

УДК 534.8

**ПОГЛОЩЕНИЕ ПРОДОЛЬНЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ*****В. Н. Бородин, С. Б. Григорьев, А. А. Кулешов,
И. Г. Михайлов***

Приведен краткий обзор экспериментальных данных и теоретических представлений о поглощении ультразвуковых волн в растворах полимеров, на основании которого сделан вывод о том, что поглощение ультразвуковых волн в растворах полимеров обусловлено двумя механизмами: вязким трением полимерных цепей о растворитель и мелкомасштабным движением отдельных сегментов и боковых групп. На частотах 0,2—1000 Мгц измерен коэффициент поглощения продольных ультразвуковых волн в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) и желатины. Показано, что частотные зависимости коэффициента добавочного поглощения представляют собой релаксационные кривые с широким спектром времен, что соответствует современным теоретическим представлениям о поглощении звука в растворах полимеров. Для исследованных растворов приведена оценка ряда характеристик.

Исследования поглощения продольных ультразвуковых волн в концентрированных растворах полимеров относятся к основным методам изучения динамического поведения макромолекул под действием упругой деформации; они позволяют получить ценную информацию о внутри- и межмолекулярной подвижности сегментов полимерных цепей. Как показывают эксперименты [1—3], коэффициент поглощения продольных ультразвуковых волн в структурированных растворах полимеров незначительно превышает коэффициент поглощения в чистом растворителе, в то время как статическая вязкость таких растворов на несколько порядков больше, чем вязкость растворителя. Впервые этот факт был установлен для водных растворов желатины [2], а затем подобное явление было обнаружено в ряде полимеров различной природы [4]. Однако узкий диапазон применявшихся при экспериментах частот не позволил авторам работ [2] и [4] сделать вывод о природе поглощения ультразвуковых волн в этих растворах. Более детальные исследования в диапазоне частот 5—35 Мгц показали, что это явление имеет релаксационный характер [5, 6].

Для объяснения экспериментальных фактов была разработана теория [7], в которой за основу принята регулярная сеточная структура раствора, а в качестве модели макромолекулы используется широко известная модель Каргина и Слонимского (модель «гауссовых» субцепей) или же модель непрерывной упругой нити. Благодаря межцепочечным взаимодействиям отдельные участки цепей могут быть связаны в течение некоторого времени друг с другом благодаря ван-дер-ваальсовским, полярным или водородным связям. Время жизни возникающих при этом узлов предполагается значительно большим, чем период ультразвуковых колебаний, что позволяет рассматривать сетку стабильной. На трение цепей о растворитель расходуется часть звуковой энергии и, следовательно, добавочное поглощение ультразвука $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_s$ (где α и α_s — коэффициенты поглощения в растворе и растворителе соответственно) определяется не макровяз-

костью самого раствора, а локальной вязкостью системы полимерная сетка — растворитель. При этом движение полимерной сетки в поле упругой деформации можно рассматривать как сумму «нормальных мод» колебаний сеточных цепей. В результате частотная зависимость добавочного коэффициента поглощения ультразвуковых волн должна иметь вид релаксационной кривой с линейчатым спектром дискретных времен релаксации [7]:

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

где ρ — плотность раствора, $c_{зв}$ — скорость звука в нем, V — объем всей системы сетка — растворитель, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, $\omega = 2\pi\nu$ — круговая частота, ν — частота звуковой волны, τ_q — времена релаксации q -й «нормальной моды» системы, N — число сегментов в одной полимерной цепи. Из выражения (1) следует, что спектр времен релаксации ограничен по частоте сверху, так как наименьшее время релаксации соответствует движению одного сегмента, и снизу, так как макромолекула может содержать только N сегментов.

