

АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Т. XIX
1973
Вып. 6

АКАДЕМИЯ
НАУК
СССР

Ноябрь
Декабрь

Основан в 1955 г.

МОСКВА

Выходит 6 раз в год

УДК 534.286

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ С ЦЕПНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ РАЗЛИЧНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ЖЕСТКОСТИ

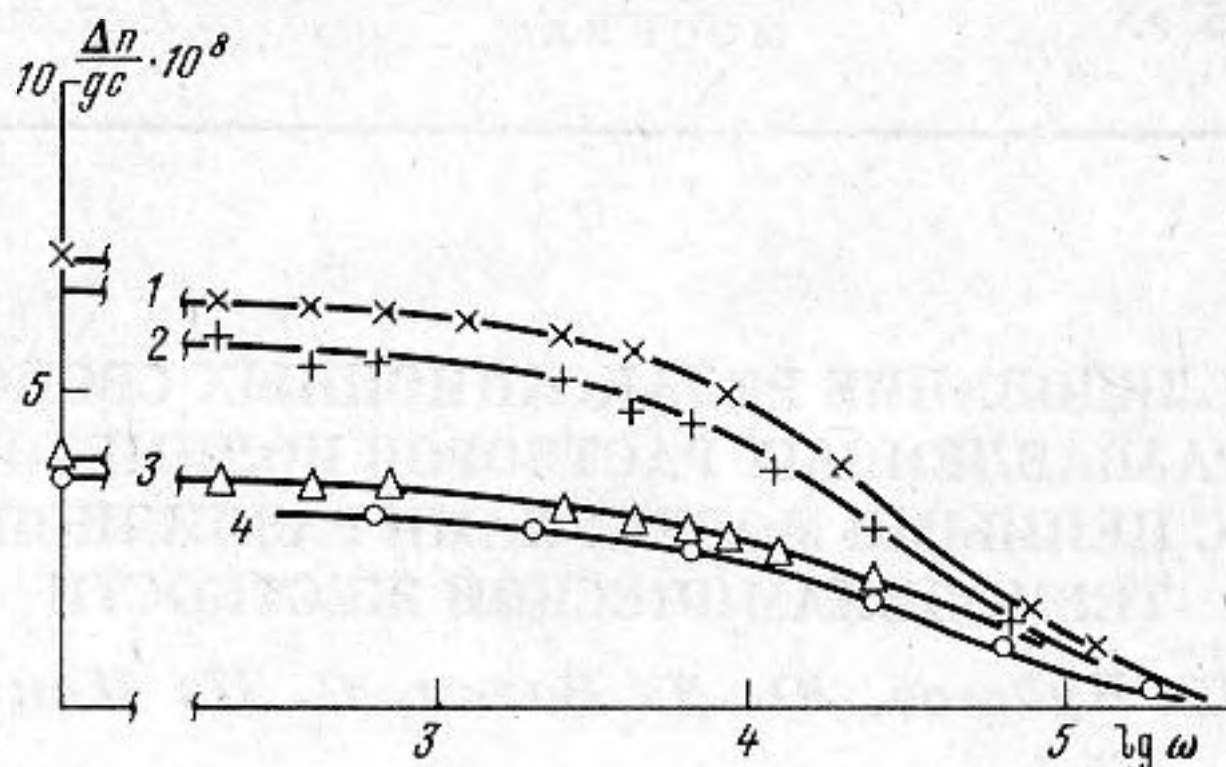
В. П. Будтов, Ю. Л. Вагин, С. Н. Пеньков

Исследуется динамическое двойное лучепреломление растворов полимеров в поле осциллирующего напряжения сдвига. Проведено изучение растворов полибензилглутамата, дифенилацетатцеллюлозы, полиизобутилена и полистирола различных молекулярных весов и разной степени полидисперсности в различных растворителях ($0,6 \leq \eta_0 \leq 10$) *спз* в интервале концентраций $c = 0,0002 + 0,01$ *г/см³* в области частот $0 \leq \omega < 10^5$. Изучено релаксационное поведение макромолекул в растворах в зависимости от степени полидисперсности и термодинамической жесткости цепи в указанной области частот.

