

# 同步辐射小角 X 射线散射研究 CDA-g-PMMA 共聚物在溶液中的形态<sup>\*</sup>

沈大娟<sup>1</sup> 于慧<sup>1</sup> 吴忠华<sup>2</sup> 黄勇<sup>1;1)</sup>

1 (中国科学院化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

2 (中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室 北京 100049)

**摘要** 应用同步辐射小角 X 射线散射研究了二醋酸纤维素接枝聚甲基丙烯酸甲酯在二氯甲烷和甲醇 4:1 的混合溶剂中的尺寸和形态. 结果表明接枝共聚物在溶剂中形成单分子微球. 微球的尺寸随支链的长度增加而增大.

**关键词** 小角 X 射线散射 二醋酸纤维素 聚甲基丙烯酸甲酯 接枝共聚物

## 1 引言

纤维素及其衍生物的接枝共聚物既有纤维素固有的优良特性, 又具有合成聚合物支链所赋予的新性能, 例如, 耐磨性, 粘结性, 高吸水性或憎水性, 耐油性, 阻燃性, 耐酸性, 抗微生物降解性和离子交换性等<sup>[1-4]</sup>

作为最早被研究的聚合物, 研究纤维素及其衍生物在溶液中形态的文献有很多. Alekseeva 等<sup>[5]</sup>研究了溶剂性质对乙基纤维素分子动力学特性的影响. Roder<sup>[6]</sup>等研究了纤维素, N, N-二甲基乙酰胺/氯化锂溶液的状态, 发现在溶液中存在纤维素分子的缔合, 即使使溶液稀释, 也无法解缔. Hu Zhibing<sup>[7]</sup>等制备了单分散的羟丙基纤维素的纳米粒子, 发现当纳米粒子的分散度小于 1.1 时, 这些纳米粒子会自组装成有序结构, 并呈现鲜亮的颜色.

但对于纤维素及其衍生物的接枝共聚物, 由于合成方法所限, 很难得到结构规整的接枝共聚物, 因此对于纤维素及其衍生物的接枝共聚物的研究多着重于机械性能, 热性能等方面, 关于接枝共聚物的溶液形态以及组装研究等方面的报导比较少. Hongjing Dou 等<sup>[8]</sup>用四价铈盐引发聚合, 得到羟丙基纤维素合聚丙烯酸的接枝共聚物, 研究了接枝共聚物在水中的自组装, 羟丙基纤维素接枝聚丙烯酸在水中胶束化, 并随 pH 值的变化在胶束和中空球之间可逆变化. Cowie

等<sup>[9, 10]</sup>合成了带有聚氧化乙烯侧链的纤维素和羟丙基纤维素, 制备了这两种共聚物和 LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 的复合物, 研究了盐的浓度对液晶性, 离子电导以及构象的影响.

本文通过同步辐射小角散射 (SR-SAXS) 研究了结构规整的二醋酸纤维素与甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物在稀溶液中的尺寸和形态.

当 X 射线照射到物体上, 如果物体内部存在纳米尺度 (2—100nm) 的密度不均匀区, 则会在原光束附近从零到几度范围内出现散射 X 射线, 散射强度一般随散射角增大而减小. 这种现象称为小角 X 射线散射 (Small Angle X-Ray Scattering, 简称 SAXS). 早在 20 世纪 30 年代初, Mark<sup>[11]</sup> 和 Warren<sup>[12]</sup> 观察纤维素和胶体粉末时就发现了这一现象. 此后, Kratky<sup>[13]</sup>, Guinier<sup>[14]</sup>, Hossemann, Debye<sup>[15]</sup> 和 Porod 等相继建立和发展了 SAXS 理论. 理论证明, 小角散射花样, 强度分布与散射的原子组成以及是否结晶无关, 仅与散射体的形状, 大小分布及与周围介质电子云密度差有关. 在天然和人工合成的共聚物中, 普遍存在小角散射现象, 并有许多不同的特征. 因此小角 X 射线散射技术是研究人工合成的共聚物以及生物大分子的微结构和形态的重要手段之一.

普通的 X 射线的光强较弱且准直性差, 在进行 SAXS 实验时, 通常需要很长的时间才能得到信噪比较好的信号. 同步辐射 X 射线光源具有高亮度、频谱

<sup>\*</sup> 中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (KJ CX2-SW-H07) 资助

1) E-mail: yhuang@cashq.ac.cn

宽、准直性好、纯净度高、高偏振、脉冲性等优点,因此可以在很短的时间内得到SAXS信号,是很好的小角散射研究的光源<sup>[16]</sup>.

