

УДК 534.28+541.6

ТЕОРИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА  
В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов

Предложена теория поглощения ультразвука в концентрированных растворах полимеров на основе модели в виде регулярной трехмерной макромолекулярной сетки, диффундирующей в вязкой среде. Рассмотрены дискретная и континуальная модели макромолекул. Спектр времен релаксации в исследованной системе распадается на две группы времен, отвечающих внутри- и межъячеечным движениям.

Показано, что полученные экспериментально величины поглощения ( $\Delta\alpha/\nu^2$ ) определяются не макроскопической, а локальной вязкостью системы «сетка — растворитель». Проведена оценка значений локальной вязкости. Принятая модель позволяет объяснить увеличение ( $\Delta\alpha/\nu^2$ ) при структурных изменениях в сетке, происходящих при увеличении температуры и длительном воздействии ультразвука большой амплитуды.

Экспериментальные данные по поглощению ультразвука в концентрированных растворах полимеров (весовые концентрации 3—15%), полученные Михайловым с сотрудниками [1—4], а также результаты других авторов [5, 6] показывают, что абсолютная величина коэффициента поглощения  $\alpha$  в растворе полимера лишь незначительно превышает коэффициент поглощения в чистом растворителе, несмотря на различие величин макроскопической сдвиговой вязкости раствора и растворителя на 3—4 и более порядков [7]. В исследованной [1—4] области частот  $\nu = 5, 15, 25$  и  $35$  мггц величина  $\alpha/\nu^2$  для чистого растворителя остается постоянной, а в растворах полимеров  $\alpha/\nu^2$  уменьшается с ростом частоты. Добавочное поглощение может быть связано с необратимыми процессами, происходящими в системе полимерных цепей, погруженных в растворитель.

В работе [8] одним из авторов совместно с М. В. Волькенштейном был предложен механизм поглощения ультразвука в концентрированных растворах полимеров, основанный на модели полимерной сетки, частично увлекающейся растворителем, в котором распространяется звуковая волна.

Концепция концентрированного полимерного раствора как сетки, образованной в результате переплетений («захлестов») цепей, образования узловых участков за счет сильных вторичных (ван-дер-ваальсовых, полярных или водородных) связей, кристаллитов и прочих рассматривалась рядом авторов [9, 10]. Мы полагаем, что время жизни узла больше периода ультразвука. Времена жизни узлов проявляются в низкочастотных движениях больших участков или макромолекул в целом, определяющих течение концентрированного раствора [11].

В работе [8] была принята модель полимерной цепи в виде цепочки из конечного числа шаров-сегментов, связанных энтропийными квазиупругими силами (ср. [12, 13]), причем связь цепей в сетку учитывалась грубым образом, посредством фиксирования средних положений узлов.

В настоящей работе проведено строгое рассмотрение поглощения ультразвука в регулярной трехмерной сетке диффундирующей в вязкой среде на основе модели макромолекулы в виде упругой непрерывной нити [14, 15] и сегментной модели Каргина—Слонимского («шаров» и «пружинок» ср. [8, 16]). В работе [16] связь между цепями в сетку (т. е. граничные



условия в узлах) фактически не учтена, и полученные времена релаксации являются временами релаксации для изолированных цепей.

Для первой модели движение макромолекулы в вязкой среде описывается уравнением

$$r^* \frac{\partial u}{\partial t} = K^* \frac{\partial^2 u}{\partial s^2}, \quad (1)$$

где  $s$  — контурная длина от начала нити (или узла) до заданной точки,  $u(s)$  — проекция смещения этой точки на направление распространения продольной звуковой волны,  $K^*$  — коэффициент энтропийной упругости единицы длины,  $r^*$  — коэффициент трения единицы длины нити.

Граничные условия в узлах сетки могут быть получены в следующем виде [14]: условие непрерывности смещения для всех ветвей, сходящихся в узле  $P$  ( $i, j$  — номера ветви)

$$u_i(P) = u_j(P) \quad (2)$$

и условие равенства нулю ранодействующей упругих натяжений в узловой точке

$$\sum_j \frac{\partial u_j(P)}{\partial s} = 0. \quad (3)$$

Для свободного конца условие (3) приводит к

$$\left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_{\text{св. конец}} = 0. \quad (4)$$

Учет броуновского движения будет проведен после перехода к нормальным координатам поставленной выше механической задачи.

