

# 高于胶凝临界温度的明胶水溶液弛豫谱研究<sup>\*</sup>

张渭滨

( 华侨大学电气技术系, 泉州 362011 )

**摘要** 在高于胶凝临界温度条件下, 半稀明胶水溶液的动态光散射弛豫谱存在三段弛豫过程, 即弛豫时间小于  $50 \mu\text{s}$  的指数衰减过程、幂律衰减过程和伸展指数衰减过程. 后两个过程可归因于分形构象的反常扩散, 其方均位移分别为  $R^2 \sim \ln t$  和  $R^2 \sim t^\beta$  ( $\beta < 1$ ), 宽度参数与明胶分子分数维和分形子谱维数有关.

**关键词** 明胶, 光散射, 反常扩散, 分形

**分类号** O 648. 12

半稀高聚物溶液动力学性质的研究是近年来非常活跃的课题. 在半稀区域中, 由于高分子之间的交叠导致高分子运动拓扑上受阻, 严重地影响了系统的动力学过程, 因而出现一些新现象. 动态光散射是研究大分子溶液中分子弛豫模型的有力工具. 早期的动态光散射研究发现了稀溶液中的指数衰减过程及半稀溶液中的非指数衰减过程, Amis 等人<sup>[1~3]</sup>最早发现了非指数过程, 并把这种现象归结于两种指数衰减过程的叠加. 在他们对明胶水溶液的动态光散射研究中, 发现两种指数衰减过程——快模与慢模. 快模反比于溶剂的粘滞系数, 他们把它归因于与大分子链的链段运动有关的协同扩散; 而慢模反比于溶液的粘滞系数, 作者把它归因于大分子链的整体运动( 即自扩散). 随后, 若干研究发现了半稀高分子溶液中两种主要模式, 快模为指数衰减模式, 且依赖于  $q^2$  ( $q$  为散射波矢); 而慢模则无统一观点, 典型的看法是指数过程有一个宽的分布所致, 故无确定的  $q$  依赖关系<sup>[8~10]</sup>.

本文研究在高于胶凝临界温度条件下, 半稀明胶水溶液动态光散射弛豫谱的动力学性质. 发现它可分为三段——弛豫时间较小时的指数衰减过程, 过渡段的幂律衰减过程, 最后的伸展指数衰减过程. 对于后两段的慢模衰减过程, 利用分形构象上的反常扩散加以解释<sup>[11]</sup>.

## 1 实验方法

明胶是一种变性胶原, 胶原分子具有三链螺旋体结构. 明胶由胶原水解而成, 在某些条件下, 可以无损坏地从胶原提取明胶. 当  $T > T_{\text{gel}}$  ( $T_{\text{gel}}$  为胶凝临界温度, 约为  $304 \text{ K}$ ), 明胶可溶于水. 在水溶液中, 明胶分子变性为线圈状结构. 用去离子蒸馏水制成不同浓度的明胶水溶液, 并预先把它置于  $318 \text{ K}$  恒温水箱中  $1 \text{ h}$  以避免不同热史对实验造成的误差. 随后, 把这些热的明胶水溶液移入光散射实验样品池中, 它将迅速调整到所需实验温度. 样品池圆形外层水循环控制所需实验温度, 精度为  $\pm 0.1 \text{ K}$ , 样品池正方形截面内层管放置约  $5 \text{ mL}$  样品, 使用正方

形截面内层管可以方便地调出各种散射角。

动态光散射实验用波长为  $\lambda = 0.5145 \mu\text{m}$  的  $\text{Ar}^+$  激光器及 64 通道商用数字相关器, 测出光散射自相关函数  $I(o)I(t)^{[2,13]}$ 。由于光散射自相关函数之展宽, 弛豫谱取自多种取样时间, 归一成动态结构因子

$$S(q, t) = [I(o)I(t) - B] / (I^2 - B)^{1/2}, \quad (1)$$

式中  $B$  为背景光强, 即  $I(o)I(t)$  在  $t$  足够大时的值, 相关器最后 8 个通道即为取得  $B$  值而设置。粘滞系数利用圆锥平面粘滞计在低切速条件下测量, 其温度控制精度为  $\pm 0.1 \text{ K}$ 。

