

第七章 现代激光光散射—— 一种研究高分子和胶体的有力工具

吴 奇 高 均

香港中文大学化学系, 中国科学技术大学化学物理系

吴 奇(Wu Qi) 男, 1955年3月出生于安徽省芜湖市, 现任中国科学技术大学化学物理系和香港中文大学化学系教授。1982年毕业于中国科学技术大学化学物理系, 1987年获纽约州立大学石溪分校博士学位; 1989~1992年任德国 BASF 研究中心激光光散射实验室主管; 1992年转赴香港中文大学任教, 1995年被中国科学技术大学聘为教授, 在合肥建立激光光散射实验室, 并获国家杰出青年研究基金。

他的研究横跨高分子物理和胶体化学两个领域, 目前的研究方向有: (1) 高分子网络的结构、动态和动力学; (2) 纳米粒子的形成与稳定; (3) 高分子在溶液中的动力学以及相互作用; (4) 特殊高分子的特征。吴奇教授曾任德国洪堡基金会研究员和日本北海道大学访问教授。

目前, 兼任国际高分子表征年会学术委员会委员和国际杂志“Polymer Networks and Blends”编委。1997年被国际400多名同行选为国际高分子网络研究组织委员会委员。

通讯地址: 香港中文大学化学系, 香港 新界 沙田, Phone: +85-2-2609-6106, Fax: +85-2-2603-5057, Internet: chiwu@cuhk.hk

近年来, 快电子和计算机的飞速进步使得激光光散射已经发展成为高分子和胶体科学研究中的一种常规的测试手段。现代的激光光散射包括静态(经典)和动态两个部分。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 ; 在动态光散射中, 利用快速数字时间相关仪记录散射光光强随时间的涨落, 即时间相关函数, 可得到散射光的特性衰减时间 τ_c , 进而求得平动扩散系数 D 和与之相对应的流体力学半径 R_h 。在使用过程中, 静态和动态光散射有机地结合可被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、吸附与解吸、高分子链的伸展与蜷缩以及蛋白质长链的折叠, 并得到许多独特的微观分子参数。作者就光散射的发展简史、基本原理、仪器设备、样品制备、数据处理以及典型应用作一个介绍。

7.1 发展简史

早在1802年, J. B. Richter 就观察了光照射对金溶胶所形成的光束。但是, 第一个对光散射做研究的则是英国剑桥的 J. Tyndall。1869年, Tyndall 研究了自然光通过溶胶颗粒时的散射, 注意到散射光呈淡淡的蓝色, 并且发现, 如果入射光是偏振的, 则散射光也是偏振的。Tyndall 由此提出了19世纪气象学的两大谜题: 为什么天空是蓝色的? 为什么来自天空的散射光是相当偏振的? Tyndall 的同事, 剑桥著名的 Cavendish 实验室第二任主任 L.

Rayleigh 成功地解释了这两个谜。1881 年 Rayleigh 又用 Maxwell (Cavendish 实验室第一任主任) 的电磁场理论推导出: 在无吸收、无相互作用条件下, 光学各向同性的小粒子的散射光强与波长的 4 次方成反比。1944 年, Debye 利用散射光强测得稀溶液中高分子的分子量。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, 光散射的应用主要局限在测定时间平均散射光强对角度和浓度的依赖性, 从而得到高分子的三个参数 M_w 、 $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ 和 A_2 。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, 使得动态光散射逐步从理论走向实验, 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规测试手段, 从学术机构里的高级科研设备进化成工业开发乃至生产线上的监测控制仪器。

7.2 基本原理^[1~7]

当一束单色、相干的激光沿入射方向照射到无吸收的高分子稀溶液时, 光束中分子的电子云在光的电磁波作用下极化, 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光波源, 这就是散射光的来源。如果分子是静止的, 则散射光和人射光的频率相同, 即弹性散射。事实上, 分子即使在一个平衡的系统中也无时不在运动, 因而产生 Doppler 效应, 使得散射光的频率围绕着入射光的频率形成一个很窄的分布, 动态光散射则是测量这一分布的宽度, 进而可得到扩散系数、流体力学体积等参量。

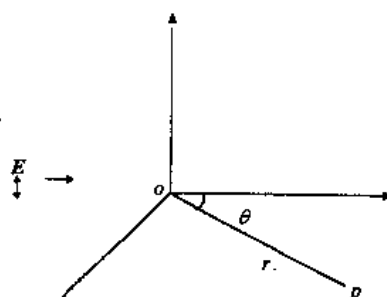


图 7-1 散射体系坐标图
o 点为散射源; p 点为水平面上的观察点;
入射光电场矢量沿垂直方向振动

7.2.1 静态光散射

如图 7-1, 频率为 ν 的入射光在 o 点的交变电场为

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu t - \phi) \quad (7-1)$$

真空中, 位于 o 点的一个光学各向同性的小粒子(如高分子和胶体粒子)中电子将随着电场的变化而出现周期性振荡, 产生交变的极化偶极矩(诱导偶极矩)。在这一过程中, 原子核则因质量较大而无法响应高度变化的电场, 故其位置不受电场影响。当电场不是特别强时, 诱导偶极矩 μ 正比于电场强度, 即

$$\mu = \alpha E = 4\pi\epsilon_0 \alpha' E \quad (7-2)$$

式中的比例系数 α' 为分子的体积极化率 (polarizability volume of a molecule)^[6], 具有 L^3 的量纲; α 为极化率 ($C^2 \cdot m^2 \cdot J^{-1}$), ϵ_0 为真空介电常数。

诱导偶极子的振荡使得每个小粒子成为一个二次光源, 向各个方向辐射电磁波, 形成散射光。从 Maxwell 方程组可知, 在距 o 点为 r 的 p 点, 散射光电场 E_s 为

$$E_s = \frac{d^2 p / dt^2}{4\pi\epsilon_0 r c^2} = \frac{d^2(\mu_0 + \mu) / dt^2}{4\pi\epsilon_0 r c^2} = -\frac{4\pi^2 \alpha'}{r \lambda_0^2} E \quad (7-3)$$

λ_0 是真空中光的波长, p 是总偶极矩, 包含永久偶极 μ_0 和诱导偶极 μ 两部分。在室温下,

$\mu_0 \ll \mu$, 另外, 在高频交变电场中, 永久偶极的取向不随电场的变化而变, 因此, $d^2\mathbf{p}/dt^2 = d^2\boldsymbol{\mu}/dt^2$ 。由式(7-3)可知一个粒子在 p 点的平均散射光强 i , 即单位时间内射到单位面积上的散射光的能量($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)为

$$i = \epsilon_0 c \langle E_s^2 \rangle = \frac{16\pi^4 \alpha'^2}{\lambda_0^4 r^2} (\epsilon_0 c \langle E^2 \rangle) = \frac{16\pi^4 \alpha'^2}{\lambda_0^4 r^2} I_0 \quad (7-4)$$

c 为真空中的光速, I_0 为入射光的光强。若散射体积 V 中有 N 个独立且具有相同 α 的小粒子, 单位体积的总散射光强则为 N/V 个小粒子散射光强的简单加和, 即,

$$I = i(N/V) = \frac{16\pi^4 N \alpha'^2}{V \lambda_0^4 r^2} I_0 \quad (7-5)$$

其中, I^2/I_0 被定义为 Rayleigh 散射因子 R , 即,

$$R = \frac{16\pi^4 N \alpha'^2}{V \lambda_0^4} \quad (7-6)$$

R 是一个与散射粒子本性以及颗粒尺寸、浓度有关的物理量, 具有 L^{-1} 量纲。如果粒子较大(直径 $> \lambda/20$), 就应考虑粒子内各部分散射光之间的干涉, 即将体积为 V 的大粒子视为 N' 个体积相等、体积极化率(α'_0)相同的散射单元, 每个散射单元在观察点 p 的散射电场仍可由式(7-3)表示。整个粒子在 p 点散射光电场应为 N' 个散射单元的矢量加和, 即,

$$E_s = \sum_{i=1}^{N'} E_{s,i} = -\frac{4\pi^2}{\lambda_0^2 r} \alpha'_0 E_0 \sum_{i=1}^{N'} \sin(2\pi v t - \phi_i) \quad (7-7)$$

因此, 时间平均散射光强为

$$i = \epsilon_0 c \langle E_s^2 \rangle = \frac{16\pi^4 \alpha_0'^2}{\lambda_0^4 \lambda^2} I_0 \sum_{i=1}^{N'} \sum_{m=1}^{N'} \cos(\Delta\phi_{im}) \quad (7-8)$$

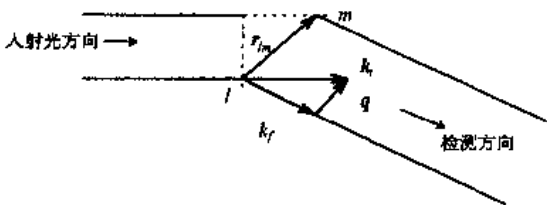


图 7-2 散射矢量 q 与大粒子散射光的干涉

$\Delta\phi_{im} = \phi_i - \phi_m$ 是第 l 个和第 m 个散射单元在 p 点的散射电场的相位差, 如图 7-2 所示。

$$\Delta\phi_{im} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{im} \quad (7-9)$$

其中散射矢量 $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$, 其模量为

$$q = |\mathbf{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin(\theta/2) \quad (7-10)$$

n 为介质的折光指数。依式(7-8)对 r_{lm} 所有

可能的取向求平均, 可得

$$i(\theta) = \frac{16\pi^4}{r^2 \lambda_0^4} I_0 \alpha_0'^2 \sum_{i=1}^{N'} \sum_{m=1}^{N'} \frac{\sin(q r_{im})}{q r_{im}} \quad (7-11)$$

当 $\theta \rightarrow 0$ 时,

$$i(\theta \rightarrow 0) = \frac{16\pi^4}{r^2 \lambda_0^4} I_0 \alpha_0'^2 N'^2 \quad (7-12)$$

其中 $N' \alpha_0' = \alpha_0'$ 式(7-12)与式(7-4)相同。进而, 我们可定义

$$P(\theta) = \frac{R(\theta)}{R(0)} = \frac{1}{N'^2} \sum_{i=1}^{N'} \sum_{m=1}^{N'} \frac{\sin(q r_{im})}{q r_{im}} \quad (7-13)$$

为结构因子。将 $\sin(q \cdot r_{im})$ 用 Maclaurin 级数展开之后, 可得

$$P(\theta) = 1 - \frac{q^2}{6N^2} \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N r_{lm}^2 + \dots \quad (7-14)$$

