

УДК 541.64:534

АКУСТИЧЕСКАЯ И ВЯЗКОУПРУГАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ

Григорьев С. Б., Михайлов И. Г., Моисеев А. И.

В растворах ПС в *n*-ксилоле и дигибутилфталате, а также ацетилцеллюозы в диоксане измеряли коэффициент акустического поглощения и динамическую сдвиговую вязкость в диапазоне частот 0,1–1000 и 0,02–100 МГц соответственно. Во всех исследованных растворах наблюдали две области механической релаксации, причем в области низких частот – одновременно релаксацию сдвиговой и объемной вязкости, а в области высоких частот – релаксацию только объемной вязкости. Обсуждены возможные механизмы наблюдаемых релаксационных явлений.

В работе [1] частотную зависимость коэффициента акустического поглощения в растворах полимеров объясняли существованием двух релаксационных механизмов, обусловленных различным характером подвижности полимерных цепей. Предполагали, что на низких ультразвуковых частотах (до 1 МГц) основной вклад в поглощение продольных ультразвуковых волн обусловлен вязким трением гибких и, следовательно, достаточно крупных участков макромолекулы о растворитель при неполном увлечении полимерной молекулы движущейся средой. Этот механизм приводит к одновременной релаксации сдвиговой и объемной вязкости, как это и предсказывают теории механических релаксационных свойств растворов полимеров, основанные на модели гауссовых субцепей [1–3]. В области более высоких частот преобладает механизм, связанный с релаксацией только объемной вязкости, обусловленной мелкомасштабными движениями полимерных цепей, происходящими в пределах нескольких мономерных звеньев, или вращением боковых групп. Поскольку эти заключения были сделаны главным образом на основании сведений о коэффициенте поглощения продольных ультразвуковых волн, для их подтверждения необходимо дополнить акустические данные непосредственными измерениями частотной зависимости динамической сдвиговой вязкости. Решению этой задачи посвящена настоящая работа.

Измеряли коэффициент поглощения продольных ультразвуковых волн и динамическую сдвиговую вязкость при 293 К в некоторых растворах полимеров, различающихся гибкостью молекулярной цепи и вязкостью растворителя. Исследовали растворы гибкоцепного полимера (ПС) в маловязком (*n*-ксилоле) и вязком (дигибутилфталате (ДИБФ)) растворителях, а также раствор полимера с более высокой жесткостью цепи (ацетилцеллюозы (АЦ)) в диоксане с концентрацией 8%. Исследовали технически чистые нефракционированные промышленные образцы ПС с $M = 4 \cdot 10^5$, изготовленного на Охтинском химкомбинате, и АЦ производства Ереванского завода химреактивов ($M = 7 \cdot 10^4$, процентное содержание связанной уксусной кислоты 52%). Для приготовления растворов использовали растворители марки х.ч.

Измерения акустического поглощения проводили в диапазоне частот 0,1–1000 МГц на трех ультразвуковых установках. На частотах 0,1–2 МГц применяли метод статистической реверберации, основанный на том, что в сосуде с исследуемой жидкостью объемом не менее 1 л создается диффузное звуковое поле путем возбуждения большого числа мод колебаний акустической системы [4]. В области частот 3–1000 МГц измерения проводили стандартным импульсным методом переменного расстояния на аппаратуре, описанной в работе [5]. На частотах 3–150 МГц в качестве ультразвуковых преобразователей использовали кварцевые пластины *x*-среза, возбуждаемые на гармониках; в интервале частот 250–1000 МГц применяли метод нерезонансного возбуждения торца стержневого преобразователя из монокристалла ниобата лития [6]. Погрешность измерений коэффициента поглощения составляла до 15% в диапазоне частот 0,1–2 МГц, до 7% – в интервале частот 3–150 МГц и до 10% – при частотах выше 250 МГц.

Для исследования динамических сдвиговых вязкоупругих свойств использовали две методики измерений. При частотах 7–100 МГц динамическую вязкость вычис-

ляли по величине комплексного коэффициента отражения сдвиговой ультразвуковой волны от границы раздела твердое тело – исследуемая жидкость [7]. В интервале частот 0,02–1,2 МГц применяли метод крутильного резонатора, позволяющий определить величину динамической вязкости по изменению параметров частотной характеристики резонатора при его погружении в исследуемую среду [8]. Погрешность измерений сдвиговой вязкости на всех частотах не превышала 15%.

