

УДК 678.01:5

**АНОМАЛЬНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ ДИНАМИЧЕСКОГО ДВОЙНОГО
ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ**

Э. В. Фрисман, Сюй Мао

При изучении раствора полимера, в котором наблюдается инверсия знака величины двойного лучепреломления Δn , была обнаружена аномальная зависимость угла ориентации α от градиента скорости потока g [1]. Указанная аномалия наблюдалась для растворов пяти изученных нами фракций полистирола в диоксане, характеристика которых дана в работе [2]. На рис. 1—3 приведены экспериментальные данные для растворов трех фракций.

Рассмотрение одного гидродинамического поведения макромолекул в ламинарном потоке не позволяет понять описанного явления. В теории Чопича [3] показано, что в случае жестких частиц характеристическая ориентация измеряется не только гидродинамическими параметрами, но зависит от оптических свойств растворенных макромолекул, определяемых полидисперсностью формы. При наличии отрицательной собственной анизотропии и анизотропии, обусловленной геометрической асимметрией макромолекул, сближение этих величин (по абсолютному значению), достигаемое подбором растворителя, приводит к аномальной характеристической ориентации.

Недавно подобный результат был получен и для кинетически гибких частиц [4].

Хотя обнаруженная нами аномалия имеет место при конечных градиентах скорости, но обусловлена она может быть теми же причинами, по которым следует ожидать аномальной характеристической ориентации [3, 4], которая пока не наблюдалась на опыте. Действительно, в изучаемой здесь системе макромолекула обладает отрицательной собственной анизотропией и анизотропией формы, которые по-разному зависят от степени вытянутости деформируемого молекулярного клубка. При высоких молекулярных весах и не слишком больших концентрациях раствора в области малых g превалирующую роль играет эффект формы. Возрастание градиента скорости увеличивает роль собственной анизотропии, которая становится преобладающей при больших g . Таким образом, в некотором интервале сдвиговых напряжений эффект собственной анизотропии и эффект формы близки по абсолютной величине.

Надо полагать, что для монодисперсной системы аномальная зависимость $\alpha = f(g)$ может иметь место, когда величины двойного лучепреломления, обусловленные собственной анизотропией (Δn_i) и анизотропией формы (Δn_f), противоположны по знаку и ориентации их (a_1 и a_2) различны. Однако тот факт, что удается измерить очень малые значения Δn , несмотря на огромные величины Δn_i и Δn_f в этой области градиентов скорости, говорит о малом $\Delta \alpha = a_1 - a_2$. Количественная оценка по минимальному измеренному значению Δn дает величину $\Delta \alpha \approx 20'$. Если существует точка инверсии ($\Delta n = 0$), то при соответствующем ей g должно иметь место $\Delta \alpha = 0$. Это позволяет считать, что вблизи инверсии Δn кривые зави-

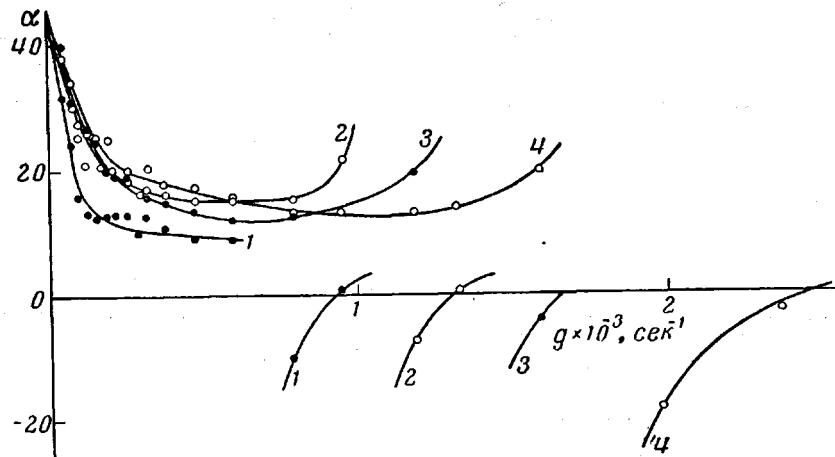


Рис. 1. Зависимость $\alpha = f(g)$ для растворов II фракции ($M = 10 \times 10^6$) полистирола в диоксане
 $c (\text{г}/100 \text{ см}^3)$: 1 — 0,401; 2 — 0,299; 3 — 0,197; 4 — 0,098

