右,即凝胶中各点的区域 B 的结构基本相同.

在分离和分析等应用领域中,凝胶的网眼尺寸是一个非常重要的结构参数.Gennes 认为凝胶

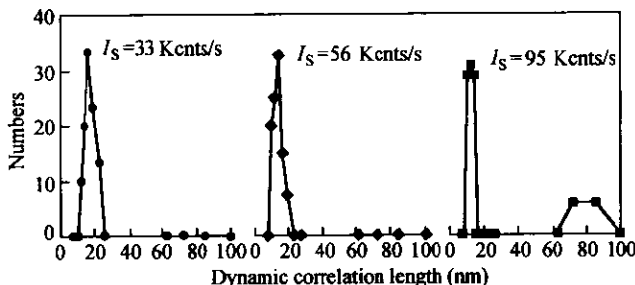


Fig. 2 Dynamic correlation length distribution of PAAm gels
 $C_R = 2.4\%$

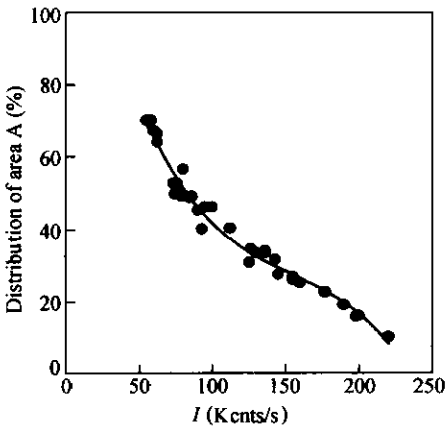


Fig. 3 Dependence of distribution of area A on scattered light intensity

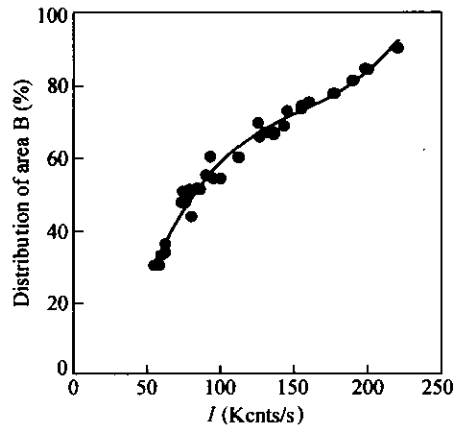


Fig. 4 Dependence of distribution of area B on scattered light intensity

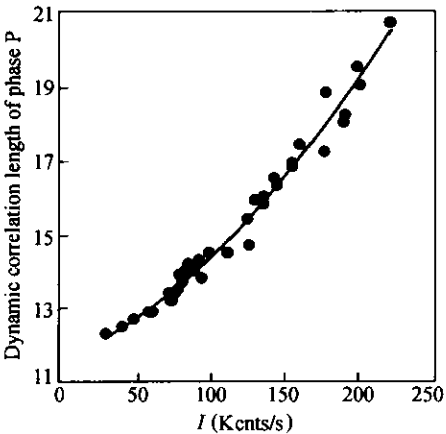


Fig. 5 Effect of mesh size on scattered light intensity

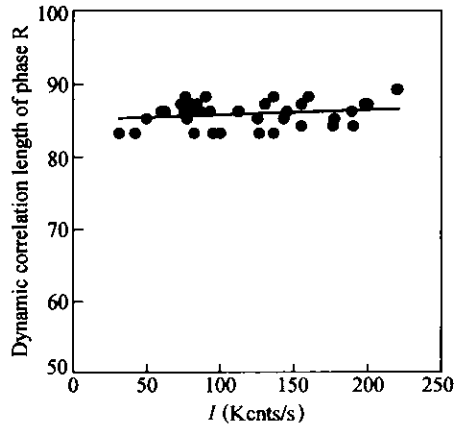


Fig. 6 Effect of macrogel size on scattered light intensity

的动态相关长度即是凝胶的网眼大小,但 Tong^[18]和 Xu^[19]的研究均表明,大于 20 nm 的蛋白分子很难进入 PAAm 凝胶,因此 PAAm 凝胶的网眼尺寸必定小于 20 nm.由此可知,只有区域 A 的 L_c 可被视为凝胶的网眼尺寸,因此区域 A 为聚合物稀疏相;区域 B 应被视为聚合物密集相,它是一种交联度高、聚合物密集的区域,因此较大蛋白分子很难进入.由于交联度很高,聚合物密集相作为一个整体进行运动,因此动态相关长度可被视为该相的大小.需要指出的是,区域 B 的 L_c 与我们测定的凝胶化反应前溶液中微凝胶的尺寸基本相同,因此,区域 B 是由凝胶化反应前溶液中微凝胶形成,这从另一方面验证了区域 B 即聚合物密集相的推断.

