

УДК 541.64:5348:532.77

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ  
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ  
АКУСТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

*Григорьев С. Б., Михайлов И. Г.*

**Обзор**

Дан обзор теоретических и экспериментальных работ по исследованию релаксационных процессов в концентрированных растворах полимеров методами акустической спектроскопии. Показано, что полученные экспериментальные результаты не могут быть полностью объяснены на основании существующих теорий. Обсуждаются возможные молекулярные механизмы, ответственные за наблюдаемую акустическую релаксацию.

**Введение**

Одной из основных задач физикохимии высокомолекулярных соединений является установление взаимосвязи между макроскопическими свойствами растворов полимеров и структурой макромолекул, характером их теплового движения, внутри- и межмолекулярными взаимодействиями, а также особенностями структурных и конформационных изменений при наличии внешних воздействий. Эти микроскопические свойства проявляются в разнообразных физических явлениях, лежащих в основе многих современных методов исследования, среди которых важное место занимают и акустические.

В настоящее время акустические методы широко применяются для исследования жидкостей и растворов, в частности концентрированных растворов полимеров. Значительный прогресс в этом направлении был достигнут благодаря общему развитию техники ультразвуковых измерений, что позволило расширить частотный диапазон акустических исследований от десятков килогерц до единиц гигагерц. Основными непосредственно измеряемыми акустическими параметрами являются коэффициент поглощения  $\alpha$  и скорость распространения продольных ультразвуковых волн  $v$ . При исследовании жидкостей обычно измеряют поглощение ультразвука и его зависимость от частоты, внешних условий и от природы исследуемого объекта, так как методы измерения  $\alpha$  являются относительно простыми и более информативными [1].

Согласно классической гидродинамике вязкой жидкости коэффициент поглощения  $\alpha$  акустических волн определяется известной формулой Стокса (с учетом объемной вязкости) [2]

$$\alpha = \frac{8\pi^2 f^2}{3\rho v^3} \eta_0^* = \frac{8\pi^2 f^2}{3\rho v^3} \left( \eta_0 + \frac{3}{4} \zeta_0 \right), \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность жидкости,  $f$  — частота ультразвуковой волны,  $\eta_0$  — статическая сдвиговая вязкость,  $\zeta_0$  — статическая объемная вязкость, характеризующая потери, возникающие при всестороннем сжатии или разрежении, и  $\eta_0^*$  — так называемая эффективная вязкость. Выражение (1) полу-

чено в квазистатическом приближении, при котором жидкость рассматривается как сплошная среда. Это предполагает, что длина звуковой волны бесконечно велика по сравнению с межатомными или межмолекулярными расстояниями, а ее период значительно больше времени установления в жидкости термодинамического равновесия. Иными словами, выражение (1) справедливо только для очень низких звуковых частот.

На высоких, ультра- и гиперзвуковых частотах период звуковых колебаний становится соизмеримым со временем установления термодинамического или структурного равновесия. В этом случае возникает сдвиг фаз между переменным давлением и реакцией системы на внешнее воздействие, что приводит к диссипации акустической энергии, которая имеет релаксационный характер. Феноменологическая теория, предполагающая, что процесс релаксации как объемной, так и сдвиговой вязкости происходит с одним характеристическим временем, приводит к следующему выражению для коэффициента акустического поглощения (см., например, [1])

$$\alpha = \omega^2 \left( \frac{A}{1 + \omega^2 \tau_v^2} + \frac{B}{1 + \omega^2 \tau_s^2} \right) \quad (2)$$

где  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота,  $\tau_v$  и  $\tau_s$  — времена релаксации объемной и сдвиговой вязкости соответственно,  $A$  и  $B$  — постоянные, не зависящие от частоты, величина которых определяется статическими значениями объемной  $\zeta_0$  и сдвиговой  $\eta_0$  вязкостей. Сопоставляя выражения (1) и (2), находим

$$\zeta = \frac{\zeta_0}{1 + \omega^2 \tau_v^2} \quad \eta = \frac{\eta_0}{1 + \omega^2 \tau_s^2},$$

где  $\zeta$  и  $\eta$  — динамическая объемная и сдвиговая вязкость соответственно. При  $\omega \tau_v \ll 1$  и  $\omega \tau_s \ll 1$  выражения (1) и (2) совпадают.

Таким образом, измеряя коэффициент акустического поглощения при различных частотах, можно выявить области релаксации, найти значения  $\tau_v$  и  $\tau_s$ , определить параметры, характеризующие частотные зависимости динамических вязкостей, и сопоставить наблюдаемые релаксационные явления с тем или иным молекулярным механизмом. Эксперименты показывают, что во многих жидкостях на частотах мегагерцового диапазона наблюдается релаксация только объемной вязкости. Обычно это имеет место в случае, когда основным механизмом, ответственным за акустическое поглощение, являются процессы поворотной изомерии, кнезеровская релаксация, связанная с запаздывающим обменом энергии между поступательными и внутренними степенями свободы молекул, релаксация ионных атмосфер в растворах электролитов и т. д. [1]. Для вязких жидкостей характерен механизм структурной релаксации, при котором сдвиговая вязкость связана с преодолением молекулами жидкости потенциальных барьеров под действием деформации, а объемная вязкость обусловлена перераспределением молекул при сжатии в более плотно упакованную структуру. В этом случае области релаксации  $\eta$  и  $\zeta$ , как правило, совпадают, причем релаксационные процессы обычно характеризуются не одиночными временами  $\tau_v$  и  $\tau_s$ , а широкими спектрами времен релаксации [1]. Возможна также ситуация, при которой акустическое поглощение определяется не одним, а несколькими механизмами. Поэтому для получения надежных данных о форме и структуре экспериментально наблюдавшихся релаксационных спектров необходимо проводить измерения в возможно более широком диапазоне частот<sup>1</sup>. Это особенно важно при изучении растворов полимеров, так как достоверные сведения о частотной зависимости акустического поглощения позволяют в дополнение к обычным

<sup>1</sup> Подобные исследования, необходимые для выяснения физической природы акустических релаксационных процессов, составляют предмет одного из разделов молекулярной акустики — акустической спектроскопии.

реологическим методам, где изучается только динамическая сдвиговая вязкость, получить новую ценную информацию о характере поведения макромолекул в растворе под действием упругой деформации, о подвижности полимерных цепей и о природе внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

### Основные теоретические представления

Поскольку макровязкость концентрированных растворов полимеров достаточно велика, согласно выражению (1), следовало бы ожидать, что коэффициент акустического поглощения также будет иметь большое значение. Однако уже первые экспериментальные исследования, выполненные Михайловым с сотрудниками [3–5], показали, что на самом деле коэффициент поглощения ультразвука в растворе  $\alpha$  мало отличается от коэффициента поглощения в чистом растворителе  $\alpha_s$  и, кроме того, величина  $\alpha/f^2$  уменьшается с ростом частоты [6, 7], хотя для растворителя  $\alpha_s \sim f^2$  в соответствии с формулой Стокса (1).

Качественное объяснение наблюдаемых экспериментальных фактов было дано в ряде работ, посвященных теории поглощения продольных ультразвуковых волн и динамической сдвиговой вязкости растворов полимеров. Поскольку в достаточно концентрированном растворе полимерные молекулы образуют сетку зацеплений (см., например, [8]), было предложено [9, 10], что добавочное по сравнению с растворителем поглощение акустической энергии обусловлено неполным захватом полимерной сетки растворителем, движущимся в поле ультразвуковых волн. Действительно, при наличии меняющейся во времени деформации должно нарушаться равновесное конформационное распределение, для восстановления которого за счет теплового движения требуется конечный промежуток времени. Следовательно, за период ультразвуковой волны не все участки макромолекул успеют принять равновесную конфигурацию, что приводит к появлению относительного движения между звеньями полимерных цепей и растворителем. Последнее в свою очередь приводит к дополнительным потерям акустической энергии, возникающим при трении участков макромолекул о растворитель. Таким образом, поглощение ультразвуковых волн имеет релаксационный характер, а величина дополнительного коэффициента поглощения  $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_s$  определяется не макровязкостью раствора  $\eta_0$ , а некоторой локальной вязкостью  $\eta_l$ , близкой к вязкости растворителя  $\eta_s$  [9, 10].

