

Определяем теперь скорость пузырька U :

$$U \approx 2\theta_z^{(1)}(0, \mathcal{H}) = -2 \int_0^{\infty} \xi^2 A(\xi) \exp(-\xi \mathcal{H}) d\xi; \quad U = \beta q;$$

$$\beta = \frac{1}{2\mathcal{H}^2} \frac{1 - \mathcal{L}_1}{1 - b^3(1 - \mathcal{L}_2)/4\mathcal{H}^3}; \quad \mathcal{L}_l = 4\mathcal{H}^{l+1} \int_0^{\infty} \xi^l(\theta)(\xi) \exp(-\xi \mathcal{H}) d\xi, \quad l=1; 2.$$

Средняя сила Q , действующая на пузырек, согласно работе [1], будет равна

$$Q = -\pi \rho_1 |q|^2 \cdot \operatorname{Re} \beta.$$

При $\operatorname{Re} \beta = 0$ пузырек совершает колебания относительно «стационарного уровня». Вводя обозначения

$$\mathcal{L}_l = \operatorname{Re} \mathcal{L}_l + i \operatorname{Im} \mathcal{L}_l; \quad \mathcal{L}_2 = \operatorname{Re} \mathcal{L}_2 + i \operatorname{Im} \mathcal{L}_2,$$

напишем условие «стационарного уровня»

$$4\mathcal{H}^3/b^3 = 1 - \operatorname{Re} \mathcal{L}_2 + \operatorname{Im} \mathcal{L}_1 \operatorname{Im} \mathcal{L}_2 / (1 - \operatorname{Re} \mathcal{L}_1).$$

При малой вязкости и малом поверхностном натяжении

$$\operatorname{Re} \mathcal{L}_1 \approx \frac{2\lambda}{1+\lambda} - 6\mathcal{D}; \quad \operatorname{Re} \mathcal{L}_2 \approx \frac{2\lambda}{1+\lambda} - 15\mathcal{D}; \quad \operatorname{Im} \mathcal{L}_1 \approx -12\mathcal{E};$$

$$\operatorname{Im} \mathcal{L}_2 \approx -24\mathcal{E}; \quad 4\mathcal{H}^3/b^3 \approx \frac{1-\lambda}{1+\lambda} + 288\mathcal{E}^2 \left(\frac{1-\lambda}{1+\lambda} + 6\mathcal{D} \right)^{-1} + 15\mathcal{D}.$$

Оценим величины при $\mathcal{H} \sim 1$ м.м., $\omega \sim 10^5$ гц для воды:

$$\mathcal{D} = \frac{\alpha\lambda}{(1+\lambda)^2 \rho_2 \omega^2 \mathcal{H}^3} \sim 10^{-5}; \quad \mathcal{E} = \frac{\nu\lambda}{(1+\lambda)^2 \omega \mathcal{H}^2} \sim 10^{-5}.$$

Мы видим, что поскольку $\mathcal{H} > b$, стационарный уровень возможен при $\rho_1 > \rho_2$. Этот уровень смещается по мере изменения среднего размера пузырька. В остальных случаях пузырек либо притягивается к поверхности, либо отталкивается от нее.

Автор признателен М. А. Исаковичу за плодотворную дискуссию по работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blake F. G. Bjerkness forces in stationary sound fields. J. Acoust. Soc. America, 1949, 21, 5, 551.

