

# خواص پلیمرها و نظریه مقیاس بندی

## Polymer Properties and Theory of Scaling

مصطفی کیری بدر، محمد تقی زعفرانی معطر

دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی

واژه‌های کلیدی:

مقیاس بندی، طول همبستگی، نمای بحرانی، محلولهای پلیمری، فشار اسمزی

### چکیده

در این مقاله برای دستیابی به خواص ایستایی محلولهای پلیمر ابتدا ارتباط بین پدیده‌های بحرانی و خواص سیستمهای پلیمری بررسی می‌شود. سپس، کاربرد نظریه مقیاس بندی برای دستیابی به پاره‌ای خواص مولکولهای پلیمر تشریح می‌شود و با توجه به شباهت طول همبستگی در سیستمهای فرومغناطیسی و فاصله دو سر زنجیر در سیستمهای پلیمری، فاصله دو سر زنجیر به عنوان طول مشخصه سیستمهای پلیمری برای دستیابی به خواص نظیر فشار اسمزی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

### مقدمه

استفاده از نظریه مقیاس بندی (scaling) برای دستیابی به خواص مولکولهای پلیمر به تازگی مورد توجه پژوهشگران مختلف قرار گرفته است. این نظریه که پیش از این در مورد خواص پدیده‌های بحرانی (critical phenomena) به کار گرفته می‌شد، با توجه به شباهت خواص پلیمرها و خواص پدیده‌های بحرانی، برای نخستین بار توسط دوژان در سال ۱۹۷۲ برای بررسی خواص پلیمرها مورد استفاده قرار گرفت [1]. نتایج به دست آمده از نظریه مقیاس بندی در مورد خواص پلیمرها در کتابی با عنوان "مفاهیم مقیاس بندی در فیزیک پلیمرها" توسط دوژان در سال ۱۹۷۹ به چاپ رسید [2]. به تازگی با به کارگیری نظریه‌های پیشرفته مکانیک آماری، خواص پلیمرها با استفاده از نظریه باز بهنجارش گروه (renormalization group) دوباره به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است. در کتاب "نظریه باز بهنجارش گروه ماکرومولکولها" که توسط فیرید در سال ۱۹۸۷ به چاپ رسید [3]، نظریه یاد شده تشریح شده است. اخیراً در کتاب "پلیمرها در محلول" که توسط دکلو آزو در سال ۱۹۹۰ به چاپ رسید [4]، نظریه‌های بالا به طور کامل بحث شده است.

در این مقاله نتایج به دست آمده از نظریه مقیاس بندی در مورد پدیده‌های بحرانی و خواص پلیمرها و ارتباط این دو با یکدیگر مورد بررسی قرار می‌گیرد. ولی، به علت گستردگی زمینه مورد مطالعه تنها خواص ایستایی پلیمرها و به طور انحصاری خواص مربوط به یک مولکول پلیمر و محلولهای پلیمر رقیق و نیمه رقیق در حلالهای خوب بحث می‌شوند.

### نظریه مقیاس بندی و پدیده‌های بحرانی

پدیده‌های بحرانی معمولاً به خواص ترمودینامیکی سیستمها در نزدیکی دمای بحرانی انتقال فاز مرتبه دوم یا در نزدیکی نقطه بحرانی انتقال گاز - مایع گفته می‌شود. خواص ترمودینامیکی سیالات در نزدیکی نقطه بحرانی از معادله‌های حالت پیروی نمی‌کنند و رفتار ویژه‌ای نشان می‌دهند. جالب توجه اینکه در نزدیکی نقطه بحرانی مشاهده می‌شود که خواص ترمودینامیکی سیالات از قوانین توانی (power laws) با توانهای غیر صحیح پیروی می‌کنند. به طوری که این خواص نظیر اختلاف حجم مولی گاز و مایع  $(V_g - V_l)$ ، ظرفیت گرمایی  $C_v$ ، و تراکم پذیری همدم  $K_T$ ، وقتی دمای  $T$  به دمای بحرانی  $T_c$  میل می‌کند به وسیله رابطه‌های زیر داده می‌شوند:

$$(V_g - V_l) \propto (T_c - T)^{\beta} \quad (1)$$

$$C_v \propto [T - T_c]^{-\alpha} \quad (2)$$

$$K_T \propto [T - T_c]^{-\gamma} \quad (3)$$

نماهای  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  نماهای بحرانی نامیده می‌شوند و به این نماها نمی‌توان هر مقدار دلخواهی را نسبت داد. به این ترتیب، در نزدیکی نقطه بحرانی خواص سیستمهای مختلف را که تحت انتقالهای متفاوت قرار می‌گیرند می‌توان توسط مجموعه معینی از نماهای یاد شده مشخص کرد. به عبارت دیگر، نماهای بحرانی در واقع ثابتهای جهانی می‌باشند. علاوه بر این، معلوم شده است که بین نماهای بحرانی رابطه‌های بسیار ساده‌ای نظیر رابطه زیر وجود دارد:

$$\alpha + \beta + \gamma = 2 \quad (4)$$

Key Words: scaling, correlation length, critical exponent, polymer solution, osmotic pressure

که از آنها در فیزیک زیر عنوان قوانین مقیاس بندی یاد می شود.

به طور مشابه، سیستمهای فرومغناطیسی نیز در نزدیکی دمای بحرانی رفتار ویژه‌ای نشان می دهند. در بالاتر از دمای بحرانی، سیستمهای فرومغناطیسی به دلیل صف آرای نامنظم اسپینها خاصیت مغناطیسی خود را از دست می دهند. ولی، در دماهای کمتر از دمای بحرانی، همسویی اسپینها منجر به خاصیت مغناطیسی خود به خودی می شود. در نزدیکی دمای بحرانی صف آرای اسپینها به گونه‌ای است که در نواحی مختلف سیستم اسپینها با یکدیگر همبستگی دارند، به طوری که فاصله بین این نواحی خیلی بیشتر از فاصله بین اتمهای مجاور است و این فاصله را طول همبستگی می نامند. خواص ترمودینامیکی این گونه سیستمها وقتی دمای  $T$  به دمای بحرانی  $T_c$  میل می کند به وسیله رابطه‌های زیر بیان می شوند:

$$M \propto [T - T_c]^p \quad (5)$$

$$C \propto [T - T_c]^{-\alpha} \quad (6)$$

$$\chi \propto [T - T_c]^{-\gamma} \quad (7)$$

$$\xi \propto [T - T_c]^{-\nu} \quad (8)$$

در این رابطه‌ها،  $M$  پارامتر ترتیب (order parameter)،  $C$  ظرفیت گرمایی،  $\chi$  مغناطیس پذیری (susceptibility) و  $\xi$  طول همبستگی است. در جدول زیر مقادیر تجربی و نظری نماهای بالا داده شده‌اند [5].

جدول ۱ - مقادیر تجربی و نظری نماهای بحرانی

نظری	تجربی	نما
۰/۱۲	۰ - ۰/۱۴	$\alpha$
۰/۳۱	۰/۳۲ - ۰/۳۹	$\beta$
۱/۲۵	۱/۳ - ۱/۴	$\gamma$
۰/۶۴	۰/۶ - ۰/۷	$\nu$

تمام رابطه‌های بالا را می توان با استفاده از نظریه مقیاس بندی به دست آورد. این نظریه بر اساس یک فرضیه مهم استوار است که بر طبق آن برای یک سیستم در نزدیکی نقطه بحرانی طول همبستگی (correlation length) تنها طول مشخصه (characteristic length) است. در نقطه بحرانی طول همبستگی  $\xi$ ، به بینهایت میل می کند و سیستم نسبت به تغییرات طولی تغییر ناپذیر می شود. آن گاه، با استفاده از تحلیل ابعادی (dimensional analysis) خواص ترمودینامیکی بالا به دست می آیند.

تشابه بین پدیده‌های بحرانی و پلیمرها

همان طور که اشاره شد در نزدیکی نقطه بحرانی تنها طول مشخصه سیستم، طول همبستگی است. همچنین دیدیم که این طول همبستگی در

نزدیکی نقطه بحرانی به صورت زیر بیان می شود.

$$\xi \propto [T - T_c]^{-\nu}, T \rightarrow T_c \quad (9)$$

به همین ترتیب، در مورد پلیمرها وقتی تعداد مونومرها به بینهایت میل می کند، ارتباط بین طول همبستگی  $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ ، که همان فاصله دو سر زنجیر است با تعداد مونومرها به صورت زیر در می آید:

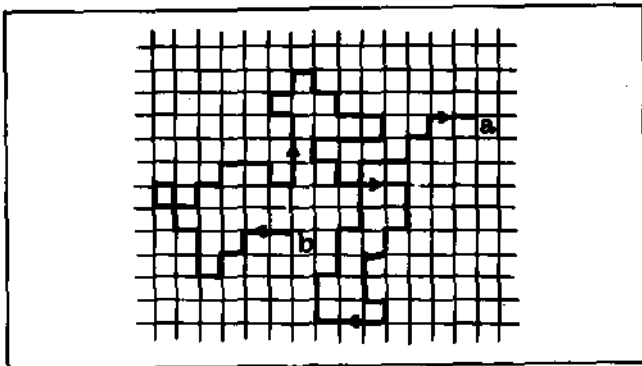
$$\langle R^2 \rangle \propto N^{1/2}, N \rightarrow \infty \quad (10)$$

وقتی تعداد مونومرها به بینهایت میل کند، خواصی نظیر ضریب دوم ویریال، فاصله دو سر زنجیر و بعضی کمیت‌های دیگر وابستگی خود را به مقیاسهای طولی کمتر از طول همبستگی از دست می دهند، به طوری که در این شرایط فاصله دو سر زنجیر تنها طول مشخصه سیستم است. به عبارت دیگر، خواص سیستم وقتی تعداد مونومرها به بینهایت میل کند، مستقل از خواص میکروسکوپی پلیمر می شود. تشابه بین طول همبستگی در فرومغناطیسها و زنجیر پلیمر که در رابطه‌های بالا نشان داده شد سبب گردید که نتایج نظریه مقیاس بندی مورد استفاده در فرومغناطیسها در نزدیکی نقطه بحرانی، برای به دست آوردن خواص پلیمرها نیز به کار گرفته شود.

### بحث و نتایج

نظریه مقیاس بندی و خواص پلیمرها

خواص یک زنجیر پلیمر: برای بررسی خواص یک زنجیر پلیمر، می توان یک زنجیر ایده آل را که شباهت زیادی به یک قدم زدن بی نظم (random walk) روی شبکه (lattice) دارد در نظر گرفت. این قدم زدن که  $N$  قدم را شامل می شود، در شکل ۱ در فضای دوبعدی نشان داده شده است. فاصله دو سر زنجیر که فاصله  $a$  و  $b$  در شکل ۱ است، در واقع همان فاصله نقطه شروع و پایان حرکت است، به طوری که طول هر قدم در این حرکت همان طول مونومر است.



شکل ۱ - فاصله نقطه شروع و پایان حرکت بی نظم در فضای دوبعدی

برای یک زنجیر ایده آل میانگین مجذور فاصله دو سر زنجیر  $\langle R^2 \rangle$  با  $N$  متناسب است:

$$\langle R^2 \rangle \propto N \quad (11)$$

در مورد یک زنجیر حقیقی در یک حلال خوب (حلالی که در آن برهم کنشهای مونومر - حلال خیلی قویتر از برهم کنشهای مونومر - مونومر است)، بین مونومرهای غیر متوالی که دور از یکدیگر در طول زنجیر قرار دارند، برهم کنشهایی (interactions) وجود دارد و این برهم کنشها به صورت حجم مستثنی (excluded volume)، مطرح می شود. این حجم مستثنی که نشان دهنده افزایش حجم اشغال شده توسط زنجیر حقیقی در مقایسه با زنجیر ایده آل است با افزایش طول دو سر زنجیر همراه خواهد بود. در این حالت، ارتباط بین فاصله دو سر زنجیر با تعداد مونومرهای پلیمر N، به صورت زیر داده می شود:

$$\langle R^2 \rangle \propto N^{2\nu} \quad (12)$$

که در آن  $\nu$  ثابت جهانی و مقدار آن در مورد تمام پلیمرها در حلال خوب برابر  $\frac{3}{5}$  است. روشن است که میزان افزایش حجم اشغال شده توسط زنجیر به مرغوبیت حلال نیز بستگی دارد، به طوری که نمای  $\nu$  در رابطه بالا با کاهش کیفیت حلال کم می شود و ارتباط بین طول دو سر زنجیر و تعداد مونومرها به صورت زیر خواهد بود [6]:

$$\langle R^2 \rangle \propto N^{2/\nu} \quad (13)$$

رابطه های بالا نمونه های مهمی از قانون مقیاس بندی در مورد پلیمرها می باشند.

