

УДК 541.64 : 532

**ИЗУЧЕНИЕ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕГО ДИНАМИЧЕСКОГО
ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИСТИРОЛА**

B. P. Будтова, С. Н. Пеньков

Исследование осциллирующего динамического двойного лучепреломления (ОДДЛП) в растворах полимеров в области звуковых частот ($0-10^5$ Гц) представляет большой интерес для исследования молекулярных движений в полимерных цепях.

Описанная ранее методика измерения ОДДЛП [1], а также модернизация установки [2] и расширение области частот от $2 \cdot 10^4$ Гц позволяют исследовать релаксационное поведение очень разбавленных растворов полимеров. Таким образом, можно надежно установить влияние «внутренней вязкости» [3-5] на поведение полимерных цепей в осциллирующем сдвиговом потоке жидкости.

Фракции полистирола (ПС) были получены дробным осаждением метанолом из растворов в бензole. Молекулярные веса определяли по значениям характеристических вязкостей $[\eta]$ в бензole [6]. На ультрацентрифуге с поляризационно-интерферометрической оптикой [7] была оценена полидисперсность фракций*. Отношение средневесового молекулярного веса к среднечисленному оказалось для фракций I, II, III $\leq 1,15$, а для фракции Б $\sim 1,56$.

Характеристика растворов полистирола

Фракция, №	$M \cdot 10^{-6}$	Растворитель	η_0 , спусз	$[\eta]$, см ³ /г	$[\tau_0] \cdot 10^4$, сек	$\Delta\alpha \cdot 10^{24}$, см ³	α
I	7,5	ТБЭ	14,4	270	17	15	0,14
		»	9,6	270	14	15	0,18
		»	6,4	270	9	15	0,18
		БФ	2,0	630	7	18	0,18
II	0,46	ТБЭ	9,6	120	1,9	12	0,8
		Смесь ТБЭ + БФ	4,0	140	1,0	13	0,95
		БФ	2,0	140	0,64	14	1,2
III	0,27	ТБЭ	9,6	40	0,61	12	1,4
Б	6	ТБЭ	9,6	230	2,5	15	0,45
		БФ	2,0	750	1,9	15	0,5

В качестве растворителей были выбраны тетрабромэтан (ТБЭ) и бромоформ (БФ), а также смесь ТБЭ + БФ. Измерения велись в области температур $5-65^\circ$. Интервал концентраций с составлял $0,001-0,01$ г/см³.

Измеренное динамическое двойное лучепреломление (ДДЛП) определялось эффектом собственной анизотропии [7]. Измерения ДДЛП в по-

* Эта оценка полидисперсности была осуществлена В. С. Сказкой и В. М. Ямщиковым, за что авторы выражают им свою благодарность.

стоянном сдвиговом поле проводили на установке с фотоэлектрической приставкой [8]. При вычислении величины ДДЛП и ОДДЛП производили учет вклада растворителя в измеряемый эффект [9, 10]. Для высокомолекулярных фракций была учтена поправка на градиентную зависимость $[\eta]$.

Значения важнейших параметров, определяющих свойства растворов фракции ПС, величина оптической анизотропии Δn , а также параметров растворителей приведены в таблице.

Определение ориентационно-деформационной природы двойного лучепреломления. Величина «внутренней вязкости» (или кинетической жесткости) растворов фракции ПС определяется по формуле

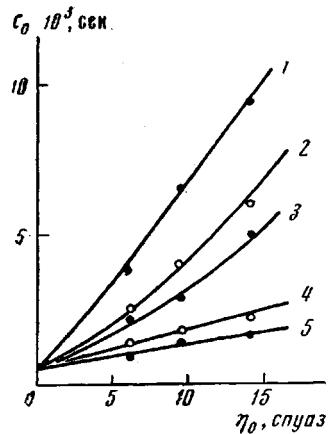


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость времени ориентации ДДЛП для растворов фракции I ПС от η_0 при $c = 0,44$ (1); 0,3 (2); 0,23 (3); 0,12 (4) и 0 г/дл (5)

Рис. 2. Зависимость $[\tau_0]$ от $M[\eta]\eta_0/RT$ для растворов изученных фракций. Пунктирная прямая проведена с наклоном 1,2

Рис. 3. Зависимость $a = [\tau_0]RT/M[\eta]\eta_0$ от $\eta_0[\eta]$ для растворов ПММА (1) и ПС (2)

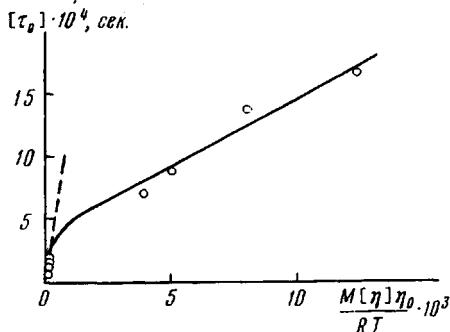


Рис. 2

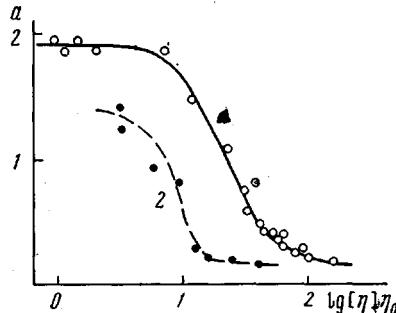


Рис. 3

кости данной макромолекулы в определенном растворителе) наиболее четко [11] проявляется при изучении зависимости узлов ориентации ψ динамического двойного лучепреломления Δn от вязкости растворителя η_0 в поле постоянного градиента скорости g .

