

准弹性光散射研究苯乙烯-二乙烯基 苯共聚超微粒的溶液性质*

李峻柏 殷 锐 付 刚 马荣久 沈家骢

(吉林大学化学系, 长春, 邮政编码: 130023)

摘 要

本文用光子相关光谱技术研究了聚苯乙烯-二乙烯基苯 (PSt-DVB) 共聚超微粒的溶液性质。该微粒的浓度涨落时间相关函数在波矢为 q 时, 有指数衰减形式, 其衰减速率 $\Gamma = q^2 \bar{D}_t$ 。在精确的实验误差范围内, 衰减速率的变化率为零。用累积量方法解析散射场的一阶时间相关方程, 得到了作为浓度和温度函数的微粒扩散常数。与流体力学方程结合, 计算出了微粒的流体力学尺寸。通过实验也确定了微粒在良溶剂中的分子形态。

关键词 准弹性光散射、光子相关光谱 St-DVB 共聚超微粒、分子扩散

聚合物分子在溶液中受人射光电场的作用, 引起浓度的空间与时间的涨落。这种涨落具体地反映在散射场的一阶时间相关方程上。在动态光散射实验中, 通常是用光子相关技术测量散射场的二阶时间相关方程, 即散射光强的时间相关方程, 再用相关器处理所检测的信号, 计算出场的一阶时间相关方程, 进而得到有关散射介质的信息。近几年, Schaefer,^[1] Chu^[2]、Jamieson^[3]、Brown^[4]、Yoshisuke^[5] 等使用该技术对一些单链聚合物分子的溶液性质进行了较深入、全面地研究。Munch 等^[6] 针对 St-DVB 凝胶体系, 用光子相关光谱系统地研究了网状交联分子的协同扩散。

可溶性、纳米尺寸的聚合物微粒日益引起人们的重视, 并作为结构单元成为功能材料的一种新的结构层次。对这种微粒的溶液体系的报道尚不多见。苯乙烯与二乙烯基苯自由基共聚合, 通常生成的是网状结构的凝胶, 但恰当地控制反应条件, 有可能得到微交联的含有悬吊双键的超微粒^[7,8]。本实验室成功地合成了这种可溶解、可聚合的微粒, 并对其结构进行了表征^[8,9]。本文以这种微粒的甲苯与环己烷溶液为研究对象, 讨论其在溶液中的分子形态、微粒扩散的浓度与温度关系, 并通过其在溶液中流体力学尺寸随温度的变化, 进一步了解其结构, 为应用这种微粒提供一些实验证据。

实 验 部 分

采用 BPO (二次重结晶)、二甲苯胺 (AR) 氧化还原体系为引发剂, 以苯乙烯与二

* 1991 年 5 月 31 日; 国家自然科学基金资助课题

乙烯基苯(体积比为 $V_{St}/V_{DVB} = 10:4$) 为单体, 反应温度 60°C , 在 25kHz 超声波搅拌下, 氮气保护, 反应 6 小时, 甲醇沉淀, 经 40°C 真空烘箱干燥 48 小时, 得样品。产物由红外光谱和紫外吸收光谱表征并由膜渗透测其数均分子量 $\bar{M}_n = 1.52 \times 10^{4(6,10)}$ 。用分析纯的甲苯、环己烷配制浓度为 $24.80, 16.14\text{g/l}$ 的溶液, 然后逐渐稀释得一系列浓度样品。用 $0.2\mu\text{m}$ 的 Millipore FG 型过滤器自稀到浓的顺序将溶液滤至用乙醇蒸气冲洗干净的 PYREX 试管内, 在激光下检查无尘, 密封备用。动态光散射测量所用仪器同在其他文中报道的^[11]。测试中光源波长为 514.5nm , 功率是 150mW , 光电倍增管前针孔为 $200\mu\text{m}$ 。

结果与讨论

1. 时间相关方程

自差法中, 光子相关光谱所测得的是散射光强的时间相关方程, 即场的二阶相关方程。在高斯场的近似下, 场的一阶与二阶时间相关方程符合 Siegert^[12] 关系式:

$$g^{(2)}(\tau) = A[1 + b|g^{(1)}(\tau)|^2] \quad (1)$$

A 是测量或计算基线, b 是与光学系统有关的常数。对大多数的多分散高分子体系, $g^{(1)}(\tau)$ 与归一化的特征线宽分布函数 $G(\Gamma)$ 有关:

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma)e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \quad (2)$$

用累积量方法解析场的一阶时间相关方程, 其结果为:

$$\ln g^{(1)}(\tau) = -\bar{\Gamma}\tau + \frac{1}{2!} \mu_2\tau^2 - \frac{1}{3!} \mu_3\tau^3 + \dots \quad (3)$$

