

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рогачев А. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Рига: Институт полимеров АН ЛатвССР, 1979, 17 с.
2. Бонч-Бруевич В. Л. Успехи физ. наук, 1950, т. 40, № 3, с. 369.
3. Белый В. А., Красовский А. М., Палий О. И., Рогачев А. В. Ж. техн. физики, 1977, т. 47, № 3, с. 670.
4. Каминский М. Атомные и ионные столкновения на поверхности металла. М.: Мир, 1967, с. 506.
5. Рогачев А. В., Красовский А. М. Изв. АН БССР. Серия физ.-техн. н., 1979, № 1, с. 49.
6. Лущекин Г. А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1976, с. 230.
7. Вилесов Ф. И., Загрубский А. А., Сухов Д. А. Физика твердого тела, 1969, т. 11, № 11, с. 3409.
8. Mittal K. L. J. Vac. Sci. Technol., 1976, v. 13, № 1, p. 49.
9. Нейгебауэр Е. А. В кн.: Физика тонких пленок. Т. 2, М.: Мир, 1967, с. 13.
10. Фоменко В. С., Подчерняева Н. А. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. М.: Атомиздат, 1975, с. 320.
11. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, с. 66.

Институт механики металлополимерных  
систем АН БССР

Поступила в редакцию  
23.XI.1980

### USING OF THE EFFECT OF REEVAPORATION OF METAL ATOMS FOR THE STUDY OF SURFACE PROPERTIES OF POLYMERS

*Rogatchev A. V.*

#### Summary

The method of the irradiation of polymer surface by the stream of metal atoms and of the registration of kinetic parameters of reevaporated particles is described. The dependence of the stream density and of the gasokinetic energy of reevaporated atoms on the physico-chemical structure of a polymer is shown. The analysis of these parameters can be used for the study of the state of surface and phase transitions. For some polymer solids the electronic work function has been evaluated by this method.

УДК 541.64:535.557

### О ВКЛАДЕ РАСТВОРИТЕЛЯ В ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАСТВОРА ПОЛИМЕРА

*Магарик С. Я., Тимофеева Г. Э.*

Вклад двойного лучепреломления растворителя в двойное лучепреломление раствора данной вязкости  $\eta$  при данном градиенте скорости потока  $g$  должен вычисляться умножением напряжения сдвига  $g\eta$  на предварительно определенную величину собственного двойного лучепреломления растворителя  $(\Delta n/g\eta)$ . Экспериментально проверено, что последняя величина не зависит от того, меняется ли вязкость за счет изменения температуры или за счет добавления в раствор изотропного полимера.

Для определения характеристической величины динамического двойного лучепреломления раствора полимера [1]

$$[n] = \left( \frac{\Delta n}{g\eta_0 c} \right)_{c \rightarrow 0}$$

можно измерять зависимость двойного лучепреломления  $(\Delta n)_s$  от градиента скорости  $g$  при нескольких концентрациях  $c$  и графически экстраполировать значения начальных наклонов  $(\Delta n)_s/g|_{c \rightarrow 0}$  к условию  $c \rightarrow 0$ . При такой процедуре автоматически учитывается различие в вязкости раствора  $\eta$  и растворителя  $\eta_0$ , так как  $\eta \rightarrow \eta_0$  при  $c \rightarrow 0$ .

Отношение  $[n]$  к характеристической вязкости  $[\eta]$  может быть найдено также и при параллельном измерении вязкости и двойного лучепреломления раствора неизвестной концентрации [2]

