

凝胶化反应全过程的激光光散射跟踪研究*

左 渠 牛爱珍 安英丽 何炳林

冉少峰 梁德海

(南开大学吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 天津 300071) (南开大学化学系 天津 300071)

摘 要 在苯乙烯(St)-二乙烯苯(DVB)自由基共聚的凝胶化反应过程中定时取样,得到凝胶化点前后及至终点的一系列样品,然后用激光光散射技术,包括研究散射光强及其角度依赖性的静态光散射(SLS)和研究散射光频移的动态光散射(DLS),表征了这系列样品的重均分子量 M_w 、均方旋转半径 R_g 、第二维利系数 A_2 及流体力学半径 R_h 等静、动态参量及这些参量的变化规律,定量地描述了凝胶化反应全过程。

关键词 凝胶化反应, St-DVB, 静态光散射, 动态光散射

近年来高分子网络的基础理论和应用研究成为一个令人瞩目的领域,合成中控制高分子网络结构,将会给高分子产品的应用带来广阔的前景.高分子网络结构一般通过凝胶化反应制备,该反应十分复杂,伴随着一个溶胶-凝胶转变,大分子网络的尺寸及性能都发生突变.目前,国内外对自由基共聚凝胶化反应的研究大多偏重于建立理论模型,进行复杂的反应机理推导和计算机模拟.而本文不同的是基于实验,再利用光散射技术,对自由基共聚凝胶化反应全过程进行定量描述.所谓“全过程”,是指自引发、增长、凝胶化点及至凝胶化点后的整个过程,即为从反应开始至结束的全过程.因此就全面、定量地揭示了这类复杂反应的规律,为指导合成提供了科学依据.

1 实验部分

1.1 样品制备

将经过处理的 St、DVB 和引发剂(BPO)按 94:6:0.02 质量分数混合均匀,搅拌使完全溶解后分别装入约 20 支预先洗净烘干的 100mL 安瓶中.于液氮中冷冻 30s,通氮气融化 30s,如此反复三次,充分赶走氧气后迅速封管.将所有安瓶同时放入 $(60 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中反应.在不同的反应时间取样,用液氮骤冷终止反应.

凝胶化点前的样品(溶胶),用过量甲醇沉淀、洗涤, 50°C 以下真空干燥 24h 以上,至恒重后备用.凝胶化点后的样品用沙氏提取器及甲苯抽提 12h,阻聚剂为氯化铜和对苯二酚.抽提过的固体样品用大量甲醇沉淀、洗涤;萃取液经减压蒸馏,浓缩后再用大量甲醇沉淀、洗涤;二者也都经 50°C 下真空干燥 24h 以上,至恒重后备用.前者为凝胶样品(本文不用),后者是凝胶化点后的溶胶样品.

* 1998-01-04 收稿,1998-04-02 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59273117);吸附分离功能高分子材料国家重点实验室资助课题

1.2 粘度法测定凝胶化点

将约 10mL 的反应液加入自制粗毛细管乌式粘度计中,在恒温水浴(60 ± 0.2)℃内,于氮气保护下跟踪反应液粘度变化,由此得到凝胶化点时间 T_g ,即 $t_r = \infty$ 的时间.这里 $t_r = t/t_0$, t_0 、 t 分别是反应前及反应中的流出时间.

1.3 激光光散射实验

采用光子相关光谱仪(PCS,美国 Brookhaven 公司),BI-9000AT 相关器;BI200SM 光度计;Innova304 氩离子激光器(美国 Coherent 公司),带功率跟踪, $\lambda = 514.5\text{nm}$,单线功率 1W.将系列溶胶样品配成不同浓度的甲苯稀溶液,高速离心除尘后在 PCS 上,于 25.0 ± 0.1 ℃,分别进行 SLS 和 DLS 测量.

2 结果与讨论

2.1 静态光散射行为

在散射中没有频率的位移,仅测定散射光强及角度依赖性的光散射,称静态光散射,大粒子二元溶液光散射的基本公式为^[1,2]:

$$\frac{KC}{R_{90}} \cong \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2 \right) + 2A_2 C \quad (1)$$

式中 R_w 、 $K [= 4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / (N_A \lambda_0^4)]$ 、 $q [= (4\pi n / \lambda_0) \sin(\theta/2)]$ 、 N_A 、 dn/dc 、 c 、 n 、 λ_0 、 A_2 和 θ 分别为散射光强(瑞利比)、光学常数、散射矢量、Avogadro 常数、折光指数增量、溶液浓度、溶剂折光指数、真空中入射光波长、第二维利系数和散射角.这里 $dn/dc = 0.112$,近似借用聚苯乙烯的值.

