

PEO-PS 共聚微粒在 $MgSO_4$ 溶液中聚集的分形

姚松年

(武汉大学分析测试中心, 武汉 430072)

关键词: 分形, 聚氧乙烯 - 聚苯乙烯

可溶性高聚物的聚集动力学研究在物理、化学、生物和医学工程等诸多领域都极有理论和实际应用价值. 这方面的工作国外多有报导^[1,2,3,8]. 最近 Napper 与他的合作者 Zhu 又报导用聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 空间稳定的聚苯乙烯 (PS) 微乳粒子在 $NaNO_3$ 中的聚集动力学研究^[4,9]. 指出该粒子的聚集生长遵循指数规律, 聚集速率和描述生长过程的分形值 (fractal dimension) 随着 $NaNO_3$ 的浓度和温度增加. 在所研究的条件范围内粒子的聚集过程属扩散限制型簇聚集 (diffusion-limited cluster aggregation, DLCA).

本文将报导用不同摩尔质量 (M) 的聚氧乙烯 (PEO) 空间稳定的聚苯乙烯 (PS) 微乳粒子 (以下简称 PEO-PS) 在不同温度和不同浓度的 $MgSO_4$ 溶液中聚集. 用光散射方法测定在不同条件下聚集时粒子的生长和它们的分形值 (d_f). 该研究工作表明 PEO-PS 在 $MgSO_4$ 溶液中的聚集与 PNIPAM-PS 在 $NaNO_3$ 溶液中聚集有显著的差别. 这从另一侧面说明当 PS 粒子表面涂上憎水性能不同的高聚物后它们的聚集行为有明显的差异.

1 实验部分

苯乙烯在 55 °C 经减压蒸馏后使用. PEO 是 AIDRICH 化学公司产品, M 分别为 20、100、600 $kg \cdot mol^{-1}$. 引发剂过硫酸钾经重结晶后使用. 水为双蒸水, 其它试剂均为分析纯. PEO-PS 样品制备菜单列于表 1.

表 1 PEO-PS 微粒的制备菜单
Table 1 Recipes for the preparation of particles PEO-PS

No.	$m(\text{PEO})/\text{g}$	$m(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)/\text{g}$	$V(\text{styrene})/\text{mL}$	$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	t/h	$T/^\circ\text{C}$
1	5	0.07	50	300	24	70
2	3	0.05	30	350	20	70
3	3	0.05	30	350	20	70

¹, ², ³ represent that molar mass of PEO is 20, 100, 600 $kg \cdot mol^{-1}$ respectively, t : reaction time

1.1 PEO-PS 微粒制备步骤

1994-10-30 收到初稿, 1995-02-06 收到修改稿.

取菜单上所列 PEO 用量溶于 20mL 水中. 先取其一半置于已盛有 300mL 水的反应器中, 在 70 °C 充满 N₂ 的气氛中加入菜单中所列 2/3 量的引发剂 K₂S₂O₈, 然后十分缓慢地滴加新鲜的苯乙烯于反应器中. 当溶液出现混浊时迅速加入余下的 PEO、K₂S₂O₈ 和苯乙烯, 在 70 °C 和 N₂ 气氛下不断搅拌、保持反应 20-24 小时. 产物经过滤后装入渗析袋, 采用不断更换蒸馏水的方法纯化约 3 天除去电解质和未反应的单体. 已被纯化的样品经超速离心机分离后在确定孔径的微孔滤纸中过滤、得到单分散性好的 PEO-PS 样品. 分两步合成的目的是避免苯乙烯均相聚合, 在苯乙烯于 PEO 微乳中生成 PS 的同时 PEO 便锚泊 (anchored) 在 PS 微粒上形成可溶性的 PEO-PS 聚合物. 从表 2 所列临界絮凝温度 (CFT) 已可表明 PS 粒子已被亲水的 PEO 完全涂复.

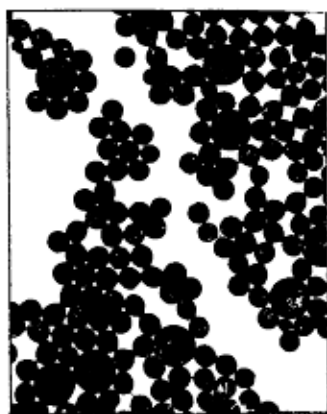


图 1 PEO-PS ($M_{PEO}=600\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) 微粒的透射电镜图

Fig.1 The particles of PEO-PS ($M_{PEO}=600\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) lattices by TEM

$\times 27500$, large particles are standard PS (303nm), small particles are sample of PEO-PS.

