

# 明胶胶凝过程的动态光散射研究\*

张渭滨

C · M · Sorensen

(华侨大学)

(Kansas State University, U. S. A)

**摘要** 本文用动态光散射技术 (DLS, 又称为PCS或QELS) 和粘滞测量技术, 研究了明胶从溶胶到凝胶相变过程中的弛豫性质。发现其动态光散射谱在初始的指数衰减之后是伸展指数衰减。在整个过程中, 宽度参数 $\beta$ 从1附近逐渐减小为胶凝点附近的 $1/3$ , 其结果与最近这方面的理论研究相符。

**关键词** 明胶胶凝弛豫、伸展指数衰减、宽度参数变化

## 0 引言

Wiener-Khinchine 理论认为, 信号的自相关函数 $S(t)$ 与功率谱函数 $P(\omega)$ 是一对傅里叶变换。PCS技术利用傅里叶变换把难以测量的低频涨落功率谱 (半宽度范围为 $1-10^6\text{Hz}$ ) 变换成易测量的相关时间 $\tau$  (范围为 $1-10^{-8}\text{s}$ )。它特别适合于测量气体、液体、固体中的低频涨落问题, 如胶体、大分子团、气溶胶及非晶态材料中粒子扩散规律及它们在相变、弛豫过程中的热力学统计规律研究<sup>[1]</sup>。

本文用PCS技术研究明胶从溶胶到凝胶相变过程中的弛豫性质。从溶胶到凝胶的相变过程一直引起广泛的兴趣, 约10年前, Stauffer<sup>[2]</sup>和de Gennes<sup>[3]</sup>提出胶凝相变的渗透模型 (Percolation theory)。该理论认为, 在胶凝相变过程中, 分子或粒子之间以一定几率随机结合而相互束缚成无限大 (即宏观大) 的粒子团, 此宏观大的粒子团称为凝胶, 而那些单体粒子或有限大的粒子团统称为溶胶。凝胶一般与溶胶共存, 胶凝过程就是从不存在凝胶的状态发展到有一个凝胶的相变过程。可定义转换因子 $p$ 为粒子已结合的连接点占全部可能结合的连接点之比例。当 $p=0$ 时, 没有任何结合发生, 所有单体粒子处于孤立状态; 当 $p=1$ 时, 所有可能结合的连接点均已结合, 即所有单体粒子胶凝成一个无限大的网络, 样品中不再存在溶胶, 而在0与1之间存在临界值 $p_c$ , 此时有一个无限大的粒子团形成; 当 $p>p_c$ 时, 系统处于凝胶状态; 当 $p<p_c$ 时, 系统处于溶胶状态。 $p_c$ 称为胶凝点。渗透理论认为在相变临界点 $p_c$ 附近, 很多物理量按 $\varepsilon = |p - p_c|$ 的幂律发散, 此预言为近年来某些实验所证实<sup>[4, 5]</sup>。一般认为, 在实验过程中, 可通过对猝灭时间 $t$ 及胶凝时间 $t_{gel}$ 的测量得到参数 $\varepsilon (\varepsilon =$

本文1989—12—25收到。

\*在美国堪萨斯州立大学物理系完成。

$\frac{|t_{gel}-t|}{t_{gel}}$ ). 本文利用PCS技术研究明胶水溶液中明胶分子的扩散弛豫过程, 发现它在从溶胶变为凝胶的相变过程中, 散射光强度衰减具有  $\exp[-2(\frac{t}{t_2})^\beta]$  的伸展指数形式, 且宽度参数  $\beta$  从开始时的 1 逐渐减小到胶凝点的 1/3. 这种非指数弛豫过程近来引起理论上的很大兴趣<sup>[3-9]</sup>.

