

УДК 534.8

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЧАСТОТНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ
КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН
В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ***В. Н. Бородин, С. В. Григорьев, И. Г. Михайлов*

В диапазоне частот 0,15–1000 Мгц измерен коэффициент поглощения продольных ультразвуковых волн в растворах полистирола и полиметилметакрилата в ряде органических растворителей. Показано, что характер частотной зависимости коэффициента добавочного поглощения $\Delta\alpha/f^2$ имеет сложный вид и существенно зависит от термодинамического качества растворителя. Установлено закономерное сужение спектра времен релаксации в ряду метилэтилкетон – диоксан – толуол – *n*-ксилол. Высказывается предположение, что на высоких частотах основной вклад в поглощение ультразвуковых волн вносит объемная вязкость, обусловленная поворотными-изомерными процессами; на низких частотах начинает проявляться механизм сегментного трения.

Первые экспериментальные работы по исследованию поглощения продольных ультразвуковых волн в концентрированных растворах полимеров показали, что это поглощение не связано с большой макровязкостью раствора, а определяется локальной вязкостью, незначительно превышающей вязкость растворителя (подробный список работ можно найти в статье [1]). Для объяснения экспериментальных фактов была разработана теория поглощения ультразвуковых волн в концентрированных растворах полимеров, по которой добавочное поглощение связывается с неполным увлечением полимерных цепей растворителем, движущимся в звуковом поле [2, 3]. Эта теория предсказывала существование широкого спектра времен релаксации и зависимость коэффициента добавочного поглощения $\Delta\alpha$ от частоты f , определяемую в высокочастотной области выражением $\Delta\alpha/f^2 \sim f^{-0,5}$.