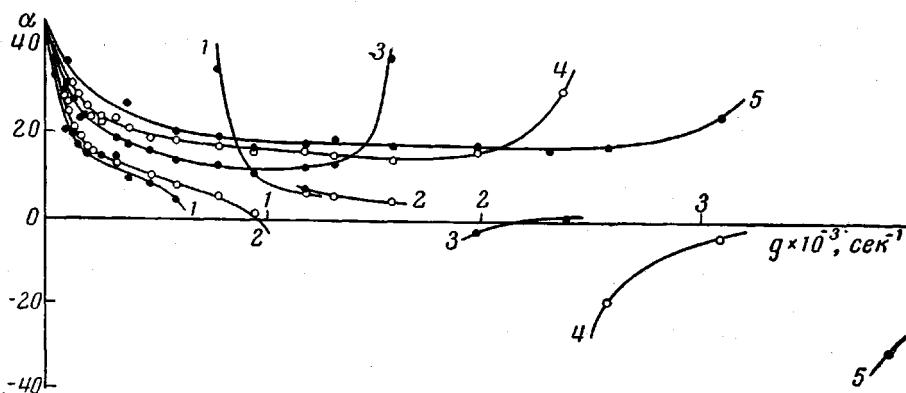


Рис. 2. Зависимость $\alpha = f(g)$ для растворов III фракции ($M = 6,9 \times 10^6$) полистирола в диоксане
 $c (\text{г}/100 \text{ см}^3)$: 1 — 0,455; 2 — 0,375; 3 — 0,281; 4 — 0,185; 5 — 0,092

симости $\alpha = f(g)$ для двух эффектов должны соприкоснуться или пересечься.

Рассмотрим другие причины, которые могут обусловить аномальную зависимость $\alpha = f(g)$. Как указывалось, в некоторой области градиентов скорости измеряемое двойное лучепреломление имеет очень малое положительное либо отрицательное значение вследствие небольшого различия в Δn_i и Δn_f . Однако речь идет о суммарном измеряемом эффекте. Действительно, полидисперсность формы, обусловленная распределением по векторам h , может привести к одновременному существованию в растворе частиц с результирующей положительной и отрицательной анизотропией, а следовательно, и к аномальным углам ориентации при соответствующих градиентах скорости [5]. Экспериментально проверить влияние полидисперсности формы на характер аномальной зависимости $\alpha = f(g)$ весьма трудно.

Можно рассмотреть еще одну причину, вызывающую наличие частиц в растворе с различным соотношением собственной анизотропии и анизотропии формы, а именно, — полидисперсность по молекулярным весам.

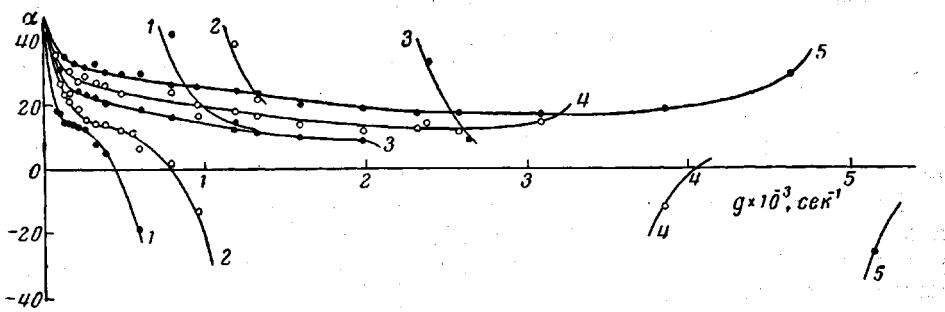


Рис. 3. Зависимость $\alpha = f(g)$ для растворов V фракции ($M = 4,8 \times 10^6$) полистирола в диоксане:
с (г/100 см³): 1—0,617; 2—0,499; 3—0,302; 4—0,198; 5—0,099

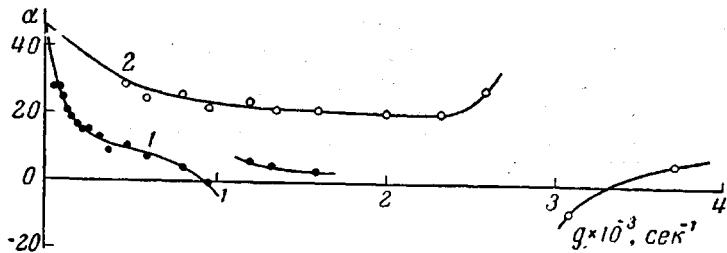


Рис. 4. Зависимость $\alpha = f(g)$:
1 — раствор III фракции в диоксане, с — 0,375 г/100 см³; 2 — раствор смеси фракций III ($M = 6,91 \times 10^6$) и I ($M = 17,4 \times 10^6$);
 $c_{III} = 0,354$ г/100 см³ и $c_I = 0,019$ г/100 см³

