

О МЕХАНИЗМЕ АКУСТИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В РАСПЛАВАХ И РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Григорьев С. Б., Манучаров Ю. С., Манучарова С. А.

При изучении диэлектрических, вязкоупругих и акустических свойств жидкокомпактных полипропиленгликолов (ППГ) было обнаружено, что увеличение ММ практически не влияет на диэлектрическую проницаемость, динамическую сдвиговую вязкость η_s и коэффициент поглощения продольных ультразвуковых волн α на частотах $f > 10$ МГц, в то время как на низких частотах указанные параметры аномально резко возрастают даже при незначительном увеличении ММ [1–3]. Авторы работ [1, 2] считают, что с увеличением ММ на фоне широкого спектра времен релаксации, наблюдавшегося на высоких частотах и характерного для низкомолекулярных высоковязких жидкостей, начинает появляться дополнительный релаксационный процесс, связанный с трением макромолекул о растворитель, соответствующий первой моде колебаний в модели свободно протекаемых гауссовых субцепей [4]. Однако нет необходимости представлять зависимости η_s или α от f как сумму двух релаксационных спектров разной природы, поскольку существуют теории динамических свойств полимерных жидкостей, предсказывающие именно такую форму частотных зависимостей [3], в частности для модели флюктуационной сетки, образуемой зацеплениями полимерных цепей [5]. Возникновение зацеплений происходит при критическом значении ММ, когда $M > 2 M_e$, где M_e – средняя ММ между узлами сетки. Этот эффект соответствует данным акустических измерений: характер релаксационной кривой качественно изменяется при всего лишь двукратном увеличении ММ [3].

Для дальнейшего изучения механизмов наблюдаемых релаксационных явлений было проведено подробное исследование акустических свойств полиэтиленгликоля (ПЭГ) и его водных растворов. Выбор объекта определялся широким набором ММ указанного олигомера, имеющих узкое ММР.

Для исследования использовали образцы ПЭГ фирмы «Merck» (ФРГ) с $M = 3 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^4$. Описание исследованных образцов приведено в работе [6, с. 230]. Измеряли плотность ρ (пикнометрическим методом), статическую сдвиговую вязкость η (вискозиметром Оствальда), скорость звука V (акустическим интерферометром на $f = 1$ МГц с погрешностью 1%) при 293 К, а также характеристическую вязкость $[\eta]$ водного раствора при 293 К. Измерения α проводили на двух ультразвуковых установках: при $f = 0,1 - 1,5$ МГц использовали метод статистической reverberации [7], при $f = 3 - 100$ МГц – импульсный метод переменного расстояния. Погрешность измерений α на всех частотах не превышала 10%.

По зависимости $[\eta]$ от ММ определены постоянные в уравнении Марка – Куна – Хаувинка: $K = 2,6 \cdot 10^{-4}$ дL/g, $a = 0,76$, что хорошо согласуется с литературными данными [6]. Указанные значения K и a имеют место для $M \geq 10^3$, и, следовательно, только для этих ММ молекулы можно представить как гауссовые клубки. Молекулы с $M < 10^3$ можно рассматривать как жесткие или полужесткие эллипсоиды [8].

Результаты измерений α приведены на рис. 1 в виде зависимости эффективной вязкости η^* от f ; η^* представляет собой линейную комбинацию сдвиговой η_s и объемной η_v вязкостей

$$\eta^* = \eta_s + \frac{3}{4} \eta_v \frac{30V^3}{8\pi^2} \cdot \frac{\alpha}{f^2}$$

ПЭГ с $M < 10^3$ не подчиняется гауссовой статистике, что соответствует данным акустических измерений (рис. 1, a). Частотная зависимость η^* для ПЭГ-300 имеет вид, характерный для низкомолекулярных жидкостей с большой вязкостью [2, 9]. Механическую релаксацию в этих жидкостях

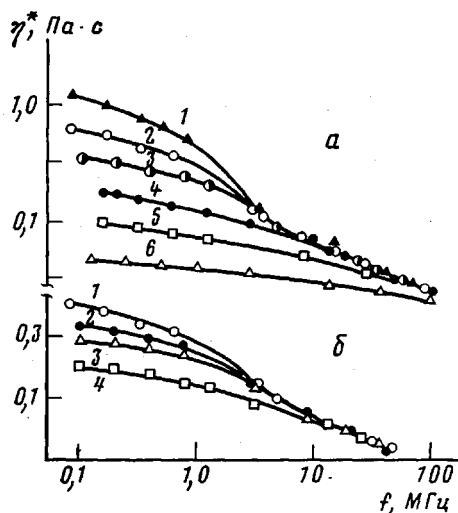


Рис. 1

Рис. 1. Частотные зависимости эффективной вязкости расплавов (а) и растворов (б) ПЭГ. а: $M \cdot 10^{-3}=6$ (1), 3 (2), 2 (3), 1 (4), 0,6 (5), 0,3 (6); б: концентрация ПЭГ в воде 100 (1), 90 (2), 80 (3), 60 вес.% (4)

Рис. 2. Зависимость статической сдвиговой вязкости ПЭГ от ММ

можно объяснить сложным перераспределением молекул в поле напряжений, создаваемых ультразвуковой волной¹ [9].