Рассмотрим регулярную трехмерную кубическую сетку. Каждая ячейка такого вязко-упругого кристалла состоит из трех цепей с контурной длиной  $L$ . Вязко-упругое движение сетки в отсутствие внешнего (звукового) поля может быть представлено в виде суперпозиции нормальных координат  $Q$ :

$$\begin{aligned} u_j(\alpha, \beta, \gamma, s) &= \sum_{q, \theta_1, \theta_2, \theta_3} e^{i(\alpha\theta_1 + \beta\theta_2 + \gamma\theta_3)} (A_j e^{iqs} + B_j e^{-iqs}) e^{\lambda(q)t} = \\ &= \sum C_j(\alpha, \beta, \gamma, s; q, \theta_1, \theta_2, \theta_3) Q(q, \theta_1, \theta_2, \theta_3), \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\theta_j$  — сдвиг фаз между соседними ячейками вдоль  $j$ -й оси,  $(\alpha, \beta, \gamma)$  — номер ячейки,  $A_j$  и  $B_j$  относятся к цепи данной ячейки ( $j = 1, 2, 3$ ),  $q$  — волновой вектор,  $\lambda$  — собственные значения механической задачи [1—3].

Подстановка решения в форме (5) в уравнения движения (1) дает

$$\lambda = K^* q^2 / r^*, \quad (6)$$

а использование граничных условий (2), (3) приводит к системе шести алгебраических уравнений для  $A_j$  и  $B_j$ . Из условия разрешимости этой системы, решая определитель шестого порядка, мы находим

$$\sin^2 qL = 0, \quad (7)$$

$$\cos qL = \frac{1}{3} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \cos \theta_3). \quad (8)$$

Из выражений (7) и (8) мы получаем два набора возможных значений  $q$ :

$$q = \pi n / L, \quad (9)$$

где  $n = 2, \dots, \infty$  и

$$q = \frac{2\pi n}{L} \pm \frac{1}{L} \arccos \frac{1}{3} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \cos \theta_3). \quad (10)$$

Соотношения (7) и (8) могут быть также получены из граничных условий с помощью метода, предложенного Руденбергом и Шерром [17].



Уравнение движения сетки в среде, в которой распространяется звуковая волна имеет вид

$$r^* \left[ \frac{\partial u}{\partial t} - V_{\text{ср}}(u, t) \right] - K^* \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} + R(t) = 0, \quad (11)$$

где

$$v_{\text{ср}} = v_0 \sin \left( \frac{2\pi u(s)}{\Lambda} + \Phi \right) e^{i\omega t} \quad (12)$$

скорость движения точек среды в звуковом поле с длиной волны  $\Lambda$  и частотой  $\omega$ ;  $\Phi$  определяет фазу волны в данном элементе среды,  $R(t)$  — случайная броуновская сила [18].

Для нормальной координаты  $Q(\mathbf{q})$  получаем с помощью соотношений (11) и (5) уравнение движения:

$$r^* \dot{Q} + r^* \lambda Q + \frac{\partial U_{\text{вн}}}{\partial Q} = (F_Q)_{\text{бр}}. \quad (13)$$

Вынуждающая сила, действующая на цепочку со стороны движущейся среды, при  $\Lambda$  большей, чем размеры цепочки, равна

$$dF(s) = -r^* v_{\text{ср}} ds = -r^* v_0 \left[ \sin \Phi + \frac{2\pi u_j(s)}{\Lambda} \cos \Phi \right] e^{i\omega t} ds, \quad (14)$$

а отсюда «потенциал» внешних сил

$$U_{\text{вн}} = \sum_{j,\alpha,\beta,\gamma} r^* v_0 \left\{ \int_0^L \left[ u_j \sin \Phi + \frac{\pi}{\Lambda} u_j^2 \cos \Phi \right] ds \right\} e^{i\omega t}. \quad (15)$$

При учете ортонормированности преобразования (5)

$$\sum_{j,\alpha,\beta,\gamma} \int_0^L u_j^2(s) ds = \sum_{(\mathbf{q})} Q^2(\mathbf{q}), \quad (16)$$

$$U_{\text{вн}} = r^* v_0 \left[ G_c \sin \Phi Q_c + \frac{\pi}{\Lambda} \cos \Phi \sum_{(\mathbf{q})} Q^2 \right] e^{i\omega t} \quad (17)$$

при выводе выражения (17) использовано то условие, что для системы цепей с постоянной гидродинамической толщиной

$$\sum \int u_j(s) ds \sim Q_c, \quad (18)$$

где  $Q_c$  — нормальная координата центра масс всей сетки, которой соответствует  $q = 0$  ( $\lambda = 0$ ).

