АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXII 1976 Вып. 4

УДК 534.8

АКУСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В РАСТВОРАХ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

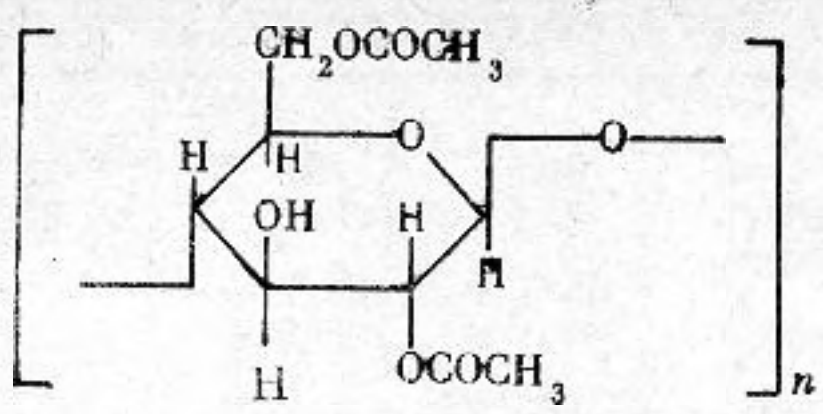
С. Б. Григорьев, Л. А. Кицепко, И. Г. Михайлов

На частотах 0,1—1000 *Мгц* измерен коэффициент поглощения продольных ультразвуковых волн в растворах ацетилцеллюлозы в трех органических растворителях. Показано, что частотную зависимость коэффициента добавочного поглощения $\Delta\alpha/f^2$ можно интерпретировать как совокупность двух релаксационных спектров, разделенных конечным частотным интервалом. Экспериментальные результаты анализируются в рамках существующих теорий поглощения продольных ультразвуковых волн в концентрированных растворах полимеров. Показано, что на низких частотах основной вклад в поглощение ультразвуковых волн вносит вязкое трение сегментов полимерной цепи о растворитель; за высокочастотную релаксацию, по-видимому, ответственны мелкомасштабные элементы, размеры которых сравнимы с размерами монозвена макромолекулы ацетилцеллюлозы.

Существующие теории поглощения продольных ультразвуковых волн и динамической сдвиговой вязкости растворов полимеров основываются на предположении, что поглощение акустической энергии обусловлено вязким трением полимерных цепей о растворитель при неполном увлечении макромолекул движущейся средой [1—3], а реальная макромолекула моделируется набором гибких кинетических единиц — гауссовых субцепей [4]. Расчеты показывают, что в рамках указанной модели частотная зависимость величины $\Delta\alpha/f^2$, где f — частота ультразвука, $\Delta\alpha=\alpha-\alpha_s$, α и α_s — коэффициенты акустического поглощения для раствора и растворителя, соответственно, должна иметь вид релаксационной кривой с широким дискретным спектром времен τ, заключенных в интервале от τ_{max} до τ_{min}. На частотах, удовлетворяющих условию $f>(2\pi\tau_{max})^{-1}$, эту кривую можно описать степенной зависимостью вида f^{-n}, где показатель степени n определяется протекаемостью полимерной цепи и может принимать значения от $-1/2$ до $-1/3$ [3]. Хотя для полимеров со сложным строением макромолекул (молекулы с боковыми радикалами, способными к самостоятельному движению по отношению к основной цепи) подобная зависимость $\Delta\alpha/f^2$ от f на частотах мегагерцового диапазона, как правило, не наблюдается [5—8], эксперименты показывают, что в ряде водных растворов линейных полимеров (поливиниловый спирт [9, 10], желатина [10], полиэтиленоксид [11] и декстран [12]) частотные зависимости $\Delta\alpha/f^2$ действительно описываются релаксационными кривыми с широким спектром времен, причем экспериментально найденные значения показателя степени n лежат в пределах, предсказываемых теорией.

