

УДК 541.64:534.6

© 1991 г. А. А. Чуйко, В. С. Сперкач, В. М. Огенко,
Т. П. Танцюра, Л. Н. Ганюк, Л. В. Дубровина,
А. Л. Стрибулевич

**АКУСТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ РЯДА ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕЙ.
ПОВОРОТНО-ИЗОМЕРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ**

Исследованы акустические спектры ряда жидких полипропиленгликолей с $M=250, 425$ и 1025 . Измерены скорость распространения и поглощения звука в диапазоне частот $1-2500$ МГц, а также плотность и коэффициент сдвиговой вязкости в интервале $283-343$ К. Акустические спектры полипропиленгликолей в изученном диапазоне частот и температур состоят из двух простых областей дисперсии. Рассчитаны параметры, характеризующие эти области. Низкочастотная область дисперсии обусловлена процессами конформационных переходов в молекулах полипропиленгликолей. Рассчитаны термодинамические и кинетические параметры в низкочастотной области дисперсии.

В высокомолекулярных жидкостях, как и в низкомолекулярных, тепловое движение включает в себя целый ряд быстрых и сверхбыстрых процессов с характерными временами от 10^{-8} до 10^{-12} с. Речь идет о процессах возбуждения и дезактивации молекул, конформационных превращениях, структурных перестройках и других. Для выяснения молекулярных механизмов таких процессов применяют различные методы: акустическую, диэлектрическую и оптическую спектроскопию, ядерный магнитный резонанс, рассеяние тепловых нейтронов [1-5]. Во многих случаях метод акустической спектроскопии — наиболее точный и информативный при изучении молекулярных механизмов быстрых и сверхбыстрых процессов и установлении связи между строением жидкостей и их кинетическими и теплофизическими свойствами.

Нами проведены измерения акустических свойств (коэффициента поглощения α и скорости распространения звука C), коэффициента сдвиговой вязкости η , и плотности в полипропиленгликолях (ППГ) с $M=250, 425$ и 1025 (соответственно ППГ-250, ППГ-425 и ППГ-1025 производства фирмы «Meгск») в интервале температур $283-343$ К.

Коэффициент поглощения звука измеряли импульсным методом в диапазоне частот $1-2500$ МГц с погрешностью $2-5\%$. Скорость распространения звука измеряли импульсно-фазовым методом с погрешностью $0,1\%$. Плотность определяли пикнометрическим методом с погрешностью $0,05\%$ и коэффициент сдвиговой вязкости измеряли при помощи капиллярных вискозиметров с погрешностью $1-3\%$.

В табл. 1 и 2 приведены результаты измерения плотности, коэффициента сдвиговой вязкости, скорости и поглощения звука. В исследованном интервале температур вне области релаксации ($\omega\tau_i \ll 1$) наблюдается линейная зависимость между MM и величинами η , αf^{-2} и обратная — между MM и величинами ρ и C_0 .

Акустические спектры ППГ с $M=250$ и 425 при $T \geq 283$ К и $M=1025$ при $T > 303$ К состоят из двух простых областей дисперсии. Зависимость величин αf^{-2} от частоты описывается уравнением [6, 7]

$$\alpha f^{-2} = \frac{2\pi^2 C}{C_0^2} \left(\frac{b_1 \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{b_2 \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \right) + B, \tag{1}$$

где C — скорость звука при частоте $\omega = 2\pi f$; b_i и τ_i — релаксационные силы

