

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

кафедра высокомолекулярных соединений

Е.А. Литманович

ЛЕКЦИИ ПО СПЕЦКУРСУ «РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ»

**Методическое пособие для студентов и аспирантов химического факультета МГУ,
обучающихся по специальности «Высокомолекулярные соединения»**

Москва 2020 г.

УДК 539.2+544.777

Литманович Е.А. Лекции по спецкурсу «Растворы полимеров». Методическое пособие для студентов и аспирантов химического факультета МГУ, обучающихся по специальности «Высокомолекулярные соединения». Москва, 2020, 95 с.

Утверждено методической комиссией химического факультета МГУ.

Учебное пособие предназначено для углубленного изучения дисциплины «Растворы полимеров» (по специальности 040501 "Фундаментальная и прикладная химия" и направлению подготовки в аспирантуре 040601 "Химические науки", направленность "Высокомолекулярные соединения"). Основное внимание уделяется скейлинговому подходу к описанию макромолекул в растворах. Термодинамические свойства растворов полимеров анализируются с использованием теории Флори-Хаггинса, а также методом скейлинговых оценок. Детально изучаются диаграммы состояния растворов полимеров. Рассматриваются свойства макромолекул в хороших растворителях в разбавленном, полуразбавленном и концентрированном режимах. Динамические свойства полуразбавленных растворов описываются моделью рептаций. Изучается переход «клубок-глобула» в растворах гибко- и жесткоцепных полимеров. Рассматриваются теоретические основы и практическое применение методов светорассеяния, капиллярной и ротационной вискозиметрии, фракционирования гомо- и сополимеров.

© Химический факультет МГУ, 2020.

Лекция №1

Общие представления о растворах полимеров

Важность изучения свойств растворов полимеров обусловлена тем, что растворение – практически единственный способ получения изолированных макромолекул. Традиционные методы, такие как испарение, не применимы к полимерам, поскольку энергия, необходимая для перевода макромолекулы в газовую фазу, превышает энергию ковалентной связи в основной цепи. Только в растворе возможно определение таких важнейших характеристик, как молекулярная масса, функции молекулярно-массового распределения, размеры, гибкость и конформация полимерных цепей. Кроме того, многие процессы производства изделий из полимерных материалов включают стадии переработки растворов, и для разработки технологии необходимо понимание всех факторов, влияющих на динамические свойства растворов полимеров.

Особенности растворов полимеров

Свойства растворов макромолекул отличаются от свойств растворов низкомолекулярных соединений. Эти отличия настолько существенны, что растворы полимеров долгое время считали коллоидными, и только работы Штаудингера¹ и Каргина² в середине XX века доказали, что растворы полимеров являются истинными растворами (молекулярно дисперсными, гомогенными (однофазными), самопроизвольно образующимися, равновесными и термодинамически стабильными).

Основные особенности растворов полимеров:

1. Растворение проходит через стадию набухания.
2. Аномально высокая вязкость при малых весовых концентрациях.
3. Аномально низкое осмотическое давление.
4. Оседание при ультрацентрифугировании.
5. Сильное рассеяние света.

Причины всех этих особенностей заключаются в цепочечном строении макромолекул и в их больших молекулярных массах. В рамках данного спецкурса мы подробно разберем как

¹ Герман Штаудингер – немецкий химик, один из основоположников науки о полимерах, доказавший цепочечное строение макромолекул. Лауреат Нобелевской премии (1953 г.)

² Валентин Алексеевич Каргин – физико-химик, академик АН СССР, основатель советской полимерной школы.

термодинамические, так и динамические свойства полимерных растворов. При этом мы часто будем пользоваться методом скейлинговых оценок, впервые примененным для описания макромолекул П.-Ж. Де Женом³ и Ж. Де Клуазо. Суть метода заключается в следующем: сначала нужно найти характерный размер, определяющий какое-либо физическое свойство системы. Затем определить функцию, связывающую характерный размер с этим свойством в той области, где функция очевидна по каким-либо причинам. После этого остается найти асимптотики функции, и в результате мы получим закон, связывающий искомое свойство с характерным размером на всем масштабе системы (scaling – масштабирование). Преимущество метода скейлинговых оценок состоит в том, что он позволяет, жертвуя численными коэффициентами, без громоздких вычислений, на основании простых физических соображений получить общий закон.

Оценка размера полимерной цепи и концентрации звеньев в клубке

Возьмем в качестве примера гауссову цепь с числом звеньев $N=10^4$. Длина звена для виниловых полимеров $l=0.25$ нм. Оценим линейный размер такой макромолекулы и объемную долю звеньев в клубке.

а) Размер цепи. Для любых модельных цепей в вакууме выполняется следующее соотношение: $(\overline{h^2})^{1/2} \propto l\sqrt{N}$. В нашем случае

$$(\overline{h^2})^{1/2} \propto l\sqrt{N} \approx 25 \text{ нм}$$

Мы убедились, что по порядку величины размер полимерного клубка близок к размерам коллоидных частиц, это объясняет высокую интенсивность рассеяния света растворами полимеров. Применению метода светорассеяния для исследования макромолекул будет посвящена отдельная лекция.

б) Концентрация звеньев в клубке. Оценим объемную долю звеньев в клубке $\Phi_{кл}$:

$\Phi_{кл} = \frac{V_{цепи}}{V_{кл}}$, где $V_{цепи}$ – объем полимерной цепи, $V_{кл}$ – объем клубка. Понятно, что объем

цепи равен объему звена (l), умноженному на количество звеньев в цепи (степень полимеризации N). Объем звена, как и объем цепи, с точностью до численного коэффициента равен кубу линейного размера:

³ Пьер-Жиль де Жен – французский физик, теоретик, лауреат Нобелевской премии (1991 г.)

$$V_{цепи} \propto l^3 N; V_{кл} \propto (\overline{h^2})^{3/2} \propto l^3 N^{3/2}$$

$$\Phi_{кл} \propto \frac{l^3 N}{l^3 N^{3/2}} \propto N^{-1/2} \quad (1.1)$$

Подставив $N=10^4$, получим $\Phi_{кл} \approx 0.01$

Это важный результат, который следует запомнить: объемная доля звеньев в клубке очень мала (порядка 1%), остальной объем клубка занят молекулами растворителя.

Макромолекула как фрактал

Мы сейчас обсуждали свойства модельных полимерных цепей. Вы помните, как выводилось выражение для размера цепи? Вектор $\vec{h}$, связывающий начало первого и конец последнего звена макромолекулы, представляли в виде суммы векторов, соответствующих всем звеньям, а затем переходили к скалярной величине расстояния между концами цепи $(\overline{h^2})^{1/2}$. Обратите внимание на то, что точно такой же алгоритм можно применить к вектору, связывающему не первое и последнее, а любые произвольные i -е и j -е звенья. Поскольку при этом поставленная задача по сути не изменилась и осталась задачей о случайных блужданиях, для отрезка цепи мы получим:

$$(\overline{h_{ij}^2})^{1/2} \propto l \sqrt{n_{ij}}$$

где n_{ij} – число звеньев в отрезке. Это означает, что полимерная цепь имеет свойство самоподобия, то есть, является фракталом. Фрактальная природа макромолекул очень важна, поскольку позволяет применять математический аппарат, описывающий поведение цепи как целого, на масштабах меньше длины цепи. Мы с Вами будем этим активно пользоваться при применении метода скейлинговых оценок.

Давайте определим фрактальную размерность модельной цепи. Фрактальная размерность D – это показатель степени в уравнении, связывающем массу объекта с его линейным размером:

$$m \propto R^D$$

Поскольку масса цепи пропорциональна числу звеньев n , а линейный размер – это расстояние между концами макромолекулы, получаем для любой модельной цепи (и для полимера в θ -растворителе) $D=2$. Запомните этот результат, в процессе изучения спецкурса

Вы сможете сравнить его с фрактальной размерностью цепи в хорошем и плохом растворителе. Очевидно, что полученная нами величина D характерна только для линейных цепей. Макромолекулы иной топологической структуры (разветвленные, звездообразные, дендримеры и др.) будут иметь иные фрактальные размерности.

Концентрационные режимы растворов полимеров

Существует три концентрационных режима раствора полимера: **разбавленный**, **полуразбавленный** и **концентрированный**. Рассмотрим раствор полимера с очень маленькой весовой концентрацией. Посмотрите на рис. 1.1: если мы разделим весь объем раствора на ячейки с размером порядка объема клубка, то в одних ячейках локальная концентрация полимера ($\Phi_{лок}$) окажется нулевой, а в других - ненулевой, равной $\Phi_{кл}$. Такие растворы называются **разбавленными**. Разбавленный раствор неоднороден по концентрации, макромолекулы в нем изолированы и могут перемещаться независимо друг от друга в процессах теплового движения и течения. Характерным масштабом такой системы является размер полимерного клубка. Это может быть среднеквадратичное расстояние между концами цепи $(\overline{h^2})^{1/2}$, радиус инерции $(R_g^2)^{1/2}$ или гидродинамический радиус R_h (подробнее о величинах R_g и R_h мы будем говорить в лекции по светорассеянию). Все эти величины равны с точностью до численного коэффициента и характеризуют линейный размер клубка.

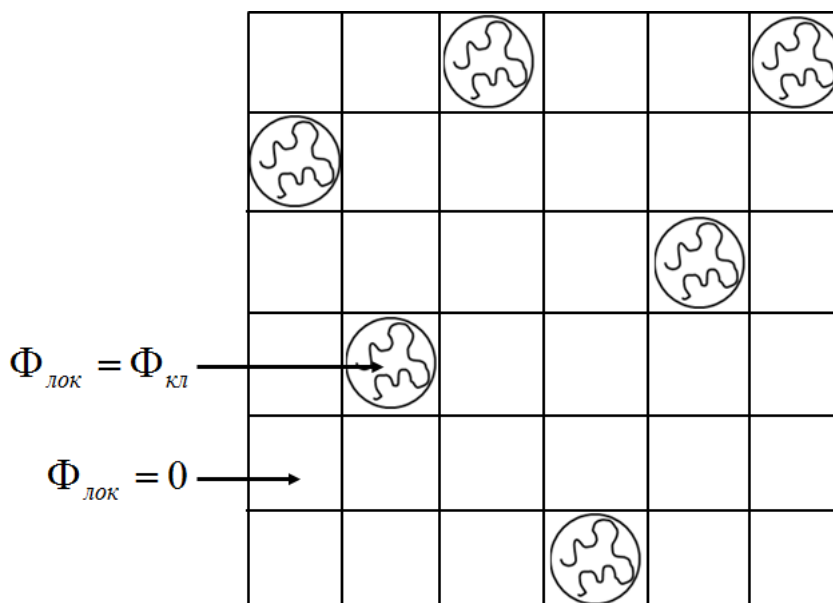


Рис. 1.1. Схематическое изображение разбавленного раствора полимера.

Если увеличивать концентрацию раствора, среднее расстояние между клубками будет уменьшаться, но раствор продолжает оставаться неоднородным по концентрации звеньев

до тех пор, пока полимерные клубки не заполнят весь объем раствора (Рис. 1.2). Это произойдет, когда средняя концентрация раствора станет равна концентрации звеньев внутри клубка. Такая концентрация называется **концентрацией кроссовера**, потому что она является концентрацией перехода из разбавленного в полуразбавленный режим раствора (cross-over – переход). Концентрация кроссовера обозначается C^* и служит верхней концентрационной границей режима разбавленных растворов.

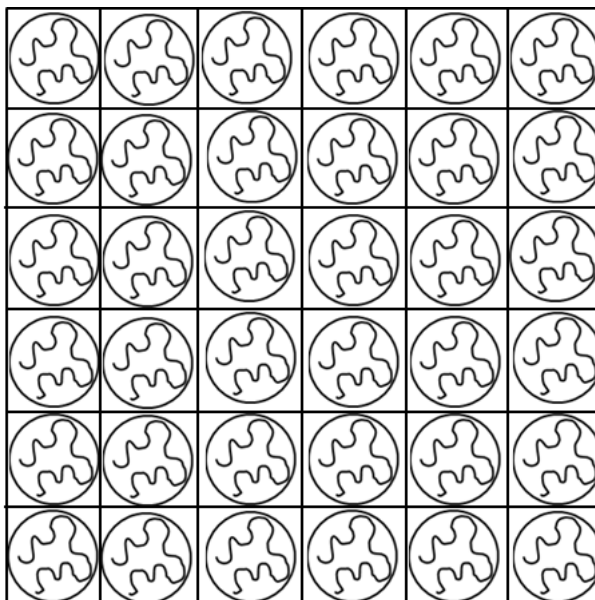


Рис. 1.2. Схематическое изображение раствора полимера в области кроссовера.

Что произойдет, если продолжить увеличивать концентрацию раствора? «Свободных мест» нет, весь объем раствора заполнен полимерными клубками. Поэтому соседние клубки проникают друг в друга (вспомните, что внутри клубка основной объем занимают молекулы растворителя, так что проникнуть в него нетрудно). При этом макромолекулы переплетаются и образуют сетку зацеплений. Такой раствор называется **полуразбавленным** (Рис. 1.3). Сетка зацеплений отличается от сетки, образуемой ковалентными связями между макромолекулами при сшивании полимеров. Узлы сетки зацеплений лабильны, они могут распутываться и образовываться на новом месте как при течении раствора, так и в процессе теплового движения, поэтому такая сетка называется флуктуационной.

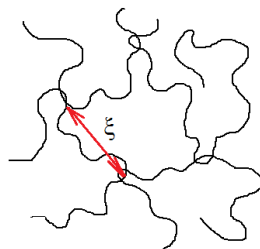


Рис. 1.3. Схематическое изображение полуразбавленного раствора полимера.

Понятие «полуразбавленный раствор» не существует для растворов низкомолекулярных веществ, а вот для растворов полимеров оно чрезвычайно важно. Давайте подумаем, при какой концентрации раствор становится полуразбавленным? Поскольку условием кроссовера является равенство концентрации раствора и концентрации звеньев в клубке, очевидно, что (для гауссовых цепей при $N=10^4$):

$$C^* = \Phi_{kl} \approx 0.01$$

Это значит, что несмотря на то, что весь объем полуразбавленного раствора заполнен полимерными клубками, весовая концентрация растворенного вещества в нем очень мала, порядка нескольких процентов.

Поскольку в полуразбавленном растворе полимерные цепи запутаны, в этом концентрационном режиме возникает новый характерный размер – расстояние между зацеплениями ζ (см. Рис 1.3), которое называется **корреляционной длиной**. В следующих лекциях Вы узнаете, что в полуразбавленном режиме поведение макромолекул на масштабе всей цепи и на масштабе ζ подчиняется разным законам.

При дальнейшем увеличении концентрации расстояние между узлами сетки уменьшается, то есть, на цепь приходится все больше зацеплений с соседними цепочками. Когда расстояние между зацеплениями становится равным размеру сегмента, раствор переходит в **концентрированный** режим. Концентрация перехода обозначается C^{**} . Свойства концентрированных растворов полимеров мы в этом курсе подробно рассматривать не будем, потому что они больше похожи на свойства твердых полимерных тел, пластифицированных растворителем, чем на свойства растворов.

Лекция №2

Разбавленный раствор полимера в хорошем растворителе

Прежде чем приступить к описанию свойств изолированной полимерной цепи в хорошем растворителе, необходимо ввести понятие «качество растворителя». Это очень важный термодинамический параметр, характеризующий состояние системы полимер – низкомолекулярная жидкость, и рассматривать термодинамику разбавленных растворов полимеров мы будем на примере осмотического давления.

Термодинамика разбавленных растворов полимеров. Осмотическое давление

Осмоз – это самопроизвольный перенос вещества через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и чистый растворитель (мембрана пропускает только молекулы растворителя и не пропускает молекулы растворенного вещества, т.е. представляет собой очень мелкое “сито”). Причина осмоса – превышение химического потенциала растворителя в чистом растворителе по сравнению с его значением в растворе. Именно поэтому малые молекулы растворителя будут стремиться в раствор – их концентрация там меньше, чем в чистой жидкости. За счет этого процесса раствор начнет разбавляться, а его уровень – расти до тех пор, пока давление столба раствора (равное осмотическому давлению) не уравнивает тягу малых молекул к эмиграции. Смысл понятия “осмотическое давление” ясен из рис. 2.1.

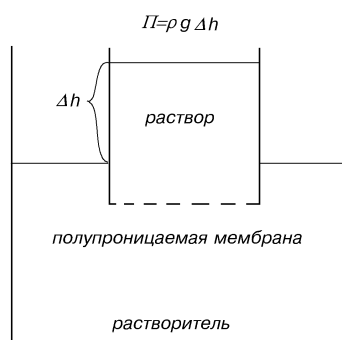


Рис. 2.1. Схема осмоса и проявления осмотического давления

Если раствор полимера идеальный, то его осмотическое давление

$$\Pi = \frac{cRT}{M_n} \quad (2.1)$$

где c выражена в г/л, а $R=0,082$ л·атм / (моль·К).

Это - уравнение состояния идеального раствора, как две его капли похожее на уравнение состояния идеального газа. Аналогии "идеальный раствор - идеальный газ" и "осмотическое давление раствора Π - давление газа p " очень точны. Обдумав их, Вы поймете, почему в знаменателе справа стоит именно *среднечисленная* молекулярная масса полимера.

Для перехода от идеального раствора к реальным необходимо ввести в уравнение состояния поправки на межмолекулярные взаимодействия. В случае реальных газов Вы делали это с помощью двух параметров уравнения Ван-дер-Ваальса, в случае растворов воспользуемся *вириальными коэффициентами*. Каждую функцию (в нашем случае зависимость Π / RT от c) вблизи любой ее точки (вблизи $c=0$, так как мы рассматриваем очень разбавленные растворы) можно представить в виде многочлена

$$\frac{\Pi}{RT} = A_0 + A_1 \cdot c + A_2 \cdot c^2 + \dots \quad (2.2)$$

Из уравнения состояния идеального раствора (уравнение (2.1)) следует, что $A_0=0$, $A_1=1/M_n$. Члены, содержащие c в степенях 3 и выше в многочлене (2.2), мы пока отбросим (они очень малы, так как мало c). Получается, что поправка на межмолекулярные взаимодействия в реальном разбавленном растворе учитывается с помощью одного параметра - *второго вириального коэффициента* A_2 . Теперь запишем уравнение состояния реального раствора в удобной для использования форме:

$$\frac{\Pi}{cRT} = \frac{1}{M_n} + A_2 \cdot c \quad (2.3)$$

Ясно, что если мы измерим осмотическое давление растворов с разными концентрациями (метод *осмометрии* не так прост, как показано на рис. 2.1) и построим график в координатах Π / cRT (ордината) - c (абсцисса), то из отрезка, отсекаемого на оси ординат, и тангенса угла наклона прямой можно определить $\overline{M}_n$ и A_2 соответственно. Измерение осмотического давления растворов является одним из немногих абсолютных и прямых методов определения среднечисленной молекулярной массы полимеров (*осмометрия*).

Поскольку наклон прямой определяется вторым вириальным коэффициентом, возможны три варианта. Если $A_2 > 0$, наклон положительный и $\Pi > \Pi_{ид}$. Это значит, что растворитель стремится попасть через мембрану в раствор «с большим удовольствием», чем в идеальный, то есть, ему там «хорошо». Такие растворители называют хорошими. Если $A_2 < 0$, наклон

отрицательный и $\Pi < \Pi_{\text{ид}}$, такие растворители называют плохими. Наконец, если $A_2=0$, то прямая будет горизонтальной и $\Pi = \Pi_{\text{ид}}$. В этом случае поведение раствора подчиняется законам идеальных растворов (например, законам Рауля и Вант-Гоффа), а растворитель называется θ -растворителем.

Изолированная полимерная цепь в хорошем растворителе

До сих пор мы сосредоточивались на свойствах раствора, а сейчас рассмотрим влияние качества растворителя на состояние полимерной цепи. Второй вириальный коэффициент учитывает отклонения от идеальности за счет парных контактов. В θ -растворителе свободная энергия контактов «звено-звено» и «звено-растворитель» одинакова, поэтому макромолекула «не чувствует» растворитель: размер и конформация цепи такие же, как и у модельной свободно-сочлененной цепи в вакууме. Такой размер называется невозмущенным, а конформация для гибкоцепных полимеров представляет собой гауссов клубок. В плохом растворителе контакты «звено-звено» выгоднее, чем контакты «звено-растворитель», поэтому цепочка, стремясь увеличить число контактов между звеньями, сворачивается и принимает компактную конформацию. В хорошем растворителе, наоборот, полимерный клубок разворачивается и набухает.

Здесь и далее под хорошим мы будем подразумевать **атермический** растворитель (в котором тепловой эффект смешения равен нулю). Причина будет понятна из следующей лекции.

Размер цепи как функция степени полимеризации

Поскольку в θ -растворителе полимерная цепь представляет собой гауссов клубок, для ее размера справедливо соотношение:

$$R_{\theta} \propto l \cdot N^{1/2} \quad (2.4)$$

Задача этой лекции – оценка размера цепи в разбавленном растворе в атермическом растворителе как функции N . Линейный размер клубка в хорошем растворителе называется **размером по Флори**⁴ и обозначается R_F . Для решения задачи воспользуемся следующим приемом: в качестве параметра используем размерность пространства (d). Этот прием не

⁴ Флори Пол Джон – американский физико-химик, один из создателей теории поликонденсации. За труды в области теоретической и экспериментальной физической химии макромолекул удостоен Нобелевской премии в 1974 г.

такой искусственный, как может показаться на первый взгляд. Действительно, рассмотрим частные случаи:

$d=3$ – трехмерное пространство (раствор полимера в пробирке);

$d=2$ – двумерное пространство (раствор полимера в плоской щели, например, между двумя плотно сжатыми и сдвинутыми предметными стеклами);

$d=1$ – одномерное пространство (раствор полимера, пропитывающий пористый материал).

Зависимость будем искать в форме:

$$R_F \propto N^{\nu_d} \quad (2.5)$$

При набухании клубка в хорошем растворителе происходит одновременно два процесса: с одной стороны, уменьшается число контактов «звено-звено», что приводит к выигрышу свободной энергии ($G_{\text{отталкик}}$). Свободная энергия отталкивания звеньев пропорциональна вероятности контакта в единице объема (или квадрату средней концентрации звеньев), умноженной на объем клубка. Концентрацию звеньев в клубке можно оценить как $\langle c \rangle \propto \frac{N}{R_F^d}$

, поэтому:

$$G_{\text{отталкик}} \propto \langle c \rangle^2 \cdot R_F^d \propto \frac{N^2}{R_F^d} \quad (2.6)$$

С другой стороны, конформация гауссова клубка соответствует максимальной энтропии цепи, поэтому при набухании клубка энтропия уменьшается, и возникает упругая сила, стремящаяся сократить объем клубка. Упругая сила пропорциональна квадрату смещения от положения равновесия. Уменьшение энтропии сопровождается проигрышем свободной энергии ($G_{\text{упруг}}$):

$$G_{\text{упруг}} \propto \left(\frac{R_F}{R_\theta} \right)^2 \propto \frac{R_F^2}{N l^2} \quad (2.7)$$

В состоянии равновесия свободная энергия отталкивания равна свободной энергии упругости, поэтому, приравняв выражения (2.6) и (2.7), получим:

$$R_F \propto N^{\frac{3}{d+2}} \quad (2.8)$$

Сравним полученный нами результат (2.8) с постановкой задачи (см. выражение (2.5)):

- В одномерном пространстве $\nu_1=1$.
- В двумерном пространстве $\nu_2=3/4$.
- В трехмерном пространстве $\nu_3=3/5$.

Правильность результата для одномерного пространства очевидна (размер вытянутой цепи пропорционален числу звеньев). Законы для двумерного и трехмерного пространства были проверены численным моделированием. Кроме того, для трехмерного случая результат подтвержден экспериментально. Таким образом, соотношение (2.8) верно, хотя при его выводе были использованы два неправильных положения (подумайте, какие?). Неточности, допущенные при расчете свободной энергии отталкивания и упругости, наложились друг на друга и взаимно уничтожились, в результате мы получили закон, правильно описывающий зависимость размера цепи от степени полимеризации в пространстве любой размерности.

Обратите внимание на то, что закон, связывающий размер клубка с массой макромолекулы, отличается от закона, описывающего модельные цепи и макромолекулы в θ -растворителе (см. Лекцию №1). А значит, фрактальная размерность цепи в хорошем растворителе тоже отличается. Попробуйте определить самостоятельно, чему она равна.

Применим полученные результаты для описания полимерной цепи, испытывающей пространственные ограничения.

Пример 1: цепь в плоской щели

Рассмотрим цепь в разбавленном растворе полимера в хорошем растворителе, находящемся в плоской щели шириной D (Рис. 2.2).

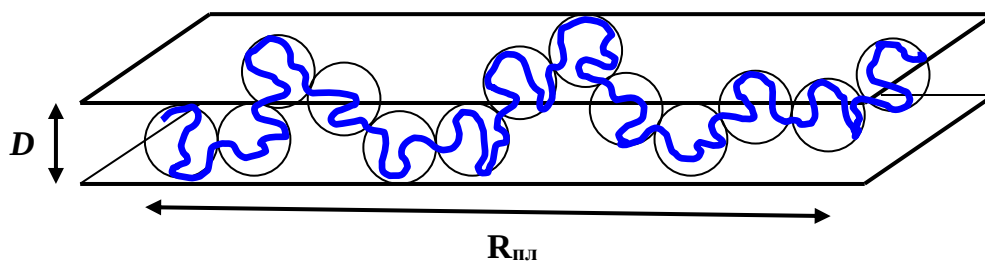


Рис. 2.2. Цепь в плоской щели шириной D (модель блов).