В основу теоретических расчетов была положена так называемая «модель гауссовых субцепей», впервые предложенная Каргиним и Слонимским [11] и независимо развитая позднее в работах ряда авторов [8, 12–15]. В данной модели реальная цепная макромолекула, помещенная в вязкую среду, заменяется совокупностью последовательно соединенных элементов — субцепей (называемых также субмолекулами [1] или сегментами [12]), каждый из которых деформируется независимо от соседей, причем непрерывность цепи обеспечивается в первом приближении условием свободного сочленения. Все субцепи считаются одинаковыми по своим вязкоупругим свойствам и характеризуются коэффициентом энтропийной упругости  $K$  и коэффициентом вязкого трения  $r$ , который определяется взаимодействием звеньев макромолекулы с окружающей средой, препятствующей их перемещению. Вообще говоря, данная модель является одномерной и передает особенности движения проекции полимерной цепи на некоторое заданное направление в пространстве [11], следовательно, она формально полностью эквивалентна набору параллельно соединенных максвелловских элементов (см., например, [8, 15]). Поэтому в соответствии с общей теорией линейной вязкоупругости [8, 16] релаксационные свойства упругого модуля должны описываться широким дискретным спектром времени релаксации  $\tau_q$ . При этом, как показывают расчеты, форма спектра как для объемной, так и для сдвиговой вязкости

должна быть одинакова<sup>2</sup>, и, следовательно, частотные зависимости вязкостей должны быть тождественны. В этом случае коэффициент дополнительного поглощения  $\Delta\alpha$  или избыточная эффективная вязкость  $\Delta\eta^*$ , соответствующие мнимой части комплексного модуля упругости, будут определяться следующим выражением [10]:

$$\frac{\Delta\alpha}{f^2} \sim \Delta\eta^* \sim \sum_q \frac{\tau_q}{1 + \omega^2 \tau_q^2}, \quad (3)$$

где  $\Delta\eta^* = \eta^* - \eta_s^*$ ,  $\eta^*$  и  $\eta_s^*$  — эффективная вязкость раствора и растворителя соответственно.

В выражении (3) суммирование проводится по всему набору времен релаксации  $\tau_q$ , которые можно рассчитать, преобразуя уравнения движения для связанных субцепей к нормальным координатам с учетом граничных условий в узлах сетки зацеплений и на свободных концах [10]. Поскольку каждому времени релаксации соответствует определенный вид движения участков цепи внутри ячеек сетки, релаксационный спектр (3) распадается на две группы времен, соответствующих внутри- и межцепочечным движениям. Оценки показывают [10, 19], что межцепочечные движения, связанные с наличием в концентрированных растворах полимеров сеточной структуры, определяют только очень низкочастотную часть релаксационного спектра, в то время как на ультразвуковых частотах основной вклад в акустическое поглощение вносят времена релаксации для отдельных цепей. Это значит, что на частотах ультразвукового диапазона связь макромолекул в сетку может не учитываться, и роль последней в данном случае сводится к ограничению числа субцепей на участке между ее узлами.

Вообще говоря, разбиение реальной макромолекулы на отдельные субцепи носит условный характер и связан с введением не всегда достоверных допущений [8], поэтому число статистических сегментов, образующих субцепь, как правило, не конкретизируется. Так как по определению субцепь является гибкой кинетической единицей, в общем случае она может состоять из достаточно большого, но неопределенного числа статистических сегментов. Однако известно [20], что размер сегмента характеризует равномерную термодинамическую гибкость полимерной цепи, и, следовательно, в данной модели субцепь не может быть короче, чем статистический сегмент. Поэтому при рассмотрении высокочастотных процессов, которые дают основной вклад в акустическое поглощение на ультра- и гиперзвуковых частотах, субцепь минимальной длины обычно отождествляют со статистическим сегментом [10, 19]. Отсюда следует, что спектр времен релаксации в выражении (3) должен быть ограничен по частоте сверху, поскольку существует наименьшее время релаксации  $\tau_{\min}$ , соответствующее подвижности одного сегмента, и снизу, так как максимальное время релаксации  $\tau_{\max}$  характеризует движение участка макромолекулы между узлами сетки, состоящего из конечного числа сегментов  $N$  в целом.

Форма распределения времен релаксации в рассматриваемой модели, т. е. зависимость  $\tau_q$  от индекса  $q$ , существенно зависит от параметра гидродинамического взаимодействия между субцепями. Рассмотрим два предельных случая. При отсутствии гидродинамического взаимодействия (приближение свободного протекания)  $q$ -ое время релаксации опреде-

<sup>2</sup> О коэффициенте пропорциональности между  $\eta(\omega)$  и  $\zeta(\omega)$  в настоящее время нет определенного мнения. Так, например, для разбавленных растворов полимеров на основании модели гауссовых субцепей найдено, что  $\zeta(\omega)/\eta(\omega) = 2/3$  [17]. Однако теоретические расчеты, выполненные в работе [18] для случая растворов макромолекул умеренной концентрации при строгом рассмотрении молекулярной динамики полимерных цепей и при учете скимаемости растворителя, приводят к другому, по абсолютно нереальному соотношению  $\zeta(\omega) = -1/3\eta(\omega)$ .

ляется выражением [11, 12]

$$\tau_q = \frac{r}{8K} \sin^{-2} \left[ \frac{\pi q}{2(N+1)} \right], \quad q=1, 2, \dots, N, \quad (4)$$

и, следовательно, при достаточно большом  $N$  интервал распределения времен релаксации будет заключен между следующими крайними значениями:

$$\begin{aligned} \tau_{\max} &= \tau_1 = \frac{rN^2}{2\pi^2 K} \quad (q=1) \\ \tau_{\min} &= \frac{r}{8K} \quad (q=N) \end{aligned} \quad (5)$$

Для значений  $q < N/5$  формула (4) упрощается и принимает вид [12, 15]

$$\tau_q = \tau_1 / q^2 \quad (6)$$

В случае максимально возможного гидродинамического взаимодействия (модель абсолютно непротекаемых гауссовых субцепей) выражение (4) заменяется на [13]

$$\tau_q = \frac{\sqrt{3}\pi}{24} \frac{r\sqrt{N^3}}{K\lambda_q} = \frac{\pi^2\sqrt{3}\pi}{12\sqrt{N}} \cdot \frac{\tau_1}{\lambda_q}, \quad (7)$$

где  $\tau_1$  определяется соотношением (5), а  $\lambda_q$  — характеристические числа, сложным образом зависящие от индекса  $q$ , значения которых обычно приводятся в виде таблиц (см., например, [8, 15]). Однако при  $q > 5$  для  $\lambda_q$  существует приближенное аналитическое выражение  $\lambda_q = \frac{\pi^2}{2} q^{3/2}$  и в этом

случае времена релаксации  $\tau_q$  могут быть рассчитаны по формуле

$$\tau_q = \frac{\sqrt{3}\pi}{6\sqrt{N}} \cdot \frac{\tau_1}{q^{3/2}}, \quad (8)$$

из которой легко получается выражение для минимального времени релаксации

$$\tau_{\min} = \frac{\sqrt{3}\pi}{6} \cdot \frac{\tau_1}{N^2} \quad (9)$$

Величину  $\tau_{\min}$  легко связать с некоторыми молекулярными параметрами, учитывая, что коэффициент энтропийной упругости статистического сегмента можно представить в виде

$$K = \frac{3kT}{l^2}, \quad (10)$$

а коэффициент трения оценить с помощью формулы Стокса

$$r = 6\pi\eta l \quad (11)$$

Здесь  $l$  — среднеквадратичная длина статистического сегмента,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. Подставляя соотношения (10) и (11) в выражение (5) или (9), находим

$$\tau_{\min} = a \frac{\eta_l l^3}{kT}, \quad (12)$$

где  $a$  — коэффициент, зависящий от степени гидродинамического взаимодействия и равный  $\pi/4$  для случая свободного протекания и  $\sqrt{3}\pi/2$  для абсолютного непротекания. Если известно экспериментальное значение

$\tau_{\min}$ , согласно формуле (12), из акустических данных можно оценить значение среднеквадратичной длины статистического сегмента.

Рассмотрим далее случай больших  $q$ , который соответствует области частот, удовлетворяющей условию  $\omega\tau_1 > 1$ . В этом приближении дискретный спектр времен становится настолько плотным, что его с большой степенью точности можно заменить непрерывным. Вводя в рассмотрение функцию распределения времен релаксации  $H(\tau) \sim \left| \frac{d \ln \tau_q}{dq} \right|^{-1}$  вместо выражения (3), получаем

$$\Delta\eta^* = \int \frac{H(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (13)$$

Подставляя в выражение (13) соотношения (6) или (8), приходим к заключению, что в данном случае частотную зависимость величины  $\Delta\alpha/f^2 \sim \sim \Delta\eta^*$  можно описать степенной функцией вида  $f^n$ . Показатель степени  $n$  существенно зависит от величины гидродинамического взаимодействия и может принимать значения от  $-1/2$  (свободное протекание,  $H(\tau) \sim \tau^{-1/2}$ ) до  $-1/3$  (случай абсолютно непротекаемых цепей,  $H(\tau) \sim \tau^{-1/3}$ ) [15]. Таким образом, если известна точная форма частотной зависимости акустического поглощения, что возможно, как уже отмечалось выше, только при измерениях в широком диапазоне частот, можно оценить степень гидродинамического взаимодействия между сегментами.

