

УДК 541.64:53

**ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЕ ДИНАМИЧЕСКОЕ  
ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ**

*С. Н. Пеньков, Ю. Л. Вагин*

Гидродинамические и оптические свойства макромолекул в растворах описаны во многих работах [1—3], где приведены важные характеристики, одной из которых является равновесная жесткость полимерной цепи. Экспериментальные же данные, связанные с кинетическими свойствами макромолекул, малочисленны [4, 5].

Интерес к изучению осциллирующего динамического двойного лучепреломления (ОДДЛП) растворов полимеров вызван возможностью оценки кинетических характеристик, в частности релаксационного спектра, обусловленного характером вращательного броуновского движения молекулы и микроброуновского движения ее частей.

К сожалению, экспериментальные трудности при изучении ОДДЛП ограничивают выбор образцов и растворителей, в силу чего результаты измерений представлены небольшим числом работ [6—8].

В работах [6, 8] в качестве растворителя использован арохлор различных степеней замещения ( $\eta_1 = 100 \text{ пуз}$ ,  $\eta_2 = 2,3 \text{ пуз}$ ). Трудности частотных измерений были причиной использования метода приведенных параметров [9], применимость которого для ОДДЛП разбавленных растворов полимеров не доказана.

Нами проверена возможность измерения ОДДЛП в зазоре [6, 8] в случае менее вязких растворителей в интервалах частот 0—3,6 кгц и 0—10,7 кгц.

**Методика эксперимента**

Оптическая часть установки — стандартная [10], используемая для измерения динамического двойного лучепреломления (ДДЛП) (со слюдяным компенсатором без полутеневого устройства). Источник света — лампа ДРШ-250, питаемая от сети постоянного тока. Схематическое изображение динамооптиметра, в зазоре которого возникает ОДДЛП, дано на рис. 1. В этом приборе для получения радиального магнитного поля использованы постоянные магниты от электродинамических громкоговорителей и осциллирующее движение получается за счет взаимодействия тока звукового генератора в силовой катушке и радиального магнитного поля.

Слабо сходящийся пучок света фокусируется внутрь зазора 3 ( $d = 0,02 \text{ мм}$ ), образованного осциллирующей пластинкой 4 и стенкой 1. Зазор фиксируется тремя никелиевыми прокладками 2, приклеенными к 1. Длина зазора по лучу 40 мм. Кювета с исследуемой жидкостью, в которой погружены нож 4 и стена 1, терmostатируется водой термостата ( $\Delta T = \pm 0,05^\circ$ ), проходящей через рубашку, охватывающую кювету (на рис. 1 кювета не изображена). Световой поток, прошедший через систему, воспринимается фотоумножителем ФЭУ-33.

Регистрирующая часть установки изображена на рис. 2.

В случае свободной волны ( $d = \infty$ ) и изменения скорости ножа по закону  $v = v_0 \exp i\omega t$  в направлении  $ox$ , перпендикулярном плоскости колебаний, распространяется волна скорости [11]:

$$v(x, t) = v_0 \exp [i\omega t - (1 + i)\beta x] \quad (1)$$

В случае чистых жидкостей, ее затухание и волновой вектор определяются формулой

$$\beta = \sqrt{\frac{\omega \rho}{\eta}}, \quad (2)$$

где  $\omega$  — циклическая частота колебаний пластиинки,  $\rho$ ,  $\eta$  — плотность и вязкость жидкости соответственно.

Простые расчеты показывают, что в случае ограниченной волны  $\left(\frac{1}{\beta} \approx d\right)$  ее положение определяется значением параметра  $\beta d$ . Только при  $\beta d \ll 1$  оно квазистатическое. Однако в силу того, что при фиксированном  $d$  характер сдвигового поля (при малых градиентах скорости) определяется кинематической вязкостью, представляется возможным сравнивать возникающую оптическую анизотропию двух жидкостей, кинематические вязкости которых близки. Разумеется, для однозначного определения релаксации оптической анизотропии одна из жидкостей (эталонная) не должна обнаруживать релаксационных явлений в ра-

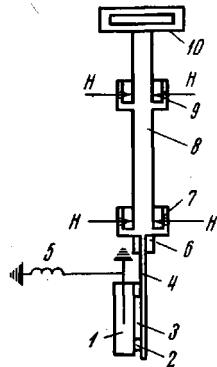


Рис. 1

Рис. 1. Схематическое изображение динамооптиметра для измерения ОДДЛП в звуковом диапазоне частот:

1 — неподвижная пластина; 2 — никелевые прокладки; 3 — зазор; 4 — стеклянный нож; 5 — тяга для регулировки давления пластины на стеклянный нож; 6 — стеклянная призма; 7 — катушка скорости; 8 — жесткий стержень; 9 — силовая катушка; 10 — сменный упругий элемент для получения резонансных колебаний

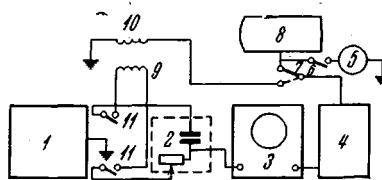


Рис. 2

Рис. 2. Блок-схема регистрирующей части установки:  
1 — звуковой генератор; 2 — фазовращатель; 3 — осциллограф;  
4 — избирательный усилитель; 5 — гальванометр; 6, 7, 11 — ключи;  
8 — фотоумножитель; 9 — силовая катушка; 10 — катушка скорости

бочем диапазоне частот. Такому условию удовлетворяют либо низкомолекулярные жидкости и их смеси, либо растворы низкомолекулярных фракций полимеров, в которых малы углы ориентации динамического двойного лучепреломления в поле постоянного градиента скорости.

Из-за наличия ОДДЛП в световом потоке, падающем на фотокатод ФЭУ, появится составляющая частота  $\omega$ , линейно зависящая от оптической анизотропии раствора [12]. Таким образом, при ее малой величине на выходе избирательного усилителя 4 (рис. 2), соединенного с ФЭУ, создается напряжение частоты  $\omega$

$$V = A \sin 2\alpha \cdot \sin 2\psi \cdot g_0 \sin \omega t \quad (3)$$

Здесь  $\alpha$ ,  $\psi$  — азимуты слюдяного компенсатора и анизотропного слоя в зазоре соответственно. Коэффициент  $A$  (в общем случае комплексный) зависит от толщины компенсатора, величины светового потока, коэффициента усиления системы ФЭУ — усилитель и  $\frac{\Delta n}{g}$  раствора ( $g$  — градиент скорости и  $\Delta n$  — разность показателей преломления обычного и необыкновенного лучей).

Поскольку в первом приближении [2] в случае разбавленных растворов и малого градиента скорости  $2\psi = \frac{\pi}{2} - \tau_0 g$ , где  $\tau_0 = \frac{\pi/2 - 2\psi}{g} = \left( \frac{2\chi}{g} \right)_{g \rightarrow 0}$ , то

$$V = A \sin 2\alpha \left[ 1 - \frac{\tau_0^2 g_0^2}{2} \right] g_0 \sin \omega t \quad (4)$$

Таким образом, линейная связь между  $V$  и  $g$  в релаксирующем растворе имеет место лишь в случае

$$(\tau_0 g_0)^2 \ll 1 \quad (5)$$

Нетрудно видеть, что при выполнении условия (5) разность фаз сигналов  $V$  релаксирующей и нерелаксирующей жидкостей (если кинематические вязкости близки) будет определяться только разностью фаз  $\Delta n$  и  $g$  релаксирующего раствора, поскольку для эталона  $\Delta n$  и  $g$  меняются в фазе. Эта разность фаз не зависит от величины светового потока. Модуль  $\left(\frac{\Delta n}{g}\right)$  раствора [7] (в условных единицах) пропорционален

экспериментально определяемому значению  $K$

$$K = \frac{\sin^2 2\theta}{\sin 2\alpha}, \quad (6)$$

где  $\theta$  — угол поворота компенсатора, обеспечивающий получение фиксированного (во всех случаях) фототока на выходе ФЭУ при  $v_0 = 0$ ,  $\alpha$  — азимут компенсатора, при котором амплитуда  $V_0$  (на экране осциллографа), если  $v_0 \neq 0$ , такая же, как и амплитуда напряжения на выходе усилителя (при закрытом фотокатоде ФЭУ), если на вход подключено напряжение датчика скорости. При определении  $\alpha$  в каждом случае отсчета положение ручек усилителя и осциллографа фиксировано. Соотношение (6)