## 1 实验技术

PCS实验装置如图1所示, 由激光器发出的激光经过透镜聚焦后打到样品上, 经样品中的粒子散射后(散射角 $\theta$ 可以调整), 再经过透镜聚焦后通过狭缝进入光电倍增管, 最后经过光子放大甄别器(PAD)进入相关器, 相关器同时与示波器及微机连接, 在示波器上显示出相关函数的波形, 微机则进行数据处理, 直接给出相关时间、背景参数及拟合误差等数据. 实验所用激光器为 Lexel Corporation公司生产的Model 95 A<sup>+</sup>激光器, 相关器及PAD均为Langley-Ford Instruments公司所生产, PMT为RCA型号, 示波器为Tex公司生产的561A型号. 样品池为双层圆柱形玻璃管, 温度控制由RTE-210恒温水箱通过直径为4.0cm的样品池外管水循环来实现( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ), 用去离子蒸馏水制成不同浓度之样品, 先置于45℃的恒温水箱中制成水溶液并放置1h, 随后迅速移入样品池. 样品从45℃猝灭到测试温度约需5min, 以此时刻作为时间零点, 随后观察系统动态光散射谱随猝灭时间的变化. 通过对样品流动性质的观察来确定胶凝时间  $t_{gel}$ , 这种确定方法的误差约为5%.

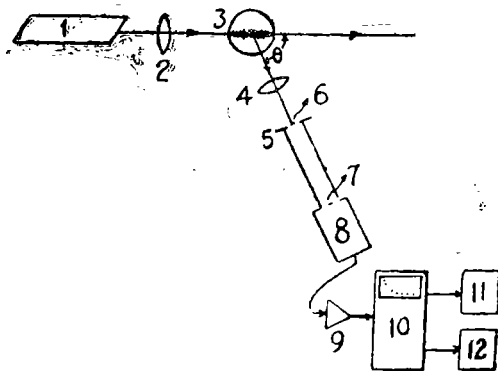


图1 PCS实验装置图

- 1—激光器; 2—透镜; 3—样品; 4—透镜;  
5—狭缝; 6—散射体积的像; 7—光电倍增管  
阴极; 8—光电倍增管; 9—光子放大甄别器;  
10—相关器; 11—示波器; 12—微机

我们进行了不同温度、不同浓度、不同散射角的12个实验。鉴于散射光自相关函数的展宽, 选择了0.2, 2, 20ms三种不同的取样时间, 将三种取样时间下的相关函数归一, 以得到弛豫谱(即散射光自相关函数)。

此外, 我们利用Wells-Brookfield的圆锥平面粘滞计(带有 $0.8^\circ$ 及 $3.0^\circ$ 两个圆锥)测量粘滞系数, 样品从45℃猝灭到实验温度只需要1—2min. 另一个RTE-210恒温水箱控制样品室温度( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ )。该粘滞计切速为 $2.25\text{—}90\text{s}^{-1}$ 。粘滞系数 $\eta$ 依赖于切速, 但粗略的幂律发散行为与切速无关, 关于这个问题, 将另文讨论。

## 2 实验结果

图2示出经过归一的自差式散射光自相关函数  $s(q, t)$  (样品浓度  $C=2.5\%$ , 猝灭温度为  $T_g=26^\circ\text{C}$ , 散射角  $\theta=90^\circ$ , 胶凝时间  $t_{gel}=110\text{min}$ )。实际上, 仪器直接测量到的散射光强度自相关函数为  $\langle n(t), n(0) \rangle$ , 这儿  $n(0)$ ,  $n(t)$  分别是时差为零及  $t$  时刻打到光电倍增管光阴极上的光子数目。

$$s(q, t) = \frac{\langle n(t), n(0) \rangle - B}{A}, \quad (1)$$

式中  $B$  为背景光强, 即  $t \gg \tau$  ( $\tau$  为相关时间) 的相关函数值, 而  $A$  近似取为相关器第一通道的相关函数值。实验中相关器之各通道 (共有 64 通道) 相关函数值及参数  $B$  均可通过微机给出。

