

Сопоставление рис. 1, а и б позволяет сделать вывод о сильном влиянии природы растворителя на морфологические особенности структуры студней, что может быть связано с различным характером взаимодействия этих растворителей (H_2O и ДМСО) с ПВС. Тонкая структура решетки от студня в ДМСО указывает на то, что ДМСО является хорошим растворителем.

При переходе от воды к водному глицерину меняется характер взаимодействия растворителя с полимером, в результате чего макромолекулы получают возможность разворачиваться; наблюдается переход от надмолекулярных структур типа глобул к полосатым (рис. 1, а и 2). Морфология студневой сетки оказывается зависящей и от способа получения студня (рис. 3, а и б). Условия медленного концентрирования создают возможность формирования свернутых конформаций, и студни имеют глобулярную природу; однако благодаря присутствию глицерина глобулы и глобулярные образования здесь (рис. 3, а) намного крупнее, чем в водном студне (рис. 1, а). В случае быстрого охлаждения раствора ПВС в водном глицерине с критической концентрацией студнеобразования макромолекулы не успевают глобулизоваться, и характер структуры ближе к концентрированным студням (рис. 3, б).

Выводы

1. Подтверждена для поливинилового спирта (ПВС) возможность использования метода предварительного замораживания студней при изучении их структуры с помощью электронного микроскопа.
2. Показана зависимость морфологии студней ПВС от природы растворителя и способа их получения.
3. Предложен метод определения критической концентрации студнеобразования путем медленного концентрирования разбавленных растворов и получены студни ПВС с глобулярной структурой.

Саратовский
государственный университет

Поступила в редакцию
8 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Т. А. Богаевская, Т. А. Корецкая, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 155, 1171, 1964.
2. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. М. Папков, Высокомолек. соед., Б10, 166, 1968.
3. С. М. Папков, З. В. Уханова, Химич. волокна, 1966, № 2, 45.
4. Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, В. М. Белавцева, В. Е. Толстогузов, Высокомолек. соед., Б10, 640, 1968.
5. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 172, 849, 1967.
6. И. Сакурада, Химия и технология полимеров, 1964, № 10, 93.
7. В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 144, 1089, 1969.

УДК 541.64 : 532.72

ДИФФУЗИЯ ПАЛОЧКОБРАЗНЫХ ЧАСТИЦ В ГЕЛЯХ

Ю. А. Дрейзин

В настоящей работе рассматривается диффузия частиц в гелях, состоящих из сплошной пространственной сетки и заполняющего ее растворителя. Сетка геля образована нитевидными фибрillами, объем которых много меньше общего объема геля. Пусть a — средний размер ячейки сетки.

Предположим, что диффундирующие частицы не «прилипают» к фибрillам, и взаимодействие с сеткой проявляется только в том, что на движение частицы наложены геометрические ограничения, запрещающие ей пересекать фибрillы сетки.

Из-за сложности задачи о диффузии частиц произвольных размеров и формы в гелях представляет интерес исследовать различные предельные случаи. Два из них тривиальны: если размеры частиц $l \ll a$, диффузия в геле мало отличается от диффузии в чистом растворителе, если же $l \gg a$, то такие большие частицы не диффундируют в гель.

Более сложен случай диффузии палочкообразной частицы, толщина которой $d \ll a$, а длина $L \gg a$. Такая частица может свободно двигаться вдоль своей оси, тогда как поперечная диффузия блокирована сеткой геля. Однако, диффундируя вдоль своей оси, частица может постепенно поворачиваться, и в макромасштабе диффузия будет изотропной.

Будем пренебречь «лобовыми» столкновениями диффундирующей частицы с фибрillами сетки, считая ее и фибрillы бесконечно тонкими. Найдем коэффициент диффузии $D_{\text{эфф}}$, характеризующий изотропную стадию диффузии, и оценим время изотропизации τ . Из формулы Эйнштейна для трехмерной диффузии

$$D_{\text{эфф}} = \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle / 6t. \quad (1)$$

где $\mathbf{r}(t)$ — вектор, характеризующий смещение частицы за время t , а угловые скобки обозначают усреднение по броуновским траекториям. Далее

$$\mathbf{r}(t) = \int_0^t \{ \xi(t) \mathbf{n}(t) + \eta_1(t) \mathbf{m}_1(t) + \eta_2(t) \mathbf{m}_2(t) \} dt,$$

где $\mathbf{n}(t)$, $\mathbf{m}_1(t)$ и $\mathbf{m}_2(t)$ — единичные векторы, причем $\mathbf{n}(t)$ направлен вдоль длинной оси частицы, а $\mathbf{m}_1(t)$ и $\mathbf{m}_2(t)$ — перпендикулярно к нему и друг к другу; $\xi(t)$, $\eta_1(t)$, $\eta_2(t)$ — компоненты случайной броуновской скорости по векторам $\mathbf{n}(t)$, $\mathbf{m}_1(t)$, $\mathbf{m}_2(t)$. При вычислении $\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle$ средние от произведения величин, относящихся к разным направлениям, равны нулю, поэтому

