

光散射技术在研究高分子溶液和凝胶方面的应用

董朝霞, 林梅钦, 李明远, 吴肇亮

(石油大学(北京), 北京 昌平 102200)

摘要:从溶液中的高分子、凝胶粒子及微乳胶粒子形态结构的表征和凝胶化过程、微乳液聚合及大分子缔合等动态过程的跟踪等方面的研究综述了近十几年来光散射技术在高分子溶液和凝胶领域的应用, 并简单介绍了光散射技术的基本原理、发展简史和仪器及使用方法。

关键词:光散射; 应用; 高分子溶液; 凝胶; 微乳液

引言

光散射技术是一门多学科的综合性技术。目前它已成为许多科研和生产部门的重要研究工具之一。光散射技术不仅可以研究流体的性质, 而且可研究晶体、液晶和凝聚态物质的性质。近年来, 光电子和计算机技术的飞速发展使得光散射技术已经发展成为高分子和胶体研究的一种常用的测试手段。合成高聚物和生物大分子的许多重要性质, 主要是由大分子的分子量、分子形状和分子内部的可动性所决定。前者可通过静态光散射来确定, 而有关大分子的内部运动和分子质心运动的信息, 则可用动态光散射测得。

在光散射技术使用过程中, 静态和动态光散射有机地结合可用来研究高分子以及胶体粒子在溶液中的许多涉及到质量和流体力学体积变化的过程, 如聚集与分散、结晶与溶解、吸收与解吸、高分子链的伸展与卷缩, 并得到许多独特的微观分子参数。本文综述了光散射技术近十几年来在分子溶液和凝胶领域的应用, 并就光散射技术的发展简史、基本原理作一简单介绍。

1 发展简史

早在 1802 年, Richter J. B. 就观察了光照射金溶胶所形成的散射光。1948 年, Zimm 在一张图上同时将角度和浓度外推到零, 提出了著名的 Zimm 作图法。从此, 光散射技术成为测定高分子分子量的一种经典方法。激光器出现之前, 光散射技术的应用主要局限在测定高分子、凝胶体系的静态特性。自 1960 年激光器出现以后, 特别是过去的十多年里, 激光技术的日趋成熟, 快电子器件的迅速发展以及个人计算机的突飞猛进, 使得可测定高分子、凝胶体系动态特性的动态光散射技术逐步从理论走向实践, 从激光光散射实验室的专门工具演变成一般高分子实验室里的常用测试手段, 从学术研究机构里的高级科研设备进化成工业开发乃至生产线上的检测控制仪器。

2 基本原理

当一束单色、相干的激光沿入射方向照射到聚合物稀溶液时, 光束中聚合物的电子云在光的电

作者简介:董朝霞(1974—), 女, 辽宁沈阳人, 现为石油大学(北京)应用化学专业博士研究生, 研究方向为表面与胶体化学。

磁波作用下极化,形成诱导偶极子,其随着电磁波的振动向各个方向辐射出电磁波成为二次波源,这就是散射光的来源。现代的激光散射技术包括静态和动态两个部分。如果分子是静止的,则散射光和入射光的频率相同,即弹性散射,也称静态光散射。而实际上,任何均相或多相液态体系的散射粒子都存在着分子热运动或布朗运动,散射体积中诸散射质点的位相关系随时间不断地变化着,其后果是在某处观察到的散射光强也随时间不断地涨落着,使得散射光的频率发生变化,在入射光频率附近存在一个分布,这种频率的变化称为 Doppler 频移,这种频率的分布称为频谱。把散射光的频率随时间而发生变化的散射称为动态光散射(dynamic light scattering),简称 DLS 技术,也称准弹性光散射。由于 Doppler 频移直接和散射粒子的热运动有关,所以测定动态光散射的频谱就可了解散射粒子的动态性质。

2.1 静态光散射

在静态光散射中,通过测定时间平均散射光强的角度和浓度的依赖性,可以精确地得到高聚物的重均分子量 M_w 、根均方旋转半径 $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ 和第二维里系数 A_2 。对高分子稀溶液或胶体稀分散液,小角度下测量所得的时间平均散射光强(即 Rayleigh 比 $R(\theta)$, θ 为散射角)与 M_w 的关系为^[1,2]:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2 c \quad (1)$$

式中 $K=4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / (N_A \lambda_0^4)$ 为光学常数; N_A 为 Avogadro 常数; dn/dc 为折射指数增量; c 为溶液浓度; n 为溶剂的折光指数; λ_0 为真空中入射光波长;

