

拉伸分子动力学方法研究高分子单链的吸附现象^{*}

王 禹 章林溪^{**}

(温州大学物理系 温州 325027)

摘 要 采用拉伸分子动力学方法研究聚乙烯单链从一个强吸附表面被拉伸的动力学过程. 当聚乙烯单链被拉伸时, 从理想弹簧测量到的平均力 $\langle f \rangle$ 与形变的曲线上出现了一个力的平台, 这与实验结果非常一致. 在研究这个平台力 $\langle f \rangle$ 与拉伸速度的关系时发现, 当速度 $v < 0.001$ nm/ps 时, $\langle f \rangle$ 不随速度的变化而变化; 当速度 $v > 0.001$ nm/ps 时, $\langle f \rangle$ 随着拉伸速度的增加而迅速上升, 这表明拉伸速度 0.001 nm/ps 是平衡态拉伸和非平衡态拉伸的临界点, 并与链长无关. 按顺序拉伸和释放这条链, 观察到有趣的力回滞现象, 并与实验结果进行了比较.

关键词 拉伸分子动力学, 聚乙烯链, 吸附现象

高分子链的吸附现象在工业和日常生活中普遍存在. 这种现象广泛被应用于例如胶体散射的絮凝化及稳定性、生物适配性和色谱层析分离技术等方面. 另外, 在生物系统中这种现象也广泛存在, 如 DNA 链或蛋白质分子被吸附在细胞膜上等. 因此, 深入研究高分子链的吸附行为, 对工业生产和医学生物学的研究有着重要意义. 然而, 在过去很长一段时间里, 由于实验条件的限制, 很难从分子层面上研究高分子链的吸附行为, 这大大阻碍了吸附高分子链理论的完善和发展. 最近, 人们采用单分子力学谱 (single-molecular force spectroscopy, SMFS) 在实验上测量了吸附在固体界面上的高分子链的力学特性^[1~6], 还研究了高分子链在固液界面上的吸附行为, 并获得了许多重要的信息, 如吸附形态和能量, 这些工作为研究高分子链的吸附现象提供了重要的微观实验基础^[3~6]. 另一方面, 拉伸分子动力学 (steered molecular dynamics)^[7~9] 是最近几年发展起来的一项新的模拟方法, 这种新方法以传统的分子动力学方法为基础, 并模仿原子力显微镜法 (atomic force microscopy, AFM) 或 SMFS, 用一个虚拟的外力来操纵一个生物大分子或高分子链, 其结果可以直接对比实验, 还可以完成目前实验条件下无法完成的理想实验. 本文采用拉伸分子动力学方法来研究吸附高分子链的构象与力学性质, 同时将 Monte Carlo 方法^[10~17] 中的统计平均思想引入拉

伸分子动力学. 因此一方面从模拟结果上能够解释一些实验结果, 另一方面还能提供一些在现有实验条件下无法获取的重要信息.

1 模型和算法

本文在研究聚乙烯单链的吸附现象时, 采用了单位原子聚乙烯模型 (the united atom model of polyethylene)^[18]. 在这个模型中, 把每一个 (CH₃) 或 (CH₂) 都看作一个原子, 这样在计算中可以减少大量的自由度, 提高了计算能力. 并已经证明这个模型是非常正确的^[19].

在这个模型中, 总的势能由 5 部分组成, 即键伸缩振动势 E_{stretch} 、键弯曲振动势 E_{bend} 、二面角扭曲势 E_{torsion} 、非成键相互作用势 E_{vdw} 和吸附作用势 E_{surface} , 分别为

$$E_{\text{stretch}} = \sum_{i=2}^n \frac{1}{2} k_s (r_i - r_0)^2 \quad (1)$$

这里 $k_s = 2.66 \times 10^5$ kJ/(mol·nm²) 和 $r_0 = 1.53$ nm 都是常数, r_i 表示相邻两个原子 $i-1$ 和 i 之间的距离.

$$E_{\text{bend}} = \sum_{i=3}^n \frac{1}{2} k_\theta (\cos\theta_i - \cos\theta_0)^2 \quad (2)$$

