

**К МЕТОДИКЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗВОРАЧИВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ
В ПРОДОЛЬНОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

Бресткин Ю. В., Холмуминов А. А., Агранова С. А.,
Ананьева Т. Д., Краковяк М. Г.

Показано, что в области, в которой измеряются ДЛП при анализе разворачивания макромолекул в потоке по методу Франка – Келлера, концентрация в растворе не отличается от средней концентрации раствора. Опыты проводили с ПС с люминесцентными метками.

Из предложенных к настоящему времени способов исследования разворачивания макромолекул наиболее эффективным является метод, предложенный Франком и Келлером [1]. Согласно этому методу, сильное продольное гидродинамическое поле генерируют в зазоре между соосными капиллярами. При некоторой критической скорости деформации раствора, зависящей от ММ полимера и его концентрации, по оси симметрии установки появляется оптически анизотропная область. По ее ДЛП можно судить об ориентационно-деформационном воздействии гидродинамического поля на макромолекулы. В работе [2] этим методом были исследованы растворы ПС в толуоле. Было показано, что отношение измеренного двулучепреломления Δn к предельно возможному для использованной концентрации Δn_∞ достигает 0,6. В работах [3, 4] исследовали разбавленные растворы ПС в бромоформе (БФ). ПС и БФ имеют одинаковые показатели преломления, поэтому в измеренное Δn не входит ДЛП макро- и микроформы. Было найдено, что отношение $\Delta n/\Delta n_\infty$ при превышении критической скорости деформации достигает 0,95. Тем самым была показана возможность практически полного разворачивания макромолекул гибкоцепных полимеров в продольном поле.

Однако во всех указанных работах расчет $\Delta n/\Delta n_\infty$ проводили в предположении, что концентрация полимера внутри анизотропной области раствора и вне ее одинакова. Между тем известно, что при воздействии гидродинамического поля на раствор или суспензию может произойти существенное перераспределение концентрации растворенного или суспендированного вещества [5]. Это ставит под сомнение вывод о практическом полном разворачивании цепей, который был получен на основе измерений только ДЛП. Настоящая работа преследовала цель показать, что в гидродинамическом поле, генерируемом в установке Франка – Келлера, не происходит существенное перераспределения концентрации полимера и, таким образом, подтвердить корректность применения метода ДЛП для изучения разворачивания макромолекул. Для этого в работе был использован люминесцентный метод определения концентрации макромолекул вне и внутри возникающей в продольном поле анизотропной области раствора.

В качестве объекта исследования использовали ПС, к которому были присоединены люминесцирующие метки антраценовой структуры. Для меченого ПС $M_w = 1,5 \cdot 10^6$.

Присоединение люминесцирующих групп (меток) антраценовой структуры к ПС осуществляли по методу [6], основанному на реакции Фриделя – Крафтса между 9-хлорметилантраценом (ХМА) и фенильными группами ПС (растворитель о-дихлорбензол, $c_{\text{ПС}} = 0,05 \text{ г}/\text{см}^3$, катализатор SnCl_4 , мольное соотношение ПС:ХМА: $\text{SnCl}_4 = 1000 : 8 : 23$, температура реакции 25° , продолжительность 3 ч). Очистку полимера от низкомолекулярных люминесцирующих примесей осуществляли восьми – десятикратным пересаждением (растворитель хлороформ, осадитель метanol), повторяя его до тех пор, пока удельное поглощение растворов «меченого» ПС в области 350–400 нм, характерной для 9-бензилантрацена, не переставало уменьшаться. Окончательный контроль степени чистоты полимера осуществляли методом поляризованной люминесценции [7], весьма чувствительным к наличию низкомолекулярных люминесцирующих примесей в растворе люминесцентно меченого полимера. Полученный таким способом меченный ПС, по данным спектрофотометрии, содержал одну 9-бензилантраценовую группировку на 400 звеньев ПС.

Гидродинамическому воздействию подвергали раствор «меченого» ПС в бензole, в который для увеличения его вязкости был добавлен низкомолекулярный ПС с $M_w = 66 \cdot 10^3$ в количестве 25 г на 100 см^3 раствора. Концентрацию $c = 0,0019 \text{ г}/\text{см}^3$ по высокомолекулярному ПС выбирали из условия $c[\eta] \approx 0,5$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость полимера. Выполнение этого условия гарантировало неперекрываемость макромолекулярных клубков меченого ПС.