Для такой цепи можно выделить два характерных масштаба, на которых она ведет себя по-разному. На масштабе меньше D цепь «не чувствует» ограничений, и такие участки цепи подчиняются законам для трехмерного пространства ($d=3$). В то же время на масштабе всей

цепи действуют законы пространства размерности $d=2$. Наша задача – найти размер цепи на плоскости ($R_{пл}$). Для этого разобьем цепь на отрезки размера, равного ширине щели D . Теперь макромолекулу можно представить состоящей из «бусинок» диаметра D . Такие «бусинки» называются **блобами** (blob – маленький шарик). Число звеньев в блобе обозначим g ($1 \leq g \leq N$), тогда число блобов в цепи N/g . Внутри блоба $d=3$, следовательно, для размера блоба нужно использовать соотношение $D \propto l \cdot g^{3/5}$; отсюда $g = \left(\frac{D}{l}\right)^{5/3}$. Для цепи блобов $d=2$, поэтому

$$R_{пл} \propto D \cdot \left(\frac{N}{g}\right)^{3/4} \propto \frac{N^{3/4} \cdot l^{5/4}}{D^{1/4}}. \text{ Окончательный результат:}$$

$$R_{пл} \propto l \cdot N^{3/4} \cdot \left(\frac{l}{D}\right)^{1/4} \quad (2.9)$$

Выражение (2.9) показывает, что цепь в плоской щели подчиняется законам двумерного пространства ($R_{пл} \propto N^{3/4}$), однако она не полностью «расплющена».

Пример 2: цепь в трубке

Теперь рассмотрим полимерную цепь в хорошем растворителе, находящуюся в узкой трубке диаметра D (Рис. 2.3).

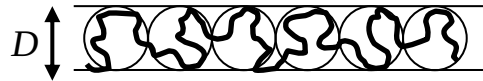


Рис. 2.3. Цепь в трубке диаметра D (модель блобов).

Наша задача – найти размер цепи вдоль трубки $R_{||}$. Применяя рассуждения, аналогичные Примеру 1, мы увидим, что на масштабе меньше D цепь не чувствует ограничений и живет по законам пространства размерности $d=3$, а на масштабе всей цепи пространство одномерное ($d=1$). Разбиваем цепь на блобы размера D , число звеньев в блобе g , число блобов в цепи N/g . Для блоба размер связан с числом звеньев, как и в первом примере:

$$D \propto l \cdot g^{3/5}; \text{ отсюда } g = \left(\frac{D}{l}\right)^{5/3}. \text{ Для цепи блобов } d=1, \text{ поэтому}$$

$$R_{||} \propto D \cdot \left(\frac{N}{g}\right) \propto l \cdot g^{3/5} \cdot \frac{N}{g}. \text{ Окончательный результат:}$$

$$R_{\parallel} \propto l \cdot N \cdot \left(\frac{l}{D}\right)^{2/3} \quad (2.10)$$

Таким образом, цепь в трубке описывается законом для одномерного пространства, но при этом она не полностью вытянута. Состояние макромолекулы зависит от соотношения размера клубка и диаметра трубки. Полностью вытянутую конформацию цепь принимает при $D = l$. При $D > R_F$ цепь не чувствует ограничений и на любом масштабе существует в трехмерном пространстве. Когда же $l < D < R_F$, корректно описать размер макромолекулы можно только с помощью модели цепи в трубке (2.10).

Пример 3: скейлинговая оценка размера цепи в трубке

Переход от цепи без ограничений к цепи в трубке происходит не скачком, а плавно (вспомните, что полимерный клубок – это сильно флуктуирующий объект, и что все синтетические полимеры полидисперсны), поэтому для полного описания необходимо применить скейлинговый подход. Зафиксируем диаметр трубки D , а степень полимеризации N будем изменять. При этом короткие цепочки не будут чувствовать ограничений, а длинные – будут. Обозначим $\frac{R_F}{D} = x$ и будем искать решение в виде:

$$R_{\parallel} \propto R_F \cdot f(x) \propto l \cdot N^{3/5} \cdot f(x)$$

Свойства $f(x)$:

$$(1) \text{ При } x \rightarrow 0 \quad f(x) \rightarrow 1$$

$$(2) \text{ При } x \rightarrow \infty \quad f(x) = x^m, \text{ причем } m \text{ такое, что } R_{\parallel} \propto N^1$$

$$\text{Отсюда } R_{\parallel} \propto l \cdot N^{3/5} (1 + x^m).$$

Из условия (2) $m=2/3$. После подстановки и небольшого преобразования, получаем:

$$R_{\parallel} \propto l \cdot N^{3/5} \cdot \left(1 + \left(\frac{l}{D}\right)^{2/3} \cdot N^{2/5}\right) \quad (2.11)$$

Для малых N второе слагаемое в скобках в выражении (2.11) много меньше единицы, в результате $R_{\parallel} \propto N^{3/5}$. Для больших N , наоборот, можно пренебречь единицей, и $R_{\parallel} \propto N$.

Для промежуточных значений N необходимо учитывать оба слагаемых. Таким образом,

метод скейлинговых оценок позволяет описать состояние цепи в трубке функцией, которая на асимптотиках плавно переходит в законы для пространства размерности 1 и 3.

Обратите внимание на то, что при описании полимерной цепи с помощью модели блоков мы с Вами применяли к участку цепи те законы, которые были получены для макромолекулы как целого. Эту возможность дает самоподобие цепи, т.е. ее фрактальная природа, о чем мы говорили в Лекции №1.

Распределение звеньев в клубке

Набухание полимерного клубка в хорошем растворителе приводит не только к увеличению его размера, но и к изменению распределения звеньев в объеме клубка. В θ – растворителе клубок имеет невозмущенные размеры, и распределение звеньев описывается функцией Гаусса: плотность вероятности сначала возрастает пропорционально x^2 , затем уменьшается как e^{-x^2} ($x = \frac{R}{R_0}$). В атермическом растворителе плотность вероятности сначала возрастает пропорционально $x^{\frac{5}{18}}$, затем уменьшается как $e^{-x^{5/2}}$ (рис. 2.4).

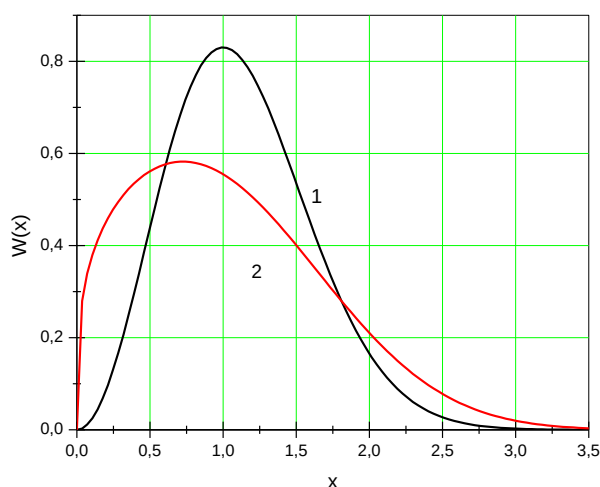


Рис. 2.4. Распределение звеньев в объеме клубка. 1 – θ -растворитель, 2 – атермический растворитель.

Лекция №3

Полуразбавленные растворы полимеров: решеточная модель Флори-Хаггинса

Одна из замечательных идей Флори (совместная с М. Хаггинсом⁵) - рассмотрение раствора полимера как регулярной решетки, каждый узел которой может быть занят либо звеном полимера, либо молекулой растворителя. Вы скажете, что это - очень грубое приближение, ведь в жидкости нет дальнего порядка? Не торопитесь. Подход Флори вполне в духе термодинамики: рассматривается идеализированная система, выводятся общие уравнения, а потом оказывается, что идеализация куда-то пропадает, и реальные системы ведут себя в полном соответствии с выведенными уравнениями.

Итак, пусть Φ - доля узлов решетки, занятых звеньями макромолекул, а $(1-\Phi)$ - доля узлов, занятых молекулами растворителя. Понятно, что Φ - *безразмерная* величина, она может меняться от 0 до 1 и называется *объемной долей полимера в растворе*. Это - основной способ выражения концентрации раствора полимера.

Вопрос: если мы смешаем Φ объемов полимера и $(1-\Phi)$ объемов растворителя, то образуется ли самопроизвольно гомогенная система - раствор?

Ответ: это должно зависеть от знака изменения энергии Гиббса при смешении $\Delta G_{\text{см}}$ (второй закон термодинамики). Значит, надо величину $\Delta G_{\text{см}}$ рассчитать, что и сделали Флори и Хаггинс, получив в итоге замечательную формулу:

$$g = \frac{\Phi}{N} \ln \Phi + (1-\Phi) \ln (1-\Phi) + \chi \Phi (1-\Phi) \quad (3.1)$$

Рассмотрим ее поподробнее.

Слева стоит изменение энергии Гиббса при смешении в единицах энергии теплового движения kT (k – постоянная Больцмана), в расчете на один узел решетки:

$$g = (\Delta G_{\text{см}}/kT)|_{\text{уз}}$$

Справа в уравнении (3.1) - три члена. Первые два характеризуют идеальное изменение энтропии при смешении полимера и растворителя. Обратите внимание: если положить

⁵ Морис Лойал Хаггинс – американский ученый, независимо от П. Флори разработавший модель для расчета свободной энергии смешения полимера и растворителя (1941 г).

степень полимеризации $N=1$, то мы получим точно такое же изменение энтропии, как при смешении двух идеальных газов.

Третий член в правой части уравнения характеризует отклонение от идеальности при смешении. В исходном состоянии системы (чистый полимер и чистый растворитель) существуют только контакты звено-звено и растворитель-растворитель. При смешении *часть* этих контактов заменяется на контакты звено-растворитель. Эта часть (в расчете на один узел) равна $\Phi(1-\Phi)$. Величина χ есть изменение свободной энергии при образовании одного контакта звено-растворитель; она *безразмерна* и называется *параметром взаимодействия* (параметром Хаггинса).

Самое интересное, что практически не существует систем полимер-растворитель, для которых $\chi < 0$. Это означает, что растворение полимера выгодно энтропийно (первые два члена уравнения отрицательны), но невыгодно с точки зрения межмолекулярных взаимодействий (третий член уравнения, как правило, положителен). Теперь понятно, почему в предыдущей лекции свойства раствора полимера в хорошем растворителе мы рассматривали на примере атермического растворителя?

И последнее (пока) об уравнении (3.1). Решетки бывают разные (кубические, гексагональные и т.д.). Где в уравнении параметры решетки? Куда-то пропали, как и всякая грамотная идеализация при грамотном термодинамическом рассмотрении.

Спинодаль и бинодаль

Если Вы еще не забыли, что формулу Флори-Хаггинса мы называли замечательной, то пора объяснить, почему.

Построим график функции $g(\Phi)$ при разных значениях параметра взаимодействия χ . (верхняя часть на рис. 3.1).

Если $\chi = 0$, то при всех значениях Φ $g(\Phi) < 0$ и во всех точках график выпуклый (кривая 1 на рис.3.1). Это означает, что в данном случае растворение полимера является самопроизвольным процессом: в каком бы соотношении $\Phi/(1-\Phi)$ мы ни взяли полимер и растворитель, $g(\Phi) < 0$, и система полимер-растворитель представляет собой гомогенный однофазный раствор.

А вот при $\chi = 0,7$ (кривая 2) $g(\Phi)$ тоже отрицательно, но график местами выпуклый, а местами - вогнутый. Рассмотрим "судьбу" системы при $\Phi=\Phi_0$. Видно, что $g(\Phi_0)$ отрицательно, т.е. образование раствора такой концентрации выгодно. Но исчерпываются ли образованием этого раствора возможности системы понизить свою энергию Гиббса?

Нет! Проведем общую касательную АВ. Если система разделится на две фазы с концентрациями полимера в них Φ_A и Φ_B , то ее энергия Гиббса понизится (стрелка). Это означает, что при некоторых Φ выгодно образовать два раствора с разной концентрацией полимера: разбавленный (Φ_A) и концентрированный (Φ_B). Визуально это будет выглядеть, как две несмешивающиеся жидкости: сверху - растворитель с малым количеством полимера, внизу - полимер с небольшим количеством растворителя. Как Вы считаете, похоже это на произведение растворимости (ПР)?

Так ведут себя растворы полимеров при $\Phi_{A1} < \Phi_0 < \Phi_{B1}$, т.е. в области концентраций, где вторая производная функции $g(\Phi)$ отрицательна, сосуществуют две фазы. Составы этих фаз принадлежат линии, которая называется *бинодаль* (фазовая диаграмма приведена в нижней части рис.3.1), а границы области фазовой неустойчивости $\Phi_{A1} < \Phi_0 < \Phi_{B1}$ принадлежат линии, которая называется *спинодаль* (абсолютно неустойчивое состояние системы). Линии бинодали и спинодали касаются в минимуме спинодали. Точка касания называется *критической точкой растворения*, координаты которой зависят от степени полимеризации (N).

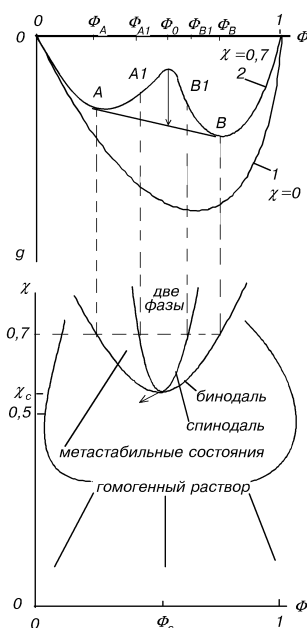


Рис. 3.1. Схематическое изображение зависимости в координатах уравнения (3.1) - сверху и фазовой диаграммы полимер / растворитель в координатах χ - Φ - внизу (в действительности $\Phi_c < 1$, что понятно из уравнения (3.2))

Критическая точка растворения – очень важный параметр системы полимер – растворитель, поэтому нужно уметь ее рассчитывать. Алгоритм действий такой: чтобы получить уравнение спинодали, нужно найти вторую производную $g(\Phi)$ и приравнять ее к нулю. Это

будет уравнение спинодали. Условие минимума спинодали – третья производная $g(\Phi)$ равна нулю. Объединив эти два выражения, получим систему из двух уравнений с двумя неизвестными, из которой найдем Φ_c и χ_c . Прodelайте это самостоятельно и сравните полученный результат с верным:

$$\Phi_c = \frac{1}{1 + \sqrt{N}} \quad (3.2)$$

$$\chi_c = 1/2 + 1/\sqrt{N} \quad (3.3)$$

Выражения (3.2) и (3.3) позволяют предсказать изменения свойств системы полимер-растворитель при изменении молекулярной массы полимера:

1. С ростом степени полимеризации критическая концентрация уменьшается.
2. С ростом степени полимеризации критическое значение параметра Хаггинса уменьшается, и при $N \rightarrow \infty \chi_c \rightarrow 1/2$.

Параметр взаимодействия χ зависит от температуры, причем для разных пар полимер-растворитель по-разному. На рис. 3.2 показан обобщенный вид *фазовой диаграммы* полимерного раствора (линии - бинодали, двухфазные области заштрихованы, стрелками показаны смещения бинодалей при увеличении степени полимеризации).

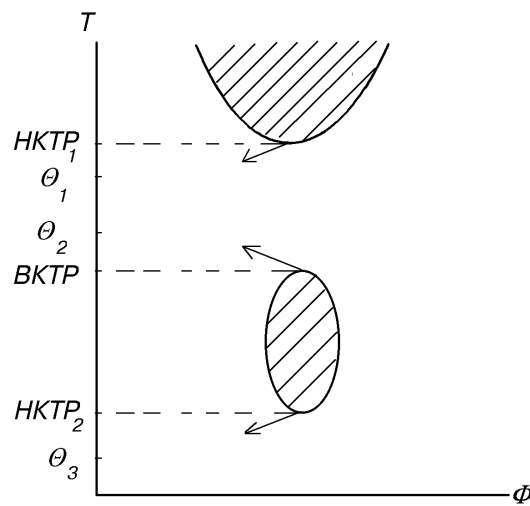


Рис. 3.2. Обобщенный вид фазовой диаграммы систем полимер-растворитель

Экстремумы на бинодалях называются *критическими температурами растворения* (КТР). На рис. 3.2 видно, что таких температур может быть три: две *нижних* (НКТР) и одна *верхняя* (ВКТР). Смысл этих понятий ясен из рисунка: полимер и растворитель могут смешиваться в любых соотношениях ниже НКТР и/или выше ВКТР.

Правда, пока экспериментально не обнаружено ни одной системы полимер-растворитель с полным набором КТР. Догадались, почему? Правильно: для наблюдения реально доступен температурный интервал между $T_{нл}$ и $T_{кин}$ растворителя, что оставляет за кадром одну или две КТР, не попадающие в этот интервал. Но системы с одной НКТР, с одной ВКТР, с двумя КТР (причем ВКТР может быть как больше, так и меньше НКТР) существуют.

Показанное стрелками на рис. 3.2 смещение КТР (обозначенной далее как T_c) при увеличении N описывается уравнением

$$1/T_c = 1/\theta + const / \sqrt{N} \quad (3.4)$$

и позволяет ввести важнейшее понятие Θ -температуры (температуры Флори). Математически это есть КТР для бесконечно длинной макромолекулы (предел T_c при $N \rightarrow \infty$). Физически – это температура, при которой раствор ведет себя как идеальный (подчиняется законам Рауля и Вант-Гоффа), а сама макромолекула в нем имеет конформацию идеального Гауссова клубка, размеры которого пропорциональны корню из степени полимеризации (это Вам уже известно из общего курса ВМС).

Термодинамическое качество растворителя

Давайте сравним выражения (2.3) и (3.1). И в том, и в другом отклонения от идеальности раствора описываются последними слагаемыми. В уравнении состояния раствора (2.3) термодинамическое качество растворителя характеризуется величиной второго вириального коэффициента раствора A_2 . В формуле Флори-Хаггинса (3.1) единственная величина, которая может характеризовать качество растворителя, это параметр Хаггинса χ . Очевидно, что A_2 и χ должны быть связаны между собой. Найдем эту связь. Для этого в формуле (3.1) нужно регулярные слагаемые разложить в ряд по степеням Φ . Попробуйте сделать это самостоятельно и сравните полученный результат с правильным:

$$g(\Phi) = \frac{\Phi}{N} \ln \Phi + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \Phi^2 + \frac{1}{6} \Phi^3 + \dots \quad (3.5)$$

Отклонение от идеальности за счет парных контактов учитывается коэффициентом при Φ^2 , поэтому из уравнения (3.5) ясно, что $A_2 \propto \left(\frac{1}{2} - \chi \right)$. В Θ -растворителе $A_2 = 0 \Rightarrow \chi = 1/2$; в хорошем растворителе $A_2 > 0 \Rightarrow \chi < 1/2$; в плохом растворителе $A_2 < 0 \Rightarrow \chi > 1/2$. С подстановкой коэффициентов связь между A_2 и χ выглядит следующим образом:

$$A_2 = \frac{(1/2 - \chi)\rho_1}{M_1\rho_2^2} \quad (3.6)$$

где M_1 - молекулярная масса растворителя, ρ_1 и ρ_2 - плотности растворителя и полимера соответственно. Из уравнения (3.6) следует, что осмометрия - прямой метод определения не только M_n и A_2 , но и параметра Хаггинса.

Еще один важный вывод из уравнения (3.5): коэффициент при Φ^3 положителен, следовательно, **тройные контакты всегда отталкивательные**. Этот результат пригодится нам при рассмотрении перехода «клубок – глобула».

На основе значений параметра Хаггинса можно построить шкалу термодинамического качества растворителя (табл.3.1). Здесь ν - показатель степени в зависимости $R_g \sim N^\nu$, отрицательные отклонения от закона Рауля означают, что давление паров растворителя над данным раствором меньше, чем над идеальным раствором той же концентрации, положительные - что больше.

Таблица 3.1. Термодинамическое качество растворителя

χ	Растворитель	Конформация гибкоцепного полимера	ν	Отклонения от закона Рауля
$\chi=0$	Атермический	Набухший клубок	$\nu=3/5$	отрицат.
$0<\chi<1/2$	Хороший, неатермический	Набухший клубок	$1/2<\nu<3/5$	отрицат.
$\chi=1/2$	Θ -растворитель	Идеальный клубок	$\nu=1/2$	нет
$\chi>1/2$	Плохой (осадитель)	Глобула	$\nu=1/3$	положит.

Строка табл. 3.1, относящаяся к Θ -растворителю, понятна: все взаимодействия в таком растворе скомпенсированы, полимер и растворитель "не замечают" друг друга, поэтому макромолекулы имеют невозмущенный (идеальный) размер.

В хорошем растворителе гетероконтакты звено-растворитель выгоднее, чем гомоконтакты, поэтому клубок увеличивает свои размеры (набухает): чем больше объем клубка, тем

меньше в нем контактов звено-звено. Набухание клубка проявляется в увеличении ν и характеризуется *степенью набухания* α , равной отношению линейных размеров набухшего и идеального клубков. Очевидно, что

$$\alpha = \frac{\langle h^2 \rangle^{1/2}}{\langle h_\theta^2 \rangle^{1/2}} = N^{\left(\nu - \frac{1}{2}\right)} \quad (3.7)$$

Нетрудно оценить, что в атермическом растворителе при $N > 100$ клубки набухают в несколько раз.

Если в хорошем растворителе гетероконтакты выгоднее, то молекулы растворителя чувствуют себя лучше, чем в идеальном растворе, и менее охотно выходят в газовую фазу, что и приводит к отрицательным отклонениям от закона Рауля.

Логику последних двух абзацев несложно применить к плохому растворителю, обосновав положительные отклонения от закона Рауля и коллапс (резкое уменьшение объема) клубка в глобулу, тем ярче выраженный, чем больше N в соответствии с уравнением (3.7).

Глобула (как и клубок) представляет собой скрученную конформацию макромолекулы. Однако, как мы увидим дальше, значение показателя степени $\nu = 1/3$ обуславливает важные *качественные* отличия этой конформации. Пока же отметим, что многие жизненно важные белки, выполняющие в организмах функции ферментов, антител, гормонов, находятся именно в глобулярной конформации.

Лекция №4

Полуразбавленный раствор полимера в хорошем растворителе

Как Вы помните из первой лекции, при увеличении концентрации раствор полимера переходит из разбавленного в полуразбавленный режим. При дальнейшем увеличении концентрации раствор переходит в концентрированный режим и, в пределе, в расплав полимера. Границей между разбавленным и полуразбавленным режимами служит концентрация кроссовера C^* или, в терминах объемных долей, Φ^* (Рис. 4.1).

В разбавленном режиме мы уже знаем выражения для размера клубка и для осмотического давления раствора. В расплаве существуют только контакты «звено-звено», поэтому гибкие цепи имеют конформацию гауссова клубка и невозмущенные размеры. Цель этой лекции – описание полуразбавленного раствора. Для этого нам придется решить несколько задач.

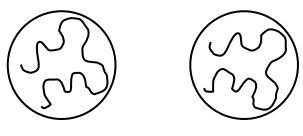
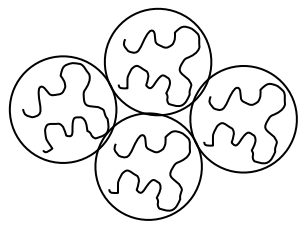
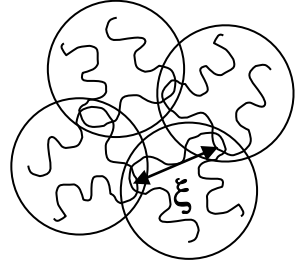
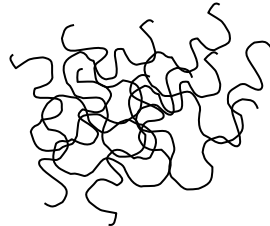
Разбавленный раствор	Область кроссовера	Полуразбавленный раствор	Расплав
$C \ll C_{\text{кл}}$	$\Phi^* \approx \Phi_{\text{кл}}$	$\Phi^* \ll \Phi \ll 1$	$\Phi \rightarrow 1$
			
$R_F \propto l \cdot N^{3/5}$ $\frac{\Pi}{cRT} = \frac{1}{M} + A_2 \cdot c$	$\Phi^* = ?$	$\xi = ?$ $R_F = ?$ $\Pi = ?$	$R_\theta \propto l \cdot N^{1/2}$

Рис. 4.1. Схема концентрационных переходов в растворе полимера.

