

Вязкоупругость полимерных жидкостей.

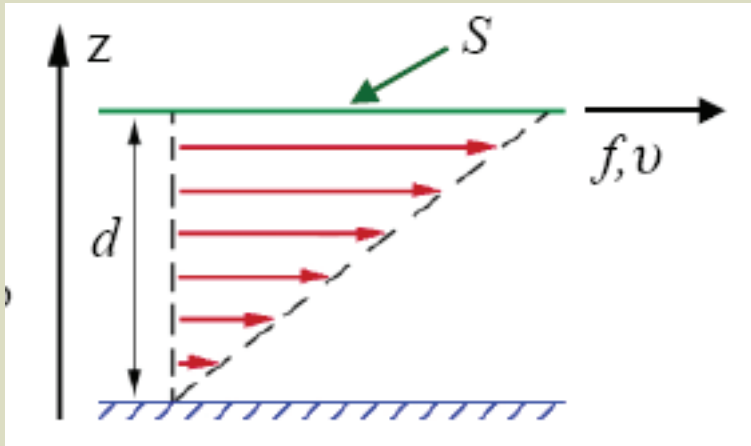
Основные свойства полимерных жидкостей.

К полимерным жидкостям с сильно переплетенными цепями относятся **полимерные расплавы**, **концентрированные растворы** и **полуразбавленные растворы** (с концентрацией большей, чем c^*). В таких системах полимерные клубки сильно перекрываются и цепи зацеплены друг за друга.

Для таких систем характерны следующие свойства:

- (i) у них обычно очень высокая **вязкость**;
- (ii) такие жидкости очень долго сохраняют **память** об истории течения;
- (iii) они обладают свойством **вязкоупругости**: при **быстром** (высокочастотном) воздействии ведут себя как **упругие** твердые тела, в то время как при **медленных** (низкочастотных) воздействиях - как **вязкие** жидкости.

Вязкость жидкости.



Простейшая схема измерения вязкости.

Закон **Ньютона-Стокса**

$$f = \eta (Sv) / d$$

Коэффициент пропорциональности η называется **вязкостью** жидкости.

В дифференциальной форме закон Ньютона-Стокса записывается в виде

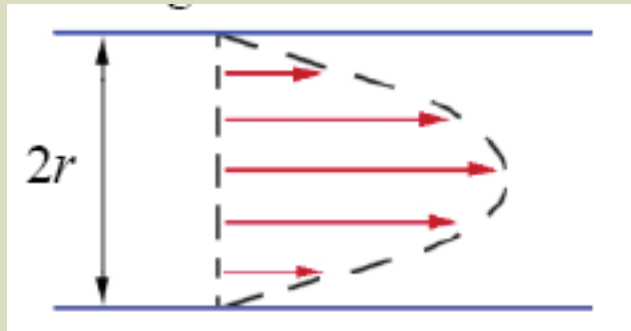
$$\sigma = f / S = \eta (dv / dz)$$

где σ - приложенное напряжение, а z - координата в направлении, перпендекулярном пластинам.

Измерение вязкости.

Вязкость измеряется в пуазах. $1 \text{ пз} = 1 \text{ г/ (см}\cdot\text{с)}$.

Вязкость воды при комнатной температуре порядка 10^{-2} пз, в то время как вязкость полимерных жидкостей может быть порядка 10^{10} - 10^{12} пз и даже больше.



Течение в капиллярном
визкозиметре.

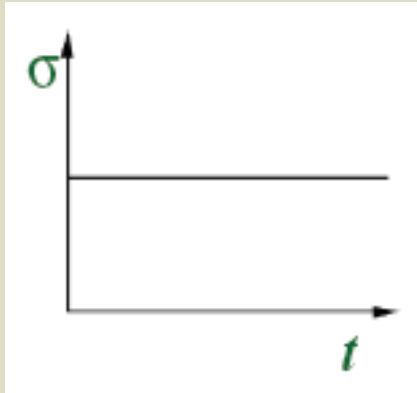
Вязкость измеряется с помощью **визкозиметров**. Наиболее распространенные - **капиллярные визкозиметры**.

