

高分子线性柔性链在超滤过程中第一类突变现象的观察*

金帆 吴奇**

(香港中文大学化学系 新界沙田 香港)

摘 要 利用一种双层结构的膜屏蔽了每个微孔所产生的流场之间的相互作用,从而首次观测到理论上预计的高分子线性柔性链在超滤过程中的第一类突变现象,即仅当宏观流速高于一宏观阈值时,高分子长链方可通过尺寸远小于链无扰半径的微孔,且该宏观阈值与高分子链的长短无关.另外,实验中的过滤膜含有多个微孔,实验结果显示,当一给定的宏观流速低于宏观阈值时,部分微孔会被无法通过的较长的高分子链堵塞,造成未堵塞微孔中的微观流速大于微观阈值.因此,较短的高分子链可从未堵塞的微孔通过滤膜.

关键词 高分子超滤,微孔滤膜,第一类突变,激光光散射,高分子线性柔性链

高分子链的超滤过程和许多重要的应用有关,例如凝胶色谱、石油开采、高分子链按其长短的分级^[1-3].一般而言,超滤过程受3个核心因素的影响^[4],一是高分子链在流场剪切作用下的形变;二是滤膜的结构对微孔流场的影响;三是滤膜和高分子链间可能存在的相互作用.理论上已知,高分子线性柔性链在不同流场的剪切力作用下,可发生形变.当剪切速率(ϵ)与无扰高分子链最慢的松弛时间(τ_0)的乘积大于某一常数(阈值)时,高分子柔性链会从卷曲的无规线团突变为伸展的线性形态. De Gennes^[5]指出,剪切拉伸场对应的为非连续的第一类突变,而涡旋场对应的则为连续的第二类突变.实验上,超滤膜具有规则或不规则的微孔形状的结构.每个微孔管道内的微观流速远大于宏观流速,因此在每个微孔的入口处存在着很大的流速梯度.其近似于拉伸流场(图1).显然尺寸大于微孔的高分子线团只有在拉伸的线性状态下才可通过微孔. ϵ 和微观流速(j)的关系可描述为^[6]

$$\epsilon = \frac{\epsilon v_z}{\epsilon r_z} \approx \frac{q}{r^3} \propto \frac{(d/2)^j}{r^3} \quad (1)$$

其中 q 为单位时间内通过每个微孔的流量; v_z 为沿 z 方向的流速; r ($0 < r < d$) 为偏离微孔中心的距离; d 为微孔的直径.第一类突变的阈值(ϵ_c)由下列方程确定^[7]

$$\epsilon_c \propto \frac{1}{\tau_0} \propto \frac{k_B T}{\eta_0 R_f^3} \quad (2)$$

k_B 为波尔兹曼常数; T 为绝对温度; η_0 为溶液粘度; R_f 为高分子线团的无扰半径.理论上预计,高分子线性柔性链能否通过超滤膜中孔径远小于 R_f 的微孔仅受限于一个微观阈值 $j_c \propto k_B T / \eta_0 (d/2)^2$ ^[4,6,8],即无扰半径大于微孔的高分子线性柔性链只有在 $j > j_c$ 时方可通过.因此,通过变化流速,应该可在该阈值附近观测到一个突变现象.注意到, $J \propto nj(d/2)^2$, J 为宏观流速; n 为微孔的面密度.所以宏观阈值(J_c)正比于 $nk_B T_n / \eta_0$,该阈值与链的长短以及微孔的尺寸无关.