上式经 Zimm 作图,即先外推至 $C = 0$ 后以 KC/R_w 对 $\sin^2(\theta/2)$ 作图,截距给出 $1/M_w$,斜率量度了 R_g ;再先外推至 $\theta = 0$ 后以 KC/R_w 对 C 作图,斜率为 $2A_2$.由测定上述系列样品的 M_w 、 R_g 及 A_2 等参数,就定量跟踪了凝胶化全过程静态行为变化规律.

图 1 是系列样品的 M_w 随反应时间的变化图.规律是在凝胶化点前, M_w 单调递增,趋近于凝胶化点($T_g = 18.15\text{h}$)时发散,在 T_g 点达最大值;凝胶化点后,溶胶分子量随反应进行而逐渐减小.对于凝胶化点前的行为比较好理解,而对于凝胶化点后 M_w 逐渐减小的现象,可解释为由于随反应进行,凝胶网络不断发展,网上悬挂双键浓度不断增加,因而溶胶被交联上网的几率逐渐增大,以致在交联网络中新引发增长的链(溶胶)尚未及长的很大便会过早地交联上网,而且随反应进行这种趋势越加发展,以致出现高分子量溶胶的几率逐渐减小,所以随反应进行溶胶分子量将逐渐减小.另一方面,高分子量聚合物本身所含悬挂双键的数目也较多,交联上网的几率就相应的大,故溶胶总是先失去分子量较大的部分.综上所述,在 T_g 后虽有涨落,但溶胶分子量逐渐减小的总趋势是合理的.

图 2 是相应样品的 R_g 和反应时间的关系, R_g 和 M_w 的变化趋势基本一致.因 R_g 是 Z 均值,因此理论上这种趋势是必然的,实验恰好证明了这一点.

另外,随反应进行 A_2 也有规律地变化(图 3),先是随 M_w 和 R_g 的增加而逐渐减小,在凝胶化点后 A_2 是较小的负值,然后又略有回升.显然 T_g 前,随着大分子由线性、支化、高度支化以至形成网络结构的变化过程中,与溶剂的相互作用力越来越差,所以 A_2 应呈下降趋势. T_g 和 A_2 为较小的负值,估计是因未经分级的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^[3],以致使大分子间的相互作用力大于它与溶剂间的作用力.随反应进一步进行,又因溶胶的分子量逐渐下降,故 A_2 又略有回升.

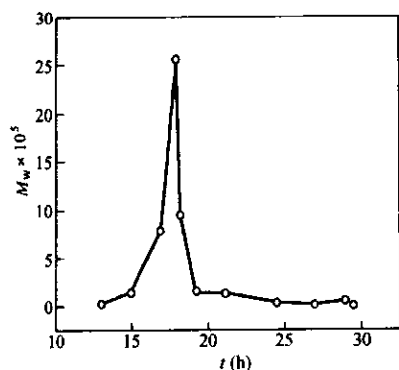


Fig. 1 Evolution of M_w of samples during the gelation

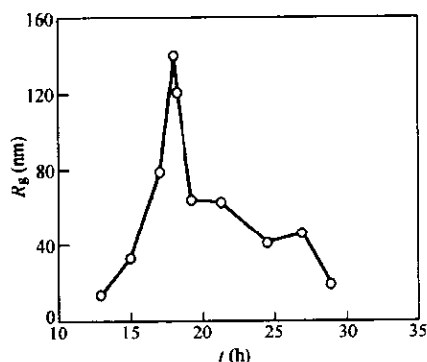


Fig. 2 Evolution of R_g of samples during the gelation

2.2 动态光散射行为

由于分子的热运动,使得本应与入射光的频率相同的散射光的频率发生位移,测定这种频移及其角度依赖性的光散射,称动态光散射.这频移的方向及大小与散射质点运动的方向和速度有关,因此散射光的频移,包含了丰富的分子动态行为信息^[2].

