

УДК 541.64:532.72

ДИФФУЗИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОРАХ

Скворцов А. М., Гридинев В. Н., Бирштейн Т. М.

Рассмотрена диффузия репеточных модельных цепей без объемных эффектов в щелевидных порах при различных энергиях адсорбции. Движение цепи задавалось путем дискретных перескоков локальных кинетических единиц, состоящих из двух звеньев и образующих «уголки», либо Л-единицы на кубической решетке. Вероятность отрыва звеньев от поверхности поры считалась экспоненциально зависящей от энергии адсорбции. Показано, что коэффициент диффузии цепи в поре D линейно падает с ростом степени связанности цепи с поверхностями пор и слабо зависит от ширины пор. Отношение D/D_0 (D_0 — коэффициент диффузии цепи в свободном объеме) не зависит от молекулярной массы цепи, что согласуется с экспериментальными данными по диффузии полистирола в пористых стеклах.

С диффузией макромолекул в пористых средах сталкиваются в хроматографии, ультрафильтрации, при изучении проницаемости мембран и т. д. Обычно имеют дело с диффузией через поры, ширина которых $d \approx 50-300 \text{ \AA}$ и по порядку величины близка к размерам гибкой полимерной цепи в свободном состоянии ($d \sim (\bar{R}^2)^{1/2}$), т. е. к ее среднеквадратичному радиусу инерции в объеме раствора (для интервала молекулярных масс $M \sim 10^3-10^6$). При этом изменение коэффициента диффузии в порах сравнительно с диффузией свободной цепи в объеме раствора связано как с ограничением пространства стенками поры, так и с взаимодействием звеньев макромолекулы с поверхностью пор, приводящим к адсорбции части звеньев.

Данная работа посвящена теоретическому исследованию диффузии гибких полимерных цепей в щелевидных порах, ширина d которых превышает длину l сегмента цепи ($d \gg l$), но близка к размерам свободных цепей в объеме $d \sim (\bar{R}^2)^{1/2}$, при различной энергии взаимодействия звеньев цепи с поверхностью пор. Мы исследуем диффузию свободно протекаемых полимерных цепей, т. е. цепей без гидродинамических взаимодействий, в неадсорбирующих порах, когда взаимодействие макромолекула — пора сводится к стерическим ограничениям. Затем мы обобщим полученные результаты с учетом влияния гидродинамических факторов, имеющих место в реальных цепях, и сравним их с данными эксперимента [1]. Мы рассмотрим также влияние адсорбции на диффузию в порах и получим выражение, связывающее коэффициент диффузии цепи с ее степенью сорбции.

Рассматривалась диффузия гибких полимерных цепей без объемных взаимодействий, моделируемых самопресекающейся цепью на простой кубической решетке (6 шагов в пространстве, 4 — на плоскости). Соседние звенья принимали с равной вероятностью любые углы, кратные $\pi/2$, причем допускалось наложение звеньев друг на друга. Длина сегмента в такой цепи равна постоянной решетки и была принята за единицу. Пора моделировалась щелью между двумя параллельными гладкими плоскостями, расположенными на расстоянии d друг от друга. При попадании любого звена цепи в узел решетки, находящийся на поверхности поры, выигрывалась энергия $-e$. Эта величина представляет собой изменение свободной энергии при за-

мене контакта адсорбент – растворитель на контакт полимер – адсорбент и выражена в единицах kT . В случае $d \sim (\bar{R}^2)^{1/2}$ макромолекула в поле сохраняет приближенно конформацию статистического клубка, слегка деформированного стенками поры. Как известно, средняя плотность звеньев в полимерном клубке мала, что позволяет в первом приближении пренебречь собственным объемом звеньев. В работе [2] было показано, что такая модель правильно описывает равновесное поведение полимерных цепей, взаимодействующих с пористыми адсорбентами.