## 2 实验结果

图 1 为  $T = 318 \text{ K}$ ,  $\theta = 90^\circ$  的条件下, 动态结构因子  $S(q, t)$  与弛豫时间( $t$ ) 的双对数坐标图。图中  $S(q, t)$  分为三段,  $t < 50 \mu\text{s}$  为指数衰减(快模), 随之为中间过渡段的幂律衰减, 最后为持续时间较长的伸展指数衰减过程。它们可用下式描述为

$$S(q, t) = \begin{cases} e^{-D_f q^2 t} & t < 50 \mu\text{s}, \\ t^{-\alpha} & t < \tau_c, \\ e^{-(t/\tau_c)^\beta} & t > \tau_c. \end{cases} \quad (2)$$

图 2 为  $T = 318 \text{ K}$ ,  $\theta = 90^\circ$  的条件下, 初始阶段  $S(q, t)$  指数衰减的详细情况, 样品质量分数( $w$ ) 为 0.03。图中的直线关系说明  $t$  小于  $50 \mu\text{s}$  的指数衰减。

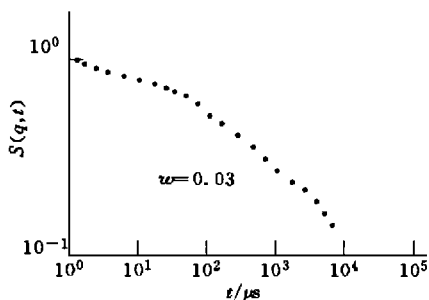


图 1  $S(q, t)$  与  $t$  的双对数坐标图

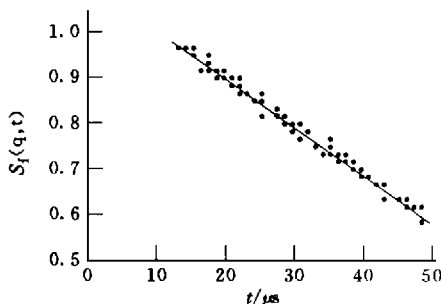


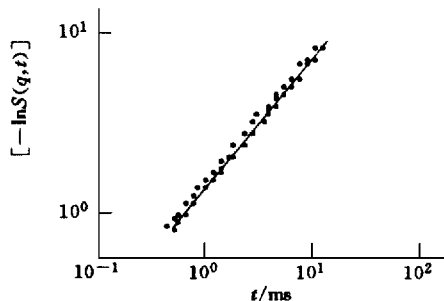
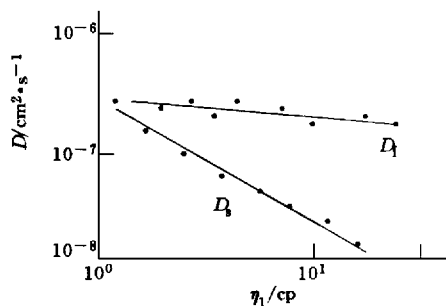
图 2 初始阶段  $S(q, t)$  与  $t$  的关系图(快模)

图 3 为  $w = 0.03$ ,  $T = 318 \text{ K}$ ,  $t \gg \tau_c$  ( $\tau_c$  为特征弛豫时间) 条件下,  $[-\ln S(q, t)]$  与  $t$  的双对数坐标图。当  $S(q, t) = \exp[-(t/\tau_c)^\beta]$  成立时,  $[-\ln S(q, t)]$  与  $t$  的双对数坐标呈线性关系, 斜率为  $\beta$ , 拟合得  $\beta = 0.81$ 。特征弛豫时间  $\tau_c$  为  $0.8 \text{ ms}$ ,  $t \gg \tau_c$  的直线关系说明: 弛豫谱满足伸展指数衰减规律。