Диффузионное уравнение для функции распределения нормальной координаты  $Q$  получается из уравнения неразрывности

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial Q} \dot{Q} \psi = 0. \quad (19)$$

Величина  $\dot{Q}$  определяется из уравнения (13), причем  $(F_Q)_{\text{броун}}$  выражается через  $\psi$  (ср. [13])

$$F_{\text{броун}} = -kT \frac{\partial \ln \psi}{\partial Q}. \quad (20)$$

Тогда диффузионное уравнение принимает вид:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial Q} \left\{ \psi \left[ \lambda Q + \frac{2\pi v_0 \cos \Phi e^{i\omega t}}{\Lambda} Q + v_0 \sin \Phi G_c \delta(Q, Q_c) e^{i\omega t} \right] \right\} + \frac{kT}{r^*} \frac{\partial^2 \psi}{\partial Q^2}. \quad (21)$$

Решение уравнения (21) ищется в форме

$$\psi = \psi_0 (1 + a(t) + b(t) Q + c(t) Q^2), \quad (22)$$



где  $\psi_0$  — невозмущенная функция распределения нормальной координаты  $Q$

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{2\pi kT}{r^* \lambda}} \exp\left(-\frac{r^* \lambda}{2kT} Q^2\right). \quad (23)$$

Уравнения для  $a(t)$ ,  $b(t)$  и  $c(t)$

$$\begin{aligned} \dot{a} &= (2kT/r^*)c - (2\pi v_0 \cos \Phi / \Lambda) e^{i\omega t}, \\ \dot{b} &= -\lambda b, \\ \dot{c} &= -2\lambda c + (2\pi v_0 r^* \lambda \cos \Phi / \Lambda kT) e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (24)$$

имеют периодическое (по  $t$ ) решение:

$$\begin{aligned} a(t) &= -\frac{2\pi v_0 \cos \Phi}{\Lambda} \frac{\tau^*}{1 + i\omega\tau^*} \cdot e^{i\omega t}, \\ b(t) &= 0, \\ c(t) &= \frac{\pi v_0 \cos \Phi}{\Lambda kT} \frac{\tau^*}{1 + i\omega\tau^*} \cdot e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (25)$$

Дисперсия поглощения ультразвука в рассматриваемой системе определяется набором времен релаксации

$$\tau_q^* = 1 / 2\lambda_q. \quad (26)$$

Величина энергии ультразвука, поглощенной за единицу времени за счет потерь на тепло при неполном увлечении сетки средой

$$\langle \dot{E} \rangle = \frac{r^*}{2} \int \psi \sum_{j,\alpha,\beta,\gamma} (v_{\text{ср}}, v_{\text{ср}} - \dot{u}_j) \{du_j\}, \quad (27)$$

где  $\psi$  полная функция распределения, а сила трения  $r^* (v_{\text{ср}} - \dot{u})$  с помощью уравнения (11) может быть представлена в виде

$$r^* (v_{\text{ср}} - \dot{u}_j) = -\frac{\partial W}{\partial u_j}, \quad (28)$$

где

$$W = -\frac{1}{2} K^* \sum \int q^2 u_j^2 ds - kT \ln \psi. \quad (29)$$

Тогда из (14), (29) и (27) мы получаем

$$\langle \dot{E} \rangle = \frac{1}{2r^*} \int \psi(u) \sum \left( \frac{\partial U_{\text{вн}}}{\partial u_j}, \frac{\partial W}{\partial u_j} \right) du_j. \quad (30)$$

