АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том IX 1963 Вып. 4

УДК 534.28—8

ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В ТИОКОЛАХ

И. Г. Михайлов, Л. И. Савина, В. А. Соловьев, М. Н. Сырова

Исследованы скорость и поглощение звука в жидких тиоколах с различными молекулярными весами. Скорость звука измерялась интерферометром на частоте 1 *мггц* при температурах 50—90°, поглощение импульсным методом на частотах от 4 до 30 *мггц* и температурах от 20 до 60°. Обнаружена релаксация структурного характера, связанная, по-видимому, с сегментной диффузией молекулярных цепей.

Жидкости большой вязкости представляют собой очень удобный объект для исследования процессов структурной релаксации. Во многих изученных ранее вязких маслах [1—4] времена релаксации оказались лежащими в интервале частот, доступном для непосредственного исследования. При этом было установлено, что релаксационный спектр, по-видимому, всегда имеет большую ширину, и что релаксация сдвиговой и объемной вязкости происходит в одном и том же интервале частот. Сходные выводы были получены и в более подробных исследованиях, проведенных другими авторами [5—7].

Большая величина времен релаксации и коэффициента вязкости в большинстве исследованных ранее жидкостей связана с сильным межмолекулярным взаимодействием (наличие дипольных групп, водородных связей и тому подобное). Другой причиной большой вязкости может быть высокий молекулярный вес жидкости. Исследования релаксационных свойств высокомолекулярных жидкостей проводились на нескольких углеводородных [8] и силиконовых [6, 14] полимерах. В данной работе исследованы жидкие тиоколы, представляющие собой полимеры состава HS — R — S — S — R —...— S — S — R — SH, где R — органические радикалы (углеводороды или эфиры). Исследовано 4 образца различного молекулярного веса *. Детальная химическая характеристика образцов отсутствовала. Известен только средний численный молекулярный вес M_n, определенный титрованием по концевым меркаптанным группам. Однако в случае полидисперсных образцов величина M_n может сильно отличаться от среднего весового молекулярного веса, который в основном определяет механические свойства полимера. Поэтому в дальнейшем мы используем как более объективную характеристику образцов величину их вязкости при 20° (η_{20}). Как известно [9], вязкость жидких полимеров при данной температуре связана с числом атомов в цепи Z формулой:

$$\lg \eta = a \lg Z + b,$$

где a — константа, равная 3,4 для длинных цепей ($Z \gtrsim 1000$) и лежащая в пределах 1—2 для более коротких цепей. Значение Z, при котором происходит переход от одного значения a к другому, зависит от рода

* Авторы выражают благодарность Л. И. Лифшицу за предоставление образцов.

полимера и для тиоколов неизвестно, так что нельзя утверждать с уверенностью, что $\lg \eta_{20}$ в исследованных нами образцах линейно зависит от $\lg Z$; несомненно во всяком случае, что величина η_{20} является монотонной и однозначной функцией длины цепи.

T, °C	№ образца, молек. вес M_n											
	I—1310			II—1660			III—2230			IV—2720		
	ρ, *г/см³*	c, *м/сек*	η *пуаз*	ρ, *г/см³*	c, *м/сек*	η, *пуаз*	ρ, *г/см³*	c, *м/сек*	η, *пуаз*	ρ, *г/см³*	c, *м/сек*	η, *пуаз*
20	1,2885	(1604)	46	1,2987	(1613)	116	1,3006	(1615)	349	1,3023	(1615)	417
30	1,2796	(1575)	17	1,2915	(1584)	48	1,2926	(1587)	139	1,2938	(1587)	192
40	1,2715	(1546)	9	1,2827	(1555)	23	1,2843	(1559)	69	1,2846	(1559)	90
50	1,2629	1518	5	1,2743	1526	12	1,2766	1531	36	1,2777	1531	47
60	1,2553	1488	3	1,2676	1496	7	1,2684	1503	21	1,2707	1503	27
70		1459			1469			1475			1475	
80		1430			1440			1448			1447	
90											1421	

В таблице приведены значения плотности ρ, вязкости η и скорости звука c для изученных образцов тиоколов. Скорость звука измерялась интерферометром на частоте 1 *мггц*. Измерения скорости удалось провести только на высоких температурах, так как при более низких не удается избавиться от воздушных пузырьков, возникающих при движении рефлектора. Температурная зависимость скорости звука оказалась линейной, что позволяет экстраполировать найденные значения c к температурам, при которых измерялось поглощение. Экстраполированные значения c приведены в таблице в скобках.

