

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,  
Б. Т. Елеусинов

## АКУСТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ РЯДА ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕЙ. О МЕХАНИЗМЕ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Рассмотрены молекулярные механизмы структурной релаксации в полипропиленгликолях. Определены константы скоростей и активационные параметры реакций разрыва межмолекулярных связей. В высокомолекулярном образце полипропиленгликоля структурная релаксация обусловлена релаксацией только сдвиговой вязкости. Рассчитаны высокочастотные и низкочастотные модули упругости.

Как отмечено в работах [1–3], изучение акустических спектров жидких полимеров дает ценную информацию о молекулярных механизмах быстрых и сверхбыстрых процессов, протекающих в них при тепловом движении.

В работе [4] приведены экспериментальные данные о поглощении и скорости распространения звука, о плотности и коэффициенте сдвиговой вязкости в ряду полипропиленгликолей (ППГ). В исследованном диапазоне частот и температур обнаружена дисперсия скорости и поглощения звука. Показано, что дисперсия поглощения звука описывается уравнением с двумя временами релаксации. Рассчитаны релаксационные параметры  $b$ , и времена релаксации  $\tau$ : простых областей дисперсии. Установлено, что первая, низкочастотная, область акустической дисперсии в исследованных ППГ обусловлена конформационными переходами их макромолекул. Вычислены термодинамические и кинетические параметры, характеризующие эту область дисперсии.

Настоящая работа посвящена анализу экспериментальных данных и выяснению молекулярных механизмов второй, высокочастотной, области дисперсии.

Из экспериментальных данных работы [4] следует, что в ППГ-250 и ППГ-425 амплитуда второй области акустической дисперсии  $A_2+B$  превышает поглощение  $\alpha_{кл}f^{-2}$ , обусловленное коэффициентом сдвиговой вязкости. Отношение  $B/\alpha_{кл}f^{-2}$  меньше единицы и с ростом  $T$  увеличивается. Неравенство  $B < \alpha_{кл}f^{-2}$  свидетельствует о том, что релаксация объемной вязкости  $\eta_v$  сопровождается релаксацией сдвиговой вязкости. Так как при этом зависимость величины  $\alpha f^{-2}$  от частоты описывается уравнением с одним временем релаксации, то, следовательно, в пределах погрешности эксперимента времени релаксации объемной и сдвиговой вязкости неразличимы. В ППГ-1025 амплитуда второй области дисперсии  $A_2+B$  равна величине  $\alpha_{кл}f^{-2}$ . Следовательно, в ППГ-1025 вторая область акустической дисперсии обусловлена релаксацией только сдвиговой вязкости, а  $\eta_{v2}=0$ .

Дисперсионное выражение, описывающее релаксационный процесс, связанный с распространением продольных волн в вязкоупругой среде, имеет вид [6, 7]

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

где  $\rho$  – плотность;  $C$  – скорость распространения звука на частоте  $f$ ;

**Зависимость модулей упругости ППГ (дин/см<sup>2</sup>) от температуры**

<i>T, K</i>	<i>K<sub>0</sub> · 10<sup>9</sup></i>	<i>K<sub>r</sub> · 10<sup>9</sup></i>	<i>G<sub>∞</sub> · 10<sup>9</sup></i>	<i>K<sub>∞</sub> · 10<sup>9</sup></i>
ППГ-250				
283	21,5	2,7	1,7	26,5
313	18,4	2,1	1,3	22,3
333	16,6	1,5	1,2	19,7
ППГ-425				
293	19,9	1,0	1,7	23,2
313	17,9	0,8	1,4	19,7
333	16,0	0,8	1,0	18,0
ППГ-1025				
303	18,1	0	2,0	20,7
313	16,9	0	1,9	19,4
333	15,3	0	2,0	18,0

*G<sub>∞</sub>* — высокочастотный модуль сдвига; *τ<sub>s</sub>* и *τ<sub>v</sub>* — времена релаксации сдвиговой и объемной вязкости; *K<sub>r</sub>* — разность между высокочастотным *K<sub>∞</sub>* и низкочастотным *K<sub>0</sub>* модулями упругости. *K<sub>0</sub>*= $\rho C_0^2$ , *K<sub>∞</sub>*= $\rho C_{\infty}^2$ .

