

**МЕТОД АНАЛИЗА РЕЛАКСАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ
С ПОМОЩЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ
В ПОЛЕ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕГО СДВИГА
УМЕРЕННО КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ**

В. П. Будтов, С. Н. Пеньков

Исследовано двойное лучепреломление растворов полистирола, полиизобутилена, дифенилацетатцеллюлозы в поле постоянного и осциллирующего сдвига в области частот $0-3 \cdot 10^4$ *гц* и концентрации $0-10$ *г/дл*. Проведено сопоставление полученных данных для полимеров, имеющих различную термодинамическую жесткость. Показано, что спектр времен релаксаций увеличивается в ряду полибензилглутамат, дифенилацетатцеллюлозы, полистирол.

Изучение релаксационных свойств индивидуальных макромолекул и их изменение с увеличением концентрации полимеров в растворе представляет важную задачу физико-химии полимеров.

В работе [1] было показано, что исследование двойного лучепреломления в поле осциллирующего сдвига (ОДЛП) позволяет определять релаксационные свойства индивидуальных макромолекул. Было проведено изучение ОДЛП разбавленных растворов полиметилметакрилата (ПММА) [1], полистирола (ПС) [2], полиизобутилена (ПИБ), дифенилацетатцеллюлозы (ДФАЦ) и полибензилглутамата (ПБГ) [3, 4]. Было

изучено влияние на величину амплитуды $|\Delta n|$ и фазы φ ОДЛП молекулярного веса макромолекул, полидисперсности, термодинамической жесткости цепи, вязкости растворителя [2, 4]. Модернизация установки, расширение интервала частот сдвигового напряжения и повышение точности [5] позволили [6] наблюдать различия в релаксации эффектов собственной анизотропии и макроформы, зависимость угла запаздывания φ от оптических свойств среды.

В данной работе излагаются результаты исследований ОДЛП умеренно концентрированных растворов ПС, ПИБ и ДФАЦ в области концентраций $0,01-10$ *г/дл*.

Экспериментальная часть

Измерения ОДЛП ($30-3 \cdot 10^4$ *гц*) и двойного лучепреломления (ДЛП) в поле постоянного сдвига проводили на установках, описанных ранее [1, 7]. Подробная характеристика исследованных образцов приведена в работах [2, 4].

Были изучены растворы ПС в бромформе, ПИБ в толуоле, ДФАЦ в диметилформамиде (ДМФА) (рис. 1). Температура опытов 20° ; $[\eta]=140, 120, 210$ *г/дл* соответственно. Времена релаксации ДЛП $[\tau_0] \cdot 10^5$ при $c \rightarrow 0$ равны 6,4; 4 и 10 соответственно. Величина оптической анизотропии растворов совпадала с литературными данными и не зависела от концентрации в исследованной области [8].

На рис. 2 и 3 приведены зависимости амплитуды $\Delta n/gc$ и угла запаздывания φ ОДЛП сплошной линией показано экстраполированное на $c=0$ значение величин φ и $\Delta n/gc$. Видно, что в области малых частот ω осциллирующего градиента скорости наблюдается сильная зависимость φ и $\Delta n/gc$ от c ; при $\omega > 10^4$ *сек⁻¹* эта зависимость значительно ослабляется. При этом дисперсия φ и $\Delta n/gc$ начинается при меньших частотах для растворов больших концентраций. Так, например, величина $\Delta n/gc$ уменьшается вдвое при $\omega \sim 10^3$ *сек⁻¹* для раствора с $c=5,5$ *г/дл*, а для раствора с $c=0,51$ *г/дл* — при $\omega \sim 3 \cdot 10^4$ *сек⁻¹*. Интересно отметить, что наблюдается практически отсутствие зависимости φ от ω при $\omega > 10^3$ *сек⁻¹* для растворов ПС с $c=0,055$ *г/дл*, причем φ достигает значений 35° .

