

УДК 541.65:532.77:535.557

**ТЕОРИЯ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕГО ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ
РАСТВОРОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ.
РАЗБАВЛЕННЫЕ И КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ**

Покровский В. Н., Кокорин Ю. К.

Явление осциллирующего ДЛП в растворах и расплавах длинных линейных макромолекул рассмотрено на основе одномолекулярного приближения. Рассчитаны частотные зависимости фазового угла и механооптического коэффициента для растворов различных концентраций и полимеров разной ММ. Обсуждены сверхмедленные релаксационные процессы. Указаны зависимости физических величин. Сравнение с экспериментальными данными свидетельствует об адекватности предлагаемого описания.

Исследование вязкоупругих свойств и осциллирующего двойного лучепреломления (ОДЛП) на основе микроскопической модели гауссовых субцепей для разбавленных ($c[\eta] < 1$, где c — концентрация, $[\eta]$ — характеристическая вязкость) и полуразбавленных ($c[\eta] \geq 1$) растворов полимеров позволили описать некоторые экспериментально наблюдаемые эффекты [1—4]. Что касается изучения ОДЛП в концентрированных растворах и расплавах полимеров, когда существенны эффекты зацеплений макромолекул между собой, здесь ситуация сложнее: экспериментальные исследования [2] очень немногочисленны, а теоретические, использующие микроскопический подход, по-видимому, вообще отсутствуют, хотя и имеются теории [5—11], которые позволяют подойти к решению этой задачи.

В настоящей работе явление ОДЛП рассмотрено в двух предельных случаях: разбавленные растворы и концентрированные растворы и расплавы полимеров. В первом случае, как известно [3, 12], следует учитывать внутреннюю вязкость, введенную здесь наиболее общим способом, справедливым при любых значениях коэффициента внутренней вязкости. Явление ОДЛП в неразбавленных системах рассмотрено на основе подхода, разработанного в работе [8], который позволил успешно описать наблюдаемое экспериментально распределение времен релаксации (предсказывая существование сверхмедленных релаксационных процессов, обнаруженных на опыте [13, 14]), вязкоупругость расплавов [8] и смесей [9, 10] полимеров, а также диффузию макромолекул [11].

Оптические свойства системы определяются ее тензором диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ik}(t)$ как функции времени t . Придерживаясь обозначений работ [1, 2], запишем его фурье-образ в виде

$$\epsilon_{ik}(\omega) = \epsilon_0 \delta_{ik} \delta(\omega) + 2\bar{n}S(\omega)\gamma_{ik}(\omega) \quad (1)$$

Здесь определен комплексный механооптический коэффициент

$$S(\omega) = S'(\omega) + iS''(\omega) = S_M(\omega) e^{i\theta_s(\omega)}$$

В формуле (1) ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, δ_{ik} — символ Кронекера, $\delta(\omega)$ — дельта-функция Дирака, $\gamma_{ik}(t) \sim e^{-i\omega t}$ — периодический градиент скорости полимерной жидкости, ω — частота механического воздействия, \bar{n} — среднее значение показателя преломления системы.

Величина ДЛП $\Delta n(\omega) = S(\omega)\gamma(\omega)$.

Наблюдаемые экспериментально в работе [2] величины

$$\operatorname{tg} \theta_s = S''/S', \quad S_M = (S'^2 + S''^2)^{1/2} \quad (2)$$

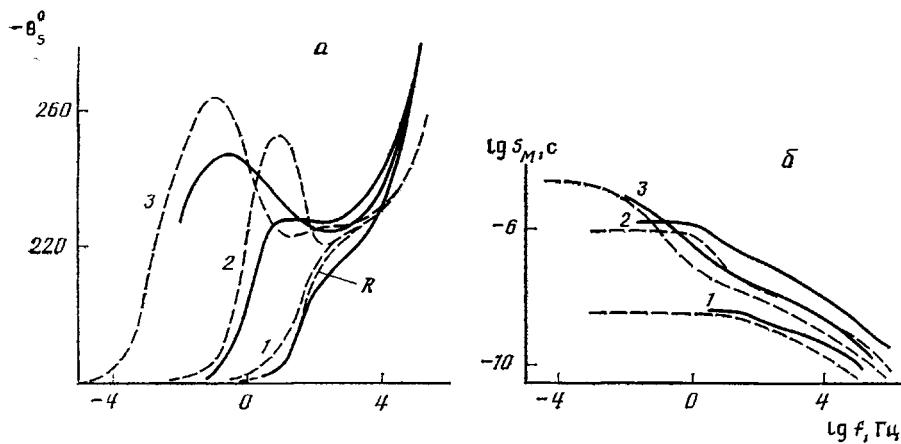


Рис. 1. Экспериментальные [2] (сплошные кривые) и теоретические (штриховые) зависимости θ_s (а) и S_M (б) от частоты f , рассчитанные по формулам (2) и (13) для систем 1–3. Пояснения в тексте

