

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1996, том 38, № 2, с. 335 - 339

УДК 541.64:532.5

### ВОЗДЕЙСТВИЕ ПРОДОЛЬНОГО ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПОЛУЖЕСТКОЦЕПНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ<sup>1</sup>

© 1996 г. Ю. В. Бресткин, Е. Б. Тарабукина, С. А. Агранова, С. Я. Френкель

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

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Исследована динамика разбавленных и полуразбавленных растворов полиамидобензимидазола в однородном продольном поле и при сходящемся течении. Диапазон градиентов скорости не превосходил обратной величины времена релаксации молекулярной цепи. В этом диапазоне градиентов скорости имеет место преимущественно ориентационное (а не деформационное) воздействие продольного гидродинамического поля на макромолекулы. Полученные данные свидетельствуют о том, что при таком ориентационном воздействии гидродинамического поля происходит переход раствора в вынужденное анизотропное состояние.

Полиамидобензимидазол (**ПАБИ**) является полужесткоцепным полимером, способным к образованию высокопрочных термостойких волокон. Конформационные свойства его макромолекул изучены достаточно подробно [1 - 6]. В настоящей работе исследовано воздействие на разбавленные и полуразбавленные растворы ПАБИ продольных гидродинамических полей. Такие поля частично реализуются в фильтрах в процессе формования волокон.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Средняя ММ полимера, определенная по характеристической вязкости ( $[\eta] = 680 \text{ см}^3/\text{г}$ ), составила  $4.3 \times 10^4$ , что соответствует ~8 сегментам Куна в молекулярной цепи.

Исследовали разбавленные и полуразбавленные растворы ПАБИ в DMAA в диапазоне концентраций  $0.0007 - 0.05 \text{ г}/\text{cm}^3$ . Разбавленные растворы подвергали воздействию плоских продольных полей при градиентах скорости от  $50$  до  $1200 \text{ с}^{-1}$ . Такие поля генерировали в установке, описанной в работе [7]. Ее основным элементом является гидродинамическая ячейка с противостоящими щелями. Регистрировали разность фаз  $\Delta\phi$  обычно-

венной и необыкновенной волн, прошедших через область раствора, ставшей оптически анизотропной при течении, а также ширину  $d$  этой области. Об ориентационно-деформационном воздействии поля судили по величине приведенного ДЛП  $\Delta r_c / \Delta n_\infty$ . Здесь измеренное значение ДЛП

$$\Delta n = \frac{\lambda \Delta \phi}{2\pi d}, \quad (1)$$

предельно возможное (для исследуемой концентрации) ДЛП [8]

$$\Delta n_\infty = \frac{2\pi(n^2 + 2)^2}{9n} \Delta \alpha N' \quad (2)$$

( $\lambda$  – длина световой волны,  $n$  – показатель преломления раствора,  $N'$  – число сегментов Куна в единице объема раствора,  $\Delta \alpha$  – разность поляризуемостей сегмента).

Динамику полуразбавленных растворов изучали при сходящемся течении, генерируя плоское продольное гидродинамическое поле во входной зоне одиночной щели. В этой зоне градиент скорости  $g$  растет по мере приближения элемента объема жидкости к отверстию и достигает максимального значения  $g_{\max}$  у самого входа. Как показано в работе [9], гидродинамическое поле, генерируемое во входной зоне отверстия, менее эффективно, чем однородное продольное поле.

<sup>1</sup> Работа представлена на Международном симпозиуме "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах" (Санкт-Петербург, 3 - 6 октября 1994 г.).