图 4 为  $T = 318 \text{ K}$  的条件下, 快模扩散系数( $D_f$ ) 和慢模扩散系数( $D_s$ ) 与溶液粘滞系数( $\eta_l$ ) 的关系图, 通过改变溶液的  $w$  来改变  $\eta_l$ 。从图中可以看出,  $D_f$  对  $\eta_l$  的依赖关系很小, 但  $D_f$  是温度  $T$  的函数。因此, 可假设  $D_f$  反比于溶剂(水)的粘滞系数  $\eta_0$ , 这与 Amis 等的结论相同。结合 Stokes-Einstein 关系, 对快模可定义一流体力学半径为

$$r_f = KT / 6\pi\eta_0 D_f. \quad (3)$$

利用  $D_f = 2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  和  $318 \text{ K}$  时  $\eta_0 = 0.596 \text{ cp}$ , 可得  $r_f = 17 \text{ nm}$ 。Amis 等测得  $D_f$  比我们的结果大 2 倍, 这是由于他们实验中所用的明胶分子量为  $3.5 \times 10^5$ , 而我们实验中所用明胶分

图3  $[-\ln S(q, t)]$  与  $t$  的双对数坐标图4  $D_f, D_s$  与  $\eta_1$  的关系图

子量为  $1.2 \times 10^5$ , 所以我们测得的  $D_f$  较小.

图5为  $T = 318 \text{ K}$ ,  $w = 0.03$  的条件下, 幂律指数( $\alpha$ )与散射波矢( $q$ )的双对数坐标图, 直线斜率为2.0, 因此有

$$\alpha = l_1^2 q^2. \quad (4)$$

我们还发现  $\alpha$  与浓度有关. 图6为慢模过渡段长度标度( $l_1$ )和慢模流体力学半径( $r_s$ )与  $w$  的关系, 斜率为-0.75. 在  $w < 0.03$  时,  $l_1$  与  $w$  无关, 但当  $w$  较大时,  $l_1 \propto w^{-3/4}$ , 且有  $\lim_{w \rightarrow 0} l_1 = 17 \text{ nm}$ , 这个结果与  $r_f$  值相等.

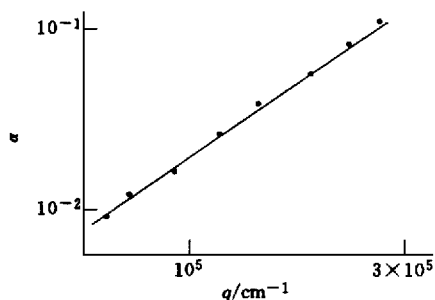
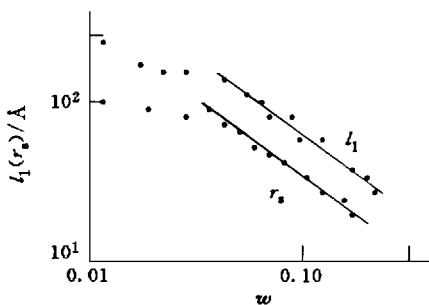
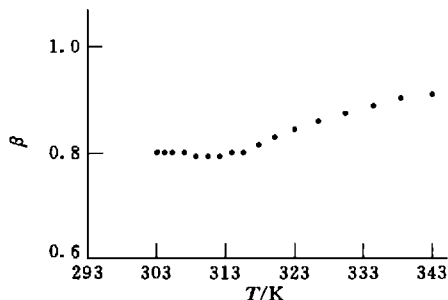
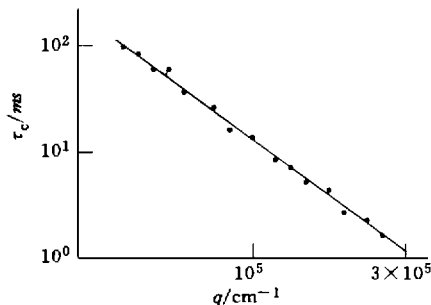
图5  $\alpha$  与  $q$  的双对数坐标图图6  $l_1, r_s$  与  $w$  的关系图

