

高分子链构象分布的直接观察^{*}

吴 奇^{①②} 牛爱珍^②

(①中国科学技术大学化学物理系中国科学院选键化学开放实验室, 合肥 230026; ②香港中文大学化学系, 香港)

摘要 在动态光散射(LLS)中, 可以通过测定时间相关函数得到给定样品的线宽分布 $G(\Gamma)$. 对于刚性的胶体粒子, $G(\Gamma)$ 和流体力学尺寸分布直接相关, 而柔性高分子链的 $G(\Gamma)$ 不仅依赖于链长度分布, 而且和高分子链构象的弛豫有关. 即使是单分散的高分子样品, 仍会存在链构象的分布. 如果链构象的弛豫和平移扩散的时间尺度相近, 如很长的高分子链在溶液中, 构象弛豫则可能导致 $G(\Gamma)$ 变宽. 利用聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)链随温度升高可从伸展的有构象分布的柔性线团变成蜷曲的无构象分布的均匀小球这一事实, 通过比较 ~ 25 和 $\sim 32^\circ\text{C}$ 条件下 PNIPAM 长链在溶液中的 $G(\Gamma)$, 直接观察到由构象分布引起的 $G(\Gamma)$ 额外增宽.

关键词 动态激光光散射 线宽及其分布 高分子构象分布

近年来, 由于计算机、检测器和激光的发展与进步, 激光光散射(LLS), 特别是动态激光光散射已经逐步成为高分子和胶体科学中有力的测试手段^[1,2]. 最经典的例子是, 利用高温 LLS 表征了聚四氟乙烯(即塑料王)的分子量分布^[3]. 在动态光散射中, 可以精确测定散射强度的时间自相关函数 $G^{(2)}(t, q)$, 即

$$G^{(2)}(t, q) = \langle I(t, q)I(0, q) \rangle = A[1 + b |g^{(1)}(t, q)|^2], \quad (1)$$

其中, $q = (4\pi n/\lambda_0)\sin(\theta/2)$ 是散射矢量, n , λ_0 和 θ 分别为溶剂的折光指数、激光在真空中的波长以及散射角, A 是测量基线, b 是仪器的相关因子, t 是延迟时间, $g^{(1)}(t, q)$ 是归一后的电场的自相关函数. 对于一个多分散的样品而言, $g^{(1)}(t, q)$ 与线宽分布 $G(\Gamma)$ 的关系为^[4,5]:

$$g^{(1)}(t, q) = \langle E(t, q)E(0, q) \rangle = \int_0^\infty G(\Gamma)e^{-\Gamma t} d\Gamma, \quad (2)$$

Γ 的倒数即为特征弛豫时间 τ . 如果溶液无限稀并且角度外推至零, Γ 与平移扩散系数 D 的关系则为 $\Gamma = Dq^2$. 实际上, 我们设法在尽可能小的角度测试尽量稀的溶液来保证高分子的链长度远远小于 q^{-1} . 依(2)式可从 $g^{(1)}(t, q)$ 的 Laplace 变换求出 $G(\Gamma)$, 此工作中的 Laplace 变换使用了广泛应用的 CONTIN 计算程序^[6]. 另外, 从平移扩散系数 D , 利用 Stokes-Einstein 方程 $R_h = k_B T / (6\pi \eta D)$, 可求出流体力学半径 R_h , 其中 k_B , T 和 η 分别是 Boltzmann 常数、绝对温度和溶剂的粘度.

1998-09-21 收稿, 1999-04-12 收修改稿

*“高分子凝聚态物理”攀登计划和国家杰出青年基金(批准号: 29625410)资助项目

1 实验

采用了备有 ALV-5000 数字时间相关器的 ALV/SP-150 光散射仪, 其光源为 ADLAS DPY425 II 固体激光器, 输出功率、波长和角发散度分别为 400 mW, 532 nm 和 ~ 1 mrad. 通过适当的改进^[7], 该光散射仪的散射角可小至 6° . 本研究所使用的散射角为 10° , 散射角的绝对误差小于 $\pm 0.01^\circ$. 由于所用的溶液极稀 ($\sim 10^{-6}$ g/mL), 所以无需考虑浓度校正. 作为溶剂的去离子水的电阻率是 $18.3 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, 接近纯水的理论值.

