

富勒烯-PVP 聚合物链团结构的 中子小角散射实验研究

陈 波¹⁾ 夏庆中¹⁾ V. T. Lebedev²⁾

¹⁾ 中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900 (中国)

²⁾ 俄罗斯科学院圣彼得堡核物理研究所, 卡特金娜 188300 (俄罗斯)

(2004 年 9 月 16 日收到, 2004 年 11 月 10 日收到修改稿)

应用中子小角散射技术研究了水溶液中富勒烯-PVP 聚合物的链团结构及其大小以及它们在不同富勒烯含量下的变化. 结果表明, 当加入富勒烯后, 不论是 PVP 单体分子链还是大分子链团, 其相关长度与纯 PVP 溶液相比均变小, 且大分子链团的变化更为明显. 在不同富勒烯含量情况下, 高富勒烯含量的富勒烯-PVP 分子链团的体积更小.

关键词: 中子小角散射, 富勒烯, PVP 聚合物

PACC: 6112E, 6148

1. 引 言

富勒烯(C_{60})在生物化学及医药等领域有广阔的应用前景^[1]. 富勒烯的应用与富勒烯衍生物的合成有很大关系, 通常要求富勒烯衍生物的合成要尽可能小地改变富勒烯的独特性能. 富勒烯衍生物的制备需要溶于水中的富勒烯, 将富勒烯溶入含水媒介对于富勒烯的应用有着技术上的重要性^[2]. 利用高分子聚合物 PVP (polyvinylpyrrolidone, 聚乙烯吡咯烷酮) 可将富勒烯溶解于水, 其水溶液中富勒烯最大含量为 1%, 而聚合物 PVP 与 TPP (tetraphenylporphyrin, 四苯基卟啉) 的混合物可使水溶液中可溶解的富勒烯高达 6%, 这对富勒烯的应用有重要价值^[3]. 但是, 富勒烯分子与聚合物分子在溶液中如何形成链结构以及共同形成的分子链的大小等目前还尚未完全认识清楚. 应用中子小角散射技术可以研究水溶液中 PVP + C_{60} 聚合物和 PVP + TPP + C_{60} 聚合物里各聚合物分子与富勒烯分子形成的链状结构及其大小以及它们在不同富勒烯含量下的变化.

2. 实验样品

实验样品原材料是由俄罗斯科学院大分子化合物研究所提供的固态粉末状有机高分子聚合物. 第一批实验样品材料分别为 PVP 粉末、编号为 N50 和

N50a 的含 C_{60} (即富勒烯) 1% 的两种 PVP 粉末、编号为 N51 和 N51a 的含 C_{60} 0.5% 的两种 PVP 粉末共计五个样品材料, 其中 PVP 的分子量为 10^5 . 编号为 N50 和 N50a 的粉末样品都含有相同的 C_{60} 量(1%), 其差别为不同的制取方法, N50 样品是将甲苯母体溶剂烘干后得到的, 而 N50a 样品是由母体溶液析出得到的. 编号为 N51 和 N51a 的样品也含有相同的 C_{60} 量(0.5%), 它们的差别也是制取方法的不同, 与 N50 和 N50a 样品的差别一样. 第二批实验样品原材料分别为 PVP 粉末、含 C_{60} 1% 的 PVP 粉末、含 C_{60} 1% 的 PVP 与 TPP 混合物粉末以及含 C_{60} 2% 的 PVP 与 TPP 混合物粉末共计四种, 其中 PVP 的分子量为 1.2×10^4 .

实验样品溶液的配备是用以上粉末为溶质、以重水(D_2O)为溶剂, 配备浓度为 2% 的溶液, 其中每种溶液中溶质含量为 0.08 g, 溶剂含量为 4 ml. 实验样品如表 1 所示.

