

АКУСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИСТИРОЛА

B. P. Енифанов

Известно, что релаксационный процесс в полимерах описывается при помощи широкого набора времен релаксации [1, 2]. При переходе к системе полимер — низкомолекулярная жидкость увеличивается подвижность макромолекул, что способствует реализации ими большего числа конформаций. При этом можно ожидать изменения структуры чистого растворителя [3, 4].

Для выяснения этого вопроса были проведены измерения коэффициента поглощения α в широком диапазоне частот (0,5—106 МГц). При иссле-

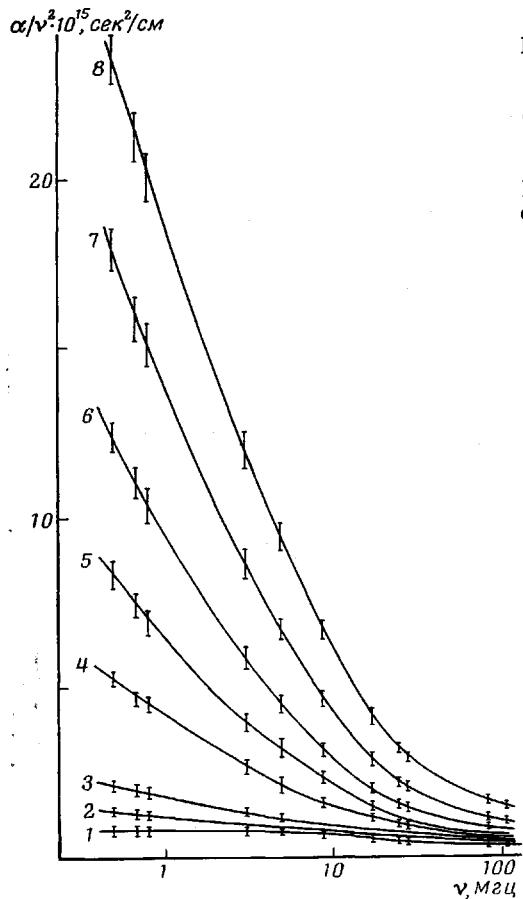


Рис. 1

Рис. 1. Частотная зависимость величины α / v^2 для растворов

Здесь и на рис. 2: 1 — чистый растворитель; 2 — 0,5; 3 — 2; 4 — 6; 5 — 10; 6 — 16; 7 — 25; 8 — 35 г/дл

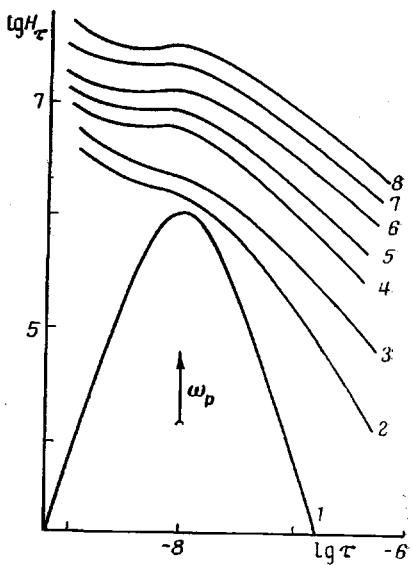
Рис. 2. Плотность спектра времен релаксации. ω_p — характеристическая частота релаксации этилацетата

Рис. 2

дованием на низких частотах, чтобы избежать дифракционной поправки, была применена импульсная методика замещения с использованием эхосигналов. Диаметр излучающего и приемного кварцев 70 мм.

Подготовка образцов к измерениям и конструкция измерительных камер учитывала специфику работы с летучим растворителем [5, 6]. В качестве растворителей были выбраны этил-, пропил- и бутилацетат.

На рис. 1 представлена зависимость величины α/v^2 от частоты v при 20° для *n*-пропилацетата. Аналогичные результаты получены для этил- и бутилацетата. Экспериментальные точки для чистого растворителя (рис. 1, кривая 1) хорошо ложатся на теоретическую кривую, рассчитан-

шую по уравнению с одним временем релаксации

$$\frac{A}{v^2} = B + \frac{A}{1 + (v/v_m)^2}$$

Для растворов полистирола частотная зависимость величины A/v^2 может быть объяснена, по-видимому, наложением нескольких релаксационных процессов.

На рис. 2 представлены результаты расчета плотности спектра времен релаксации H_r . Спектр рассчитывали из данных по модулю потерь G'' . Применение методики Вильямса — Ферри и Ниномия — Ферри [7] дало совпадающие спектры. Модуль потерь рассчитывали по формуле

$$G'' = \frac{2\rho v^3 \cdot a}{\omega},$$

где ω — круговая частота, ρ — плотность раствора, v — скорость распространения ультразвуковых волн.

Из рисунка видно, что нет последовательного перехода от чистого растворителя к разбавленным растворам. Это дает основания рассматривать систему полимер — растворитель как систему с качественно новыми механическими свойствами. Видимо, по механическим свойствам разбавленные растворы полимеров ближе к концентрированным, а не к чистому растворителю. Характерно, что релаксационный процесс в растворителе вносит вклад в плотность спектра.

Выходы

1. На основании экспериментальных данных рассчитаны и сопоставлены плотности спектров для чистых растворителей и растворов полистирола в эфирах уксусной кислоты. Для чистого растворителя плотность спектра имеет вид δ-функции. Для растворов плотность спектра имеет более сложную форму. Отличие в спектрах свидетельствует об изменении структуры жидкости после введения макромолекул.

2. Плотность спектра возрастает с увеличением концентрации полимера.

Московский областной педагогический
институт им. Н. К. Крупской

Поступила в редакцию
7 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников, Основы молекулярной акустики, изд-во «Наука», 1964.
3. В. Е. Древаль, А. А. Тагер, М. С. Луцкий, В. К. Постников, Высокомолек. соед., 8, 1871, 1966.
4. W. R. Moogе, B. M. Tedswell, Makromolek. Chem., 81, 1, 1965.
5. В. В. Войтенис, В. П. Епифанов, Сб. Применение ультраакустики к исследованию вещества, 1969, вып. 24, стр. 74, 172.
6. В. П. Епифанов, В. В. Войтенис, Уч. записки МОПИ, 1968, вып. 46, стр. 271.
7. Дж. Ферри, Вязко-упругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 58.