При низких частотах ( $\omega \tau_s \ll 1$  и  $\omega \tau_v \ll 1$ ) выражение (1) имеет вид.

$$\alpha f^{-2} = \frac{2\pi^2}{\rho C_0^3} \left( \frac{4}{3} \eta_s + \eta_{v2} \right),$$

где  $\eta_s = G_{\infty} \tau_s$ ,  $\eta_{v2} = K_r \tau_v$ .

Для ППГ-1025 значение величины  $\eta_{v2}=0$  и выражение (1) имеет вид

$$\alpha f^{-2} = \frac{2\pi^2}{\rho C_0^3} \left( \frac{4}{3} G_{\infty} \tau_s \right) = \alpha_{\text{ппг}} f^{-2}$$

Учитывая, что в ППГ-250 и ППГ-425  $\tau_v \approx \tau_s$ , рассчитаны *G<sub>∞</sub>*, *K<sub>0</sub>*, *K<sub>r</sub>*, *K<sub>∞</sub>*. Результаты расчета приведены в таблице.

С помощью рассчитанных значений величин *G<sub>∞</sub>*, *K<sub>0</sub>*, *K<sub>∞</sub>* и *K<sub>r</sub>* по уравнению [5, 6]

$$C^2 = \frac{1}{\rho} \left[ K_0 + \frac{K_r \omega^2 \tau_v^2}{1 + \omega^2 \tau_v^2} + \frac{4}{3} \frac{G_{\infty} \omega^2 \tau_s^2}{(1 + \omega^2 \tau_s^2)} \right]$$

была получена зависимость скорости звука от частоты.

В пределах ошибки эксперимента расчетные и экспериментальные значения совпадают. Так, для ППГ-425 экспериментальная величина скорости звука на частоте 90 МГц при 293 К равна 1404 м/с, а расчетное значение — 1406 м/с.

Необходимо отметить, что значения величин *K<sub>0</sub>* для исследованных ППГ практически совпадают, а значения *G<sub>∞</sub>* увеличиваются с ростом ММ.

Макромолекула ППГ имеет две гидроксильные группы и вследствие этого может принимать участие в образовании межмолекулярных водородных связей типа О—H···O с окружающими молекулами. Кроме того, в ППГ помимо таких связей, по всей видимости, имеются и другие виды межмолекулярных связей типа С—H···O, С—H···C. Наличие этих связей способствует образованию разветвленных пространственных структур, поэтому любой макроскопический объем жидкого ППГ в течение времени структурной релаксации ( $t \sim \tau_2$ ) можно рассматривать как динамическую коллективную систему (квазимолекула, супермолекула), отдельные фрагменты которой (молекулы, ассоциаты) соединены между собой слабыми межмолекулярными связями.

Такая динамическая коллективная система имеет неупорядоченную сетчатую структуру, которая в ходе теплового движения испытывает вариации. При временах наблюдения  $t > \tau_2$  такая система находится в термо-

динамическом равновесии. Звуковая волна вызывает в ней сжатия и разряжения, т. е. локальные отклонения от термодинамического равновесия [3]. В местах разряжения количество межмолекулярных связей меньше, чем в местах сжатия. Процессы разрыва и образования межмолекулярных связей формально можно рассматривать как элементарные события мономолекулярных реакций следующего вида [7, 8]:



где  $M_i$  — макромолекулярный образец ППГ до разрыва одной или нескольких связей;  $M_j$  — образец ППГ после разрыва связи;  $k_1$  и  $k_2$  — константы скоростей реакций разрыва и образования связи.