Для дальнейшего изучения природы релаксационных явлений, связанных с механическим движением полимерных цепей, мы провели измерения частотной зависимости акустического поглощения в растворах жесткоцепного полимера ацетилцеллюлозы (АЦ) разной концентрации в трех растворителях при температуре 20° С. АЦ принадлежит к сложным уксуснокислым эфирам целлюлозы и представляет собой линейный, гетероцепный, стереорегулярный полимер, построенный из остатков Д-Глюкопиранозы, соединенных между собой β-1-4-глюкозидными связями. Структурная

формула АЦ имеет вид:



Макромолекулы ацетата целлюлозы имеют внутримолекулярные водородные связи. Жесткость молекулы АЦ в растворе может уменьшаться в зависимости от способности растворителя разрушать эти водородные связи и увеличиваться за счет образования вдоль полимерной цепи сольватных слоев, которые дополнительно стабилизируют структуру макромолекулы и затормаживают внутреннее вращение [13]. Исследовалась АЦ с содержанием связанной уксусной кислоты 52,05%. Молекулярный вес АЦ — М определялся вискозиметрическим методом из характеристической вязкости $[\eta_0]$ ее раствора в ацетоне при температуре 25° С и вычислялся по формуле [14]: $[\eta_0]=1{,}49\cdot10^{-4}\cdot M^{0{,}82}$. Измеренной величине $[\eta_0]=140$ *см*³/*г* соответствует значение $M=7\cdot10^4$.

Как показали наши измерения, все три растворителя — ацетон, диоксан, диметилформамид — не релаксируют в диапазоне частот 0,1—1000 *Мгц* и обладают малой объемной вязкостью.

Значения α_s/f^2 и статической вязкости η_s для данных жидкостей приведены в таблице. При измерениях использовались три ультразвуковые установки. В диапазоне частот 0,1—2,0 *Мгц* применялся метод статистической реверберации [15]. В диапазонах 3—150 и 240—1000 *Мгц* использовалась эхо-импульсная аппаратура, описанная в работе [10].

Одновременно с акустическими исследованиями мы провели измерения характеристической вязкости всех растворов АЦ при температуре 20° С. Известно [16], что характеристическая вязкость определяется объемом, который занимает в растворе макромолекула с данным молекулярным весом, и, следовательно, она является одним из параметров, характеризующих термодинамическое качество растворителя. Измеренные значения $[\eta_0]$ также приведены в таблице.

