

УДК 541.64:539.199:532.51

© 1992 г. Ю. В. Бресткин, Н. Е. Дьяконова, С. Я. Френкель,
Г. А. Петропавловский, А. А. Холмуминов, А. М. Бочек,
С. А. Аграпова

ПОВЕДЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛУЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОДОЛЬНОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Проведено исследование воздействия продольного гидродинамического поля на макромолекулы полужесткоцепных полимеров (целлюлозы; $M>10^5$) в разбавленном растворе. Достигнуто практически полное разворачивание полимерных цепей. Показано, что протекаемые цепи полужесткоцепных полимеров переходят в выпрямленное состояние по механизму фазового перехода второго рода.

Происходящие в продольном гидродинамическом поле большие деформации макромолекул вызывают интерес многих исследователей. Это связано с необходимостью решения фундаментальных вопросов динамики макромолекул и прикладных проблем волокнообразования, гашения турбулентности малыми полимерными добавками, использования полимеров в нефтедобыче и т. д. К настоящему времени достаточно хорошо изучено воздействие продольного гидродинамического поля на макромолекулы гибкоцепных полимеров большой ММ в разбавленных растворах. На основании большого цикла экспериментальных и теоретических работ [1–7] установлено, что воздействие поля стимулирует фазовый переход первого рода «клубок – развернутая цепь». Развернутое состояние макромолекул является неравновесным, и для его поддержания необходим постоянный подвод энергии. Замечание не касается ориентационной кристаллизации, когда процесс приводит к образованию объемной фазы и расход энергии компенсируется теплотой кристаллизации. Это пример динамического (неравновесного) фазового перехода; такие переходы рассматриваются в теории диссипативных структур [8].

Изучение характера перехода макромолекул полужесткоцепных полимеров в развернутое состояние до сих пор не проводили. К этому классу полимеров, длина статистических сегментов которых порядка $100 \cdot 10^{-3}$ см и содержание повторяющихся единиц в сегменте порядка 20, относятся целлюлоза и ее производные. Цель настоящей работы состояла в сравнительном изучении разворачивания полужесткоцепных полимеров (метилцеллюлозы и целлюлозы) и типичного представителя гибкоцепных полимеров (ПС) при генерировании в растворе продольного гидродинамического поля.

Объектами исследования служили растворы метилцеллюлозы (МЦ, $\eta=185$) в воде, хлопковой целлюлозы (ХЦ) в кадоксene и ПС в бромоформе. Исследуемые полимеры имели средневязкостные ММ $1,1 \cdot 10^5$ (МЦ), $2,5 \cdot 10^5$ (ХЦ) и 10^7 (ПС). Характеристические вязкости $[\eta]$ МЦ в воде, ХЦ в кадоксene и ПС в бромоформе составляли соответственно 425, 605 и $1100 \text{ см}^3/\text{г}$. Концентрации с растворов выбирали из условия $[\eta]c \approx 0.5$, соблюдение которого гарантировало неперекрытаемость макромолекулярных клубков.

Исследование разворачивания полимерных цепей в текущем растворе проводили по методике, впервые предложенной Франком и Келлером [2], в зазоре между соосными капиллярами или противостоящими щелями. Использованные в данной работе капиллярная и щелевая установки описаны в работах [4, 9]. В капиллярной установке генерируется осесимметричное гидродинамическое поле, близкое к продольному:

$$\mathbf{V} = g(x\mathbf{i} - 0,5y\mathbf{j} - 0,5z\mathbf{k}), \quad (1)$$

в щелевой – приближающееся к продольному плоское поле

$$\mathbf{V} = g(x\mathbf{i} - y\mathbf{j}) \quad (2)$$

Здесь \mathbf{V} – скорость течения растворителя, $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ – орты декартовой системы координат x, y, z , связанной с гидродинамической ячейкой, x – главное направление растяжения раствора и g – градиент скорости в этом направлении, который рассчитывали как

$$g = 2Q/l\varsigma, \quad (3)$$

где Q – секундный расход жидкости через одно отверстие (капилляр или щель), ς – площадь одного отверстия, l – расстояние между торцевыми поверхностями капилляров или щелей. О достигнутой в гидродинамическом поле средней степени развернутости макромолекул $\beta = \langle h^2 \rangle^{1/2}/L$ судили по величине отношения измеренного двулучепреломления Δn раствора к предельно возможному для используемой концентрации Δn_∞ ; $\langle h^2 \rangle$ – средний квадрат расстояния между концами цепи, L – ее контурная длина. При степенях развернутости, приближающихся к единице, $\Delta n/\Delta n_\infty \approx \beta^2$ [5]. Величину Δn_∞ рассчитывали по формуле Петерлина [10]

$$\Delta n_\infty = \frac{2\pi}{9n} (n^2 + 2)^2 (\alpha_1 - \alpha_2) N', \quad (4)$$