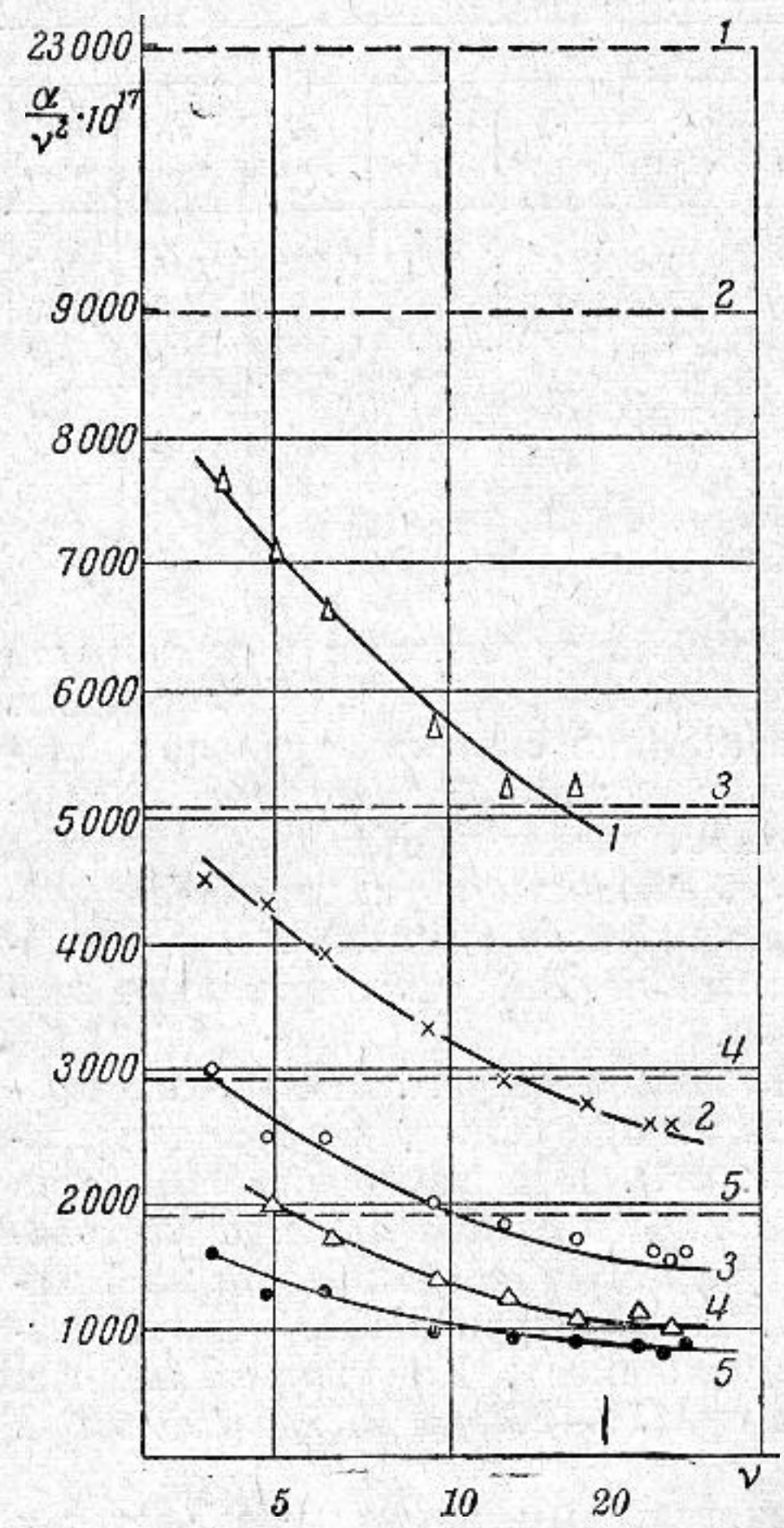
Вязкость измерялась капиллярным вискозиметром. Измерения проводились как при свободном течении, так и при наложении дополнительной разности давлений (до 700 *мм* рт. ст.). При изменении градиента скорости течения в 500 раз значения вязкости остаются в пределах погрешности ($\pm 2\%$) неизменными, что указывает на ньютоновский характер течения при малых градиентах. Температурная зависимость вязкости во всех образцах практически одинакова. Кажущаяся энергия активации изменяется от 10 *ккал/моль* при 50—60° до 15 *ккал/моль* при 20—30°.