Измерения базируются на **формуле Пуазейля**:

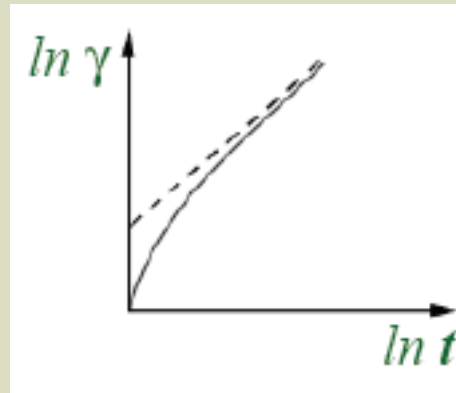
$$Q = \frac{\pi r^4}{8} \frac{\Delta P}{\eta l} t$$

Здесь Q - масса жидкости, протекшей через капилляр за время t , ΔP - разность давлений на его концах, l и r - длина и радиус капилляра, соответственно.

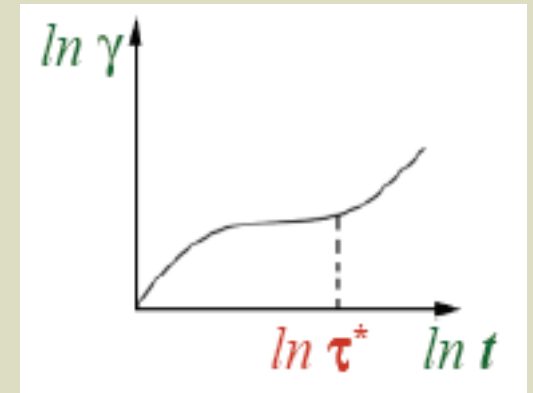
Вязкоупругость.



Напряжение приложено при $t = 0$.



Реакция обычной жидкости.



Реакция вязкоупругой жидкости.

Обычная жидкость (после короткого периода установления равновесия) реагирует на приложенное напряжение нормальным течением, т.е. сдвиг γ линейно растет со временем:

$$\gamma = \sigma t / \eta.$$

Типичная **полимерная жидкость** реагирует качественно иначе. На временах $\tau \ll \tau^*$ сдвиг остается практически постоянным: $\gamma \approx \sigma / E$, и только при $\tau > \tau^*$ начинается течение $\gamma \sim \sigma t / \eta$.

Вязкоупругость.

Другими словами, при $\tau \ll \tau^*$ наблюдается **упругий** отклик, $\gamma \approx \sigma/E$, где E - эффективный модуль Юнга, в то время как при $\tau \gg \tau^*$ имеем **вязкий** отклик и зависимость $\gamma \approx \sigma t/\eta$.

Это и есть свойство **вязкоупругости**.

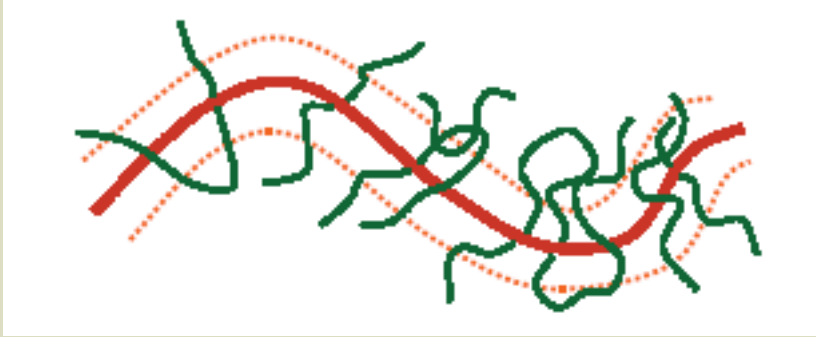
Сравнивая два выражения, получаем

$$\frac{1}{E} \sim \frac{\tau^*}{\eta} \quad \text{или} \quad \boxed{\eta \sim \tau^* E}$$

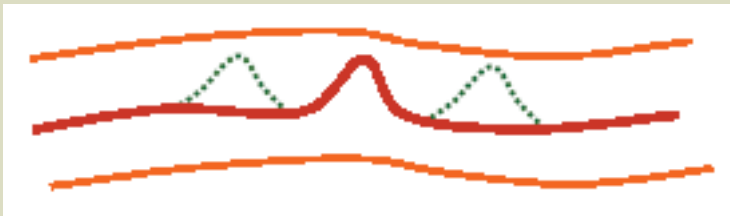
Свойство вязкоупругости характерно для **всех** сильно переплетенных полимерных жидкостей, если только они не сшиты, не застеклованны и не кристаллизованы. Поэтому, так же, как и в случае с высокоэластичностью, должно существовать **молекулярное объяснение** природы этого явления, основанное лишь на самых **фундаментальных** свойствах полимерных молекул, следующих из их **цепной структуры**, и нечувствительное к деталям химической структуры.

