

УДК 541.64:535.551

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА В ПРОДОЛЬНОМ И СДВИГОВОМ ПОТОКАХ¹

© 2000 г. Ю. В. Бресткин, И. А. Стрелина, З. Ф. Зоолшоев, Е. Б. Тарабукина,
В. Н. Згонник, Л. В. Виноградова

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

Поступила в редакцию 02.03.1999 г.
Принята в печать 23.03.1999 г.

Методом ДЛП в продольном и сдвиговом потоках изучена динамика полуразбавленных растворов изотактического поли-2-винилпиридина в соляной кислоте различной нормальности и в бромоформе. Выявлено более сильное воздействие продольного гидродинамического поля на макромолекулярные клубки (вплоть до их практически полного разворачивания) по сравнению со сдвиговым полем. Оценен вклад кинетической жесткости заряженных цепей на динамику растворов в указанных полях. Обнаруженное снижение деформационного воздействия потока на макромолекулы при увеличении концентрации растворов интерпретировано как свидетельство влияния развернутых цепей на структуру самого гидродинамического поля.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из приоритетных направлений физики макромолекул является исследование их нелинейного отклика на интенсивные внешние воздействия. Такие воздействия реализуются при продольном (элонгационном) течении растворов [1–3]. Если скорость деформации раствора пре-восходит некоторое критическое значение, полимерные цепи переходят в практически полностью развернутое состояние по механизму динамического фазового перехода первого или второго рода в зависимости от жесткости цепи [4]. Вместе с тем не утратили своего значения исследования растворов в сдвиговых гидродинамических полях, в которых деформационное воздействие на макромолекулы даже при больших скоростях деформации остается относительно слабым [1, 5].

К настоящему времени достаточно хорошо изучены процессы перехода незаряженных макромолекул в развернутое состояние при элонгационном течении разбавленных и полуразбавленных растворов [2–4]. Менее изучена динамика перехода в развернутое состояние полиэлектролитов или макромолекул, проявляющих электролитные свойст-

ва. В настоящей работе методами ДЛП в продольном и сдвиговом потоках исследуются кислотные разбавленные и полуразбавленные растворы изотактического поли-2-винилпиридина (ПВП). В результате внедрения протона низкомолекулярного электролита в электронную оболочку трехвалентного азота этот полимер ведет себя как полиоснование. Цель настоящей работы – выявить специфику воздействий элонгационных и сдвиговых гидродинамических полей на заряженные цепи при вариации ионной силы растворов ПВП в соляной кислоте различной нормальности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали нефракционированный образец изотактического ПВП. Синтез проводили в высоковакуумной цельнопаянной системе, снабженной колбами-реакторами. В колбу, охажденную до -78°C , конденсировали толуол и вводили инициатор – раствор фенилмагнийбромида. Раствор охлаждали жидким азотом и конденсировали в него порцию 2-винилпиридина (“Fluka”, Германия). Смесь нагревали до 0°C при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Образование полимера в виде хлопьев наблюдали через 10–15 мин после начала термостатирования. Смесь выдерживали при 0°C около 2 ч и затем оставляли на 15–20 ч при комнатной темпе-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 98-03-33250 и 96-03-33847) и федеральной целевой программы “Интеграция” (грант 131).

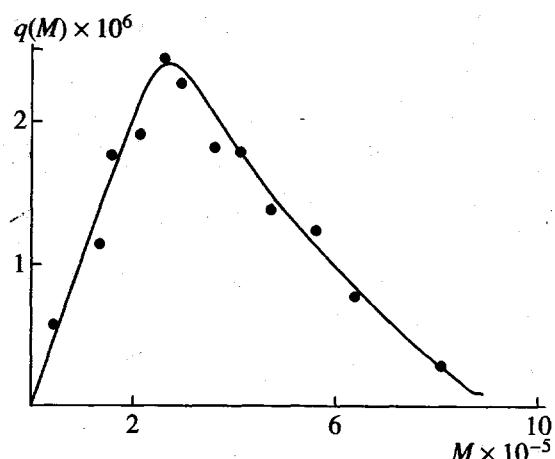


Рис. 1. Дифференциальная массовая кривая распределения по ММ исследованного образца ПВП.

