

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННОГО ПОЛИМЕРА НА ОБЪЕМНУЮ ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЯ

Н. М. КОЧАРЯН, Н. А. НАЛБАНДЯН

В растворах полимеров поглощение ультразвуковых волн обуславливается вязкими потерями и влиянием полимера на объемную вязкость растворителя. Эти оба процесса протекают одновременно и противодействуют друг другу.

В настоящей работе изучается влияние молекулы полистирола на объемную вязкость бензола. Результаты показывают, что единичное звено молекулы полистирола более слабо влияет на объемную вязкость бензола, чем молекулы стирола, причем эффективность единичного звена молекулы полистирола по отношению к уменьшению объемной вязкости бензола составляет примерно  $2/3$  от эффективности молекулы стирола.

В экспериментальных работах по поглощению ультразвуковых волн в растворах полимеров было показано, что поглощение ультразвуковых волн в растворе может быть как больше [1—3], так и меньше [3, 4] поглощения в чистом растворителе, несмотря на то, что вязкость раствора в сотни раз больше, чем вязкость растворителя.

Небольшой рост поглощения с увеличением концентрации наблюдается в тех растворах полимеров, растворители которых имеют небольшие объемные вязкости некнезеровского типа. Этот рост поглощения объясняется вязкими потерями в растворителе при относительном движении растворителя и полимерной сетки.

В растворах, растворители которых имеют большие объемные вязкости кнезеровского типа, поглощение ультразвука получается меньше, чем в чистом растворителе. Это объясняется тем, что растворенный полимер влияет на объемную вязкость растворителя и уменьшает ее. Уменьшение поглощения, вызванное изменением объемной вязкости растворителя, идет более интенсивно, чем увеличение поглощения, обусловленное относительным движением растворителя и полимерной сетки.

Уменьшение поглощения наблюдается в бинарных смесях неассоциированных жидкостей, когда малопоглощающую компоненту прибавляют к высокопоглощающей компоненте. В этих смесях уменьшение поглощения обусловлено тем, что при столкновении разных молекул уменьшается время релаксации, влияющее на процесс обмена энергией между внешними и внутренними степенями свободы высокопоглощающей молекулы.

Но растворы полимера отличаются от таких смесей тем, что единичное звено полимера не свободно, а связано в цепь, и вязкости

растворов сильно отличаются от вязкости растворителя. Кроме этого, в растворах полимеров существуют дополнительные потери энергии, связанные с вязким движением молекул растворителя относительно молекул полимера.

В настоящей работе изучается влияние полимера (полистирола) на объемную вязкость растворителя (бензол). С этой целью исследовалось поглощение ультразвуковых волн в смеси стирол—бензол, а также в растворах полистирола ( $\bar{M} = 1.25 \cdot 10^5$ ) в стироле и в бензоле.

Измерение поглощения проводилось при температуре  $20^\circ\text{C}$  импульсным методом. Погрешность измерения составляет не более  $5\%$  от абсолютного значения измеряемой величины.

В растворах полистирола в стироле не может проявляться влияние растворенного полимера на объемную вязкость растворителя, так как полимер и растворитель имеют одинаковое химическое строение, и, кроме того, растворитель имеет сравнительно малую объемную вязкость (отношение объемной вязкости к сдвиговой равно 8.5, а коэффициент поглощения  $60 \cdot 10^{-17} \text{ сек}^2/\text{см}$ ).

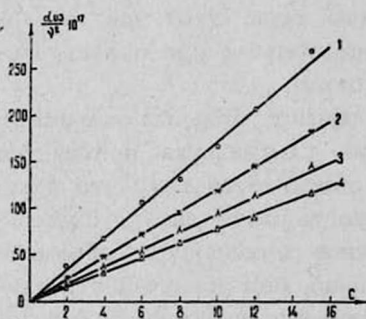


Рис. 1. 1—6 мц, 2—10 мц, 3—14 мц, 4—18 мц.

