

## 嵌段共聚物溶液胶束温度行为的正电子湮没研究\*

熊兴民 杨巨华 叶美玲 张迎玖 施良和

(中国科学院高能物理研究所, 北京 100080) (中国科学院化学研究所, 北京 100080)

**摘要** 用正电子寿命技术研究了聚苯乙烯-二甲甲基硅氧烷 / 正庚烷二嵌段共聚物溶液胶束的温度行为. 结果表明正电子湮没参数对溶液中出现结构和微环境的变化十分灵敏. 在一定的温度范围  $\alpha$ - $P_2$ , 寿命和强度的陡然变化反映了溶液中共聚物分子聚集态随温度经历不同阶段的变化. 超过临界胶束温度  $\alpha$ - $P_2$ , 寿命随温度增高而迅速地增大, 这一行为反映了分子聚集体解离成自由共聚物分子的过程.

**关键词:** 正电子湮没, 嵌段共聚物, 胶束溶液, 温度效应

嵌段共聚物和低分子量的表面活性剂一样, 在选择性溶剂中存在着胶束现象<sup>[1]</sup>. 在大多数情况下溶液中的嵌段共聚物在很宽的浓度和温度范围内是以球形胶束的形式存在, 具有狭的大小分布和长时间的稳定性. 对选择性溶剂中的胶束形成及其行为曾用许多方法进行了广泛的研究, 然而至今关于不同嵌段共聚物在溶剂中形成胶束以及嵌段共聚物特性、溶剂性质和浓度对胶束特征影响的系统了解还是缺乏的. 正电子湮没技术是研究化学体系结构和性质的强有力工具. 对表面活性剂胶束溶液的研究表明, 这个技术是研究胶束形成及其行为的一个新的灵敏的手段, 它能探知在胶束溶液中所发生的结构和微相变化<sup>[2,3]</sup>. 然而对于嵌段共聚物胶束溶液除了本所实验室做过一些探索外, 未见其它有关正电子湮没研究的报导. 本工作通过观测二嵌段共聚物聚苯乙烯-二甲甲基硅氧烷 (PSDMS)/ 正庚烷胶束溶液体系正电子湮没参数的温度效应, 研究在这类嵌段共聚物溶液体系中胶束行为的温度特征.

### 1 实验

二嵌段共聚物 PSDMS 是由美国 Dow Corning 公司提供, 其重均分子量  $M_w$  为  $5.81 \times 10^4$ , 密度为  $1.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 聚苯乙烯嵌段质量百分数为 23%. 正庚烷溶剂为分析纯. 无载体  $^{22}\text{NaCl}$  溶液滴到一片  $3 \mu\text{m}$  厚的康铜箔上, 烘干后盖上另一片同样厚度的康铜箔, 然后用粘合剂将这种夹心源封严. 2 毫升样品溶液装入特别设计的圆柱样品管下半部的小圆柱套管中. 用一个带杆的磨口塞将样品管盖严, 并使固定在杆上适当位置的放射源插入样品溶液的正当中. 为防止溶剂蒸气漏出并使之冷凝、回流, 样品管上半部做成具有较大的体积 (直径 20mm, 长 65mm), 用密封胶膜将磨口塞与样品管口接合缝封严. 一个 CS501 超级恒温水浴 (控温精度  $0.05 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 用作测量控温. 通过绝热导管将水浴中的水打入样品管夹层使之循环达到样品液恒温. 本实验不采

1994-08-17 收到初稿, 1995-01-26 收到修改稿. 联系人: 熊兴民. \* 国家自然科学基金和中科院核分析技术开放实验室支持项目

用十分麻烦的冷冻-解冻法驱氧而采用加热法驱氧,即每次测谱前先将样品液加热至 60 °C 以上维持半小时驱氧,实验证明这是一种简便而有效的驱氧方法.

正电子寿命谱仪是用 BaF<sub>2</sub>-XP2020Q 闪烁计数器组装的快慢符合装置 [4],对 <sup>60</sup>Co 源的时间分辨 (FWHM) 为 280ps. 在 20 ~ 65 °C 的温度范围对样品作升、降温测量,每个谱累积计数为 6×10<sup>5</sup> 以上. 用 PC-MEF 计算程序作解谱分析 [5],所有寿命谱能分成三个组分,最短寿命主要是由于 *p*-P<sub>s</sub> 的湮没贡献,中间寿命归因于正电子与介质中未成束搏态的电子湮没. 这两个寿命组分基本上不受溶液浓度和温度的影响. 长寿命组分 τ<sub>3</sub> 是由于 *o*-P<sub>s</sub> 与介质分子的电子发生摘取 (Pick-off) 湮没,它的相对强度 I<sub>3</sub> 正比于 P<sub>s</sub> 生成几率,这两个参数对体系的结构和微观环境的变化是相当灵敏的.

