

激光小角光散射测定高聚物的分子量*

应琦琮 陈国庆 黄丽荣

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本工作建议了一种比较方便可行的、用已知瑞利因子的溶剂标定激光小角散射光度计的方法。纯溶剂的瑞利值 R_θ 与其散射强度比 (G_θ/G_0) 有如下关系： $R_\theta/n = \Phi[(G_\theta/G_0) - \delta]$ ，式中 n 为溶剂折光指数； Φ 为仪器常数； δ 为与背景有关的参数。以已知瑞利值的甲苯、苯、环己烷、氯仿及四氯化碳的 R_θ/n 对测定的 (G_θ/G_0) 值作图，得到了较好的线性关系，从直线斜率可定 Φ 值。以此方法标定的仪器测定了十个聚苯乙烯窄分布试样均得到了满意的结果。

自七十年代初期 Kaye 等^[1,2]提出了用氦氖激光作为入射光源，并在很小的散射角测定散射光的工作以后，经典的光散射测定高聚物分子量方法中的许多缺点：例如溶液的用量较多，在测定中无法检验溶液除尘的效果；通常商品仪器仅能测定到 $20-30^\circ$ 散射角，使 Zimm 作图中散射角外推有一定的任意性；以及实验需时较长等等，都得到了改进。因而使光散射测定高聚物分子量的方法得到了新的发展。

用光散射法测定高聚物的分子量，首先要解决的问题是仪器常数的标定。经典方法中多半是用已知瑞利因子的纯苯作为标准。在激光小角光散射法中 Kaye 等^[3]建议可以直接测量仪器常数。按瑞利因子 R_θ 的定义可以写成

$$R_\theta = \frac{P_\theta}{P_0} \frac{1}{\sigma l} \quad (1)$$

式中 P_θ 、 P_0 各为在散射角为 θ 的散射光和入射光的辐射功率， σ 为散射立体角， l 为散射体积在入射光方向的长度。设 G_θ 、 G_0 为静电计上相应读数，则 $G_\theta \propto I_\theta$ ； $G_0 \propto I_0$ （入射光经过池的光强损失忽略不计）。设衰减片的透光倍率为 D_0 ，则

$$R_\theta = \frac{1}{\sigma l D_0} \left(\frac{G_\theta}{G_0} \right) \quad (2)$$

式中 $\sigma l D_0$ 为仪器常数， σ 、 l 与测定的体系有关，是待测体系的折光指数 n 的函数。Kaye 等设计的光路特点是收集前向散射锥体中的散射光，如图1。散射角 θ （散射立体角 σ ）的大小是由环形光栏的半径及其距池心的距离所决定的。 l 值与环形光栏半径及其视场光栏的大小有关， l 值的测定则需选择一种薄膜作为测定响应曲线的散射源，这种膜的散射

* 曾在中国化学会 1980 年高分子学术会议上宣读，本刊于 1980 年 1 月 18 日收到。

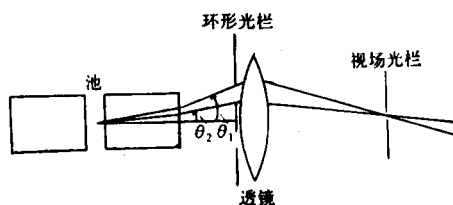


图1 小角散射光的光路图

单元要小于 $1/10$ 波长, 否则在测定中会引入误差^[4]。因此薄膜的选择是否适当以及池体在光轴方向前后移动部分的机械加工精度对 I 值的测定均有影响。此外, 在标定仪器常数时还必须测定仪器的背景大小。考虑到目前激光小角散射光度计多半作为测定高聚物分子量的仪器, 在 Kaye^[3,4] 测定结果的基础上本工作建议采用几个已知瑞利值的纯溶剂作为标定仪器常数的方法, 从一次实验的结果就能同时计算出仪器常数及背景大小。并用这种方法测得的仪器常数计算了十个聚苯乙烯试样的重均分子量值, 得到了满意的结果。

实 验 部 分

实验条件

1. 激光小角散射光度计: 为本所自制装置, 光源为 2mw 单横膜氦氖激光管, 池体厚 15mm, 约 0.5ml, 视场光栏 0.49mm, 散射角 $\theta = 6.25^\circ$, $\Delta\theta = 1.1^\circ$ ^[5]。