μ_2, μ_3 等分别是线宽分布矩, 其中 $\mu_2 = S(\Gamma - \bar{\Gamma})^2 G(\Gamma) d\Gamma$ 。 $\bar{\Gamma}$ 为平均线宽, $\mu_2/\bar{\Gamma}^2$ 代表体系的多分散度。图 1 所示的是 PSt-DVB 微粒在甲苯与环己烷中散射光强的时间相关函数衰减曲线, 实线是对数据点的指数拟合。在全部的测量过程中, 相关器对数据处理至二次矩。用测量或计算基线测得的平均线宽 $\bar{\Gamma}$ 误差不超过 1%。代表体系多分散度的 $\mu_2/\bar{\Gamma}^2$ 值为 $0.26 \pm 4\%$ 。将激光器功率增大一倍, 检测去偏振光谱强度, 结果无时间相关方程。光学各向同性的球形分子体系, 通常有极弱的去偏振散射^[13]。因而可认为这种微粒在良溶剂与 θ 溶剂中的形态是球形的。

图 2 所示的不同浓度下 PSt-DVB 微粒的线宽平均衰减速率 $\bar{\Gamma}$ 与散射矢量平方 q^2 通过原点的线性关系, 证实微粒在良溶剂与 θ 溶剂中的扩散满足

$$\bar{\Gamma} = q^2 \bar{D}_t \quad (3')$$

即分子扩散与散射角无关, 且该微粒在溶液中的扩散在数学上可用一个方程来描述^[12]。也说明散射光谱中, 线宽衰减速率的变化率为零。进一步证实微粒在溶液中的球形分子形态。

2. 扩散常数的浓度、温度关系

图 3、4 给出的是由方程(3)得到的微粒平动扩散常数 \bar{D}_t 与浓度 C 的关系图, 在良溶剂中, 很大的浓度范围 ($1.86-24.81\text{g/l}$), 平动扩散常数 \bar{D}_t 随浓度增加线性地增大, 满足关系式

$$D = D_0(1 + k_D C) \quad (4)$$

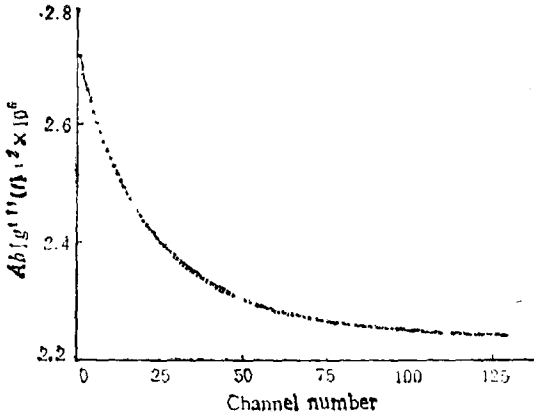


Fig. 1 The time-averaged autocorrelation of the scattered intensity from a toluene or cyclohexane solution of microparticles PSt-DVB

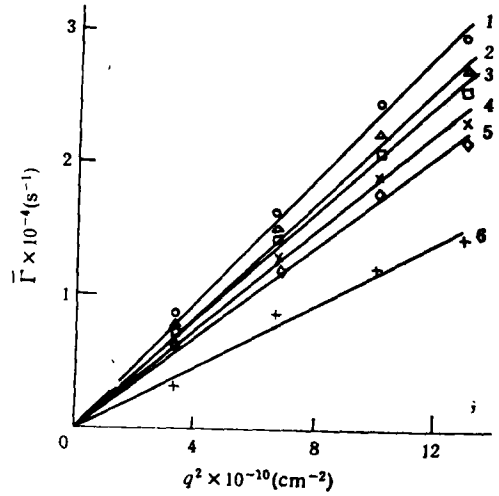


Fig. 2 The dependence of the half-width at half maximum $\bar{\Gamma}$ of PSt-DVB spectrum with the scattering vector q^2
(1) $C = 24.81\text{g/l}$, (2) $C = 18.61\text{g/l}$, (3) $C = 12.40\text{g/l}$, (4) $C = 6.20\text{g/l}$, (5) $C = 1.86\text{g/l}$, in toluene at 25°C ; (6) $C = 8.07\text{g/l}$, in cyclohexane at 35°C , respectively