Выражение для τ_q имеет вид [7]:

$$(2) \quad \tau_q = \frac{r}{8K \sin^2 \frac{q}{2}},$$

где $q = \frac{\pi n}{N+1}$ ($n=1, 2, \dots, N$), $r = 6l\eta_{лок}$, l — коэффициент вязкого трения для одного сегмента, $K = \frac{3kT}{l^2}$, l — средняя квадратичная длина статистического сегмента, $\eta_{лок}$ — локальная вязкость среды. Из соотношения (2) легко рассчитать минимальное время релаксации τ_{min} :

$$(3) \quad \tau_{min} = \frac{r}{8K} \quad (n \rightarrow N).$$

В работе [7] отмечается также, что на высоких частотах основной вклад в величину $\Delta\alpha/v^2$ вносят движения отдельных сегментов, а роль сетки сводится к ограничению числа N статистических сегментов в цепи между узлами.

Для проверки теоретических предположений были проведены подробные экспериментальные исследования акустического поглощения в растворах ряда карбоцепных полимеров в органических растворителях на частотах от 3 до 1000 Мгц [8–10]. Эксперименты показали, что коэффициент поглощения ультразвуковых волн в исследованной области частот не обладает широким релаксационным спектром, как предсказывала теория [7], и частотная зависимость $\Delta\alpha/v^2$ имеет вид релаксационной кривой с узким спектром, а в некоторых растворах даже с одним временем релаксации. Кроме того, в области частот выше 200 Мгц наблюдалось не зависящее от частоты предельное значение добавочного поглощения $(\Delta\alpha/v^2)_{\infty}$, которое вообще не предсказывается теорией. Сходные результаты были получены и рядом зарубежных авторов, которые исследовали аналогичные растворы в диапазоне частот от 1 до 300 Мгц (подробный список этих работ можно найти в статье [11]).

На основании экспериментальных данных в работах [8–10] было сделано предположение, что наблюдаемая релаксация связана с релаксацией объемной вязкости раствора, обусловленной мелкомасштабными движениями полимерных цепей в пределах одного или нескольких мономерных

звеньев или же движениями боковых групп. Кроме того, было предположено, что наблюдаемое предельное значение $(\Delta\alpha/v^2)_\infty$ определяется предельной сдвиговой вязкостью раствора и объемной вязкостью растворителя.

Ввиду того что теория [7] не предсказывала экспериментальных результатов, полученных в работах [8–10], в последних был сделан вывод о ее неприменимости для описания поглощения ультразвуковых волн в высокочастотной области. Однако, как отмечается в недавно опубликованной работе [11], в теории [7] не был проведен последовательный учет конечности спектра времен релаксации, а использовалось приближение, применимое для сравнительно больших значений τ_r . В этой работе показано, что учет конечности спектра позволяет удовлетворительно объяснить результаты, полученные экспериментально в работах [8–10].

Модель вязкого трения полимерных цепей о растворитель лежит также в основе теории динамической сдвиговой вязкости [12]. Поэтому с целью выяснения указанных выше противоречий в работе [13] были проведены измерения сдвиговых свойств тех же растворов и в том же диапазоне частот, что и в работах [8–10]. Было показано, что динамическая сдвиговая вязкость двух из исследованных в работах [8–10] растворов постоянна в области частот от 30 до 150 Мгц и величина ее совпадает с предельным значением эффективной динамической вязкости, рассчитанным из данных по поглощению продольных ультразвуковых волн. Этот факт указывает на то, что релаксация сдвиговой вязкости должна наблюдаться на более низких частотах, а обнаруженная релаксация эффективной вязкости, по-видимому, не может быть связана с механизмом поглощения звука, описываемым в теории [7, 11], и более вероятным механизмом здесь является релаксация объемной вязкости, обусловленная мелкомасштабными движениями отдельных звеньев или боковых групп.

Таким образом, можно считать, что поглощение ультразвуковых волн в растворах полимеров обусловлено двумя механизмами: вязким трением полимерных цепей о растворитель и мелкомасштабным движением отдельных сегментов и боковых групп. В работах [8–10] исследовались полимеры, макромолекулы которых сложны по химическому строению и имеют боковые радикалы, способные к самостоятельному движению по отношению к основной цепи. Можно предположить, что у таких полимеров на высоких частотах действительно возникает мелкомасштабное движение, дающее больший вклад в $\Delta\alpha/v^2$, чем механизм поглощения, обусловленный трением полимерных цепей о растворитель.

