

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

Г. Л. Антокольский, И. Г. Михайлов, В. А. Шутило

Исследования, выполненные одним из авторов с сотр. [1—5], показали, что поглощение ультразвука в структурированных растворах полимеров мало отличается от поглощения в чистых растворителях, в то время как вязкость таких растворов может превышать вязкость растворителя на несколько порядков. Это явление было обнаружено сначала в водных растворах желатины [1], а затем и в растворах ряда синтетических и природных полимеров и каучуков [2—4]. В качестве иллюстрации в табл. 1 пред-

Таблица 1

Значения α/v^2 для нескольких растворов полимеров,
вычисленные по формуле Стокса

Вещество	η , спуаз	$(\alpha/v^2)_{\text{выч}} \cdot 10^{17}$, сек ² ·см ⁻¹	$(\alpha/v^2)_{\text{эксп}} \cdot 10^{17}$, сек ² ·см ⁻¹
Вода	1,1	9	28
Раствор желатины в воде:			
1,5 %	10 ⁵	8·10 ⁶	48
3,0 %	—	—	86
Агар-агар в воде:			
0,5 %	2400	2·10 ⁴	45
Поливиниловый спирт в воде:			
5,0 %	14	120	48
10,0 %	170	1400	83
13,4 %	680	5600	200
Бензол	0,7	8,6	850
Полистирол в бензоле:			
4,0 %	16,6	200	890
8 %	80,6	1000	1100
14 %	323	4500	930

ставлены данные по поглощению ультразвука для некоторых растворов такого типа.

Во 2-м столбце табл. 1 приведены значения коэффициентов макроскопической вязкости, которая в растворах полимеров, как известно, имеет неньютоновский характер. При отсутствии акустической релаксации константой, характеризующей поглощение ультразвука в жидкости, является величина α/v^2 , определяемая по формуле:

$$\frac{\alpha}{v^2} = \frac{2\pi^2}{\rho C^3} \left(\frac{4}{3} \eta + \eta' \right), \quad (1)$$

где α — коэффициент поглощения звука; v — частота; ρ — плотность жидкости; C — скорость звука; η и η' — соответственно, коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости. Если пренебречь объемной вязкостью по сравнению с большой макроскопической сдвиговой вязкостью растворов полимеров и использовать указанные в табл. 1 вязкости η для формального вычисления α/v^2 по формуле Стокса (которая получается из формулы (1) при $\eta' = 0$), то для соответствующих растворов получаются значения α/v^2 , указанные в 3-м столбце табл. 1. В 4-м столбце приведены величины α/v^2 , наблюдаемые на опыте. Как видно из табл. 1, например, в водных растворах экспериментальные значения α/v^2 на несколько порядков меньше вычисленных по формуле Стокса.

Бензол обладает большой объемной вязкостью, поэтому вычисленный без ее учета коэффициент поглощения ультразвука в растворах полистирола до концентрации 10% не превышает экспериментальной величины, хотя и в этом случае поглощение в растворе лишь слабо увеличивается с концентрацией при сильном возрастании макровязкости.

Следовательно, большая макровязкость растворов полимеров, имеющая структурное происхождение, не влияет на поглощение ультразвука. Полимерная сетка, иммобилизующая растворитель, вносит лишь дополнительные потери энергии ультразвуковой волны. Величина этих потерь, как показано в теоретических расчетах [6, 7], определяется малой локальной вязкостью («микровязкостью») среды, в которой движутся сегменты цепей сетки, частично увлекаемых в ультразвуковой волне*.

Таким образом, затухание ультразвуковых колебаний в растворе полимера определяется в основном вязкими потерями в растворителе, вязкость которого мало изменяется из-за присутствия полимерной сетки. Это соответствует высокой подвижности молекул растворителя в растворе, т. е. малому времени корреляции, которое определяет время ядерной спин-решеточной релаксации T_1 . Поэтому можно ожидать, что в растворах полимеров наряду со слабой концентрационной зависимостью коэффициента поглощения ультразвука будут наблюдаться большие времена релаксации T_1 для протонов растворителя и слабая зависимость T_1 от концентрации раствора при резком увеличении его макроскопической вязкости.

Нами были выполнены прямые измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 для протонов растворителей в ряде растворов полимеров, в диапазоне весовых концентраций C от 0 до $\sim 10\%$.

