

**АКУСТИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ  
В КОНДЕНСИРОВАННОМ (ЖИДКОМ) ПОЛИМЕРЕ**

**B. E. Эскин**

Описанную ранее [1—5] методику изучения релаксационных процессов в жидкостях в ультразвуковом поле мы применили к полимеру в конденсированном (жидком) состоянии. В качестве объекта был взят полибутадиен с молекулярным весом порядка 3500. Последний был оценен по характеристической вязкости в бензole ( $[\eta] = 0,1$ ), причем использовали формулу, приведенную в работе [6]. Полибутадиен такого молекулярного веса представляет собой весьма вязкую маслянистую жидкость. Вязкость его при  $20^\circ$  была измерена методом падающего шарика и равнялась  $21,5 \text{ pуз}$ . Нами было измерено (при той же температуре) динамическое двупреломление полимера и стандартной жидкости (подсолнечное масло) и их акустическое двупреломление на частотах ультразвука 14,8, 36,8 и 64,4 мегациклов.

Результат измерения относительной величины акустического двупреломления полимера  $m_\omega$  представлен в таблице. Динамическое двупреломление ( $\Delta n/g$ ) полимера в 120 раз превышало эту же величину для стандартной жидкости ( $m_0 = 120$ ). Релаксационные явления в полимере проявляются в убывании  $m_\omega$  — величины его акустического двупреломления по отношению к стандартной жидкости — при увеличении частоты  $\omega$  ультразвуковых колебаний.

При интерпретации результатов мы исходили из представления о конденсированном полимере, как о таком веществе, в котором макромолекулу можно считать растворенной в среде, образованной совокупностью всех остальных мономерных звеньев [7]. Различие со случаем разбавленного раствора полимера в низкомолекулярной жидкости оказывается при этом прежде всего в громадном увеличении вязкости «растворителя», окружающего данную макромолекулу.

Двойное лучепреломление растворов полимеров, находящихся в поле градиента скорости, слагается, как известно [8], из трех частей: ориентационной (эффект ориентации потоком частиц, обладающих собственной структурной анизотропией), деформационной (растяжение макромолекул) и эффекта формы (обусловлен разницей в показателях преломления макромолекулярного клубка и окружающего растворителя). Последний, очевидно, в случае конденсированного полимера исключается. Согласно теории динамического двупреломления в потоке раствора вполне гибких макромолекул [9] растяжение их увеличивает ориентационное двупреломление на множитель  $(1 + \beta^2)^{1/2}$ . Фактор растяжения  $\beta$  можно вычислить

Результат измерения относительной величины акустического двупреломления полимера

	$\omega \cdot 10^{-6}$			$\tau_{\text{ср}} \cdot 10^4$
	14,8	36,8	64,4	
$m_\omega$	5,6	4,0	2,8	
$m_0/m_\omega$	21,4	30,0	42,8	$1,0 \pm 0,2$
$\tau \cdot 10^6$	1,4	0,9	0,8	

как

$$\beta = \frac{M}{RT} [\eta] \eta_0 g,$$

где  $M$  — молекулярный вес полимера;  $[\eta]$  — его характеристическая вязкость;  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $g$  — градиент скорости потока;  $R$  и  $T$  имеют обычное значение.

Ввиду того что  $M [\eta]$  имеет смысл (с точностью до постоянного множителя) объема макромолекулы, для оценки величины  $\beta$  можно в нашем случае в качестве  $[\eta]$  взять уже упоминавшуюся выше характеристическую вязкость в бензole, полагая, что объем макромолекулы в конденсированной фазе не отличается значительно от ее объема в бензole. Градиент скорости потока при измерении динамического и акустического двупреломления нашего полимера не превосходил  $500 \text{ сек}^{-1}$ . При этих условиях фактор  $\beta$  не превышал  $1,6 \cdot 10^{-2}$ . Таким образом деформационная часть двупреломления не превышала 2% его общей величины. Весь эффект двойного лучепреломления можно относить за счет ориентации макромолекул в поле градиента скорости.

Уменьшение акустического двупреломления  $m_\omega$  полимера с ростом частоты ультразвука можно, при таких обстоятельствах, объяснить как проявление запаздывания молекулярной ориентации в поле высокой частоты. Время ориентационной релаксации  $\tau$  можно вычислить из наших измерений [2, 3, 5] по соотношению

$$\tau = \frac{1}{\omega} \left( \frac{m_0^2}{m_\omega^2} - 1 \right)^{1/2}.$$

Вычисленные времена релаксации  $\tau$  приведены в последней строке таблицы. На двух более высоких частотах  $\tau$  вычислено по точному соотношению [4, 5]

$$\tau = \frac{1}{\omega} \left[ \left( \frac{m_0}{m_\omega} \right)^2 (1 + \omega^2 \tau_1^2) - 1 \right]^{1/2},$$

учитывающему время релаксации стандартной жидкости  $\tau_1$  ( $\tau_1 \approx 1 \times 10^{-8} \text{ сек}$ ). Некоторое убывание величины  $\tau$  с ростом частоты ультразвука представляется естественным при исследовании недостаточно монодисперсного образца.