图7为伸展指数衰减过程宽度参数( $\beta$ )与温度( $T$ )的关系. 从图中可看出, 在  $303 \sim 323 \text{ K}$  范围内,  $\beta \approx 0.8$ . 图8为  $T = 318 \text{ K}$ ,  $w = 0.03$  的条件下, 特征弛豫时间( $\tau_c$ )与散射波矢( $q$ )之

图7  $\beta$  与  $T$  的关系图图8  $\tau_c$  与  $q$  的关系图

间的关系, 斜率为-2.5, 即  $\tau_c \propto q^{-2.5}$  (误差  $\pm 0.2$ ). 也就是说, 幂律衰减指数  $\alpha$ , 伸展指数衰减

之特征弛豫时间  $\tau_c$  都与散射波矢  $q$  存在幂律关系.

### 3 讨论

早期对高分子溶液光散射的实验, 发现了弛豫谱指数衰减快模以及随后的宽分布慢模. 我们研究明胶水溶液在高于临界胶凝温度条件下的光散射, 发现其存在三段弛豫过程. 对于快模过程, 人们用短距单体或分子链串滴运动加以解释并已被普遍接受, 但对慢模衰减过程, 则尚无一致观点. 下面我们用分形构象上反常扩散的观点加以解释.

在反常扩散条件下, 方均位移可用下式描述<sup>[11]</sup>为

$$R^2 = \begin{cases} l_1^2 \ln(t/t_1) & t < \tau_c, \\ 2l_2^2 (t/t_2)^\beta & t > \tau_c, \end{cases} \quad (5)$$

式中  $l_1, l_2$  及  $t_1, t_2$  分别表示两种随机行走的步长及时间.  $t < \tau_c$  的假设尚无满意的物理解释, 但文 [14] 基于分形格子上的无规行走推导出相类似的结果;  $t > \tau_c$  是典型的分形格子上的无规行走的方均位移表式. 大分子在扩散过程中, 几率分布  $P(r, t)$  为

$$P(r, t) = (2\pi R^2)^{-1/2} \exp(-r^2/2R^2). \quad (6)$$

由于动态结构因子  $S(q, t)$  与  $P(r, t)$  是一对傅立叶变换, 故计算可得

$$\left. \begin{aligned} S(q, t) &= t^\alpha, & \alpha &= l_1^2 q^2, & t < \tau_c, \\ S(q, t) &= e^{(-t/\tau_c)^\beta}, & \tau_c &= (ql_2)^{-2/\beta} t_2, & t > \tau_c. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

式(5)的假设成功地解释实验结果的慢模衰减形式, 得到正确的  $q$  依赖关系. 式(7)中  $t < \tau_c$ ,  $\alpha = l_1^2 q^2$  的假设与式(5)完全一致; 而  $t > \tau_c$  的假设则预言  $\tau_c \propto q^{-2/\beta}$ . 利用  $T = 318$  K 时,  $\beta = 0.81$ , 可得  $2/\beta = 2.47 \pm 0.16$ , 与实验结果的符合.

对于第三段的伸展指数衰减, 定义慢模扩散系数为

$$D_s = \frac{l_2^2}{t_2} = t_2^{\beta-1} \tau_c^{-\beta} q^{-2}. \quad (8)$$

由于  $t_2$  为未知数, 故尚不能确定  $D_s$ . 从图9中(曲线1~4的  $w$  分别为0.10, 0.05, 0.03和0.01)可以看出, 对于每种浓度, 均有斜率  $0.81 \pm 0.05$ . 对于  $T = 318$  K 的  $\beta$ , 可知有  $T/\eta_1$

$\tau_c^{-\beta}$ . 对比式(8)可知,  $D_s \propto T/\eta_1$  这与  $D_s = \frac{KT}{6\pi\eta_{hr}}$  关系相符合, 这也说明式(8)的正确性.