определяет и знак  $\frac{\Delta n}{g}$ , поскольку

$\sin 2\alpha$  — нечетная функция. При такой методике измерения имеем

$$\frac{K_{\text{полимера}}}{K_{\text{эталона}}} = \frac{\left(\frac{\Delta n}{g}\right)_{\text{полимера}}}{\left(\frac{\Delta n}{g}\right)_{\text{эталона}}} \quad (7)$$

По (7) определяется относительное значение ОДДЛП раствора, которое может быть пересчитано в абсолютное после измерения ДДЛП раствора полимера и эталона. Для измерения разности фаз  $\Delta n$  и  $g$  применена прежняя методика [7], основанная на определении разности фаз  $V$  исследуемого раствора и эталона относительно опорного сигнала — напряжения на пластинах осциллографа в случае включения на усилитель датчика скорости. Среднее значение времени релаксации можно подсчитать по формуле

$$\tau = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\omega}, \quad (8)$$

где  $\varphi$  — сдвиг фаз между  $\Delta n$  и  $g$ . Амплитуду скорости  $v_0$  (и амплитуду градиента скорости) определяли по показанию вольтметра, заранее проградуированного, соединенного с датчиком скорости. В нашем случае  $50 \text{ сек}^{-1} \leq g_0 \leq 400 \text{ сек}^{-1}$  ДДЛП в потоке исследуемых растворов, углы ориентации релаксирующих образцов определяли на установке с фотоэлектрической компенсацией [13].

В качестве примера на рис. 3 приведены относительные значения  $\frac{\Delta n}{g}$  двух нерелаксирующих в звуковом диапазоне жидкостей: а — метилнафтилина и 2,5%-ного раствора касторового масла в тетрабромэтане (ТБЭ). Хотя кинематические вязкости их отличаются в три раза — наблюдается удовлетворительное соответствие с данными измерений ДДЛП. Видно также, что относительное значение  $\frac{\Delta n}{g}$  и нулевая

разность фаз в ОДДЛП в измеряемом диапазоне частот соответствуют случаю  $\omega t \ll 1$ .

### Результаты и их обсуждение

В качестве одного из образцов использован поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамат (ПБГ) (III фракция, мол. вес  $3,17 \cdot 10^5$ ), изученный другими методами [14, 15]. Эта же фракция исследована в ТБЭ.

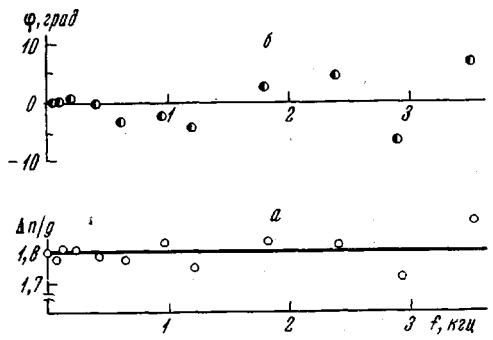


Рис. 3. а — Относительное значение  $\Delta n / g$  а-метилнафтилина и 2,5%-ного раствора касторового масла в ТБЭ как функция частоты; б — разность фаз ОДДЛП этих жидкостей

По имеющимся литературным данным [14—16] конформация ПБГ в дихлорэтане (ДХЭ) соответствует жесткой  $\alpha$ -спирале. Измерено также ОДДЛП двух фракций полистирола (ПС-II, мол. вес.  $6,0 \cdot 10^6$ , ПС-II, мол. вес  $0,46 \cdot 10^6$ ), полученных дробным осаждением метанолом из раствора в бензole. Молекулярные веса определяли по значениям характеристической вязкости в бензole. Растворители — ТБЭ (ПС-I, ПС-II) и бромоформ (БФ) (ПС-I).