Исследование поведения растворов полимеров в звуковом и ультразвуковом диапазонах частот ω представляет большой интерес для теоретической и прикладной молекулярной физики и физики полимеров. Хорошо известно, что растворы цепных молекул обладают широким спектром времени релаксации [1, 2]. Однако свойства разбавленных растворов изучены совершенно недостаточно, что связано с большой погрешностью при исследовании вязкоупругостных свойств разбавленных растворов полимеров. Определение динамического двойного лучепреломления в поле осциллирующего напряжения сдвига позволяет значительно уменьшить концентрацию раствора и тем самым надежно избежать влияния межмолекулярных взаимодействий на релаксационные свойства растворов полимеров [3].

С помощью пьезокерамических стержней со специальными насадками область частот была расширена до $3 \cdot 10^4$ *гц*, а также повышена точность измерений до $2 \div 5\%$. Это позволило наблюдать некоторые «аномальные» явления: зависимость релаксации двойного лучепреломления от оптических свойств раствора [4]. Были проведены также [5] исследования динамического двойного лучепреломления в растворах фракции полистирола в растворителях с различной вязкостью η_0 ($2 \leq \eta_0$ *спз* < 15). Было изучено влияние «внутренней вязкости» на величину амплитуды $|\Delta n|$ и фазы φ двойного лучепреломления. Была показана неприменимость широко распространенного метода «приведения» [1] с помощью $\omega \eta_0 M[\eta]$ для реальных цепей при $c \rightarrow 0$ (M — молекулярный вес, $[\eta]$ — характеристическая вязкость). В то же время можно было получить обобщенные кривые с помощью $\omega \tau_0$, где τ_0 — экспериментально определяемое время релаксации при $\omega \rightarrow 0$.

Ниже излагаются результаты исследования динамического двойного лучепреломления в растворах цепных молекул различной термодинамической жесткости и полидисперсности. Для исследования были выбраны жесткоцепные макромолекулы полибензилглутамата (ПБГ) и дифенилацетатцеллюлозы (ДФАЦ), характеристики которых приводятся в работах [6, 7]. В качестве гибкоцепных макромолекул были выбраны растворы ПС и полиизобутилена (ПИБ). Величины термодинамической жесткости (A — величина сегмента, S — число мономеров в сегменте) приведены в таблице * [6—8]. Отношение средневесового молекулярного веса к



Фиг. 1

среднечисленному оказалось равным 1,56 ПС-II и 2,1 (ПИБ). Некоторые данные о двойном лучепреломлении для фракций ПС-I и ПС-II, а также ПБГ взяты из работ [4, 5, 9].

Исследования двойного лучепреломления в постоянном сдвиговом поле ($\omega=0$) проводились на установке с фотоэлектрической приставкой [10]. Времена релаксации τ_0 двойного лучепреломления при $\omega=0$ приведены в таблице.

Характеристика изученных цепных молекул

Полимер	Растворитель	$M \cdot 10^{-5}$	η_0 , снз	$[\eta]$, см ³ /г	$\tau_0 \cdot 10^4$ сек	$\tau_0^*/\tau_{1/2}$	S	A , А
ПС-I фр.	Тетрабромэтан (ТБЭ)	7,5	9,6	270	14		7,9	20
	Бромформ (БФ)	—	2,0	630	7	0,7		
ПС-II фр.	ТБЭ	4,6	9,6	120	1,9	(1) *		
	БФ	—	2,0	140	0,64			
ПС-II	ТБЭ	60	9,6	230	25	1,6		
	БФ	—	2,0	750	19	(2,3)		
ПИБ	Декалин	—	2,4	360	3,6	3,8	7,3	18,3
	Толуол	—	0,6	120	0,4	(5,4)		
ДФАЦ	Диметилформаид	—	0,88	210	1,0		47	180
ПБТ	Дихлорэтан	3,17	0,8	—	1,9		1200	2400
	ТБЭ	—	9,6	—	9,0			

* Объяснение см. в тексте.