2. 溶剂的纯化: 甲苯、苯、氯仿、环己烷、四氯化碳均为北京试剂厂分析纯试剂, 并经纯化后使用。

3. 光散射的测定: 标定仪器常数在 $23 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 进行, 用五种纯溶剂经 6# 漏斗过滤后, 按其密度顺序由小至大依次用针筒注入池体进行测定。测定分子量在 $26 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 进行, 溶剂为甲苯, 经 6# 漏斗过滤后的溶液配制成不同浓度的待测溶液, 先测定溶剂, 然后按溶液从稀到浓的次序依次测定 (G_θ/G_0) 值。

仪器常数的标定

考虑到仪器的背景主要与池体的散射有关, 其他杂散光进入视场光栏的可能性较小, 所以式 (2) 可以写成

$$R_\theta = \frac{1}{\sigma I D_0} \left[\left(\frac{G_\theta}{G_0} \right) - \delta \right] \quad (3)$$

式中 δ 为与背景有关的参数。设 σ_0 为在空气中的散射立体角及散射体积在入射光方向上的长度, 散射立体角与散射角 θ 之间的关系为

$$\sigma = 2\pi(1 - \cos\theta)$$

设 B 为环形光栏的实际透光面积的分, 所以空池散射的立体角为

$$\sigma_0 = 2\pi B[(1 - \cos\theta_1) - (1 - \cos\theta_2)] \quad (4)$$

因为

$$\cos\theta = 1 - \frac{\theta^2}{2!} + \frac{\theta^4}{4!} - \frac{\theta^6}{6!} + \dots$$

当 θ 很小时, 上式中高次项可以忽略, 则

$$\sigma_0 = \pi B [\theta_1^2 - \theta_2^2] \quad (5)$$

折光指数为 n 的介质在池中的散射立体角为

$$\sigma = \pi B [\theta_1'^2 - \theta_2'^2] \quad (6)$$

按 Snell 定律 θ 很小时 $\theta = n\theta'$ 代入(6)式

$$\sigma = \pi B \left[\frac{\theta_1^2}{n^2} - \frac{\theta_2^2}{n^2} \right] = \frac{1}{n^2} \sigma_0 \quad (7)$$

可以证明由于光的折射使空气中测量的长度与在折光指数为 n 的介质中测得的长度之间存在着 $l = nl_0$ 的关系, 将此关系与式(7)代入式(3)中, 得:

$$R_\theta/n = \Phi \left[\left(\frac{G_\theta}{G_0} \right) - \delta \right] \quad (8)$$

Φ 为 $1/(\sigma_0 l_0 D_0)$ 仪器常数, 若固定测入射光所需用的衰减片, 则 Φ 中所包含的量均与测定体系无关。如果以上关于背景来源的判断是正确的, 则测定已知 R_θ 值纯溶剂的 (G_θ/G_0) 对 (R_θ/n) 作图应为线性关系, 其斜率为 Φ , 截距 $\Phi\delta$ 与背景有关。以 Kaye 所测水、甲醇及苯的 (G_θ/G_0) 值^[3]对其相应 (R_θ/n) ^[4]作图得到了很好的线性关系(图 2), 其线性相关系数为 0.99994, 用最小二乘方计算斜率值为 185.3, $\sigma_0 l_0 = 5.398 \times 10^{-3}$ 。本方法测出的 $\sigma_0 l_0$