PAAm 凝胶结构的非均匀性是由于参与凝胶化反应的单体 AAm 和交联剂 BAAm 反应速率和

溶解度的差异及初级环化反应所致.首先,AAm 和 BAAm 的反应速率比为 0.57:3.4^[20],因此在凝胶化反应中,BAAm 首先参与反应,形成交联度较高的聚合物密集相;其次,凝胶的初级环化反应可延缓了自由基的终止,并可进一步反应形成交联密集区域^[21].另外,Gupta^[6]的实验证明,在 BAAm 溶解度较大的溶剂中,PAAm 凝胶结构的非均匀性显著降低,因此溶解度也是影响 PAAm 凝胶结构的重要因素.本文的研究表明,PAAm 凝胶结构的非均匀性是由于微凝胶球(聚合物密集相)的不均匀分布所致,而反应速率和初级环化只能使凝胶形成小范围的聚合物密集区,而不能形成微凝胶球,因此溶解度的差异是 PAAm 凝胶结构存在非均匀性的主要原因.BAAm 在水中的溶解度较低,因此在反应初期形成的交联度较高区域将分别进行聚集,形成微凝胶球.在这些微凝胶球周

边,由于和溶液相接,一些聚合物链伸展出去,与运动过来的单体或其他微凝胶球继续进行凝胶化反应.凝胶化反应完成后,微凝胶球形成聚合物密集相,它们之间的连接区域为聚合物稀疏相.

综合图 3~6,可以得出,散射光强相同的测定点不仅两相的含量相同,而且 L_c 也基本相同,因此散射光强相同的测定点具有基本相同的结构.这是因为 PAAm 凝胶由微凝胶球交联而成,如果溶液中某些区域微凝胶数量相同,凝胶化后这些区域的结构也应基本相同.由于聚合物密集相的光散射能力远大于聚合物稀疏相的光散射能力,因此散射光强主要由聚合物密集相的含量确定,即散射光强和聚合物密集相含量之间存在一一对应关系.综上可知,散射光强相同的测定点必定具有基本相同的结构.

利用凝胶的散射光强分布^[17],结合散射光强与测定点区域 A 含量及网眼尺寸的关系,可得凝胶中区域 A 含量及网眼尺寸的分布.对此分布进行统计平均,可得该区域 A 的平均含量和平均网眼尺寸等反映凝胶整体性质的参数,由此可研究交联度对凝胶结构的影响.交联度对聚合物稀疏相(Phase P)平均含量的影响见图 7.由图可知,聚合物稀疏相的含量随交联度的增大而显著减小.当交联度由 1.6 增加到 4.8 时,聚合物稀疏相的含量由 92.3% 减小到 54.5%.这是因凝胶化过程中形成的微凝胶的数量随交联剂浓度增大而增多,从而更多的单体和交联剂聚合到聚合物密集相中,因此聚合物稀疏

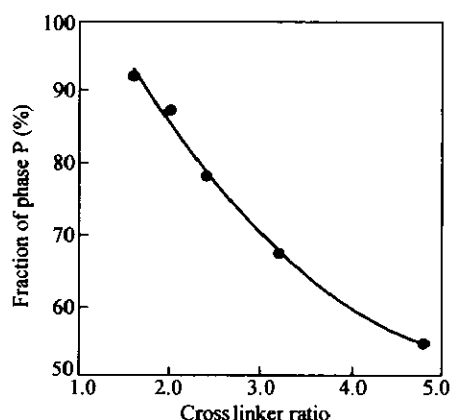


Fig. 7 Effect of crosslinker ratio on average fraction of polymer poor phase

相的含量随交联度增大而减小.

综上所述,本文利用 DLS 技术研究了 PAAm 凝胶非均匀性的形成原因和特点,讨论了凝胶 DLS 数据处理方法和分析结果的物理意义.发现 PAAm 凝胶中含有聚合物稀疏相(区域 A)和聚合物密集相(区域 B)两种具有不同相关长度的相.其中聚合物密集相是由凝胶化过程中由于单体和交联剂的溶解度存在差异产生的微凝胶形成,而聚合物稀疏相是微凝胶球之间的交联区域,它决定凝胶的网眼尺寸.测定点两相含量的差异导致了凝胶结构的非均匀性.研究了交联度对凝胶结构的影响,结果表明,随交联度增大,聚合物稀疏相的含量减小,聚合物密集相的含量增加,凝胶结构的非均匀性显著增强.