Чтобы выделить механизм сегментного трения, необходимо провести исследования поглощения ультразвуковых волн в растворах полимеров, макромолекулы которых более полно соответствуют моделям полимерных цепей, используемым в теории. Желательно также исследовать в одном растворителе полимеры с различной кинетической гибкостью цепей. Этим требованиям удовлетворяют, например, водные растворы поливинилового спирта (ПВС) и желатины.

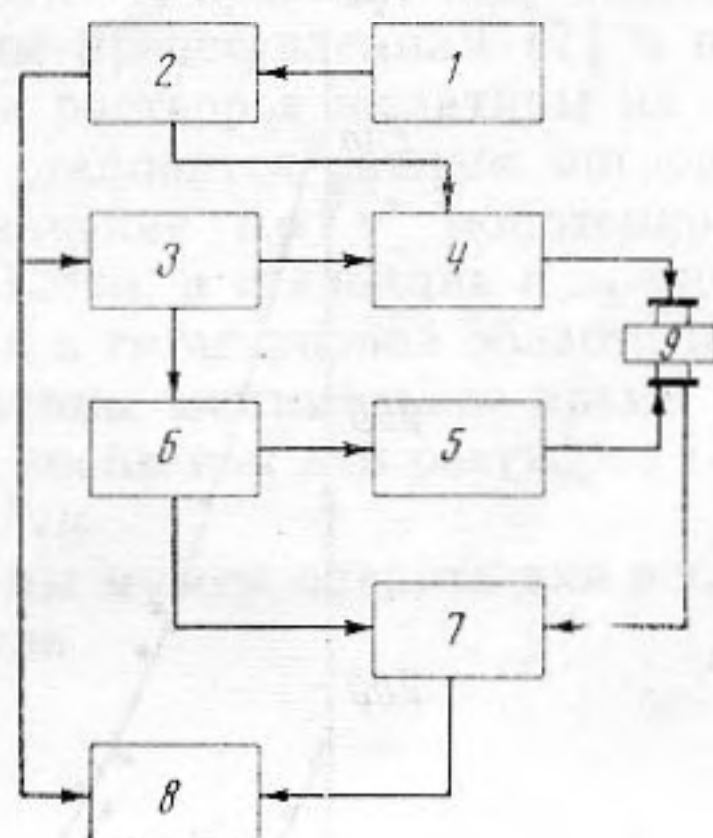
ПВС относится к полимерам алифатического ряда, содержащим в макромолекулах гидроксильные группы. Он является типичным полимером с сильным внутри- и межмолекулярным взаимодействием, осуществляющимся за счет водородных связей; химическая структура его может быть схематично представлена как $\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right)_n$. Из химической форму-

лы следует, что макромолекула ПВС действительно имеет основную полимерную цепь и сильно связанные с ней гидроксильные группы, и поэтому к ней применима модель гауссовых субцепей.

Согласно литературным данным [14], современное представление о строении желатины основано на полипептидной теории, в основу которой положена полипептидная цепь (цепь главных валентностей). Эта цепь

свернута в молекуле желатины в правильную спираль таким образом, чтобы облегчить образование максимально возможного числа водородных связей между пептидными группами внутри каждой макромолекулы. Чередующиеся полярные и неполярные боковые группы, представляющие собой остатки аминокислот, направлены наружу и находятся вне спирали. В водном растворе желатины гидроксильные группы взаимодействуют с боковыми радикалами и связывают их, в результате чего вдоль макромолекулы желатины образуется как бы «водяная рубашка», обуславливающая дополнительную внутри- и межмолекулярную стабилизацию

Фиг. 1. Функциональная схема высокочастотной установки для акустических измерений на частотах 290—1000 Мгц. 1 — источник питания УИП-1; 2 — модулятор; 3 — импульсный генератор Г5-15; 4 — высокочастотный генератор ГСС-12; 5 — калибровочный генератор ГСС-12; 6 — генератор импульсов подавления Г5-15; 7 — приемник П5-2 (П5-3); 8 — осциллограф С1-8; 9 — акустическая ячейка