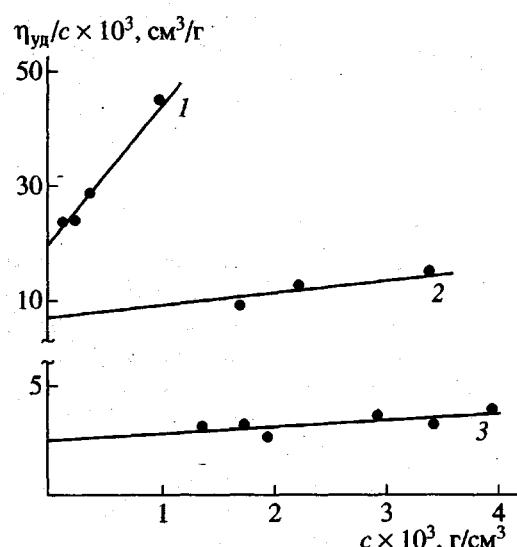


Рис. 2. Концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов ПВП в соляной кислоте (1, 2) и в бромоформе (3). Нормальность кислотных растворов 0.01 (1) и 0.1 (2).

ратуре. Толуол удаляли переконденсацией, затем колбу вскрывали, полимер растворяли в этаноле и высаживали в дистиллированную воду.

Характеристики ММР исследуемого образца определяли методом скоростной седиментации раствора ПВП в ДМФА. Опыты проводили в аналитической ультрацентрифуге МОМ 3180, снабженной рефрактометрической оптической системой Филпота–Свенссона, при частоте вращения ротора 45000 об/мин и температуре 21°C.

Образец характеризовался значениями константы седиментации \$S_0 = 7.1\$ ед. Сведберга

$(7.1 \times 10^{-13} \text{ с}^{-1})$ и концентрационного седиментационного коэффициента $\alpha_S = 280 \text{ см}^3/\text{г}$. Величины ММ, полученные с использованием гидродинамического $A_0 = 3.2 \times 10^{-10} \text{ эрг/град моль}^{1/3}$ [6] и седиментационного $\beta_S = 1.25 \times 10^{-7} \text{ моль}^{1/3}$ [7] инвариантов, составляют $M_{S_0} = 4.3 \times 10^5$ и $M_{\alpha_S} = 4.1 \times 10^5$ соответственно. Седиментационные диаграммы исследованного образца унимодальны. Для расчета ММР применяли метод [8], используя β_S для пересчета распределений по константам седиментации распределения по ММ. На рис. 1 представлено дифференциальное ММР исследуемого образца, из которого определены значения средних ММ, составляющие $M_n = 2.6 \times 10^5$, $M_w = 3.9 \times 10^5$, $M_z = 5.3 \times 10^5$. Значения отношений $M_w/M_n = 1.5$ и $M_z/M_n = 1.3$ свидетельствуют о достаточно малой ширине ММР.

Гидродинамические исследования проводили с 0.01 и 0.1 N солянокислыми растворами изотактического ПВП в интервале концентраций с полимера $(7.3-34) \times 10^{-4} \text{ г/см}^3$.

Полиэлектролитные свойства ПВП в водно-кислотных растворах подтверждают данные рис. 2, где представлены зависимости $\eta_{уд}/c$ от c при различном содержании HCl в растворе. Видно, что с увеличением концентрации кислоты значения $\eta_{уд}/c$ падают; это свидетельствует об уменьшении размеров молекулярных клубков вследствие экранирования электростатического взаимодействия сегментов.

Для сравнения изучали также динамику макромолекул ПВП в бромоформе, где электролитные свойства полимера не проявляются. Так как для всех исследованных растворов $1 < [\eta]c < 3$, они могут рассматриваться как полуразбавленные. Здесь η — характеристическая вязкость, определенная по данным рис. 2.