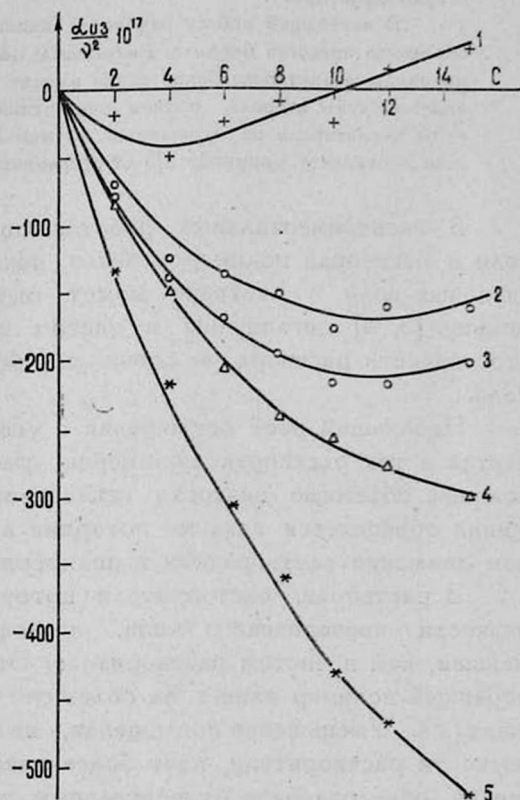


Рис. 2. 1—2 мц, 2—6 мц, 3—10 мц, 4—14 мц, 5—6, 10, 14 мц.

На рис. 1 приведены экспериментальные результаты зависимости избыточного поглощения  $\frac{\alpha_{из}}{\nu^2} = \frac{\alpha - \alpha_0}{\nu^2}$  ( $\alpha$  и  $\alpha_0$  — коэффициенты поглощения раствора и растворителя,  $\nu$  — частота) от концентрации полистирола в растворах полистирола в стироле, а на рис. 2 в растворах полистирола в бензоле. Кривая 5 на этом рисунке относится к смеси жидкостей стирол—бензол.

Как видно, избыточное поглощение в растворах полистирола в стироле положительно (т. е. поглощение в растворе больше, чем в чистом растворителе) и растет с ростом концентрации полимера в растворе. А в растворах полистирола в бензоле избыточное поглощение отрицательно (поглощение в растворе меньше, чем в чистом растворителе) и уменьшается с ростом концентрации раствора.

Влияние растворенного полимера на объемную вязкость растворителя было вычислено методом, который использовался Губерманом в работе [7].

В первом приближении можно принять, что поглощение, вызванное вязкими потерями в растворителе при относительном движении растворителя—бензола и полимерной сетки, во столько раз больше поглощения в растворах полистирола в стироле во сколько раз сдвиговая вязкость бензола больше сдвиговой вязкости стирола, т. к. локальная вязкость раствора и растворителя одинакового порядка [8].

Отношение сдвиговых вязкостей бензола и стирола равно  $\frac{\eta_{16}}{\eta_{ст}} = 0.87$ , следовательно, поглощение, вызванное вязким движением бензола относительно молекул полистирола, будет равно

$$\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_1 = 0.87 \cdot \left(\frac{\alpha_{из}}{\nu^2}\right)_{пс-ст}$$

где  $\left(\frac{\alpha_{из}}{\nu^2}\right)_{пс-ст}$  избыточное поглощение в растворах полистирола в стироле. Например, для 4% раствора при частоте 6 мц  $\left(\frac{\alpha_{из}}{\nu^2}\right)_{пс-ст} = 68 \cdot 10^{-17} \text{ сек}^2/\text{см}$ , поэтому  $\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_1 = 0.87 \cdot 68 \cdot 10^{-17} \approx 60 \cdot 10^{-17} \text{ сек}^2/\text{см}$ .

Если бы молекулы растворенного полистирола не меняли объемную вязкость бензола, то поглощение в 4% растворе полистирола в бензоле было бы равно:

$$\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_2 = \left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_6 + \left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_1 = (850 + 60) \cdot 10^{-17} = 910 \cdot 10^{-17} \text{ сек}^2/\text{см},$$

где  $\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_6 = 850 \cdot 10^{-17} \text{ сек}^2/\text{см}$  коэффициент поглощения бензола.

Разница между вычисленными  $\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_2$  и экспериментальными значениями поглощения  $\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_{экс.}$  будет обусловлена поглощением, которое вызывается только изменением (уменьшением) объемной вязкости растворителя из-за присутствия полимера. В таблице 1 эта величина обозначена  $\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_{об}$ . Для 4% раствора она составляет

$$\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_{об.} = (910 - 740) \cdot 10^{-17} = 170 \cdot 10^{-17} \text{сек}^2/\text{см.}$$

Таким образом, мы выделили поглощение, вызванное вязкими потерями, из поглощения, обусловленного изменением объемной вязкости растворителя.