Оценка концентрации кроссовера

Если в разбавленном режиме концентрация звеньев в клубке много выше, чем средняя концентрация раствора, то в области кроссовера раствор становится однородным по концентрации, и имеет смысл перейти от весовой концентрации полимера C к объемной доле Φ . Вспомним условие кроссовера: переход из разбавленного в полуразбавленный режим происходит, когда концентрация раствора становится равной концентрации звеньев в клубке. По аналогии с процедурой, которую мы проделали на первой лекции для модельной цепи, рассчитаем Φ^* как собственный объем цепи, деленный на объем клубка. В трехмерном пространстве с точностью до численных коэффициентов получим:

$$\Phi^* \propto \frac{N \cdot l^3}{R_F^3} \propto \frac{N}{N^{9/5}}, \text{ или}$$

$$\Phi^* \propto N^{-\frac{4}{5}} \quad (4.1)$$

Сравните полученное выражение (4.1) с результатом (1.1) для модельных гауссовых цепей в вакууме (а значит, и для реальных растворов в Θ -растворителе), и Вы убедитесь, что для раствора полимера в хорошем растворителе зависимость существенно более сильная: концентрация кроссовера быстрее уменьшается с ростом степени полимеризации.

Корреляционная длина

Следующая задача – выразить корреляционную длину ξ как функцию концентрации раствора. Для этого воспользуемся методом скейлинговых оценок.

В разбавленном растворе макромолекулы изолированы, зацеплений с соседними цепями нет, поэтому корреляционная длина совпадает с размером клубка: $\xi \propto R_F$ при $\Phi \rightarrow 0$.

В полуразбавленном растворе будем искать решение в виде $\xi(\Phi) \propto R_F \left(\frac{\Phi^*}{\Phi} \right)^m$, причем m такое, что при $\Phi \gg \Phi^*$ ξ не зависит от N (понимаете, почему?):

$$\xi(\Phi) \propto l \cdot N^{3/5} \cdot \left(\frac{N^{-\frac{4m}{5}}}{\Phi^m} \right);$$

$N^{\left(\frac{3}{5} - \frac{4m}{5}\right)} \propto N^0$, отсюда $m=3/4$. Окончательно получаем:

$$\xi(\Phi) \propto l \cdot \Phi^{-\frac{3}{4}} \quad (4.2)$$

Обратите внимание: корреляционная длина быстро уменьшается с ростом концентрации.

Размер цепи в полуразбавленном растворе

Теперь найдем размер цепи в полуразбавленном растворе. На Рис. 4.2 выбранная нами цепь красного цвета, а ее линейный размер R_F – размер красного пунктирного круга.

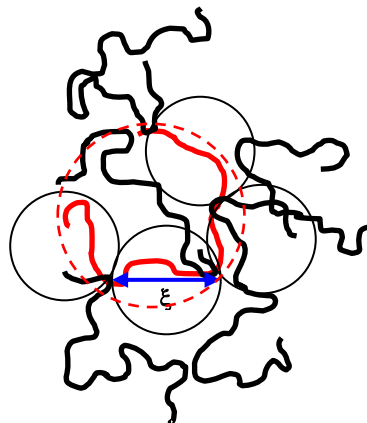


Рис. 4.2. Схематическое изображение цепи в полуразбавленном растворе (модель блобов).

Разобьем цепь на бобы, соответствующие участкам между зацеплениями с соседними макромолекулами. Принцип разбиения цепи на бобы следующий: внутри боба размера ξ

цепь не имеет контактов с другими цепями, а значит, на масштабе меньше блоба цепь живет по законам разбавленного раствора полимера в хорошем растворителе ($\nu_3=3/5$). С другой стороны, в полуразбавленном режиме весь объем раствора заполнен полимерными клубками, поэтому полуразбавленный раствор можно представить как расплав блобов. Поэтому на масштабе всей цепи действует закон для расплава полимера ($\nu_0=1/2$).

Размер блоба равен корреляционной длине ξ . Обозначив число звеньев в блобе g , получим число блобов в цепи N/g . По закону для разбавленного раствора размер блоба $\xi \propto l \cdot g^{3/5}$, отсюда $g = \left(\frac{\xi}{l}\right)^{5/3}$.

На масштабе всей цепи по закону расплава размер цепочки блобов равен размеру блоба, умноженному на корень из числа блобов:

$$R_F \propto \xi \cdot \left(\frac{N}{g}\right)^{1/2} \propto N^{1/2} \cdot l^{5/6} \cdot \xi^{1/6}$$

Подставив ξ из выражения (4.2), окончательно получим:

$$R_F \propto l \cdot N^{1/2} \cdot \Phi^{-\frac{1}{8}} \quad (4.3)$$

Проанализируем полученный результат: макромолекула в полуразбавленном растворе в хорошем растворителе на масштабе всей цепи гауссова (размер пропорционален корню из степени полимеризации), однако остается набухшей по сравнению с невозмущенным размером. Негауссовость проявляется на масштабе блоба и уменьшается с ростом концентрации. В пределе, при $\Phi \rightarrow 1$, цепь становится полностью гауссовой, как ей и положено в расплаве полимера.

Осмотическое давление полуразбавленного раствора

(а) По Флори

По определению, осмотическое давление $\Pi = -\frac{\partial G}{\partial V} \Big|_{T, \nu_m}$, где ν_m – количество мономерных звеньев. G рассчитывается как свободная энергия, приходящаяся на узел решетки, умноженная на число узлов: $G = \frac{G_{уз} \cdot V}{l^3}$. Число молей звеньев $\nu_m = \frac{\Phi \cdot V}{l^3}$, отсюда $V = \frac{\nu_m \cdot l^3}{\Phi}$.

После подстановки и преобразования получаем:

$$l^3 \cdot \Pi = - \frac{\partial \left(\frac{G_{yz} \cdot V}{l^3} \right)}{\partial \left(\frac{v_M \cdot l^3}{\Phi} \right)} = - \frac{\partial \left(\frac{G_{yz}}{\Phi} \right)}{\partial \left(\frac{1}{\Phi} \right)} = \Phi^2 \frac{\partial \left(\frac{G_{yz}}{\Phi} \right)}{\partial \Phi} \quad (4.4)$$

Вспомним, что в основном уравнении решеточной модели Флори-Хаггинса (3.1) $g = \frac{G_{yz}}{kT}$ и, после дифференцирования в соответствии с уравнением (4.4), получим выражение для осмотического давления полуразбавленного раствора:

$$\frac{l^3 \cdot \Pi}{kT} = \frac{\Phi}{N} + \ln \left(\frac{1}{1-\Phi} \right) - \Phi - \chi \cdot \Phi^2 \quad (4.5)$$

Проверим правильность полученного соотношения:

- I. При $\Phi \rightarrow 0$ $\frac{l^3 \cdot \Pi}{kT} \rightarrow \frac{\Phi}{N}$. Сравните этот результат с выражением (2.3) и Вы убедитесь, что для разбавленного раствора он верен.
- II. При $\Phi \rightarrow 1$ $\Pi \rightarrow \infty$. С этим результатом трудно смириться, но если вспомнить, что давление набухания составляет 100 – 1000 атм, придется признать, что и для концентрированного раствора формула (4.5) работает правильно.
- III. При $\frac{1}{N} \ll \Phi \ll 1$ используем вириальное разложение логарифма и преобразуем (4.5) к виду: $\frac{l^3 \cdot \Pi}{kT} \approx \frac{\Phi}{N} + \Phi^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right)$. Качественно это соотношение правильно, а вот количественно – нет. Неточность в том, что в хорошем растворителе контакты «звено-звено» невыгодны, и их вероятность меньше Φ^2 .

Вот такой парадокс: модель Флори-Хаггинса верно описывает поведение раствора полимера в разбавленном режиме и в расплаве, но не работает в режиме полуразбавленных растворов, для которого она и была создана. Для правильного решения задачи воспользуемся методом скейлинговых оценок, как это впервые сделал Жак де Клуазо.

(б) По методу скейлинговых оценок

Как Вы помните, идея метода в том, чтобы найти вид функции на асимптотиках и провести плавное сопряжение. Поэтому в качестве аргумента возьмем отношение концентрации

раствора к концентрации кроссовера: $x = f\left(\frac{\Phi}{\Phi^*}\right)$, и будем искать решение в виде

$$\frac{l^3 \cdot \Pi}{kT} \propto \frac{\Phi}{N} \cdot f(x).$$

Свойства $f(x)$:

$$\text{I. } x \rightarrow 0 \quad f(x) \rightarrow 1$$

$$\text{II. } x \rightarrow \infty \quad f(x) \rightarrow x^m, \text{ причем } m \text{ такое, что } \Pi \neq f(N) - \text{Вы, конечно, поняли, откуда такое условие?}$$

Заданные условия определяют вид функции:

$$f(x) \propto 1 + x^m$$

$$\frac{l^3 \cdot \Pi}{kT} \propto \frac{\Phi}{N} \left(1 + b \cdot \left(\frac{\Phi}{\Phi^*} \right)^m \right), \text{ где } b - \text{константа.}$$

Из условия (II) определим m :

$$N^{-1} \cdot N^{\frac{4m}{5}} \propto N^0,$$

отсюда $m = \frac{5}{4}$. После подстановки получаем:

$$\frac{l^3 \cdot \Pi}{kT} \propto \frac{\Phi}{N} \left(1 + b \cdot \left(\frac{\Phi}{\Phi^*} \right)^{\frac{5}{4}} \right) \quad (4.6)$$

Проанализируем результат скейлинговой оценки и сравним его с результатом расчета по Флори (4.5).

$$\text{I. } \Phi \rightarrow 0 \quad \frac{l^3 \cdot \Pi}{kT} \rightarrow \frac{\Phi}{N}$$

$$\text{II. } \frac{1}{N} \ll \Phi \ll 1 \quad \frac{l^3 \cdot \Pi}{kT} \propto b \cdot \Phi^{\frac{9}{4}} \propto b \cdot \Phi^2 \cdot \Phi^{\frac{1}{4}}$$

Результат (I) получился таким же, как по методу Флори, то есть, осмотическое давление разбавленного раствора описывается правильно. А вот в полуразбавленном режиме (II)

появился дополнительный множитель $\Phi^{\frac{1}{4}} < 1$, который правильно учитывает вероятность парных контактов и показывает, что осмотическое давление полуразбавленного раствора в модели Флори существенно завышено.

Выражение (II) содержит еще одну важную информацию. Объединим результат (II) с выведенным нами ранее соотношением (4.2) для корреляционной длины:

$$\begin{cases} \frac{l^3 \cdot \Pi}{kT} \propto b \cdot \Phi^{\frac{9}{4}} \\ \xi \propto l \cdot \Phi^{-\frac{3}{4}} \end{cases}$$

Отсюда

$$\frac{\Pi}{kT} \propto \frac{b}{\xi^3} \quad (4.7)$$

Величина ξ^3 - это объем блока. Если объем раствора V , то общее число блоков равно $\frac{V}{\xi^3}$.

Следовательно, осмотическое давление пропорционально числу блоков в растворе. То есть, осмотическое давление, как и положено, является коллигативным свойством, но определяется не числом макромолекул, а числом блоков. А это значит, что блок является самостоятельной кинетической единицей. В результате в полуразбавленном растворе существует два типа подвижности: на масштабе цепи – медленное движение, а на масштабе блока – быстрое. Это явление подтверждено экспериментально, о чем Вы узнаете из последующих лекций.

Лекция № 5

Фракционирование полидисперсных полимеров

Задачи фракционирования

До сих пор мы характеризовали образец некоторым определенным значением степени полимеризации N . Однако Вы уже знаете, что все синтетические полимеры полидисперсны, и большинство из них (особенно полученные методами радикальной полимеризации и поликонденсации) имеют очень широкое молекулярно-массовое распределение (ММР). Вид функции ММР содержит ценную информацию о механизме полимеризации, кроме

того, для многих целей необходимо получение образцов с возможно более узким ММР. Достичь этого можно путем фракционирования полимеров.

Фракционирование включает в себя три основные задачи:

1. Препаративная: разделение образца с широким ММР на узкие фракции.
2. Аналитическая: по данным фракционирования восстановить функцию ММР исходного образца.
3. Теоретическая: из известной функции ММР вывести закон фракционирования.

Что произойдет, если мы возьмем раствор полимера и начнем постепенно ухудшать качество растворителя? (Это можно сделать, плавно меняя температуру или добавляя небольшими порциями осадитель к раствору в хорошем растворителе.) Ясно, что при этом набухшие клубки сначала перейдут в идеальные, затем сколлапсируют в глобулы и начнется фазовое разделение с образованием концентрированного и разбавленного растворов.

А если исходный образец полимера полидисперсен? Тогда функции ММР макромолекул в разбавленном и концентрированном растворах будут разными. Действительно, вспомните уравнение (3.2). Из него следует, что когда будет достигнуто некоторое значение $\chi_1 > 1/2$, длинным макромолекулам, со степенью полимеризации N_1

$$N_1 > (\chi_1 - 1/2)^{-2} \quad (5.1)$$

будет уже пора переходить в концентрированную фазу, а более коротким - еще нет. Значит, концентрированный раствор будет обогащен высокомолекулярными фракциями полимера, а разбавленный - низкомолекулярными.

Препаративная задача

В препаративных целях использовать для ухудшения качества растворителя изменение температуры нерационально (делительная воронка – не лучший объект для длительного термостатирования). Поэтому обычно применяют второй способ: добавление осадителя, который неограниченно смешивается с исходным хорошим растворителем. При этом раствор быстро начинает опалесцировать, а потом медленно разделяется на две прозрачные фазы: разбавленную и концентрированную. Итак, если после добавления каждой порции осадителя отбирать концентрированный раствор, а следующую порцию осадителя добавлять к разбавленному раствору, то исходный образец полимера можно разделить на

фракции (части) с разными молекулярными массами. Такой процесс называется фракционированием *методом дробного осаждения*. Естественно, описанный процесс можно проводить и наоборот: брать сухой полимер и добавлять к нему последовательно все более термодинамически хороший растворитель - тогда в раствор будут переходить все более и более высокомолекулярные фракции. Этот метод фракционирования называется *методом дробного растворения*.

Аналитическая задача

Большим неудобством описанного процесса является его длительность: на полное разделение фаз требуется несколько суток (не забудьте умножить это время на число выделяемых фракций, ведь порции осадителя или растворителя надо добавлять последовательно). Но нет худа без добра. При добавлении осадителя сначала образуется эмульсия из микрокапелек концентрированного раствора в разбавленном. Эмульсия - коллоидная система, она опалесцирует, т.е. является мутной, причем тем более мутной, чем больше полимера перешло в концентрированный раствор. Мутность (turbidity) можно измерить, например, как оптическую плотность в видимой области спектра D . На этом основан **метод турбидиметрического титрования**, позволяющий экспериментально качественно оценить ММР полимера. Если титровать раствор полимера осадителем и измерять мутность, то можно получить кривую турбидиметрического титрования (рис. 5.1).

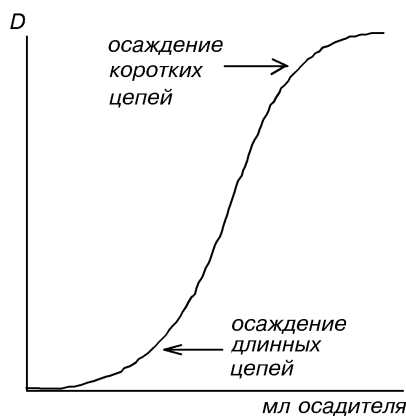


Рис.5.1. Кривая турбидиметрического титрования

Эту кривую можно преобразовать в интегральное ММР. Попробуйте сообразить, как это сделать.

Количественно аналитическая задача фракционирования сводится к следующему: есть набор фракций (N_i ; m_i), на которые разделен исходный образец полидисперсного полимера

(m_i – массовая доля фракции, N_i – средняя степень полимеризации макромолекул в данной фракции). Как по этим данным восстановить функцию ММР?

Поставленная задача относится к классу некорректных обратных задач, а следовательно, её решение верно с точностью до использованной модели. Алгоритм решения называется **кумулятивное построение**, или метод Шульца. При восстановлении функции ММР по методу Шульца принимаются следующие предположения:

1. Фракции симметричны (половина макромолекул i -й фракции имеют $N < N_i$, половина – $N > N_i$).
2. Фракции перекрываются не более чем наполовину (во второй фракции нет молекул со степенью полимеризации меньше N_1).

Кумулятивное построение выполняется следующим образом: по оси абсцисс откладывают средние степени полимеризации фракций $N_1; N_2; N_3 \dots N_n$. Ординаты точек рассчитывают

так: для самой низкомолекулярной фракции (N_1) функция равна $\frac{m_1}{2}$; для второй фракции

$m_1 + \frac{m_2}{2}$; для третьей $m_1 + m_2 + \frac{m_3}{2}$ и так далее. Для предпоследней точки (N_n) ордината

равна $\sum_{i=1}^{n-1} m_i + \frac{m_n}{2}$. Последняя точка определяется условием нормировки интегральной

функции распределения: сумма массовых долей всех фракций равна единице. Пример кумулятивного построения приведен на рис. 5.2.

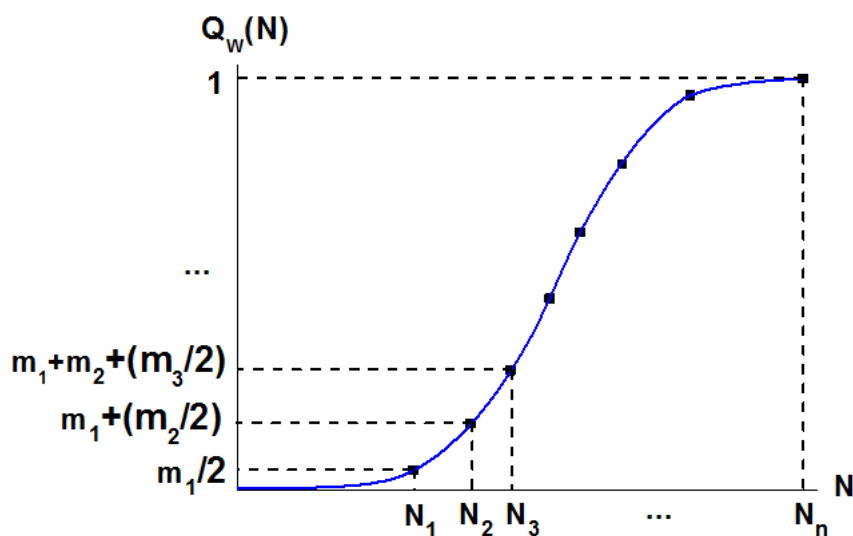


Рис.5.2. Кумулятивное построение по методу Шульца

Важно отметить, что предположения, принятые в методе Шульца, не выполняются по краям распределения (для самой короткой и самой длинной фракций, которые не являются симметричными). Из-за этого восстановленное распределение всегда оказывается уже реального.

Теоретическая задача

Теоретическая задача фракционирования состоит в том, чтобы вывести закон распределения макромолекул между двумя фазами. В качестве примера рассмотрим разделение исходного полидисперсного полимера на две фракции (рис. 5.3).

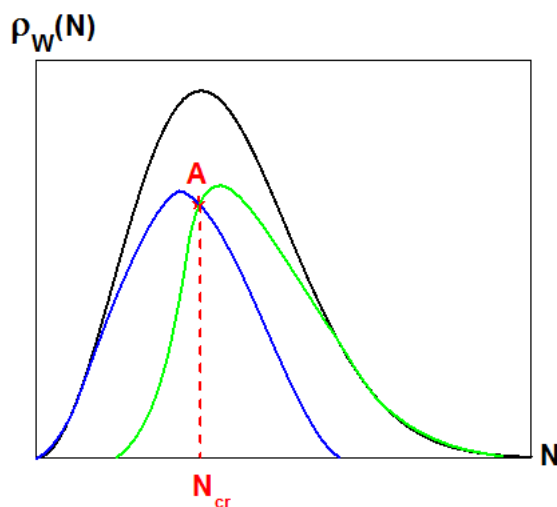


Рис.5.3. Иллюстрация к теоретической задаче фракционирования

Для решения задачи воспользуемся законом фазового равновесия: химические потенциалы растворенного вещества в равновесных сосуществующих фазах равны. Для растворов низкомолекулярных веществ химические потенциалы записываются как

$$\mu' = \mu'_0 + RT \ln x'$$

$$\mu'' = \mu''_0 + RT \ln x''$$

где x' и x'' - мольные доли растворенного вещества в первой и второй фазах, соответственно.

В равновесии $\mu' = \mu''$, отсюда

$$\ln \frac{x'}{x''} = \frac{\mu'_0 - \mu''_0}{RT}$$

или

$$\frac{X'}{X''} = e^{\frac{\Delta\mu_0}{RT}} \quad (5.2)$$

Показатель степени уравнения (5.2) учитывает изменение энергии молекулы при переходе из одной фазы в другую, которое и определяет распределение вещества между фазами.

Переход *макромолекулы* из разбавленной в концентрированную фазу сопровождается изменением энергетического состояния *каждого звена*. Следовательно, выигрыш энергии пропорционален степени полимеризации N . Как и в решеточной модели, для описания раствора полимера следует использовать не молярные, а объемные доли. Обозначим объем разбавленной фазы V' , объемную долю полимера в разбавленной фазе Φ' ; для концентрированной фазы примем обозначения V'' и Φ'' . Тогда

$$\ln \frac{\Phi''(N)}{\Phi'(N)} = \sigma N \quad (5.3)$$

где σ – коэффициент пропорциональности ($\sigma > 0$, т.к. чем длиннее цепи, тем их больше в концентрированной фазе). Величина σ называется параметром эффективности фракционирования: чем больше σ , тем более резко разделяется полимер между фазами.

Используем также закон сохранения вещества:

$$\Phi''(N) \cdot V'' + \Phi'(N) \cdot V' = \Phi(N) \cdot (V' + V'') \quad (5.4)$$

Учитывая, что сумма объемов фаз равна исходному объему раствора, а также то, что отношение объемной доли цепей со степенью полимеризации N к объемной доле полимера есть массовая доля макромолекул со степенью полимеризации N ($\frac{\Phi(N)}{\Phi} = \rho_w(N)$), решение системы уравнений (5.3) и (5.4) позволяет получить функции ММР для полимера в концентрированной (5.5) и разбавленной (5.6) фазах:

$$\rho_w''(N) = \frac{R_v e^{\sigma N}}{1 + R_v e^{\sigma N}} \cdot \rho_w(N) \quad (5.5)$$

$$\rho_w'(N) = \frac{1}{1 + R_v e^{\sigma N}} \cdot \rho_w(N) \quad (5.6)$$

Здесь $R_v = \frac{V''}{V'}$ - отношение объемов фаз (Ratio Volume).

Рассмотрим подробнее рис. 5.3. Ветви функций распределения пересекаются в точке А, которая соответствует критической длине цепи N_{cr} . Концентрированная фаза обогащается макромолекулами с $N > N_{cr}$, разбавленная – цепями с $N < N_{cr}$. При $N = N_{cr}$ фракция делится пополам между фазами, то есть, фракционирование отсутствует. Найти критическую степень полимеризации можно из условия $\rho_w''(N) = \rho_w'(N)$. Отсюда $R_v e^{\sigma N} = 1$ и

$$N_{cr} = -\frac{\ln R_v}{\sigma}$$

Чем больше наклон функций распределения в точке пересечения, тем эффективнее фракционирование. Кроме того, эффективность фракционирования зависит от объема выделяемой концентрированной фазы: чем меньше соотношение объемов фаз R_v , тем уже фракция.

Фракционирование сополимеров

Проблема фракционирования сополимеров намного более сложная, чем для гомополимеров. Дело в том, что синтетические сополимеры неоднородны как по степеням полимеризации, так и по составу цепей. Рассмотрим в качестве примера бинарный статистический сополимер, состоящий из звеньев типа «а» и «b». Если цепь содержит a звеньев типа «а» и b звеньев типа «b», то доля звеньев типа «а»

$$p_a = \frac{a}{a + b}$$

а степень полимеризации

$$N = a + b$$

От функции распределения по степеням полимеризации и составу $\rho_w(N, p_a)$ можно с использованием приведенных выше соотношений перейти к функции распределения по

составу $\rho_w(a, b)$. Графически такую функцию можно представить в виде «пирожка», вершина которого направлена к нам (рис. 5.4). Замкнутые кривые – это сечения фигуры, соответствующие одинаковым значениям функции, или изолинии.

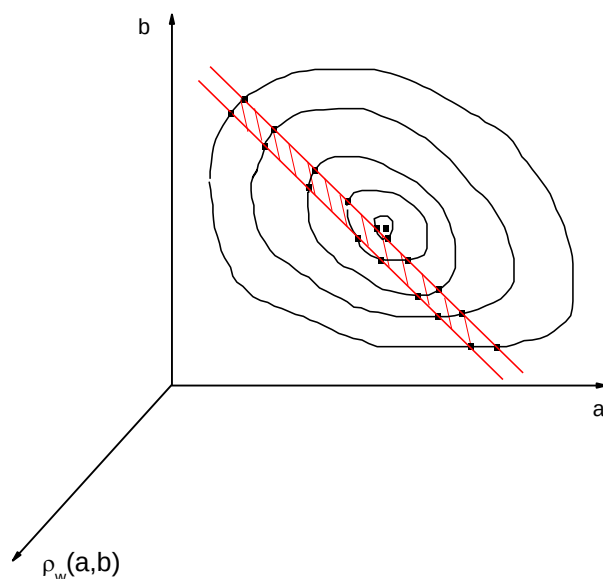


Рис.5.4. Функция распределения для бинарного сополимера

Для того чтобы описать фазовое разделение в такой системе, воспользуемся аддитивным приближением: если для гомополимера $\frac{\Phi''}{\Phi'} = e^{\sigma N}$ (см. (5.3)), то для сополимера, поскольку изменяется энергетическое состояние каждого звена,

$$\frac{\Phi''(a, b)}{\Phi'(a, b)} = e^{\sigma_a \cdot a + \sigma_b \cdot b} \quad (5.7)$$

Проведем две прямые: $\sigma_a \cdot a + \sigma_b \cdot b = \text{const}$ и $\sigma_a \cdot a + \sigma_b \cdot b = \text{const}'$ так, чтобы эти две величины мало отличались друг от друга (красные линии на рис. 5.4). Все макромолекулы, составы которых лежат на прямой, одинаково распределяются между фазами, следовательно, выделяемая фракция (заштрихована на рисунке) всегда будет неоднородна как по длине цепей, так и по составу.

