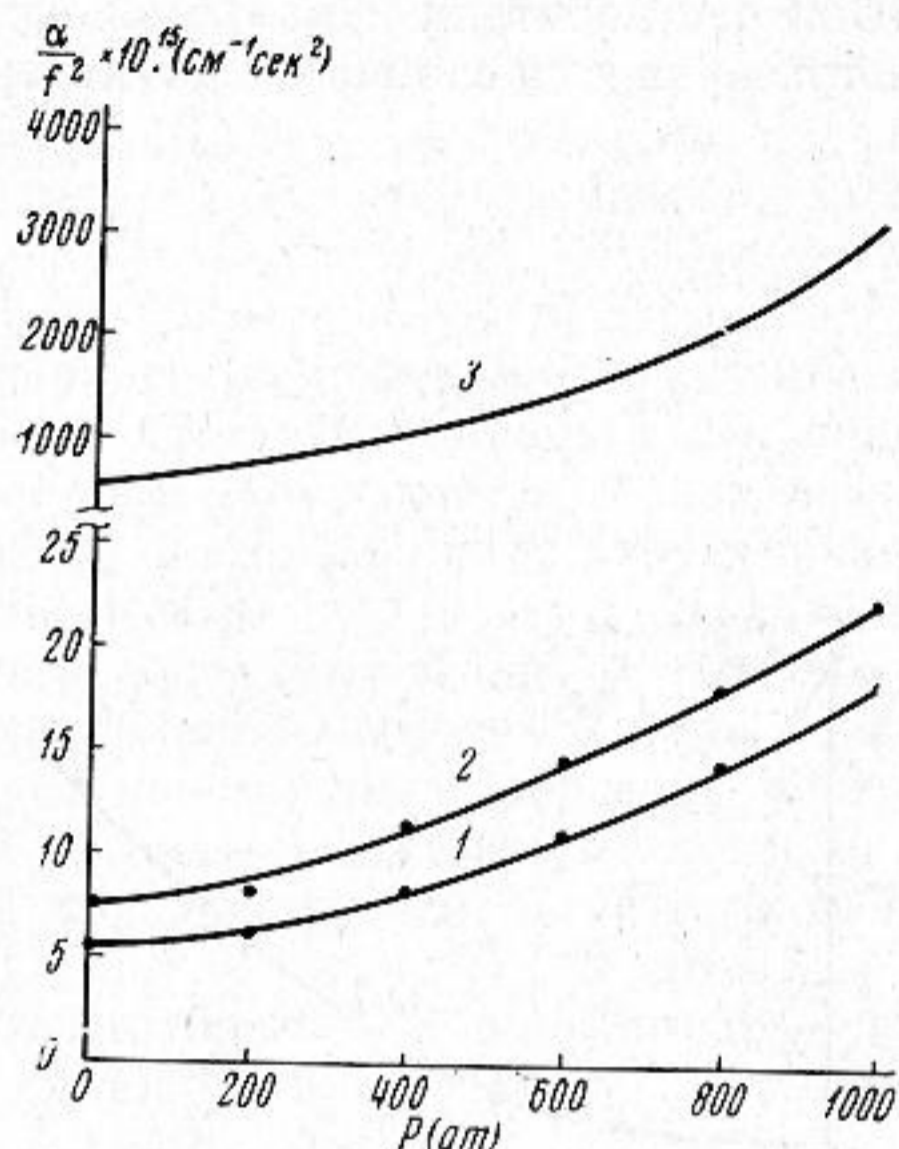
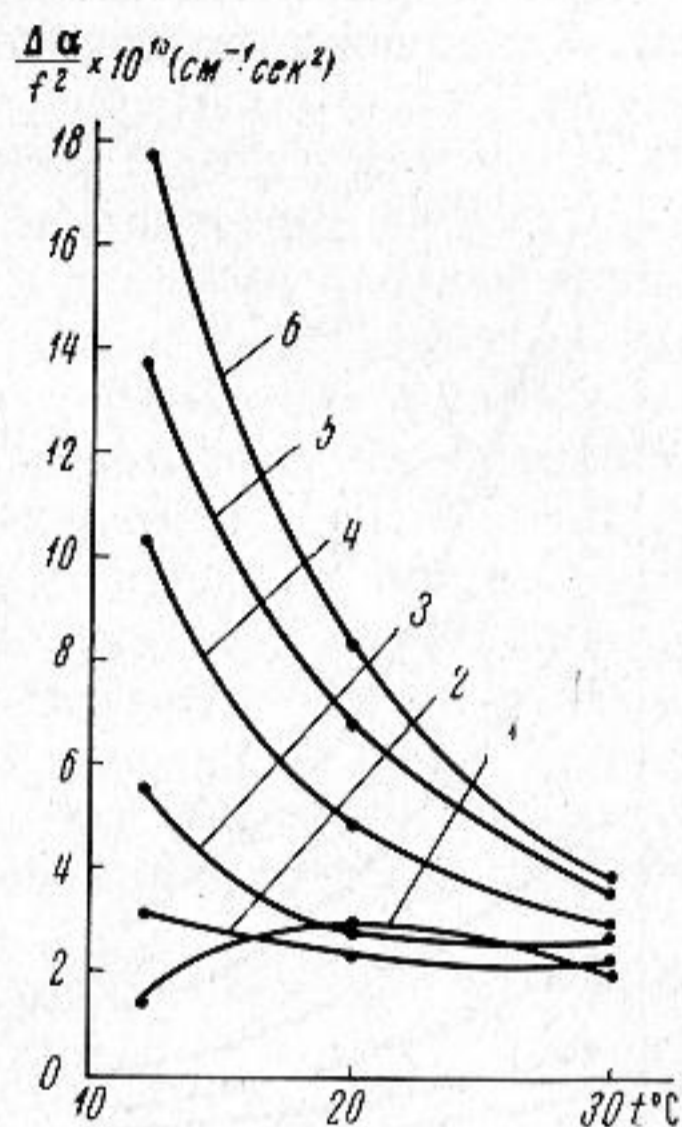