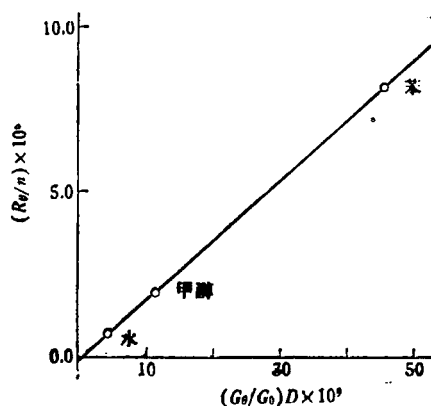


图 2 引用 Kaye^[3] 所测水、甲醇、苯的 (G_θ/G_0) 值对其相应 (R_θ/n) ^[4] 作图

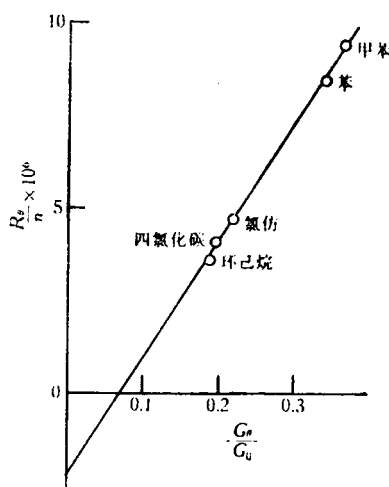


图 3 环己烷、甲苯、苯、氯仿、四氯化碳的 (R_θ/n) 与 (G_θ/G_0) 值的关系

值与 Kaye 的实测值相比较, 结果列于表 1。

从表 1 的结果可以看出, 本工作从式(8)得到的 $\sigma_0 l_0$ 值与 Kaye 的实测值的偏差小于 0.1%, 说明上述建议的订定仪器常数的方法是完全可行的。本工作选用了五种已知 R_θ 的纯溶剂: 环己烷、甲苯、苯、氯仿、四氯化碳, 其 R_θ 、 $n_{23}^{23^\circ\text{C}}$ 及密度 $\rho^{20^\circ\text{C}}$ 等数值均列于表 2^[4]。依密度从小到大的排列顺序连续测定 (G_θ/G_0) 值, 并与 (R_θ/n) 值作图得到线性

表 1

	$R_{\theta}^{23^{\circ}\text{C}}$	$n_{\text{D}}^{23^{\circ}\text{C}}$	R_{θ}/n	$(G_{\theta}/G_0)D_0$	Kaye 实测值		本工作计算值 $\sigma_0 I_0$
					σI	$\sigma_0 I_0$	
水	0.90×10^{-6}	1.3324	6.755×10^{-7}	3.957×10^{-9}	4.048×10^{-3}	5.394×10^{-3}	5.398×10^{-3}
甲醇	2.80×10^{-6}	1.3274	2.109×10^{-6}	11.220×10^{-9}	4.063×10^{-3}	5.393×10^{-3}	
苯	12.63×10^{-6}	1.4971	8.436×10^{-6}	45.68×10^{-9}	3.604×10^{-3}	5.396×10^{-3}	
平均						5.394×10^{-3}	5.398×10^{-3}

关系(图 3)。本工作四次平行测定结果的平均值为 $\Phi = (31.46 \pm 0.83) \times 10^{-6}$ 。每次平行测定可能由于池的清洗装拆而影响背景使作图的截距改变，但直线的斜率应是恒定的，因为 $\sigma_0 I_0 D_0$ 值不随池体的装拆而改变。

表 2

溶 剂	环 己 烷	甲 苯	苯	氯 仿	四氯化碳
$R_{\theta}^{23^{\circ}\text{C}} \times 10^6$	5.13	14.02	12.63	6.77	5.97
$n_{\text{D}}^{23^{\circ}\text{C}}$	1.4254	1.4921	1.4971	1.4444	1.4582
$\rho^{20^{\circ}\text{C}}$	0.77855	0.8669	0.8790	1.4892	1.5940