Такое объяснение было развито де Женом, Дои и Эдвардсом в 70е годы и носит название **теории рептаций**.

Теория рептации.



Рассмотрим цепь, сильно переплетенную с другими цепями и представим себе на время, что все цепи кроме выделенной “заморожены”. Тогда выделенная цепь оказывается в эффективной **трубке**, поперек которой она не может двигаться. Следовательно, единственный доступный для цепи способ диффузии - змееподобное движение **вдоль трубки**, так называемая **рептация**:



Теория рептаций.

Если теперь “разморозить” остальные цепи, возникает конкурирующий механизм диффузии - “обновление трубки”, но можно показать, что рептационный механизм всегда остается доминирующим.

По сути, ограничения, которые соседние цепи накладывают на движение выделенной цепи, аналогичны сшивкам.

Однако, эти квази-сшивки имеют конечное время жизни τ^* . Действительно, со временем цепь покидает начальную трубку, ее окружение обновляется и она больше не чувствует старых сшивок.

Таким образом, мы приходим к молекулярному объяснению свойства вязкоупругости: при $t < \tau^*$ полимерная жидкость ведет себя как сетка квази-сшивок, и демонстрирует упругий отклик на приложенное напряжение, тогда как при $t > \tau^*$ квази-сшивки пропадают и отклик оказывается вязким.

Расстояние между эластически активными зацеплениями.

Чему равен модуль Юнга E для сетки квазисшивок?

В соответствии с классической теорией высокоэластичности

$$E \sim kTv \sim kT/N_e a^3$$

где v - количество эластически активных цепей в единице объема, N_e - количество мономерных звеньев между двумя эффективными сшивками.

Обычно считается, что N_e - константа для каждого заданного полимера, как правило $N_e \sim 50 \div 500$, по сути это феноменологический параметр, учитывающий, что **не каждый контакт между цепями работает как эффективная сшивка:**

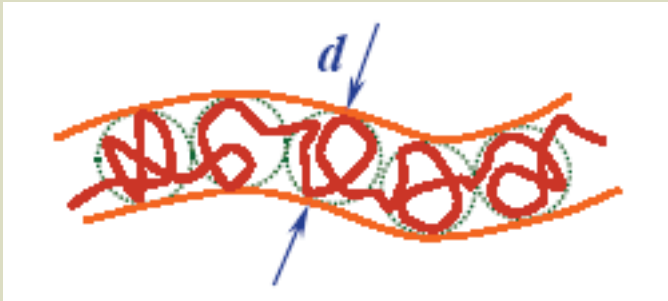


две соседних цепи не образуют квазисшивку



две соседних цепи образуют квазисшивку

Теория рептации. Результаты.



внешний вид рептационной трубки

Цепь представляет из себя последовательность “блобов”, содержащих N_e звеньев каждый. Размер блока $d \sim N_e^{1/2} a$, толщина трубки также порядка $d \sim N_e^{1/2} a$. Длина трубки

$$\Lambda \sim (N/N_e)d \sim Na/N_e^{1/2} \ll Na = L$$

Коэффициент диффузии, соответствующий рептациям вдоль трубки $D_t = kT/\mu$, где μ - соответствующий коэффициент трения ($\mu = N\mu_0$, μ_0 - коэффициент трения одного звена). Таким образом,

$$D_t = kT/N\mu_0$$

Теория рептаций. Результаты.

В то же время $\Lambda^2 \sim D_t \tau^*$, следовательно

$$\tau^* \sim \frac{\Lambda^2}{D_t} \sim \frac{N^2 a^2 \mu_0 N}{N_e kT} \sim \frac{N^3 \mu_0 a^2}{N_e kT} \sim \frac{N^3}{N_e} \tau_0$$

где $\tau_0 = \mu_0 a^2 / kT \sim 10^{-12}$ с - характерное микроскопическое время.