Коэффициент акустического поглощения α зависит от эффективной динамической вязкости η^* , которая представляет собой линейную комбинацию сдвиговой η и объемной ζ вязкостей и может быть рассчитана из данных о величине α по известной формуле [9]

$$\eta^* = \eta + \frac{3}{4} \zeta = \frac{3\rho V^3 \alpha}{8\pi^2 f^2},$$

где ρ – плотность жидкости, V – скорость звука в ней, f – частота ультразвуковой волны. Поскольку мы измеряли динамическую сдвиговую вязкость и коэффициент поглощения продольных ультразвуковых волн, экспериментальные результаты удоб-

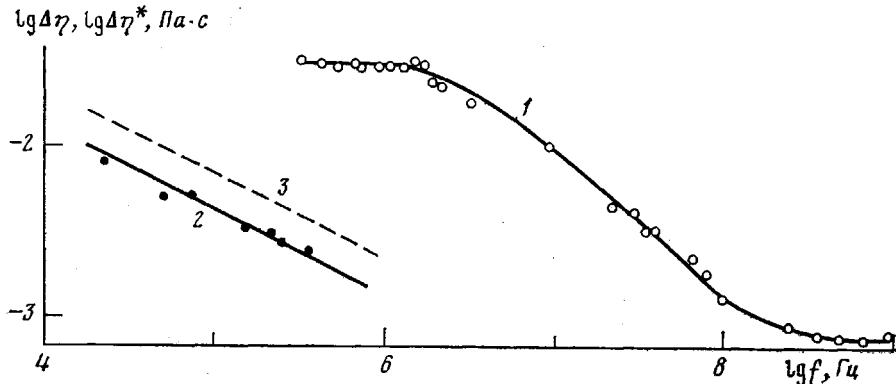


Рис. 1. Частотные зависимости динамических вязкостей $\Delta\eta^*$ (1), $\Delta\eta$ (2) и $\Delta\eta_t^*$ (3) для раствора ПС в *n*-кисололе

но представить в виде частотных зависимостей дополнительных по сравнению с растворителем вязкостей: $\Delta\eta = \eta - \eta_0$, $\Delta\eta^* = \eta^* - \eta_0^*$. Здесь η и η_0 – сдвиговая, η^* и η_0^* – эффективная вязкости раствора и растворителя соответственно. Хотя имелась возможность проведения измерений динамической сдвиговой вязкости в диапазоне частот 0,02–100 МГц, для растворов ПС в *n*-кисололе и АЦ в диоксане надежные экспериментальные результаты удалось получить только до частоты 1,2 МГц. При более высоких частотах сдвиговая вязкость раствора настолько мало отличается от вязкости растворителя, что в пределах погрешности эксперимента можно считать их значения приблизительно одинаковыми и, следовательно, величину $\Delta\eta$ стремящейся к нулю. Поскольку закон изменения $\Delta\eta$ в области частот 7–100 МГц из-за большой погрешности при вычислении дополнительной сдвиговой вязкости определить невозможно, экспериментальные точки для указанных растворов на графиках не приведены.

Как следует из рис. 1, для раствора ПС в *n*-кисололе частотные зависимости дополнительных сдвиговой и эффективной вязкостей существенно различаются. Зависимость динамической сдвиговой вязкости $\Delta\eta$ от частоты f представляет собой релаксационную кривую с широким спектром времен и формально может быть описана степенной функцией вида $f^{-1/2}$. Такая частотная зависимость полностью соответствует теории динамических сдвиговых вязкоупругих свойств растворов полимеров, основанной на модели свободно протекаемых гауссовых субцепей. Согласно этой модели, справедливо соотношение $\Delta\zeta = {}^2/{}_3 \Delta\eta$ [10], где $\Delta\zeta$ – дополнительная объемная вязкость. Следовательно, можно оценить теоретическое значение эффективной вязкости $\Delta\eta_t^* = {}^3/{}_2 \Delta\eta$. Зависимость $\Delta\eta_t^*$ от частоты показана на рис. 1 штриховой линией.

