

聚乙二醇溶液中声速与溶质分子量关系的实验研究

尹相宇^{①*}, 宋昊^②, 周惠君^②

① 南京大学材料科学与工程系, 南京 210093;

② 南京大学物理系, 南京 210093

* E-mail: desmond2046@126.com

收稿日期: 2008-03-04; 接受日期: 2008-05-26

摘要 本实验利用超声光栅测量了乙二醇单体和分子量为 200, 600, 2000, 10000 的聚乙二醇溶液的声速, 检验了声速与溶质分子量的关系, 验证了在糖溶液中溶质分子质量越大声速越小的 Parthasarathy 经验规律. 但是发现 Parthasarathy 经验规律在聚乙二醇溶液中的失效. 尝试利用 Flory-Krigbaum 的“链段云”模型给出了初步的解释.

关键词

超声光栅

声速

聚乙二醇

声学的研究既具有广泛的应用背景, 又是物理学的基础研究. 与声学有关的研究一直是研究的热点, 如船舶尾流中的声速^[1], 小样品对共振腔声谱的影响^[2]、声空化泡动力学^[3]、声致发光的理论和实验研究等^[4]. 声速是反映物质特性的重要物理量, 溶液中的声速与许多因素有关, 如温度、浓度等等. 许多文献对的温度、浓度和声速的关系进行了详细的研究^[5,6]. 声速与溶质分子量的关系是一个有意义的课题, 在一些应用中会遇到这样的问题. 早在 1953 年, Parthasarathy^[7]通过实验研究了有机分子的分子量与超声波在其中的传播速度的关系, 提出了“分子质量越大, 声速越小”的 Parthasarathy 经验规律. 对单糖和二糖溶液的声速进行了研究, 得到了这样的结论“单糖的声速均高于双糖”. 这种差异很大程度上是来自于分子质量的差别, 这与 Parthasarathy 经验规律吻合^[8]. 溶液中的声速究竟随分子量有怎样的变化, 尤其是对分子量较大的聚合物情况又怎样呢? 带着这样的疑问, 利用超声光栅对乙二醇单体和分子量为 200, 600, 2000, 10 000 的聚乙二醇溶液中的声速进行了研究.

1 超声光栅测量声速实验的原理

当超声波在液态透明介质中传播时, 其声压将会使介质分子周期性的振动, 造成介质内部各点的疏密程度在时间和空间上周期性的变化, 形成疏密波. 介质质点密集的地方折射率就大, 质点稀疏的地方折射率就小, 这样介质就成为了一个动态的位相型光栅, 即超声光栅, 它对入射的平行光起到了声光调制的作用^[9].

如果在超声波传播方向放一个平面将其反射, 那么入射波和反射波将相互叠加形成驻波. 由于驻波的振幅可以达到单行波的两倍, 加剧了波源和反射面之间液体的疏密变化程度. 波腹处的疏密程度则会周期性的变化. 某时刻, 纵驻波的某一波节两边的质点都涌向这个节点, 使该节点附近成为质点密集区, 而相邻的波节处为质点稀疏区; 半个周期后, 这个节点附近的质点又向两边散开变为稀疏区, 相邻波节处变为密集区. 在这个驻波中, 稀疏的地方介质折射率减小, 而密集的地方折射率增大. 在距离等于 λ_s 的两点, 介质的密度相同, 折射率也相等, 因此

光栅常数为 λ_s (声波波长).

光波通过声光栅的衍射类似于一般的光学光栅的衍射, 其光栅方程为

$$\lambda_s (\sin\theta - \sin\theta_1) = m\lambda, \quad (1)$$

θ_1 和 θ 分别为入射光波和衍射光波与光栅平面夹角. m 为衍射级次, λ 为光波波长. 取 $\theta_1 = 0$, 考虑到

$\lambda_s = \frac{v_s}{f_s}$, $\sin\theta \approx \frac{x_m}{f}$, x_m 为 m 级谱线的位置, 记相邻

两谱线的间距为 $d = x_m - x_{m-1}$. 可以得到本实验的声速计算公式:

$$v_s = \frac{\lambda f_s f}{d}, \quad (2)$$

其中 f_s 为超声波的频率, 由 WSG-I 型超声光栅声速仪调节, 在实验中发现 $f_s = 11.08$ MHz 时陶瓷片共振, 溶液中驻波的振幅最大, 观察效果最好, 以下数据在 $f_s = 11.08$ MHz 条件下测得. f 为望远镜的焦距, JJY-I 型望远镜的焦距为 170 mm.