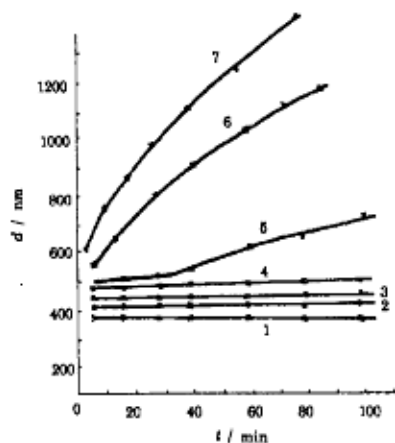


图 2 PEO-PS 微粒在 25 °C 下在不同浓度 MgSO₄ 溶液中的稳定性 ($M_{PEO}=20\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Fig.2 The stability of PEO-PS particles in various MgSO₄ solutions at 25 °C ($M_{PEO}=20\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)

The curve 1-7 represent that concentration of MgSO₄ is 0, 0.1, 0.39, 0.55, 0.60, 0.70, 0.80 mol·L⁻¹ respectively.

1.2 PEO-PS 颗粒的测定

采用透射电镜 (TEM) 方法从照片上用统计平均可测得 PEO-PS 粒子核的直径. 采用动态光散射 (DLS) 方法可测得 PEO-PS 粒子的大小 (包括用 PEO 涂复的稳定层). DLS 测定在 Malvern 4700SM 型亚微粒子测定仪上进行. 使用氩离子激光器, 波长为 488nm, 功率 150mW, 散射角 90°. 按 Stokes-Einstein 公式 $R=k_B T/6\pi\eta D_z$ 计算粒子大小, 式中 k_B 、 T 、 η 和 D_z 分别为 Boltzmen 常数, 绝对温度、溶剂粘度和平均扩散系数.

1.3 分形值 d_f 的计算

文献 6 表明粒子聚集时平均半径的增长符合简单的指数规律 $R=R_0 t^{\frac{1}{d_f}}$, 式中 R_0 为常数, t 为时间、 d_f 是分形值. 通过求算 $\log R \sim \log t$ 曲线的斜率即可得到粒子聚集过程的分形值 d_f . 数据处理和 d_f 值的计算均在 Macintosh LC II 型微机上进行.

2 结果与讨论

所测样品在水中的稳定性已作研究, 数星期内经多次重复测定, 平均颗粒未发生改变, 说明它

们在水中是稳定的. 用 TEM 和 DLS 测定 PEO-PS 各样品的颗粒大小数据和在 $0.39\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MgSO}_4$ 溶液中的 CFT 值已列在表 2. 图 1 是 PEO 摩尔质量为 $600\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的 PEO-PS 样品的 TEM 照片. 由此可见样品的颗粒均匀、单分散性好. 由表 1 制备条件和表 2 所列数据可见稳定层的厚度 $((d_2-d_1)/2)$ 与制备条件及 M_{PEO} 有关.

表 2 PEO-PS 粒子在水中的大小和它们的 CFT 值

Table 2 The size of particles PEO-PS in H_2O and its CFT in the $0.39\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MgSO}_4$

No.	$c(\text{PEO-PS})$ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	by TEM	by DLS	$(d_2-d_1)/2$ nm	CFT $^{\circ}\text{C}$
		d_1/nm	d_2/nm		
1	3.6×10^{-5}	240	280	20	48
2	3.8×10^{-5}	126	242	58	47
3	4.6×10^{-5}	142	257	58	44

图 2 显示了 PEO 摩尔质量为 $20\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的 PEO-PS 样品在 25°C 下不同浓度 MgSO_4 溶液中聚集时颗粒大小随时间变化的情况. 该图表明随着电解质 MgSO_4 溶液浓度增加, 离子与偶极间相互作用增大. 当离子浓度超过一定值时, 这种作用超过水与高聚物偶极间的相互作用, PEO 空间稳定能力明显削弱, 导致 PEO-PS 粒子聚集速率增加.