然而,据我们所知,以前从未观测到这一理论上预计的突变.相反,实验的结果都是一些与理论预计不同的渐变过程^[8,9].这一理论和实验上的差别可能是由于每个微孔所产生的流场和它周围的微孔所产生的流场间的相互作用^[10].在这一作用下,实际的流场和理论中假设的流场不完全一致.但是,这一假设从来没有在实验中得到清晰的证明.为了澄清实验和理论上的差别,我们在本实验中采用了一种双层结构的超滤膜来屏蔽不同微孔所产生的流场之间的相互作用,观测到理论上所预计的超滤过程中的第一类突变现象.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

ALV-5000 激光散射仪(德国 ALV 公司);扫描电子显微镜(英国 Leo 公司 Leo 1450 UP);带有定量微控制器的注射器推进泵(美国 KDS 公司 KDS-

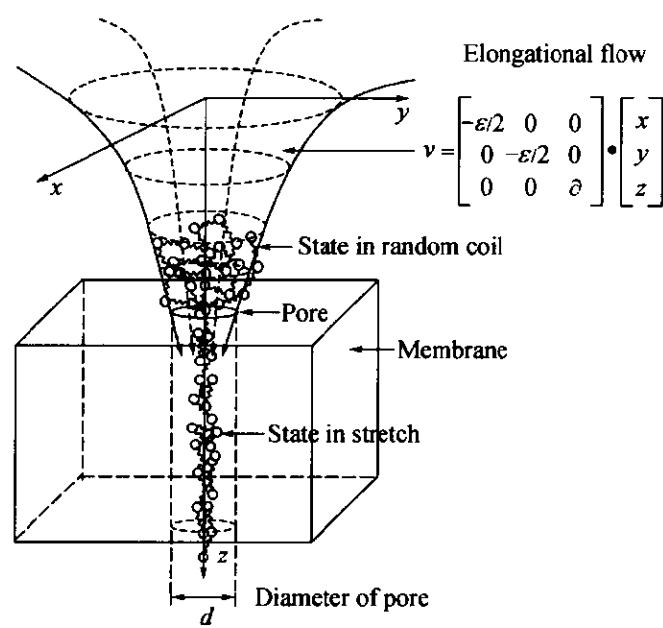


Fig. 1 Passing of flexible linear polymer chain through a micro-channel in ultra-filtration

100). 聚苯乙烯标样 (Polymer Laboratories); 20 nm 孔径超滤膜 (Whatman); 1.0 μm 孔径过滤膜 (Millipore).

1.2 实验方法

为了诠释流速对不同尺寸高分子线性柔性长链在超滤中通过微孔滤膜的影响, 选用了尺寸分别大于和小于 20 nm Whatman 超滤膜微孔的两个聚苯乙烯标样 (PS-S 和 PS-L). 实验上, 将两个 PS 标样的甲苯稀溶液 (远远小于接触浓度) 按 PS-S: PS-L = 1:4 的体积比混合, 作为超滤实验中的母液. 具体数据如表 1.

Table 1 Weight average mole mass (M_w), average hydrodynamic radius ($\langle R_h \rangle$), polydispersity index (M_w/M_n) and concentration of two polystyrene standards (PS-S and PS-L) used in stock solution

Standard sample	M_w (g/mol)	$\langle R_h \rangle$ (nm)	PDI (M_w/M_n)	c_0 (g/mL)
PS-S	3.5×10^4	9.00	1.13	9.45×10^{-3}
PS-L	6.9×10^6	1.00×10^2	1.06	4.10×10^{-5}

可见, PS-S 的流体力学半径小于超滤膜中的微孔半径. 因此, PS-S 链可以无阻地通过超滤膜. 在过滤过程中, 混合溶液中的 PS-S 链起到了一个内标的作用. 在使用 Whatman 超滤膜对母液进行超滤时, 总宏观流速 (J) 用注射器推进泵精确控制. 将动态和静态激光光散射结合起来, 可对母液和滤液中两个 PS 标样绝对和相对的含量进行表征. 因此, 可测量在不同过滤速度时, 不同长度的

PS 链通过超滤膜的绝对和相对含量.