其中 $\frac{1}{2N^2} \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N r_{lm}^2$ 为均方旋转半径 $\langle R_g^2 \rangle$, 因此,

$$P(\theta) = 1 - (1/3) \langle R_g^2 \rangle q^2 + \dots \quad (7-15)$$

对散射体积 V 中的 N 个互相独立的大粒子而言, 式(7-11)可改写成

$$P(\theta) = \frac{16\pi^4 N}{V\lambda_0^4} \alpha' P(\theta) \quad (7-16)$$

由以上的讨论可知, 在理论上, 各向均匀的纯物质的气体或液体的散射光强应为零, 因为, 在其中任意选定一个小的散射体积元, 总可找到另一个相对应的散射体积元, 使得二者在 p 点的散射电场恰好因干涉而完全抵消。然而, 在事实上, 由于分子处于不停的无规运动状态, 纯物质的气体或液体的内部各种性质总是围绕着其平衡值随时间和空间涨落。在每一瞬间体积元的极化率 α'_i 都会不同程度地偏离其平均值 α'_0 , 即 $\alpha'_i = \alpha'_0 + \delta\alpha'_i$ 。正是由于 $\delta\alpha'_i$ 的存在, 使得我们可以观察到纯物质的气体或液体的散射。沿用前述对大粒子的处理方法, 将散射体积 V 分成 N 个体积元, 并将式(7-7)中 α'_0 换成 $\alpha'_0 + \delta\alpha'_i$, 其中与 α'_0 有关的一项由于完全干涉相消而不产生净的散射光, 因此只需考虑有关 $\delta\alpha'_i$ 项, 即式(7-7)成为

$$\mathbf{E}_s = \sum_{i=1}^N \mathbf{E}_{s,i} = -\frac{4\pi^2}{\lambda_0^2 r} \mathbf{E}_0 \sum_{i=1}^N \delta\alpha'_i \sin(2\pi\nu t - \phi_i) \quad (7-17)$$

沿用 Rayleigh 散射因子的定义, 式(7-17)可改写为

$$R(\theta) = \frac{16\pi^4}{V\lambda_0^4} \sum_{i=1}^N \sum_{m=1}^N \delta\alpha'_i \delta\alpha'_m \cos(\phi_i - \phi_m) \quad (7-18)$$

其中, $\delta\alpha'_i$ 、 $\delta\alpha'_m$ 是时间 t 的随机函数。对时间求平均, 并将 $\langle \delta\alpha'_i$ 、 $\delta\alpha'_m \rangle$ 分解成 $l = m$ 和 $l \neq m$ 两项, 可得

$$R(\theta) = \frac{16\pi^4}{V\lambda_0^4} \left[\sum_{i=1}^N \sum_{m=1}^N \langle (\delta\alpha'_i)^2 \rangle + \sum_{i \neq m}^N \sum_{m=1}^N \langle \delta\alpha'_i \delta\alpha'_m \rangle \cos(\phi_i - \phi_m) \right] \quad (7-19)$$

由于 $\delta\alpha'_i$ 和 $\delta\alpha'_m$ 互相独立, 且 $\langle \delta\alpha \rangle = 0$, 所以 $\langle \delta\alpha'_i \delta\alpha'_m \rangle = \langle \delta\alpha'_i \rangle \cdot \langle \delta\alpha'_m \rangle = 0$; 式(7-19)成为

$$R(\theta) = \frac{16\pi^4}{V\lambda_0^4} \left[\sum_{i=1}^N \sum_{m=1}^N \langle (\delta\alpha'_i)^2 \rangle \right] \quad (7-20)$$

小体积元体积极化率的涨落的时间平均值 $\langle (\delta\alpha'_i)^2 \rangle$ 应是一个常数, 记作 $\langle (\delta\alpha'_0)^2 \rangle$, 则 $\sum_{i=1}^N \sum_{m=1}^N \langle (\delta\alpha'_i)^2 \rangle = N^2 \cdot \langle (\delta\alpha'_0)^2 \rangle$, 式(7-19)成为

$$R = \frac{16\pi^4}{V\lambda_0^4} N^2 \cdot \langle (\delta\alpha'_0)^2 \rangle = \frac{16\pi^4}{V\lambda_0^4} \langle (\delta\alpha')^2 \rangle \quad (7-21)$$

其中, $\delta\alpha' = N\delta\alpha'_0$ 。如果考虑一个高分子或者胶体粒子的稀溶液, α' 是浓度 C 和密度 ρ 的二元函数, $\delta\alpha' = (\partial\alpha'/\partial C)dC + (\partial\alpha'/\partial\rho)d\rho$ 。因 C 和 ρ 互相独立,

$$\langle (\delta\alpha')^2 \rangle = \left(\frac{\partial\alpha'}{\partial C}\right)^2 \langle (\delta C)^2 \rangle + \left(\frac{\partial\alpha'}{\partial\rho}\right)^2 \langle (\delta\rho)^2 \rangle \quad (7-22)$$

因此, 对稀溶液而言, 式(7-21)变成

$$R_{\text{solution}} = \frac{16\pi^4}{V\lambda_0^4} \left(\frac{\partial\alpha'}{\partial C}\right)^2 \langle (\delta C)^2 \rangle + \frac{16\pi^4}{V\lambda_0^4} \left(\frac{\partial\alpha'}{\partial\rho}\right)^2 \langle (\delta\rho)^2 \rangle \quad (7-23)$$

其中 $\frac{16\pi^4}{V\lambda_0^4} (\frac{\partial \alpha'}{\partial C})^2 \langle (\delta C)^2 \rangle$ 和 $\frac{16\pi^4}{V\lambda_0^4} (\frac{\partial \alpha'}{\partial \rho})^2 \langle (\delta \rho)^2 \rangle$ 分别为溶液的超额 Rayleigh 散射因子 R_{excess} 和溶剂的 Rayleigh 散射因子 R_{solvent} 。 R_{excess} 是扣除了溶剂的贡献之后溶质的净散射光强大小的量度。利用 Clausius - Mossotti 公式, $\epsilon_r - 1 = 4\pi\alpha'/V$ 以及 $\epsilon_r = n^2$, 可得

$$\left(\frac{\partial \alpha'}{\partial C}\right) = \left(\frac{\partial \alpha'}{\partial \epsilon_r}\right) \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial n}\right) \left(\frac{\partial n}{\partial C}\right) = \frac{Vn}{2\pi} \left(\frac{dn}{dC}\right) \quad (7-24)$$

另外, 由热力学可知, $\langle (\delta C)^2 \rangle = \frac{k_B T}{(\partial^2 A / \partial C^2)_{T,V}}$, 以及 $(\frac{\partial^2 A}{\partial C^2})_{T,V} = -\frac{V}{CV_m} (\frac{\partial \mu}{\partial C})_{T,V}$, 其中 V_m 和 μ 分别是溶剂的偏摩尔体积及化学势。浓度变化可引起渗透压 $\pi = P_0 - P$ 的变化, 即

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial C}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \pi}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \pi}{\partial C}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \pi}{\partial C}\right)_{T,V} = -V_m \left(\frac{\partial \pi}{\partial C}\right)_{T,V}$$

对高分子稀溶液 $\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} (1 + A_2 CM + \dots)$, 其中 A_2 为第二维里系数, 于是有

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial C}\right)_{T,V} = \frac{RT}{M} (1 + 2A_2 CM + \dots) \text{ 及 } \langle (\delta C)^2 \rangle = \frac{CM}{N_A V (1 + 2A_2 CM + \dots)} \quad (7-25)$$

利用式(7-24)和式(7-25)可得

$$R_{\text{excess}} = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{dn}{dC}\right)^2 \frac{CM}{1 + 2A_2 CM + \dots} \quad (7-26)$$

令 $K = 4\pi^2 n^2 (dn/dC)^2 / (N_A \lambda_0^4)$, 重排上式, 得

$$\frac{KC}{R} = \frac{1}{M} + 2A_2 C + \dots \quad (7-27)$$

为简化起见, 我们略去了下标 "excess"。对于尺寸较大的高分子, 必须引入结构因子 $P(\theta)$, 即

$$\frac{KC}{R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 C \quad (7-28)$$

对一个多分散的高分子溶液或胶体溶液, M 被 M_w 取代, 即

$$\frac{KC}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2 C \quad (7-29)$$

如果 $q^2 \langle R_g^2 \rangle_z \ll 1$, $P(\theta) \approx 1 - (1/3)q^2 \langle R_g^2 \rangle_z$ 。其中, $\langle R_g^2 \rangle_z = \sum_i C_i M_i R_{g,i}^2 / \sum_i C_i M$ 为 z -均方旋转半径, 式(7-29)可近似写成

$$\frac{KC}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z \right] + 2A_2 C \quad (7-30)$$

实验上, 采用相对的方法测定 $R(\theta)$, 即选择一种已知 $R(\theta)$ 的液体作标准, 例如甲苯, 在 25°C 和 $\theta = 90^\circ$ 时, $R_0(90^\circ) = 2.698 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (注意, 纯液体的 Rayleigh 比不随角度变)。在相同的条件下, 分别测得标准液体、纯溶剂和溶液的散射光强 $I_0(\theta)$ 、 $I_s(q)$ 和 $I(\theta)$, 依 $R(\theta)$ 的定义可得

$$R(\theta) = R_0(90^\circ) \frac{I(\theta) - I_s(\theta)}{I_0(\theta)} \left(\frac{n}{n_0}\right)^\gamma$$

其中, n 和 n_0 分别为溶剂和标准液体的折光指数, $(n/n_0)^\gamma$ 为散射体积的修正项。用狭缝取散射体积时, $\gamma = 1$; 用圆孔取散射体积且圆孔直径远小于光束直径时, $\gamma = 2$; 否则, $1 < \gamma < 2$ 。 K 中的微分折光指数 dn/dC , 可用微分折光仪测出。因此, 对于一个给定的浓度

C , 式(7-29)的左边可以测得, 从 $KC/R(\theta)$ 的角度和浓度依赖性可分别得到 $\langle R_g^2 \rangle_z$ 和 A_{20} 。当 $C \rightarrow 0$ 和 $q \rightarrow 0$ 时, $\frac{KC}{R(\theta)} \rightarrow \frac{1}{M_w}$, 可得 M_w , 这就是静态光散射的基本应用。

7.2.2 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”。下面, 让我们具体地讨论一下, 散射光强随时间涨落的起源。设想, 在散射体积 V 中有 N 个高分子或胶体粒子。如前所述, 每个散射粒子都形成一个二次光源。因此, 在检测点 p 处所检测到的散射光来自 N 个二次光源。与式(7-7)相似,

$$E(t) = \sum_{i=1}^N E_i(t) = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2 r} \alpha'_0 E_0 \sum_{i=1}^N \sin[2\pi\nu t - \phi_i(t)] \quad (7-31)$$

值得注意的是, 其中 $\phi_i(t)$ 代表着第 i 个高分子或粒子。另外, 由于高分子或粒子的无规则热运动, $\phi_i(t)$ 是时间的函数, 因此, 在 p 点的散射光强也是一个时间的函数, 即

$$I(t) \propto \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \cos[\Delta\phi_{ij}(t)] \quad (7-32)$$