Поглощение звука α измерялось импульсным методом на частотах $\nu = 4 - 30$ *мггц* при температурах 20—60°. Во всех случаях наблюдаемое значение коэффициента поглощения значительно меньше вычисленного по формуле Стокса. Характер частотной и температурной зависимостей α/ν^2 иллюстрируется кривыми фиг. 1 (для образца *I*). Здесь *1—5*— кривые частотной зависимости α/ν^2 при температурах соответственно 20, 30, 40, 50, 60°; пунктирные кривые — значения α/ν^2, вычисленные по формуле Стокса для соответствующих температур. Как видно из кривых, величина α/ν^2 уменьшается с ростом частоты (величина ν в *мггц*).

С увеличением молекулярного веса поглощение растет, хотя и гораздо медленнее, чем вязкость.

Полученные результаты позволяют сделать ряд выводов относительно механизма вязкого течения в жидких тиоколах. Независимость энергии активации сдвиговой вязкости от молекулярного веса указывает на то, что течение происходит за счет сегментной диффузии длинных молекулярных цепей. Времена релаксации этого процесса τ, безусловно, меньше 1 *сек*, так как в противном случае измерения вязкости обнаружили бы неньютоновский характер течения. В то же время значительная часть релаксационного спектра должна соответствовать значениям $\tau > 10^{-7}$ *сек*, так как при частотах порядка 10^7 *гц* проявляется только незначительная доля сдвиговой вязкости.

Более детальные сведения о характере релаксационного спектра можно получить из анализа частотной зависимости поглощения звука. Прежде всего необходимо установить природу процессов, с которыми связана наблюдаемая на опыте релаксация. Предположение о кнезеровских процессах представляется маловероятным, так как в жидкостях со сложными молекулами скорость обмена энергией между внутри- и межмолекулярными степенями свободы обычно очень велика; соответственно времена релаксации должны быть гораздо меньше, чем наблюдавшиеся в наших измерениях (10^{-8}—10^{-7} *сек*). Наиболее естественно считать, что наблюдаемое при частотах 10^6—10^7 *гц* поглощение ультразвука связано с процессами структурной релаксации, т. е. с перемещением и изменением ориентации молекул и их звеньев. Возможны еще процессы внутримолекулярных превращений — переходов между поворотно-изомерными конфигурациями; однако в случае длинных гибких молекул они также тесно связаны со структурной релаксацией. Действительно, движение молекулы происходит за счет сегментной диффузии, т. е. за счет деформаций и последовательных смещений отдельных, сравнительно небольших отрезков молекул. Последние же согласно взглядам, развитым М. В. Волькенштейном и его сотрудниками [10], связаны с перестройкой поворотно-изомерной конфигурации молекулярной цепи. Внутри- и межмолекулярные барьеры, ограничивающие повороты вокруг связей в цепи, определяют также и энергию активации вязкого течения.



Фиг. 1

Еще один возможный релаксационный механизм — образование и распад временных межмолекулярных связей — также должен проявляться в форме структурной релаксации. Как известно, в случае структурной релаксации часто удается использовать метод приведенных переменных [11]. Он оказывается применимым, если все времена релаксации τ_j имеют одинаковую температурную зависимость. Тогда произведение динамической вязкости $\eta(\omega)$ на частоту

$$\omega\eta(\omega) = \sum_j \frac{E_j \omega \tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2}$$