где n – показатель преломления раствора, $(\alpha_1 - \alpha_2)$ – разность поляризуемостей сегмента, связанная с суммарным вкладом его собственной оптической анизотропии и эффекта микроформы, N' – число сегментов в единице объема раствора. При расчетах Δn_∞ разность поляризуемостей и длину сегмента МЦ принимали равными $660 \cdot 10^{-4}$ см² и $200 \cdot 10^{-8}$ см [11], сегмента ХЦ – $240 \cdot 10^{-4}$ и $94 \cdot 10^{-8}$ [12] и ПС – $145 \cdot 10^{-4}$ и $20 \cdot 10^{-8}$ [13]. В соответствии с приведенными значениями ММ исследованных полимеров и длин сегментов их число в цепи образца МЦ полагали равным 15, в макромолекуле ХЦ – 90 и в цепи ПС – 12 000. Напомним, что критическое число сегментов N , при котором уже может образоваться гауссов клубок, равно 13, чему соответствует степень развернутости $\beta \approx 0,25$ [14]. Но вполне отчетливо характерные явления, сопутствующие переходу первого рода, проявляются при $N \geq 10^2$, чем мы и будем в дальнейшем руководствоваться.

Результаты экспериментов по воздействию на макромолекулы осесимметричного гидродинамического поля представлены на рис. 1 в виде зависимостей $\Delta n/\Delta n_\infty$ от g . Как видно из графиков, во всех случаях приведенное двулучепреломление $\Delta n/\Delta n_\infty$ растет при увеличении g и по достижении некоторых значений g (разных для различных растворов) приближается к единице. Этот результат свидетельствует о практически полном разворачивании макромолекул гибкоцепных и полужесткоцепных полимеров с $M > 10^5$ в продольном гидродинамическом поле.

Согласно теории динамики полимерной цепи в интенсивном гидродинамическом поле [1, 5–7], значения градиентов скорости, при которых происходит эффективное разворачивание, тем ниже, чем выше значение времени деформационной релаксации цепи как целого

$$\tau_0 = \frac{\eta_0 [\eta] M}{RT} \quad (5)$$

Здесь η_0 – вязкость растворителя, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Это позволяет интерпретировать наблюдаемое в экспериментах смещение области перехода макромолекул целлюлозы в кадоксене в развернутое состояние в область меньших градиентов при увеличении температуры. В данном случае температурный диапазон слишком узок, поэтому существенного изменения гибкости цепи не происходит. Наблюдаемое смещение обусловлено главным образом уменьшением вязкости растворителя.

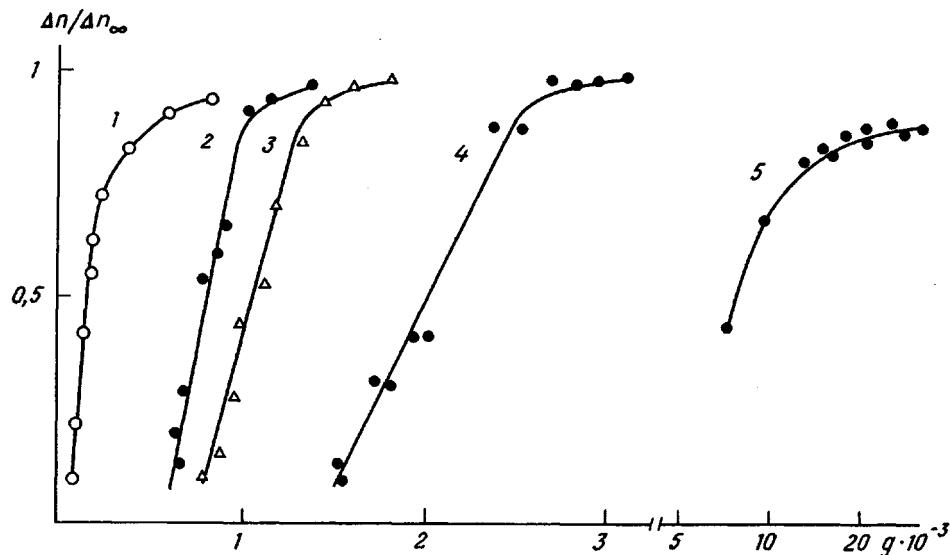


Рис. 1. Зависимости приведенного двулучепреломления $\Delta n/\Delta n_\infty$ от градиента скорости g для растворов ПС (1); ХЦ (2–4) и МЦ (5). $T=293$ К (1, 5), 285 (2), 290 (3) и 296 К (4)

