

УДК 541.64:532.77:534.6

## АКУСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

Зубков Л. А., Манучаров Ю. С., Манучарова С. А.,  
Турниязов Р. К.

Измерены поглощение УЗ в диапазоне частот  $5 \cdot 10^4 - 10^8$  Гц и радиус корреляции флуктуаций концентрации в расслаивающихся растворах полиэтиленгликоля с ММ от 400 до  $2 \cdot 10^4$  в низкомолекулярных растворителях при критической концентрации. На низких частотах обнаружено поглощение УЗ, обусловленное релаксацией флуктуаций концентрации, в ВЧ области оно маскируется вязким трением полимерных цепей. Флуктуационное поглощение УЗ при различных частотах, температурах и ММ можно представить в виде единой кривой зависимости от приведенной частоты; для низких приведенных частот наблюдается количественное согласие с теорией взаимодействующих мод, для высоких — качественное согласие с теорией динамического скейлинга.

Акустические исследования в растворах вблизи критической точки смешения дают информацию о динамике релаксационных процессов, обусловленных критическими явлениями. В растворах низкомолекулярных жидкостей вблизи кривой расслаивания наблюдается избыточное поглощение ультразвука, которое может на несколько порядков величины превышать поглощение, рассчитанное по аддитивной схеме из поглощений в компонентах. Это избыточное поглощение обусловлено взаимодействием акустических колебаний с флуктуациями концентрации, резко возрастающими вблизи критической точки смешения.

В растворах полимеров поглощение УЗ на критических флуктуациях до сих пор не обнаружено. Можно предположить, что в исследованном диапазоне частот УЗ оно маскируется поглощением, вызванным движением полимерных цепей и поворотно-изомерной релаксацией [1]. Например, в работе [2] измерено поглощение УЗ в системе ПС — циклогексан вблизи кривой расслаивания на частотах 1—100 МГц; оно трактуется как флуктуационное и утверждается, что эксперимент качественно согласуется с теорией взаимодействующих мод [3]. Однако анализ показывает, что форма частотной зависимости и абсолютная величина поглощения практически не отличаются от тех, которые наблюдаются в растворах ПС в хороших растворителях [1]; температурная зависимость поглощения УЗ не носит критического характера — и вблизи и вдали от кривой расслаивания оно одинаково слабо зависит от температуры.

Чтобы надежно установить характер релаксационного процесса, вызывающего поглощение УЗ, целесообразно в растворах ВМС исследовать один гомологический ряд от олигомеров до полимеров с достаточно высокой ММ. Для этой цели в настоящей работе использован ПЭГ с ММ от 400 до  $2 \cdot 10^4$  (производство фирмы Merck) с узким ММР ( $M_w/M_n = 1,05 - 1,1$  в зависимости от ММ). Растворители (алкилзамещенные производные бензола) подобраны так, чтобы ВКТС была выше температуры кристаллизации ПЭГ, т. е. чтобы расслаивание было жидкостным.

На рис. 1 приведены кривые существования, а в таблице — значения критических температур  $T_c$  и концентрации  $\Phi_c$ , а также критического индекса  $\beta$  параметра порядка (разности концентраций существующих фаз  $\Delta\Phi$ ), определяемого соотношением  $\Delta\Phi \sim \varepsilon^\beta$ , где  $\varepsilon = |\Delta T|/T_c = |T - T_c|/T_c$ .