Исследование динамики растворов в элонгационном потоке проводили на установке, описанной в работе [9]. Принцип ее действия аналогичен предложенному Келлером методу генерирования продольного гидродинамического поля в зазоре между соосными капиллярами. При всасывании раствора в капилляры вдоль их оси при некоторой критической скорости деформации $\dot{\gamma}_{kp}$ возникает оптически анизотропный шнур. Измеряли разность фаз δ обычной и необычной волн, распространяющихся вдоль диаметра шнура, и сам его диаметр d . Зная δ и d , по формулам, приведенным в работе [9], рассчитывали возникающее ДЛП Δl . Продольную скорость деформации раствора $\dot{\gamma}$ определяли по объемному расходу жидкости Q через один капилляр

$$\dot{\gamma} = (2Q)/(\pi r^2 l), \quad (1)$$

где r – радиус капилляра, l – величина зазора между торцевыми поверхностями капилляров.

Динамику макромолекул в сдвиговом потоке изучали, используя динамооптиметр со следующими характеристиками: высота ротора 8.95 см, его радиус $r = 3.75$ см, величина зазора между ротором и статором $\Delta r = 0.075$ см. Скорость деформации сдвига находили по угловой скорости ω вращения ротора как

$$\dot{\gamma}' = (\omega r)/(2\Delta r) \quad (2)$$

По методике [10] определяли величины ДЛП $\Delta n'$ и углов ориентации ϕ в зависимости от $\dot{\gamma}'$.

Время деформационной релаксации макромолекулы как целого в продольном потоке определяли по величине критического градиента скорости течения

$$\tau = 1/2\dot{\gamma}_{kp} \quad (3)$$

Время релаксации цепи в сдвиговом потоке τ' рассчитывали по зависимости ϕ от $\dot{\gamma}'$ при малых $\dot{\gamma}'$

$$\tau' = (\operatorname{ctg} 2\phi/\dot{\gamma}')_{\dot{\gamma}' \rightarrow 0} \quad (4)$$

Среднюю степень развернутости макромолекул в гидродинамическом поле $\beta = \langle h^2 \rangle^{1/2}/L$ оценивали по величине приведенного ДЛП $\Delta n/\Delta n_\infty$. Здесь h – расстояние между концами цепи, L – ее контурная длина. Предельно возможное ДЛП для исследуемой концентрации раствора [11, 12]

$$\Delta n_\infty = (2\pi/9)[(n^2 + 2)^2/n][(\alpha_1 - \alpha_2)_e + (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}]N, \quad (5)$$

где n – показатель преломления раствора, N – число сегментов в единице его объема, $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$ – собственная анизотропия сегмента, $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$ – анизотропия микроформы сегмента [13]

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} = [(n_p^2 - n_s^2)/4\pi n_s](L_2 - L_1)(M_s/\rho N_A) \quad (6)$$

В этом уравнении n_p и n_s – показатели преломления полимера и растворителя соответственно, $(L_2 - L_1)$ и M_s – функция осевого отношения и ММ сегмента, ρ – плотность полимера, N_A – число Авогадро.

Согласно работам [11, 12], в отсутствие эффекта макроформы величины приведенного ДЛП $\Delta n/\Delta n_\infty$ и β связаны соотношением

$$\Delta n/\Delta n_\infty = (1/\beta^2)[1 - (3\beta/L^{-1}(\beta))][\beta_x^2 - \beta_y^2], \quad (7)$$

где $L^{-1}(\beta)$ – обратная функция Ланжевена; β_i^2 – средние квадраты проекций вектора $\beta = h/L$ на направление i ; x – главное направление растяжения

раствора; y – направление, перпендикулярное x и лежащее в плоскости наблюдения. При $\beta > 1/3$, когда $\beta_x^2 \gg \beta_y^2$, справедлива приближенная формула

$$\Delta n/\Delta n_\infty \approx (3/5)[\beta^2 + ((\beta^2)^2/3) + ((\beta^2)^3/3)] \quad (8)$$

Отметим, что величина собственной анизотропии сегмента изотактического ПВП $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$, необходимая для расчета Δn_∞ , известна. Для ее определения были проведены дополнительные эксперименты с растворами ПВП в бромоформе методом ДЛП в сдвиговом потоке.