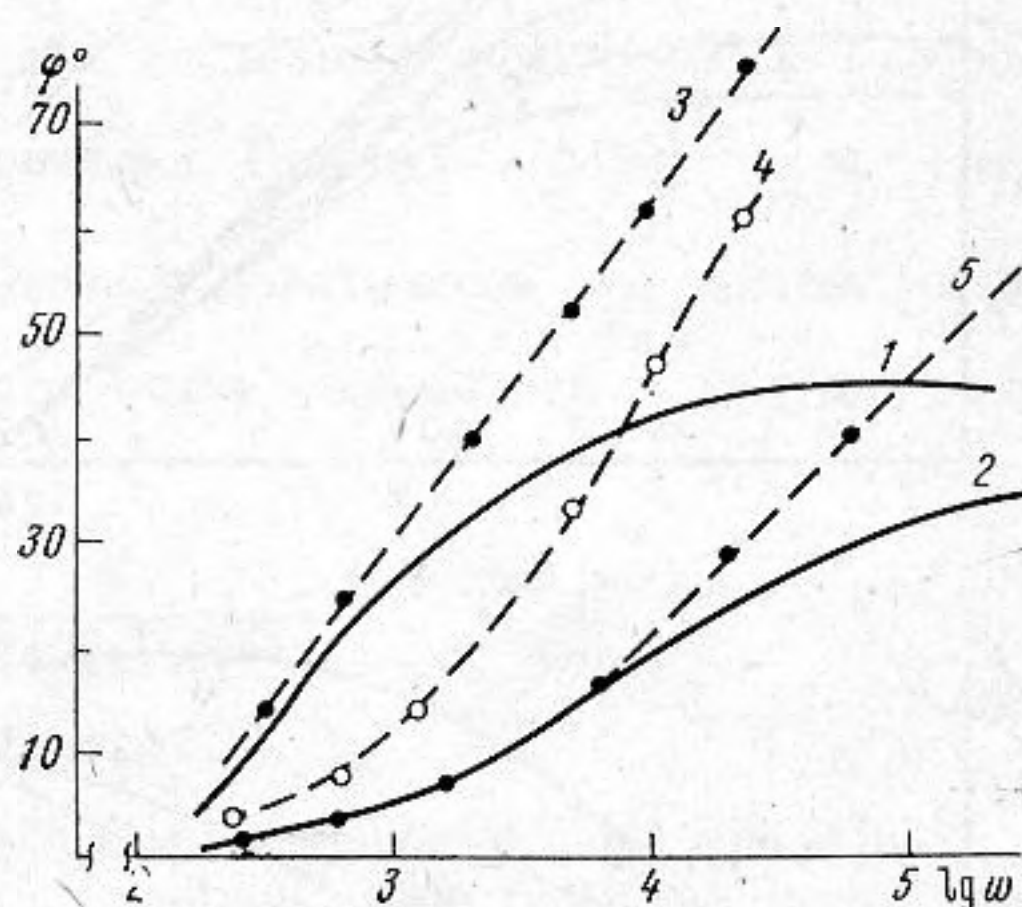
Были приготовлены растворы в тетрабромэтано (ТБЭ), бромформе (БФ), дихлорэтано (ДХЭ), декалине, толуоле и диметилформаиде (ДМФА). Вязкости растворителей и значения характеристических вязкостей $[\eta]$ даны в таблице. Интервал концентраций при опытах составил $c=0,002 \div 0,01$ г/см³, температура -20° С.

* Полидисперсность образцов ПС и ПИБ была определена с помощью ультрацентрифуги В. С. Сказкой, В. М. Ямщиковым, В. М. Беляевым, за что авторы выражают им свою благодарность.

На фиг. 1 приведены типичные зависимости амплитуды $\left| \frac{\Delta n}{gc} \right|$ динамического двойного лучепреломления от частоты ω для растворов ДФАЦ в ДМФА (g — градиент скорости в кювете, концентрации раствора 0,0052; 0,0032; 0,0008; 0,0002 г/см³ сверху вниз). Так же, как и в работах [8, 5], в области малых частот наблюдается сильная концентрационная зависимость $\left| \frac{\Delta n}{gc} \right|$, в области больших частот эта зависимость ослабляется.