其中, $\Delta\phi_{ij}(t) = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}(t)$, $\mathbf{r}_{ij}(t)$ 相当于图 7-2 中的 $\mathbf{r}_{lm}(t)$ 。 $I(t)$ 在每一瞬间将会因 $\mathbf{r}_{ij}(t)$ 的不同而变化, 换言之, 将随时间涨落。显然, $I(t)$ 粒子运动越快, 涨落的频率也就越快。如果所有的粒子都处于静止状态, $\mathbf{r}_{ij}(t)$ 就是一个仅与粒子位置而与时间无关的矢量, 从而导致 $I(t)$ 是一个常数。另一方面, 如果对时间取平均, 并假定粒子的运动是一个随机过程, 那么 $I(t)$ 仍是一个常数, 即, 回到了静态光散射。在动态光散射中, 通过测量散射光强的涨落, 我们可得到高分子或胶体粒子运动快慢的信息。另一方面, 动态光散射也可以利用多普勒 (Dopplar) 效应来阐述。当单一频率 ($\sim 10^{15}$ Hz) 的入射光被散射时, 如果粒子处于静止状态, 那么散射光的频率将会同入射光的频率相同, 即弹性散射。实际上, 由于粒子的无规运动, 散射光的频率将会随着粒子朝向或背向检测器的运动面出现极微小 ($\sim 10^5 \sim 7$ Hz) 的增加或减少, 使得散射光的频谱变宽。显然, 频率变宽的幅度 (线宽) 是同粒子运动的快慢联系在一起的。如果测得线宽, 就可以得到粒子运动快慢的信息, 然而与光速相比, 粒子的 Brown 运动实在太慢, 所引起的 Dopplar 效应 (即频率变宽) 仅有一亿分之一左右, 不用说人眼无法察觉, 就是用滤波能力最强的 Fabry - Perot 干涉仪也很难将其测出。由于散射光的频率发生了非常微小的相对移动, 所以动态光散射又称为准弹性光散射。频率空间中无法直接测量的微小频率增宽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, 光谱学家们又习惯地将动态光散射称为光子相关光谱。

由于无规的 Brown 热运动, 粒子向各个方向运动的几率相等, 因此, 散射光频率增宽是以入射光频率 ω_0 (圆频率 $2\pi\nu$) 为中心的 Lorentz 分布:

$$S(\omega) = \frac{2\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (7-33)$$

如图 7-3 所示, 当 $\omega = \omega_0$ 时, $S(\omega) = 2/\Gamma$; 当 $\omega = \omega_0 \pm \Gamma$ 时, $S(\omega) = 1/\Gamma$, 即当频率偏移了 Γ 时, 功率谱密度降为峰值的一半, 因

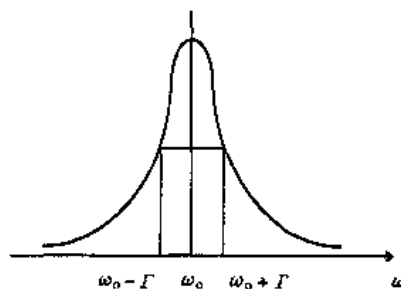


图 7-3 散射光频谱的 Lorentz 分布

而称 Γ 为半高半宽, 简称线宽。 Γ 的量纲为 T^{-1} 。如前所述, $\Gamma \ll \omega_0$, 很难在频率空间直接测得 $S(\omega)$, 所以, 不得不通过光强的时间自相关函数 $G^{(2)}(t) \equiv [\langle I(0)I(t) \rangle]$ 来求得 Γ 。数学上可以证明, 功率谱密度 $S(\omega)$ 与散射光电场-电场自相关函数 $\langle E(0)E^*(t) \rangle$ 是一个 Fourier 变换对, 即

$$\langle E(0)E^*(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} S_x(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega \quad (7-34)$$

和

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle E(0)E^*(t) \rangle \exp(i\omega t) dt \quad (7-35)$$

这两个方程称 Wiener - Khintchine 理论。 $S(\omega)$ 和 $\langle E(0)E^*(t) \rangle$ 这两个分别处于时间空间和频率空间的函数, 通过数学上的 Fourier 变换联系在一起。

动态光散射中的另一个重要公式为 Siegert 关系式, 即当散射光电场 $E(t)$ 服从 Gauss 统计规律时

$$g^{(2)}(t) = 1 + |g^{(1)}(t)|^2 \quad (7-36)$$

其中 $g^{(1)}(t) \equiv [\langle E(0)E^*(t) \rangle / \langle E(0)E^*(0) \rangle]$ 和 $g^{(2)}(t) \equiv [\langle I(0)I(t) \rangle / \langle I(0) \rangle^2]$ 分别为归一化的电场-电场自相关函数和归一化的光强-光强自相关函数, 因而

$$G^{(2)}(t) = \langle I(0)I(t) \rangle = \langle I(0) \rangle^2 g^{(2)}(t) = \langle I(0) \rangle^2 (1 + |g^{(1)}(t)|^2) \quad (7-37)$$

其中, $G^{(2)}(t)$ 和 $\langle I(0) \rangle$ 可以在实验中测得。实际应用中, 由于检测器上的检测面积不可能是一个无限小的点, 所以不可能达到 100% 相干。因此, 不得不在 $|g^{(1)}(t)|^2$ 前面引入一个与检测光路有关的仪器参数 β , 即,

$$G^{(2)}(t) = A(1 + \beta |g^{(1)}(t)|^2) \quad (7-38)$$

其中, $0 < \beta < 1$, $|g^{(1)}(t)| = e^{-\Gamma t}$ 。对于一个多分散体系, $g^{(1)}(t)$ 包含了所有散射粒子的贡献, 即,

$$g^{(1)}(t) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (7-39)$$

$G(\Gamma)$ 为线宽分布函数。 $G(\Gamma)d\Gamma$ 即是线宽为 Γ 的粒子的统计权重。由式(7-38)可知, $g^{(1)}(t)$ 的 Laplace 反演可得 $G(\Gamma)$ 。 $G(\Gamma)$ 分布获得之后, 扩散系数以及粒子大小的分布就水到渠成了。如果粒子的平动扩散(即 Brown 运动)是散射光强涨落的唯一因素, 那么, $\Gamma = Dq^2$ 。平动扩散系数 D 可进一步同粒子的流体力学半径 R_h 联系起来, 即 $R_h = k_D T / (6 \pi \eta D)$ 。因此, $G(\Gamma)$ 可转化为平动扩散系数分布 $G(D)$ 或流体力学半径分布 $f(R_h)$ 。

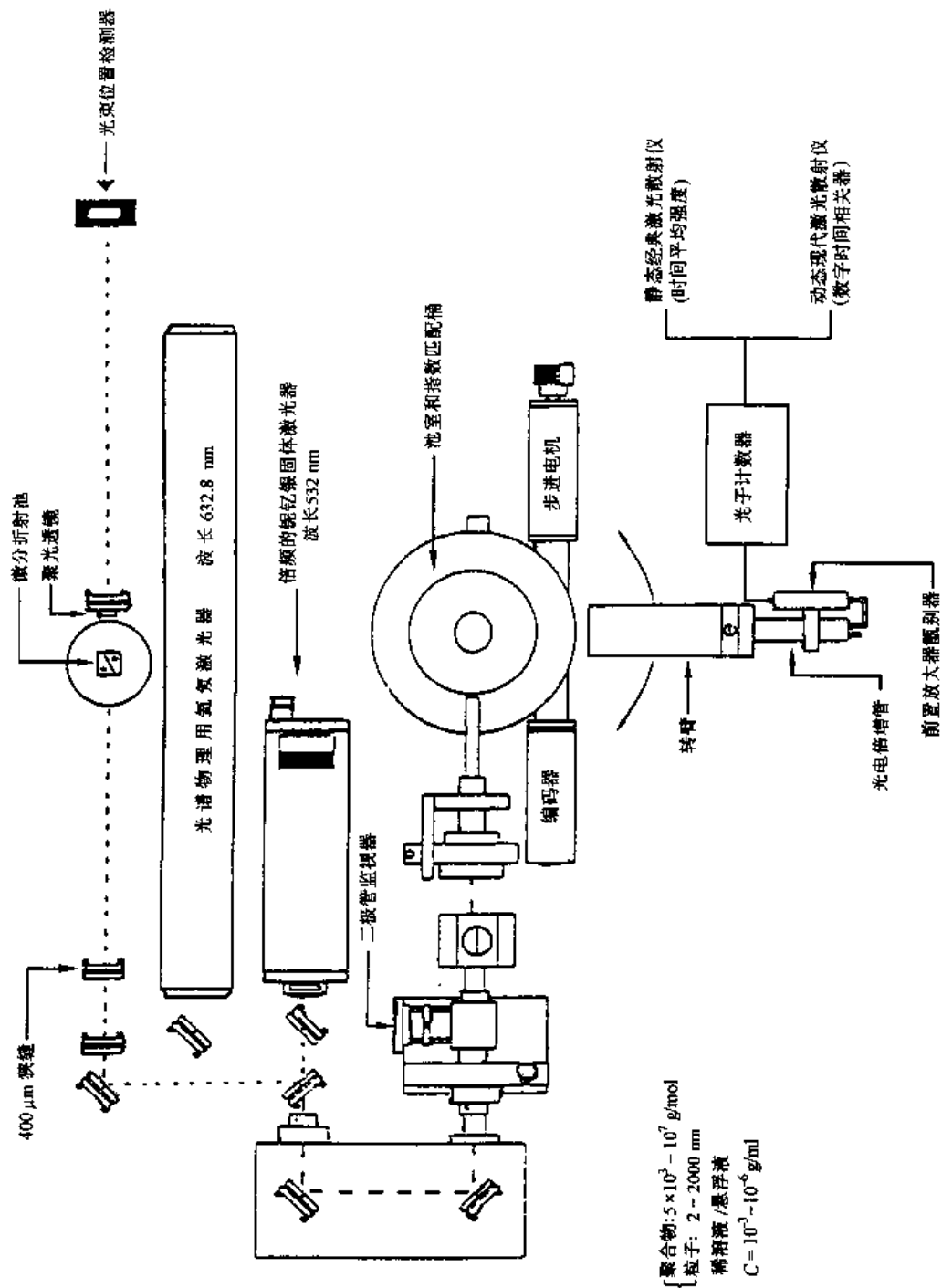
对一个高分子稀溶液一般而言, Γ 对浓度 C 和测量角度 θ 的依赖性如下:

$$\Gamma/q^2 = D(1 + k_D C)(1 + f \langle R_g^2 \rangle q^2) \quad (7-40)$$

其中, D 是角度和浓度外推到零时的扩散系数, k_D 是平动扩散的第二维里系数, f 是一个与高分子构型、分子内运动以及溶剂性质有关的常数。

7.3 基本仪器

图 7-4 显示了作者实验室里经过改装的德国 ALV 公司的激光光散射仪的平面配置图。该散射仪可同时进行静态和动态光散射以及测定微分折光指数 (dn/dC) 。一台现代光散射仪通常包括激光光源、恒温样品架、快速光电倍增管和数字时间相关器。下面, 我们分别就每一个部分作一个简略介绍。



备有微分折射仪的ALV-5000型激光光散射仪

图7-4 现代激光光散射仪的平面配置

光源：早期的光源为汞灯，现在都已被激光所取代。常见的有氦氖和氩离子等气体激光器。近年，气体激光器逐步被小巧且稳定的固体激光器取代，最常见的为经过倍频的铌钇铝固体激光器。光源的功率介于 5 ~ 1000 mW 之间，对研究高分子稀溶液，光源的功率则应大于 10 mW。同时，光强的波动应不大于 $\pm 1\%$ 。通常，入射光强通过一个衰减器加以调节，会聚透镜的焦距一般为 30 ~ 50 cm，经过会聚的光束束腰为 100 ~ 300 μm 。

散射架：样品池的截面通常是正方形(10 mm × 10 mm)或圆形(直径为 10 ~ 20 mm)。正方形的样品池常用于一个固定角度(90°)的动态光散射。圆形的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的恒温铜块中，铜块置于一个直径为 100 ~ 150 mm 的同心玻璃杯中，杯中充满了甲苯或其他折光指数同玻璃相近的透明液体。光学上，玻璃杯和其中填充的甲苯的作用是使得样品池的外壁增厚，直径增大为 100 ~ 150 mm。从而入射光束不因样品池细小的直径而出现聚焦或发散。