Как же все-таки фракционировать сополимеры? Эта задача была решена в 1952 году Розенталем и Уайтом, разработавшими метод перекрестного фракционирования. Метод заключается в следующем: сначала образец разделяют на фракции в системе с параметрами фракционирования (σ_a, σ_b) . Затем каждую фракцию вновь фракционируют в другой системе, с параметрами (σ_a', σ_b') . Если в первой системе $\sigma_a > \sigma_b$, то вторую систему

подбирают так, чтобы было $\sigma_a' < \sigma_b'$. В результате удастся выделить достаточно узкие фракции (рис. 5.5).

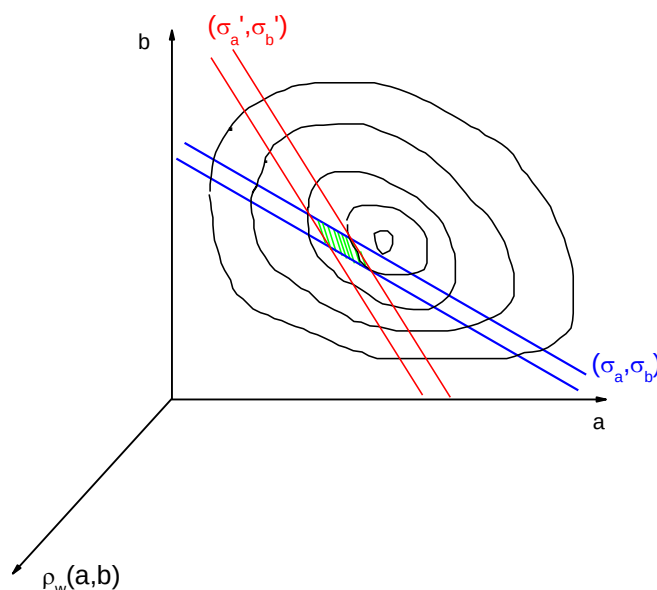


Рис.5.5. Фракционирование сополимера по методу Розенталя-Уайта

По результатам такого (невероятно трудоемкого) эксперимента можно получить функции распределения сополимера и по молекулярным массам, и по составу макромолекул.

Лекция № 6

Динамические свойства макромолекул. Динамика одиночной цепи

До сих пор мы рассматривали термодинамические, то есть равновесные свойства растворов полимеров. Термодинамическое равновесие описывается интегральными законами, поэтому для решения поставленных задач мы применяли дифференцирование. Теперь мы переходим к изучению динамических свойств макромолекул, которые описываются дифференциальными законами (вспомните, например, законы Фика). Для получения результатов исходные законы необходимо интегрировать, а это более сложная процедура, чем дифференцирование. Поэтому, чтобы не запутаться в математике, мы поступим следующим образом: будем описывать использованную модель, алгоритм решения и результат. А детали математических процедур Вы можете найти в первоисточниках (см. список рекомендованной литературы).

Следует отметить, что динамические свойства макромолекул определяются концентрационным режимом раствора. Поэтому сначала мы рассмотрим поведение

изолированной полимерной цепи (разбавленный режим), а затем перейдем к описанию системы многих цепей (полуразбавленный и концентрированный режимы).

Для описания свойств полимерной цепи необходимо задать подходящую модель. Из Общего курса ВМС Вы помните, что гибкоцепные макромолекулы описывают с помощью моделей сегментированной цепи (свободно-сочлененная, с фиксированными валентными углами, с заторможенным внутренним вращением, свободно-сочлененная цепь сегментов), а для жесткоцепных полимеров применяют модель персистентной цепи (линия с постоянной кривизной).

Для гибкоцепных полимеров (рис. 6.1) равновесные свойства (доли звеньев, находящихся в *транс*- и *гош*- конформациях) определяются разностью энергии устойчивых состояний ($\Delta \epsilon$). Кинетическая же гибкость таких цепей (частота переходов из одной устойчивой конформации в другую) определяется высотой потенциального барьера (ΔE).

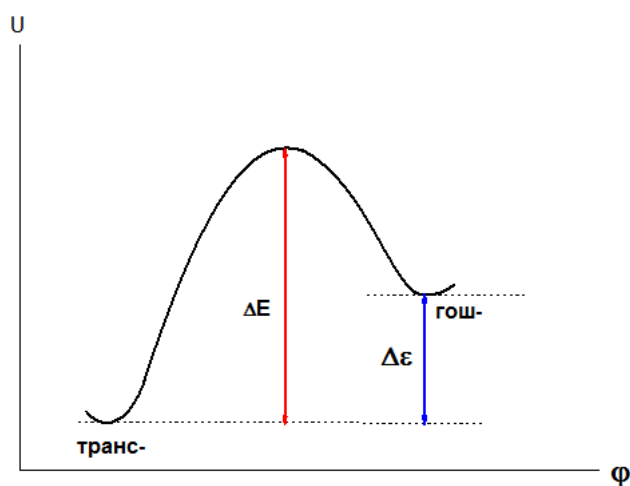


Рис. 6.1. Равновесная и кинетическая гибкость полимерной цепи

При описании персистентных цепей параметрами, определяющими свойства цепи, являются **персистентная длина** $l_p = l_0 e^{\frac{\Delta \epsilon}{kT}}$ и **персистентное время** $\tau_p = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{kT}}$.

Равновесные свойства персистентной цепи зависят от соотношения между ее размером L и персистентной длиной. Цепь длиной $L < l_p$ представляет собой стержень; если $L \gg l_p$, то цепь сворачивается в клубок.

Кинетическая гибкость персистентной цепи с $L \gg l_p$ определяется соотношением между временем наблюдения (характерное время метода $\tau_{мет}$) и τ_p . Если $\tau_{мет} < \tau_p$, то цепь жесткая, если $\tau_{мет} \gg \tau_p$, то цепь гибкая.

Перейдем теперь к моделям, позволяющим описать динамические свойства полимерной цепи в разбавленном растворе.

Представим себе макромолекулу в растворителе (рис. 6.2). Расстояние между ее концами в процессе теплового движения колеблется с амплитудой A_1 и временем релаксации τ_1 . В результате усреднения по времени мы получаем равновесный размер цепи. Если выбрать два произвольных звена в цепи, то мы увидим, что расстояние между ними тоже колеблется с амплитудой $A_2 < A_1$ и временем релаксации $\tau_2 < \tau_1$.

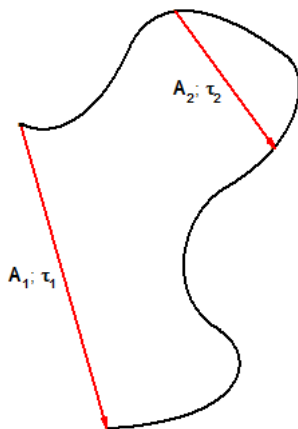


Рис. 6.2. К задаче о колебаниях цепи

Это означает, что на разных масштабах время релаксации и амплитуда колебаний разные. Но если Вы вспомните, что полимерная цепь представляет собой фрактал, то есть является самоподобной (см. Лекцию №1), то станет ясно, что для описания движения отрезка цепи можно применять тот же аппарат, что и для описания движения цепи как целого. Как это сделать?

Модель Рауза

В модели Рауза⁶ (рис 6.3) цепь представляют состоящей из **бусинок** размера a (вязкий элемент, учитывающий трение о растворитель) и **пружинок** с коэффициентом упругости k (упругий элемент). Каждая пружинка – это субцепь, достаточно длинная, чтобы можно было пренебречь деталями строения отрезка цепи (тогда упругость ее будет иметь энтропийную природу). Таких субцепей должно быть достаточно много, чтобы состоящая из них цепь описывалась статистически.

⁶ Рауз (мл), Эрл – американский физико-химик, награжден медалью Бингама за выдающийся вклад в исследования реологии

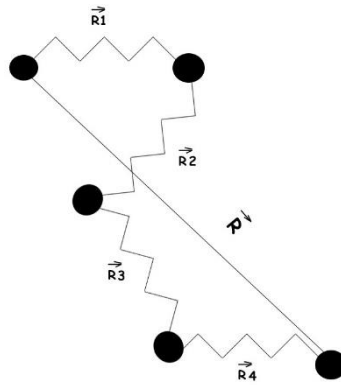


Рис. 6.3. Модель цепи Рауза

Решение уравнений о колебаниях такой системы по сути сводится к задаче о колебаниях струны с ограничениями, поскольку размер цепи ограничен ее контурной длиной. В результате решение получается в виде спектра времен релаксации:

$$\tau_p \propto \left(\frac{N}{p} \right)^2 \quad (6.1)$$

где p – натуральное число. Спектр времен релаксации представляет собой набор дискретных мод с разной амплитудой A (рис. 6.4). Быстрые моды соответствуют мелкомасштабной подвижности, самая медленная мода – движению на масштабе всей цепи L . Соответствующее время релаксации (τ_L) можно найти из условия $p = 1$ в соотношении (6.1):

$$\tau_L \propto N^2$$

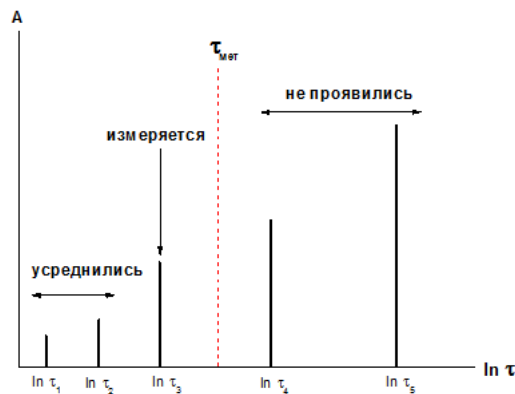


Рис. 6.4. Спектр времен релаксации в модели Рауза

Результат эксперимента зависит от времени наблюдения, или характерного времени метода $\tau_{\text{мет}}$. За время наблюдения движения на мелких масштабах (с временами релаксации $\tau < \tau_{\text{мет}}$) успевают усредниться, а движения на больших масштабах (с временами релаксации $\tau > \tau_{\text{мет}}$) не успевают проявиться, поэтому в эксперименте измеряется ближайшая к $\tau_{\text{мет}}$ быстрая мода (τ_z на рис. 6.4). Исключение составляют методы с нелинейной временной шкалой, позволяющие в одном эксперименте измерять и быстрые, и медленные моды подвижности. Пример – динамическое светорассеяние, с этим методом Вы познакомитесь немного позже (см. Лекцию № 9).

Рассмотрим в качестве примера два метода с сильно различающимися характерными временами: вискозиметрию и поляризованную люминесценцию. Вискозиметрия – «медленный» метод, характерное время порядка 10 – 100 сек. Поэтому измеряется движение на масштабе всей цепи (вспомните, что этим методом мы измеряем объем клубка и расстояние между концами макромолекулы). В методе поляризованной люминесценции пришитая к цепи метка поглощает плоско-поляризованный свет $h\nu_1$ и испускает свет $h\nu_2$. Поляризация испускаемого излучения зависит от того, как изменилась ориентация метки за время жизни возбужденного состояния (порядка 10^{-9} сек). За это время движения на масштабе всей цепи не успевают проявиться, а собственное вращение метки ($\sim 10^{-11}$ сек) усредняется, поэтому измеряется подвижность сегментов макромолекулы.

Сочетание методов вискозиметрии и поляризованной люминесценции, в частности, позволило в свое время сотрудникам нашей кафедры детально описать механизм образования и структуру комплексов типа «матрица-олигомер», начиная от конформации частицы комплекса и заканчивая ее внутренним строением.

Вернемся к модели Рауза. Каждая бусинка размера a в процессе движения трется о растворитель, коэффициент трения определяется формулой Стокса:

$$z = 6\pi\eta_0 a$$

Подвижность бусинки μ – величина, обратная коэффициенту трения:

$$\mu = \frac{1}{z}$$

Рассмотрим движение цепи как целого в пределе однородного перемещения: к каждой бусинке прикладывается одинаковая внешняя сила $\vec{f}_{\text{внешн}}$ (например, при седиментации).

Полная сила, действующая на макромолекулу, есть векторная сумма: $\vec{f}_{\text{полн}} = \sum \vec{f}_{\text{внешн}}$. Поскольку коэффициент трения цепи равен сумме коэффициентов трения ее частей, то $z_{\text{полн}} \propto N$, а следовательно, $\mu_{\text{цепи}} \propto \frac{1}{N}$; отсюда скорость перемещения цепи:

$$\vec{v}_{\text{цепи}} = \mu_{\text{цепи}} \cdot \vec{f}_{\text{полн}} = \frac{\mu}{N} \cdot \vec{f}_{\text{полн}} \quad (6.2)$$

Модель Рауза подходит для **протекаемого клубка** (каждая бусинка трется о растворитель), поэтому ее применяют при описании динамики полужестких и жесткоцепных макромолекул.

Модели Кирквуда, Зимма и Куна

В модели Кирквуда⁷, как и в модели Рауза, скорость перемещения цепи описывается уравнением (6.2). Важное отличие состоит в том, что Кирквуд рассматривает **непротекаемый клубок**, который трется о растворитель только поверхностью. Такая модель описывает поведение гибкоцепных полимеров. Коэффициент трения непротекаемого клубка

$$z_{\text{полн}} = 6\pi\eta_0 \cdot R_h$$

где η_0 - вязкость растворителя; R_h - гидродинамический радиус цепи. В θ -растворителе $R_h = R_0$, в атермическом растворителе $R_h = R_F$.

Вместо подвижности в модели Кирквуда рассматривается **коэффициент диффузии макромолекулы** $D = \mu kT$, который экспериментально можно измерить методом динамического светорассеяния или **методом профиля концентраций**: если привести в соприкосновение раствор полимера и чистый растворитель, то зависимость концентрации от расстояния до исходной границы изменяется во времени так, как показано на рис. 6.5. Из этих данных с помощью законов Фика определяют коэффициент диффузии.

⁷ Кирквуд, Джон Гэмбл – американский физик-теоретик и химик

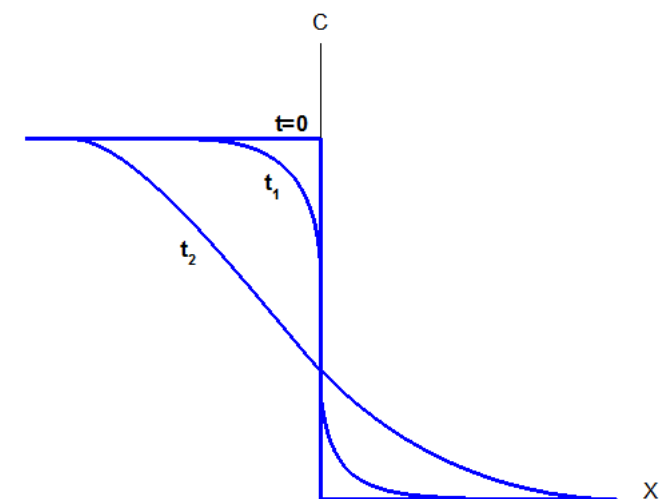


Рис. 6.5. Иллюстрация к методу профиля концентраций

Итак, у нас есть два параметра: характерный линейный масштаб (R_h) и параметр массопереноса (D). Следовательно, существует и характерное время, так называемое фундаментальное время:

$$\tau_{\text{фунд}} = \frac{R_h^2}{D} \quad (6.3)$$

Действительно, эта величина имеет размерность времени, Вы можете проверить это самостоятельно. Вообще переход от пространственных к временным характеристикам – это стандартный прием для процессов массопереноса.

Фундаментальное время является аналогом самой медленной моды Рауза, то есть, описывает движения на масштабе всей цепи. Для вычисления $\tau_{\text{фунд}}$ мы представим цепь в виде гантели с пружиной, длина которой r равна расстоянию между концами макромолекулы. В состоянии равновесия сила упругости пружины равна силе трения:

$$-k \vec{r} = z_{\text{полн}} \frac{\partial \vec{r}}{\partial t}$$

где k - коэффициент упругости пружины.

Отсюда

$$\tau_{\text{фунд}} = \frac{Z_{\text{полн}}}{k} \quad (6.4)$$

Обсуждаемые в этом разделе модели отличаются друг от друга представлением $Z_{\text{полн}}$ и k в зависимости от характеристик макромолекулы в растворе. Применение этого подхода к *цепи Рауза* (жесткоцепной полимер, образующий протекаемый гауссов клубок) приводит к следующим результатам:

$$\begin{aligned} Z_{\text{полн}} &\propto N \\ k &\propto \frac{1}{R_0^2} \\ \tau_{\text{фунд}} &\propto N \cdot (N^{1/2})^2 \propto N^2 \\ D_{\text{Рауз}} &\propto \frac{R_0^2}{\tau_{\text{фунд}}} \propto N^{-1} \end{aligned} \quad (6.5)$$

В *модели Зимма*⁸ рассматривается непротекаемый клубок в θ -растворителе, что дает такие соотношения:

$$\begin{aligned} Z_{\text{полн}} &\propto R_0 \\ k &\propto \frac{1}{R_0^2} \\ \tau_{\text{фунд}} &\propto R_0^3 \propto N^{3/2} \\ D_{\text{Зимм}} &\propto \frac{1}{R_0} \propto N^{-1/2} \end{aligned} \quad (6.6)$$

*Модель Куна*⁹ описывает непротекаемый клубок в атермическом растворителе, для которого:

⁸ Зимм, Бруно – американский химик, прославившийся исследованиями перехода спираль-клубок в полипептидах, динамических свойств разбавленных растворов полимеров и статического светорассеяния

⁹ Кун, Ханс – швейцарский химик, выдающийся специалист в области физической химии полимеров

$$z_{\text{полн}} \propto R_F$$

$$k \propto \frac{1}{R_0^2}$$

$$\tau_{\text{фунд}} \propto R_F^3 \propto N^{9/5}$$

$$D_{\text{Куи}} \propto \frac{1}{R_F} \propto N^{-3/5} \quad (6.7)$$

Сравнивая выражения (6.5), (6.6) и (6.7) можно увидеть, что они предсказывают разные степенные законы для зависимости коэффициента диффузии от молекулярной массы полимера. Эти законы были неоднократно проверены на практике и показали прекрасное соответствие теории и эксперимента. Главное – выбрать подходящую модель, исходя из строения цепи и качества растворителя.

Лекция № 7

Полуразбавленные растворы и расплавы полимеров. Динамика многих цепей. Коллективные моды.

Получив представление о динамике одиночной цепи, мы можем перейти к описанию системы многих цепей, то есть, к полуразбавленным растворам и расплавам полимеров.

Цепь в расплаве

В расплаве полимер находится в вязкотекучем состоянии. Вы помните, что конформация гибкоцепного полимера в расплаве представляет собой гауссов клубок. А мы с Вами на первой лекции оценивали объемную долю звеньев в клубке и убедились, что она очень мала – порядка нескольких процентов. Чем же заполнен остальной объем клубка? Правильно, звеньями соседних макромолекул. Полимерные цепи в расплаве сильно перепутаны и образуют достаточно плотную флуктуационную сетку зацеплений. Рассмотрим, как происходит процесс течения такой системы. Для этого проведем следующий эксперимент: возьмем покоящийся расплав в состоянии равновесия, в момент времени t приложим к нему небольшое постоянное напряжение σ и будем наблюдать за развитием деформации.

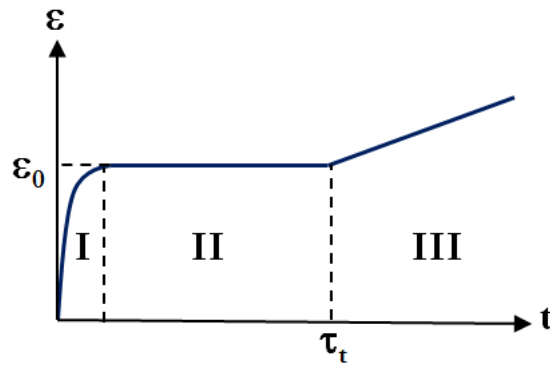


Рис. 7.1. Релаксация деформации в расплаве полимера

Зависимость деформации от времени можно разбить на три участка, на которых поведение расплава принципиально различается (рис. 7.1):

- I. Время наблюдения меньше времени релаксации вращательного движения сегментов. Конформационная подвижность заморожена, полимер проявляет свойства упругого стекла. В идеальном упругом теле деформация развивалась бы мгновенно, в реальном полимере на развитие упругой деформации требуется некоторое время.
- II. Время наблюдения больше времени релаксации вращательного движения сегментов, но меньше времени релаксации узлов сетки. Конформационная подвижность разморожена, расплав ведет себя как упругая сетка. Состояние расплава на этом интервале времен аналогично слабосшитому эластомеру (резине). Деформация выходит на стационарный уровень, и отношение приложенного напряжения к этой стационарной деформации есть модуль упругости сетки зацеплений: $E = \frac{\sigma}{\varepsilon_0}$
- III. Время наблюдения больше времени релаксации цепи как целого. Начиная с некоторого времени τ_t деформация линейно растет. Этот участок соответствует **стационарному течению** жидкости, которое описывается законом Ньютона: $\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$, где η - динамическая вязкость расплава. В дальнейшем мы будем описывать динамические свойства расплава полимера в режиме стационарного течения, т.е. при времени воздействия больше τ_t .

Время τ_t соответствует *максимальному времени релаксации*, именно это время определяется в экспериментах по механике полимеров. Подставив в формулу Ньютона

ε_0 и τ_e , мы получим скейлинговое соотношение, описывающее вязкоупругие свойства расплава полимера: $\eta \propto E \cdot \tau_e$. Это соотношение подтверждается многочисленными экспериментами.

Кроме того, экспериментально установлено, что модуль упругости сетки зацеплений не зависит от молекулярной массы полимера и определяется числом узлов в единице объема расплава. Вязкость расплава и максимальное время релаксации, напротив, очень чувствительны к длине цепи макромолекул и пропорциональны молекулярной массе в среднем в степени 3.3.

Перейдем к механизму течения расплава полимера. Поскольку цепь в расплаве перепутана с соседними цепями, она не может двигаться независимо от других цепей, как в разбавленном растворе. Отдельную выбранную нами макромолекулу можно представить заключенной в трубку, образованную зацеплениями с соседними цепями. Модель трубки предложил Эдвардс¹⁰ в 1967 году. В такой «запутанной» системе трансляционное перемещение макромолекулы невозможно, и механизм движения становится рептационным: цепь «ползет» вдоль трубки. Поскольку сетка зацеплений флуктуационная, в процессе перемещения цепи часть трубки исчезает, а часть появляется, то есть, происходит обновление трубки (рис. 7.2).

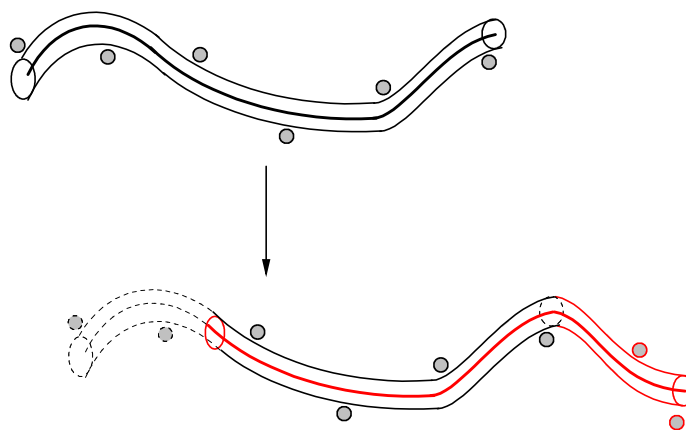


Рис. 7.2. Обновление трубки по Эдвардсу. Серыми точками показаны зацепления с соседними цепями

¹⁰ Сэр Эдвардс, Сэмюэл Фредерик – выдающийся британский ученый, специалист в физике полимеров. Совместно с Масао Дои разработал современную динамическую теорию полимеров (1986 г)

Когда цепь полностью выползает из трубки, память о предыдущем состоянии системы теряется (вновь образовавшаяся трубка «не помнит», какой была предыдущая), поэтому характерным временным масштабом является **время полного обновления трубки** $\tau_{\text{трубки}}$.