1.3 超滤膜的表征

20 nm Whatman 过滤膜具有双层结构 (图 2), 上层 (A) 是一含有孔径为 200 nm 微孔的薄膜, 而下层 (B) 是一含有孔径为 20 nm 微孔的更薄的膜. 从孔径和膜厚的相对尺寸可知, 微孔可近似地认为是无限长的通道. 为了知道一个大的微孔中含有几个小的微孔, 我们对超滤膜做了进一步的表征. 通过 A 层表面的 SEM 照片 (图 3 中的插图), 测得表观的平均大孔面密度 ($\langle n_A \rangle$) 约为 6×10^8 孔/cm². 再通过测量过滤甲苯 (溶剂) 时单位时间内总流量 (Q) 与压力差 (ΔP) 之间的关系 (图 3) 和依据 Poiseuille 方程^[10],

$$Q = \langle n_B \rangle \pi S \left(\frac{d}{2} \right)^4 \frac{\Delta P}{8 \eta_s l} \tag{3}$$

可知, 对一给定的截面积 (S)、宏观流速、膜结构和溶液的体系, ΔP 与 $\langle d/2 \rangle$ 的四次方成反比. 所以, 可认为实验中的压力差基本上是来自小孔的贡献. 因此, 可从 Q 和 ΔP 的斜率可求出有效的小孔平均面密度 $\langle n_B \rangle$. 从图 3 数据, 算出 $\langle n_B \rangle$ 约为 5×10^8 孔/cm², 非常接近 $\langle n_A \rangle$. 统计上, 一个大孔中只有一个小孔, 二者构成了一个有效的通道. 两个 PS 标样的无规线团链尺寸均小于 200 nm, 所以起超滤作用的只是孔径为 20 nm 的小孔. 但大孔的存在屏蔽了不同小孔所产生的流场之间的相互作用, 从而使得实验中小孔入口处

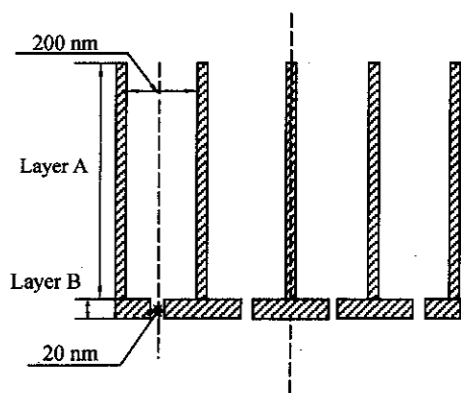


Fig. 2 Schematic of the membrane filter used (not in a proportional scale)

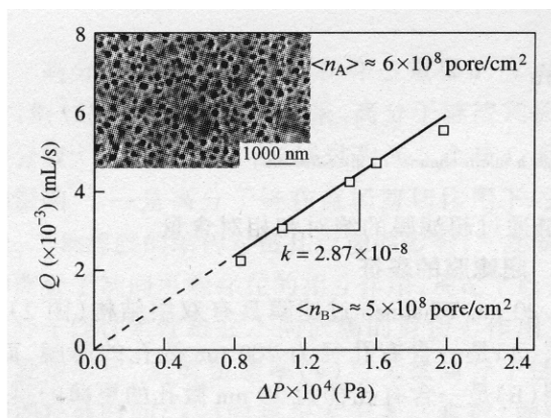


Fig. 3 Pressure difference (ΔP) dependence of macroscopic flow rate (Q) of toluene and the; Inset shows SEM image of surface of layer A in Fig. 2

的流场更趋于理论假设的拉伸流场。

1.4 母液和滤液的光散射表征

在光散射实验中,所测溶液均通过孔径远大于高分子链尺寸的 $1.0 \mu\text{m}$ Millipore 过滤膜除去灰尘.利用动态激光光散射,可测得溶液散射光强的时间自相关函数 $G^{(2)}(\tau)$ (图 4)^[11]. 对其进行 Laplace 反演^[12] (CONTIN 方法) 以及利用 Stokes-Einstein 方程,可得稀溶液中高分子链的流体力学半径 (R_h) 分布 (图 4 中的插图). 每个分布峰对应于一个 PS 标样,其面积正比于该标样对应的时间平均散射光强. 因此两个峰的面积比 (记为 A_s/A_L) 对应于两个 PS 标样对散射光强的相对贡献. 根据光散射理论^[12], 溶液中近似单分散的 PS 短链和长链的散射光强 (记为 I_s 和 I_L) 也分别正比于各自的浓度 (c) 和分子量 (M), 即

