

УДК 534.286

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

И. Г. Михайлов, Э. Б. Сафина

Исследовано поглощение ультразвука в концентрированных растворах полиметилметакрилата (ПММА) и полистирола (ПС) в толуоле в диапазоне частот 3—300 Мгц и в растворах тех же полимеров в метилэтилкетоне в диапазоне частот 24—900 Мгц при концентрациях 3—8 г/100 мл и температуре 20°. Измерения проведены импульсным методом. Установлено, что область дисперсии добавочного поглощения $\Delta\alpha/f^2$ занимает узкий диапазон частот и характер частотной зависимости, предсказанный теорией поглощения ультразвука в концентрированных растворах полимеров, экспериментально не подтверждается.

Изучение поглощения ультразвука в концентрированных растворах полимеров является одним из важных методов изучения их релаксационных свойств и позволяет получить важную информацию об их структуре, о внутри- и межмолекулярных взаимодействиях, а также о поведении полимерной цепочки в ультразвуковом поле.

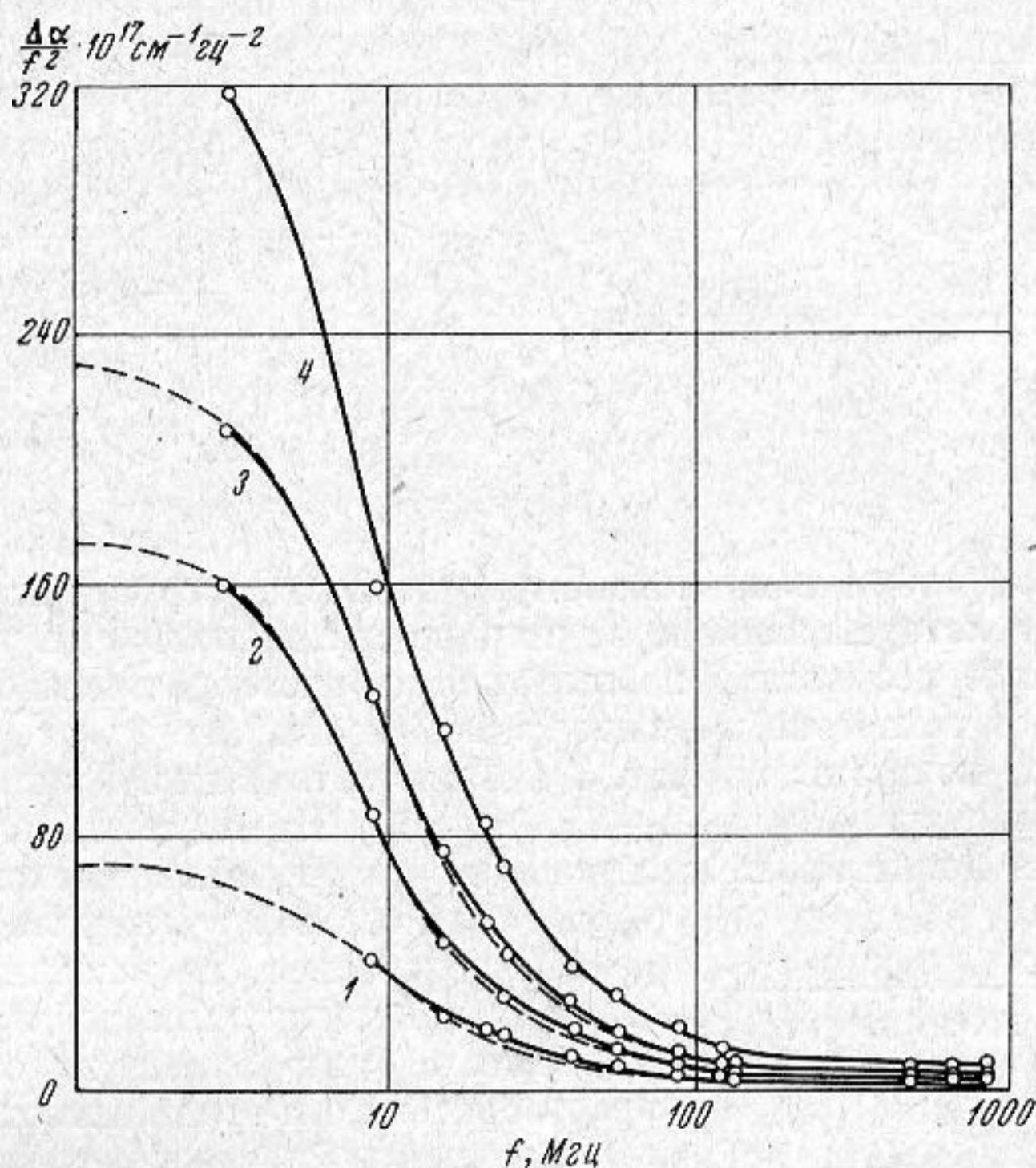
В ранее опубликованных работах [1, 2] установлен ряд закономерностей, характеризующих поглощение ультразвука в концентрированных растворах полимеров. Показано, что коэффициент поглощения ультразвука в этих системах лишь незначительно отличается от поглощения в чистом растворителе и определяется не макровязкостью раствора, а локальной вязкостью. При достаточно больших концентрациях и высоких частотах наблюдалась релаксация даже в том случае, когда в чистом растворителе в том же диапазоне частот релаксации не было.