В силу унитарности преобразования к нормальным координатам в рассматриваемой задаче скалярное произведение векторов сохраняется и якобиан перехода равен единице. Поэтому в нормальных координатах мы имеем

$$\begin{aligned} \langle \dot{E} \rangle &= \frac{1}{2r^*} \int \psi(Q) \sum \left( \frac{\partial U}{\partial Q}, \frac{\partial W}{\partial Q} \right) \{dQ\} = \frac{e^{i\omega t}}{2r^*} \int \psi \sum_{(Q)} \left\{ r^* v_0 \cos \Phi \frac{2\pi}{\Lambda} Q + \right. \\ &\quad \left. + r^* v_0 G_c \sin \Phi \delta(Q, Q_c) \right\} \left\{ r^* \lambda Q + kT \frac{\partial \ln \psi}{\partial Q} \right\} \{dQ\}. \end{aligned} \quad (31)$$

Подстановка в выражение (31) решения (22) для  $\psi$  и усреднение за период  $u$  по всем  $\Phi$ , при предположении о равновероятности всех значений  $\Phi$  в макроскопическом образце объема  $V$ , приводит к следующему результату:

$$\langle \dot{E} \rangle = \frac{5\pi^2 v_0^2 kT}{2\Lambda^2} \cdot \frac{1}{U} \sum \frac{\tau_q^*}{1 + \omega^2 \tau_q^{*2}}. \quad (32)$$



При выводе выражения (32) используется вытекающее из независимости всех нормальных координат представление

$$\psi = \prod_q \psi(Q_q). \quad (33)$$

Заметим, что вследствие наличия броуновского движения и нелинейности потенциала внешних сил (15) в сетке возбуждаются с одинаковым весом все времена релаксации (см. (32)), а не происходит резонансного возбуждения одного типа вязко-упругого движения. В регулярной сетке при отсутствии броуновского движения под действием однородного силового поля возник бы единственный «синфазный» тип движения с  $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 0$ .

Для второй модели (Каргина — Слонимского) уравнение движения  $n$ -го сегмента  $j$ -й цепочки ячейки  $(\alpha, \beta, \gamma)$  будет

$$r\dot{u}_j(\alpha, \beta, \gamma, n) + K [2u_j(n) - u_j(n-1) - u_j(n+1)] = 0, \quad (34)$$

а для узлового сегмента

$$r_0\dot{u}_0(\alpha, \beta, \gamma, 0) + K [6u_0(\alpha, \beta, \gamma, 0) - u_1(\alpha, \beta, \gamma, 1) - u_1(\alpha-1, \beta, \gamma, N) - \dots - u_3(\alpha, \beta, \gamma-1, N)] = 0, \quad (35)$$

где  $r$  и  $r_0$  — коэффициенты трения сегментов,  $K$  — коэффициент статической упругости сегмента.

Решение  $u_j(\alpha, \beta, \gamma, n)$  ищется в форме, аналогичной (5):

$$u_j(\alpha, \beta, \gamma, n) = \sum e^{i(\alpha\theta_1 + \beta\theta_2 + \gamma\theta_3)} (A_j e^{i\varphi n} + B_j e^{-i\varphi n}) e^{-\mu(\varphi)t}. \quad (36)$$

Подстановка в уравнение (34) дает

$$1/\mu = \frac{r}{4K \sin^2 \frac{\varphi}{2}}. \quad (37)$$

Пять граничных условий для решения в форме (36) для цепочки из  $(N)$  сегментов между узлами имеют вид:

$$u_{1,2,3}(\alpha, \beta, \gamma, 0) = u_1(\alpha-1, \beta, \gamma, N+1) = u_2(\alpha, \beta-1, \gamma, N+1) = u_3(\alpha, \beta, \gamma-1, N+1), \quad (38)$$

а шестое условие получается из подстановки решения (36) в «узловое» уравнение (35):

$$K [6u_0(\alpha, \beta, \gamma, 0) - u_1(\alpha, \beta, \gamma, 1) - u_1(\alpha-1, \beta, \gamma, N) - \dots - u_3(\alpha, \beta, \gamma-1, N)] = r_0\mu(\varphi) u_0(\alpha, \beta, \gamma, 0). \quad (39)$$

Решение определителя однородной алгебраической системы (38), (39), (36) для  $A_j$  и  $B_j$  становится возможным, если предположить, что (ср. [16])

$$r_0 = 3r. \quad (40)$$

При этом из условия (39) с учетом выражений (38), (37) и (36) получаем

$$u_1(\alpha-1, \beta, \gamma, N) + u_2(\alpha, \beta-1, \gamma, N) + u_3(\alpha, \beta, \gamma-1, N) = u_1(\alpha, \beta, \gamma-1) + u_2(\alpha, \beta, \gamma, -1) + u_3(\alpha, \beta, \gamma, -1). \quad (41)$$

При этих условиях «узловое» уравнение сводится к сумме трех уравнений в форме (34).