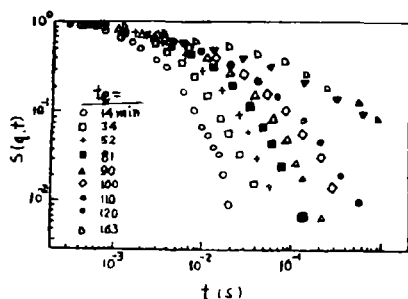


图2 不同猝灭时间的光散射自相关函数  
( $C=2.5\%$ ,  $T_g=26^\circ\text{C}$ ,  $\theta=90^\circ$ ,  
 $t_{gel}=110 \pm 5\text{min}$ )

图2曲线族中不同曲线对应不同的猝灭时间, 注意到110—120min 之间曲线有一跳跃式上升。所有不同温度, 不同浓度、不同散射角的实验, 都发现了在胶凝时刻附近这一跳跃式上升。我们发现, 从实验开始直到凝胶出现的一段时间中,  $s(q, t)$  均匀变化, 在胶凝时刻附近, 出现跳跃式上升, 随后是较小的变化。

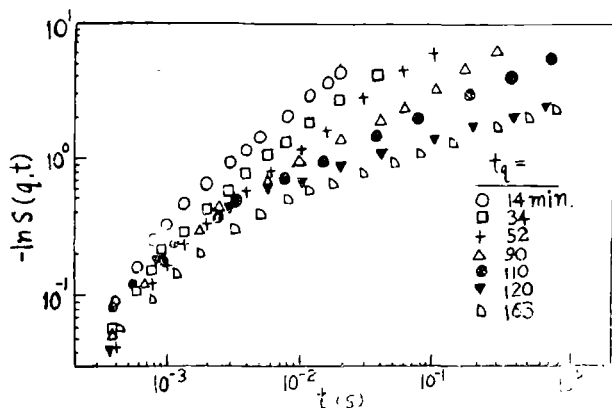


图3  $-\ln s(q, t)$  与时差  $t$  的双对数坐标图  
(线性关系说明弛豫谱的伸展指数性质。斜率是宽度参数  $\beta$ )

图3为  $[-\ln s(q, t)]$  与时差  $t$  的双对数坐标图, 可以发现, 随着初始的指数衰减之后是伸展指数衰减, 即

$$s(q, t) = \exp\left[-2\left(\frac{t}{\tau_z}\right)^\beta\right]. \quad (2)$$

图3曲线族之斜率就是宽度参数  $\beta$ 。可以看出, 当  $t \geq 2 \times 10^{-3}\text{s}$  之后的一个近似为直线的曲线族, 而且猝灭时间越接近于胶凝时间  $t_{gel}$  时,  $\tau_z$  增加, 而  $\beta$  减小。所有其它实验均有相同的结果 (见表1)。从曲线族还可以看出, 初始衰减大都接近指数衰减 ( $\beta=1$ )。对于初始阶段之后的伸展指数过程, 除了从图

3 近于直线的曲线族得到证明之外, 还可以通过比较下面得到的平均弛豫时间加以证实。对于伸展指数衰减过程, 有

$$\langle \tau \rangle = \beta^{-1} \Gamma(\beta^{-1}) \tau_z^{[10]}, \quad (3)$$

其中 $\Gamma$ 为 $\Gamma$ 函数,  $\tau_z$ 则是从图3求出的弛豫时间。从表1可看出,  $\tau_z$ 与 $\langle \tau \rangle$ 基本相符, 从而支持了伸展指数过程的表述。

$t_{gel}$ 之后的 $s(q, t)$ 行为无法确定, 因为 $\tau_z$ 已超过所用相关器最大的取样时间范围(约1s)。从图2看来,  $t_{gel}$ 后的 $s(q, t)$ 行为似乎符合幂律, 但由于曲线仍然弯曲, 若用伸展指数函数来拟合也无不可, 所以这时 $s(q, t)$ 的行为仍是不确定的。尽管如此, 仍观察到在 $t_{gel}$ 后,  $s(q, t)$ 形状的变化要缓慢得多。