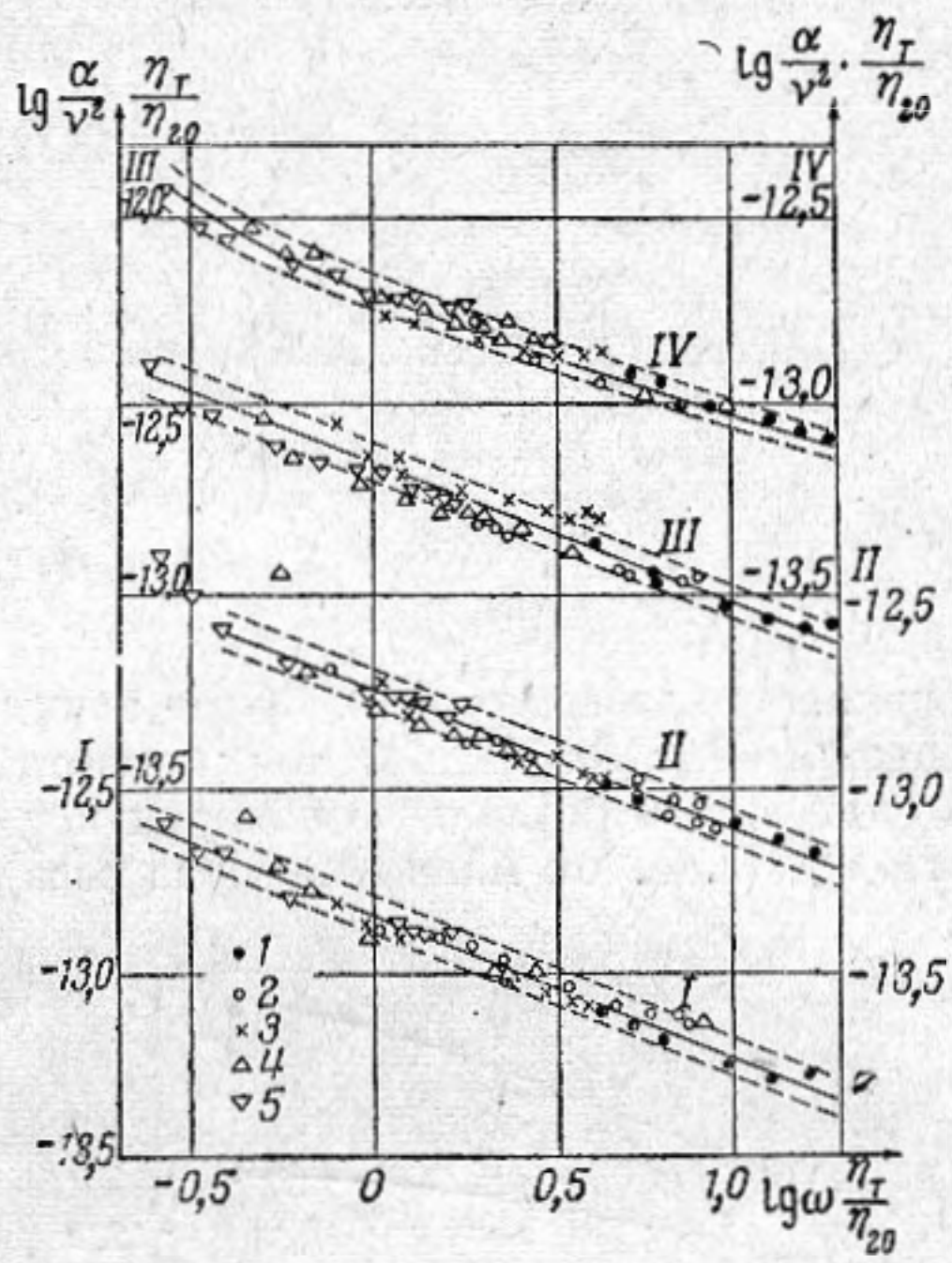
зависит от частоты и температуры только через величину $\omega\tau_0$, где τ_0— какое-то одно из времен релаксации τ_j. Температурная зависимость модулей упругости E_j считается при этом незначительной (под величиной $\eta(\omega)$ мы понимаем здесь комбинацию сдвиговой и объемной вязкостей, поскольку при использовании только продольных волн их раздельное определение невозможно).