检测器：通常由一个高灵敏、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。散射光进入光电倍增管之前，先经过“圆孔 - 透镜 - 圆孔”的光学系统的会聚。整个检测系统装在一个转臂上。一般而言，散射角度为 15° ~ 150°。经过特殊改装的仪器(如图 7-4)其角度可达 6° ~ 154°。静态光散射对转臂的平稳性要求极高，即在所测的角度范围内，转臂上下的位置波动一般不得超过 $\pm 5\mu\text{m}$ 。

相关器：这是动态光散射的一个主要部件。在过去的 10 年内，相关器已由一台大型的仪器发展成为一块单板机。该单板机包括一个可快到 12.5 ns 的计数器，一个大容量的存储器，以及快速加法和乘法运算功能。具体的计算按照时间相关函数的定义进行，即 $\langle I(0)I(t) \rangle = \sum_{i=1}^N n(i)n(i+t)$ ，其中， $n(i)$ 和 $n(i+t)$ 分别为在时间为 i 和 $i+t$ 时计数器所接收到的光子数， N 为总通道数。对于一个给定的弛豫时间 t ，相关器可算出 $g^{(2)}(t)$ 一个相应的值。 t 可从短至 12.5 ns 变为长达几个小时。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上实时显示出来。

微分折射仪：通常包括光源、微分折射池和光束位置检测器。其中，微分折射池是一个方形的玻璃池被一块成 45° 角的玻璃隔成两个池子。一个池子放入溶剂，另一个池子依次放入不同浓度的溶液。由于溶剂和溶液的折光指数不同，入射光束会被折射。其折射角随波长的增大而增大。在实际的使用中，通过测量光束偏离的距离，可算出折射角以及折光指数的差值 Δn ，进而算出特性微分折光指数 dn/dc 。图 7-5 显示了作者自行研制的微分折射仪。在这一微分折射仪中，作者革新了传统的光路设计，具体可见文献^[8]。这一设计使得我们可

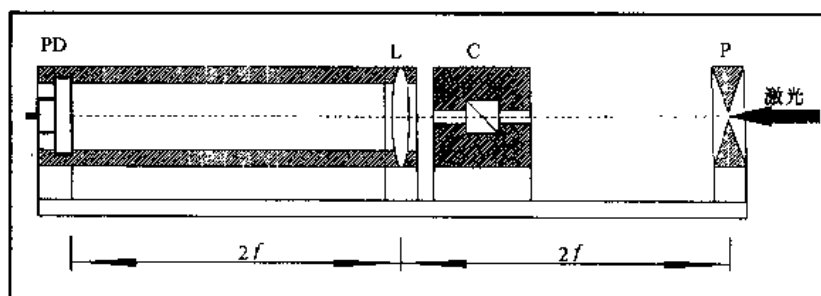


图 7-5 新型微分折射仪的光路设计

以用光散射的激光作光源，从而免去了波长的校正。目前，这一设计已被德国 ALV 公司在商品仪器中采用。

需要指出的是，光散射仪的安装和调试是一个非常精细的过程。入射光 and 不同角度的散射光必须严格地处在同一个平面。同时，入射光要垂直地入射散射池且通过样品池和检测器的旋转中心。另外，激光光散射实验中一个重要的步骤是对溶液样品除尘。除了激光下用肉眼观察外，还可将检测器移至小角度观察散射光强的波动。对一个除尘充分的样品，光强在小角度的波动不应大于 5%。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，应该在实验中予以充分的重视。

7.4 光散射的应用

常规应用：静态光散射通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 $10^{-3} \sim 10^{-7}$ g/ml 之间。

静态光散射的应用基于式(7-30)。在一定温度下，测得不同角度时标准物、溶剂和溶液的散射光强 $I_{\text{standard}}(\theta)$ 、 $I_s(\theta)$ 和 $I(\theta)$ ，可得到相应的 $R_{\text{vv}}(\theta)$ ；这里，下标“vv”表示入射光与检测的散射光都是垂直方向的偏振光。实测或从高分子手册上查知 n 和 (dn/dc) 的数值，于是 K 成为已知的常数。 $KC/R_{\text{vv}}(\theta)$ 是 θ 和 C 的函数。抽象地看，这是对应于一个空间曲面的函数 $z = f(x, y)$ ，其中 $x = q^2$ ， $y = C$ ， $z = KC/R_{\text{vv}}(\theta)$ 。从式(7-30)看， $1/M_w$ 对应于曲面上与 z 轴交点的坐标，如果过该交点分别在 xoz 和 yoz 平面上作曲面的切线，则可由切线的斜率分别求得 $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ 和 A^2 。实际应用上，Zimm 作图法把这种原本要在空间坐标系中完成的工作投影到 xoz 平面上来进行。方法是将即浓度 C 乘上一个人为因子，再投射到横轴 q^2 上，成为一个新的横轴 $q^2 + kC$ 。图 7-6 是 4 个浓度等间距的聚(N-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM) 四氢呋喃溶液的典型的静态 Zimm 图^[9]。其中 k 值为 6.5×10^{14} cm/g，浓度范围为 $9.88 \times 10^{-5} \sim 2.47 \times 10^{-4}$ g·cm⁻³。对每一个浓度，都有一条 $KC/R_{\text{vv}}(\theta)$ 随角度(q^2)变化的线，外推至 $\theta = 0$ ，可得 $[KC/R_{\text{vv}}(\theta)]_{\theta \rightarrow 0}$ ，图中以接近水平线的 4 个实心圆表示。依式(7-30)，从其斜率可得 A_2 ；另一方面，对每一个散射角 θ ，都有四个对应于不同浓度的 $KC/R_{\text{vv}}(\theta)$ ，即有一条 $KC/R_{\text{vv}}(\theta)$ 随 C 变化的线。外推至 $C = 0$ ，可得图中以密集实心圆表示的

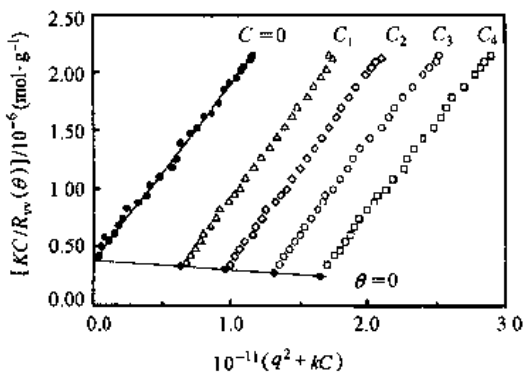


图 7-6 20 °C PNIPAM 的 THF 溶液的静态 Zimm 图
 $C_1 = 0.988 \times 10^{-4}$ g/ml; $C_2 = 1.51 \times 10^{-4}$ g/ml;
 $C_3 = 2.00 \times 10^{-4}$ g/ml; $C_4 = 2.47 \times 10^{-4}$ g/ml

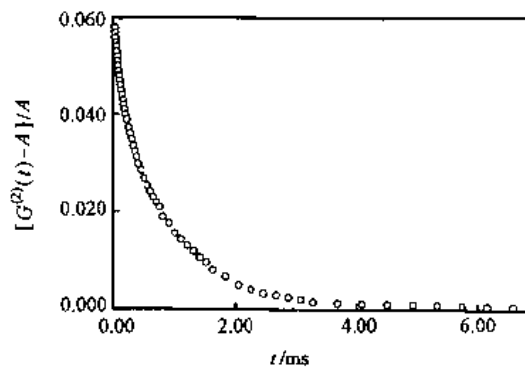


图 7-7 20 °C PNIPAM 的 THF 溶液的
 电场-电场自相关函数曲线
 $C = 0.988 \times 10^{-4}$ g/ml; $\theta = 30^\circ$

点。同样依式(7-30), 从其斜率可得 $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ 。图中两条外推线在纵轴上交于一点, 其倒数为重均摩尔质量 M_w 。

动态光散射通常用来测定大分子和胶体粒子的流体力学半径分布。图 7-7 为一典型的聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)四氢呋喃溶液的时间相关函数。由式(7-39)可知, $\beta^{1/2} |g^{(1)}(\tau)|$ 与 Γ 的函数关系是一个第一类 Fredholm 积分方程, 其数学反演是一个“病态”(ill-conditioned)问题, 即实验数据 $G^{(2)}(t)$ 中不可避免的测量误差和信号即使是很微小也会引起其反演有无穷多个数学解。文献上曾报道过近 10 种用实验数据从 $G^{(2)}(t)$ 求解 $G(\Gamma)$ 的方法, 其中多项式展开(Cumulants)和约束下的非线性 Laplace 反演(CONTIN)两种方法最为常见。用 Cumulants 方法可求出平均线宽 $\langle \Gamma \rangle$ 和相对线宽分布宽度 $(\mu_2 / \langle \Gamma \rangle^2)$, 其适用于分布不是太宽 $(\mu_2 / \langle \Gamma \rangle^2 \leq 0.25)$ 的样品, 具体的展开式为

$$\ln[\beta^{1/2} |g^{(1)}(t)|] = \ln\beta^{1/2} - \langle \Gamma \rangle t + \mu_2 t^2 / 2! - \mu_3 t^3 / 3! + \dots = \sum_{m=0} K_m(\Gamma) (-t)^m / m!$$

其中 Γ 为第 m 阶累积, $K_1(\Gamma) = \mu_1 = \int G(\Gamma)(\Gamma - \bar{\Gamma})d\Gamma = 0$ 为一阶中心矩, 即均值; $K_2(\Gamma) = \mu_2 = \int G(\Gamma)(\Gamma - \bar{\Gamma})^2 d\Gamma$ 为二阶中心矩, 即方差, 反映 $G(\Gamma)$ 的分布宽度; $K_3(\Gamma) = \mu_3 = \int G(\Gamma)(\Gamma - \bar{\Gamma})^3 d\Gamma$ 为三阶中心矩, 反映线宽分布的不对称性。通常, 最多用到第三级展开。

用 CONTIN 方法则可得到线宽分布 $G(\Gamma)$ 的方法。这个计算方法由 Provencher 在 1972 年建立。目前, 这一方法已被多个生产动态光散射仪的公司作为一个标准程序装在所出售的仪器上。对于宽分散的样品, 例如双峰分布, CONTIN 可以给出比 Cumulants 更精细的结果。值得指出的是, 在实际使用中两种极端的倾向, 一种是因为数学反演的“病态”本质, 而排斥 CONTIN 方法, 仅用 Cumulants; 另一种则是过分相信 CONTIN 的结果, 忘记了 CONTIN 的结果只是数学上可能的最好解, 并不等于在物理上有意义。正确的态度是, 有控制地使用 CONTIN 方法, 尽可能地用其他方法或已知的事实去检验和判断其解的合理性。

可利用式(7-40)作动态 Zimm 图(图 7-8)^[9], 求得 k_D 和 f , 进而可求平动扩散系数 D 的分布 $G(D)$ (图 7-9)^[9]; 再依 Stokes - Einstein 公式求得流体力学半径 R_h 的分布 $f(R_h)$ 。利用 D 与分子量的关系式 $D = k_D M^{-\alpha_D}$, 当 k_D 和 α_D 已知时又可以求得分子量的分布(图 7-10)^[9]。值得注意的是, 动态光散射求得的 $G(\Gamma)$ 、 $G(D)$ 和 $f(R_h)$ 都是 z 均(光强权重)分布。

