

文章编号 1000-5013(2000) 02-0129-05

高于胶凝临界温度直链淀粉分子分形

张渭滨 庄其仁 林丽莎

(华侨大学电气工程与自动化系, 泉州 362011)

摘要 应用动态光散射技术, 研究直链淀粉水溶液在高于胶凝临界温度条件下弛豫谱变化的规律, 发现动态光散射弛豫谱经历了指数衰减(快模)及随后的非指数衰减(慢模)两种模式. 对于快模, 可用大分子链串滴运动解释; 对于慢模, 则可用分形构象下的反常扩散加以解释. 此外, 还测量了直链淀粉水溶液在不同温度、不同浓度下的分维, 发现直链淀粉分子符合自避无规行走模型, 分维等于 1.67, 且随样品浓度、温度的变化而略有变化.

关键词 动态光散射, 直链淀粉, 分维

中图分类号 O 469; O 436.2

文献标识码 A

淀粉是多数食物的主要成分之一, 也是一些轻工部门的重要原料. 它主要是由直链淀粉及支链淀粉两种多糖构成. 研究表明, 伴随着淀粉胶凝过程的流变学性质变化, 主要依赖于直链淀粉的作用. 因此, 研究直链淀粉水溶液中大分子的结构及动力学弛豫性质有一定的实际意义. 光散射场中粒子布朗运动引起的多普勒效应使得散射光频率发生变化, 由于粒子位形分布与扩散的随机性质, 散射光频率移动有一定宽度. 动态光散射技术或者利用频谱仪直接测量这一频率宽度, 或者利用光子相关谱技术把频率展宽的测量变换成相关时间的测量. 由此可以得到粒子构形方面的信息. 分形理论是研究自然界中没有特征长度而具有自相似性质的形状与现象的科学. deGennes 将大分子的形态结构与临界现象相联系, 并利用标度理论计算了大分子的各种临界指数, 证明了大分子线团是一个长程关联的无序系统且具有分形性质^[1]. 由于大分子的许多物理性质与其分形结构有关, 因此对大分子分形的研究是很有意义的. 而分形结构的一个重要参数是它的分数维(分维) d_f . 本文应用动态光散射测量了高于胶凝临界温度条件下, 直链淀粉水溶液的大分子分维, 并分析了温度及样品浓度对 d_f 的影响.

1 实验技术

1.1 原理

光子相关谱利用傅立叶变换把频率展宽的测量变换为特征弛豫时间的测量. 由于分子分形结构引起反常扩散行为, 其均方位移 $R(t)^2 \propto t^\beta$, t 为无规行走的步长, 也可标度为时间(弛

收稿日期 1999-11-11

作者简介

张渭滨(1946-), 男, 教授

基金项目 福建省自然科学基金资助项目

豫时间). 粒子扩散场 $P(r, t) = \exp[-r^2/2R^2]$, 对于自差式散射, 可推导出光散射动态结构因子 $S(q, t)$ 为

$$S(q, t) = \exp[-2(\frac{t}{\tau})^\beta], \quad (1)$$

式中 q 为散射波矢, τ 为特征弛豫时间, t 为弛豫时间. 也就是说, 在分形结构导致的反常扩散条件下, $S(q, t)$ 具有伸展指数衰减形式, 其中宽度参数 $\beta = d_s/d_f$ ($\beta < 1$), 这儿 d_s 为分形子谱维数, d_f 为大分子分维, A-O 猜想认为, d_s 是一个普适常数, 且当欧氏维数 $d = 2$ 时, $d_s = 4/3$. 若实验中若测出 β , 则可计算出分维 d_f .

1.2 实验装置

动态光散射实验装置如图 1 所示. Model 95 Ar⁺ 激光器发出的激光聚焦后经透镜 L_1 打到样品池, 经溶液中的大分子散射并经透镜 L_2 聚焦后通过狭缝进入光电倍增管(PMT). PMT 输出的电信号经脉冲放大甄别器(PAD) 放大后进入数字相关器, 相关器同时与示波器及微机相连接. 示波器上显示出相关函数波形, 而微机计算出相关时间 τ , 背景参数 B 及各通道相关函数值. 对于自差式散射, 有

$$S(q, t) = \left[\frac{I(0) \cdot I(t) - B}{I^2 - B} \right]^{1/2} \exp[-2(t/\tau)^\beta]. \quad (2)$$

式中 I^2 为 $I(0) \cdot I(0)$, 近似取相关器第一通道函数值作为 I^2 ; B 为背景光强, 即 $I(0) \cdot I(\infty)$, 它由相关器最后 8 个通道给出. 若上式成立, 则 $-\ln S(q, t)$ 与弛豫时间 t 的双对数坐标图是线性关系, 且斜率就是 β .