2 实验内容及数据

2.1 单糖、二糖溶液中声速的验证性测量

关于单糖和二糖溶液中声速与浓度的关系, 文献[8]中已经给出了详尽的测量. 这里, 我们只测量浓度为 10% 的葡萄糖和蔗糖的声速, 一方面验证此文数据文献的正确性, 一方面证实实用超声光栅的方法所达到的精度可以满足区分单糖和二糖溶液声速之间差别的要求. 使用超声光栅测量溶液中的声速的步骤如下:

首先调整分光计. 将待测液体置于液体槽中, 槽固定在分光计载物台上. 将压电陶瓷片置于液体中, 通高频信号作为压电陶瓷片的正弦电驱动信号, 使其震荡频率与陶瓷片固有频率产生共振, 这时, 在溶液中就形成了超声光栅. 使用低压汞灯发出的光通过狭缝作为光源, 光经过超声光栅产生衍射条纹, 各种颜色的光的谱线彼此分离. 用望远镜和测微目镜

帮助记录所有谱线的位置. 对于特定颜色的谱线, 求出相邻谱线的平均间距 d , 代入(2)式可以求出声速. 使用各种颜色的谱线计算出的声速应该是一致的. 本实验中黄光和绿光的谱线比较明亮, 易于测量, 故将这两种谱线的结果取平均值, 以减少单一谱线测量存在的偶然误差, 提高测量精度.

下面是葡萄糖和蔗糖溶液中的声速测量数据, 见表 1. 本实验利用装于望远镜目镜处的读数显微镜测量了黄光和绿光-3~+3 级谱线的位置.

将我们测量的数据与文献[8]中的比较, 非常符合, 说明了超声光栅具有较高的测量精度, 可以区分相同浓度下单糖与二糖溶液的声速的不同. 同时, 验证了文中提到的单糖的声速均高于双糖. 这种差异很大程度上是来自于分子质量的差别, 这与 Parthasarathy 经验规律吻合, 即分子质量越大, 声速越小.

2.2 聚合物溶液中声速的测量及聚合度对声速的影响

下面, 对聚合物溶液中的分子量或聚合度对声速的影响进行研究. 本文采用乙二醇单体和分子量为 200, 600, 2 000, 10 000 的聚乙二醇溶液进行测量. 溶液的浓度从 5%~20%. 测量的步骤与上一个实验类似. 实验中对每一种颜色的谱线均记录 0 级和正负 1, 2 和 3 级条纹位置. 表 2 给出测量得到的声速和条纹间距的标准差.

对于每一种分子量的聚乙二醇溶液, 都做出了声速-浓度曲线. 从每一组曲线中都可以看到在分子量一定的时候声速随溶液浓度有显著变化. 这是符合已经被广泛验证过的声速-浓度关系的, 如图 1 所示.

为了更清楚地揭示聚乙二醇溶液声速与分子量、浓度的关系, 把上面几张图合并为一张三维图, 如图 2. 图 2 中 4 条曲线都是声速-分子量曲线, 除乙二醇

表 1 葡萄糖和蔗糖溶液中的声速(20℃)

种类	谱线颜色	谱线级次及相应位置							条纹间距/mm	标准差/%	声速/m·s
		-3	-2	-1	0	1	2	3			
葡萄糖	黄	0.889	1.590	2.290	3.001	3.711	4.420	5.130	0.707	0.70	1540.28
	绿	1.002	1.669	2.339	3.001	3.669	4.340	5.015	0.669	0.65	1537.95
蔗糖	黄	0.900	1.619	2.319	3.039	3.758	4.461	5.165	0.711	1.32	1531.61
	绿	1.02	1.694	2.371	3.039	3.710	4.380	5.053	0.672	0.47	1530.33

