

8. Разинская И. Н., Извозчикова В. А., Штаркман Б. П., Адамова Л. В., Лирова Б. И., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А., 1981, т. 23, № 12, с. 2738.
 9. Гурьянова Е. Н., Гольштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 400 с.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

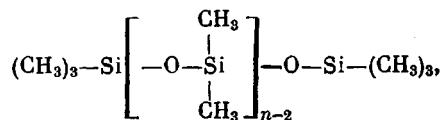
Поступила в редакцию
21.IV.1981

УДК 541.64:532.3:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ КОРОТКОЦЕПОЧЕЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Сперкач В. С.

Полиметилсиликсаны представляют собой смесь полимеров линейной структуры общей формулы [1]



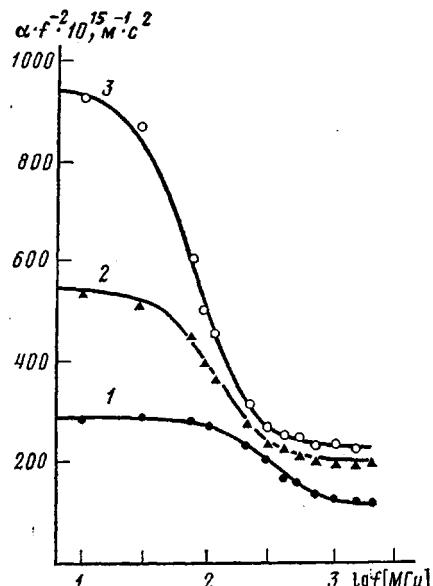
где n соответствуют числу атомов Si. Особенностью этих соединений является слабая зависимость коэффициента сдвиговой вязкости η_s от температуры.

Нами проведены измерения коэффициента поглощения α и скорости распространения звука C , коэффициента сдвиговой вязкости, плотности ρ в промышленных образцах полиметилсиликсанов ПМС-5, ПМС-10 и ПМС-20 (где число при ПМС соответствует значению вязкости) в интервале температур от 213 до 293 К. Коэффициент поглощения звука измеряли импульсным методом в диапазоне частот от 10^7 до $2 \cdot 10^9$ Гц с погрешностью 2–5 %, скорость распространения звука измеряли на частоте 10^7 Гц с погрешностью 0,1 %. Методики измерения α , C , η_s и ρ описаны в работе [2]. На рисунке представлены зависимости α/f^2 от логарифма частоты для ПМС-10.

Проведенные измерения показали, что в исследованных полиметилсиликсанах наблюдается дисперсия величин α/f^2 . Зависимость поглощения звука от частоты в ПМС-5 и ПМС-10 в пределах погрешности эксперимента описывается уравнением с одним временем релаксации

$$\frac{\alpha}{f^2} = B + \frac{A}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (1)$$

где A и B – постоянные, не зависящие от частоты, ω – круговая частота, τ – время релаксации. На рисунке кривые, рассчитанные по уравнению (1), представлены сплошными линиями, точки соответствуют экспериментальным значениям величин α/f^2 . Как видно, отклонение экспериментальных точек от теоретической кривой не превышает погрешности экспери-



Зависимость α/f^2 от $\lg f$ при 293 (1), 253 (2) и 233 К (3). Кривые – расчетные, точки – экспериментальные данные

Температурная зависимость акустических свойств ПМС-5 и ПМС-10

Вещество	T, K	ρ , кг/м ³	$\eta_s \cdot 10^8$, Нс/м ²	C, м/с	$\frac{\alpha_{\text{кл}}}{f^2} \cdot 10^{14}$, с ² /м	$B \cdot 10^{15}$, с ² /м	$A \cdot 10^{15}$, с ² /м	$\tau \cdot 10^{10}$, с
ПМС-5	293	916,3	5,0	967	154	90	100	4,6
	273	934,7	8,9	1043	222	120	140	8,0
	253	952,7	15,2	1110	306	165	175	13,0
	243	962,5	17,9	1146	325	180	180	15,0
	233	972,0	22,2	1177	369	185	272	18,0
	223	981,5	33,8	1210	511	190	490	26,0
	213	991,0	47,9	1240	668	200	780	35,0
ПМС-10	293	939,8	10,0	993	269	110	180	5,3
	253	978,5	25,0	1124	470	200	340	14,0
	243	987,5	35,0	1157	602	210	500	17,7
	233	997,0	47,5	1191	741	230	720	22,7
	223	1006,0	70,0	1224	998	250	1270	31,8
	213	1015,2	102,6	1257	1336	300	2200	45,5
Вещество	η_v/η_s	$\mu_{\text{макс}} \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^{-6}$, Н/м ²	$K_r \cdot 10^{-6}$, Н/м ²	$G_\infty \cdot 10^{-6}$, Н/м ²	x_1 , %	x_2 , %	
ПМС-5	0,31	1,67	85,7	3,4	10,9	—	—	
	0,23	1,45	101,7	2,5	11,1	—	—	
	0,15	1,19	117,4	1,8	11,7	—	—	
	0,18	1,1	126,4	2,0	11,9	96,5	3,5	
	0,30	1,4	134,6	3,7	12,5	97,0	3,0	
	0,4	1,8	143,6	5,2	13,0	97,4	2,6	
	0,6	2,2	152,1	6,8	13,6	97,8	2,2	
ПМС-10	0,1	2,7	930,0	0,2	18,8			
	0,2	2,1	1230,0	3,6	19,9	92,0	8,0	
	0,24	2,6	1322,0	4,7	19,7	92,5	7,5	
	0,4	3,0	1410,0	8,4	21,0	93,0	7,0	
	0,7	3,9	1510,0	15,3	22,0	94,0	6,0	
	1,1	4,9	1610,0	25,0	22,8	94,5	5,5	