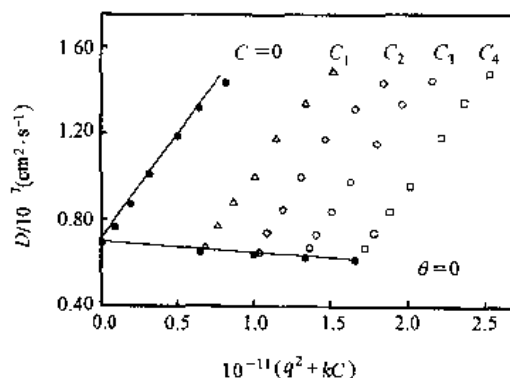


图 7-8 20°C PNIPAM 的 THF 溶液的动态 Zimm 图

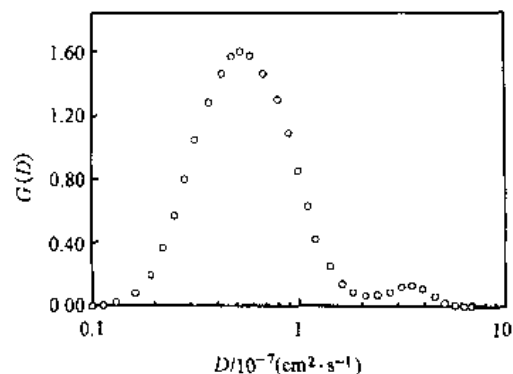


图 7-9 20°C PNIPAM 的 THF 溶液在 $C \rightarrow 0$ 、 $\theta \rightarrow 0$ 条件下的平动扩散系数分布

除了以上常规的应用外,下面仅举作者过去的两件工作来说明激光光散射作为一个有力的工具是怎样被应用到大分子和胶体的基础研究中的。

[例 1] 大分子链的伸展与蜷缩^[10]

30 多年前,利用 Flory 的平均场理论^[12], Stockmayer^[11]首次指出:如果溶剂从良溶剂变成不良溶剂,柔性高分子链可以从伸展的无规线团卷曲成密度均匀的球。理论和实验都已对这一预言进行了广泛的研究^[12~21]。由于实验上要求所用大分子的分子量越大越好(通常大于 10^7 g/mol),同时(分子量分布,即 M_w/M_n)

要小于 1.1,因此,过去的绝大部分实验都选用了聚苯乙烯溶液。借助现代的激光光散射等仪器设备^[18~21]和业已健全的光散射理论^[14~16],实验上已获得许多有用的结果。但是,正如 Grosberg 和 Kuznetsov 最近指出的^[22],直到 1993 年,对不含 mesogenic 基团的不带电的均聚物,还没有一个实验真正观察到热力学稳定的单链蜷缩球体。进而,他们在理论上提出了三个问题:(1)能否在单链蜷缩之后且又不互相聚集沉淀的状态下,观察这种单链的蜷缩球体;(2)如果能观察到,那么,在该蜷缩球体中分子链是否有许多缠结;(3)从单链无规线团到蜷缩球体的动力学过程是怎样的?他们还预言,单链的蜷缩可分成两个动力学过程:链的非缠结快速收缩以及收缩链的缓慢缠结。Chu 等人^[23, 24]在实验中观察到单根聚苯乙烯链的蜷缩确实可以分成两步。另一方面,从大分子无规线团到蜷缩球体(coil-to-globule)的转变不仅是高分子物理中的一个基本概念,而且还与许多生物的过程有关,如蛋白质分子链的折叠^[25]和 DNA 链的堆积组装^[26~28]。因此,研究水溶性高分子的 coil-to-globule 转变无疑更有意义。然而,水溶性高分子的 coil-to-globule 的研究牵涉到更多的相互作用,且大分子量、单分散的水溶性高分子样品的制备极难,见诸报道的研究非常有限^[29~31]。作者注意到聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)凝胶在 32℃ 左右有一个十分明显的体积转变,其体积收缩可高达 100 倍。此相转变的原动力来自高分子链中憎水和亲水相互作用强弱的变化。这些相互作用比有机溶剂中聚苯乙烯链段之间的 van der Waals 相互作用要强得多。因此,水溶液中的 PNIPAM 链应比有机溶剂中的聚苯乙烯链更容易蜷缩成球状。Kubota^[30]等人率先研究了 PNIPAM 在水中的 coil-to-globule 转变。证实了最低临界溶液温度(LCST)为 32℃,并在 PNIPAM 链聚集之前观察到高分子单链的有限蜷缩。由于所用 PNIPAM 样品的分布仍然不够窄($M_w/M_n > 1.3$),样品中的长链率先蜷缩、聚集,所以,无法真正观察到热力学稳定的蜷缩的球体。Meewes^[31]等人则用加入表面活性剂的方法来阻止相分离。可惜,由于表面活性剂的存在,LCST 向上移了近 3℃,使问题变得更加复杂。为了研究热力学平衡的单链蜷缩球体,作者首先致力制备出窄分布($M_w/M_n < 1.05$)的高分子量($M_w > 1 \times 10^7$ g/mol)PNIPAM 试样,并在其基础上,系统地利用光散射研究极稀溶液($\sim 5 \times 10^{-6}$ g/ml)中 PNIPAM 单链的 coil-to-globule 转变。关于具体的试样制备,请参考文献 [32, 33]。

图 7-11 显示了 PNIPAM 链的尺寸的温度依赖性。图中圆圈代表样品 PNIPAM-1 的 R_g 和 R_h ; 正方形代表样品 PNIPAM-2 的 R_g 和 R_h 。在区 I 中,PNIPAM 链处于热力学稳定状

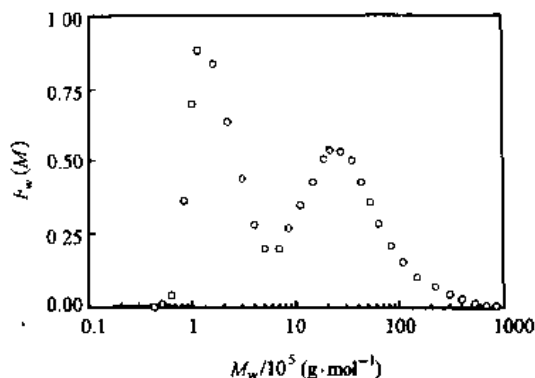


图 7-10 由 $G(D)$ 计算求得的 PNIPAM 的分子量分布

态，无聚集。在区 II 中，PNIPAM 链先蜷缩成单链的小球，但这些小球只能在有限的时间（约 10^2 min）内稳定存在。随着时间的推移，它们在热力学驱动下聚集，体系进入两相区。图 7-11 表明当温度小于 Θ 温度时，随着 T 的升高， R_g 和 R_h 线性递减，链有轻微地收缩。当温度大于 Θ 温度时，随着温度逐渐偏离 Θ 温度， R_g 和 R_h 陡降，链强烈地收缩。由图 7-11 可见，当温度从 20°C 变到 33°C 时， R_g 降低了 8 倍， R_h 降低了 3.5 倍。 R_g 、 R_h 的降幅不同是因为它们本来的定义就不同。 R_g 与高分子链实际伸展到的空间有关，而 R_h 仅仅是一个与高分子具有相同的平动扩散系数 D 的等效硬球的半径。如果高分子链为伸展的 Gauss 链，则当高分子链扩散时，高分子链所占空间内的溶剂分子并不随高分子一起运动，所以，与高分子链等效的硬球的半径远远小于高分子链实际所伸展到的空间线度。因而 R_h 比 R_g 小得多；形成蜷缩的球体后，其所含的溶剂分子将随其一同运动，所以，等效硬球的半径 R_h 十分接近蜷缩球体的半径 R ，因此， R_g 反而小于 R_h 。

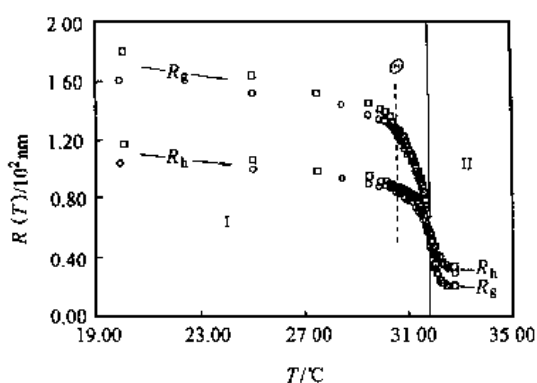


图 7-11 水溶液中 PNIPAM 链的尺寸随温度的变化。

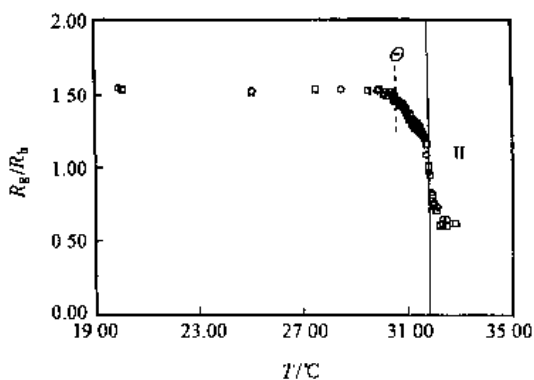


图 7-12 R_g/R_h 比值随温度的变化

图 7-12 显示了 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 随温度的依赖性。圆圈和正方形分别代表 PNIPAM-1 和 PNIPAM-2 两个样品。由图 7-12 可见，PNIPAM-1 和 PNIPAM-2 的曲线重叠在一起，因为 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 只取决于分子链的结构和构型而与分子量无关^[1,29,34]。在 $T < \Theta$ 时，尽管随着温度的升高， R_g 和 R_h 都在减小，但 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 是一个常数 (1.52)，该常数与良溶剂中高斯链的理论比值 (~ 1.504) 相当接近，这表明在 $T < \Theta$ 时 PNIPAM 链在水中具有高斯链的构象，且链的构型与温度无关；当 $T > \Theta$ 时， $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 随着 T 的升高而线性地递减，在即将进入两相区 (II 区) 时， $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 陡减。综合图 7-11 和图 7-12 可知，在蜷缩过程中，一方面，高分子链的各部分向中心收缩，使得 $\langle R_g \rangle$ 显著变小；另一方面，随着链的蜷缩，链密度增加，链内的水分子将随链一起扩散，使得 $\langle R_h \rangle$ 逐渐趋近于蜷缩链的外部尺寸。在这一过程中， $\langle R_h \rangle$ 的减小远比 $\langle R_g \rangle$ 慢，所以 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 会随着 T 的升高而降低。值得注意的是，在动力学稳定区域 II 内， $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 的比值从 ~ 1 降到了 ~ 0.62 ，比理论上预计的均匀硬球的价值 $(3/5)^{1/2}$ (~ 0.774) 还要小。然而 0.774 一向被用作判别高分子链是否已经蜷缩成密度均匀的链球的标准^[19,30,31]。后来，作者发现，这个低于 0.774 的 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 值恰恰反映了高分子蜷缩过程中的一个特殊状态^[35]——“融化的球体”，即 PNIPAM 链在水中的收缩不是一个完全均一的过程，中心部位的链段比表面的链段收缩得更快一些，结果导致卷曲球体的中央的密度稍高。相反，在“蜷缩到伸展”的反过程中，蜷缩球体的外部比中心先伸展。这个结果

