

Л.А. БУЛАВІН, Л.Ю. ВЕРГУН, Ю.Ф. ЗАБАШТА, О.С. СВЕЧНИКОВА
 Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет,
 кафедра молекулярної фізики
 (Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 03022; e-mail: bulavin221@gmail.com,
 verlen73@ukr.net, oksana.svechnikova@gmail.com)

МЕХАНІЗМ ВЗАЄМОДІЇ ПРИМЕЖОВОГО ШАРУ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН ІЗ ГАЗОВИМ ОТОЧЕННЯМ

УДК 538.9; 53.092

Експериментально досліджено початковий етап проникливості молекул повітря через полімерну мембрану. Виявлено, що на цьому етапі відбувається перехідний процес, який є процесом встановлення рівноваги між газом і примежовим шаром мембрани. Цей процес носить характер затухаючих коливань, спричинених періодичною зміною форми полімерних ланцюгів у примежовому шарі, пов'язаною із переходами "клубок-глобула". Висловлено гіпотезу про те, що аналогічне явище є однією з причин, що зумовлює вплив змін атмосферного тиску на організм людини.

Ключові слова: газопроникність, перехід "клубок-глобула", примежовий шар.

1. Вступ

Як відомо, вживаючи термін "мембрана", ми розуміємо плівку з певної речовини, яка розділяє дві області, заповнені іншими речовинами. Нехай концентрації певного сорту молекул (далі умовно називатимемо їх сторонніми) у згаданих областях становлять c_1 і c_2 . Завдяки різниці концентрацій відбувається рух згаданих молекул через мембрану. Здатність пропускати ці молекули називають проникливістю мембрани по відношенню до згаданого сорту молекул.

Поведінку мембрани описують, зазвичай, за допомогою моделі, згідно з якою мембрана розглядається як деякий континуум, обмежений нескінченними площинами $x = 0$ та $x = \ell$, де ℓ – товщина мембрани. При цьому рух молекул через мембрану описується рівнянням дифузії

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1)$$

де c – концентрація молекул, t – час, D – коефіцієнт дифузії.

Якщо в контактуючих із мембраною областях підтримуються концентрації c_1 та c_2 , то дифузія в мембрані відбувається за межових умов:

$$\begin{aligned} c(x=0) &= c'_1, \\ c(x=\ell) &= c'_2. \end{aligned} \quad (2)$$

Суттєво, що концентрації c'_1 та c'_2 не дорівнюють концентраціям c_1 та c_2 в контактуючих із мембраною областях. Якщо в деякий момент часу мембрана приводиться в контакт, наприклад, з областю, де концентрація дорівнює c_1 , то значення концентрації c'_1 на площині $x = 0$, що контактує з цією областю встановлюється лише згодом за певний час τ . Процес встановлення концентрації молекул на межі мембрани називатимемо перехідним процесом, а величину τ – часом перехідного процесу.

Мета даної роботи – визначити фізичний механізм перехідного процесу в полімерних мембранах.

2. Експеримент

Досліджувались синтетичні мембрани, а саме полімерні плівки, виготовлені із олігоуретанакрілата. Дані про їх структуру наведено в [1]. Товщина

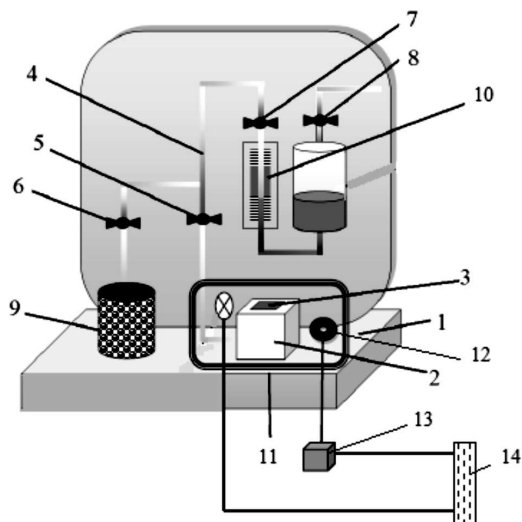


Рис. 1. Схема експериментальної установки

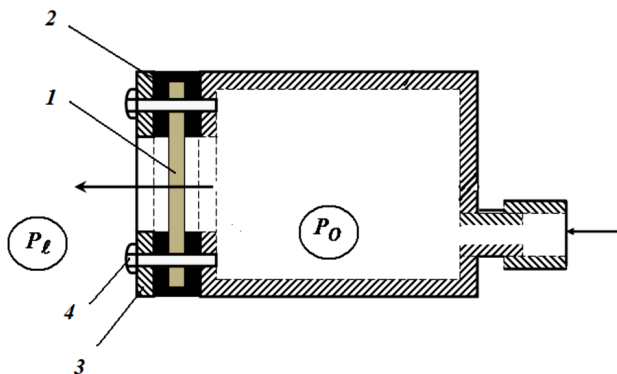


Рис. 2. Схема робочої камери

плівки дорівнювала 0,78 мм. Вивчалась газопроникливість цих мембран.