Рассматриваемая решеточная модель цепи неоднократно использовалась ранее для изучения динамического поведения макромолекул, в частности при имитации процесса диффузии полимерных цепей в объеме раствора путем хаотических пере-

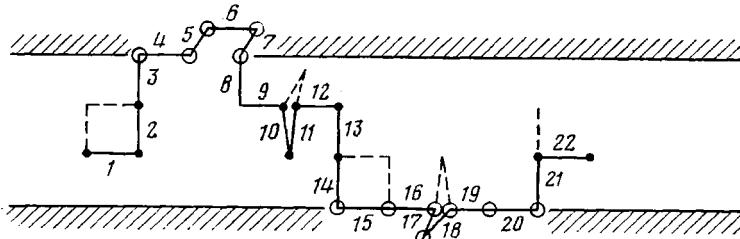


Рис. 1. Возможная конформация модельной цепи из 22 звеньев (сегментов) в поре шириной $d=3$.

Пунктиром показаны некоторые из возможных перестроек звеньев путем перескока «уголками» (звенья 1, 2 и 14, 15) и Λ -единицами (звенья 10, 11 и 17, 18). Места, занятые цепью на поверхности поры, отмечены белыми кружками

скоков небольших участков цепи – кинетических единиц [3–7]. Броуновское движение всей цепи, т. е. смещение ее центра инерции, получается в результате множества таких локальных движений (перескоков кинетических единиц), происходящих в случайно выбранных местах макромолекулы. Обычно ограничиваются одним или двумя типами подвижных единиц, состоящих из двух-трех звеньев. При правильном выборе кинетических единиц такой локальный механизм движения приводит к разумным молекулярно-массовым зависимостям времен крупно- и мелкомасштабных движений [6, 7]. Молекулярно-массовые зависимости коэффициента диффузии получаются типа $D \sim N^{-1}$ (N – число звеньев в цепи), что отвечает случаю гидродинамически протекаемого клубка.

Как и в работах [3–7], мы задавали движение звеньев цепи согласно следующей процедуре: случайным образом выбирался узел решетки и, если соседние связи k и $k+1$ не были параллельны друг другу, т. е. $(a_k, a_{k+1}) \neq 1$, где a_k – единичный вектор вдоль связи, то осуществлялся «перескок». Пара соседних звеньев, образующих «уголок» (Γ -единицу), поворачивалась на 180° , т. е. $(a_k, a_{k+1} \rightarrow a_{k+1}, a_k)$ при $(a_k, a_{k+1}) = -1$, а пара звеньев, образующих Λ -единицу – аналог «воротиков» (Π -единиц) в цепях с запретом шага назад [6] – поворачивалась на 90° , т. е. $(a_k, a_{k+1} \rightarrow a_k, a_{k+1})$ при $(a_k, a_{k+1}) = (a_k', a_{k+1}') = -1$ и $(a_k, a_k') = 0$ (рис. 1). При каждом перескоке занятый узел решетки перемещался на $\sqrt{2}$. Концевые звенья совершали поворот на угол $\pi/2$ в случайном направлении.

При описанной процедуре движения единицей времени τ_0 является «цикл», в течение которого разыгрывается N (число звеньев в цепи) попыток элементарных движений (перескоков) как удачных, так и неосуществившихся (см. подробнее, например, работу [6]).