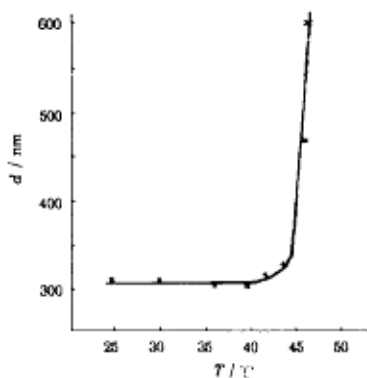


图 3 PEO-PS 微粒在 $0.39\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MgSO}_4$ 中的 CFT ($M_{\text{PEO}}=600\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Fig.3 CFT of PEO-PS particles in the $0.39\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MgSO}_4$ ($M_{\text{PEO}}=600\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)

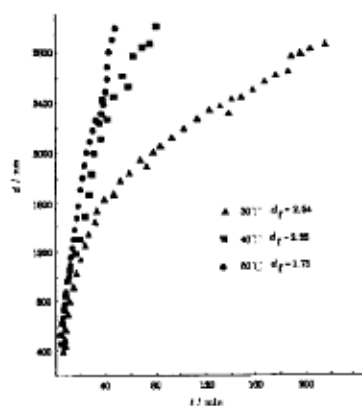


图 4 PEO-PS 微粒分别在 $30, 40, 50^{\circ}\text{C}$ 下, 在 $0.6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MgSO}_4$ 中聚集 ($M_{\text{PEO}}=600\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Fig.4 PEO-PS particles were aggregated in $0.6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MgSO}_4$ at $30, 40, 50^{\circ}\text{C}$ ($M_{\text{PEO}}=600\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)

图 3 表明, 当 PEO-PS 粒子在比 θ 溶剂差的溶剂中当温度超过 $T_{\theta}=44^{\circ}\text{C}$ (此值与文献 [3] 第 122 页所列数据一致) 时, PEO 链出现从卷绕到成球的转变 (coil to globule transition). 从分子间力的作用考虑, 随着温度升高, 在 MgSO_4 溶液中水分子与 PEO 分子链之间的氢键结构被破坏, PEO 憎水性增加, 使伸展在溶液中那一部分聚氧乙烯链段不能稳定存在, 从而表现出粒子聚集速率显著增大.

图 4 仅绘出 M_{PEO} 为 $600\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的 PEO-PS 样品在 $0.6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MgSO}_4$ 溶液中分别在 $30, 40$ 和 50°C 条件下发生聚集时颗粒大小随时间变化的情况. 表 3 列出了 M_{PEO} 分别为 $20, 100, 600\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的 PEO-PS 样品在 $0.6, 0.8, 1.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MgSO}_4$ 溶液在 $30, 40, 50^{\circ}\text{C}$

所测得的聚集过程粒子成长的分形值 d_f 。由所列分形数据可见, 当 M_{PEO} 较低时, 分形值 d_f 均在 2.1 以上。当 M_{PEO} 较高且温度接近或超过 θ 温度时, d_f 值才接近 1.7。这与文献 [4] 所报导 PNIPAN-PS 粒子在 NaNO_3 溶液中聚集的分形值 d_f 变化规律有明显的差别 [4]。PNIPAM 是疏水性高聚物由它作为空间稳定的聚苯乙烯粒子对温度和电解质浓度十分敏感。在较低的温度和电解质浓度下, 它们聚集时所测得的分形值接近 1.78 [4], 属于扩散限制型簇聚集 (DLCA), 形成纤细分支状聚集 [5,7]。当超过这一温度范围, 它们聚集时的分形值几乎达到 3 [4], 这意味着聚集变得十分致密 [5]。按文献 [5,7] 的分类属于反应限制型簇聚集 (RCLA)。因此 PNIPAM-PS 粒子在这一过程中经历了从卷曲到成球的转变。

PEO 是一亲水性高聚物, 也是一种非离子型表面活性剂。从表 3 所列数据表明, 当 M_{PEO} 较低时 ($20\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), PEO-PS 粒子在 MgSO_4 溶液中聚集的分形值均在 2.1-2.3 之间, 十分接近于 RCLA 的理论值 2.1。它们的聚集似乎与温度无关。这一实验事实表明该种粒子之间的排斥作用较弱, 以致于簇-簇间的碰撞较为相对可逆。PEO 分子链没有经历从卷曲到成球的转变, PEO 链段仍保持随机的卷曲。当 M_{PEO} 增大 (例如为 $600\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, 它在较 θ 溶剂差的 MgSO_4 溶液中的聚集与 M 低者有明显区别。表 3 所列数据显示, $M=600\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的 PEO 在 $0.6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MgSO}_4$ 中从 30°C 加热到 50°C 其 d_f 值从 2.54 减少到 1.75。这说明随着 M_{PEO} 增加, 它的憎水性增加, 涂复在 PS 外的 PEO 相互作用力增强, 簇-簇之间相互作用的不可逆性增加。 d_f 值随温度升高接近 1.7, 表示聚集过程趋近于 DLCA 型。也就是说当 M_{PEO} 较高时且在足够高的温度下, 该种粒子的 PEO 链经历了一个从卷曲到成球的转变。