Из рис. 1 видно, что в отличие от $\Delta\eta$ экспериментальное значение эффективности вязкости в диапазоне частот 0,1–2 МГц не зависит от f и релаксационное поведение $\Delta\eta^*$ проявляется при более высоких частотах. При этом абсолютная величина $\Delta\eta^*$ более чем на порядок превышает значение не только $\Delta\eta$, но и $\Delta\eta_t^*$. Отсюда следует, что механизм, связанный с релаксацией сдвиговой вязкости и обусловленный вязким трением полимерных цепей, на наших частотах в пределах погрешности экспе-

римента не дает заметного вклада в поглощение продольных ультразвуковых волн. Поэтому можно считать, что зависимость $\Delta\eta^*$ от f определяется релаксацией только объемной вязкости и, как показывает анализ, может быть описана теоретической кривой с двумя временами релаксации [1, 11]. Этот факт позволяет предположить, что действительно в данном растворе основным механизмом, определяющим акустическое поглощение на частотах мегагерцового диапазона, является движение мелкомасштабных участков макромолекулы, дающее вклад только в объемную вязкость. Как принято считать в настоящее время, наиболее вероятные виды таких движений — процессы поворотной изомерии,

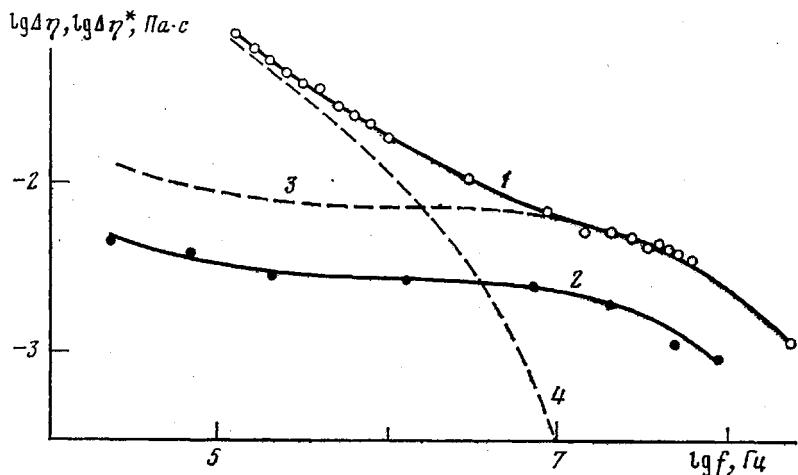


Рис. 2. Частотные зависимости динамических вязкостей для раствора ПС – ДИБФ: 1 – $\Delta\eta^*$, 2 – $\Delta\eta$, 3, 4 – результаты экстраполяции экспериментальных данных

обусловленные вращением боковых групп относительно основной полимерной цепи [1, 12].

Отмеченные выше закономерности для раствора ПС в *n*-ксилоле более наглядно выражены в системе ПС – ДИБФ. Как следует из рис. 2, на частотах выше 10 МГц зависимость динамической сдвиговой вязкости от f подобна частотной зависимости эффективной вязкости, причем отношение $\Delta\eta^*/\Delta\eta$ постоянно до частоты ~100 МГц и в пределах экспериментальной погрешности равно 2,8. Если с учетом этого условия экстраполировать эффективную вязкость в сторону низких частот (рис. 2, кривая 3), экспериментально измеренную частотную зависимость $\Delta\eta^*$ можно представить в виде совокупности двух релаксационных областей. Одна из них связана с релаксацией объемной и сдвиговой вязкостей (рис. 2, кривые 2 и 3), другая, соответствующая разности кривых 1 и 3, – с релаксацией только объемной вязкости (рис. 2, кривая 4). При этом в растворе ПС – ДИБФ область релаксации объемной вязкости сдвинута в сторону низких частот по сравнению с раствором ПС в *n*-ксилоле, что подтверждает предположение о поворотно-изомерном механизме данного явления, так как увеличение вязкости растворителя приводит к заторможенности внутреннего вращения и, как следствие, к увеличению времени релаксации [13].

Следует отметить, что соотношение $\Delta\eta^*/\Delta\eta=2,8$, справедливо, как упоминалось выше, для первой релаксационной области, не соответствует теоретическому значению, рассчитанному на основании модели гауссовых субцепей. Такая величина отношения характерна для вязких жидкостей со структурным механизмом акустической релаксации, при которой сдвиговая вязкость связана с преодолением молекулами жидкости потенциальных барьеров под действием внешнего напряжения, а объемная вязкость обусловлена перераспределением молекул при сжатии в более плотно упакованную структуру [9]. Аналогичную ситуацию для $\Delta\eta^*/\Delta\eta$ наблюдали и в некоторых других полимерных жидкостях, например в полизэфирах гликолов [14, 15].