При моделировании диффузии полимерных цепей в порах адсорбента необходимо задать дополнительные правила движения для звеньев, попавших на поверхности поры. Мы постулировали их следующим образом: 1) движение звеньев непосредственно на поверхности поры невозможно. Иначе говоря, запрещался перескок звеньев, находящихся на одной из плоскостей поры, на угол λ , сразу приводящий к попаданию звеньев снова на поверхность адсорбента; 2) перемещение звена, находящегося на поверхности, возможно только путем отрыва соответствующей подвижной единицы от стенки поры. При отрыве связанных звена терялся один контакт полимер – адсорбент и энергия макромолекулы менялась на величину $(-\epsilon)$; 3) отрыв звеньев от поверхности поры требовал преодоления некоторого дополнительного энергетического барьера и происходил с вероятностью $w = \exp(-|\epsilon|)$; 4) отрыв звеньев возможен в любом месте сорбированного участка: как с концов (звено 15 на рис. 1), так и с середины (звенья 17, 18 на рис. 1), если эти звенья образуют подвижную кинетическую единицу, способную к перестройке. В результате последовательных отрывов возможно полное разрушение сорбированного участка в любом месте цепи; 5) механизм движения звеньев, входящих в несорбированные участки – петли, «мосты» и «хвосты», такой же, как для цепи в свободном объеме; 6) гидродинамическое взаимодействие между звеньями по-прежнему не учитывается, так что цепь является «протекаемой».

Таким образом, предполагалось, что наличие сорбирующей поверхности поры замедляет движение звеньев, находящихся с ней в непосредственном контакте, причем это замедление тем значительнее, чем больше энергия адсорбции. Отметим, что запрет ползания звеньев по поверхности поры, по-видимому, является слишком жестким и в реальных условиях возможна «двумерная диффузия» звеньев по стенкам, однако эффективность такого движения несомненно уменьшается, особенно в случае сил притяжения полимер – адсорбент.

Важным предположением является допущение о возможности перестройки структуры макромолекулы в любом месте, например разрушение сорбированных участков в середине цепи при их сохранении на концах. Эта возможность позволяет макромолекуле осуществлять диффузное движение в поре путем «перетекания» отдельных частей более или менее независимо друг от друга, что, по-видимому, имеет место в не слишком узких порах ($d \geq 100 \text{ \AA}$).

Коэффициент диффузии D макромолекулы в поре находился путем расчета временной зависимости смещения центра инерции цепи

$$D = \overline{(\Delta R)^2} / 4t = (4t)^{-1} \{ [X(t_0+t) - X(t_0)]^2 + [Y(t_0+t) - Y(t_0)]^2 \}, \quad (1)$$

где X и Y – координаты центра инерции макромолекулы в плоскости, параллельной стенкам поры, а t_0 – произвольный момент времени. Поскольку нас интересовала только диффузия цепи вдоль поры, Z -координата центра инерции, связанная с движением в поперечном направлении, в формулу (1) не входит, соответственно в знаменатель формулы (1) входит величина $4t$. Расчет проводился при энергиях взаимодействия $-\varepsilon = 0, 0,2$ и $0,3$ (притяжение). Отметим, что для рассматриваемой модели критическая энергия адсорбции не зависит от ширины пор и равна [8, 9]

$$-\varepsilon_c = \ln 6/5 \approx 0,182 \quad (2)$$

Усреднение в формуле (1) проводили по интервалу $0 < t_0 < 3 \cdot 10^4$. Ошибку, допускаемую при расчете коэффициента диффузии D , определяли методом, изложенным в работе [4]. Она не превышала 3%.

Как уже указывалось, рассматриваемая модель адекватна реальности при условии $d \sim (\overline{R^2})^{1/2}$; $d \gg l$. Однако эта модель внутренне непротиворечива и в случае узких пор $d \gg l$. Мы рассчитывали диффузию сравнительно коротких цепей из $N=15$ и 31 звеньев (сегментов) в порах шириной $d=3, 5$ и 9. (Напомним, что ширина пор выражалась в длинах звеньев цепи.) Мы покажем, что полученные результаты тем не менее носят общий характер и могут быть распространены на интересующие нас реальные системы.