表 3 在不同温度和不同浓度 MgSO_4 溶液中 PEO-PS 微粒聚集的分形值 d_f
Table 3 The fractal dimensions d_f for the PEO-PS particles aggregation in various concentrations of MgSO_4 and at various temperatures

No.	$c(\text{PEO})$ $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$c(\text{MgSO}_4)$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	d_f		
			30°C	40°C	50°C
1	20	0.6	2.13	2.17	2.12
		0.8	2.34	2.19	2.11
		1.1	2.28	2.13	2.13
2	100	0.6	2.35	2.22	2.27
		0.8	2.56	2.27	2.46
		1.1	2.66	2.45	1.99
3	600	0.6	2.54	2.35	1.75
		0.8	2.36	1.94	1.72
		1.1	2.21	1.97	1.92

表 3 数据还表明, 影响这种粒子聚集过程行为除主要因素涂复层分子种类的性质和摩尔质量以外, 它所处的环境例如电解质的浓度及加热温度等因素也有一定影响。特别是当 M_{PEO} 大时更为明显。随着温度升高, MgSO_4 溶液浓度增加 d_f 值减小。这表明温度增高不利于水分子与 PEO 链之间氢键的形成, 导致 PEO 链在水中伸展部分减少 [3]。而 MgSO_4 溶液浓度增加又促进 PEO 链在水中稳定部分的去水化作用, 使粒子处于比 θ 溶剂更差的溶剂环境。这些作用都有利于 PEO 链趋向从卷曲到成球的变化。

综上所述, 影响粒子聚集的因素很多。 d_f 值是影响聚集过程诸因素的总体表现。作为空间稳定的高聚物的本性 (例如疏水性强弱) 对水溶性高聚物粒子在电解质中聚集行为起着重要作用。

致谢：在此谨向澳大利亚悉尼大学化学院理论与物理化学系 D.H.Napper 教授、P.W.Zhu 博士和实验室其他女士、先生对作者的帮助表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 Family F, Landau D P. *Kinetics of Aggregation and Gelation*, Amsterdam: North-Holland, 1984
- 2 Kolb M, Botet R, Julien R. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 51:1123
- 3 Napper D H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, New York: Academic Press, 1983
- 4 Zhu P W, Napper D H. *Phys. Rev.*, 1994, E50:1360
- 5 Vicsek T. *Fractal Growth Phenomena*, Singapore: World Scientific Pub., 1989, Chap. 4, 8
- 6 Huang J S, Sung J, Eisner M, et al. *J. Chem. Phys.*, 1989, 90(1): 25
- 7 Meakin P. *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, Wiley, Chichester, 1989, Chap. 3.1.4
- 8 Dan N, Tirrell M. *Macromolecules*, 1993, 26:4310
- 9 Zhu P W, Napper D H. *J. Colloid and Interface Sci.*, 1994, 164:489

Studies of the Fractal Dimension of Aggregation of Polystyrene Latices Sterically Stabilized by Poly(ethyleneoxide) in the Solution of $MgSO_4$

Yao Songnian

(The Centre for Analysis and Measurement, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract The fractal dimensions (d_f) of aggregates of latex particles coated by poly(ethylene oxide)(PEO) have been measured in worse than θ -solvents for different concentrations $MgSO_4$ and temperatures by means of dynamic light scattering. For the lowest molar mass PEO studied ($20\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) the measurement d_f of about 2.1 was almost independent of temperature over the range studied. The value corresponds to partially reversible cluster aggregation, which leads to relatively compact aggregates. For the highest molar mass PEO studied ($600\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), the d_f decreased significantly (from 2.4 to 1.7) with temperature, signifying the generation of more ramified aggregates. The results obtained for this hydrophilic polymer contrast markedly with the aggregation of latexes stabilized by the hydrophobic polymer poly(*N*-isopropylacrylamide)(PNIPAM) which undergoes a coil-to-globule transition.

Keywords: Fractal dimension, Poly(ethylene oxide)-polystyrene