Далее рассмотрим результаты, полученные при исследовании раствора АЦ в диоксане, акустические свойства которого детально исследованы в работе [16], где показано, что частотная зависимость эффективной вязкости $\Delta\eta^*$ (рис. 3, кривая 1) представляет собой релаксационную кривую с широким спектром времен. Как показал анализ [16], зависимость такого вида формально можно описать степенной функцией f^n с показателем степени n , зависящим от частоты, и интерпретировать как совокупность двух широких спектров времен релаксации, разделенных некоторым конечным частотным интервалом. При этом низкочастотный спектр характеризуется минимальным временем релаксации τ_{\min} , высокочастотный спектр — максимальным временем релаксации τ_{\max} , и выполняется соотношение $\tau_{\min} >$

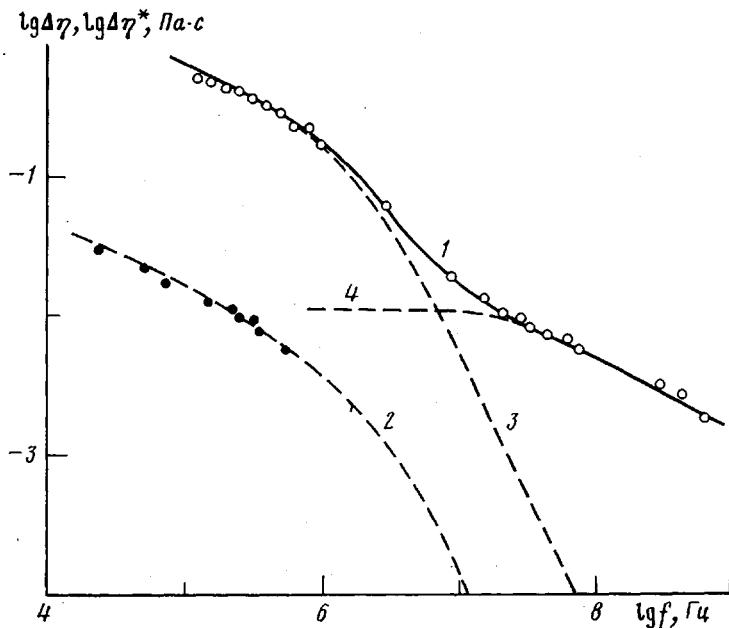


Рис. 3. Частотные зависимости динамических вязкостей $\Delta\eta^*$ (1), $\Delta\eta$ (2), $\Delta\eta_1^*$ (3) и $\Delta\eta_2^*$ (4) для растворов АЦ в диоксане

$>\tau_{\max}$ [16]. Поскольку степенная зависимость $\Delta\eta^* \sim f^{-n}$, которая наблюдается в областях частот ниже 1 МГц и выше 30 МГц (рис. 3), полностью соответствует модели свободно протекаемых гауссовых субцепей, используя формализм непрерывных релаксационных спектров [3], легко показать, что экспериментальную зависимость $\Delta\eta^*$ от f аналитически можно представить в виде [16]

$$\begin{aligned}\Delta\eta^* = \Delta\eta_1^* + \Delta\eta_2^* = A \left[\frac{\sqrt{1+x^2}-x}{2x(1+x^2)} \right]^{1/2} + \\ + \frac{B}{2\sqrt{2y}} \left(\frac{1}{2} \ln \frac{y+\sqrt{2y}+1}{y-\sqrt{2y}+1} + \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{2y}}{1-y} \right),\end{aligned}$$

где $x=f/f_1$, $y=f/f_2$; A и B — постоянные коэффициенты, $f_1=(2\pi\tau_{\max})^{-1}$ — максимальная частота релаксации для низкочастотного спектра, $f_2=(2\pi\tau_{\min})^{-1}$ — минимальная частота релаксации для высокочастотного спектра. Теоретически рассчитанная по этому выражению частотная зависимость $\Delta\eta^*$ при значениях параметров $A=0,19$ Па·с, $B=10^{-3}$ Па·с, $f_1=2,5$ МГц, $f_2=20$ МГц показана на рис. 3 сплошной линией.