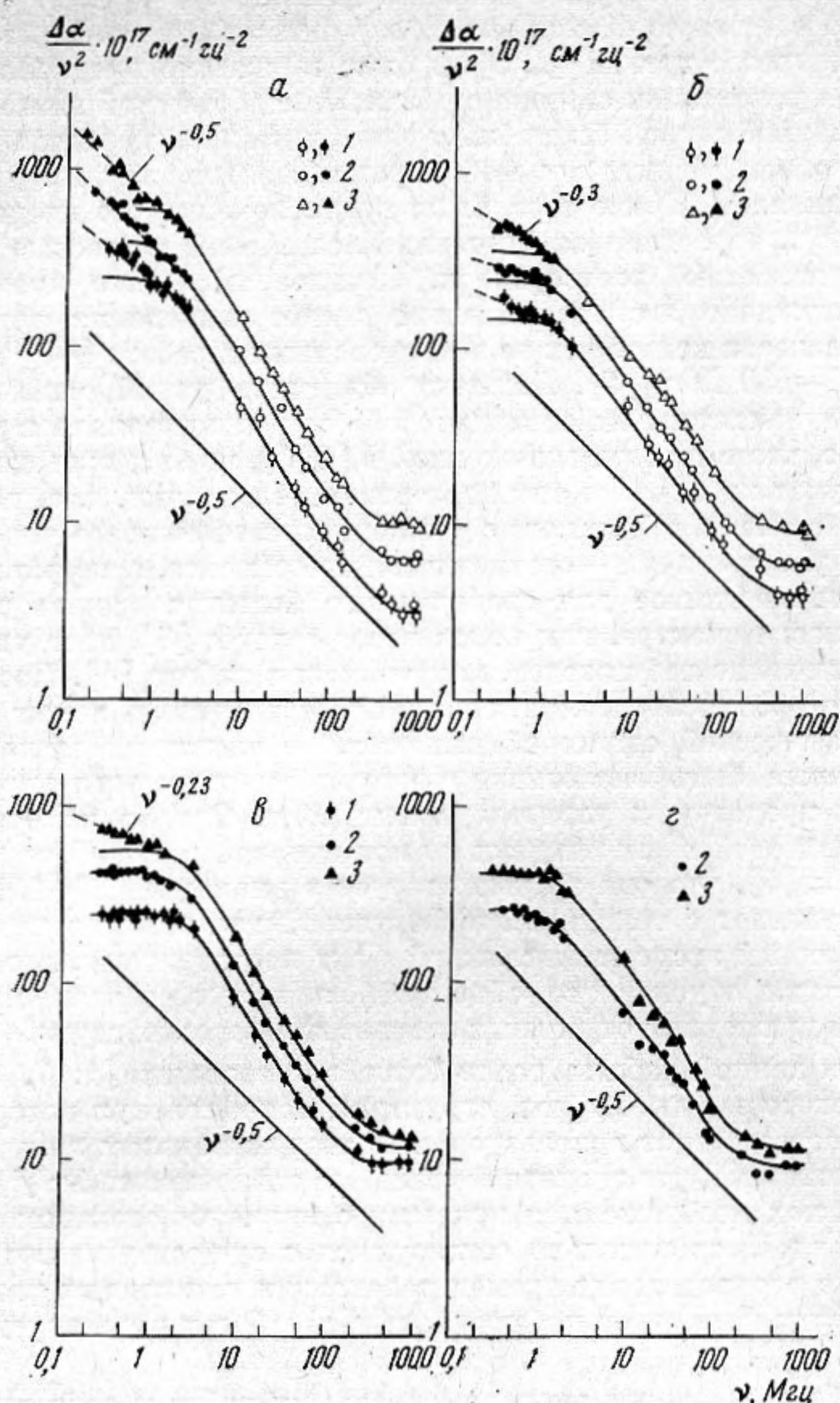
Для проверки теоретических предположений были проведены подробные исследования поглощения ультразвука в растворах некоторых полимеров в органических растворителях в сравнительно широком диапазоне частот — от 3 до 1000 Мгц [4]. Изучалось поглощение продольных волн в растворах карбоцепных полимеров с одинаковым строением основной цепи макромолекулы, но с различной полярностью и различным строением боковых радикалов. Во всех исследованных растворах наблюдалась релаксация, однако широкий релаксационный спектр, предсказываемый теорией [2, 3], не был обнаружен и частотная зависимость коэффициента добавочного поглощения имела вид релаксационной кривой с узким спектром, а в некоторых растворах наблюдалось лишь одно время релаксации. Экспериментальные кривые частотной зависимости $\Delta\alpha/f^2$ для всех концентраций имели более крутой наклон, чем теоретические, и аппроксимировались зависимостью $\Delta\alpha/f^2 \sim f^{-0,8-1}$. Область заметного изменения $\Delta\alpha/f^2$ с частотой лежала ниже 200 Мгц. На частотах 200–1000 Мгц поглощение в растворе незначительно отличалось от поглощения в чистом растворителе, т. е. наблюдалось не зависящее от частоты предельное значение коэффициентов добавочного поглощения $(\Delta\alpha/f^2)_\infty$, которое также не предсказывалось теорией. Аналогичные результаты в более узком диапазоне частот были получены рядом зарубежных авторов.

По полученным экспериментальным данным в работе [4] было установлено, что частотную зависимость $\Delta\alpha/f^2$ нельзя объяснить на основании теории сегментного трения [2, 3], и было высказано предположение, что наблюдаемая релаксация связана с релаксацией объемной вязкости раствора, обусловленной мелкомасштабным движением полимерных цепей в пределах одного или нескольких мономерных звеньев, или же движениями боковых радикалов. Кроме того, было предположено, что предельное значение $(\Delta\alpha/f^2)_\infty$ определяется предельной сдвиговой вязкостью раствора и объемной вязкостью растворителя. Позднее последнее предположение было подтверждено экспериментально путем измерения динамической сдвиговой вязкости некоторых из исследованных в работе [4] растворов на частотах 30—150 Мгц [5]. Попытка объяснить узкий релаксационный спектр экспериментальных зависимостей была предпринята в работе [6], где показано, что в теории, изложенной в [2, 3], не был проведен последовательный учет конечности спектра времен релаксации, т. е. наличия минимального времени, связанного с движением наименьшего для используемой модели участка цепи — статистического сегмента, а применялось приближение, справедливое для сравнительно больших времен релаксации. Учет конечности спектра, как показывают авторы [6], дает удовлетворительное объяснение результатов, полученных в работе [4]. Поскольку модель вязкого трения полимерных цепей о растворитель лежит и в основе теории динамической сдвиговой вязкости, то частотная зависимость последней должна быть аналогична частотной зависимости коэффициента поглощения продольных ультразвуковых волн. Однако измерения динамической сдвиговой вязкости двух из исследованных в работе [4] растворов показали [5], что она не релаксирует в диапазоне 30—150 Мгц и ее значение совпадает с величиной эффективной вязкости, соответствующей $(\Delta\alpha/f^2)_\infty$. Данный экспериментальный факт подтверждает, что наблюдаемая релаксация обусловлена объемной вязкостью, связанной с мелкомасштабным движением отдельных звеньев или боковых групп.