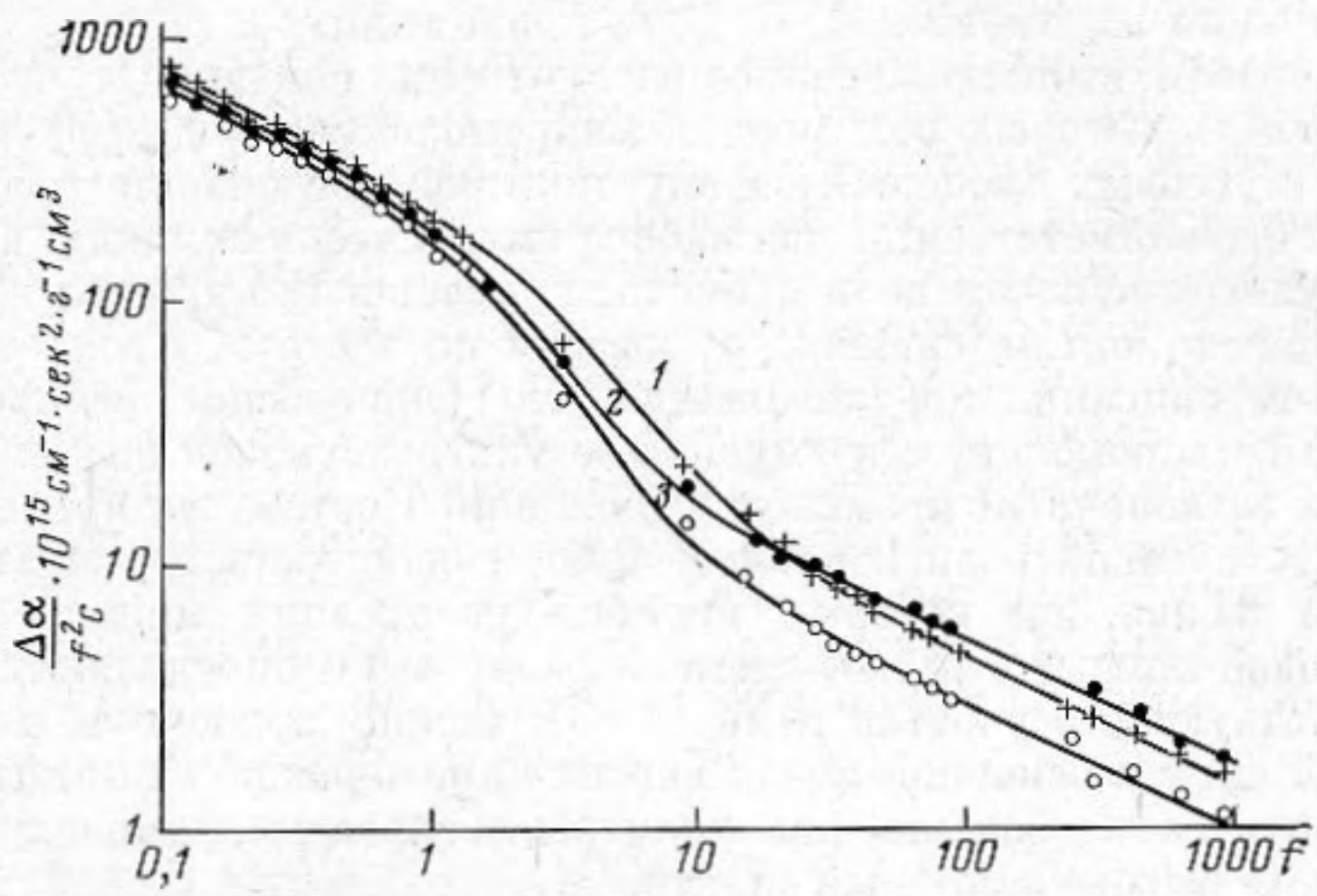
Поскольку в логарифмическом масштабе частотные зависимости акустического поглощения при разных концентрациях параллельны друг другу, результаты измерений, выполненных ультразвуковым методом, представлены на фигуре в виде зависимости величины $\Delta\alpha/f^2C$ от частоты, где C — концентрация раствора. Из фигуры видно, что частотные зависимости $\Delta\alpha/f^2$ для всех исследованных растворов АЦ представляют собой релаксационные кривые с широким спектром времен, которые, однако, не могут быть, как обычно, описаны зависимостью вида f^{-n} при n=const. На частотах ниже 1 *Мгц* $n=-1/2$, с ростом частоты показатель степени плавно уменьшается до значения $n=-3/2$ в диапазоне частот 3—5 *Мгц*, а затем снова увеличивается и становится равным $-1/2$ на частотах выше 30 *Мгц*, после чего зависимость вида $f^{-1/2}$ сохраняется вплоть до 1000 *Мгц*.