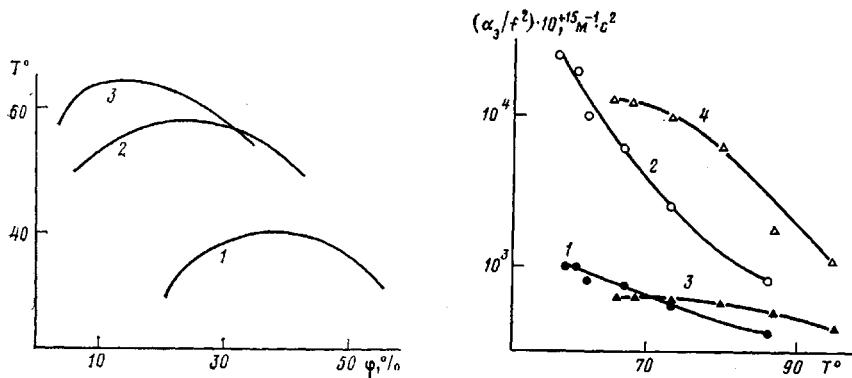


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Кривые сосуществования в системах ПЭГ-400 – ксиол (1), ПЭГ-3000 – втор.-бутилбензол (2), ПЭГ-20000 – втор.-бутилбензол (3)

Рис. 2. Зависимости  $\alpha_3/f^2$  от температуры для ПЭГ-3000 (1, 2) и ПЭГ-20000 (3, 4) при частотах 1 (1, 3) и 0,1 МГц (2, 4)

Значения  $\beta$  находятся в пределах  $0,34 \pm 0,01$ , т. е. согласуются с величиной  $\frac{1}{3}$ , полученной для модели Изинга методом ренормгруппы [4].

Коэффициент поглощения УЗ  $\alpha$  измеряли в диапазоне частот  $f=50$  кГц – 100 МГц на двух установках: от 50 кГц до 2 МГц методом статистической реверберации [5] (погрешность  $\leq 7\%$ ), от 2 до 100 МГц – стандартным импульсным методом переменного расстояния (погрешность  $\leq 5\%$ ). Измерения проводили при критической концентрации. Погрешность задания температуры не превышала 0,01 К, концентрации – 0,1 вес. %. Приближение к критической точке смещения ограничивалось тем, что начиналось частичное расслаивание, связанное с полидисперсностью полимера. Поэтому минимальное значение зависело от ММ: для  $M=400$   $\Delta T \geq 0,1$  К, для  $M=2 \cdot 10^4$   $\Delta T \geq 0,3$  К.

На рис. 2 представлены температурные зависимости величины  $\alpha/f^2$  для одной из самых низких частот (100 кГц) и для  $f=1$  МГц. В низкочастотной области наблюдается резкое увеличение  $\alpha/f^2$  с приближением к критической точке, такое же как в низкомолекулярных растворах. В непосредственной близости к этой точке рост  $\alpha/f^2$  прекращается тем раньше, чем большие ММ. На частоте 1 МГц поглощение УЗ практически не зависит от близости к критической точке. Таким образом, в работах, где измерения проводились при  $f > 1$  МГц и при более высоких ММ, флюктуационное поглощение не могло быть обнаружено.

На рис. 3 приведены частотные зависимости  $\alpha/f^2$  при различных  $\Delta T$  для растворов наиболее низко- и высокомолекулярных ПЭГ. На графиках можно выделить две области: высокочастотную, в которой частотная зависимость имеет форму, характерную для поглощения УЗ, обусловленного вязким трением звеньев полимерных цепей (слабая температурная зависимость, угловой коэффициент  $\approx \frac{1}{3}$ ) и низкочастотную, с сильной зависимостью поглощения УЗ от  $\Delta T$  и с более высокими значениями углового коэффициента, доходящими до единицы вблизи критической точки смещения. По-видимому, в этой области частот преобладает флюктуационный механизм поглощения УЗ.