表 2 乙二醇及其聚合物溶液中的声速(20℃)

聚乙二醇		单体			200			600			2 000			10 000		
浓度/ %	谱线 颜色	声速/ m·s	标准 差/%	平均声 速/m·s												
5	黄	1 537.38	1.02	1536.33	1551.99	1.05	1553.10	1541.97	1.19	1542.89	1544.65	1.13	1545.93	1554.21	0.68	1550.32
	绿	1 535.28	1.02		1554.22	1.35		1543.81	0.51		1547.206	1.26		1546.43	0.28	
10	黄	1 564.63	0.65	1562.57	1568.76	1.83	1568.60	1575.95	1.85	1572.99	1569.332	0.99	1568.51	1572.92	0.70	1572.28
	绿	1 560.51	0.88		1568.44	1.00		1570.03	1.12		1567.684	0.60		1571.63	0.60	
15	黄	1 587.06	0.69	1587.02	1597.54	1.59	1597.19	1596.91	1.67	1599.46	1588.987	0.89	1588.40	1598.71	1.00	1595.26
	绿	1 586.99	1.18		1596.84	1.18		1602.01	0.67		1587.806	0.85		1591.82	1.24	
20	黄	1 601.45	0.31	1600.39	1610.06	1.06	1615.49	1619.16	3.20	1615.47	1613.594	2.26	1615.92	1608.16	1.99	1608.96
	绿	1 599.33	0.81		1620.92	2.00		1611.77	3.30		1618.246	0.94		1609.77	0.83	