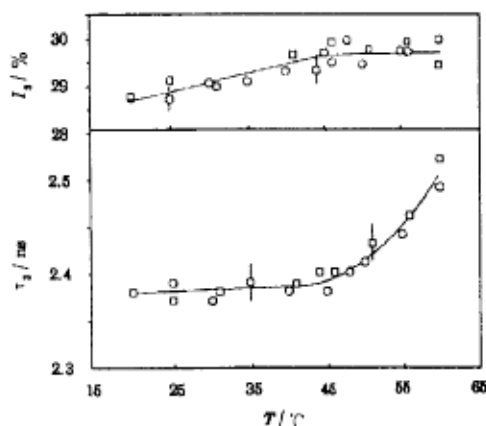


图 1 溶剂正庚烷加热驱氧测量 τ<sub>3</sub> 和 I<sub>3</sub> 随升 (□) 和降 (○) 温的变化

Fig.1 Variations in τ<sub>3</sub> and I<sub>3</sub> as a function of temperature between heating (□) and cooling (○) cycles in *n*-heptane

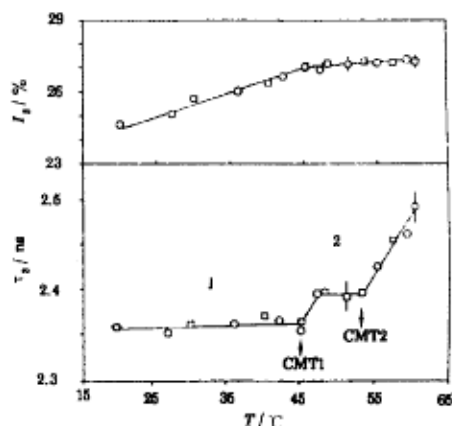


图 2 浓度为 15.84mg·mL<sup>-1</sup> PSDMS/ 正庚烷溶液加热驱氧测量 τ<sub>3</sub> 和 I<sub>3</sub> 随升 (□) 和降 (○) 温的变化

Fig.2 Variations in τ<sub>3</sub> and I<sub>3</sub> as a function of temperature between heating (□) and cooling (○) cycles in micellar solution of 15.84mg·mL<sup>-1</sup> PSDMS in *n*-heptane

## 2 结果与讨论

图 1、2 和 3 分别为溶剂正庚烷和浓度为 15.84mg·mL<sup>-1</sup>(A) 和 25.70mg·mL<sup>-1</sup>(B) 的 PSDMS/ 正庚烷溶液寿命测量结果. 从图中可以看到,对于加热驱氧测量,每一种样品液无论 τ<sub>3</sub> 和 I<sub>3</sub> 各自升降温测量结果在测量误差范围内都相当好地吻合. 而不加热驱氧的图 3 溶液 B 的第一轮升温测量,在温度低于 60 °C 所测得的 τ<sub>3</sub> 值系统地偏低,而 I<sub>3</sub> 值系统地略高于其它两轮驱氧的值. 温度越低,偏差越大,当温度达 60 °C 以后无论是 τ<sub>3</sub> 或是 I<sub>3</sub> 值都与其它两轮驱氧测量值一致,表明对实验样品液加热驱氧法确实能消除溶液中的氧对 *o*-P<sub>s</sub> 猝灭的影响.

从图 1 可见 τ<sub>3</sub>-T 曲线和 I<sub>3</sub>-T 曲线的斜率在 45 °C 附近都出现明显的变化,认为是由于在这个温度附近 *o*-P<sub>s</sub> 捕获状态发生了变化,低于 45 °C *o*-P<sub>s</sub> 主要是在围绕端基 CH<sub>3</sub>- 的体积捕获,高于 45 °C *o*-P<sub>s</sub> 成为气泡态自捕获. 在正庚烷中甲基 CH<sub>3</sub>- 是稀质量密度和稀电子密度区,因此它具有捕获 P<sub>s</sub> 的能力 [6]. 在低于 45 °C 的温度范围似乎不可能由于温度变化引起端基 CH<sub>3</sub>- 摩

尔体积太大的变化,也就是它们的电子密度不会有太大变化.因此在这个温度范围观测到  $\tau_3$  基本没有温度效应或是只有很弱的温度效应是反映了  $o-P_8$  在正庚烷链区的自由体积捕获的结果.