В опытах, выполненных на щелевой установке, были получены значения приведенного двулучепреломления, не превосходящие 0,4, что соответствует степеням развернутости 0,6–0,7. В капиллярной установке достигаются степени развернутости 0,95. Менее эффективное воздействие гидродинамического поля, генерируемого в щелевой установке, по сравнению с капиллярной, по-видимому, обусловлено тем, что в зазоре между противостоящими щелями достигается меньшее приближение к продольному течению, чем между капиллярами. Вместе с тем использование противостоящих щелей позволяет следить за релаксацией развернутых цепей, поскольку внутри канала щели в окрестности плоскости ее симметрии имеет место безградиентное течение. Чем длиннее оптически анизотропная область раствора, тем медленнее при прочих равных условиях происходит переход развернутой цепи в равновесное клубковое состояние.

Из представленных на рис. 2, а, б фотографиях видно, что формы оптически анизотропных областей растворов ПС и ХЦ отличаются друг от друга. Для растворов ПС продольный размер этой области, отсчитываемый от $x=x_0$ вдоль главного направления растяжения, намного превосходит ее поперечный размер, для раствора ХЦ указанные размеры одного порядка. Такое же различие форм анизотропных областей наблюдали и при сопоставлении картин двулучепреломления текущих растворов ПС и МЦ. Как следует из приведенного ниже анализа, это различие может быть связано с различием характера перехода клубок – развернутая цепь в продольном поле для изначально непротекаемых клубков гибкоцепного полимера большой ММ и протекаемых или же частично протекаемых клубков полужесткоцепных полимеров.

Упомянутая ранее теория динамики полимерной цепи в сильном продольном гидродинамическом поле учитывает как изменения гидродинамического взаимодействия сегментов макромолекулы при разворачивании, так и ее конечную растяжимость. Изменения гидродинамического взаимодействия сегментов приводят к тому, что коэффициент трения ζ цепи становится зависящим от степени ее развернутости. Для 0-условий эта зави-