Механизм наблюдаемых явлений рассмотрен в теоретических работах [3—5]. В этих работах полимерная молекула представляется в виде непрерывной упругой нити или в виде модели Каргина — Слонимского (модель гауссовых субцепей) и принимается сеточная структура концентрированных растворов полимеров. Узлы сетки образованы временными вандер-ваальсовыми связями, причем время жизни узлов намного больше периода ультразвука. Показано, что поглощение ультразвука в растворе полимера определяется поглощением в чистом растворителе и добавочным поглощением, обусловленным трением полимерных цепей о вязкую среду при неполном увлечении их движущимся растворителем: $\alpha/f^2 = \alpha_0/f^2 + \Delta\alpha/f^2$, где α — поглощение в растворе, α_0 — поглощение в чистом растворителе, $\Delta\alpha$ — добавочное поглощение, f — частота ультразвука. Произведен расчет коэффициента добавочного поглощения ультразвука $\Delta\alpha/f^2$ и предсказано существование широкой области релаксации. Величина $\Delta\alpha/f^2$ изменяется с частотой сложным образом: в области низких частот $\Delta\alpha/f^2$ не зависит от частоты и пропорциональна длине цепи между узлами полимерной сетки, в области высоких частот величина $\Delta\alpha/f^2$ не зависит от параметров сетки, и теория предсказывает частотную зависимость вида $\Delta\alpha/f^2 \sim f^{-0,5}$.

Экспериментальные работы [1, 2] были выполнены в узком диапазоне частот, недостаточном для полной проверки разработанной теории.

В данной работе проведено измерение поглощения ультразвука в концентрированных растворах полимеров в более широком диапазоне частот. Исследованы растворы полиметилметакрилата и полистирола в толуоле в интервале частот 3—900 Мгц и растворы тех же полимеров в метилэтилкетоне в интервале частот 24—900 Мгц при концентрациях 3 г/100 мл, 5 г/100 мл, 8 г/100 мл и температуре 20°. Измерения проведены импульсным методом*.