Скорость движения цепи вдоль трубки $v_{\text{трубки}}^{\rightarrow} = \mu_{\text{трубки}} \cdot \vec{f}$, где $\vec{f}$ - сила, действующая на цепь со стороны прилегающих цепей. Поскольку движение равномерное, эта сила равна силе трения $f_{\text{тр}}$. При рептации происходит трение каждого звена, поэтому $f_{\text{тр}} \propto N$, следовательно, подвижность цепи вдоль трубки $\mu_{\text{трубки}} = \frac{\mu_1}{N}$, где μ_1 - подвижность звена цепи. Используя соотношение Эйнштейна, мы получим коэффициент диффузии вдоль трубки:

$$D_{\parallel} \propto \frac{D_1}{N}$$

(D_1 – коэффициент диффузии звена).

Теперь при помощи уравнения (6.3) мы можем связать временной и пространственный масштабы:

$$\tau_{\text{трубки}} = \frac{L^2}{D_{\parallel}}$$

(L – путь, пройденный цепью вдоль трубки. Из условия полного обновления трубки ясно, что он равен контурной длине цепи). Отсюда:

$$\tau_{\text{трубки}} = \frac{(lN)^2 \cdot N}{D_1} = \tau_1 \cdot N^3 \propto N^3 \quad (7.1)$$

Для того, чтобы описать поступательную диффузию макромолекулы в расплаве, необходимо определить, на какое расстояние переместилась цепь в пространстве за время $\tau_{\text{трубки}}$. Поскольку за это время цепь полностью выползла из трубки, перемещение равно размеру цепи R_0 . Коэффициент рептационной диффузии:

$$D_{\text{репт}} = \frac{R_0^2}{\tau_{\text{трубки}}} \propto \frac{D_1 N}{N^3} \propto N^{-2} \quad (7.2)$$

Произведем с учетом полученных соотношений некоторые оценки. Численный коэффициент τ_1 в (7.1) – это характерное время на масштабе звена цепи. При температуре много выше температуры стеклования $\tau_1 \approx 10^{-11}$ сек. Для цепи со степенью полимеризации $N = 10^2$ получим $\tau_{\text{трубки}} \approx 10^{-5}$ сек. Однако для более длинной цепи с $N = 10^4$ $\tau_{\text{трубки}}$ резко возрастает до ≈ 10 сек.

Оценим теперь коэффициент рептационной диффузии. В выражении (7.2) $D_1 \sim 10^{-5}$ см²/с – коэффициент диффузии звена (по порядку величины такой как коэффициент диффузии жидкого мономера). Даже для короткой цепи с $N = 10^2$ оказывается $D_{\text{репт}} \approx 10^{-9}$ см²/с. Поскольку перемещение $S = \sqrt{D \cdot t}$, получается, что за 10 суток цепь проходит расстояние порядка 0.3 мм.

Выражение (7.2) было проверено экспериментально исследованиями диффузии меченой цепи полиэтилена в расплаве немеченых цепей. При этом методом ЯМР было получено соотношение $D_{\text{репт}} \propto N^{-5/3}$, а методом рассеяния ИК-излучения $D_{\text{репт}} \propto N^{-2 \pm 0.1}$.

Динамика полуразбавленных растворов

При рассмотрении полуразбавленных растворов полимеров (Лекция № 4) мы с Вами выяснили, что в этом концентрационном режиме существует два характерных масштаба: масштаб цепи и масштаб блоба. Для того, чтобы приступить к описанию динамических свойств полуразбавленного раствора, давайте проведем два мысленных эксперимента.

1. Приведем в соприкосновение два полуразбавленных раствора одинаковой концентрации. В правой части будут обычные полимерные цепи, а в левой к обычным добавим небольшое количество меченых цепей. Меченые цепи будут включены в сетку зацеплений, образованную обычными цепями, поэтому механизм их движения будет рептационным. В эксперименте мы будем следить за передвижением меченых цепей из левой ячейки в правую. Поскольку цепь перемещается из ячейки в ячейку целиком, в результате мы сможем измерить коэффициент диффузии на масштабе цепи $D_{\text{репт}}$.
2. Приведем в соприкосновение два полуразбавленных раствора. Концентрация раствора в левой части ($\Phi + \delta\Phi$) немного выше, чем в правой части ($\Phi - \delta\Phi$). Из-за разности химических потенциалов концентрации в ячейках начнут выравниваться. Для изменения локальной концентрации звеньев не нужно

перемещения всей цепи, достаточно движения на масштабе блоба. Измеряя изменение профиля концентраций вблизи границы во времени, мы сможем проследить за диффузией блобов. Поскольку блобы движутся согласованно, в этом эксперименте будет определен коэффициент кооперативной диффузии $D_{\text{кооп}}$.

Рассмотрим движение на масштабе всей цепи. Полуразбавленный раствор – это расплав блобов; размер блоба $\xi = l \cdot \Phi^{-3/4}$; число звеньев в блобе $g \propto \Phi^{-5/4}$.

Для цепи блобов время релаксации $\tau_{\text{трубки}} = \tau_{\text{блб}} \cdot \left(\frac{N}{g}\right)^3$. На масштабе блоба участок цепи живет по законам разбавленного раствора, поэтому $\tau_{\text{блб}} \propto \xi^3$. Отсюда:

$$\tau_{\text{трубки}} \propto N^3 \frac{\Phi^{-9/4}}{\Phi^{-15/4}}$$

$$\tau_{\text{трубки}} \propto N^3 \Phi^{3/2} \quad (7.3)$$

Коэффициент рептационной диффузии можно найти как отношение квадрата размера цепи к $\tau_{\text{трубки}}$. В полуразбавленном режиме макромолекула представляет собой гауссову цепь блобов:

$$D_{\text{репт}} = \frac{\left[\left(\frac{N}{g} \right)^{1/2} \cdot \xi \right]^2}{\tau_{\text{трубки}}}$$

$$D_{\text{репт}} \propto \frac{N \cdot \xi^2}{g \cdot N^3 \cdot \Phi^{3/2}} \propto \frac{\Phi^{-6/4}}{N^2 \cdot \Phi^{-5/4} \cdot \Phi^{6/4}}$$

$$D_{\text{репт}} \propto \frac{1}{N^2} \Phi^{-7/4} \quad (7.4)$$

Проанализируем полученный результат. $D_{\text{репт}} \propto N^{-1/2}$, это значит, что на масштабе цепи макромолекула в полуразбавленном растворе живет по законам расплава. Однако в области кроссовера ($\Phi \approx 10^{-2}$) коэффициент рептационной диффузии в $10^{7/2} \approx 3000$ раз выше, чем в расплаве, и резко уменьшается с ростом концентрации раствора.

Теперь рассмотрим движение на масштабах блоба. Поскольку внутри блоба режим раствора разбавленный, то

$$D_{\text{кооп}} \propto \frac{1}{\xi}$$

$$D_{\text{кооп}} \propto \Phi^{3/4} \quad (7.5)$$

Коэффициент кооперативной диффузии не зависит от N и увеличивается с ростом концентрации. Вспомним, что число звеньев в блобе $g \propto \Phi^{-5/4}$ и немного преобразуем соотношение (7.5):

$$D_{\text{кооп}} \propto \Phi^{3/4} \propto (\Phi^{-5/4})^{-3/5} \propto g^{-3/5}$$

Это означает, что зависимость коэффициента диффузии цепи от N в разбавленном растворе тождественна зависимости коэффициента кооперативной диффузии от числа звеньев в блобе. Следовательно, блок является независимой кинетической единицей, что мы с Вами уже знаем из рассмотрения осмотического давления полуразбавленных растворов (см. Лекцию № 4).

Лекция № 8

Вязкость растворов полимеров

Изучение вязкости растворов полимеров проводят двумя различными способами: реологические свойства полуразбавленных и концентрированных растворов исследуют методами ротационной вискозиметрии и реометрии, а вязкость разбавленных растворов измеряют методом капиллярной вискозиметрии или методом падающего шарика. Сначала рассмотрим вискозиметрию полуразбавленных растворов.

Кривые течения полуразбавленных растворов полимеров

Ротационные вискозиметры имеют различные конфигурации рабочих узлов (цилиндр-цилиндр, конус-плоскость), могут работать в режиме постоянных скоростей или постоянных напряжений сдвига. Кроме того, существуют виброреометры, позволяющие изучить реологические характеристики жидкостей под воздействием вибрации. Мы рассмотрим принцип действия ротационного вискозиметра типа «цилиндр-цилиндр», работающего в режиме постоянных скоростей сдвига.

Рабочий узел ротационного вискозиметра состоит из двух коаксиальных цилиндров, наружный цилиндр закреплен неподвижно, а внутренний может вращаться с различными скоростями. Исследуемая жидкость помещается в узкую щель между наружным и внутренним цилиндром (рис. 8.1).

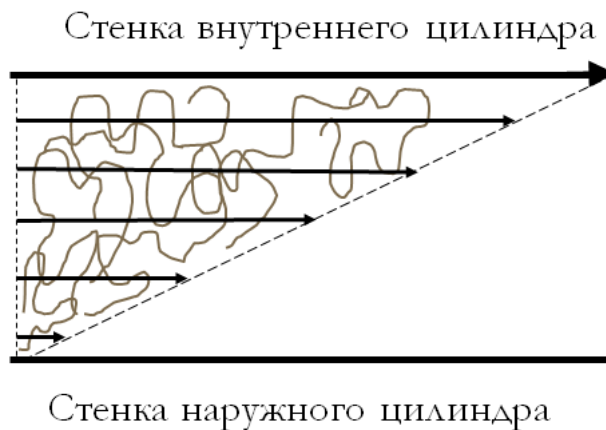


Рис. 8.1. Распределение скоростей жидкости в щели ротационного вискозиметра.

Со стороны внутреннего цилиндра на жидкость действует сила F , отношение которой к площади поверхности S называется **напряжением сдвига** τ . Течение жидкости в щели (с шириной x) характеризуется возникновением **градиента скорости** ($\frac{\partial v}{\partial x} = \dot{\gamma}$) вследствие того, что слой, непосредственно примыкающий к стенке наружного цилиндра, остается неподвижным, а слой, примыкающий к стенке внутреннего цилиндра, движется с той же скоростью, с которой вращается цилиндр. Ламинарный поток, т.е. послойное перемещение жидкости, описывается законом Ньютона, согласно которому напряжение сдвига τ , вызывающее течение жидкости, пропорционально градиенту скорости течения:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (8.1)$$

Коэффициент пропорциональности η называется коэффициентом вязкости или **динамической вязкостью** и измеряется в паскаль-секундах [Па·с].

Растворы полимеров обладают более высокой вязкостью по сравнению с низкомолекулярными жидкостями. Это связано, с одной стороны, с большими затратами энергии на преодоление сил взаимодействия полимер-полимер и полимер-растворитель при течении. С другой стороны, макромолекула, будучи помещенной в ламинарный поток растворителя, оказывается разными своими частями в слоях, движущихся с разными скоростями. В результате этого молекула испытывает действие момента сил, который

заставляет ее вращаться в потоке, что требует дополнительной затраты энергии. Еще более сложная картина наблюдается при течении полуразбавленного раствора, представляющего собой систему перепутанных цепей (см. рис. 8.1).

Жидкость, для которой вязкость не зависит от напряжения сдвига или градиента скорости, называется ньютоновской, если же вязкость зависит от режима деформирования, то такие жидкости называют неньютоновскими (рис. 8.2).

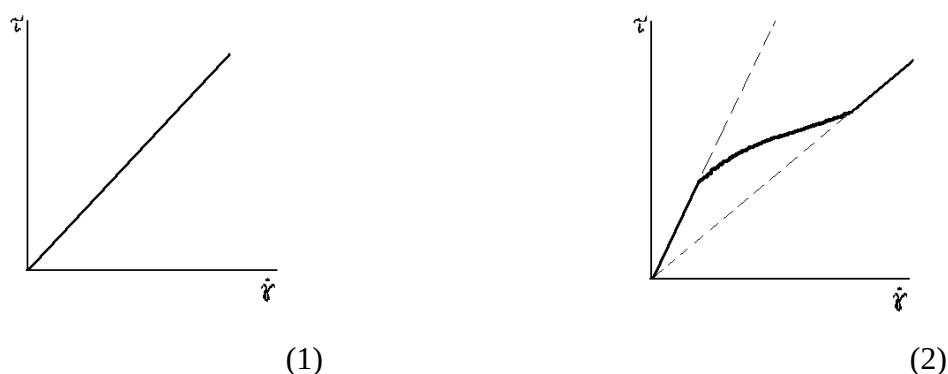


Рис. 8.2. Кривые течения ньютоновской (1) и неньютоновской (2) жидкостей.

Полуразбавленные и концентрированные растворы, а также расплавы полимеров, как правило, являются неньютоновскими жидкостями. Рассмотрим причины такого поведения на примере полуразбавленного раствора полимера. В полуразбавленном растворе полимерные клубки перекрываются, проникают друг в друга, в результате в растворе формируется флуктуационная сетка зацеплений. При течении раствора происходит перемещение центров масс клубков, при этом цепи движутся по механизму рептаций: макромолекула не может двигаться независимо и вынуждена «проползать» между узлами зацеплений с соседними цепями. «Выползая» из одних узлов, макромолекула образует новые узлы сетки. Пока течение происходит с небольшой скоростью, количество разрушенных узлов равно количеству вновь образовавшихся, таким образом, концентрация узлов зацеплений в объеме раствора остается постоянной. В результате прочность сетки не зависит от скорости сдвига, и вязкость раствора не меняется. Такой режим испытаний называется течением раствора с неразрушенной структурой, а вязкость – **наибольшей ньютоновской вязкостью**. При дальнейшем увеличении скорости сдвига количество вновь образующихся узлов начинает отставать от количества разрушенных при течении узлов. В этом режиме прочность структуры раствора, а следовательно и вязкость, уменьшается с ростом скорости сдвига. Такое явление называют **аномалией вязкости**. Наконец, при очень больших скоростях сдвига сетка зацеплений разрушается, новые узлы зацеплений не образуются, вязкость становится низкой и перестает зависеть от скорости

сдвига. Такой режим называется течением раствора с полностью разрушенной структурой, а соответствующую вязкость – **наименьшей ньютоновской вязкостью**.

Таким образом, полуразбавленные растворы полимеров обнаруживают две области ньютоновского поведения в зависимости от величины скорости или напряжения сдвига (рис. 8.3): область наибольшей ($\eta_{\text{нб}}$) и наименьшей ($\eta_{\text{нм}}$) ньютоновской вязкости. Между ними располагается область аномалии вязкости. Максимальное напряжение сдвига, при котором еще не происходит разрушения структуры раствора, называется **пределом ньютоновского течения** ($\tau_{\text{пр}}$). Предел ньютоновского течения характеризует прочность сетки зацеплений.

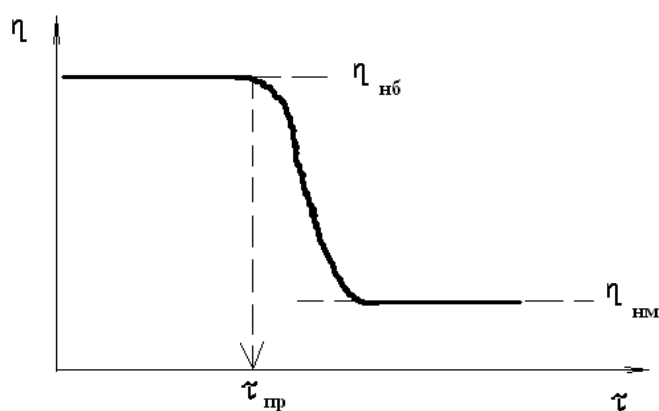


Рис. 8.3. Зависимость вязкости полуразбавленного раствора полимера от напряжения сдвига.

Еще один важный параметр, определяемый из данных вискозиметрии, – энергия активации вязкого течения. Энергия активации – это энергия, необходимая для совершения элементарного акта течения. Для экспериментального определения энергии активации течения измеряют динамическую вязкость раствора при различных температурах. Температурная зависимость вязкости описывается уравнением Аррениуса-Френкеля-Эйринга (8.2):

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_B}{RT}\right) \quad (8.2)$$

Предэкспоненциальный множитель A в ур. (8.2) имеет размерность вязкости и примерно одинаков для большинства жидкостей. По физическому смыслу это вязкость, обусловленная колебательными движениями атомов: $A = \frac{N_a \cdot h}{V} = 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}.$

Следовательно, из температурной зависимости наибольшей ньютоновской вязкости мы можем определить не только энергию активации ΔG_B , но также энтропию ΔS_B и энтальпию ΔH_B активации вязкого течения (Вы поняли, как это сделать?)

В разбавленных растворах в элементарном акте течения сегмент макромолекулы обменивается местами с молекулами растворителя, поэтому энергия активации сравнима с энергией активации течения чистого растворителя и не зависит от концентрации раствора. В полуразбавленных растворах наблюдается резкий рост энергии активации течения с увеличением концентрации, поскольку сетка зацеплений препятствует независимому перемещению сегментов.

Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров

Изучение полной кривой течения - задача реологии, а задачей физикохимии растворов полимеров является изучение вязкости при малых напряжениях сдвига и ее зависимости от природы полимера и растворителя, молекулярных характеристик полимера.

Для изучения вязкости при малых напряжениях сдвига обычно используют два метода: либо измеряют время, за которое фиксированный объем раствора вытечет через капилляр, либо измеряют время, за которое опускающийся в растворе шарик пройдет заданное расстояние. Если раствор вытекает из капилляра достаточно медленно (шарик падает в растворе достаточно медленно), то эти времена (t) пропорциональны вязкости $\eta_{\text{нб}}$.

Распределение векторов скорости жидкости по сечению капилляра показано на рис. 8.4.

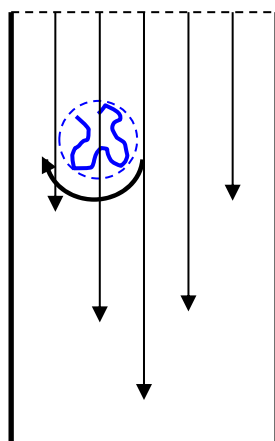


Рис. 8.4. Распределение скоростей жидкости в капиллярном вискозиметре.

Эпюра скоростей представляет собой параболоид, максимальная скорость течения в центральном слое, а в слоях, прилегающих к стенкам капилляра, скорость равна нулю.

В разбавленных растворах, в отличие от полуразбавленных, полимерные клубки не перекрываются, макромолекулы изолированы и движутся независимо друг от друга. Кроме того, при малых напряжениях сдвига при течении не происходит разворачивания клубков и их ориентации по потоку. Таким образом, капиллярная вискозиметрия дает возможность определения молекулярных характеристик макромолекул: молекулярной массы, конформации, гибкости цепи и т.д.

Измерение вязкости по времени истечения жидкостей основано на уравнении Пуазейля (8.3), которое, в свою очередь, выведено из закона Ньютона:

$$Q = \frac{\rho r^4 \Delta P t}{8 \eta l} \quad (8.3)$$

где Q - количество жидкости, протекающей через капилляр за время t ; r и l - соответственно, радиус и длина капилляра; ΔP - разность давлений на концах капилляра. Если жидкость течет под действием силы тяжести, то $\Delta P = \Delta h \rho g$, где Δh - высота столба жидкости в приборе, ρ - плотность жидкости, g - ускорение силы тяжести. Подставляя выражение для ΔP в уравнение Пуазейля и решая последнее относительно η , получим:

$$\eta = \frac{\rho r^4 \Delta h g}{8 Q l} t = K t \quad (8.4)$$

где $K = \frac{\rho r^4 \Delta h g}{8 Q l}$ называется постоянной вискозиметра и рассчитывается по времени течения в данном вискозиметре (t_1) жидкости с известной вязкостью (η_1) и плотностью (ρ_1):

$K = \frac{\eta_1}{r_1 t_1}$. Однако, при исследовании разбавленных растворов полимеров определяют

обычно не абсолютную вязкость, а так называемую относительную, т.е. отношение времени истечения раствора к времени истечения чистого растворителя которое при условии, что плотности разбавленного раствора и растворителя практически совпадают, равно отношению вязкости раствора полимера (η) к вязкости чистого растворителя (η_0).

Для вязкости разбавленного раствора непроницаемых, сплошных не взаимодействующих сферических частиц справедлива формула Эйнштейна:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5 \phi \quad (8.5)$$

где ϕ - объемная доля растворенного вещества; 2,5 - коэффициент, определяющийся

формой частицы.

Введем некоторые определения. Отношение $\frac{h - h_0}{h_0}$ показывает относительный прирост вязкости из-за введения в растворитель полимера и называется удельной вязкостью ($\eta_{уд}$), отношение $\eta_{уд}/C$ - приведенной вязкостью ($\eta_{пр}$) и предел приведенной вязкости при концентрации, стремящейся к нулю, называется характеристической вязкостью $[\eta]$. Характеристики вязкости разбавленных растворов полимеров приведены в сводной таблице 8.1.

Таблица 8.1. Характеристики вязкости растворов полимеров

Название	Обозначение, формула	Эйнштейновские частицы
Относительная	$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0} = \frac{h}{h_0}$	1+2,5ф
Удельная	$\eta_{уд} = \frac{t - t_0}{t_0} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	2,5ф
Приведенная	$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{c}$	2,5/ρш (ρш – плотность шарообразной частицы)
Характеристическая	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right)$	2,5/ρш

Как видно из определения, получить величину характеристической вязкости можно экстраполяцией приведенной вязкости к нулевой концентрации раствора. Концентрационная зависимость приведенной вязкости линейна, она описывается уравнением Хаггинса (8.6):

$$\frac{h - h_0}{h_0 C} = [\eta] + K_H [\eta]^2 C \quad (8.6)$$

Размерность характеристической вязкости (как и приведенной) - обратная концентрация. В вискозиметрических экспериментах концентрацию традиционно измеряют в г/дл, поэтому размерность характеристической вязкости дл/г, то есть, отношение объема к массе.

Поскольку эта величина получается при бесконечном разбавлении раствора, то характеристическая вязкость есть (с точностью до численного коэффициента) отношение объема изолированного полимерного клубка к массе макромолекулы. Понятно, что такое отношение определяется и молекулярной массой полимера, и конформацией и гибкостью цепи, и качеством растворителя. Поэтому характеристическая вязкость является одной из важнейших характеристик макромолекул в растворе.

Рассмотрим связь характеристической вязкости с молекулярной массой в виде зависимости $[\eta] = f(M)$ для некоторых конформаций макромолекул.

1. Конформация глобулы. Глобула – это сплошная частица, плотность которой постоянна по всему объему. Поэтому объем глобулы пропорционален ее массе: $V_g \propto M$.

Следовательно, характеристическая вязкость $[\eta]_g \propto \frac{V_g}{M} \propto M^0$.

2. Гауссов клубок. Конформацию гауссова клубка имеют все модельные цепи в вакууме, а также полимеры в θ -растворителе. Объем клубка пропорционален кубу его линейного размера, т.е. среднеквадратичного расстояния между концами цепи: $V_\theta \propto (R_0)^3 \propto M^{3/2} \Rightarrow [\eta]_\theta \propto M^{1/2}$.

3. Гибкоцепной полимер в атермическом растворителе. Для цепи в атермическом растворителе линейный размер (радиус по Флори) пропорционален массе в степени $3/5$, поэтому объем такого клубка $V_a \propto (R_F)^3 \propto M^{9/5} \Rightarrow [\eta] \propto M^{4/5}$.

4. Стержнеобразный полимер. При вращении в потоке гидродинамический объем стержня равен объему шара с диаметром, равным длине стержня. Длина стержнеобразной макромолекулы пропорциональна ее молекулярной массе: $V_{cm} \propto (L_{cm})^3 \propto M^3 \Rightarrow [\eta] \propto M^2$.

Таким образом, связь характеристической вязкости с молекулярной массой полимера задается степенной функцией $[\eta] \propto M^a$, где показатель степени a определяется конформацией макромолекулы. Мы рассмотрели конформации от максимально свернутой (глобула) до максимально вытянутой (стержень), поэтому очевидно, что параметр a может изменяться в пределах $0 \leq a \leq 2$, при этом значение a увеличивается с ростом степени разворачивания полимерной цепи. Выведенное нами соотношение между характеристической вязкостью и молекулярной массой полимера первоначально было получено эмпирически и называется уравнением Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (8.7)$$

Это уравнение справедливо для широкого круга полимерных веществ и является основным уравнением вискозиметрии разбавленных растворов полимеров.

Постоянная $K = 10^{-2}$ - 10^{-5} зависит от температуры и природы полимера и растворителя. Показатель a зависит от всех факторов, влияющих на конформацию цепи (таблица 8.2).

Таблица 8.2

Система	Конформация и гидродинамическое поведение макромолекул	Значения a
Полимер в плохом растворителе	Глобулы, эйнштейновские частицы	0
Полимер в θ -растворителе	Идеальные, непротекаемые клубки	0.5
Гибкоцепной полимер в хорошем растворителе	Набухшие, непротекаемые клубки	0.6 – 0.8
Жесткоцепной полимер в хорошем растворителе	Набухшие, протекаемые клубки	1 – 1.5
Предельно жесткоцепной полимер	Стержень	1.7 – 2

Новым понятием в этой таблице является термин "протекаемый-непротекаемый" клубок. Под действием градиента скорости клубки вращаются, при этом гибкоцепные макромолекулы быстро меняют конформацию, и клубок движется как единое целое с включенным внутрь растворителем: такие клубки непротекаемы и трутся о растворитель только своей поверхностью. В случае жесткоцепных макромолекул клубок обменивается с окружающей его жидкой средой молекулами растворителя, т.е. он протекаем. Чем выше жесткость цепи, тем большая часть объема клубка становится протекаемой для растворителя. Предельно жесткоцепной полимер трется о растворитель каждым своим звеном.

