

УДК 534.286

## ПОГЛОЩЕНИЕ ПРОДОЛЬНЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ЧАСТОТ

Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский

На модели полимерной цепи Каргина — Слонимского рассмотрено поглощение продольных ультразвуковых волн в растворах полимеров. Показано, что учет конечности спектра времен релаксации со стороны малых времен приводит к узкому максимуму релаксационного поглощения на длину волны  $\mu$ . Ширина максимума того же порядка, что и наблюдаемая экспериментально. Частотное положение максимума определяется минимальным временем релаксации в спектре и не зависит от молекулярного веса полимера. Частота максимума близка к экспериментальным значениям, если локальная вязкость превышает вязкость растворителя в 3—15 раз. Величина  $\mu_{\max}$  зависит от размера статистического сегмента и составляет от 0,8 до 0,2 от экспериментально измеренных значений для разных полимеров.

Исследование поглощения ультразвуковых волн в растворах полимеров, наряду с другими динамическими методами позволяет получить ценную информацию о характере внутримолекулярной подвижности в полимерах. Эти исследования на частотах  $\sim 10^7$  гц впервые проводились И. Г. Михайловым и его сотрудниками [1—4] (см. также работу [5]), однако в силу экспериментальных трудностей удавалось провести измерения в довольно узком частотном интервале. Предложенная в то же время теория [6—8] поглощения продольных ультразвуковых волн в концентрированных растворах полимеров ( $\sim 3$ —15%) была основана на модели макромолекулы, предложенной Каргиным и Слонимским, или модели гауссовых субцепей [9—10]. В этой теории предполагается, что в достаточно концентрированном растворе макромолекулярные цепи соединены в сетку. Добавочное к поглощению растворителя поглощение ультразвуковой энергии в растворе возникает при неполном увлечении полимерной сетки растворителем, в котором распространяется ультразвуковая волна. Величина добавочного поглощения ультразвука  $\Delta\alpha$  определяется не макроскопической, а локальной вязкостью системы полимерная сетка — растворитель. Частотная зависимость  $\Delta\alpha / \nu^2$ , где  $\nu$  — частота звуковой волны, имеет вид \*

$$\frac{\Delta\alpha}{\nu^2} = \frac{4\pi^2 kT}{\rho c_{зв}^3} \frac{1}{V} \sum_q \frac{\tau_q}{1 + \omega^2 \tau_q^2}, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность вязкой среды,  $c_{зв}$  — скорость звука в среде,  $V$  — объем всей системы сетка — растворитель,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $\omega = 2\pi\nu$  — круговая частота,  $\tau_q$  — время релаксации  $q$ -й «нормальной моды» системы. Суммирование в формуле (1) производится по всему набору времен релаксации системы. В работе [8] показано, что основной вклад в  $\Delta\alpha / \nu^2$  при высоких частотах вносят времена релаксации для отдельных цепей, а роль сетки сводится, главным образом, к ограничению числа  $N$  статистических сегментов (пружинок) в цепи

\* В работе [8] вместо множителя 4 стоит 5/2.

между узлами. Эти времена релаксации имеют вид

$$\tau_q = r / 8K \sin^2 q / 2, \quad (2)$$

где  $q = \pi n / N + 1$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ),  $r$  — коэффициент вязкого трения одного сегмента,  $K$  — его коэффициент упругости.

Основной характеристический временной параметр модели — максимальное время релаксации для цепи из сегментов (см. также [10])

$$\tau_N = rN^2 / 2K\pi^2. \quad (3)$$

В работе [8] указывалось, что при частотах  $\nu > \tau_N^{-1}$ ;  $\Delta\alpha / \nu^2$  убывает как  $\tau^{-1/2}$  и перестает зависеть от густоты сетки. Эта теория удовлетворительно описывала полученные к тому времени экспериментальные результаты, в частности зависимость поглощения от молекулярного веса, имевшая место при понижении частоты.

В последнее время прогресс экспериментальной техники позволил существенно расширить частотный интервал измерений в сторону более высоких частот. Появилось значительное число работ, посвященных исследованию поглощения продольных ультразвуковых волн в растворах полимеров в области частот 1–300 Мгц [11–16]. (Следует отметить работы [17–20], где проведены подробные исследования целого ряда растворов полимеров в диапазоне 3–1000 Мгц). В этих работах был обнаружен более резкий, чем  $\nu^{-1/2}$  спад  $\Delta\alpha / \nu^2$  при повышении частоты в интервале 10–50 Мгц. Релаксирующая часть поглощения на длину волны  $\lambda$ :

$$\mu = \left[ \frac{\Delta\alpha}{\nu^2} - B \right] \frac{\nu^2 \lambda}{\pi}, \quad (4)$$