Известно, что даже при очень тщательном фракционировании, реальный образец можно рассматривать как смесь узких фракций, одна из которых является основной и содержит наибольшее количество вещества. Величина и ориентация двойного лучепреломления растворов такой фракции определяется вкладом всех ее компонент, согласно уравнениям Саддона [5]

$$\begin{aligned}\operatorname{tg} 2\alpha &= \sum_{i=1}^N \delta_i \sin 2\alpha_i / \sum_{i=1}^N \delta_i \cos 2\alpha_i \\ \delta^2 &= \left(\sum_{i=1}^N \delta_i \sin 2\alpha_i \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^N \delta_i \cos 2\alpha_i \right)^2\end{aligned}$$

Здесь N — число компонент, δ_i и α_i — разность фаз и угол ориентации, обусловленные компонентой i .

При обычной зависимости $\Delta n = f(g)$ величина δ_1 основной фракции является определяющей, что приводит к малому влиянию остальных фракций не только на величину, но и на ориентацию двойного лучепреломления. Если же наблюдается инверсия знака Δn при некотором g , зависящем, как известно, от молекулярного веса, то в области малых Δn величина δ_1 становится соизмеримой со значением δ_i других малых фракций, которые влияют на ориентацию и могут привести к аномальной зависимости $\alpha = f(g)$. Как и при рассмотрении полидисперсности формы, полидисперсность по молекулярным весам приведет к существованию в растворе частиц с суммарной положительной и суммарной отрицательной анизотропией.

Приведенные графики и данные работы [1] показывают, что существует два типа аномальной зависимости $\alpha = f(g)$. Увеличение молекулярного веса или уменьшение концентраций раствора (увеличение роли эффекта формы) приводят к переходу одного типа ориентации в другой.

Анализ показывает, что уравнение Садрона тоже позволяет получить два типа аномалии, обусловленные характером полидисперсности. Пользуясь тем, что изменение полидисперсности по молекулярным весам легко осуществить, мы попытались проверить это экспериментально. На рис. 4 дана зависимость $\alpha = f(g)$ для раствора III фракции полистирола в диоксане ($c = 0,375 \text{ г} / 100 \text{ см}^3$) и для раствора смеси фракций I и III ($c^{III} = 0,354 \text{ г} / 100 \text{ см}^3$ и $c_I = 0,019 \text{ г} / 100 \text{ см}^3$).

Из графика видно, что при этом происходит переход одного типа аномалии (кривая 1) в другой (кривая 2), которого и следует ожидать по уравнениям Садрона, когда полидисперсность изменяется добавлением малого количества высокомолекулярной фракции. Приведенные данные показывают, что полидисперсность по молекулярным весам играет существенную роль в изучаемом явлении.

Несколько неожиданным является смещение области аномальных углов (области инверсии Δn) в сторону больших градиентов скорости. Создается впечатление, что высокомолекулярная фракция ведет себя так, как будто концентрация раствора определяется только ею.

Какая из рассмотренных нами причин играет большую роль в аномальной зависимости $\alpha = f(g)$, могут решить дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

В заключение выражаем благодарность Ю. Я. Готлибу за интересную дискуссию по излагаемым вопросам.

Выводы

1. Изучена зависимость ориентации динамического двойного лучепреломления от градиента скорости для растворов пяти высокомолекулярных фракций полистирола в диоксане. Наблюдалась аномальная зависимость $\alpha = f(g)$ в области градиентов скорости, соответствующей перемене знака величины двойного лучепреломления.

2. Рассмотрены возможные причины аномальной ориентации. Экспериментально показано, что влияние полидисперсности фракции на характер аномальной зависимости $\alpha = f(g)$ соответствует ожидаемому из уравнений Садрона.

Физический институт Ленинградского
государственного университета

Поступила в редакцию
7 VII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Фрицман, Докл. АН СССР, 118, 72, 1958.
2. Э. В. Фрицман, Сюй Мао, Высокомолек. соед. 6, 34, 1964.
3. М. Сорић, J. Chem. Phys., 26, 1382, 1957.
4. R. Koyama, J. Phys. Soc. Japan, 16, 1366, 1961.
5. C. Sadron, J. Phys. et radium, 9, 381, 1938.

ANOMALOUS ORIENTATION OF FLOW BIREFRINGENCE

E. V. Fritzman, Syui Mao

Summary

The orientation of flow birefringence in dioxane solutions of high molecular fractions of polystyrene has been investigated. In the region of velocity gradients corresponding to inversion of the sign of the birefringence an anomalous dependence of the orientation angle upon the velocity gradient has been shown to exist. The reasons for this anomaly have been discussed. It has been shown experimentally that the effect of polydispersity of the fractions upon the nature of the anomalous dependence of $\alpha = f(g)$ is what is to be expected from Sadron's equations.