Наиболее примечательна первая строка табл. 8.2: характеристическая вязкость глобул не зависит от степени полимеризации (молекулярной массы полимера), т.е. во всех

глобулярных полимерах примерно одна и та же концентрация внутри клубка. Это означает, что все химические реакции с участием глобулярных белков протекают в живых организмах в одинаковых (по концентрации функциональных групп белков) условиях.

Ясно, что для определения молекулярной массы полимера по уравнению (8.7) необходимо предварительное знание констант K и a . Поэтому вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимера является относительным. Константы K и a находят, представив уравнение в логарифмической форме:

$$\lg [\eta] = \lg K + a \lg M \quad (8.8)$$

и определив экспериментально характеристические вязкости и молекулярные массы для серии узких фракций полимера. Молекулярные массы фракций определяют с помощью какого-либо абсолютного метода (осмометрии, светорассеяния и др.). Из прямолинейной зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M$ находят K и a .

Выражение для характеристической вязкости полимера в θ -растворителе, после подстановки численных коэффициентов, называется формулой Флори-Фокса:

$$[\eta]_q = F \frac{(\overline{h_q^2})^{3/2}}{M} \quad (8.9)$$

где Φ – постоянная Флори ($\Phi = 2.84 \times 10^{23}$ моль⁻¹).

С использованием формулы Флори-Фокса можно, измерив характеристическую вязкость и рассчитав по уравнению Марка-Куна-Хаувинка молекулярную массу полимера, определить невозмущенные размеры макромолекул $(\overline{h_q^2})^{1/2}$ и размер статистического сегмента (A):

$$A = \frac{(\overline{h_q^2})^{1/2}}{N \cdot l}, \text{ где } N - \text{ степень полимеризации, } l - \text{ длина звена.}$$

Отношение характеристических вязкостей полимера в данном и θ -растворителе равно кубу коэффициента набухания клубка α^3 (см. уравнение (3.7)).

Важно отметить также, что характеристическая вязкость служит критерием кроссовера, т.е. перехода из разбавленного в полуразбавленный режим раствора. Действительно, раствор полимера является разбавленным при условии, что средняя концентрация звеньев в растворе существенно меньше, чем концентрация звеньев в объеме полимерного клубка ($C_{\text{кл}}$). Переход в полуразбавленный режим происходит, когда весь объем раствора

заполняется клубками, т.е. при условии равенства средней по объему концентрации и $C_{\text{кл}}$. Такая концентрация раствора, как Вы уже знаете, называется концентрацией кроссовера и обозначается C^* . Поскольку характеристическая вязкость – это отношение объема клубка к массе макромолекулы, очевидно, что $[\eta] @ \frac{1}{C^*}$. Таким образом, при $C < \frac{1}{[\eta]}$ раствор разбавленный, при $C > \frac{1}{[\eta]}$ – полуразбавленный.

Лекция № 9

Рассеяние света растворами полимеров

Светорассеяние – один из основных количественных методов исследования полимеров в растворе, который, не требуя специальной калибровки, позволяет напрямую определять молекулярную массу и радиус инерции макромолекул, а также позволяет оценивать термодинамические параметры межмолекулярного взаимодействия.

Метод основан на классической теории Рэлея рассеяния¹¹ света малыми частицами в газах. Свет, т.е. электромагнитное излучение с интервалом длин волн от ~ 380 до ~ 760 нм, проходя через среду, взаимодействует с ее веществом, индуцируя диполи. В переменном поле диполь колеблется с частотой падающего света и является источником вторичного излучения света во всех направлениях, кроме своей оси, с той же длиной волны, что и падающий свет (рис. 9.1).

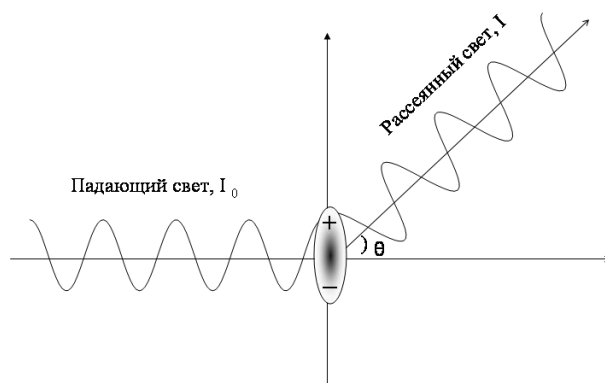


Рис. 9.1. Схема возникновения рассеянного света.

¹¹ Рассеяние света – распространение света в среде не по законам геометрической оптики.

Если частицы среды образуют правильные ряды (квазирешетчатая модель жидкости), то свет, рассеянный от разных частиц, интерферирует, и интерференция уничтожает светорассеяние. Однако из-за хаотического теплового движения молекул равные небольшие объемы жидкости или газа ($\sim 10^{-15}$ см³) содержат разное число частиц; в результате возникают флуктуации плотности. В растворах, помимо флуктуаций плотности растворителя, возникают флуктуации концентрации растворенного вещества. В результате среда становится оптически неоднородной, и на этих неоднородностях рассеивается свет. Интенсивность рассеянного света зависит от числа, размеров, поляризуемости и асимметрии частиц.

Существует два основных метода исследования рассеяния света: статическое и динамическое светорассеяние.

Статическое, или упругое, светорассеяние позволяет определить молекулярную массу, второй вириальный коэффициент и, при определенных условиях, радиус инерции макромолекул: $\overline{R_g^2} = \sum_i r_i^2 m_i / \sum_i m_i = \frac{1}{M} \sum_i r_i^2 m_i$, где r_i – расстояние от i -го элемента ассы до центра масс макромолекулы.

Динамическое, или квазиупругое, светорассеяние дает возможность измерить коэффициент диффузии и рассчитать гидродинамический радиус полимерных цепей в растворе.

Статическое светорассеяние

Рассмотрим рассеяние света малыми частицами. В приемник излучения попадает свет, рассеянный всеми частицами, находящимися в объеме фокусировки источника. Рассеяние от ансамбля N невзаимодействующих частиц является суммой их излучений. Интенсивность рассеянного света I зависит от длины волны падающего света λ_0 , интенсивности падающего света I_0 , рассеивающего объема Ω , расстояния от рассеивающего объема до приемника x , поляризуемости молекулы α , концентрации рассеивающих частиц N_0 и угла рассеяния θ .

$$I = \frac{16\rho^4}{I_0^4 x^2} a^2 N_0 \Omega P(\theta) \quad (9.1)$$

Для того чтобы исключить из уравнения характеристики прибора, интенсивность рассеянного света заменяют коэффициентом рассеяния R_θ (или отношением Рэлея)

$$R_q = \frac{I x^2}{I_0 W} = \frac{16 \rho^4}{I_0^4} a^2 N_0 P(q) \quad (9.2)$$

Используя отношение Рэлея, можно получить уравнение, связывающее молекулярную массу рассеивающих частиц с измеряемыми параметрами:

$$R_\theta = K c M P(\theta) \quad (9.3)$$

где K – оптическая постоянная раствора: $K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$;

$\left(\frac{dn}{dc} \right)$ – инкремент показателя преломления, измеряемый с помощью дифференциального рефрактометра (n – показатель преломления раствора, c – концентрация);

n_0 – показатель преломления растворителя;

$P(\theta) = \frac{I(\theta)}{I(0)}$ – функция, отражающая угловую зависимость интенсивности рассеяния.

Вид функции $P(\theta)$ определяется размерами и формой рассеивающих частиц. Для малых частиц, размер которых меньше $1/20$ длины волны лазерного света ($\lambda/20$), функция $P(\theta)=1$. Это значит, что для малых частиц интенсивность рассеянного света не зависит от угла рассеяния. Угловую зависимость интенсивности рассеянного света представляют в виде индикатрисы рассеяния.

Если смотреть сверху на плоскость, проходящую через падающий луч и приемник излучения, то индикатриса рассеяния для малых частиц выглядит так (рис. 9.2):

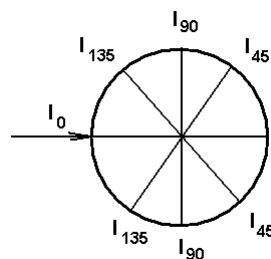


Рис. 9.2. Индикатриса рассеяния для малых частиц.

С учетом флуктуаций концентрации выражение для R_θ можно представить следующим образом:

$$R_{\theta} = \frac{4\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 c}{\lambda^4 N_A (RT)^{-1} \frac{\partial \Pi}{\partial c}} \quad (9.4)$$

Отсюда видно, что *интенсивность рассеяния обратно пропорциональна производной осмотического давления по концентрации* $\frac{\partial \Pi}{\partial c}$, т.е. осмотическое давление препятствует развитию флуктуации концентрации. Чем быстрее растет осмотическое давление с ростом концентрации, тем меньше величина средней флуктуации и, следовательно, тем меньше средняя интенсивность рассеянного света.

Используя уравнение для осмотического давления в виде разложения в ряд по степеням концентрации, можно получить выражение, называемое **уравнением Дебая**:

$$\frac{K \cdot c}{R_{\theta}} = \frac{1}{M} + 2A_2 \cdot c \quad (9.5)$$

Из уравнения (9.5) видно, что *для небольших молекул (с размером меньше $\lambda/20$) зависимость Kc/R_{θ} от концентрации линейна*, причем отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен обратной величине молекулярной массы, а тангенс угла наклона – удвоенному значению второго вириального коэффициента.

Другая картина рассеяния наблюдается для случая, когда размер рассеивающих частиц больше $\lambda/20$, но меньше $\lambda/2$. Такие размеры имеют, например, макромолекулы с молекулярной массой от сотен тысяч до нескольких миллионов. В этом случае вторичные волны, рассеянные разными участками одной большой молекулы, имеют сдвиг по фазе, поскольку они проходят разный путь до приемника. Интерференция этих волн приводит к ослаблению рассеянного света. В направлении падающего света разность фаз равна нулю, поэтому интерференции нет. С увеличением угла рассеяния разность фаз возрастает. В результате возникает асимметрия рассеяния: если для малых частиц индикатриса рассеяния симметрична, то в случае больших частиц она асимметрична, и интенсивность рассеянного света уменьшается с ростом угла рассеяния (рис. 9.3).

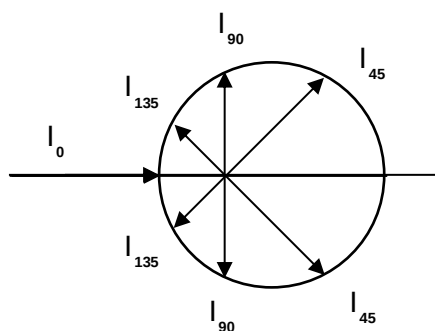


Рис. 9.3. Индикатриса рассеяния для частиц размером от $\lambda/20$ до $\lambda/2$.

Если же размеры рассеивающих частиц сравнимы с длиной волны падающего света ($>\lambda/2$), то индикатриса рассеяния представляет собой чередование брэгговских минимумов и максимумов. В этом случае рассеяние не описывается уравнениями Рэлея и Дебая.

Определение молекулярных характеристик частиц методом Рэлеевского светорассеяния возможно только при условии, что их размеры меньше $\lambda/2$.

В методе светорассеяния измерения интенсивности рассеянного света, как правило, проводят в плоскости, перпендикулярной плоскости поляризации падающего света. Интервал углов рассеяния θ составляет при малоугловом рассеянии от 3 до 7°, при широкоугловом – от 30 до 150°.

Уменьшение интенсивности рассеянного света в результате интерференции приводит к тому, что в случае больших частиц расчет по уравнению Дебая дает кажущуюся величину молекулярной массы, которая существенно меньше истинной. Эта ошибка будет тем больше, чем больше размер частиц и чем больше угол рассеяния. Чтобы получить истинное значение молекулярной массы больших частиц, необходимо либо работать под очень малыми углами (4-5°), либо проводить экстраполяцию на нулевой угол.

Асимметрия рассеяния тем больше, чем больше размер макромолекул, поэтому угловая зависимость интенсивности рассеянного света в растворах больших частиц дает возможность определить их радиус инерции (R_g). В этом случае $P(\theta) \neq 1$, и основное уравнение светорассеяния называется уравнением Дебая-Зимма и выглядит следующим образом:

$$\frac{K \cdot c}{R_\theta} = \frac{1}{M} \cdot \left\{ 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \cdot \overline{R_g^2} \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\} + 2A_2 \cdot c \quad (9.6)$$

Для нахождения молекулярной массы, 2-го вириального коэффициента и радиуса инерции используют метод двойной экстраполяции, или построение диаграммы Зимма (рис. 9.4).

Для этого готовят серию растворов разной концентрации, и для каждого раствора измеряют интенсивность рассеяния под разными углами. Результаты светорассеяния представляют в виде зависимости Kc/R_θ от $\sin^2(\theta/2) + a \cdot c$, где a – масштабная константа, выбираемая для удобства работы с графиком ($a \cdot c_{\max} \sim 1$). Линию АВ получают экстраполяцией к нулевой концентрации, а линию АД – экстраполяцией к нулевому углу. Ордината точки А равна обратной величине молекулярной массы; из угла наклона прямой АД определяют 2-й вириальный коэффициент: $\text{tg} \alpha = 2A_2$, а из угла наклона прямой АВ – радиус инерции макромолекулы:

$$\frac{\text{tg} \varphi}{A_0} = \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \langle \overline{R_g^2} \rangle, \text{ где } A_0 = 1/M$$

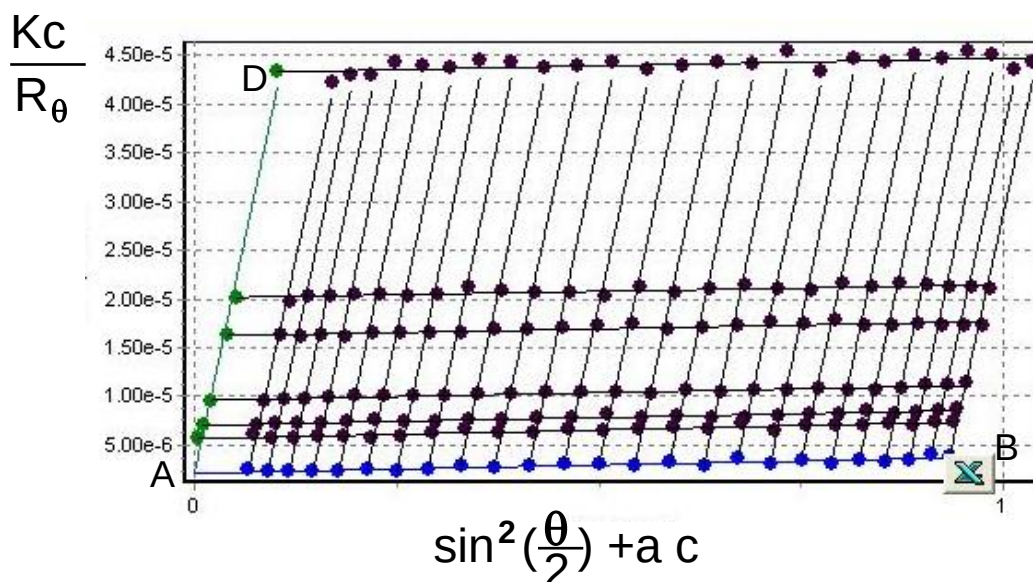


Рис. 9.4. Диаграмма Зимма для полидиаллилдиметиламмоний хлорида в 0.1 M NaCl.

В случае полидисперсных полимеров легко видеть, что метод светорассеяния дает величину **средневесовой** молекулярной массы:

$$\Delta R_\theta = \sum_i (\Delta R_i) = K \overline{M} c = K \sum_i M_i c_i ;$$

$$\text{отсюда } \overline{M} = \frac{\sum_i M_i c_i}{\sum_i c_i} = \overline{M}_w$$

Динамическое светорассеяние

В методе *статического светорассеяния*, рассмотренном выше, измеряется средняя интенсивность рассеянного света, которая определяется средней величиной флуктуации концентрации. *Динамическое светорассеяние* (ДРС) позволяет определить время жизни флуктуации. Флуктуация концентрации возникает и рассасывается благодаря диффузии полимерных клубков. Поэтому время жизни флуктуации связано с величиной коэффициента трансляционной диффузии макромолекул.

Поскольку интенсивность рассеяния зависит от концентрации частиц, из-за флуктуаций концентрации возникают флуктуации интенсивности рассеянного света. Величина интенсивности рассеяния, измеренная в разные моменты времени, колеблется вокруг среднего значения $\langle I \rangle$ (рис. 9.5).

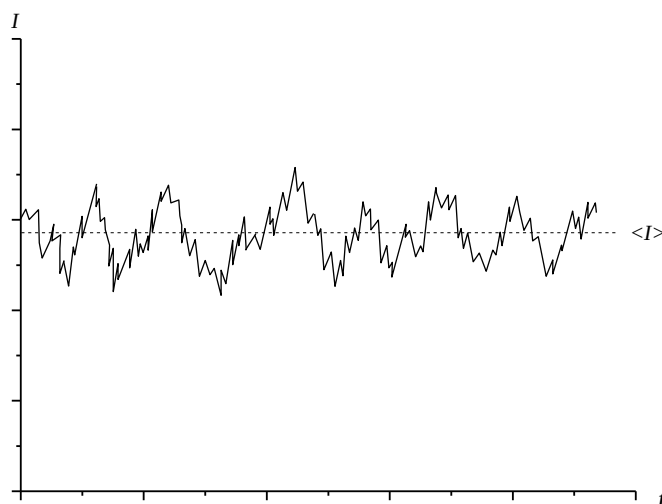


Рис. 9.5. Флуктуации интенсивности рассеянного света.

В методе ДРС измеряется корреляционная функция $g_2(\tau)$, показывающая связь значений интенсивности рассеянного света, измеренных через промежуток времени τ :

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I \rangle^2} \quad (9.7)$$

(угловые скобки означают усреднение по времени). Если величина τ мала по сравнению с временем жизни флуктуации концентрации, то за время τ локальная концентрация не успела измениться, и в числителе дроби интенсивность рассеяния умножается сама на себя, в результате получается средний квадрат интенсивности: $\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \langle I^2 \rangle$. Если же τ

много больше времени жизни флуктуации, то за время τ флуктуация успела неоднократно образоваться и рассосаться, корреляции нет, и числитель дроби представляет собой квадрат средней интенсивности: $\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \langle I \rangle^2$. Поскольку средний квадрат всегда больше, чем квадрат среднего, $g_2(\tau)$ уменьшается с ростом τ по экспоненциальному закону от максимального значения $\frac{\langle I^2 \rangle}{\langle I \rangle^2}$ до единицы (рис. 9.6).

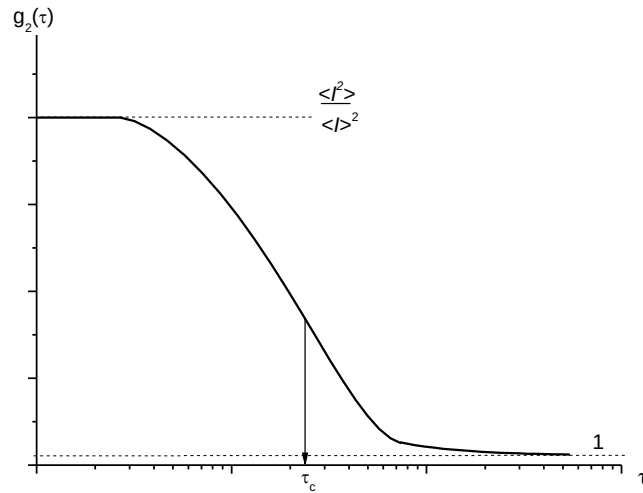


Рис. 9.6. Типичный вид корреляционной функции.

Время, за которое корреляционная функция уменьшается в e раз, называется временем корреляции (τ_c). Это время определяется скоростью движения частиц в растворе, поэтому из него можно рассчитать коэффициент диффузии D :

$$\frac{1}{\tau_c} = Dq^2 \quad (9.8)$$

Ситуация осложняется, если не все рассеивающие частицы имеют одинаковый размер. В растворах полидисперсных полимеров большие макромолекулы движутся медленнее, чем маленькие, поэтому коэффициент диффузии тем меньше, чем длиннее цепь. Для полидисперсных систем корреляционная функция представляет собой сумму нескольких экспонент, и уравнение, описывающее её, становится намного более сложным:

$$g_2(\tau) = 1 + C \left[\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} Z(D) \exp(-q^2 D \tau) dD \right]^2 \quad (9.9)$$

где $Z(D)$ – функция распределения рассеивающих частиц по коэффициентам диффузии;

C – численный параметр;

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} - \text{волновой вектор рассеяния.}$$

Уравнение (9.9) аналитически не решается, поэтому его решают численно, например, с помощью разложения в ряд (метод кумулянтов) или методом регуляризации (при этом получают функцию $Z(D)$).

В общем случае, растворы полимеров неидеальны, поэтому коэффициент диффузии зависит от концентрации:

$$D = D_0(1 + k_d \cdot c) \quad (9.10)$$

В уравнении (9.10) k_d – параметр, определяющийся как термодинамическими, так и гидродинамическими взаимодействиями в растворе. Коэффициент диффузии связан с гидродинамическим радиусом частицы R_h уравнением Эйнштейна-Стокса:

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (9.11)$$

(η – динамическая вязкость раствора). Таким образом, гидродинамический радиус – это радиус сферы, имеющей такой же коэффициент трения, как у исследуемой частицы.

Для жестких сферических частиц, таких как, например, золи и латексы, гидродинамический радиус практически совпадает с геометрическим радиусом. Для полимерных клубков, которые не имеют сферической формы и могут быть частично протекать для растворителя, гидродинамический радиус является некоторым условным параметром, в отличие от радиуса инерции. Для определения гидродинамического радиуса необходимо измерить коэффициенты диффузии в серии растворов разной концентрации, провести экстраполяцию на нулевую концентрацию, и полученную величину D_0 подставить в уравнение (9.11).

Сочетание методов динамического и статического светорассеяния дает возможность получить информацию о форме макромолекул. Отношение радиуса инерции к гидродинамическому радиусу называется форм-фактором и характеризует геометрию рассеивающих частиц. Значения форм-факторов для некоторых макромолекулярных структур приведены в таблице 9.1.

Таким образом, определив радиус инерции методом статического светорассеяния, а гидродинамический радиус – методом статического светорассеяния, можно оценить форму макромолекул в растворе.

Таблица 9.1. Форм-факторы некоторых макромолекулярных объектов.

Архитектура частицы	Сплошная сфера	Клубок в θ -растворителе	Клубок в хорошем растворителе	Четырехлучевая звезда	Стержень
R_g/R_h	0.79	1.5	1.8	1.3	>2.0

Лекция № 10

Исключенный объем макромолекул и переход клубок – глобула

Объем смешения

До сих пор, рассматривая растворы полимеров, мы пренебрегали изменением объема при смешении полимера и растворителя. Теперь пришло время заняться объемными эффектами. Сначала вспомним то, что Вам известно из курса физической химии для **низкомолекулярных** бинарных смесей.

В идеальном случае при смешении n_1 молей растворителя и n_2 молей растворенного вещества объем раствора $V = n_1 \cdot V_1^0 + n_2 \cdot V_2^0$, где V_1^0 и V_2^0 - мольные объемы растворителя и растворенного вещества, соответственно. Поскольку объем – это экстенсивная величина, в общем виде объем раствора выражается так:

$$V = n_1 \cdot \frac{\partial V}{\partial n_1} + n_2 \cdot \frac{\partial V}{\partial n_2} \quad (10.1)$$

Величина $\frac{\partial V}{\partial n_i} = \bar{V}_i$ называется «*парциальный мольный объем*». Проанализировать

зависимость объема раствора от его состава удобно с помощью диаграммы (рис. 10.1). Из уравнения (10.1) видно, что в идеальном растворе парциальный мольный объем каждого компонента равен его мольному объему, изменение объема при смешении $\bar{V}_2 - \bar{V}_2^0 = \Delta V_{см} = 0$ (зависимость (1) на рис. 10.1). В реальных растворах наблюдаются

отклонения от идеальности – как положительные, так и отрицательные. В этих случаях парциальный мольный объем равен отрезку, отсекаемому касательной к кривой на оси ординат. В случае (2) кривая лежит ниже касательной, отклонение от идеальности положительное, $\Delta V_{cm} > 0$. В случае (3) отклонение от идеальности отрицательное, $\Delta V_{cm} < 0$.