Время релаксации ДДЛП тогда равно

$$\tau_0 = \left(\frac{c \operatorname{tg}^2 \psi}{g} \right)_{g \rightarrow 0} \quad (1)$$

На рис. 1 приведены зависимости τ_0 от c и η_0 для растворов фракции I ПС в ТБЭ. В таблице даны значения $[\tau_0] = \tau_0(c \rightarrow 0)$ для изученных растворов. Наблюдаемые зависимости $\psi = \psi(g)$, а $\Delta n = \Delta n(g)$, $\tau_0 = \tau_0(c, \eta_0)$ близки к данным, приведенным в работах [7].

Влияние кинетической жесткости полимерной цепи на величину и ориентацию динамического двойного лучепреломления в поле постоянного сдвига было изучено теоретически и экспериментально [11–15].

Если внутренняя вязкость цепи значительно больше вязкости растворителя, то практически не наблюдается [3, 12, 15] никаких внутримолекулярных движений при вращении макромолекулы под действием сдвигового напряжения (кинетически жесткая полимерная цепь). В этом случае для $[\tau_0]$ получено [12] соотношение, которое можно записать в виде

$$[\tau_0] = \frac{\sum \tau_i (2\tau_i + \Sigma \tau_p)}{\sum \tau_i} = a_1 \frac{M[\eta]\eta_0}{RT}, \quad (2)$$

где τ_i — времена релаксации в модели гауссовых субцепей [16].

При малой, но конечной внутренней вязкости (легко деформируемая цепь: внутренняя вязкость меньше вязкости растворителя) происходят разнообразные внутримолекулярные движения и для $[\tau_0]$ получено [12] соотношение

$$[\tau_0] = \frac{\sum \tau_i^2 \left(1 + \frac{i v_i \Phi}{\rho_0 N} \right)}{\sum \tau_i} = b \frac{\Phi \bar{h}^2}{kT} + a_2 \frac{M[\eta]\eta_0}{RT}, \quad (3)$$

где v_i — собственные значения матрицы гидродинамического взаимодействия, ρ_0 — коэффициент трения гауссовой субцепи, Φ — параметр, характеризующий величину внутренней вязкости при движении соседних субцепей. Для модели полимерной цепи с сильным гидродинамическим взаимодействием $a_1 = 1,41$; $a_2 = 0,205$, $b = 0,009$ (эффект собственной анизотропии [12]) и $a_1 = 1,54$; $a_2 = 0,246$ (эффект макроформы [17]).

На рис. 2 приведена зависимость $[\tau_0]$ от $M[\eta]\eta_0/RT$ для изученных фракций ПС в растворителях с различной вязкостью. Полученные данные характеризуют, что полимерные цепи ПС с $M < 5 \cdot 10^6$ в растворителе с $\eta_0 < 0,1 \text{ нуаз}$ являются кинетически жесткими. Зависимость $[\tau_0]$ от молекулярных параметров в этой области молекулярных весов и вязкостей растворителя описывается соотношением

$$[\tau_0] = 1,2 \frac{M[\eta]\eta_0}{RT}, \quad (4)$$

что близко к данным, полученным в работах [14, 18] и теоретическим зависимостям для кинетически жестких макромолекул.

Для цепей ПС с $M = 7,5 \cdot 10^6$ и $\eta_0 \geq 0,02 \text{ нуаз}$ двойное лучепреломление имеет деформационный характер с большой, но конечной внутренней вязкостью. Зависимость $[\tau_0]$ от молекулярных параметров описывается

$$[\tau_0] = 5,3 \cdot 10^{-11} M + 0,108 \frac{M[\eta]\eta_0}{RT}, \quad (5)$$

что хорошо совпадает с данными работ [13] и качественно с результатами работ [11, 14].

Сопоставление соотношений (3) и (5) позволяет определить значения параметра Φ . Так как [7] $\bar{h}^2 = 0,5M \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ в θ -растворителе, получаем для цепей ПС $\Phi = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/сек}$, тогда как для полиметилметакрилата $\Phi = 5 \cdot 10^{-5} \text{ г/сек}$ [15].

К аналогичному выводу об ориентационно-деформационной природе ДДЛП растворов ПС можно прийти и при изучении концентрационной зависимости τ_0 (рис. 1) [19] и градиентной зависимости узлов ориентации [19, 20].

В работе [19] было показано, что параметром, характеризующим переход от кинетически жесткой к легко деформируемой цепочке, является $\eta_0[\eta]$. На рис. 3 представлена зависимость $a = \frac{[\tau_0]RT}{M[\eta]\eta_0}$ от $\eta_0[\eta]$ для изученных растворов фракции ПС, а также для растворов фракции полиметилметакрилата (эффект макроформы [14, 19]) в разных растворителях. Видно, что с ростом $\eta_0[\eta]$ значения a уменьшаются от величины 1,9

(ПММА) и 1,2 (ПС) до величины 0,2 (ПММА: $\eta_0[\eta] \sim 150$) и 0,15 (ПС: $\eta_0[\eta] \sim 30$). Полученные значения $a_4(\eta_0[\eta] \rightarrow 0)$ и $a_2(\eta_0[\eta] \rightarrow \infty)$ близки к теоретическим. Значения $\eta_0[\eta]$, характеризующие переход ориентационного характера ДДЛП к деформационному, равны 10 для ПС и 20 для ПММА.