приведены на рис. 1 для трех систем. Фазовый угол θ_s (отставание $\Delta\pi$ от периодически меняющегося градиента скорости среды) отсчитывается так же, как и в работе [2], от -180° , а экспериментальные точки соединены плавной кривой. Штриховой линией изображены теоретические кривые, обсуждающиеся ниже. Символом R здесь и на рис. 2 отмечены кривые, построенные в соответствии с теорией Рауза. Указанные системы, характеристики которых приведены в таблице, охватывают растворы трех типов: разбавленный, полуразбавленный и достаточно концентрированный. В третьей системе зацепления играют существенную роль, что отражается в заметном качественном изменении поведения величин θ_s и S_M .

Обсуждение особенностей поведения величин θ_s и S_M , а также S' и S'' будет продолжено далее в связи с теоретическими результатами.

Динамика макромолекулы. Рассматривая крупномасштабные движения цепи или сравнительно медленные релаксационные процессы, обычно используют [1–4] универсальную модель макромолекулы — модель гауссовых субцепей с $N+1$ центрами трения; каждый из них является броуновской частицей [3, 15]. Наиболее простая ситуация наблюдается для разбавленного раствора: броуновскую частицу окружает растворитель — жидкость, временами релаксации которой можно пренебречь. Учет взаимодействия частиц по цепи и через растворитель позволяет сформулировать уравнение динамики макромолекулы, которое, используя результаты работы [16], записываем в нормальных координатах $\rho_i^\alpha(t)$

$$m\ddot{\rho}_i^\alpha = -\zeta(\dot{\rho}_i^\alpha - v_{ij}\rho_j^\alpha) - \zeta\gamma_a e_i^\alpha e_j^\alpha \dot{\rho}_j^\alpha - 2T\mu\lambda_{\alpha\rho_i^\alpha} + \Phi_i^\alpha(t), \quad (3)$$

где греческие индексыnum>ируют моды и изменяются от 0 до N ; латинские индексы (их декартовы компоненты) принимают значения 1, 2, 3; m — масса частицы; точка над буквой означает производную по времени.

Первый член справа описывает силу гидродинамического увлечения частицы с коэффициентом сопротивления ζ в потоке с невозмущенным градиентом скорости $v_{ij} = \partial v_i / \partial x_j$; $\gamma_{ij} = (v_{ij} + v_{ji})/2$.

Сила внутримолекулярного сопротивления, представляемая вторым членом в уравнении (3), может быть определена по Серфу [12] в лине-

Характеристики растворов поли- α -метилстирола в арохлоре-1248 при 25° [2] и параметры теории

Система	$c [\eta]$	$M \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^3, \text{ г}/\text{см}^3$	$\tau^* \cdot 10^3, \text{ с}$	$\rho, \text{ г}/\text{см}^3$	N	E	B	χ
1	1	4	9,1	2	1,06	50	0	1	4,85
2	12	4	105	2	1,06	50	12	51	0,42
3	23	50	41,1	300	1,08	625	70	238	0,088

ризованным виде — $\zeta\gamma_\alpha(\dot{\rho}_i^\alpha - \omega_{ij}\rho_j^\alpha)$; $\omega_{ij} = (v_{ij} - v_{ji})/2$, что возможно только при малых значениях коэффициента внутренней вязкости γ_α . Поскольку приходится ожидать роста последнего с увеличением номера моды, линеаризованное описание оказывается неприемлемым в области больших номеров мод или, иначе, в области высоких частот. Более общий способ представления силы внутримолекулярного сопротивления указан в уравнении (3), где $e_i^\alpha = \rho_i^\alpha / |\rho^\alpha|$ — единичный вектор моды. Полагаем, что коэффициент γ_α , введенный в выражение (3) феноменологически, зависит от номера моды по закону