Из рис. 3 следует, что измеренная динамическая сдвиговая вязкость $\Delta\eta$ в интервале частот до 1 МГц прямо пропорциональна эффективной и, как упоминалось выше, стремится к вязкости растворителя на более высоких частотах. При этом экспериментальную частотную зависимость $\Delta\eta$ анали-

тически можно описать первым членом правой части записанного выражения при $A=4,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с (рис. 3, кривая 2), что приводит к соотношению $\Delta\eta^*/\Delta\eta=43$, и, следовательно, для низкочастотного релаксационного спектра объемная вязкость оказывается в 55 раз больше сдвиговой. Данный экспериментальный факт не может быть объяснен существующими теориями механических релаксационных свойств растворов полимеров или теорией структурной релаксации в вязких жидкостях. Таким образом, в системе АЦ — диоксан, как и в растворах ПС, частотная зависимость $\Delta\eta^*$ представляет собой совокупность двух релаксационных областей, одна из которых связана с одновременной релаксацией объемной и сдвиговой вязкости. Вторая высокочастотная область, обусловленная релаксацией только объемной вязкости, характеризуется широким спектром времен, что затруднительно объяснить на основании существующих теоретических представлений.

В заключение следует подчеркнуть, что результаты настоящей работы качественно полностью подтверждают выводы, сделанные в работе [1], о природе механизмов, ответственных за акустическое поглощение в растворах полимеров на частотах ультразвукового диапазона, однако наблюдающиеся количественные расхождения между теорией и экспериментом требуют дальнейшего изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1907.
2. Гоглиб Ю. Я., Салихов К. М. Акуст. ж., 1963, т. 9, № 3, с. 301.
3. Филиппов В. В кн.: Физическая акустика/Под ред. Мэзона У. М.: Мир, 1969, т. 2, с. 9.
4. Манучаров Ю. С., Михайлов И. Г. Акуст. ж., 1974, т. 20, № 2, с. 288.
5. Бородин В. Н., Григорьев С. Б., Кулешов А. А., Михайлов И. Г. Акуст. ж., 1974, т. 20, № 3, с. 360.
6. Текер Дж., Рэмптон В. Гиперзвук в физике твердого тела. М.: Мир, 1975. 453 с.
7. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г., Хакимов О. Ш. Акуст. ж., 1974, т. 20, № 1, с. 44.
8. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г., Моисеев А. И. Вестник ЛГУ, 1979, № 10, с. 42.
9. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 516 с.
10. Ono K., Shintani H., Yano O., Wada Y. Polymer J., 1973, v. 5, № 2, p. 164.
11. Бородин В. Н., Григорьев С. Б., Михайлов И. Г. Акуст. ж., 1975, т. 21, № 5, с. 686.
12. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г., Хауптман П. Акуст. ж., 1979, т. 25, № 3, с. 373.
13. Бородин В. Н., Григорьев С. Б., Михайлов И. Г. Вестник ЛГУ, 1975, № 22, с. 57.
14. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г., Моисеев А. И. Вестник ЛГУ, 1980, № 16, с. 38.
15. Григорьев С. Б., Куокина С. А., Манучаров Ю. С., Михайлов И. Г. Вестник ЛГУ, 1981, № 4, с. 112.
16. Григорьев С. Б., Киценко Л. А., Михайлов И. Г. Акуст. ж., 1976, т. 22, № 4, с. 505.

Научно-исследовательский
институт физики при
Ленинградском государственном
университете им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
18.XI.1981

ACOUSTIC AND VISCOELASTIC RELAXATION IN SOLUTIONS OF SOME POLYMERS

Grigor'ev S. B., Mikhaylov I. G., Moiseev A. I.

Summary

The coefficient of acoustic absorption and dynamic shear viscosity in the frequencies range 0.1-1000 and 0.02-100 mHz have been measured in solutions of polystyrene in *p*-xylol and diisobutylphthalate and of cellulose acetate in dioxane. In all solutions under study two regions of mechanical relaxation are observed. In the region of low frequencies the simultaneous relaxation both of shear and volume viscosity takes place, while in the region of high frequencies only the relaxation of volume viscosity is observed. The possible mechanisms of these phenomena are discussed.