1.3 样品制取

把商用玉米淀粉加入去离子蒸馏水制成质量分数(c)为 0.01 0 的混合物, 然后在充氮系统中加热到 65℃, 并用搅拌机搅拌加热 1 h. 加热后的糊状物采用 2 000 g 离心机分离出膨胀的颗粒部分, 并过滤掉支链淀粉. 然后加入体积分数

为 0.08 的丁醇使直链淀粉沉淀, 再用离心机析出直链淀粉, 加入适量去离子蒸馏水(根据制成不同浓度样品估计蒸馏水数量). 最后在充氮系统中加热到 95℃ 以去掉剩余的丁醇. 直链淀粉水溶液样品制成后, 移入样品池, 待样品猝灭到实验温度后进行动态光散射实验. 实验结束后, 由真空干燥样品, 测量直链淀粉质量以计算样品的浓度.

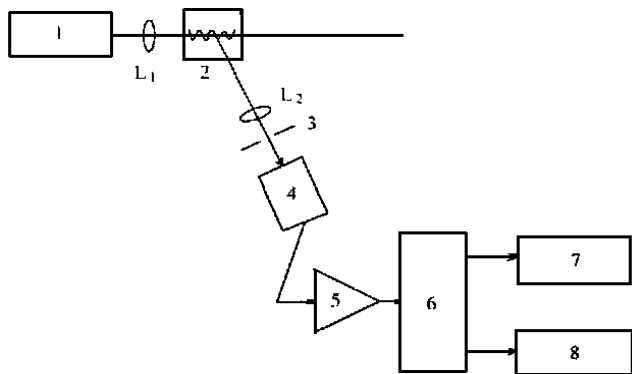


图 1 动态光散射装置图

1. 激光器; 2. 样品池; 3. 狭缝; 4. PMT;
5. PAD; 6. 数字相关器; 7. 示波器; 8. 微机

2 实验结果

图 2 给出 $T = 60^\circ\text{C}$, $c = 0.0305$ 的样品在散射角 $\theta = 90^\circ$ 下的 $S(q, t)$, 经分析表明, $S(q, t)$ 分成三段. 当 $t < 80 \mu\text{s}$ 时为指数衰减过程(快模衰减), 随后为中间段的幂律衰减($80 \mu\text{s} < t < 2.4 \text{ ms}$). 当 $t > 2.4 \text{ ms}$ 之后为伸展指数衰减, 后两段均归之为慢模衰减. 即

$$S(q,t)=\begin{cases}\exp[-D_tq^2t],\\t^{-\alpha},\\ \exp[-2(\frac{t}{\tau})^\beta].\end{cases}\tag{3}$$

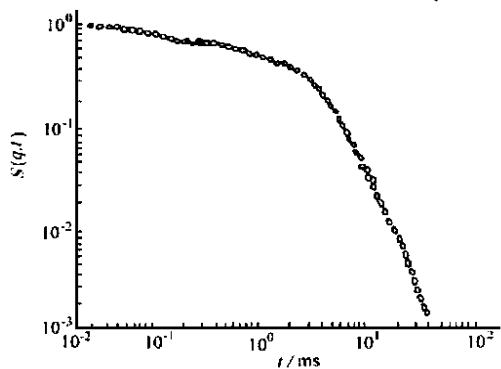


图 2 直链淀粉水溶液动态光散射结构因子

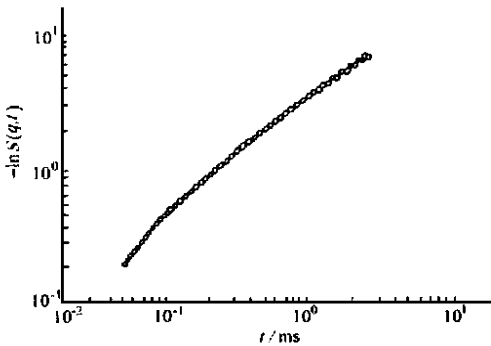


图 3 $-\ln S(q,t)$ 与弛豫时间 t 双对数坐标图

图 3 示出 $-\ln S(q,t)$ 与弛豫时间 t 的双对数坐标图. 显然若 $S(q,t) \propto \exp[-2(t/\tau)^\beta]$ 成立, 则 $-\ln S(q,t)$ 与 t 的双对数坐标图是线性关系, 斜率就是 β , 且 $\beta=0.79$, 即 $d_t=1.69$. 从图 3 中可以看出, 当 $t>2.4\text{ ms}$ 时, 有良好的线性关系. 对于 $t<2.4\text{ ms}$, 则包含了两段衰减过程, 即指数衰减和幂律衰减过程.