这里 $k_\theta = 504$ kJ/mol 和 $\theta_0 = 1.920$ 都是常数, θ_i 表示相邻两个键 $i-1$ 和 i 之间的键角大小.

$$E_{\text{torsion}} = \sum_{i=4}^n \frac{1}{2} \left[k_\phi (1 - \cos\phi_i) + \right.$$

^{*} 2007-05-21 收稿, 2007-07-08 修稿. 国家自然科学基金 (基金号 20574052, 20774066), 教育部新世纪优秀人才 (项目号 NCET-05-0538) 和浙江省青年人才 (项目号 R404047) 资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: lxzhang@hzcnc.com

$$k_{\phi}^2 (1 - \cos 2\phi_i) + k_{\phi}^3 (1 - \cos 3\phi_i) \quad (3)$$

这里 $k_{\phi}^1 = 6.72$ kJ/mol、 $k_{\phi}^2 = -3.64$ kJ/mol、和 $k_{\phi}^3 = 13.6$ kJ/mol 都是常数, ϕ_i 表示每一个扭角的大小.

$$E_{\text{vdw}} = \epsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (4)$$

这里 $r_m = 0.45$ nm, $\epsilon_{(\text{CH}_2-\text{CH}_2)} = 0.392$ kJ/mol, $\epsilon_{(\text{CH}_3-\text{CH}_2)} = 0.951$ kJ/mol, 和 $\epsilon_{(\text{CH}_2-\text{CH}_3)} = 0.611$ kJ/mol 都是优化常数, r 表示两个非成键原子之间的距离.

另外, 吸附势可表示为^[20]:

$$E_{\text{surface}} = \sum_{i=1}^n w \left[\left(\frac{z_w}{z_i} \right)^9 - \left(\frac{z_w}{z_i} \right)^3 \right] \quad (5)$$

这里 $z_w = 0.45$ nm 是常数, z_i 表示任意一个原子 i 与吸附表面之间的垂直距离. 为了使聚乙烯链能够稳定的被吸附在表面, 选择了一个强吸附能参数 $w = 25.2$ kJ/mol.

图 1 显示了吸附高分子单链从吸附表面以恒定速度垂直被拉起的过程. 一根理想的弹簧被粘在链的一端, 弹簧是模仿 AFM 或 SMFS 中的测力悬臂所设计的. 根据 Hook 定律, 弹簧所测量到的力满足 $f = k_0 (Z_a - Z)$, 这里, Z_a 表示弹簧被拉力 f 作用的那端离吸附表面的垂直距离, Z 表示链被弹簧拉起的那端离吸附表面的垂直距离. 在这项工作中, 我们选择弹簧弹性系数 $k_0 = 1000$ pN/nm. 在整个拉伸分子动力学模拟过程中, 链上每个原子加速度通过牛顿方程求解, 每一时间步的速度和位置被 Beeman 算法^[21] 更新. 这项工作中, 时间步长取 1 fs. 另外, 系统的温度通过 Berendsen 算法^[22] 保持恒温, 这里温度固定在 280 K.

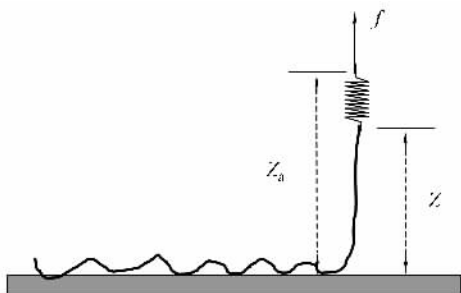


图 1 A schematic illustration of the SMD of an adsorbed chain pulled away from a surface with a constant pulling velocity of v

模拟开始时, 一条聚乙烯单链根据旋转异构模型随机生成^[23], 并放置在吸附表面附近上. 接

着对它运行 10^7 fs, 使它达到热平衡. 然后理想弹簧开始以恒定的速度垂直拉这条链的一端, 在拉伸的过程中, 各种参数被同时记录下来. 同时上面的过程重复运行了 5000 次, 但每一次, 聚乙烯链的初始构象都不同. 因此, 最后获得的是更有价值的统计平均结果.