在热力学上也是合理的，因为水分子的化学势由外向里必须连续地变化。值得一提的是在文献[30]的图4中和文献[36]的图2中已经观察到较低的 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 平台，可惜它们都被文献作者们当作误差忽略了。

图7-13显示了 $\theta = 15^\circ$ 时散射光强随温度的变化(符号同图7-12)。在 $T < \Theta$ 时， $I(q)$ 与温度无关，因为根据式(7-30)，在分子量 M_w 和浓度 C 不变的条件下，散射光强应是一个常数，因为通常折射率 n 及 dn/dC 在很小的温度范围内也几乎不变。令人不解的是，当 $T > \Theta$ 且体系仍处于稳定区域I时，散射光强随温度的升高而减弱。因为如果有聚集出现，如在动力学稳定区域II中，光强只会升高。这一反常的光强的下降有如下两种可能的解释：一种可能是由于PNIPAM的蜷缩球体中的链密度增大，从而，由球中心的链段所散射的光可能会被表面上的链段所阻挡，出现二次散射，从而散射光强减弱。另一种可能是在蜷缩的过程中，高分子链的溶剂化发生了变化，从而引起 dn/dC 的变化，导致散射光强变弱。从式(7-30)可知，散射光强 $I(q)$ 与散射粒子的摩尔质量 M 的平方成正比，因此，光散射是检测高聚物溶液中聚集现象的一种极为灵敏的方法。图7-13清晰地显示了，PNIPAM水溶液在区I中是热力学稳定，而在区II仅仅是动力学稳定。动态光散射结果将进一步证实这一点。

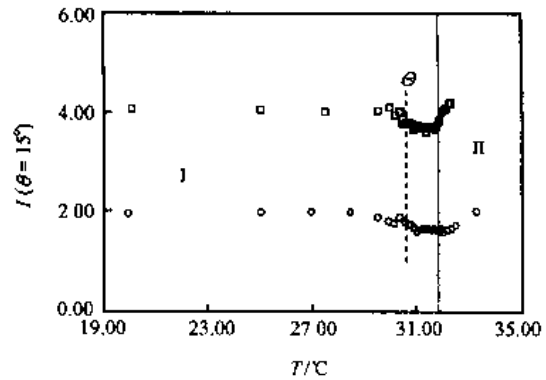


图7-13 散射光强随温度的变化

图7-14和图7-15分别显示了当温度从 Θ 温度 30.59°C 迅速升到 31.82°C (仍处于热力学稳定的区I)和 33.02°C 后，PNIPAM-1在水中的流体力学半径分布 $f(R_h)$ 随时间的变化。在 31.82°C 时，峰宽和峰的位置都不随时间改变，表明在 31.82°C 时，水中的PNIPAM链确实

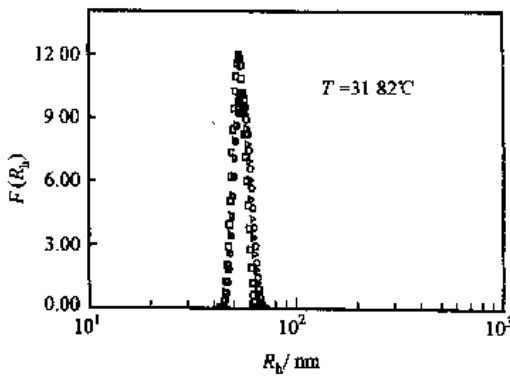


图7-14 PNIPAM-1溶液从 Θ 温度 30.59°C 升温至 31.82°C 并恒温静置不同时间后的流体力学半径分布
放置时间/h: ○—5; △—33; □—44

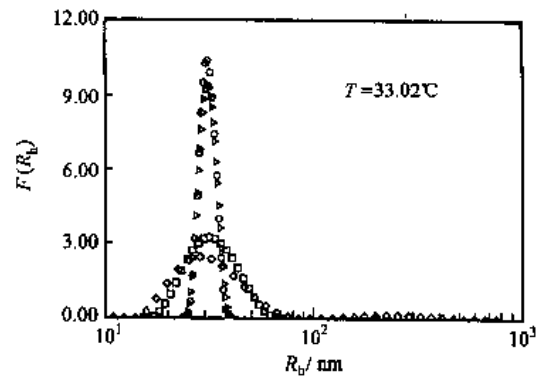


图7-15 同一样品从 Θ 温度升温至 33.02°C 并恒温静置不同时间后的流体力学半径分布
放置时间/h: ○—280 s; △—1850 s; □—3690 s; ◇—3.44 h

是处于热力学稳定的状态。另外, $f(R_h)$ 也清楚地显示了, 实验所用的 PNIPAM 具有很窄的分布。在 $T > 31.82^\circ\text{C}$, 作者观察到缓慢的聚集过程。图 7-15 清楚地显示, 当温度为 33.02°C 时, 一直到 $t = 1850\text{ s}$ 仍未观察到聚集现象, $f(R_h)$ 仍为一个单一的窄峰。然而, 在 33.02°C 放置 1 小时后, $f(R_h)$ 曲线逐渐变宽。当 $t \cong 3.44\text{ h}$ 时, 出现了另一个代表蜷缩链聚集体的大粒子的峰。实验中发现, 当溶液温度接近 32.00°C 时, 聚集速度变慢。下面, 我们来考察一下 PNIPAM 链在水中伸展和卷曲的动力学过程。

图 7-16 利用 R_h 的变化描述了 PNIPAM-1 单个蜷缩链的伸展动力学。横轴时间 t 代表溶液样从 33.02°C 淬冷 30.02°C 后的静置时间。实验过程如下: 首先在 30.02°C 测得稳定的 PNIPAM 伸展链的 $\langle R_h \rangle$ 值(图中的虚线); 随之将溶液升温到 33.02°C 并在该温度下停留 $\sim 1000\text{ s}$, 使得 PNIPAM 链刚好有足够的时间卷曲成球状但又不至于发生球与球之间的聚集(见图 7-15)。然后, 将溶液温度从 33.02°C 淬冷至 30.02°C 并开始记录时间 t 和 $\langle R_h \rangle$ 。图 7-16 中的插图显示了溶液温度从 33.02°C 降到 30.02°C 所需的时间。这里, 作者已经使用了特制的壁厚仅有 0.4 mm 的光散射样品池。图 7-16 清楚地显示, PNIPAM 链从蜷缩的球状伸展成高斯链的溶解动力学过程太快, 我们目前的光散射装置无法跟踪, 即 PNIPAM 卷曲球的伸展比温度变化还快。这一实验结果间接说明, 高分子链条在卷曲收缩成球状时, 链的缠结度并不如理论上预计的那么高。否则, 卷曲链的伸展就不会这么快。

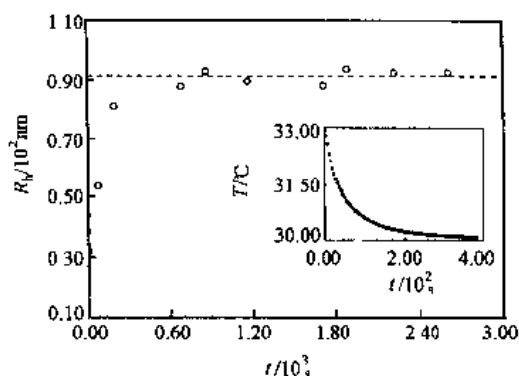


图 7-16 PNIPAM-1 单链紧缩球的伸展动力学
样品从 33.02°C 淬冷至 30.02°C ; 虚线代表
 30.02°C 热力学稳定的 PNIPAM 高斯链的尺寸

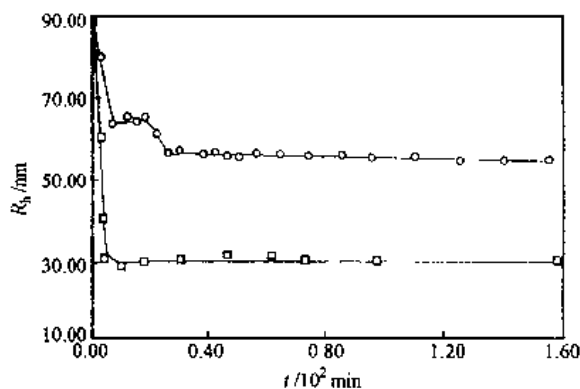


图 7-17 温度从 30.59°C 分别突跃至 31.82°C
(图中的圈)和 33.02°C (图中的正
方形) PNIPAM 链的蜷缩动力学

图 7-17 显示了当温度从 30.59°C 分别跃升至 31.82°C 和 33.02°C 时, PNIPAM 链的蜷缩动力学。升温达到平衡的时间约为 400 s 。当温度从 30.59°C 跃升到 33.02°C 时, 体系已经处在两相区 II 中, 链的蜷缩过程远快于温度平衡过程, 无法跟踪。链的收缩过程进一步显示链在蜷缩的球内部不可能有高度的缠结, 因为链的缠结应当是一个缓慢的过程, 尤其是在高度蜷缩的情况下, 链的运动已受阻。有趣的是, 在温度跃升到 31.82°C 时(仍在热力学稳定的 I 区), 链的蜷缩 (R_h 的减小) 可分成两步。由于过程太快, 无法精确记录, 故很难对图 7-17 中的数据作定量分析, 两步经历的时间分别约为 50 s 和 300 s 。据作者所知, 这还是第一次在热力学稳定区域内观察到这样的两步链蜷缩动力学过程。第一步可归结于链的简单收缩, 即链的各部分等比例收缩, 以至于链在 30.59°C 时所有的拓扑限制被“冻结”在蜷缩的链中, 此时蜷缩链的构型并没有达到 31.82°C 时应有的热力学稳定态。因此, 蜷缩链进一步

通过局部地调整(“退火”),达到 31.82℃下的热力学稳定构型。

图 7-18 显示了膨胀因子 α_s (定义为 $R_g(T)/R_g(\Theta)$) 随相对温度 (Θ/T) 的变化。当 $T < \Theta$ 时, 实验结果与 $r = 10^5$ 的 Flory 理论曲线吻合, 环己烷中的聚苯乙烯亦有类似的结果^[29,32]。而当 $T > \Theta$ 时, 测定的 α_s 偏离理论曲线。目前, 仍然没有一个理论可以解释这一差异。换而言之, 在不良溶剂中, 理论仍是不完善的。值得注意的是, α_s 一直下降到一个比理论^[10] 预计的要低得多的平台值, 这可能是因为在水中的憎水和亲水相互作用比理论上预计的要强得多的缘故。