$P(\theta)$ 为结构因子,如果 $qR_g \ll 1$, $P(\theta) = 1 - (1/3)q^2 \langle R_g^2 \rangle_z$ (2)

式中 $q = (4\pi n / \lambda_0) \sin(\theta/2)$, 为散射矢量模; $\langle R_g^2 \rangle_z$ 是均方旋转半径,则式(1)可写成下式:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z \right] + 2A_2 c \quad (3)$$

上式经 Zimm 作图,即先外推至 $c=0$ 后以 Kc/R_w 对 $\sin(\theta/2)$ 作图,截距给出 $1/M_w$,斜率量度了 $\langle R_g^2 \rangle_z$;再外推至 $\theta=0$ 后以 $Kc/R(\theta)$ 对 c 作图,斜率为 $2A_2$ 。

2.2 动态光散射

与静态光散射相比,动态光散射不是测量时间平均散射光强,而是测量散射光强随时间的涨落,因此称作“动态”。动态光散射是借助光子相关原理检测因布朗运动及 Doppler 效应而产生的散射光的微小频移而得到散射质点动态行为信息的技术。由于频率空间无法直接测量的散射光的微小频移可以利用快速光子相关仪在时间空间中通过时间相关函数来测得,因此,动态光散射又称光子相关光谱。在采用激光做光源以前,散射光强度弱,且频移量一般小于 10^{-6} mm,无法用传统的滤波法测定动态光散射的频谱。近来,由于激光技术与计算机技术的发展和运用,可利用快速数字时间相关仪记录散射光随时间的涨落,即散射光电场强度的自相关函数,进而直接用 DLS 观测散射粒子的动态性质。通过 DLS 可得到光散射的特性衰减时间 τ_c ,进而求得溶质分子或粒子的平动扩散系数 D 和与之对应的流体力学半径 R_h 等动力学参数,经计算机处理还可得到体系的粒度分布和分子量分布。与超离心、凝胶渗透色谱(GPC)等测定分子量分布的试验手段相比,DLS 技术具有速度快、精度高的优点。

在高斯光场自拍模式中,实测的是光强时间相关函数 $G^{(2)}(t, q)$,它与归一化的电场时间相关函数 $g^{(1)}(t, q)$ 之间的关系复合 Siegert 关系式^[1,2]:

$$G^{(2)}(t, q) = A [1 + \beta |g^{(1)}(t, q)|^2] \quad (4)$$

式中 A 是测量基线, β 是仪器的相关因子, t 是相关时间。

一般说来, 对于单分散体系, 电场时间相关函数与线宽 Γ 、相关时间 t 成简单的指数关系:

$$g^{(1)}(t, q) = e^{-\Gamma t} \quad (5)$$

对于多分散体系, $g^{(1)}(t, q)$ 与特征线宽分布函数 $G(\Gamma)$ 以 Laplace 方程形式相关联, 方程如下为^[3~5]:

$$g^{(1)}(t, q) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (6)$$

原则上, 以 $g^{(1)}(t, q)$ 经 Laplace 反演可得 $G(\Gamma)$, 但在实践上由于测量仪器带宽有限, 以及 $g^{(1)}(t, q)$ 中存在噪声, 所以(6)式是个非常困难的病态条件问题。现已有很多近似的方法, 例如 MA-VD、RILIE、EXPSAM 和 CONTIN 等相关函数轮廓分析方法^[6]已用于解决这个问题, 有关处理的程序已商品化, 这为研究线宽 Γ 的分布提供了方便途径。

线宽 Γ 即频移量, 是指散射频频峰半高半宽时的频移宽度, 其物理意义为质点运动的衰减速率或称松弛速率。 Γ 越大, 频率越大, 运动越快。对于多分散体系, Γ 有平均意义。 Γ 通常是 c 和 θ 的函数, 对于一个高分子稀溶液, 如果受控于扩散, Γ 对浓度 c 和测量角度 θ 的依赖性如下^[7]:

$$\Gamma/q^2 = D_0^0(1 + k_D c)(1 + f < R_g^2 > q^2) \quad (7)$$

式中, k_D 是平动扩散的第二维里系数, 受热力学和动力学因素的共同影响^[8]; f 是一个与高分子构型、分子内运动及溶剂性质有关的常数; 扩散系数 D 的上标表示角度外推至零, 下标表示浓度外推至零, 当 $c \rightarrow 0$ 和 $q \rightarrow 0$ 时, Γ/q^2 等于平动扩散系数 D_0^0 。此时, $G(\Gamma)$ 可转化为平动扩散系数分布 $G(D)$, 或者进一步通过 Stokes-Einstein 公式 $R_h = k_B T / (6\pi\eta D_0^0)$ 得到流体力学半径分布 $f(R_h)$, 式中 k_B 和 η 分别为 Boltzmann 常数和溶剂的粘度。根据下式:

$$D^0 = D_0^0(1 + k_D c) \quad (8)$$

可知 D^0 与浓度成一定线性关系, 如不进行浓度、角度外推, 则 D 为表观值, 常用其表征体系中分子的动态行为^[7]。

Γ 与质点的松弛时间 τ_c (也称特性衰减时间) 有如下关系^[6]:

$$\tau_c = \Gamma^{-1} \quad (9)$$

由式(6)、(9)可知, $g^{(1)}(t, q)$ 的测定也可得到特征松弛时间谱 $G(\tau_c)$, 该谱图也是研究质点动态行为的重要依据。

在动态光散射的测定中, 通常所有实验都有共同的部分, 即都采用相同的电子和光学装置来测量散射光的电场强度的时间相关函数。然后, 根据具体的某一应用领域, 采用不同的数学模型进行数据分析, 得到数据的动态性质。数学模型是根据体系的具体情况, 把体系的动态性质与散射光电场强度的时间相关函数联系起来。现在, 聚合物浓溶液、聚合物稀溶液、凝胶等体系都建立了许多可供选择的数学模型。

3 光散射技术的应用

3.1 表征高分子线团并判断溶液中高分子与溶剂分子的相互作用情况

静态光散射常用来表征高分子和胶体粒子, 所需的样品量非常少, 随着分子量大小的不同, 样品浓度通常在 $0.1 \sim 1000 \text{ mg/L}$ 之间。静态光散射测得的第二维里系数 A_2 是高分子链段与链段之

间以及高分子与溶剂之间相互作用的一种量度。它与高分子-溶剂相互作用参数(Huggins 参数) χ_1 有关: $A_2 = (0.5 - \chi_1)/V_1 \rho_p^2$ ^[9], 式中 V_1 为纯溶剂的摩尔体积, ρ_p 为高聚物密度。可从此式得到 χ_1 值, χ_1 值是判断溶剂良否的半定量标准。在良溶剂中, 高分子线团由于高分子链的溶剂化作用而舒展, A_2 是正值, $\chi_1 < 0.5$ 。随着温度的降低或不良溶剂的加入, χ_1 值逐渐增大, 当 χ_1 值大于 0.5 时, 高分子链紧缩, A_2 为负值。当 $\chi_1 = 0.5$ 时, $A_2 = 0$, 此时溶液符合理想溶液性质。

由理论分析^[10]可知, 无规高分子线团在稀溶液中的 Z 均方末端距 $\langle h^2 \rangle_z$ 和均方旋转半径 $\langle R_g^2 \rangle_z$ 的关系依赖于溶剂性质, 二者的关系如下: $\langle h^2 \rangle_z = n \langle R_g^2 \rangle_z$, 式中 $n = (2 + \epsilon)(3 + \epsilon)$, $\epsilon = 2v - 1$, v 为排除体积系数。通过静态光散射可得到均方旋转半径 $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ 与重均分子量 M_w 的关系^[11]: $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = KM_w^v$, 由此可求得 v 值, 进而求得 n 值, 由所得的 n 值可判断溶剂的优劣和高分子的形态。通常在不扰状态下 $n = 6$, 在良溶剂中 $n = 7$ ^[12], 薄淑琴等^[11]通过计算 n 值和 χ_1 值推测了辐射聚合聚丙烯酰胺(PAAM)稀盐水溶液中聚合物线团的舒展情况。

3.2 判断大分子链及微粒的形态

在 高 分 子 溶 液 或 胶 态 分 散 体 系 中, 由 于 分 散 相 的 性 质 及 其 与 分 散 介 质 的 相 互 作 用 不 同, 不 同 的 分 散 相 在 分 散 介 质 中 的 形 态 不 同。根 据 式 (8), 可 通 过 动 态 光 散 射 测 定 平 动 扩 散 系 数 D^0 与 浓 度 之 间 的 关 系, 判 断 大 分 子 链 或 胶 体 颗 粒 的 形 态。