REFERENCES

- Weiss N, Vliet T V, Silberberg M. J of Polymer Sci (Polym Phys Edn), 1979, 17: 2229 ~ 2240
- Weiss N, Vliet T V, Silberberg M. J of Polymer Sci (Polym Phys Edn), 1981, 19: 1505 ~ 1512
- Hsu T P, Cohen C. Polymer, 1984, 25: 1419 ~ 1423
- Neito J L, Baselg A J. Eur Polym J, 1987, 23(7): 551 ~ 555
- Naghash H J, Okay O. J Appl Polym Sci, 1996, 60(7): 971 ~ 979
- Gupta M K, Bansil R. J Polym Sci (Polym Lett Edn), 1983, 21: 969 ~ 977
- Penke B, Kinsey S, Gibbs S J, Moerland T. J Magn Reson, 1998, 132(2): 240 ~ 254
- Geissler E, Hecht A M. J of Polymer Sci (Polym Phys Edn), 1982, 20: 225 ~ 233
- Jossten J G H, McCarthy J L. Macromolecules, 1991, 24: 6690 ~ 6699
- Fang L, Brown W. Macromolecules, 1992, 25: 6897 ~ 6903
- Moussaid A, Slot H J M, Joosten J G H. Int J Polym Ana Charact, 1995, 2(1): 43 ~ 54
- Asnaghi D, Giglio M, Bossi A, Righetti P G. Macromolecules, 1997, 30(20): 6194 ~ 6198
- Xu Jiankuan (徐建宽), He Mingxia (何明霞), He Zhimin (何志敏). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000, (1): 61 ~ 64
- Brown B. Dynamic Laser Scattering, the Method and Application. Oxford: Clarendon Press, 1993. 471 ~ 511
- Tanaka T, Hocker L O, Benedek G B. J of Chem Phys, 1973, 59(9): 5151 ~ 5159
- Sibayama M. Macromol Chem Phys, 1998, 199: 1 ~ 30

- 17 Xu Jiankuan(徐建宽), He Mingxia(何明霞), He Zhimin(何志敏). *Polymeric Materials Science & Engineering*(高分子材料科学与工程), 2000, 16(2): 125 ~ 128
- 18 Tong J, Anderson J L. *Biophys J*, 1996, 70: 1505 ~ 1513
- 19 Xu Jiankuan(徐建宽), He Mingxia(何明霞), He Zhimin(何志敏). *Chem Ind and Eng*(化学工业与工程), 1999, 16(4): 187 ~ 192
- 20 Baselga L, Llorente M A, Pierola I F. *Eur Polym J*, 1989, 25: 475 ~ 483
- 21 Tobita H, Hamielec A E. *Polymer*, 1990, 31: 1546 ~ 1553

STUDIES ON THE INHOMOGENEITY OF POLYACRYLAMIDE BY DYNAMIC LIGHT SCATTERING

XU Jiankuan¹, HE Zhimin², ZUO Ju¹

(¹ *Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

(² *Chemical Engineering Research Center, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Abstract The dynamic laser scattering (DLS) method was used to study the structure of polyacrylamide (PAAm) gel, whose crosslinker ratio ranged from 1.6% to 4.8% while the total monomer concentration kept constant at 2.66%. The data analysis method of DLS and the meaning of the analysis were studied intensively. The results of DLS experiments showed that there were two different phases with distinguishing dynamic correlation length (L_c) in PAAm gels. Analysis based on the gelation mechanism revealed that the existence of the two kinds of phases in PAAm gels was mainly due to the poor solubility of the crosslinker. The phase with L_c about 85 nm was polymer rich phase formed by the microgel spheres in the pregel solution while the other with L_c within 10 ~ 20 nm was polymer poor phase formed by the crosslinking area between those spheres. So the L_c of polymer rich phase was its size and that of polymer poor phase was the mesh size of PAAm gels. The irregular distribution of the two kinds of phases would lead to the inhomogeneity, which increased significantly with crosslinker ratio because the increase of crosslinker ratio would increase the fraction of polymer rich phase and decrease the fraction of polymer poor phase. In addition, the points with same scattered intensity had same fraction of polymer poor phase and polymer rich phase with the same L_c , which meant that the structure of the points with same scattered intensity were similar.

Key words Polyacrylamide gel, Dynamic laser light scattering, Inhomogeneity