Доклады Академии Наук СССР
1953. Том LXXXIX, № 5

ФИЗИКА

Ю. Я. ГОТЛИБ и М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

О ПОГЛОЩЕНИИ УЛЬТРАЗВУКА В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 13 II 1953)

В растворах высокополимеров мы имеем дело с более или менее стабильной сетчатой структурой из цепочек полимера, соединенных временными или постоянными связями. Эта сетка «погружена» в растворитель, причем растворитель частично иммобилизован в сетке, и лишь в грубом приближении можно считать, что сетка движется относительно растворителя. Все же при достаточно больших частотах воздействия (ультразвук) и для достаточно рыхлой сетки (неполная иммобилизуемость растворителя) имеют место релаксационные явления. Процесс можно рассматривать как последовательное распространение ультразвука в растворителе и увлечение сетки движущейся вязкой средой. Это ведет к добавочным звуковым потерям по сравнению с чистым растворителем.

В качестве модели полимерной цепочки примем модель Каргина — Слонимского [1], т. е. последовательность шаров-сегментов, связанных квази-упругими силами (статистического характера). Эффективный коэффициент трения каждого шара соответствует коэффициенту трения одной кинетической единицы (порядка 20—40 атомов), статистические силы стягивают центры тяжести двух соседних кинетических единиц. Эти силы полагаются нами в первом приближении квази-упругими (по Куну).

Расстояния между узлами непрерывно изменяются вследствие броуновского движения и нестабильности узлов. Положим эти расстояния от узла до узла (длины «цепочек») фиксированными и равными по абсолютной величине A, т. е. заранее будем рассматривать лишь средние значения. Беспорядочное образование узлов и наличие всевозможных ориентаций средних направлений цепочек от узла к узлу будет учтено при вычислении. Узлы не неподвижны, и между отдельными «цепочками» существует динамическая связь. Поэтому, строго говоря, следует рассматривать движение всей сетки в целом.

Мы, однако, отвлекаемся от этой динамической связи. Дело в том, что иммобилизация растворителя усложняет передачу возмущения от «цепочки» к «цепочке», демпфируя ее. Ограничимся учетом связи «цепочек» в сетку, вводя постоянный параметр A, определяющий равновесные размеры «цепочек» в сетке [2].

Определим коэффициент поглощения ультразвука в нашей системе. Величина эффекта будет, в основном, связана с вязкостью растворителя, а не с макровязкостью всей сетчатой структуры в целом, определяемой, например, по скорости опускания шарика в сетке. Последняя обычно на несколько порядков выше первой [3,4].

Каждая цепочка состоит из $n+1$ шаров-сегментов; $\xi_1,\ldots,\xi_i,\ldots,\xi_{n+1}$ — отклонения этих шаров (центров тяжести соответствующих кинетических единиц) от равновесных положений; r — коэффициент трения каждой кинетической единицы; K — коэффициент квази-упругой силы. Согласно Куну, $K=\frac{kT}{{}^1/_2\overline{r_p^2}}$, где $\overline{r_p^2}$ — средняя квадратичная длина сегмента из p С—С-звеньев, p — число звеньев в кинетической единице ($p\sim 20-40$); $v(\xi_i)$ — скорость жидкости в точке ξ_i под действием звуковой волны.

Тогда уравнения движения цепочки будут:

$$\begin{gathered}
r(\dot{\xi}_1-v(\xi_1))+K(\xi_1-\xi_2)=0,\\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
r(\dot{\xi}_i-v(\xi_i))+K(2\xi_i-\xi_{i-1}-\xi_{i+1})=0,\\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
r(\dot{\xi}_{n+1}-v(\xi_{n+1}))+K(\xi_{n+1}-\xi_n)=0.
\end{gathered}\tag{1}$$

Сначала рассмотрим стоячую волну:

$$V(x)=V_0\sin\omega t\cos\frac{2\pi}{\lambda}(x_0+x_1),$$

где x отсчитывается от начала рассматриваемой цепочки (а ξ_i — от равновесного положения i-го сегмента); x_0 — начальная фаза, различная в разных точках среды для разных цепочек.