$$A_s/A_L = I_s/I_L = c_s M_s / c_L M_L \quad (4)$$

另一方面,在静态激光光散射实验中,经过角度和浓度外推至零的校正后的时间总平均散射总光强

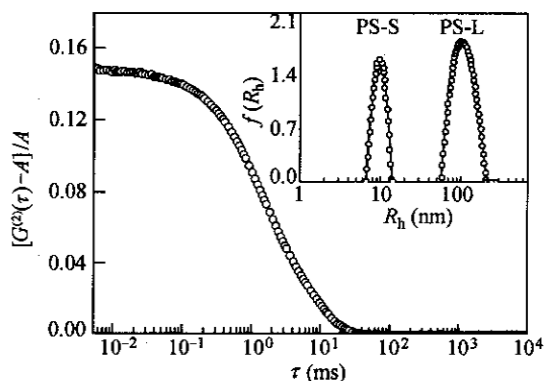


Fig. 4 Intensity auto-correlation function of a solution mixture of shorter polystyrene chains (PS-S) and longer polystyrene chains (PS-L); Inset shows a corresponding distribution of hydrodynamic radius (R_h) calculated from Laplace inversion of $[G^{(2)}(\tau) - A]/A$

($\langle I \rangle$) 等于 PS 短链和长链两者的散射光强之和, 即

$$\langle I \rangle = (I_s + I_L) = K(c_s M_s + c_L M_L) \quad (5)$$

其中, 对一给定的高分子溶液, K 为常数. 方程 (4) 和 (5) 的左面, 即 A_s/A_L 和 $\langle I \rangle$ 可分别从动态和静态激光光散射实验中测得, 而右边的 K 、 M_s 和 M_L 为已知常数. 因此, 联立二者可解得两种不同长度的 PS 标样在溶液和滤液中的绝对浓度 c_s 和 c_L .

2 结果与讨论

2.1 滤液组分和过滤时间的关系

对一给定的宏观流量 ($Q = 1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$), 在不同的时间对通过超滤膜的过滤液进行分析. 图 5 显示, 过滤液中的两个峰的面积比 (A_s/A_L) 和时间平均散射总光强 $\langle I \rangle$ 和过滤前母液中测得

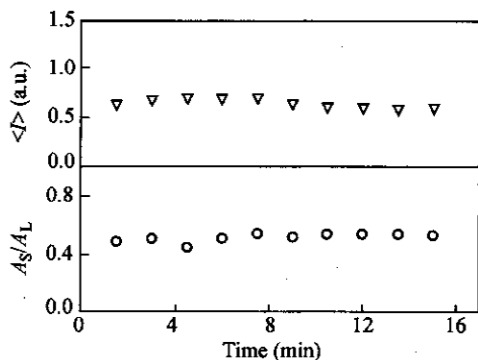


Fig. 5 Time dependence of time average intensity ($\langle I \rangle$) and area ratio of two peaks (A_s/A_L) in hydrodynamic radius distribution during ultra-filtration of a solution mixture of PS-S and PS-L

的数值基本相同,且均不随时间变化.这意味着滤液中两个 PS 标样的浓度在过滤过程中保持不变.换言之,尽管长链的无规线团尺寸远大于 20 nm,但在过滤中,PS 长链和短链可同时穿过 20 nm 的小孔,仿佛小孔并不存在.

