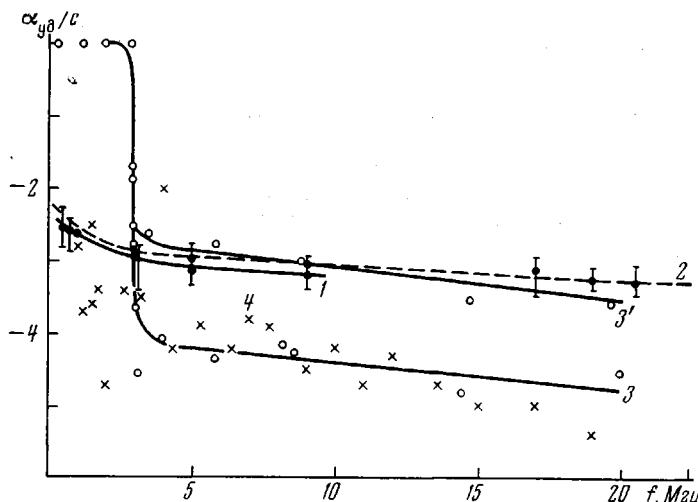


## РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МОНОДИСПЕРСНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИСТИРОЛА

***B. П. Енифанов, В. В. Войтонис, В. Ф. Ноздрев***

Влияние фактора полидисперсности на механические свойства растворов полимеров изучено недостаточно. Часто предполагают, что одной из основных причин, приводящей к появлению спектра времен релаксации, является полидисперсность полимера.

Опубликован ряд работ [1—3] об исследовании частотной зависимости коэффициента поглощения ультразвука в растворах монодисперсных полимеров. Основным результатом измерений явилось ступенчатое изменение коэффициента поглощения в очень узком диапазоне частот. Изменение поглощения более быстрое, чем это предсказывает релаксационная теория, особенно ярко проявилось для бензольных растворов полистирола. В наиболее простом варианте их объясняли как проявление перехода



Частотная зависимость удельного поглощения в растворах полистирола  $\frac{\alpha_{уд}}{c} = \frac{1}{c} \frac{a - a_0}{a_0}$  ( $a_0$  — коэффициент поглощения в растворителе,  $a$  — коэффициент поглощения в растворе и  $c$  — концентрация, г/мл,  $\alpha_{уд}$  — удельное поглощение):  
 1 — монодисперсный полистирол, 2 — полидисперсный полистирол, 3, 3' — по данным работы [1] (концентрации полимера — 8,42 (3) и 3 (3') г/дл), 4 — по данным работы [4]

да резонансного типа. Теоретическая интерпретация результатов не была обоснована, к тому же не была приведена температурная зависимость результатов измерений.

Хесслер и Бауэр [4] выполнили аналогичные измерения, но не получили такой аномальной зависимости поглощения. Несмотря на относительно большой разброс экспериментальных результатов, эти авторы пришли к выводу о наличии релаксационного процесса с проявлением одного времени релаксации.

Это побудило провести более тщательные исследования наблюдаемой аномалии поглощения. С этой целью нами были сконструированы рабочие камеры, учитывающие специфику работы с летучим растворителем [5, 6]. В области низкочастотного диапазона (от 0,5 до 5  $M\mu$ ) была применена методика замещения с многократным отражением [7]. Диаметр приемного и излучающего кварцев составлял 70 м.м. В диапазоне частот от 5 до 106  $M\mu$  достаточно надежные результаты позволила получить импульсная методика с переменным расстоянием [6].

Монодисперсный образец, полученный радиационно-инициированной эмульсионной полимеризацией стирола, имел молекулярный вес  $24 \cdot 10^6$ . От примесей образец очищали переосаждением из бензольного раствора [8]. Однопроцентный раствор имел абсолютную вязкость около 1300  $cP$ , измерения проводили при концентрации полимера в растворе 0,665 г/дл.

На рисунке представлены результаты измерений в координатах, предложенных авторами работы [4]. В нашей работе, как и в работе Хесслера и Бауэра, никакой аномалии не обнаружено. Практическое совпадение результатов для монодисперсного и полидисперсного полистиролов подтверждает вывод тех же авторов, что растворы полистирола с широким молекулярно-весовым распределением дают те же результаты, что и растворы полистирола с узким молекулярно-весовым распределением. Что касается предположения Хесслера и Бауэра о существовании одного времени релаксации, то, по нашему мнению, оно является ошибочным. Отсутствие у авторов [4] исследований в широком диапазоне частот, а также малая точность измерений не позволили им сделать заключение о существовании спектра времен релаксации, хотя опубликованные результаты этому не противоречат.

Проведенные нами исследования позволяют говорить о существовании спектра времен релаксации. Анализ частотной зависимости поглощения показывает, что и в случае монодисперсных растворов наблюдается, видимо, распределение времен релаксации. Следовательно, полидисперсность полимера не является основной причиной появления спектра времен релаксации.

В заключение мы выражаем глубокую благодарность В. И. Луховицкому за предоставленный для исследования монодисперсный образец полистирола.

### Выводы

Показано, что полидисперсность полимера не является основной причиной возникновения спектра времен релаксации. Кооперативное поведение молекул приводит к возникновению спектра.

Московский областной педагогический  
институт им. Н. К. Крупской

Поступила в редакцию  
15 VII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Zana, S. Canda u, R. Cerf, Compt. rend., 254, 1061, 1962.
2. S. Canda u, R. Zana, R. Cerf, IV International Congress on Acoustic, Copenhagen, 1962.
3. R. Cerf, S. Canda u, R. Zana, Z. Elektrochem., 65, 718, 687, 1961.
4. H. Hässler, H.-J. Baueг, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 230, 194, 1969.
5. В. В. Войтонис, В. П. Епифанов, Сб. Применение ультраакустики к исследованию вещества, МОПИ им. Н. К. Крупской, вып. 24, 74, 1969.
6. В. П. Епифанов, В. В. Войтонис, Уч. записки МОПИ им. Н. К. Крупской, 165, 271, 1968.
7. К. М. Бурудуков, В. Ф. Яковлев, Ж. физ. химии, 42, 2149, 1968.
8. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964.