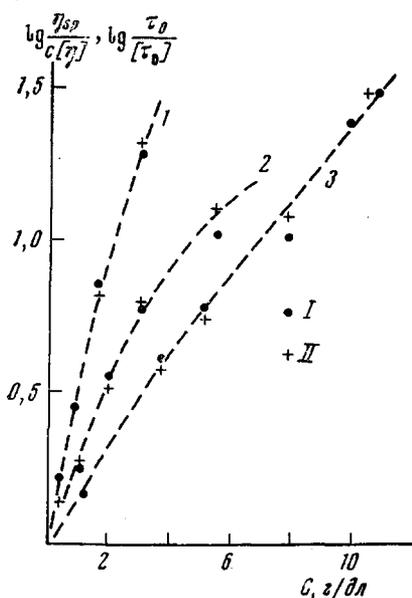


Рис. 1. Зависимость $\eta_{sp}/c[\eta]$ (I) и $\tau_0/[\tau_0]$ (II) от c для ДФАЦ в ДМФА (1), ПС в бромформе (2) и ПИБ в толуоле (3)

растворов ПС (g — градиент скорости) в области концентраций $0,05-5,5$ *г/дл*. Сплошной линией показано экстраполированное на $c=0$ значение величин φ и $\Delta n/gc$. Видно, что в области малых частот ω осциллирующего градиента скорости наблюдается сильная зависимость φ и $\Delta n/gc$ от c ; при $\omega > 10^4$ *сек⁻¹* эта зависимость значительно ослабляется. При этом дисперсия φ и $\Delta n/gc$ начинается при меньших частотах для растворов больших концентраций. Так, например, величина $\Delta n/gc$ уменьшается вдвое при $\omega \sim 10^3$ *сек⁻¹* для раствора с $c=5,5$ *г/дл*, а для раствора с $c=0,51$ *г/дл* — при $\omega \sim 3 \cdot 10^4$ *сек⁻¹*. Интересно отметить, что наблюдается практически отсутствие зависимости φ от ω при $\omega > 10^3$ *сек⁻¹* для растворов ПС с $c=0,055$ *г/дл*, причем φ достигает значений 35° .

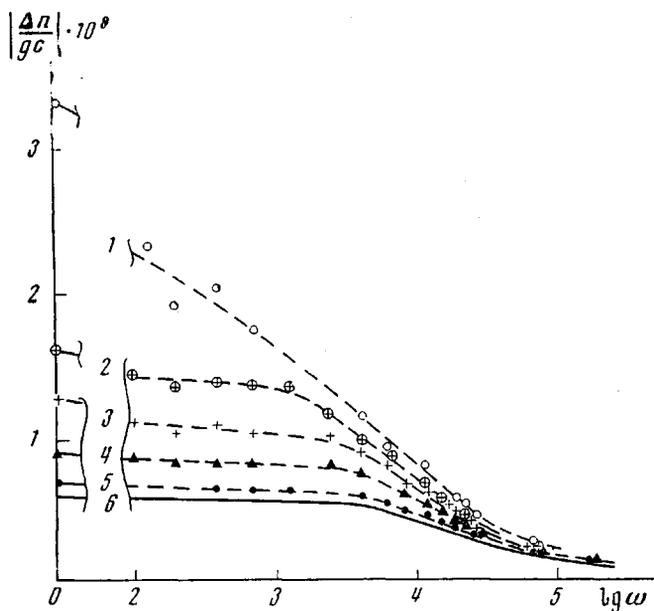


Рис. 2. Зависимость $\Delta n/gc$ от ω для растворов ПС в бромформе
Концентрация, г/дл: 1 — 5,5; 2 — 3,08; 3 — 2,0; 4 — 1,03; 5 — 0,51; 6 — 0

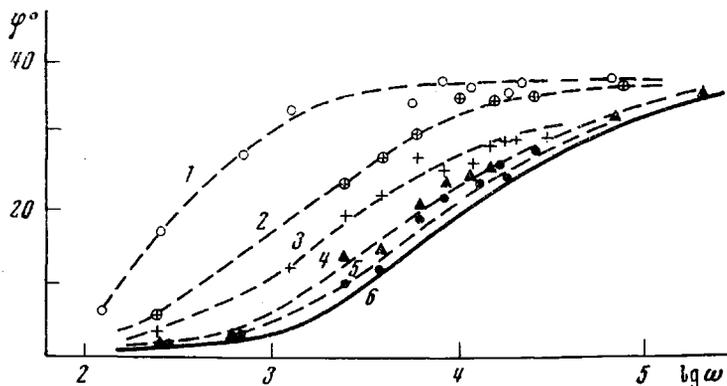


Рис. 3. Зависимость фазы φ от ω для растворов ПС в бромформе:
1-6 см. рис. 2

Растворы с меньшей концентрацией также показывают аналогичную зависимость $\varphi(\omega)$, сдвинутую в область больших частот.

