

УДК 678.01:53

О ГРАДИЕНТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДВОЙНОГО ДИНАМИЧЕСКОГО
ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ ВБЛИЗИ ТОЧКИ ИНВЕРСИИ

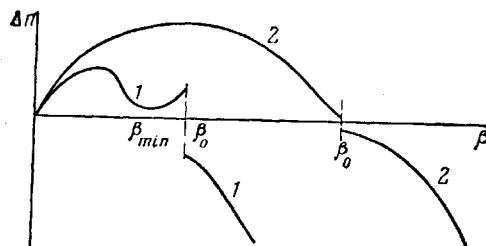
Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов

Изменение знака величины динамического двойного лучепреломления Δn для молекул, обладающих отрицательной собственной анизотропией и положительным эффектом формы, было впервые открыто и объяснено Фрисман и Цветковым [1]. В последнее время удалось на порядок повысить точность измерения Δn [2], что позволило наблюдать детали поведения Δn в окрестности точки инверсии. Из экспериментальных данных [2] можно сделать вывод, что вблизи этой точки величина Δn не обращается в нуль, а испытывает скачок от $+\Delta n$ до $-\Delta n$. Этот результат легко объясним в феноменологической теории Садрана [3]. Как следует из [3], даже если величина динамического двойного лучепреломления двух эффектов одинакова по абсолютной величине и противоположна по знаку $\Delta n_1 = -\Delta n_2$, величина суммарного эффекта Δn не обращается в нуль, если главные оси эффектов не совпадают. Молекулярная теория [4] для кинетически гибких цепей приводит к $(\Delta n)_0 = 0$ поскольку, согласно этой теории, главные оси эллипсоидов поляризуемости эффектов формы и собственной анизотропии совпадают между собой. Молекулярная теория градиентной зависимости динамического двойного лучепреломления для многосегментной модели полимерной цепи, развитая авторами [5], учитывает различие ориентаций эффектов формы и собственной анизотропии. Теория дает градиентную зависимость Δn в широком интервале градиентов и, в частности, в области точки инверсии, где Δn не обращается в нуль.

Приведем некоторые результаты, касающиеся градиентного поведения Δn вблизи точки инверсии

$$\Delta n = 2\pi \frac{n_0^2 + 2}{9n_0} c \frac{N_A}{M} 0,16 |\alpha_1 - \alpha_2| \beta^2 \left\{ (1 + a(\beta))^2 + \frac{225}{4\beta^2} (1 + b(\beta))^2 \right\}^{1/2}, \quad (1)$$

где n_0 — показатель преломления растворителя, c — концентрация растворенного полимера, N_A — число Авогадро, M — молекулярный вес, $\alpha_1 - \alpha_2$ —



Зависимость $\Delta n(\beta)$: 1 — в случае малых β_0 ;
2 — в случае больших β_0

разность главных поляризумостей статистического сегмента, $a(\beta)$ и $b(\beta)$ — монотонно убывающие функции, табулированные в [5]. $\beta = M[\eta]\eta_0 G / RT$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, η_0 — вязкость растворителя, G — градиент скорости потока, T — абсолютная температура.

Таким образом, в точке инверсии знака $\beta = \beta_0$ (в этой точке происходит скачок угла ориентации α от 45° до -45° или, наоборот, $a(\beta_0) = -1$ [5]) Δn дается следующим выражением

$$(\Delta n)_0 = 2\pi \frac{n_0^2 + 2}{9n_0} c \frac{N_A}{M} 1,2 |\alpha_1 - \alpha_2| |\beta| 1 + b(\beta). \quad (2)$$

Как видно из (1), при больших β_0 величина $(\Delta n)_0$ будет малой и β_{\min} , при которой должен быть минимум Δn , будет приблизительно совпадать с точкой β_0 . Иная картина наблюдается, если β_0 невелико. В этом случае при увеличении β от β_0 величина Δn возрастает, т. е. β_{\min} будет меньше β_0 (см. рисунок). Согласно [6], $\beta_0 \sim M^{1/2} (n^2 - n_0^2)^2$. Следовательно, в области малых молекулярных весов и $(n^2 - n_0^2)$ можно наблюдать заметные различия между положением минимума Δn и точкой инверсии (ср. [6]).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 X 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, **97**, 647, 1954.
2. С. Н. Пеньков, Диссертация, МГУ, 1963.
3. C. Sadron, J. Physique, **52**, 755, 1955.
4. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, О. Б. Птицын, С. Я. Котляр, Ж. техн. физ., **28**, 1428, 1958.
5. Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Высокомолек. соед., **6**, 771, 1964.
6. С. И. Пеньков, Е. Рюмцев, Высокомолек. соед., **6**, 364, 1964.

THE GRADIENT DEPENDENCE OF THE STREAMING BIREFRINGENCE NEAR THE INVERSION POINT

Yu. Ya. Gotlieb, Yu. E. Svetlov

Summary

The gradient dependence of the streaming birefringence for the many-segmental model of polymer chain based on the results of the previous paper has been discussed. The nature of the birefringence near the point of sign inversion has been considered. The gradient corresponding to minimum value of the birefringence may not coincide with the gradient of the point of inversion.