Величину $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$ определяли, используя выражение [11]

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_e = [((\Delta n/\dot{\gamma}')_{\dot{\gamma}' \rightarrow 0} / \eta_r) - 1] (45 n_s k T) / (8\pi(n^2 + 2)^2) \quad (9)$$

Здесь Δn – величина ДЛП, измеренная при скорости деформации раствора $\dot{\gamma}'$ и концентрации c ; η_r – относительная вязкость раствора; k – константа Больцмана; T – температура. Приведенное соотношение справедливо, если в величину Δn не вносит вклад эффект формы сегмента. Указанное условие выполняется для растворов ПВП в бромоформе, для которых $n_s = n_p = 1.59$.

В результате проведенных экспериментов для изотактического ПВП было найдено $(\alpha_1 - \alpha_2)_e = -190 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Это значение по модулю в 1.5 раза ниже полученного для атактического ПВП [9]. Подставляя найденное значение $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$ в формулу (5) и полагая число мономеров в сегменте ПВП равным 7.9 (как для ПС), получаем следующую зависимость Δn_∞ от концентрации c ($\text{г}/\text{см}^3$) раствора ПВП в бромоформе:

$$\Delta n_\infty = 0.123c$$

При расчетах Δn_∞ для ПВП в разбавленной HCl функцию осевого отношения $(L_2 - L_1)$ считали равной четырем, что эквивалентно моделированию сегмента полимера эллипсоидом с соотношением осей 3 : 1. С учетом того, что $\rho = 1.17 \text{ г}/\text{см}^3$, $n_p = 1.59$, $n_s = 1.33$, $M_s = 837 \text{ г}/\text{моль}$, величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} = 98 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Это дает следующее значение эффективной анизотропии сегмента изотактического ПВП в растворах HCl $[(\alpha_1 - \alpha_2)_e + (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}] = -92 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Подставляя его в формулу (5), находим зависимость Δn_∞ от c

$$\Delta n_\infty = 0.049c$$

Следует отметить, что возможное увеличение длины сегмента ПВП при переходе от раствора полимера в бромоформе к растворам в HCl не

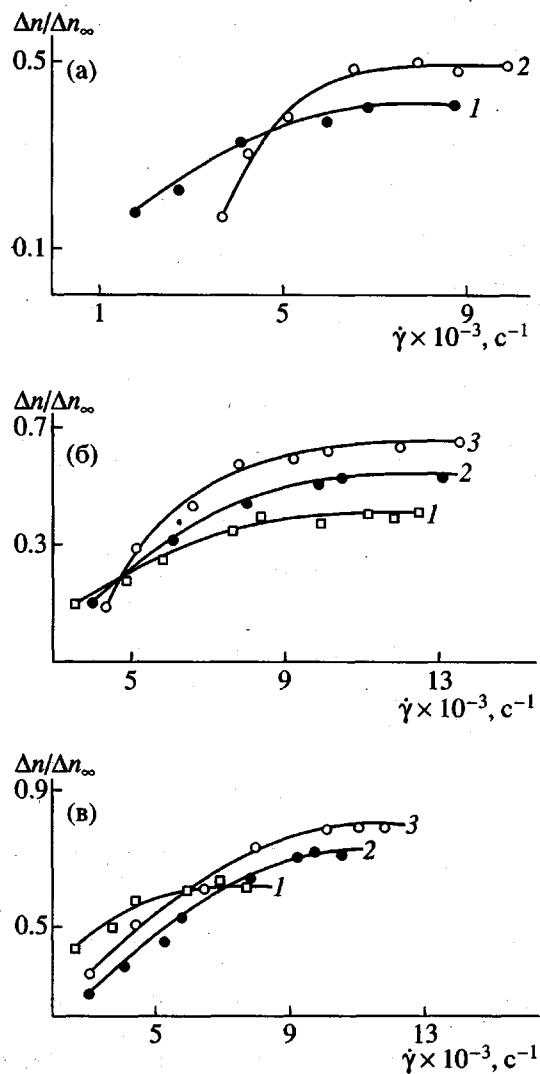


Рис. 3. Зависимость приведенного ДЛП растворов ПВП $\Delta n/\Delta n_\infty$ от продольной скорости деформации $\dot{\gamma}$ в бромоформе (а) и в соляной кислоте разной нормальности N: 0.1 (б) и 0.01 (в). Концентрации полимера $c \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$: а – 0.7 (1), 0.35 (2); б – 0.37 (1), 0.22 (2), 0.171 (3); в – 0.127 (1), 0.093 (2), 0.073 (3).