	η_s, *спз*	$\alpha_s/f^2\cdot10^{17}$, *см*⁻¹·*гц*⁻²	$[\eta_0]$, *см*³·*г*⁻¹	$A\cdot10^{17}$, *см*⁻¹·*гц*⁻²	$B\cdot10^{17}$, *см*⁻¹·*гц*⁻²	f_1 (*Мгц*)	f_2 (*Мгц*)	l', Å	S'	N'	f_N, *кгц*	$(\eta_s[\eta_0])^{-1}$, *сек*·*см*⁻²	l'', Å	S''	N''
АЦ — ацетон	0,30	28	110	1300	75	4	20	88	17	16	39	3,03	14	3	95
АЦ — диоксан	1,31	100	150	1540	90	2,5	20	64	12	24	11	0,54	9	2	170
АЦ — диметилформамид	0,79	27	160	1400	50	2,5	20	75	15	19	17	0,79	10	2	140

Анализ показывает, что подобную частотную зависимость $\Delta\alpha/f^2$ можно интерпретировать как совокупность двух широких спектров времен релаксации, разделенных некоторым частотным интервалом. Действительно, используя формализм сплошных релаксационных спектров [3], экспериментальную зависимость $\Delta\alpha/f^2$ от частоты аналитически можно представить в виде

$$\frac{\Delta\alpha}{f^2}=\int_{\tau_1}^{\tau_{1\max}}\frac{H_1(\tau)\,d\tau}{1+\omega^2\tau^2}+\int_{\tau_{2\min}}^{\tau_2}\frac{H_2(\tau)\,d\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \tag{1}$$

где $H(\tau)$ — функция распределения времен релаксации τ, $\omega=2\pi f$ — круговая частота. Как видно из фигуры, экспериментальный диапазон частот



Частотная зависимость коэффициента добавочного поглощения ультразвуковых волн, приведенного к единице концентрации, для ацетилцеллюлозы в ацетоне *1*, диоксане *2*, диметилформамиде *3*. Сплошными линиями показаны теоретические кривые, рассчитанные с помощью выражения (4)

удовлетворяет соотношению $\tau_{2\min}^{-1}\gg\omega\gg\tau_{1\max}^{-1}$, и, следовательно, в выражении (1) можно произвести замену пределов интегрирования:

$$\tau_{1\max}\to\infty,\quad \tau_{2\min}\to 0. \tag{2}$$

При теоретическом описании поглощения продольных ультразвуковых волн и динамической сдвиговой вязкости растворов полимеров, основанном на модели гауссовых субцепей [1, 3], обычно предполагается, что в случае одиночного релаксационного спектра наивысшая рабочая частота всегда много меньше, чем $(2\pi\tau_{\min})^{-1}$. Это предположение приводит к функции распределения вида $H(\tau)\sim\tau^{-1/2}$ [3]. Однако, как показано в работе [2], при учете конечности спектра времен релаксации, т. е. наличия минимального времени, связанного с движением наименьшего в указанной модели участка цепи — гибкого статистического сегмента, функция $H(\tau)$ должна иметь несколько иной вид, а именно $H(\tau)\sim(\tau/\tau_{\min}-1)^{-1/2}$. Поскольку в нашем случае $\tau_{\min}$ наблюдается только для низкочастотного спектра, при аналитическом описании экспериментальной частотной зависимости $\Delta\alpha/f^2$ явные выражения для $H_1(\tau)$ и $H_2(\tau)$ следует записать в виде

$$H_1(\tau)=\frac{A}{\pi}\left(\frac{\tau}{\tau_1}-1\right)^{-1/2},\qquad H_2(\tau)=B\tau^{-1/2}, \tag{3}$$

где A и B — постоянные. Подставляя выражение (3) в (1) и учитывая соотношения (2), получаем

$$(4)\qquad \frac{\Delta\alpha}{f^2}=A\sqrt{\frac{x\sqrt{1+x^2}-x^2}{2x^2(1+x^2)}}+\frac{B}{2\sqrt{2y}}\left(\frac{1}{2}\ln\frac{y+\sqrt{2y}+1}{y-\sqrt{2y}+1}+\operatorname{arctg}\frac{\sqrt{2y}}{1-y}\right)$$

$$x=f/f_1,\quad y=f/f_2.$$

Здесь $f_1=(2\pi\tau_1)^{-1}$ — максимальная частота релаксации для низкочастотного спектра, $f_2=(2\pi\tau_2)^{-1}$ — минимальная частота релаксации для высокочастотного спектра. Параметры A, B, f_1, f_2 можно найти из наилучшего совпадения теоретических зависимостей с экспериментальными точками. Расчет по выражению (4) показывает, что экспериментальные точки хорошо согласуются с теоретическими кривыми (сплошные линии на фигуре) при значении параметров A, B, f_1, f_2, приведенных в таблице.

