

УДК 541.64:539.199

РАЗВОРАЧИВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА В ПРОДОЛЬНОМ ПОТОКЕ

© 1995 г. Ю. В. Бресткин, С. А. Агранова, З. Ф. Зоолшоев, И. Г. Красносельская

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 01.11.94 г.

Исследован переход макромолекул высокомолекулярного поли-2-винилпиридина в развернутое состояние при продольном течении полуразбавленных водных растворов, содержащих кислоту. Обнаружено, что при повышении концентрации кислоты в растворе (в изученном диапазоне) область этого перехода смещается в сторону больших градиентов скорости. Найденные значения критических градиентов, соответствующих потере устойчивости клубкового состояния макромолекул, хорошо согласуются с предсказаниями теории динамики полуразбавленных полимерных растворов.

Воздействие интенсивного продольного гидродинамического поля на разбавленные растворы гибкоцепных полимеров вызывает большие деформации макромолекулярных клубков вплоть до их перехода в практически полностью развернутое состояние. При исследовании этих переходов для оценки деформационного воздействия потока на полимерные цепи используют метод ДЛП [1 - 5]. Авторы данной статьи рассматривают эти исследования как продолжение и развитие работ В.Н. Цветкова и его школы по изучению структуры растворов методом ДЛП в потоке [6, 7].

Достаточно хорошо изучена как экспериментально, так и теоретически [8 - 10] динамика разбавленных растворов незаряженных полимеров в продольном потоке. Мало исследовано поведение полиэлектролитов; совершенно отсутствуют сведения о динамике полуразбавленных растворов таких полимеров при продольном течении.

Цель настоящей работы – изучение динамики полуразбавленных подкисленных водных растворов высокомолекулярного поли-2-винилпиридина (П-2-ВП) в продольном гидродинамическом поле. В водных растворах, содержащих кислоту, этот полимер (в результате внедрения протона водорода в электронную оболочку трехвалентного азота) превращается в полиоснование.

В качестве объекта исследования использовали нефракционированный П-2-ВП. Полимер получали радикальной полимеризацией мономера ВП при комнатной температуре. Продукт высаживали в петролейный эфир. Средняя молекулярная масса полимера была определена на основании измерений его характеристической вязкости $[\eta]$ в ДМФА при 25°C, оказавшейся равной 226 см³/г. Расчеты по формуле $[\eta] = 1.47 \times 10^{-2} M^{0.67}$ [11] дали $M = 1.77 \times 10^6$.

Исследовали водные растворы П-2-ВП в интервале концентраций полимера от 5×10^{-4} до 4×10^{-3} г/см³ и кислоты (HCl) от 8×10^{-4} до 4×10^{-3} г/см³ (таблица). Поскольку для всех исследованных концентраций растворов $[\eta]^*c > 1$, они могут рассматриваться как полуразбавленные. (Здесь $[\eta]^* = (\eta - \eta_0)/(\eta_0 c)$, где η – вязкость раствора, η_0 – вязкость растворителя.)

Полиэлектролитные свойства растворов П-2-ВП подтверждают данные рис. 1, где представлены зависимости $\eta_{\text{уд}}/c$ от c при различном содержании кислоты в растворе. Видно, что с увеличением концентрации кислоты значение $\eta_{\text{уд}}/c$ падает, что свидетельствует об уменьшении размеров

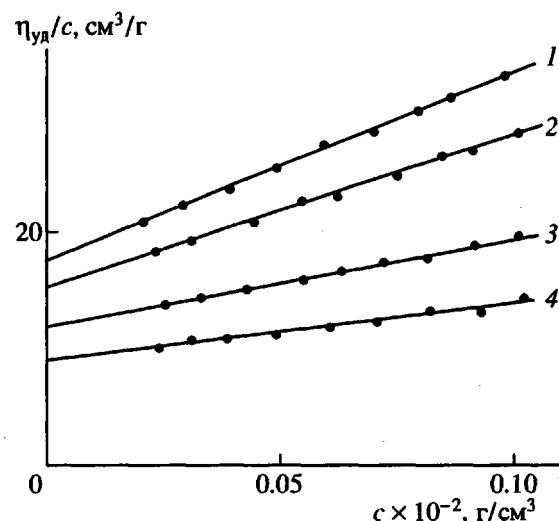


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c$ от концентрации растворов П-2-ВП при содержании HCl 0.08×10^{-2} (1), 0.16×10^{-2} (2), 0.25×10^{-2} (3) и 0.30×10^{-2} г/см³ (4). $c_{\text{П-2-ВП}} = 0.1 \times 10^{-3}$ г/см³.