Для сравнения эксперимента с теориями поглощения звука на критических флюктуациях – теорией взаимодействующих мод [3] и теорией динамического скейлинга [6] – целесообразно представить эксперимен-

#### Критические характеристики исследованных растворов

Раствор	$\varphi_c$ , вес. %	$T_c$	$\beta$	$v$	$r_0$ , нм
ПЭГ-400 – ксиол	33,2	40,4	$0,340 \pm 0,005$	$0,62 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,03$
ПЭГ-1 000 – псевдокумол	25,0	43,1	$0,345 \pm 0,005$	$0,62 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,04$
ПЭГ-3 000 – втор.-бутилбензол	23,5	57,8	$0,34 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,05$
ПЭГ-20 000 – втор.-бутилбензол	14,3	64,0	$0,34 \pm 0,01$	–	(0,65)

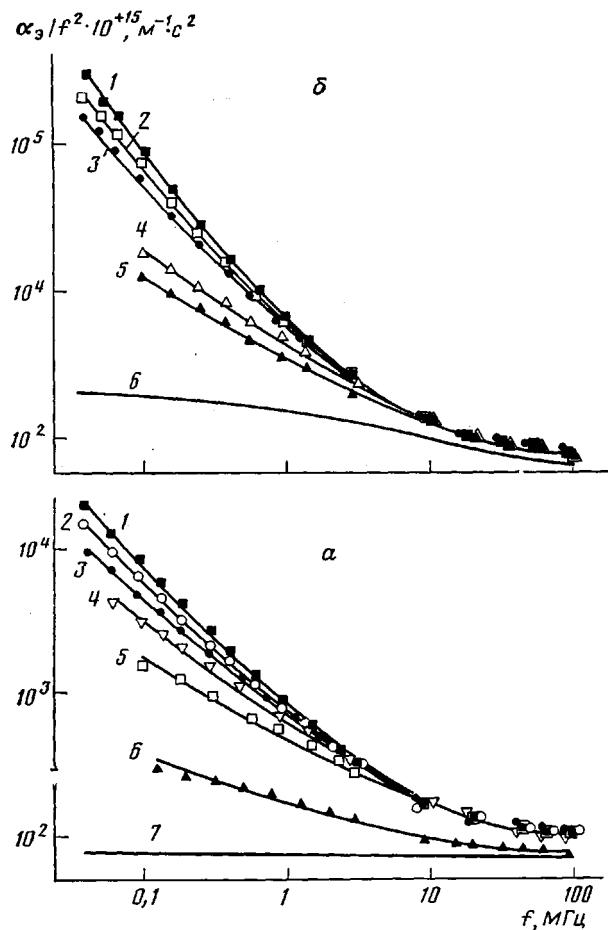


Рис. 3. Зависимости  $\alpha_0/f^2$  от частоты для ПЭГ-400 (а) и ПЭГ-20000 (б).  
 а:  $\Delta T=0,1$  (1); 1,0 (2); 3,0 (3); 6,5 (4); 14,5 (5) и 30 К (6); 7 –  $B(f)$ .  
 б:  $\Delta T=0,3-4,0$  (1); 8,2 (2); 15 (3); 22 (4) и 30 К (5); 6 –  $B(f)$

тальные данные в виде зависимости величины  $(\alpha_{\text{фл}}\lambda)^*$  – приведенного поглощения УЗ, связанного с флюктуациями, на длину волны  $\lambda$  – от приведенной частоты  $f^*$ . Здесь  $\alpha_{\text{фл}}=\alpha_0-B$ , где  $\alpha_0$  – измеренное значение  $\alpha$ ,  $B$  – нефлюктуационная часть поглощения УЗ;  $f^*=f/f_D$ , где  $f_D=kT/6\pi^2\eta r_c^3$  ( $\eta$  – вязкость,  $r_c$  – радиус корреляции флюктуаций, равный  $r_0 e^{-v}$ , где  $v$  – критический индекс).

В обеих теориях величина  $\alpha_{\text{фл}}\lambda$  может быть представлена в виде

$$\alpha_{\text{фл}}\lambda = A(T)P(f^*) \quad (1)$$

Здесь  $A(T)$  – параметр, определяющий релаксационную силу процесса, слабо зависящий от близости к критической точке смешения. Отсюда следует  $\alpha_{\text{фл}}\lambda/A(T)=(\alpha_{\text{фл}}\lambda)^*=P(f)^*$ , т. е. величина  $(\alpha_{\text{фл}}\lambda)^*$  должна быть однозначной функцией приведенной частоты.