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle &= \int_0^t \int_0^t d t_1 d t_2 \{ \langle \xi(t_1) \mathbf{n}(t_1) \xi(t_2) \mathbf{n}(t_2) \rangle + \\ &+ \langle \eta_1(t_1) \mathbf{m}_1(t_1) \eta_1(t_2) \mathbf{m}_1(t_2) \rangle + \langle \eta_2(t_1) \mathbf{m}_2(t_1) \eta_2(t_2) \mathbf{m}_2(t_2) \rangle \} \end{aligned} \quad (2)$$

При вычислении средних в подынтегральном выражении нужно иметь в виду, что за время корреляции броуновской скорости направление оси частицы мало изменяется, поэтому везде, где, например, $\langle \xi(t_1) \mathbf{n}(t_1) \xi(t_2) \mathbf{n}(t_2) \rangle$ не равно нулю, можно положить $\mathbf{n}(t_1) \mathbf{n}(t_2) = 1$. Поступая так же с поперечными членами, получим

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = \int_0^t \int_0^t d t_1 d t_2 \{ \langle \xi(t_1) \xi(t_2) \rangle + \langle \eta_1(t_1) \eta_1(t_2) \rangle + \langle \eta_2(t_1) \eta_2(t_2) \rangle \} \quad (3)$$

Если рассматривать диффузию в чистом растворителе, то можно положить

$$\langle \xi(t_1) \xi(t_2) \rangle = 2D_{\parallel} \delta(t_1 - t_2) \quad (4)$$

$$\langle \eta_1(t_1) \eta_1(t_2) \rangle = \langle \eta_2(t_1) \eta_2(t_2) \rangle = 2D_{\perp} \delta(t_1 - t_2), \quad (5)$$

где для палочкообразных частиц (см. [1], стр. 395)

$$D_{\parallel} = \frac{(2 \ln 2P - 1) kT}{4\pi\eta L}; \quad D_{\perp} = \frac{(2 \ln 2P + 1) kT}{8\pi\eta L}, \quad (6)$$

где T — температура, η — вязкость растворителя, $P \gg 1$ — отношение осей палочкообразной частицы. Подставляя выражения (4) и (5) в интеграл

(3) и пользуясь (1), получим для коэффициента диффузии палочкообразной частицы в жидкости известную формулу

$$D_{\text{ж}} = \frac{1}{3} (D_{\parallel} + 2D_{\perp}) \quad (7)$$

При рассмотрении же диффузии в сетке геля из-за боковых столкновений с сеткой нельзя пользоваться формулой (5). Поскольку поперечное движение блокировано сеткой, можно пренебречь поперечными членами в (3) по сравнению с продольным. Таким образом,

$$D_{\text{эфф}} = \frac{1}{3} D_{\parallel} \quad (8)$$

или, пользуясь (6) и (7), $D_{\text{эфф}} = \frac{1}{2} D_{\text{ж}}$.

Таким образом, наличие сетки в рассматриваемом случае вдвое уменьшает коэффициент диффузии.

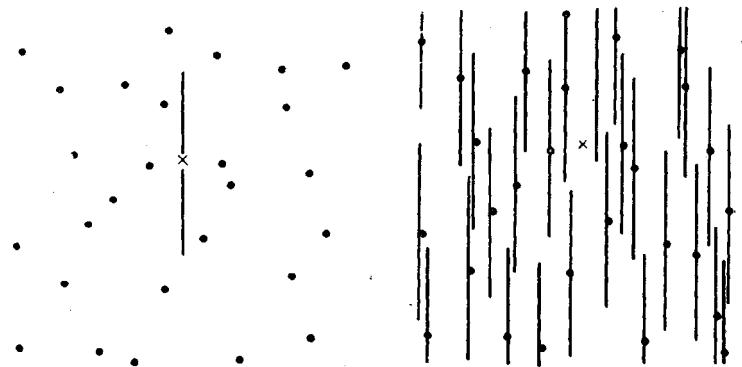


Рис. 1. Диффузия палочкообразной частицы в модели «плоского» геля. Направление длиной оси молекулы считается постоянным. Крестом обозначен центр палочкообразной частицы

Рис. 2. Эквивалентная схема диффузии в «плоском» геле. Крестом обозначен центр палочкообразной частицы