Зависимость параметров акустической релаксации в ППГ от температуры

| Т, К | $\rho \cdot 10^3$, кг/м ³ | $\eta_s \cdot 10^8$, Па·с | C_0 , м·с ⁻¹ | $A_1 \cdot 10^{15}$ | $A_2 \cdot 10^{15}$ | $B \cdot 10^{15}$ | $\alpha_{\text{КП}} f^{-2}$, ·10 ¹⁵ | $f_1 \cdot 10$, Гц | $f_2 \cdot 10$, Гц | $b_1 \cdot 10^4$ | $b_2 \cdot 10^2$ | $\mu_{\text{мл}} \cdot 10^4$ |
|----------|--|-------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|--|------------------------|------------------------|------------------|------------------|------------------------------|
| | | | | | | | | | | | | |
| ППГ-250 | | | | | | | | | | | | |
| 283 | 1,0285 | 121 | 1447 | 740 | 1800 | 400 | 1020 | 28 | 230 | 95 | 19,1 | 148 |
| 293 | 1,0211 | 71 | 1417 | 450 | 1220 | 300 | 643 | 40 | 360 | 81 | 15,6 | 127 |
| 313 | 1,005 | 25,3 | 1355 | 185 | 370 | 200 | 266 | 72 | 850 | 57 | 13,6 | 90 |
| 323 | 0,997 | 15,5 | 1324 | 115 | 196 | 100 | 176 | 98 | 1350 | 47 | 11,2 | 74 |
| 333 | 0,9892 | 9,5 | 1286 | 90 | 130 | 100 | 119 | 115 | 2000 | 43 | 10,6 | 67 |
| ППГ-425 | | | | | | | | | | | | |
| 283 | 1,029 | 185 | 1425 | — | — | — | 1694 | — | — | — | — | — |
| 293 | 1,021 | 99 | 1395 | 470 | 980 | 390 | 939 | 22 | 270 | 46 | 11,6 | 72 |
| 313 | 1,004 | 32 | 1335 | 195 | 320 | 185 | 352 | 40 | 686 | 33 | 9,3 | 52 |
| 323 | 0,996 | 19 | 1304 | 130 | 200 | 140 | 226 | 54 | 1050 | 28 | 8,7 | 45 |
| 333 | 0,988 | 12 | 1273 | 86 | 155 | 100 | 155 | 70 | 1320 | 24 | 8,3 | 39 |
| ППГ-1025 | | | | | | | | | | | | |
| 303 | 1,006 | 124 | 1340 | 626 | 1100 | 290 | 1344 | 10 | 260 | 26 | 12,2 | 41 |
| 313 | 0,998 | 74 | 1310 | 400 | 680 | 230 | 865 | 13 | 420 | 22 | 11,9 | 34 |
| 323 | 0,991 | 46 | 1280 | 280 | 450 | 190 | 582 | 17 | 620 | 19 | 11,4 | 36 |
| 333 | 0,983 | 29 | 1250 | 170 | 250 | 180 | 397 | 24 | 1090 | 16 | 10,8 | 26 |

Таблица 2

Зависимость термодинамических и кинетических свойств ППГ от температуры

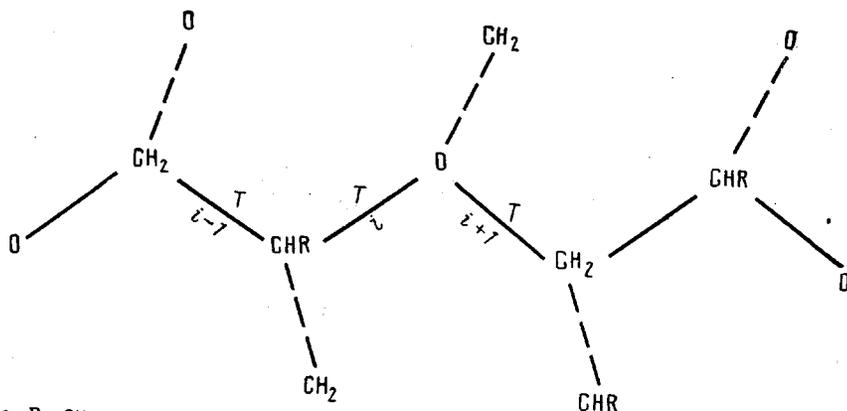
| Т, К | C_p^0 | $\delta C_{\text{ак}}$ | ΔH^0 , кДж/моль | $K^0 \cdot 10^2$ | $k_1 \cdot 10^{-7}$, с ⁻¹ | $k_2 \cdot 10^{-7}$, с ⁻¹ | C_A , м. д. | C_B , м. д. |
|----------|---------|------------------------|----------------------------|------------------|--|--|---------------|---------------|
| | | | | | | | | |
| ППГ-250 | | | | | | | | |
| 283 | 338 | 12,4 | 7,0 | 20 | 2,9 | 14,6 | 0,83 | 0,17 |
| 293 | 358 | 11,2 | 6,5 | 28 | 5,5 | 19,6 | 0,78 | 0,22 |
| 313 | 368 | 8,2 | 5,5 | 48 | 14,6 | 30,5 | 0,67 | 0,33 |
| 323 | 368 | 6,8 | 5,0 | 62 | 23,6 | 38,0 | 0,62 | 0,38 |
| 333 | 369 | 6,2 | 4,9 | 68 | 29,2 | 43,0 | 0,59 | 0,41 |
| ППГ-425 | | | | | | | | |
| 293 | 541 | 10,6 | 7,5 | 18 | 2,1 | 11,7 | 0,85 | 0,15 |
| 303 | 595 | 9,1 | 5,9 | 38 | 5,2 | 13,6 | 0,72 | 0,28 |
| 313 | 600 | 7,8 | 5,3 | 52 | 8,6 | 16,5 | 0,66 | 0,43 |
| 323 | 602 | 6,7 | 5,0 | 62 | 13,0 | 20,9 | 0,62 | 0,38 |
| 333 | 603 | 5,7 | 4,7 | 73 | 18,5 | 25,4 | 0,58 | 0,42 |
| ППГ-1025 | | | | | | | | |
| 303 | 1228 | 12,6 | 8,0 | 17 | 0,9 | 5,4 | 0,85 | 0,15 |
| 313 | 1235 | 10,8 | 7,0 | 27 | 1,8 | 6,6 | 0,79 | 0,21 |
| 333 | 1240 | 7,9 | 5,7 | 51 | 5,1 | 10,0 | 0,66 | 0,34 |
| 343 | 1246 | 6,9 | 5,3 | 62 | 7,2 | 11,6 | 0,62 | 0,32 |