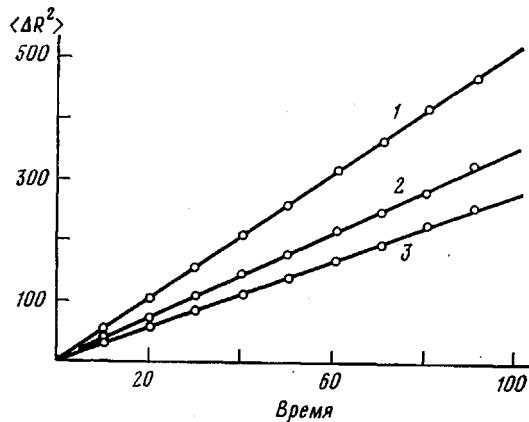


Рис. 2. Временная зависимость среднего квадрата смещения центра инерции свободносочлененной цепи из $N=15$ звеньев при диффузии в щелевидной поре шириной $d=3$.

Энергия взаимодействия звеньев цепи с поверхностями поры $-\varepsilon = 0$ (1); $0,2$ (2) и $0,3$ (3)

На рис. 2 представлена зависимость от времени среднего квадрата смещения $\overline{(\Delta R)^2}$ центра инерции макромолекулы из $N=15$ звеньев в щелевидной поре шириной $d=3$ при нескольких энергиях $-\varepsilon$ взаимодействия полимер – адсорбент. Как видно, результаты расчета хорошо ложатся на прямые, проходящие через начало координат. Аналогично ведет себя $\overline{(\Delta R)^2}$ при других значениях N и d . Определенные из наклона прямых ко-

эффициенты диффузии $D(N, d, \varepsilon)$ представлены в таблице. Там же приведены средние доли звеньев цепи $\theta(N, d, \varepsilon)$, контактирующих с поверхностями (стенками) поры и средние доли контактов $\theta_\infty(d, \varepsilon)$ для бесконечно длинных цепей в аналогичных условиях (величины θ_∞ рассчитаны на основе статистической равновесной теории [8] (см. также работу [9]). Сравнение величин θ и θ_∞ показывает, что равновесные характеристики конечной полимерной цепи, находящейся внутри ограниченного объема, полученные динамическим методом, близки к соответствующим величинам для предельно длинных цепей. Аналогичный вывод был сделан в работе [9] из сравнения поведения конечных и бесконечных цепей в щелевидных порах на основе равновесной процедуры Монте-Карло.

Коэффициенты диффузии D и степень связности θ модельных свободносочлененных цепей в щелевидных порах шириной d при различных энергиях ε взаимодействия с поверхностями пор

$-\varepsilon$	d	$N=15$		$N=31$		По теории [8] θ_∞
		$D \cdot 10^2$	θ	$D \cdot 10^2$	θ	
0	3	1,29	0,30	0,66	0,29	0,27
	5	1,40	0,16	0,82	0,12	0,11
	3	0,86	0,49	0,45	0,48	0,50
	5	1,12	0,35	—	—	0,33
0,3	3	0,72	0,58	0,32	0,58	0,57
	5	0,84	0,50	0,40	0,49	0,52
	9	—	—	0,50	0,45	0,52

Для анализа поведения коэффициентов диффузии $D(N, d, \varepsilon)$ сравним их с коэффициентами диффузии $D_0(N)$ макромолекул в свободном, неограниченном объеме:

$$D_0(N) = [\overline{\Delta R_0(t)}]^2 / 6t = N^{-2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\overline{\Delta r_i(t) \cdot \Delta r_j(t)}] / 6t, \quad (3)$$

где $\Delta R_0(t)$ и $\Delta r_i(t)$ — смещения центра инерции цепи и i -го звена за время t . В рассматриваемой модели смещения отдельных звеньев независимы, поэтому слагаемые с $i \neq j$ в правой части уравнения (3) обращаются в нуль, а

$$\overline{[\Delta r_i(t)]^2} = pb^2 n(t) \left(\frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi} \right) = \frac{5}{18} \quad (4)$$

Здесь b — смещение звена при одном перескоке, p — вероятность того, что выделенное звено активно для перескока, т. е. не находится в транс-положении, $n(t)$ — число перескоков активного звена за время t , φ — угол между последовательными смещениями. Для цепи на кубической решетке $p = \varepsilon/\varepsilon$; $b^2 = 2$; $\cos \varphi = 0$. Подставляя выражение (4) в уравнение (3), получаем

$$D_0 = N^{-1} D_i = \frac{5}{18} N^{-1}, \quad (5)$$

где D_i — коэффициент диффузии отдельного звена.