Авторами данной работы ранее были исследованы [1, 7, 8] водные растворы некоторых полимеров, структура макромолекул которых наиболее полно соответствует используемым в теории моделям полимерных цепей. Было показано, что экспериментальные зависимости $\Delta\alpha/f^2$ от частоты в этих объектах изображаются кривыми с широким спектром времен релаксации и удовлетворительно согласуются с существующими теориями. Отметим, что распределение времен релаксации для водных растворов некоторых других полимеров наблюдалось и в работах ряда других исследователей (см. [1]).

Таким образом, анализ экспериментальных работ и сопоставление полученных в них данных с существующими теориями приводят к выводу, что механизм распространения и поглощения ультразвука в концентрированных растворах полимеров в органических растворителях достаточно сложен и до конца не выяснен. Для выяснения механизма наблюдаемой в таких объектах релаксации необходимо существенно расширить частотный диапазон исследований в сторону более низких частот, а также подробно изучить влияние растворителя и природы полимера на частотную зависимость коэффициента добавочного поглощения. Такая задача и была поставлена в настоящей работе.

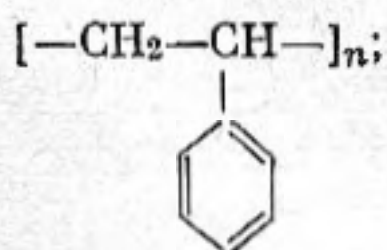
Измерялся коэффициент поглощения продольных ультразвуковых волн в растворах полиметилметакрилата (ПММА) и полистирола (ПС) в метилэтилкетоне (МЭК), толуоле, диоксане и *n*-ксилоле. Для растворов ПС и ПММА в диоксане и ПС в *n*-ксилоле измерения проводились в диапазоне частот от 0,15 до 1000 Мгц. Поскольку для растворов ПММА и ПС в МЭК и толуоле коэффициент добавочного поглощения в диапазоне частот 3—1000 Мгц был определен в работе [4], измерения этих объектов производились только в области низких частот 0,15—2,2 Мгц. Концентрация *C* ис-