Решение определителя, сходного с определителем системы (2), (3), приводит к  $3N+1$  решениям (ср. (7), (8)):

$$\begin{aligned} \sin^2 \varphi (N+1) &= 0, \\ \cos \varphi (N+1) &= \frac{1}{3} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \cos \theta_3), \end{aligned} \quad (42)$$



$$\varphi = \pi k l / (N + 1), \quad (44)$$

где  $k = 1, \dots, N$ ,

$$\varphi = \frac{2\pi l}{N+1} \pm \frac{1}{N+1} \arccos \frac{1}{3} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \cos \theta_3), \quad (45)$$

где  $l = 0, \dots, N/2$ , если  $N$  — четное или  $l = 0, \dots, \frac{N+1}{2}$ , если  $N$  — нечетное, причем при  $l = 0$  берется  $+$ , при остальных  $l_{\pm}$ , при  $l = \frac{N+1}{2}$  берется  $-$ . Корни (44) дважды вырожденные.

Дальнейшие расчеты в нормальных координатах являются точным повторением формул (13) — (32) и приводят к выражению, сходному с (32), в которое вместо времен  $\tau_q^*$  входит набор времен

$$\tau(\varphi) = \frac{1}{2\mu(\varphi)}. \quad (46)$$

Набор времен (46) совпадает с набором (26) в области больших времен релаксации при  $\varphi \ll \pi$ , т. е. при  $k \ll N$ .

С другой стороны, континуальная модель допускает наличие бесконечно малых времен релаксации при  $q \rightarrow \infty$ , тогда как для дискретной модели  $\tau \geq \tau_{\min} = r/8K$  (при  $k \rightarrow N$ ).

Коэффициент поглощения звуковой волны  $\Delta\alpha$  определяется из (32) (ср. [8]) ( $\omega = 2\pi\nu$ )

$$\frac{\Delta\alpha}{\nu^2} = \frac{\langle \dot{E} \rangle}{\nu^2 c_{зв}^3 \langle E_{зв} \rangle} = \frac{5\pi^2 k T}{2\rho c_{зв}^3} \frac{1}{V} \sum \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (47)$$

где  $\langle E_{зв} \rangle$  средняя плотность энергии звуковой волны

$$\langle E_{зв} \rangle = \frac{1}{2} \rho v_0^2, \quad (48)$$

$\nu$  — частота звуковой волны,  $\rho$  — плотность вязкой среды,  $c_{зв}$  — скорость звука.

Выражение (47) удобно представить в форме ( $\int g(x) dx = 1$ )

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\alpha}{\nu^2} = & \frac{15kTcrN}{\rho c_{зв}^3 MK} \int_{r/8K}^{rN^2/2\pi^2 K} d\tau \frac{g(\tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} + \\ & + \frac{5kTcr}{24\pi\rho c_{зв}^3 MK} \frac{1}{N+1} \int_{-1}^1 \frac{[g(y) \sqrt{1-y^2}] dy}{\sin^2 \left[ \frac{\arccos y}{2(N+1)} \right] \left( 1 + \omega^2 \frac{r^2}{64K^2} \sin^4 \left[ \frac{\arccos y}{2(N+1)} \right] \right)}, \end{aligned} \quad (49)$$

где  $c$  — концентрация,  $M$  — молекулярный вес сегмента.  $g(\tau)$  — представляет собой часть релаксационного спектра, определяемого временами внутриячеечных движений (42), (44), а также коротковолновыми ветвями сеточного релаксационного спектра ( $l \neq 0$  из (45))

$$g(\tau) \sim 1/\sqrt{\tau - r/8K}. \quad (50)$$

Второе слагаемое в формуле (49) является вкладом длинноволновых межъячеечных типов движений ( $l = 0$  из (45)), где

$$y = \frac{1}{3} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \cos \theta_3).$$

Функция  $g(y)$  была вычислена нами на основе метода моментов с выделением сингулярностей [19, 20], причем  $g(y)$  была аппроксимирована в виде суммы полинома и сингулярной части вида  $\sqrt{1-y}$ .