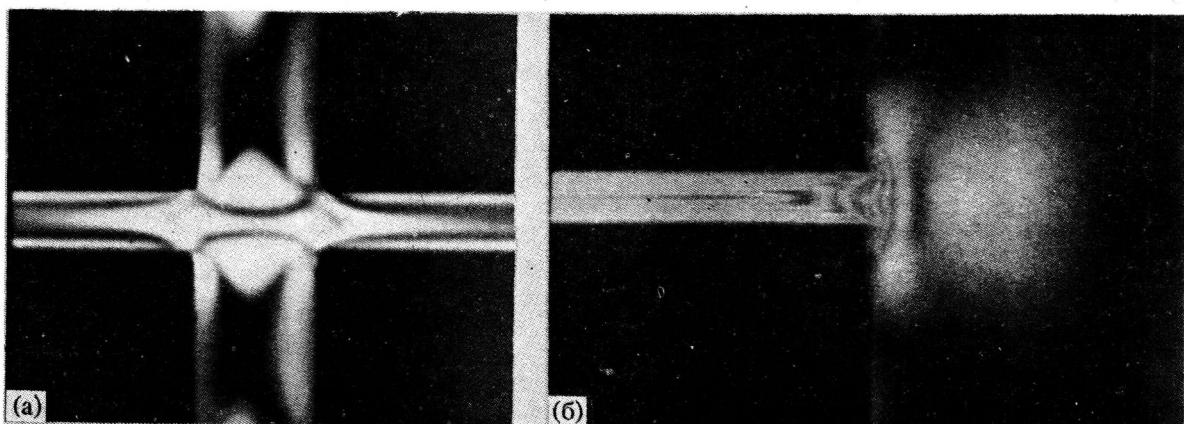


Рис. 1. Картинны двулучепреломления растворов ПАБИ в ДМАА, находящихся в зазоре между скрещенными щелями (а) и во входной зоне одиночной щели (б).  $c = 0.0007$  (а) и  $0.025$  г/см<sup>3</sup> (б).

Практически полное разворачивание и ориентация длинных гибких цепей в первом случае могут быть достигнуты при градиентах скорости на порядок более высоких, чем во втором. Картинны ДЛП разбавленного и умеренно концентрированного растворов ПАБИ приведены на рис. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования воздействия однородного продольного поля на растворы ПАБИ с концентрацией  $c = 0.0007$  г/см<sup>3</sup> показаны на рис. 2 в виде зависимости  $\Delta n/\Delta n_\infty$  от градиента скорости  $g$  в направлении течения. Хотя приведенное ДЛП линейно растет с ростом градиента скорости, однако, максимально достигнутое значение  $\Delta n/\Delta n_\infty$  при  $g = 1200$  с<sup>-1</sup> мало и не превосходит 0.007. При более высоких  $g$  рост приведенного ДЛП менее интенсивен, что, по-видимому, связа-

но с переходом от ламинарного к турбулентному режиму течения.

Согласно теории динамики макромолекул в продольном гидродинамическом поле [10 - 14], переход в высокоориентированное состояние достигается при градиенте скорости, соответствующем условию

$$g_{cr}\tau \approx 1/2, \quad (3)$$

где время релаксации цепи как целого

$$\tau = \frac{\eta_0 M[\eta]}{RT}, \quad (4)$$

$\eta_0$  – вязкость растворителя,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура. Для исследуемого раствора ( $\eta_0 = 0.965 \times 10^{-2}$  г/см с) значение  $\tau$  составляет  $1.1 \times 10^{-5}$  с. Тогда переход в высокоориентированное (развернутое) состояние должен происходить при  $g = g_{cr} = 4.5 \times 10^4$  с. В описываемых экспериментах значения  $g$  в 40 раз меньше  $g_{cr}$ . Этим объясняются низкие значения достигнутых  $\Delta n/\Delta n_\infty$ .