Таким образом, вышеприведенное рассмотрение показывает, что с точки зрения теорий, в которых полимерная макромолекула моделируется совокупностью гауссовых субцепей, за акустическое поглощение в растворах АЦ должны быть ответственны два набора кинетических единиц, движение которых в ультразвуковом поле происходит независимо друг от друга, поскольку релаксационные спектры разнесены по частоте. Кроме того, при теоретическом описании предполагается, что равновесное распределение конформаций макромолекул, возмущенное ультразвуковой волной, восстанавливается за конечный промежуток времени. Поэтому за время, равное периоду акустической волны, равновесную конфигурацию успевают принять только звенья, для которых времена релаксации меньше периода ультразвуковой волны. Так как времена релаксации определяются размером соответствующего участка цепи [1—3], можно заключить, что в низкочастотный спектр основной вклад вносят кинетические единицы, размер которых значительно больше, чем размеры звеньев макромолекулы, обуславливающих высокочастотный спектр.

Зная экспериментально найденные значения A, B, f_1 и f_2 и считая справедливой модель субцепей, можно оценить некоторые молекулярные параметры, характеризующие исследованные нами системы. В частности, из соотношений, приведенных в работах [3, 10]:

$$(5)\qquad l=\sqrt[3]{\frac{4kT\tau_{\min}}{\pi\eta_l}},\qquad s=\frac{l}{l_m},\qquad N=\frac{M}{sm_m},$$

можно рассчитать среднеквадратичную длину статистического сегмента цепи l*, число мономеров в нем s, а также полное число сегментов в цепи между узлами полимерной сетки N. В выражениях (5) k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, l_m, m_m — длина и масса мономера (для АЦ l_m=5,15 Å [17]), η_l — локальная вязкость среды, которая обычно принимается равной вязкости растворителя η_s. Результаты расчетов по формуле (5) для низкочастотного спектра (l', s', N') приведены в таблице, из которой видно, что полученные значения l' и s' не находятся в противоречии с современными представлениями о субцепи как гибкой кинетической единице [4].

При расчете релаксационного спектра параметр A в выражении (3) вводился чисто феноменологически. Однако в работе [2] было показано, что эту величину можно рассчитать теоретически на основании обсуждаемой модели и записать в виде

$$(6)\qquad A_{\text{теор}}=\frac{2\pi RTCN'}{\rho v^3 f_1 M},$$

---

* Следует учитывать, что в силу ряда приближений, используемых при теоретическом рассмотрении, формулы (5) пригодны только для оценок и дают наивысшее значение длины l.

где ρ — плотность раствора, v — скорость звука в нем и R — универсальная газовая постоянная. Используя определенную выше величину N', легко вычислить значение $A_{теор}$, которое для всех трех растворов оказывается примерно в 20 раз меньше, чем экспериментально найденное значение. Отметим, что аналогичное расхождение имеет место и в растворах декстрана [12]. Такое несоответствие может быть, по-видимому, связано с ограниченной применимостью формулы Стокса, используемой при расчете l', для полимера с таким сложным строением цепи, как АЦ, а также с отличием η_l от η_s.