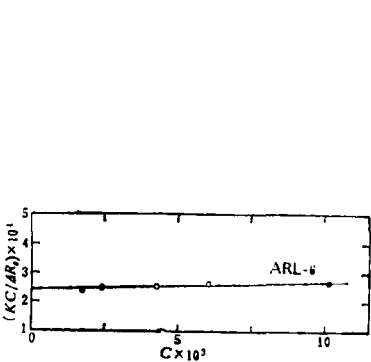


图 4

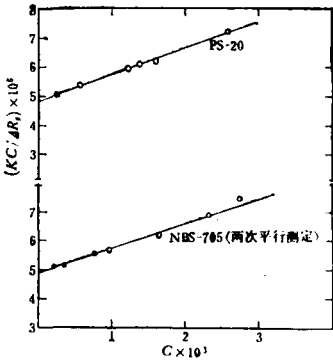


图 5

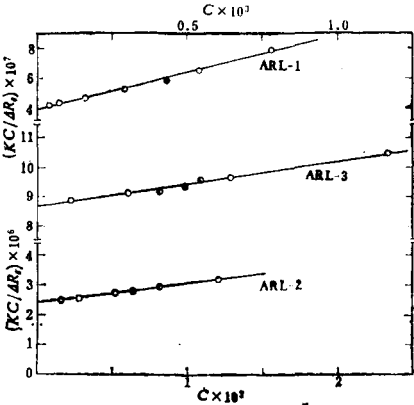


图 6

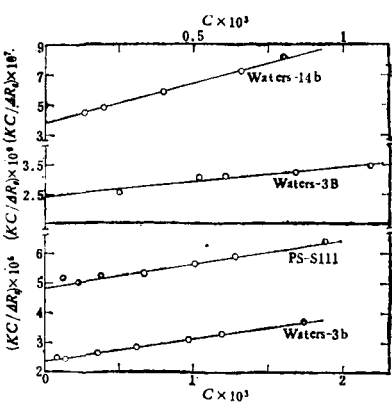


图 7

图 4—7 窄分布聚苯乙烯试样的 $Kc/\Delta R_{\theta}$ 值的浓度依赖关系

分子量的测定

本工作测定了十个国内外聚苯乙烯试样的重均分子量,分子量范围从 2.61×10^6 至 4.163×10^3 。高分子的瑞利因子与其分子量的关系为

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2A_2c \quad (9)$$

$$\Delta R_\theta = \Phi n \left[\left(\frac{G_\theta}{G_0} \right)_{\text{溶液}} - \left(\frac{G_\theta}{G_0} \right)_{\text{溶剂}} \right] \quad (10)$$

$$K = 2\pi^2 n^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) / (\lambda^4 N)$$

式中 c 为浓度 g/ml ; N 为阿佛加得罗数;聚苯乙烯-甲苯体系的 $(dn/dc) = 0.110 \text{ ml/g}^{[3]}$; λ 为入射光波长 $6328 \text{ \AA}$; 散射角 $\theta = 6.25^\circ$; $n_{633}^{25^\circ\text{C}} = 1.4904$ (从 $(dn/dT)_{633}$ 计算的值^[8]); $K = 1.092 \times 10^{-7}$ 。测定溶剂及不同浓度溶液的 (G_θ/G_0) 值,从式(9)、(10)计算重均分子量 $\bar{M}_w$ 。在试样用量允许的条件下,试样均进行了两次以上的平行测定。结果列于表 3,图 4—7。

表 3

试 样	给 定 值			测 定 值	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ (平均值)
	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$M_p \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	
ARL-1	1,800			2,570; 2,574	2,572
ARL-2	390			419.7	419.7
ARL-3	110			117.9; 115.5	116.7
ARL-6	4,000			4,163	4,163
Waters-14b		2,700		2,550; 2,670	2,610
Waters-3b		470		403; 416.8 409; 420.7	412.3
Waters-3B		470	383	409.2	409.2
PS-20	189		183.9	182.9; 184.5; 207.5 206.6; 207.2; 199.8	198.1
PS-S111	238		208	200.6; 207.3	204
NBS-705	179.3 (S. E. 189.8×10^3)			205.6; 199.3	202.3

结 果 讨 论

1. 试样 ARL-3; ARL-6; Waters-14b; PS-20 的测定值与给定值相差均在 3~5% 以内,符合得比较好。

2. 试样 ARL-1 的测定值 2.572×10^6 远大于其给定值 1.8×10^6 ,但从其 $\bar{M}_n = 2.35 \times 10^6$ ($[\eta] = 457.8$; $K = 1.1 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.725$, 四氢呋喃 $25^\circ\text{C}^{[9]}$) 值估计,本工作测定值是合理的。

3. 在本实验室以往的凝胶色谱工作中曾发现英国聚苯乙烯标样 ARL 及美国 Waters 公司提供的聚苯乙烯标样在三根混合硅胶柱上的标定曲线(四氢呋喃体系)如图 8 上的虚线^[10],在分子量低于 10^5 的一段,两套标样的数值是吻合的,但当 $\bar{M}_w$ 大于 1.10×10^5 时,标定曲线就分开了。本工作测定的该两试样的 $\bar{M}_w$ 值如表 4,若按所测定的 $\bar{M}_w$ 数据作