Характеристики исследованных растворов и результаты динамических экспериментов

$c_{\text{П-2-ВП}} \times 10^{-2}$, г/см ³	$c_{\text{HCl}} \times 10^{-2}$, г/см ³	$\eta_{\text{отн}}$	$[\eta]^*$, см ³ /г	$[\eta]^* c$	$\frac{\Delta n}{\Delta n_{\infty}}$	$g_{\text{ср. эксп.}}, \text{с}^{-1}$	$\tau_{\text{эксп.}} \times 10^{-3}, \text{с}$	$\tau_{\text{расч.}} \times 10^{-3}, \text{с}$	$g_{\text{ср. расч.}}, \text{с}^{-1}$
0.05	0.08	2.5	2950	1.5	0.64	327	1.5	2.1	230
0.1	0.08	5.0	4000	4.0	0.48	165	3.0	2.9	170
0.1	0.16	3.5	2460	2.5	0.43	301	1.7	1.8	280
0.1	0.24	2.9	1940	1.9	—	375	1.3	1.4	360
0.1	0.30	2.6	1550	1.6	—	560	0.9	1.2	420
0.2	0.08	16.5	7760	15.5	0.20	85	5.9	5.6	88
0.4	0.08	76.6	18900	75.6	0.10	36	14.1	13.7	40

клубков вследствие экранирования электростатического взаимодействия.

Исследования динамики растворов проводили на установке, схема которой представлена на рис. 2. В установке применен предложенный А. Келлером метод генерирования продольного гидродинамического поля в зазоре между соосными капиллярами [1]. Их помещали в терmostатируемый сосуд со смотровыми окнами. При всасывании раствора в капилляры вдоль их оси при некотором критическом значении градиента скорости течения g возникает оптически анизотропный шнур. Измеряли разность фаз δ обычной и необыкновенной волн, распространяющихся вдоль диаметра шнуря, и его диаметр d .

Оптическая часть установки содержала ртутную лампу в качестве источника света, светофильтры для выделения линии излучения с длиной волны $\lambda = 541$ нм, пленочные дихроичные поляризатор и анализатор, пластинку $\lambda/4$ и микроскоп с окулярмикрометром. Плоскость колебаний поляризатора ориентировали под углом 45° к оси капилляров. Параллельно этой плоскости выставляли ось N_g пластины $\lambda/4$. Разность фаз оценивали, вращая анализатор от положения (ϕ_0), соответствующего темному полю неподвижного раствора, до положения ϕ , соответствующего равной "освещенности" середины шнуря и недвухлучепреломляющей области раствора. Угол поворота анализатора $\Delta\phi = \phi - \phi_0$ и оцениваемая разность фаз связаны соотношением

$$\delta = 4\Delta\phi. \quad (1)$$

Градиент скорости в главном направлении течения раствора g и возникающее ДЛП Δn рассчитывали, используя формулы [4]

$$g = \frac{Q}{\pi r^2 l / 2}, \quad (2)$$

$$\Delta n = \frac{\lambda \delta}{2\pi d}, \quad (3)$$

где Q – объемный расход жидкости через один ка-

пилляр, r – радиус капилляра, l – расстояние между торцевыми поверхностями капилляров.

В используемой установке $r = 0.2$ мм и $l = 0.8$ мм.

Среднюю степень развернутости макромолекул в гидродинамическом поле $\bar{\beta} = (\bar{h}^2)^{1/2}/L$ оценивали по величине приведенного ДЛП $\Delta n/\Delta n_{\infty}$. Здесь h – вектор, соединяющий концы цепи, L – ее контурная длина, Δn_{∞} – предельно возможное ДЛП для используемой концентрации раствора [12]:

$$\Delta n_{\infty} = \frac{2\pi}{9} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \times \\ \times [(\alpha_1 - \alpha_2)_t + (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}] N, \quad (4)$$

n – показатель преломления раствора, N – число сегментов в единице объема, $(\alpha_1 - \alpha_2)_t$ – собственная анизотропия сегмента, $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$ – анизотропия микроформы сегмента [6]:

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} = \frac{(n_p^2 - n_s^2)}{4\pi n_s} (L_2 - L_1) \frac{M_N}{\rho N_A}, \quad (5)$$

n_p и n_s – показатели преломления полимера и растворителя соответственно, $(L_2 - L_1)$ и M_N – функция осевого отношения и молекулярная масса сегмента, ρ – плотность полимера, N_A – число Авогадро.