由于大分子的固有性质及溶剂的性质不同, 不同的线性高分子在良溶剂中的形态不同。Guy Muller^[13] 和 Shufu Peng^[14] 分别证明部分水解聚丙烯酰胺水溶液和聚苯乙烯磺酸钠水溶液, 在添加氯化钠的情况下, 在低聚合物浓度范围内, 平动扩散系数 D^0 随聚合物浓度变化很小, 超过一定聚合物浓度, D^0 则随聚合物浓度的升高而上升。此结果表明在良溶剂中, 随浓度升高大分子链有一个从相互分离到彼此交叠的过程, 并可确定聚合物线团由彼此孤立到逐渐靠近而开始成为线团紧密堆积时的浓度, 即临界交叠浓度 c^* ^[15]。Meewes^[16] 在利用动态光散射技术研究表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠)对水溶液中聚 N -异丙基丙烯酰胺线团形态的影响时, 证实了这种临界状态的存在。临界交叠浓度 c^* 的物理概念已经明确, 但不同的研究者对临界交叠浓度 c^* 的表示不同, 如 $M/(N_A R_r^3)$ ^[8]、 $3M/(4\pi N_A R_g^3)$ ^[17] 或 $M/[N_A (2R_g)^3]$ ^[18] 等形式。若将高分子线团近似为球形, 表达式 $0.74 \times 3M/(4\pi N_A R_g^3)$ 最接近临界交叠浓度 c^* 的物理概念。但真实溶液中的高分子线团并非严格的球形, 发生交叠时的临界浓度要远小于数学计算中临界交叠浓度 c^* , 因此, 临界交叠浓度的计算只可用于近似判断。根据理论还可以推断, 高于临界交叠浓度的浓溶液的扩散系数 D^0 受聚合物分子量的影响较小, 因为参与协同扩散的穿插分子链的特性长度(动态相关长度)远小于高分子的旋转半径而反映的是缠结部分的平均距离。

由于大分子本身的性质及其溶剂间相互作用力的差异, 聚苯乙烯分子在良溶剂中的形态与部分水解聚丙烯酰胺和聚苯乙烯磺酸钠分子不同。Chi Wu (1994)^[19] 用动态光散射测定了单分散聚苯乙烯 ($M_w/M_n < 1.09$) 甲苯稀溶液中的扩散系数 D^0 随聚合物浓度的关系, 结果表明聚苯乙烯在甲苯中有一个随浓度升高从伸展到卷缩的过程, 并定义此临界浓度为临界收缩浓度 c_s 。此定义是 Lohse^[20] 在将屏蔽长度(screening length)引入他的统计热力学理论时提出的, 指出只有达到此浓度时, 聚合物的链节才开始受到溶液中周围聚合物线团链节的斥力而收缩。

对于非线性高分子而言, 其在良溶剂中一般为固体颗粒或有限溶胀的聚合物线团, 溶液浓度对其扩散系数的影响不大。李峻柏等^[21] 用动态光散射研究了苯乙烯/二乙烯基苯共聚超微粒的甲苯

溶液性质,证明了此体系扩散系数变化不大,正如聚氨基甲酸乙酯高弹体的单链聚合物分子在聚碳酸酯中所表现出来的^[22],即在很大浓度范围内,不出现微粒之间的缠结,在此条件下进行的交联共聚过程中,只在分子内产生轻度的交联,即若交联,而未形成大的交联网状结构。

通过测定扩散系数的角度依赖性可以判断体系中高分子线团或胶体粒子的形状。研究者^[21,23]所得的苯乙烯/二乙烯基苯共聚超微粒的甲苯溶液及窄分散的聚 N-异丙基丙烯酰胺微凝胶的水溶液体系中扩散系数的非角度依赖关系说明该微粒在良溶剂中有良好的球形,散射光的频移不受观察角度的影响。而淡宣^[24]研究所得的聚丙烯酰胺-丙烯酸/聚丙烯酰胺-二甲基二烯丙基氯化铵盐水溶液聚电解质复合体系缔合过程中扩散系数的角度依赖性的增大则说明了分子不对称性的增加。