Величины ДЛП, полученные для растворов ПАБИ в ДМАА в плоском продольном поле, были сопоставлены с величинами ДЛП, измеренными для тех же растворов в сдвиговом поле при куттловском течении. Поскольку измерения в продольном и поперечном полях проводили в различных диапазонах скоростей деформации, сопоставляя величины  $\Delta n/gc\eta_0$ . Зависимости  $\Delta n/gc\eta_0$  от  $c$  для поперечного поля представлены на рис. 3. Здесь же приведены данные и для продольного поля. Видно, что для полей обоих типов величины  $\Delta n/gc\eta_0$  близки. Это свидетельствует о том, что в докритической области ( $g < g_{cr}$ ) ориентационно-деформационное воздействие обоих полей на макромолекулы по интенсивности одинаково. Известно, что сдвиговое поле при малых градиентах скорости лишь ориентирует цепи, практически не деформируя их [15]. На основании представленных экспериментальных данных

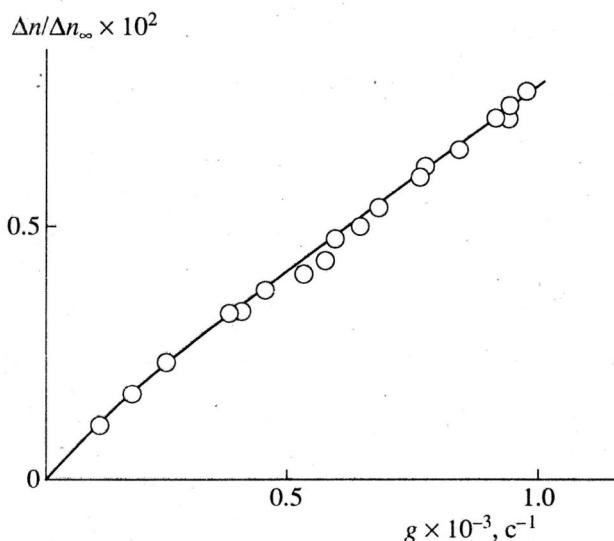


Рис. 2. Зависимость  $\Delta n/\Delta n_\infty$  раствора ПАБИ в ДМАА концентрации  $c = 0.0007$  г/см<sup>3</sup> от градиента скорости.

можно предположить, что воздействие продольного поля в докритической области аналогично.

Для обоснования этого предположения обратимся к теории динамики протекаемых макромолекул в продольном поле. В качестве модели полужесткой цепи будем использовать упругую гантель с коэффициентом трения, не зависящим от деформации [11 - 15]. Определим зависимости среднего квадрата степени развернутости цепи  $\langle \beta^2 \rangle$ , среднего квадрата косинуса угла ориентации  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  и приведенного ДЛП  $\Delta n / \Delta n_\infty$  от безразмерного произведения  $gt$ . Здесь  $\beta = \mathbf{h}/L$ ;  $\mathbf{h}$  – вектор, соединяющий концы макромолекулы,  $L$  – ее контурная длина,  $\theta$  – угол между направлением вектора  $\mathbf{h}$  и главным направлением растяжения потока. При временах воздействия гидродинамического поля, превосходящих  $10\tau$ , устанавливается стационарное деформационно-ориентационное состояние макромолекул [10]. Тогда для плоского гидродинамического поля [10 - 14]

$$\langle \beta_x^2 \rangle_{st} = \langle \beta_x^2 \rangle_0 (1 - 2gt)^{-1} \quad (5)$$

$$\langle \beta_y^2 \rangle_{st} = \langle \beta_y^2 \rangle_0 (1 + 2gt)^{-1} \quad (6)$$

$$\langle \beta_z^2 \rangle_{st} = \langle \beta_z^2 \rangle_0, \quad (7)$$

где  $\langle \beta_i^2 \rangle$  – средний квадрат проекции вектора  $\beta$  на ось  $i$ ,  $\langle \beta_i^2 \rangle_0 = (3N)^{-1}$  – равновесные значения  $\langle \beta_i^2 \rangle$ . Учитывая, что

$$\langle \beta^2 \rangle = \langle \beta_x^2 \rangle + \langle \beta_y^2 \rangle + \langle \beta_z^2 \rangle \quad (8)$$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \langle \beta_x^2 \rangle / \langle \beta^2 \rangle \quad (9)$$