Согласно работам [12, 13], в отсутствие эффекта макроформы сегмента величины $\Delta n/\Delta n_{\infty}$ и $\bar{\beta}$ связаны соотношением

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_{\infty}} = \frac{1}{\bar{\beta}^2} \left[1 - \frac{3\bar{\beta}}{\mathcal{L}^{-1}(\bar{\beta})} \right] [\bar{\beta}_x^2 - \bar{\beta}_y^2], \quad (6)$$

где $\mathcal{L}^{-1}(\bar{\beta})$ – обратная функция Ланжевена; $\bar{\beta}_i^2$ – средние квадраты проекций вектора $\bar{\beta} = h/L$ на направление i ; x – главное направление растяжения; y – направление, перпендикулярное x и лежащее в плоскости наблюдения. Легко показать,

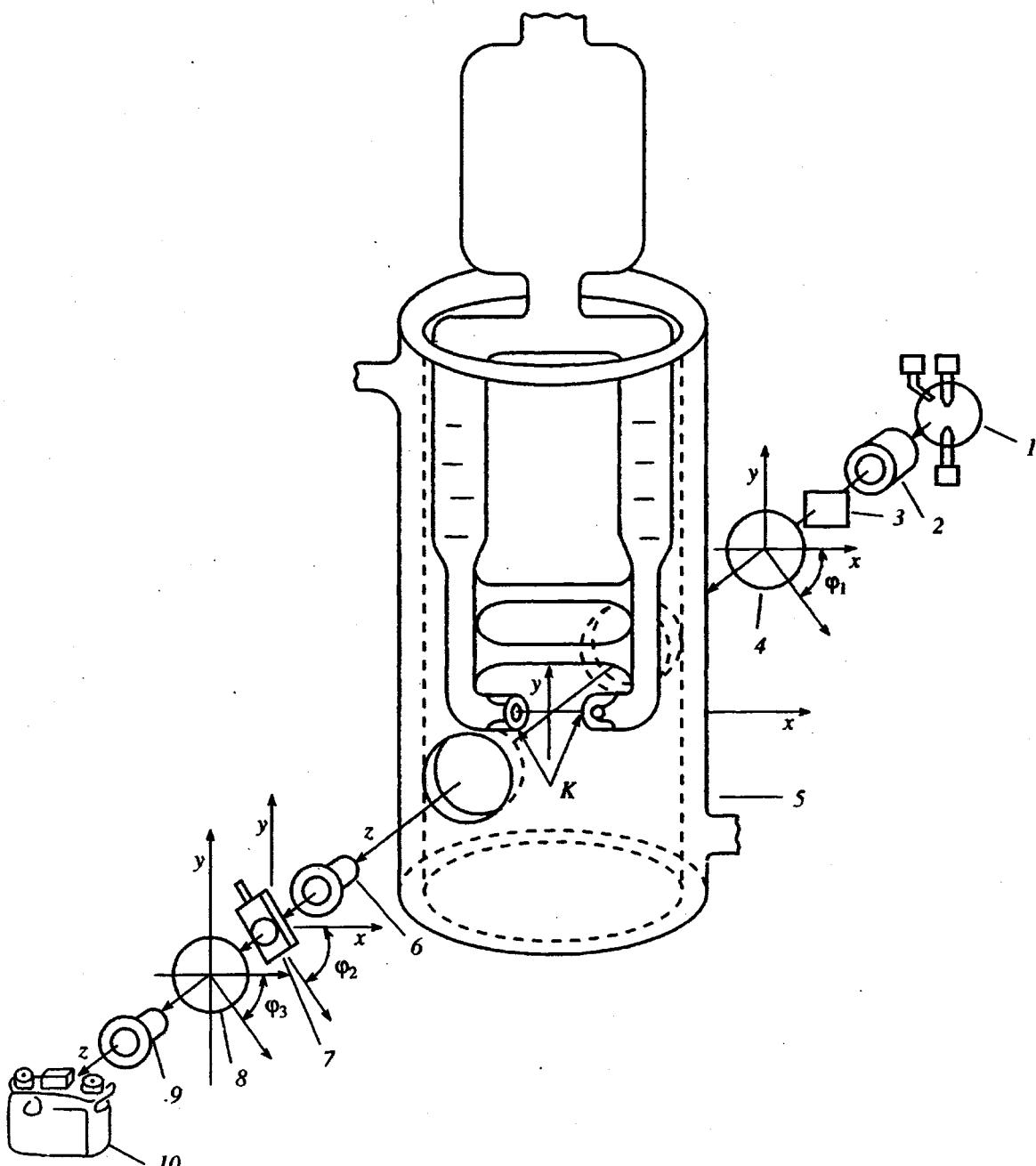


Рис. 2. Схема установки: 1 – ртутная лампа, 2 – линза-конденсор, 3 – фильтр марки 33-6 или 33-3, 4 – пленочный дихроичный поляризатор, 5 – термостатируемый сосуд, 6 – телеобъектив, 7 – пластинка $\lambda/4$, 8 – анализатор, 9 – окуляр, 10 – фотокамера. К – соосные капилляры.

что при $\beta > 1/3$, когда $\bar{\beta}_x^2 \gg \bar{\beta}_y^2$ справедлива приближенная формула

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_\infty} = \frac{3}{5} \left[\bar{\beta}^2 + \frac{(\bar{\beta}^2)^2}{3} + \frac{(\bar{\beta}^2)^3}{3} \right]. \quad (7)$$

Отметим, что величина собственной анизотропии сегмента П-2-ВП $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$, необходимая для расчета Δn_e , неизвестна. Для ее определения были проведены дополнительные эксперименты

с растворами П-2-ВП методом ДЛП в сдвиговом поле.

Величину $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$ определяли, используя выражение

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_e = \frac{(\Delta n/q')_{g' \rightarrow 0}}{\eta(\eta_r - 1)} \frac{45n_s kT}{4\pi(n_s^2 + 2)^2}. \quad (8)$$

Здесь Δn – величина ДЛП, измеренная при градиенте скорости сдвигового потока g' и концентрации