должно существенно сказываться на зависимости Δn_∞ от c . Действительно, при увеличении длины сегмента вдвое во столько же раз уменьшается число сегментов, но величина эффективной анизотропии примерно вдвое возрастает. Поэтому входящее в формулу (5) произведение $[(\alpha_1 - \alpha_2)_e + (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}]N$ в первом приближении сохраняется неизменным.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследований воздействия продольного гидродинамического поля на растворы ПВП в бромоформе представлены на рис. 3а в ви-

де зависимостей приведенного ДЛП от скорости деформации $\dot{\gamma}$. Эти результаты свидетельствуют о сильном деформационном воздействии продольного гидродинамического потока на макромолекулярные клубки полимера. Для раствора с концентрацией $3.5 \times 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$, максимально достигнутое значение $\Delta n/\Delta n_\infty$ и составляло 0.5, чему соответствует средняя степень развернутости $\beta = 0.7$. Несколько меньшие значения $\Delta n/\Delta n_\infty$ и β , равные 0.41 и 0.6, были получены для раствора с концентрацией $7 \times 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$.

Результаты исследования растворов ПВП в HCl приведены на рис. 3б и 3в. Для раствора, содержащего 0.01 молей HCl в литре, максимально достигнутое значение приведенного ДЛП составляло ~0.8. Оно снижалось до 0.6 при увеличении концентрации раствора от 0.7×10^{-3} до $1.27 \times 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$.

Существенно меньшие значения приведенного ДЛП достигаются в сдвиговых потоках. Так, для раствора ПВП в бромоформе с концентрацией $3.5 \times 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$ при скорости деформации $\dot{\gamma}' = 1000 \text{ c}^{-1}$ приведенное ДЛП составляет лишь 1.8×10^{-4} . Причина столь различного воздействия продольных и сдвиговых потоков на полимерные цепи многократно обсуждалась в литературе [1, 3, 4]. Она состоит в том, что в сдвиговом потоке макромолекулярные клубки врачаются, и компонента гидродинамической силы, параллельная вектору h , дважды меняет знак за период одного оборота. Растижение цепи периодически меняется на сжатие, и деформационное воздействие оказывается слабым. В отличие от сдвигового гидродинамического поля, в продольном поле вращения макромолекулярных клубков не происходит. Именно поэтому при одинаковых скоростях деформации раствора воздействие продольного потока оказывается существенно более сильным, чем сдвигового.

Из представленных экспериментальных данных следует, что чем больше концентрация полимера в растворе, тем ниже (при $\dot{\gamma} \gg \dot{\gamma}'_{kp}$) величина приведенного ДЛП. Для растворов ПВП в 0.1 N HCl при средней скорости деформации $\dot{\gamma} = 10^4 \text{ c}^{-1}$ и концентрации $c = 1.7 \times 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$ достигнутое значение $\Delta n/\Delta n_\infty = 0.53$; при $c = 2.2 \times 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3 \Delta n/\Delta n_\infty = 0.47$, а при $c = 3.7 \times 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3 \Delta n/\Delta n_\infty = 0.36$. Наблюдаемые различия величины $\Delta n/\Delta n_\infty$ могут быть объяснены влиянием частично развернутых цепей на структуру самого гидродинамического потока. Дело в том, что при разворачивании макромолекул резко возрастает диссипация энергии [4]. Вследствие этого гидродинамический поток тормозится, причем именно в тех областях, где макромолекулы подвергаются наиболее продолжительному деформационному воздействию [14].

Характеристики исследованных растворов и результаты динамических экспериментов

Растворитель	$[\eta] \times 10^2$, см ³ /г	$c \times 10^3$, г/см ³	$[\eta]c$	$\dot{\gamma}_{kp}$, с ⁻¹	$\tau \times 10^4$	$\tau' \times 10^4$	τ'/τ
					с		
Бромоформ	2.4	7.0	1.7	760	6.6	4.9	0.74
		3.5	0.84	1610	3.1	4.5	1.45
0.1 N HCl	8.6	3.7	3.2	700	7.1	14.8	2.1
		2.2	1.9	1450	3.5	7.0	2.0
		1.7	1.5	2300	2.2	5.2	2.4
0.01 N HCl	20	1.27	2.5	220	22.7	63.0	2.8
		0.93	1.9	340	14.7	42.0	2.9
		0.73	1.5	410	12.2	28.0	2.3

Торможение потока и появление в нем вращательных компонент снижает степень такого воздействия. А поскольку интенсивность диссипации энергии единицей объема раствора зависит от концентрации, эффекты торможения потока усиливаются при увеличении концентрации. Этим объясняется снижение величин максимально достигнутых приведенных ДЛП.