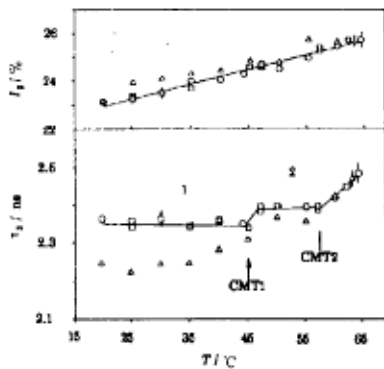


图3 浓度为  $25.70\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  PSDMS/ 正庚烷溶液  $\tau_3$  和  $I_3$  对温度关系

Fig.3 Variations in  $\tau_3$  and  $I_3$  as a function of temperature in micellar solution of  $25.70\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  PSDMS in *n*-heptane. The contrast between the data with (heating ( $\square$ ) and cooling ( $\circ$ ) cycles) and without (heating ( $\Delta$ ) cycles) prior removal of oxygen.

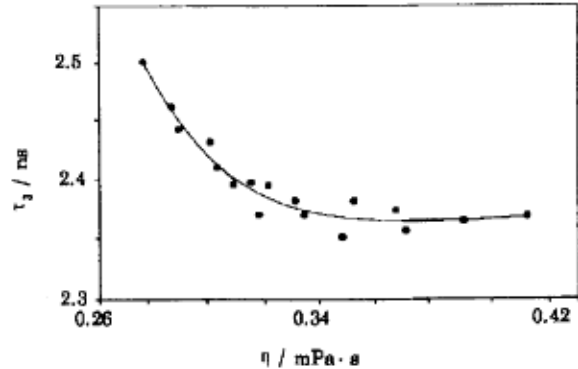


图4 在溶剂正庚烷中寿命  $\tau_3$  对粘度  $\eta$  的关系

Fig.4  $\tau_3$  vs. viscosity  $\eta$  in solvent *n*-heptane. The viscosity data are taken from Ref. 10.

在简单的液体中  $o-P_8$  猝灭与液体粘度相关<sup>[7]</sup>.在许多液体中当粘度变低时  $o-P_8$  一般处于气泡态<sup>[8,9]</sup>.从图4的  $\tau_3$ - $\eta$  曲线可以看到,粘度  $\eta > 0.32\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,  $\tau_3$  基本为常数值,  $\eta < 0.32\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,  $\tau_3$  随  $\eta$  减小而显著增大,反映了随温度增高液体正庚烷粘度减小到某种程度  $o-P_8$  气泡生成并长大. Jacobsen 等人<sup>[8]</sup> 用无限深方井势作为  $P_8$  势得到摘取湮没寿命 ( $\tau_3$ )、表面张力 ( $\gamma$ ) 和蒸气压 ( $p_v$ ) 之间的半经验关系式:

$$\tau_3^{-1} = A \exp[-d(\gamma + \beta p_v)^{-1/4}] \quad (1)$$

并成功地用这个公式解释了在实验的温度下具有高蒸气压液体  $\text{SF}_6$  等的气泡态.  $\text{SF}_6$  的临界常数  $T_C = 45.65^\circ\text{C}$ ,  $p_C = 37.7\text{atm}$ , 正庚烷的临界常数为  $T_C = 266.85^\circ\text{C}$ ,  $p_C = 26.84\text{atm}$ <sup>[10]</sup>.在  $45^\circ\text{C}$  正庚烷的  $p_v = 0.152\text{atm}$ , 由此可见,在实验的温度下液体正庚烷蒸气压很低,其影响可以忽略不计,式(1)变成

$$\tau_3^{-1} = A \exp(-\alpha \gamma^{-1/4}) \quad (2)$$

这里  $A$  和  $\alpha$  是拟合常数.表面张力对温度的关系取自文献<sup>[11]</sup>.对图1中  $45^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$  温度范围的  $\tau_3$  数据点,以  $\ln(\tau_3^{-1})$  对  $\gamma^{-1/4}$  作图得图5.由最小二乘拟合得  $A = 3.21\text{ns}^{-1}$ ,  $\alpha = 4.2(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})^{1/4}$ .由这些常数值得到通过相应于图1的数据点的直线表明对式(2)的拟合是好的.气泡模型计算结果支持在正庚烷中温度升高达  $45^\circ\text{C}$  后  $o-P_8$  气泡生成及其随温度增大的过程.