Как видно из таблицы, значение характеристической вязкости для растворов АЦ возрастает в ряду растворителей ацетон — диоксан — диметилформамид. Известно, что характеристическая вязкость растворов полимеров уменьшается с ухудшением качества растворителя [16]. В плохих растворителях молекулы растворителя и растворенного вещества отталкиваются друг от друга и наблюдается тенденция к свертыванию макромолекулы полимера в клубок. Это приводит к уменьшению подвижности кинетических групп за счет взаимодействия с удаленными участками цепи и, следовательно, к увеличению локальной вязкости и возрастанию величины добавочного поглощения. В рассмотренном ряду растворителей ацетон является самым плохим по термодинамическому качеству, что хорошо согласуется с акустическими данными, поскольку добавочное поглощение максимально именно в растворе АЦ — ацетон. Подобная закономерность на частотах 0,1—1 *Мгц* наблюдалась и в растворах гибкоцепных полимеров полиметилметакрилата и полистирола в органических растворителях [7].

Зная число сегментов в цепи N', на основе модели гауссовых субцепей можно оценить минимальные частоты релаксации f_N для низкочастотного спектра, соответствующие движению всей макромолекулы в целом. Связь между f_1 и f_N определяется выражением [2]

$$f_N = \frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{f_1}{(N')^2}. \tag{7}$$

Оценки по формуле (7) показывают, что рассчитанные значения f_N лежат в разумных пределах (см. таблицу). Аналогичные вычисления можно провести, не используя акустических данных. Действительно, поскольку в теории динамической сдвиговой вязкости растворов полимеров также используется модель гауссовых субцепей, величину f_N можно найти из выражения [3]

$$f_N = K \frac{\pi RT}{M \eta_s [\eta_0]}, \tag{8}$$

где K — коэффициент, зависящий от протекаемости полимерной цепи. Отличительной особенностью выражения (8) является то, что величина f_N в нем полностью определяется макроскопическими свойствами раствора и может быть рассчитана без привлечения молекулярных параметров. Формула (8) показывает, что для заданного полимера минимальная частота релаксации определяется произведением $(\eta_s[\eta_0])^{-1}$, значения которого для исследованных растворов приведены в таблице. Оценки по формуле (8) дают значения f_N в 2—3 раза большие, чем рассчитанные по формуле (7), однако, как видно из таблицы, закономерность изменения f_N и $(\eta_s[\eta_0])^{-1}$ от типа растворителя имеет примерно одинаковый характер. Этот вывод подтверждается и тем фактом, что отношения минимальных частот f_N, рассчитанных по выражениям (7) и (8), для растворов АЦ в ацетоне, диоксане и диметилформамиде равны 1 : 0,28 : 0,44 и 1 : 0,18 : 0,27 соответственно. Таким образом, анализ экспериментальных результатов показывает, что низкочастотный релаксационный спектр может быть качественно объяснен в рамках существующих теорий и, по-видимому, на этих частотах основной вклад в акустическое поглощение связан с вязким трением сегментов полимерной цепи о растворитель.

Аналогичным образом можно оценить молекулярные характеристики, соответствующие высокочастотному релаксационному спектру. Поскольку для него минимальное время релаксации на опыте не наблюдается, при расчетах предполагалось, что $(2\pi\tau_{min})^{-1}>1000$ *Мгц*. Этому значению τ_{min} соответствуют значения длины статистического сегмента l'' и числа мономеров в нем s'', которые приведены в таблице. Очевидно, что полученные результаты невозможно объяснить с точки зрения модели гауссовых субцепей, так как субцепь представляет собой гибкую кинетическую единицу, которая не может состоять из такого малого числа мономерных звеньев. Так как модель гауссовых субцепей не позволяет рассматривать динамику мелкомасштабных и высокочастотных движений, в последние годы развиваются теории, основанные на такой модели полимерной цепи, в которой элементарной кинетической единицей является не гибкий сегмент, а некоторый жесткий элемент (см., например, [18]). Указанным элементом может быть или мономерное звено, или жесткий участок цепи, состоящий из нескольких мономеров. Хотя теория акустической релаксации даже для простейшей модели свободно сочлененных жестких элементов до настоящего времени не разработана, можно предположить, что за наблюдаемый в растворах АЦ высокочастотный спектр ответственно движение мелкомасштабных жестких участков цепи. Это, конечно, не единственно возможный релаксационный механизм. В силу сложного циклического строения звеньев макромолекулы АЦ, наличия у нее разнообразных боковых групп и внутримолекулярных водородных связей вполне вероятно, что высокочастотная релаксация может быть связана с движением боковых радикалов, разрывом и последующим восстановлением водородных связей или обусловлена другими механизмами. Следовательно, данный вопрос требует дальнейшего экспериментального и, главным образом, теоретического изучения.