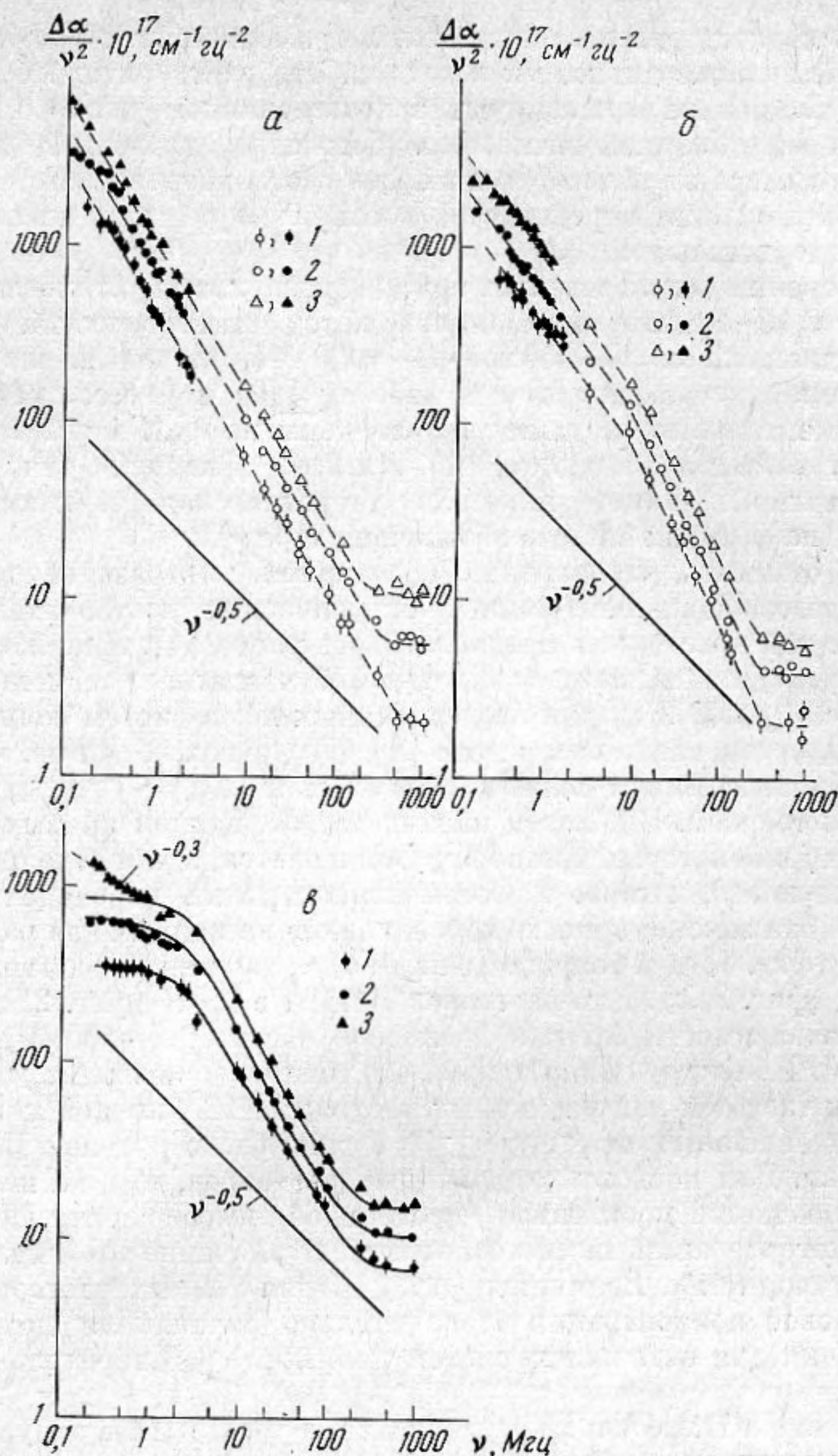


Фиг. 1. Частотная зависимость коэффициента добавочного поглощения ультразвуковых волн для растворов ПС в МЭК (а), толуоле (б), диоксане (в), *n*-ксилоле (г): 1 — $C = 3$ г/100 мл, 2 — $C = 5$ г/100 мл, 3 — $C = 8$ г/100 мл, черные значки — наши данные, светлые значки — результаты работы [4]. Сплошными линиями показаны теоретические кривые для двух времен релаксации

следованных растворов составляла 3,5 и 8 г на 100 мл при температуре 20° С.