Таким образом, изучение зависимости $[\tau_0]$ от η_0 и $a = \frac{RT[\tau_0]}{M[\eta]\eta_0}$ от $\eta_0[\eta]$ характеризует, что цепи ПС в ТБЭ и БФ по своим кинетическим свойствам находятся в переходной области от кинетически абсолютно жестких к деформируемым макромолекулам.

Экспериментальные данные

На рис. 4 приведены зависимости $|\Delta n/gc|$ от ω для растворов I фракции ПС в ТБЭ при разных концентрациях. Для этой фракции наблюдается более резкая зависимость $|\Delta n/gc|$ от ω , чем для растворов низкомолекулярных фракций. Для более концентрированных растворов I фрак-

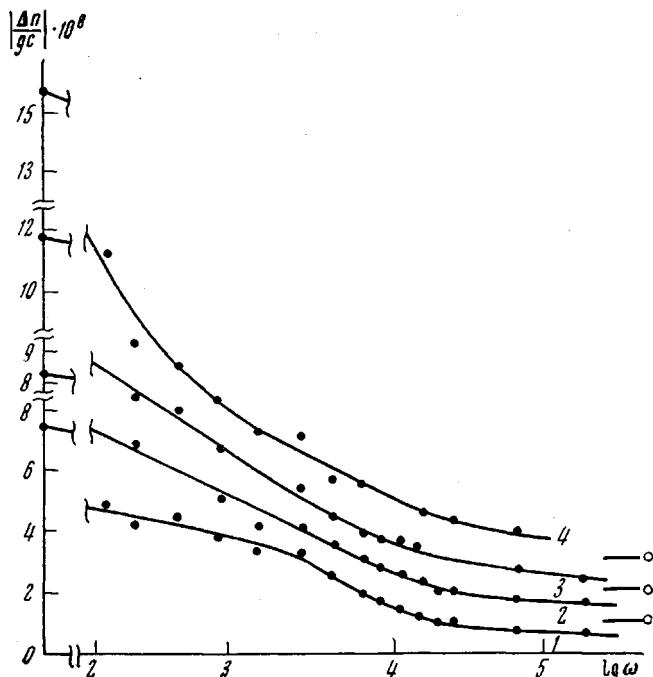


Рис. 4. Зависимость амплитуды $|\Delta n/gc|$ ОДДЛП растворов фракции I в ТБЭ от ω при $c = 0,12$ (1); $0,23$ (2); $0,44$ (3) и $0,84$ г/дл (4)

ции ПС также наблюдается более резкая зависимость $|\Delta n/gc|$ от ω , чем для растворов меньшей концентрации, причем изменяется и форма частотной зависимости $|\Delta n/gc|$.

На рис. 5 приведена зависимость $|\Delta n/gc|$ от c для растворов I фракции ПС в ТБЭ при разных частотах. Видно, что с ростом частоты механических колебаний концентрационная зависимость ослабляется. Аналогичные зависимости $|\Delta n/gc|$ от c были получены и для растворов других фракций.

Из рис. 6 видно, что с ростом ω величина φ растет, достигает максимального значения $30-45^\circ$, а затем уменьшается.

На рис. 7 приведены зависимости φ от c при разных частотах для растворов I фракции в ТБЭ. Наблюдаются уменьшение концентрационной зависимости φ с ростом ω , причем при $\omega > 6 \cdot 10^4$ сек⁻¹ зависимость φ от c практически исчезает.

Результаты и их обсуждение

Концентрационная зависимость ОДДЛП. Результаты расчетов для модели идеально гибкой полимерной цепи обычно [21–24] расширяют на область конечных концентраций, считая, что

$$\tau_i = \frac{M \eta_0}{RT \lambda_i \Sigma} \cdot \frac{\eta_{уд}}{c} \quad (6)$$

Однако имеющийся литературный [11, 13, 14, 19] и приведенный в этой работе экспериментальный материал по исследованию ориентации ДДЛП в постоянном сдвиговом поле показывает, что цепи ПС обладают значительной внутренней вязкостью. Для растворов ПС в маловязких