Сравнивая значения  $\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_{об.}$  с экспериментально полученными значениями  $\left(\frac{\alpha_{из}}{\nu^2}\right)$  для смеси стирол—бензол (кривая 5 на рис. 2), мы видим, что мономер уменьшает поглощение бензола несколько больше, чем полимер. Например, в смеси стирол—бензол поглощение бензола уменьшается на  $170 \cdot 10^{-17} \text{сек}^2/\text{см}$  при концентрации стирола  $C_1 = 2,7\%$ .

Принимая эффективность уменьшения объемной вязкости растворителя молекулой мономера стирола, равной единице, получим

$$K = \frac{2,7}{4} = \frac{2}{2,96} \approx \frac{2}{3},$$

где  $K$  — эффективность единичного звена молекулы полистирола.

Результаты аналогичных расчетов для растворов с концентрацией 2, 4, 6, 8 и 10% приведены в таблице 1.

Таблица 1

$\nu$ $M_{ц}$	$C^0/\%$	$\left(\frac{\alpha_{из}}{\nu^2}\right) \cdot 10^{17}$	$\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_1 \cdot 10^{17}$	$\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_2 \cdot 10^{17}$	$\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_{экс} \cdot 10^{17}$	$\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_{об} \cdot 10^{17}$	$K$
6	2	34	30	880	780	100	2/3.08
	4	68	59	910	740	170	2/2.96
	6	102	90	940	710	230	2/2.99
	8	136	122	972	695	277	2/2.97
	10	170	148	998	690	308	2/3.15
10	2	24	21	871	768	103	2/2.86
	4	48	42	892	710	182	2/2.76
	6	72	63	913	675	238	2/2.80
	8	96	83	933	650	283	2/2.86
	10	120	104	954	630	324	2/2.96
14	2	18	16	865	765	101	2/3.08
	4	36	31	881	700	181	2/2.78
	6	54	48	898	657	241	2/2.78
	8	72	62	912	625	287	2/2.82
	10	90	78	931	600	298	2/2.94

Из этих данных видно, что эффективность единичного звена молекулы полистирола по отношению к уменьшению объемной вязкости бензола в исследуемом интервале концентраций и частот примерно постоянна и составляет 2/3 от эффективности молекулы стирола.

Полученные данные дают возможность вычислить поглощение системы полистирол—бензол—стирол в зависимости от концентрации стирола.

Вычислим коэффициент поглощения 10% раствора полистирола в бензоле в зависимости от концентрации стирола. С этой целью рассмотрим систему, состоящую из 10 г полистирола, 100 мл бензола и 5 г стирола.

Из вышесказанного следует, что изменение объемной вязкости бензола, вызванное 10 г полистирола и 5 г стирола, будет эквивалентно изменению (уменьшению), вызванному  $\left(\frac{2}{3} \cdot 10 + 5\right) = 11,67$  г стирола.

Поглощение системы стирол—бензол в зависимости от концентрации стирола известно (кривая 5, рис. 2), и для концентрации стирола 11,67 г в 100 мл бензола—равно  $(850-460) \cdot 10^{-17} = 390 \cdot 10^{-17}$  сек<sup>2</sup>/см. Но присутствие полимера вызывает дополнительные потери ультразвуковой энергии, вызванные вязким движением молекул растворителя относительно полимерной сетки. Из табл. 1 для частоты 14 мц имеем  $\left(\frac{\alpha}{v^2}\right)_1 = 78 \cdot 10^{-17}$  сек<sup>2</sup>/см. Следовательно, поглощение системы будет  $390 \cdot 10^{-17} + 78 \cdot 10^{-17} = 468 \cdot 10^{-17}$  сек<sup>2</sup>/см, а экспериментальное значение  $\left(\frac{\alpha}{v^2}\right)_{\text{экс}}$  для системы равно  $480 \cdot 10^{-17}$  сек<sup>2</sup>/см.

Результаты расчетов для 6 и 10% растворов полистирола в бензоле в зависимости от концентрации стирола при частотах 6, 10 и 14 мц приведены в таблице 2.

Таблица 2

$\nu$ Мц	Концен- трац. поли- мера %	Концентрация стирола											
		2.5 %		5 %		7.5 %		10 %		12.5 %		15 %	
		экс.	выч.	экс.	выч.	экс.	выч.	экс.	выч.	экс.	выч.	экс.	выч.
6	6	615	620	560	550	500	495	455	440	430	400	—	—
	10	—	—	560	540	—	—	480	450	460	425	425	400
10	6	600	593	510	520	465	460	428	413	400	375	—	—
	10	—	—	520	495	—	—	420	405	410	375	382	355
14	6	580	580	510	510	445	445	416	400	390	360	—	—
	10	—	—	468	470	—	—	410	380	385	350	350	330

Как видно из приведенных данных, экспериментальные значения  $\left(\frac{\alpha}{v^2}\right)_{\text{экс}}$  в пределах ошибок измерения совпадают с вычисленными.