Следует отметить, что рассмотренная теория описывает динамику крупномасштабных движений, связанных с подвижностью относительно длинных участков полимерных цепей. Она становится несправедливой в случае, когда основной вклад в акустическое поглощение вносят быстрые релаксационные процессы, которые обусловлены мелкомасштабными высокочастотными движениями отрезков цепей, меньших по размеру, чем длина статистического сегмента. Кроме того, не учитывается, что вязкое трение макромолекулы о растворитель не является единственным возможным механизмом поглощения в растворах полимеров продольных ультразвуковых волн. Не рассматриваются также процессы релаксации чисто объемной вязкости, связанные, например, с внутримолекулярной поворотной изомерией.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Вышеописанные теоретические представления позволили качественно объяснить экспериментальные результаты, полученные в первых работах по измерению поглощения ультразвуковых волн в растворах полимеров [3–6]. Однако последующие исследования показали, что полного соответствия между теорией и экспериментом не наблюдается, а отдельные результаты противоречат теоретическим предсказаниям. В частности, было обнаружено, что в одних растворах частотные зависимости величины  $\Delta\alpha/f^2$  описываются релаксационными кривыми с одним временем релаксации, в других — с двумя временами, а в некоторых объектах наблюдается широкий релаксационный спектр (см., например, [21, 22]).

Отметим, что экспериментальные исследования, выполненные до начала 70-х годов, из-за несовершенства техники ультразвуковых измерений проводились в сравнительно узком диапазоне частот, недостаточном для получения точных и достоверных сведений о действительной форме наблюдаемых релаксационных спектров. Это приводило к противоречивым результатам даже для одних и тех же объектов и, как следствие, к ошибочным заключениям. В силу этого для получения более достоверных результатов и сведений о механизме распространения продольных ультразвуковых волн в растворах полимеров и о природе их поглощения возник-

ла настоятельная необходимость в существенном расширении частотного диапазона акустических измерений. Впервые такая задача была поставлена в лаборатории ультразвука НИИ физики Ленинградского государственного университета им. А. А. Жданова, в которой был создан комплекс акустической аппаратуры, позволяющей проводить измерения поглощения продольных ультразвуковых волн в диапазоне частот от 50 кГц до 1000 МГц [23, 24].

Уже первые измерения, проведенные на частотах 3–1000 МГц в растворах ПС, ПММА, ПВХ и ПИБ, показали [25–27] (см. также [28–30]), что действительно в этих объектах вместо широкого релаксационного спектра существует узкое распределение времен релаксации, а в растворах ПИБ экспериментальные данные хорошо описываются релаксационными кривыми с одним временем. При этом релаксационное изменение величины  $\Delta\alpha/f^2$  имеет место в интервале от 3 до  $\sim 300$  МГц, а на более высоких частотах наблюдается не зависящее от частоты предельное значение  $(\Delta\alpha/f^2)_{\infty}$ . Поскольку результаты экспериментов не соответствовали теоретическим представлениям, было предположено, что механизм вязкого трения звеньев макромолекулы о растворитель не объясняет наблюдаемой акустической релаксации, а полученные закономерности свидетельствуют о мелкомасштабности движений полимерных цепей, которые не могут быть описаны в рамках модели гауссовых субцепей. Так как исследованные полимеры относятся к группе гибкоцепных макромолекул, имеющих боковые радикалы, способные к самостоятельному движению по отношению к основной цепи, то действительно можно предполагать, что наблюдаемая релаксация связана с релаксацией объемной вязкости раствора, которая обусловлена мелкомасштабными движениями полимерных цепей, происходящими в пределах нескольких мономерных звеньев, или вращением боковых групп [31].

Попытка объяснить узкие релаксационные спектры с точки зрения теоретических представлений, основанных на модели гауссовых субцепей, была предпринята Готлибом и Даринским [19]. Они показали, что учет конечности спектра времен релаксации, т. е. наличие минимального времени  $\tau_{\min}$ , связанного с движением наименьшего в данной модели участка цепи – гибкого статистического сегмента, изменяет вид функции распределения  $H(\tau)$ , и в случае свободного протекания соотношение  $H(\tau) \sim \tau^{-1/2}$  заменяется на

$$H(\tau) \sim \left( \frac{\tau}{\tau_{\min}} - 1 \right)^{-1/2} \quad (14)$$

Подстановка соотношения (14) в выражение (13) и интегрирование при условии, что частота ультразвуковых волн сравнима с  $(\tau_{\min})^{-1}$ , приводит к следующему выражению для  $\Delta\eta^*$ :

$$\Delta\eta^* \sim \operatorname{tg}\phi \sin \frac{\Phi}{2} \sqrt{\cos\phi}, \quad \operatorname{tg}\phi = (\omega\tau_{\min})^{-1} \quad (15)$$

Анализ, проведенный в работе [19], показал, что с помощью выражения (15) в рамках модели гауссовых субцепей также можно удовлетворительно объяснить экспериментальные результаты, полученные в работах [25–27].

Для проверки изложенных выше гипотез о механизме наблюдаемой акустической релаксации возникла необходимость в проведении непосредственных измерений динамической сдвиговой вязкости на тех же частотах, на которых были выполнены ультразвуковые измерения. Так как теории акустического поглощения и динамических вязкоупругих свойств растворов полимеров основаны на одной и той же модели, то, согласно теоретическим представлениям, следовало ожидать, что релаксация как объемной, так и сдвиговой вязкости должна иметь место на одних и тех же частотах. Однако изучение сдвиговых вязкоупругих свойств некоторых из

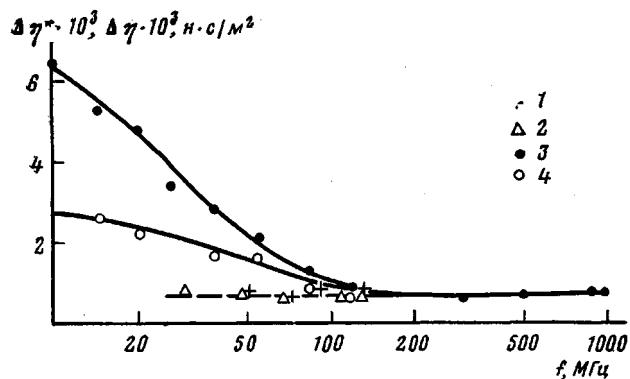


Рис. 1. Частотные зависимости дополнительной по сравнению с растворителем сдвиговой  $\Delta\eta$  (1, 2) и эффективной  $\Delta\eta^*$  вязкости (3, 4) [33] для растворов ПС в толуоле (1, 3) и ПИБ в бензине (2, 4)

упомянутых выше объектов, проведенное методом измерения комплексного коэффициента отражения поперечной звуковой волны от границы раздела жидкость — твердая среда [32], показало, что частотные зависимости сдвиговой и объемной вязкости резко различаются. В качестве примера на рис. 1 приведены результаты измерений для растворов ПС в толуоле и ПИБ в бензине [33]. Из рисунка следует, что в этих растворах динамическая сдвиговая вязкость не зависит от частоты в интервале от 30 до 150 МГц, а ее величина в пределах погрешности эксперимента совпадает с высокочастотным предельным значением эффективной вязкости. Полученные результаты указывают на то, что на этих частотах сдвиговая вязкость полностью отрелаксирована и ее релаксация должна иметь место в более низкочастотном диапазоне, а наблюдаемая релаксация  $\Delta\eta^*$  действительно обусловлена релаксацией только объемной вязкости. Аналогичное явление имеет место в растворах полидиметилфениленоксида [34], в которых релаксация сдвиговой вязкости наблюдается на частотах ниже 1 МГц, в то время как эффективная вязкость релаксирует в диапазоне 3–80 МГц. Следовательно, в этой области частот, как и в растворах ПС и ПИБ, имеет место релаксация только объемной вязкости.