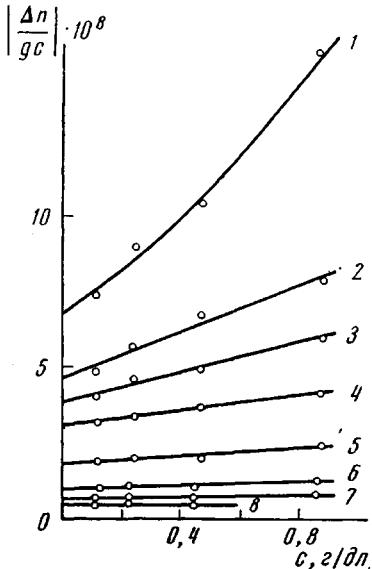


Рис. 5

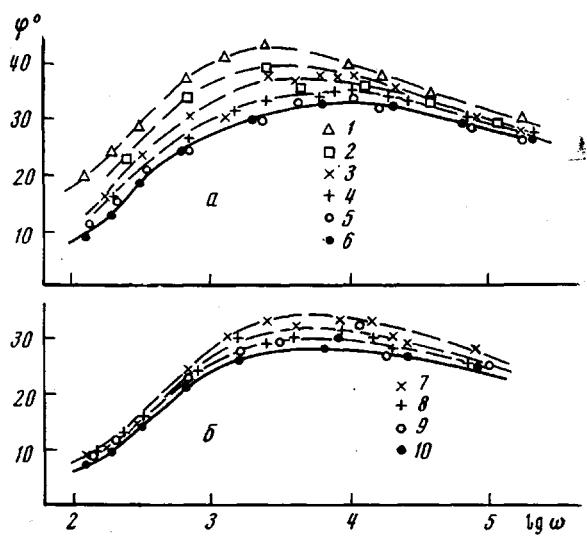


Рис. 6

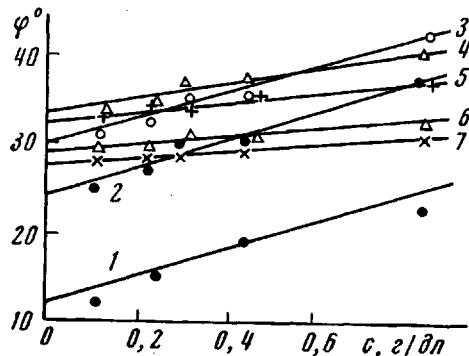


Рис. 7

Рис. 5. Зависимость амплитуды $|\Delta n/gc| \cdot 10^8$ от c при $\omega = 0$ (1); 200 (2); 600 (3); 2000 (4); 6000 (5); 20 000 (6); 60 000 (7) и 200 000 сек^{-1} (8)

Рис. 6. Зависимость фазы ϕ от ω для растворов фракции I (a) и Б (б) в ТБЭ при $c = 0,85$ (1); 0,44 (2); 0,3 (3); 0,2 (4); 0,12 (5); 0 (6); 0,33 (7); 0,19 (8); 0,09 (9) и 0 г/дл (10)

Рис. 7. Зависимость ϕ от c для растворов фракции I ПС в ТБЭ при $\omega = 200$ (1); 600 (2); 2000 (3); 6000 (4); 20 000 (5); 60 000 (6) и 200 000 сек^{-1} (7)

растворителях ($\eta_0 < 10 \text{ спуз}$) внутренняя вязкость определяет ориентацию и релаксацию этих полимерных цепей. В связи с тем, что внутренняя вязкость не зависит от c [11, 19], выполнение соотношения (6) для времени релаксации полимерной цепи не очевидно.

Согласно соотношению (6), все времена релаксации должны одинаковым образом зависеть от c , в то время как экспериментально (рис. 5, 7) наблюдается ослабление зависимости времен релаксации от c с ростом ча-

Для оценки концентрационной зависимости $|\Delta n / gc|$ вычислим величину $\tau = \left| \frac{\Delta n}{gc} \right| \cdot \left| \frac{\Delta n}{gc} \right|_{c \rightarrow 0}^{-1}$ при разных частотах. На рис. 8 приведены зависимости $\kappa \cdot \kappa_0^{-1} = \frac{f(c, \omega) - 1}{f(c, 0) - 1}$ от $\omega[\tau_0]$ для изученных растворов. Интересно отметить, что величина $\kappa_0 \approx 0,2-0,5$, что совпадает со значением константы Хаггинаса, определяющей концентрационную зависимость вязкости растворов полимеров, как это следует из теоретических [25] и экспериментальных данных [7]. На рис. 8 видно, что экспериментальные данные группируются около кривой, характеризующей убывание $\kappa \cdot \kappa_0^{-1}$ с ростом $\omega[\tau_0]$. Это также свидетельствует о различной концентрационной зависимости времен релаксации различных видов молекулярного движения полимерной цепи.

Таким образом, как абсолютная величина τ_i ($i = 1$ в формуле (6)), так и его концентрационная зависимость не отражает истинное время релаксации, которое должно учитывать наличие внутренней вязкости. Поэтому сопоставление экспериментальных и теоретических результатов в координатах $\omega\tau_i \sim \omega\eta_0 M \eta_{уд} / c$ представляется необоснованным и приводящим к неоправданным выводам.

Низкочастотные движения полимерной цепи, характеризуемые τ_1 , τ_2 , обладают сильной концентрационной зависимостью, аналогичной зависимости $\eta_{уд} / c$. Меньшие времена релаксации, характеризующие высокочастотные движения полимерной цепи, обладают и более слабой концентрационной зависимостью. Различная концентрационная зависимость разных форм молекулярного движения, полученная при изучении ОДДЛП, находит также и другое экспериментальное подтверждение. Например, концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии D молекул растворителя, совпадающих по размерам с сегментами макромолекулы, значительно слабее концентрационной зависимости вязкости раствора [26-29] и в рассматриваемой области ($c < 1\%$) D практически не зависит от c .

Из анализа приведенных соотношений видно, что характерным временем, определяющим релаксационные свойства полимерных цепей, является не τ_1 , а τ_0 как единственная экспериментально определяемая величина, отражающая зависимость релаксационных характеристик от концентрации и внутренней вязкости, причем концентрационная зависимость τ_0 может отличаться от зависимости $\eta_{уд} / c$ [19].

Такой выбор параметра τ_0 (а не $\tau_1 \sim \eta_0 M \cdot \eta_{уд} / c$) для характеристики молекулярного движения полимерной цепи позволил построить обобщенные зависимости углов ориентации и вязкости от градиента скорости [19, 20].

ОДДЛП при $0 < \omega < 10^5$ сек $^{-1}$. На рис. 9 приведены зависимости приведенной динамооптической характеристики $K_0 = \left| \frac{\Delta n}{gc\eta_0} \right| \cdot \left| \frac{\Delta n}{gc\eta_0[\eta]} \right|_{\omega=0}^{-1}$

уже не засыпщей от оптической анизотропии макромолекул. При $\omega_0 K_0 = [\eta]$ с ростом ω величина K_0 убывает. Видно, что для высокомолекулярной фракции ПС убывание величины K с ростом начинается раньше, чем для низкомолекулярных фракций. В то же время мы наблюдаем, что все различия между фракциями исчезают при $\omega \eta_0 > 10^4$ и практически дают одну и ту же зависимость K_0 от ω .