یکی دیگر از نتایج مقیاس بندی، تعداد آرایشهای فضایی زنجیر پلیمر Z، است که با آنتروپی ارتباط نزدیکی دارد. وقتی تعداد مونومرها به بینهایت میل می کند تغییرات Z در مقابل تعداد مونومرها به وسیله رابطه زیر داده می شود:

$$Z \propto N^{\nu-1} \quad (14)$$

که در این رابطه نیز  $\nu$  عدد ثابت جهانی و مقدار آن برابر با  $\frac{3}{2}$  است. خواص محلولهای پلیمر در حلالهای خوب: مجموعه ای از چند زنجیر پلیمر در یک حلال، یک محلول پلیمر را تشکیل می دهد. در این قسمت خواص محلولهای پلیمر در یک حلال خوب مورد بررسی قرار می گیرد. ولی، با توجه به اینکه در هر محدوده ای از غلظت پلیمر، محلولهای پلیمر رفتار متفاوتی نشان می دهند، لازم است که ابتدا غلظت های محلولهای پلیمر تقسیم بندی شوند. محلولهای پلیمر را از نظر غلظت پلیمر می توان به سه دسته عمده تقسیم کرد. دسته اول مربوط به محلولهای رقیق پلیمر می باشند که در آنها به علت غلظت پایین پلیمر، زنجیرها با یکدیگر تماسی ندارند (شکل ۲ الف). در دسته دوم، محلولهای پلیمر نیمه رقیق قرار دارند که در آنها زنجیرها به درون یکدیگر نفوذ می کنند (شکل ۲ ج). دسته سوم مربوط به محلولهای غلیظ پلیمر می شوند که در آنها نفوذ زنجیرها در یکدیگر خیلی بیشتر از محلولهای پلیمر نیمه رقیق است. وقتی غلظت یک محلول پلیمر رقیق بتدریج افزایش می یابد، در یک غلظت ویژه نفوذ زنجیرها در یکدیگر شروع می شود. این حالت که در (شکل ۲ ب) نشان داده شده است مربوط به محلول پلیمر با غلظت مونومر  $\rho_m^*$  است که در واقع تعداد مونومرها در واحد حجم می باشد. این غلظت را می توان با

غلظت مربوط به تعداد مونومرهای یک پلیمر در حجم اشغال شده توسط آن پلیمر برابر دانست:

$$\rho_m^* = \frac{N}{V} \quad (15)$$

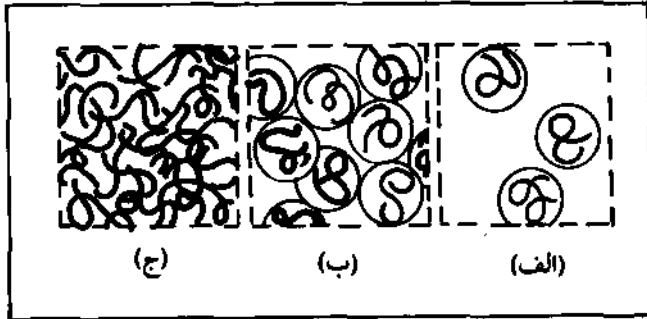
با توجه به ارتباط بین حجم و فاصله دو سر زنجیر داریم:

$$V \propto \langle R^2 \rangle^{3/2} \quad (16)$$

با توجه به رابطه ۱۲، ۱۵، و ۱۶ ارتباط بین غلظت  $\rho_m^*$  و تعداد مونومرها به صورت زیر در می آید:

$$\rho_m^* \propto \frac{N}{N^{3\nu}} = N^{1-3\nu} = N^{-2/\nu} \quad (17)$$

وقتی غلظت مونومرها از این غلظت بیشتر شد خواص مقیاس بندی سیستم تغییر می کند و نتایج کاملاً متفاوتی به دست می آید.