где  $B$  — не зависящая от частоты часть  $\Delta\alpha / \nu^2$ , имеет более или менее узкий максимум при частоте  $\nu_{\max}$ , не зависящей от концентрации и молекулярного веса полимера [11–13, 17–20]. В работах [14, 15] обнаружены два близко расположенных максимума  $\mu$ . Поскольку теория [8], основанная на модели гауссовых субцепей, не предсказывала этих результатов, в ряде работ был сделан вывод о ее неприменимости для описания высокочастотной части области дисперсии ультразвука. Однако в работах [6–8] не был проведен последовательный учет конечности спектра времен релаксации  $\tau_q$ , т. е. наличия минимального времени, связанного с движением минимального в данной модели участка цепи — статистического сегмента, и использовалось приближение, применимое лишь для достаточно больших времен релаксации. Ниже мы покажем, что учет конечности спектра позволяет удовлетворительно объяснить обнаруженные экспериментально эффекты.

Мы будем рассматривать систему свободных цепочек, состоящих из  $N$  сегментов каждая и погруженных в растворитель с вязкостью  $\eta_s$ . Поскольку в нашей работе идет речь о высокочастотной части поглощения, связь цепей в сетку может не рассматриваться в явном виде (см. [6–8]). (Учет сетки может быть проведен в первом приближении, если считать, что  $N$  — число сегментов между узлами сетки.) Для нашей системы выражение (1) имеет вид

$$\frac{\Delta\alpha}{\nu^2} = \frac{4\pi^2 R T C}{\rho c_{\text{зв}}^3 M} \sum_{q=1}^N \frac{\tau_q}{1 + \omega^2 \tau_q^2}, \quad (5)$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $C$  — концентрация,  $M$  — молекулярный вес полимера. Тогда поглощение на длину волны будет

$$\mu = \frac{2R T C}{\rho c_{\text{зв}}^2 M} \sum_{q=1}^N \frac{\tau_q}{1 + \omega^2 \tau_q^2}, \quad (6)$$

а  $\tau_q$  определяются выражением (2). Для больших  $N$  выражение (6) можно представить в форме

$$\frac{\mu}{A} = \int_{\tau_{\min}}^{\tau_{\max}} \frac{\omega \tau L(\tau) d \ln \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (7)$$

где  $A = \frac{2RTC_N}{\rho c_{\text{зв}}^2 M}$ , а

$$L(\tau) = \frac{1}{\pi \sqrt{\frac{\tau}{\tau_{\min}} - 1}}. \quad (8)$$

Для области достаточно высоких частот  $\omega \gg \tau_{\max}^{-1}$  верхний предел в интеграле (7) можно заменить на  $\tau_{\max} \rightarrow \infty$  и тогда выражение (7) станет мнимой частью выражения, зеркально обращенного по отношению к полуэмпирическому соотношению Коля — Дэвидсона [21] и подробно проанализированного в работе [22]:

$$\tilde{\mu}(\omega) = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{i\omega\tau_{\min}}\right)^\gamma} \quad (9)$$

при  $\gamma = 1/2$ , т. е.

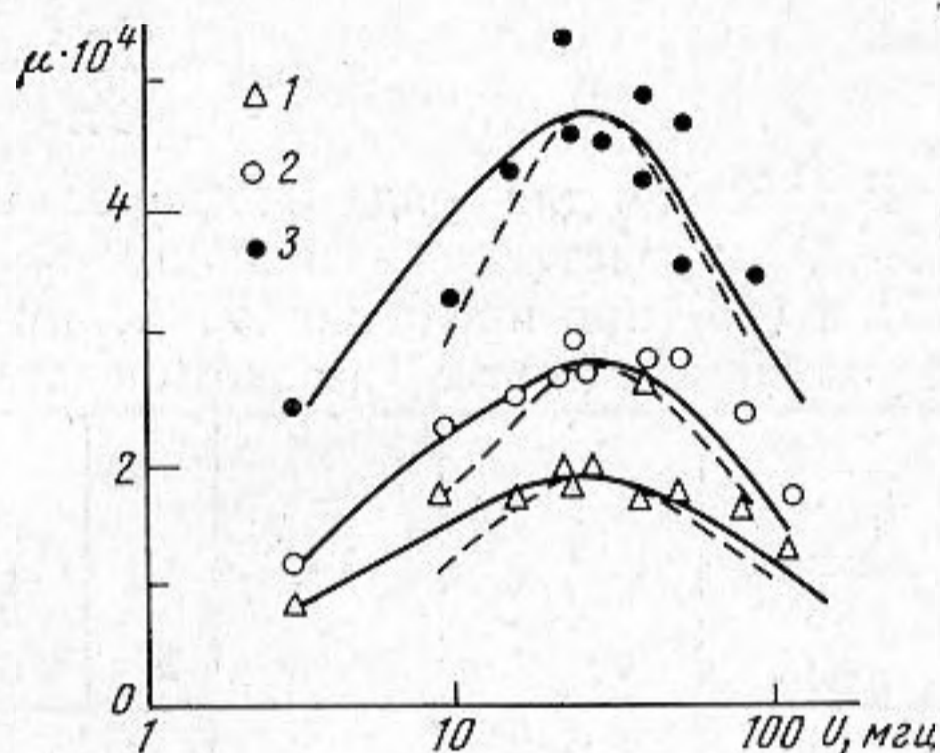
$$\frac{\mu}{A} = \tilde{\mu}''(\omega) = \quad (10)$$