Полиметилметакрилат и полистирол относятся к карбоцепным полимерам с одинаковым строением основной цепи и с боковыми группами,



Фиг. 1

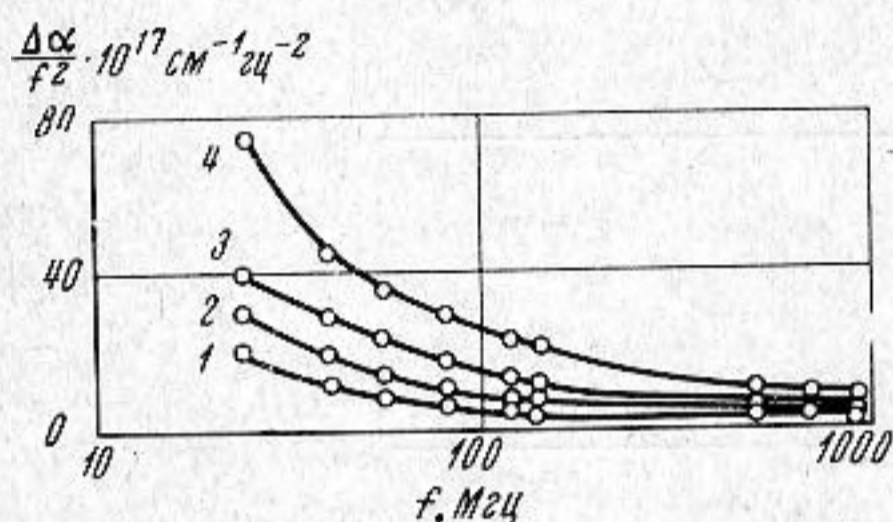
имеющими разное строение и полярность. Исследовались нефракционированные промышленные образцы. Средний молекулярный вес полиметилметакрилата составлял 290 000, средний молекулярный вес полистирола 900 000. Молекулярные веса определялись методом вискозиметрии.

Выбранные растворители — толуол и метилэтилкетон обладают малой объемной вязкостью и не релаксируют в использованном диапазоне частот. Величина α/f^2 в толуоле равна $(82 \pm 2) \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-1} \text{ гц}^{-2}$, а в метилэтилкетоне — $(27 \pm 1) \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-1} \text{ гц}^{-2}$.

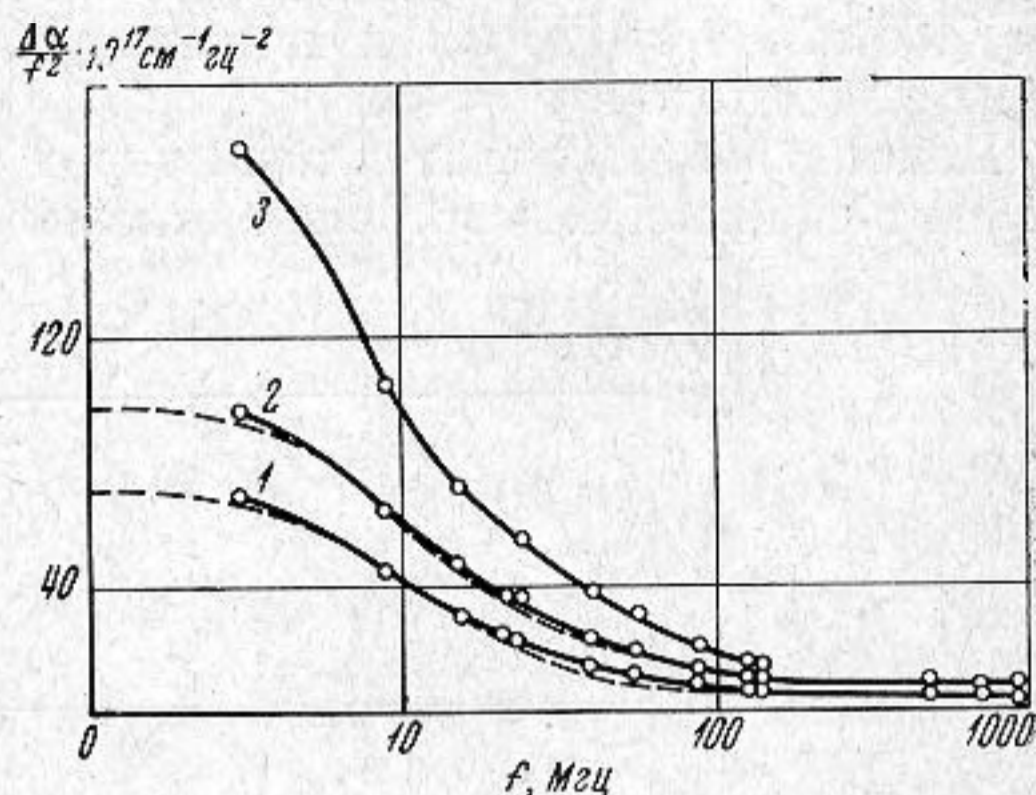
На фиг. 1 сплошными линиями показаны экспериментальные зависимости величины добавочного поглощения $\Delta\alpha/f^2$ от частоты в растворах полиметилметакрилата в толуоле, а на фиг. 2 — в метилэтилкетоне. Кривые 1, 2, 3, 4 относятся соответственно к концентрациям 1,5—3—5—8 г/100 мл. Толуол и метилэтилкетон являются для полиметилметакрилата хорошими растворителями, вязкость их примерно одинакова и отличаются они только по полярности. Результаты экспериментов показывают, что