2 结果和讨论

2.1 吸附聚乙烯单链在拉伸过程中的构象性质

以一个恒定的速度垂直拉伸一条吸附聚乙烯单链, 研究其构象性质变化情况. 由于计算机能力的限制, 以前的拉伸分子动力学中所采用的拉伸速度要比实验中所采用的速度大 7~9 数量级. 在这里, 我们采用的拉伸速度要比以前的拉伸分子动力学中所采用的拉伸速度低 2~3 个数量级, 这样更符合实验.

图 2 表示以速度 $v = 0.01$ nm/ps 拉伸一条链长为 100 的聚乙烯单链时, 链被拉的一端与表面之间的距离 Z 和被弹簧所测量到的平均力 $\langle f \rangle$ 之间的关系. 随着 Z 的增加, $\langle f \rangle$ 曲线突然上升, 然后经历一个力平台, 这个平台的高度约 87 pN, 这个力就表示了高分子单链和吸附表面之间的吸引力. 当 Z 超过 $Z_d = 9.1$ nm 以后, $\langle f \rangle$ 迅速下降到零, 这表明链已经离开吸附表面了. Z_d 就表示高分子单链从表面被剥离那一刻的临界点. 这个结果与实验结果非常符合^[3,4], 即当拉伸一条单链的一端时, 观察到这个有趣的力平台, 当链离开表面时, 力就降为零.

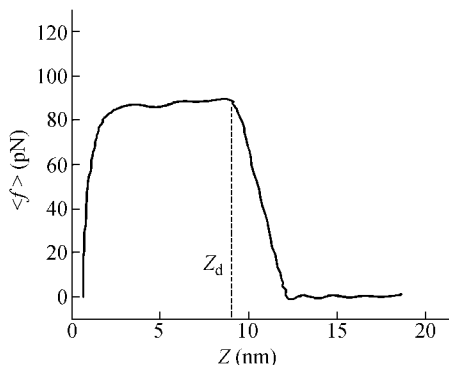


图 2 The average force probed by the spring $\langle f \rangle$ as a function of Z for the 100-bond PE chains with the pulling velocity of $v = 0.01$ nm/ps

图 3 反映了以相同的速度 $v = 0.01$ nm/ps 垂直拉伸不同的链长, 剥离点的位置 Z_d 和链长 N 之间的关系. 很显然, Z_d 和 N 满足一种线性关

系,即

$$Z_d = kN$$

(6)

直线的斜率为 $k = 0.094$.

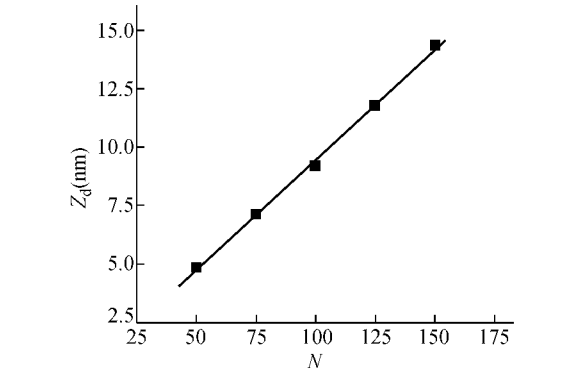


图 3 The detachment point Z_d as a function of chain length N for PE chains with the pulling velocity of $v = 0.01$ nm/ps

在实验中,人们采用的拉伸速度范围为 460 ~ 4600 nm/s (或 $4.6 \times 10^{-9} \sim 4.6 \times 10^{-10}$ nm/ps)^[1].发现在这个速度范围里,所测量到的链与表面之间的吸附力不随拉伸速度的变化而变化.因此人们认为,在这种低速拉伸下,整个拉伸过程近似于平衡态拉伸,因此所测量到的吸附力并不随拉伸速度的变化而变化.为了进一步研究力和速度的关系,我们所选用的速度范围是 0.0005 ~ 0.2 nm/ps,要比实验中所采用的速度大 5 ~ 9 个数量级.另外,还研究了不同链长下速度和力的关系.图 4 中的数据点为计算结果,由于速度的数量级跨度大,图中的速度刻度已经被对数化了.发现吸附力和链长无关,它随着拉伸速度的增加而增加.为了更深入地分析,对数据点进行了拟合,得:

$$\langle f \rangle = a^{lg_{10} v + b} + c$$

(7)