и

$$\Delta n / \Delta n_\infty = (3/5)(\langle \beta_x^2 \rangle - \langle \beta_y^2 \rangle), \quad \langle \beta^2 \rangle \ll 1, \quad (10)$$

находим

$$\langle \beta^2 \rangle_{st} = (1/N)[1 - (4/3)(gt)^2][1 - 4(gt)^2]^{-1} \quad (11)$$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{st} = (1/3)(1 + 2gt)[1 - (4/3)(gt)^2]^{-1} \quad (12)$$

$$\Delta n / \Delta n_\infty = (4/5N)gt[1 - 4(gt)^2]^{-1} \quad (13)$$

Результаты расчетов зависимостей  $\langle \beta^2 \rangle$ ,  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  и  $\Delta n / \Delta n_\infty$  от  $gt$ , выполненных по формулам (11) - (13) для  $N = 8$ , приведены на рис. 4. Видно, что при малых значениях  $gt$  зависимость  $\Delta n / \Delta n_\infty$  от  $g$  линейна, что согласуется с представленными выше экспериментальными данными. Видно также, что в диапазоне значений  $gt$  от 0 до 0.3 величина  $\langle \beta^2 \rangle_{st}$  практически не меняется, тогда как  $\langle \cos^2 \theta \rangle_{st}$  линейно растет. Таким образом, данные расчетов подтверждают сделанный ранее вывод о преимущественно ориентационном, а не деформацион-

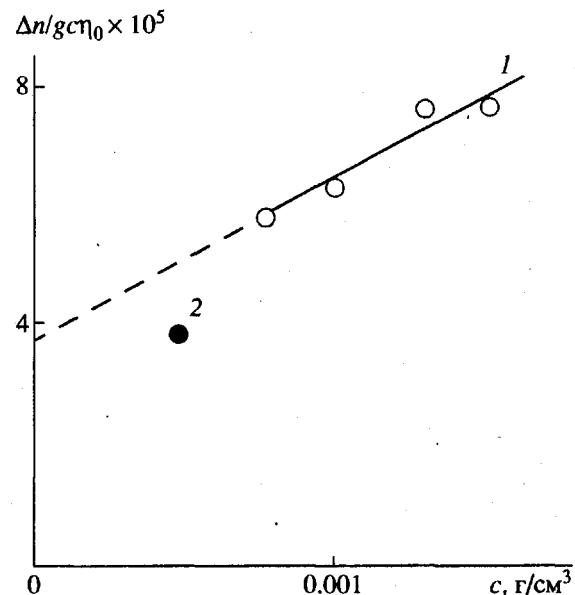


Рис. 3. Зависимость  $\Delta n/gc\tau_0$  от концентрации растворов ПАБИ в ДМАА в продольном (1) и сдвиговых полях (2).