давлениях. Кривые 1-6, приведенные на фиг. 2 и 3, представляют зависимость величин $\Delta\alpha/f^2$ и η_{s0} от температуры при давлениях, соответственно равных 1, 200, 400, 600, 800 и 1000 ат. В таблице приведены значения дополнительного поглощения ультразвука в исследованном растворе, полученные при различных давлениях, на трех ультразвуковых частотах и при $t = 20^\circ\text{C}$. Здесь же приведены значения статической сдвиговой вязкости раствора η_p , измеренные при тех же давлениях и той же температуре.



Фиг. 1



Фиг. 2

В работе [9] показано, что даже при 3%-ной концентрации полиизобутилена с молекулярным весом 20 000 молекулы полимера нельзя считать изолированными, т. е. молекулы должны образовывать перепутанную структуру, нечто вроде сетки. Следовательно, использованный в настоящем исследовании раствор является концентрированным.

Как видно из данных, приведенных на фиг. 1, величины α/f^2 раствора и α/f^2 растворителя при всех давлениях незначительно отличаются друг от друга, хотя макровязкость раствора в ~ 120 раз превышает вязкость

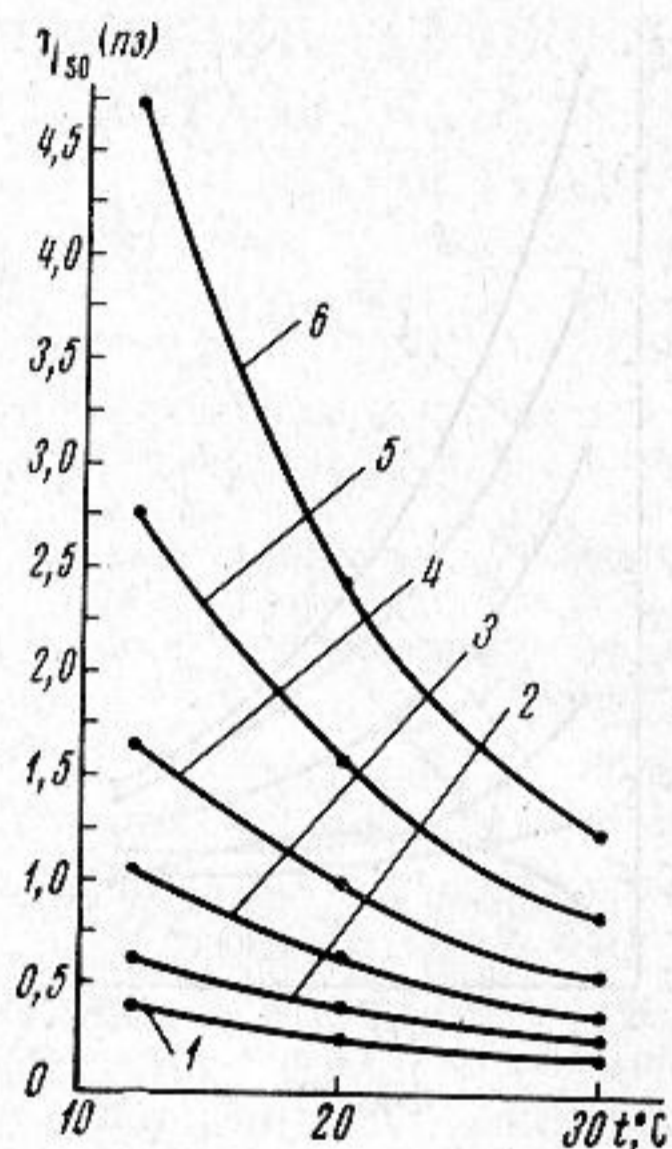
$f, \text{ Мгц}$	$P, \text{ ат}$						$\frac{\Delta\alpha}{f^2} \times 10^{17},$ $\text{см}^{-1}\text{сек}^2 \text{ на}$
	1	200	400	600	800	1000	
4,0	390	410	500	590	600	810	
12,1	300	230	280	480	680	830	
20,1	250	220	380	570	550	670	
η_p	55	93	155	250	420	700	