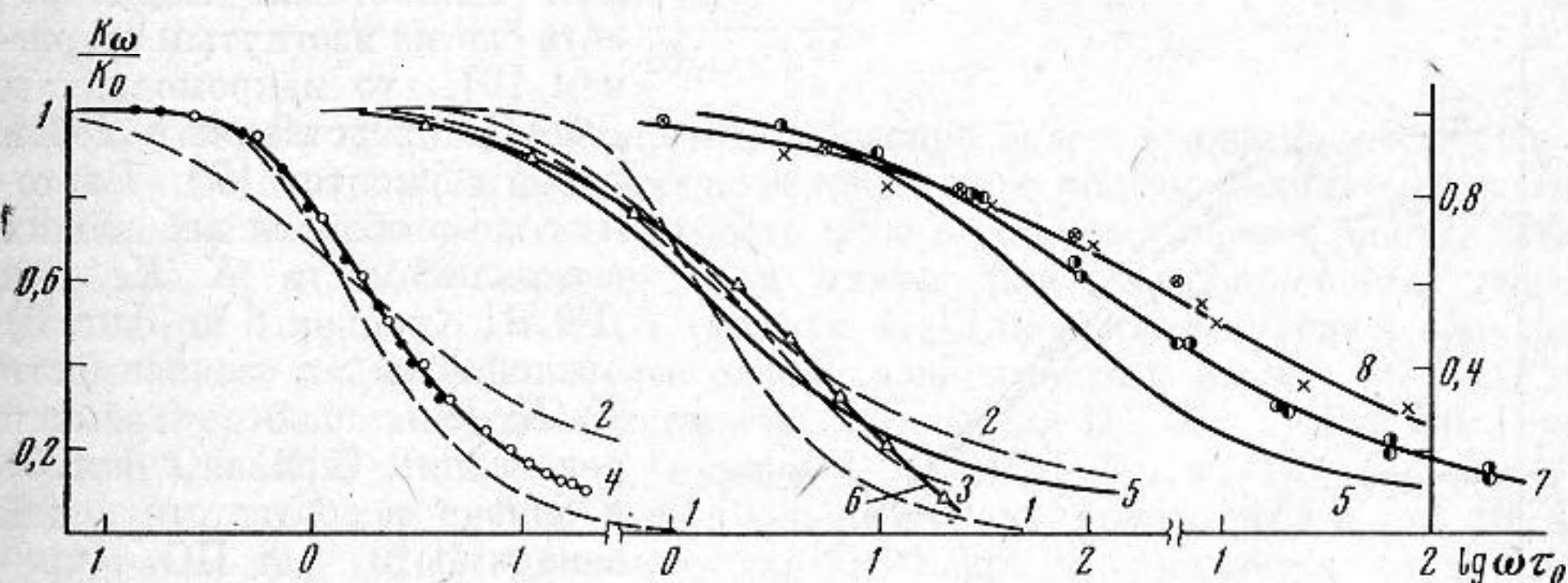
Болезне подробно обсуждение концентрационной зависимости $\left| \frac{\Delta n}{gc} \right|$ в области малых концентраций проведено в работе [5]. Были исследованы также и углы запаздывания двойного лучепреломления для растворов полимеров. Здесь также наблюдали различные концентрационные зависимости φ в области малых и больших частот [5].

Увеличение термодинамической жесткости цепной макромолекулы (ПС → ДФАЦ → ПБГ) проявляется на дисперсии как амплитуды, так и фазы двойного лучепреломления. На фиг. 2 сопоставляются зависимости φ от ω для ПБГ (кривая 3 — ТБЭ, кривая 4 — ДХЭ), ДФАЦ (кривая 5) и ПС (ПС-I кривая 1, ПС-II кривая 2), причем фракции ПС подобраны так, чтобы τ_0 ПС было приближенно равно τ_0 ПБГ и τ_0 ДФАЦ. Сопоставление кривых 1 и 3, 4; 2 и 5



Фиг. 2

показывает различия между релаксациями для этих образцов. В то время как для гибкоцепного полимера ПС $\varphi(\omega)$ имеет тенденцию к насыщению ($\varphi \sim 40^\circ$, что следует также и из теоретических расчетов [11]), для жестко-



Фиг. 3

цепных полимеров φ растет с ростом ω и для ПБГ достигает даже 70° , т. е. очень близко к максимальной величине $\varphi = 90^\circ$. Такая зависимость φ для ПБГ свидетельствует об узком спектре времен релаксации, для ПС — очень широкий спектр времени релаксации.

Данные фиг. 3 позволяют также оценить различие между релаксацией жесткоцепных и гибкоцепных молекул. Так, например, дисперсия приве-