Полагая амплитуду возмущения малой по сравнению с равновесными размерами цепочек (т. е. ограничиваясь линейным приближением), имеем:

$$v(\xi_i)=v(\overline{x_i}),$$

где $\overline{x_i}$ — равновесное положение i-го сегмента

Вводим обозначения

$$\begin{gathered}
V_0(t)\equiv V_0\sin\omega t\cos\frac{2\pi}{\lambda}x_0,\\
-\gamma(t)\equiv -V_0\sin\omega t\sin\frac{2\pi}{\lambda}x_0.
\end{gathered}$$

Тогда из условия линейности:

$$V(\xi_k)\cong V_0(t)+\gamma(t)(k-1).\tag{2}$$

Система (1) принимает вид:

$$\begin{gathered}
r(\dot{\xi}_1-V_0(t))+K(\xi_1-\xi_2)=0,\\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
r(\dot{\xi}_i-V_0(t)-\gamma(t)(i-1))+K(2\xi_i-\xi_{i+1}-\xi_{i-1})=0,\\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
r(\dot{\xi}_{n+1}-V_0(t)-\gamma(t)n)+K(\xi_{n+1}-\xi_n)=0.
\end{gathered}\tag{3}$$

Легко видеть, что полная энергия, рассеиваемая за один период θ, для одной цепочки равна

$$(dA)_\theta=r\int\limits_0^\theta\sum_{i=1}^{n+1}(\dot{\xi}_i-v(x_i))^2\,dt,\tag{4}$$

так как сила трения $F_i=r(\dot{\xi}_i-v(x_i))$, а относительный путь, проходимый i-м сегментом относительно жидкости за dt, будет $(\dot{\xi}_i-v(x_i))\,dt$.

В выражении (4) в каждом слагаемом $r(\dot{\xi}_i - v(x_i))(\dot{\xi}_i - v(x_i))$ заменяем один из множителей $r(\dot{\xi}_i - v(x_i))$ на $-K(2\xi_i - \xi_{i-1} - \xi_{i+1})$ из системы (3). Затем учитываем, что

$$\int_0^\theta \xi_i \dot{\xi}_i \, dt = 0, \quad \int_0^\theta (\xi_i \dot{\xi}_{i+1} + \xi_{i+1} \dot{\xi}_i)\, dt = \int_0^\theta \frac{d}{dt}(\xi_i \xi_{i+1})\, dt = 0, \tag{5}$$

так как ξ_i — периодическая функция с периодом θ.

Тогда $(dA)_\theta$ приводится к виду;

$$(dA)_\theta = K \int_0^\theta \sum_{i=1}^n v(\overline{x_i})(2\xi_i - \xi_{i+1} - \xi_{i-1})\, dt + K \int_0^\theta v(\overline{x_1})(\xi_1 - \xi_2)\, dt +$$

$$+ K \int_0^\theta v(\overline{x_{n+1}})(\xi_{n+1} - \xi_n)\, dt. \tag{6}$$

Вводим $\eta_i = \xi_i - \xi_{i+1}$, $i = 1, 2, \ldots, n$. Тогда:

$$(dA)_\theta = K \int_0^\theta dt \left\{ \sum_{i=2}^n v(\overline{x_i})(\eta_i - \eta_{i-1}) + v(\overline{x_1})\eta_1 - v(x_n)\eta_n \right\}, \tag{7}$$

причем η_k удовлетворяет системе:

$$\begin{aligned}
&r\dot{\eta}_1 + K(2\eta_1 - \eta_2) = -r\gamma(t),\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&r\dot{\eta}_k + K(2\eta_k - \eta_{k+1} - \eta_{k-1}) = -r\gamma(t),\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&r\dot{\eta}_n + K(2\eta_n - \eta_{n-1}) = -r\gamma(t).
\end{aligned} \tag{8}$$

(8) получается из (3) вычитанием каждого последующего уравнения из предыдущего.

Подставляя в (7) $V(\overline{x_i}) = u_0 + \gamma(i-1)$ (согласно (2)) и пользуясь тем, что $\eta_i = \eta_{n+1-i}$ (из симметричности системы (8)), после несложных преобразований получаем:

$$(dA)_\theta = -K \int_0^\theta \gamma(t) \sum_{i=1}^n \eta_i(t)\, dt. \tag{9}$$

Сумма решений неоднородных уравнений (8) имеет вид:

$$\sum_{i=1}^n \eta_i(t) = -\frac{2}{n+1} \sum_{p=1}^{p \leqslant n} \operatorname{ctg} \frac{\pi p}{2(n+1)} \left\{ \sum_{i=1}^n \sin \frac{\pi p}{n+1} i \right\} \cdot \left\{ \int_0^t \gamma(\tau) e^{\lambda_p \tau} d\tau \right\} e^{-\lambda_p t}, \tag{10}$$

$$\tau_p = \frac{1}{4 \dfrac{K}{2} \sin^2 \dfrac{\pi p}{2(n+1)}}, \quad p \text{ нечетное.}$$