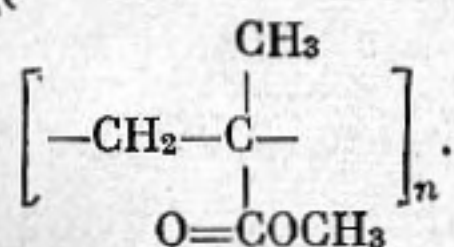
Измерения проводились на тех же нефракционированных промышленных образцах с теми же молекулярными весами, что и в работе [4]. Характеризуя каждый из этих полимеров, отметим, что у ПС боковые радикалы неполярны, поэтому у него кинетическая гибкость цепей мала. Химическую структуру ПС можно представить в виде





Фиг. 2. Частотная зависимость коэффициента добавочного поглощения ультразвуковых волн для растворов ПММА в МЭК (а), толуоле (б), диоксане (в): 1 — $C=3$ г/100 мл, 2 — $C=5$ г/100 мл, 3 — $C=8$ г/100 мл, черные значки — наши данные, светлые значки — результаты работы [4]. Сплошными линиями показаны теоретические кривые для двух времен релаксации

его средний молекулярный вес $M=9,7 \cdot 10^5$ и дипольный момент $D=0,2$ дебая. Боковые радикалы ПММА полярны и весьма громоздки, так как состоят из двух заместителей, поэтому его цепи обладают гораздо меньшей кинетической гибкостью, чем цепи ПС. Структуру ПММА можно изобразить в виде



Средний молекулярный вес этого полимера равен $2,9 \cdot 10^5$, $D=1,74$ дебая.

В качестве растворителей были взяты применявшиеся в работе [4] толуол и МЭК, а также диоксан и *n*-ксилол. Эти растворители были выбраны потому, что они не релаксируют в исследованном диапазоне частот и обладают малой объемной вязкостью. Последнее позволяет пренебречь влиянием полимера на объемную вязкость растворителя и считать, что наблюдаемая релаксация определяется в основном релаксационными свойствами полимерных цепей.

Для измерений использовались три ультразвуковые установки: в диапазоне частот 0,15–2,2 Мгц применялся метод статистической реверберации [9], в диапазонах 10–150 и 240–1000 Мгц использовалась эхо-импульсная аппаратура, описанная в работах [10] и [1] соответственно.

Экспериментальные результаты приведены на фиг. 1 и 2 вместе с результатами, взятыми из работы [4]. На всех фигурах для сравнения сплошной прямой линией показана теоретическая зависимость вида $\Delta\alpha/f^2 \sim f^{-0.5}$ (на фигурах частота обозначена через ν).

Следует отметить, что картина поглощения ультразвука в растворах полимеров высокой концентрации в органических растворителях на самом деле не так проста, как предполагалось ранее [4]. Анализируя экспериментальные данные, можно видеть, что частотная зависимость $\Delta\alpha/f^2$ в диапазоне 10–150 Мгц для исследованных нами систем совпадает с зависимостью, установленной в работе [4] для других объектов, и представляющие ее кривые имеют более крутой наклон ($\Delta\alpha/f^2 \sim f^{-0.6 \pm 0.1}$), чем предсказывается теорией. В области низких частот наклон кривых зависимости $\Delta\alpha/f^2$ от f в некоторых растворах уменьшается, а для отдельных систем наблюдается плато, которое с ростом концентрации переходит в наклонную линию. Эта закономерность хорошо видна на кривых для растворов ПС в диоксане (фиг. 1, в) и толуоле (фиг. 1, б), а также для растворов ПММА в диоксане (фиг. 2, в). Для растворов ПММА в МЭК (фиг. 2, а) характер частотной зависимости $\Delta\alpha/f^2$ в диапазоне частот 0,1–150 Мгц остается постоянным. Из фигур видно также, что наклон кривых $\Delta\alpha/f^2$ в функции f на низких частотах для различных растворов ПС большой концентрации разный и уменьшается от $f^{-0.5}$ до $f^{-0.23}$ в ряду растворителей МЭК — толуол — диоксан. Для новых исследованных растворов, так же как и в работе [4], наблюдается постоянное предельное высокочастотное значение $(\Delta\alpha/f^2)_\infty$, которое лишь немного превышает значение этой величины для чистого растворителя. Величины $(\Delta\alpha/f^2)_\infty$ для разных растворов полимеров одинаковой концентрации незначительно отличаются друг от друга, и их значения для отдельных систем полимер — растворитель приведены в таблице.