$$\gamma_\alpha = \gamma_1 \alpha^\theta, \quad \theta > 0$$

Следующий член в уравнении динамики (3) описывает упругое парное взаимодействие соседних по цепи бусинок. Упругая постоянная записана в виде $2T\mu$, где T — температура, $\mu \sim b^2$, b^2 — средний квадрат размеров субцепи. Собственные значения силовой матрицы, найденные с учетом объемных и гидродинамических взаимодействий методом ϵ -разложения с точностью до членов первого порядка по $\epsilon=4-d$ (d — размерность пространства), имеют вид [16]

$$\lambda_\alpha = \text{const} \left(\frac{\alpha}{N} \right)^x \quad (4)$$

Асимптотическое значение показателя для типичной ситуации непротекающего клубка с объемными взаимодействиями $x=1,69$, без объемных взаимодействий $x=1,5$ [16].

Наконец, последний член справа в уравнении (3) отражает случайную силу, статистические свойства которой определяются так, как это обычно делается для броуновской частицы [3].

При рассмотрении движения макромолекулы в расплаве или концентрированном растворе полимера перейдем к одномолекулярному приближению: окружение выделенной цепи заменим сплошной вязкоупругой средой с одним временем релаксации τ [8]. Влияние на движение этой макромолекулы всех остальных, многочисленные зацепления с их сложным топологическим характером учитывается эффективным образом — с помощью параметров.

В линейном по градиентам скоростей среды приближении уравнение движения имеет вид

$$m\ddot{\rho}_i^\alpha = - \int_0^\infty \beta(s) (\dot{\rho}_i^\alpha - v_{ij}\rho_j^\alpha)_{t-s} ds - \int_0^\infty \varphi(s) (\dot{\rho}_i^\alpha - \omega_{ij}\rho_j^\alpha)_{t-s} ds - \\ - 2T\mu\lambda_\alpha\rho_i^\alpha(t) + \Phi_i^\alpha(t) \quad (5)$$

Здесь первый член справа описывает силы гидродинамического увлечения частицы. Ядро внешнего трения $\beta(s)$ выбираем в виде суммы чисто вязкого и вязкоупругого или «последействующего» членов [9]: $\beta(s) = -2\zeta\delta(s) + \frac{\zeta B}{\tau} e^{-s/\tau}$.

Для неразбавленных систем гидродинамические силы,ываемые здесь первым слагаемым, имеют значение лишь при высоких частотах движения, когда смещения бусинок невелики. При низких частотах эти силы определяются в основном вторым слагаемым, учитывающим зацепления: B -мера усиления коэффициента трения ζ частицы, обусловленная существованием зацеплений.

Как было показано [10], теория оказывается самосогласованной: вычисленное главное время релаксации системы совпадает с постулированным временем τ .

Второй член справа в уравнении (5) описывает силы «внутренней» вязкости. Однако понимаемые в обычном смысле (как силы, вызванные потенциальными барьерами сегментов цепи) для неразбавленных систем они пренебрежимо малы по сравнению с силами, которые испытывает

макромолекула при своем деформировании, будучи сцепленной с окружающими цепями, поэтому термин «внутренний» взят в кавычки. Соответственно этому ядро «внутреннего» трения $\varphi(s) = \frac{\zeta E}{\tau} e^{-s/\tau}$, где E – параметр «внутренней» вязкости. Обоснование такого выбора также обсуждалось [8–11]. Величина E может зависеть от номера моды. В настоящей работе параметр E принят одинаковым для всех мод.

Третий член справа в уравнении (5) аналогичен соответствующему члену в выражении (3). Однако поскольку в рассматриваемом случае можно пренебречь объемными эффектами [15] и гидродинамическим взаимодействием, набор собственных значений имеет вид

$$\lambda_\alpha \approx \left(\frac{\pi \alpha}{N} \right)^2 \quad (6)$$

Результаты, полученные на основе модели субцепей, можно использовать для описания движений, масштабы которых не меньше размеров субцепи. Инерционные силы при этом несущественны, поэтому в дальнейшем полагаем $m \rightarrow 0$.