Если упомянутые условия применимости метода приведенных переменных выполнены, то кривые зависимости $\lg \eta(\omega)$ от $\lg\omega$, полученные

при различных температурах T_1 и T_2, должны совпасть при смещении одной из них вдоль прямой $\lg[\omega\eta(\omega)] = \text{const}$ на отрезок $\lg\tau_0(T_1) - \lg\tau_0(T_2)$. Вместо кривых динамической вязкости можно использовать графики величины

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \frac{2\pi^2}{\rho c^3}\eta(\omega).$$

На фиг. 2 показаны полученные таким методом единые кривые частотной зависимости поглощения звука для всех четырех образцов. Здесь *1—5*—экспериментальные точки для температур соответственно 20, 30, 40, 50, 60°. Кривые приведены к температуре $T = 20°$. При совмещении кривых оказалось, что характерное время релаксации τ_0 в пределах погрешности пропорционально сдвиговой вязкости при стационарном течении η*. Согласие между данными, полученными при разных температурах, достаточно убедительное, хотя у экспериментальных кривых имеется незначительная тенденция к уменьшению наклона при высоких частотах. Большинство точек отклоняется от общей кривой не более чем на 10% (пределы, указанные на графике пунктиром).



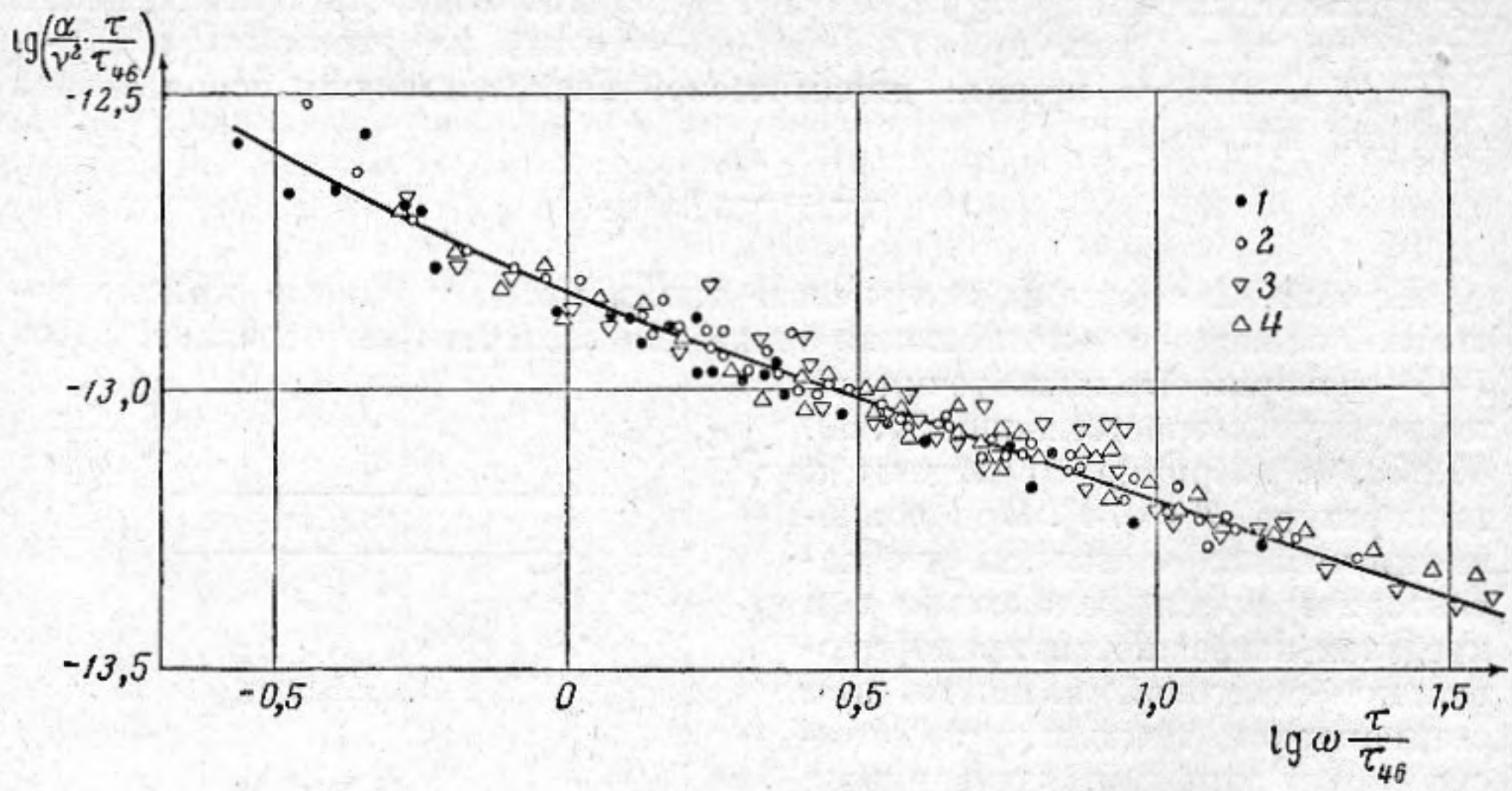
Фиг. 2

Эти результаты показывают, что все релаксационные процессы, проявляющиеся при использованных частотах, а также все процессы, проявляющиеся в стационарной сдвиговой текучести, имеют одинаковую температурную зависимость, т. е. одинаковую энергию активации. Причина такого совпадения