Зависимость $D_0 \sim N^{-1}$ характерна для модели полностью протекаемого клубка, а коэффициент пропорциональности зависит от деталей модели. В частности, для решеточных моделей он определяется типом решетки и размерами и способом движения подвижных единиц.

Из таблицы видно, что диффузионное поведение макромолекулы в поре (при заданных d и ε) также описывается зависимостью $D \sim N^{-1}$. Поэтому

относительный коэффициент диффузии D/D_0 для модели свободнопротекаемых цепей не зависит от длины цепи N , являясь функцией лишь ширины поры d и энергии взаимодействия полимер — сорбент ε .

Как известно, вследствие гидродинамического взаимодействия между звеньями реальные полимерные цепи являются обычно непротекаемыми клубками и их коэффициент диффузии в объеме раствора подчиняется соотношению

$$D_{\text{непротек}} \sim N^{-\alpha}, \quad (6)$$

где $\alpha \approx 0,5 - 0,6$. Можно думать, что в интересующем нас случае $d \sim \overline{(R^2)^{1/2}}$, когда цепи, попавшие в пору, сохраняют конформацию статистического клубка, гидродинамическое взаимодействие между звеньями цепи в поре практически не будет отличаться от их взаимодействия в свободном объеме. Поэтому зависимость (6) будет выполняться и для непротекаемых цепей

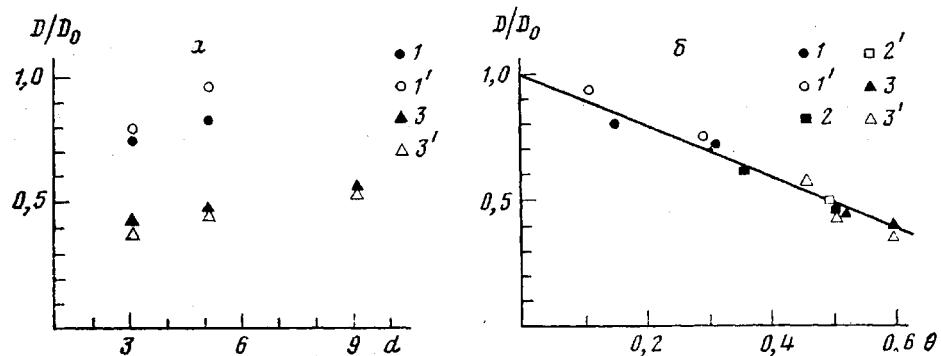


Рис. 3. Зависимость относительного коэффициента диффузии свободносочлененной цепи в щелевидной поре от ширины поры (а) и от степени связности цепи с поверхностями поры (б) для цепей из $N=15$ (1, 2, 3) и 31 звеньев ($1'$, $2'$, $3'$). Значения энергии адсорбции $-\varepsilon = 0$ (1, $1'$); 0,2 (2, $2'$) и 0,3 (3, $3'$). Прямая линия — формула (16)

в поре, так что отношение D/D_0 останется не зависящим от молекулярной массы и при учете гидродинамического взаимодействия. Это предположение подтверждается экспериментальными данными [1] по диффузии полистирола в порах боросиликатного стекла. Для широкого интервала молекулярных масс ($M \sim 10^3 - 10^6$) и при различных диаметрах пор ($d = 25 - 470 \text{ \AA}$) значения D/D_0 оказались не зависящими от M . При этом эксперимент [1] проводился в условиях, когда $d \gg \overline{(R^2)^{1/2}}$ и адсорбции на стенках пор не происходило.