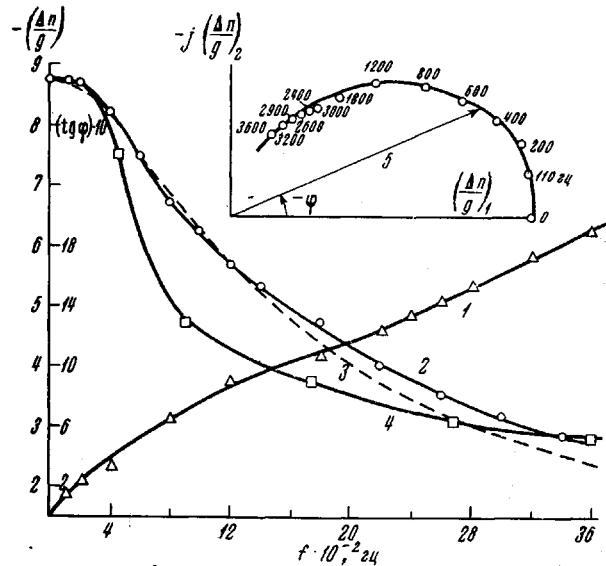


Рис. 4. Зависимость  $\operatorname{tg} \varphi = F(f)$  для раствора фракции III ПБГ в ДХЭ ( $c = 0,011\%$ ) (1); дисперсия  $\Delta n/g$  этого же раствора (относительные значения) (2); вид функции  $\Delta n/g = F(f)$  в случае одного времени релаксации ( $\tau = 1,5 \cdot 10^{-4}$ , сек.) (3); дисперсия Керр-эффекта фракции III ПБГ в ДХЭ [14] (4); изображение  $\Delta n/g$  на комплексной плоскости (5)

Из общей теории релаксационных явлений следует, что

$$\frac{\Delta n}{g} = B \sum_{p=1}^N \frac{\Phi_p}{1 + i\omega\tau_p}, \quad (9)$$

где  $B$  — оптический фактор,  $\tau_p$  — время релаксации ОДДЛП,  $\Phi_p$  — численная характеристика вклада релаксационного механизма с номером  $p$  в суммарное ОДДЛП.

Если  $\varphi$  — сдвиг фаз между  $\Delta n$  и  $g$ , то из (9) получим

$$\frac{-\operatorname{tg} \varphi}{\omega} = \frac{\sum_p \frac{\Phi_p \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}}{\sum_p \frac{\Phi_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}}, \quad (10)$$

$\bar{\tau} = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\omega}$  определяет усредненное (на данной частоте) время релаксации,

которое обеспечивает такой же сдвиг фаз, как и простая система с единственным временем релаксации  $\tau = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\omega}$ .  $F(\omega) = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\omega}$  в случае сложной

системы дает качественное представление о ширине релаксационного

спектра: чем больше значение  $\frac{\bar{\tau}_{\omega \rightarrow 0}}{\bar{\tau}_\infty}$

тем шире спектр.

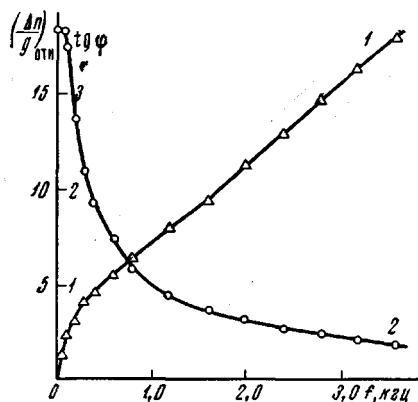


Рис. 5. Дисперсия ОДДЛП раствора фракции III ПБГ в ТБЭ ( $c = 0,0033\%$ ): 1 —  $\operatorname{tg} \varphi$ ; 2 —  $\left(\frac{\Delta n}{g}\right)_{\text{отн}}$

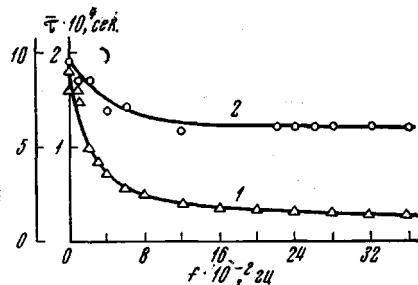


Рис. 6. Зависимость  $\bar{\tau} = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\omega}$  от частоты: 1 — ПБГ фракции III в ТБЭ ( $c = 0,0033\%$ ); 2 — ПБГ в ДХЭ ( $c = 0,011\%$ )

На рис. 4 изображена зависимость  $\frac{\Delta n}{g} = F_1(f)$  и  $\operatorname{tg} \varphi = F_2(f)$  для фракции III ПБГ в ДХЭ ( $c = 0,011\%$ ). Там же изображена диаграмма Коля — Коля. На рис. 5 представлены  $F_1(f)$  и  $F_2(f)$  для того же образца в ТБЭ ( $c = 0,0033\%$ ). Зависимость  $\bar{\tau} = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\omega}$  для этой фракции в обоих растворителях дана на рис. 6. Комплексные значения ОДДЛП образцов ПС приведены на рис. 7. Начальный ход функции  $\bar{\tau} = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\omega}$  для ПС-I дан на рис. 8.