شکل ۲ - غلظت های مختلف محلولهای پلیمر: (الف) محلول رقیق، (ب) غلظت شروع نفوذ زنجیرها و (ج) محلول نیمه رقیق

### محلولهای پلیمر رقیق

با توجه به اینکه در محلولهای پلیمر رقیق ( $\rho_m < \rho_m^*$ ) غلظت پلیمر کم است و زنجیرهای پلیمر در یکدیگر نفوذ نمی کنند، می توان برای فشار اسمزی محلول از نظریه مک میلان - مایر استفاده کرد [7]. بر طبق این نظریه رابطه فشار اسمزی با غلظت پلیمر توسط بسط زیر داده می شود:

$$\frac{\Pi}{RT} = \rho_p + B_{pp}\rho_p^2 + B_{ppp}\rho_p^3 + \dots \quad (18)$$

که در این رابطه  $\Pi$  فشار اسمزی محلول،  $\rho_p$  غلظت پلیمر (تعداد پلیمر در واحد حجم،  $\rho_p = N\rho_m$ )،  $B_{pp}$  و  $B_{ppp}$  به ترتیب ضریب های ویریال دوم و سوم و T دما است. ضریب های ویریال دوم و سوم به ترتیب نشان دهنده برهم کنش های دو زنجیر و سه زنجیر پلیمر در درون محلول است. برای به دست آوردن ضریب دوم ویریال فرض می شود که هر زنجیر پلیمر حجم کره های سخت (hard spheres) باشد. در این صورت حجم این کره ها، که ارتباط مشخصی با میانگین فاصله دو سر زنجیر دارد با ضریب دوم ویریال برابر خواهد بود:

$$B_{pp} \propto \langle R^2 \rangle^{3/2} = N^{3\nu} \quad (19)$$

رابطه بین ضریب دوم ویریال و ضریب سوم ویریال برای برهم کنش های از نوع کره سخت به صورت زیر است [8]:

$$B_{ppp} = \frac{5}{8} B_{pp}^2 \quad (20)$$

از تلفیق رابطه‌های ۱۸، ۱۹، و ۲۰ فشار اسمزی به صورت زیر در می‌آید:

$$\frac{\Pi}{RT} = \rho_p + b_{pp}N^{2/3}\rho_p^2 + \frac{5}{8}b_{pp}^2N^{1/3}\rho_p^3 + \dots \quad (21)$$

در این رابطه ضریب  $b_{pp}$  بستگی به نوع پلیمر و حلال دارد و با تغییر تعداد مونومرها  $N$  تغییری پیدا نمی‌کند. به عبارت دیگر، برای وزنهای مولکولی مختلف یک پلیمر در یک حلال، مقدار  $b_{pp}$  ثابت است و در نتیجه تغییرات ضریب دوم ویریا تنها به  $N$  بستگی دارد و با رابطه زیر داده می‌شود:

$$B_{pp} = b_{pp}N^{2/3} \quad (22)$$

رابطه بالا حتی در مورد محلولهای پلیمر با حلالهای قطبی مانند آب نیز صادق بوده و به تازگی در مدلسازی ترمودینامیکی محلولهای پلیمر با موفقیت به کار گرفته شده است [9].

### محلولهای پلیمر نیمه رقیق

برای محلولهای نیمه رقیق ( $\rho_m > \rho_m^*$ )، به علت نفوذ زنجیرها در یکدیگر، طول همبستگی  $\epsilon$  به عنوان طول مشخصه سیستم مورد استفاده قرار می‌گیرد. هرگاه این محلولها را به صورت شبکه‌ای که در شکل ۳ نشان داده شده و در آن میانگین فاصله بین مونومرها  $\epsilon$  است در نظر بگیریم، فاصله مزبور طول همبستگی را مشخص می‌کند. در مورد محلولهای نیمه رقیق برای مقیاس بندی  $\epsilon$  موارد زیر در نظر گرفته می‌شود: (۱) در مقیاس  $\epsilon$  مورد نظر، شکل شبکه و در نتیجه خواص محلولهای نیمه رقیق فقط به غلظت محلول بستگی دارد، (۲) وقتی غلظت این محلولها آن قدر کاهش پیدا می‌کند که  $\rho_m = \rho_m^*$  می‌شود، طول همبستگی  $\epsilon$  با میانگین مجذور فاصله دو سر زنجیر برابر می‌گردد. با در نظر گرفتن موارد یاد شده رابطه زیر پیشنهاد شده است:

$$\epsilon(\rho_m) = \langle R^2 \rangle^{1/2} \left( \frac{\rho_m}{\rho_m^*} \right)^m \quad (23)$$

برای اینکه  $\epsilon$  در محلولهای نیمه رقیق تنها به غلظت محلول بستگی داشته باشد، لازم است مقدار نمای  $m$  طوری اختیار شود که با قرار دادن  $\langle R^2 \rangle$  و  $\rho_m^*$  از رابطه‌های ۱۲ و ۱۷ در رابطه ۲۳، وابستگی  $\epsilon$  به  $N$  حذف گردد:

$$\epsilon \propto N^{2/5} \left( \frac{\rho_m}{N^{2/5}} \right)^m = \rho_m^m N^{2/5 - 2/5m} \quad (24)$$