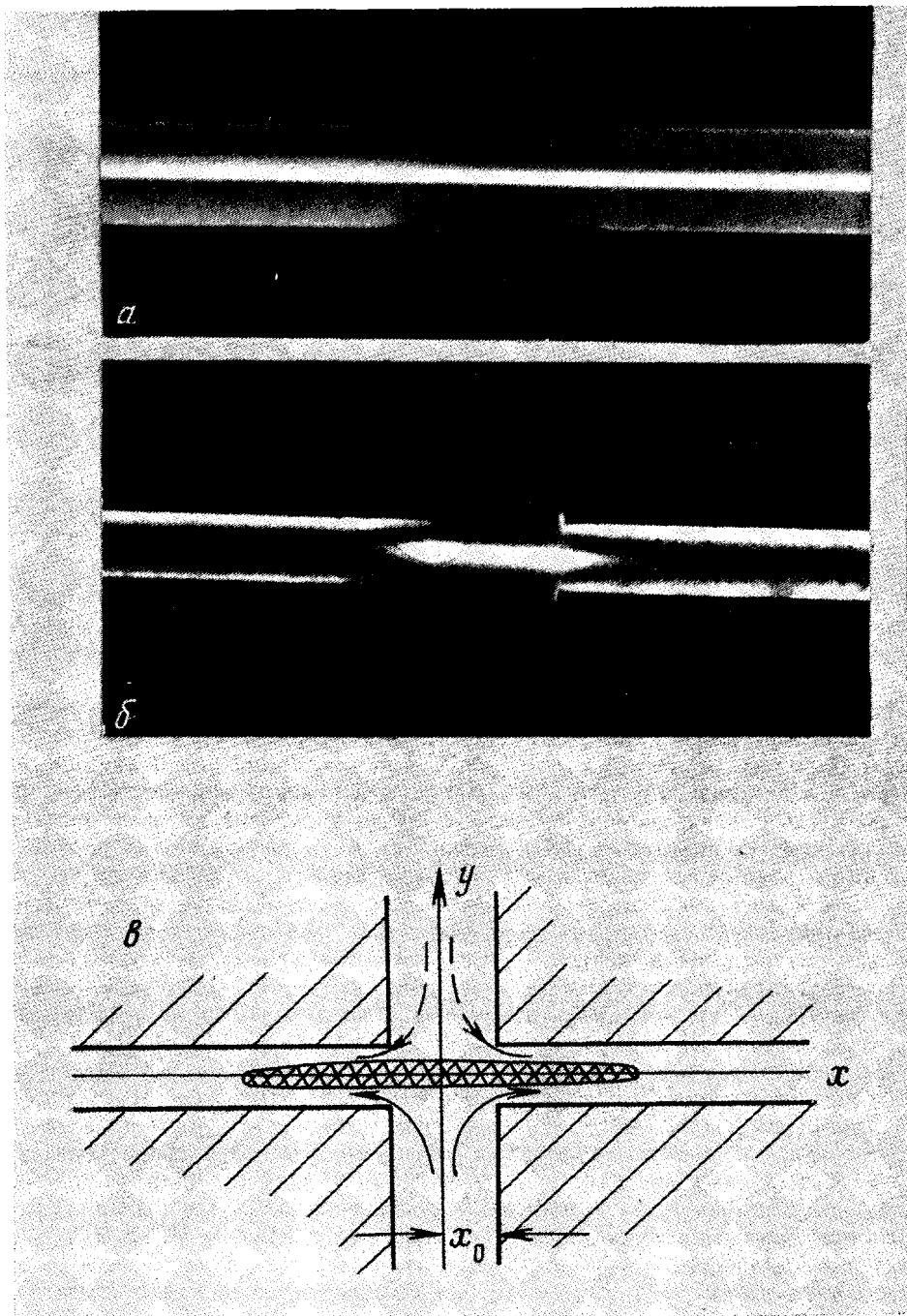


Рис. 2. Картины двулучепреломления, видимые при использовании щелевой установки; *a* – раствор ПС; *b* – раствор ХЦ; *c* – схематическое изображение анизотропной области раствора; линии тока показаны затриховой линией

симость может быть записана в форме [6, 7]¹

$$\zeta/\zeta_0 = 1 + [(VN/\ln N) - 1,4] \{1 - (x' + x'^2)/2\}, \quad N \geq 13, \quad (6)$$

где N – число сегментов цепи; ζ_0 – коэффициент трения недеформированного клубка; $x' = (1-\beta)/(1-\beta_0)$; $\beta_0 = N^{-1/2}$ – равновесная среднеквадратичная степень развернутости. Согласно записанной зависимости ζ от N и β , коэффициент трения цепи с $N=13$ не меняется при ее разворачивании, для макромолекулы с $N=10^2$ отношение ζ/ζ_0 возрастает максимально в 2 раза, а для цепи с $N=10^3$ – увеличивается на порядок. Конечная растяжимость макромолекулы проявляется в непостоянстве модуля K энтропийной силы F_e

$$F_e = K \mathbf{h} \quad (7a)$$

$$K := \frac{3kT}{\langle h^2 \rangle_0} \frac{1}{1 - \beta^2}, \quad (7b)$$

так что при $\beta \rightarrow 1$ $K \rightarrow \infty$, соответственно, и $|F_e| \rightarrow \infty$. Здесь \mathbf{h} – вектор, соединяющий концы цепи, $\langle h^2 \rangle_0$ – равновесное значение $\langle h^2 \rangle$, k – постоянная Больцмана. Благодаря тому, что ζ и K – функции $|\mathbf{h}|$, зависящим от степени развернутости оказывается и время деформационной релаксации цепи как целого

$$\tau = \tau_0 (\zeta/\zeta_0) (1 - \beta^2), \quad (8)$$

где τ_0 – определяемое формулой (5) время релаксации цепи в состоянии, близком к равновесному.