В заключение сопоставим времена релаксации τ и τ' , определенные методом ДЛП соответственно в продольном и сдвиговых потоках. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице для разных концентраций полимера и при различном содержании HCl в растворе. Видно, что для растворов ПВП в бромоформе, когда полимерная цепь не заряжена, величины τ и τ' практически совпадают. Для растворов в HCl этого полимера, где появляются полиэлектролитные эффекты, τ и τ' различаются в 2–3 раза.

Приведенные экспериментальные данные могут быть интерпретированы следующим образом. Оба метода позволяют оценить время деформационной релаксации цепи как целого. Однако из-за периодичности действия гидродинамических сил на цепь в сдвиговом потоке величина τ' может оказаться чувствительной к кинетической жесткости. В случае полионов значительный вклад в кинетическую жесткость вносит электростатическое отталкивание заряженных участков цепи [10]. В отличие от сдвигового потока в продольном потоке макромолекула растягивается непрерывно практически в течение всего времени пребывания в потоке. Поэтому, если скорость деформации раствора не намного превосходит критическую, вклад внутренней вязкости оказывается незначи-

тельным [15]. В свете изложенного превышение τ' над τ для растворов в HCl свидетельствует о проявлении кинетической жесткости полииона в сдвиговом потоке. Незаряженные молекулы ПВП в бромоформе в продольном и в сдвиговом потоке могут рассматриваться как кинетически гибкие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keller A., Odell J.A. // Colloid Polym. Sci. 1985. V. 263. № 3. P. 181.
2. Dyakonova N.E., Odell J.A., Brestkin Yu.V., Lylin A.V., Saez A.E. // J. of Non-Newton Fluid Mech. 1996. V. 67. № 3. P. 285.
3. Бресткин Ю.В., Стрелина И.А., Зоолиоев З.Ф., Нудьга Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 295.
4. Бресткин Ю.В., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1319.
5. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
6. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1697.
7. Павлов Г.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 353.
8. Pavlov G.M., Tarabukina E.B., Frenkel S.Ya. // Polymer. 1995. T. 36. № 10. P. 2043.
9. Бресткин Ю.В., Агранова С.А., Зоолиоев З.Ф., Красносельская И.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1346.
10. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.

11. Peterlin A. // Polymer. 1961. V. 2. № 3. P. 257.
12. Peterlin A. // Ann. Rev. Fluid Mech. 1976. V. 8. P. 35.
13. Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 5. С. 740.
14. Harlen O.G., Hinch E.J., Rallison J.M. // J. Non-Newton Fluid Mech. 1992. V. 44. № 2. P. 229.
15. Fuller G.G., Leal L.G. // J. Non-Newton Fluid Mech. 1992. V. 44. № 3. P. 271.

Longitudinal and Shear Flow Birefringence in Polyelectrolyte Solutions

**Yu. V. Brestkin, I. A. Strelina, Z. F. Zoolshoev, E. B. Tarabukina,
V. N. Zgonnik, and L. V. Vinogradova**

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

Abstract—The dynamics of macromolecules in semidilute solutions of isotactic poly(2-vinylpyridine) in aqueous hydrochloric acid solutions of different concentrations and bromoform was studied by the method of optical birefringence in longitudinal (elongation) and shear flows. The longitudinal hydrodynamic field produces a stronger action upon macromolecular coils (up to their complete unfolding) than does the shear field. Contribution of the kinetic rigidity of charged polymer chains to the dynamics of macromolecules in solutions in the hydrodynamic fields of both types was estimated. The deforming action of the flow upon macromolecules decreases with increasing polymer solution concentration, which is interpreted as evidence of the effect of unfolded chains on the hydrodynamic field structure.