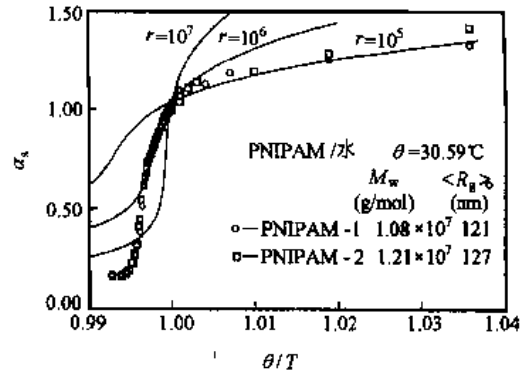


图 7-18 膨胀因子 α_s 随温度的变化

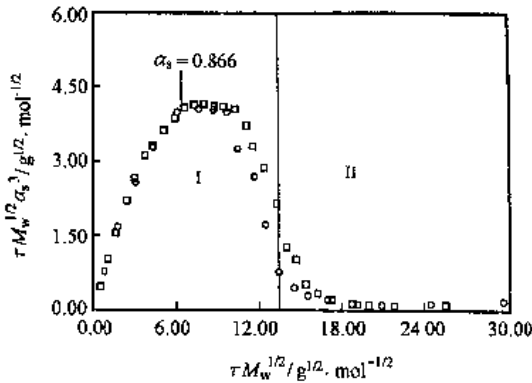


图 7-19 标度静态膨胀因子 $\alpha_s^3 \tau M_w^{1/2}$

随折合温度 $\tau M_w^{1/2}$ 的变化

○—水中的 PNIPAM-1; □—水中的 PNIPAM-2; $T > \Theta$

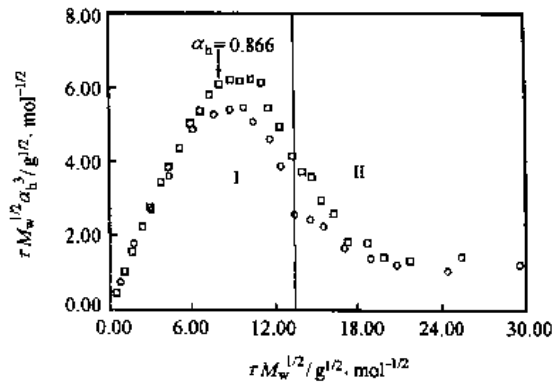


图 7-20 标度流体力学膨胀因子 $\alpha_h^3 \tau M_w^{1/2}$

随折合温度 $\tau M_w^{1/2}$ 的变化

○—水中的 PNIPAM-1; □—水中的 PNIPAM-2;

$T > \Theta$; $\alpha_h = R_h(T)/R_h(\Theta)$

图 7-19 和图 7-20 分别显示了标度后的膨胀因子 $\alpha_s^3 \tau M_w^{1/2}$ 和 $\alpha_h^3 \tau M_w^{1/2}$ 随 $\tau M_w^{1/2}$ 的变化曲线。聚苯乙烯在不同有机溶剂中以及 PNIPAM 在水中的这类曲线均已有报道。值得注意的是: 作者观察到, 两个 PNIPAM 样品都有明显的高的平台区, 图 7-20 中的平台值与理论的估计值 0.6 相当接近, 而图 7-19 中的平台值却比估计值低了约 50%。图 7-20 与图 7-19 中的平台值的比约为 1.45, 远低于文献中的预计值^[30] $(1.481/1.611)^3 \approx 2$, 但很接近聚苯乙烯在各种有机溶剂中的实验值 1.44。另一方面, $\alpha_s^3 \tau M_w^{1/2}$ 随 $\tau M_w^{1/2}$ 进一步增大而下降, 尽管此时仍在热力学稳定的单相区 I。这一结论与理论相悖。这个似非而非的事实使得我们注意到, 在推导理论公式时, 并没有考虑到在蜷缩的状态下, 不同链节之间的吸引相互作用比在舒张链情形下要大得多。这一相互吸引或许可以解释为什么在平台之后会有一个下降, 以及在图 7-18 中为什么 α_s 在 $T > \Theta$ 之后有一个快速衰减。根据理论, 当 $d(\alpha^3 \tau M_w^{1/2})/d\alpha \sim 6\alpha^5 - 8\alpha^7 = 0$, 即 $\alpha = 0.866$ 时, 标度后的膨胀因子应当达最大值。这一点与图 7-19 及图 7-20 中观察到的一致, 表明直到平台的出现, 实验结果与理论都能很好地吻合。

最后要指出的是, 实验结果显示, 即使在高分子链蜷缩成一个均匀球体后, 利用公式 ρ

$\cong M_w / [N_A(4/3)\pi R_b^3]$ 计算而得的链密度也只有 $\sim 0.2 \text{ g/cm}^3$, 这意味着, 在紧紧蜷缩的 PNIPAM 高分子链中, 仍然含有 80% 的水!

[例 2] 寡链聚苯乙稀微胶乳粒子的表征^[37]

微乳液聚合合成微胶乳的方法已经有近 20 年的历史^[38], 但目前的研究仍十分活跃^[39]。人们通过改变表面活性剂与单体的比例, 已能定量地控制微胶乳粒子的大小^[40]。通常的聚苯乙稀胶乳粒子中含有许多相互缠结的高分子链, 研究表明^[41], 在微乳液中, 通过控制苯乙稀的自由基聚合也可以制得只含几条高分子链的寡链聚苯乙稀微胶乳粒子。在这种空间狭小的粒子中高分子链所占的体积远小于在通常的聚苯乙稀胶乳或本体中所占的体积^[42]。然而, 微胶乳粒子的密度反而小于聚苯乙稀胶乳或本体的密度^[43,44]。随之而来的问题是, 微胶乳粒子的密度如何随粒子内链的数目而变化? 有没有一种有效的表征这种关系的方法? 下面以两个寡链聚苯乙稀微胶乳样品(微胶乳-1 和微胶乳-2)为例, 说明新近建立起来的光散射表征方法。

微胶乳的制备可参见文献 [37]。用体积排除色谱测得两个样品中所含的聚苯乙稀高分子链的重均分子量 ($M_{w, \text{chain}}$) 分别为 $1.08 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 和 $7.24 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 。光散射及折射率增量的测量一律在 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 下进行, 入射光在真空中的波长为 532 nm 。

图 7-21 是典型的折射率增量 Δn 对浓度 C 关系曲线。微胶乳-1 的浓度范围为 $6.17 \times 10^{-5} \text{ g/ml}$ 至 $3.07 \times 10^{-4} \text{ g/ml}$, 线性回归所得的 dn/dC 值为 $0.229 \pm 0.002 \text{ g/ml}$, 低于常规聚苯乙稀胶乳的 0.256 g/ml 。由于折射率与密度有关, 较低的 dn/dC 值表明, 与常规聚苯乙稀胶乳相比, 微胶乳粒子的密度较小。

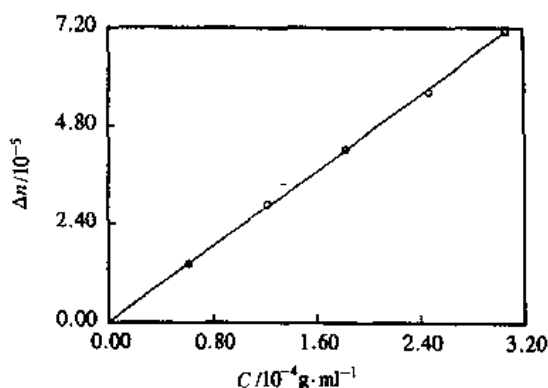


图 7-21 微胶乳-1 的折光率增量 (Δn) 对浓度 C 作图

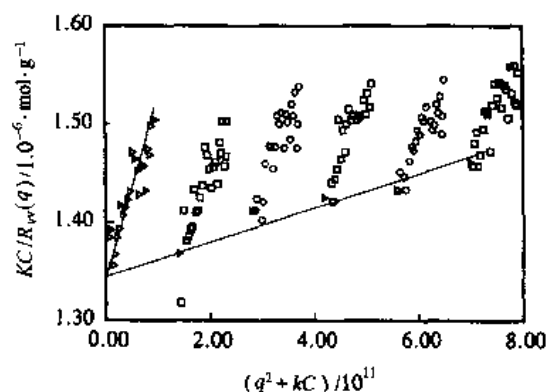


图 7-22 微胶乳-1 的静态 Zimm 图 C 从 $1.86 \times 10^{-5} \text{ g/ml}$ 变到 $9.28 \times 10^{-5} \text{ g/ml}$

图 7-22 是微胶乳-1 的静态光散射 Zimm 图。根据方程(7-30), 从图中可求得 M_w 、 $\langle R_g \rangle$ 和 A_2 , 列于表 7-1。图中的数据点乍看起来比较离散, 这是因为纵坐标被放大的缘故。实际上, 实验误差小子 $\pm 1\%$ 。 $KC/R_w(q)$ 对浓度的依赖性很小, A_2 接近于零。由 M_w 和 $M_{w, \text{chain}}$ 可求得两种微胶乳粒子中高分子链的平均数目分别是 13 和 7。

图 7-23 为动态光散射中典型的散射光强时间相关函数 $G^{(2)}(t, q)$, 通过对式(7-39)进行 Laplace 变换可求得 $G(\Gamma)$, 进而由式(7-40)求得 $G(D)$, 由插图可见, 微胶乳-1 样品的分布很窄。进一步, 由 Stokes-Einstein 方程 $R_b = k_B T / (6 \pi \eta D)$, 可以求微胶乳粒子的流体

力学半径 R_h 及其分布 $f(R_h)$ ，如图 7-24 所示。从 $f(R_h)$ 可以求平均流体力学半径 $\langle R_h \rangle = \left[\int_0^\infty f(R_h) R_h dR_h \right]$ ，结果一并列于表 7-1。由微胶乳-1 的 R_g/R_h 的比值非常接近均匀球状粒子的理论值 0.775，可以看出，微胶乳粒子是密度均匀的球体。

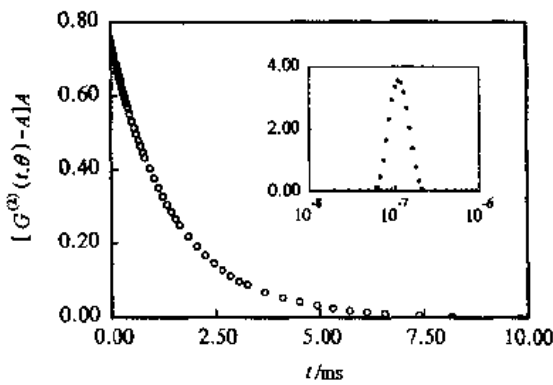


图 7-23 微胶乳-1 的光强-光强时间相关函数
曲线插图为计算所得的平动扩散系数分布：
 $C = 9.28 \times 10^{-5} \text{ g/ml}; \theta = 20^\circ$

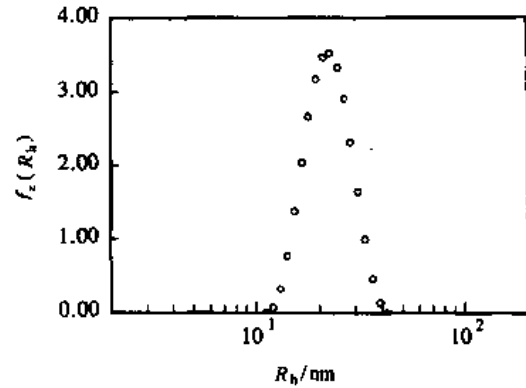


图 7-24 微胶乳-1 的分子量分布
 $C = 9.28 \times 10^{-5} \text{ g/ml}; \theta = 20^\circ$

表 7-1 聚苯乙烯微胶乳粒子的实验结果汇总

样品	dn/dC /ml·g ⁻¹	$M_{w, \text{chain}}$ /g·mol ⁻¹	M_w /g·mol ⁻¹	N	$\langle R_g \rangle$ /nm	A_2 /mol·ml ² ·g ²	$\langle D \rangle$ /cm ² ·s ⁻¹	μ_2 $\langle D \rangle^2$	$\langle R_h \rangle$ /nm	$\langle \frac{R_g}{R_h} \rangle$	ρ /g·cm ⁻³
微胶乳-1	0.229	1.08×10^6	1.49×10^7	13	15.5	5×10^{-6}	1.14×10^{-7}	0.055	22.6	0.79	0.9
微胶乳-2	0.229	7.24×10^5	5.44×10^6	7	—	—	1.53×10^{-7}	0.045	16.7	—	0.8