图4表示出 $\langle \tau \rangle$ 随转换因子 $\varepsilon = |t_{gel} - t|/t_{gel}$ 的幂律发散行为。对于浓度 $C = 2.5\%$ , 在不同温度下及不同散射角条件下, 均有 $\langle \tau \rangle \propto \varepsilon^{-1.8}$ 的关系。粘滞系数 $\eta$ 亦有此规律, 即 $\eta \propto \langle \tau \rangle$ , 这说明粘滞系数 $\eta \propto \varepsilon^{-1.8}$ 。对于不同浓度样品在不同温度下的粘滞系数测量均有此幂律发散行为, 且指数亦均为1.8, 这个指数比Djabourov et al对明胶样品所测得的 $1.48 \pm 0.08$ 要大<sup>[6]</sup>, 这种差别有可能来自 $t_{gel}$ 的不确定性。

最令人感兴趣的是 $\beta$ 的行为(图5及表1)。所有实验都发现 $\beta$ 是 $t/t_{gel}$ 的函数, 即 $\beta$ 从实验开始时的 $0.9 \pm 0.1$ 逐渐减小到 $t_{gel}$ 时的 $0.45 \pm 0.1$ (随着浓度的增加,  $\beta$ 有微小的增大), 当猝灭时间足够长后,  $\beta$ 继续减小到1/3左右。总之, 最有趣的实验现象是所有12个实验中,

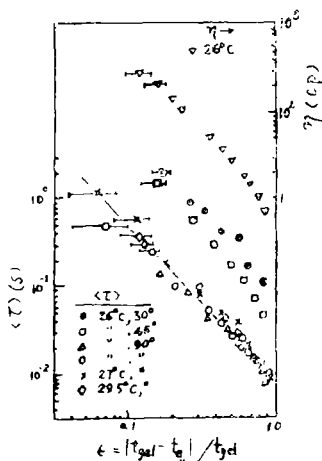


图4 平均弛豫时间 $\langle \tau \rangle$ 和粘滞系数 $\eta$ 对 $\varepsilon$ 的幂律发散行为( $C = 2.5\%$ , 斜率为-1.8)

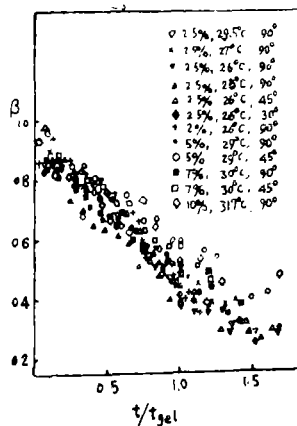


图5 宽度参数 $\beta$ 随 $t/t_{gel}$ 的变化图

$\beta$ 一致地从初始衰减的近于1(指数衰减)逐渐减小到胶凝时刻的0.3到0.5。

### 3 讨论

下面讨论上述实验结果。图3表示的是具有伸展指数特征的衰减过程, 这可与Martin和Wilcoxon<sup>[11]</sup>比较(他们研究了硅胶粒子的胶凝过程), 在他们的系统中, 每一衰减曲线的开始部分是幂指数, 随后是伸展指数衰减。随着猝灭时间增加, 幂指数越向后延伸, 直到