раствора c ; η – относительная вязкость раствора; k – константа Больцмана; T – температура измерения.

Приведенное соотношение справедливо для растворов конечных концентраций, в которых не проявляется эффект формы сегмента. Это имеет место, когда показатели преломления полимера и растворителя совпадают.

В нашем эксперименте был использован бромоформ (БФ), имеющий $n_s = n_p = 1.59$. Применили оптическую установку с полутеневым компенсатором, описанную в работе [14], и динамооптиметр с внутренним ротором длиной $l = 3.15$ см, радиусом ротора $r' = 1.762$ см и зазором между ротором и статором $\Delta r' = 0.06$ см. Разность хода слюдяной пластиинки, служившей компенсатором, составляла 0.0548λ ($\lambda = 550$ нм).

В результате проведенных измерений было найдено $(\alpha_1 - \alpha_2)_e = 312 \times 10^{-25}$ см³. Это значение близко к определенному тем же методом для поли-4-винилпиридина [15].

Для подтверждения корректности найденной величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$ были проведены эксперименты по воздействию продольного гидродинамического поля на раствор П-2-ВП в БФ. Данные экспериментов представлены на рис. 3. Анизотропный шнур появлялся по достижении критического градиента скорости, равного 2400 с⁻¹. При градиентах в ~4 раза превышающих критическое значение, $\Delta n/\Delta n_\infty$ не зависели от g и достигали величины 0.65. Это соответствует высокой степени развернутости макромолекул ($\beta \approx 0.9$), что хорошо согласуется с результатами исследования воздействия продольного потока на растворы ПС в БФ.

При расчете Δn_∞ для растворов П-2-ВП в воде число мономеров в сегменте П-2-ВП полагали равным 7.9 (так же, как в ПС). Тогда $M_N = 837$ г/моль, $(L_2 - L_1) = 6$. Плотность полимера $\rho = 1.17$ г/см³ [16]. Величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$, рассчитанная по формуле (5), составляла 147×10^{-25} см³.