Эти данные показывают, что при таких частотах наблюдаются движения частей макромолекул, которые уже не зависят от молекулярного веса и полидисперсности.

* Получение инвариантной зависимости K относительно $\omega\eta_0$ может быть связано с тем, что в этой области частот наблюдается очень слабая зависимость K_0 от ω .

К такому же, но более четкому выводу можно прийти, рассматривая зависимости τ_ω от ω , где τ_ω определяется

$$\tau_\omega = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\omega} \quad (7)$$

На рис. 10 приведены зависимости $[\tau_\omega] = \tau_\omega (c=0)$ от ω для изученных растворов ПС. Четко наблюдается выполнение соотношения между $[\tau_0]$ и $[\tau_\omega]_{\omega=0}$, предсказываемого теоретически [16]

$$[\tau_0] = \lim_{\omega \rightarrow 0} [\tau_\omega] \quad (8)$$

Изменение $[\tau_\omega]$ с ω характеризует наличие релаксационного спектра. С ростом молекулярного веса макромолекулы возрастают протяженность

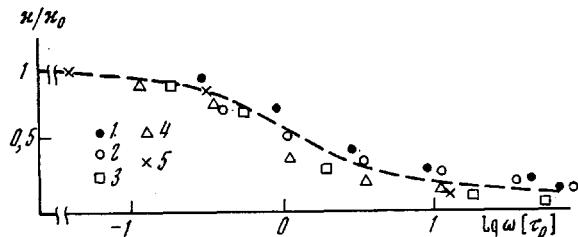


Рис. 8. Зависимость u/\bar{u}_0 от $\lg \omega [\tau_0]$ для растворов фракции I ПС в ТБЭ при 21 (1); 35 (2); 10° (3) и ПС фракции II в ТБЭ и БФ (4, 5)

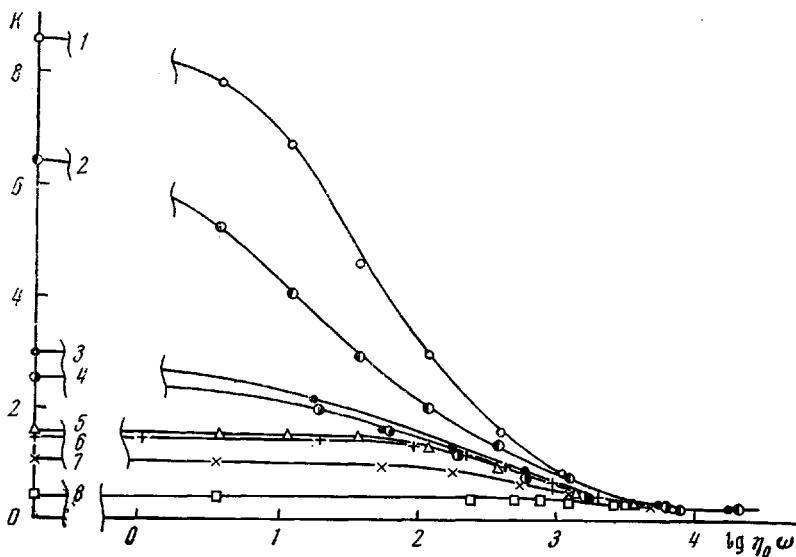


Рис. 9. Зависимость приведенной амплитуды K ОДДЛП от $\eta_0 \omega$ для фракций I (1, 3); II (5, 7); III (8) и Б (2, 4) в БФ (1, 2, 5); ТБЭ (3, 4, 7, 8) и в БФ + ТБЭ (6)

спектра времен релаксаций. Наиболее интересная деталь зависимости τ_ω от ω — это совпадение релаксационного поведения растворов фракций ПС разного молекулярного веса и полидисперсности в разных растворителях ($2 < \eta_0 \text{ спуз} < 10$) при $\omega > 10^5 \text{ сек}^{-1}$. Этот факт означает, что релаксация гауссовой полимерной цепи в этой области частот определяется только частью полимерной цепи, причем скорость релаксации такой части поли-

мерной цепи определяется в основном внутренними параметрами макромолекулы.

На рис. 10, б видна область проявления полидисперсности образца ПС. Основное различие междуmono- и полидисперсными образцами ПС наблюдается при малых частотах, когда проявляются движения макромолекул как целого. С ростом частоты, когда наблюдаются движения частей макромолекул, влияние полидисперсности уже не сказывается.

Теория ОДДЛП [4] для модели гауссовых субцепей [16, 30] с малой внутренней вязкостью дает следующее выражение

$$\left(\frac{\Delta n}{g c} \right)_{g.c. \rightarrow 0} \cdot E = \\ = \sum_{i=1}^N \frac{\tau_i}{1 + j\omega\tau_i}, \quad (9)$$

где E — оптический фактор, i — параметр суммирования по возбуждаемым формам молекулярного движения, N — число субцепей в макромолекуле.