вполне понятна, если считать, что в основе всех этих процессов лежит сегментная диффузия. Различные времена релаксации отличаются только вследствие разного числа звеньев цепи, принимающих участие в согласованном перемещении, т. е. из-за различной энтропии активации.

Частотная зависимость динамической вязкости может быть написана в форме $\eta(\omega) \sim \omega^{-0,4}$, что не очень отличается от закона $\eta(\omega) \sim \omega^{-0,5}$, вытекающего из теории сегментной диффузии [12, 13]. Это указывает на высокую гибкость цепей тиоколов, проявляющуюся даже при не очень больших молекулярных весах. Ширина спектра не может быть надежно установлена из наших измерений, так как они охватывают слишком узкий диапазон частот (менее одной декады при непосредственных измерениях и около двух декад с использованием приведенных переменных).

Форма частотной зависимости α/ν^2 в образцах различного молекулярного веса практически одинакова, но величина α/ν^2 несколько различна. Это может быть объяснено различием в величине характерного времени релаксации τ_0: с увеличением молекулярного веса подвижность сегмента падает и τ_0 растет. Характер изменения τ_0 можно определить, совмещая кривые зависимости $\lg\alpha/\nu^2$ от $\lg\nu$ для разных образцов таким же образом, как и для разных температур. Полученная таким образом единая

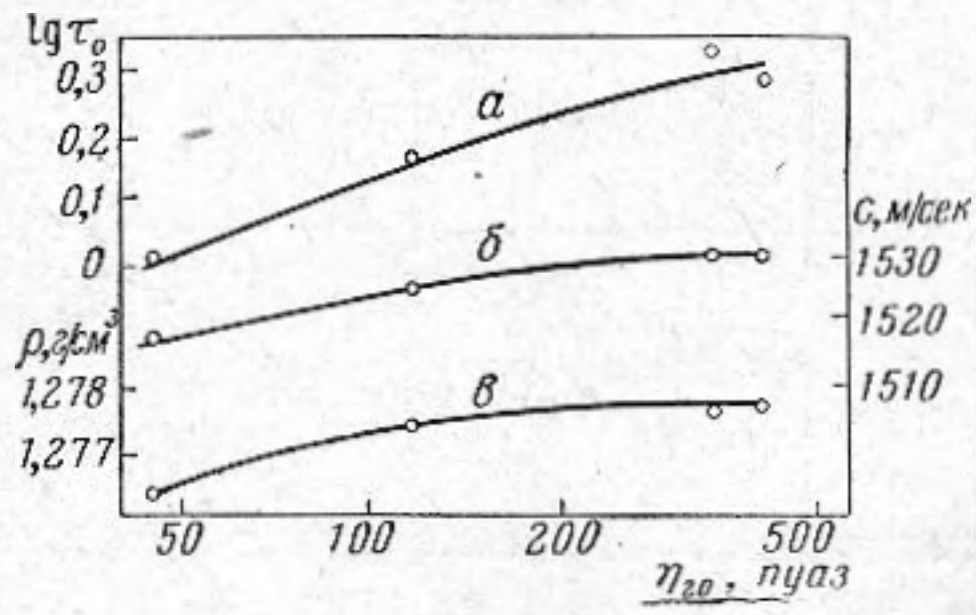
* Кривые на фиг. 2 построены в предположении, что соотношение $\tau_0 \sim \eta$ является точным. Частота на оси абсцисс фиг. 2 и 3 выражена в *мггц*.