$$[n]/[\eta] = (\Delta n/g(\eta - \eta_0))_{g \rightarrow 0}$$

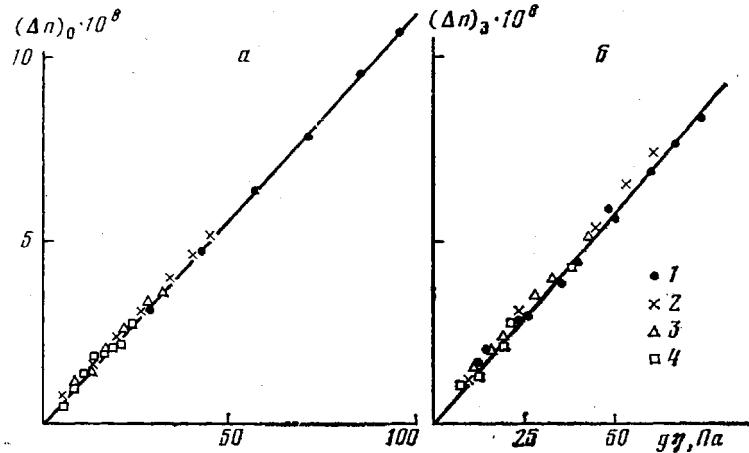
В приведенных выше формулах  $\Delta n$  означает двойное лучепреломление, вызванное наличием макромолекул полимера. Оно отличается от экспериментального значения  $(\Delta n)_0$ , из-за вклада в последнее двойного лучепреломления растворителя  $(\Delta n)_0$ . Учесть этот вклад можно по формулам Садрона для полидисперсной системы [3]. Для наиболее распространенного случая, когда углы ориентации динамического двойного лучепреломления отклоняются от  $45^\circ$  не более чем на  $15^\circ$ , можно с точностью до нескольких процентов считать, что

$$(\Delta n) = (\Delta n)_0 - (\Delta n)_0 \quad (1)$$

Для использования формул Садрона или формулы (1) необходимо знать величину  $(\Delta n)_0$ , отвечающую данным величинам  $g$  и  $\eta$ . Обычно вклад растворителя учитывают по предварительно измеренной величине  $(\Delta n/g)_0$  [4]

$$(\Delta n)_0 = (\Delta n/g)_0 \cdot g \quad (2)$$

В большинстве случаев это не вносит заметной ошибки. Однако для очень анизотропных растворителей или при большой относительной вязкости раствора  $\eta$ , приме-



Зависимость двойного лучепреломления от напряжения сдвига для фенилэтилового спирта (а) и раствора в нем изотропного полимера (б). а: 1 – 279,3 К,  $\eta = 29,0 \cdot 10^{-3}$ ; 2 – 292,5 К,  $\eta = 13,7 \cdot 10^{-3}$ ; 3 – 303,0 К,  $\eta = 8,6 \cdot 10^{-3}$ ; 4 – 313,3 К,  $\eta = 5,7 \cdot 10^{-3}$  Па·с; б: 1 –  $c = 90$ ,  $\eta = 111,7 \cdot 10^{-3}$ ; 2 –  $c = 72$ ,  $\eta = 79,3 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $c = 54$ ,  $\eta = 54,2 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $c = 27$  кг/м<sup>3</sup>,  $\eta = 28,2 \cdot 10^{-3}$  Па·с

нение формулы (2) некорректно. Дело в том, что двойное лучепреломление вызвано не градиентом скорости потока, а напряжением сдвига среды  $g\eta$ . Приведенный ниже эксперимент показывает, что это справедливо и для вклада растворителя в двойное лучепреломление раствора: величина  $(\Delta n)_0$  пропорциональна вязкости раствора  $\eta$ , а не  $\eta_0$ . Заметим, что в векторных диаграммах, заменяющих расчетные формулы Садрона, по оси абсцисс откладывают величину  $g\eta$  как для полимера, так и для растворителя [1].

В дальнейшем для вязкости среды и для растворителя, мы будем применять обозначение  $\eta$ , оставляя символ  $\eta_0$  только для вязкости растворителя при 294 К.

Изучена зависимость динамического двойного лучепреломления от напряжения сдвига для фенилэтилового спирта и раствора в нем изотропного полимера. В первом опыте вязкость «среды» увеличивали понижением температуры, во втором – добавлением полимера. Характеристики фенилэтилового спирта при 294 К: плотность  $\rho = 1,02 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, показатель преломления  $n = 1,534$ , вязкость  $\eta_0 = 12,9 \cdot 10^{-3}$  Па·с. Оптически изотропным полимером служила смесь 2:3 ПММА с  $M = 170\,000$  и полиметилакрилата с  $M = 45\,000$ .