表1 不同实验的 $\beta$ ,  $\tau_z$ 和 $\langle \tau \rangle$ 数值表

|                                   |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-----------|
| $C=2\%$                           |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $T_g=26^\circ\text{C}$            |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $\theta=90^\circ$                 |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $t_{g,1}=300\text{min}$           |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $t/t_{g,1}$                       | 0.04 | 0.13 | 0.24 | 0.34 | 0.54 | 0.67  | 0.74  | 0.83  | 0.90  | 0.94  | 0.97  | 1.1  | 1.05 1.34 |
| $\beta$                           | 0.86 | 0.94 | 0.86 | 0.82 | 0.75 | 0.69  | 0.60  | 0.56  | 0.52  | 0.48  | 0.46  | 0.44 | 0.42 0.35 |
| $\tau_z(\text{ms})$               | 1.9  | 4.0  | 5.0  | 7.4  | 13.6 | 19.4  | 22.0  | 38.0  | 52.0  | 54.0  | 81.0  |      |           |
| $\langle \tau \rangle(\text{ms})$ | 2.1  | 4.1  | 5.4  | 8.2  | 16.2 | 24.9  | 33.1  | 63.0  | 96.8  | 111.6 | 190.0 |      |           |
| $C=2\%$                           |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $T_g=26^\circ\text{C}$            |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $\theta=90^\circ$                 |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $t_{g,1}=110\text{min}$           |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $t/t_{g,1}$                       | 0.08 | 0.14 | 0.25 | 0.33 | 0.40 | 0.48  | 0.56  | 0.64  | 0.7   | 0.78  | 0.85  | 0.93 | 1.13      |
| $\beta$                           | 0.98 | 0.83 | 0.73 | 0.70 | 0.65 | 0.64  | 0.61  | 0.59  | 0.51  | 0.54  | 0.48  | 0.40 | 0.39 0.29 |
| $\tau_z(\text{ms})$               | 3.3  | 4.6  | 4.8  | 5.2  | 6.2  | 6.8   | 9.0   | 12.0  | 16.4  | 18.2  | 26.0  | 34.2 |           |
| $\langle \tau \rangle(\text{ms})$ | 3.3  | 5.1  | 5.6  | 6.1  | 8.5  | 9.4   | 13.3  | 15.4  | 23.0  | 24.5  | 56.1  | 81.1 |           |
| $C=2.5\%$                         |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $T_g=26^\circ\text{C}$            |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $\theta=90^\circ$                 |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $t_{g,1}=115\text{min}$           |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $t/t_{g,1}$                       | 0.12 | 0.18 | 0.28 | 0.43 | 0.54 | 0.67  | 0.75  | 0.83  | 0.92  | 1     | 1.27  | 1.48 | 1.64      |
| $\beta$                           | 0.85 | 0.84 | 0.82 | 0.79 | 0.74 | 0.63  | 0.57  | 0.51  | 0.47  | 0.37  | 0.36  | 0.28 | 0.28      |
| $\tau_z(\text{ms})$               | 3.5  | 4.4  | 5.8  | 8.1  | 10.4 | 11.0  | 12.2  | 19.8  | 28.4  |       |       |      |           |
| $\langle \tau \rangle(\text{ms})$ | 3.9  | 4.8  | 6.5  | 9.3  | 12.5 | 14.2  | 19.3  | 26.2  | 41.6  |       |       |      |           |
| $C=2.5\%$                         |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $T_g=26^\circ\text{C}$            |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $\theta=45^\circ$                 |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $t_{g,1}=105\text{min}$           |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $t/t_{g,1}$                       | 0.15 | 0.21 | 0.27 | 0.36 | 0.50 | 0.62  | 0.72  | 0.77  | 0.85  | 1     | 1.1   | 1.45 | 1.77      |
| $\beta$                           | 0.83 | 0.87 | 0.83 | 0.77 | 0.73 | 0.69  | 0.63  | 0.57  | 0.52  | 0.44  | 0.42  | 0.32 | 0.23      |
| $\tau_z(\text{ms})$               | 17.0 | 20.6 | 25.0 | 36.0 | 60.0 | 92.0  | 134.0 | 160.0 | 320.0 |       |       |      |           |
| $\langle \tau \rangle(\text{ms})$ | 18.7 | 22.0 | 27.6 | 42.0 | 70.0 | 118.1 | 190.0 | 258.0 | 521.6 |       |       |      |           |
| $C=2.5\%$                         |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $T_g=26^\circ\text{C}$            |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $\theta=30^\circ$                 |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $t_{g,1}=110\text{min}$           |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $t/t_{g,1}$                       | 0.12 | 0.18 | 0.32 | 0.48 | 0.57 | 0.68  | 0.74  | 0.83  | 0.93  | 1     | 1.17  | 1.41 |           |
| $\beta$                           | 0.86 | 0.84 | 0.83 | 0.77 | 0.78 | 0.76  | 0.73  | 0.64  | 0.55  | 0.41  | 0.38  | 0.32 |           |
| $\tau_z(\text{ms})$               | 31.0 | 40.0 | 67.0 | 120  | 152  | 230   | 264   | 480   | 1080  |       |       |      |           |
| $\langle \tau \rangle(\text{ms})$ | 33.5 | 43.8 | 73.0 | 140  | 176  | 271   | 322   | 667   | 1840  |       |       |      |           |
| $C=2.5\%$                         |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $T_g=27^\circ\text{C}$            |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $\theta=90^\circ$                 |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $t_{g,1}=240\text{min}$           |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |      |           |
| $t/t_{g,1}$                       | 0.1  | 0.19 | 0.35 | 0.45 | 0.57 | 0.69  | 0.82  | 0.89  | 0.94  | 1     | 1.12  | 1.3  |           |
| $\beta$                           | 0.90 | 0.87 | 0.78 | 0.76 | 0.67 | 0.64  | 0.57  | 0.54  | 0.52  | 0.50  | 0.45  | 0.38 |           |
| $\tau_z(\text{ms})$               | 3.8  | 5.0  | 8.4  | 13.2 | 14.0 | 18.6  | 32.6  | 84.0  | 163   |       |       |      |           |
| $\langle \tau \rangle(\text{ms})$ | 4.0  | 5.3  | 9.4  | 15.1 | 18.5 | 28.0  | 52.3  | 147   | 313   |       |       |      |           |