* Измерения в диапазоне частот от 3 до 50 Мгц выполнены в лаборатории ультразвука НИФИ ЛГУ и в диапазоне 24—900 Мгц в лаборатории растворов МГУ. Методы измерения на этих частотах и аппаратура описаны в работах [6—8].

при малых концентрациях 1,5—5 г/100 мл величина добавочного поглощения в растворах полиметилметакрилата в диапазоне частот 24—900 Мгц не зависит в пределах ошибки опыта от полярности растворителя, но при концентрации 8 г/100 мл поглощение в растворах полиметилметакрилата в метилэтилкетоне несколько превышает поглощение в растворах его в толуоле. Возможно, что при этой концентрации начина-



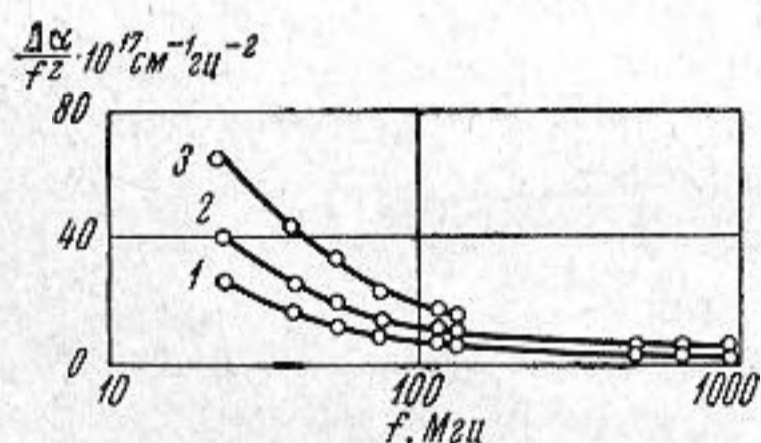
Фиг. 2



Фиг. 3

ет сказываться влияние на локальную вязкость структуры полимерной сетки, густота которой зависит от полярности полимера и растворителя.

Аналогичные результаты наблюдаются в растворах полистирола в толуоле и метилэтилкетоне. Кривые зависимости $\Delta\alpha/f^2$ от частоты для этих растворов показаны на фиг. 3 и 4 соответственно. Кривые 1, 2, 3 относятся к концентрациям 3—5—8 г/100 мл. Надо отметить, что метилэтилкетон для полистирола является по термодинамическому качеству более плохим растворителем, чем толуол.



Фиг. 4

Следовательно, на высоких частотах и малых концентрациях добавочное поглощение $\Delta\alpha/f^2$ не зависит ни от полярности растворителя, ни от его качества.

Сравнение растворов полиметилметакрилата и полистирола в одинаковых растворителях (фиг. 1 и 3, 2 и 4) показывает, что заметные различия в величине добавочного поглощения начинают проявляться только в области частот ниже 24 Мгц. В этой области, по-видимому, начинает проявляться различие в поглощении, связанное со структурой полимеров, с их полярностью и с различной гибкостью цепей.