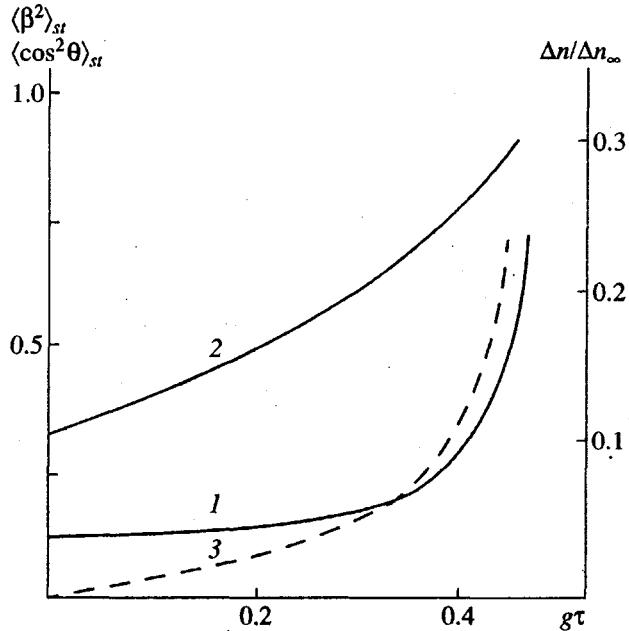


Рис. 4. Теоретические зависимости  $\langle \beta^2 \rangle_{st}$  (1),  $\langle \cos^2 \theta \rangle_{st}$  (2) и  $\Delta n / \Delta n_\infty$  (3) от  $gt$  для цепи с числом сегментов  $N = 8$ .

ном воздействии гидродинамического поля на полужесткоцепные макромолекулы в докритической области.

Как уже было отмечено, исследование динамики растворов ПАБИ в области умеренных концентраций проводили в ячейке с одной щелью в режиме сходящегося потока. Зависимости  $\Delta n / \Delta n_\infty$  от  $g$  приведены на рис. 5. Видно, что в данном случае были получены более высокие значения

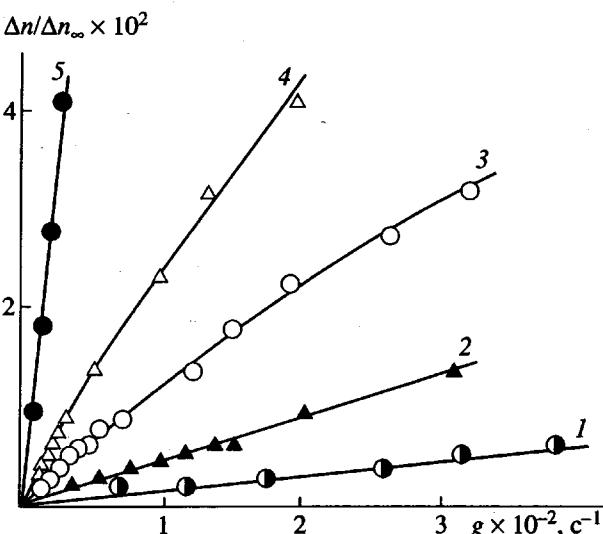


Рис. 5. Зависимости  $\Delta n/\Delta n_\infty$  растворов ПАБИ в DMAA от градиента скорости  $g$  при концентрациях 0.015 (1); 0.020 (2); 0.025 (3); 0.031 (4) и 0.047  $\text{г}/\text{см}^3$  (5).

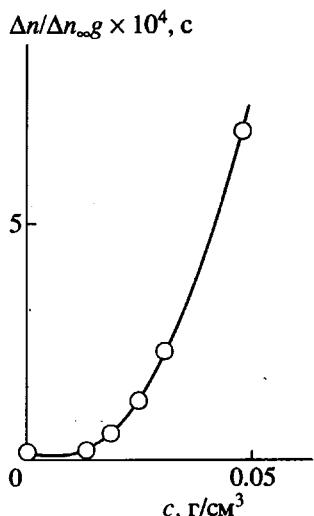


Рис. 6. Зависимость  $\Delta n/\Delta n_\infty g$  от концентрации  $c$  растворов ПАБИ в DMAA.

$\Delta n/\Delta n_\infty$ , чем для разбавленных растворов. Это объясняется тем, что при повышении концентрации полимера возрастает вязкость раствора, что, в соответствии с формулой (1), приводит к увеличению  $\tau$ . В результате область сильного ориентационного воздействия смещается в сторону малых градиентов скорости. Однако судя по тому, что  $\Delta n/\Delta n_\infty \ll 1$ , реализованные значения  $g$  ниже  $g_{cr}$ .