为了较为可靠地计算微胶乳粒子的密度值，作者一方面考虑粒子摩尔质量的分布，另一方面考虑粒子表面残余的表面活性剂分子所占的壳层厚度。首先，从净平均散射光强 $\langle I \rangle$ 入手，在静态光散射中，当 $C \rightarrow 0$ 及 $q \rightarrow 0$ 时，

$$\langle I \rangle \propto \int_0^\infty f_w(M) M dM \quad (7-41)$$

其次，在动态光散射中，当 $t \rightarrow 0$ 时，由式(7-39)

$$|g^{(1)}(t)|_{t \rightarrow 0} = \int_0^\infty G(\Gamma) d(\Gamma) \propto \langle E(t) E^*(0) \rangle \propto \langle I \rangle \quad (7-42)$$

综合式(7-41)和式(7-42)，即有

$$\int_0^\infty G(D) dD \propto \int_0^\infty G(\Gamma) d(\Gamma) \propto \int_0^\infty f_w(M) M dM \quad (7-43)$$

或
$$\int_0^\infty G(D) D d \ln D \propto \int_0^\infty f_w(M) M^2 d \ln M \quad (7-44)$$

注意到， $d \ln D \propto d \ln R_h$ ，并且由 M 与半径 R 、密度 ρ 的关系式 $M = [(4\pi/3) R^3] \rho N_A$ ，又有 $d \ln R_h \propto d \ln(M)$ 。所以，式(7-44)可改写成

$$\int_0^\infty G(D) D d \ln D \propto \int_0^\infty f_w(M) M^2 d \ln M \quad (7-45)$$

比较两边的积分, 可得

$$f_w(M) \propto G(D)DM^{-2} \propto G(D)D^7 \quad (7-46)$$

利用上式, 可将图 7-24 转化成重均摩尔质量分布曲线 $f_w(M)$, 如图 7-25 所示。从而, 重均摩尔质量可以依定计算, 即

$$M_w = \frac{\int_0^\infty f_w(M)M dM}{\int_0^\infty f_w(M) dM} = \left[\frac{4}{3} \pi \rho N_A \right] \frac{\int_0^\infty G(D) dD}{\int_0^\infty G(D) R^{-3} dD} \quad (7-47)$$

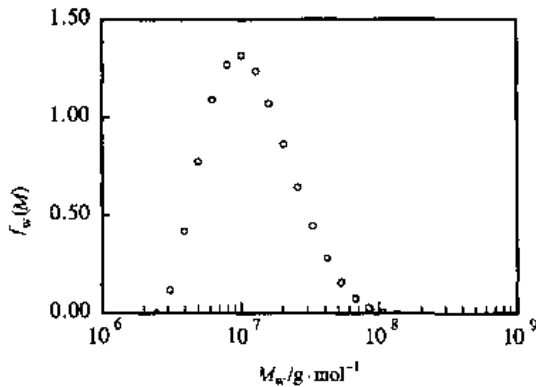


图 7-25 微胶乳-1 的分子量分布

$C = 9.28 \times 10^{-3} \text{ g/ml}; \theta = 20^\circ$

进一步, 考虑表面活性剂分子层的厚度 b , 作者过去的研究^[40]表明 $R = R_h - b$, 并且表面活性剂分子疏水尾部有一半已插入球内, 即 $b \approx 1.3 \text{ nm}$, 因此,

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} = \left[\frac{k_B T}{6\pi\eta} \right] \frac{1}{1 + b/R} R^{-1} \quad (7-48)$$

其中, 分母中 b/R 的 R 可以用重均分子量计算的平均值代替, 即 $b/R \approx b / [(3M_w) / (4\pi\rho N_A)]^{1/3}$, 即

$$R^{-3} \approx \left(\frac{6\pi\eta D}{k_B T} \right)^3 \left[1 + b \left(\frac{4\pi\rho N_A}{3M_w} \right)^{1/3} \right]^3 \quad (7-49)$$

代入式 (7-47) 有

$$M_w = \left(\frac{4}{3} \pi \rho N_A \right) \left(\frac{k_B T}{6\pi\eta} \right)^3 \left[1 + b \left(\frac{4\pi\rho N_A}{3M_w} \right)^{1/3} \right]^{-3} \frac{\int_0^\infty G(D) dD}{\int_0^\infty G(D) D^3 dD} \quad (7-50)$$

上式左边 M_w 由静态光散射测得, 右边 $G(D)$ 由动态光散射得到, 其余的 b 、 N_A 、 k_B 、 η 、 T 都是常数, 只有 ρ 是唯一的自变量, 很容易从方程(7-49)中解出。由此而解得的微胶乳-1 和微胶乳-2 的密度分别为 $(0.90 \pm 0.05) \text{ g/cm}^3$ 和 $(0.80 \pm 0.05) \text{ g/cm}^3$, 比常规聚苯乙烯微胶乳粒子的密度 ($\sim 1.05 \text{ g/cm}^3$) 低, 并且随着粒子内高分子链数目的减少, 粒子的密度降低。这种用静态与动态光散射相结合计算密度的方法也适用于其他球形微粒。

通过以上两个例子可以清楚地看到, 如果仅用静态光散射或动态光散射, 那么所得到的信息将是十分有限的。而将两者有机地结合起来。则可得到许多别的实验方法无法得到的结果。通常, 高分子专业出身的研究者对静态光散射较熟, 而物理学科出身的研究者则更了解动态光散射。因此, 一个从事或者利用光散射的研究人员, 应该根据自身的特点, 学习自己不熟悉的另一半, 从而达到将激光光散射用好、用活。就光散射本身而言, 其理论和仪器在过去的 20 年内已经发展得很完善。因此, 现在需要的是在理解的基础上将其应用到大分子和胶体研究的各个方面。

7.5 参考文献

- 1 Chu B. *Laser Light Scattering*. New York : Academic Press, 1991
- 2 Berne B J, Pecora R. *Dynamic Scattering*. New York : John Wiley & Sons Press, 1976
- 3 Cooper A R (ed.). *Determination of Molecular Weight*. New York : John Wiley & Sons Press, 1989
- 4 Munk P. *Introduction to Macromolecular Science*. New York : John Wiley & Sons Press, 1989
- 5 Sun S F. *Physical Chemistry of Macromolecules*. New York : John Wiley & Sons Press, 1994
- 6 Atkins A W. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 1987
- 7 Bruno C, Paolo D P, Mario B. *Statistic Properties of Scattered Light*. New York : Academic Press, 1975
- 8 Wu C, Xia K Q. *Rev Sci Instrum*, 1993, 65 : 587
- 9 周水琴, 吴奇. *高等学校化学学报*, 1994, 15 : 1567
- 10 Wu C, Zhou S Q. *Macromolecules*, 1995, 28 : 8381
- 11 Stockmayer W H. *Makromol Chem*, 1960, 35: 54
- 12 Phtsyn O B, Kron A Y, Eizner Y Y. *J Polym Sci, Part C*, 1968, 16 : 3509
- 13 Yamakawa H. *Modern Theory of Polymer Solutions*. New York : Harper & Row, 1971
- 14 Grosberg A Y, Kuznetsov D V. *Macromolecules*, 1992, 25 : 1996
- 15 Yamakawa H. *Macromolecules*, 1993, 26 : 5061
- 16 Post C B, Zimm B H. *Biopolymers*, 1979, 18 : 1487; 1982, 21 : 2123
- 17 Park I H, Wang Q W, Chu B. *Macromolecules*, 1987, 20 : 1965
- 18 Chu B, Park I H, Wang Q W, et al. *Macromolecules*, 1987, 20 : 2883
- 19 Chu B, Yu J, Wang Z L. *Prog Colloid Polym Sci*, 1993, 91 : 142
- 20 Tanaka F. *J Chem Phys*, 1985, 85 : 4707
- 21 Tanaka F, Ushiki H. *Macromolecules*, 1988, 21 : 1041
- 22 Grosberg A Y, Kuznetsov D V. *Macromolecules*, 1993, 26 : 4249
- 23 Yu J, Wang Z L, Chu B. *Macromolecules*, 1992, 25 : 1618
- 24 Chu B, Ying Q C, Grosberg A Y. *Macromolecules*, 1995, 28 : 180
- 25 Chan H S, Dill K A. *Phys Today*, 1993, 46 : 24
- 26 Post C B, Zimm B H. *Biopolymers*, 1982, 21 : 2139
- 27 Lerman L S. *Proc Natl Acad Sci. USA*, 1971, 68 : 1886
- 28 Lerman L S, Allen S L. *Cold Spring Harbor Symp Quan Biol*, 1973, 38 : 59
- 29 Yamamoto I, Iwasaki K, Hirotsu S. *J Phys Soc Jpn*, 1989, 58 : 210
- 30 Kubota K, Fujishige S, Ando I. *J Phys Chem*, 1990, 94 : 5154
- 31 Meewes M, Ricka J, Silva M de, Nyffenegger R, Binkert Th. *Macromolecules*, 1991, 24 : 5811
- 32 Zhou S Q, Fan S Y, Au - yeung S T F, et al. *Polymer*, 1995, 36 : 1341
- 33 Wu C, Zhou S Q. *Macromolecules*, 1995, 28 : 5388
- 34 Stockmayer W H, Schmidt M. *Pure Appl Chem*, 1982, 54 : 407; *Macromolecules*, 1984, 17 : 509
- 35 Wu C, Zhou S Q. *Phys Rev Lett*, 1996, 77 : 3053
- 36 Sun T S, Nishio I, Swislow G, et al. *J Chem Phys*, 1980, 73 : 5971
- 37 高均, 吴奇, 金熹高等. *化学通报*, 1996, 8 : 53
- 38 Staffer J O, Bone T. *J Polym Sci: Polym Chem*, 1980, 18 : 2461
- 39 Antonitte M, Basten R, Lohmann S. *Macromol Chem & Phys*, 1995, 196 : 441
- 40 Wu C. *Macromolecules*, 1994, 27 : 298, 1994, 27 : 7099
- 41 Guo J S, El - Aasser M S, Vanderhoff J W. *J Polym Sci : Polym Chem Ed*, 1989, 27 : 691

- 42 Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, NY : Cornell University Press, 1953
- 43 Qian R, Wu L, Shen D, et al. *Macromolecules*, 1993, 26 : 2950
- 44 Wu C, Chan K K, Woo K F. *Macromolecules*, 1995, 28 : 1592



高 均 男，1957年6月出生于安徽。1982年获安徽师范大学化学系学士学位，1987年获北京航空学院应用数理系硕士，现为香港中文大学化学系博士生，安徽师范大学化学系讲师。

通讯地址：香港中文大学化学系