## 2 SAXS原理

Guinier近似<sup>[17]</sup>波长为 $\lambda$ 的X射线在散射体中的散射矢量为

$$h = 4\pi\sin\theta/\lambda, \quad (1)$$

其中 $2\theta$ 为散射角. 一个粒子在低角区的散射强度可以用Guinier近似式表示

$$I(h) = I_e n^2 e^{-h^2 R_G^2/3}, \quad (2)$$

$I(h)$ 为散射光线强度,  $I_e$ 为一个电子的散射强度,  $n$ 为粒子中的总电子数,  $h$ 为散射矢量,  $R_G$ 为粒子的回转半径. 若散射体系粒子或微孔大小均一, 间距远远大于粒子本身尺寸, 也就是说体系是稀薄的, 此时可以忽略粒子间的相互干涉作用.  $N$ 个完全一样的稀疏粒子体系的总散射强度是一个粒子平均散射强度的 $N$ 倍. 则该粒子体系散射的Guinier近似表达式可表示为

$$I(h) = I_e N n^2 e^{-h^2 R_G^2/3}. \quad (3)$$

对该式两边取对数, 并作 $\ln I(h) \sim h^2$ 图, 在低角部分可以得到一条直线, 其斜率为 $\alpha = -R_G^2/3$ , 则有:

$$R_G = \sqrt{-3\alpha}. \quad (4)$$

## 3 实验部分

### 3.1 样品的制备

将二醋酸纤维素接枝聚甲基丙烯酸甲酯样品溶于 $\text{CCl}_2\text{H}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{OH}$ 比例为4:1的混合溶剂中, 配成浓度为 $0.08\text{mg/g}$ — $1.07\text{mg/g}$ 的溶液. 平衡3天. 测试时, 将样品注入样品池内, 样品池采用U型槽, 用Kevlar膜封装.

### 3.2 SAXS实验

SAXS实验在北京同步辐射装置上4B9A束线上小角散射实验站进行, 束线采用固定出口的双晶单色器, 工作波长 $0.154\text{nm}$ , 在样品处的入射光斑为 $2\text{mm} \times 3\text{mm}$ , 以 $200 \times 400$ 的Fuji成像板为探测器, 记录的散射角度 $2\theta$ 范围为 $0^\circ$ — $3^\circ$ , 扣除本底和溶剂的散射信息后, 对实验数据进行了处理.

## 4 结果与讨论

通过原子转移自由基聚合的方法, 合成了结构可控的二醋酸纤维素与甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚物. 接枝共聚物的结构示意图如图1所示. 为了研究二醋酸纤维素与甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚物在溶液中的尺寸和形态, 以及支链长度对接枝共聚物尺寸和形态的影响, 通过同步辐射小角X光光散射对接枝共聚物的稀溶液进行了研究.

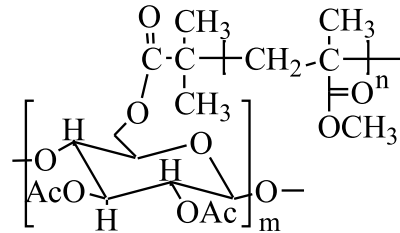


图1 接枝聚甲基丙烯酸甲酯共聚物的结构示意图

为了比较支链长度对接枝共聚物尺寸的影响, 本实验中采用了3种二醋酸纤维素与甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚物. 其主链分子量以及引发点密度均相同, 支链分子量不同. 3个样品分别命名为G1, G2, G3. 通过GPC测得各样品的分子量及分布, 并通过核磁氢谱计算支链的聚合度. 结果列于表1.

表1 接枝共聚物样品的分子量及分布

| Sample | $Mn_{\text{GPC}}$ | $Mw/Mn$ | DPs |
|--------|-------------------|---------|-----|
| G1     | 65660             | 1.33    | 22  |
| G2     | 81123             | 1.33    | 37  |
| G3     | 93466             | 1.31    | 46  |

DPs: degree of polymerization of side chains(支链聚合度).

由于本研究中所采用的接枝共聚物的分子量分布都比较窄( $<1.35$ ), 因此接枝共聚物的溶液可以近似地看成是单分散体系. 可以通过Guinier定律计算回转半径.

接枝共聚物的溶液采用4:1的二氯甲烷和甲醇的混合物作为溶剂. 二氯甲烷和甲醇的混合溶剂是二醋酸纤维素的良溶剂, 二氯甲烷对于聚甲基丙烯酸甲酯和二醋酸纤维素来说都是良溶剂, 而甲醇则是聚甲基丙烯酸甲酯的不良溶剂.

当X射线照射到高分子溶液样品上, 由于溶剂和溶质之间的电子密度的差异, 引起了X光的散射. 因此, 散射光的强度, 强度的角度依赖性都与溶质的聚集尺寸和形态有关.

图2—4分别是G1, G2, G3 3个样品的Guinier图. 通过对小角部分SAXS数据的拟合, 根据式(4)可以计

算散射体的回转半径  $R_G$ .