На основании измеренных величин  $\Delta n$  и  $g$  были определены значения  $\Delta n/\Delta n_\infty g$ . График их зависимостей от концентрации полимера, представленный на рис. 6, демонстрирует резкий рост ДЛП при  $c \approx 0.04 \text{ г}/\text{см}^3$ . Сильный, нелинейный рост ДЛП от концентрации при воздействии продольного поля может быть связан с двумя

причинами. Первая из них состоит в том, что под воздействием внешнего механического поля снижается критическая концентрация, соответствующая фазовому переходу в ЖК-состояние [16, 17]. В этом случае резкий рост ДЛП отражает вынужденный фазовый переход растворов ПАБИ в DMAA в мезоморфное состояние. Отметим, что равновесный переход растворов ПАБИ в DMAA в ЖК-состояние до сих пор не наблюдался.

Вторая возможная причина сильного роста ДЛП может быть обусловлена повышением вязкости раствора. Это, в соответствии с формулой (13), должно приводить к увеличению времени релаксации макромолекулы и соответственно к снижению критического градиента скорости, при котором возможен переход макромолекул в высокоориентированное состояние. Вопрос о том, какая из двух названных причин резкого роста ДЛП является доминирующей, требует дополнительных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5791), а также NATO Collaborative Research Grant НТЕЧН, GRG 940365.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Витовская М.Г., Лавренко П.Н., Окатова О.В., Астапенко Э.П., Новаковский В.Б., Бушин С.В., Диденко С.А., Авророва Л.В., Токарев А.В., Кудрявцев Г.И., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 1959.
2. Штенникова И.Н., Пекер Т.В., Гармонова Т.И., Колбина Г.Ф., Авророва Л.В., Токарев А.В., Кудрявцев Г.И., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2510.
3. Лавренко П.Н., Штенникова И.Н., Гармонова Т.И., Микрюкова О.И., Гельмонт М.М., Эфрос Л.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2102.
4. Смирнова В.Н., Прозорова Г.Е., Иовлева М.М., Папков С.П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 7. С. 527.
5. Тарабукина Е.Б., Славина З.Н., Карчмарчик О.С. // Хим. волокна. 1988. № 5. С. 40.
6. Тарабукина Е.Б., Паевов Г.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. 1995. Т. 37. № 8. С. 1352.
7. Бресткин Ю.В., Холмуминов А.А., Агранова С.А. // Приборы и техника эксперимента. 1988. № 2. С. 176.
8. Peterlin A. Polymer. 1961. V. 2. № 3. P. 257.
9. Бресткин Ю.В., Френкель С.Я., Зоолшоев З.Ф., Николаева О.В., Бельникович Н.Г., Агранова С.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1281.
10. Бресткин Ю.В., Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1143.
11. Peterlin A. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1966. V. 4. № 4. P. 287.

12. *De Gennes P.G.* // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. № 12. P. 5030.
13. *Peterlin A.* // *Annual Review of Fluid Mech.* 1976. V. 8. P. 35.
14. *Bird R.B., Hassager O., Amstrong R.C., Curtis C.F.* / *Dynamics of Polymeric Liquids.* New York: Wiley, 1977. V. 2.
15. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е.* Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
16. *Семенов А.Н., Хохлов А.Р.* / Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 1743.
17. *Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В.* Курс физики полимеров / Под.ред. Френкеля С.Я. Л.: Химия, 1976.

## The Effect of Longitudinal Hydrodynamic Flow on Semirigid-Chain Macromolecules

**Yu. V. Brestkin, E. B. Tarabukina, S. A. Agranova, and S. Ya. Frenkel**

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

**Abstract**—The dynamics of dilute and semidilute solutions of polybenzimidazole in a uniform longitudinal flow and in convergent flow was studied. The studied range of velocity gradients did not exceed the reciprocal relaxation time for a macromolecular chain. In this range, the longitudinal flow produces mainly the orientational (not deformational) effect on the macromolecules. The data obtained indicates that under the action of such hydrodynamic field, the solution undergoes the transition to induced anisotropic state.