بنابراین، لازم است  $N$  در رابطه بالا صفر شود، یعنی  $m = \frac{2}{5}$  باشد. در نتیجه داریم:

$$\epsilon \propto \rho_m^{-2/5} \quad (25)$$

برای به دست آوردن فشار اسمزی محلولهای نیمه رقیق، رابطه‌ای مشابه با رابطه ۲۳ پیشنهاد شده است:

$$\frac{\Pi}{RT} \propto \frac{\rho_m}{N} \left( \frac{\rho_m}{\rho_m^*} \right)^n \quad (26)$$

برای اینکه وابستگی فشار اسمزی در محلولهای نیمه رقیق نیز تنها به غلظت محدود شود، لازم است نمای  $n$  در رابطه ۲۶ به گونه‌ای باشد که با قرار دادن  $\rho_m^*$  از رابطه ۱۷ در رابطه ۲۶، وابستگی فشار اسمزی به  $N$  از

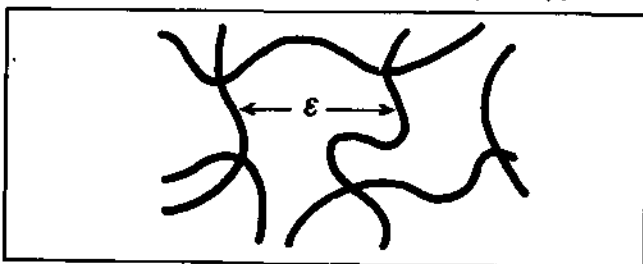
بین برود:

$$\frac{\Pi}{RT} \propto \frac{\rho_m}{N} \left( \frac{\rho_m}{N^{2/5}} \right)^n = \rho_m^{n+1} N^{(2/5)n-1} \quad (27)$$

بنابراین،  $n = \frac{5}{3}$  می‌شود و رابطه بالا به صورت زیر در می‌آید:

$$\frac{\Pi}{RT} \propto \rho_m^{8/3} \quad (28)$$

در محلولهای غلیظ پلیمری، با اینکه زنجیرها در یکدیگر نفوذ قابل ملاحظه‌ای دارند، ولی اندازه این زنجیرها با اندازه زنجیر ایده آل برابر است و ارتباط آن با تعداد مونومرها توسط رابطه ۱۱ داده می‌شود.



شکل ۳- طول همبستگی در محلولهای پلیمر نیمه رقیق

### نتیجه‌گیری

در این مقاله با در نظر گرفتن شباهت بین پدیده‌های بحرانی و خواص سیستمهای پلیمری، کاربرد نظریه‌های جدید، نظیر مقیاس بندی، برای دستیابی به خواص سیستمهای پلیمری بررسی شده است و با استفاده از این نظریه فاصله دو سر زنجیر، آنتروپی، غلظت آغازی نفوذ زنجیرها، فشار اسمزی و رفتار آن در غلظتهای مختلف و ضریبهای دوم ویریا به دست آمده است. وابستگی این خواص به تعداد مونومرها به صورت ثابتهای جهانی بیان شده است. از مقایسه نتایج تجربی با رابطه‌های ارائه شده ضریبهای تناسب در این رابطه‌ها به آسانی به دست می‌آید.

### مراجع

- [1] de Gennes P.G., Phys.Lett., 38A, 339, (1972).
- [2] de Gennes P.G., "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca, NY, (1979).
- [3] Freed K.F., "Renormalization Group Theory of Macromolecules", John Wiley and Sons, New York, NY, (1987).
- [4] des Cloizeaux J., Jannink G., "Polymers in Solution", Oxford University Press, New York, (1990).
- [5] Huang K., "Statistical Mechanics", 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, (1987).
- [6] Whittington S.G., Advances in Chemical Physics, Vol. LI, 51, (1982).
- [7] McMillan W.J., Mayer J.E., J.Chem.Phys., 13, 276, (1945).
- [8] Hill, T.L., "Statistical Thermodynamics", Dover, (1986).
- [9] Cabezas H., Kabiri M., Snyder S.M., Szlag D.C., Proceedings of Frontiers in Biochemistry II, ACS, Washington, DC, (1992).