растворителя (таблица и фиг. 3). При этом поглощение, вычисленное по формуле Стокса, отличается от экспериментального значения почти на два порядка. Таким образом, в результате измерений, проведенных при различных гидростатических давлениях, получены дополнительные данные, свидетельствующие о том, что поглощение ультразвука в концентрированных растворах полимеров не определяется их макровязкостью.

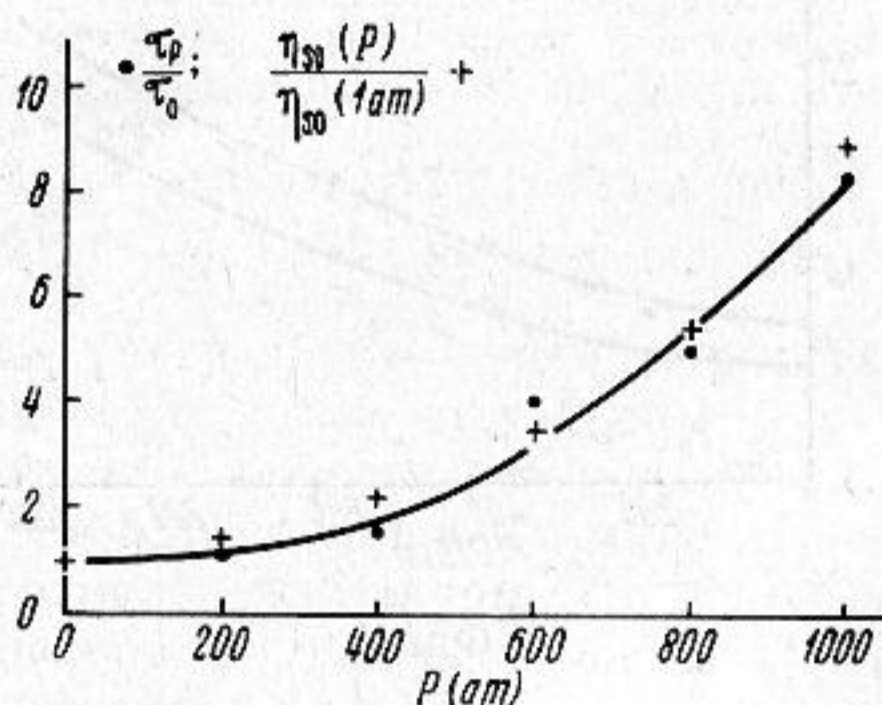
К сожалению, на основании имеющихся данных (таблица) затруднительно установить вид релаксационной кривой $\Delta\alpha/f^2$ в исследованном диапазоне частот ввиду значительной погрешности измерений коэффици-

ента поглощения α (5–7%). Для этого необходимо было бы значительно расширить диапазон ультразвуковых частот и повысить точность измерений коэффициента поглощения.

Как видно из данных, приведенных на фиг. 1, 2 и в таблице, с повышением давления дополнительное поглощение ультразвука в исследованном растворе возрастает. Качественное объяснение этому явлению может быть дано на основе известной модели «частично увлекающихся молекул полимера» [8–11], согласно которой потери ультразвуковой энергии происходят из-за относительного движения растворителя и макромолекул полимера. Увеличение поглощения ультразвука с давлением с точки зрения



Фиг. 3



Фиг. 4

этой модели обусловлено возрастанием величины локальной вязкости, приближенно равной статической сдвиговой вязкости растворителя.

Рассмотрим результаты измерений температурной зависимости величины $\Delta\alpha / f^2$ при различных гидростатических давлениях. Из приведенных данных прежде всего следует, что величина $\Delta\alpha / f^2$ при $p = 1 \text{ ат}$ слабо зависит от температуры, а с повышением давления начинает резко падать с ростом температуры. Интересно отметить, что в результате широких температурных измерений в растворах полимеров, выполненных ранее [9], обнаружено довольно сильное возрастание дополнительного поглощения ультразвуковых волн при увеличении температуры растворов. Таким образом, нами экспериментально обнаружена качественно противоположная известной зависимости величины $\Delta\alpha / f^2$ от температуры.