и времена релаксации i -й простой области дисперсии; B — высокочастотный предел величин αf^{-2} .

Расшифровку акустических спектров проводили по методике, изложенной в работе [8]. Для описания частотной зависимости величин αf^{-2} использовали эмпирическое уравнение, учитывающее два времени релаксации [6, 7]:

$$\alpha f^{-2} = \frac{A_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{A_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} + B. \quad (2)$$

Расчет параметров уравнения (2) A_i , B , τ_i проводили по программе,



где $R = \text{CH}_3$.

Геометрический фрагмент цепи ППГ

приведенной в работе [8]. Расчет параметров b_i и τ_i осуществляли методом последовательных приближений, погрешность определения не превышала 10%.

Значения величин, характеризующих простые области дисперсии, представлены в табл. 1. Там же приведены результаты расчета величин поглощения звука, обусловленного коэффициентом сдвиговой вязкости ($\alpha_{\text{кпл}} f^{-2}$), максимального значения коэффициента поглощения на длину волны $\mu_{\text{макс}}$, выполненные при помощи соотношений [6, 7]

$$\alpha_{\text{кпл}} f^{-2} = 26,3 \frac{\eta_*}{\rho C_0^3}, \quad \mu_{\text{макс}} = \frac{A f_c C_0}{2}$$

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что значения величин A_1 , A_2 , b_1 и b_2 монотонно убывают с повышением температуры. Это свидетельствует о том, что акустическая дисперсия в исследованных жидких ППГ может быть связана или с конформационными превращениями молекул ППГ, или с процессами перестройки структуры [1, 6, 7].

Для выяснения вероятных молекулярных механизмов, ответственных за простые области дисперсии, нами проведены исследования акустических спектров растворов ППГ-1025 — диэтиловый эфир. Результаты измерений показали, что частота низкочастотной области релаксации не зависит от концентрации диэтилового эфира. Значения величин $\mu_{\text{макс}}$ уменьшаются с увеличением концентрации диэтилового эфира линейно. Такие зависимости f_c и $\mu_{\text{макс}}$ от концентрации указывают на существование конформационного равновесия. Частота высокочастотной области акустической релаксации зависит от концентрации диэтилового эфира. С увеличением концентрации диэтилового эфира она смещается в область более высоких частот, что характерно для процессов, обусловленных структурными перестройками (структурная релаксация).

При анализе механизмов поворотно-изомерной релаксации использовали модель, согласно которой любой произвольно выбранный объем жидкого ППГ представляет собой идеальный раствор конформеров, находящихся в динамическом равновесии. Так, согласно работам [2, 9], в мономерном звене ППГ наиболее термодинамически устойчивыми являются *транс*- и *транс-гош*-конформеры. На рисунке схематически представлен фрагмент цепи в вытянутой плоской конформации. Сплошные линии соответствуют плоской *транс*-форме цепи. Связи, выведенные из плоскости *гош*-поворотами вокруг промежуточных скелетных связей, показаны штриховыми линиями.

Механизм поворотно-изомерной релаксации в ППГ может быть обусловлен нормальной релаксацией вида (модель двух состояний) $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$, являющейся линейной комбинацией множества естественных реакций, в результате которых происходит изменение конформации в мономерном

звене ППГ (A — мономерное звено, находящееся в *транс*-конформации; B — то же звено в *гойш*-конформации; k_1 и k_2 — соответственно константы скорости перехода).