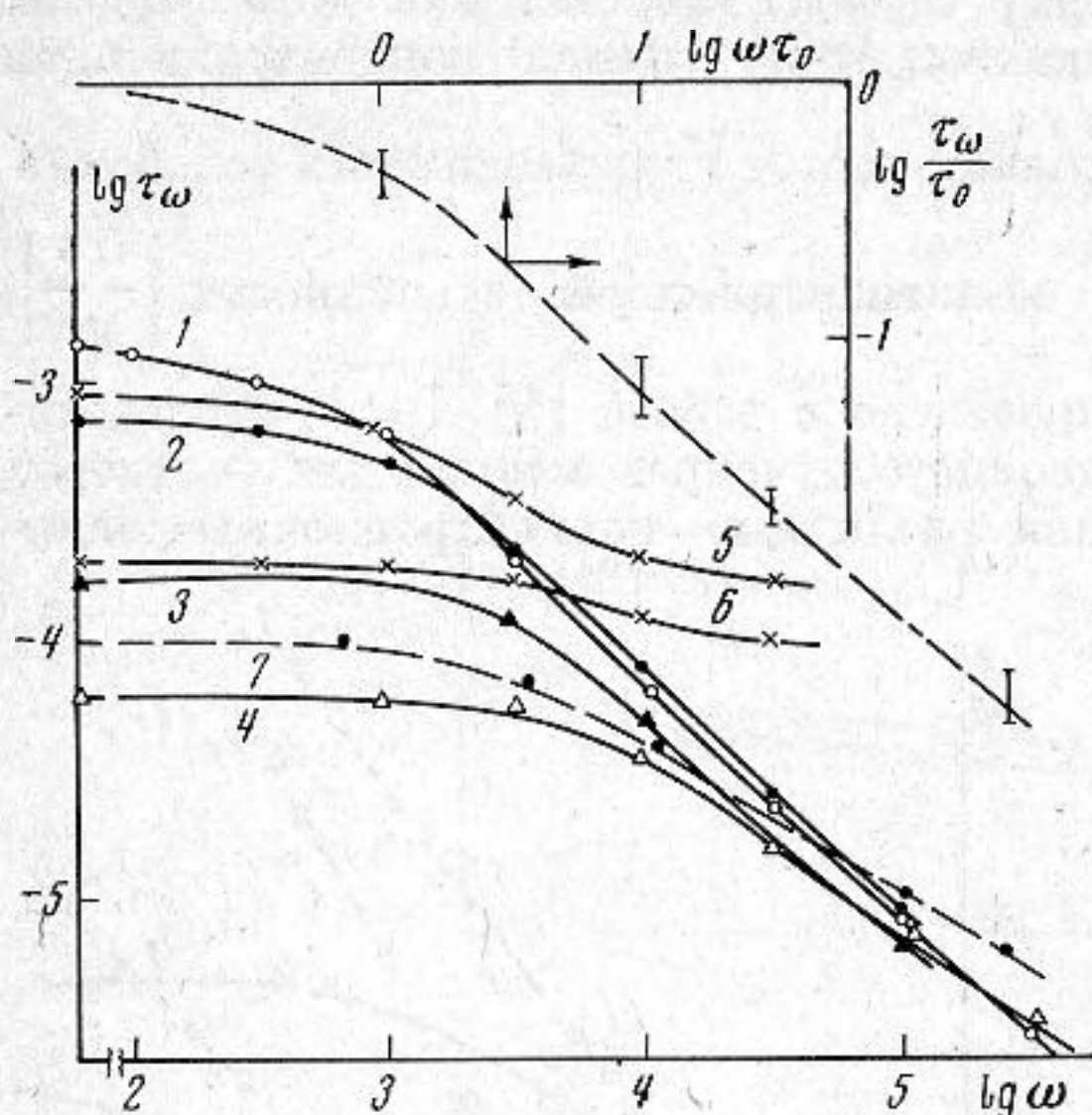
денной амплитуды K_ω/K_0 двойного лучепреломления, где $K = \left(\frac{\Delta n(\omega)}{gc} \right)_{c \rightarrow 0}$,

а $K_0 = K(\omega=0)$, выраженная как функция $\omega\tau_0$ для ПБГ (кривая 4 на фиг. 3) очень близка к дисперсии K_ω для системы с одним временем релаксации (кривая 1, фиг. 3).