Для первой модели получается выражение, сходное с (48), и которое с точностью до численного коэффициента переходит в (48), если положить

$$r^* = r/l, \quad K^* = Kl, \quad L = (N+1)l, \quad (51)$$



где  $l$  — контурная длина сегмента. Некоторое различие в поведении обеих моделей связано с несколько отличающейся зависимостью  $\tau^*$  и  $\tau$  от волновых чисел (ср. (6), (26) и (37)), особенно в области малых  $\tau^*$  и  $\tau$ .

Характеристическим временным параметром в рассматриваемой задаче является

$$\tau_N = rN^2/2K\pi^2, \quad (52)$$

определяющий наибольшие внутриячеечные времена релаксации. Для сетки, содержащей  $N = 10$  сегментов между узлами по  $Z = 25$  мономерных единиц в сегменте с  $\eta = 0,005$  пуаз (вязкость чистого растворителя бензина) вычисления  $\tau_N$ , основанные на формуле Стокса для  $r$

$$r = 6\pi\eta_{\text{лок}}\sqrt{z}b \quad \text{и} \quad K = (3kT)/(zb^2)$$

приводят к значению  $\tau_N \simeq 10^{-8}$  сек.

При частотах, больших  $\tau_N^{-1}$ , основной вклад в  $\Delta\alpha/v^2$  дает первый член в выражении (49), который при  $\omega > \tau_N^{-1}$  ведет себя как  $\Delta\alpha/v^2 \sim \sqrt{r/\omega}$  и перестает зависеть от густоты сетки. Распространение экспериментальных данных в область больших  $\omega$  позволило бы получить точное значение  $r$ .

При частотах меньших, чем  $\tau_N^{-1}$  дисперсия  $\Delta\alpha/v^2$  определяется вторым членом в (49) (межъячеечная релаксация), а абсолютная величина  $\Delta\alpha/v^2$  определится суммой вкладов обоих типов процессов. Сравнительно узкий интервал частот, исследованный в экспериментальных работах [1—4], не позволяет однозначно определить, с какими процессами связана наблюдаемая дисперсия.

Оценка, основанная на предположении о том, что наблюдаемая дисперсия связана с межъячеечной релаксацией, приводит при заданном экспериментально ( $\Delta\alpha/v^2$ ) к чрезмерно малым значениям  $\eta_{\text{лок}} < \eta$  растворителя. Кроме того, в этом случае при более высоких частотах должна наблюдаться область, связанная с внутриячеечными сегментными движениями.

Если же наблюдаемая дисперсия отвечает внутриячеечной релаксации, то из абсолютных значений  $\Delta\alpha/v^2$  и из частотной зависимости можно оценить  $\eta_{\text{лок}}$  и  $N$ . Из данных [4] для системы полиизобутилен — бензин при более низких концентрациях (3%, 5%), при которых дисперсия отсутствует, можно определить  $\eta_{\text{лок}}N = 4 \cdot 10^{-2}$ , что дает при разумных оценках  $N = 10$ ,  $\eta_{\text{лок}} = 0,004$ ;  $N = 100$ ,  $\eta_{\text{лок}} = 0,0004$ . С другой стороны, из данных работы [4] при больших концентрациях, когда появляется сильная дисперсия, можно найти, что  $\eta_{\text{лок}} = 0,20$  при  $N = 10$ ,  $\eta_{\text{лок}} = 0,055$  при  $N = 100$  ( $c = 8\%$ ,  $10\%$ ). (Макроскопическая вязкость при этих концентрациях значительно больше [7].)

Таким образом, локальная вязкость оказывается сильной функцией от концентрации. При рассмотрении концентрационной зависимости ( $\Delta\alpha/v^2$ ) следует учесть, что  $r$ ,  $N$  являются функциями от  $c$ , причем предельные случаи зависимости  $N(c)$  могут быть для регулярной кубической сетки с расстоянием  $A$  между узлами получены из простых соображений. Поскольку  $c = 3mNM$ , где  $m$  — число узлов в единице объема, а  $m^{1/3}A = 1$ , то для вытянутых цепей, у которых  $A \sim Nb$ , оказывается, что  $N \sim c^{-1/2}$ , а для гауссовых цепей, у которых  $A \sim \sqrt{N}b$ , мы получаем  $N \sim c^{-2}$  (ср. [10]).