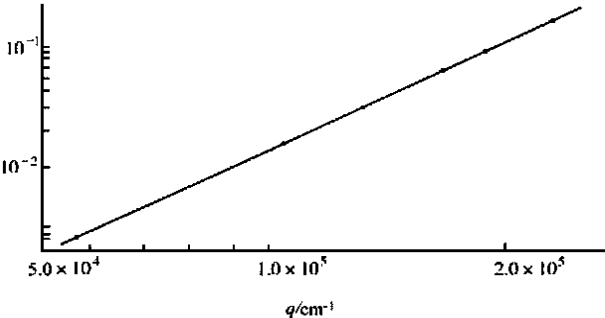


图 4 幂律指数 α 与散射波矢 q 的双对数坐标图

图 4 给出幂律指数 α 与散射波矢 q 的双对数坐标图, 通过改变散射角 θ 可得到不同的 q 实验结果, 实验发现有 $\alpha \propto q^2$ 的关系.

表 1 给出在 $T=60^\circ\text{C}$ 时, β 与样品浓度的关系, 当 $c=0.0254$ 时, $\beta=0.80$, $d_t=5/3$. 在其他浓度时略有变化, 浓度越高, β 越小, d_t 越大, 而浓度越小, β 越大, d_t 越小, 变化范围从 1.59 到 1.73.

表 1 β 随直链淀粉水溶液浓度变化情况

c	0.010 8	0.015 2	0.020 3	0.025 4	0.030 5	0.035 1	0.040 5	0.051 2
β	0.85	0.82	0.81	0.80	0.79	0.79	0.78	0.77
d_t	1.59	1.63	1.65	1.67	1.69	1.69	1.71	1.73

表 2 给出 $c=0.0203$ 直链淀粉水溶液的样品在不同温度下的实验结果. T 的变化范围从 75°C 到 35°C , β 则从 0.88 逐步变化到 0.78, 对应 d_t 从 1.51 逐步变化到 1.71.

表 2 β 随温度变化情况

$T/(^\circ\text{C})$	75	70	65	60	55	50	45	40	35
β	0.88	0.85	0.83	0.81	0.80	0.80	0.79	0.79	0.78
d_t	1.51	1.57	1.61	1.65	1.67	1.67	1.69	1.69	1.71

3 讨论

3.1 $S(q, t)$ 的快模与慢模衰减

早期的高分子溶液光散射实验, 已发现 $S(q, t)$ 在半稀溶液中的指数衰减过程(快模)及非指数衰减过程(慢模). 对于快模衰减, 人们用大分子串滴运动解释并被普遍接受, 但对于慢模则一直没有统一的观点^[6-7]. 实际上, 若用分形构象上的反常扩散观点则可解释慢模衰减. 在反常扩散条件下, 均方位移可描述为

$$R^2 = \begin{cases} l_1^2 \ln(t/t_1), \\ 2l_2^2 (t/t_2)^\beta, \end{cases} \quad (4)$$

式中 l_1, l_2 与 t_1, t_2 分别描述两种随机行走步长及时间. 利用粒子扩散几率分布 $P(r, t) \exp[-r^2/2R^2]$, 由于动态结构因子 $S(q, t)$ 与 $P(r, t)$ 是一对傅立叶变换, 故可算得

$$\left. \begin{aligned} S(q, t) &= t^\alpha, \\ S(q, t) &\exp[-2(t/\tau)^\beta], \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

且有 $\alpha = l_1^2 q^2$ 的关系. 对于图 1 所示 $c = 0.0305, T = 60$ 的情况, $\tau = 2.4 \text{ ms}$. 图 4 给出 $\alpha - q^2$ 的关系. 实际上, 由于大分子在扩散运动中与其他大分子相互作用, 而拓扑受限于沿其长度方向的管子(tube)中进行. 当 t 较小时(对 $c = 0.0305, T = 60$, $t < 80 \mu\text{s}$), 平均位移远小于管子直径 a , 大分子的串滴运动(即链段协同运动)贡献了上述快模. 当平均位移可与 a 比较时, 上述链段运动在垂直管壁的方向上严重受阻, 这时出现了慢模衰减. 对于第三段的伸展指数衰减, 则可归之为整个大分子链在管子中的蛇行(reptation). 计算机模拟说明, 在分形格子上的无规行走比起在欧氏格子上的无规行走受到更大的限制. 因此, 均方位移 $R^2 = (t/\tau)^\beta$, 即以 $\beta < 1$ 的因子变慢.