这里 $a = 4.8, b = 1.3, c = 79.0$.图中曲线是拟合公式(7)的结果,这里发现当速度 $v < 0.001$ nm/ps 时,力并不随速度的变化而变化,当速度趋向于零时,力趋向于一个定值 79 pN.当速度 $v > 0.001$ nm/ps,平衡态被打破,力随着速度的增加而迅速增加.因此,拉伸速度 $v = 0.001$ nm/ps 是平衡态拉伸和非平衡态拉伸的临界点.人们在实验中所采用的拉伸速度比 0.001 nm/ps 小 6 个数量级^[3,4],是一种平衡态的拉伸过程,因此在实验上没有观察到力随速度的变化情况.

2.2 吸附聚乙烯单链的回滞现象

这里先将一条链长为 100 的聚乙烯链以速度 $v = 0.01$ nm/ps 垂直向上拉伸.当拉到 $Z = 7.5$ nm 左右时,停止拉伸,这时候链还没有全部脱离表

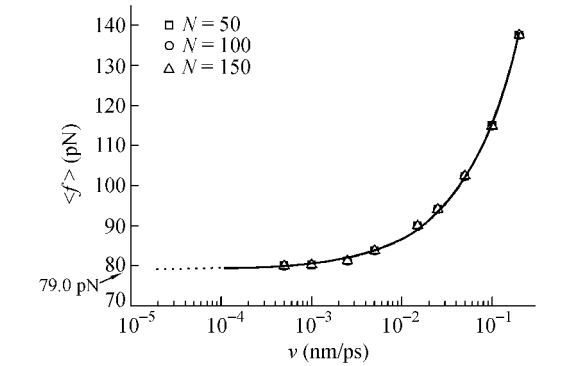


图 4 The average force probed by the spring $\langle f \rangle$ as a function of the pulling velocity (logarithmic scale) for three different chain lengths of $N = 50, 100$, and 150 .

The points are our simulation results, and the solid and the dotted lines respectively represent the fitting by the Eq. (7) and the extrapolating from it.

面.然后以相同的速度向下释放,释放是拉伸的逆过程.图 5 反映的是拉伸和释放这一循环过程中被弹簧测到的平均拉力 $\langle f \rangle$ 和距离 Z 之间的关系.顺箭头的方向,发现在曲线中出现了回滞现象,拉伸和释放这两个相逆过程并不重合于一条曲线.类似的现象在 Kellermayer 等^[24]的实验中也观察到,先将一个自由的生物分子链的一端固定,然后用光镊拉伸和释放它的另一端,目的是为了测量这个生物分子的内部作用力情况.他们在拉伸和释放的过程中,也观察到了力曲线的回滞现象.他们把这种现象归咎于拉伸和释放的速度,当速度超过了平衡态的范围时,回滞就会出现.

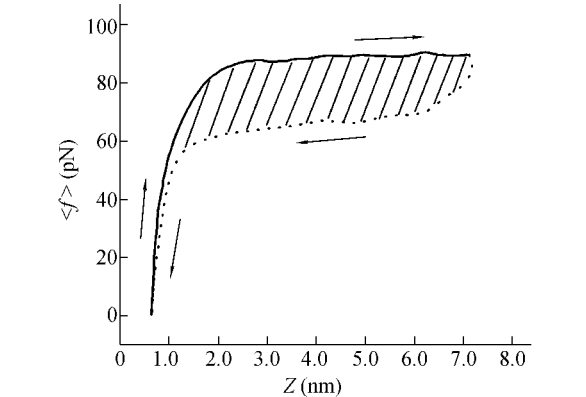


图 5 Average force probed by the spring $\langle f \rangle$ as a function of Z for 100-bond PE chains with the stretching and releasing velocity of $v = 0.01$ nm/ps