图, 两组分开的标定曲线可以完全重合如图 8 中的实线。

表 4

试 样	给 定 值	测 定 值 $\bar{M}_w$	V_p (淋出体积分分数)
ARL-2	$\bar{M}_w = 3.90 \times 10^5$	4.19×10^5	32.1
Waters-3b	$M_p = 4.70 \times 10^5$	4.12×10^5	32.2

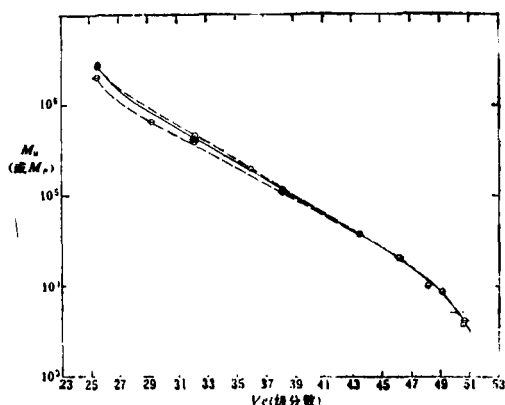


图 8 聚苯乙烯标样的 GPC 标定曲线

Waters-3B 的结果与 Waters-3b 相似, 本工作测定 $\bar{M}_w = 4.09_2 \times 10^5$ 。

4. 本工作测定的 NBS-705 试样的 $\bar{M}_w$ 值与超离心平衡法测得的 $\bar{M}_w(S, E)$ 值相近。Chu^[11] 在激光散射谱的工作中测得 NBS-705 的 $\bar{M}_w$ 为 1.9×10^5 , Selser^[12] 用类似方法测得其 $\bar{M}_w$ 为 2.05×10^5 , 均与本工作测定结果相近。

致谢: 本工作得到了钱人元教授热心指导, 此外, 所用试样 ARL-1—6 均为长春应用化学研究所提供; Waters-3B 为北京市制鞋研究所提供, 特此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Kaye, W., Havlik, A. J., McDaniel, J. B., *Polym. Lett.*, **9**, 695(1971).
- [2] Kaye, W., *Anal. Chem.*, **45**, 221A(1973).
- [3] Kaye, W., Havlik, A. J., *Appl. Optics*, **12**(3), 541(1973).
- [4] Kaye, W., McDaniel, J. B., *Appl. Optics*, **13**, 1934(1974).
- [5] 王宏义、黄寿令、应琦琮等 化学通报, **1981**(3), 即将发表。
- [6] 中国科学院化学研究所凝胶色谱仪试制小组, 化学通报, **1976**, 332.
- [7] Weissberger, A., *Technique of Organic Chemistry Vol. VII, "Organic Solvents"* Interscience (1955).
- [8] Cantow, H. J., *Makromol. Chem.*, **18/19**, 367(1956).
- [9] 徐瑞清等, 北京化工学院未发表工作。
- [10] 施良和等, 未发表工作。
- [11] Nose, T., Chu, B., 即将发表。
- [12] Selser, J. C., *Macromolecules*, **12**(5), 909(1979).

DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT OF POLYMER BY LOW ANGLE LASER LIGHT SCATTERING

Ying Qicong, Chen Guoqing, Huang Lirong

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Low angle laser light scattering is a useful method for the measurement of molecular weight of polymer. In this work a convenient calibration method has been devised by using pure organic liquids of known Rayleigh factors to evaluate the instrument constant and the background simultaneously for a low angle laser light scattering photometer made in our laboratory.

Considering the major background comes from the light scattered in the cell and the probability of stray light passing through the field stop is small, the Rayleigh factor may be rewritten as $R_\theta/n = \Phi[(G_\theta/G_0) - \delta]$ for small scattering angles, where G_θ , G_0 are electrical signals proportional to the radiant power in the direction θ and in the direction of incident beam respectively, n is reflective index of liquid, δ is a factor related to the background, Φ is an instrument constant. A linear relationship is obtained from the plot of R_θ/n vs (G_θ/G_0) of the pure liquids such as toluene, benzen, cyclohexane, carbon tetrachloride and chloroform used for calibration. The slope of the straight line is Φ and the intercept $\Phi\delta$ is related to background. Performance of this instrument and the calibration method has been evaluated by measuring ten polystyrene samples of narrow MWD and good results were obtained.