Московский институт управления
им. С. Орджоникидзе

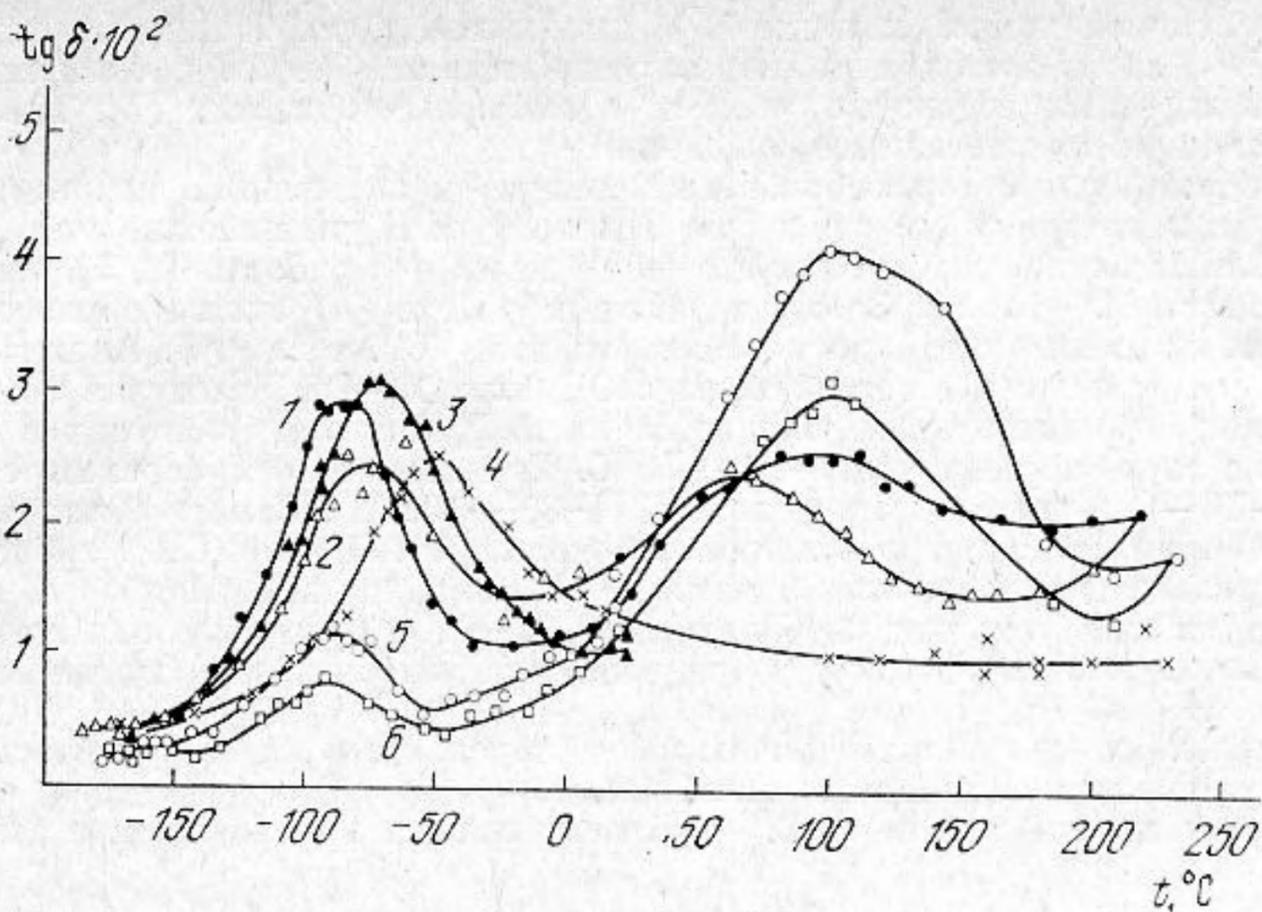
Поступила
29 ноября 1977 г.
После доработки
29 мая 1978 г.

УДК 534.8

СТРУКТУРНАЯ АКУСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

В. И. Участкин

Акустическая релаксация структурного типа в полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии, по-видимому, аналогична образованию и распаду димеров в жидкостях [1] и имеет место при релаксации водородных связей между водой и гидроксильными (ОН), амидными (NH-CO), карбонатными (O-CO-O), карбонильными (CO), карбоксильными (CO-OH) и сложноэфирными (-CH₂-CO-O-) группами. На инфразвуковых частотах и в звуковом диапазоне такие релаксационные переходы наблюдаются при низких температурах (0-100°С) [2]. Эти данные хорошо коррелируют с диэлектрическими исследованиями [3]. Заметим, что фундаментальная роль водородных связей в структуре биополимеров хорошо известна.