Во всех растворах величина добавочного поглощения увеличивается с ростом концентрации, причем с ростом частоты концентрационная зависимость становится слабее. Это указывает на то, что поглощение ультразвука с увеличением частоты обуславливается движениями все более мелкомасштабных участков полимерных цепей.

Рассмотрение вида частотной зависимости величины $\Delta\alpha/f^2$ показало, что во всех исследованных растворах частотная зависимость, предсказанная теорией поглощения ультразвука в концентрированных растворах полимеров [3—5], экспериментально не подтвердилась. В области высоких частот величина $\Delta\alpha/f^2$ имеет более крутую зависимость от частоты, чем $f^{-0,5}$.

В теории рассматриваются абсолютно гибкие полимерные молекулы, деформируемые вместе с растворителем, поэтому можно думать, что в области высоких частот, когда все полимерные цепи полностью увлекают-

ся движущимся растворителем, поглощение в растворе полимера должно бы быть равно поглощению в чистом растворителе. Однако из экспериментальных данных видно, что предельное значение α/f^2 (при $f \rightarrow \infty$) превышает поглощение α_0/f^2 в чистом растворителе ($\Delta\alpha/f^2 \neq 0$). По-видимому, это объясняется тем, что на высоких частотах поглощение определяется малыми конформационными изменениями, связанными с ограниченной гибкостью полимерных цепей вследствие заторможенности внутреннего вращения. Различные конформации разделены потенциальным барьером, и изменение конформации требует определенной энергии активации и времени. Поэтому полимерная молекула не может деформироваться так же быстро, как растворитель, т. е. она обладает внутренней вязкостью.

В растворах полиметилметакрилата и полистирола в толуоле при малых концентрациях до 5 г/100 мл экспериментальные точки в пределах ошибки опыта ложатся на теоретическую кривую, которую можно описать формулой для одного релаксационного процесса [9]:

$$\Delta\alpha/f^2 = \frac{A}{1 + \omega^2\tau^2} + B,$$

где τ — время акустической релаксации ($\tau = 1/2\pi f$), $\omega = 2\pi f$ — круговая частота, A — характеризует низкочастотное поглощение звука, B — поглощение в области высоких частот. Используя экспериментально найденное значение B , величины A и τ можно определить из условия наилучшего соответствия экспериментальных точек теоретической кривой для одного релаксационного процесса. На фиг. 1 и 3 теоретические кривые показаны штриховыми линиями. Значения A , B и τ приведены в таблице.

Подобный вид частотной зависимости получен в работе [10] для растворов полистирола в толуоле в диапазоне частот 3—60 Мгц при концентрациях 4—15%, где так же, как и в нашей работе, исследуется нефракционированный полистирол с молекулярным весом 300 000. Но следует, однако, отметить, что в наших экспериментах частотную зависимость добавочного поглощения в растворах полиметилметакрилата и полистирола в толуоле для концентрации 8 г/100 мл при данном измеренном B не удается описать уравнением для одного релаксационного процесса. В то же время в работе [10] экспериментальные точки для раствора полистирола при концентрации 8% хорошо ложатся на теоретическую кривую. Однако в этой работе B не измерено, а подбирается так же, как A и τ . Значение B для этой концентрации оказалось в 1,5 раза больше, чем определенное нами экспериментально, хотя наши экспериментальные точки на других концентрациях в пределах ошибки эксперимента совпадают с экспериментальными данными авторов работы [10].

В работе [11] сообщается, что частотная зависимость добавочного поглощения в растворах полистирола в бензоле и четыреххлористом углероде также описывается уравнением для одного релаксационного процесса как для фракционированного, так и для нефракционированного полимера.