Фиг. 3

кривая показана на фиг. 3, где точки *1—4* соответствуют вязкостям η_{20}, равным 46, 116, 349, 417 *пуаз*; масштаб на осях соответствует образцу *I*.

На фиг. 4 (кривая *а*) показан вид зависимости величины τ_0 от вязкости η_{20} (т. е. от молекулярного веса). Эта зависимость довольно слаба, так как увеличение стационарной текучести образцов вызвано прежде всего и снижением подвижности отдельного сегмента, а увеличением числа сегментов в цепи. На той же фигуре показана зависимость скорости звука (кривая *б*) и плотности (кривая *в*) при 50° от η_{20}. Для всех этих кривых характерна тенденция к насыщению при больших молекулярных весах. Это объясняется тем, что величины ρ, c, τ_0 определяются в основном характером упаковки и взаимодействия небольших сегментов, а общая длина цепи существенна только до тех пор, пока нельзя пренебречь влиянием концевых групп.



Фиг. 4

Таким образом, из измерений поглощения звука в тиоколах можно сделать следующие выводы.

1. Релаксационные процессы, определяющие сдвиговую вязкость, и процессы, определяющие поглощение звука на частотах 10^6—10^7 *гц*, имеют одинаковую природу (структурная релаксация).

2. Все времена релаксации имеют одинаковую температурную зависимость; следовательно, в основе различных процессов перестройки структуры лежит один и тот же активационный процесс, вероятно, сегментная диффузия.

3. Подвижность сегментов незначительно уменьшается с ростом молекулярного веса полимера; эта зависимость наблюдается только при небольшой длине молекулярных цепей.

Эти результаты согласуются с полученными при исследовании других низкомолекулярных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Михайлов. Поглощение ультразвуковых волн в вязких жидкостях. Акуст. ж., 1957, 3, 2, 177—182.
2. И. Г. Михайлов, Л. И. Савина. Поглощение ультразвуковых волн в касторовом масле в диапазоне частот от 0,26 *мггц* до 30 *мггц*. Сб. «Применение ультраакустики к исследованию вещества», М., МОПИ, 1957, 4, 85—91.
3. И. Г. Михайлов. Поглощение ультразвуковых волн в некоторых вязких жидкостях, Докл. АН СССР, 1953, 89, 6, 991—993.
4. И. Г. Михайлов, Исследования по распространению ультразвуковых волн в жидкостях (диссертация), Ленингр. гос. университет, 1959.
5. K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz. Absorption and dispersion of ultrasonic waves. N. Y.— L., 1960.
6. A. J. Barlow, J. Lamb. The viscoelastic behaviour of lubricating oils under cyclic shearing stress. Proc. Roy. Soc. (L.), 1959, A253, 1272, 52—69.
7. N. Ş. Taşköprülü, A. J. Barlow, J. Lamb. Ultrasonic and viscoelastic relaxation in a lubricating oil. J. Acous. Soc. America, 1961, 33, 3, 278—285.
8. J. R. C. Harper, H. Marcovitz, T. W. DeWitt. Dynamic studies of polymeric liquids. J. Polymer Sci., 1952, 8, 4, 435.
9. Т. Фокс, С. Гратч, С. Лошек. Вязкость полимеров и их концентрированных растворов. В книге Ф. Эрлих (ред.) Реология. М., ИЛ, 1962.
10. М. В. Волькенштейн. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1959.
11. J. D. Ferry. Viscoelastic properties of polymers. N. Y., L., 1961.
12. P. E. Rouse. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. J. Chem. Phys., 1953, 21, 7, 1272—1280.
13. F. Bueche. Influence of rate of shear on the apparent viscosity of A — dilute polymer solutions and B — bulk polymer. J. Chem. Phys., 1954, 32, 1570.
14. Hunter J. L., T. B. Lewis. Relaxation in fractionated silicones. 4 Internat. Congr. on Acoustics, sec. J. 21. Copenhagen, 1962.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию 26 апреля 1963 г.