Here the solid and the dotted lines represent the stretching process and the releasing process, respectively

为了更深入地研究这种有趣的回滞现象.在

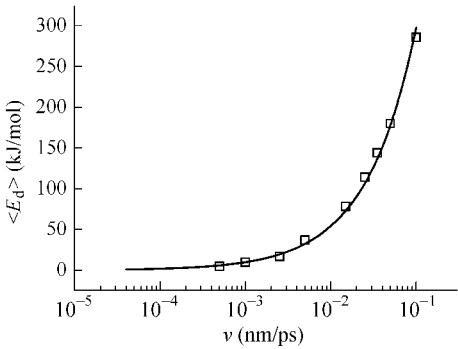


图 6 Average dissipative energy $\langle E_d \rangle$ as a function of the stretching and releasing velocity (logarithmic scale) for 100-bond PE chains
The data points are our simulation results, and the solid line represents the fitting result by the Eq. (8)

图 5 中,回滞曲线的闭合面积大小就表示在这个过程中所耗散能量的多少.在图 6 中则表示在拉伸和释放过程中的平均耗散能量 $\langle E_d \rangle$ 与速度的关系,图中的速度刻度也被对数化,计算结果可以拟合为:

$$\langle E_d \rangle = a^{lg_{10} v + b} \tag{8}$$

这里 $a = 5.5$, $b = 2.34$.图中曲线是拟合公式(8)的结果.发现当速度 $v < 0.001$ nm/ps 时,耗散能量接近于零,说明这时候拉伸和释放的曲线是重合的,是一个平衡态的拉伸和释放过程.当 $v > 0.001$ nm/ps 时,平衡被打破,耗散能量随着速度的增加而迅速增加,而且要比图 4 中力随着速度增加的变化更快,这些结果能够加深对高分子链吸附现象的了解.

REFERENCES

1 Rief M,Oesterhelt F,Heymann B,Gaub H E. Science,1997,275 :1295 ~ 1298
2 Rief M,Gautel M,Oesterhelt F,Fernandez J M,Gaub H E. Science,1997,276 :1109 ~ 1111
3 Cui S X,Liu C J,Zhang X. Nano Lett,2003,3 :245 ~ 248
4 Cui S X,Liu C J,Zhang W K,Zhang X,Wu C. Macromolecules,2003,36 :3779 ~ 3782
5 Zhang W K,Zhang X. Prog Polym Sci,2003,28 :1271 ~ 1295
6 Cui S X,Liu C J,Wang Z Q,Zhang X. Macromolecules,2004,37 :946 ~ 953
7 Grubmüller H,Heymann B,Tavan P. Science,1996,271 :997 ~ 999
8 Marszalek P E,Lu H,Li H,Carrion-Vazquez M,Oberhauser A F,Schulten K,Fernandez J M. Nature,1999,402 :100 ~ 103
9 Gullingsrud J,Schulten K. Biophys J,2003,85 :2087 ~ 2099
10 Liao Qi(廖琦),Wu Dacheng(吴大诚). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2000,(4) :420 ~ 425
11 Li Xiaoyi(李晓毅),Tang Bing(唐兵),Wu Dacheng(吴大诚),Zhao Delu(赵得禄). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2001,(3) :378 ~ 382
12 Li Ting(李霆),Yang Xiaozhen(杨小震). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1999,(5) :581 ~ 587
13 Luo Zhenghong(罗正鸿),Li Jun(李军),Zhan Xiaoli(詹晓力),Chen Fengqiu(陈丰秋),Yang Yongrong(阳永荣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(6) :799 ~ 804
14 Sun Tingting(孙婷婷),Zhang Linxi(章林溪),Xia Agen(夏阿根). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(2) :361 ~ 363
15 Yi W Q,Zhang L X. Chinese J Polym Sci,2005,23 :319 ~ 325
16 Sun T T,Zhang L X,Su J Y. J Chem Phys,2006,125 :34702-1 ~ 8
17 Wang Y,Zhang L X. J Polym Sci Part B :Polym Phys,2007,45 :2322 ~ 2332
18 Chang J,Han J,Yang L,Jaffe R L,Yoon D Y. J Chem Phys,2001,115 :2831 ~ 2840
19 Hur K,Winkler R G,Yoon D Y. Macromolecules,2006,39 :3975 ~ 3977
20 Celestini F,Fritch T,Oyharcabal X. Phys Rev E,2004,70 :12801-1 ~ 4
21 Beeman D. J Comp Phys,1976,20 :130 ~ 139
22 Berendsen H J C,Postma J P M,Gunsteren V,Dinola A,Haak J R. J Chem Phys,1984,81 :3684 ~ 3690
23 Fukuda M. J Chem Phys,1998,109 :6476 ~ 6485
24 Kellermayer M S Z,Smith S B,Granzier H L,Bustamante C. Science,1997,276 :1112 ~ 1116