Установка, на якій виконувався експеримент, показана на рис. 1

Вона складається з нерухомої основи 1, робочої камери 2, досліджуваної плівки 3, системи з'єднаних скляних трубок 4, кранів, що перекриваються 5, 6, 7, 8, приладу для накачування 9, манометра 10, термокамери 11 з нагрівачем, термодатчика 12 з терморегулятором 13, джерела живлення 14.

Схему робочої камери наведено на рис. 2. Полімерна плівка 1 разом з герметуючими прокладками 2 за допомогою пластини 3 та гвинтів 4 притискається до поверхні робочої камери.

У даному експерименті речовиною областей, з яким контактує мембрана і які є резервуарами домішкових молекул є повітря.

За допомогою приладу для накачування 9 (рис. 1) в робочій камері створюється тиск P_0 , який перевищує значення атмосферного тиску P_ℓ . Після цього кран від приладу 9 перекривається і вимірюється зміна надлишкового тиску за рахунок газопроникливості. Ця зміна відбувається за рахунок дифузії сторонніх молекул через полімерну мембрану.

Надлишковий тиск $P = P_0 - P_\ell$ вимірювався манометром 10 (рис. 1). Похибка вимірювання тиску становила ± 5 Па. Отримані для різних температур часові залежності $P = P(t)$ наведені на рис. 3.

Як видно з рис. 3, в залежностях $P(t)$ можна виділити дві стадії: на першій-початковій – спостерігаються зміни P , на другій – наступній – значення P практично залишається незмінним. Логічно, на нашу думку, вважати першу стадію пов'язаною із перехідним процесом, другу – із процесом усталеної дифузії, що описується рівнянням (1). При цьому причину незмінності тиску P з часом можна пояснити малою швидкістю дифундуючих молекул. Відповідно час τ перехідного процесу слід вважати часом, тривалості першої стадії. На рис. 4 наведено залежність часу τ перехідного процесу від температури T . Похибка вимірювання часу τ дорівнювала ± 1 хвилина.

Як видно з цього рисунка час τ зменшується із ростом температури

3. Термодинаміка перехідного процесу

При визначенні природи перехідного процесу першочерговим є питання, в якій ділянці мембрани цей процес відбувається. Як вже згадувалось, для опису проникливості сторонніх молекул крізь мембрану використовується, зазвичай, континуальна модель. Згідно з останньою перехідний процес відбувається на межі, яка вважається площиною. Зрозуміло, що таке уявлення є абстракцією: в реальній фізичній системі такої "площини" відповідає певний шар речовини, який має скінченну товщину і який прийнято називати примежовим шаром. Отже, логіка приводить нас до висновку, що перехідний процес відбувається в примежовому шарі мембрани.

Повітря, як відомо, містить декілька сортів молекул. Наближено будемо розглядати його як газ, що містить лише один сорт молекул, які ми назвали сторонніми.