Оценим теперь время, за которое частица, диффундируя, повернется на угол порядка единицы. Для этого воспользуемся моделью «плоского» геля. Именно, рассмотрим диффузию палочкообразной частицы в плоскости, случайно усеянной точками с плотностью $n \sim 1/a^2$ (рис. 1), и пусть диффундирующую частицу запрещено пересекать эти точки. Качественная картина диффузии в такой модели такая же, что и для пространственной сетки. Исключим сначала вращательное движение частицы и рассмотрим только поступательное движение. При этом, конечно, диффузия становится анизотропной. В продольном направлении частица движется свободно, и коэффициент диффузии D_{\parallel} в этом направлении такой же, как и в чистом растворителе. Наличие точек-ограничителей, однако, сильно затрудняет поперечную диффузию. Чтобы найти эффективный коэффициент этой диффузии, перейдем к эквивалентной модели, в которой точечная частица диффундирует среди преград, представляющих собой вертикальные отрезки длины L , причем середина каждого отрезка совпадает с одной из точек-ограничителей (рис. 2). Продольную диффузию частицы в такой системе можно описать как движение вдоль «каналов» длины $\sim L$, образованных соседними отрезками, а поперечная диффузия эффективно состоит в переходах из одного канала в другой; при каждом из таких пере-

ходов частица смещается в поперечном направлении на величину δl порядка ширины канала

$$\delta l \sim \frac{1}{nL} \sim \frac{a^2}{L} \quad (10)$$

Эффективный коэффициент поперечной диффузии $D_{\perp\text{эфф}}$ можно оценить как

$$D_{\perp\text{эфф}} \sim \frac{(\delta l)^2}{t}, \quad (11)$$

где t — среднее время между переходами из канала в канал; так как за это время t частица, диффундируя в продольном направлении, проходит длину $\sim L$

$$t \sim \frac{L^2}{D_{\parallel}} \quad (12)$$

Объединяя (10), (11) и (12), получим

$$D_{\perp\text{эфф}} \sim D_{\parallel} \left(\frac{a}{L} \right)^4 \quad (13)$$

Включим теперь и вращательное движение. Время изотропизации τ в теле можно легко оценить, так как за это время при поперечной диффузии частица пройдет расстояние порядка своей длины L . Следовательно

$$\tau \sim \frac{L^2}{D_{\perp\text{эфф}}} \sim \frac{L^6}{a^4 D_{\text{ж}}} \quad (14)$$

Заметим, что при диффузии в чистом растворителе время изотропизации $\tau_{\text{ж}} \sim L^2 / D_{\text{ж}}$; наличие сетки замедляет изотропизацию в $(L/a)^4$ раз.

Для того, чтобы применить эти результаты к гелю, представляемому собой структурированный раствор длинных молекул, найдем размер a ячейки сетки, образованной перепутанными молекулами. Молекулы мы будем рассматривать в приближении гауссовых клубков радиуса R , и пусть концентрация c такова, что $cR^3 \gg 1$ (условие перепутанности). Зафиксируем некоторую конфигурацию молекулярной сетки, и пусть $v(a)$ — доля объема, занимаемая a -окрестностью этой сетки (a -окрестностью называется совокупность точек, таких, что минимальное расстояние от каждой из них до молекулярной сетки меньше a). При $a=0 v(a)=0$, при $a \rightarrow \infty v(a) \rightarrow 1$. Очевидно, что при a порядка размеров ячейки $v(a) \sim 1$. Пренебрегая пересечениями a -окрестностей отдельных длинных молекул, можно написать

$$v(a) = cV(a), \quad (15)$$

где $V(a)$ — объем a -окрестности одной длинной молекулы. Чтобы оценить $V(a)$, представим, что длинная молекула разбита на ряд участков, размеры которых (например, расстояние между концами) порядка a . Тогда число таких участков N

$$N = \left(R/a \right)^2, \quad (16)$$

a -окрестность каждого такого участка имеет объем $\sim a^3$. Поскольку эти участки находятся на расстояниях $\sim a$ друг от друга, для оценок можно считать, что их a -окрестности не перекрываются и

$$V(a) \sim a^3 N \sim aR^2 \quad (17)$$

Подставляя этот результат в формулу (15), найдем $a \sim 1/cR^2$. Эту величину и нужно подставить в (14), чтобы найти время изотропизации диффузии палочкообразных частиц в структурированном растворе длинных молекул

$$\tau \sim \frac{L^6 c^4 R^8}{D_{\text{ж}}} \quad (18)$$

Автор приносит глубокую благодарность А. А. Веденову и А. М. Дыхне за руководство и ценные советы и Ю. С. Лазуркину за обсуждение результатов.

Выводы

Рассмотрено влияние сетки геля на диффузию длинной палочкообразной частицы. Показано, что особенно сильно сетка геля влияет на время изотропизации диффузии. Эта величина резко зависит от длины частицы и размера ячейки сетки. Влияние сетки на коэффициент диффузии длинной частицы приводит к уменьшению его вдвое по сравнению с коэффициентом диффузии в жидкости.

Поступила в редакцию
2 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.