Таблица 2
Результаты измерений спин-решеточной релаксации

Раствор	с, %	T_1 , сек., 20°	Раствор	с, %	T_1 , сек., 20°
Поливиниловый спирт в воде	0	2,4	Нитрат целлюлозы в ацетоне	0	12,5
	3	2,3		0,5	12,5
	5	2,35		1,0	11
	7	2,2		3,0	10
	10	2,2		5,0	10
Полистирол в дихлорэтане	0	5,5	Полиизобутилен в бензине	9,0	9,0
	1	5,0		0	0,25
	3	5,0		1	0,23
	5	5,0		3	0,22
	9	4,0		5	0,21
	15	3,0		9	0,20
Полистирол в бензоле	0	13,5			
	2	12,0			
	5	11,0			
	7	11,5			
	10	10,5			

Исследовали растворы: поливинилового спирта (мол. вес $M = 3 \cdot 10^5$) в воде, нитрата целлюлозы ($M = 5 \cdot 10^5$) в ацетоне, полистирола ($M = 10^6$) в дихлорэтане и бензоле и полиизобутилена ($M = 5 \cdot 10^5$) в авиационном бензине. Использовали в основном вещества химически чистые для анализа; вода — дважды дистиллированная в кварцевой посуде; полиизобутилен и бензин — чистые, технические. Для уменьшения влияния кислорода растворители и растворы подвергали обезгаживанию.

Измерения T_1 производились импульсным методом [9] с точностью $\sim 10\%$. При использованных концентрациях вклад протонов макромолекул в измеряемую величину T_1 лежит в пределах погрешности измерений, поэтому им можно пренебречь, отнеся полученные результаты к протонам растворителей.

* На низкую локальную вязкость в растворах полимеров указывают также другие эксперименты, в частности, исследование вторых моментов линий магнитного резонанса протонов макромолекул, растворенных в жидкостях, не содержащих атомов водорода, т. е. в растворителях типа CCl_4 (см. [8]).

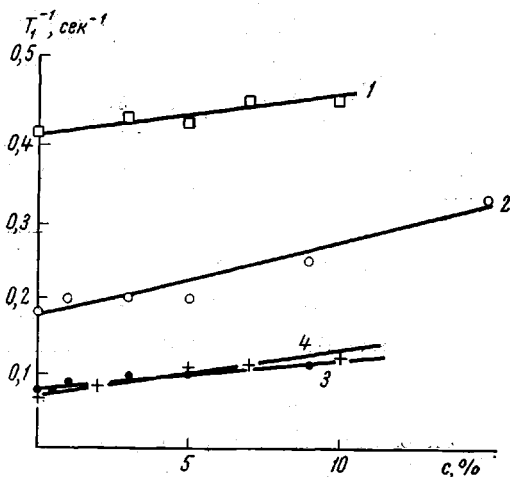
Результаты измерений T_1 приведены в табл. 2.

На рисунке представлены графики зависимости величины T_1^{-1} от весовых концентраций C исследованных растворов (кроме ПИБ в бензине, гребующих другого масштаба).

Как видно из табл. 2 и рисунка, время термической релаксации в этих растворах изменяется весьма незначительно по сравнению с чистыми растворителями, в то время как их вязкость растет по закону $\eta \sim C^5$ [10]; при этом T_1^{-1} увеличивается приблизительно по линейному закону аналогично концентрационной зависимости a/v^2 .

Таким образом, между поглощением ультразвука и ядерной термической релаксацией в растворах полимеров имеется тесная связь, определяющая кинетику молекулярного движения в этих растворах. Однако в поглощение ультразвука может вносить существенный вклад объемная вязкость растворителя, которая к тому же в некоторых случаях изменяется из-за присутствия полимера [5].

Кроме того, добавочное затухание ультразвука, обусловленное частичным увеличением щелей полимерной сетки, зависит от соотношения между длиной цепи и длиной ультразвуковой волны, т. е. носит релаксационный характер и изменяется с частотой [5, 7]. Время же спин-решеточной релаксации T_1 является более определенной мерой подвижности молекул в растворе, т. е. его микровязкости по отношению к молекулам растворителя. Поэтому наблюдаемое на опыте уменьшение T_1 (или увеличение T_1^{-1}) можно отнести к уменьшению подвижности молекул растворителя, обусловленному их взаимодействием с макромолекулами растворенного вещества.