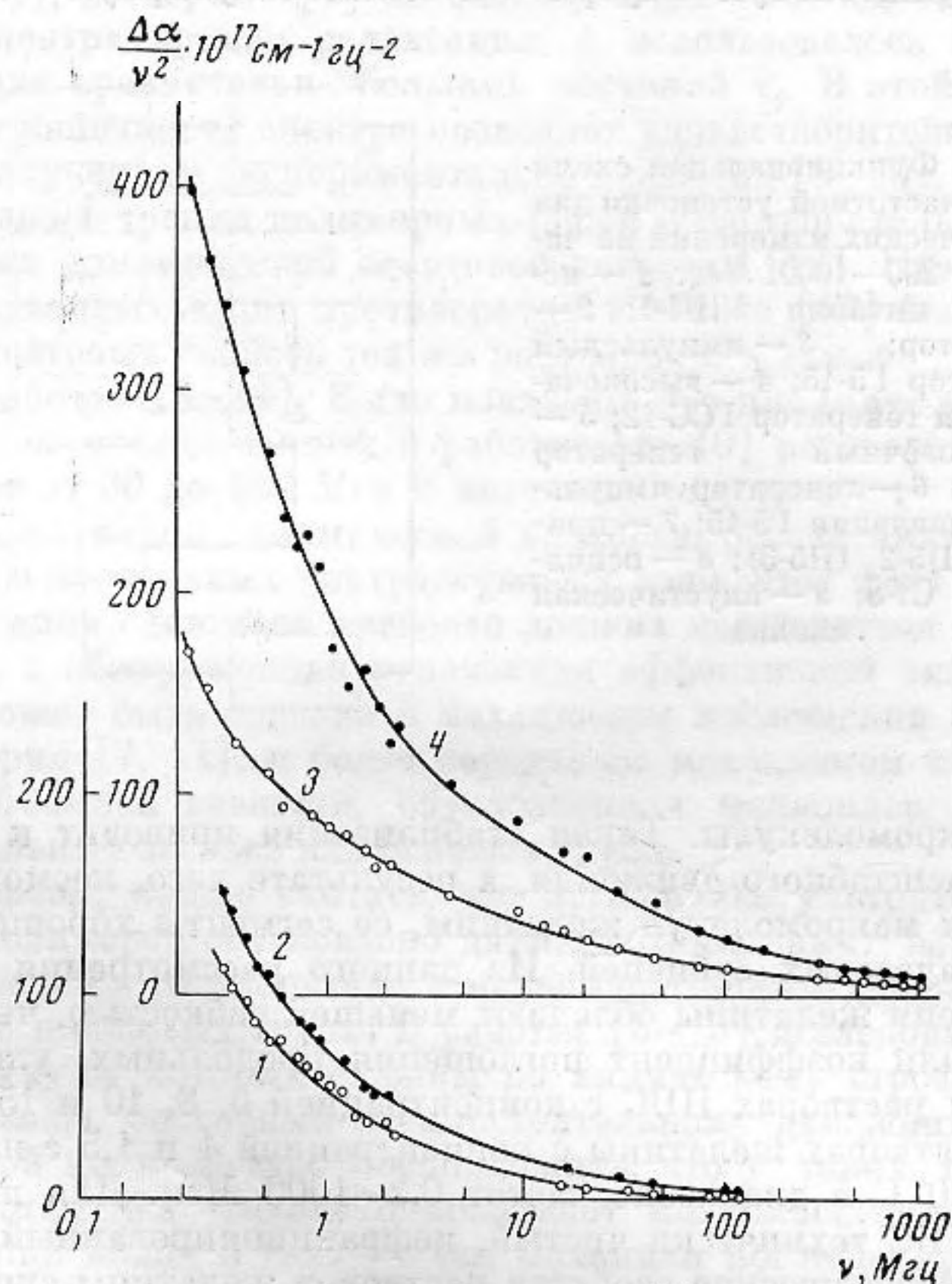
структуры макромолекулы. Такая стабилизация приводит к заторможенности мелкомасштабного движения, в результате чего, несмотря на сложность строения макромолекул желатины, ее сегменты хорошо описываются моделью гауссовых субцепей. Из данного рассмотрения следует, что полимерные цепи желатины обладают меньшей гибкостью, чем цепи ПВС.