мента. Параметры A , B и τ были получены обработкой данных методом наименьших квадратов. Для ПМС-20 уравнение (1) не описывает зависимость величин α/f^2 от логарифма частоты.

На основании данных о плотности, скорости распространения звука и коэффициента сдвиговой вязкости было рассчитано классическое поглощение звука $\alpha_{\text{кл}}/f^2$, обусловленное сдвиговой вязкостью, по формуле

$$\alpha_{\text{кл}}/f^2 = 26,3 \eta_s / \rho C^3,$$

а также отношение коэффициентов объемной вязкости η_v к сдвиговой

$$\eta_v/\eta_s = \frac{4}{3} \frac{\alpha - \alpha_{\text{кл}}}{\alpha_{\text{кл}}}$$

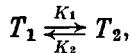
Результаты расчета представлены в таблице.

Согласно полученным данным (таблица), A увеличивается с понижением температуры, а отношение η_v/η_s для ПМС-5 проходит через минимум. Такая зависимость величин A и η_v/η_s от температуры характерна для жидкостей, в которых за избыточное поглощение $\alpha_{\text{окл}} - \alpha_{\text{кл}}$ ответственны по крайней мере два механизма. Относительный вклад каждого из них в поглощение зависит от температуры. При температурах выше температуры минимума отношения η_v/η_s величина A уменьшается, а отношение η_v/η_s возрастает, что характерно для структурной релаксации. Процесс перестройки структуры может быть обусловлен «реакцией», в результате которой молекулы совершают перемещения в полости, существующие

в жидкости, либо «реакциями» образования и распада ассоциатов [3, 4]. В ПМС-10 в исследованном интервале температур и в ПМС-5 ниже температуры минимума отношения η_v/η_s величины A и η_v/η_s увеличиваются с понижением температуры. Такая зависимость характерна для жидкостей, в которых избыточное поглощение обусловлено поворотно-изомерной релаксацией [3].

Известно, что молекулы полиметилсилоксанов существуют в различных конформациях, взаимное превращение которых связано с внутренним вращением метильных групп вокруг связей Si—O [5, 6]. Внутреннее вращение при этом представляет собой переходы от одних поворотных изомеров к другим. При вращении вокруг каждого звена главной цепи возможны три поворотных изомера: один *транс*- и два *гош*. *Транс*-изомеру соответствует угол внутреннего вращения $\varphi=0^\circ$, а *гош*-изомерам — углы $\varphi=\pm 120^\circ$. Сравнительно большие длины связей Si—O и Si—C предотвращают обменное взаимодействие между соседними метильными группами в ПМС-5 при температурах выше температуры минимума отношения η_v/η_s . При этом энталпии взаимных превращений изомеров меньше RT , внутреннее вращение практически не заторможено и поворотно-изомерная релаксация не наблюдается. При понижении температуры молекулы и участки цепи молекул сближаются, и существенное влияние на вращение вокруг связи Si—O оказывает взаимодействие как соседних боковых групп, так и участков цепи, разделенных большим числом звеньев. Кроме того, возникает взаимодействие между группами соседних молекул. Вращение становится заторможенным, разность энталпий взаимных превращений конформеров увеличивается, и наблюдается дисперсия величины α .

Механизм поворотно-изомерной релаксации в ПМС-5 и ПМС-10 может быть обусловлен нормальной «реакцией» вида



являющейся линейной комбинацией множества естественных «реакций», в результате которых происходит изменение конформации в звене цепи молекулы. T_1 — молекула, находящаяся в *транс*-положении, T_2 — та же молекула в *гош*-конформации. K_1 и K_2 — константы скоростей перехода молекулы из *транс*- в *гош*-конформацию и наоборот.