2.2 滤液组分和过滤流速的关系

通过减慢过滤的宏观流量(Q),发现当 Q 值低至 $1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{s}$ 时,过滤液中的 A_S/A_L 突然增大并伴随着 $\langle I \rangle$ 突然减小(图 6).利用方程(4)和(5)将 A_S/A_L 和 $\langle I \rangle$ 结合,可算出不同流速时过滤液中 PS 短链和长链的浓度(c_S 和 c_L),进而得到两者的保留值 $(c_{S,0} - c_S)/c_{S,0}$ 和 $(c_{L,0} - c_L)/c_{L,0}$,即,没有通过超滤膜的 PS-S 和 PS-L 相对含量.图 7 显示 PS 长链的保留值在宏观流量 $Q = 1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{s}$ 时,突然增加,但 PS 短链的保留值则基本不变.这一结果显示我们首次在实验上观测到了理论上所预计的超滤过程中的第一类突变.

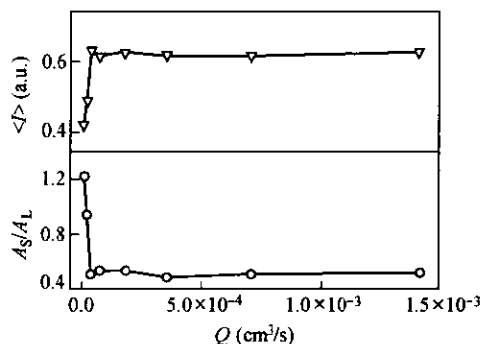


Fig. 6 Macroscopic flow rate (Q) dependence of time average intensity ($\langle I \rangle$) and area ratio of two peaks (A_S/A_L) in hydrodynamic radius distribution

实验中,我们还意外地发现当流速低于该阈值时,动态光散射中所测得的对应于 PS 长链的分布峰向左移动(图 8).这显示在低于该阈值时,PS-L 中稍短的链比较长的链更易通过超滤膜.这又与理论中所预计的与链尺寸无关的结论相悖.经推敲后不难发现理论中(方程 1 和 2),我们仅考虑了单个微孔的情况.对单个微孔和单根链而言,仅有通过和通不过,二者必居其一.在实验中,超滤膜含有众多的微孔.当流速低于阈值时,一些进入大孔但无法通过小孔的长链将会保持无规线团状态,从而造成部分小孔堵塞.由于实验中的总宏观流量(Q)或流速(J)是一定值,正比于每小孔中的微观流速(j)与未堵塞小孔数(n^*)的乘积,即

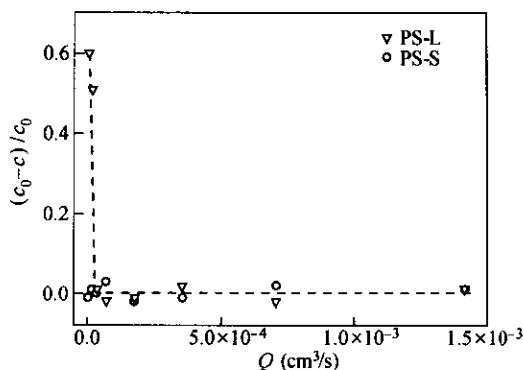


Fig. 7 Macroscopic flow rate (Q) dependence of retention concentrations of PS-S and PS-L

$J \sim n^* j$.所以,部分小孔的堵塞,既 n^* 的减小,造成未堵微孔中的微观流速增大,使得这些小孔中的微观流速(j)大于阈值,从而导致 PS-L 中部分较短的链仍可从未堵塞的小孔中通过.由此可见,尽管在总宏观流速低于阈值时,部分高分子长链仍可通过未堵塞的微孔.换言之,通过未堵塞微孔中和堵塞微孔前高分子长链处于伸展和卷曲两个不同的状态,反映了第一类突变的特征.