3. 实验测量

实验测量在俄罗斯科学院圣彼得堡核物理研究所的中子小角散射实验装置“Membrana-2”上进行. 主要实验参数如下: 入射中子波长为 0.3 nm, 波长分辨率 $\Delta\lambda/\lambda = 0.1$, 样品处中子束强度约 1×10^4 n($cm^2 \cdot s$), 样品上中子束斑截面约为 6×60 mm², 探

表 1 富勒烯-PVP 聚合物实验样品

样品 编号	溶液浓度 g/ml	溶质		溶剂	
		种类	加入量/g	种类	加入量/ml
第一批实验样品					
PVP	2%	PVP ₁	0.08	D ₂ O	4
50	2%	PVP ₁ + C ₆₀ (1%)	0.08	D ₂ O	4
50a	2%	PVP ₁ + C ₆₀ (1%)	0.08	D ₂ O	4
51	2%	PVP ₁ + C ₆₀ (0.5%)	0.08	D ₂ O	4
51a	2%	PVP ₁ + C ₆₀ (0.5%)	0.08	D ₂ O	4
第二批实验样品					
PVP'	2%	PVP ₂	0.08	D ₂ O	4
FuDi	2%	PVP ₂ + C ₆₀ (1%)	0.08	D ₂ O	4
Di1Fp	2%	PVP ₂ + TPP + C ₆₀ (1%)	0.08	D ₂ O	4
Di2Fp	2%	PVP ₂ + TPP + C ₆₀ (2%)	0.08	D ₂ O	4

测器为由 41 支 ³He 计数管组成的一维探测系统, 每个探测单元间的角距离为 6.54', 探测器全角宽为 4.36°, 样品至探测器的距离为 7.68 m, 采谱时间均为 12 h. 实验测量的散射强度分布曲线如图 1 和图 2 所示.

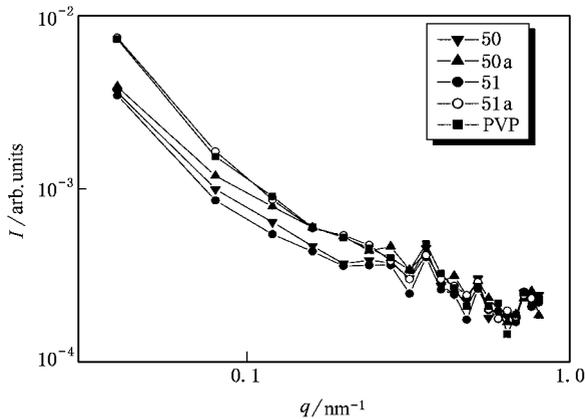


图 1 第一批样品的散射强度实验测量曲线

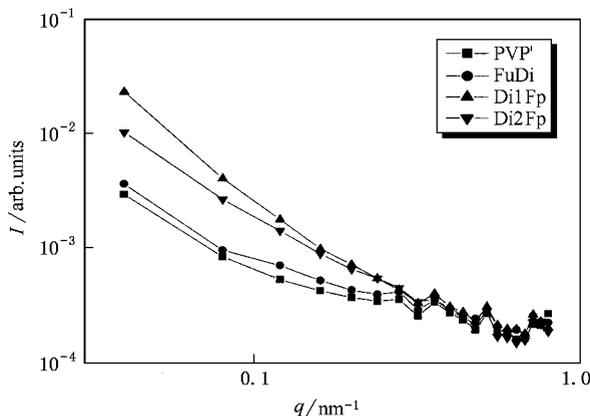


图 2 第二批样品的散射强度实验测量曲线

4. 数据分析及结果

各样品溶液的浓度均为 2%, 在这种低浓度情况下溶质在溶液中稀疏分散, 溶质各个分子团间的相互影响很小, 可忽略它们的相互作用, 认为散射体是稀疏系统, 因此, 数据分析计算不考虑溶质间的相互作用.

在实验测量得到的溶液样品散射强度数据中, 除了溶质本身的散射贡献外, 还包含了溶剂、样品室的散射以及本底信号等. 为了得到纯溶质的散射强度, 需扣除溶剂、样品室和其它本底对溶液样品散射强度的贡献.