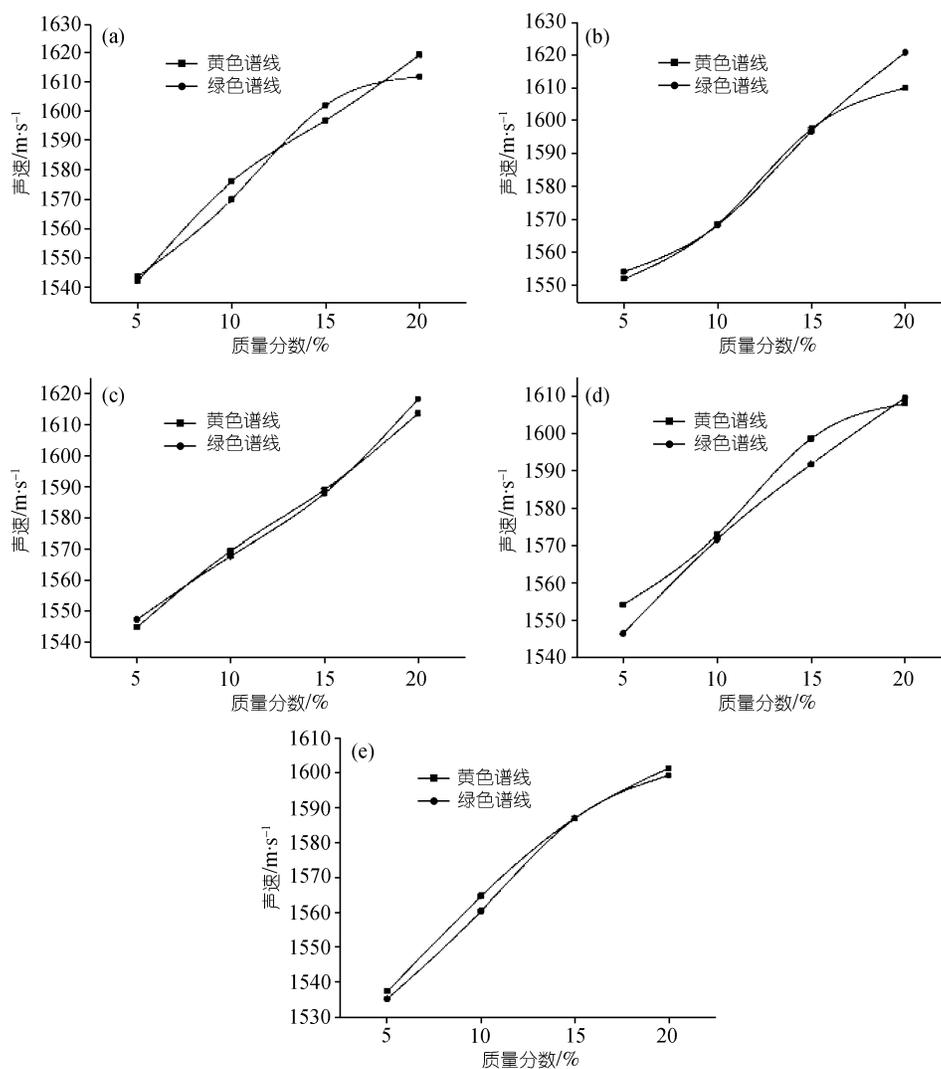


图 1 乙二醇及聚乙二醇声速-浓度曲线

(a) $M = 200$; (b) $M = 600$; (c) $M = 2000$; (d) $M = 10000$; (e) 乙二醇

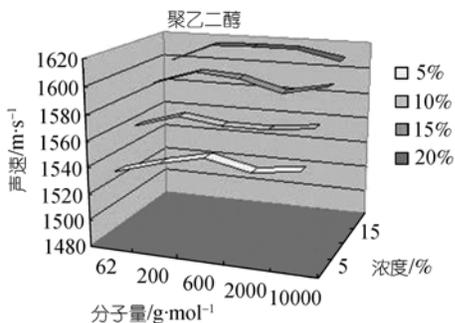


图 2 聚乙二醇声速与分子量关系

声速稍小外, 4 条曲线都与 1 条水平线相接近, 说明了聚乙二醇溶液的声速与分子量之间不存在明显关系. 至此, 可以得出这样的结论, 聚乙二醇溶液中的声速不像糖溶液那样与溶质分子的大小有明显的负相关性.

3 高分子溶液的声速不随分子量明显变化的初步解释

可以证明流体中的声速满足^[10]:

$$c^2 = \frac{1}{\beta_s \rho} = \frac{K_s}{\rho}, \quad (3)$$

其中 $\beta_s = -\frac{dV/V}{dP}$ 为绝热体积压缩系数; $K_s = 1/\beta_s$ 为绝热体积弹性系数. 因此, 如果可以得到溶液的热力学特性函数或者物态方程, 那么就可以求出溶液中的声速了. 不过, 这一般是比较困难的. 反过来, 通过声速的研究, 也可以得到溶液的某些热力学特性, 比如绝热体积压缩系数的变化情况. 由此可知聚合物溶液中声速不随分子量变化有明显变化的原因

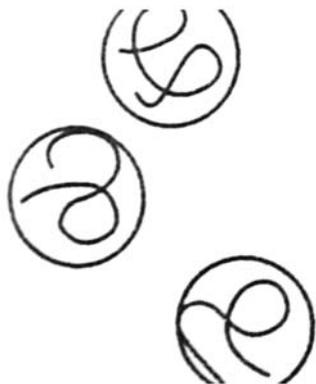


图 3 链段云模型

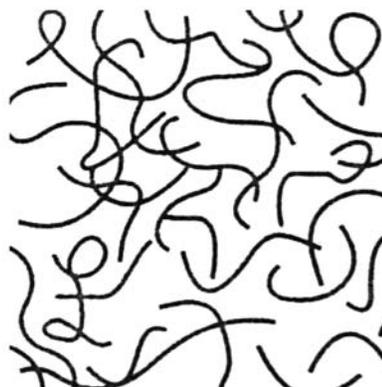


图 4 链段纠缠模型

是绝热体积压缩系数没有随分子量发生变化. 为了弄清楚高分子溶液的热力学性质, 接下来研究聚合物溶液模型.