若选择  $w = 0.01$  (接近于  $w = 0$ ),  $D_t = D_s$ , 可计算得  $t_2 = 8.3 \times 10^{-10}$  s. 由  $t_2$  计算  $D_s$ , 发现  $D_s \propto 1/\eta_1$  (图4), 而  $D_t$  与  $\eta_1$  无关.

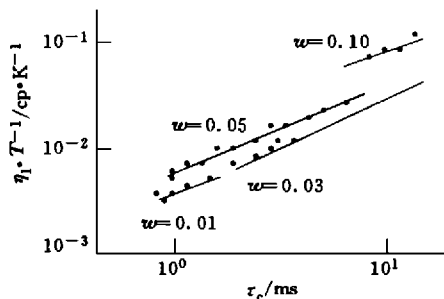
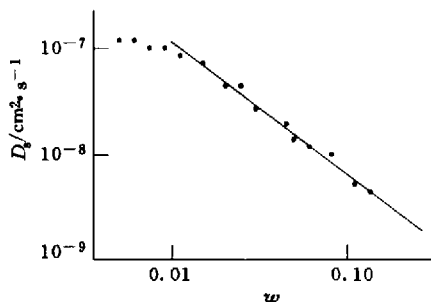
图10为  $D_s$  与  $w$  的关系( $D_s$  由  $t_2 = 8.3 \times 10^{-10}$  s 计算而得). 当  $w > w^* = 0.025$ , 有  $D_s \propto w^{-1.75}$ , 这正是标度律所预见的<sup>[15]</sup>.

定义慢模流体力学半径  $r_s$  为

$$r_s = \frac{KT}{6\pi\eta_{hr} D_s}. \quad (9)$$

图6给出  $r_s$  与  $w$  的关系图,  $r_s \propto w^{-0.75}$ , 符合标度律.

总之, 反常扩散模型成功地解释了  $S(q, t)$  的慢模衰减以及  $\tau_c$  与  $q$  的幂律发散关系, 它还成功地解释了  $D_s, r_s$  对  $w$  的标度关系.

图 9 各种浓度下  $\eta_1/T$  与  $\tau_c$  的关系图图 10  $D_s$  与  $w$  的关系图

## 4 结束语

下面说明上述结果的物理图象, 尽管这种解释还有猜测的成分, 但它确实与实验结果相符, 且可作为进一步研究的基础。

文献 [4~10] 解释了半稀高聚物溶液动态光散射快模与慢模现象。他们认为, 由于高分子在扩散运动中与其他高分子相互作用, 因而拓朴受限沿其长度方向的管子中进行。当弛豫时间较小时, 平均位移远小于管子直径  $a$ , 链段协同运动贡献了上述快模。但当平均位移可与  $a$  相比较时, 上述链段协同运动在垂直管子的方向上严重受阻。我们假设这一受阻运动的方均位移可用式 (5) 描述, 这个结果与  $l_1 = R$  符合 ( $R$  是大分子尺寸)。图 6 表示出  $l_1$  的标度性质正是分形构象上反常扩散的结果。

第三段与第二段的区分在  $\tau_c$  处, 整个大分子链的蛇行在  $\tau_c$  开始显得重要。此时, 垂直管子的平均位移接近  $a$ , 因而有  $R^2(\tau_c) = l_1^2 \ln(\tau_c/t_1) \sim a^2$ 。

对于第三段之伸展指数衰减, 则可归之为整个大分子链在管子中的蛇行。计算机模拟说明, 在分形格子上的无规行走比在欧氏格子上的无规行走受更大的限制。因此, 方均位移变为  $R^2 \sim 2l_1^2(t/\tau_c)^\beta$ , 即以  $\beta = d_s/d_f < 1$  ( $d_f$  为明胶大分子分维,  $d_s$  为分形子谱维数, A-O 猜想认为  $d_s = 4/3$ ) 的因子变慢。对于  $T > T_{gd}$  的条件, 水为明胶之良溶剂, 分子变成自避无规行走链,  $d_f = 5/3$ 。这与实验所得  $\beta \sim 0.8$ ,  $d_f = d_s/\beta \sim 5/3$  相符。但是, 高分子是如何在一个与其本身具有相同分维数的分形格子中扩散? 蛇行概念认为, 无规线圈在管子中蛇行。此时, 管子在一个足够长的标度范围是与无规线圈具有相同形状, 进而有相同的分形性质。