Для раствора ПММА и ПС в диоксане, а также ПС в толуоле и *n*-ксилоле при малых концентрациях частотная зависимость коэффициентов добавочного поглощения, как показали наши расчеты, хорошо описывается релаксационной кривой с двумя временами релаксации

$$\frac{\Delta\alpha}{f^2} = \frac{A}{1 + \left(\frac{f}{f_{01}}\right)^2} + \frac{B}{1 + \left(\frac{f}{f_{02}}\right)^2} + \left(\frac{\Delta\alpha}{f^2}\right)_\infty,$$

где A и B — постоянные коэффициенты, f_{01} и f_{02} — частоты релаксации, не зависящие от концентрации раствора полимера. Величины $(A+B)$ и $(\Delta\alpha/f^2)_\infty$ определялись из экспериментальных кривых, значения B подбирались по наилучшему совпадению экспериментальных точек с теоретической зависимостью. Значения A , B и $(\Delta\alpha/f^2)_\infty$, а также частоты релаксации f_{01} и f_{02} для некоторых систем приведены в таблице.

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно отметить, что вид частотной зависимости $\Delta\alpha/f^2$ существенно меняется при переходе от одного растворителя к другому, т. е. очевиден факт влияния на акусти-

ческое поглощение природы растворителя. На основании экспериментальных данных можно расположить исследованные объекты в некоторый ряд, в котором наблюдается закономерное изменение вида частотной зависимости коэффициента добавочного поглощения, связанное с природой растворителя. Для исследованных полимеров этот ряд можно записать в последовательности: МЭК — толуол — диоксан — *n*-ксилол (фиг. 1 и 2).

Следует подчеркнуть, что установленная закономерность в расположении растворителей хорошо коррелирует с их полярностью, характеризуемой дипольным моментом D . Значения D для полимеров и раствори-

Наименование системы	$C_{\frac{g}{100 \text{ мл}}}$	$A \cdot 10^{17}, \text{сек}^2/\text{см}$	$B \cdot 10^{17}, \text{сек}^2/\text{см}$	$(\Delta\alpha/\alpha^2)_{\infty} \cdot 10^{17}, \text{сек}^2/\text{см}$	f_{01}, Mc	f_{02}, Mc	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{см}^3/\text{г}$	D , дебай [11]	
								полимер	растворитель
ПС-МЭК	3	181	19	3	3	60	0,74	0,2	2,74
	5	400	25	6	3	60			
	8	572	48	10	3	60			
ПС-диоксан	3	210	21	9	5	50	0,86	0,2	0,45
	5	379	34	12	5	50			
	8	507	55	13	5	50			
ПС-толуол	3	125	22	4	3	40	1,00	0,2	0,63
	5	210	34	6	3	40			
	8	300	55	9	3	40			
ПС- <i>n</i> -ксилол	5	193	44	9	3	30	1,14	0,2	0
	8	326	73	11	3	30			
ПММА-МЭК							0,92	1,74	2,74
							1,34	1,74	0,63
ПММА-толуол	3	291	33	8	4	45	1,40	1,74	0,45
	5	560	40	10	4	45			
	8	793	62	15	4	45			