Мы измерили коэффициент поглощения продольных ультразвуковых волн в водных растворах ПВС с концентрацией 5, 8, 10 и 15 г на 100 мл и в водных растворах желатины с концентрацией 1 и 1,5 г на 100 мл при температуре 20° С в диапазоне частот 0,2—1000 Мгц. Для измерений использовался ПВС технически чистый, нефракционированный промышленный образец. Акустические свойства растворов желатины существенно зависят от способа приготовления, поэтому для измерений они всегда изготавливались по единому рецепту. Навеска желатины набухала в течение часа в дистиллированной воде при комнатной температуре, а затем нагревалась в водяной бане до 60° С до полного растворения. Остывший до 20° С раствор выливался в измерительные сосуды и одновременно производились измерения в различных интервалах частот.

Для измерений использовались три ультразвуковые установки. В области частот 0,2—2,2 Мгц применялся метод статистической реверберации, основанный на создании диффузного звукового поля в сосуде с жидкостью путем возбуждения большого числа мод колебаний [15]. В качестве сосуда использовался резиновый шар объемом 1 л с толщиной стенок около 20 мк, помещавшийся в камеру воздушного термостата, где температура поддерживалась с точностью до 0,1° С. Оценка погрешностей измерений этим методом проводилась путем сравнения с ранее измеренным [16] поглощением звука в водных растворах $MnSO_4$ и $Al_2(SO_4)_3$ для концентраций 0,1 моль/л. Величина α / v^2 постоянна на частотах ниже 1 Мгц в растворе $MnSO_4$ и частотах ниже 10 Мгц в растворе $Al_2(SO_4)_3$. Разброс значений α / v^2 для этих растворов в области частот 0,2—2,2 Мгц составлял 10%. Расхождение наших результатов с данными работы [16] не превышало 10%.

В диапазоне частот 10–150 Мгц использовалась аппаратура для измерений динамической сдвиговой вязкости, описанная в работе [17], которую после замены акустической ячейки стало возможным применять и для измерения поглощения продольных ультразвуковых волн.

На частотах 290–1000 Мгц для измерений применялась высокочастотная установка, в основном собранная из стандартных приборов. Функциональная схема установки приведена на фиг. 1. Работа всех ее электронных устройств синхронизирована сигналами генератора запускающих импуль-



Фиг. 2. Частотная зависимость добавочного поглощения в растворах желатины (кривые 1, 2) и ПВХ (кривые 3, 4) в воде при температуре 20° С

сов, находящегося в блоке модулятора 2. Модулятор обеспечивает питание генераторной лампы высокочастотного генератора 4 импульсами длительностью 1–5 мкс и амплитудой 2 кв. Модулятор выполнен на полупроводниковых приборах; выходной каскад его собран по тиристорно-трансформаторной схеме [18], которая отличается повышенным к.п.д. и надежностью. Генератор 3 синхронно с импульсом модулятора открывает генераторную лампу по сетке. Высокочастотный импульс от генератора 4 поступает в измерительную ячейку 9, состоящую из двух коаксиальных резонаторов, пьезопреобразователей и термостатированной кюветы. Генератор 6 запускает калибровочный генератор 5, а также подает на приемник 7 импульс, выключающий его на время действия зондирующего импульса. Измерение поглощения ультразвука в различных средах осуществляется путем сравнения рабочего импульса с калибровочным на экране осциллографа 8. С помощью данной высокочастотной установки был проведен ряд исследований акустических свойств как жидких [8–10, 19–21], так и твердых [22] веществ.

Погрешность измерений коэффициента поглощения в растворах ПВС и желатины составляла 10–15% в диапазоне частот 0,2–2,2 Мгц, 5–7% в диапазоне частот 10–150 Мгц и 10% на частотах выше 290 Мгц.

