

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:535.5

© 1990 г. О. В. Васильева, В. С. Волков, М. М. Черныш,
В. Г. Куличихин

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ
ДИНАМИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Описан экспериментальный метод исследования частотной зависимости оптических динамических модулей текучих полимерных систем, основанный на регистрации колебаний интенсивности поляризованного света во времени при осциллирующем сдвиговом течении. Приведена принципиальная схема фотоэлектрической поляризационно-оптической установки и указаны ее технические характеристики. Представлен пример определения характеристик линейной фотовязкоупругости гибкочепных полимеров с узким ММР в области частот, связанной с проявлением медленных релаксационных процессов.

Комплексное исследование реологических динамооптических свойств полимерных жидкостей является весьма важным источником получения информации об их ориентационных и релаксационных свойствах. При этом особый интерес представляет одновременное и независимое изучение осциллирующего двойного лучепреломления и соответствующих вязкоупругих свойств растворов и расплавов полимеров с высокой ММ – текучих полимерных систем с ярко выраженным релаксационными свойствами.

Из общих феноменологических соображений [1] следует, что реооптические свойства изотропных вязкоупругих жидкостей, соответствующие области линейной вязкоупругости, описываются двумя оптико-реологическими соотношениями

$$\begin{aligned} n_{ik} &= n_0 \delta_{ik} + 2 \int_{-\infty}^t G_N(t-s) \gamma_{ik}(s) ds \\ n_{ik} - n_0 \delta_{ik} &= \int_{-\infty}^t C(t-s) (\sigma_{ik} + p \delta_{ik})_s ds \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь π – тензор преломления, связанный с тензором диэлектрической проницаемости соотношением $\varepsilon = \pi^2$. Его собственные векторы определяют главные оси преломления, а собственные значения совпадают с главными показателями преломления; n_0 – показатель преломления неподвижной жидкости; p – скаляр, называемый давлением, σ_{ik} – тензор напряжений; γ_{ik} – тензор, характеризующий скорость деформации жидкости. Модуль оптической релаксации $G_N(t)$ и динамооптическая функция $C(t)$, входящие в определяющие уравнения (1), зависят от физических (релаксационных) свойств конкретной полимерной жидкости. Первое определяющее уравнение линейной фотовязкоупругости отражает то обстоятельство, что при течении изотропные оптически чувствительные жидкости приобретают оптическую анизотропию. Второе уравнение представляет собой динамооптический закон, связывающий в общем случае функциональным образом оптические характеристики с полем напряжений. В случае вязких изотропных жидкостей $C(t) = 2C\delta(t)$ и он сводится к известному динамооптическому закону Максвелла, устанавливающему линейную связь между созданным напряжением и ДЛП, где C – динамооптическая постоянная.

Формальное введение общих линейных функциональных зависимостей фотовязкоупругости не определяет конкретный вид входящих в них материальных функций $G_N(t)$ и $C(t)$. Задача их определения отнюдь не простая и является основной целью экспериментальных исследований, а также молекулярно-кинетических теорий [2]. Следует отметить, что в общем случае вид основных законов фот-

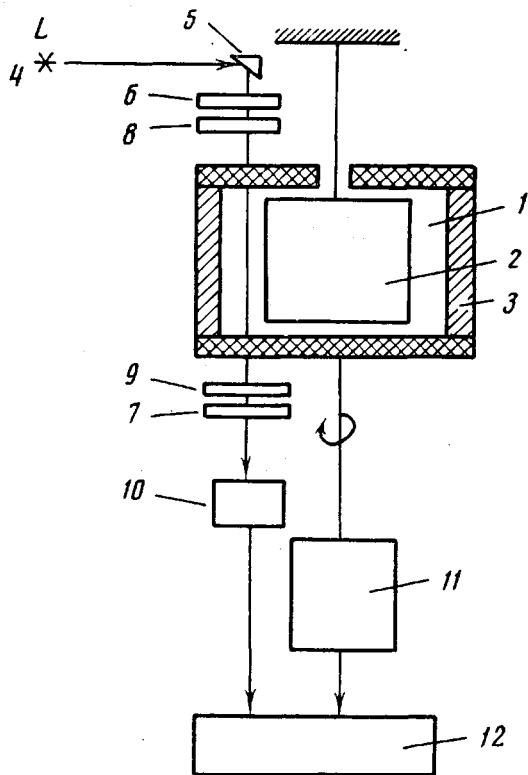


Рис. 1. Схема фотоэлектрической поляризационно-оптической установки с непосредственным измерением интенсивности света. 1 – исследуемый материал, 2 – внутренний цилиндр, 3 – наружный цилиндр, 4 – источник света, 5 – поворотная призма, 6 – поляризатор, 7 – анализатор, 8, 9 – пластины в четверть длины волны, 10 – фоточувствительный элемент, 11 – датчик перемещений наружного цилиндра, 12 – микро-ЭВМ

