

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIX

1987

№ 10

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:539.199:532.77

РЕЛАКСАЦИЯ РАЗВЕРНУТЫХ ЦЕПЕЙ ПОЛИСТИРОЛА В РАСТВОРЕ

Холмуминов А. А., Амрибахшов Д. Х., Меленевская Е. Ю.,
Бресткин Ю. В., Френкель С. Я., Згонник В. Н.

Исследование динамики изолированных макромолекул до последнего времени проводили в основном методом двулучепреломления в потоке, воздействуя на полимерные цепи гидродинамическими полями с поперечным градиентом скорости. Однако в таких полях наряду с деформацией макромолекулярных клубков происходит их интенсивное вращение, что не позволяло достигать высоких степеней развернутости полимерных цепей. Возможность изучения развернутого состояния изолированных макромолекул появилась после того, как Франком и Келлером [1, 2] был открыт способ генерирования достаточно мощных продольных полей в растворах полимеров при суперпозиции двух сходящихся потоков.

В настоящей работе излагаются результаты изучения релаксационных процессов в растворе высокомолекулярного ПС, подвергнутого воздействию продольного гидродинамического поля.

Использовали ПС с $M_w=14 \cdot 10^6$, $M_w/M_n=1,6$, полученный методом анионной полимеризации [3]. Исследовали раствор, содержащий 0,041 г этого ПС, 11 г ПС с $M_w=66 \cdot 10^3$ и 274 г (100 мл) бромоформа. ПС пониженной ММ был добавлен в раствор для увеличения его вязкости (от 0,02 до 0,16 П). Это позволило проводить реоптические измерения в ламинарном режиме течения. Дополнительными экспериментами было показано, что «загуститель» не вносит заметного вклада в ДЛП раствора. Бромоформ был выбран в качестве растворителя, как имеющий одинаковый с ПС показатель преломления n . Концентрация раствора по высокомолекулярному ПС ($c=0,037$ г/дл) была выбрана такой, чтобы обеспечить неперекрываемость макромолекулярных клубков: $[\eta]c \approx 0,6$, где $[\eta]=16,7$ – характеристическая вязкость ПС в бромоформе.

Реоптические исследования проводили, используя гидродинамические ячейки Франка и Келлера [1] (капиллярный вариант) и Келлера [2] (щелевой вариант). Капиллярный вариант используемой нами гидродинамической ячейки описан в работе [4]. Там же приведены формулы расчета реализуемых градиентов скорости. Величину ДЛП Δn определяли с помощью оптической приставки, собранной по схеме Брэйса. Предельно возможное для данной концентрации раствора ДЛП рассчитывали по формуле [5]

$$\Delta n_\infty = \frac{2\pi(n^2+2)^2}{9n} (\alpha_{||}-\alpha_{\perp}) N', \quad (1)$$

где $(\alpha_{||}-\alpha_{\perp})$ – разность поляризуемостей сегмента ПС, равная $145 \cdot 10^{-25}$ см³; N' – число сегментов в 1 см³ раствора.

Схема щелевого варианта гидродинамической ячейки представлена на рис. 1: ее боковые стеклянные стенки лежат в плоскости рисунка. Путь раствора показан стрелками. Продольное поле генерировалось в окрестности линии застоя 0. Возникающая в растворе анизотропная область имела форму ленты, размер d' которой вдоль линии застоя уменьшился с ростом градиента скорости G . Величину G в зазоре между щелями рассчитывали по формуле

$$G = Q/l dh, \quad (3)$$

где Q – суммарный объемный расход, l – расстояние между щелями, d и h – размер щели вдоль и поперек линии застоя (рис. 1). Градиент скорости внутри щели на плоскости 00₃ справа от линии 0₂ полагали равным нулю [2, 6]. На участке от 0₁ до 0₂ происходит преобразование профиля скоростей от плоского до параболического. Размер этого участка тем больше, чем больше Q [6].

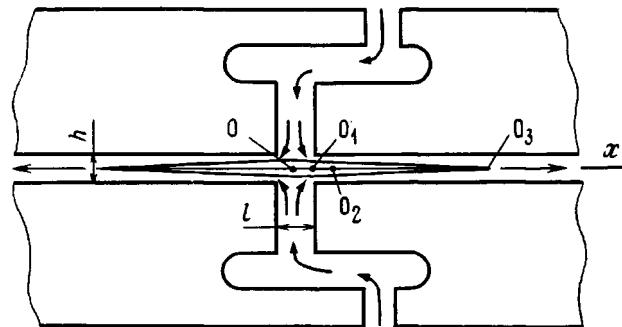


Рис. 1. Схема щелевой гидродинамической ячейки

Результаты исследований воздействия трехмерного продольного гидродинамического поля на раствор высокомолекулярного ПС представлены на рис. 2 в виде зависимости $\Delta n/\Delta n_\infty$ от градиента скорости G . Видно, что в продольном поле макромолекулы ПС можно перевести в практически полностью развернутое состояние: $\Delta n/\Delta n_\infty$ достигает 0,9, а вероятность складывания макромолекул в разбавленном растворе при воздействии продольного поля мала. Видно также, что переход в развернутое состояние начинается при некотором критическом градиенте скорости G_{kp} , равном 70 с^{-1} . Поскольку макромолекулы гибкоцепного полимера теряют устойчивость при малых степенях развернутости, в соответствии с линейной теорией динамики одиночной цепи [5] время релаксации слабодеформированных цепей может быть рассчитано как

$$\tau = 0,5/G_{kp} \quad (2)$$

Для исследуемого ПС оно оказалось равным 0,007 с.