При известной зависимости τ от β могут быть рассчитаны зависимости средней степени развернутости от градиента скорости в однородном продольном поле, время воздействия которого на полимерную цепь значительно превосходит τ_0 . В соответствии с приближением Петерлина – де Женна [1]

$$\langle \beta_i^2 \rangle = \langle \beta_i^2 \rangle_0 (1 - 2G_{ii}\tau)^{-1}; \quad i=x, y, z \quad (9)$$

и β находится как $(\sum_i \beta_i^2)^{1/2}$. Здесь G_{ii} – циклевые компоненты тензора

градиентов скорости. Расчеты зависимости β от g при вариации N показали, что в случае протекаемой цепи указанная зависимость является однозначной, а в случае изначально протекаемой цепи – имеет ван-дерваальсов вид.

На рис. 3 в качестве примера приведены результаты расчетов для $N=13$ (протекаемая цепь) и $N=10^2$ (непротекаемая цепь). Видно, что в случае протекаемой цепи каждому значению градиента скорости соответствует одно значение степени развернутости, а для непротекаемых цепей функция $\beta(g)$ в некотором интервале g – многозначна. Переход «протекаемый клубок – развернутая цепь» можно рассматривать происходящим при $\tau_0 = 1/2$. При указанном g гидродинамическая сила, стремящаяся развернуть ориентированную вдоль потока макромолекулу, полностью компенсирует упругую силу цепи. Величина $\partial S/\partial g$ максимальна, причем если рассматривать абстрактную модель цепи, проницаемость которой не меняется с ростом N , то при $N \rightarrow \infty \partial S/\partial g \rightarrow \infty$. (Здесь S – конформационная энтропия цепи.) Учитывая это и считая градиент скорости течения обобщенной термодинамической силой, происходящий в разбавленном растворе переход «протекаемый клубок – развернутая цепь» можно рассматривать как динамический фазовый переход второго рода.

¹ Рассмотрение вопроса о влиянии качества растворителя на процесс разворачивания изолированных цепей в гидродинамическом поле выходит за рамки данной работы. К настоящему времени это влияние изучено недостаточно [3, 4].

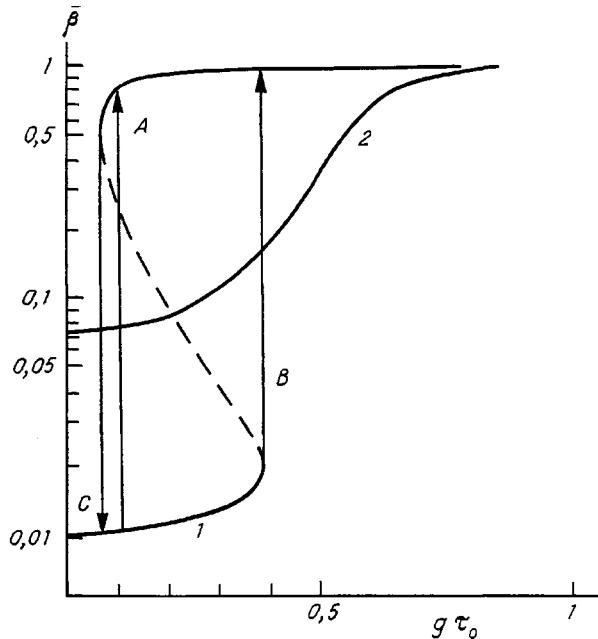


Рис. 3. Рассчитанные зависимости средней степени развернутости макромолекул $\bar{\beta}$ от безразмерной скорости деформации $g\tau_0$ для раствора, содержащего макромолекулы с $N=10^4$ (1) и для раствора, содержащего макромолекулы с $N=13$ (2). Пояснения в тексте

В случае изначально непротекаемой макромолекулы переход к выпрямленной конформации возможен, когда становятся равными потенциалы цепи в слабодеформированном и выпрямленном состояниях [6]. Эта трансформация, аналогичная бинодальному фазовому переходу в равновесных условиях, при $N=10^4$ идет по пути, показанному на рис. 3 стрелкой А. Однако при этом переходе должен быть преодолен высокий потенциальный барьер, поэтому для реализации этого перехода требуется время порядка $10^{10} \tau_0$ [7]. При ограниченных временах воздействия гидродинамического поля (порядка $10 \tau_0$) практически реализуемыми являются трансформации, аналогичные спинодальным, когда высоты потенциальных барьеров меньше kT . Переходы «клубок – развернутая цепь» и «развернутая цепь – клубок» для $N=10^4$ представлены стрелками В и С. Таким образом, для перехода «непротекаемый клубок – развернутая цепь» характерны гистерезисные эффекты: при ограниченном времени воздействия гидродинамического поля этот переход идет при одном значении градиента скорости, обратный – при другом. Наличие гистерезисных эффектов позволяет интерпретировать трансформацию, происходящую в разбавленном растворе гибкоцепного полимера большой массы, как динамический фазовый переход именно первого рода.