在图2和图3中  $\tau_3$ - $T$  曲线分别出现两个  $\tau_3$  基本为常数的平台,样品A和B都在  $20^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$  的相同温度范围出现第一平台,并且分别有一个彼此基本相同的  $\tau_3$  常数值  $2.362\text{ns}$  和  $2.358\text{ns}$ .它们有意义的比溶剂正庚烷在相同温度范围所得到的平均值  $2.383\text{ns}$  小,认为在这个温度范围  $o-P_8$  主要是在具有大聚集数紧密的胶束的捕获和湮没.在  $45^\circ\text{C}$  附近  $\tau_3$  都出现一个跳跃式的增大,这个温度与图1正庚烷中  $\tau_3$  开始显著增大的温度是一致的.因此得出的解释是由

于温度升高溶液粘度减小使得具有大聚集数的胶束在 45 °C 附近开始解离成具有小聚集数的聚集体, 这样把这个温度称为第一临界胶束温度 CMT1. 它们的第二个平台也分别有彼此基本相同的  $\tau_3$  常数值 2.399ns 和 2.403ns, 且这两个值都分别高于各自第一平台的  $\tau_3$  常数值. 它们可能表征着  $o-P_s$ . 在具有紧密程度低的聚集体的捕获和湮没. 在图 2 和图 3 中分别在 53 °C 和 57 °C 附近  $\tau_3$  出现陡然增大, 与图 1 中  $\tau_3$  在 45 °C 附近显著增大的情况相类似, 因此认为在这些温度附近溶液中  $o-P_s$  捕获态由分子聚集体的捕获变成为气泡态的自捕获的转变. 引起  $o-P_s$  捕获态转变的原因可能是在这些温度附近分别在两个胶束溶液中聚集体开始解离成为自由共聚物分子, 因此这里我们可把这个温度称为第二临界胶束温度 CMT2. 由上述结果可以得到, 第一临界胶束温度主要由溶剂性质决定, 似乎不受溶液浓度影响, 第二临界胶束温度与溶液浓度有关, 浓度增大第二临界胶束温度增高.

表 1 在正庚烷溶剂和 PSDMS/ 正庚烷溶液中  $o-P_s$  强度  $I_3$  的温度效应

Table 1 Summary of temperature effects on  $o-P_s$  intensities in solvent *n*-heptane and solutions of PSDMS in *n*-heptane

Solvent	Solute	Concentration mg · mL <sup>-1</sup>	Correl. coeff.			Fitting value	
			Slope	Intercept	$I_3^{20}/\%$	Exptl. value $I_3^{20}/\%$	
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>			0.7819	0.0345	28.04	28.73	28.76
		15.84	0.9692	0.0984	22.65	24.62	24.80
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	PSDMS	25.70	0.9826	0.0683	21.52	22.89	23.14

溶液 A(图 2) 和溶液 B(图 3) 的各自加热驱氧升、降温测得各温度点  $\tau_3$  和  $I_3$  值都很好重合的结果, 表明研究的胶束溶液是可逆的. 本工作观测到的胶束温度行为与用其它方法如光散射、中子散射<sup>[12]</sup> 和核磁共振<sup>[13]</sup> 等对这种带有聚苯乙烯嵌段共聚物胶束溶液观测到的行为有着一些基本相同的特征. 它们都表明胶束重量、聚集数等随温度增高而减小, 多分子聚集的胶束解离成小聚集数的或单分子的胶束, 以致在更高温度完全变成单聚物的基本过程. 此外本工作用正电子湮没方法观测到更加细致的温度行为. 在图 2 和图 3 中  $\tau_3$ - $T$  曲线呈现的两个折断与我们对该体系胶束形成的研究所观测到  $\tau_3$ - $c$  (浓度) 曲线的两个折断的结果<sup>[14]</sup> 是一致的. 它们从不同角度探测到该溶液体系中存在两种主要的分子聚集体. 这些观测结果与 Eicke 等人<sup>[15]</sup> 根据磨相模型提出的表面活性剂胶束形成是经历由分子聚集成为一种线状预胶束聚集体, 然后再进一步转变成为更紧密的胶束聚集体的观点相吻合. 因此我们认为在研究的溶液体系中在较高的温度嵌段共聚物分子聚集态主要是一种具有小聚集数扩展的线状聚集体, 在较低温度主要是一种具有大聚集数紧密的球形聚集体.