在动态光散射自拍模式中, $G^{(2)}(t, q)$ 是精确测定的光强-光强时间相关函数,在高斯光场下,它与归一化散射电场-电场时间相关函数 $g^{(1)}(t, q)$ 的关系为^[2,4]:

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

式中 A 、 β 和 t 分别是测量基线,仪器相关因子和延迟时间.一般

$$g^{(1)}(t, q) = e^{-\Gamma t} \quad (3)$$

由此得线宽 Γ . 对于多分散体系, Γ 具有平均意义,它一般是浓度 C 和角度 θ 的函数.对于扩散松弛过程:

$$\Gamma/q^2 = D_0^0(1 + K_d C)(1 + f < R_g^2 >_z q^2) \quad (4)$$

D_0^0 是 $C \rightarrow 0$ 和 $q \rightarrow 0$ 时的扩散系数. K_d 、 f 、 R_g 和 q 分别为扩散的第二维利系数、依赖于链结构、多分散性和溶剂质量的常数、均方旋转半径和散射矢量^[5,6].

由 D_0^0 求出流体力学半径 $R_h [= K_B T / 6\pi\eta] D_0^0^{-1}$, K_B 、 T 及 η 分别是波尔兹曼常数、绝对温度及溶剂粘度,当不进行浓度、角度外推时, R_h 一般是指 $\theta = 90^\circ$ 时的表观值.

对多分散性体系, $g^1(t, q)$ 与特征线宽分布函数 $G(\Gamma)$ 的关系为:

$$g^1(t, q) = \int_0^\infty G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (5)$$

对 $g^1(t, q)$ 作拉式变换得到 $G(\Gamma)$, 进而得到粒径等分布信息.

2.2.1 流体力学半径 图 4 是系列样品在 25°C 、 90° 角测定的 R_h 在凝胶化全过程中的变化,表明在凝胶化点 ($T_g = 18.15\text{h}$) 前 R_h 单调上升,凝胶化点后, R_h 逐渐减小,它与 M_w 、 R_g 的变化规律也完全一致,但 R_h 变化及发散的程度都不及 R_g . 原因是 R_h 不仅与分子量有关,而且对支化及与溶剂的相互作用等更为敏感,因此,随反应的进行,分子量增

大的影响被因溶剂化能力变差而使 R_h 减小的因素所抵消,但前者影响仍大于后者,故总的趋势 R_h 还是不断增长,并在凝胶化点也发散,不过由于相反作用的影响,这种变化趋势变显著弱于 R_g .