3.3 表征微乳胶粒子并跟踪微乳液聚合的动态过程

自 1980 年微乳液聚合方法问世以来,有关微乳液的研究至今方兴未艾。微乳液聚合与常规乳液聚合相比,得到的聚合物粒子小于 100nm,每个粒子中的高分子数只有几个。如今,光散射技术已是研究微乳液聚合必不可少的工具之一。高均等^[25]用光散射技术研究了聚苯乙烯微乳液(引发剂为过硫酸钾,乳化剂为十二烷基硫酸钠)聚合。在静态光散射中,可测得微乳胶粒子的重均分子量,结合体积排除色谱测得粒子内所含的高分子链的分子量,计算出每个微乳胶粒子内高分子链的平均数目;在动态光散射中,通过时间相关光谱的 Laplace 反演出粒子的平动扩散系数分布,进而求得微乳胶粒子的流体力学半径分布及分子量分布。通过综合分析静态与动态光散射的结果,建立了计算球形粒子密度的光散射方法。徐相凌等^[26]利用动态光散射研究了 γ 射线引发十二烷基硫酸钠稳定的苯乙烯微乳液种子聚合前后聚合物粒子大小及分布的变化,以此判断聚合过程中是否有新的聚合物粒子生成。张文敏等^[27]研究了在微波辐射和丙酮存在的条件下,苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的无皂乳液聚合(引发剂为过硫酸钾),制备稳定的窄分布的纳米级聚苯乙烯微乳液。通过动态光散射测定不同条件下聚苯乙烯粒子在丙酮/水溶液中的平均流体力学半径,得到一个简单的公式来描述微乳胶粒子的流体力学半径和单体/引发剂质量比之间的关系。徐相凌等^[28]还研究了以 γ 射线、过硫酸钾、过氧化苯甲酰和偶氮二异丁腈引发高单体含量的甲基丙烯酸甲酯微乳液聚合,利用动态光散射测定了聚合过程中粒子大小及分布的变化,论述了微乳胶粒子的成长过程及成核机理。

3.4 跟踪凝胶化过程并可用于表征凝胶的动态行为

凝胶化过程伴随着一个溶胶到凝胶的转变,大分子线团或网络的尺寸和性能都发生突变,光散射技术是最适于研究此过程的方法之一,测定过程中,不会干扰或破坏凝胶体系。左渠等^[29]用光散射技术研究了苯乙烯/二乙烯基苯自由基共聚凝胶化的全过程(即自引发、增长、凝胶化点及凝胶化点后的整个过程),通过静态光散射测定凝胶化点前后溶胶的重均分子量 M_w ,均方旋转半径 $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ 和第二维里系数 A_2 等参数,定量跟踪了凝胶化全过程静态行为变化规律;通过动态光散射测定了凝胶化点前后溶胶颗粒的流体力学半径 R_h ,表征凝胶化过程的动态行为信息,并判断凝胶化点。

Chen 等人^[30]用动态光散跟踪了不饱和聚酯树脂在苯乙烯中有微凝胶(microgel)形成的凝胶化过程中颗粒直径的变化。在反应初期,由于在不饱和聚酯树脂线团内的分子内交联(intramolecular crosslinking reaction)而形成微凝胶(microgel),此时,平均流体力学半径略有减小。随着反应的进行,微凝胶颗粒逐渐增多并发生颗粒间的分子间交联反应(intermolecular crosslinking reaction),使颗粒平均流体力学半径增大,最后发生整体的胶凝(macrogelation)。静态光散射测定了第二维里系数 A_2 。

在反应进行中的变化,说明不饱和聚酯树脂与苯乙烯间的互混性随着微凝胶颗粒间的分子间交联而迅速下降。

Tomohisa^[31,32]直接采用散射光强时间相关函数 $G^{(2)}(t, q)$ 和线宽倒数的分布 $P(\Gamma^{-1})$ 表征了聚 N -异丙基丙烯酸酰胺在水溶液中以 N, N' -亚甲基丙烯酸酰胺为交联剂的氧化还原聚合的凝胶化动态过程,确定了交联反应中临界交叠浓度的范围。Liqi Fang 等人^[33]也是直接采用散射光强相关函数 $G^{(2)}(t, q)$ 研究了乙酸丁酯中聚甲基丙烯酸甲酯(甲基丙烯酸甲酯/二甲基丙烯酸乙二醇酯共聚)的凝胶化过程,并得到临界状态的动态规律。左桀等^[6]研究了海藻酸钠水溶液在 0.1mol/L CaCl_2 水溶液透析凝胶化过程中交联网络的特征松弛时间谱 $G(\tau_c)$,发现其不是单一的峰,表明体系有两种特征运动模式,并随透析向慢的运动模式发展。由此可见,研究过程中,如不需要获得大分子或网络尺寸等信息,采用以上几种处理方法,结果更加简洁、直观、准确,且避免了后续数据处理中更多误差的引入。