телей приведены в таблице, из которой видно, что в ряду, составленном нами по акустическим данным, наблюдается уменьшение дипольного момента растворителей. Известно, что дипольные моменты жидкостей и полимера являются мерой их растворимости: если звенья цепей полимера и молекулы растворителя имеют одинаковую полярность, то энергия взаимодействия между ними почти одинакова и, следовательно, растворимость хорошая; при сильном различии полярности звеньев цепи макромолекул и молекул растворителя раствор не образуется. Полимеры средней полярности растворяются в жидкостях такой же полярности. Однако отметим, что, хотя дипольные моменты и характеризуют растворимость полимеров, они не являются определяющим критерием термодинамического качества. Как показано в работе [12], мера сродства между взаимодействующими компонентами определяется разностью термодинамических потенциалов, например разностью изобарно-изотермических потенциалов ΔG при постоянных значениях давления и объема. Любой самопроизвольный процесс протекает с уменьшением ΔG , и чем больше разность потенциалов, тем полнее протекает процесс растворения. Кроме того, этот процесс сопровождается уменьшением химических потенциалов $\Delta\mu_i$ и давления пара над раствором, а также осмотического давления. Перечисленные выше параметры относятся к основным величинам, определяющим меру сродства между компонентами. По их значениям можно оценивать качество растворителей и подразделять их на плохие и хорошие: хороший растворитель характеризуется большими абсолютными величинами $\Delta\mu_i$, пониженным давлением пара над раствором, большими значениями осмотического давления и второго вириального коэффициента [12].

Наблюдаемую закономерность в расположении растворителей интересно было бы сопоставить с некоторыми термодинамическими параметрами, найденными независимыми методами (например, со вторым ви-

риальным коэффициентом, определяемым по методу светорассеяния или по разности химических потенциалов, рассчитываемой в свою очередь по относительному давлению паров растворителей над растворами и т. д.). К сожалению, однако, в литературе отсутствует полный набор значений этих параметров.

Важным параметром, характеризующим качество растворителя, является характеристическая вязкость $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_s}{C\eta_s} \right)$ где η и η_s —

статическая сдвиговая вязкость раствора и растворителя соответственно. В растворах полимеров величина $[\eta]$ должна уменьшаться с ухудшением качества растворителя [12]. Мы измерили для исследуемых систем характеристическую вязкость, значения которой также приведены в таблице. Как видно из таблицы, для растворов ПММА ход изменения $[\eta]$ укладывается в ряд, построенный по акустическим данным. Обнаруженное увеличение характеристической вязкости в ряду МЭК — толуол — диоксан свидетельствует об улучшении качества растворителей в этом ряду. Для растворов ПС такая корреляция несколько нарушена, и новый ряд, построенный по возрастанию характеристической вязкости, можно представить в следующей последовательности: МЭК — диоксан — толуол — *n*-ксилол (см. таблицу). Кроме того, следует подчеркнуть, что ряду, построенному по такому принципу, соответствует определенная закономерность в изменении частоты релаксации f_{02} , значение которой уменьшается от 60 до 30 Мгц при переходе от растворителя МЭК к *n*-ксилолу; величину f_{01} в пределах погрешности эксперимента можно, по-видимому, считать постоянной. Отметим также, что в ряду, построенном по характеристической вязкости, наблюдается закономерное изменение частотной зависимости $\Delta\alpha/f^2$ в высокочастотной области: в выражении $\Delta\alpha/f^2 \sim f^{-n}$, представляющем в общем виде частотную зависимость коэффициента добавочного поглощения, показатель степени меняется от 0,8 до 0,6, т. е. наблюдается постепенное уменьшение угла наклона соответствующих кривых. На обоснованность расположения растворителей в соответствии с увеличением $[\eta]$ указывает тот факт, что ухудшение их качества вызывает увеличение добавочного поглощения $\Delta\alpha/f^2$ (фиг. 1 и 2). Этот эффект проявляется только на низких частотах. Известно, что в хорошем растворителе наблюдается тенденция к возникновению контактов между полимером и растворителем, а склонность к образованию свернутых форм цепи уменьшается. В плохих растворителях молекулы растворителя и растворенного вещества отталкиваются, что ведет к сжатию макромолекул полимера и к усилению взаимодействия между удаленными друг от друга участками цепи. Ухудшение качества растворителя приводит к уменьшению подвижности кинетических групп из-за большего торможения их со стороны удаленных по цепи, но сближенных в пространстве участков. Это приводит к увеличению локальной вязкости вблизи данного звена, к увеличению времени релаксации и, следовательно, величины добавочного поглощения. Таким образом, экспериментальные данные показывают, что на поглощение ультразвука в растворах полимеров существенное влияние оказывает природа растворителя.