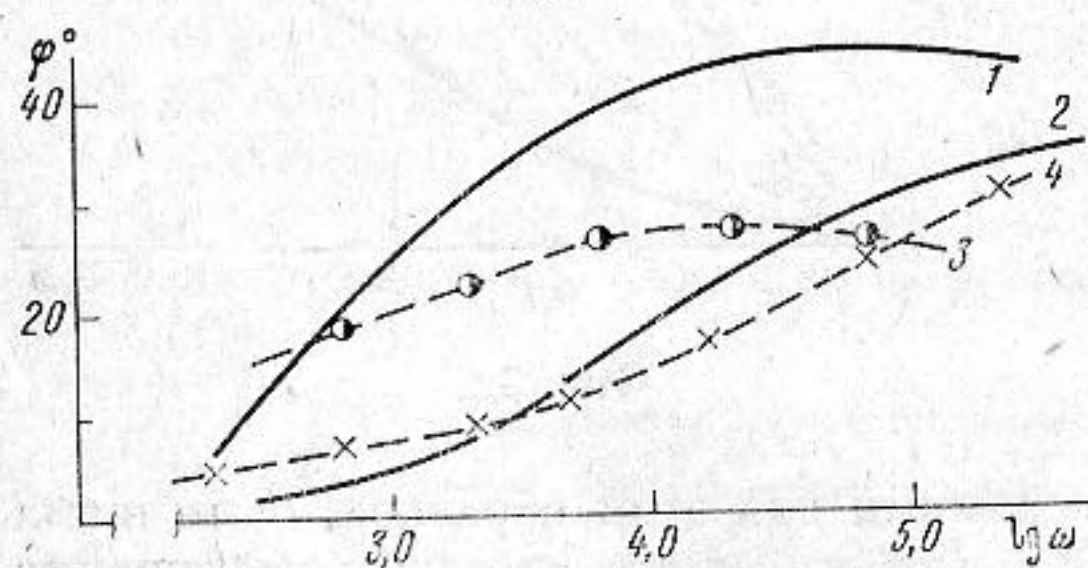
Небольшое расхождение между кривыми 4 и 1 в области больших частот связано, вероятно, либо с небольшой полидисперсностью изученной фракции ПБГ, либо с проявлением гибкости в спиральных макромолекулах ПБГ [6].

Аналогичная картина наблюдается и при изучении зависимости $\tau_\omega(\omega) = \text{tg } \varphi/\omega$. Сопоставление кривых 6, 5 (ПБГ) и кривой 2, 3 (ПС) на фиг. 4 показывает, что τ_ω изменяется для ПБГ всего в 2,5 раза при изменении частоты на 4—5 порядков, в то время как для сравнимых по τ_0 фракций ПС τ_ω уменьшается в 10—15 раз. При этом для ПБГ наблюдается тенденция к ослаблению зависимости $\tau_\omega(\omega)$, в то время как для ПС τ_ω продолжает уменьшаться с ростом ω .

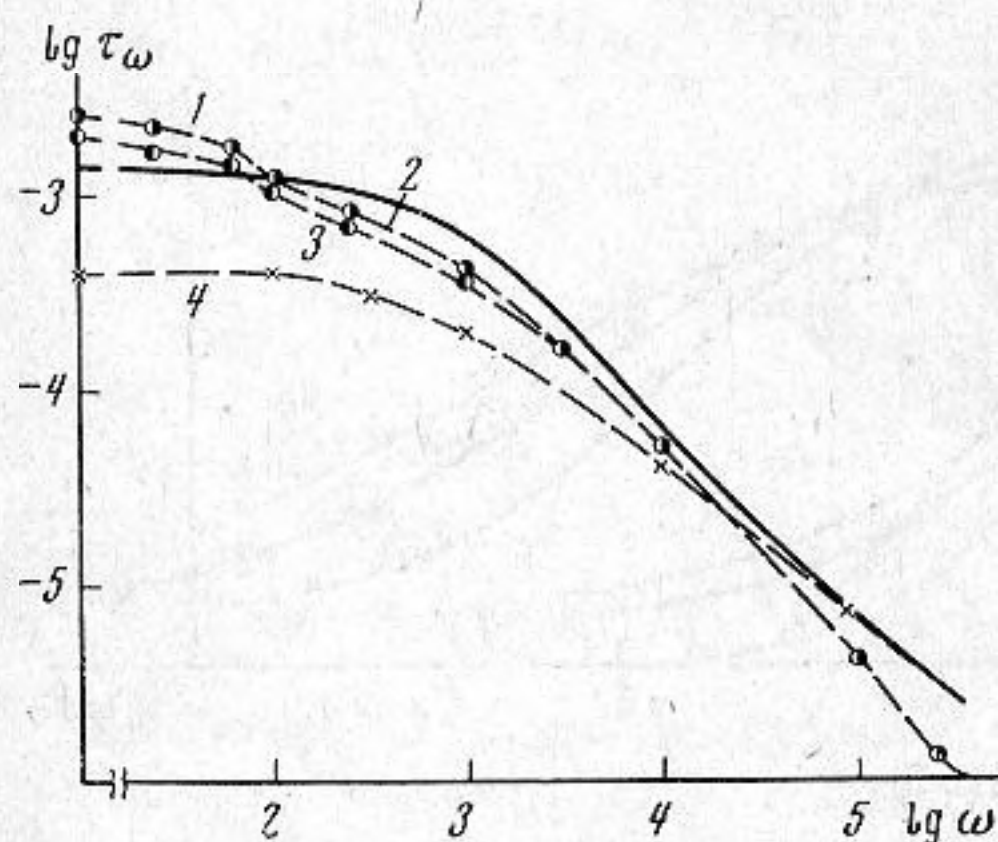
Аналогичные, но не так резко выраженные различия наблюдаются между ДФАЦ и ПС (кривая 6, фиг. 3 и кривая 7 на фиг. 4 — ДФАЦ). Однако если макромолекулы ПБГ можно было моделировать слегка изогнутым стержнем [6], то макромолекулы ДФАЦ представляют собой набор сегментов [7]. Поэтому уже в области небольших $\omega\tau_0$ зависимость K_ω/K_0 для ДФАЦ (кривая 6 на фиг. 3) отклоняется от зависимости K_ω/K_0 для одного времени релаксации (кривая 1, фиг. 3) и близка к соответствующей зависимости для ПС (кривая 5, фиг. 3), однако в области больших $\omega\tau_0$ наблюдается более резкая дисперсия K_ω/K_0 для ДФАЦ, чем для ПС. Со-