A STEERED MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF ADSORBED POLYMER CHAINS

WANG Yu, ZHANG Linxi

(Department of Physics, Wenzhou University, Wenzhou 325027)

Abstract The dynamics of the detachment of single polyethylene (PE) chains from a strong adsorption surface is investigated by the steered molecular dynamics method (SMD). Our simulations use the united-atom (UA) model of PE chains, which regards each CH₂ and CH₃ group as a monomer. Due to the significant reduction of the number of the degrees of freedom, the UA model allows one to explore longer chains or a larger number of systems within the limited computational time. In the previous investigations with SMD, the simulation is performed only once, and the statistical properties can not be discussed. In this work, the statistical behavior of single PE chains pulled from the strong adsorption surface is investigated with the SMD and MC method. There exists a long force plateau for the curve of average force probed by spring $\langle f \rangle$, which agrees well with the experimental results. The relationship between the average force $\langle f \rangle$ and the pulling velocity v shows two distinctive regions: a weak dependence region as $v < 0.001$ nm/ps, and a strong dependence region as $v > 0.001$ nm/ps. Remarkably, the PE chain manifests force hysteresis under sequential stretching and releasing. The area of the hysteresis also increases with the velocity v . Force-extension curves display hysteresis because the velocity at which the polymer chain is stretched and released exceeds the velocity of unfolding and folding of the polymer at equilibrium at that extension. If the stretching-releasing had been done at a very low velocity used in the experiment, the stretching or releasing curves will converge toward a single intermediate curve representing the equilibrium process. Some results in our simulation agree well with the available experimental results, while the others may provide some insights into the related processes and further experimental investigations.

Keywords Steered molecular dynamics, Polyethylene chains, Adsorption

纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物复合乳液的制备 与性能及聚合动力学研究*

姚 丽 杨婷婷 程时远**

(湖北大学材料科学与工程学院 武汉 430062)

摘 要 采用原位聚合法制备纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物复合乳液,研究了其聚合反应动力学,并通过红外光谱(IR)、透射电子显微镜(TEM)、热失重(TGA)等方法表征所得产物的结构及形态、乳胶膜的耐热性能和表面性能. 研究结果显示,聚合反应的表现活化能为 83.15 kJ/mol,纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物复合粒子呈现出明显的核壳结构,纳米 SiO_2 粒子的引入不仅改善了聚合物的耐热性能,也在一定程度上提高了乳胶膜的抗水性. 对膜表面自由能的组成分析表明,与一般含氟乳胶膜的表面自由能的情况相反,该乳胶膜的表面能是由较大的极性部分和较小的色散部分组成.

关键词 含氟丙烯酸酯共聚物, SiO_2 , 原位聚合, 动力学

有机无机杂化纳米复合材料作为一种新材料已引起了人们的广泛关注,并越来越多地用于涂料、塑料、橡胶等的改性研究,用以提高材料的性能^[1, 2]. 含有全氟烷基侧链的丙烯酸酯类聚合物,由于氟原子核对电子及成键电子云的束缚作用较强,C—F键的可极化度低,聚合物分子间作用力较小,在保持丙烯酸酯类聚合物原有的特性(良好的成膜性、柔韧性、黏接性)的基础上,还具有特异的表面性能(拒水、拒油、抗沾污)和优异的光学、电学性能(低折射率、低介电常数和高绝缘性)^[3, 4]. 纳米 SiO_2 粒子成本低,来源广,将其作为一种功能性组分引入聚合物体系中,可提高涂层的耐洗刷性、耐候性、耐沾污性等,并赋予其抗菌、自洁等特殊功能^[5, 6]. 除了可使产物兼具两者的特性,还有可能利用两者的协同效应获得更优异的综合性能.