Из температурной зависимости максимального поглощения на длину волн $\mu_{\text{макс}} = AC/4\pi\tau$ была рассчитана разность энталпии ΔH двух конформеров [3]. Значение ΔH для ПМС-5 равно 5, а для ПМС-10 — 6,7 кДж/моль. На основании данных о величинах ΔH и τ вычислены константы равновесия $K = \exp(-\Delta H/RT)$, константы скоростей перехода молекулы из *транс*- в *гош*-конформацию. Из зависимости $\lg K_2/T$ от обратной температуры определены значения ΔH_2^+ — высоты барьера, препятствующего переходу из *гош*- в *транс*-конформацию. Величины ΔH_2^+ рассчитывали по уравнению $\Delta H_1^+ = \Delta H + \Delta H_2^+$. Для ПМС-5 значения $\Delta H_2^+ = 10$, $\Delta H_1^+ = -16,7$ кДж/моль, а для ПМС-10, $\Delta H_2^+ = 11$, $\Delta H_1^+ = 16$ кДж/моль. Используя значения K , мы рассчитали концентрацию конформеров по формулам $x_2 = K/(1+K)$, $x_1 = 1 - x_2$, где x_1 — концентрация *транс*-изомера в м.д. Результаты расчета указанных выше величин представлены в таблице. Видно, что концентрация молекул в *транс*-положении значительно больше чем в *гош*-конформации. Это обусловлено большей стабильностью *транс*-конформации вследствие увеличения межмолекулярного взаимодействия, которое делает такой конформер более предпочтительным.

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что $\alpha_{\text{кл}} f^{-2} > B$. Следовательно, релаксация объемной вязкости сопровождается релаксацией сдвиговой вязкости. Так как при этом выполняется уравнение (1), в пределах погрешностей эксперимента времена релаксации объемной и сдвиговой вязкости равны. Дисперсионное выражение, описывающее релаксационный процесс, связанный с распространением продольных волн

в вязкоупругой среде, имеет вид [7]

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho C^3} \left[\frac{4}{3} \frac{B_\infty \tau_s}{1 + (\omega \tau_s)^2} + \frac{K_r \tau_v}{1 + (\omega \tau_v)^2} \right]$$

где G_∞ — низкочастотное значение модуля сдвига, τ_v и τ_s — времена релаксации объемной и сдвиговой вязкостей, $K_r = K_\infty - K_0$ — разность между высокочастотным и низкочастотным значениями модулей упругости.

На низких частотах $\omega \tau_s \ll 1$ и $\omega \tau_v \ll 1$

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho C^3} \left(\frac{4}{3} \eta_s + \eta_v \right),$$

где $\eta_s = G_\infty \tau_s$, $\eta_v = K_r \tau_v$.

Учитывая, что в ПМС-5 и ПМС-10 $\tau_s = \tau_v$, мы рассчитали значения G_∞ , K_∞ и K_r . Результаты расчета приведены в таблице. Там же приведены значения $K_0 = \rho C^2$. Как видно из таблицы, значения K_0 значительно больше значений K_r и G_∞ , что указывает на малую дисперсию скорости звука в полиметилсилоксанах. Величины K_r и G_∞ находятся в хорошем согласии со значениями, полученными методом сдвигового импеданса [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975, с. 296.
2. Сперкач В. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1972, 103 с.
3. Лэмб Дж. В кн.: Свойства газов, жидкостей и растворов. М.: Мир, 1968, с. 222.
4. Шахпаров М. И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высшая школа, 1980, с. 352.
5. Смит Ч. Ф. В кн.: Внутреннее вращение молекул. М.: Мир, 1977, с. 33.
6. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 440.
7. Литовиц Т., Дэвис К. В кн.: Свойства газов, жидкостей и растворов. М.: Мир, 1968, с. 298.
8. Hunter J. L., Derdul P. R. J. Acoust. Soc. America, 1967, v. 42, № 5, p. 1041.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
27.IV.1981

УДК 541.64 : 536.7

ТЕРМОДИНАМИКА СОВМЕСТИМОСТИ АЦЕТОБУТИРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА В СМЕСЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА

Липатов Ю. С., Лебедев Е. В.

Изучению термодинамических особенностей смешения полимеров в последнее время уделяется повышенное внимание. Это вызвано настоящей практической необходимостью создания несложного, быстрого и достаточно точного метода оценки пределов растворимости в реальных полимер-полимерных системах. Теоретический подход к решению этой проблемы базируется на решеточной модели растворов, развитой для молекулярных смесей неполярных и слабополярных жидкостей, а расширение теории для описания полимерных растворов было осуществлено в работах Флори и Хаггинса [1]. Выводы теории впоследствии были перенесены на полимер-полимерные системы. Однако использование ее для описания термодинамического поведения бинарных полимерных систем лишь в редких случаях дает удовлетворительную сходимость расчетных и экспериментальных данных. Позднее на основании теории соответственных состояний Пригожина [2] Флори была предпринята попытка коррекции введением соответствующих дополнений, учитывающих контактную составляющую свободной энергии смешения полимеров [3, 4]. В са-