вязкоупругости не зависит от определяющих уравнений вязкоупругости. Отсюда вытекает необходимость создания методов и экспериментальной техники, которые давали бы возможность проводить комплексное исследование характеристик линейной вязкоупругости различных полимерных систем и их оптических аналогов.

При измерении характеристик линейной вязкоупругости растворов и расплавов полимеров в области медленной релаксации обычно используют осциллирующее сдвиговое течение. В этих экспериментах, как правило, определяют частотные зависимости модуля накопления $G'(\omega)$ и модуля потерь $G''(\omega)$. Именно в этих терминах получена реологическая информация для большинства текучих полимерных систем. В этой связи основной задачей экспериментальных исследований в области линейной фотовязкоупругости является определение соответствующих реооптических показателей. Введем в рассмотрение оптический комплексный модуль сдвига

$$G_N^*(\omega) = \frac{\Delta n^*}{\gamma^*} = G_N'(\omega) + iG_N''(\omega),$$

где $\Delta n^* = \Delta_m e^{i(\omega t + \theta_N)}$ – комплексное ДЛП, а $\gamma^* = \gamma_m e^{i\omega t}$ – комплексная деформация. γ_m , Δ_m – амплитуды деформации и ДЛП, θ_N – угол сдвига фаз между ДЛП и деформацией. В области линейной фотовязкоупругости $\Delta n^* = 2n_{1,2}^*$. Действительную компоненту $G_N'(\omega)$ будем называть оптическим модулем накопления, а мнимую $G_N''(\omega)$ – оптическим модулем потерь. При этом комплексный динамооптический коэффициент определяется соотношением

$$C^*(\omega) = \frac{\Delta n^*}{\sigma^*} = C'(\omega) + iC''(\omega),$$

где $\sigma^* = \sigma_m e^{i(\omega t + \theta)}$ – комплексное напряжение сдвига, σ_m – амплитуда напряжения, а θ – угол сдвига фаз между деформацией и напряжением. Отметим, что выбор конкретного вида деформирования в области линейной реооптики непринципиален и обусловлен лишь экспериментальной точностью. В этой области между реооптическими характеристиками вязкоупругих жидкостей, найденными при различных видах деформирования, существует вполне определенная связь.

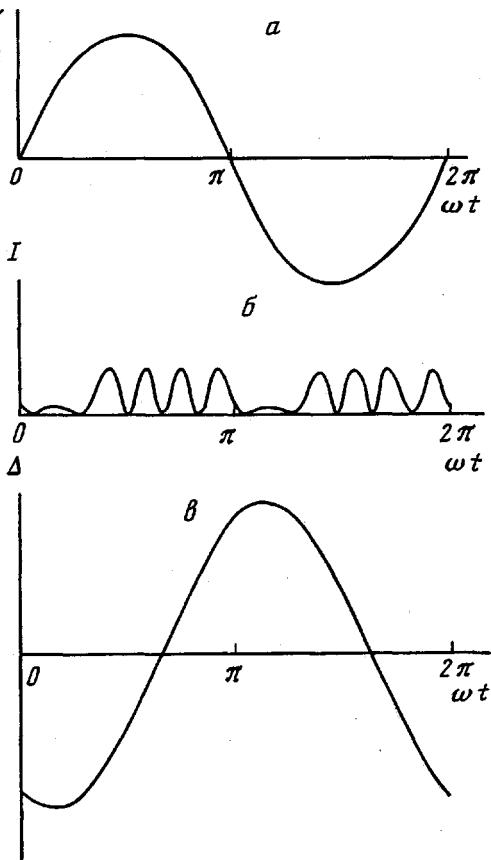


Рис. 2. Типичные изменения деформации (а), интенсивности света (б) и разности хода (в) во времени в области линейной фотоупругости