3.2 溶液样品浓度与温度对大分子分形的影响

直链淀粉属于多糖大分子, 在较高温度下, 水是良溶剂, 大分子呈线型结构, 分维 d_f 大致等于 $5/3$, 符合自避无规行走模型. 但若考虑它与溶剂的相互作用, 则在不同温度、浓度下分维略有变化.

在高于胶凝临界温度条件下, d_f 随 T 变化, T 越高, β 越大, d_f 越小. 这是由于 T 越高, 大分子越舒展, 其构象越接近于直线, d_f 越接近于 1. 而在同一温度下, 分维随浓度而变化, c 越大, β 越小, d_f 越大, 这是由于 c 越大, 大分子发生交叠缠绕的可能性越大. 这时除了考虑体排斥作用外, 还要考虑大分子链节在交叠区的屏蔽作用以及溶剂的作用. c 越高, 溶剂在空间位形上被切割得越厉害, 其分形结构越接近大分子的分形结构, 这都导致分维变大. 总之, 水溶液中大分子的分维, 除了决定于自身的分形性质外, 还和它与溶剂的相互作用有关, 因此与溶液的温度、浓度有关.

3.3 $S(q, t)$ 快慢模衰减转变时间 t_p 与样品温度 T , 浓度 C 的关系

实验中发现, 在同一样品浓度下, T 越高, t_p 越小. 而在同一温度下, 浓度越小, t_p 越小. 这是由于如前所述, 生物大分子由于分子之间的相互作用, 运动受限于沿其长度方向的管子中进行. 在弛豫刚开始时($t < t_p$), 扩散引起的均方位移远小于管子直径. 这时扩散不受阻, 属正常扩散, 弛豫谱呈指数衰减(快模衰减). 但当($t > t_p$)时, 均方位移大于 a , 大分子沿管壁方向的运动严重受阻. 只能沿管子方向“蛇行”. 这时扩散为分形构象下的反常扩散, 弛豫谱呈非指数的慢

模衰减. 当 T 越高, 扩散速度越快, 而浓度越小, 扩散越易进行, 两种原因都使 t_p 变小.

参 考 文 献

- 1 deGennes P G. Scaling concepts in polymer physics[M]. Ithaca: Cornell University Press, 1979. 216 ~ 270
- 2 Stauffer D. Introduction to percolation theory[M]. London: Taylorand Francis, 1985. 105 ~ 152
- 3 Ren S Z, Shi W F, Zhang W B. Anomalous diffusion in aqueous solution of gelatin[J]. Phys. Rev. A, 1992, 45(4): 241 6 ~ 242 2
- 4 Schaefer D W, Martin J E. Fractal geometry of colloidal aggregates[J]. Phys. T ev. Lett., 1984, 52 (26): 237 1 ~ 237 4
- 5 Niclai T, Brown W. Static any dynamic light scattering studies on semidilute solution of polystyrene in cyclohexane as a function of temperature[J]. Macromolecules, 1990, 23(12): 315 0 ~ 315 5
- 6 Fang L, Brown W. Decay time distribution from dynamic lightscattering for aqueous polyvinyl alcohol gels and semidilute solutions[J]. Macromolecules, 1990, 23(13): 328 4 ~ 328 9
- 7 张渭滨. 高于胶凝临界温度的明胶水溶液弛豫谱研究[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 1998, 19(3): 239 ~ 244

Fractal Property of Amylose Molecules at a Temperature above Critcial One of Gelation

Zhang Weibin Zhuang Qiren Lin Lisa

(Dept. of Elec. Eng. & Auto., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract The evolution of relaxation spectrum of aqueous amylose solution at a temperature higher than critical temperature of gelation is studied by applying dynamic light scattering. The relaxation spectrum under the action of dynamic light scattering is found to go through exponential decay and subsequent non-exponential decay known as fast mode and slow mode respectively. The fast mode can be explained by bolb motion of macromolecule chains; while the slow mode, by anomalous diffusion under fractal conformation. In addition, the fractal dimension of aqueous amylose solution is measured at different temperature and different concentration of sample. The amylose molecules are found to be in conformity with a self-avoiding and irregular walking model, of which the fractal dimension equals to 1.67 and slightly changes with the change of temperature and concentration of samples.

Keywords dynamic light scattering, amylose, fractal dimension