Параметр  $A(T)$  можно записать в виде

$$A(T)=G\left(\frac{dT}{dp}-\frac{dT_c}{dp}\right)^2 e^{-\bar{\alpha}}, \quad (2)$$

где  $\bar{\alpha}$  – критический индекс теплоемкости, равный  $2-3v$ ,  $p$  – давление. Величина  $G$  имеет следующий вид, согласно теории, предложенной в работе [3]

$$G_K=\frac{k_B T_0 c^2 v^2}{\pi T_c^2 r_0^3} \quad (3)$$

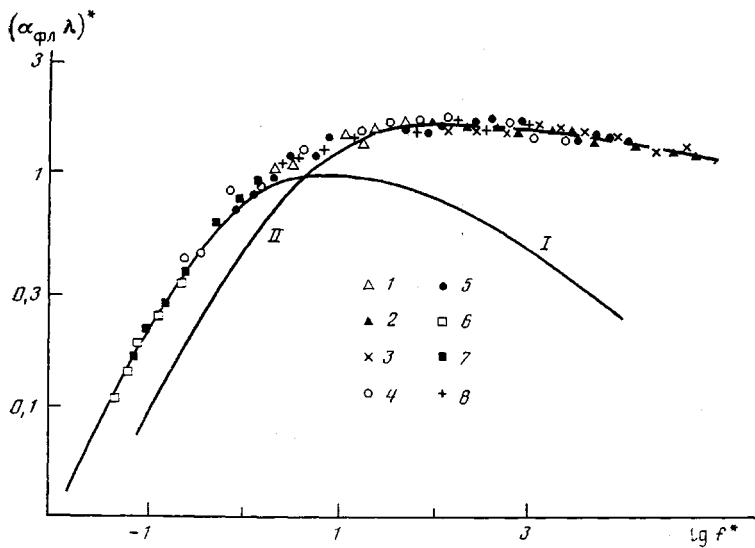


Рис. 4. Зависимости  $(\alpha_{\phi\lambda}\lambda)^*$  от приведенной частоты для ПЭГ-20000 (1-3), ПЭГ-4000 (4), ПЭГ-3000 (5) и ПЭГ-400 (6-8).  $\Delta T=30$  (1), 8 (2); 0,3 (3); 0,1-30 (4); 0,2-25 (5); 30 (6); 14,5 (7) и 0,1 К (8). I и II – теоретические кривые из работ [3] и [6] соответственно

и работе [6]

$$G_F = \frac{\pi^2 \rho^2 c^2}{6 T_c v} \bar{\alpha} \bar{A} \quad (4)$$

Здесь  $\rho$  – плотность раствора,  $c$  – скорость звука,  $\bar{A}$  – коэффициент при расходящейся части теплоемкости.

Графики функций  $P(f^*)$  приведены на рис. 4. В теории работы [6]  $P(f^*)$  может быть представлена в виде

$$P_F = (f^*)^{-\bar{\alpha}/3v} I_F(f^*) \quad (5)$$

где  $I_F$  – неубывающая функция,  $\lim_{f^* \rightarrow \infty} I_F(f^*) = \text{const.}$

Для сравнения эксперимента с теориями нужно знать  $f^*$ ,  $\alpha_{\phi\lambda}$  и  $A(T)$  в зависимости от  $f$  и  $T$ . Значения радиуса корреляции, необходимые для расчета  $f^*$ , определяли по угловой зависимости интенсивности светорассеяния на установке, описанной в работе [7]. Диапазон углов рассеяния 30–150°, погрешность и нижние пределы температуры те же, что и в акустических измерениях. Обеспыливание производили продавливанием через фильтр с диаметром пор 0,2 мкм.  $r_0$  измеряли для ММ от 400 до 3000. Значения  $r_0$  и  $v$  приведены в таблице. Значения  $v$  совпадают с результатами, полученными в растворах низкомолекулярных жидкостей [7].