Поэтому мы будем рассматривать поведение D/D_0 для модели протекаемых цепей, имея основание предполагать, что и для непротекаемых цепей зависимость этой величины от исследуемых параметров будет аналогичной.

Как видно из рис. 3, а, где представлена зависимость D/D_0 от d для модельной цепи при $\varepsilon = 0$, когда стенки поры накладывают только стерические ограничения на конформацию цепи, диффузия макромолекулы в поре лишь немного замедляется по сравнению с диффузией в свободном объеме. Даже для предельно узких щелей ($d=3$) величина $D/D_0 \geq 0,7$.

Экспериментальные данные [1] также показывают, что наличие чисто стерических ограничений (отсутствие адсорбции на поверхности стекла эквивалентно $\varepsilon \geq 0$ в нашей модели) приводит к слабому уменьшению коэффициента диффузии во всем исследованном диапазоне M и d .

Из рис. 3, а видно также, что в случае задания энергии притяжения $-\varepsilon = 0,3$ между звеньями полимерной цепи и поверхностями поры (при адсорбции), зависимость D/D_0 от размера пор остается слабой, хотя сами значения D/D_0 оказываются заметно меньше, чем при $\varepsilon = 0$.

Рассмотрим теперь зависимость коэффициента диффузии в поре от энергии взаимодействия полимер – адсорбент. В рассматриваемой модели мы предположили, что большинство звеньев, лежащих на поверхности поры, кинетически неактивны – подвижны лишь звенья, расположенные на концах адсорбированных участков цепи, и звенья, образующие Л-единицы на поверхности, причем перескок последних осуществляется без изменения координат X и Y . Поэтому между коэффициентом диффузии D макромолекулы в поре и средней долей звеньев θ , связавшихся с поверхностями поры, должна существовать зависимость. Характер этой зависимости легко получить, если предположить, что формула (5) справедлива и при диффузии макромолекулы в порах, с той лишь разницей, что из N звеньев кинетически активными в каждый момент времени являются $N(1-\theta)$ неадсорбированных звеньев цепи. Тогда

$$D=N^{-1}\bar{D}_i(1-\theta), \quad (7)$$

где \bar{D}_i – коэффициент диффузии звеньев, находящихся в неадсорбированных участках – петлях или «хвостах» цепи (для щелевидных пор также в «мостах», т. е. участках, соединяющих разные поверхности щели). Поскольку конформационная структура (содержание транс-изомеров) несорбированных участков близка к структуре клубка, для оценочных целей можно считать

$$\bar{D}_i \approx D_i, \quad (8)$$

т. е. полагать, что диффузионные процессы в этих участках протекают так же, как и для звена макромолекулы в свободном объеме.

Формула (7) фактически означает, что диффузия макромолекулы осуществляется путем двух процессов: собственно диффузии $N(1-\theta)$ свободных активных звеньев и обмена между кинетически активными и связанными $N\theta$ звеньями, причем контролирующим является первый процесс. Это предположение, очевидно, справедливо лишь в случае не слишком высоких степеней адсорбции θ и при условии, что скорость отрыва подвижных единиц от поверхности не сильно отличается от скорости движения подвижных единиц в свободных участках цепи. Адсорбция полимерных цепей требует сравнительно небольшой энергии взаимодействия звеньев с поверхностью, потеря которой при отрыве подвижной единицы от поверхности обусловливает появление дополнительного барьера. В данной модели вероятность перехода убывает в $\exp(-\varepsilon)$ раз, причем в рассматриваемом интервале ε , обеспечивающем адсорбцию 50% звеньев, это убывание невелико ($\exp(-\varepsilon) < 1,35$). Отметим, что при больших значениях θ , когда размеры петель малы, может не выполняться также соотношение (8).