目前,有机无机杂化含氟聚合物的制备主要有以下几种方法. (1) Sol-Gel 法^[7~9],主要原料为含有多官能团的前驱物,如全氟烷基三烷氧基硅烷. 这种方法存在一个显著的问题,制备过程中需使用大量有机溶剂,对环境造成不利影响. (2) 以有机硅单体和有机氟单体为主要原料的聚合反应^[10~12],具体的实施方法可为溶液聚合、乳液聚合等,但两种特殊单体的昂贵售价极大的限制了其广泛的应用. (3) 将纳米 SiO_2 粒子引入含氟乳

液聚合反应. 由于乳液聚合是以水为介质,本身具有环境友好性,纳米 SiO_2 粒子的制备成本低,而价格相对较贵的含氟单体的用量少,表现为一种具有发展前景的制备方法. 目前这方面的研究大多为共混型包覆,两相间主要是较弱的氢键作用^[13~15]. 为了增强纳米 SiO_2 粒子与含氟丙烯酸酯之间的相互作用,将两相之间由氢键相互作用转变为共价键连接,可采用原子转移自由基聚合(ATRP),使聚合反应在纳米 SiO_2 粒子表面可控地进行,而这种聚合方法的实施比较复杂,相对成本较高;若能采用常规乳液聚合的方法使得纳米 SiO_2 粒子与含氟丙烯酸酯之间形成化学键连接,既可以降低成本,也有利于实际操作. 目前这方面的研究尚鲜见报道.

本文首先以 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)对纳米 SiO_2 粒子进行表面化学改性,然后在改性纳米 SiO_2 粒子存在的条件下,以含氟单体(FA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(*n*-BA)为原料,采用原位聚合法制备了纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物复合乳液. 通过红外光谱(IR)、透射电子显微镜(TEM)、热失重分析(TGA)等方法对所得产物进行了表征,研究了聚合反应动力学的各种影响因素,得出了聚合速率方程和表现活化能,并探讨了乳胶膜的吸水性及表面性能.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

正硅酸乙酯(TEOS,天津市化学试剂一厂),化学纯 无水乙醇(上海振兴化工一厂)、氨水(25% ~ 28%,武汉联碱厂)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS,Aldrich Co. Ltd),均为分析纯。

含氟单体 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_2 - \text{C}_8\text{F}_{17}$ (FA),自制 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(n -BA),天津博迪化工有限公司,分析纯,用质量分数为 5% 的 NaOH 水溶液洗涤至水层(下层)由红色变为无色,再用蒸馏水洗涤至 pH = 7,存放于棕色瓶中备用。

引发剂过硫酸铵(APS),洛阳化工厂,重结晶纯化 乳化剂为十二烷基苯磺酸钠(SDBS,上海英鹏添加剂化工有限公司试剂分公司)和脂肪醇聚氧乙烯基醚(OS-15,工业品)复配 去离子水。

Perkin-Elmer Spectrum one 型傅立叶红外光谱仪(美国);TEX-100SX 型透射电子显微镜(日本);DETLASERIES TGA7 型热重分析仪(美国);Krüss K12 型动态表面能分析仪(德国)。

1.2 纳米 SiO_2 粒子的制备及表面改性

采用 Stöber 方法^[16],在装有电动搅拌器、冷凝管及温度计的 500 mL 四颈瓶中,加入 240 mL 无水乙醇和 7.5 mL 氨水,混合均匀后升温至 40℃,以 3 mL/min 的恒定速率滴加 15 mL TEOS 和 60 mL 无水乙醇的混合液,反应 24 h,得到纳米 SiO_2

$$\text{转化率} = \frac{\text{烘干后的质量} - \text{称量瓶的质量}}{\text{乳液质量}} \times \frac{\text{投料总质量} - \text{投料中不挥发物质量}}{\text{投入单体总量}} \times 100\%$$

1.5 聚合速率(R_p)计算

参照文献,由线性回归法求得 $C-t$ (转化率-时间)曲线恒速阶段的斜率(dC/dt),计算聚合速率 $R_p (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) = [\text{M}_0] \cdot dC/dt$. 式中 $[\text{M}_0] (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \text{单体物质的量}/\text{配方中水的体积}$.