Таким образом, вышеописанные эксперименты показали, что для получения более полных данных о действительной форме спектров акустической релаксации и, следовательно, конкретных сведений о механизмах наблюдаемых релаксационных явлений необходимо дальнейшее расширение частотного диапазона в сторону низких частот. Решению этой задачи посвящены работы [35–37], в которых были изучены акустические свойства целого ряда растворов ПИБ, ПММА, ПВХ, ПС, ПВА, полиэтилакрилата (ПЭА) и некоторых сополимеров стирола в диапазоне частот от 100 кГц до 1000 МГц. Как показали измерения, в растворах ПИБ частотная зависимость величины  $\Delta\alpha/f^2$  действительно соответствует теоретической кривой с одним временем релаксации, значение которого увеличивается при увеличении вязкости растворителя [36]. Однако в остальных системах зависимости акустического поглощения от частоты описываются не просто узким релаксационным спектром, как предполагалось ранее [25–27], а имеют сложный вид и их характер существенно зависит от термодинамического качества растворителя. По мере улучшения качества растворителя релаксационный спектр сужается от достаточно широкого спектра до кривой с двумя временами релаксации [35, 36]. При этом в растворах сополимеров стирола в «хорошем» растворителе спектр акустической релаксации несколько шире, чем в растворах гомополимеров, и экспериментальные результаты хорошо соответствуют релаксационной кривой с тремя временами [37]. Учитывая, что величина акустического

поглощения пропорциональна концентрации раствора  $c$ , релаксационную кривую для двух времен можно записать в виде

$$\frac{\Delta\alpha}{f^2c} = \frac{A}{1+(f/f_1)^2} + \frac{B}{1+(f/f_2)^2} + \left( \frac{\Delta\alpha}{f^2c} \right)_{\infty}, \quad (16)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные коэффициенты,  $f_1$  и  $f_2$  — релаксационные частоты. Значения параметров, входящих в выражение (16), для некоторых из исследованных растворов приведены в табл. 1. В качестве примера на рис. 2 показаны частотные зависимости акустического поглощения для ряда растворов ПС. Из рисунка следует, что в «хорошем» растворителе ( $n$ -ксилоле) зависимость  $\Delta\alpha/f^2$  полностью соответствует выражению (16).

Таблица 1

Релаксационные параметры для растворов полимеров, в которых частотная зависимость акустического поглощения может быть описана выражением (16)

Полимер	Растворитель	$A \cdot 10^{14}$	$B \cdot 10^{14}$	$\left( \frac{\Delta\alpha}{f^2c} \right)_{\infty} \cdot 10^4$	$f_1$	$f_2$
		$\text{м}^{-1}\text{Гц}^{-2}\text{кг}^{-1}\text{м}^3$	$\text{МГц}$			
ПИБ	Толуол	3,5	—	2,0	8	—
	Трансформаторное масло	40	—	35,0	5	—
ПММА ПВХ	Диоксан	110	8,0	2,0	4	45
	»	57	14,0	2,3	3	40
ПС	Метилэтилкетон	80	5,0	1,2	3	60
	Диоксан	76	7,0	2,4	5	50
	Толуол	38	6,9	1,1	3	40
	$n$ -Ксилол	37	9,0	1,8	3	30
ПВА	Толуол	36	9,3	—	10	85
	Этиловый эфир	28	7,4	—	10	85
	Этиловый спирт	30	4,5	—	10	85
ПЭА	Этиловый эфир	22	4,0	—	9	75

При переходе к более плохим растворителям на частотах ниже 1 МГц начинает проявляться дополнительная релаксационная область, характеризующаяся широким спектром времен. Особенно отчетливо это заметно в случае раствора ПС — метилэтилкетон, для которого широкий релаксационный спектр может быть описан степенной функцией  $f^{-1/2}$  в соответствии с моделью свободнопротекаемых гауссовых субцепей.

Таким образом, можно сделать вывод, что за акустическое поглощение в обсуждаемых растворах ответственны два релаксационных механизма. Можно предположить, что на частотах ниже 1 МГц заметный вклад в акустическое поглощение вносит механизм вязкого трения полимерных цепей, связанный с релаксацией не только сдвиговой, но и объемной вязкости. Поскольку, как показано выше, на более высоких частотах имеет место релаксация только объемной вязкости, можно считать, что кроме механизма вязкого трения существуют другие причины, обусловливающие высокочастотную релаксацию. Для макромолекул с боковыми группами, способными к вращению относительно основной цепи, одной из наиболее вероятных причин являются процессы поворотной изомерии. Так, например, ПИБ представляет собой равновесную смесь *транс*-изомеров, а также правого и левого свернутых изомеров (*гош*-изомеров), причем последние энергетически эквивалентны друг другу. Согласно теории поворотно-изомерной релаксации [1], в этом случае частотная зависимость  $\Delta\alpha/f^2$  должна описываться кривой с одним временем релаксации,

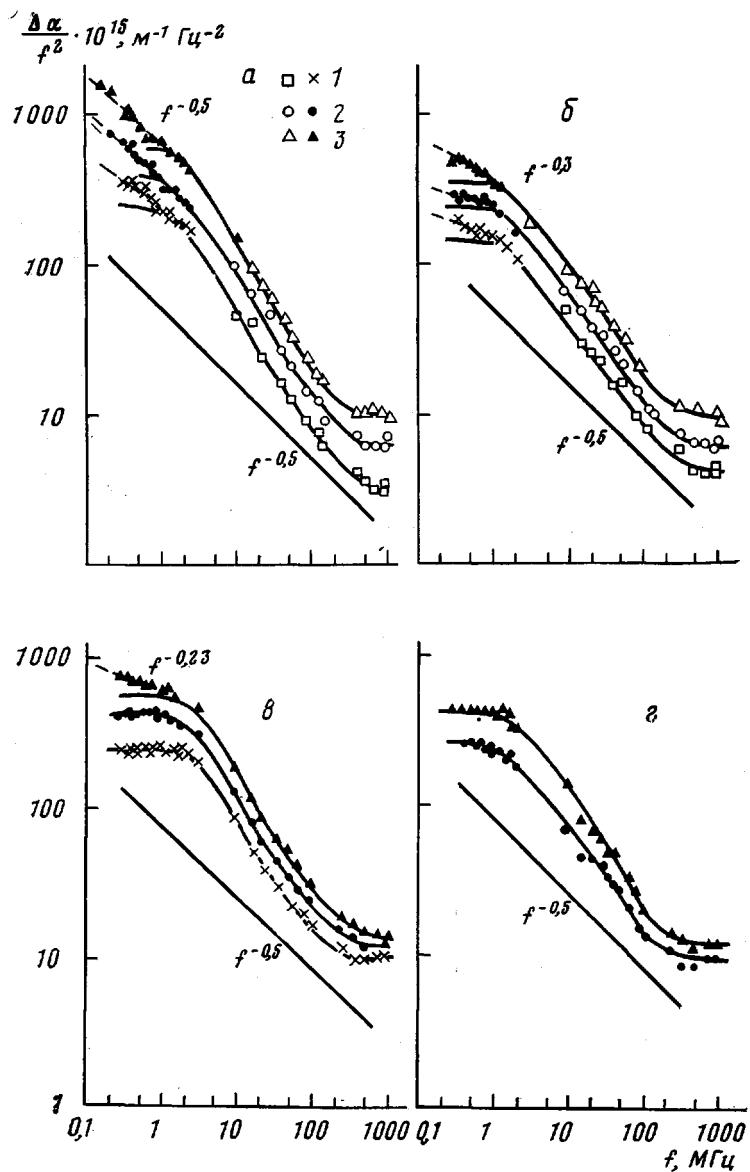


Рис. 2. Частотная зависимость коэффициента дополнительного поглощения для растворов ПС в метилэтилкетоне (а), в толуоле (б), в диоксане (в) и в *n*-ксилоле (г) при концентрации растворов 3 (1), 5 (2) и 8% (3). Сплошными линиями показаны теоретические кривые для процесса с двумя временами релаксации. Светлые точки — данные из работы [31], темные — [35]

что и наблюдается на опыте. Наоборот, *гош*-изомеры ПС, ПММА и т. д. энергетически неэквивалентны, поэтому для них процессы поворотной изомерии должны приводить к релаксации объемной вязкости с двумя характеристическими временами, что также хорошо соответствует экспериментальным данным.