Подобные зависимости φ и $\Delta n/gc$ от ω и c были получены и для растворов ПИБ и ДФАЦ.

Обсуждение результатов

Зависимость η растворов от концентрации в области малых концентраций описывается соотношением [9]: $\eta_{отн} = (1 + \gamma c [\eta])^{1/\gamma}$ с величинами $\gamma = 0,18; 0,2; 0,11$ для растворов ПС, ПИБ и ДФАЦ. Наблюдается совпадение концентрационных зависимостей η_{sp}/c и τ_0 (рис. 1). Подобное совпадение зависимостей $\eta_{sp}/c(c)$, $\tau_0(c)$ наблюдалось и ранее [8], однако в более узком интервале концентраций. Это свидетельствует [10] о том, что исследованные макромолекулы ведут себя как кинетически жесткие цепи. Действительно, исследование зависимости $[\tau_0] = \tau_0(c=0)$ для ПС от молекулярного веса [11, 12], вязкости растворителя [2], градиента скорости [10] подтверждают этот вид. Надо отметить, что для цепей с внутренней вязкостью, сравнимой с вязкостью растворителя, наблюдается иная зависимость τ_0 от c [10, 13, 14].

На рис. 4 приведена зависимость отношения амплитуд $\Delta n_\omega/\Delta n_0$ и времен релаксации τ_ω/τ_0 ОДЛП от частоты приложенного сдвигового поля при $\omega \neq 0$ и $\omega = 0$, причем $\tau_\omega = \text{tg } \varphi/\omega$. С ростом концентрации раствора дисперсия $\Delta n_\omega/\Delta n_0$ и τ_ω/τ_0 начинается при меньших частотах.

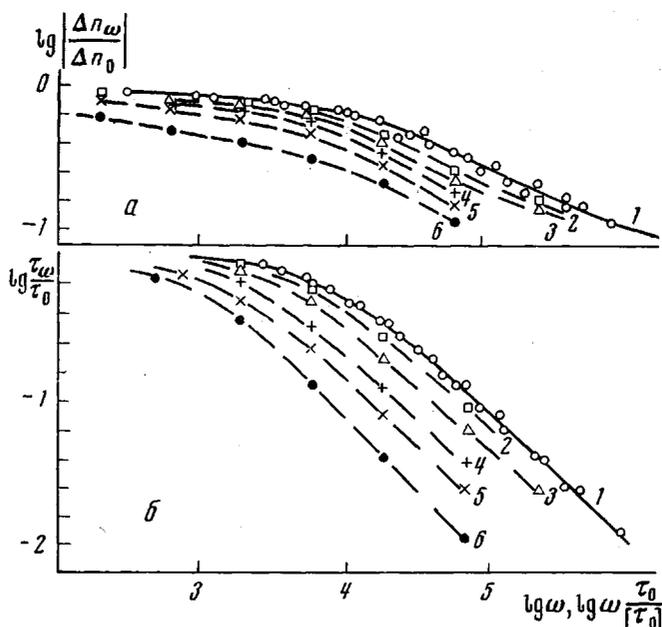


Рис. 4. Зависимость $\Delta n_\omega / \Delta n_0$ (а) и τ_ω / τ_0 (б) от ω (2-5) или $\omega (\tau_0 / [\tau_0])$ (1) для растворов ПС в бромформе: 1 — приведенная кривая, 2а — 0,51, 2б — 103; 3 — 2,0; 4 — 3,08; 5 — 5,5 г/гА

На этом же рисунке построены зависимости этих величин от приведенной частоты $\omega \frac{\tau_0}{[\tau_0]}$. * Точки для растворов различной концентрации группируются около кривой 1.

Эти зависимости совпадают с соответствующими зависимостями, полученными для бесконечно разбавленных растворов ПС разных фракций [2, 4].