Следует отметить, что из-за конечной длины цепи рассматриваемые бинодальные и спинодальные переходы происходят не при каком-либо определенном градиенте скорости, а в некоторой области градиентов. Все переходы «размазаны» по шкале g , причем тем в большей степени, чем ниже ММ цепи. Можно утверждать, что рассматриваемые здесь переходы имеют особенности, характерные для термодинамически малой системы [15]. Они могут проявиться, в частности, в отсутствие гистерезисных эффектов вплоть до N порядка 10^2 , когда недеформированные клубки являются частично проницаемыми для движущегося растворителя.

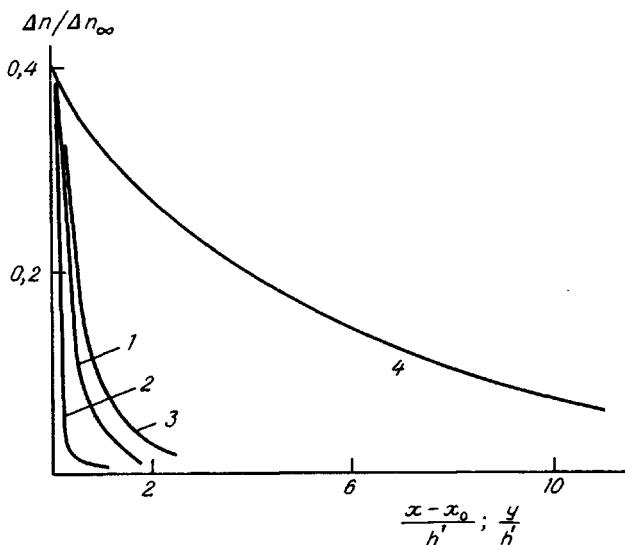


Рис. 4. Распределения $\Delta n/\Delta n_\infty$ по y (1) и по $(x-x_0)$ (2) для раствора полимера, содержащего макромолекулы с $N=13$; 3 и 4 – то же для раствора, содержащего цепи с $N=10^4$

К настоящему времени не предложены какие-либо экспериментальные методы прямых наблюдений гистерезисных эффектов в разбавленном полимерном растворе. Поэтому необходимо привлекать косвенные данные для фиксации различия перехода в развернутое состояние изначально протекаемых клубков ($N \geq 10^2$) и непротекаемых клубков ($N \leq 10^2$). Как уже было отмечено, с этим различием могут быть связаны разные формы оптически анизотропных областей раствора, текущего внутри щелевой гидродинамической ячейки. Для доказательства были рассчитаны распределения приведенного двулучепреломления [7]

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_\infty} = \frac{3}{5} \left(1 + \frac{\langle \beta_x^2 \rangle}{3} + \frac{\langle \beta_y^2 \rangle^2}{3} \right) [\langle \beta_x^2 \rangle - \langle \beta_y^2 \rangle] \quad (10)$$

по координатам $x-x_0$ и y (рис. 2, а) для растворов, содержащих макромолекулы с числом сегментов $N=13$ и 10^4 . Расчет $\langle \beta_x^2 \rangle$, $\langle \beta_y^2 \rangle$ и $\langle \beta^2 \rangle$ проводили, используя приближение Петерлина – де Женна по кинетическим уравнениям [6]. Безразмерную скорость деформации gt_0 принимали равной единице; полагали, что воздействие плоского продольного гидродинамического поля, растягивающего макромолекулы в направлении x , начинаяется на расстоянии h' от плоскости $y=0$; h' – поперечный размер щели.

На рис. 4 кривая 1 представляет результаты расчетов приведенного двулучепреломления элемента объема раствора, содержащего макромолекулы с $N=13$ и движущегося в сторону уменьшения координаты y . Кривая 2 представляет результаты расчета для раствора с $N=10^4$. Рост $\Delta n/\Delta n_\infty$ выше 0,4, как не соответствующий экспериментальным данным, на рис. 4 не показан. Видно, что при некотором различии распределений приведенного двулучепреломления по координате y для растворов, содержащих изначально непротекаемые или же протекаемые клубки, полуширины указанных распределений при равных gt_0 – одного порядка. Кривые 3 и 4 демонстрируют падение двулучепреломления внутри канала щели, где продольное поле «выключено», соответственно для $N=13$ и 10^4 . Видно, что для этих растворов распределения $\Delta n/\Delta n_\infty$ по x различны; раствору, содержащему протекаемые цепи, соответствует узкое распределение; раствору, со-

держащему изначально непротекаемые цепи — широкое. Расчеты распределений $\Delta n/\Delta n_\infty$ от $x-x_0$ и y , выполненные для $N=100$, не показали их существенного отличия от распределений, рассчитанных для $N=13$ (при равных g_{τ}).