Хотя общие представления о природе акустической релаксации, связанной с поворотно-изомерными процессами, не вызывают сомнений, конкретный механизм внутреннего вращения не совсем ясен, и для объяснения экспериментальных результатов различные авторы предлагают свои собственные модели. Например, в наиболее простой модели двух состоя-

ний отрезок полимерной цепи представляется «коленчатым валом» и рассматривается поворот вокруг двух связей С—С, являющихся осью вала [22]. В работе [38] предполагается, что при вращении боковых групп происходит определенное изменение конформации основной цепи, и акустическая релаксация в растворе изотактического ПС объясняется конформационным переходом типа  $g\text{t}gtgt \rightleftharpoons gtttgt$  (*g*, *t* – *гωн*- и *транс*-изомер соответственно). Поскольку указанные модели не могут объяснить наблюдавшихся релаксационных процессов с двумя временами, в работе [39] была предложена модель переходов между тремя состояниями, соответствующими различным конформациям. Наиболее полно модель конформационных переходов была рассмотрена в работе [40] на примере трифенилгептана, молекула которого может считаться наилучшим приближением к реальной молекуле ПС. Методом молекулярной динамики авторы [40] рассчитали энергию всех возможных конформационных состояний и показали, что для нерегулярной цепи наиболее вероятны четыре схемы реакций, которые подтверждаются результатами исследований методом ядерного магнитного резонанса [41]. Таким образом, в общем случае процесс акустической релаксации должен описываться кривой с четырьмя временами, при этом, как правило, они попарно совпадают из-за примерно равных значений энергии активации, поэтому в трифенилгептане экспериментально наблюдается только два времени [40]. Анализ экспериментальных результатов для растворов полимеров на основании указанных моделей имеет, конечно, только качественный характер. Точные количественные выводы возможны при наличии теоретических расчетов для конкретных макромолекул с привлечением данных, полученных независимыми методами. Однако подобное рассмотрение механизмов акустической релаксации в растворах полимеров, несомненно, является перспективным, поскольку позволяет, хотя и в общих чертах, объяснить, например, наличие трех времен релаксации в растворах сополимеров стирола. Так как макромолекулы сополимеров, исследованных в работе [37], состоят из трех компонент с различными боковыми группами, то, согласно модели конформационных переходов [40], процесс акустической релаксации должен описываться по крайней мере шестью временами. По-видимому, как и в случае трифенилгептана [40], некоторые из них совпадают, и ультразвуковые измерения позволяют выделить только три усредненные частоты релаксации.

До сих пор рассматривались те растворы полимеров, в которых частотная зависимость акустического поглощения на ультразвуковых частотах может быть описана относительно узким распределением времен релаксации. Однако подобное релаксационное поведение характерно не для всех исследованных к настоящему времени систем. Как показывают акустические измерения, существует целый ряд растворов полимеров, в которых частотные зависимости величины  $\Delta\alpha/f^2$  имеют вид релаксационных кривых с широким спектром времен. К таким объектам прежде всего относятся высокомолекулярные соединения, растворяющиеся в воде и формамиде, а также многие жесткоцепные полимеры. При этом форма экспериментально наблюдаемых релаксационных спектров существенно зависит от жесткости полимерной цепи и природы растворителя, и по виду частотных зависимостей  $\Delta\alpha/f^2$  можно выделить три группы релаксационных кривых.

1. К первой группе относятся зависимости  $\Delta\alpha/f^2$  от *f* для растворов ПВС, ПЭО и декстрана в формамиде [42, 43], а также для водных растворов ПВС, ПЭО, метил- и оксиэтилцеллюзы [24, 44–47]. В двойном логарифмическом масштабе они имеют вид прямых линий и, следовательно, формально могут быть описаны степенной функцией  $f^n$  при значении *n*, близком к  $-1/2$  (рис. 3, *a*).

2. Ко второй группе относятся частотные зависимости акустического поглощения для водного раствора декстрана и растворов ПВС в этилен-

диамине и ДМСО [42]. Для этих объектов по-прежнему  $\Delta\alpha/f^2 \sim f^n$ , но показатель степени  $n$  при переходе от низких частот к высоким не остается постоянным, изменяется от  $-1/3$  до  $-1/2$ . Это отчетливо видно из рис. 3, а, на котором приведены зависимости величины  $\Delta\alpha/f^2 c$  от  $f$  для растворов ПВС в различных растворителях. Таким образом, как следует из рис. 3, а, не только абсолютная величина акустического поглощения<sup>3</sup>, но и форма релаксационного спектра существенно зависят от природы растворителя.

3. Наиболее сложный вид имеют зависимости  $\Delta\alpha/f^2$  от частоты для системы декстран — ДМСО [42] и для растворов эфиров целлюлозы в орга-

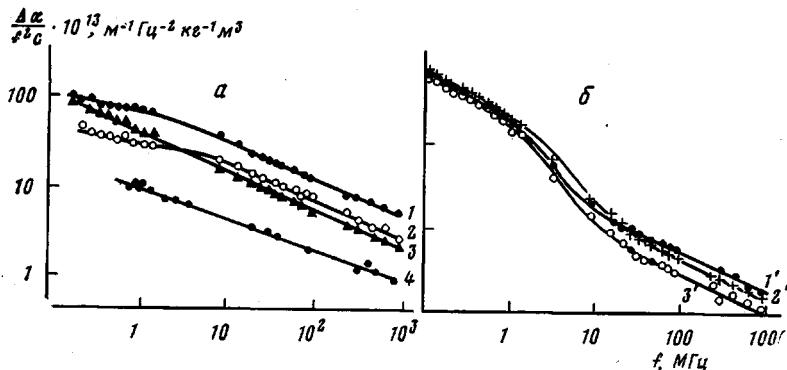


Рис. 3. Частотная зависимость коэффициента дополнительного поглощения, приведенного к единичной концентрации, для растворов ПВС в этилендиамине (1), в ДМСО (2), в формамиде (3) и в воде (4) [42] (а), а также для растворов ацетилцеллюлозы в ацетоне (1'), в диксане (2') и в ДМФ (3') (б) [49]

нических растворителях [47, 49], составляющие третью группу кривых, для которых в соотношении  $\Delta\alpha/f^2 \sim f^n$  характерна сложная зависимость показателя степени  $n$  от частоты. В частности, для растворов ацетилцеллюлозы, как следует из рис. 3, б, на частотах ниже 1 МГц  $n = -1/2$ . С ростом частоты показатель степени плавно уменьшается до значения  $n = -3/2$  в районе частот 3–5 МГц, а затем снова увеличивается и становится равным  $-1/2$  на частотах выше 30 МГц, после чего зависимость вида  $f^{-n}$  сохраняется вплоть до 1 ГГц. Для других объектов, составляющих третью группу, характер частотных зависимостей полностью аналогичен, однако величина  $n$  на частотах ниже 1 МГц и выше 30 МГц несколько отличается от значения  $n = -1/2$ .

Частотные зависимости акустического поглощения, характерные для двух последних групп кривых, не предсказываются теорией поглощения ультразвуковых волн в растворах полимеров, основанной на модели гауссовых субцепей. Однако, учитывая то обстоятельство, что наблюдаются широкие спектры времен релаксации, формально экспериментальным результатам можно дать следующую интерпретацию. Частотные зависимости  $\Delta\alpha/f^2$  второй группы можно представить как совокупность двух перекрывающихся релаксационных спектров, которые характеризуются различными функциями распределения времени релаксации  $H(\tau)$ . Так как на низких частотах  $\Delta\alpha/f^2 \sim f^{-n}$ , а на высоких частотах  $\Delta\alpha/f^2 \sim f^{-n'}$ , две области релаксации можно описать функциями распределения для непротекаемых и свободнопротекаемых полимерных цепей [42].

Частотные зависимости акустического поглощения, принадлежащие к третьей группе кривых, можно интерпретировать как набор широких спектров времен релаксации, которые разделены некоторым конечным

<sup>3</sup> Отметим также, что в водных растворах ПВС при сохранении формы релаксационного спектра абсолютная величина  $\Delta\alpha/f^2 c$  увеличивается с ростом содержания ацетатных групп [48]. Этот факт может быть использован в промышленном производстве для контроля технологических процессов.