2 讨论

在胶体中, 不同流体力学尺寸的刚性粒子有不同的平移扩散系数 D , $G(\Gamma)$ 反映了粒子的流体力学尺寸的分布; 可是对柔性高分子链而言, 在良溶剂中, 不仅不同长度的链可导致 $G(\Gamma)$ 的变宽, 而且, 同一长度, 但不同链构象的不完全弛豫也会导致 $G(\Gamma)$ 的变宽. 尤其是高分子链很长时, 在它扩散一个与散射矢量的倒数 (q^{-1}) 相对应的距离所需的时间内, 其构象可基本不变. 给定一个散射矢量, 通过光散射观察到的浓度涨落将有效地随着弛豫时间的分布而弛豫, 换言之, 链构象的弛豫在 $G(\Gamma)$ 中引进了一个额外的增宽, 并且这个额外的增宽无法在浓度涨落的时间尺度内被平均. 因此, 对于一个多分散高分子体系, $G(\Gamma)$ 可能是一个与平移扩散和链构象涨落有关的两个弛豫过程的卷积. 这种额外的构象分布对 $G(\Gamma)$ 的影响可以通过以下 2 种方法看到: (i) 增加散射矢量 q , 即减小与给定高分子链的平移扩散有关的弛豫时间 τ_D ; (ii) 增加链长度, 即增加与链构象的弛豫有关的特征时间 τ_n . 在第 1 种情况中, q 受最大散射角 (180°) 所限; 而第 2 种情况中, 制备单分散超长的柔性高分子链是十分困难的.

在最近的研究中, 我们知道随着温度的升高, 线性的 PNIPAM 链可从舒展的具有构象弛豫的柔性线团变成高度蜷曲的不含构象弛豫的小球. 这一事实使得我们可以利用 $G(\Gamma)$ 来研究链构象而引至的 $G(\Gamma)$ 的额外增宽. 作为比较, 我们还合成了窄分布的由交联的 PNIPAM 链形成的球型微凝胶, 其流体力学尺寸与所用的线性 PNIPAM 链类似. 由于交联的限制, 所以不管是在溶胀还是收缩状态下, 所测的 PNIPAM 微凝胶的 $G(\Gamma)$ 均没有由链构象的弛豫而导致的额外增宽. PNIPAM 超长线性链 ($M_w = 1.08 \times 10^7$) 和微凝胶粒子的制备细节可见文献 [8, 9].

图 1 显示了在两种不同温度下, PNIPAM 链的表观线宽分布. 线性 PNIPAM 链的表观平均线宽 $\langle \Gamma \rangle$ 和对应的分布宽度 $\mu_2 / \langle \Gamma \rangle^2$ 溶胀状态下分别是 $(17.08 \pm 0.02) \text{ s}^{-1}$ 和 0.030 ± 0.005 , 在塌陷状态分别是 $(40.33 \pm 0.05) \text{ s}^{-1}$ 和 0.010 ± 0.005 . $\langle \Gamma \rangle$ 和 $\mu_2 / \langle \Gamma \rangle^2$ 的值显示了线性 PNIPAM 链在水中有一个明显的收缩. 当温度从 25.02°C 升至 31.82°C 后, 旋转半径和流体力学半径的比值 (R_g/R_h) 从 1.53 变为 0.97, 说明 PNI

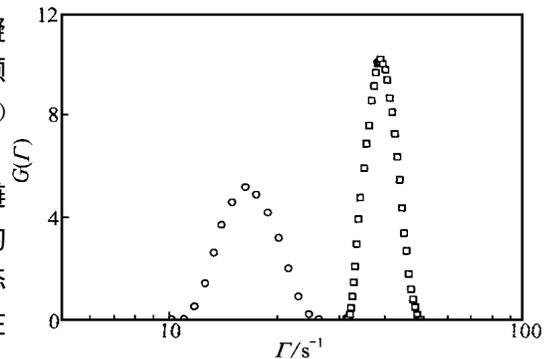


图 1 线性 PNIPAM 链在水中两个不同温度下的表观线宽分布
 ○— $T = 25.02^\circ\text{C}$, $R_g/R_h = 1.53$;
 □— 31.82°C , $R_g/R_h = 0.97$