Обратите внимание на очень **сильную зависимость от длины цепи N** : при $N \sim 10^5$ и $N_e \sim 10^2$ получаем $\tau^* \sim 10$ с, т.е. макроскопическое время релаксации. В этом причина аномально высокой вязкости полимерных жидкостей. Имеем

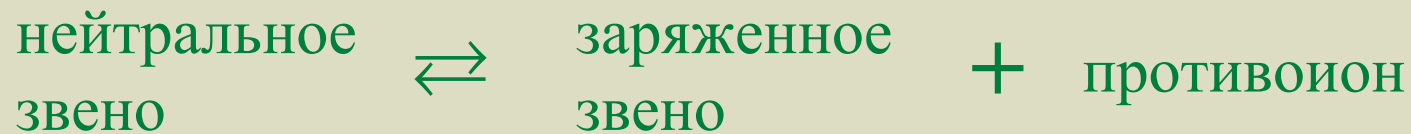
$$\eta \sim E \tau^* \sim \frac{kT}{N_e a^3} \frac{N^3}{N_e} \tau_0 \sim \frac{N^3}{N_e^2} \eta_0$$

где $\eta_0 \sim kT \tau_0 / a^3$ - характерная микроскопическая вязкость, по порядку величины равная 1 пуазу.

Таким образом, теория рептаций предсказывает для вязкости зависимость $\sim N^3$, достаточно близкую к экспериментально наблюдаемой $\sim N^{3.4}$.

Гель-электрофорез.

Макромолекулы, содержащие в цепи заряженные мономерные звенья, называются **полиэлектролитами**. Заряды на цепи появляются в результате реакции

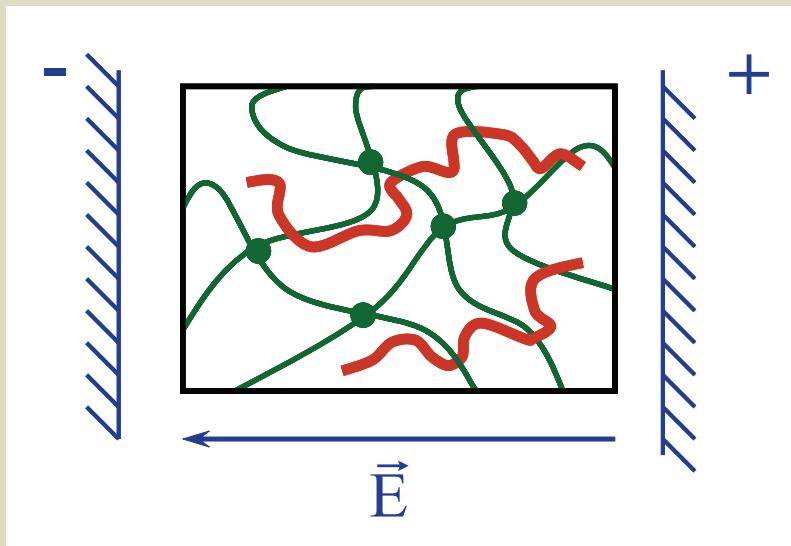


Наиболее важные примеры электролитов - биологические макромолекулы: ДНК, РНК и белки.

В качестве примера применения теории рептаций рассмотрим метод **гель-электрофореза** полиэлектролитов, используемый для разделения цепей разных длин и составов.

Наиболее часто этот метод используется для разделения фрагментов ДНК в процессе так называемого секвенирования ДНК.

Гель-электрофорез.



Гель - это набухшая полимерная сетка. Отрицательно заряженные цепи ДНК (общий заряд обозначим Q) движутся сквозь гель под действием внешнего электрического поля E .

Скорость дрейфа \vec{v} зависит от длины цепей N . Следовательно, происходит разделение молекул ДНК по длинам.

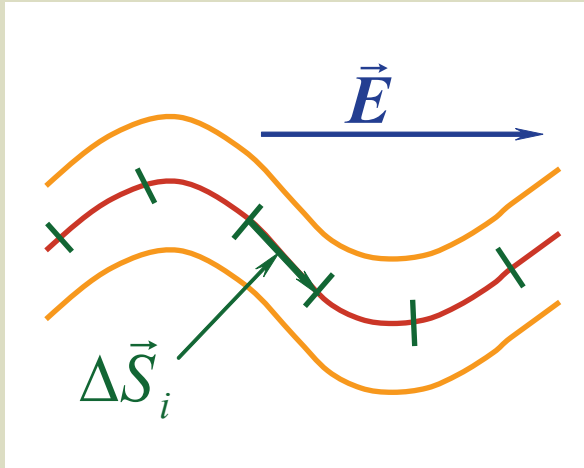
В отсутствие геля:

$Q\vec{E} = \vec{F}_{el} = \vec{F}_{fr} = \mu\vec{v}$, где μ - коэффициент трения. Таким образом,

$$\vec{v} = Q\vec{E}/\mu$$

Но $Q \sim L$ и $\mu \sim L$ (трение разных частей молекул ДНК складывается). Поэтому скорость \vec{v} не зависит от длины L и в растворе молекулы ДНК не разделяются по длине.