Найденное таким образом эффективное значение анизотропии сегмента $[(\alpha_1 - \alpha_2)_e + (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}]$ П-2-ВП в воде оказалось равным 165×10^{-25} см³.

Результаты исследования воздействия продольного гидродинамического поля на растворы П-2-ВП представлены на рис. 4 в виде зависимости приведенного ДЛП $\Delta n/\Delta n_\infty$ от градиента скорости g . Видно, что чем ниже концентрация полимера в растворе, тем более высоки значения $\Delta n/\Delta n_\infty$. Для раствора, концентрация которого 5×10^{-4} г/см³, отношение $\Delta n/\Delta n_\infty$ достигает 0.65, чему соответствует средняя степень развернутости 0.9. При концентрации 4×10^{-3} г/см³ максимально достигнутое значение $\Delta n/\Delta n_\infty$ равно 0.1, что соответствует степени развернутости 0.4. Эти результаты свидетельствуют о сильном деформационном воздействии гидродинамического поля, близкого к продольному, на макромолекулярные клубки

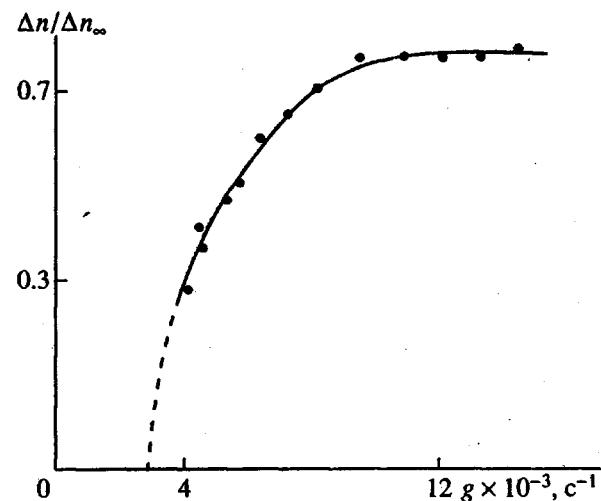


Рис. 3. Зависимость приведенного ДЛП ($\Delta n/\Delta n_\infty$) от градиента скорости g для раствора П-2-ВП в БФ. $c_{\text{П-2-ВП}} = 0.05 \times 10^{-2}$ г/см³.

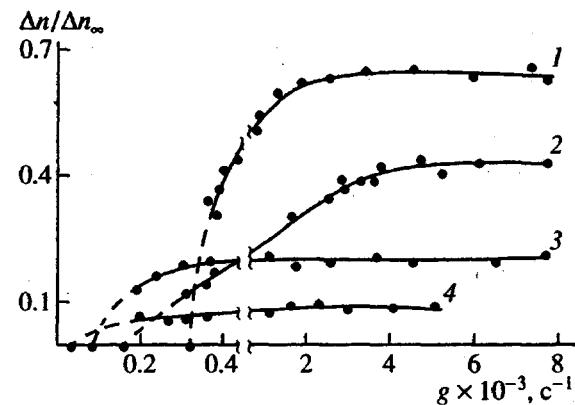


Рис. 4. Зависимость приведенного ДЛП ($\Delta n/\Delta n_\infty$) от градиента скорости g для водных растворов П-2-ВП, содержащих кислоту. $c_{\text{HCl}} = 0.08 \times 10^{-2}$ г/см³. Концентрация $c_{\text{П-2-ВП}}$: 0.05 $\times 10^{-2}$ (1), 0.1 $\times 10^{-2}$ (2), 0.2 $\times 10^{-2}$ (3) и 0.4 $\times 10^{-2}$ г/см³ (4).

П-2-ВП. Согласно данным, приведенным в таблице, увеличение содержания кислоты в растворе в исследуемом интервале концентраций не препятствует достижению высоких степеней развернутости.

Снижение максимального значения $\Delta n/\Delta n_\infty$ с повышением концентрации П-2-ВП в растворе может быть объяснено влиянием частично развернутых цепей на структуру самого гидродинамического поля. Это влияние может проявиться в отклонениях от продольного течения, что и должно привести к менее эффективному разворачиванию макромолекул [2]. Другое возможное объяснение – образование в полуразбавленном растворе флуктуационной сетки зацеплений, которая не успевает разрушаться за ограниченное время воздействия гидродинамического поля.