Напомним, что в работе [1] на основании анализа теоретических и экспериментальных данных был сделан вывод, что поглощение ультразвуковых волн в растворах полимеров обусловлено двумя механизмами: вязким трением полимерных цепей о растворитель и мелкомасштабным движением отдельных сегментов и боковых радикалов. Отсюда следует, по-видимому, что в высокочастотной области основной вклад в поглощение исследуемых объектов вносит объемная вязкость, обусловленная мелкомасштабными движениями. Можно предположить, что релаксация объемной вязкости связана с поворотными-изомерными процессами, происходящими в пределах мономерного звена или при движении боковых

радикалов. Этот вывод подтверждают проведенные в работе [4] температурные измерения раствора ПС в толуоле, которые показали, что с увеличением температуры величина $\Delta\alpha/f^2$ растет и максимум кривой, представляющей зависимость поглощения на длину волны от частоты, смещается в сторону высоких частот. Механизм сегментного трения, вероятно, дает вклад в добавочное поглощение главным образом на более низких частотах. Увеличение наклона кривых зависимости $\Delta\alpha/f^2$ в ряду растворителей *n*-ксилол — толуол — диоксан — МЭК на частотах ниже 1 Мгц свидетельствует о том, что в этом диапазоне, по-видимому, начинает проявляться механизм, обусловленный сегментным трением.

Таким образом, частотная зависимость коэффициента добавочного поглощения ультразвуковых волн в органических растворителях не может быть полностью объяснена в рамках существующих теорий. Для более детального выяснения механизма акустического поглощения необходимо провести измерения на более низких частотах с одновременным исследованием динамических сдвиговых свойств растворителей, а также более подробно изучить зависимости коэффициента поглощения звука от давления и температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Бородин, С. Б. Григорьев, А. А. Кулешов, И. Г. Михайлов. Поглощение продольных ультразвуковых волн в водных растворах некоторых полимеров. Акуст. ж., 1974, 20, 3, 360—366.
2. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов, В. А. Соловьев. Теория поглощения ультразвука в растворах полимеров. В сб.: Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии. Материалы IV Всес. совещ. по физике жидкостей. Киев, «Наукова думка», 1962.
3. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов. Теория поглощения ультразвуковых волн в концентрированных растворах полимеров. Акуст. ж., 1963, 9, 3, 301—308.
4. Э. Б. Сафина. Поглощение ультразвуковых волн в растворах полимеров в диапазоне частот 3—1000 Мгц. Канд. дис., Л., 1972.
5. С. Б. Григорьев, И. Г. Михайлов, О. Ш. Хакимов. Высоочастотная релаксация динамической вязкости в концентрированных растворах полимеров. Материалы II Всес. конф. по вопросам методики и техники ультразвуковой спектроскопии. Каунасский политехн. ин-т, 1973, 233—236.
6. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский. Поглощение продольных ультразвуковых волн в растворах полимеров в области высоких частот. Акуст. ж., 1973, 19, 5, 671—676.
7. 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, 57—60.
8. В. Н. Бородин, С. Б. Григорьев, И. Г. Михайлов. О частотной зависимости коэффициента поглощения ультразвука в водных растворах полимеров. Вестн. ЛГУ, 1974, 22, 4, 13—19.
9. Ю. С. Манучаров, И. Г. Михайлов. Измерение поглощения звуковых волн в жидкостях на частотах 50 кгц—4 Мгц. Акуст. ж., 1974, 20, 2, 288—293.
10. С. Б. Григорьев, И. Г. Михайлов, О. Ш. Хакимов. Измерение сдвиговых вязкоупругих свойств некоторых жидкостей. Акуст. ж., 1974, 20, 1, 44—48.
11. А. Вайсбергер. Органические растворители. М., Изд-во иностр. лит., 1958.
12. А. А. Тагер. Физико-химия полимеров. М., «Химия», 1968.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова
Физический факультет
Научно-исследовательский физический институт

Поступила
16 августа 1974 г.