Зависимость T_1^{-1} от концентрации в растворах полимеров:

1 — поливиниловый спирт в воде; 2 — полистирол в дихлорэтано; 3 — полистирол в бензоле; 4 — нитроцеллюлоза в ацетоне

Выводы

Импульсным методом выполнены измерения времени спин-решеточной релаксации для протонов растворителей в структурированных растворах некоторых полимеров (полиизобутилен в бензоле, нитроцеллюлоза в ацетоне, полистирол в бензоле и дихлорэтано, поливиниловый спирт и желатина в воде) при различных концентрациях. Данные по относительному изменению величины T_1^{-1} с концентрацией сопоставлены с концентрационной зависимостью коэффициента поглощения ультразвука a/v^2 в этих растворах. Обе величины слабо изменяются с концентрацией, приблизительно по линейному закону, в то время, как макровязкость растворов увеличивается на несколько порядков. Абсолютные значения T_1 и a/v^2 и их концентрационная зависимость свидетельствуют о коротких временах корреляции, т. е. о высокой подвижности молекул растворителей в этих растворах, что соответствует их малой «микровязкости».

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Михайлов, Л. И. Тарутина, Докл. АН СССР, 74, 41, 1950.
2. И. Г. Михайлов, Л. А. Шагалога, Докл. АН СССР, 89, 829, 1953.
3. И. Г. Михайлов, Акуст. ж., 8, 478, 1962.
4. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова, Вестн. ЛГУ, 16, 78, 1958.
5. Н. М. Федорова, Диссертация, 1964.
6. М. В. Волькенштейн, О. Я. Готлиб, Докл. АН СССР, 89, 821, 1953.
7. О. Я. Готлиб, К. М. Салихов, Акуст. ж., 10, 301, 1965.
8. И. Я. Слоним, Успехи химии, 31, 609, 1962.
9. Г. Л. Антокольский, В. А. Шутилов, Сб. Ядерный магнитный резонанс, Изд-во ЛГУ, 1968, вып. 2, 310.
10. T. W. de Witt, H. Marcowitz, F. J. Padden, L. J. Zapas, J. Coll. Sci., 10, 174, 1955.

УДК 678.744:678.01:53

ДИФфуЗНОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

А. И. Григорьев, Л. А. Волкова, О. Б. Птицын

Как было показано ранее, неионизованные молекулы полиметакриловой кислоты (ПМАК) претерпевают внутримолекулярный конформационный переход при изменении состава растворителя в смесях подкисленной воды с метанолом [1—4]. С целью дальнейшего изучения природы этого перехода нами было исследовано диффузное рассеяние рентгеновых лучей растворами ПМАК в смесях подкисленной воды с метанолом различного состава.

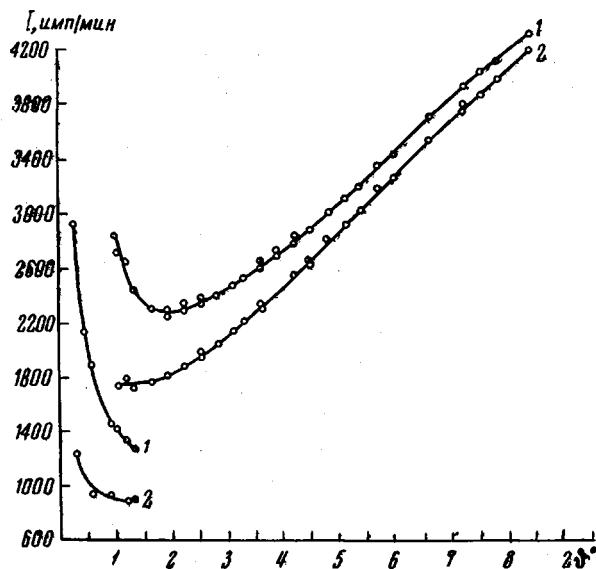


Рис. 1. Кривые рассеяния 4%-ным раствором ПМАК в метаноле (1) и метанолом (2)

Атактическая ПМАК была получена Т. Н. Некрасовой полимеризацией мономера в метилэтилкетоне при 60° с динитрилом азо-бис-изомаляновой кислоты в качестве инициатора. Исследовали фракцию ПМАК со средневесовым молекулярным весом $M = 1,9 \cdot 10^5$, определенным по характеристической вязкости в $0,002 M$ водном растворе HCl при 30° [4]. Исследовали растворы этой фракции в $0,002 M$ водном растворе HCl , в метаноле и в смесях этих растворителей в соотношениях 50:50 и 80:20 по объему. Рабочие концентрации растворов составляли $4 \text{ г}/100 \text{ мл}$, однако уменьшение концентрации до 2,5 и $1 \text{ г}/100 \text{ мл}$ не вызывало изменения индикатрисы рассеяния при углах, больших 30° .

Кривые интенсивности рассеяния получали на дифрактометре ДРОН-1 с фотоэлектрической регистрацией с помощью сцинтилляционного счетчика СРС-1 и счетно-