

# 小角激光光散射法 测定聚苯乙烯标准样品的重均分子量

## Determination of weight-average molecular weight of polystyrene standards by low angle laser light scattering method

本标准规定了用小角激光光散射(LALLS)法测定聚苯乙烯标准样品重均分子量的绝对方法。本标准适用于分子量大于  $3 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  的样品,也适用于一般在常温下能溶于甲苯的均聚物。

### 1 原理

当一束光通过聚合物溶液时,会产生瑞利(Rayleigh)散射。散射光强有角度依赖性。在散射角  $\theta$  方向的散射强度用瑞利因子  $R_\theta$  描述:

$$R_\theta = (\sigma l)^{-1} I_\theta / I_0 \dots\dots\dots (1)$$

若检测器信号对光强的响应是线性的,且对入射光经过介质的光强损失忽略不计,则

$$R_\theta = D(\sigma l)^{-1} G_\theta / G_0 \dots\dots\dots (2)$$

- 式中:  $I_0$ ——入射光强;  
 $I_\theta$ ——散射角  $\theta$  方向上的散射光强;  
 $G_0$ ——衰减后的入射光强信号;  
 $G_\theta$ ——散射角  $\theta$  方向上的散射光强信号;  
 $\sigma$ ——散射立体角;  
 $l$ ——散射体积在入射光方向上的长度;  
 $D$ ——衰减器常数。

$$D = G_0 / G'_0 \dots\dots\dots (3)$$

式中:  $G'_0$ ——未经衰减的入射光强信号。

溶质对溶液的瑞利因子的贡献称为剩余瑞利因子  $\Delta R_\theta$ 。溶液与纯溶剂在相同的测试条件下

$$\Delta R_\theta = D(\sigma l)^{-1} [(G_\theta / G_0)_l - (G_\theta / G_0)_s] \dots\dots\dots (4)$$

- 式中:  $(G_\theta / G_0)_l$ ——溶液的散射光强与衰减后的入射光强信号之比;  
 $(G_\theta / G_0)_s$ ——溶剂的散射光强与衰减后的入射光强信号之比。  
剩余瑞利因子与溶质的重均分子量  $\bar{M}_w$  的关系为

$$\frac{KC}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2A_2C \dots\dots\dots (5)$$

在小角测试时, 德拜 (Debye) 常数  $K$  为

$$K = 2\pi^2 n^2 (dn/dC)^2 / \lambda^4 N \dots\dots\dots (6)$$

式中:  $C$ ——溶液浓度, g/ml;  
 $A_2$ ——第二维利 (Virial) 系数;  
 $n$ ——溶剂折光指数;  
 $(dn/dC)$ ——溶液的折光指数增量, ml/g;  
 $\lambda$ ——入射光在真空中的波长, nm;  
 $N$ ——阿佛加德罗 (Avogadro) 数。

根据式 (5), 测量不同浓度溶液的剩余瑞利因子, 以  $(KC / \Delta R_\theta)$  对浓度  $C$  作图, 外推到零浓度, 由截距即可求得溶质的重均分子量:

$$1/\bar{M}_w = (KC / \Delta R_\theta)_{C \rightarrow 0} \dots\dots\dots (7)$$

## 2 试剂

无论标定仪器常数或测试样品, 均用分析纯或者更纯的溶剂 (见5.2.2和附录B)。各种溶剂必须经过氯化钙或分子筛或其他干燥剂干燥, 并重新蒸馏, 其沸程范围控制在  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  以内, 才能使用。例如, 测试样品时用甲苯溶剂, 其沸程在101325Pa下应为  $110.6 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。

## 3 仪器

3.1 样品溶液瓶: 具有能防止溶剂挥发的密封塞的玻璃瓶。

3.2 过滤器和滤膜: 应能不受所用溶剂腐蚀。滤膜\*孔径为  $0.1 \sim 0.3\mu\text{m}$ , 且本身不致破裂。

3.3 小角激光散射光度计\*\*: 由光源、投光系统、样品池、光接受系统、检测系统、显示或记录系统构成。仪器的背景参数  $\delta$  应小于  $5 \times 10^{-2}$ 。仪器常数不重复性应小于2.5%。灵敏度即可检出的最小剩余瑞利因子  $\Delta R_{\theta, \text{min}}$  不大于  $1 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}$ 。

3.3.1 任何具有稳定的输出功率 (不稳定性小于1%) 的单横模  $TEM_{00}$  激光器都可作为光源\*\*\*。

3.3.2 投光系统由透镜组、衰减器组构成。聚焦在样品上的光斑直径应不大于  $0.1\text{mm}$ 。衰减器组配制应能使衰减后的入射光强与散射光强处于相近的数量级, 且在检测器的线性响应范围内。

3.3.3 样品池散射体积不大于  $5\mu\text{l}$ 。

3.3.4 光接受系统应能在测散射光时不受入射光的影响; 在空气中的可测散射角范围为  $3 \sim 7^\circ$ 。环形光阑内外散射角差不大于  $1^\circ$ 。视场光阑在  $0.1 \sim 0.5\text{mm}$  可调。检测系统应有较宽的线性工作范围。

3.3.5 信号显示系统应能显示四位数字, 并具有良好的线性和稳定性。还可外接记录系统, 记录测试信号。

## 4 溶液制备

4.1 聚苯乙烯标样在测试前应经过真空干燥、恒重。干燥温度不超过  $50^\circ\text{C}$ 。

4.2 制备样品溶液用甲苯作溶剂 (见第2章)。原始溶液按重量法配制, 称量误差小于1%。样品应完全溶解。稀释成不同浓度的溶液时, 用容量法或重量法稀释均可。容量法稀释一个浓度应在室温波动小于  $1^\circ\text{C}$  的范围内完成。每个样品每次独立测试至少要配5个浓度。浓度范围视样品的分子量而定, 高分子量的稀一些; 低分子量的浓一些; 但最大浓度应小于  $5 \times 10^{-3} \text{g/ml}$ ; 最稀浓度应大于最小

\* 对甲苯溶剂建议使用聚四氟乙烯或聚碳酸酯滤膜。

\*\* 适用于本标准的仪器有四平光学仪器厂生产的JS-1A型和美国Chromatix公司制造的KMX-6型等。

\*\*\* 为减弱样品的吸收和荧光效应, 宜选用较长波长, 如波长  $\lambda$  为  $632.8\text{nm}$  的氦氖激光器。