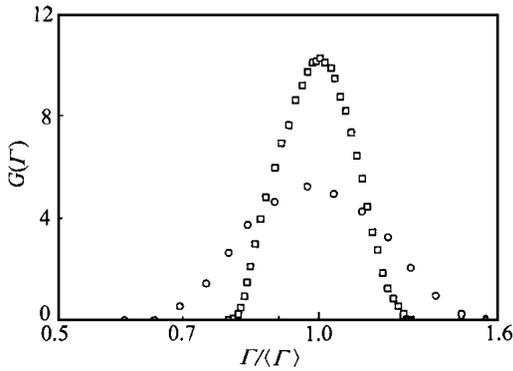


图 2 用平均线宽归一后的线性 PNIPAM 链在溶胀和蜷曲两个状态下的表现线宽分布
○—25.02°C, □—31.82°C

PAM 链从一种舒展的无规线团卷曲成密度接近均匀的球体。值得指出的是, 这种收缩变小还可以从弛豫时间和 $\log[g^{(1)}(t)]$ 对 t 的曲线的曲率变化中直接观察到。用 CONTIN 程序进行分析只是为了更直观地观察 $G(\Gamma)$ 的变宽。Meewe 等人的数据已暗示了这种由构象引起的 $G(\Gamma)$ 的变宽, 但他们并没有清晰地给出其物理意义^[10]。

图 2 通过用 $\langle \Gamma \rangle$ 归一图 1 中的 $G(\Gamma)$, 显示了线宽分布在溶胀和蜷曲两个不同状态下的差别, 在蜷曲状态下 $G(\Gamma)$ 的有限宽度反映了高分子链本身的长度分布。原则上讲, 从两个 $G(\Gamma)$ 的宽度的差别, 可计算出由链构象所导致的额外增宽。图 3

显示了一个利用 PNIPAM 微凝胶所测得的作为比较的平行实验结果。从溶胀状态到塌陷状态, $G(\Gamma)$ 的宽度没有变化, 这正是我们所预计的, 因为微凝胶内部的交联大大地抑制了链构象的分布。微凝胶在溶胀和塌陷两种状态下 R_g/R_h 的值都接近 ~ 0.78 , 说明微凝胶是均匀的球体。

通过图 2 和图 3 的比较, 可知即使散射角小到 10° , 柔性高分子链在溶液中所测得的 $G(\Gamma)$ 仍含有因链构象弛豫而引起的额外增宽, 这一结果可理解如下: 假定只考虑单分散的高分子链的集合, 链的构象是波动的, 如果平均时间足够长, 每条链的不同构象将会被平均。但是, 如果平均时间不够长, 每条链的平均构象会有细微不同, 这导致了在测定线宽分布时所观察到的额外变宽。从 Rouse-Zimm 模型^[11, 12]可知, 与链构象有关的弛豫时间 τ_n 与高分子链的摩尔质量 M 成正比, 即

$$\tau_n = M\eta_0[\eta] / (0.293RT\lambda_n),$$

其中 η_0 , $[\eta]$, R , T 和 λ_n 分别是 Zimm 模型^[13] 中的溶剂粘度、特征粘度、气体常数、绝对温度和特征值。在我们的实验条件下, 最短的弛豫时间 τ_1 和 τ_D 有相同的数量级 ($\sim 10^{-3}$ s)。因此, 当平移扩散弛豫后, 每条链的构象并没有完全弛豫, 或者说达到最终平衡。这就是为什么可以在图 2 中看到由链构象所引起的额外增宽。需要指出的是, 对于给定的散射矢量 q , 在良溶剂中, 柔性链的 τ_D 和 R_h 成正比, 或与 $M^{0.5 \sim 0.6}$ 成正比。所以随着 M 的增大, τ_n 的增加比 τ_D 快得多。对于一个典型的高分子链 ($M_w \sim 10^5$ g/mol), τ_D 比 τ_n 长 10 倍, 以至于由构象引致的额外增宽可忽略不计。然而, 如果 θ 增大, q^{-1} 将会减小, 与扩散相关的弛豫会更快, 即 $\tau_D < \tau_n$, 所以就可以看到由构象引致的额外增宽^[7, 14]。实际上, 对一个分布较宽的样品, 只要 $qR_g \ll 1$, 这个小小的额外增宽对测定线宽只有微小影响, 可不予考虑。但对于窄分布的样品,