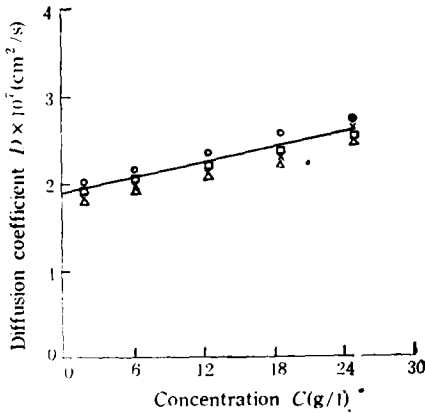


Fig. 3 The dependence of the self-diffusion coefficient D of PSt-DVB with concentration C at 25°C in toluene

(\circ) = 90° , (\times) = 120° , (\square) = 150° , (\triangle) = 60° , respectively

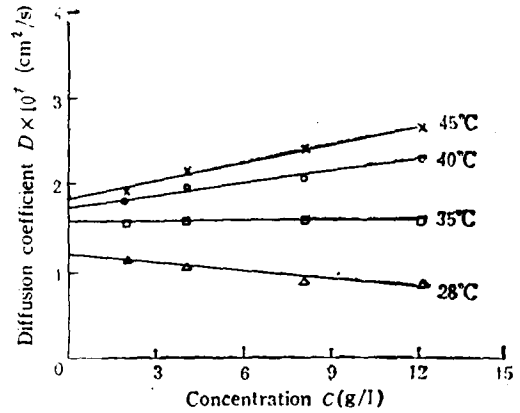


Fig. 4 The dependence of the self-diffusion coefficient D of PSt-DVB with concentration C at various temperatures

D_0 是无限稀时分子扩散常数, k_D 为扩散常数的第二维里系数或浓度系数, 且有扩散常数的非角度依赖关系(图 3)。此行为正如单链聚合物分子在稀溶液中所表现出来的^[4], 即在很大浓度范围内, 不出现微粒之间线团的缠结。这一方面说明 PSt-DVB 微粒在良溶剂中有良好的球形, 同时也反映出 St-DVB 在适当条件进行的交联共聚过程中, 只在分

子内产生轻度的交联,即微交联,而未形成大的交联网状结构。因为纯 St-DVB 凝胶在良溶剂中已由 Geissler 和 Hecht 通过实验证实分子扩散常数 D 与浓度 C 的关系为 $D \sim C^{0.77[15]}$, 并与标度论的结果 $D \sim C^{0.75}$ 相一致^[16]。

在环己烷中,温度的改变影响了 PSt-DVB 分子中链单元的作用及分子的扩散行为。在 θ 温度以下,扩散系数随浓度增加而减小。在热力学上表现出来的是内聚能减小,排斥体积效应减弱,分子链间引力增强,从而使线团趋向收缩。在 θ 温度,扩散常数随浓度增加无大的变化,整个分子链处于无扰高斯状态。高于 θ 温度时,扩散系数 D 随浓度 C 增加线性地增大,同微粒在良溶剂中的扩散行为。

PSt-DVB 微粒在溶液中扩散常数随温度的变化关系(图 4 所示),符合 Arrhenius 方程,

$$D = D_0 \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

实验结果为,温度升高,扩散常数增大,微粒的扩散加剧。由图 5 直线斜率可求出微粒分别在甲苯与环己烷中的扩散活化能

$$E_a^{\text{甲苯}} = 10.84 \text{ KJ/mol}, \quad E_a^{\text{环己烷}} = 41.40 \text{ KJ/mol}$$

活化能高,不利于分子扩散。显然 PSt-DVB 在甲苯中的扩散比在环己烷中更容易。这说明聚合物分子在溶液中的扩散,不仅仅由线团尺寸所控制,聚合物与溶剂之间的作用也决定扩散难易。

3. 流体力学尺寸

借助 Stokes-Einstein 方程,

$$R_h = kT/6\pi\eta_s D \quad (6)$$

k 是玻尔兹曼常数, η_s 为溶剂的粘度。由实

验测得的 D , 可计算出微粒在不同溶剂中的流体力学半径 R_h 。PSt-DVB 微粒在甲苯与环己烷中浓度分别为 12.40g/l, 12.10g/l 时不同温度的 R_h 值列于表 1。可见,在良溶剂中,温度升高,微粒尺寸无明显的变化,说明微粒分子的主要链段部分地被交联点所固定,不易发生形态的改变。在环己烷中,在 θ 温度以下,由于链单元间斥力减小,整个分子

Tab. 1 The hydrodynamic radii of RSt-DVB at different temperatures, when the concentrations of PSt-DVB in toluene and cyclohexane are 12.40 g/l and 12.10g/l respectively