Таким образом, наши экспериментальные исследования и данные работ [10, 11] показывают, что в исследованных растворах полимеров по-

Полимер	Растворитель	Концентрация, С, г/100 мл	$A \cdot 10^{17}$ см ⁻¹ сч ⁻²	$B \cdot 10^{17}$ см ⁻¹ сч ⁻²	f_0 , Мгц	$\tau \cdot 10^9$, сек
полиметилметакрилат	толуол	1,5	68	2	10	15,9
		3	169	3	9	14,2
		5	227	5	10	15,9
полистирол	толуол	3	64,5	5	12	19,1
		5	88,5	7,5	12	19,1

глощение ультразвука не описывается широким релаксационным спектром, как предсказывала теория авторов работ [3—5], а имеет место одно время релаксации или очень узкий спектр. По-видимому, в исследованном диапазоне высоких ультразвуковых частот теория поглощения ультразвука, основанная на модели Каргина — Слонимского, не может правильно предсказать частотную зависимость, так как эта модель не пригодна для описания релаксационного поведения в высокочастотной области, определяемого движениями участков цепи, меньших, чем сегмент [12]. С помощью этой модели нельзя описать движения, происходящие в пределах одного или нескольких мономерных звеньев и движения, связанные с поворотами боковых групп. Полученный экспериментально вид частотной зависимости позволяет предполагать, что в исследуемой области ультразвуковых частот поглощение ультразвука будет определяться движением мелкомасштабных кинетических единиц, более мелких, чем сегмент. Однако на основании проведенных экспериментов пока невозможно сказать определенно, какие именно движения полимерных цепочек имеют место в растворе. Для решения этого вопроса необходимо провести экспериментальные исследования поглощения ультразвука в ряде других полимеров и температурные измерения.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность М. И. Шапаронову и П. К. Хабибуллаеву за предоставленную возможность проведения экспериментов на высоких частотах в лаборатории растворов МГУ и благодарят М. Г. Халиулина и К. Парниева за помощь при проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. G. Michailov. Propagation of ultrasonics waves in concentrated solutions of polymers. *Ultrason.*, 1964, 4, Oct — Dec., 203.
2. Н. М. Федорова. Распространение ультразвуковых волн в концентрированных растворах полимеров (канд. диссертация). ЛГУ, 1964.
3. Ю. Я. Готлиб, М. В. Волькенштейн. О поглощении ультразвука в растворах полимеров. Докл. АН СССР, 1953, 89, 5, 821—824.
4. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов, В. А. Соловьев. Теория поглощения ультразвуковых волн в растворах полимеров. Докл. на Всесоюз. конф. по жидкому состоянию. Киев, 1959, 85—91.
5. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов. Теория поглощения ультразвука в концентрированных растворах полимеров. *Акуст. ж.*, 1963, 9, 3, 301—308.
6. А. А. Бердыев, Н. Б. Лежнев. Метод исследования акустических свойств жидкостей на частотах 300—1000 Мгц. *Акуст. ж.*, 1966, 12, 2, 247.
7. П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин. Высокочастотная импульсная установка для исследования акустических свойств жидкости на частотах 300—950 Мгц. *Ультразвук. техн.*, 1967, 3, 47—50.
8. П. К. Хабибуллаев, К. Парниев, Т. Маманов, М. Г. Халиулин, С. С. Алиев. Низкотемпературная импульсная ультразвуковая установка для исследования акустических свойств жидкостей на частотах 20—1000 Мгц. *Ультразвук. техн.*, 1968, 3, 1—4.
9. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
10. Номура Хироясу, Като Сигэо, Мияхари Ютака. Частотная зависимость коэффициента поглощения ультразвука в растворе полистирола в толуоле. *Ж. Японск. хим. общ., сер. теор. хим.*, 1968, 89, 2, 149—150 (японск.).
11. H.-I. Bauer, H. Häbler. Determination of the rotational potential for polystyrene by sound absorption measurements in solutions. *Repts 6th international congr. Acoustics, Tokyo*, 1968, 69—72.
12. Ю. Я. Готлиб. Физическая кинетика макромолекул. Автореферат докт. диссертации. ИВС АН СССР, 1970.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию
13 июля 1970 г.