В области применимости формул (7) и (8) имеем

$$D/D_0 \approx 1 - \theta \quad (9)$$

Полученные расчетные данные по зависимости относительного коэффициента диффузии от степени сорбции θ хорошо согласуются с формулой (9) (рис. 3, б). Во всем исследованном интервале вплоть до $\theta=0,6$ (при $\varepsilon=-0,3$) они укладываются на единую прямую, не обнаруживая какого-либо систематического отклонения. Можно думать, что линейный характер зависимости D/D_0 от θ сохранится и при больших значениях θ .

Таким образом, простое универсальное соотношение (9) дает возможность оценивать коэффициенты диффузии макромолекул в порах, используя равновесные характеристики цепей. Это соотношение (9) не содержит молекулярной массы полимера и предсказывает слабую зависимость D/D_0 от ширины пор, поскольку в области адсорбции величина θ практически не зависит от d , а в области сил отталкивания полимер – адсорбент (гелевая или молекулярно-ситовая область) величина $1-\theta$ близка к единице. Отметим, что для пор, обладающих извилистостью ξ , соотношение (9) бу-

деть иметь вид

$$D_{\text{эфф}}/D_0 = (1-\theta)/\xi, \quad (10)$$

где $D_{\text{эфф}}=D(\xi)$ — эффективный коэффициент диффузии полимера в пористой среде.

Представляет несомненный интерес экспериментальная проверка соотношений (9) или (10), поскольку при сильной адсорбции гидродинамическое взаимодействие в макромолекуле может измениться и привести, например, к тому, что полимерная цепь станет «протекаемой». К сожалению, измерить долю адсорбированных звеньев θ в пористых стеклах, используя ИК-спектроскопию, не удается из-за сильного поглощения света стеклом. Для этой цели, по-видимому, более удобно использовать методы ЭПР [10, 11] или калориметрии [12, 13], также позволяющие оценить величину θ . Отметим лишь, что уже цитированные данные [1] дают $D/D_0 \approx 1$ при $\theta \approx 0$ в согласии с формулой (9).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. C. K. Colton, C. N. Satterfield, C. J. Lai, AIChE J., 21, 289, 1975.
2. A. M. Скворцов, Б. Г. Беленский, Э. С. Ганкина, М. Б. Теников, Высокомолек. соед., A20, 678, 1978.
3. P. H. Verdier, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 36, 227, 1962.
4. P. H. Verdier, J. Chem. Phys., 45, 2122, 1966.
5. Ю. А. Таран, Кандидатская диссертация, Москва, МГУ, 1971.
6. Т. М. Бирштейн, В. Н. Гриднев, Ю. Я. Готлиб, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A19, 1398, 1977.
7. Ю. А. Таран, Л. Е. Строганов, Высокомолек. соед., A20, 1787, 1978.
8. E. A. DiMarzio, R. J. Rubin, J. Chem. Phys., 55, 4318, 1971.
9. А. М. Скворцов, А. А. Горбунов, Е. Б. Жулина, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A20, 816, 1978.
10. K. K. Fox, I. D. Robb, R. Smith, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 70, 1186, 1974.
11. A. T. Clark, I. D. Robb, R. Smith, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 72, 1489, 1976.
12. E. Killman, R. Eckart, Makromolek. Chem. 144, 45, 1971.
13. E. Killman, Polymer, 17, 864, 1976.

DIFFUSION OF MACROMOLECULES IN PORES

Skvortsov A. M., Gridnev V. N., Birstein T. M.

Summary

The diffusion of latticed simulative chains without volume effects, in chink-formed pores has been considered under different adsorption energies. A chain motion has been given by means of discrete jumping of local kinetic units consisting of two monomeric units and forming the corner or Λ -units on the cubic lattice. The probability of units estrangement from the pore surfaces has been assumed as exponential depending upon the adsorption energy. It has been shown that the pore diffusion coefficient D linearly decreases with the increase of the degree of chain bonding with pore surfaces and weakly depends on pore width. The ratio D/D_0 (D_0 is diffusion coefficient in free volume) does not depend upon the molecular mass of chain that agrees with the experimental data about the polystyrene diffusion in porous glasses.