$$= \text{Im} \int_{\tau_{\min}}^{\infty} \frac{L(\tau) d \ln \tau}{1 + i\omega\tau}$$

Кривая  $\tilde{M}(\omega)$  имеет довольно узкий максимум при  $\omega_{\max} = 1/\sqrt{3}\tau_{\min}$ , асимметрична и имеет со стороны высоких частот более крутой спад, чем со стороны низких. Ширина области поглощения составляет  $\Delta(\lg \omega) = 1,6$ , а левая и правая полуширины равны соответственно  $\Delta_{1/2}(\lg \omega)_{\omega < \omega_{\max}} = 1,2$  и  $\Delta_{1/2}(\lg \omega)_{\omega > \omega_{\max}} = 0,4$ . Величина  $\tilde{\mu}_{\max}'' = 0,355$ . На фигуре проведено сопоставление частотных зависимостей экспериментальных значений  $\mu(\omega)$ , полученных в работах [18–20] для раствора полистирола в толуоле при концентрациях  $C = 3, 5$  и  $8 \text{ г/100 мл}$  и приведенной частотной зависимости  $(\tilde{\mu}''(\omega)/0,355) \mu_{\max}$ , где  $\mu_{\max}$  — максимальное значение  $\mu(\omega)$  для данной концентрации. Видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются вокруг теоретической кривой. Штриховыми кривыми показана зависимость  $\mu(\omega)$  для процесса с одним временем релаксации  $\tau = \omega_{\max}^{-1}$

$$\mu(\omega) = \frac{2\mu_{\max}}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (11)$$

Таким образом, учет конечности спектра времен релаксации  $\tau_q$  приводит к появлению узкого максимума  $\mu(\omega)$  с шириной того же порядка, что и экспериментально наблюдаемая. Частотное положение максимума не зависит от молекулярного веса и определяется минимальным временем ре-



Частотная зависимость  $\mu(\nu)$  для раствора полистирола в толуоле [18] при трех концентрациях: 1 —  $C = 3 \text{ г/100 мл}$ ; 2 —  $C = 5 \text{ г/100 мл}$ ; 3 —  $C = 8 \text{ г/100 мл}$ . Сплошные кривые — теоретически рассчитанные частотные зависимости для  $(\tilde{\mu}''(\omega)/0,355)\mu_{\max}$  (эксп.), штриховые — для процесса с одним временем релаксации

лаксации  $\tau_{\min}$ :

$$\tau_{\min} = \frac{r}{8K}. \quad (12)$$

Коэффициент  $r$  можно оценить с помощью формулы Стокса:

$$r = 6\pi\eta_{\text{лок}}l, \quad (13)$$

где  $l$  — средняя квадратичная длина статистического сегмента цепи, а коэффициент энтропийной упругости  $K$  представляется в виде (ср. [8])

$$K = \frac{3kT}{l^2}, \quad (14)$$

где  $\eta_{\text{лок}}$  — локальная вязкость среды. Тогда для минимального времени релаксации получим

$$\tau_{\min} = \frac{\pi\eta_{\text{лок}}l^3}{4kT} \quad (15)$$

и для частоты, при которой  $\mu(\omega)$  имеет максимум

$$\nu_{\max} = \frac{\omega_{\max}}{2\pi} = \frac{1}{2\sqrt{3}\pi\tau_{\min}}. \quad (16)$$

В таблице для ряда растворов полимеров, исследованных в работах [18–20], представлены значения  $\nu_{\max}$ , вычисленные на основании формул (15) и (16) при предположении, что локальная вязкость  $\eta_{\text{лок}}$  равна вязкости растворителя  $\eta_s$ . Там же представлены значения  $\nu_{\text{эксп}}$  — частот макси-