При расчете равновесия между конформерами обычно используют разность их свободных энергий (ΔG^0)

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_A}{C_B} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right),$$

где G_A и G_B — концентрации конформеров; $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ (ΔH^0 , ΔS^0 — разность энтальпий и энтропий конформеров). Значение $\Delta S^0 = 11,5$ Дж/моль·К получено с учетом числа симметрии и степени вырождения при анализе стюартовской модели мономерной единицы [10]. Величину ΔH^0 определяли двумя способами: по тангенсу угла наклона кривой зависимости $\ln\left(\frac{\mu_{\text{макс}} T}{C_0^2}\right)$ от обратной температуры или из уравнения [1]:

$$\delta C_{\text{ак}} = R \left(\frac{\Delta H^0}{RT}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) + \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right)\right]^2}$$

Величину $\delta C_{\text{ак}}$ вычисляли из экспериментальных данных по формуле [6, 7]

$$\delta C_{\text{ак}} = \frac{b_1 C_p^0}{\delta - 1 + b_1}$$

Значение равновесной теплоемкости C_p^0 рассчитывали с помощью уравнения [1, 6, 7]

$$C_p^0 = \frac{T \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right) \right]^2 M C_0^2}{\gamma - 1}$$

где M — молекулярная масса, $\gamma = 1,25$.

Используя полученные значения f_c , ΔH^0 , ΔS^0 , рассчитывали константы равновесия K^0 и константы скоростей k_1 и k_2 перехода молекулы из *транс*- в *транс-гойш*-конформацию

$$k_1 = 2\pi f_c \frac{K^0}{1 + K^0}, \quad k_2 = 2\pi f_c \frac{1}{1 + K^0}$$

Из зависимости $\ln \frac{k_1}{T}$ от $1/T$ определены значения ΔH_1^* высоты барьера, препятствующего переходу из *транс*- в *гойш*-конформацию. Значение $\Delta H_2^* = 14,5$ кДж/моль, $\Delta H_1^* = \Delta H^0 + \Delta H_2^*$. Используя значение K^0 , рассчитали состав равновесной смеси конформеров

$$C_A = \frac{1}{1 + K^0}, \quad C_B = \frac{K^0}{1 + K^0}$$

Результаты расчетов представлены в табл. 2. Видно, что концентрация молекул в *транс*-конформации больше, чем в *гойш*-конформации. С увеличением температуры концентрация *транс*-конформеров уменьшается, а *гойш*-конформеров увеличивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свойства газов, жидкостей и растворов. Т. 2А/Под ред. Мэсона У. М., 1968. С. 488.
2. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1986. С. 296.

3. *Перепечко И. И.* Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. С. 296.
4. Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров/Под ред. Кеннга Дж. М., 1982. С. 264.
5. Внутреннее вращение молекул/Под ред. Орвилл-Томаса В. Дж. М., 1977. С. 510.
6. *Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников В. П.* Основы молекулярной акустики. М., 1964. С. 514.
7. *Шахпаронов М. И.* Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М., 1980. С. 362.
8. *Назарова Г. А., Овлякулиев Б.* // Применение ультразвуки к исследованию веществ. М., 1982. Вып. 3. С. 124.
9. *Ishikawa T., Teramoto A.* // Polymer. 1974. V. 6. № 3. P. 207.
10. *Панулов Ю. Г., Халатур П. Г.* Конформационные расчеты. Калинин, 1980. С. 88.

Институт химии поверхности
АН УССР

Поступила в редакцию
10.01.90

A. A. Chuiko, V. S. Sperkach, V. M. Ognenko, T. P. Tantsyura,
L. N. Ganyuk, L. V. Dubrovina, A. L. Stribulevich

ACOUSTIC SPECTRA OF SOME POLYPROPYLENE GLYCOLS.
ROTATIONAL RELAXATION

S u m m a r y

Acoustic spectra of some liquid polypropylene glycols having $M=250$, 425 and 1025 have been studied. The rate of sound spreading and absorption in the 1-2500 MHz frequency range and the density and the shear viscosity coefficient in the 283-343 K range have been measured. Acoustic spectra of polypropylene glycols in the frequency and temperature ranges under study consist of two simple dispersion regions. Parameters characterizing these regions are calculated. The low-frequency dispersion region is related with conformational transitions in polypropylene glycols molecules. Thermodynamic and kinetic parameters in this region have been calculated.