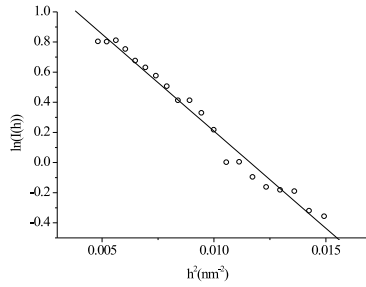


图 2 G1 样品的纪尼叶作图

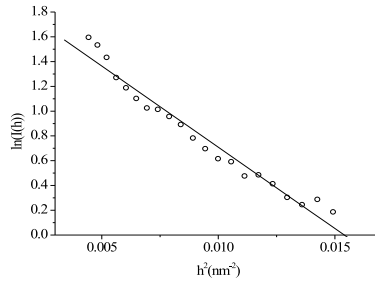


图 3 G2 样品的纪尼叶作图

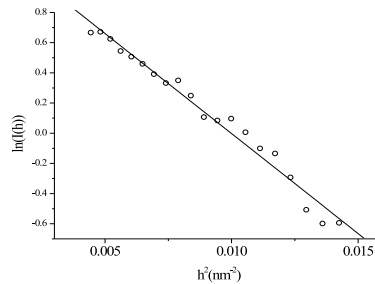


图 4 G3 样品的纪尼叶作图

Guinier 近似式对任何形态的粒子都适用, 即  $\ln I(h) \sim h^2$  曲线接近 0 角处, 对任何形状的粒子的单分散系都呈直线关系. 但是对于不同形状的粒子, Guinier 近似式适用的角度范围不同, 因而  $\ln I(h) \sim h^2$  的线性区的角度范围也不同. 散射体的形状偏离球形逾远, 呈现直线的角度范围逾小. 随角度的增大,  $\ln I(h) \sim h^2$  的关系图很快偏离线性. 因此如果研究的粒子系统是单分散体系, 从  $\ln I(h) \sim h^2$  图可以初步看出粒子的形状偏离球形的程度. 对于球形粒子, Guinier 定律的适用角度范围最大, 在  $hR_G < 1.3$  的范围内, Guinier 定律都成立<sup>[7]</sup>.

从图 2—4 中可以看出, Guinier 定律在比较大的角度范围内都成立, 因此, 表明接枝共聚物在 4:1 的二氯甲烷和甲醇的溶液中的形态可近似用球形来描述. 这是由于甲醇对于聚甲基丙烯酸甲酯支链是不良溶剂, 因此聚甲基丙烯酸甲酯支链产生收缩, 以降低表面能.

由于散射光相互干涉, 此时通过实验曲线计算出的粒子的回转半径和其它参量都不能真正代表粒子的几何尺寸, 其值小于真实值. 为了消除粒子散射光间相互干涉的影响, 须改变溶液的浓度, 在多个浓度下计算出溶质粒子的对电中心回转半径, 然后以  $R_G$  对  $c$  作图, 外推至  $c = 0$  时的情况, 得到浓度无限小情况下粒子的对电中心回转半径.

以不同浓度下散射粒子的  $R_G$  对溶液浓度作图, 分别如图 5—7 所示. 拟合得到一条直线, 与  $Y$  轴的交点, 即为  $c \rightarrow 0$  时散射体的回转半径  $R_G$ . 结果列于表 2.

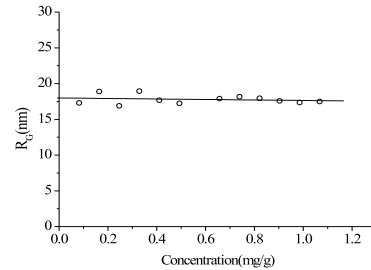


图 5 G1 样品在不同溶度下的纪尼叶回转半径

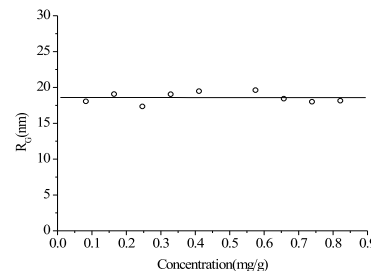


图 6 G2 样品在不同溶度下的纪尼叶回转半径

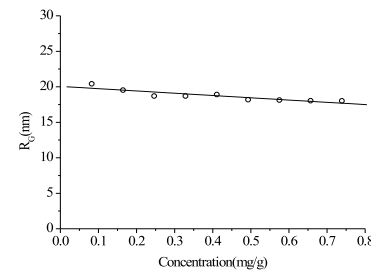


图 7 G3 样品在不同溶度下的纪尼叶回转半径

球形粒子的半径  $R$  与回转半径  $R_G$  有如下关系:

$$R_G = \sqrt{\frac{3}{5}}R, \quad (5)$$

由此可以得出接枝共聚物单分子微球在溶液中的半径, 列于表 2.