由于实验样品是低浓度的有机大分子溶液, 可以作为稀疏的、无明显界面的高分子聚合物溶液处理, 满足 Zimm 公式和 Debye 公式使用条件. Zimm 公式和 Debye 公式是研究稀疏溶液样品材料常用的小角散射基本理论公式, 由它们可以得出散射粒子的相关长度、回转半径等结构信息. 数据分析所采用的 Zimm 公式和 Debye 公式分别见 (1) 和 (2) 式,

$$K(q) = \frac{i_0}{1 + (r_c q)^2}, \quad (1)$$

$$K(q) = \frac{I_0}{(1 + R_c^2 q^2)^2}. \quad (2)$$

式中 q 是散射矢量, I 是散射强度, i_0 和 r_c 分别是描述散射粒子单体的初始散射强度和相长度, I_0 和 R_c 分别是描述散射体单体团聚形成的大散射体的初始散射强度和相长度. 其中 Zimm 公式主要反映散射粒子单体结构信息, 而 Debye 公式则反映由各个散射单体组成的较大散射体 (如簇团) 的结构信息. 利用上述两个公式, 采用小角散射强度理论曲线拟合实验测量散射强度曲线的方法, 可以给出散射强度实验曲线各个区间内所包含的不同大小的散射体的结构参数. 数据拟合公式如下:

$$Y = P_1 [1 + (P_2 X)^2] + P_3 [1 + (P_4 X)^2]^2, \quad (3)$$

式中 X 和 Y 分别代表 (1) 和 (2) 式中的 q 和 $K(q)$, P_i ($i = 1, 2, 3$ 和 4) 分别代表 (1) 和 (2) 式中相应的 i_0 、 r_c 和 I_0 、 R_c . 不同样品的散射强度实验测量点与相应的理论拟合曲线在图 3、图 4 和图 5 中给出. 图中的纵坐标 σ 为绝对散射强度, 其大小的计算采用标准样品法, 所测量的标准样品为 1 mm 厚的轻水 (H_2O). 对于波长为 $\lambda = 0.3$ nm 的中子, 轻水标样的

透射率为 $T = 0.605$, 在 $q = 0$ 处轻水标样的散射强度和散射截面分别为 $I(q = 0) = 1.07 \times 10^{-4}$ 和 $\left(\frac{d\Delta(q=0)}{d\Omega}\right) = 0.762$, 于是可得到样品的绝对散射强度.