Для модели цепи с сильным гидродинамическим взаимодействием между движущимися частями макромолекулы можно получить

$$\tau_i = 0,345 \frac{M[\eta]}{RT} i^{-1.5} \times \\ \times [\eta_0 + 0,103 i^{0.5} \cdot \Phi \times \\ \times h^{2-0.5}], \quad (10)$$

где Φ — величина, характеризующая внутреннюю вязкость и определяемая из соотношений (3) и (5). Для изученных фракций ПС величина внутренней вязкости первой нормальной координаты $\eta_{ei} = 0,103 \Phi h^2$ равна $0,1-0,2 \text{ пуз}$.

При низких частотах основной вклад в ОДДЛП дают движения полимерной цепи с $i = 1,2$. Для таких движений цепи ПС в БФ обладают большой кинетической жесткостью и несколько деформируются в ТБЭ. При высоких частотах основной вклад в движение цепи дают времена релаксации с большими значениями i . Пусть $N = M/M_c$, где M_c — молекулярный вес субцепи.

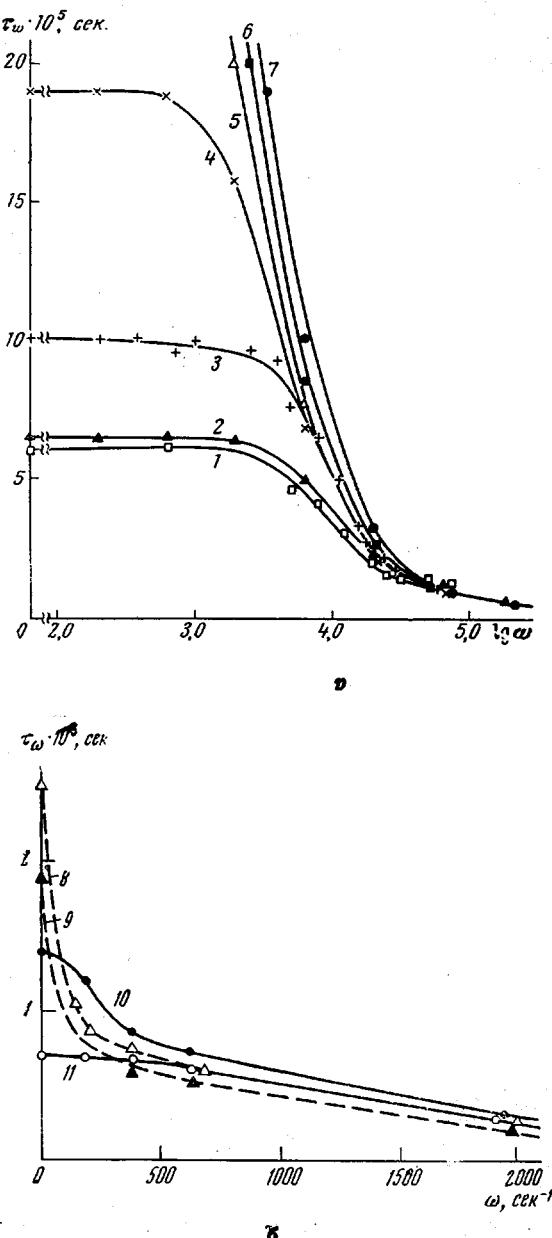


Рис. 10. Зависимость τ_ω от ω для фракций ПС III (1); II (2-4); Б (5, 6, 8, 9); I (7, 10, 11) в ТБЭ (1, 4, 6, 7, 8, 10); БФ (2, 5, 9, 11); в ТБЭ+ + БФ (3)

Тогда

$$\tau_N^* = 0,345 \frac{[\eta]}{RT} M_c^{1,5} \cdot M^{-0,5} \left[\eta_0 + 0,103 \Phi M_c^{-0,5} \left(\frac{M}{\bar{h}^2} \right)^{0,5} \right] \quad (11)$$

Для качественной оценки коэффициентов в соотношении (11) будем рассматривать θ -растворитель, тогда [7] $[\eta] = 0,08 M^{0,5} \text{ см}^3/\text{г}$; $\bar{h}^2 = 0,5 \text{ МА}^2$. Подставляя эти выражения в (11), получаем

$$\tau_N^* = 1,1 \cdot 10^{-12} M_c^{1,5} \left[\eta_0 + \frac{70}{M_c^{0,5}} \right] \approx 7,7 \cdot 10^{-11} M_c \quad (12)$$

Для $\omega > 10^4 \text{ сек}^{-1}$, когда исчезает зависимость τ_ω от молекулярного веса, $\tau_N^* \sim 10^{-5}$ сек., тогда $M \sim 1,3 \cdot 10^5$ или примерно 10^3 мономерных единиц ПС находятся в субцепи. Так как размеры субцепи пропорциональны $M_c^{0,5}$

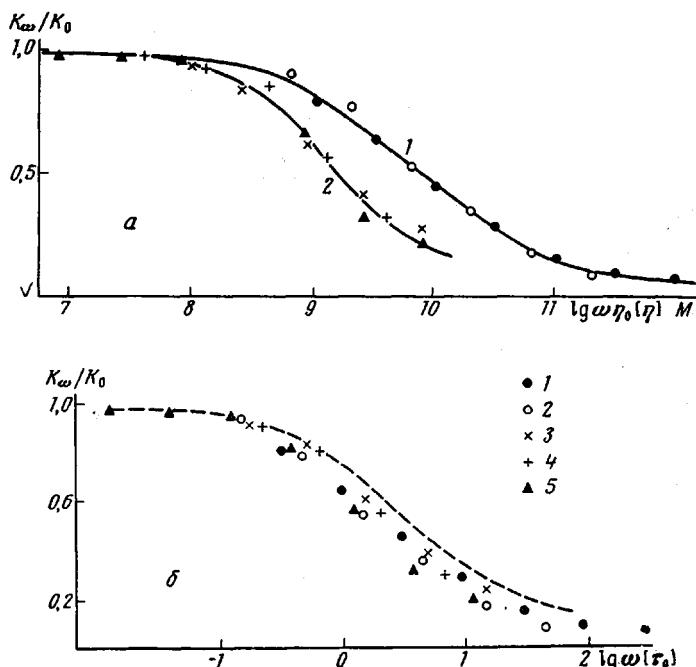


Рис. 11. Зависимость $K_\omega \cdot K_0^{-1}$ от $\omega \eta_0 [\eta] / M$ (а) и $\omega [\tau_0]$ (б) для растворов фракций ПС I