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6

ответственно этому и наблюдается менее резкая зависимость τ_ω от ω (кривая 7, фиг. 4), хотя тенденция к ослаблению зависимости τ_ω от ω как для ПБГ, для ДФАЦ в исследованной области ω не наблюдается.

На фиг. 3 приведены также данные и для разных фракций ПС в разных растворителях. Зависимость приведенной амплитуды K_ω/K для монодисперсных образцов ПС выражается одной кривой (5), которая расположена несколько ниже теоретической кривой (7) для клубков с большим гидродинамическим взаимодействием и пересекает теоретическую кривую для гидродинамически протекаемых макромолекул.

На фиг. 4 приведены данные τ_ω для растворов фракций ПС. Интересная деталь этих зависимостей (кривые 1—4) — совпадение их при $\lg \omega > 4,5$ и $\lg \tau_\omega < -4,5$. Это свидетельствует о том, что в данной области наблюдается релаксация участка цепи, величина которого определяется «внутренней вязкостью» и термодинамической жесткостью цепной макромолекулы. Более подробное обсуждение этого вопроса проводится в работе [5].

На той же фигуре приведена зависимость $\frac{\tau_\omega}{\tau_0} = \omega\tau_0$, которая выражается единой (штриховой) кривой для изученных фракций ПС. Разброс точек обозначен вертикальными прямыми. При $\lg \omega\tau_0 > 0,5$ $\frac{\tau_\omega}{\tau_0} \sim \omega^{-1}$, что как раз и отражает тот факт, что фаза φ практически не зависит от ω (см. фиг. 2). В пределах погрешности опыта зависимость $\frac{\tau_\omega}{\tau_0}$ от $\omega\tau_0$ описывается выражением

$$\frac{\tau_\omega}{\tau_0} = \frac{1}{1 + (1,63\omega\tau_0)^{0,95}} \quad -0,5 < \lg \omega\tau_0 < 2,5.$$

Была изучена также релаксация для полидисперсных образцов ПС-II и ПИБ. На фиг. 3 даны дисперсия приведенной амплитуды двойного лучепреломления монодисперсных ПС (кривая 5), ПС-II (кривая 7) в ТБЭ и БФ и ПИБ (кривая 8) в декалине и толуоле. Для монодисперсного ПС частотная зависимость приведенной амплитуды двойного лучепреломления описывается выражением:

$$\frac{K_\omega}{K_0} = \frac{1}{1 + \frac{0,63(\omega\tau)^{0,95}}{1 + 0,18(\omega\tau_0)^{0,7}}} \quad -1 \leq \lg \omega\tau \leq 2,5.$$

Дисперсия K_ω для полидисперсных образцов более медленная, что свидетельствует о расширении спектра релаксации с ростом полидисперсности.

На фиг. 5 приведена зависимость φ от ω для растворов фракции ПС-I (кривая 1) и ПС-II (кривая 2), а также для полидисперсных образцов ПС-II (кривая 3) и ПИБ (кривая 4). Для полидисперсных образцов наблюдается значительно более слабая зависимость φ от ω .