Исследование воздействия гидродинамического поля на раствор проводили в щелевом варианте установки Франка – Келлера [8], схема которой представлена на рис. 1, a. Здесь генерируется плоское продольное гидродинамическое поле с вектором скорости

$$\mathbf{V} = G(x\mathbf{i} - y\mathbf{j}), \quad (1)$$

где \mathbf{i}, \mathbf{j} – орты координатной системы x, y, z ; G – параметр, определяющий скорость деформации раствора. Щели располагали на расстоянии $l = 2h$, где поперечный раз-

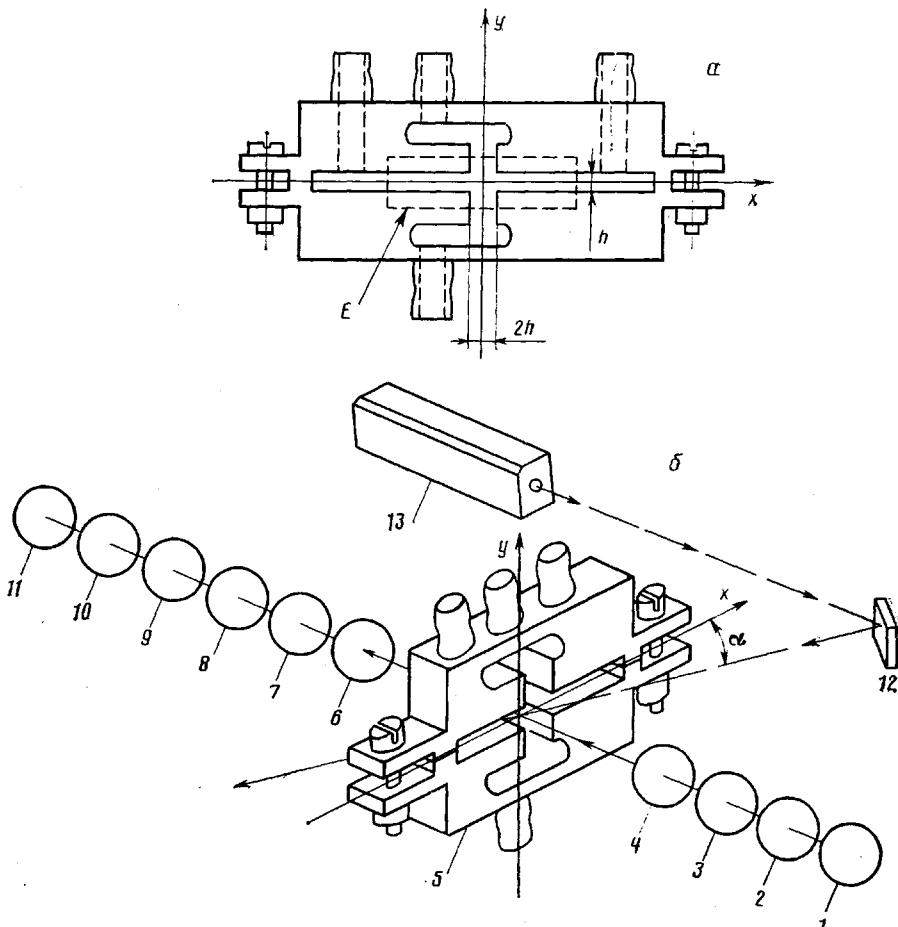


Рис. 1. Схема установки: *а* – щелевая гидродинамическая ячейка; *б* – оптическая схема прибора: 1 – ртутная лампа ДРШ-250; 2 – фильтры 33-4 и ЖЗС-6; 3 – конденсор $f=5$ см; 4 – пленочный поляризатор; 5 – гидродинамическая ячейка; 6 – конденсор $f=80$ см; 7 – фотообъектив «Юпитер-9» $f=13$ см; 8 – объектив микроскопа $\times 3,7$, $A=0,11$; 9 – четвертьволновая пластина; 10 – пленочный анализатор; 11 – фотокамера; 12 – зеркало; 13 – Лазер ЛГИ-21

мер щели $h=1,2$ мм. Продольный размер щели d вдоль оси наблюдения z 13 мм. Скорость деформации определяли как

$$G=2Q/dhl, \quad (2)$$

где Q – объемный расход раствора через одну щель.

Оптическая схема используемой установки представлена на рис. 1, б. Источником света с длиной волны $\lambda \approx 560$ нм служила ртутная лампа ДРШ-250. Для наблюдений люминесценции раствора в ячейку под углом $\alpha=25^\circ$ к оси x направляли луч лазера ЛГИ-21, генерирующего излучение с длиной волны 337 нм. Это излучение перекрывается с одной из полос поглощения антрацена.