受到文献[11]中所介绍的 Flory-Krigbaum“链段云”模型的启发, 可以这样来理解溶液中的声速规律: 在小分子溶液或高分子稀溶液中, 溶质分子被看作是溶剂化了的“链段云”分散在溶液中. 在两朵链段云之间的区域没有缠结, 只有纯溶剂. 在这种情形下, 绝热体积压缩系数应该与分子量有密切的关系. 但是当浓度达到一定程度并且分子较大时, 使链段云之间相互接触, 进而发生线团交叠后. 在亚浓溶液和浓溶液中线团彼此贯穿纠缠在一起, 这种情况下溶液的热力学性质应与分子量无关, 只是浓度的函数. 也就是说, 多个分子链组成的溶液在热力学性质上等同于由聚合度无穷大的一个分子链所形成的浓度相同的溶液.

同时, 从 Jacobson 液体分子自由程理论^[5]的角度也可以解释我们的实验现象. 根据该理论液体中的声速应满足如下关系^[12]:

$$Lc\rho^{1/2} = K, \quad (4)$$

其中 K 为一个仅跟温度有关的量, L 为液体分子自由程, c 为液体中的声速, ρ 为液体密度, 在本实验中在配制溶液的过程中发现, 相同质量分数的不同聚合度的聚乙二醇溶液的密度是相同的, 因此 L 越大, c 越小. 而液体分子自由程的计算公式如下^[12]:

$$L = \frac{2(V - V_0)}{Y}, \quad (5)$$

V 为该温度下溶液的摩尔体积, V_0 为绝对零度时液体

的摩尔体积, 把 1 mol 液体分子的表面积总和记为 Y , 即液体内表面积. 通常情况下, 溶质分子被分割的越小, V 和 V_0 基本不变, 而 Y 会增大, 因此 L 减小, 溶液中的声速 c 变大. 但是正是由于分子间的缠结, 聚乙

二醇的分子量由 200 增加到 10 000, 液体内表面积并没有显著变化. 因而 L 和声速 c 没有显著变化. 这就是实验上测量到相同质量分数的不同聚合度的聚乙二醇溶液中的声速基本相同的可能原因.

参考文献

- 1 张建生, 林书玉, 刘鹏, 等. 船舶尾流气泡幕中的声速. 中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学, 2007, 37(6): 783—788
- 2 陈德华, 王秀明, 丛健生, 等. 圆柱形共振腔体内岩石小样品引起的共振声谱偏移额实验研究. 中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学, 2007, 37(5): 636—648
- 3 陈伟中, 黄威, 刘亚楠, 等. 声空化泡动力学及其测量. 中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学, 2006, 3(2): 113—123
- 4 应崇福. 新世纪内声空化声致发光的研究进展. 中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学, 2007, 37(2): 129—136
- 5 卢义刚, 吴庭万. 液体分子自由程压力系数及温度系数. 华南理工大学学报(自然科学版), 2000, 2: 106—110
- 6 刘镇清. 乙醇—水混合液的声速与浓度关系及其热力学特征. 同济大学学报, 1996, 24(2): 183—188
- 7 Parthasarathy S. Velocity of sound in liquids and molecular weight. J Phys Chem, 1953, 4: 453 [DOI](#)
- 8 刘东红, 叶兴乾, 吴昭同. 超声波对糖溶液物化特性的研究. 中国食品学报, 2005, 12: 12—16
- 9 Kino G S. Acoustic Waves: Devices, Imaging and Analog Signal Processing. New Jersey: Prentice-Hall, 1987. 509—511
- 10 杜功焕, 朱哲民, 龚秀芬. 声学基础. 南京: 南京大学出版社, 2001
- 11 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990
- 12 Jacobson B. Intermolecular free lengths in the liquid state (I): Adiabatic and isothermal compressibilities. Acta Chem Scand, 1952, (6): 1485—1497