Полимер	$\nu$	$l, \text{ \AA}$	Растворитель	$\eta_s, \text{ стз}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$c_{\text{зв}}, \text{ (м/сек)}$	$\nu_{\max}, \text{ мс}^{-1}$	$\nu_{\text{эксп}}, \text{ мс}^{-1}$	$\eta_{\text{лок}}, \text{ стз}$	$C, \text{ г/100, мл}$	$\nu_{\max}(\text{эксп}) \cdot 10^4$	$\nu_{\max}(\text{теор}) \cdot 10^4$		
Полиизобутилен	7,3	18,3	Бензин	0,50	0,70	1170	135	40	1,67	3	1,7	1,2		
											5	2,6	2,0	
			Толуол	0,59	0,87	1328	87	27	1,9	3	1,75	3,9	3,2	
												5	2,9	0,53
Полистирол	7,9	20	Метилэтилкетон	0,42	0,805	1207	121	16	3,14	8	4,4	0,85		
											3	2	0,55	
			Толуол	0,59	0,87	1328	200	13	9	3	3	5,2	1,47	
												5	3,4	0,92
Полиметилметакрилат	6,0	15,1	Метилэтилкетон	0,42	0,805	1207	275	25	4,6	8	6,8	1,6		
											3	2,5	0,7	
												5	3,75	1,17
												8	6	1,87
Поливинил	11,7	29,6	Метилэтилкетон	0,42	0,805	1207	37	50	0,31	3	4,5	0,65		
										5	6,2	1,08		

мумов  $\mu(\omega)$  для этих же растворов, полученных в работах [18–20]. Вычисления проводились для  $20^\circ \text{C}$ . Для величины  $l$  использовались значения длин статистических сегментов для рассмотренных полимеров, приведенные в работе [23]. Из таблицы видно, что рассчитанные при предположении  $\eta_{\text{лок}} = \eta_s$  значения  $\nu_{\max}$  превосходят экспериментально полученные  $\nu_{\text{эксп}}$  в 3–15 раз (кроме поливинилхлорида, где совпадение практически полное). Эти различия могут быть связаны с отличием  $\eta_{\text{лок}}$  от  $\eta_s$  (см., например, работу [24]). В таблице приведены значения  $\eta_{\text{лок}}$ , вычисленные на основании формул (15) и (16) при условии, что  $\nu_{\max} = \nu_{\text{эксп}}$ .

Оценим теперь величину  $\mu_{\max}$ . В силу формул (7) и (10)

$$\mu_{\max} \cong \frac{0,71cRT}{\rho c_{\text{зв}}^2 M_0 s}, \quad (17)$$

где  $M_0$  — молекулярный вес мономерного звена,  $s$  — число мономерных звеньев в статистическом сегменте. Величина  $\mu_{\max}$  не зависит от вязкости растворителя и растет с температурой. В таблице представлены теоретические значения  $\mu_{\max}$ , вычисленные согласно формуле (17) для исследованных в работах [18–20] растворов полимеров различных концентраций и сопоставлены с экспериментальными значениями  $\mu_{\max}$  для тех же растворов. Рассчитанные значения  $\mu_{\max}$  по отношению к экспериментальным составляют от 0,7–0,8 для полиизобутилена до 0,15–0,17 для поливинилхлорида.

В рассмотренной модели поглощение ультразвуковой энергии связано с трением молекулы о растворитель при неполном увлечении молекулы движущейся средой. Однако это не единственный возможный механизм поглощения продольных ультразвуковых волн в растворах полимеров. В работах [12, 13] для объяснения полученных в них экспериментальных данных для растворов полистирола предложен механизм термической релаксации, обусловленный внутримолекулярной поворотной изомерией. Заметим, что температурные зависимости  $\nu_{\max}(T)$  и  $\mu_{\max}(T)$ , полученные в этих работах, отличаются от температурных зависимостей для этих же величин, полученных для полистирола в других работах [15, 17–20]. Возможно, что происходит наложение вкладов обоих механизмов в поглощение в исследуемой области частот. Для окончательного решения этого вопроса необходимы исследования поглощения продольных ультразвуковых волн в широком температурном интервале, а также распространение измерений в сторону более низких частот.

Рассмотренная теория приводит к  $\Delta\alpha/\nu^2 \rightarrow 0$  при  $\nu \rightarrow \infty$ . В работах [17–20] было обнаружено наличие предельной величины  $\Delta\alpha/\nu^2|_{\infty} \neq 0$ , не зависящей от частоты. Это высокочастотное поглощение может быть связано с эффектом конечного объема макромолекулы, который не учитывается в теории и может давать вклад в вязкость и в поглощение звука, или с неполной кинетической гибкостью цепей — эффектом «внутренней вязкости» (см., например, работы [25, 26]).