表 1 (续)

|                                                                          |                     |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| C=2.5 %<br>T <sub>g</sub> =29.5 °C<br>θ=90°<br>t <sub>g,1</sub> =3200min | t/t <sub>g,1</sub>  | 0.42 | 0.45 | 0.56 | 0.83 | 0.88 | 0.96 | 1    | 1.34 |
|                                                                          | β                   | 0.79 | 0.74 | 0.67 | 0.48 | 0.47 | 0.44 | 0.44 | 0.28 |
|                                                                          | τ <sub>z</sub> (ms) | 8.0  | 9.4  | 13.2 | 40.0 | 44.0 | 55.0 |      |      |
|                                                                          | ⟨τ⟩ (ms)            | 9.1  | 11.3 | 17.4 | 86.6 | 99.2 | 144  |      |      |
|                                                                          | t/t <sub>g,1</sub>  | 0.07 | 0.17 | 0.29 | 0.38 | 0.46 | 0.58 | 0.67 | 0.77 |
| C=5%<br>T <sub>g</sub> =29 °C<br>θ=90°<br>t <sub>g,1</sub> =130min       | β                   | 0.83 | 0.81 | 0.79 | 0.71 | 0.67 | 0.65 | 0.64 | 0.58 |
|                                                                          |                     | 0.51 | 0.44 | 0.42 | 0.33 | 0.30 | 0.28 | 0.26 | 0.24 |
|                                                                          |                     | 0.21 | 0.19 | 0.17 | 0.15 | 0.14 | 0.13 | 0.12 | 0.11 |
|                                                                          |                     | 0.09 | 0.08 | 0.07 | 0.06 | 0.05 | 0.04 | 0.03 | 0.02 |
|                                                                          |                     | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| C=5%<br>T <sub>g</sub> =29 °C<br>θ=45°<br>t <sub>g,1</sub> =128min       | β                   | 0.96 | 0.87 | 0.85 | 0.85 | 0.80 | 0.75 | 0.67 | 0.60 |
|                                                                          |                     | 0.59 | 0.54 | 0.51 | 0.47 | 0.42 | 0.38 | 0.34 | 0.30 |
|                                                                          |                     | 0.25 | 0.22 | 0.20 | 0.18 | 0.16 | 0.14 | 0.12 | 0.11 |
|                                                                          |                     | 0.10 | 0.09 | 0.08 | 0.07 | 0.06 | 0.05 | 0.04 | 0.03 |
|                                                                          |                     | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| C=7%<br>T <sub>g</sub> =30 °C<br>θ=90°<br>t <sub>g,1</sub> =100min       | β                   | 0.87 | 0.86 | 0.77 | 0.74 | 0.69 | 0.68 | 0.65 | 0.60 |
|                                                                          |                     | 0.55 | 0.53 | 0.51 | 0.48 | 0.45 | 0.42 | 0.39 | 0.36 |
|                                                                          |                     | 0.23 | 0.21 | 0.19 | 0.17 | 0.15 | 0.14 | 0.12 | 0.11 |
|                                                                          |                     | 0.10 | 0.09 | 0.08 | 0.07 | 0.06 | 0.05 | 0.04 | 0.03 |
|                                                                          |                     | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| C=7%<br>T <sub>g</sub> =30 °C<br>θ=45°<br>t <sub>g,1</sub> =95min        | β                   | 0.84 | 0.88 | 0.80 | 0.80 | 0.78 | 0.73 | 0.72 | 0.63 |
|                                                                          |                     | 0.58 | 0.56 | 0.54 | 0.51 | 0.47 | 0.44 | 0.41 | 0.37 |
|                                                                          |                     | 0.24 | 0.22 | 0.20 | 0.18 | 0.16 | 0.14 | 0.12 | 0.11 |
|                                                                          |                     | 0.10 | 0.09 | 0.08 | 0.07 | 0.06 | 0.05 | 0.04 | 0.03 |
|                                                                          |                     | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| C=10%<br>T <sub>g</sub> =31.7 °C<br>θ=90°<br>t <sub>g,1</sub> =155min    | β                   | 0.93 | 0.86 | 0.84 | 0.77 | 0.76 | 0.67 | 0.63 | 0.60 |
|                                                                          |                     | 0.57 | 0.54 | 0.52 | 0.47 | 0.44 | 0.41 | 0.37 | 0.34 |
|                                                                          |                     | 0.24 | 0.22 | 0.20 | 0.18 | 0.16 | 0.14 | 0.12 | 0.11 |
|                                                                          |                     | 0.10 | 0.09 | 0.08 | 0.07 | 0.06 | 0.05 | 0.04 | 0.03 |
|                                                                          |                     | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |

$t_{gel}$ 时,  $s(q, t)$ 变为纯幂律衰减。我们的结果则不同,  $s(q, t)$ 是更加延伸的伸展指数衰减。以下三个现象可说明 $s(q, t)$ 是伸展指数衰减而非幂律过程: 一是 $s(q, t)$ 曲线族中全部曲线具有一致的伸展指数形式; 二是图3中所有曲线的初始衰减均是指数衰减而非幂律衰减; 三是从式(3)计算出来的平均弛豫时间 $\langle\tau\rangle$ 基本与 $\tau_1$ 相符合。注意到Adam et al<sup>[10]</sup>在聚合物的稀溶液胶凝过程中也发现了伸展指数衰减, 与文[11]的差别可能是由于我们的系统是可逆的物理胶凝体, 而硅胶是一种不可逆的化学胶凝体。可以推论出, 胶凝的可逆过程与不可逆过程具有不同的性质。

宽度参数 $\beta$ 从开始时近于1逐渐减小到胶凝点附近的1/3左右。这个结果与文献[6—9]所研究的现象吻合。他们认为, 如果位形空间是紧密的或者是成网络状的, 系统的扩散弛豫可用伸展指数衰减来描述, 且宽度参数 $\beta$ 逐渐减小到胶凝点的1/3。我们认为, 在系统猝灭后的开始阶段, 远离溶胶到凝胶的相变点, 背景液体(本实验是溶剂——水)分子是很好地相关连的(假设明胶分子在背景液体中的弛豫是一种扩散过程), 因此在明胶分子形成的网络中, 只有一个特征长度 $\xi$ , 也正是这个原因, 才有 $\beta=1$ 的结果。而当时间逐渐接近胶凝点时, 溶胶到凝胶的相变逐渐完成, 背景液体之间的关连变得越来越少, 因此 $\beta$ 逐渐减小。在胶凝点 $t_{gel}$ , 明胶分子已互相渗透连成一片, 形成一个无限大(宏观大)的粒子团, 而背景液体分子间的关连则受到严格限制。换言之, 在整个过程中, 背景液体正好经历了一个与明胶分子相反的转变过程, 即背景液体的分子之间的相互关连经历了从宏观大的区域变为小的孤立区域的过程。可把这过程称为“去渗透”过程(de-percolate), 而这正是宽度参数 $\beta$ 逐渐从1减小到 $0.45 \pm 0.1$ 的原因。而经过 $t_{gel}$ 后一段时间( $t/t_{gel} \geq 1.5$ ),  $\beta$ 继续缓慢减小, 直到极限值1/3, 这一现象说明在胶凝点之后, 背景液体分子之间的关连继续解体。此外, 也正是这一原因, 导致胶凝点附近特征弛豫时间的发散行为。