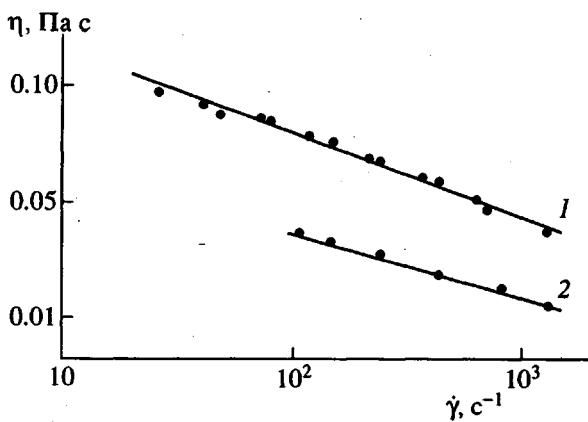


Рис. 5. Зависимость вязкости растворов П-2-ВП от скорости сдвига. $c_{\text{П-2-ВП}} = 0.4 \times 10^{-2}$ (1), $0.2 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (2). $c_{\text{HCl}} = 0.08 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$.

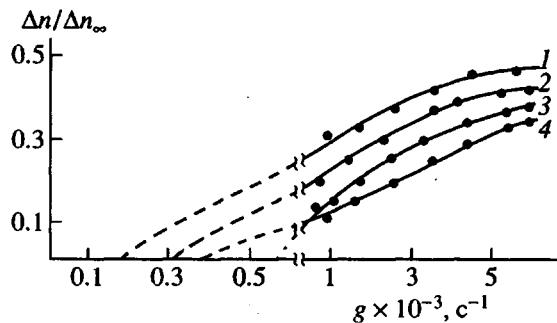


Рис. 6. Зависимость приведенного ДЛП ($\Delta n / \Delta n_\infty$) от градиента скорости g для подкисленных растворов П-2-ВП. $c_{\text{П-2-ВП}} = 0.1 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$, $c_{\text{HCl}} = 0.08 \times 10^{-2}$ (1), 0.16×10^{-2} (2), 0.25×10^{-2} (3) и $0.30 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (4).

Справедливость второго из высказанных объяснений не подтвердилась реологическими исследованиями полуразбавленных водных растворов П-2-ВП в сдвиговом потоке (рис. 5). Известно, что такой поток не оказывает столь сильного деформирующего воздействия на полимерные цепи, как продольный. Тем не менее наблюдается сильное снижение вязкости раствора при увеличении скорости сдвига $\dot{\gamma} = (g'/2)$ в диапазоне от 10^2 до 10^3 с^{-1} , что свидетельствует о разрушении флюктуационной сетки. Эти экспериментальные данные являются косвенными аргументами в пользу того, что снижение $\Delta n / \Delta n_\infty$ с ростом c может быть связано с влиянием частично развернутых цепей на структуру потока.

Как видно из рис. 6, переход цепей П-2-ВП в сильно деформированное состояние происходит в широком диапазоне градиентов скорости. Большая ширина области перехода связана как с полидисперсностью использованного образца, так и с пространственной неоднородностью оптически анизотропного шнура. На его краях средняя степень развернутости макромолекул сущ-

ественно ниже, чем вдоль оси. Специфика динамики водных растворов П-2-ВП как растворов полиэлектролита, проявляется в том, что при увеличении концентрации кислоты (в изученном диапазоне) область перехода цепей в развернутое состояние, а следовательно, и величина критического градиента скорости g_{cr} смещаются в сторону больших градиентов скорости (рис. 6).

Величину g_{cr} определяли как такой градиент, при котором уверенно регистрируется появление шнура двулучепреломления в зазоре между соосными капиллярами. Поскольку при $g = g_{cr}$ средняя степень развернутости макромолекул далека от единицы, они не могут существенно влиять на структуру поля. Значения g_{cr} , соответствующие разным содержаниям полимера и кислоты в растворе, приведены в таблице. Чем выше концентрация полимера в растворе, тем ниже g_{cr} . Согласно теории динамики макромолекул в продольном потоке [8 - 10], величина g_{cr} связана со временем релаксации цепи как целого

$$\tau = \frac{M[\eta]\eta_0}{RT} \quad (9)$$

соотношением

$$g_{cr}\tau = \frac{1}{2}, \quad (10)$$

где R – газовая постоянная.