В заключение авторы благодарят Ю. Я. Готлиба, А. А. Даринского и В. А. Соловьева за полезную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов.* Теория поглощения ультразвуковых волн в концентрированных растворах полимеров. Акуст. ж., 1963, *9*, 3, 301–308.
2. *Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский.* Поглощение продольных ультразвуковых волн в растворах полимеров в области высоких частот. Акуст. ж., 1973, *19*, 5, 671–676.
3. *Д. Ферри.* Вязкоупругие свойства полимеров. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
4. *В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель.* Структура макромолекул в растворах. М., «Наука», 1964.
5. *Э. Б. Сафина.* Исследование поглощения продольных ультразвуковых волн в растворах полимеров в диапазоне частот 3–1000 *Мгц*. Автореф. канд. дис., Л., 1972.
6. *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. Каунасский политехн. ин-т, 1973, 233–236.
7. *В. Н. Бородин, С. Б. Григорьев, И. Г. Михайлов.* Влияние растворителя на частотную зависимость коэффициента поглощения ультразвуковых волн в концентрированных растворах полимеров. Акуст. ж., 1975, *21*, 5, 686–693.
8. *В. Н. Бородин, С. Б. Григорьев, И. Г. Михайлов.* Поглощение продольных ультразвуковых волн в растворителях и растворах полиизобутилена и поливинилхлорида. Вестн. ЛГУ, 1975, 22, 57–61.
9. *В. Н. Бородин, С. Б. Григорьев, И. Г. Михайлов.* Поглощение продольных ультразвуковых волн в растворе поливинилового спирта в воде в диапазоне частот 0,2–1000 *Мгц*. Вестн. ЛГУ, 1974, 10, 57–60.
10. *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.
11. *В. Н. Бородин, С. Б. Григорьев, И. Г. Михайлов.* О частотной зависимости коэффициента поглощения ультразвука в водных растворах полимеров. Вестн. ЛГУ, 1974, *22*, 13–19.
12. *S. A. Hawley, F. Dunn.* Ultrasonics absorption in aqueous solutions of dextran. J. Chem. Phys., 1969, *50*, 8, 3523–3526.

13. *В. Р. Мур.* Концентрированные растворы. Целлюлоза и ее производные, под ред. М. Байклза, Л. Сегала, т. 1, М., «Мир», 1974, 412–450.
14. Справочник по химии полимеров, Киев, «Наукова думка», 1971.
15. *Ю. С. Манучаров, И. Г. Михайлов.* Измерение поглощения звуковых волн в жидкостях на частотах 50 *кгц* – 4 *Мгц*. Акуст. ж., 1974, *20*, 3, 288–293.
16. *А. А. Тагер.* Физико-химия полимеров. М., «Химия», 1968.
17. *Э. Л. Аким, Л. П. Перепечкин.* Целлюлоза, ацетилцеллюлоза, ацетатные волокна. М., «Лесная промышленность», 1964.
18. *Ю. Я. Готлиб.* Кинетические уравнения и времена релаксации для континуальных моделей полимерной цепи, построенных из жестких элементов. *Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский.* Динамика дискретных поворотно-изомерных моделей полимерной цепи. Сб. Релаксационные явления в полимерах, под ред. Г. М. Бартенева, Ю. В. Зеленева, Л., «Химия», 1972, гл. 5, 265–296.

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

Поступила
14 июля 1975 г.