а: 1 — I в ТБЭ и БФ; 2 — II в ТБЭ, БФ и смеси; б: 1 — I в ТБЭ; 2 — I в БФ; 3 — II в ТБЭ; 4 — II в смеси; 5 — II в БФ

[16], то внутренняя вязкость, приходящаяся на единицу длины, равна $\eta_{eN} / \sqrt{1300} = 0,55 \text{ спуаз}$, где η_{eN} — внутренняя вязкость по N нормальной координате.

Таким образом, проведенное исследование ОДДЛП растворов фракции ПС в разных растворителях показывает, что релаксационное поведение макромолекул в области малых частот определяется величиной молекулярного веса, полидисперсностью, вязкостью растворителя и внутренней вязкостью цепи.

В области больших частот релаксационное поведение цепей ПС определяется внутренней вязкостью и размером субцепи.

Построение инвариантных зависимостей амплитуды и фазы ОДДЛП. Приведенные экспериментальные данные о влиянии внутренней вязкости полимерной цепи на релаксационное поведение макромолекул ПС показывают, что построение обобщенных инвариантных зависимостей ОДДЛП для растворов ПС с помощью ωt или

$\omega M[\eta]_{\eta_0}/c$ является невозможным. Этот качественный вывод следует также и из результатов расчетов, проведенных в работах [4, 5]*.

Тем не менее полученный экспериментальный материал позволяет рассмотреть возможные методы получения инвариантных характеристик в ограниченной области частот и сравнить их с теоретическими результатами [4, 5, 33].

Для растворов разных фракций метод построения инвариантных зависимостей амплитуды ОДДЛП с помощью ωt_1 или $\omega M[\eta]_{\eta_0}$ совершенно не применим (рис. 11, а). Наблюдаемые зависимости $K_\omega \cdot K_0^{-1}$ от $\omega M[\eta]_{\eta_0}$ для растворов I и II фракции ПС качественно соответствуют результатам теоретических работ [5, 33]: с уменьшением молекулярного веса наблюдается более резкая зависимость $K_\omega \cdot K_0^{-1}$ от ωt_1 . Однако количественное сопоставление экспериментальных и теоретических данных привести не удается, так как результаты теоретических работ приведены в виде графиков в логарифмическом масштабе.

В то же время, если для характеристики релаксационного движения макромолекулы взять величину $[\tau_0]$ как единственную экспериментально определяемую величину, зависящую от внутренней вязкости полимерной цепи, то удается получить значительное сближение дисперсионных кривых ОДДЛП для растворов разных фракций в разных растворителях (рис. 11, б). Здесь же приведены теоретические зависимости $K_\omega \cdot K_0^{-1}$ от $\omega [\tau_0]$ для модели идеально гибкой цепи [16] ($[\tau_0] = 0,488 \tau_1$). Такое качественное совпадение теоретической зависимости $K_\omega \cdot K_0^{-1}$ от $\omega [\tau_0]$ для модели идеально гибкой гауссовой цепи с экспериментальными данными характеризует только взаимную последовательность времен релаксации $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots$ и $\tau_1^*, \tau_2^*, \tau_3^* \dots$.

В области больших частот экспериментальные данные лежат ниже кривой для идеально гибкой цепи, что указывает на сужение спектра времен релаксации для реальных цепей. Это наблюдение также согласуется с теоретическими результатами [4, 5].

Аналогичные выводы о возможности построения инвариантных зависимостей для ОДДЛП получены и при исследовании сдвига фаз. На рис. 12 приведены зависимости $[\tau_\omega] \cdot [\tau_0]^{-1}$ от $\omega [\tau_0]$ для растворов фракций I, II, III. Точки для разных фракций группируются около единой кривой, которая расположена ниже теоретической кривой для модели идеально гибкой цепи.

Таким образом, проведенное исследование показало, что для реальных полимерных цепей в условиях $c=0$ можно построить обобщенные зависимости релаксационного поведения макромолекул с помощью инварианта $\omega [\tau_0]$.

В области больших концентраций и растворителях с большой вязкостью ($\eta_0 > 0,2 \text{ пуз}$) влиянием внутренней вязкости полимерной цепи можно пренебречь. В этих условиях для построения обобщенных кривых можно использовать инвариант $\omega M[\eta]_{\eta_0}$ (или ωt_1).