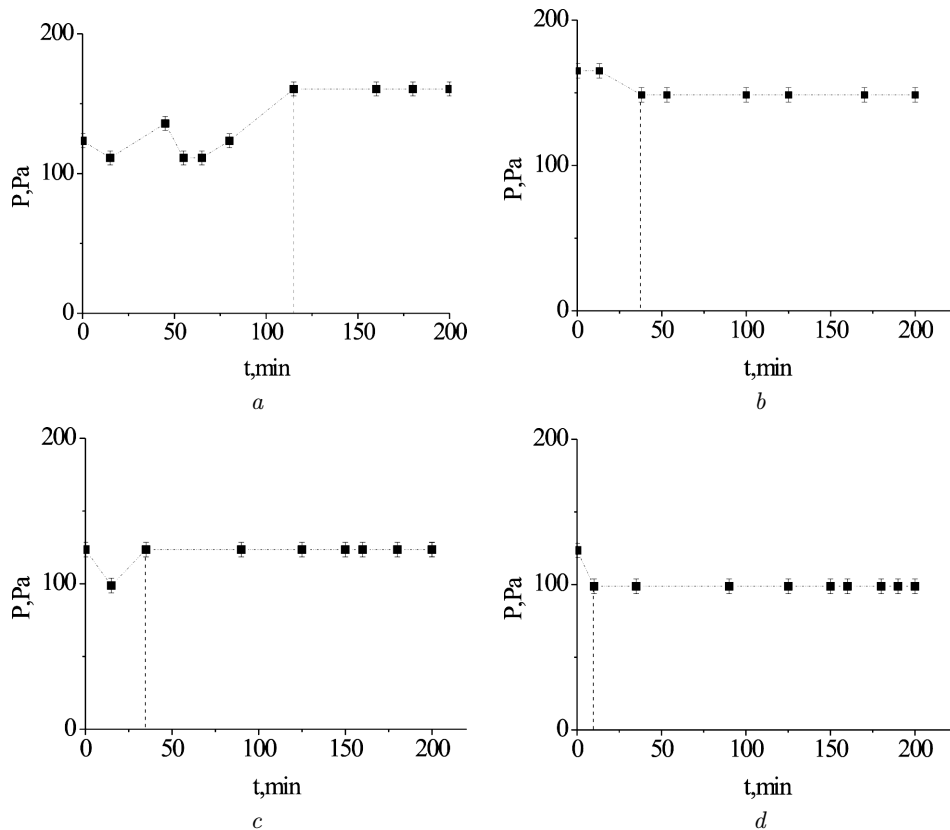


Рис. 3. Залежність надлишкового тиску P від часу за різних температур: $a - 298$ К, $b - 303$ К, $c - 313$ К, $d - 318$ К

Нехай значення $x = 0$ та $x = \ell$ в континуальній моделі відповідають лівій та правій поверхням мембрани, зображеної на рис. 2. Нас надалі цікавитиме права поверхня, яка контактує з областю, що відповідає підвищеному тиску P_0 . Таким чином, перехідний процес, про який далі йтиме мова – це процес встановлення концентрації c'_2 сторонніх молекул в прилежовому шарі, що прилягає до $x = \ell$.

Вважаючи газ ідеальним, запишемо

$$P_0 = c_2 k_B T. \tag{3}$$

Для хімічного потенціалу μ_0 молекули газу маємо (див., наприклад, [2]) формулу

$$\mu_0 = k_B T \ln P_0 + X(T), \tag{4}$$

де $X(T)$ – деяка функція температури T .

Розглядаючи речовину, з якої складається прилежовий шар як твердий розчин сторонніх молекул в полімері, для хімічного потенціалу μ сторон-

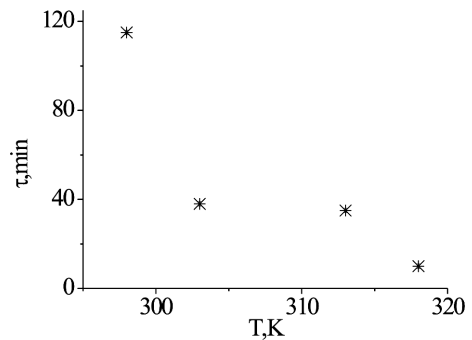


Рис. 4. Температурна залежність часу перехідного періоду τ

ної молекули, що знаходиться в прилежовому шарі, маємо

$$\mu = k_B T \ln c'_2 + \Psi(P_1, T), \tag{5}$$

де $\Psi(P_1, T)$ – деяка функція тиску P_1 та температури T .

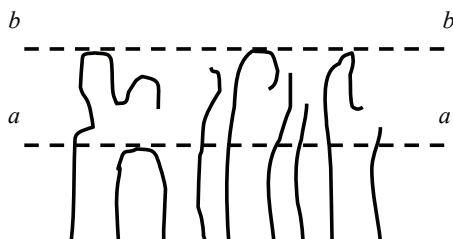


Рис. 5. Схема структури примежового шару

Перехідний процес закінчується, коли встановлюється рівновага між газом та примежовим шаром, тобто, за умови

$$\mu_0 = \mu. \quad (6)$$

Зрозуміло, що йдеться про неповну рівновагу, яка встановлюється за час τ . Існування такої рівноваги забезпечується ієрархією часів релаксації:

$$\tau \ll \tau_\ell, \quad (7)$$

де через τ_ℓ позначено характерний час дифузійного процесу

$$\tau_\ell \approx \ell^2/D. \quad (8)$$

4. Молекулярний механізм перехідного процесу

Як відомо (див., наприклад, [3]), для примежового шару полімерів характерна суттєва неупорядкованість. Його структура схематично може бути наведена на рис. 5. На цьому рисунку примежовий шар обмежено тонкими лініями aa та bb . Як видно з рис. 5, примежовий шар містить значну кількість порожнин, завдяки чому ланцюги в примежовому шарі мають змогу набути природної для себе форми клубка (див., наприклад, [3]).