В пределах разброса точек экспериментальные данные описываются соотношениями

$$\frac{\Delta n_0}{\Delta n_\omega} = 1 + \frac{0,7(\omega\tau_0)^{0,95}}{1+0,3(\omega\tau_0)^{0,6}} \quad \omega\tau_0 < 10^2 \quad (1)$$

и

$$\frac{\tau_0}{\tau_\omega} = (1+1,63\omega\tau_0)^{0,95} \quad (2)$$

Эти зависимости качественно соответствуют теоретическим результатам [15, 16].

На рис. 5 приведены аналогичные зависимости $\Delta n_\omega / \Delta n_0$ и τ_ω / τ_0 от ω и $\omega \frac{\tau_0}{[\tau_0]}$ для

растворов ДФАЦ и ПИБ. Видно, что, как и для растворов ПС, удается получить обобщенные кривые для растворов разных концентраций.

Для растворов ДФАЦ экспериментальные кривые Δn_ω описываются соотношением

$$\Delta n_0 / \Delta n_\omega = (1+1,25\omega\tau_0)^{0,825} \quad (3)$$

Эта зависимость близка к зависимости динамической вязкости умеренно концентрированных растворов ацетилцеллюлозы в диоксане [17].

На рис. 6 проведено сопоставление зависимостей Δn_ω и τ_ω от $\omega[\tau_0]$ для одного времени релаксации (кривая 1) и экспериментально полученные зависимости для ПБГ (кривая 2) в дихлорэтане [4], ПС, ПИБ и ДФАЦ (кривые 3-5 соответственно).

* В работе [2] было показано, что с помощью обычно применяемого параметра приведения $\omega\eta_0[\eta]M$ не удается совместить дисперсионные кривые для растворов различных фракций в растворителях с различающейся вязкостью η_0 .

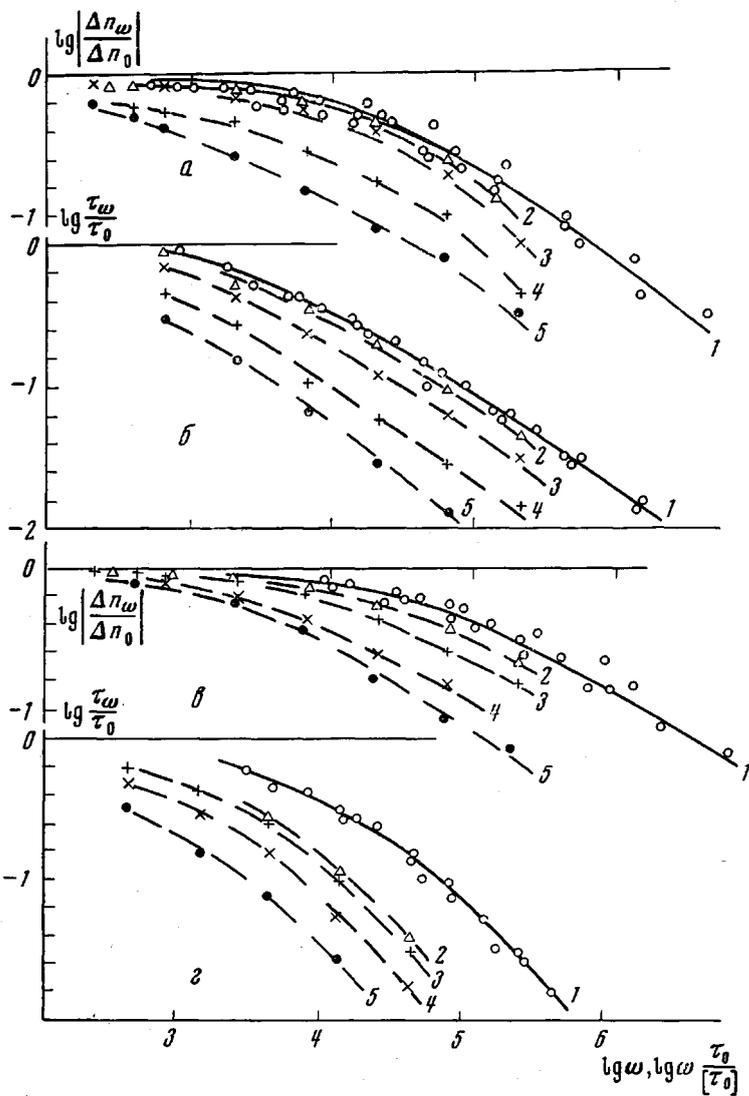


Рис. 5. Зависимость $\Delta n_\omega / \Delta n_0$ (а, в) и τ_ω / τ_0 (б, г) от ω (2-5) или $\omega \tau_0 / [\tau_0]$ (1) для растворов ДФАЦ в ДМФА (а, б) и ПИБ в толуоле (в, г): 1 - обобщенная кривая; 2 - 0,31; 3 - 0,95; 4 - 1,7; 5 - 3,0 г/дл (а, б) и 2 - 3,7; 3 - 5,1; 4 - 7,9; 5 - 10,9 г/дл (в, г)