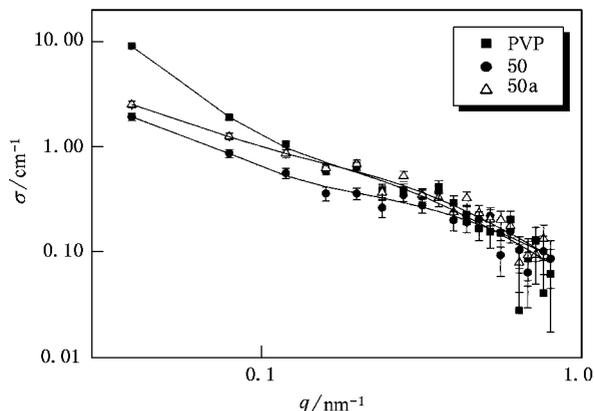


图3 PVP, 50 和 50a 样品的散射强度实验点与理论拟合曲线

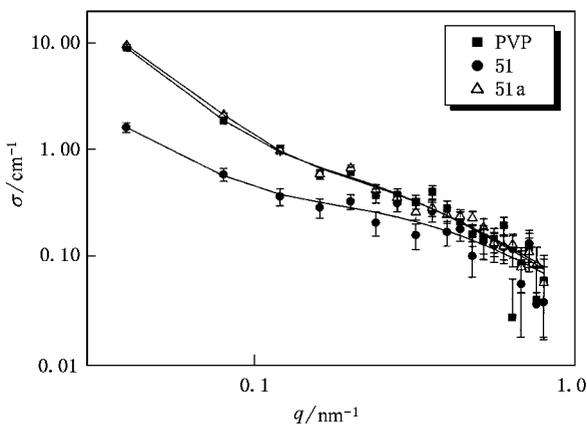


图4 PVP, 51 和 51a 样品的散射强度实验点和理论拟合曲线

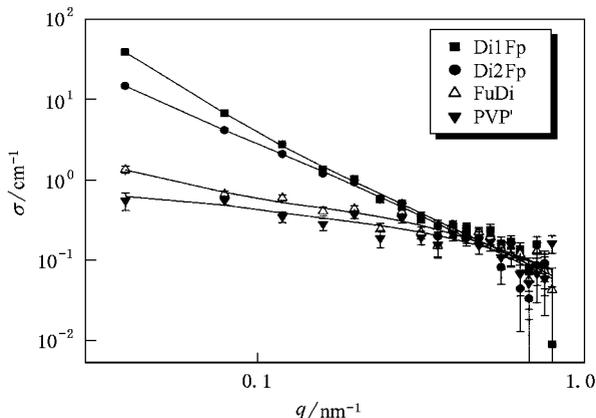


图5 第二批样品的散射强度实验点和理论拟合曲线

由散射强度理论曲线拟合得到的实验样品散射体特征结构参数如表 2 所示.

表2 实验样品散射粒子的结构参数

样品编号	i_0	r_c/nm	I_0	R_c/nm
第一批实验样品				
PVP	0.856	3.93	43.125	28.51
50	0.411	2.33	2.892	15.48
50a	0.838	3.57	3.487	16.51
51	0.357	2.48	4.086	22.28
51a	0.737	3.50	33.636	24.41
第二批实验样品				
PVP'	0.332	2.36	0.378	9.41
FuDi	0.508	3.05	1.836	17.61
Di1Fp	3.791	9.79	249.753	32.43
Di2Fp	5.774	12.60	76.349	33.44

5. 讨论与结论

高聚合物 PVP 分子是由 VR(vinylpyrrolidone, 乙 烯吡咯烷酮) 单体分子通过乙烯键聚集而成, 多个相关长度为 r_c 的单体分子链相互连接盘绕形成体积较大、相关长度为 R_c 的 PVP 大分子链团.

从表 2 可以看到, 对于第一批实验样品, 也就是没有 TPP 的富勒烯-PVP 聚合物溶液, 当加入 C_{60} 后, 不论是单体分子链还是大分子链团, 其相关长度(或回转半径)与纯 PVP 溶液相比均变小, 且大分子链团的 R_c 的变化更为明显, 表明 C_{60} 分子的加入破坏了 PVP 分子原来的存在形式. 纯 PVP 分子链通常可形成体积较大的散漫链团, C_{60} 分子加入后吸引了 PVP 分子并与其相连接, 截断了原来 PVP 分子的长链结构, 形成了以 C_{60} 分子为核并被 PVP 分子包裹的较小的分子团, 这种以 PVP 分子为外层的新的分子链团使原来不溶于水的 C_{60} 分子可溶解于水中.

富勒烯分子与 PVP 分子连接方式有两种: 一种是在 PVP 分子的两端各连接一个 C_{60} 分子, 形成以两个 C_{60} 分子为核外部包了一层 PVP 分子层链团, 这是 50, 51 样品材料的形成机制; 另一种是在 PVP 分子链两侧连接上 C_{60} 分子, 这是 50a, 51a 样品材料的形成机制. 在后一种情况下, PVP 分子链两侧连接了数个 C_{60} 分子, 并且 PVP 分子链两端未封闭, 还可以继续形成长链结构, 因此, 以这种方式形成的 C_{60} -PVP 分子链团比前一种方式形成的只含两个 C_{60} 分子的 C_{60} -PVP 分子链团的体积要大, 这从表 2 中显示的 50a 与 50 以及 51a 与 51 样品的相关长度 r_c 和 R_c 的数据比较也可看出.