Макромолекула в поле действия синусоидального во времени градиента скорости на фоне интенсивного броуновского движения в общем случае испытывает дополнительные изменения состояний, которые связаны с колебательными поворотами молекулы как целого, периодическим изменением расстояния между ее концами и сложным (так же периодическим) изменением микроконформаций.

Вклад этих изменений в суммарное ОДДЛП существенно зависит, кроме оптического фактора, от времен релаксации  $\tau$ , определяющих временные масштабы этих процессов. При  $\omega t \gg 1$  этих изменений нет и отсутствует вклад в ОДДЛП. Если в сложном наборе времен релаксаций  $\tau_1 \gg \tau_2$ , то налицо область частот ( $\omega \tau_1 \gg 1$ ), в которой вкладом релаксационного механизма со временем  $\tau_1$  можно пренебречь. По этой причине при определенных условиях [17] определяющим фактором в ОДДЛП может быть либо ориентация макромолекулы, либо ее деформация.

Если молекула моделируется весьма вытянутым жестким эллипсоидом, то ОДДЛП связано с одним временем релаксации (ориентационный эффект). По мере усложнения модели [18, 19] (возможность реализации но-

вых конформаций) необходимо учитывать дополнительные времена релаксации. Если эти конформации маловероятны из-за больших потенциальных барьеров, с преодолением которых связаны новые состояния, то макромолекула жесткая характеризуется малым набором времен релаксации и узким спектром.

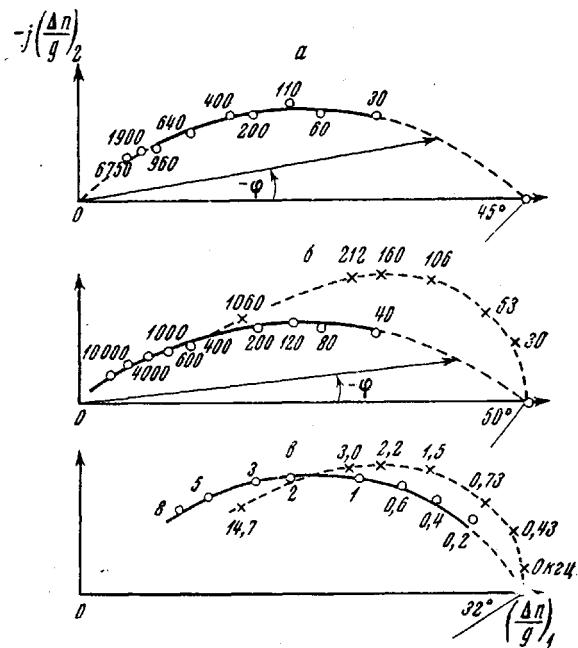


Рис. 7. Комплексное значение  $\left(\frac{\Delta n}{g}\right)$  растворов ПС:

*a* — ПС-І в ТБЭ ( $c = 0,10\%$ ); *б* — ПС-І в БФ ( $c = 0,13\%$ );  
*в* — ПС-ІІ в ТБЭ ( $c = 0,3\%$ ). Пунктирная линия — результаты по Зимму [18]

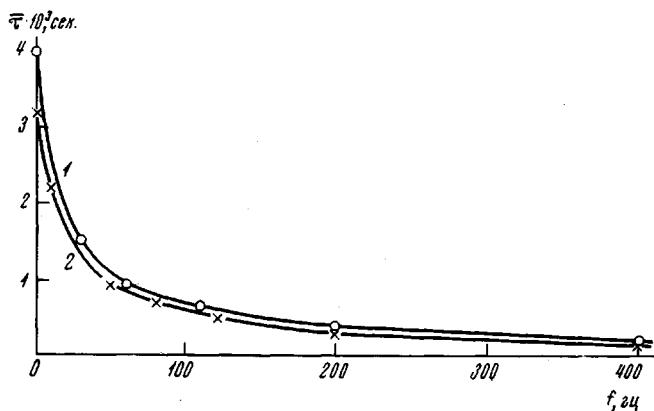


Рис. 8. Начальный ход зависимости  $\bar{\tau} = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\omega}$  от частоты:

1 — раствор ПС-І в ТБЭ ( $c = 0,10\%$ ); 2 — ПС-І в БФ ( $c = 0,13\%$ )

Из приведенных на графиках результатов следует, что спектр ПБГ в ДХЭ более узок, чем в ТБЭ обоих случаях  $\left(\frac{\operatorname{tg} \varphi}{\omega}\right)_{\omega \rightarrow 0} \rightarrow \tau_0 = \left(\frac{2\chi}{g}\right)_{g \rightarrow 0}$ .