Подставляя $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$, имеем:

$$(dA)_\theta = \frac{2\pi K}{n+1} \frac{\gamma_0^2}{\omega} \sum_{p=1}^{p \leqslant n} \operatorname{ctg}^2 \frac{\pi p}{2(n+1)} \frac{\lambda_p}{\lambda_p^2 + \omega^2}, \quad \lambda_p = \frac{1}{\tau_p}. \tag{11}$$

Подставляем γ_0, учитываем возможные ориентации равновесного направления цепочки относительно оси x и изменение фазы x_0 для разных цепочек (при усреднении предполагаем, что размеры образца больше длины звуковой волны) и окончательно получаем:

$$\frac{\overline{dA}}{dt} = \frac{2}{3} \frac{(aK)^2}{(n+1)\, r} V_0^2 \left(\frac{\omega}{c_{\text{зв}}}\right)^2 \sum_{p=1}^{p\leqslant n} \frac{\cos^2 \dfrac{\pi p}{2(n+1)}}{\lambda_p^2 + \omega^2}, \tag{12}$$

где $c_{\text{зв}}$ — скорость звука в растворителе; ω — частота; $a = A/n$ — равновесное расстояние между соседними сегментами по абсолютной величине.

Для бегущей волны $V(x, t) = V_0 \sin\left[\omega t + \frac{2\pi}{\lambda}(x + x_0)\right]$ легко показать в расчете на одну цепочку

$$\frac{\overline{dA}}{dt} = \frac{4}{3} \frac{(aK)^2}{(n+1)\, r} V_0^2 \left(\frac{\omega}{c_{\text{зв}}}\right)^2 \sum \frac{\cos^2 \dfrac{\pi p}{2(n+1)}}{\lambda_p^2 + \omega^2}. \tag{13}$$

Средняя звуковая энергия в единице объема:

$$\overline{w}_{\text{ср}} = \frac{\rho_{\text{ж}} V_0^2}{2},$$

где $\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкости.

Введем коэффициент поглощения звука за счет потерь описанного типа:

$$dA(x, t) = -w_{\text{ср}} \alpha\, dx, \quad dx = c_{\text{зв}}\, dt;$$

тогда

$$\alpha = \frac{\dfrac{\overline{dA}}{dt}}{w_{\text{ср}}} \frac{1}{c_{\text{зв}}} = \frac{1}{6} N \frac{a^2}{n+1} r \frac{\omega^2}{\rho_{\text{ж}} c_{\text{зв}}^3} \sum_{q=1}^{q\leqslant n} \frac{\cos^2 \dfrac{\pi q}{2(n+1)}}{\sin^4 \dfrac{\pi q}{2(n+1)}} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_q^2}, \tag{14}$$

где N — число цепочек в единице объема.

Полученное нами выражение для α было сопоставлено с экспериментальными результатами И. Г. Михайлова и Л. А. Шагаловой, измерявшими поглощение в растворах некоторых полимеров ([4]). Так как для раствора полистирола в бензоле в исследованном диапазоне частот $\alpha \sim \omega^2$, то в пределах справедливости теории $\omega^2 (\tau_q)_{\max}^2 < 1$, откуда можно оценить $(\tau_p)_{\max}$ и, следовательно, верхнюю границу для n. Получается $n \sim 3-7$ (т. е. 50—200 С — С-связей в цепочке). В этом нет ничего удивительного, так как при столь больших частотах воздействия (2 Мгц) временные связи, которые образуются достаточно часто, не успевают разрываться и густота сетки возрастает.

Значение p взято нами 20—40, а порядок величины a, т. е. A/n, определен, исходя из того, что заданное количество растворенного вещества в 1 см^3 образует в первом приближении правильную кубическую сетку. (Так же оценено и N.) Совпадение с экспериментальным значением α получается с точностью до порядка. Учитывая сделанные допущения, этот результат является весьма удовлетворительным. Заметим, что попытки объяснить экспериментальные значения α из значений вязкости раствора, определенной по Стоксу (очень большие значения), либо путем расчета трения о неподвижную сетку (без увлечения) дают расхождение на много порядков, причем во втором случае не получается также и правильной частотной зависимости.

Поступило
10 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, ДАН, **62**, № 2, 239 (1948); ЖФХ, **23**, 5, 563 (1942). [2] J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., **14**, № 2, 51 (1946). [3] И. Г. Михайлов, Л. И. Тарутина, ДАН, **74**, № 1, 41 (1950). [4] И. Г. Михайлов, Л. А. Шагалова, ДАН, **89**, № 5 (1953).