Данные для  $r_0$  можно описать эмпирической формулой, справедливой при  $M \gg M_0$  ( $M_0$  – ММ мономера)

$$r_0 = m + k \left( \frac{M}{M_0} - 1 \right)^{1/4}, \quad (6)$$

где  $m = 0,20 \pm 0,03$  нм,  $k = 0,10 \pm 0,01$  нм. Этому выражению (с теми же значениями коэффициентов) удовлетворяют данные для  $r_0$ , полученные в системах ПС ( $M = 9 \cdot 10^3 - 1,2 \cdot 10^6$ ) – метилциклогексан [8]. В работе [8] предложена формула, справедливая при  $M \geq 5 \cdot 10^4$ :  $r_0(\text{нм}) = 0,040 M^{1/4}$ . В этом диапазоне ММ формула (6) дает такие же значения  $r_0$  и, кроме того, удовлетворяет данным работы [8] для  $M = 9 \cdot 10^3$  и  $1,75 \cdot 10^4$ . В области высоких ММ она согласуется с зависимостью  $r_0$  от  $M$ , полученной в работе [9]  $r_0 \sim M^{1/4}$ . Таким образом, формулу (6) можно, по-видимому, применить для расчета значения  $r_0$  при  $M = 2 \cdot 10^4$  (в таблице указано в скобках).

Для расчета  $\alpha_{\text{фл}}$  необходимо определить величину нефлуктуационного вклада в поглощение УЗ. В низкомолекулярных цеассоциированных растворах  $B \neq B(f)$ , так как обычно исследуются растворы, для которых времена релаксационных процессов в компонентах много меньше, чем характерное время релаксации флюктуаций  $\tau_B$ . При этом условии  $B$  можно определить по частотной зависимости  $\alpha/f^2$  вблизи критической точки смешения [10]. В растворах полимеров этот метод неприменим, поскольку области времен релаксации полимерной цепи и релаксации флюктуаций перекрываются, поэтому  $B=B(f)$ .

В настоящей работе значения  $B(f)$  оценивали по данным частотной зависимости  $\alpha$  в растворах ПЭГ в хорошем растворителе (воде) с приведением по значениям статической сдвиговой вязкости раствора, которая измерялась при  $\Delta T=3$  К, где критическим вкладом в вязкость можно пренебречь. Графики зависимости  $B$  от  $f$  представлены на рис. 3.

Значения  $A(T)$ , необходимые для расчета  $(\alpha_{\text{фл}})^*$ , в значительной мере определяются множителем в скобках выражения (2), связанным с изменением  $\Delta T$  при изменении давления (в данном случае в акустической волне). Производная  $dT_c/dp$  для растворов полимеров измеряется со значительной погрешностью из-за малой точности определения  $T_c$ , так что погрешность, вносимая ею в значение  $A(T)$ , существенно больше погрешности акустических измерений. Поэтому целесообразно подбирать  $dT_c/dp$  для каждой ММ так, чтобы экспериментальные данные совпадали с теорией при одном значении  $f^*$ . При сравнении с теорией [3] это можно сделать, так как все величины, входящие в выражение (3), известны. Приведение целесообразно делать по значениям  $f^*$ , соответствующим гидродинамической области, например  $f^*=0,1$ . Приведенные таким образом экспериментальные точки для разных температур и ММ хорошо ложатся на единую кривую, которая в области  $f^* \ll 1$  согласуется с теоретической кривой (рис. 4).