痕迹 (spur) 模型<sup>[16]</sup> 在解释液体中  $P_s$  生成是十分成功的<sup>[8,9,17]</sup>. 它认为  $P_s$  的生成主要发生在正电子降低到热能时所产生的末端痕迹内, 在这样的正电子痕迹中所存在的电子陷阱或清扫剂可能和正电子争夺在痕迹中产生的自由电子. 由图 1、2 和 3 的结果看到, 胶束溶液的  $I_3$  值都比溶剂正庚烷的低, 浓度大的胶束溶液 B 比浓度小的胶束溶液 A 的  $I_3$  值小. 因此研究的嵌段共聚物胶束同表面活性剂胶束<sup>[17,18]</sup> 一样也是  $P_s$  的抑制剂. 在图 1 和图 2 中, 温度低于 45 °C 时  $I_3$  随温度增高而呈线性增大, 超过这些温度  $I_3$  基本为常数值.  $I_3$  随温度变化的这些特征与以往在一些非极性溶剂中观测到的结果一致<sup>[9]</sup>. 对这样的  $P_s$  产额的温度特征作出的解释是, 在溶剂和溶液中电子的迁移率比那些重的溶剂正离子、电子的和正电子的清扫剂的迁移率都大得多<sup>[8]</sup>, 提高温度有利于正电子与这些正离子、清扫剂争夺电子, 导致在一定温度范围  $P_s$  生成几率 ( $I_3$ ) 随温度增高而增大. 从表 1 的  $I_3$  对  $T$  的斜率变化也能看到增加温度有利于  $P_s$  的

生成. 增加温度在两个溶液中比在溶剂正庚烷中  $P_0$  生成几率增加得更快. 这些结果也显示出温度增高有利于抑制胶束对电子的清扫作用. 达到一定的温度范围, 电子迁移率增至足够大时, 溶剂正离子和清扫剂等与正电子争夺电子的能力降至最小, 从而使  $P_0$  生成几率达到一个最大的常数值. 在溶液 B 中, 溶液浓度很高, 即使在较高的温度电子迁移率也不会足够大, 而在较高的温度产生的小聚集体、自由共聚物等的浓度很大, 它们仍可能有效地与正电子争夺电子, 提高温度仍然使得  $P_0$  生成几率继续增大 (图 3). 对溶剂正庚烷和浓度不高的溶液 A, 在图 1 和图 2 中所看到的  $o-P_0$  生成几率对温度的斜率在 45 °C 附近陡降为零的这个转变与  $o-P_0$  寿命 ( $\tau_3$ ) 在这个温度附近陡增的变化相对应. 根据上述  $o-P_0$  生成几率温度特征的讨论, 可以得出温度达 45 °C 后  $o-P_0$  强度陡变反映了由于溶剂正庚烷性质 (粘度) 的变化, 对  $o-P_0$  生成产生的显著影响. 在溶液 A 中, 在此温度附近  $o-P_0$  生成几率的陡变从另一个方面反映出共聚物分子聚集体结构发生了显著的变化. 我们认为这个变化是共聚物分子聚集体态由对  $o-P_0$  有抑制作用的紧密的球形聚集体转变为对  $o-P_0$  基本没有抑制作用的较扩展的线状聚集体. 这样本工作从  $o-P_0$  寿命和强度两个方面都很好地反映了研究体系分子聚集体态的变化.

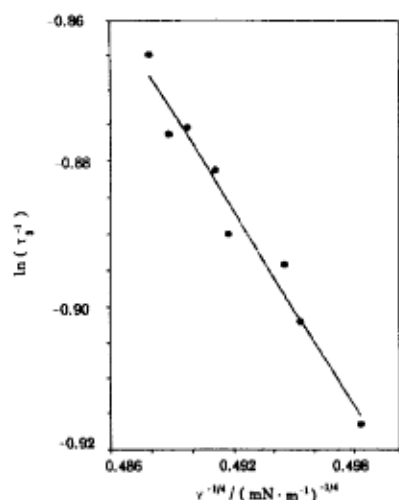


图 5 在溶剂正庚烷中  $\ln(\tau_3^{-1})$  对  $\gamma^{-1/4}$  的关系

Fig.5  $\ln(\tau_3^{-1})$  vs.  $\gamma^{-1/4}$  in solvent n-heptane

随温度变化的微观过程的信息, 特别是给出关于具有小聚集数的预胶束线状聚集体的信息, 表明正电子湮没技术对于嵌段共聚物胶束溶液体系胶束行为的研究是灵敏的和很有效的.