частотным интервалом, поскольку уменьшение показателя степени на частотах 1–10 МГц свидетельствует о переходе широкого релаксационного спектра в кривую с одним последним временем релаксации. При этом, учитывая, что широкие релаксационные спектры в растворах ацетилцеллюлозы представляют собой функцию вида  $f^{-1/2}$ , экспериментальные результаты можно описать аналитической зависимостью. Используя формализм сплошных спектров времен релаксации, в этом случае можно записать

$$\frac{\Delta\alpha}{f^2 c} = \int_{\tau_{1 \text{ мин}}}^{\tau_{1 \text{ макс}}} \frac{H_1(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \int_{\tau_{2 \text{ мин}}}^{\tau_{2 \text{ макс}}} \frac{H_2(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (17)$$

где  $\tau_{1 \text{ мин}} > \tau_{2 \text{ макс}}$ . Как видно из рис. 3, б, экспериментальный диапазон частот удовлетворяет соотношению  $\tau_{2 \text{ мин}}^{-1} \gg \omega \gg \tau_{1 \text{ макс}}^{-1}$ , и, следовательно, в выражении (17) можно произвести замену пределов интегрирования

$$\begin{aligned} \tau_{1 \text{ макс}} &\rightarrow \infty \\ \tau_{2 \text{ мин}} &\rightarrow 0 \end{aligned} \quad (18)$$

Поскольку для низкочастотного спектра в эксперименте наблюдается минимальное время релаксации, функцию распределения  $H_1(\tau)$  следует выбрать в виде (14), в то время как для  $H_2(\tau)$  можно использовать приближенное соотношение  $H_2(\tau) \sim \tau^{-1/2}$ . Подставляя значения  $H_1(\tau)$  и  $H_2(\tau)$  в выражение (17) и вводя обозначения  $\tau_{1 \text{ мин}} = \tau_1$  и  $\tau_{2 \text{ макс}} = \tau_2$ , после интегрирования с учетом соотношения (18) получаем [49]

$$\frac{\Delta\alpha}{f^2 c} = A \sqrt{\frac{\sqrt{1+x^2}-x}{2x(1+x^2)}} + \frac{B}{2\sqrt{2y}} \left( \frac{1}{2} \ln \frac{y+\sqrt{2y}+1}{y-\sqrt{2y}+1} + \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{2y}}{1-y} \right) \quad (19)$$

Здесь  $A$  и  $B$  – постоянные,  $x = f/f_1$ ,  $y = f/f_2$ ,  $f_1 = (2\pi\tau_1)^{-1}$  – максимальная частота релаксации для низкочастотного спектра,  $f_2 = (2\pi\tau_2)^{-1}$  – минимальная частота релаксации для высокочастотного спектра. Легко видеть, что первый член правой части выражения (19) совпадает с (15). Теоретические зависимости, рассчитанные по формуле (19) при значениях параметров  $A$ ,  $B$ ,  $f_1$  и  $f_2$ , приведенных в табл. 2, показаны на рис. 3, б сплошными линиями.

Так как в модели гауссовых субцепей времена релаксации определяются длиной соответствующего участка макромолекулы, то, согласно теоретическим представлениям, наличие двух релаксационных спектров свидетельствует о том, что за акустическое поглощение должны быть ответственны два набора кинетических единиц, которые условно можно подразделить на крупно- и мелкомасштабные. Эти соображения позволяют с помощью экспериментальных данных определить значения  $\tau_{\text{мин}}$  как для низкочастотного, так и для высокочастотного спектров<sup>4</sup>, и в рамках модели гауссовых субцепей на основании соотношения (12) оценить размеры минимальных участков крупно- ( $l'$ ) и мелкомасштабных ( $l''$ ) звеньев, а также число мономеров  $s'$ ,  $s''$ , образующих соответствующий участок. Результаты расчетов для ряда растворов приведены в табл. 3, из которой видно, что значения  $l'$  для низкочастотного спектра достаточны для образования гибкой субцепи и по порядку величины совпадают с длиной статистического сегмента, определенной другими методами. Это позволяет считать, что на низких частотах в соответствии с теоретическими представлениями основной вклад в акустическое

<sup>4</sup> Величина  $\tau_{\text{мин}}$  обычно определяется из значения частоты, при котором наблюдается характерный перегиб на частотной зависимости  $\Delta\alpha/f^2$ , в случае отсутствия последнего – из значения предельной частоты ультразвука, достигнутого в эксперименте.

поглощение связано с движением крупномасштабных гибких участков полимерных цепей. Однако аналогичные оценки для высокочастотных спектров (табл. 3) показывают, что полученные значения  $l''$  неправдоподобно малы, поскольку гибкий статистический сегмент для всех полимеров, упомянутых в этой таблице, не может состоять из нескольких мономеров, и, следовательно, акустическая релаксация на частотах мегагерцевого диапазона не может быть объяснена в рамках существующих теорий, основанных на модели гауссовых субцепей, хотя и сохраняется зависимость  $\Delta\alpha/f^2 \sim f^{-1/2}$ . Полученные экспериментальные результаты указывают на мелкомасштабность движений макромолекул в указанной области частот, которая не учитывается в модели субцепей. С точки зрения этого предположения можно объяснить и частотные зави-

Таблица 2

Параметры релаксационных спектров для растворов  
ацетилцеллюлозы

Растворитель	$A \cdot 10^{14}$	$B \cdot 10^{14}$	$f_1$	$f_2$
	$\text{м}^{-1}\text{Гц}^{-2}\text{кг}^{-1}\text{м}^3$		МГц	
Ацетон	160	9,4	4,0	20
Диоксан	490	11,0	2,5	20
ДМФ	175	6,2	2,5	20

симости первой группы, характерные только для растворов в воде и формамиде, т. е. в растворителях, близких по своим свойствам. Известно [50, 51], что макромолекулы метил- и оксиэтилцеллюлозы, а также ПЭО в водных растворах образуют наиболее вытянутую конформацию из-за сильной сольватации полимерной цепи посредством водородных связей. Наличие сольватных слоев должно изменить внутримолекулярную подвижность и, следовательно, характер крупно- и мелкомасштабных движений. Это должно приводить к сильному возрастанию жесткости цепи, к увеличению размера статистического сегмента и, следовательно, к сдвигу низкочастотного спектра в область более низких частот. Перегибы на частотных зависимостях  $\Delta\alpha/f^2$ , характерные, например, для системы ПВС – ДМСО или растворов ацетилцеллюлозы, должны при этом наблюдаться при гораздо меньших частотах, чем использованные в экспериментах. Поэтому можно полагать, что наблюдаемая в этих объектах акустическая релаксация с одним широким спектром обусловлена мелкомасштабными движениями.

На справедливость данного предположения указывает неожиданный экспериментальный факт [52], обнаруженный для раствора лестничного полифенилсилесквиоксана (ПФСО) в хлороформе, который заключается в том, что на всех частотах от 0,1 до 1000 МГц поглощение в растворе в пределах погрешности эксперимента совпадает с поглощением в растворителе, хотя статистическая вязкость 5%-ного раствора составляет несколько десятых долей  $N \cdot \text{с}/\text{м}^2$ . Это свидетельствует об отсутствии в указанной области частот релаксации как объемной, так и сдвиговой вязкости. Следовательно, можно сделать вывод, что из-за большой жесткости основной цепи ПФСО релаксация, связанная с крупномасштабными движениями, должна иметь место на низких ультразвуковых или даже звуковых частотах, а мелкомасштабное движение существенно заторможено в силу лестничной структуры ПФСО и не дает вклада в акустическое поглощение.

Кроме растворов полимеров, для которых наблюдается один высокочастотный релаксационный спектр, существуют объекты, где имеет место

только низкочастотная акустическая релаксация. В частности, примером таких систем являются растворы целлюлозы в кадоксene и смеси кадоксена — вода [53, 54], частотные зависимости величины  $\Delta\alpha/f^2$  для которых приведены на рис. 4. Как следует из рисунка, на частотах выше 10 МГц поглощение в растворе становится равным поглощению в растворителе. При этом зависимость  $\Delta\alpha/f^2$  от  $f$  хорошо описывается выражением (15), что позволяет рассчитать  $\tau_{\min}$  и длину статистического сегмента. Оценки дают значение  $l$ , близкое к размеру статистического сегмента, определенному независимыми методами [55]. Это означает, что в растворах целлюлозы поглощение звука, как и в ПФСО, определяется только

Таблица 3

Рассчитанные значения длины статистического сегмента и числа мономеров, образующих сегмент, соответствующие низко- и высокочастотному спектру

Раствор	$\tau' \text{мин}^{-1} \cdot 10^6$ , с	$l'$ , нм	$s'$	$\tau'' \text{мин}^{-1} \cdot 10^6$ , с	$l''$ , нм	$s''$
ПВС — ДМСО	50	4,0	15	0,2	0,8	3
ПВС — ЭД	20	4,0	15	0,2	0,5	2
ПВС — формамид	—	—	—	0,2	0,6	3
ПВС — вода	—	—	—	0,2	1,0	4
ПЭО — вода	—	—	—	0,2	1,4	5
ПЭО — формамид	—	—	—	0,2	0,8	3
МЦ — вода	—	—	—	0,2	1,5	3
ЭЦ — ДМФ	40	5,0	10	0,2	1,0	2
ЭЦ — диоксан	20	4,0	8	0,4	1,5	3
АЦ — ацетон	40	9,0	17	0,2	1,5	3
АЦ — диоксан	65	6,5	12	0,2	1,0	2
АЦ — ДМФ	65	7,5	16	0,2	1,0	2
ОЭЦ — ДМСО	20	4,0	8	0,5	1,3	2
ОЭЦ — вода	—	—	—	0,5	1,3	2
Декстрин — формамид	—	—	—	0,4	1,0	2
Декстрин — вода	80	8,0	15	0,5	1,5	3
Декстрин — ДМСО	40	5,0	10	0,8	3,0	5
Целлюлоза — кадоксен	160	6,5	10	—	—	—

Примечание. ЭД — этилендиамин, МЦ — метил-, ЭЦ — этил-, АЦ — ацетил- и ОЭЦ — оксиэтилцеллюлоза.