Результаты проведенных расчетов находятся в согласии с зарегистрированным экспериментально различием форм оптически анизотропных областей внутри щелевой гидродинамической ячейки для растворов, содержащих изначально непротекаемые цепи и содержащих протекаемые (или же частично протекаемые) цепи. Физическая причина этого состоит в том, что в первом случае при разворачивании цепи значительно увеличивается коэффициент трения, тогда как во втором — коэффициент трения не меняется или же меняется незначительно. Как следует из проведенного выше анализа, эта же причина обусловливает различие фазовых трансформаций «непротекаемый клубок — развернутая цепь» (первого рода) и протекаемый или же частично «протекаемый клубок — выпрямленная цепь» (второго рода).

Таким образом, совокупность приведенных в настоящей работе экспериментальных и теоретических данных показывает, что в продольном гидродинамическом поле в растворе полужесткочепного полимера происходит динамический фазовый переход второго рода «протекаемый клубок — развернутая цепь».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De Gennes P. G.* // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. № 12. P. 5030.
2. *Keller A., Odell J. A.* // *Colloid and Polymer Sci.* 1985. V. 263. № 3. P. 181.
3. *Keller A., Müller A. J., Odell J. A.* // *Progr. Colloid and Polymer Sci.* 1987. V. 75. № 1. P. 179.
4. *Brestkin Yu. V.* // *Acta Polymerica.* 1987. V. 38. № 8. S. 470.
5. *Готлиб Ю. И., Клашин Л. И., Светлов Ю. Е.* // *Высокомолек. соед. А.* 1989. Т. 31. № 5. С. 1049.
6. *Бресткин Ю. В., Готлиб Ю. И., Клашин Л. И.* // *Высокомолек. соед. А.* 1989. Т. 31. № 8. С. 1704.
7. *Бресткин Ю. В.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1990. 300 с.
8. *Гелендорф Н., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций // Пер. с англ. под ред. Ю. А. Чизмаджасва. М., 1973. 280 с.
9. *Холмутинов А. А., Бресткин Ю. В., Агранова С. А., Резлер Р. Я., Баранов В. Г., Френкель С. Я.* // *Приборы и техника эксперимента.* 1983. № 2. С. 176.
10. *Peterlin A.* // *Polymer.* 1961. V. 2. № 3. P. 257.
11. *Дьяконова Н. Е., Бресткин Ю. В., Агранова С. А., Погребняк В. Г., Твердохлеб С. В.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1989. Т. 31. № 11. С. 844.
12. *Любина С. Я., Кленин С. И., Стрелина И. А., Троицкая А. В., Хрипунов А. К., Уриков Э. У.* // *Высокомолек. соед. А.* 1977. Т. 19. № 2. С. 244.
13. *Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.* Структура макромолекул в растворе. М., 1964. 719 с.
14. *Vilenchik L. Z., Zmokina T. P., Belenkii B. G., Frenkel S. Ya.* // *Acta Polymerica.* 1985. V. 36. № 3. S. 1250.
15. *Hill T. L.* *Thermodynamics of Small Systems.* Pt 1. N. Y., 1963. P. 171; Pt 2. N. Y., 1964. P. 209.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
09.07.91

**Yu. V. Brestkin, N. Ye. D'yakonova, S. Ya. Frenkel[†],
G. A. Petropavlovskii, A. A. Kholmuminov,
A. M. Bochek, S. A. Agranova**

**BEHAVIOUR OF SEMIRIGID POLYMERS MACROMOLECULES
IN THE LONGITUDINAL HYDRODYNAMIC FIELD**

S u m m a r y

Action of the longitudinal hydrodynamic field on macromolecules of semirigid polymers (cellulose, methylcellulose with $M > 10^5$) in the dilute solution has been studied. Practically complete unfolding of polymer chains is achieved. The permeable chains of semirigid polymers are shown to transit into the straightened state following the mechanism of the second-kind phase transition.