### 3 结论

在 PSDMS/ 正庚烷嵌段共聚物胶束溶液体系中,  $o-P_0$  寿命和强度都显示出较强的温度效应, 对溶液中所发生的分子聚集体态的变化是相当灵敏的. 在不同浓度溶液的升、降温测量过程中, 都观测到嵌段共聚物分子聚集体解离 (或生成) 的两阶段过程. 在研究的温度范围内, 分子聚集体态在较低温度可能是以一种具有大聚集数的紧密的球形胶束聚集体存在, 在较高温度则主要以一种小聚集数扩展的线状聚集体形式存在. 球形聚集体的解离 (或生成) 温度在不同浓度的溶液中是相同的, 它似乎主要由溶剂的性质如粘度决定, 不受浓度的影响. 线状聚集体的解离 (或生成) 温度随溶液浓度有所变化, 浓度大解离 (或生成) 温度有所增高. 本工作给出的关于所研究体系胶束

### 参 考 文 献

- 1 Price C. in "Development of block copolymers I", Ed. by Goodman I. 1982, 39
- 2 Jean Y-C, Ache H K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 100:6320
- 3 Handel E D, Ache H J. *J. Chem. Phys.*, 1979, 71:2083
- 4 Chang Tianbao, et al. *Nucl. Inst. and Meth.*, 1987, A256:398
- 5 熊兴民. 核技术, 1983, (5): 11
- 6 Vass Z. in "Positron and Positronium Chemistry", Ed. by Jean Y. C., 1990, 423
- 7 Thosar B V, et. al. *Phys. Stat. Sol. (b)* 1973, 55:415
- 8 Jacobsen F M, et al. *Chem. Phys.*, 1980, 50:393

- 9 Jacobsen F M, Mogensen O E. *Chem. Phys.*, **1982**, **69**:71
- 10 International critical tables of Mumerical Data physics chemistry and technology Vol.5: 27; 7: 219; 3: 224
- 11 Jasper J J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 1972, 841
- 12 Michel D, Claude P. *Polymer*, **1987**, **28**:793
- 13 Levent O, Pratap B, Gerard R. *Can. J. Chem.*, **1985**, **63**:2691
- 14 熊兴民, 杨巨华, 叶美玲, 张小莉, 施良和. *科学通报*, **1994**, **39**:2133
- 15 Eicke H F, et al. in "Micellization, Solubilization and Microemulsions", vol. II, Ed. Mittal K. L. 1977, 429
- 16 Mogensen O E. *J. Chem. Phys.*, **1974**, **60**:998
- 17 Handel E D, Ache H J. *J. Chem. Phys.*, **1979**, **76**:2093
- 18 Fucugauch I A, et al. *J. Am Chem. Soc.*, **1979**, **101**:2841

### **Study of Temperature Effect of Micellar Solutions of PSDMS Block Copolymer in *n*-Heptane by Positron Annihilation**

Xiong Xingmin Yang Juhua

(*Institute of High Energy Physics, Academic Sinica, Beijing 100080*)

Ye Meiling Zhang Yingjiu Shi Lianghe

(*Institute of Chemistry, Academic Sinica, Beijing 100080*)

**Abstract** The positron lifetime technique has been used to study the temperature behavior of micelle in solution of polystyrene-polydimethylsiloxane diblock copolymer in *n*-heptane. The results indicate that positron annihilation parameters are found to be sensitive to structural and microphase changes taking place in the micellar solutions. The abrupt changes in the  $o$ - $P_s$  lifetime and intensity observed at certain temperature appear to be associated with variations in the aggregation state of the copolymer molecules in solutions. Above the critical micelle temperature the  $o$ - $P_s$  lifetime increases sharply with increasing temperature. This behavior indicates the process of disintegration of molecular aggregates to free copolymer molecules.

**Keywords:** Positron annihilation, Blok copolymer, Micellar solution, Temperature effect