Следует отметить, что в щелевой гидродинамической ячейке макромолекулы деформируются в меньшей степени, чем в капиллярной: отношение $\Delta n/\Delta n_\infty$ анизотропной области разбавленного раствора ПС в «загущенном» БФ на границе перехода режима течения в турбулентный не превосходит 0,4. По-видимому, это связано с торможением потока жидкости на боковых стеклянных стенках ячейки. Тем не менее при изучении концентрационных эффектов люминесцентным методом предпочтение следует отдать щелевой ячейке, в которой размер анизотропной области вдоль оси наблюдения при одном и том же объемном расходе на один-два порядка выше, чем в капиллярной. Это обуславливает большую чувствительность метода при использовании щелевой ячейки.

Оптические измерения были выполнены при ламинарном течении раствора внутри ячейки ($G \leq 500$ с $^{-1}$). Изображение образующейся при этом «анизотропной ленты» представлено на рис. 2, а. Для выявления изменений концентрации раствора ячейку фотографировали при включенном лазере, фиксируя тем самым люминесценцию от различных участков раствора. Степень почернения различных участков фотопленки определяли с точностью не ниже 3% на денситометре «Magbeth». На

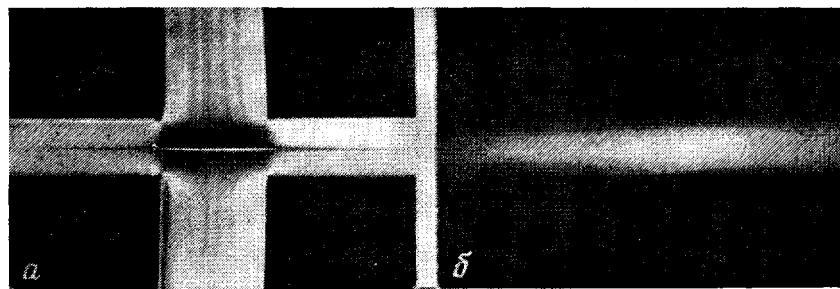


Рис. 2. Анизотропная лента раствора при $G=320 \text{ с}^{-1}$ в зазоре между противостоящими щелями (для визуализации стенок щелей поляроиды раскрешены) (а) и распределение интенсивности люминесценции в щели (б)

представленной на рис. 2, б фотографии не видно каких-либо особенностей в распределении интенсивности люминесценции, а стало быть, и в распределении концентрации полимера, в окрестности плоскости симметрии щелей. Об этом же свидетельствует денситометрический анализ фотоснимков, снятых при включенном или выключенном гидродинамическом поле.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что деформация макромолекул в гидродинамической ячейке не сопровождается заметным изменением концентрации цепей в тех областях раствора, где они подвергаются наибольшему силовому воздействию. Это связано со сравнительно малым временем воздействия поля на перемещающиеся с растворителем полимерные цепи, а также с уменьшением подвижности макромолекулы как целого при ее разворачивании. Концентрационная однородность раствора в установке Франка – Келлера позволяет рассматривать приближение измеренного ДЛП к предельно возможному для используемой концентрации как свидетельство практически полного разворачивания полимерных цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Frank S., Keller A., Mackley M. R. // Polymer 1971. V. 12. № 8. P. 467.
2. Farrell C. I., Keller A., Miles M. I., Pope D. P. // Polymer. 1980. V. 21. № 11. P. 1292.
3. Саддиков И. С., Бресткин Ю. В., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 3.
4. Brestkin Yu. V., Saddikov I. S., Agranova S. A., Baranov V. G., Frenkel S. Ya. // Polymer Bull. 1986. V. 15. P. 147.
5. Сой С. Гидродинамика многофазных систем. М., 1971.
6. Краковяк М. Г., Зайцева Т. Д., Лущик В. Б., Шелехов Н. С., Скороходов С. С. А. с. 390110 СССР // Б. И. 1973. № 30. С. 81.
7. Ануфриева Е. В. // Современные физические методы исследования полимеров/Под. ред. Слонимского Г. Л. М., 1982. С. 77.
8. Miles M. I., Keller A. // Polymer. 1980. V. 21. № 11. P. 1295.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:
13.VII.1987

ON TECHNIQUE OF THE STUDY OF UNFOLDING OF MACROMOLECULES IN LONGITUDINAL HYDRODYNAMIC FIELD

Brestkin Yu. V., Kholmuminov A. A., Agranova S. A.,
Anan'eva T. D., Krakovyak M. G.

Summary

In the region of birefringence measuring in the course of analysis of macromolecules unfolding in the flow following the Frank-Keller method the polymer concentration is shown to be the same as the average concentration in solution. The experiments were performed with PS and luminescent labels.