Пунктирная кривая 3 (рис. 3) изображает изменение ОДДЛП в случае

одного времени релаксации ( $\tau = 1,5 \cdot 10^{-4}$  сек.). Кривая 4 иллюстрирует дисперсию Кеффер-эффекта [14] в ДХЭ.

Хотя  $\tau_0$  из ДДЛП, ОДДЛП и  $\tau$ , полученное из Кеффер-эффекта [14], близки (таблица), спектры электрического (ЭДЛП) и ОДДЛП заметно отличаются. Значение  $\bar{\tau}_{\omega \rightarrow 0} \rightarrow \tau_0$  (таблица) определяет коэффициент вращательной диффузии [2]  $D_r = \frac{1}{6\tau_0} = 900 \text{ CGS}$ . Его значение близко к полученному в работе [15] ( $D_r = 720 \text{ CGS}$ ). В силу того, что  $D_r \sim \frac{1}{H^3}$

( $H$  — большая ось эквивалентного эллипсоида, моделирующего молекулу ПБГ) данные, приведенные в работе [15] и следующие из ОДДЛП, определяют значения  $H$ , различающиеся на 7%. Таким образом, небольшая ширина релаксационного спектра ОДДЛП ПБГ в ДХЭ (большая кинетическая жесткость) является независимым подтверждением результатов, полученных другими методами [14, 15].

Релаксационные свойства раствора ПБГ в ТБЭ описываются более широким спектром. По литературным данным [16] это может быть объяснено дополнительной полидисперсностью, связанной с образованием сольватов.

Из комплексных диаграмм (рис. 7) следует, что спектр ОДДЛП растворов ПС более широк, чем фракции III ПБГ (таблица), а релаксационный спектр ПС-II значительно уже спектра ПС-I.

Для кинетически гибких молекулярных клубков теория предсказывает значительное уширение спектров даже в случае монодисперсных образцов. Это явление связано с микроброуновским движением элементов молекул (субцепей). Так, в случае «непротекаемых» клубков [18] теория дает

$$\tau_p = \frac{M\eta[\eta]}{0,586RT\lambda_p'} \quad (11)$$

Здесь  $p$  — номер субцепи,  $\lambda_p'$  — табулированное значение параметра, зависящего от гидродинамического взаимодействия. Поскольку  $p = 1, 2, \dots, N$  ( $N$  — число субцепей), постольку неизбежно уширение спектра с ростом молекулярного веса. Разумеется, кроме особенностей микроброуновского движения, учитываемых формулой (11), весьма существенна роль молекулярной и конформационной полидисперсности.

Хотя исследование фракций на полидисперсность не производилось, есть основания утверждать, что главная причина уширения связана с кинетическими свойствами макромолекулы.

Поскольку основной вклад в ОДДЛП [18] определяется механизмами с большим временем релаксации (малое  $p$ ), то из (11) следует, что в случае существенной роли полидисперсности, фракционированный образец имел бы распределение по молекулярным весам (таблица) согласно приближенному соотношению  $\Delta(M^{1,5}) \sim 100$  с несильно отличающимся процентным содержанием, так как  $\tau_0$  и  $\tau_\omega$  отличаются на два порядка, и малые

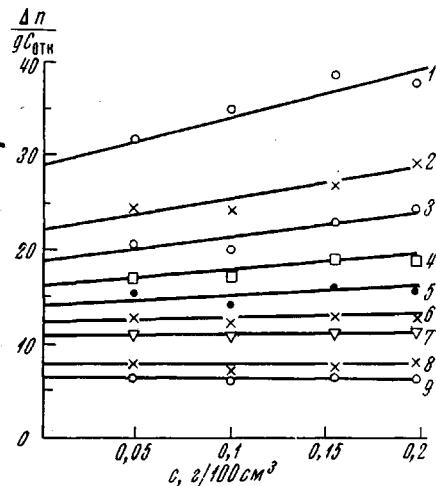


Рис. 9. Частотно-концентрационная зависимость модуля  $\frac{\Delta n}{gc}$  для растворов ПС-I в ТБЭ:

1 — 0; 2 — 30; 3 — 60; 4 — 110; 5 — 200;  
6 — 400; 7 — 640; 8 — 1500 и 9 — 2000 г/100 см<sup>3</sup>

**Релаксационные характеристики макромолекул ПБГ и ПС**

Образец	$M \cdot 10^6$	$\eta \cdot 10^2$ , пазы	[n], $\delta\lambda/g$	$\tau_c \cdot 10^4$ , сек. (Керр- эффект)	$\tau_0 \cdot 10^4$ , сек. (ДДЛП)	ОДДЛП		
						$\tau_0 \cdot 10^4$ , сек. ( $\omega \rightarrow 0$ )	$\tau_0/\tau_{200}$	$\tau_0/\tau_{1000}$
Фракция III ПБГ в ДХЭ	0,317	0,8	—	2,2	1,9	1,7	1,6	—
Фракция III ПБГ в ТБЭ	0,317	9,8	—	—	9,0	8,0	5,3	—
ПС-1 в ТБЭ	6,0	9,8	3,1	—	40	35	120	200
ПС-1 в БФ	6,0	2,0	7,5	—	32	30	160	300
ПС-II в ТБЭ	0,46	9,8	1,4	—	2,4	2,6	8	18

времена релаксации надежно наблюдаются в эксперименте. То, что ширина спектра связана (в основном) с индивидуальными свойствами макромолекул, иллюстрируется значительным его сужением при переходе к более низкомолекулярному образцу (таблица). Разумеется, что для количественного разделения роли разных факторов необходимы дополнительные исследования.

На рис. 7 пунктирные линии определяют комплексные значения  $\frac{\Delta n}{g}$  согласно Зимму [18] для «непротекаемых» клубков. Частотноконцен-

трационная зависимость  $\frac{\Delta n}{gc}$  фракции ПС-1 в ТБЭ дана на рис. 8. Послед-

няя дает возможность сравнивать результаты теории [18, 19] и эксперимента, поскольку  $\frac{\Delta n}{gc}$  зависит от концентрации только на низких частотах.

Из рис. 7 следует, что имеется лишь полуколичественное согласие с выводами работы [18]. Различие особенно велико в области низких частот.

В теории Петерлина [19] учтена внутренняя вязкость, которая увеличивает время релаксации согласно условию

$$\tau_p' = \tau_p \left( 1 + \gamma_p \frac{\Phi_p}{f} \right) \quad (12)$$

Здесь  $\tau_p$  — время релаксации по Зимму [18],  $f$  — коэффициент поступательного трения субцепи,  $\Phi_p$  — фактор, учитывающий внутреннюю вязкость. К сожалению, представление результатов теории [19] весьма трудоемкая операция. Скажем лишь, что учет внутренней вязкости уменьшает расхождение теории и эксперимента в области низких частот, но не объясняет наличие больших времен релаксации, наблюдавшихся на опыте. (Резкая убыль  $\frac{\Delta n}{g}$  на низких частотах.)

Из рис. 8 следует, что релаксационные спектры ПС-1 в ТБЭ и БФ различаются мало, хотя вязкости растворителей разнятся в 5 раз, а  $\eta[\eta]$  — в 2 раза. Это — независимое подтверждение роли внутренней вязкости, имеющей важное значение в ориентации ДДЛП при определенных условиях [17, 20, 21].

Анализ результатов, приведенных на рис. 9 (независимость  $\frac{\Delta n}{gc}$  для ПС-1 при  $f \geq 400 \text{ гц}$ ), приводит к возможному заключению, что малые времена релаксации связаны с микроброуновским движением внутренних

субцепей молекулы, поскольку их движение слабо меняется с концентрацией.

В заключение заметим, что по Зимму [18] «угол угасания» ДЛЛП определяется соотношением

$$\left( \frac{2\chi}{g} \right)_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} = \frac{\sum_p \tau_p^2}{\sum_p \tau_p} \quad (13)$$

а  $\operatorname{tg} \varphi$  формулой

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\sum \frac{\omega \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2}}{\sum \frac{\tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}} \quad (14)$$

Из (13) и (14) следует, что

$$\left( \frac{2\chi}{g} \right)_{\substack{g \rightarrow 0}} = \left( \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\omega} \right)_{\omega \rightarrow 0} \quad (15)$$

Последнее равенство подтверждается экспериментом для фракции ПС.