Использование приведенных выше соображений позволяет оценить зависимость  $\eta_{\text{лок}}(c) \sim \eta_{\text{лок}} c^x$  (где  $x \sim 1-2$ ), тогда как для макроскопической вязкости для рассматриваемого интервала концентраций (для полиизобутилена с 3%)  $\eta_{\text{макро}} \sim c^5$  [7].



Часть макромолекул может находиться в несвязанном в сетку состоянии, для которых дисперсия  $\Delta\alpha/v^2$  задается выражением, аналогичным с первым членом в выражении (49); поэтому из-за одинаковой частотной зависимости  $\Delta\alpha/v^2$  в случае сетки и свободных цепей, не удастся разделить их вклады.

Отметим также, что наблюдаемое на опыте увеличение  $\Delta\alpha/v^2$  при повышении температуры [21] и при длительном воздействии ультразвука большой амплитуды [4], может быть связано с разрыхлением сеток за счет разрыва узлов и с эффективным увеличением  $N$ , что следует из анализа выражений (48) [15]. С ростом частоты влияние изменения  $N$  на потери должно уменьшаться, что может быть проверено на опыте.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова. Поглощение ультразвуковых волн большой амплитуды в структурированных растворах полимеров. Акуст. ж., 1957, 3, 3, 239—242.
2. И. Г. Михайлов, Л. И. Тарутина. Поглощение ультразвуковых волн в растворах желатины. Докл. АН СССР, 1950, 74, 41—43.
3. И. Г. Михайлов, Л. А. Шагалова. Распространение ультразвуковых волн в растворах полимеров. Докл. АН СССР, 1953, 89, 829—833.
4. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова. Распространение ультразвуковых волн в растворах полимеров. Вестн. ЛГУ, сер. физики и химии, 1958, 16, 78—88.
5. G. G o o b e r m a n. Ultrasonic absorption of polymer solutions. Nature, 1961, 191, 693—694.
6. R. Z a n a, S. C a n d a n, R. C e r f. Absorption ultrasonore de polymers vinyliques dans differents solvants. C. R., 1962, 254, 1061—1063.
7. T. W. De Witt, H. Markowitz, F. J. Padden, L. I. Zapas. Concentration dependence of the rheological behavior of the polyisobutylene decalin system. J. Coll. Sci, 1955, 10, 174—188.
8. Ю. Я. Готлиб, М. В. Волькенштейн. О поглощении ультразвука в растворах полимеров. Докл. АН СССР, 1953, 89, 821.
9. P. T. Flory. Principles of polymer chemistry. Ithaca, New York, 1953.
10. T. D. Ferry. Viscoelastic properties of polymers. New York, London, 1961.
11. T. Gillespie. The viscosity of concentrated polymer solutions. J. Polymer Sci., 1960, 46, 389—393.
12. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. О деформации аморфно-жидких линейных полимеров. Докл. АН СССР, 1948, 62, 239—242.
13. P. E. Rouse. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coling polymers. J. Chem. Phys., 1953, 21, 1272—1282.
14. J. S. Ham. Viscoelastic theory of branched and crosslinked polymers. J. Chem. Phys., 1957, 26, 625—634.
15. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов, В. А. Соловьев. К теории поглощения ультразвука в концентрированных растворах полимеров. Тезисы докладов 4 совещания по жидкому состоянию вещества. Киев, 1959. Изд. Киевск. ун-та. 1962, 85.
16. T. Takemura. Viscoelastic properties of concentrated polymer solutions. J. Polymer Sci, 1958, 28, 185—195.
17. K. Ruedenberg, C. W. Scherr. Free-electron network model for conjugated systems, I. Theory. J. Chem. Phys., 1953, 21, 1565—1582.
18. С. Чандрасеккар. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М., ИЛ, 1947.
19. М. Борн, Х. Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М., ИЛ, 1958.
20. M. Lax, J. L. Lebowitz. Moment singularity analysis of vibration spectra. Phys. Rev., 1954, 96, 594—598.
21. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова. Изучение структурных изменений концентрированных растворов полимеров при помощи ультразвука. Акуст. ж., 1963, 9, 1, 50—53.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР  
Ленинград

Поступила в редакцию  
22 октября 1962 г.