На фиг. 6 приведены зависимости τ_ω от ω для ПС-II в ТБЭ и БФ (кривые 1, 2), ПИБ в декалине (кривая 4) и ПС-I фр. в ТБЭ (кривая 3). Молекулярный вес $[\eta]$ ПС-I фр. больше молекулярного веса и $[\eta]$ ПС-II, однако τ_0 для ПС-II больше τ_0 для ПС-I фр., что является следствием полидисперсности и совпадает с предсказаниями теории [12]. Однако с ростом частоты наблюдается сложная зависимость τ_ω от ω для ПС-II, различия между τ_ω для ПС-II и ПС-I фр. практически исчезают при $\omega \sim 10^3$. Это подтверждает вывод о том, что при этих частотах наблюдается уже релаксация части цепной молекулы, которая определяется строением цепи, а не полидисперсностью образца.

Поскольку величина τ_0 наиболее чувствительна к полидисперсности, то становится понятным расхождение кривых K_ω/K_0 от $\omega\tau_0$ с ростом по-

лидисперсности (фиг. 3, кривые 5, 7, 8). Так как релаксация в растворе в области больших ω определяется не τ_0 , а релаксацией участка цепи, то это означает, что для полидисперсных образцов построение инвариантной зависимости с помощью $\omega\tau_0$, справедливое для монодисперсных полимеров, неприменимо. Релаксация в области малых частот будет определяться τ_0 , а релаксация в области больших частот $\sim\tau'$, которое уже не должно зависеть от полидисперсности образца. Для количественной характеристики τ' можно выбрать $\tau_{1/2} \left(K_{\omega\tau_{1/2}} = \frac{1}{2} K_0 \right)$. В таблице приведено отношение

τ_0 к $\tau_{1/2}$, причем $\tau_{1/2}$ выбиралось так, чтобы экспериментальная кривая совпадала в этой точке с теоретической кривой либо с кривой для монодисперсного ПС (числа в скобках, см. таблицу). Видно, что это отношение растет с ростом полидисперсности исследуемых образцов, и, таким образом, величина $\tau_0/\tau_{1/2}$ может служить количественной мерой полидисперсности образца.

Таким образом, проведенное исследование релаксации разбавленных растворов цепных макромолекул различной термодинамической жесткости и полидисперсности позволило выявить особенности поведения этих макромолекул в осциллирующем поле сдвига.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Ферри. Вязкоупругие свойства полимеров. М., ИЛ, 1963.
2. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
3. С. Н. Пеньков. Об одном методе измерения малой оптической анизотропии. Оптика и спектроскопия, 1961, 10, 787—791.
4. С. Н. Пеньков, В. П. Будтов. Исследование осциллирующего двойного лучепреломления формы и собственной анизотропии растворов полистирола. ВМС, 1972, А14, 8, 1869—1873.
5. В. П. Будтов, С. Н. Пеньков. Изучение осциллирующего динамического двойного лучепреломления растворов полистирола. ВМС, 1973, А15, 1, 42—53.
6. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, Г. И. Охрименко. Двойное лучепреломление в потоке и оптическая анизотропия молекул поли- γ -бензил-L-глутамата в растворах. ВМС, 1965 (А), 7, 6, 1104—1110.
7. Г. И. Охрименко. Канд. дис., ИВС АН СССР, Л., 1970.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах. М., «Наука», 1964.
9. С. Н. Пеньков, Ю. Л. Вагин. Осциллирующее динамическое двойное лучепреломление растворов полимеров. ВМС, 1971 (А), 13, 3, 555—564.
10. С. Н. Пеньков, В. Э. Степаненко. Фотоэлектрическая компенсация при измерении двойного лучепреломления в потоке. Оптика и спектроскопия, 1963, 14, 156—157.
11. G. Thurston, A. Peterlin. Influence of Finite Number of Chain Segments, Hydrodynamic Interaction, and Internal Viscosity on Intrinsic Birefringence and Viscosity of Polymer Solutions in an Oscillating Laminar Flow. J. Chem. Phys., 1967, 46, 12, 4881—4885.
12. A. Peterlin. Mean Dimensions of Macromolecular Coil in Laminar Flow. J. Chem. Phys., 1963, 39, 1, 224—229.

Поступила
20 июня 1972 г.