На рисунке, а представлена зависимость  $(\Delta n)_0$  от  $g\eta$  с учетом того обстоятельства, что величина  $(\Delta n/g\eta)$  обратно пропорциональна величине абсолютной температуры. Здесь приведение сделано к 294 К, поправка в наклоне прямых составляла в крайних точках 5–6%. Другая возможная поправка на изменение с температурой фактора Лоренца  $((n^2+3)/3n)^2$  составляла в нашем случае 0,2% и потому не учитывалась. При пятикратном изменении вязкости «среды» величина  $(\Delta n/g\eta)_0 = (1,10 \pm 0,05) \cdot 10^{-9}$  Па<sup>-1</sup>, что хорошо совпадает с величиной  $1,05 \cdot 10^{-9}$  Па<sup>-1</sup>, полученной в работе [5]. На рисунке, б представлена аналогичная зависимость для раствора изотропного полимера при температуре 294 К. Здесь также при изменении вязкости среды в 4 раза наклон прямой дает величину  $(\Delta n/g\eta)_0 = (1,16 \pm 0,06) \cdot 10^{-9}$  Па<sup>-1</sup>. Если бы двойное лучепреломление растворителя вызывалось напряжением сдвига  $g\eta_0$ , как постулируется при применении формулы (2), то прямые, относящиеся к разным концентрациям полимера, не совпадали бы между собой. Из совпадения наклонов прямых на рисунке следует, что вклад двойного лучепреломления растворителя  $(\Delta n)_0$  в двойное лучепреломление раствора данной вязкости  $\eta$  при данном градиенте ско-

ности  $g$  должен определяться по формуле

$$(\Delta n)_0 = (\Delta n/g\eta)_0 \cdot g\eta, \quad (3)$$

т. е. он в  $\eta_r = \eta/\eta_0$  раз больше, чем определяемый по формуле (2). Из формулы (3) видно, что вклад растворителя зависит от двух факторов: анизотропии растворителя  $(\Delta n/g)_0$  и относительной вязкости раствора  $\eta_r$ . Для большинства применяющихся растворителей  $(\Delta n/g)_0 < 2 \cdot 10^{-12}$  [1], что даже при значениях  $\eta_r \approx 5$  мало по сравнению с обычными величинами  $(\Delta n/g)_0$  растворов полимеров. Однако при использовании растворов не очень анизотропных полимеров в таких растворителях, как диметилфталат,  $\alpha$ -бромнафталин, ароматические спирты, имеющих величину  $(\Delta n/g)_0 \approx \approx (1-2) \cdot 10^{-11}$  [1], пренебрежение фактором  $\eta_r$  при определении  $(\Delta n)_0$  может внести значительную ошибку.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
2. Peterlin A. J. Polymer Sci., 1954, v. 12, № 67, p. 45.
3. Sadron C. J. phys. rad., 1938, v. 9, № 9, p. 381.
4. Цветков В. Н., Штеникова И. Н. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 6, с. 1041.
5. Buchheim W., Stuart H. A., Menz H. Zeitschrift für Phys., 1939, B. 112, № 7-8, S. 407.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22.XII.1980

#### ON CONTRIBUTION OF THE SOLVENT INTO DYNAMIC BIREFRINGENCE OF POLYMER SOLUTION

*Magarik S. Ya., Timofeeva G. E.*

#### Summary

The contribution of birefringence of the solvent into birefringence of the solution of given viscosity  $\eta$  at given gradient of the flow rate  $g$  should be calculated by the multiplication of the shear stress  $g\eta$  by the preliminary determined value of the self-birefringence of the solvent  $(\Delta n/g\eta)$ . It has been checked experimentally that this value does not depend on the change of viscosity as a result of the change of temperature or addition of isotropic polymer into solution.