在不同富勒烯含量的情况下, 高富勒烯含量的

C_{60} -PVP 分子链团的体积更小. 例如, 对于 51 和 50 样品, 其 C_{60} 含量分别为 0.5% 和 1.0%, 51 样品的 C_{60} -PVP 大分子链团的相关长度 R_c 为 22.28 nm, 而 50 样品的大分子链团相关长度 R_c 为 15.48nm, 但它们的单体分子链的相关长度 r_c 则变化很小. 这是由于随着 C_{60} 分子的增多, 更多的 C_{60} 分子截断了原来 PVP 分子的长链结构, 形成较短的 C_{60} -PVP 分子链, 而原来存在的 C_{60} -PVP 单体分子链团受 C_{60} 分子数量的影响不大, 较为稳定.

对于第二批实验样品, 即含有 TPP 的富勒烯-PVP 聚合物溶液, 由于其 PVP 的分子量比第一批实验样品中的 PVP 分子量小, 因而其单体分子链相关长度 r_c 也由 3.9 nm 减小到 2.4 nm, 由它们组成的大分子链团也相应减小. 因为 PVP 分子量减小意味着分子的聚合度减小了, 这样必然会减小分子的体积, 从而造成相关长度变小. 当加入 C_{60} 分子后, 表 2 的数据表明, 单体分子链和大分子链团的相关长度与纯 PVP 溶液相比均增加了, 这与第一批实验样品即高分子量 PVP 的情况不同. 其原因可能是由于低分

子量的 PVP 溶液中长链结构的分子链团较少(这从相关长度的数据也可看出), C_{60} 分子的加入并不能像在高分子量的 PVP 溶液中那样显著地截断 PVP 的长链结构, 从而使得分子链团变小, 这时形成的 C_{60} -PVP 分子链团的体积反而变大. 在加入 TPP 分子之后, 形成了在 TPP 分子两侧连接 C_{60} -PVP 分子的新的单体分子链, 此新单体分子体积较大, 因为它包含有两个 C_{60} 分子、一个 TPP 分子和多个 PVP 分子, 由它组成的大分子链团的体积也变大, 相应的相关长度增大. 但当 C_{60} 分子含量增加到 2% 时, 单体分子链体积依然增大, 而大分子链团的体积却变化不大, 说明增加的 C_{60} 分子大部分被原来的单体分子所连接, 并且组成大分子链团的单体分子数目变少. 由图 5 可以看到, C_{60} 分子含量为 2% 时, 低 q 区域的散射强度减小, 表明大尺度散射体即 TPP- C_{60} -PVP 大分子链团的数目有所下降.

感谢俄罗斯科学院圣彼得堡核物理研究所提供实验条件.

[1] Kadish K M *et al* 2000 *Biological Aspects of Fullerenes*, in *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology* (New York: John Wiley & Sons) p16

[2] Torok G *et al* 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **307—310** 705

[3] Lebedev V T *et al* 2003 *J. Appl. Cryst.* **36** 646

Experimental study of fullerene-PVP polymers by small-angle neutron scattering

Chen Bo¹⁾ Xia Qing-Zhong¹⁾ V. T. Lebedev²⁾

¹⁾*(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)*

²⁾*(Petersburg Nuclear Physics Institute, Russia Academy of Sciences, Gatchina 188300, Russia)*

(Received 16 September 2004; revised manuscript received 10 November 2004)

Abstract

Small-angle neutron scattering technique is employed to investigate the structure of fullerene-PVP polymers and the variation of their size with fullerene content. The results indicate that the relative lengths of both mono-molecule and macromolecule chains in solution with fullerene are shorter than those in pure PVP solution, and the volumes of fullerene-PVP polymers in solution with high fullerene content become much smaller.

Keywords : small-angle neutron scattering, fullerene, PVP polymer

PACC : 6112E, 6148