Моменты и времена релаксации. Возникновение оптической анизотропии при течении связано с деформированием макромолекулярных клубков. Выражение для тензора диэлектрической проницаемости системы через моменты нормальных координат имеет вид [17]

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon_0 \delta_{ik} + n \Gamma N \sum_{\alpha=1}^N \lambda_\alpha (\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle - \langle \rho_j^\alpha \rho_j^\alpha \rangle \delta_{ik}), \quad (7)$$

где $n = c N_0 / M$ – плотность числа макромолекул, N_0 – число Авогадро, Γ – коэффициент анизотропии макромолекулы, введенный так, что не зависит от числа ее разбиений на субцепи. Он может быть выражен [17] через анизотропию сегмента Кунда $\Delta\alpha = \alpha_{11} - \alpha_{22}$:

$$\Gamma = \frac{12\pi}{45} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{Nb^2} \Delta\alpha,$$

где α_{ik} – анизотропная поляризуемость сегмента.

Поскольку $\Gamma \sim M^{-1}$, где M – молекулярная масса цепи, то ΓN является анизотропией субцепи. Угловые скобки означают усреднение по ансамблю реализаций случайной силы. Отметим, что в формуле (7) учтена только собственная анизотропия макромолекулы, без учета эффекта формы.

Выражение (7) справедливо для любых систем, содержащих полимерные клубки. Моменты нормальных координат можно определить в двух предельных случаях, для которых выше были сформулированы уравнения динамики. Приведем результаты с точностью до членов первого порядка по градиентам скорости.

В случае разбавленных растворов вычисления на основе уравнения (3) дают (детали расчета можно найти в работе [18])

$$\begin{aligned} \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle &= \frac{\delta_{ik}}{2\mu\lambda_\alpha} + \frac{5+3\gamma_\alpha}{5\mu\lambda_\alpha(1+\gamma_\alpha)} \int_0^\infty e^{-s/\tau_\alpha} \gamma_{ik}(t-s) ds - \\ &- \frac{3}{5\mu\lambda_\alpha} \frac{1}{\tau_\alpha} \frac{\gamma_\alpha}{1+\gamma_\alpha} \int_0^\infty e^{-s/\tau_\alpha} \int_0^\infty e^{-s-u/\tau_\alpha} \gamma_{ik}(t-s-u) ds du \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь введены обозначения для времен релаксации ориентации и деформации частей цепи соответственно

$$\tau_\alpha^\perp = \zeta / 4T\mu\lambda_\alpha = \tau^* \alpha^{-\kappa}, \quad \tau_\alpha^\parallel = \tau_\alpha^\perp (1 + \gamma_\alpha), \quad (9)$$

где λ_α определяется выражением (4). Существенно, что формула (8) справедлива при произвольных значениях коэффициента γ_α .

В другом предельном случае (для концентрированного раствора) из уравнения динамики (5) имеем [8]

$$\langle \rho_i^\alpha \rho_h^\alpha \rangle = \frac{\delta_{ih}}{2\mu\lambda_\alpha} + 2 \int_0^\infty \mu_\alpha(s) M_\alpha(s) \gamma_{ih}(t-s) ds, \quad (10)$$

где λ_α определяется выражением (6). Функции $\mu_\alpha(s)$ и $M_\alpha(s)$ известны [8]

$$\begin{aligned} M_\alpha(s) &= \frac{H_\alpha}{2\mu\lambda_\alpha} (M_+ e^{-s/\tau_{\alpha^+}} - M_- e^{-s/\tau_{\alpha^-}}) \\ \mu_\alpha(s) &= H_\alpha (\mu_+ e^{-s/\tau_{\alpha^+}} - \mu_- e^{-s/\tau_{\alpha^-}}) - E(s) \\ E(s) &= \begin{cases} 0, & s \neq 0 \\ 1, & s = 0 \end{cases} \quad \dot{E}(s) = -2\delta(s) \\ \mu_\pm &= 1 + B - \frac{\tau}{2\tau_{\alpha^\pm}}, \quad M_\pm = \mu_\pm + E, \quad H_\alpha = \frac{\tau_\alpha^R}{\tau_{\alpha^+} - \tau_{\alpha^-}}, \end{aligned} \quad (11)$$

где формулами

$$2\tau_{\alpha^\pm} = \tau_\alpha \pm (\tau_\alpha^2 - 2\tau\tau_\alpha^R)^{1/2}, \quad \tau_\alpha = \tau/2 + \tau_\alpha^R(1+B+E) \quad (12)$$

определенены два набора времен релаксации макромолекулы в вязкоупругой жидкости: $\tau_\alpha^R = \zeta/4T\mu\lambda_\alpha = \tau^* \alpha^{-2}$ — разновский релаксационный спектр.