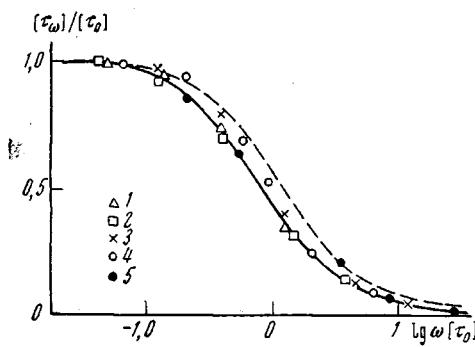


Рис. 12. Зависимость $[\tau_\omega] \cdot [\tau_0]^{-1}$ от $\omega [\tau_0]$ для растворов фракций ПС. Обозначения см. рис. 11

* Осложнения, возникающие при построении инвариантных зависимостей ОДДЛП и связанные с влиянием внутренней вязкости цепи, исчезают, когда рассматриваются концентрированные растворы и расплавы полимеров, для которых влияние внутренней вязкости ослабляется в результате роста «локальной вязкости» среды с ростом концентрации [31, 32].

Выводы

1. Изучено динамическое двойное лучепреломление растворов 3 фракций и полидисперсного образца полистирола (ПС) в разных растворителях в поле осциллирующего сдвига в области частот $0-10^5 \text{ сек}^{-1}$.

2. Определена ориентационно-деформационная природа ДДЛП растворов ПС.

3. Показано, что концентрационная зависимость амплитуды и фазы ОДДЛП уменьшается с ростом частоты, что характеризует различную концентрационную зависимость времен релаксации полимерной цепи.

4. Изучено влияние молекулярного веса и внутренней вязкости на релаксационное поведение макромолекул ПС. Показано, что величина $M[\eta]\tau_0$ не является инвариантной характеристикой релаксации молекул ПС.

5. Предложен метод построения обобщенных характеристик ОДДЛП с помощью инварианта $\omega[\tau_0]$, где $[\tau_0]$ — время ориентации динамического двойного лучепреломления.

6. Показано, что влияние полидисперсности на релаксацию макромолекул сказывается только в области малых частот, когда полимерная цепь вращается как целое.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»
Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
15 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Пеньков, Оптика и спектроскопия, **10**, 787, 1961.
2. С. Н. Пеньков, В. П. Будтов, Вестник ЛГУ, 1972, № 22, 122.
3. W. Kuhn, H. Kuhn, *Helv. chim. acta*, **29**, 71, 1946.
4. A. Peterlin, *J. Polymer Sci.*, **B5**, 113, 1967.
5. G. Thurston, A. Peterlin, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4881, 1967.
6. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов, Изд-во АН СССР, 1963.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
8. С. Н. Пеньков, В. Э. Степаненко, Оптика и спектроскопия, **14**, 156, 1963.
9. C. Sadron, *J. Phys. et radium*, **9**, 381, 1938.
10. W. Philippoff, *Trans. Soc. Rheol.*, **1**, 95, 109, 1957.
11. R. Cerf, *J. chim. phys., et phys.-chim. biol.*, **48**, 59, 1951.
12. R. Cerf, *J. Phys. et radium*, **19**, 122, 1958; Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960.
13. J. Legay, *J. chim. phys., et phys.-chim. biol.*, **57**, 323, 1960.
14. В. Н. Цветков, В. П. Будтов, Высокомолек. соед., **6**, 16, 1209, 1964.
15. В. П. Будтов, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., **7**, 478, 1965; Вестник ЛГУ, 1964, № 16, 88.
16. B. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **24**, 269, 1956.
17. R. Koymata, *J. Phys. Chem.*, **16**, 7, 1961.
18. В. Н. Цветков, Э. Ф. Фрисман, Ж. техн. физики, **25**, 407, 1955.
19. В. П. Будтов, Вестник ЛГУ, 1964, № 4, 61, 153.
20. В. П. Будтов, Н. Д. Нестерова, И. А. Стрелина, Вестник ЛГУ, 1966, № 22, 70.
21. J. Ferry, *J. Polymer Sci.*, **C15**, 307, 1966.
22. H. Tonaka, A. Sakanashi, M. Konako, F. Furuchi, *J. Polymer Sci.*, **C15**, 317, 1966.
23. J. Lamb, A. Metheson, *Proc. Roy. Soc.*, **A281**, 207, 1964.
24. Б. Филиппов, Физическая акустика, т. II, изд-во «Мир», 1964.
25. A. Peterlin, *J. Polymer Sci.*, **7**, 1104, 1956.
26. J. Ferry, R. Moore, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2699, 1962.
27. B. Bass, E. Stejskal, J. Ferry, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1501, 1967.
28. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, В. П. Фоканов, Вестник ЛГУ, 1970, № 22, 57.
29. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, Б. П. Николаев, В. П. Фоканов, Высокомолек. соед., **A13**, 876, 1971.
30. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, **62**, 239, 1948.

31. О. Ф. Безруков, В. П. Будто́в, Б. П. Николаева, Вестник ЛГУ, № 4, 135.
32. О. Ф. Безруков, В. П. Будто́в, В. П. Фоканов, Сб. ЯМР, вып. IV, 1971.
33. G. Thurston, J. Schrag, J. Chem. Phys., 45, 3373, 1966.

STUDY OF THE OSCILLATING DYNAMIC BIREFRINGENCE
OF POLYSTYRENE SOLUTIONS

V. P. Budtov, S. N. Pen'kov

S u m m a r y

The dynamic birefringence of the solutions of three fractions and a polydisperse sample of polystyrene (PS) has been examined in various solvents in the oscillating shear field in the frequency range $0-10^5 \text{ sec}^{-1}$. It is shown that parameter $\tau_1 \sim M\eta_0 \frac{\eta_{sp}}{c}$ cannot be used as an invariant relaxation characteristic of PS molecules. A method is suggested for obtaining generalized characteristics of oscillating dynamic birefringence with the help of the invariant $\omega\tau_0$, where τ_0 is the time of the dynamic birefringence orientation.