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Михайлов, Л. И. Тарутина. Поглощение ультразвуковых волн в растворах желатины. Докл. АН СССР, 1950, 74, 41–43.
2. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова. Поглощение ультразвуковых волн большой амплитуды в структурированных растворах полимеров. Акуст. ж., 1957, 3, 3, 239–242.
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. R. Zana, S. Candan, R. Cerf. Absorption ultrasonore de polymers vinyliques dans differents solvants. C. R., 1962, 254, 1061–1063.
6. Ю. Я. Готлиб, М. В. Волькенштейн. О поглощении ультразвука в растворах полимеров. Докл. АН СССР, 1953, 89, 821–823.
7. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов, В. А. Соловьев. К теории поглощения ультразвука в концентрированных растворах полимеров. Тезисы докл. IV совещ. по жидкому состоянию вещества. Киев, 1959. Изд-во киевск. гос. ун-та, 1962, 85.
8. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов. Теория поглощения ультразвука в концентрированных растворах полимеров. Акуст. ж., 1963, 9, 3, 301–308.
9. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. О деформации аморфно-жидких линейных полимеров. Докл. АН СССР, 1948, 62, 239–242.
10. P. E. Rouse. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. J. Chem. Phys., 1953, 21, 1272–1282.
11. Х. Номура, С. Като, Ю. Мияхари. Частотная зависимость коэффициента поглощения ультразвука в растворе полистирола в толуоле. Ж. японск. хим. о-ва. Сер. теор. хим., 1968, 89, 2, 149–150.
12. H. Hässler, H. J. Bauer. Akustische Relaxationsprozesse in polystyrollösungen. Koll. Z. Z. Polym., 1969, 230, 1, 194–206.
13. H. I. Bauer, H. Hässler. Determination of the rotational potential to polystyrene by sound absorption measurements in solutions. Repts. 6th Intern. Congr. Acoustics. Tokyo, 1968, 69–72.

14. O. Fünfschilling, P. Lemarechal, I. Cerf. Variation thermique de l'absorption ultrasonore de solutions macromoléculaires. C. R., 1970, C. 270, 659—661.
15. O. Fünfschilling, P. Lemarechal, R. Cerf. Kinetics of cooperative transformations of chain macromolecules. Chem. Phys. Lett., 1971, 12, 2, 356—369.
16. J. Rassing. Ultrasonic Relaxation in N-polyvinyl pyrrolidone. Acta chem. scand., 1971, 25, 4, 1506.
17. И. Г. Михайлов, Э. Б. Сафина. Исследование поглощения ультразвука в концентрированных растворах полимеров в широком диапазоне частот. Акуст. ж., 1971, 17, 3, 400—404.
18. Э. Б. Сафина. Исследование поглощения продольных ультразвуковых волн в растворах полимеров в диапазоне частот 3—1000 Мгц. Канд. дис., ЛГУ, 1972.
19. И. Г. Михайлов, Э. Б. Сафина, Н. М. Федорова. Исследование поглощения ультразвука в концентрированных растворах карбоцепных полимеров. Вестн. ЛГУ. Сер. физики и химии, 1972, 4, 55—61.
20. И. Г. Михайлов, Э. Б. Сафина, Н. М. Федорова. Исследование температурной зависимости поглощения ультразвука в концентрированных растворах полиметилметакрилата и полистирола в широком диапазоне частот. Вестн. ЛГУ. Сер. физики и химии, 1972, 10, 47—49.
21. D. W. Davidson, R. H. Cole. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycerol and n-propanol. J. Chem. Phys., 1951, 19, 1484—1485.
22. Ю. Я. Готлиб. Физическая кинетика макромолекул. Докт. дис., Л., ИВС АН СССР, 1970.
23. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе. М., «Наука», 1964, 286, 287.
24. В. Филиппов. Релаксация в растворах полимеров, полярных жидкостях и гелях. В кн. Физическая акустика под ред. У. Мэзона, т. 2, ч. Б. М., «Мир», 1969.
25. A. Peterlin. Frequency dependence of intrinsic viscosity of macromolecules with finite internal viscosity. J. Polym. Sci., A-2, 1967, 5, 179.
26. Р. Серф. Статистическая механика цепных макромолекул в поле скоростей. В кн. Физика полимеров под ред. М. В. Волькенштейна. М., Изд-во иностр. лит., 1960, 446—479.

Институт высокомолекулярных соединений  
Академии наук СССР

Поступила  
12 июля 1972 г.