Разом з тим, на відміну від ізольованого клубка, флуктуації клубка в примежовому шарі дещо обмежені наявністю поверхні $a-a$ (див. рис. 5), до якої ланцюги приєднані, і наявністю сусідніх ланцюгів. Використовуючи підхід, викладений в [4], згадану обмеженість врахуємо за допомогою моделі “ланцюг в порі”. Згідно з цією моделлю тиск ланцюга P_S на стінки пори визначається формулою

$$P_S \sim k_B T N a^2 D^{-5}, \quad (9)$$

де N – кількість ланок в ланцюгові, a – розмір ланки, D – розмір пори.

Згідно з формулою (9) при $T \approx 300$ К, $N \approx 100$, $a \approx 10^{-10}$ м, $D \approx 10^{-9}$ м, отримуємо оцінку тиску $P_S \approx 10^6$ Па.

Проведена оцінка тиску в порі полімера показує, що він значно більший за зміну зовнішнього тиску на полімерну мембрану. Тому в такій ситуації зміна структури примежового шару мембрани може відбуватись лише за умови, що термодинамічний стан системи відповідає околу точки фазового переходу “клубок–глобула”. При цьому стан ланцюга може виявитись нестійким по відношенню до дії зовнішньої сили, і тоді прикладення навіть невеликого зовнішнього тиску такого, як, наприклад, P , зіграє роль “спускового гачка”, запускаючи згаданий фазовий перехід.

Як видно з рис. 3, в даному експерименті після прикладення тиску P спостерігається зміна його значень. Це означає, що фазовий перехід набуває періодичного характеру. Як відомо з теорії нелінійних коливань (див., наприклад, [5]), після того, як рівноважний стан системи втрачає стійкість, в ній можуть виникнути коливання. На нашу думку, спостережені зміни значень P є проявом таких коливань.

Виникнення коливань в умовах фазового переходу “клубок–глобула” означає, що ланцюг періодично змінює свою форму, в той час, як клубок переходить в глобулу і навпаки. Це змінює хімічний потенціал μ , і коли, μ стає більшим за μ_0 , виникає потік сторонніх молекул із примежового шару, який збільшує спостережене значення P . Далі нерівність $\mu_0 > \mu$ спричиняє зворотний потік, що зменшує значення P .

Сторонні молекули, взагалі кажучи, знаходяться в примежовому шарі ще до прикладення надлишкового тиску. В процесі згаданого фазового переходу можуть створитись термодинамічні умови, коли за рахунок сторонніх молекул, що знаходились в примежовому шарі до початку експерименту, тиск у робочій камері перевищить початкове значення надлишкового тиску, як це видно на рис. 3, a .

Згідно з цим рисунком таке перевищення становить 25 Па. На перший погляд, досягнути приведеного значення за рахунок сторонніх молекул, що знаходяться в примежовому шарі, неможливо. Дійсно, якщо, користуючись рівнянням газового

стану (3), розраховувати кількість молекул, необхідну для створення тиску 25 Па, то виявити, що примежовий шар практично мусить складатись із сторонніх молекул.

Однак цей факт зовсім не суперечить запропонованому механізмові перехідного процесу, де цей процес пов'язаний із переходами “клубок–глобула”.

Клубок, як відомо [4], є фракталом. Ланки полімера в його об'ємі становлять менше трьох відсотків. Весь інший простір можуть займати сторонні молекули.

В глобулі ж ланки щільно прилягають одна до одної, через що її називають неперіодичним кристалом.

То ж при переході “клубок–глобула” всі сторонні молекули, які знаходились всередині клубка, викидаються в робочу камеру, що й спостерігається на досліді.

Взаємодія ланцюга з оточенням призводить до затухання згаданих коливань. Спостережений в експерименті за різних температур час τ є часом, на протязі якого коливання затухають. Збільшення температури збільшує поглинання енергії коливань оточенням. Тому, природно, що із зростанням температури час τ зменшується, як це встановлено даним експериментом (рис. 4).

5. Перехідний процес в примежовому шарі біологічної мембрани: плазмолема

Терміном “плазмолема” прийнято називати (див., наприклад, [6]) зовнішню клітинну мембрану, яка обмежує клітину зовні і забезпечує її зв'язок з оточенням. Плазмолема складається з ліпопротеїнового комплексу та глікокаліксу 2 (рис. 6). Ліпопротеїновий комплекс утворюється подвійним шаром ліпідних молекул 3, який пронизаний білковими молекулами 4.