Выражение (9) справедливо в случае растворов предельно низкой концентрации ($[\eta]c \ll 1$). Для растворов конечных концентраций, согласно Петерлина,

$$\tau = \frac{M(\eta - \eta_0)}{RTc} \quad (11)$$

Легко видеть, что уравнение (11) может быть получено из уравнения (9) заменой характеристической вязкости $[\eta]$ на приведенную $[\eta]^* = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ при сохранении неизменной вязкости среды.

Таким образом, при использовании формулы Петерлина учитываются эффекты межмолекулярных взаимодействий в полуразбавленном растворе, но полагается что макромолекулярные клубки деформируются в среде с вязкостью, равной вязкости растворителя. Корректность такого учета концентрационных эффектов не очевидна. Поэтому вопрос о возможности применения формулы Петерлина для оценки критических условий разворачивания макромолекул в широком интервале концентраций может быть решен только экспериментально.

Были измерены приведенные вязкости растворов и по формулам (10) и (11) рассчитаны ожидаемые значения g_{cr} . Сопоставляя определенные из опыта и рассчитанные значения g_{cr} , нетрудно убедиться, что они хорошо согласуются друг с другом. Некоторое расхождение $(g_{cr})_{\text{эмп}}$ и

$(g_{cr})_{расч}$ имеет место для раствора самой низкой концентрации, что, возможно, обусловлено недостаточной точностью оценки $(g_{cr})_{эксп}$. Повышение концентрации кислоты в растворе уменьшает как $(g_{cr})_{эксп}$, так и $(g_{cr})_{расч}$.

Полученные данные свидетельствуют о правомерности использования формулы Петерлина для оценки критического градиента скорости водных растворов П-2-ВП в широком диапазоне концентраций.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признателны Н.Г. Бельникович за выполнение реологических экспериментов.

Работа была поддержанна Международным научным фондом (грант NTA 000), а также фондом Международных научных обменных программ НАТО (грант НТЕЧН.СРГ 940365).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frank F.C., Keller A., Mackley M.R. // Polymer. 1971. V. 12. № 6. P. 463.
2. Keller A., Odell J.A. // Coll. Polym. Sci. 1985. V. 263. № 3. P. 181.
3. Brestkin Yu.V., Saddikov I.S., Agranova S.A., Baranov V.G., Frenkel S.Ya. // Polym. Bull. 1986. V. 15. № 2. P. 147.
4. Brestkin Yu.V. // Acta Polymerica. 1987. V. 38. № 8. S. 470.
5. Дьяконова Н.Е., Бресткин Ю.В., Агранова С.А., Погребняк В.Г., Твердохлеб С.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 11. С. 845.
6. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
7. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1985.
8. De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 12. P. 5030.
9. Бресткин Ю.В., Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1143.
10. Бресткин Ю.В., Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1704.
11. Shizuo Arichi // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1966. V. 39. P. 439.
12. Peterlin A. // Polymer. 1961. V. 2. № 3. P. 257.
13. Peterlin A. // Ann. Rev. Fluid Mech. 1976. V. 8. P. 35.
14. Фрисман Э.В., Цветков В.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1952. Т. 23. С. 690.
15. Любина С.Я., Сказка В.С., Стрелина И.А., Тарасова Г.В., Ямчиков В.М. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1371.
16. Shizuo Arichi // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1966. V. 39. P. 435.

Uncoiling of Polyelectrolyte Macromolecules in Longitudinal Flow

Yu. V. Brestkin, S. A. Agranova, Z. F. Zoolshoev, and I. G. Krasnosel'skaya

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – Uncoiling of the macromolecules of high-molecular-mass poly(2-vinylpyridine), which occurs during longitudinal flow of semidilute acidic aqueous solutions was studied. It was found that, as the concentration of acid is raised, the region of the transition to uncoiled state shifts to higher velocity gradients. The critical magnitudes of the gradients, which correspond to the loss of stability of the macromolecular coil, agree well with the predictions of the theory elaborating the dynamics of semidilute polymer solutions.