左桀等^[34]利用动态光散射技术研究了聚丙烯酸凝胶(单体为丙烯酸,交联剂为 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺,引发剂为二硫酸钾)的动态行为及温敏相变,以凝胶的网眼尺寸,即相关长度 ζ ($\zeta = 2R_h$) 及扩散系数 D 来表征凝胶的动态行为。Chi Wu 等^[35]则用光散射研究了在有催化剂存在的条件下 1,4-丁二醇二环氧甘油醚与顺式 1,2-环己烷二羧酸酐以支化方式共聚共聚形成环氧树脂聚合物的凝胶化过程,通过相关长度 ξ 的时间变化曲线将凝胶化的动态过程清晰地分成 4 个阶段,建立了体系的微观结构与宏观特性的关系。

3.5 判断高分子溶液的多分散性和分散相密度的变化

由光散射测得的流体力学半径 R_h 和均方旋转半径 R_g 可计算参数 $\delta(=R_g/R_h)$ 。 δ 反映链段密度和体系的多分散性,随分布宽度的增加而增大,随链段密度的增大而减小。

高分子的均方旋转半径 R_g 与高分子链实际伸展到的空间有关,而其流体力学半径 R_h 是一个与高分子具有相同平动扩散系数的等效球体的半径。如果高分子链为伸展的 Gauss 链,当高分子扩散时,高分子链所占空间内的溶剂分子并不都随高分子一起运动,所以,与高分子等效的球体的半径远小于高分子实际所伸展到的空间限度,因而 δ 大于 1;形成卷缩的球体后,链密度增加,其所含的溶剂分子将随其一起运动,所以,等效球体的半径 R_h 逐步趋近于卷缩链的外部尺寸。卷缩链的中央部分收缩较快,因此,中心密度略高,使得收缩链的 R_g 小于密度均匀球体的外径,从而导致 δ 小于 1。在苯乙烯/二乙烯苯自由基共聚过程中^[29], δ 值的变化说明共聚物在甲苯中的溶胶体系的分散性和链段密度是不断变化的。高均等^[23]在对聚 N -异丙基丙烯酸酰胺微凝胶体积相变的研究中,证明在凝胶的塌缩(collapse,相邻交联点之间的链段从伸展到蜷缩)过程中, δ 值的变化反映了微凝胶颗粒的密度变化。

3.6 研究大分子缔合(associating)过程

光散射技术对于研究大分子缔合过程,尤其是稀溶液或亚浓溶液的大分子缔合非常有效,因为传统的粘度法对此不够敏感。Young^[36]研究了不同磺化度的单分散的聚苯乙烯磺酸钠在二甲苯中的缔合过程,分析了不同磺化度下聚合物单链(single chain)与不同组成的聚集体(aggregates)间的缔合平衡,并建立了对应的缔合模型(association models);用流体力学半径 R_h 表征了各阶段聚集体的尺寸大小,将光散射技术应用于离聚物缔合动力学。Shufu Peng^[14]等用光散射技术研究了经过净化的部分水解聚丙烯酰胺稀水溶液与钙离子(Ca^{2+})缔合的动态过程,测定了不同条件下缔合过程中流体力学半径 R_h 的变化及不同钙离子浓度条件下的初始缔合速率 $[d\langle R_h \rangle/dt]_{t \rightarrow 0}$,确定了体系

有分子内缔合到分子间缔合的过渡状态的存在。Anna-Lena kϕniksen 等^[37]用类似方法研究了多分散的羟甲基纤维素 ($M_w/M_n \approx 2$) 水溶液在有离子型表面活性剂存在条件下的缔合动态过程。

由以上光散射技术的应用来看,其对动态过程的跟踪多是通过大分子或胶态粒子形态的测定来实现的,因此,可以说,光散射技术获得的主要是形态方面的信息,而无法给出大分子结构、化学组成、化学键或分子间力等微观方面的信息,研究的仍属于分散体系的宏观特性。

3.7 仪器及使用方法

目前,国际上生产光散射仪的公司主要有美国的 BROOKHAVEN 公司、COULTER 公司、英国的 MALVERN 公司和德国的 ALV 等公司。国内组装的光散射仪也通常从以上几家公司购买光子相关器。有的光散射仪可同时进行静态和动态光散射测定,有的则只具备单一功能。目前的光散射仪可分为商用和研究用两种。商用的光散射仪通常配有相应处理软件,使用方便,但灵活性较差,所得信息有限。研究用的光散射仪通常由研究者根据需要自己组装,可获得大量信息,使用灵活机动,适用性强,但对使用者要求较高。一台现代光散射仪通常包括激光光源、恒温样品架、检测器和光子相关器等几部分。