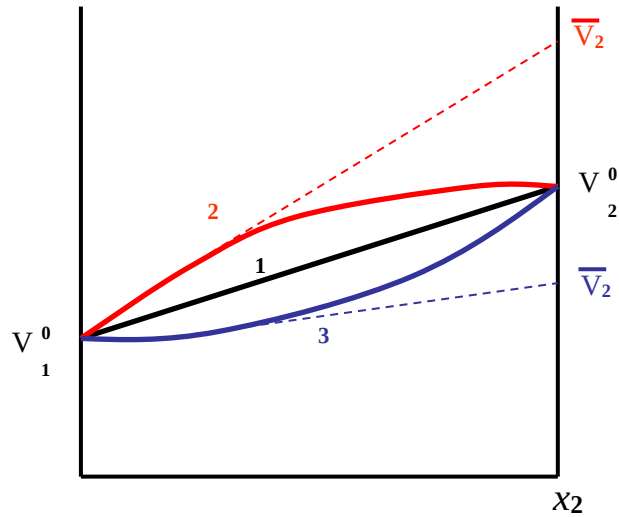


Рис. 10.1. Зависимость объема раствора от мольной доли растворенного вещества.

Таким образом, качество растворителя определяется разностью $\bar{V}_2 - V_2^0$ или, с использованием безразмерных величин, $1 - \frac{\bar{V}_2}{V_2^0} = 1 - \frac{\bar{V}_2}{V_2^{uo}}$, где $\bar{V}_2^{uo}$ - парциальный мольный объем полимера в θ -растворителе. Если вспомнить выражение (1.4) для осмотического давления раствора полимера, то становится понятно, что существует связь изменения объема при смешении со вторым вириальным коэффициентом раствора, а именно:

$$A_2 \propto \left(1 - \frac{\bar{V}_2}{V_2^{uo}} \right) \quad (10.2)$$

Для того, чтобы разобраться в природе этой связи, необходимо ввести понятие *исключенного объема*.

Исключенный объем макромолекулы

Рассмотрим сначала твердые сплошные шарики радиуса R_u (и, соответственно, объема V_u), последовательно помещаемые в раствор объема V . Первому шарiku доступен весь объем раствора. Однако, центру масс второго шарика будет недоступна область раствора объемом

больше, чем $V_u = \frac{4}{3}\pi R_u^3$. Такая область, недоступная для частицы из-за присутствия в растворе других частиц, называется исключенным объемом и обозначается u . Для случая шариков исключенный объем равен (см. рис. 10.2):

$$u_u = \frac{4}{3}\pi(2R_u)^3 = \frac{32}{3}\pi R_u^3 \quad (10.3)$$

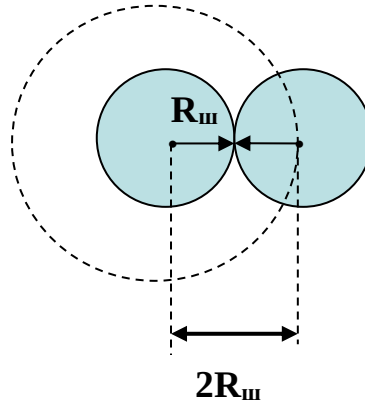


Рис. 10.2. Схема к понятию исключенного объема.

Схема 10.2 показывает, что в решеточной модели раствора именно исключенный объем определяет объем узла решетки, а, следовательно, исключенный объем войдет как параметр в выражение для энтропии смешения. Если затем записать выражение для осмотического давления раствора как функции свободной энергии смешения и выразить A_2 как вторую производную осмотического давления по концентрации, получим:

$$A_2 = \frac{N_A \cdot u}{2M_2^2} \quad (10.4)$$

Сравнивая выражения (10.2) и (10.4), можно понять, что $u \propto \left(1 - \frac{\bar{V}_2}{V_2^{uo}}\right)$.

Мы получили связь исключенного объема с качеством растворителя, рассматривая объемные взаимодействия (ΔV_{cm}). В классической теории Флори-Кригбаума отклонение от идеальности учитывается через отклонение температуры раствора от θ . Результат выглядит следующим образом:

$$u = \frac{2\overline{V}_2^2 \cdot M_2^2}{V_1^0 \cdot N_A} \cdot \psi \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \quad (10.5)$$

где ψ - энтропийная составляющая свободной энергии смешения.

Обе характеристики – и объем смешения, и отклонение от θ -температуры, вполне равноценны, поэтому для вычисления исключенного объема можно использовать как (10.4), так и (10.5), в зависимости от того, какие параметры системы определяют экспериментально.

Величина исключенного объема определяет равновесное расстояние между звеньями макромолекулы в растворе. Если рассматривать взаимодействия в растворе полимера на уровне звеньев, то зависимость энергии взаимодействия от расстояния между звеньями можно описать при помощи потенциала Леннарда-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (10.6)$$

где r – расстояние между центрами частиц (в нашем случае звеньев), ε – глубина потенциальной ямы, σ – расстояние, на котором энергия взаимодействия равна нулю.

Вид этой функции Вам хорошо знаком из курса физической химии (рис. 10.3).

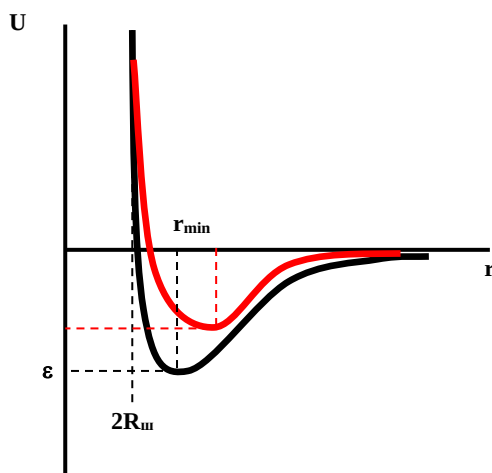


Рис. 10.3. Энергия взаимодействия звеньев в растворе полимера.

Проанализируем его для растворов полимера с различным качеством растворителя. Обратите внимание на то, что чем меньше $|\varepsilon|$, тем больше r_{min} – равновесное расстояние между центрами звеньев.

1. Если $|\varepsilon| < kT$, то растворитель термодинамически хороший (макромолекула разворачивается, при этом растет доля контактов «звено-растворитель»), исключенный объем $u > 0$. При этом в разбавленном растворе $u \propto R_F^3$: полимерные клубки при случайных контактах непроницаемы для своих соседей, поскольку в зоне перекрывания увеличивается доля невыгодных контактов «звено-звено». В полуразбавленном режиме раствора (конечно, Вы помните, что полуразбавленный раствор можно рассматривать как расплав блоков, т.е. на масштабе меньше блока клубки не пересекаются) $u \propto \xi^3 \propto (l \cdot \Phi^{-3/4})^3 \propto l^3 \cdot \Phi^{-9/4}$. Отсюда ясно, что с ростом концентрации исключенный объем уменьшается. Это явление называется **экранированием взаимодействий исключенного объема**.
2. Если $|\varepsilon| = kT$, то макромолекулы имеют невозмущенный размер, то есть, это случай θ -растворителя. В θ -растворителе контакты «звено-звено» и «звено-растворитель» равноценны, поэтому $u = 0$ и клубки могут свободно перекрываться (заметим, что аналогичная ситуация реализуется в расплаве полимера, где существует только один вид контактов).
3. Если $|\varepsilon| > kT$, то растворитель плохой (макромолекула сворачивается, невыгодные контакты «звено-растворитель» замещаются на контакты «звено-звено»). В этом случае $u < 0$: взаимопроникновение полимерных цепей термодинамически выгодно, макромолекула принимает конформацию **глобулы**. Альтернативным процессом может быть ассоциация цепей, которая сопровождается образованием концентрированной фазы (при этом тоже увеличивается число контактов «звено-звено»). Фазовое разделение при ухудшении качества растворителя конкурирует с компактизацией цепей и создает большие проблемы при изучении перехода макромолекул в глобулярную конформацию.

Переход «клубок – глобула»

Конформация глобулы принципиально отличается от всех клубкообразных конформаций макромолекул. Клубок – это разреженная, сильно флуктуирующая система (флуктуации концентрации порядка концентрации звеньев в клубке, флуктуации размера порядка размера клубка). Глобула, напротив, – плотная, слабо флуктуирующая система. Концентрация звеньев внутри глобулы на порядок больше, чем концентрация звеньев в клубке (30 % и выше). Главное отличие глобулы от остальных конформаций полимерной цепи – постоянство локальной концентрации звеньев по объему. При этом на поверхности

глобулы концентрация звеньев скачком падает до нуля (вспомните для сравнения функции распределения звеньев в клубке, показанные на рис. 2.4). В результате возникает скачок химического потенциала на границе глобулы, поверхность глобулы есть граница раздела фаз, таким образом, глобула – единственная конформация, при которой макромолекула в растворе является частицей, а раствор глобулярного полимера – коллоидной дисперсией макромолекул. Существует разновидность глобул, у которых изменение концентрации звеньев происходит не скачкообразно, а плавно, в узком интервале расстояний вблизи границы, такая конформация называется «глобула с опушкой». Иногда глобулярная конформация реализуется в форме «ожерелья» – участки макромолекулы, свернутые в глобулярные «бусины», соединены отрезками развернутой цепи (рис. 10.4).

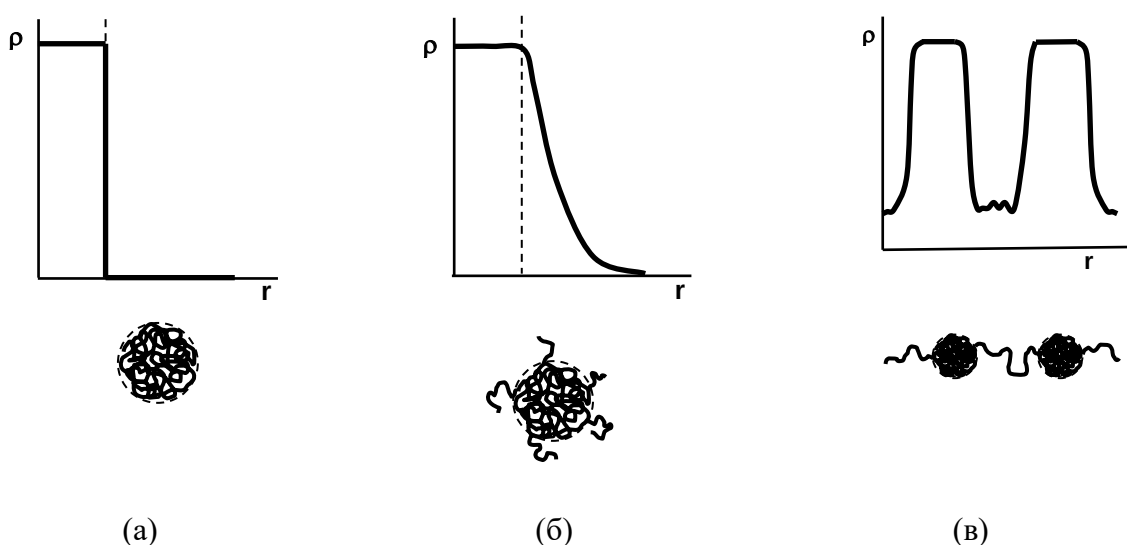


Рис. 10.4. Распределение звеньев внутри глобулы (а), глобулы с опушкой (б), ожерелья (в).

Крайне важен и интересен вопрос о термодинамической природе перехода «клубок – глобула»: является ли он фазовым переходом, или происходит плавно, без скачкообразного изменения термодинамических параметров системы. Давайте рассмотрим для определенности систему полимер-растворитель с ВКТР (рис. 10.5).

Пусть начальное состояние раствора соответствует точке *A* (обратите внимание, что концентрация меньше критической, т.е. мы рассматриваем разбавленный раствор). При постепенном понижении температуры система переходит из состояния I через состояние II в состояние III.

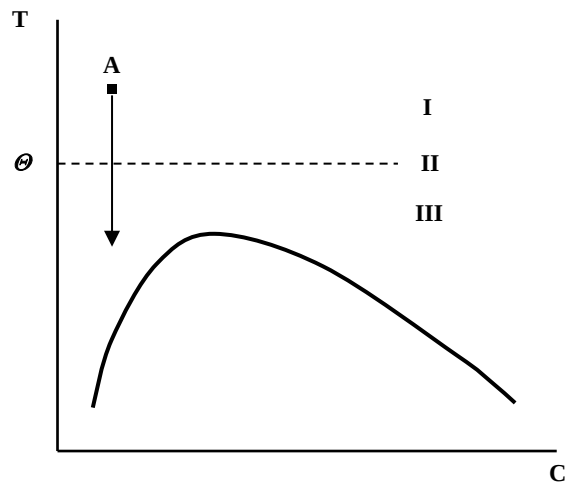


Рис. 10.5. Фазовая диаграмма к переходу «клубок – глобула».

Вспомним, что нам известно о полимерной цепи в каждом из этих состояний:

- I. $T > \Theta$. Макромолекула в хорошем растворителе. Размер клубка $R_F \propto N^{\frac{3}{5}}$;
объемная доля звеньев в клубке $\langle \Phi_{кл} \rangle \propto N^{-\frac{4}{5}}$.
- II. $T = \Theta$. Невозмущенный гауссов клубок. $R_0 \propto N^{\frac{1}{2}}$; $\langle \Phi_{кл} \rangle \propto N^{-\frac{1}{2}}$.
- III. $T < \Theta$. Цепь в плохом растворителе в конформации глобулы. $R_{гл} \propto N^{\frac{1}{3}}$;
 $\langle \Phi_{гл} \rangle \neq f(N)$.

Состояния I и II разреженные по концентрации звеньев, переход между ними аналогичен понижению давления в газах при охлаждении. Состояние III плотное, более близкое к состоянию жидкости, чем газа. Возникает вопрос: будет ли переход из состояния II в состояние III аналогичен переходу из газообразного состояния в жидкое, т.е. конденсации? Если да, то переход «клубок – глобула» является фазовым переходом. Этот вопрос занимал умы многих выдающихся ученых, и на его решение потребовалось почти 40 лет.

Рассмотрим последовательно стадии решения вопроса о природе перехода «клубок – глобула», не вдаваясь в детали математического аппарата.

Первый подход к описанию термодинамики перехода был осуществлен П. Флори в 1949 году. Тогда и была заложена основа, на которой в дальнейшем были построены все уточнения и дополнения (она называется «процедура Флори»). Логическая схема такая: поскольку принципиальная разница между состояниями клубка и глобулы заключается в

коэффициенте набухания макромолекулы (α), свободная энергия записывается как функция α и представляется в виде суммы энтропийной и энтальпийной составляющих: $G(\alpha) = G_S(\alpha) + G_E(\alpha)$. При этом коэффициент набухания α есть отношение линейного размера макромолекулы к ее невозмущенному размеру (см. (3.7)). Затем производная свободной энергии по α приравнивается к нулю: $\frac{\partial G}{\partial \alpha} = 0$. Поскольку переход происходит в разбавленном растворе, при расчете энергии взаимодействия Флори учитывал только энергию парных контактов.

Результат процедуры Флори выглядит следующим образом:

$$G(\alpha) = C_1 RT \cdot \alpha^2 + C_2 N^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha^{-3} \quad (10.7)$$

где C_1, C_2 – параметры.

Выражение (10.7) описывает переход «клубок – глобула» как плавный нефазовый переход, происходящий при θ – температуре. Дальнейшее понижение температуры приводит к бесконечному сжатию клубка (такой вывод, разумеется, не может не настораживать).

Первое уточнение процедуры Флори было сделано в работе О.Б. Птицына и Ю.Е. Эйзнера в 1965 году. Суть его заключается в учете энергии тройных контактов при расчете $G_E(\alpha)$. Необходимость такого уточнения вытекает из того, что в глобулярной конформации вероятность тройных контактов намного выше, чем в разреженном клубке, и пренебрегать ими уже нельзя. А тройные контакты всегда отталкивательные (вспомните выражение (3.5)), поэтому их учет привел к исчезновению неограниченного сжатия макромолекул при ухудшении качества растворителя. Кроме того, в модели Птицына – Эйзнера переход «клубок – глобула» происходит ниже θ -температуры и является фазовым переходом 1-го рода.

Следующее уточнение было сделано в работе И.М. Лифшица, А.Ю. Гросберга и А.Р. Хохлова в 1979 году. Учет неоднородности распределения звеньев и флуктуаций концентрации в клубке позволил получить более корректное выражение для $G_S(\alpha)$. Эта теория дала хорошее согласие с результатами компьютерного моделирования (мы не приводим здесь выражение для свободной энергии, потому что оно довольно сложное, желающие могут посмотреть его в первоисточнике).

И, наконец, последнее принципиальное уточнение, сделанное Т.М. Бирштейн и В.А. Прямыцыным в 1986 году, чрезвычайно важно, мы рассмотрим его немного подробнее и проанализируем результаты. Оно касается способа выражения коэффициента набухания α . До сих пор мы считали, что все три характеристики размера (среднеквадратичное расстояние между концами цепи, радиус инерции и гидродинамический радиус) равноценны. Однако, это верно только для клубкообразных конформаций, а вот для глобулы расстояние между концами цепи не может служить характеристикой линейного размера. Поэтому для корректного расчета свободной энергии необходимо выражать α через отношение радиусов инерции:

$$\alpha = \frac{\langle R_g^2 \rangle^{1/2}}{\langle R_g^2 \rangle_\theta^{1/2}}$$

Окончательное выражение для свободной энергии выглядит так:

$$G(\alpha) = \alpha^2 + \alpha^{-2} + \frac{C_1 \cdot N^{1/2}}{l^3 \cdot \alpha^3} + \frac{C_2}{l^6 \cdot \alpha^6} \quad (10.8)$$

Первые два слагаемых – это уменьшение энтропии цепи при коллапсе в глобулу, третье слагаемое учитывает энергию парных контактов (поскольку в плохом растворителе контакты притягивательные, то $C_1 < 0$), и последнее слагаемое – энергия тройных контактов ($C_2 > 0$).

Продифференцировав (10.8) по α , приравняв полученную производную к нулю и домножив результат на $\frac{\alpha^4}{2}$, получим:

$$\alpha^5 - \alpha = x + y \cdot \alpha^{-3} \quad (10.9)$$

В выражении (10.9) x – температурный параметр, причем $x = 0$ при $T = \theta$ и $x < 0$ при $T < \theta$; y – параметр жесткости макромолекулы, отношение толщины цепи к длине сегмента:

$y \propto \frac{d}{l}$. Для гибких цепей $y \approx 1$, для жестких $y \ll 1$.

Возьмем конкретную цепь (т.е. зафиксируем y) и построим зависимость α от температуры (от x). Результат получится разным для гибких и жестких цепей (рис. 10.6).

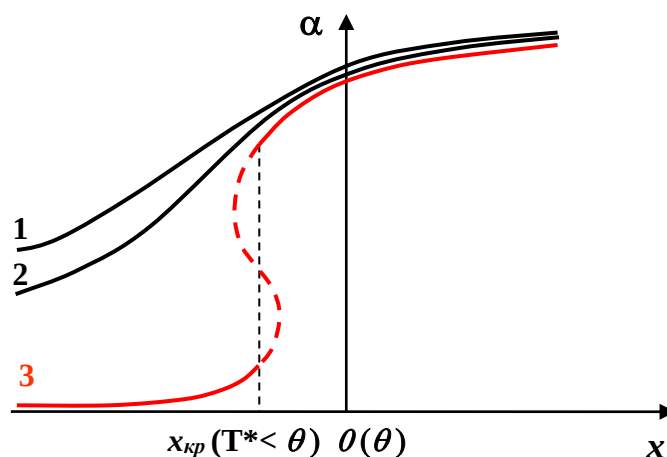


Рис. 10.6. Зависимость коэффициента набухания от температуры для гибких (1, 2) и жестких (3) цепей.

Вид функции изменяется при некотором критическом значении параметра жесткости $y_{кр} \approx 1/60$. Для гибкоцепных полимеров ($y > y_{кр}$) переход происходит плавно. Для жестких цепей ($y < y_{кр}$) одному значению x (т.е. одной температуре T^*) соответствуют два значения α . Это значит, что переход «клубок – глобула» происходит скачкообразно при температуре $T^* < \theta$. Поскольку этот случай наиболее интересен, рассмотрим его подробнее.

На рис. 10.7 показана зависимость свободной энергии жесткой цепи от α .

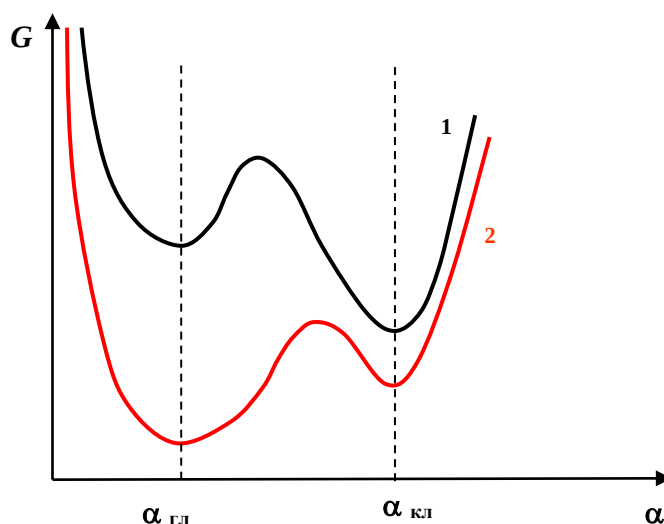


Рис. 10.7. Зависимость свободной энергии жесткой цепи от коэффициента набухания при $x > x_{кр}$ (1) и $x < x_{кр}$ (2).

При $x > x_{кр}$ ($T > T^*$) свободная энергия глобулы выше свободной энергии клубка, поэтому клубкообразная конформация термодинамически выгоднее. При $x < x_{кр}$ ($T < T^*$), наоборот, термодинамически выгодна конформация глобулы. Очевидно, что при $x = x_{кр}$ ($T = T^*$)

свободная энергия клубка равна свободной энергии глобулы. Следовательно, при T^* за счет термоактивации в растворе в равновесии сосуществуют клубки и глобулы. А это значит, что для жесткоцепных полимеров коллапс в глобулу является фазовым переходом.

Почему же переход «клубок – глобула» происходит настолько по-разному для гибко- и жесткоцепных макромолекул? А дело в том, что у этих двух типов цепей сильно различается энергия единичного контакта. В плохом растворителе, как Вы помните, контакты «свой – свой» выгоднее контактов «свой – чужой». У гибкой цепи площадь единичного контакта «свой – свой» маленькая, потому и выигрыш в свободной энергии он дает небольшой. А жесткая цепь за счет большой площади контакта получает существенно больший выигрыш энергии (см. схему 10.8).

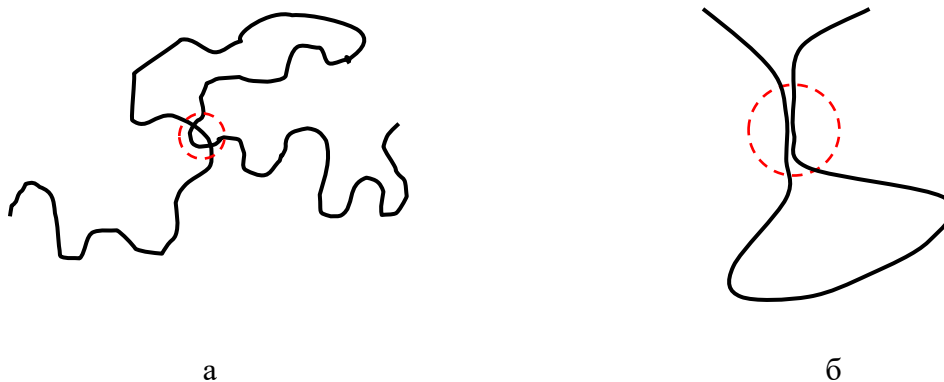


Рис. 10.8. Схема единичного контакта для гибких (а) и жестких (б) цепей.

И, наконец, немного об экспериментальных доказательствах перехода «клубок – глобула». Это очень сложная задача, сопряженная с множеством проблем:

1. Конкуренция между коллапсом в глобулу и агрегацией. Чтобы ее избежать, необходимо работать с очень разбавленными растворами.
2. Полидисперсность синтетических полимеров. При ухудшении качества растворителя условия для перехода в глобулу сначала реализуются только для самой высокомолекулярной фракции (помните, почему?)
3. Для того, чтобы глобула была устойчива в растворе, нужно равенство тепловой и поверхностной энергий. А это возможно либо для очень крупных глобул (сверхвысокомолекулярный полимер), либо при крайне малом поверхностном натяжении на границе между глобулой и растворителем (например, в водном растворе полиэлектролита).

Тем не менее, экспериментальные доказательства перехода «клубок – глобула» были получены, причем, тремя различными методами. Методом поляризованной люминесценции были зафиксированы два времени релаксации, что доказало сосуществование клубков и глобул; методом рассеяния нейтронов было показано скачкообразное уменьшение радиуса инерции макромолекул; и методом капиллярной вискозиметрии – резкое падение приведенной вязкости раствора при коллапсе полимерных цепей.

Лекция №11

Полимеры в процессах обезвоживания суспензий

Мы с Вами ознакомились с теоретическими подходами к описанию полимерных цепей в растворе и изучили некоторые основные методы исследования растворов макромолекул. Заключительная лекция спецкурса посвящена практическому применению растворов полимеров. Конечно, мы не сможем охватить весь спектр применения, поскольку он широчайший и включает лаки и краски, гели, мази, шампуни и т.д. Мы рассмотрим только один конкретный пример: применение полимеров для обезвоживания суспензий. Зачем это нужно и как реализуется – мы разберем на примере горно-обогатительного комбината «Апатит».