Подобранные значения  $dT_c/dp$  можно сравнить с полученными экспериментально (при  $\Delta p \approx 0,1$  МПа). Они согласуются между собой в пределах погрешности эксперимента: например, для ПЭГ-20 000 расчет дает  $1,3 \pm 0,2$ , а эксперимент  $1,5 \pm 0,5$  град/МПа. Итак, в области  $f^* \ll 1$  эксперимент количественно согласуется с теорией [3]. При более высоких приведенных частотах наблюдается качественное расхождение. Экспериментальные точки расположены выше теоретической кривой, при  $f^* \gg 1$  значения  $(\alpha_{\text{фл}})^*$  практически не зависят от  $f^*$ . Эти результаты расходятся с данными работы [2], в которой при высоких  $f^*$  экспериментальные точки расположены не выше кривой [3].

Значение  $G_F$  в теории [6] для растворов ПЭГ нельзя рассчитать из-за отсутствия данных для  $\bar{A}$ . Поэтому сравнение было проведено по форме частотной зависимости: теоретическую кривую смешали по оси координат до совпадения с универсальной кривой, полученной из эксперимента, при  $f^*=10^4$  (рис. 4, кривая II). Из графика следует, что в области  $f^* \gg 10^2$  выполняется соотношение  $(\alpha_{\text{фл}})^* \sim (f^*)^{-n}$ , где  $n$  находится в пределах 0,05–0,1. Это согласуется с выражением (5), которое при высоких  $f^*$  принимает форму  $P_F(f^*) \sim (f^*)^{-(1-2/3\nu)} = (f^*)^{-(0,07 \pm 0,03)}$  для значений  $\nu$ , полученных в эксперименте. При значениях  $f^* < 10$  наблюдается расхождение теории и эксперимента, превышающее погрешности измерения и расчета  $\alpha_{\text{фл}}$  и  $f^*$ . Аналогичная картина характерна и для низкомолекулярного раствора 3-метилпентан-нитроэтан [10].

Закономерности акустической релаксации, полученные для растворов ПЭГ, по-видимому, свойственны и другим гибкоцепным полимерам умеренной ММ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 23. № 9. С. 1907.
2. Fenn D. B. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 11. P. 5179.
3. Kawasaki K. // Phys. Rev. A. 1970. V. 1. № 6. P. 1750.
4. Kadanoff L. P., Houghton A., Yalabik M. C. // J. Stat. Phys. 1976. V. 14. № 1. P. 171.
5. Манучаров Ю. С., Михайлов И. Г. // Акуст. журн. 1974. Т. 20. № 2. С. 288.
6. Bhattacharjee J. K., Ferrel R. A. // Phys. Rev. A. 1981. V. 24. № 3. P. 1643.

7. Аджемян Л. А., Аджемян Л. Ц., Зубков Л. А., Романов В. П. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1980. Т. 78. № 3. С. 1051.
8. Shinosaki K., Hamada T., Nose T. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 9. P. 4734.
9. De Gennes P. G. // Phys. Letters A. 1968. V. 26. № 6. P. 313.
10. Garland C. W., Sanches G. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 6. P. 3090.

Институт физики Ленинградского  
университета им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
1.IV.1986

## ACOUSTIC RELAXATION IN PLY SEPARATED POLYMER SOLUTIONS

Zubkov L. A., Manucharov Yu. S., Manucharova S. A.,  
Turniyazov R. K.

### Summary

Ultrasound absorption in the frequencies range  $5 \cdot 10^4 - 10^8$  Hz and the correlation radius of concentration fluctuations in ply separated solutions of polyethylene glycol of 400-20000 MM in low-molecular solvents at critical concentration have been measured. At low frequencies the ultrasound absorption is observed related with relaxation of concentration fluctuations, while in the high frequencies region it is disguised by the viscous friction of polymer chains. The fluctuation absorption of ultrasound at various frequencies, temperatures and MM can be represented as the general curve of the dependence on the reduced frequency. For low reduced frequencies the quantitative coincidence with the theory of interacting modes is observed, while for high ones – the qualitative coincidence with the dynamic scaling theory.