Элементарные события реакции (I) протекают следующим образом. В жидкой квазимолекуле  $M_i$ , строение которой в данном случае уточнять нет необходимости, происходит разрыв одной или нескольких межмолекулярных связей и смещение соединенных этими связями частей  $M_i$  относительно друг друга. Смещение достаточно велико, чтобы разорванные связи между теми же атомами не могли восстановиться. В результате разрыва связей и смещения квазимолекула  $M_i$  изменяет свою структуру и превращается в квазимолекулу  $M_j$ . Если реакция (I) не коллективная, то  $\tau_2^{-1} = 2\pi f_2 = k_1$  [7, 8]. Легко показать, что при небольших отклонениях от термодинамического равновесия  $\tau_2^{-1} = k_1$  [8]. Пользуясь значениями  $\tau_2^{-1} = 2\pi f_2 = k_1$  [4], можно определить значения величин  $k_1$ . Далее по уравнению [3]

$$k_1 = 34,1 \times \frac{k_B T}{\hbar} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\alpha_2}^*}{R T}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{\alpha_2}^*}{R}\right)$$

( $\kappa$  — трансмиссионный коэффициент;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $\hbar$  — постоянная Планка;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура) определили энтальпию активации  $\Delta H_{\alpha_2}^*$  и эмпирическую энтропию активации  $\Delta S_{\alpha_2}^*$  в предположении, что  $\kappa=1$ . С помощью экспериментальных значений  $\eta$  и  $\rho$  [4] и соотношения [9]

$$\eta = \frac{\rho h N}{M} \exp\left(\frac{\Delta G_\eta^*}{R T}\right) = \frac{\rho h N}{M} \exp\left(-\frac{\Delta S_\eta^*}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_\eta^*}{R T}\right)$$

рассчитаны значения величин свободной энтальпии  $\Delta G_\eta^*$ , энтальпии  $\Delta H_\eta^*$  и эмпирической энтропии активации  $\Delta S_\eta^*$  вязкого течения. Расчеты показали, что значения величин  $\Delta G_\eta^*$  для исследованных ППГ в пределах ошибки их определения равны  $\Delta G_{\alpha_2}^*$  и практически не зависят от ММ. Значения величин  $\Delta H_\eta^*$  также не зависят от ММ и превышают  $\Delta H_{\alpha_2}^*$ . Величина  $\Delta H_{\alpha_2}^*$  несколько увеличивается с ростом ММ. Для ППГ-250  $\Delta H_{\alpha_2}^* = 33$  кДж/моль, а для ППГ-1025 —  $\Delta H_{\alpha_2}^* = 39$  кДж/моль. Значения  $\Delta S_\eta^*$  уменьшаются при увеличении ММ. Для ППГ-1025  $\Delta H_\eta^* = \Delta H_{\alpha_2}^*$ ,  $\Delta S_\eta^* = \Delta S_{\alpha_2}^*$ .

Таким образом, представленные в настоящей работе и работе [4] результаты показывают, что исследование акустической релаксации в жидких ППГ позволяет определить скорости образования и разрушения внутренних и межмолекулярных связей, установить молекулярный механизм и выяснить ряд их важных особенностей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. С. 296.
2. Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров/Под ред. Кенига Дж. М., 1982. С. 264.
3. Шахпаронов М. И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М., 1980. С. 352.
4. Чуйко А. А., Сперкач В. С., Огенько В. М., Танцюра Т. П., Ганюк Л. Н., Дубровина Л. В., Стрибулевич А. В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6.
5. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников В. П. Основы молекулярной акустики. М., 1964. С. 514.

6. Свойства газов, жидкостей и растворов. Т. 2А // Под ред. Мэзона У. М., 1968. С. 488.
7. Сперкач В. С., Шахпаронов М. И. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 7. С. 1732.
8. Шахпаронов М. И., Сперкач В. С. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 9. С. 2216.
9. Глесстон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948. С. 430.

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, B. T. Yeleusinov

**ACOUSTIC SPECTRA OF SOME POLYPROPYLENE GLYCOLS.  
ON THE MECHANISM OF STRUCTURAL RELAXATION**

**S u m m a r y**

Molecular mechanisms of structural relaxation in polypropylene glycols are described. The rate constants and activation parameters of the ruptures of intermolecular bonds are determined. In the high-molecular samples the structural relaxation is related only with the shear viscosity relaxation. The high- and low-frequency modulus of elasticity have been calculated.