最后, 实验中发现 $\langle\tau\rangle \propto \eta$ , 这暗含了一个有趣的结果, 即在溶液从溶胶到凝胶的变化过程中,  $\xi$ 没有变化。这是由关系式 $\langle\tau\rangle = 6\pi\xi\eta/KTq^2$ (这儿 $\xi$ 为动态屏蔽长度,  $K$ 为玻尔兹曼常数,  $q = 4\pi\lambda^{-1} \sin \frac{\theta}{2}$ 为散射波矢)可以推论出来的结果。 $\xi$ 的非发散行为证实了早期从静态光散射实验所得到的猜测<sup>[12]</sup>:  $\xi$ 代表半稀溶液长链明胶分子两个随机交叉点之间的平均距离, 因此它仅与浓度有关, 而与胶凝过程无关, 实验结果证实了这一点。

#### 4 总 结

本文利用动态光散射技术和粘滞系数测量技术研究了热可逆的明胶水溶液从溶胶到凝胶的相变弛豫过程, 发现其散射光强度自相关函数的弛豫谱是带有一个平均弛豫时间的伸展指数过程。由于 $\langle\tau\rangle \propto \eta$ , 这说明动态屏蔽长度没有变化。在所有不同浓度、不同温度的实验中, 随着胶凝过程的发展, 宽度参数 $\beta$ 从1逐渐减小为1/3, 这一现象与最近出现的一个理论相吻合。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Pecora, R. , *Dynamic Light Scattering*, Plenum, New York, (1985).
- [ 2 ] Stauffer, D. , *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 72, (1976), 1354.
- [ 3 ] de Gennes, P. G. , *J. Physique* 37, (1976), L61.
- [ 4 ] Gauthier-Manuel, B. et al. , *J. Physique* 48, (1987), 869.
- [ 5 ] Djabourov, M. et al. , *J. Phys. (France)* 44, (1988), 333.
- [ 6 ] Campbell, I. A. et al. , *J. Phys. C* 20, (1987), L47.
- [ 7 ] Ogielski, A. T. , *Phys. Rev. B* 32, (1985), 7384.
- [ 8 ] Campbell, I. A. , *J. Phys. (Paris)* 46, (1985), L1159.
- [ 9 ] Campbell, I. A. et al. , *Phys. Rev. B* 37, (1988), 3825.
- [ 10 ] Adam, M. et al. , *Phys. Rev. Lett.* 61, (1988), 706.
- [ 11 ] Martin, J. et al. , *Phys. Rev. Lett.* 61, (1988), 373.
- [ 12 ] Eagland, D. et al. , *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 57, (1974), 181.

## Gelation Relaxation of Gelatin as Observed by Dynamic Light Scattering Technique

Zhang Weibin C. M. Sorensen

( Hua Qiao University ) ( Kansas State University, U. S. A. )

**Abstract** The relaxation spectrum of aqueous gelatin during its phase change from sol to gel was studied by dynamic light scattering technique (DLS, also known as PCS or QELS). The spectrum was found to be an exponential decay followed by a stretched exponential decay, with a decreasing width parameter. The relaxation behaviour thus observed is in agreement with the results of recent theoretical studies.

**Key words** gelation relaxation of gelatin, stretched exponential decay, decreasing width parameter