Температурная зависимость тангенса угла механических потерь, измеренных на частотах 0,1–0,5 гц; 1, 2 – полиамидоимид, 3, 4 – фенилон, 5, 6 – полиимид ДФО; 1, 3, 5 – исходные образцы, 2, 4, 6 – после термообработки

Ниже приведены результаты исследования ряда полимеров, содержащих указанные выше группы, методом свободных крутильных колебаний на частотах 0,1–5 гц. Измерения проводились на образцах размером 100×10×1–2 мм путем их термостатирования в течение 15 мин в каждой температурной точке. Определялся модуль сдвига G и тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta$. Точность измерения G не превышала 3%, а $\text{tg } \delta$ – 5%. Максимумы потерь исследованных материалов в низкотемпературной области, их положение $t_{\text{макс}}$, °С и энергия активации U приведены в таблице. Энергия активации определялась известным методом по температурно-частотному сдвигу $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$. Влияние влаги оценивалось путем термообработки материалов при температурах 200–230° С, недостаточных для протекания деструкционных процессов. На фигуре приведены соответственные кривые для прямого 1, 3, 5 и повторного 2, 4, 6 испытания образцов полиамидоимида, фенилона и полиимида ДФО. В интервале –100––20° С имеют место переходы, по-видимому, обуслов-

Сравнительные спектроскопические характеристики полимеров

Материал	Число групп в мономерном звене						$\text{tg } \delta_{\text{макс}} \cdot 10^2$	$t_{\text{макс}}$, °С	U , ккал/моль	Содержание влаги, вес. %	
	ОН	СО–ОН	NH–CO	O–CO–O	CO	CO–O					CH ₃
Поливиниловый спирт	1						Нет	1,5	–26	12±2	
Поликарбонат	Концевые			1			2	3	–95 – –100	8,4±2	
Олигоэфиракрилат ОКМ-2				1			2	3	–22	9,9±1	
Олигоэфиракрилат МГФ-1						4	2	1,7	–88	9,2±1	
Полиимид ДФО		Фрагменты			4		Нет	1,2–1,4	–90 – –100	9±2	
Полиимид БЗФ					5		»	1,1	–19	11±2	
Поливинилацетат						1	1	1,1	–112	12±2	
Поли-4,4'-оксибифениленпиромеллитимид [2]					4		Нет	4	–33		1,5–2,8
Полиамид 6[2]			1				»	3,5	–23		0,81
Полиамид 12[4]			1				»	Нет	–70		2,3
Фенилон			2				»	4	–75	15±3	Высушен
Полиамидамид			1		2		»	2,7–2,9	–80 – –87	14±3	0,04

ленные релаксацией воды, связанной с амидными и карбонильными группами (таблица). В области высоких температур наблюдается переход, связанный с релаксацией межцепных водородных связей в аморфных областях [5], анализ которого выходит за рамки настоящего сообщения.

Сушка образцов при термообработке приводит к ослаблению низкотемпературного перехода, некоторому его сдвигу по температуре и уменьшению модуля сдвига на 8–10%. Аналогичные результаты получены нами и в работах [2, 5] при измерении на частотах 10^2 – 10^3 гц. Здесь, а также в работе [4] сушка образцов осуществлялась стандартным путем до постоянного веса (см. таблицу). Анализ таблицы показывает, что релаксация связей воды с ОН или СО—ОН (в случае остатков полиамидокислот в полиимидах) проявляется на инфразвуковых частотах в виде слабого перехода при температурах -15 – -30°C . Релаксационный переход, связанный с СО, СН₂—СО—О-группами также слабый (-80 – -100°C). Заметим, что в соответствии с общепринятыми представлениями боковые метильные (СН₃) группы также ослабляют релаксацию подобных связей (поливинилацетат). Наиболее интенсивный переход наблюдается для карбонатных (-85 – -100°C) и амидных групп (-75 – -90°C). В последнем случае всегда получается более высокое значение энергии активации.

Представленные результаты показывают перспективность акустической спектроскопии для анализа полимерных материалов.

Автор признателен семинару В. А. Красильникова за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
2. Sauer J. A., Lim T. Influence of diluents on mechanical relaxation behaviour of nylon 6 and polyimide. *Polymer Preprints*, 1976, 17, 2, 43–48.
3. Луцкейкин Г. А., Сурова В. В., Воробьев В. Д., Доброхотова М. Л., Емельянова Л. И., Шкурова Е. Г. Диэлектрическая релаксация в полиимидных пленках. *Высокомолекулярное соединение*, 1975, 17Б, 2, 159–162.
4. Von Goldbach G. Beeinflussung des mechanisch-dynamischen Verhaltens von Polyimid 12 durch Wasser und Weichmacher. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1973, 32, 451, 37–51.
5. Bernier G. A., Kline D. E. Dynamic mechanical behaviour of a polyimide. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1968, 12, 3, 593–604.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила
10 января 1978 г.
После вторичной доработки
6 июля 1978 г.