Для решения сформулированной выше общей задачи экспериментального определения оптических динамических модулей полимерных жидкостей в настоящей работе использована фотоэлектрическая поляризационно-оптическая установка, созданная в СКБ ИНХС АН СССР [3, 4]. Она представляет собой сочетание вибреометра, позволяющего исследовать вязкоупругие свойства полимерных жидкостей в области медленной релаксации, с элементами кругового полярископа, широко применяемого в методе фотоупругости. Ее принципиальная схема приведена на рис. 1. Измерительный узел представляет собой два коаксиальных цилиндра. Монокроматическим источником поляризованного света служит гелий-неоновый лазер непрерывного когерентного излучения ($\lambda=0,633$ мкм). Свет проходит через исследуемую жидкость вдоль образующихся цилиндров.

В настоящей работе в качестве примера был исследован полибутиадиен с узким ММР и $M=1,2 \cdot 10^5$ при 25° . Измерения проводили в диапазоне частот от 10^{-2} до 10 Гц и амплитудах деформации от 0,06 до 0,3 отн. ед. Зазоры между цилиндрами выбирались равными 1,5; 2 и 2,5 мм. При этом путь луча в образце оставался постоянным — 18 мм.

Величина ДЛП полимера определялась путем непосредственного измерения интенсивности света (фототока) на выходе из анализатора. При этом осуществлялась одновременная регистрация деформации. На рис. 2 представлены типичные изменения интенсивности света, разности хода и деформации в точке измерения во времени, соответствующие области линейной фотовязкоупругости. При скрещенных поляроидах интенсивность света является функцией только оптической разности фаз δ

$$I = I_0 \sin^2 \frac{\delta}{2}$$

Здесь I_0 — максимальная интенсивность света; $\delta = 2\pi \frac{\Delta}{\lambda}$ ($\Delta = \Delta n d$ — измеряемая

оптическая разность хода, возникающая в результате деформирования; Δn — величина ДЛП, d — расстояние, проходимое светом в образце, λ — длина волны источника света). При синусоидальных деформациях в области линейной фотовязкоупругости оптическая разность хода и ДЛП в точке измерения меняются со време-

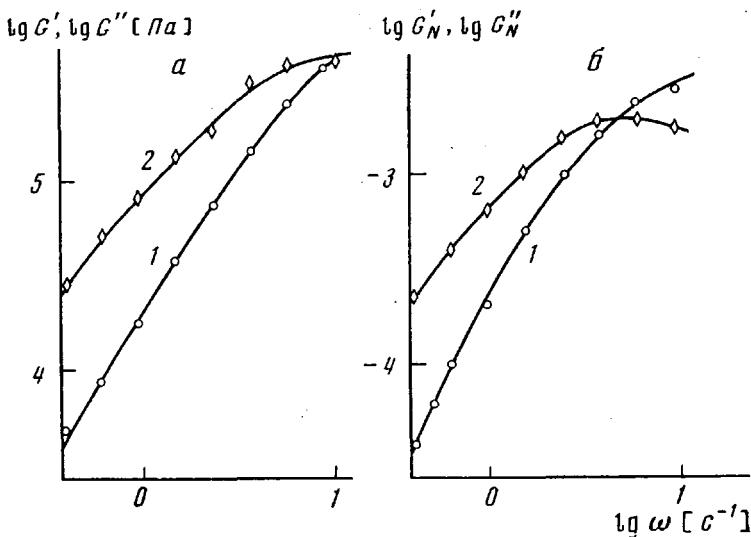


Рис. 3

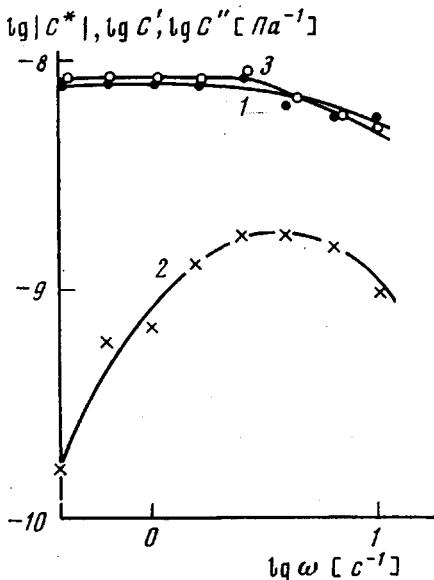


Рис. 4

Рис. 3. Частотная зависимость динамических модулей упругости (1) и потерь (2) (а) и их оптических аналогов (б)