Глікокалікс містить розгалужені ланцюги 5 полісахаридів, які приєднані до білкових та ліпідних молекул мембрани.

Як видно з рис. 6, глікокалікс є не чим іншим, як введеним нами примежовим шаром мембрани, структура якого схожа із структурою примежового шару синтетичної мембрани. Як і у випадку синтетичної мембрани, примежовий шар біологічної мембрани утворений полімерними ланцюгами, які внаслідок неупорядкованості цього шару мають достатньо вільного простору, щоб утворю-

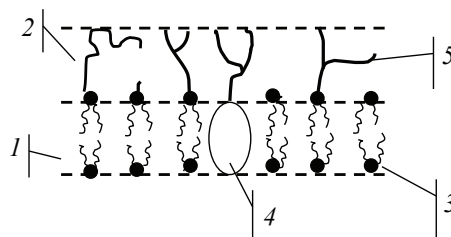


Рис. 6. Схема структури плазмолеми

вати клубки, що за певних умов можуть перетворитися у глобули.

Відмічена схожість в будові примежового шару синтетичної та біологічної мембрани дозволяє припустити, що схожим буде і механізм перехідного процесу в обох типах мембран. Це означає, що біологічна мембрана, як і синтетична, мусить “відчувати” невеликі зміни зовнішнього тиску завдяки впливу цих змін на перехідний процес у примежовому шарі. Можливо, в даному випадку ми маємо справу з одним із механізмів, який визначає вплив змін атмосферного тиску на організм людини.

6. Висновки

Проникнення сторонніх молекул через полімерну мембрану починається із перехідного процесу, який є процесом встановлення рівноваги між оточенням і примежовим шаром мембрани. Цей процес носить характер затухаючих коливань, причиною яких є нестійкість клубкоподібної форми ланцюгів, що знаходяться в примежовому шарі.

Завдяки цій нестійкості при зміні зовнішнього тиску форма ланцюга починає періодично змінюватись: клубкоподібна форма періодично замінюється глобулярною. Це спричиняє періодичну зміну концентрації сторонніх молекул тиску в примежовому шарі.

Тривалість перехідного процесу визначається часом затухання автоколивань, який зменшується із зростом температури завдяки поглинанню енергії коливань оточення. Перехідний процес має однакову природу як для синтетичних, так і для біологічних мембран. Внаслідок того, що цей процес спричинений нестійкістю форми ланцюгів, він може відбуватись за невеликих змін зовнішнього тиску, тому його можна розглядати як один із можливих процесів, що визначають вплив змін атмосферного тиску на організм людини.

Перехідний процес є початковим етапом проникнення сторонніх молекул в мембрану. Наступним етапом є дифузія сторонніх молекул через ділянку мембрани, розташовану за прилежним шаром. Тривалість перехідного процесу набагато менша за характерний час дифузії, що уможливило термодинамічний опис перехідного процесу.

1. Н.В. Яровая, В.И. Штомпель, Т.С. Иванова и др. Влияние изомерии на кинетику полимеризации олигоуретаноакрилатов и образование надмолекулярных структур. *Материалы Международной научно-технической конференции "Поликон 98" Гомель, Беларусь, 1998.*
2. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика* (Наука, 1964).
3. Л.А. Булавін, Ю.Ф. Забашта, О.С. Свечнікова. *Фізика полімерів* (ВПЦ "Київський університет", 2004).
4. Л.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. *Статистическая физика макромолекул* (Наука, 1989).
5. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Гидродинамика* (Наука, 1988).

6. Sietze Reitsma *et al.* The endothelial glycocalyx: composition, functions, and visualization. *Europ. J. Physiology* **454** (3), 345 (2007).

Одержано 23.06.17

L.A. Bulavin, L.Yu. Vergun,
Yu.F. Zabashta, O.S. Svechnikova

MECHANISM OF INTERACTION
BETWEEN THE BOUNDARY LAYER OF A POLYMER
MEMBRANE AND A GAS ENVIRONMENT

S u m m a r y

The initial stage at the penetration of air molecules through a polymer membrane has been studied experimentally. A transient process giving rise to an equilibrium between the gas and the boundary layer of the membrane is revealed. This process looks like damped pressure oscillations associated with a periodic shape changes of polymer chains in the boundary layer driven by the "ball-globule" transition. A hypothesis is put forward that a similar phenomenon governs the influence of atmospheric pressure variations on the human organism.