Гель-электрофорез.



В геле

Молекулы ДНК находятся в эффективных трубках и двигаются путем рептаций.

Разделим молекулу на маленькие сегменты и будем учитывать только силы, действующие вдоль трубки:

$$F_t = \sum_i \frac{Q\Delta\vec{S}_i}{L} \vec{E} = \frac{Q}{L} \left(\sum_i \Delta\vec{S}_i \vec{E} \right) = \frac{Q\vec{R}\vec{E}}{L}$$

Скорость дрейфа вдоль трубки равна $v_t = F_t / \mu$, где $\mu = \mu_0 N$, μ_0 - коэффициент трения одного мономерного звена.

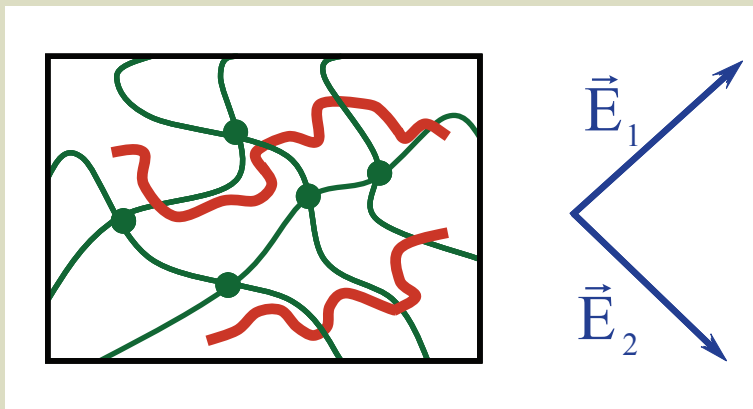
Таким образом:

$$v_t = \frac{QRE}{L\mu_0 N}$$

Поскольку $Q \sim L$ и $R \sim L^{1/2}$ (в слабом поле), то скорость дрейфа $v_t \sim L^{-1/2}$, т.е. **короткие цепи двигаются быстрее** и происходит разделение фрагментов ДНК по длинам.

Гель-электрофорез.

Заметим однако, что в сильных полях цепи вытягиваются, расстояние между концами R становится пропорционально N и разрешающая способность гель-электрофореза пропадает. Чтобы обойти эту проблему, направление поля поворачивают на угол 90° через равные интервалы τ^* (где τ^* меньше характерного времени обновления трубки).



Тогда цепь не успевает вытянуться за время одного цикла. Таким образом удастся сохранить удовлетворительную разрешающую способность метода гель-электрофореза ДНК даже в сравнительно сильных электрических полях.

Гель-проникающая хроматография.

Метод гель-проникающей хроматографии также основан на идее разделения полимерных цепей по длине в процессе их движения через микропористую среду (гель) внутри так называемой **хроматографической колонки**.

В отличие от метода гель-электрофореза:

- причиной направленного дрейфа полимеров является в этом случае **градиент давления** (раствор полимера под давлением прокачивается сквозь колонку), а не электрическое поле, что позволяет применять этот метод ко **всем полимерам**, а не только к полиэлектролитам;
- движение происходит не сквозь мягкий набухший гель, а сквозь **твердую пористую среду**, при этом поры в материале имеют очень **широкое распределение по размерам**, крупнейшие поры, как правило, намного больше характерных размеров полимерного клубка.

Гель-проникающая хроматография.

Наиболее принципиальное качественное отличие состоит, однако, в том, что при обычном режиме хроматографии, когда отсутствуют специфические взаимодействия материала с полимером, более **длинные цепи двигаются быстрее**.

Причина этого состоит в том, что, чем короче цепи, тем в более мелкие поры они могут проникать, в то время как длинные цепи вынуждены все время оставаться в самых крупных порах. Соответственно, **эффективная длина пути**, который надо преодолеть коротким цепям, оказывается намного больше, и они двигаются медленнее.

Существует, однако, и другой режим, так называемой **адсорбционной хроматографии**, когда цепи могут эффективно **“прилипнуть”** к поверхности пор. В таком случае **“энергия прилипания”** для **длинных цепей больше** и они двигаются **медленнее**.