## 参 考 文 献

- Amis E J, Janmey P A, Ferry J D, et al. Quasi-elastic light scattering of gelatin solution and gels. *Macromolecules*, 1983, 16: 441~446
- Amis E J, Han C C. Cooperative and self-diffusion of polymer in semidilute solution by dynamic light scattering. *Polymer*, 1982, 23: 1403~1406
- Pecora R. *Dynamic light scattering*. New York: Plenum, 1985. 181~245
- Kin S H, Ramsay D J, Patterson G D. Static and dynamic light scattering of  $\alpha$ -methyl styrene in toluene. *Polymer Preprints*, 1987, 28: 363~364
- Safran S, Clark Cannel N. *Physics of complex and supramolecular fluids*. New York: Wiley, 1987. 267~

- 6 Brown W. Dynamic light scattering on semidilute solution of high molecular weight polystyrene in ethyl acetate. *Macromolecules*, 1986, 19: 1 083 ~ 1 090
- 7 Nicolai T, Brown W, Johnsen R M. Dynamic behavior of  $\Theta$  solution of polystyrene investigated by dynamic light scattering. *Macromolecules*, 1990, 23: 1 165 ~ 1 174
- 8 Nicolai T, Brown W. Static and dynamic light scattering studies on semidilute solution of polystyrene in cyclohexane as a function of temperature. *Macromolecules*, 1990, 23: 3 150 ~ 3 155
- 9 Fang L, Brown W. Decay time distribution from dynamic light scattering for aqueous polyvinyl alcohol gels and semidilute solutions. *Macromolecules*, 1990, 23: 3 284 ~ 3 290
- 10 Nicolai T, Brown W. A comparison of relaxation time distribution obtained from dynamic light scattering and dynamic mechanical measurements for high molecular weight polystyrene in entangled solutions. *Macromolecules*, 1990, 23: 5 088 ~ 5 096
- 11 Havlin S, Avraham D B. Diffusion in disordered media. *Adv. Phys.*, 1987, 36: 695 ~ 795
- 12 Sidebottom D L, Sorensen C M. Light scattering study of the glass transition in salol. *Phys. Rev. (B)*, 1989, 40: 461 ~ 466
- 13 张渭滨, Sorensen C M. 明胶凝胶过程的动态光散射研究. *华侨大学学报(自然科学版)*, 1991, 12(2): 154 ~ 161
- 14 Stauffer D. Introduction to percolation theory. London: Taylor and Francis, 1985. 105 ~ 152
- 15 deGennes P G. Scaling concepts in polymer physics. Ithaca: Cornell University Press, 1979. 216 ~ 270

## Relaxation Spectrum of Aqueous Gelation Solution above Critical Temperature of Gelatification

Zhang Weibin

(Dept. of Elec. Tech., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** Above critical temperature of gelatification, the evolution of relaxation of dynamic light scattering on semidiluted aqueous gelatin solution covers three relaxation processes. The first one is characterized by exponential decay, with a relaxation time less than  $50 \mu\text{s}$ ; the second one, by power law decay; and the last one, by stretched exponential decay. The latter two may be attributed to the anomalous diffusion of fractal conformation, with  $R^2 \sim \ln t$  and  $R^2 \sim t^\beta$  ( $\beta < 1$ ) as their respective mean square displacement. Parameter of width has a bearing on the fractal dimension of gelation molecule and the spectral dimension of fraction.

**Keywords** gelatin, light scattering, anomalous diffusion, fractal