Удобно ввести безразмерную величину $\chi = \tau/2B\tau^*$, которая оказывается [11] отношением квадрата характерного внутреннего масштаба 2ζ (диаметра «трубки» [6] или расстояния между зацеплениями) к среднему квадрату расстояния между концами цепи $\langle R^2 \rangle$: $\chi = \frac{\pi^2 (2\zeta)^2}{8 \langle R^2 \rangle} = \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{N_e}$,

где N_e — число зацеплений на одну макромолекулу.

Оптическая анизотропия. Рассмотрим систему при градиенте скорости $\gamma_{ih}(t) \sim e^{-i\omega t}$ и вычислим механооптический коэффициент $S(\omega)$, исходя из выражения (1), используя формулы (7)–(12) и предполагая среду ненесжимаемой. Для разбавленного раствора находим

$$S(\omega) = Q \sum_{\alpha=1}^N \frac{\tau_{\alpha^\perp}}{5\tau^*} \left(\frac{2}{1-i\omega\tau_{\alpha''}} + \frac{3}{1-i\omega\tau_{\alpha^\perp}} \right)$$

Коэффициент $Q = n\Gamma N \tau^*/2\mu\bar{\tau}$ не зависит от способа разбиения цепи, но зависит от концентрации и длины макромолекулы: $Q \sim cM$.

В случае концентрированного раствора

$$\begin{aligned} S(\omega) &= Q \sum_{\alpha=1}^N H_\alpha^2 \left(\frac{P^+}{1-i\omega\tau_{\alpha^+}} + \frac{P^0}{1-i\omega\tau_\alpha^0} + \frac{P^-}{1-i\omega\tau_{\alpha^-}} \right) \\ P^\pm &= \mu_\pm M_\pm \frac{\tau_{\alpha^\pm}}{\tau^*}, \quad P^0 = -(\mu_+ M_- + \mu_- M_+) \frac{\tau_\alpha^0}{\tau^*} \\ \tau_\alpha^0 &= \frac{2\tau_{\alpha^+}\tau_{\alpha^-}}{\tau_{\alpha^+} - \tau_{\alpha^-}} \end{aligned} \quad (13)$$

Механооптический коэффициент для нерастворенной системы, как следует из приведенных выше формул, является функцией безразмерной частоты $x = \omega\tau^*$ и параметров B , E и χ , смысл которых обсуждался выше. Ранее [8–11] было установлено, что область очень концентрированных растворов соответствует значениям параметров $\chi \ll 1$, $B \gg 1$, $E \gg 1$, причем анализ результатов теории в сопоставлении с экспериментальными данными позволил найти также зависимости от концентрации и ММ:

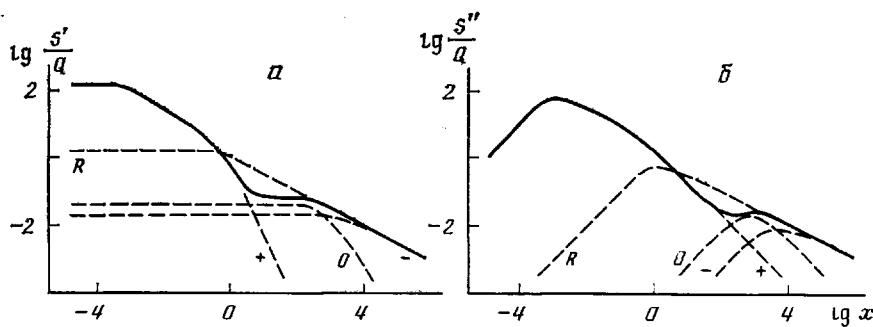


Рис. 2. Теоретические зависимости действительной S' (а) и мнимой S'' (б) составляющих механооптического коэффициента от безразмерной частоты $x=\omega t^*$, рассчитанные по формулам (13) при $B=10^2$, $E=10^3$, $\chi=10^{-2}$, $N=10^3$

$\chi \sim c^{-2} M^{-1}$, $B \sim c^{4.8} M^{2.4}$, $E \sim (c^2 M)^l$. Значение l точно не установлено, по-видимому, $l > 2.4$.

На рис. 2 представлена типичная теоретическая частотная зависимость механооптического коэффициента вместе со своими составляющими, соответствующими трем наборам времен релаксации, для которых выполняются соотношения

$$2\tau_\alpha^+ \approx \tau + 2\tau_\alpha^R (1+B+E) \gg \tau \gg \tau_\alpha^R, \quad 2\tau_\alpha^- \ll \tau_\alpha^R, \quad 2\tau_\alpha^0 \approx 4\tau_\alpha^- \ll \tau_\alpha^R$$

Наборы малых времен τ_α^0 и τ_α^- практически совпадают. Времена релаксации τ_α^+ , значительно превышают τ . Назовем их поэтому сверхмедленными.