Измеренное нами время ориентационной релаксации макромолекул полибутиадиена  $\tau = 1 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$ , можно использовать для оценки размеров макромолекулярного клубка. Как указал Цветков [10], отношение коэффициентов  $D_t$  поступательной и  $D_r$  вращательной диффузии макромолекул полимера практически не зависит от степени «протекаемости» клубка растворителем и (с точностью до множителя порядка единицы) равно среднему квадрату расстояний элементов массы макромолекулы от центра инерции  $\bar{r}^2$ :

$$\frac{D_t}{D_r} = \frac{2}{3} \bar{r}^2.$$

Известно, что  $D_r$  связан с  $\tau$  простым соотношением

$$D_r = \frac{1}{6\tau}.$$

Коэффициент поступательной диффузии  $D_t$  макромолекул в конденсированном полимере можно грубо оценить, экстраполируя к вязкости 21,5 пузаз значение  $D_t^*$   $21 \cdot 10^{-7}$ , измеренное для данного образца в гептане при вязкости растворителя 0,004 пузаза. При этом получаем

$$\bar{r}^2 = \frac{3}{2} \frac{D_t}{D_r} = 9\tau D_t = 9 \frac{0,004}{21,5} \tau D_t^* = 35 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2.$$

Среднее квадратичное расстояние между концами клубка оказывается равным:

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = (6 \cdot \bar{r}^2)^{1/2} = 15 \text{ \AA}.$$

Статистическая теория [11] дает для величины  $\bar{h}^2$  линейных молекул полимеров с основной углеродной цепью полибутадиена

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = 2,45 \sqrt{n} \text{ \AA},$$

где  $n$  — общее число звеньев в цепочке. Для нашего образца это приводит к величине

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = 39 \text{ \AA}.$$

Таким образом оценка величины макромолекулярного клубка полибутадиена из измеренного значения времени его ориентационной релаксации  $\tau$  по порядку величины соответствует его размерам, вычисленным по статистической теории. На точное согласие эта оценка и не может претендовать как вследствие весьма грубой экстраполяции величины  $D_t$ , так и ограниченной применимости статистической теории к полимерной молекуле, содержащей всего лишь 60—70 мономерных единиц.

Оценим также размеры гидродинамически-эквивалентной сферы, вращательное трение которой соответствует трению изучаемых макромолекул полибутадиена. Известно [7], что коэффициент вращательной диффузии молекул  $D_r$  связан с коэффициентом вращательного трения  $W$  соотношением

$$D_r = \frac{kT}{\eta W}.$$

Для сферы радиуса  $R$ :

$$W = 8\pi R^3.$$

Поэтому

$$R = \left( \frac{kT}{8\pi\eta D_r} \right)^{1/2} = \left( \frac{3}{4} \frac{k\tau T}{\pi\eta} \right)^{1/2} = 8 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Таким образом, диаметр сферы, эквивалентной макромолекуле, оказывается равным 16 Å, что вполне согласуется со значениями  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ , приведенными выше.

### Выводы

1. Методом изучения частотной зависимости акустического двойного лучепреломления определено время ориентационной релаксации молекул низкомолекулярного полибутадиена ( $M = 3500$ ) в конденсированной (жидкой) фазе.

2. Указанная величина использована для оценки размеров молекулярного клубка полибутадиена. Получающиеся при такой оценке размеры клубков согласуются, по порядку величины, с размерами, вычисляемыми по статистической теории макромолекул.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
30 V 1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Цветков, А. Миндлина, Г. Макаров, Ж. экспер. и теор. физ., 16, 891, 1946.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Докл. АН СССР, 59, 1089, 1948.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Ж. экспер. и теор. физ., 18, 614, 1948.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Докл. АН СССР, 67, 263, 1949.
5. В. Е. Эскин, Диссертация, Лен. гос. университет, 1953 г.

- 
6. И. И. Жуков, И. Я. Поддубный, А. В. Лебедев, Коллоидн. ж., 11, 151, 1949.
  7. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, 1945 г., стр. 409.
  8. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Ж. экспер. и теор. физ., 15, 351, 1945.
  9. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 28, 1533, 1945.
  10. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 78, 465, 1951.
  11. F. Wall, J. Chem. Phys., 11, 67, 1943.
- 

## ACOUSTIC BIREFRINGENCE IN A CONDENSED (LIQUID) POLYMER

*V. E. Eskin*

### Summary

The acoustic and dynamic birefringence in condensed polybutadiene of molecular weight 3500 have been measured. The calculated orientation relaxation time of the macromolecules has been used to estimate their sizes. The result agrees within an order of magnitude with calculation based on the statistical theory.