С точки зрения модели «частично увлекающихся молекул полимера» отрицательный температурный коэффициент величины $\Delta\alpha / f^2$ обусловлен значительным убыванием локальной вязкости данного раствора с температурой. Было бы естественно считать, что убывание локальной вязкости с температурой, а следовательно, и величины $\Delta\alpha / f^2$ тем сильнее, чем выше гидростатическое давление, так как при этом значительно возрастает энергия активации вязкого течения растворителя (фиг. 3). Такое предположение, как мы видим, согласуется с полученными данными.

Сравнивая фиг. 2 и 3 нетрудно усмотреть качественное сходство зависимостей $\Delta\alpha / f^2(t, p)$ и $\eta_{130}(t, p)$. Этот факт, так же как и сказанное выше, может служить доводом в пользу предположения, что дополнительное поглощение в данном растворе вызвано трением полимерных цепей о растворитель.

Поскольку в настоящее время наиболее надежная классификация релаксационного механизма может быть дана исходя из вида зависимости времени релаксации от давления, попытаемся найти барическую зависимость времени релаксации механизма, обуславливающего дополнительное поглощение ультразвука в растворе. Не останавливаясь конкретно на какой-либо модели поглощения ультразвука в растворе, мы сделаем самое общее и наиболее очевидное предположение, что $\Delta\alpha$ является следствием существования релаксационных процессов. В этом случае мы вправе считать, что величина $\Delta\eta_{\omega}f \equiv \Delta\alpha / f\rho c^3$ будет зависеть от произведения $\omega\tau$ (ω — круговая частота, τ — время релаксации), но не от ω и τ в отдельности [8]. Пользуясь данными приведения переменных «по давлению» по методу наилучшего совпадения кривых $\Delta\eta_{\omega}f (\lg f)$, нетрудно найти зависимость $\tau(p) / \tau(1 \text{ ат})$ [7]. Эта зависимость приведена на фиг. 4 совместно с зависимостью $\eta_{s0}(p) / \eta_{s0}(1 \text{ ат})$. При этом были использованы данные барических измерений величины $\Delta\alpha / f^2$ при $t = 20^\circ \text{C}$ на трех ультразвуковых частотах (таблица). Мы видим, во-первых, что τ увеличивается с давлением. Это является веским доказательством того, что в данном случае имеет место типичная структурная релаксация [3–5]. Во-вторых, зависимости $\tau(p) / \tau(1 \text{ ат})$ и $\eta_{s0}(p) / \eta_{s0}(1 \text{ ат})$ в пределах погрешности измерений совпадают и, следовательно, можно считать, что величина $\Delta\eta_{\omega}f$ зависит только от произведения $\omega\eta_{s0}$ и не зависит от ω и η_{s0} в отдельности. Такую закономерность можно получить теоретически лишь из модели, которая рассматривает относительное движение растворителя и полимерных цепей как причину дополнительного поглощения ультразвука в растворе [11, 12].

Таким образом, можно считать установленной причину дополнительного поглощения ультразвука в данном растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Михайлов, Л. А. Шагалова. Распространение ультразвуковых волн в растворах полимеров. Докл. АН СССР, 1953, 89, 5, 829—832.
2. И. Г. Михайлов. Исследования по распространению ультразвуковых волн в жидкостях. Дис., Л., 1958.
3. E. H. Carnevale, P. A. Kennell, T. A. Litovitz. Effect of pressure on ultrasonic relaxation. J. Acoust. Soc. America, 1955, 27, 5, 997.
4. T. A. Litovitz, E. H. Carnevale, P. A. Kennell. Effects of pressure on ultrasonic relaxation in liquids. J. Chem. Phys., 1957, 26, 3, 465—468.
5. T. A. Litovitz, E. H. Carnevale. Effects of pressure on ultrasonic relaxation in liquids II. J. Acoust. Soc. America, 1958, 30, 2, 134—136.
6. E. H. Carnevale, T. A. Litovitz. Effect of pressure on ultrasonic relaxation in electrolytes. J. Acoust. Soc. America, 1957, 29, 6, 769.
7. И. Г. Михайлов, В. М. Полунин, В. А. Соловьев. Скорость и поглощение ультразвуковых волн в некоторых вязких жидкостях при давлениях до 100 ат. Акуст. ж., 1971, 17, 4, 103—109.
8. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
9. Н. М. Федорова. Распространение ультразвуковых волн в концентрированных растворах полимеров. Дис., Л., 1964.
10. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов, В. А. Соловьев. Теория поглощения ультразвука в растворах полимеров. Матер. IV Всес. совещ. по физике жидкостей, Киев, 1962.
11. К. М. Салихов. Некоторые вопросы молекулярной теории диэлектрических и механических релаксационных свойств полимеров. Дис., Л., 1963.
12. У. Мэзон. Физическая акустика, II, ч. Б., М., «Мир», 1969.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова
Физический факультет

Поступила
2 ноября 1971 г.