T(°C)	in toluene	in cyclohexane
	$R_h(\text{nm})$	$R_h(\text{nm})$
20	17.16	
25	17.15	
28		15.88
30	17.05	
35	17.04	16.25
40	17.13	16.58
45		16.53

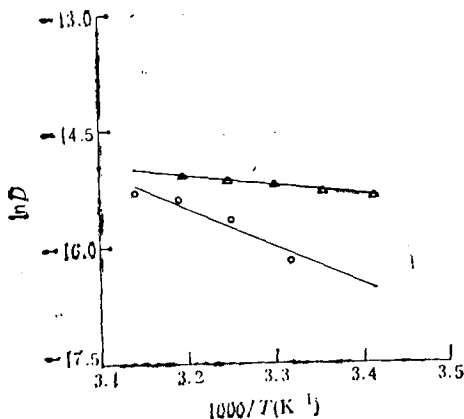


Fig. 5 The relation of $\ln D$ and $1/T$ of PSt-DVB in toluene $C = 12.40 \text{ g/l}$ (Δ), in cyclohexane $C = 12.10 \text{ g/l}$ (\circ), respectively

线团趋于收缩。随着温度升高,溶剂变良,又表现出明显的排斥体积效应,故线团尺寸增大。由图 3 外推浓度至零,得微粒无限稀时的扩散常数 D_0 。用方程(5)可求出微粒在无限稀时,25℃于甲苯中,35℃于环己烷中的等效流体力学半径 R_h^0 分别为 21.40 nm、16.25nm。与经透射电镜观察到的单分子微粒平均粒径 4.7nm 相比^[8],反映出微粒在溶液中受溶剂化和排斥体积效应的影响,微交联链的伸展。

参 考 文 献

- [1] Pecora, R., "Dynamic Light Scattering", Plenum Press, New York and London, 1985, p. 131
 [2] Chu, B., *Macromolecules*, 1988, 21, 397; 1989, 22, 831
 [3] McDonnell, M. E., Jamieson, A. M., *J. Macromol. Sci-Phys.*, 1977, B13, 67
 [4] Brown, W., *Macromolecules*, 1986, 19, 1083; 1988, 21, 2859
 [5] Voshisuke, T., *Macromolecules*, 1987, 20, 1992; 1987, 20, 2862
 [6] Munch, J. P., Candau, S., *J. Polym. Sci.*, 1977, 15, 11; 1976, 14, 1097
 [7] 黄家译泽, 高分子化学基础, (上册), 化学工业出版社, 1986年, 第二部分, 360—377页
 [8] 殷锐, 刘皓, 沈家骢, 高分子材料科学与工程, 1989, 5(2), 24
 [9] R. Yin, X. Cha, X. Zhang, J. Shen, *Macromolecules*, 1990, 23, 5158
 [10] X. Cha, R. Yin, X. Zhang, J. Shen, *Macromolecules*, 1991, 24(8), 4985
 [11] 李峻柏, 殷锐, 马荣久, 沈家骢, 高等学校化学学报, 1991, 12, 4
 [12] Pecora, R., "Dynamic Light Scattering", Plenum Press, New York and London, 1985, p. 352
 [13] Pecora, R., "Dynamic Light Scattering", Plenum Press, New York and London, 1985, p. 75
 [14] Mandema, W., Zeldenrust, H., *Polymer*, 1977, 18, 835
 [15] Geissler, E., Hecht, A. M., *Macromolecules*, 1980, 13, 1276
 [16] Gennes, P. G., "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca and London, 1979, p. 215

QUASI-ELASTIC LIGHT SCATTERING STUDY OF SOLUTION PROPERTIES FOR POLY (STYRENE-DIVINYLBENZENE) PARTICLE

LI Junbai, YIN Rui, FU Gang, MA Rongjiu, SHEN Jiacong

(Chemistry Department of Jilin University, Changchun, Post code: 130023)

ABSTRACT

The solution properties for Poly(styrene-divinylbenzene)(PSt-DVB) in toluene and cyclohexane have been studied by photon correlation spectroscopy. The time correlation function of concentration fluctuation for PSt-DVB having wave vector q is proved to have the form of an exponential decay. The average decay rate is given by $\Gamma = q^2 D$. The variant rate of decay rate is zero within the accuracy errors. The first time correlation function of scattering field was analyzed by the method of cumulant. We obtained the diffusion coefficient of PSt-DVB particle as a function of the concentration and temperature. The hydrodynamic radii for the particle in the good solvent, and the theta solvent, were calculated by means of Stokes-Einstein equation. The molecular morphology for PSt-DVB particle in solution was also studied.

Key words Quasi-elastic light scattering, Photon correlation spectroscopy, PSt-DVB particle, Molecular diffusion