В ПЭГ-4000 при $f < 10$ МГц η^* с уменьшением f стремится к предельному низкочастотному значению. При $f > 10$ МГц наблюдается широкий релаксационный спектр, описываемый степенной функцией $f^{-0.4}$, что соответствует (согласно теории гауссовых субцепей) модели частичного протекания [10]. Поскольку на таких высоких частотах основной вклад в η^* вносят времена релаксации отдельных цепей [11], используя результаты работы [10], можно оценить параметр h гидродинамического взаимодействия: $h=0.1$.

В отличие от ПЭГ-1000 при более высоких ММ η^* не стремится к предельному низкочастотному значению, а с уменьшением f резко возрастает. При этом η^* тем больше, чем больше ММ. При $f > 10$ МГц значения η^* для всех ММ совпадают в пределах погрешности эксперимента.

Такая форма частотной зависимости η^* от ММ характерна для модели лабильной сетки, образуемой макромолекулами при превышении критической ММ: $M_c=2M_e$. Действительно, значения критической ММ, полученные из приведенных на рис. 2 результатов измерений зависимости η от ММ ($M_c=4500$), соответствуют области, где качественно меняется форма акустического релаксационного спектра.

Результаты измерений η_s в работе [12] соответствуют нашим акустическим данным, причем отношение $\eta^*/\eta_s \approx 2$, а частотные области, в которых имеет место приближение η_s и η^* к одному значению приблизительно совпадают ($f \approx 10$ МГц). Используя значения η_s , из акустических данных можно вычислить η_0 : $\eta_0/\eta_s \approx 1.3$. Это значение не соответствует теоретическому значению $2/3$ [11]. Необходимо подчеркнуть, что и в других расплавах полимеров экспериментальные значения η_0/η_s отличаются от $2/3$ [13].

Дополнительным подтверждением того, что низкочастотный процесс в ПЭГ связан с зацеплениями, служит изменение характера частотной зависимости η^* при растворении. Из рис. 1, б следует, что при добав-

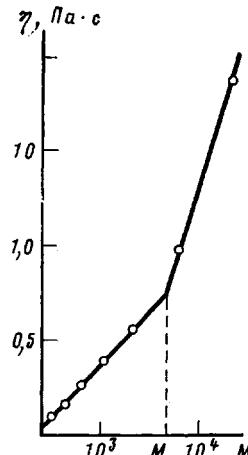


Рис. 2

¹ Этот процесс в молекулярной акустике обычно называют структурной релаксацией.

лении растворителя характер релаксационной кривой на низких частотах изменяется так, как если бы ММ уменьшалась. Действительно, величина M_c при растворении увеличивается [5], следовательно, отношение M/M_c , определяющее поведение полимерной системы на низких частотах, уменьшается. Если бы наблюдаемый релаксационный процесс соответствовал первой моде колебаний в модели гауссовых субцепей, характер релаксационной кривой должен был бы сохраняться, в то время как абсолютное значение η^* должно изменяться пропорционально концентрации полимера [4], что не соответствует экспериментальным данным.

Из рис. 1, б следует также, что наблюдаемый процесс не связан с ассоциацией молекул ПЭГ, так как для внутримолекулярной ассоциации характер частотной зависимости η^* не зависит от степени разбавления, а для межмолекулярной ассоциации релаксационная кривая должна смещаться в область низких частот, поскольку при разбавлении вероятность образования ассоциатов уменьшается и время релаксации увеличивается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beevers M. S., Elliot D. A., Williams G. Polymer, 1980, v. 21, № 1, p. 13.
2. Barlow A. J., Erginsav A. Polymer, 1975, v. 16, № 2, p. 110.
3. Григорьев С. Б., Кукорина С. А., Манучаров Ю. С., Михайлов И. Г. Вестн. ЛГУ, 1981, № 4, с. 112.
4. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1907.
5. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 440.
6. Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976, с. 376.
7. Манучаров Ю. С., Михайлов И. Г. Акуст. журн., 1974, т. 20, № 2, с. 288.
8. Будтов В. П. В кн.: Реология (полимеры и нефть). Тр. Всесоюз. школы по реологии. Новосибирск: Институт теплофизики АН СССР, 1977, с. 7.
9. Литовиц Т., Дэвис К. В кн.: Физическая акустика/Под ред. Мэддона У. М.: Мир, 1968, т. 2, с. 298.
10. Mouseev A. I., Григорьев С. Б., Михайлов И. Г. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 941.
11. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А. Акуст. журн., 1973, т. 19, № 5, с. 671.
12. Konig W., Mutschke W., Pechhold W. Acustica, 1969/1970, v. 22, № 2, p. 253.
13. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г., Mouseev A. I. Вестн. ЛГУ. Физика. Химия, 1980, № 16, с. 38.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
1.IV.1985

УДК 541.64:543.422.27

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА МЕТОДОМ ЭПР

Калашник А. Т., Папков С. П.

Полимеры с ароматическими и гетероциклами в цепи, как правило, обладают парамагнетизмом, обнаруживаемым методом ЭПР [1–4]. Этот эффект проявляется в виде одиночной линии поглощения шириной 0,5–1,2 мТл с *g*-фактором свободного электрона и концентрацией 10^{14} – 10^{19} спин/г. Природа парамагнетизма указанных полимеров не всегда ясна. В литературе по этому поводу имеются противоречивые сведения [5, 6]. Однако можно однозначно утверждать, что парамагнитные свойства гетероциклоароматических полимеров связаны с системой сопряженных π-связей, которая в зависимости от конкретного полимера имеет различную протяженность и не обязательно простирается на всю длину макромолекул. Теоретические исследования природы парамагнетизма полимеров с сопряженными связями выполнены в большинстве