Проблемы, возникающие при разработке апатито-нефелиновых месторождений

Комбинат находится в Мурманской области, на Кольском полуострове, и является градообразующим предприятием для города Апатиты. Добывают там, как понятно из названия, апатит – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$ – ценное сырье для производства фосфорной кислоты и фосфатных удобрений. В горных породах апатит залегает совместно с нефелином: $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$. При добыче апатита нефелин является отходом, но в перспективе он может служить сырьем для производства алюминия. Поэтому при разработке апатито-нефелиновых месторождений возникает несколько проблем:

- Разделение апатита и нефелина;
- Хранение нефелиновых отходов;
- Обезвоживание суспензии апатита.

Разделение апатита и нефелина

Для разделения апатита и нефелина сначала руду необходимо раздробить так, чтобы каждая частица содержала только один компонент. Эту операцию проводят методом мокрого помола в шаровых мельницах (рис. 11.1).

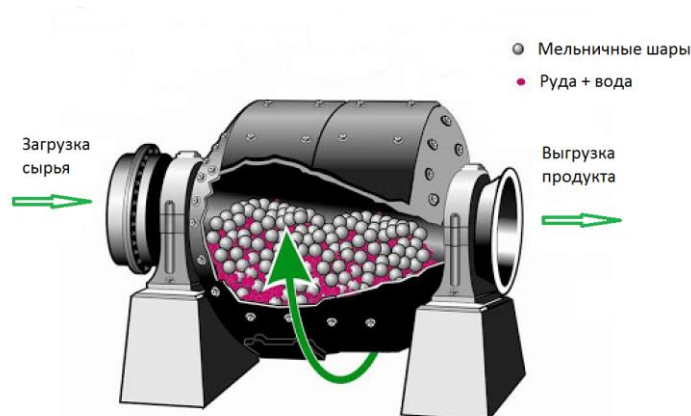


Рис. 11.1. Схема шаровой мельницы мокрого помола.

В результате образуется суспензия, содержащая частицы апатита и частицы нефелина. При этом частицы апатита не заряжены, а на частицах нефелина возникает отрицательный заряд из-за перехода части ионов натрия в водную фазу.

После проведения дробления нужно отделить частицы апатита от частиц нефелина. Делают это путем флотации: сквозь суспензию пропускают мелкие пузырьки воздуха, как показано на схеме 11.2.

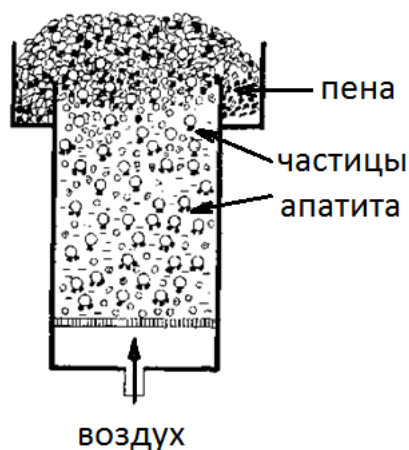


Рис. 11.2. Схема флотатора.

Незаряженные частицы апатита не смачиваются водой. Поэтому к ним прилипают пузырьки воздуха и поднимают на поверхность флотатора, где из этих пузырьков с

прилипшими частицами образуется пена, содержащая порядка 15 массовых процентов апатита. А поскольку частицы нефелина заряжены, они хорошо смачиваются, пузырьки воздуха к ним не прилипают, и они остаются во внутренней части флотатора. Это так называемые *хвосты флотации* – суспензия, содержащая примерно 15 массовых процентов нефелина.

Хранение нефелиновых отходов

Место для хранения хвостов флотации называется, что вполне логично, *хвостохранилищем*. Это гигантское сооружение длиной около 10 км и высотой более 20 м (рис. 11.3). В верхней части хвостохранилища находится прудок-отстойник, куда выгружают свежие порции суспензии нефелина. Вода частично испаряется, частично впитывается, а нефелиновый песок остается. В год порядка 15 млн тонн песка добавляется к отвалам, поэтому хвостохранилище непрерывно растет.



Рис. 11.3. Хвостохранилище.

Пока нефелиновый песок мокрый, он не пылит. Но из высохшего песка образуются пылевые облака, которые ветром относит на город Апатиты. В результате у жителей города развивается опасное заболевание: силикатоз легких. Поэтому возникает важнейшая задача борьбы с пылением отвалов. Сейчас эту задачу решают нанесением на поверхность хвостохранилища битумной пленки, и в не слишком ветреную погоду такая пленка действительно эффективно предотвращает пыление. Но при сильном ветре битумная пленка рвется, и пыление возобновляется.

Существует более эффективное решение, которое было разработано сотрудниками Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета (МАДИ) под руководством проф. И.М. Паписова и успешно применялось в советские времена именно на комбинате «Апатит». Метод состоит в нанесении на поверхность хвостохранилища раствора *полиэлектролитного комплекса* (ПЭК). ПЭК структурирует песок, образуя гибкую эластичную сетку. Сквозь такую сетку внутрь легко проходит кислород воздуха, а наружу также легко прорастает трава, в результате отвал превращается в безопасный травянистый холм. К сожалению, в настоящее время этот метод не применяют – очевидно, по коммерческим соображениям (битум дешевле). Подробно о строении и свойствах ПЭК Вы узнаете в следующем семестре из спецкурса «Полиэлектролиты».

Обезвоживание суспензии апатита

Обезвоживание апатитовой суспензии состоит из трех стадий:

- Сгущение
- Фильтрация
- Сушка

Мы подробно рассмотрим стадию сгущения, поскольку именно на этом этапе важнейшую роль играет применение растворов полимеров.



Рис. 11.4. Флокуляция и осаждение глинистой суспензии под действием раствора полимера.

Сгущение – это осаждение частиц в гравитационном поле. Сами по себе частицы в глинистых суспензиях не оседают или оседают очень медленно и не полностью (Вы наверняка видели после дождя коричневые от глины лужи на проселочных дорогах и тропинках). Для того, чтобы осаждение произошло, частицы нужно собрать в *флокулы*. Это делают при помощи полимеров. Полимер должен быть водорастворимым и иметь большую длину цепи. Как правило, в качестве флокулянта используют водный раствор полиакриламида с очень высокой молекулярной массой ($\overline{M}_w \approx 7 \cdot 10^6$ г/моль).

Полиакриламид – очень эффективный флокулянт, достаточно добавки примерно 30 г на тонну апатита. Наблюдать как выглядит процесс флокуляции и осаждения под действием полимера можно в модельном эксперименте (рис. 11.4).

Схематически суспензию в процессе сгущения можно представить состоящей из трех слоев (рис. 11.5): сверху находится осветленный слой, ниже располагается зона осаждения, а самый нижний слой – это зона сжатия осадка.



Рис. 11.5. Схема процесса сгущения.

В процессе сгущения граница осветленного слоя h опускается, пока через время τ не достигнет равновесного положения h_{∞} (рис. 11.6).

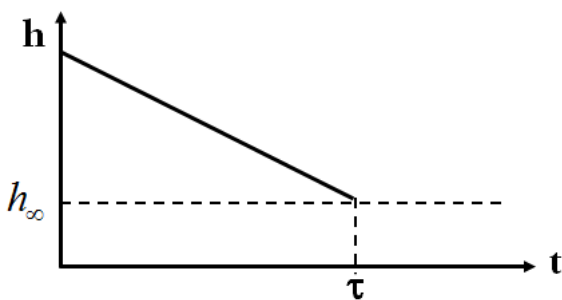


Рис. 11.6. Кинетика сгущения.

Тангенс угла наклона линейного участка зависимости равен скорости оседания частиц $\omega_{ос}$. Из уравнения материального баланса можно найти концентрацию частиц в сгущенном продукте c_{∞} : $h \cdot c = h_{\infty} \cdot c_{\infty}$; $c_{\infty} = \frac{c \cdot h}{h_{\infty}}$. Таким образом, из модельного эксперимента можно определить три параметра (τ , c_{∞} и $\omega_{ос}$), необходимых для расчета сгустителя.

В промышленности сгущение проводят в радиальных сгустителях непрерывного действия (рис. 11.7).

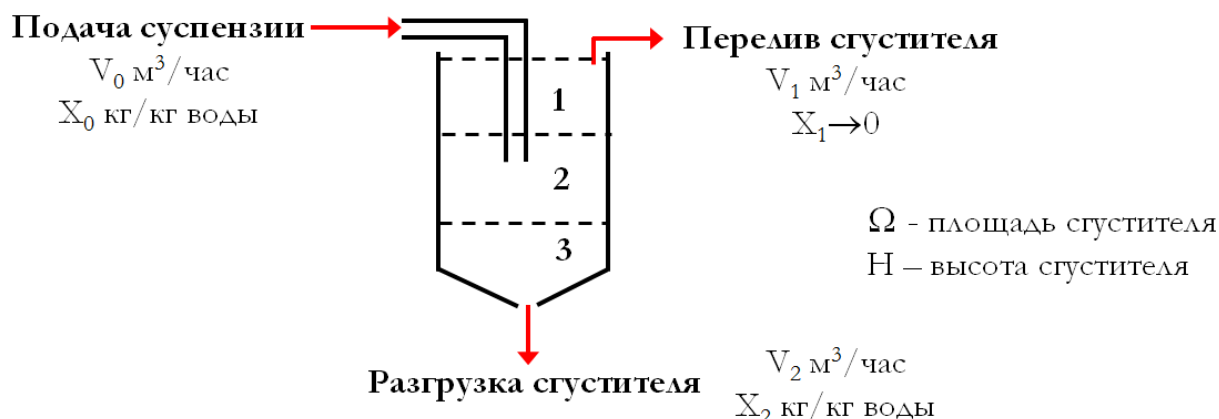


Рис. 11.7. Схема радиального сгустителя непрерывного действия.

Сгуститель – это большой аппарат, площадь которого Ω порядка 7500 м^2 , а высота H порядка $2.5 - 3 \text{ м}$. Через трубу с объемной скоростью $V_0 \text{ м}^3/\text{час}$ подается суспензия апатита, содержащая $X_0 \text{ кг}$ твердой фазы на кг воды, а также дозируется раствор полимера. В процессе сгущения исходная суспензия разделяется на три слоя, аналогично тому, как мы это видели в модельном эксперименте. Верхний осветленный слой, практически не содержащий частиц ($X_1 \rightarrow 0$) со скоростью $V_1 \text{ м}^3/\text{час}$ поступает в перелив сгустителя, а нижний, обогащенный слой, содержащий $X_2 \text{ кг}$ твердой фазы на кг воды, со скоростью $V_2 \text{ м}^3/\text{час}$ удаляется через разгрузку сгустителя.

Поскольку сгуститель работает в непрерывном режиме, необходимо соблюдать два условия: во-первых, время пребывания суспензии в сгустителе должно быть достаточно для того, чтобы она сгустилась до нужной концентрации; во-вторых, скорость восходящего потока должна быть меньше скорости оседания частиц. Если хотя бы одно из этих условий будет нарушено, произойдет залповый перелив сгустителя. Используя уравнения материального баланса по воде и по частицам, а также два указанных выше условия, можно получить следующие ограничения, регламентирующие работу сгустителя:

Ограничение по нагрузке:

$$V_0 < \frac{\omega_{oc} \cdot \Omega}{1 - (X_0 / X_2)} \quad (11.1)$$

Ограничение по времени:

$$V_0 < \frac{\Omega \cdot H}{\tau} \cdot \frac{h - h_{\infty}}{H - H_{\infty}} \quad (11.2)$$

На практике для экономии производственных площадей используют ламельные сгустители, в которых осаждение суспензии происходит одновременно на серии параллельных пластин (рис. 11.8).

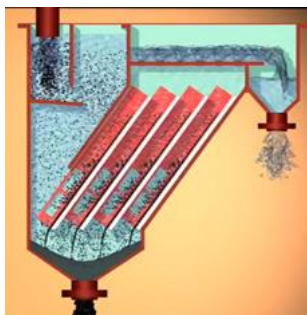


Рис. 11.8. Схема ламельного сгустителя.

Важно отметить, что сгущение – наименее энергозатратная стадия процесса обезвоживания апатитовой суспензии. Тем не менее, именно на этой стадии из суспензии удаляется примерно $2/3$ содержащейся в ней воды. Поскольку такая высокая эффективность достигается за счет применения полимерных флокулянтов, в следующем разделе мы рассмотрим механизм флокуляции и некоторые теоретические подходы к описанию этого процесса.

Механизм флокуляции

С точки зрения классической коллоидной химии, процесс флокуляции состоит из следующих стадий (рис. 11.9): вначале макромолекулы адсорбируются на частицах; затем за счет проходных цепей образуются «мостики» между частицами; затем, по мере увеличения степени связывания, происходит нейтрализация заряда, и в результате коагуляция и образование осадка.

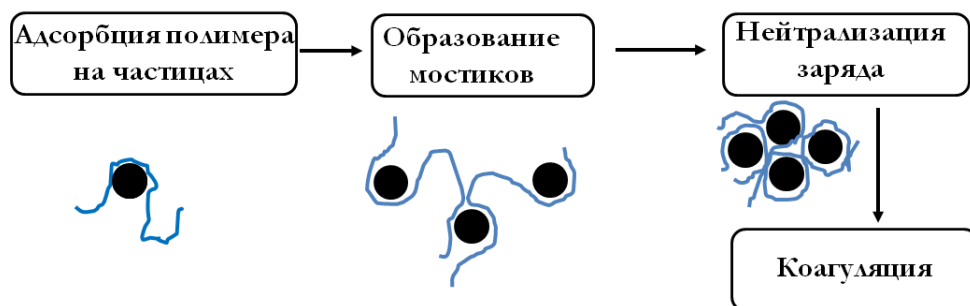


Рис. 11.9. Стадии флокуляции.

На самом деле все не так просто. Дело в том, что дисперсии подразделяются на *грубые суспензии* (размер частиц в которых порядка 0.1 – 1 мм) и *коллоидные дисперсии* (с размером частиц менее 10 нм). В дисперсии апатита оба эти типа частиц присутствуют. Для того, чтобы понять механизм взаимодействия такой полидисперсной системы с макромолекулами, давайте сравним размеры коллоидных частиц с размером полимерных клубков. Как мы уже говорили, в качестве флокулянта используют полиакриламид с молекулярной массой 7 млн г/моль. Посчитайте, пожалуйста, контурную длину цепи для этого полимера. У Вас должно получиться 25 мкм. Обратите внимание, что эта величина намного меньше, чем размер частиц в грубых суспензиях, а значит, в такой системе образование «мостиков» невозможно. Для описания взаимодействия полимера с частицами грубых суспензий следует применять модель цепи в плоской щели (см. Лекцию №2).

Для коллоидных дисперсий, напротив, размер частиц много меньше, чем контурная длина макромолекулы, поэтому для описания процесса флокуляции можно использовать данные, полученные при исследовании комплексов «полимер – частица». Такая работа, в частности, была выполнена на нашей кафедре в 1994 г. на примере модельной системы полидиметиламиноэтилметакрилат – золь поликремниевой кислоты. В результате удалось детально проанализировать состав и строение флокулы (рис. 11.10).

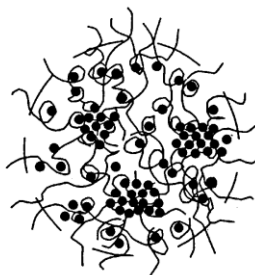


Рис. 11.10. Схема строения флокулы (Р.И. Калюжная, Х.Х. Хульчаев, В.А. Касаикин, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов //ВМС, 1994 г, т. 36, №2, с 257-263).

Оказалось, что размер флокулы порядка 400 нм, она включает примерно 15000 коллоидных частиц и множество полимерных цепей. При этом, несмотря на то, что флокуляцию проводили в разбавленном растворе полимера ($C=0.01$ г/л; $C^*=4$ г/л), внутри флокулы концентрация полимера оказалась равной 9 г/л, что существенно выше C^* . Это означает, что при смешении полимера с золем происходит выделение макромолекул в концентрированную фазу, а, следовательно, флокуляцию можно рассматривать как фазовое разделение при ухудшении качества растворителя. Если применить к этому процессу термодинамическое описание по Флори и учесть, что при фазовом разделении

выигрывается свободная энергия взаимодействия полимер – частица, но проигрывается свободная энергия взаимодействия полимер – растворитель, то в результате можно получить уравнения бинодали и спинодали, примерно так, как мы с Вами это делали на Лекции №3. Поскольку система трехкомпонентная, фазовые диаграммы имеют более сложный вид, сечение такой диаграммы показано на рис. 11.11 (а).

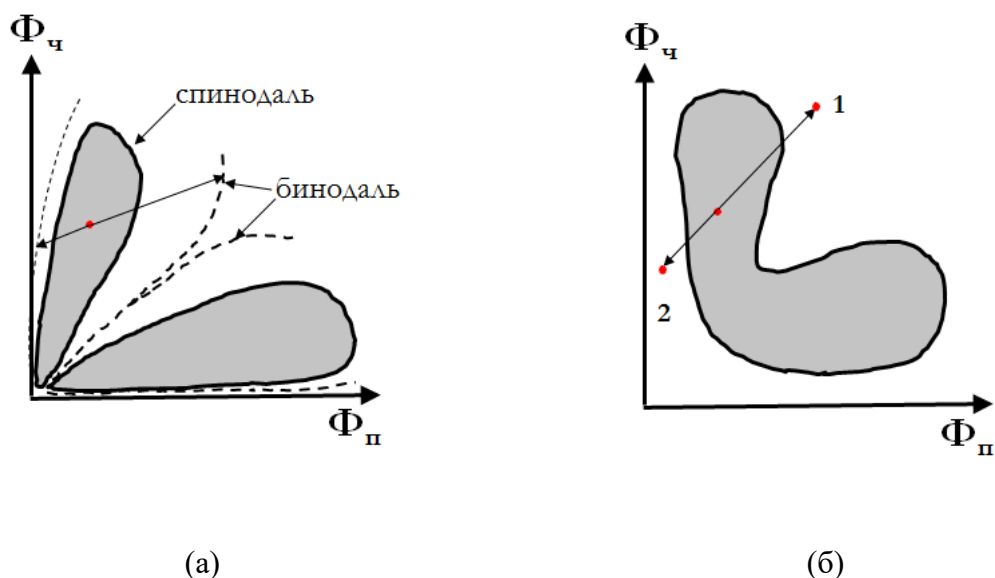


Рис. 11.11. Сечение фазовой диаграммы для модельной системы «полимер – частица» (а) и для сгустителя (б).

По осям отложены объемные доли полимера ($\Phi_{\text{п}}$) и частиц ($\Phi_{\text{ч}}$). Диаграмма содержит две двухфазные области (помечены серым цветом на рисунке). Если фигуративная точка, отвечающая состоянию системы, попадает в двухфазную область, то составы сосуществующих фаз определяются соответствующими точками бинодали.

При сгущении реальной апатитовой дисперсии и частицы, и полимер полидисперсны, в результате двухфазные области сливаются, как показано на рис. 11.11 (б). В процессе флокуляции система разделяется на две фазы, при этом точка (1) определяет максимально возможную концентрацию частиц в сгущенном продукте, а точка (2) – минимально возможную концентрацию частиц в переливе сгустителя. Как Вы видите, невозможно полностью очистить перелив от частиц апатита.

Итак, в процессе сгущения из исходной 15%-й суспензии получают обогащенный продукт, содержащий $X_2 \approx 0.4 - 0.5$ кг апатита на кг воды. Этот концентрат поступает на следующие стадии обезвоживания: фильтрование и сушку.

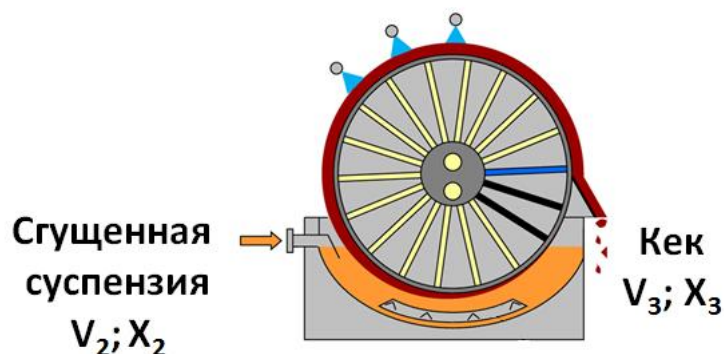


Рис. 11.12. Схема барабанного вакуум-фильтра.

Фильтрация проводят с помощью *барабанных вакуум-фильтров* (рис. 11.12). Сгущенная суспензия подается в нижнюю часть аппарата, снабженную мешалкой. Барабан, вращаясь, набирает суспензию на свою поверхность, обтянутую фильтрующей тканью. Через вакуумные линии вода извлекается, а на барабане образуется *кек*, который затем снимают при помощи специального ножа. Отфильтрованная вода практически полностью очищена от коллоидных частиц. Влажность кека составляет примерно 14%. Стадия фильтрации требует значительно больших затрат энергии, чем сгущение.

Из полученного кека необходимо удалить остаточную воду, это делается на стадии **сушки**. Сушку кека проводят в печах при высоких температурах, это самая энергозатратная стадия процесса. Очень важно, что при сушке добавленный полимерный флокулянт полностью сгорает и не загрязняет конечный продукт.

Несколько слов в заключение

Сегодня мы с Вами разобрали один из примеров практического применения растворов полимеров. Обратили внимание, какие сложные и разнообразные задачи возникают при этом? И насколько важно владеть теоретическими знаниями о поведении макромолекул в растворах для грамотного и обоснованного решения прикладных задач. Свойства растворов полимеров настолько разнообразны и уникальны, что множество технологических проблем в будущем обязательно разрешится именно с использованием этого класса реагентов. Уверена, что и Вам удастся внести свой вклад, ведь поле деятельности огромно. Необходимая теоретическая база у Вас есть, а если возникнут вопросы – обращайтесь, всегда с удовольствием помогу. Удачи Вам!

Список рекомендованной литературы

1. Де Жен П. «Идеи скейлинга в физике полимеров» - М. «Мир», 1982.
2. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. «Статистическая физика макромолекул» - М. «Наука», 1989.
3. Дой М., Эдвардс С. «Динамическая теория полимеров» - М. «Мир», 1998.
4. В.Н. Цветков, В.Е. Эскин, С.Я. Френкель «Структура макромолекул в растворах» - М. «Наука», 1964.
5. M. Rubinstein, R.H. Colby «Polymer Physics» - Oxford University Press, 2003.
6. А.А. Тагер «Физико-химия полимеров» - М. «Научный мир», 2007.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Лекция №1	3
Общие представления о растворах полимеров	3
Особенности растворов полимеров	3
Оценка размера полимерной цепи и концентрации звеньев в клубке	4
Макромолекула как фрактал	5
Концентрационные режимы растворов полимеров	6
Лекция №2	9
Разбавленный раствор полимера в хорошем растворителе	9
Термодинамика разбавленных растворов полимеров. Осмотическое давление	9
Изолированная полимерная цепь в хорошем растворителе	11
Размер цепи как функция степени полимеризации	11
Пример 1: цепь в плоской щели	13
Пример 2: цепь в трубке	14
Пример 3: скейлинговая оценка размера цепи в трубке	15
Распределение звеньев в клубке	16
Лекция №3	17
Полуразбавленные растворы полимеров: решеточная модель Флори-Хаггинса	17
Спинодаль и бинодаль	18
Термодинамическое качество растворителя	21
Лекция №4	23
Полуразбавленный раствор полимера в хорошем растворителе	23
Оценка концентрации кроссовера	24
Корреляционная длина	25
Размер цепи в полуразбавленном растворе	25
Осмотическое давление полуразбавленного раствора	26
(а) По Флори	26
(б) По методу скейлинговых оценок	27

Лекция № 5.....	29
Фракционирование полидисперсных полимеров.....	29
Задачи фракционирования.....	29
Препаративная задача	30
Аналитическая задача	31
Теоретическая задача	33
Фракционирование сополимеров.....	35
Лекция № 6.....	37
Динамические свойства макромолекул. Динамика одиночной цепи.....	37
Модель Рауза.....	39
Модели Кирквуда, Зимма и Куна	42
Лекция № 7.....	45
Полуразбавленные растворы и расплавы полимеров. Динамика многих цепей.	
Коллективные моды.	45
Цепь в расплаве.....	45
Динамика полуразбавленных растворов	49
Лекция № 8.....	51
Вязкость растворов полимеров	51
Кривые течения полуразбавленных растворов полимеров	51
Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров.....	55
Лекция № 9.....	61
Рассеяние света растворами полимеров.....	61
Статическое светорассеяние.....	62
Динамическое светорассеяние	67
Лекция № 10.....	70
Исключенный объем макромолекул и переход клубок – глобула.....	70
Объем смешения.....	70
Исключенный объем макромолекулы	71

Переход «клубок – глобула»	74
Лекция №11	81
Полимеры в процессах обезвоживания суспензий	81
Проблемы, возникающие при разработке апатито-нефелиновых месторождений	81
Разделение апатита и нефелина	82
Хранение нефелиновых отходов.....	83
Обезвоживание суспензии апатита.....	84
Механизм флокуляции.....	87
Несколько слов в заключение	90
Список рекомендованной литературы	91