Из рис. 2 хорошо видна роль каждого из релаксационных процессов при различных частотах. Сверхмедленный процесс с τ_α^+ проявляется при самых низких и средних частотах. При больших частотах доминируют быстрые процессы с τ_α^- , идентичные раузовским. В промежуточной области проявляются процессы с временами τ_α^0 . Последние в зависимости от условий эксперимента (параметров теории) могут быть выражены слабо или вообще не проявляться.

Для неразбавленных систем определяются асимптотические значения при малых x

$$\begin{aligned} S'(x) &= \frac{\pi^2}{6} (B+1) Q, & S''(x) &= \frac{\pi^4}{90} (B+1) Q (1+B+E) x \\ S_M(x) &= \frac{\pi^2}{6} (B+1) Q, & \theta_s(x) &= -\pi - \frac{\pi^2}{15} (1+B+E) x \end{aligned}$$

Последние вместе с соотношениями для параметров B , E , χ (а также с экспериментальными значениями N_e [19] и постоянной Брюстера [20]) использованы для оценки параметров теории и сопоставления теоретических и экспериментальных зависимостей величин S_M и θ_s от частоты (рис. 1). Полученные для B , E и χ оценки приведены в таблице.

Расхождение теоретических и экспериментальных кривых для систем 2 и 3 может быть связано прежде всего с неизбежной полидисперсностью образцов. Это обстоятельство приводит всегда к «размытию» релаксационного спектра, что на экспериментальных кривых проявляется в виде уменьшения крутизны выходов на плато и сглаживания экстремумов. Эти особенности хорошо заметны на рис. 1.

Таким образом, изложенная теория объясняет наблюдавшиеся в явлении ОДЛП для неразбавленных систем особенности — экстремумы на кривой $\theta_s(x)$ и перегибы на кривой $S_M(x)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thurston G. B., Peterlin A. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 12. P. 4881.
2. Lodge T. P., Schrag J. L. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 5. P. 1376.
3. Цеетков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964.

4. *Будтюз В. П.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 28. № 1. С. 57.
5. *De Gennes P. G.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 2. Р. 572.
6. *Doi M., Edwards S. F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 12. Р. 1789.
7. *Edwards S. F., Grant J. W. V.* // J. Phys. A. 1973. V. 6. № 8. Р. 1169.
8. *Покровский В. Н., Волков В. С.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 255; № 12. С. 2700.
9. *Покровский В. Н., Кокорин Ю. К.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 573.
10. *Покровский В. Н., Кокорин Ю. К., Волков В. С.* // Междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984.
11. *Покровский В. Н., Кокорин Ю. К.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 794.
12. *Cerf R.* // J. Phys. Rad. 1958. V. 19. № 1. Р. 122.
13. *Raju V. R., Rachapudy H., Graessley W. W.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 7. Р. 1223.
14. *Montfort J.-P., Marin G., Monge P.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 8. Р. 1551.
15. *Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров.* М., 1982.
16. *Al-Noami G. F., Martines-Mekler G. C., Wilson C. A.* // J. Phys. Letters. 1978. V. 39. № 21. L-373.
17. *Покровский В. Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 11. С. 802.
18. *Покровский В. Н.* Статистическая механика разбавленных супспензий, М., 1978.
19. *Graessley W. W.* // Advances Polymer Sci. 1974. V. 16. № 1. Р. 1.
20. *Lodge T. P., Miller J. W., Schrag J. L.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 10. Р. 1409.

Алтайский политехнический
институт им. И. И. Ползунова

Поступила в редакцию
6.V.1986

THEORY OF OSCILLATING BIREFRINGENCE OF LINEAR POLYMERS SOLUTIONS: DILUTE AND CONCENTRATED SYSTEMS

Pokrovskii V. N., Kokorin Yu. K.

Summary

The phenomenon of oscillating birefringence in solutions and melts of long linear macromolecules is described basing on the one-molecule approximation. The frequency dependences of the phase angle and mechanooptical coefficient have been calculated for various concentrations of solutions and various MM of polymers. The superslow relaxational processes are discussed. The comparison with experimental data confirms the adequacy of proposed approach.