光源的功率一般介于 $0.005 \sim 4\text{W}$ 之间,国内购买的用于光散射测量的激光光源的功率主要有 0.01W 、 0.03W 、 0.15W 、 0.2W 、 1W 和 4W 等。对于稀薄体系,散射光很弱。这时,在不损害样品的前提下,主要靠增加激光光源的功率来保证测量精度,可根据需要选择适合的激光光源。以高分子稀溶液而言,光源的功率一般应大于 0.01W 。

样品池的截面通常是正方形或圆形。正方形的样品池常用于一个固定角度(90°)的测定。圆形样品池的圆心要求与检测器的旋转中心重合。通常,样品池固定在一个中空恒温铜块中,铜块置于一同心玻璃杯中,杯中所盛的液体(常用甲苯)使得入射光束不因样品池细小的直径而出现聚焦或发散。前面已经提到, $g^{(1)}(t, q)$ 中存在噪声,为满足(6)式拉氏变换的要求,需严格控制 $g^{(1)}(t, q)$ 中的噪声量,这就要求测定中必须使测量基线与计算基线的差在 0.2% 以内,否则 $G(\Gamma)$ 的任意性很大。样品的光学净化度及测定参数的选择都要影响两个基线的一致性,因此,对光散射实验的操作必须非常严格。制备一个尽可能无尘的样品是得到好的光散射结果的别无选择的先决条件,应在实验中予以充分的重视。为检测除尘效果,除在激光下肉眼观察外,还可将检测器移至小角度观察散射光强的波动。对于一个除尘充分的样品,光强在小角度的波动不应大于 5% 。

检测器通常有一个高灵敏、快响应的光电倍增管、一个前置放大器、甄别器、放大器以及若干圆孔、狭缝和透镜组成。散射光在进入光电倍增管之前,先经过“圆孔—透镜—圆孔”的光学系统会聚。整个检测系统装在一个转臂上。一般而言,散射角度为 $15^\circ \sim 150^\circ$, 经过特殊改装的仪器其角度可达 $6^\circ \sim 154^\circ$ 。散射角大小的选择对测定结果的准确性有直接影响。静态光散射中所用的结构因子表达式(2)是在 $qR_g \ll 1$ 的条件下得出的,而按照光散射理论^[38, 39],在散射实验中能分出三个区:

(1) $qR_g \gg 1 \gg qb$; r_0 和 b 分别为单体尺寸和原子间距离,这时结构因子的表达式发生变化^[40],不同于(2)式此散射矢量范围为 Porod 区,用于检测单个粒子的形状;

(2) $qR_g \gg 1 \gg qR_0$; 此时的结构因子又有所不同^[41],此散射矢量范围为 Fractal 区,描述在长度小于 R_g 的范围内,粒子空间的波动;

(3) $qR_g \ll 1$; 为 Guinler 区,分散相被视为一个质点,若分布在稀溶液中,可独立测定扩散系数。

由此可见,若要应用光散射技术的常规方法(如测定平动扩散系数、流体力学半径等)准确测定分散相的各项参数,最好能保证 $qR_g \ll 1$ 的条件。若分散相的尺寸较大,常常采用小角度测量。

光子相关器是光散射仪具有动态测定功能的关键部件,对于一个给定的弛豫时间,相关器可算出相应的光强时间相关函数。在过去的 10 年内,相关器已由一台大型的仪器发展成为一台单板机。由于计算机技术的突飞猛进,现代的相关器已经能做到可将相关函数的计算结果在屏幕适时显示出来。

从光散射技术目前的应用来看,光散射技术具有快速、准确的特点,但对样品的要求较高,限制了它的应用。除高洁净度要求外,若样品的浓度太低,散射光过弱;若浓度太高,则无法准确测定扩散系数,且要求分散相与分散介质的折射率差要足够大。如果仅用静态光散射或动态光散射,所得到的信息十分有限。而将两者有机地结合起来,可得到许多别的分析手段无法得到的信息。就光散射技术本身而言,其理论已发展得比较完善。若想更广泛地应用这门技术,除要提高仪器的性能和精度外,根据体系的具体情况,把体系的动态性质与其光散射性质联系起来建立可靠的数学模型更为重要。

参考文献:

- [1] Pecora R. Dynamic Light Scattering. New York: Plenum Press, 1976.
- [2] 赵择卿, 陆大年, 杨定超 著. 光散射技术, 北京: 纺织工业出版社, 1986.
- [3] Provencher S W. Comput phys Commun, 1982, 27, 213.
- [4] Provencher S W. Comput phys Commun, 1982, 27, 229.
- [5] Chu B. Laser Light Scattering. 2nd ed, New York: Academic press, 1999.
- [6] 左渠, 安英丽, 赵曦光. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(2): 74.
- [7] Bantle S, Schmidt M, Burchard W. Macromolecules, 1982, 15, 1604.
- [8] Yamakawa Hiromi. J Chem Phys, 1965, 43(4): 1334.
- [9] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1988: 157.
- [10] Kulicic W M, Kniewske R, Klein J. Progress in Polymer Science, 1982, 8(4): 373.
- [11] 薄淑琴, 杨虹, 郝克君. 高分子学报, 1992, 1: 9.
- [12] Glass J E. "Water-Soluble Polymer", Advances in Chemistry Series 213, Washington D.C.: American Chemical society, 1986: 230.
- [13] Guy Muller. Polymer Bulletin, 1984, 391: 395.
- [14] Shufu Peng, Chi Wu. Macromolecules, 1999, 32(3): 585.
- [15] De Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics, Itaca, New York: Cornell University Press, 1979.
- [16] Meewes M, Rička J, De silva M. Macromolecules, 1991, 24(21): 5811.
- [17] Graessley W W. Polymer, 1980, 21, 258.
- [18] Ying Q, Chu B. Macromolecules, 1987, 20, 362.
- [19] Chi Wu. Journal of Polymer Science, 1994, 32: 1503.
- [20] Lohse D J. Macromolecules, 1981, 14, 1658.
- [21] 李峻柏, 殷锐, 付刚 等. 高分子学报, 1993, 2: 201.
- [22] Luca Fambri, Amabile Penati, Jan Kolarik. Polymer, 1997, 38(4): 835.
- [23] 高均, 吴奇. 高分子学报, 1997, 3: 324.
- [24] 淡宣, 王琪, 徐僊, 等. 高分子学报, 1997, 3: 360.
- [25] 高均, 吴奇, 金熹高, 等. 化学通报, 1996, 8: 53.
- [26] 徐相凌, 张志成, 吴欣, 等. 高等学校化学学报, 1998, 19(7): 1166.
- [27] 张文敏, 吴奇, 魏涛, 等. 物理化学学报, 2000, 16(2): 116.
- [28] 徐相凌, 葛学武, 张志成, 等. 高分子学报, 1998, 6: 658.

- [29] 左渠,牛爱珍,安英丽,等·高分子学报,1998,4;419.
- [30] Chen J S, Yu T L·Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69;871.
- [31] Tomobisa Norisuye, Masanao Takeda, Mitsuhiro Shibayama·Macromolecules, 1998, 31(16);5316.
- [32] Tomobisa Norisuye, Mitsuhiro Shibayama, Shunji Nomura·Polymer, 1998, 39(13);2769.
- [33] Liqi Fang, Wyn Brown, Cestmir Konak·Macromolecules, 1991, 24(26);6839.
- [34] 左渠,张发军,安英丽,等·高分子学报,1999,4;385.
- [35] Chi Wu, Ju Zuo, Benjamin Chu·Macromolecules, 1989, 22(2);838.
- [36] Young A M, Garcia R, Higgins J S·Polymer, 1998, 39(8—9);1525.
- [37] Anna-Lena Kj niksen, Bo Nyström, Bj rn Lindman·Colloids and Surfaces, 1999, 149;347.
- [38] 左渠,陈天红,冉少锋,等·高分子材料科学与工程,1997,13(增1);1.
- [39] Pezron I, Djabourov M, Leblond J·Polymer, 1991, 32(17);3201.
- [40] Kratky O, Porod G·Rec Trav Chem Pays-Bas, 1949, 68;1106.
- [41] Deyber P·J Phys collid Chem, 1947, 51;18.

The Application of Light Scattering on the Study of Macromolecular Solutions and Gels

DONG Zhao-xia, LIN Mei-qin, LI Ming-yuan, WU Zhao-liang

(Chemical Engineering Department, University of Petroleum, Changping, Beijing 102200, China)

Abstract: The application of light scattering on the study of macromolecular solutions and gels in recent more than ten years was summarized extensively. The topics focused on the study of formation and structure of macromolecules in solutions and particles of gels and microgels. The span processes of gelation, microemulsion polymerization and the macromolecular associations can also be investigated by combination of static and dynamic light scattering. The composition and operation of light scattering equipment and the developing history and fundamentals of light scattering was introduced compendiously.

Key words: Light Scattering; Application; Macromolecular solutions; Gels; Microemulsions