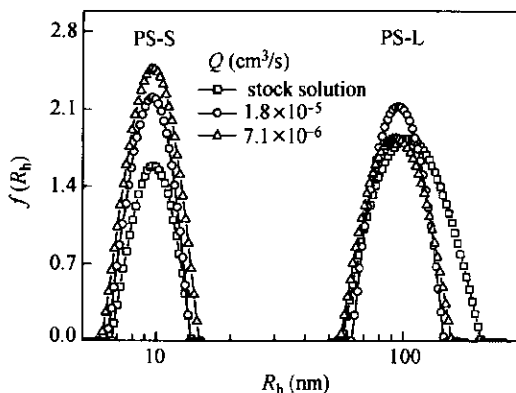


Fig. 8 Flow rate (Q) dependence of hydrodynamic radius distributions, where Q is lower than the macroscopic threshold flow rate ($Q = 1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{s}$)

综上所述,利用具有特殊双层结构的超滤膜,阻断了不同微孔流场之间的相互作用,从而使得单个微孔中的流场趋向拉伸流场.在这样的流场作用下,观测到理论上所预计的超滤过程中的第一类突变现象.即,仅当流速高于某一阈值时,高分子线性柔性链方可通过尺寸远小于其无扰半径的微孔.实验中还意外地发现实验上的宏观阈值与分子链长度有关,即,当总宏观流速低于阈值时,仍有部分稍短的长链可通过超滤膜,并非理论上所预计的与分子链长短以及微孔孔径无关.经

推敲,不难发现理论上仅考虑了一个微孔和一根高分子链,因此,仅有通过和通不过的问题.但在超滤实验中,超滤膜含有大量的微孔.宏观流速低于阈值时,较长的链不可避免地首先堵住了部分

微孔,从而造成未堵塞微孔中的微观流速又大于阈值,结果本不该通过的较短的链可从这些未堵塞微孔中滤出.

REFERENCES

- 1 van den Berg G B. Desalination, 1990, 77: 101 ~ 133
- 2 Casassa E F. J Polym Sci, 1967, 5: 773 ~ 778
- 3 Hester R D. Proc Natl Meet ACS, 1986, 13: 201 ~ 212
- 4 Daoudi S, Brochard F. Macromolecules, 1978, 11: 751 ~ 758
- 5 De Gennes P G. The Journal of Chemical Physics, 1974, 60: 5030 ~ 5042
- 6 Nguyen Q T, Neel J. Journal of Membrane Science, 1983, 14: 111 ~ 128
- 7 Menasveta M J, Hoagland D A. Macromolecules, 1992, 25: 7060 ~ 7062
- 8 David S C, Rondelez F. Macromolecules, 1980, 13: 1599 ~ 1602
- 9 Beerlage M A M, Heijnen M L. Journal of Membrane Science, 1996, 113: 259 ~ 273
- 10 Long T D. Journal of Polymer Science, 1984, 22: 1261 ~ 1281
- 11 Berue B, Pecora R. Dynamic Light Scattering. New York: Plenum Press, 1976. 10 ~ 53
- 12 Chu B. Laser Light Scattering, 2nd ed. New York: Academic Press, 1991. 243 ~ 283

THE OBSERVATION OF FIRST ORDER TRANSITION IN ULTRA-FILTRATION OF FLEXIBLE LINEAR POLYMER CHAINS

JIN Fan, WU Chi

(*Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, Shatin, New Territories, Hong Kong*)

Abstract By using a special double-layer membrane to avoid interaction among flowing fields in different pores, the theoretically predicted discontinues transition in ultra-filtration of flexible linear polymer chains was observed for the first time. Namely, the chains could pass through pores with sizes much smaller than the chain's unperturbed radius when the flow rate is higher than a threshold. In theory, such a threshold is independent of both the chain length and the pore size. However, we found that when the macroscopic flow rate was lower than the threshold, some of the pores were blocked by a fraction of longer polymer chains. Therefore, the microscopic flow rate in the non-blocked pores became higher than the threshold so that the rest of the chains could pass through these non-blocked pores. This leads to an apparent separation of the chains with different lengths.

Key words Ultra-filtration, Polymer chains, Membrane filter, First-order transition in ultra-filtration, Laser light scattering