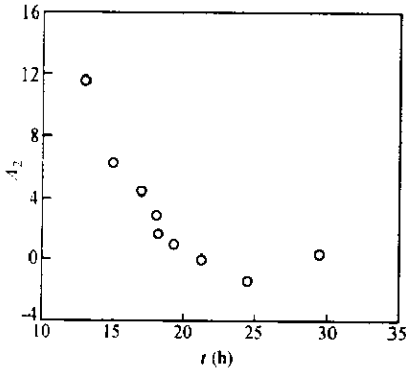


Fig. 3 Evolution of A_2 of samples during the gelation

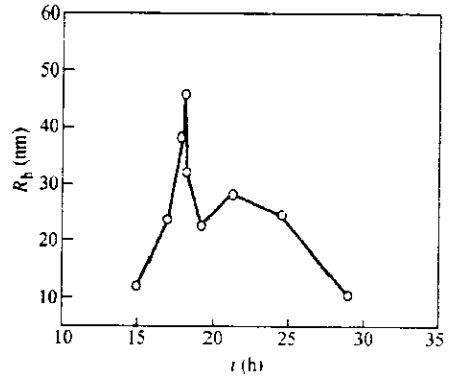


Fig. 4 Evolution of R_h of samples during the gelation

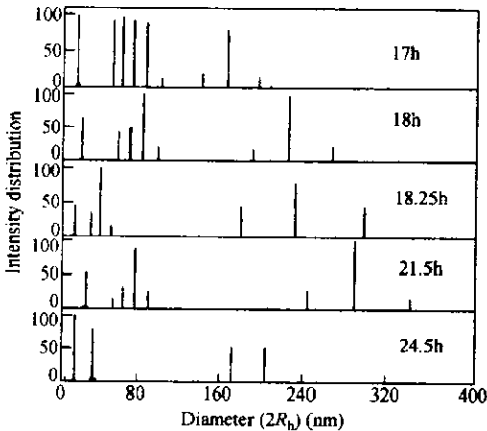


Fig. 5 Evolution of size distribution of samples during the gelation

参数 $\delta (= R_g/R_h)$ 它随时间的变化是 T_g 前 δ 随时间增加,反应至 15h 时达 2.78, 在 T_g 附近为 3.80; T_g 后则逐渐下降, 29h 时减小至 1.87 并与 M_w 、 R_g 一样有涨落. δ 值的大小可用于反映链段密度和体系的多分散性,随分散性增长而增大,随链段密度增大而减小. 在线性聚苯乙烯溶液中, $\delta \approx 1.4 \sim 2.0$, 支化聚苯乙烯的 δ 值大于这一范围^[7]. 这里 δ 最大值接近于 4 不仅表明与支化规律相符,而且显示体系的多分散性大,随后的下降可显示大分子链向线性方向的发展.

2.2.2 多分散性 动态光散射以参数 $\text{poly} (= \mu_2/\Gamma^2)$ 表示多分散性, μ_2 为分布的二次中心矩. poly 衡量 Z 均扩散系数的分布宽度,

是无因次量,单分散的 poly 约为 0.002,随分布增大 poly 值递增,至 0.2~0.25 左右,样品的多分散性已相当大.本文 poly 值一般都在 0.3 左右波动,表明体系一直处于相当大的多分散状态,这与聚合过程中大分子经过线型、支化、高度支化直至网络形成的过程机理是不矛盾的.

图 5 是不同时间点上样品的粒径 ($2R_h$) 分布图,由图可见粒径分布确实是相当的多分散性,与大的 poly 值相符.另外,最大粒径在 T_g 前逐渐增长,在 T_g 后逐渐减小也与前述规律一致.

REFERENCES

- 1 He Majun(何曼君). Macromolecular Physics(高分子物理). Shanghai: Fudan University Press(复旦大学出版社), 1990. 162~168
- 2 Zuo Ju(左 渠). Principles and Applications of Laser Light Scattering in Polymer Science(激光散射原理及在高分子科学中的应用). Zhengzhou: Sci. & Techn. of Henan Press(河南科学技术出版社), 1994. 48~78; 185~228
- 3 Zhou Shuiqin(周水琴), Wu Chi(吴 奇). Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报), 1994, 10: 1567~1571
- 4 Chu B. Laser Light Scattering. New York: Academic Press, 1974, 91~105
- 5 Walter H Stockmayer, Schmidt M. Pure Appl Chem, 1982, 54: 407~414
- 6 Wu Chi. Macromolecules, 1995, 26: 5423~5426
- 7 Munch J P, Ankrum M, Hild G, et al. Macromolecules, 1984, 17: 110~114

A STUDY OF SPAN PROCESS OF GELATION BY
LASER LIGHT SCATTERING

ZUO Ju, NIU Aizhen, AN Yingli, HE Binglin

(State Key Laboratory of Functional Polymeric Materials for Adsorption and Separation,
Nankai University, Tianjin 300071)

RAN Shaofeng, LIANG Dehai

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract During the copolymerization of styrene with divinylbenzene, a series of samples were taken at different gelation time from the beginning to the end of this reaction. For sol samples before and after gelation point time T_g ($= 18.15\text{h}$), the weight-average molecular weight (M_w), the mean-square radius of gyration (R_g) of the polymer chain in solution, the second virial coefficient (A_2), hydrodynamic radius (R_h), parameter δ ($= R_g/R_h$) and the size distribution for these samples were determined by static light scattering and dynamic light scattering. Before T_g , both M_w and R_g increase rapidly, then become divergence near T_g and reach the maximum at T_g . R_h almost follows the same way except not so rapidly. After T_g , all go down. A_2 decrease gradually following the gelation. δ are 2.78, 3.80 and 1.87 at 15h, 18.25h and 29h, respectively, which agree with the rules of linear and branching polystyrene. The size distribution of these sol samples always were rather wide and before T_g and after T_g , their diameters tend to increase and decrease, respectively. Based on these data, the evolution rules of these parameters were withdrawn and the quantitative characterization of span process of gelation was carried out successfully.

Key words Gelation, St-DVB, Static light scattering, Dynamic light scattering