Результаты измерений ДЛП анизотропной области раствора в зазоре между щелями представлены на рис. 2. Видно, что воздействие гидродинамического поля на макромолекулу в щелевом варианте гидродинамической ячейки менее эффективно, чем в капиллярном: для достижения значительных $\Delta n/\Delta n_\infty$ требуются большие градиенты; $\Delta n/\Delta n_\infty$ к единице не приближается. Тем не менее достижимые в плоском гидродинамическом поле степени развернутости макромолекул высокомолекулярного ПС являются достаточно большими; конструкция ячейки позволяет следить за сворачиванием макромолекул внутри канала щели, где продольное гидродинамическое поле «выключено». Результаты измерений разности фаз $\Delta\phi$ обычного и необыкновенного лучей, прошедших анизотропную область на различных участках внутри щели, представлены на рис. 3. Отчетливо виден спад ДЛП элемента объема раствора по мере его удаления от плоскости, соединяющей края щели.

На рис. 3, б эти же данные представлены в виде зависимости $\ln(\Delta\phi_0/\Delta\phi)$ от t , обратная производная которой определяет время релаксации. Здесь $\Delta\phi_0$ — измеренная разность фаз на входе в щель, t — время движения элемента объема раствора внутри канала щели. При расчетах t принималось, что скорость течения по плоскости симметрии щелевого канала в 1,5 раза превосходит среднюю; это соответствует профилю скоростей ньютонаской жидкости в щели [6]. Представленная зависимость имеет два прямолинейных участка. Левый участок не поддается простой интерпретации, поскольку вблизи от входа в щель преобразуется профиль скоростей. Более проста интерпретация правого прямолинейного участка, где в соответствии с работами [2, 6] градиент скорости равен нулю. Значение $-\partial t/\partial \ln \Delta\phi = 0,08$ с прямо определяет время релаксации в значительной мере развернутых макромолекул ПС. Полученное при использовании капиллярного варианта гидродинамической ячейки значение $\tau =$

Рис. 2. Изменение ДЛП раствора Δn с ростом градиента скорости в капиллярной (1) и в щелевой гидродинамической ячейке (2)

Рис. 3. Зависимость регистрируемой разности фаз $\Delta\varphi$ от координаты x элемента объема внутри щели (а) и от времени t его пребывания в канале щели (б)

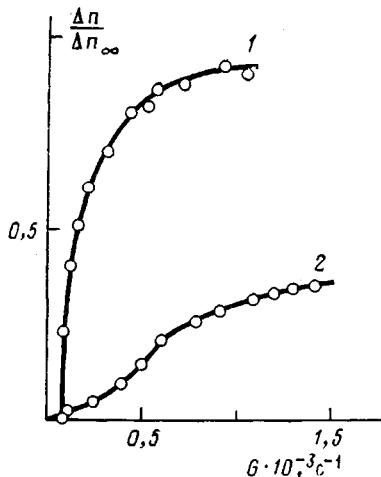


Рис. 2

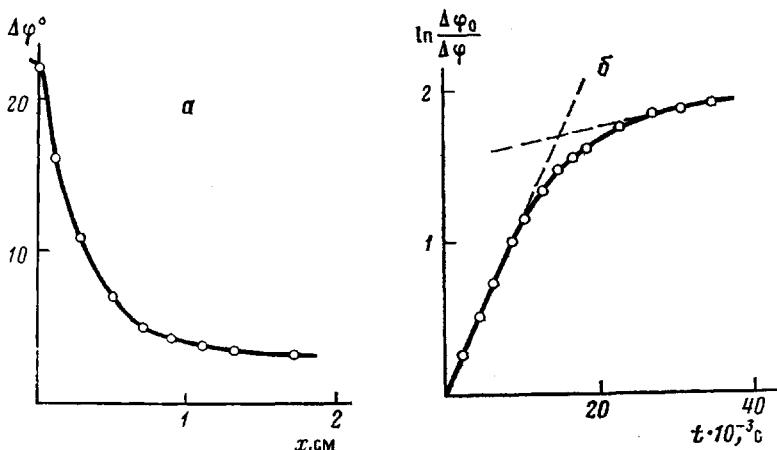


Рис. 3

=0,007 с является временем релаксации слабодеформированных клубков, так как в продольном поле они теряют устойчивость при малых степенях развернутости. Сопоставляя приведенные величины, нетрудно убедиться, что для ПС указанной ММ они различаются на порядок. Столь высокое различие времен релаксации слабо и сильно развернутых цепей ПС объясняется изменением гидродинамического взаимодействия сегментов макромолекулы при ее деформации [7, 8]. Полученные здесь данные могут быть использованы для разработки количественной нелинейной теории одиночной цепи гибких полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Frank F. C., Keller A., Mackley M. R. // Polymer. 1971. V. 12. № 6. P. 467.
- Miles M. Y., Keller A. // Polymer. 1980. V. 21. № 11. P. 1295.
- Шварц М. Анионная полимеризация. М., 1971. С. 403.
- Brestkin Yu. V., Saddikov I. S., Agranova S. A., Baranov V. G., Frenkel S. Ya. // Polymer Bull. 1986. B. 15. S. 147.
- Peterlin A. // Polymer Letters. 1966. V. 4. P. 287; Pure Appl. Chem. 1966. V. 12. № 4. P. 563.
- Слезкин Н. А. Динамика вязкой несжимаемой жидкости. М., 1955. С. 121.
- De Celles P. G. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 12. P. 5030.
- Ельяшевич Г. К., Френкель С. Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М., 1980.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20.X.1986