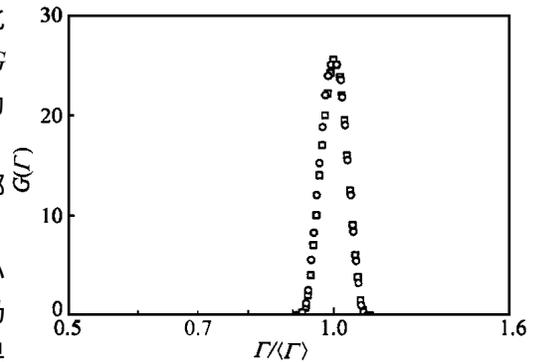


图 3 用平均线宽归一后的 PNIPAM 球形微凝胶在溶胀 (以 □ 表示, 15.22°C) 和收缩 (以 ○ 表示, 38.99°C) 两个状态下的表现线宽分布

就必须考虑链构象所引致的额外变宽的影响。原则上, 在其他的实验方法中, 只要测量时间与链构象的弛豫时间 τ_n 相当, 就不得不考虑链构象分布对所测量的参数的影响, 这一点往往被高分子工作者所忽略。

参 考 文 献

- 1 Gouesbet G. Optical Particle Sizing. New York: Plenum Press. 1988. 351~642
- 2 Chu B, Ying Q, Wu C, et al. Characterization of poly(1, 4-phenylene terephthalamide) in concentrated sulphuric acid. 2: Determination of molecular weight distributions. *Polymer*. 1985, 26: 1 408~1 418
- 3 Wu C. Determination of molar mass distribution of poly(tetrafluoro-ethylene). *Makromol Chem Makromol Symp*. 1992, 61: 377~380
- 4 Chu B. Laser Light Scattering. 2nd ed. New York: Academic Press. 1991. 91~105
- 5 Pecora R. Dynamic Light Scattering. New York: Plenum Press. 1976. 10~38
- 6 Provencer S W. A Fourier method for the analysis of exponential decay curves. *Biophys J*. 1976, 16: 27~41
- 7 Wu C, Chan K K, Xia K Q. Experimental study of the spectral distribution of the light scattered from flexible macromolecules in very dilute solution. *Macromolecules*. 1995, 28: 1 032~1 037
- 8 Wu C, Zhou S Q. Thermodynamically stable globule state of a single poly(N-isopropylacrylamide) chain in water. *Macromolecules*. 1995, 28: 5 388~5 390
- 9 Wu C, Zhou S Q. Laser light scattering study of the phase transition of poly(N-isopropylacrylamide) in water. 1. Single chain. *Macromolecules*. 1995, 28: 8 381~8 387
- 10 Meewes M, Ricka J. Coil-globule transition of poly(N-isopropylacrylamide). A study of surfactant effects by light scattering. *Macromolecules*. 1991, 24: 5 811~5 816
- 11 Rouse P E. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *J Chem Phys*. 1953, 21: 1 272~1 273
- 12 Zimm B H. Dynamics of polymer molecules in dilute solution; viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss. *J Chem Phys*. 1956, 24: 269~278
- 13 Zimm B H, Roe G M, Epstein L F. Solution of a characteristic value problem from the theory of chain molecules. *J Chem Phys*. 1956, 24: 279~292
- 14 Wu C, Zhou S Q. Internal motions of both poly(N-isopropylacrylamide) linear chains and spherical microgel particles in water. *Macromolecules*. 1996, 29: 1 574~1 578