На фиг. 2 показаны частотные зависимости коэффициента добавочного поглощения для растворов желатины с концентрацией 1 г/100 мл (кривая 1) и 1,5 г/100 мл (кривая 2) и растворов ПВС с концентрацией 8 г/100 мл (кривая 3) и 15 г/100 мл (кривая 4). Соответствующие зависимости для растворов ПВС с концентрацией 5 г/100 мл и 10 г/100 мл приведены в работе [19].

Как видно из фиг. 2, частотные зависимости $\Delta\alpha/\nu^2$ для исследованных растворов представляют собой релаксационные кривые с широким спектром времен, что соответствует теоретическим представлениям [7] о поглощении звука в растворах полимеров. Для растворов желатины на частоте выше 100 Мгц поглощение в растворе становится равным поглощению в растворителе, а для растворов ПВС значение $\Delta\alpha/\nu^2$ монотонно уменьшается с ростом частоты вплоть до 1000 Мгц, и тенденции к прекращению уменьшения коэффициентов поглощения в гигагерцовой области не заметно. Таким образом, для растворов желатины минимальное время релаксации в экспериментах наблюдалось, в то время как для растворов ПВС значение τ_{\min} , по-видимому, лежит выше 1 Ггц.

Из экспериментальных результатов мы можем оценить для исследованных растворов величину τ_{\min} и по формуле

$$(4) \quad l = \sqrt[3]{\frac{4kT}{\pi\eta_{\text{лок}}}} \tau_{\min}$$

рассчитать наивысшее значение средней квадратичной длины статистического сегмента. Из данных фиг. 2 видно, что для растворов желатины $\tau_{\min} \sim 1/2\pi \cdot 2 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$, а для растворов ПВС $\tau_{\min} \ll 1/2\pi \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$. Расчеты по формуле (4) дают верхнюю границу величины l , откуда следует, что для раствора желатины $l \leq 35 \text{ \AA}$, а для растворов ПВС $l < 20 \text{ \AA}$.

По полученному значению l можно оценить число мономеров (S), входящих в каждый статистический сегмент. Для этого нужно знать размеры мономеров, которые были определены рядом исследователей рентгенографическим методом и приведены в работе [14]. Исходя из размера мономера ПВС, равного 2,5 Å [14], находим, что статистический сегмент его полимерной цепи может содержать в себе не более 8 мономеров. Этим, по-видимому, и объясняется большая гибкость макромолекул ПВС.

Для макромолекулы желатины на один виток спирали приходится 3,6 остатков аминокислот (мономеров), шаг спирали равен 5,44 Å, радиус — 1,88 Å [14]. Эти данные позволили нам определить число мономеров в сегменте желатины, которое оказалось не превышающим 23. Наша оценка S для желатины хорошо согласуется с данными работы [14] для полимеров этил- и тринитроцеллюлозы, для которых число мономеров в сегменте равно 20.

Следует отметить, что распределение времен релаксации наблюдалось и для растворов полиэтиленгликоля в воде в диапазоне частот 1,5–165 Мгц [23], а также в растворах пептидов (поли-*L*-глутаминовая кислота) в водно-органическом растворителе 0,2NaCl+диоксан в диапазоне частот 10–185 Мгц [24].

Таким образом, в водных растворах полимеров все боковые группы, по-видимому, сильно связаны с основной цепью, что приводит к заторможенности мелкомасштабного движения, и поглощение звука определяется поэтому в основном движением сегментов основных полимерных цепей.

В заключение авторы благодарят В. А. Соловьева за обсуждение результатов и ценные замечания.

1. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964, 473—478.
2. И. Г. Михайлов, Л. И. Таругина. Поглощение ультразвуковых волн в растворах желатины. Докл. АН СССР, 1950, 74, 1, 41—44.
3. И. Г. Михайлов, Л. А. Шагалова. Распространение ультразвуковых волн в растворах полимеров. Докл. АН СССР, 1953, 89, 5, 829—832.
4. И. Г. Михайлов. Поглощение ультразвуковых волн в концентрированных растворах некоторых полимеров. Акуст. ж., 1962, 8, 4, 478—479.
5. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова. Распространение ультразвука в растворах полимеров. Вестн. ЛГУ, 1958, № 16, 3, 78—88.
6. J. G. Mikhailov. Propagation of Ultrasonic waves in concentrated Solutions of Polymers. Ultrasonics., 1964, 4, Oct.—Dec., 203—208.
7. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов. Теория поглощения ультразвуковых волн в концентрированных растворах полимеров. Акуст. ж., 1963, 9, 3, 301—308.
8. И. Г. Михайлов, Э. Б. Сафина. Исследование поглощения ультразвука в концентрированных растворах полимеров в широком диапазоне частот. Акуст. ж., 1971, 17, 3, 400—404.
9. И. Г. Михайлов, Э. Б. Сафина, Н. М. Федорова. Исследование поглощения ультразвука в концентрированных растворах карбоцепных полимеров. Вестн. ЛГУ, 1972, № 4, 1, 55—62.
10. 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, 1972, № 10, 2, 47—49.
11. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский. Поглощение продольных ультразвуковых волн в растворах полимеров в области высоких частот. Акуст. ж., 1973, 19, 5, 671—676.
12. В. Филиппов. Релаксация в растворах полимеров, полимерных жидкостях и гелях. Физическая акустика, под ред. У. Мэзона, т. II, ч. Б. М., «Мир», 1969, 9—109.
13. С. Б. Григорьев, И. Г. Михайлов, О. Ш. Хакимов. Высокочастотная релаксация динамической вязкости в концентрированных растворах полимеров. Материалы II Всес. конф. по вопросам методики и техники ультразвуковой спектроскопии, Вильнюс, 1973, 233—236.
14. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах. М., «Наука», 1964.
15. Ю. С. Манучаров, И. Г. Михайлов. Измерение поглощения звуковых волн в жидкостях на частотах 50 кгц — 4 Мгц. Акуст. ж., 1974, 20, 2.
16. G. Kurtze, K. Tamt. Sound absorption in water and in electrolytes. Acustica, 1953, 1, 33—48.
17. С. Б. Григорьев, И. Г. Михайлов, О. Ш. Хакимов. Измерение сдвиговых вязкоупругостных свойств некоторых жидкостей. Акуст. ж., 1974, 20, 1, 44—48.
18. А. А. Кулешов. Импульсный модулятор. Авт. свид., № 362453, бюл. № 2, 1973.
19. В. Н. Бородин, С. Б. Григорьев, И. Г. Михайлов. Поглощение продольных ультразвуковых волн в растворах поливинилового спирта в воде в диапазоне частот 0,2—1000 Мгц. Вестн. ЛГУ, 1974, № 10, 2, 120—124.
20. С. Б. Григорьев, Ю. С. Манучаров, И. Г. Михайлов, О. Ш. Хакимов. О релаксации объемной и сдвиговой вязкости в растительных маслах. Вестн. ЛГУ, 1973, № 16, 3, 56—58.
21. П. Крусс, Л. К. Кудряшова, И. Г. Михайлов, В. П. Романов. Поглощение ультразвука в системе третичный бутиловый спирт — вода. Акуст. ж., 1973, 19, 1, 114—116.
22. С. Б. Григорьев, Л. К. Кудряшова. Магнитоупругое затухание в никеле на высоких ультразвуковых частотах. Физ. тв. тела, 1972, 14, 7, 1997—1999.
23. L. W. Kessler, W. D. O'Brien, F. J. Dunn. Ultrasonic absorption in aqueous solutions of polyethylene glycol. J. Phys. Chem., 1970, 74, 23, 4096—4102.
24. J. J. Burke, G. G. Hammes, T. B. Lewis. Ultrasonic attenuation measurements in Poly-L-glutamic acid solutions. J. Chem. phys., 1965, 42, 10, 3520—3525.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова, Физический факультет
и научно-исследовательский физический институт

Поступила
16 января 1974 г.