Так как в выводах Петерлина [19]  $\tau_p^2$  эквивалентно  $\tau_p, \tau_p'$ , а  $\frac{1}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$

аналогично  $\frac{1}{1 + \omega^2 (\tau_p')^2}$ , то нетрудно видеть, что (15) должно быть

справедливым и в этой теории. По-видимому, условие (15) универсально, поскольку оно имеет место и для кинетически жестких макромолекул (рис. 6).

Авторы весьма признательны В. Н. Цветкову за помощь в работе.

### Выводы

1. Разработан метод, позволяющий измерять осциллирующее динамическое двойное лучепреломление (ОДДЛП) растворов полимеров (звуковой диапазон частот) в растворителях с вязкостью  $\eta \geq 0,008 \text{ пуз.}$

2. Релаксационные характеристики растворов поли- $\gamma$ -L-бензилглутамата (ПБГ) в дихлорэтане (ДХЭ) и тетрабромэтане (ТБЭ) коррелируют с выводами о большой кинетической жесткости молекул ПБГ (особенно в ДХЭ).

3. Растворы полистирола (ПС) в ТБЭ и бромформе (БФ) обнаруживают широкие релаксационные спектры (более широкие для высокомолекулярной фракции). Главная причина уширения спектров связана с большой кинетической гибкостью молекул ПС.

4. Слабая зависимость релаксационных спектров ПС-1 в ТБЭ и БФ от вязкости растворителей связана с существенной ролью внутренней вязкости.

5. Экспериментально подтверждена справедливость равенства [15], следующего из теории [18, 19].

6. Для дисперсии ОДДЛП образцов ПС в ТБЭ и БФ имеет место лишь полукачественное согласие с результатами работ [18, 19].

7. Отсутствует концентрационная зависимость вклада малых времен релаксации в суммарное значение  $\frac{\Delta n}{gc}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Вестник ЛГУ, **22**, 39, 1961.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
3. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Р. И. Дрягилева, Высокомолек. соед., **A10**, 2132, 1968.
4. I. Legay, J. Polymer Sci., **23**, 167, 1957.
5. В. Н. Цветков, В. П. Будтов, Высокомолек. соед., **6**, 1209, 1964.
6. C. Thurstoп, I. Schrag, J. Chem. Phys., **45**, 3373, 1966.
7. С. Н. Пеньков, Вестник ЛГУ, **16**, 84, 1964.
8. C. Thurstoп, I. Schrag, J. Polymer Sci., **6**, 1331, 1968.
9. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
10. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, **23**, 690, 1952.
11. W. Mason, Trans. ASME, **69**, 359, 1947.
12. С. Н. Пеньков, Оптика и спектроскопия, **10**, 787, 1961.
13. С. Н. Пеньков, В. С. Степаненко, Оптика и спектроскопия, **14**, 156, 1963.
14. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, В. С. Сказка, Высокомолек. соед., **7**, 1111, 1965.
15. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. И. Охрименко, Высокомолек. соед., **7**, 1104, 1965.
16. A. Wada, J. Polymer Sci., **45**, 145, 1960.
17. W. Kuhn, H. Kuhn, J. Colloid. Sci., **3**, 11, 1947.
18. B. Zimm, J. Chem. Phys., **24**, 269, 1956.
19. A. Peterlin, J. Polymer Sci., **B5**, 113, 1967.
20. R. Cerf, J. Chem. Phys., **48**, 59, 1951.
21. R. Cerf, J. Polymer Sci., **23**, 125, 1957.

---

## OSCILLATING DYNAMIC DOUBLE REFRACTION IN POLYMER SOLUTIONS

*S. N. Pen'kov, Yu. L. Vagin*

### Summary

Oscillating dynamic double refraction in polymer solution is based on the comparison of optical anisotropy of low molecular liquids and the solution under study. Oscillating dynamic double refraction measurements were carried out on several fractions of poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate and on two fractions of styrene. The obtained data containing information on the kinetic rigidity of the studied macromolecules in solution are discussed.