表 2 接枝共聚物单分子微球在溶液中的半径及纪尼叶回转半径

| Sample | $R_G/\text{nm}$ | $R/\text{nm}$ |
|--------|-----------------|---------------|
| G1     | 18.0            | 23.2          |
| G2     | 18.6            | 24.0          |
| G3     | 20.0            | 25.9          |

从表2中可以看到, 3个样品在溶液中的散射体的半径都比较小, 与接枝共聚物单分子的尺寸相当. 说明, 虽然甲醇对聚甲基丙烯酸甲酯侧链来说是不良溶剂, 但由于溶液的浓度很低, 因此接枝共聚物在溶液中没有形成分子间的聚集, 而以单分子微球的形式存在.

从表1和表2可以看出, G1, G2, G3 3个样品的支链的分子量依次增大, 而接枝共聚物的半径也依次增大. 说明随着支链的聚合度的增大, 整个接枝共聚物分子的尺寸也随之增加.

## 5 结论

通过同步辐射小角X光散射研究了不同支链长度的二醋酸纤维素接枝聚甲基丙烯酸甲酯在选择性稀溶液中的回转半径. 结果表明接枝共聚物分子在稀溶液中没有形成分子间的聚集, 而以单分子微球形式存在. 随聚甲基丙烯酸甲酯支链的聚合度的增加, 接枝共聚物单分子微球的尺寸增大.

作者感谢中国科学院高能物理研究所同步辐射小角散射站提供了实验条件.

## 参考文献(References)

- 1 GAO Jie. Progress in Cellulose Graft Copolymerization, Chinese Science Bulletin, 1964, **12**: 1092—1099 (in Chinese)  
(高洁. 纤维素接枝共聚的进展, 科学通报, 1964, **12**: 1092—1099)
- 2 Stannett V. Some Challenges in Grafting to Cellulose and Cellulose Derivative, ACS Symp. Ser., 1982, **187**: 3—20
- 3 Battacharyya S N, Maldas D. Graft Copolymerization Onto Cellulosics, Prog. Polym. Sci., 1984, **10**: 171—270
- 4 Hebeish A, Guthrie J T. The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers, Berlin Heidelberg, New York: Springer-Verlog, 1981
- 5 Alekseeva O V et al. Russ. J. Phys. Chem., 2000, **74**: 1276—1278
- 6 Roder T et al. Polymer, 2001, **42**: 6765—6773
- 7 CAI Tong, HU Zhi-Bing, Langmuir, 2004, **27**: 7355—7359
- 8 DOU Hong-Jing et al. Angew. Chem., 2003, **115**: 1554—1557
- 9 YUE Z, Cowie J M G. Polymer, 2002, **43**: 4453—4460
- 10 YUE Zhi-Lian, John M G. Cowie, Macromolecules, 2002, **35**: 6572—6577
- 11 Mark H. Physik und Chemie der Zellulose, Springer, 1932, 139
- 12 Warren B E. J. Chem. Phys., 1934, **2**: 551—619
- 13 Glatter O, Kratoch O. Small Angle X-Ray Scattering, New York, Academic Press, 1982
- 14 Guinier A, Fournet G. Small Angle Scattering of X-Rays, New York and London, John Wiley & Sons and Chapman and Hall, 1955
- 15 Debye A, Bueche A M. J. Appl. Phys., 1949, **20**: 518—526
- 16 HU Jia-Cong. X-Ray Diffraction by Macromolecules, 1st Edition, Beijing: Science Press, 2003. 452—501 (in Chinese)  
(胡家聪. 高分子X射线学, 第一版, 北京: 科学出版社, 2003. 452—501)
- 17 MENG Zhao-Fu. Theory and Application of Small Angle X-ray Scattering, 1st Edition, Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1995(in Chinese)  
(孟昭富. 小角X射线散射理论及应用, 第一版, 长春: 吉林科学技术出版社, 1995)

# Morphology of CDA-g-PMMA Copolymers in Solution Studied by SR-SAXS\*

SHEN Da-Wa<sup>1</sup> YU Hui<sup>1</sup> WU Zhong-Hua<sup>2</sup> HUANG Yong<sup>1,1)</sup>

1 (State Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics, Institute of Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

2 (Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** The morphology of a series of well-defined graft copolymers of diacetate cellulose and PMMA was studied through SR-SAXS. The graft copolymer formed mono-molecular sphere in the solution of  $\text{CCl}_2\text{H}_2$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$ . And the dimension of the graft copolymer increased with the increasing of the degree of polymerization of the PMMA side chains.

**Key words** SAXS, diacetate cellulose, PMMA, graft copolymer

\*Supported by Knowledge Innovation Project of CAS (KJXC2-SW-H07)

1) E-mail: yhuang@cashq.ac.cn