Рис. 4. Частотная зависимость компонент C' (1), C'' (2) и абсолютной величины $|C^*|$ (3) комплексного динамооптического коэффициента

нем гармоническим образом. В этом случае фототок связан с ДЛП следующим образом:

$$I = I_0 \sin^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} \Delta n_m d \cos(\omega t + \theta_N) \right] \quad (2)$$

Отсюда следует, что фототок является периодической функцией аргумента ωt с периодом π . Его форма существенным образом зависит от максимального значения ДЛП в течение одного цикла деформации. Определив в соответствии с формулой (2) амплитуду и фазу ДЛП, находим оптические динамические модули

$$G_N'(\omega) = |G_N^*| \cos \theta_N, \quad G_N''(\omega) = |G_N^*| \sin \theta_N$$

и компоненты комплексного динамооптического коэффициента

$$G'(\omega) = |C^*| \cos(\theta - \theta_N), \quad G'' = |C^*| \sin(\theta - \theta_N),$$

где

$$|G_N^*| = \frac{\Delta n_m}{\gamma_m}, \quad |C^*| = \frac{\Delta n_m}{\sigma_m}$$

На рис. 3 представлены частотные зависимости динамических модулей $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ и их оптических аналогов $G'_N(\omega)$, $G''_N(\omega)$ для исследованного полибуата-

диена. Сопоставление реологических (рис. 3, а) и оптических (рис. 3, б) характеристик указывает (рис. 4) на ограниченный характер динамооптического закона Максвелла, устанавливающего линейную связь между приложенным напряжением и ДЛП, для полимерных сред. Согласно полученным экспериментальным данным, линейное соотношение для исследованного полибутадиена имеет место лишь в области малых частот ($<0,4$ Гц). Здесь абсолютная величина комплексного динамооптического коэффициента практически постоянна и равна $|C^*|=8 \cdot 10^{-9}$ Па⁻¹, что согласуется с ранее полученными данными на установившихся режимах течения [5]. Следует обратить внимание на то, что в диапазоне постоянных значений $|C^*|$ при малых частотах мнимая компонента $C''(\omega)$ возрастает с частотой, однако это не влияет существенно на величину $|C^*|$. В области частот $>0,4$ Гц наблюдается зависимость $|C^*|$ от частоты. Его действительная компонента $C'(\omega)$ убывает с увеличением частоты, а мнимая $C''(\omega)$ — обнаруживает четко выраженный максимум.

Таким образом, рассмотренный метод непосредственного измерения интенсивности света при осциллирующем сдвиговом течении обеспечивает получение достоверных значений оптических динамических модулей полимерных жидкостей в области медленной релаксации (низкие и средние частоты).

Список литературы

1. Coleman D., Dill E. H., Toupin R. A. // Arch. Rational Mech. Anal. 1970. V. 39. № 5. P. 358.
2. Волков В. С., Кулничихин В. Г., Виноградов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1771.
3. Vinogradov G. V., Isaev A. I., Mustafaev D. A., Podolsky Yu. Ya. // J. Appl. Polymer Sci. 1978. V. 22. № 2. P. 665.
4. Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В., Васильева О. В., Черныш М. М. // Завод. лаб. 1986. Т. 52. № 5. С. 36.
5. Shino Y., Stein R. S. // J. Polymer Sci. A-2. L969. V. 2. № 7. P. 2115.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
21.03.90

O. V. Vasil'eva, V. S. Volkov, M. M. Chernysh, V. G. Kulichikhin

PHOTOELECTRICAL METHOD OF MEASURING OF OPTICAL DYNAMIC MODULI OF POLYMER LIQUIDS

Summary

The experimental method of the study of the frequency dependence of optical dynamic moduli of liquid polymer systems based on the registration of the polarized light intensities vibrations in time for the oscillating shear flow is described. The principle scheme of the photoelectrical polarization-optical set is presented and its technical characteristics are given. An example of the determination of characteristics of linear photoviscoelasticity of flexible polymers having the narrow MMD in the frequencies region corresponding to slow relaxational processes is described.