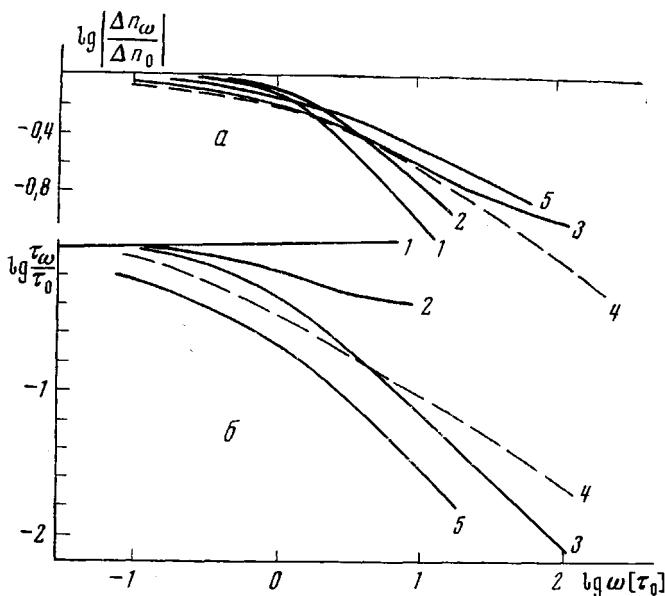


Рис. 6. Зависимость $\Delta n_{\omega}/\Delta n_0$ (а) и τ_{ω}/τ_0 (б) от $\omega[\tau_0]$ (см. текст)

Различие экспериментальных зависимостей $\frac{\tau_{\omega}}{\tau_0}$ ($\omega\tau_0$) от теоретической кривой 1 ха-

рактеризует величину спектра времен релаксации. Наиболее узким спектром времени релаксации обладают макромолекулы ПБГ; более широким – макромолекулы ДФАЦ [4]. В то же время этот спектр является более узким, чем для цепей ПС. Спектр полидисперсных молекул ПИБ является наиболее широким.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»
Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию
11 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Пенёков, Оптика и спектроскопия, **10**, 787, 1964; Вестник ЛГУ, 1964, № 16, 84.
2. В. П. Будтов, С. Н. Пенёков, Высокомолек. соед., **A15**, 42, 1973.
3. С. Н. Пенёков, Ю. Л. Вагин, Высокомолек. соед., **A13**, 555, 1971.
4. В. П. Будтов, С. Н. Пенёков, Ю. Л. Вагин, Акуст. ж., **19**, 809, 1973.
5. С. Н. Пенёков, В. П. Будтов, Вестник ЛГУ, 1927, № 22, 120.
6. С. Н. Пенёков, В. П. Будтов, Высокомолек. соед., **A14**, 1869, 1972.
7. С. Н. Пенёков, В. Э. Степаненко, Оптика и спектроскопия, **14**, 156, 1963.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.
9. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., **A12**, 1355, 1970.
10. В. П. Будтов, Вестник ЛГУ, 1964, № 4, 159; 1966, № 4, 47.
11. В. Н. Цветков, А. Н. Бойцова, А. Е. Грищенко, Вестник ЛГУ, 1962, № 4, 59.
12. В. Г. Баранов, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., **5**, 1072, 1963.
13. И. Н. Штенникова, Диссертация, 1963.
14. В. Н. Цветков, В. П. Будтов, Высокомолек. соед., **6**, 16, 1209, 1964.
15. V. Zimm, J. Chem. Phys., **24**, 269, 1956.
16. G. Thurston, A. Peterlin, J. Chem. Phys., **46**, 4881, 1967.
17. W. Philippoff, Phys. Z., **35**, 900, 1934.