движением крупномасштабных участков полимерных цепей, приводящим, согласно модели субцепей, к релаксации как объемной, так и сдвиговой вязкости. Отсутствие высокочастотного релаксационного спектра, который наблюдается в растворах эфиров целлюлозы, свидетельствует о заторможенности мелкомасштабных движений, что, по-видимому, связано со спецификой взаимодействия кадмийэтидиаминовых комплексов с глюкозидными звеньями, характер которого является сложным и до сих пор дискуссионным (см., например, [56]).

Следует подчеркнуть, что результаты акустических измерений в растворах жесткоцепных макромолекул находятся в качественном соответствии с данными, полученными с помощью независимых экспериментальных методов. В частности, при исследовании диэлектрической релаксации в растворах лестничных полимеров был обнаружен только один низкочастотный релаксационный спектр, в то время как в растворах эфиров целлюлозы наблюдались две области релаксации [57]. Существование двух релаксационных спектров в работе [57] также объясняется крупно- и мелкомасштабными движениями полимерных цепей, причем под крупномасштабным движением, ответственным за низкочастотную релаксацию, в данном случае понимается вращение макромолекулы как целого.

## Заключение

Таким образом, ультразвуковые исследования показывают, что природа механизмов, ответственных за акустическую релаксацию в растворах полимеров на частотах ультразвукового диапазона, является достаточно сложной. Можно считать, что в области частот ниже 1 МГц основной вклад в поглощение ультразвуковых волн для многих из исследованных систем обусловлен вязким трением гибких и, следовательно, достаточно крупных звеньев полимерных цепей, которое приводит к релаксации как сдвиговой, так и объемной вязкости. Кроме того, есть основания предполагать, что на более высоких частотах наблюдаемое релаксационное по-

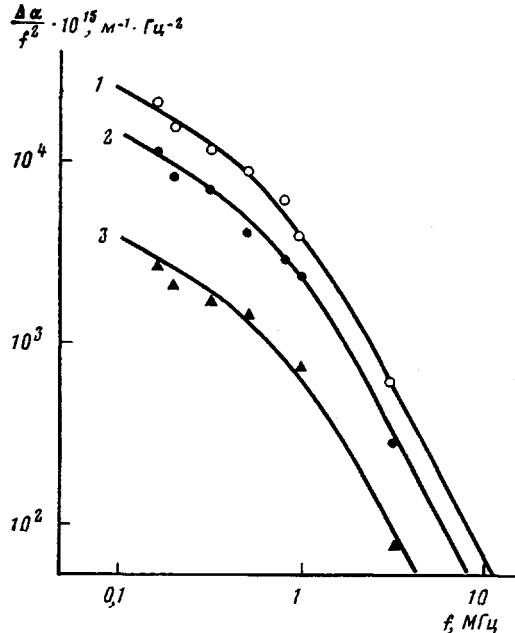


Рис. 4. Частотные зависимости коэффициента дополнительного поглощения в растворах мелкокристаллической целлюлозы марки ЛК в кадоксене (1) и целлюлозы типа хлопковый линтер в кадоксене (2) и в смеси кадоксен – вода состава 1 : 1 (3) [54]. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – теоретические зависимости, рассчитанные по выражению (15)

ведение связано с релаксацией объемной вязкости, обусловленной некоторыми мелкомасштабными процессами, природа которых, особенно для жесткокепчных макромолекул, не вполне ясна. Не исключено, что в мегагерцевой области частот возможно существование и других дополнительных релаксационных механизмов, например, связанных с влиянием растворенного полимера на объемную вязкость растворителя, как это имеет место в растворе ПЭО – хлороформ [58]. Следовательно, акустическая релаксация в растворах полимеров не может быть полностью объяснена на основании существующих теоретических представлений. Для выяснения природы наблюдаемых релаксационных явлений и идентификации их с конкретным механизмом необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования, особенно по теории объемной вязкости.

За последние годы был опубликован ряд работ, посвященных дальнейшей разработке теории акустической релаксации в растворах полимеров, в которых используется та или иная модификация модели гауссовых субцепей [59–62]. К сожалению, эти теории также не могут объяснить все экспериментально наблюдаемые явления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964, с. 516.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. М.: Гос. изд-во техн. лит., 1953, с. 367.
3. Михайлов И. Г., Таругина Л. И. Поглощение ультразвуковых волн в растворах желатина.— Докл. АН СССР, 1950, т. 74, № 1, с. 41.
4. Михайлов И. Г., Шагалова Л. А. Распространение ультразвуковых волн в растворах полимеров.— Докл. АН СССР, 1953, т. 89, № 5, с. 829.
5. Михайлов И. Г. Поглощение ультразвуковых волн в концентрированных растворах некоторых полимеров.— Акуст. ж., 1962, т. 8, № 4, с. 478.
6. Михайлов И. Г., Федорова Н. М. Распространение ультразвука в растворах полимеров.— Вестник ЛГУ, 1958, № 16, с. 78.
7. Mikhailov I. G. Propagation of Ultrasonics Wave in Concentrated Solutions of Polymers.— Ultrasonics, 1964, v. 4, № 4, p. 203.
8. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 236.
9. Готлиб Ю. Я., Волькенштейн М. В. О поглощении ультразвука в растворах полимеров.— Докл. АН СССР, 1953, т. 89, № 5, с. 821.
10. Готлиб Ю. Я., Салихов К. М. Теория поглощения ультразвука в концентрированных растворах полимеров.— Акуст. ж., 1963, т. 9, № 3, с. 301.
11. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. О деформации аморфно-жидких линейных полимеров.— Докл. АН СССР, 1948, т. 62, № 2, с. 239.
12. Rouse P. E. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers.— J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 7, p. 1272.
13. Zimm B. H. Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution: Viscoelasticity, Flow, Berifringence and Dielectric Loss.— J. Chem. Phys., 1956, v. 24, № 2, p. 269.
14. Peterlin A. Frequency Dependence of Intrinsic Viscosity of Macromolecules with Finite Internal Viscosity.— J. Polymer Sci. A-2, 1967, v. 5, № 2, p. 179.
15. Филиппов В. Релаксация в растворах полимеров, полимерных жидкостях в гелях.— В кн.: Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1969, т. 2, ч. Б, гл. 1, с. 9.
16. Ферри Д. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 535.
17. Okano K. Acoustic Absorption of Polymer Solutions.— Rep. Progr. Polymer Phys. Japan, 1962, v. 5, № 1, p. 67.
18. Metiu H., Freed K. F. Bulk Viscosity of Polymer Solutions.— J. Chem., Phys., 1977, v. 67, № 7, p. 3303.
19. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А. Поглощение продольных ультразвуковых волн в растворах полимеров в области высоких частот.— Акуст. ж., 1973, т. 19, № 5, с. 671.
20. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 66.
21. Pethrick R. A. Acoustic Studies of Polymer Solutions.— J. Macromolec. Sci. C, 1973, v. 9, № 1, p. 91.
22. Nomura H., Kato S., Miyahara Y. Ultrasonics Absorption in Polymer Solutions.— Memoirs Fac. Engng Nagoya Univ., 1975, v. 27, № 1, p. 72.
23. Манучаров Ю. С., Михайлов И. Г. Измерение поглощения звуковых волн на частотах 50 кГц – 4 МГц.— Акуст. ж., 1974, т. 20, № 2, с. 288.
24. Бородин В. Н., Григорьев С. Б., Кулешов А. А., Михайлов И. Г. Поглощение продольных ультразвуковых волн в водных растворах некоторых полимеров.— Акуст. ж., 1974, т. 20, № 3, с. 360.
25. Михайлов И. Г., Сафина Э. Б. Исследование поглощения ультразвука в концентрированных растворах полимеров в широком диапазоне частот.— Акуст. ж., 1971, т. 17, № 3, с. 400.
26. Михайлов И. Г., Сафина Э. Б., Федорова Н. М. Исследование поглощения ультразвука в концентрированных растворах карбоцепных полимеров.— Вестник ЛГУ, 1972, № 4, с. 55.
27. Михайлов И. Г., Сафина Э. Б., Федорова Н. М. Исследование температурной зависимости поглощения ультразвука в концентрированных растворах полиметилметакрилата и полистирола в широком диапазоне частот.— Вестник ЛГУ, 1972, № 10, с. 47.
28. Ono K., Shintani H., Yano O., Wada Y. Absorption of 10 KHz to 110 MHz Ultrasonic Waves by Solutions of Polystyrene.— Polymer, J., 1973, v. 5, № 2, p. 164.
29. Cochran M. A., Dunbar J. H., North A. M., Pethrick R. A. Acoustic Studies of Solutions of Narrow Molecular Weight Polystyrene in Toluene.— J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1974, v. 70, № 2, p. 215.
30. Dunbar J. H., North A. M., Pethrick R. A., Steinhauer D. B. Acoustic Absorption and Dynamic Compressibility Studies of Dilute and Concentrated Solutions of Polystyrene in Toluene and Cyclohexane.— J. Polymer Sci.; Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 3, p. 263.
31. Сафина Э. Б. Исследование поглощения продольных ультразвуковых волн в растворах полимеров в диапазоне частот 3—1000 МГц: Автореф. дис. на соискание уч. степени канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1972, с. 19.

32. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г., Хакимов О. Ш. Измерение сдвиговых вязкоупругостных свойств некоторых жидкостей.—Акуст. ж., 1974, т. 20, № 1, с. 44.
33. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г., Хакимов О. Ш. Высокочастотная релаксация динамической вязкости в концентрированных растворах полимеров.—В кн.: Материалы II Всесоюзной конференции по вопросам методики и техники ультразвуковой спектроскопии. Каунас: Каунасский политехн. ин-т, 1973, с. 233.
34. Eymann E., North A. M., Pethrick R. A., Wandelt B. Ultrasonics and Viscoelastic Relaxation in Solutions of Poly(2,6-dimethyl-p-phenylene oxide).—J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1976, v. 72, № 11, p. 1957.
35. Бородин В. Н., Григорьев С. Б., Михайлов И. Г. Влияние растворителя на частотную зависимость коэффициента поглощения ультразвуковых волн в концентрированных растворах полимеров.—Акуст. ж., 1975, т. 21, № 5, с. 686.
36. Бородин В. Н., Григорьев С. Б., Михайлов И. Г. Поглощение продольных ультразвуковых волн в растворителях и растворах полизобутилена и поливинилхлорида.—Вестник ЛГУ, 1975, № 2, с. 57.
37. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г., Хауптман П. Поглощение продольных ультразвуковых волн в растворах некоторых полимеров винилового ряда.—Акуст. ж., 1979, т. 25, № 3, с. 373; Grigorjev S. B., Hauptmann P., Maničarov Ju S., Michajlov J. G., Rothe B. Ergebnisse von Ultraschallabsorptionmessungen an Polyvinylacetat, Polyacrylat und Ausgewählten Terpolymeren in Lösungen und Dispersion.—Acta Polymerica, 1980, B, 31, № 6, S. 348.
38. Bauer H. J., Hässler H., Immendörfer M. Ultrasonic Relaxation of Rotational-isomeric Equilibria in Polymer Solutions.—Disc. Faraday Soc., 1970, № 49, p. 238.
39. Ludlow W., Wyn-Jones E., Rassing J. The Ultrasonic Relaxation Spectrum Associated With three State Conformational Change of Polystyrene in Solution.—Chem. Phys. Letters, 1972, v. 13, № 5, p. 477.
40. Froelich B., Jasse B., Noël C., Monnerie L. Molecular Dynamics of Polystyrene Model Molecules.—J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1978, v. 74, № 2, p. 445.
41. Bovey F. A. Polymer Conformation and Configuration. N. Y.: Acad. Press, 1969, 218 p.
42. Григорьев С. Б., Киценко Л. А., Михайлов И. Г. Поглощение продольных ультразвуковых волн в концентрированных растворах поливинилового спирта и декстрана.—Вестник ЛГУ, 1976, № 10, с. 38.
43. Киценко Л. А. Исследование релаксационных механизмов поглощения ультразвуковых волн в концентрированных растворах линейных полимеров: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1977, 18 с.
44. Бородин В. Н., Григорьев С. Б., Михайлов И. Г. Поглощение продольных ультразвуковых волн в растворах поливинилового спирта в воде в диапазоне частот 0,2–1000 МГц.—Вестник ЛГУ, 1974, № 10, с. 57.
45. Hawley S. A., Dunn F. Ultrasonics Absorption in Aqueous Solutions of Dextran.—J. Chem. Phys., 1969, v. 50, № 8, p. 3523.
46. Бородин В. Н., Григорьев С. Б., Михайлов И. Г. О частотной зависимости коэффициента поглощения ультразвука в водных растворах полимеров.—Вестник ЛГУ, 1974, № 10, с. 13.
47. Григорьев С. Б., Киценко Л. А., Михайлов И. Г. Акустическая релаксация в растворах эфиров целлюлозы.—Вестник ЛГУ, 1976, № 16, с. 53.
48. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г., Хауптман П. Влияние ацетатных групп на ультразвуковое поглощение в водных растворах ПВС.—Вестник ЛГУ, 1979, № 16, с. 99.
49. Григорьев С. Б., Киценко Л. А., Михайлов И. Г. Акустическая релаксация в растворах ацетилцеллюлозы.—Акуст. ж., 1976, т. 22, № 4, с. 505.
50. Мур В. Р. Концентрированные растворы.—В кн.: Целлюлоза и ее производные / / Под ред. М. Байклза, Л. Сегала. М.: Мир, 1974, т. 1, с. 412.
51. Maxfield J., Shepherd I. W. Conformation of Poly(ethylenoxide) in the Solid State, Melt and Solution Measured by Raman Scattering.—Polymer, 1975, v. 16, № 7, p. 505.
52. Григорьев С. Б., Киценко Л. А., Михайлов И. Г. Исследование акустической релаксации в концентрированных растворах жесткоцепных полимеров.—В кн.: Сб. докладов I Всес. симпозиума по акустооптической спектроскопии. Ташкент: ФАН, 1976, с. 45.
53. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г., Сафина Э. Б. Исследование акустической релаксации в растворителях и растворах целлюлозы.—Вестник ЛГУ, 1978, № 10, с. 56.
54. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г., Сафина Э. Б. О механизме акустической релаксации в растворах целлюлозы.—В кн.: Акустическая спектроскопия. Квантовая акустика. Акустоэлектроника. Ташкент: ФАН, 1978, с. 20.
55. Данилов С. Н., Самсонова Т. И., Болотникова Л. С. Исследование растворов целлюлозы.—Успехи химии, 1970, т. 39, № 2, с. 336.
56. Любина С. Я., Кленин С. И., Стремина И. А., Троицкая А. В., Хрипунов А. К., Уринов Э. У. Гидродинамические и оптические характеристики макромолекул целлюлозы в кадоксene.—Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 244.
57. Цветков В. Н. Физические свойства жесткоцепных полимеров в растворе.—Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 944.

58. Григорьев С. Б., Киценко Л. А., Михайлов И. Г. Исследование растворов полимеров методом ультразвуковой спектроскопии.— Ультразвук. Научн. тр. Вузов ЛитССР, 1977, № 9, с. 43.
59. Слонимский Г. Л. Релаксационные процессы в полимерах и пути их описания.— Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 2, с. 450.
60. Pugh D., McInnes D. A. Cooperative Mode Interpretation of Molecular Weight Independence of Acoustic and Dielectric Absorption in Polymer Solutions.— Chem. Phys. Letters, 1975, v. 34, № 1, p. 139.
61. McInnes D. A., North A. M. Dynamics of Polymer Molecules: a Comparison of Strongly Coupled Correlated (internal viscosity) and Noncorrelated (local mode) Models for Molecular Weight Independent Conformational Relaxation.— Polymer, 1977, v. 18, № 5, p. 505.
62. de Haro M. L., Pugh D. Frequency Dependent Energetics of a Polymer Chain Represented by the Orwoll — Stokmayer Hopping Model.— Polymer, 1979, v. 20, № 7, p. 797.

Научно-исследовательский  
институт физики  
Ленинградского государственного  
университета им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
8.VII.1980

## STUDY OF RELAXATIONAL PROPERTIES OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF POLYMERS BY ACOUSTIC METHODS

*Grigor'ev S. B., Mikhailov I. G.*

### S u m m a r y

The theoretical and experimental studies of relaxational processes in concentrated solutions of polymers by acoustic spectroscopy methods are reviewed. It is shown that the experimental results can not be completely explained on the basis of existing theories. The possible molecular mechanisms responsible for the observed acoustic relaxation are discussed.