1.6 纳米 SiO_2 粒子和复合乳胶粒的粒径与形态

将纳米 SiO_2 粒子的水分散液适当稀释后,沾于铜网上自然干燥,用透射电子显微镜观察纳米 SiO_2 粒子的形态.类似地,将乳液样品稀释均匀,用磷钨酸(pH = 6.4)染色,沾于铜网上自然干燥后观察乳胶粒形态。

1.7 热失重分析

准确称取 10 ~ 15 mg 乳胶膜,在 DETLASERIES TGA7 型热失重仪上进行热失重分析,升温速

度为 20 K/min,升温范围为室温至 800℃,流动介质为氮气。

粒子的乙醇分散液。
在纳米 SiO_2 粒子的乙醇分散液中加入 22.5 μL MPS,室温下反应过夜,升温至 80℃反应 1.5 h,得到 MPS 改性的纳米 SiO_2 粒子的乙醇分散液,用去离子水渗析至 pH = 7. 其改性密度可通过下式计算:

$$\text{SiO}_2 \text{ 表面改性密度} (\text{mol}/\text{m}^2) = \frac{\frac{\rho(\text{MPS}) \times V(\text{MPS})}{M(\text{MPS})}}{\frac{\rho(\text{TEOS}) \times V(\text{TEOS})}{M(\text{TEOS})} \times M(\text{SiO}_2)} \times \frac{M(\text{SiO}_2)}{\rho(\text{SiO}_2) \times V(\text{SiO}_2)} \times S(\text{SiO}_2) \quad (1)$$

其中, ρ 为密度, V 为体积, M 为物质的摩尔质量, S 为表面积, N_A 为阿伏加德罗常数。

1.3 纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物复合乳液的制备

在装有电动搅拌器、冷凝管、 N_2 导入管及温度计的 250 mL 四颈瓶中,加入适量 MPS 改性的纳米 SiO_2 粒子的水分散液、SDBS、OS-15、MMA、 n -BA、FA 和去离子水,通入 N_2 保护,40℃预乳化 30 min,加入 APS,升温至 75℃引发,保温反应 2 h 以上.待反应完全后,停止加热,继续搅拌直至乳液冷却至室温,用氨水调 pH = 7,倒出存放。

1.4 转化率的测定

称取约 1.5 g 的乳液,加入质量分数为 2.0% 的对苯二酚水溶液作为单体阻聚剂,在 120℃下烘干过夜.每次平行测样 2 次。

度为 20 K/min,升温范围为室温至 800℃,流动介质为氮气。

1.8 接触角测试

将乳液成膜后剪成长方形置于夹套中,先以正己烷为溶剂测出其润湿周长,再分别以水和二碘甲烷为溶剂测量其对水相和油相的接触角.综合 H_2O 、 CH_2I_2 在膜表面的接触角数据,根据 Owens 和 Wendt 半经验方程^[17] 计算乳胶膜的表面自由能,即:

$$\gamma_{\text{solid}} = \gamma_{\text{solid}}^{\text{d}} + \gamma_{\text{solid}}^{\text{p}}$$

$$\gamma_{\text{liquid}} (\cos \theta + 1) = 2(\gamma_{\text{solid}}^{\text{d}} \gamma_{\text{liquid}}^{\text{d}})^{1/2} + 2(\gamma_{\text{solid}}^{\text{p}} \gamma_{\text{liquid}}^{\text{p}})^{1/2}$$

式中 θ 为接触角, γ^{d} 、 γ^{p} 分别为表面张力的色散部分和极性部分.选用 H_2O 和 CH_2I_2 做润湿试剂,