Полученное удовлетворительное согласие экспериментальных результатов с расчетными подтверждает правильность изложенной закономерности.

## ВЫВОДЫ

Из полученных данных следует, что число столкновений единичного звена молекулы полистирола с молекулами бензола составляет

$\frac{2}{3}$  от числа столкновений молекул стирола с молекулами бензола.

Меньшая эффективность столкновений единичного звена молекулы полистирола обуславливается слабой подвижностью молекулы полимера и меньшей поверхностью соприкосновения с растворителем.

Если принять, что подвижность молекул стирола и единичного звена полимера одинаковы, и рассмотреть молекулу стирола в виде кубика, имеющего шесть поверхностей, подвергающихся столкновению [7], то число поверхностей для столкновения единичного звена полистирола в данном инвервале концентраций и частот будет равно четырем, т. е. составит  $\frac{2}{3}$  от поверхности куба.

ЦНИ физико-техническая лаборатория  
АН Армянской ССР

Поступила 2 июня 1966

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Г. Михайлов, Л. А. Шагалова, ДАН СССР, 89, 829 (1953).
2. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова, Вестник ЛГУ, сер. физическая и химическая, 16, 78 (1958).
3. Н. М. Кочарян, Н. А. Налбандян и др., ДАН АрмССР, 39, 221 (1964).
4. A. W. Pryor, Acustica, 4, 618 (1954).
5. J. M. M. Pinkerton, J. Proc. Phys. Soc., 62, 129 (1949).
6. D. Sette, J. Acous. Soc. Amer., 23, 359 (1951).
7. G. Gooberman, Nature, 191, 75 (1961).
8. Н. М. Федорова, Диссертация, ЛГУ, 1964.

#### ԼՈՒՄՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԼՈՒՄԻՉԻ ՄԱՎԱԼԱՅԻՆ ՄԱՍՈՒՑԻԿՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ն. Մ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ն. Ա. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրվում է լուծույթներում բննզդի ծավալային մածուցիկության վրա պոլիստիրոլի ազդեցությունը: Փորձերը ցույց են տալիս [3,4], որ երբ ուլտրաձայնային ալիքների բարձր կլանման գործակից և կնեզերովյան տիպի մեծ ծավալային մածուցիկության գործակից ունեցող լուծիչներին ավելացնում ենք որևէ պոլիմեր, ապա լուծույթի կլանման գործակիցը ստացվում է ավելի փոքր, քան մաքուր լուծիչինը:

Հայտնի է, որ երբ ուլտրաձայնային ալիքների բարձր կլանման գործակից ունեցող ոչ ասոցացված հեղուկին ավելացնենք փոքր քանակի ոչ ասոցացված ցածր կլանման գործակից ունեցող մեկ ուրիշ հեղուկ, ապա ստացված խառնուրդի կլանման գործակիցը զգալի շահով փոքրանում է: Այս պայմանավորված է այն բանով, որ երբ երկու տարբեր մոլեկուլներ բախվում են միմյանց հետ, ապա տեղի է ունենում բարձր կլանման գործակից ունեցող մոլեկուլի ազատության արտաքին և ներքին աստիճանների միջև էներգիայի փոխանակման ռելակսացիայի ժամանակի փոքրացում [5, 6], որի պատճառով խառնուրդի կլանումը զգալի շահով փոքրանում է:

Բայց պոլիմերային լուծույթները տարբերվում են նման խառնուրդներից նախ նրանով, որ պոլիմերի մոլեկուլի միավոր բջիչ շարժունակությունը շատ ավելի ցածր է, քան մոնոմերի մոլեկուլի շարժունակությունը և երկրորդ՝ պոլիմերային լուծույթների մածուցիկությունը շատ անգամ (մի քանի հարյուր) ավելի բարձր է, քան մաքուր լուծիչի մածուցիկությունը:

Ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ պոլիստիրոլի 2—10 % կոնցենտրացիայի և շափման 6—14 մգ հաճախականության տիրույթում պոլիստիրոլի մոլեկուլի միավոր բջջի էֆեկտիվությունը լուծիչի ծավալային մածուցիկությունը փոքրացնելու նկատմամբ ավելի փոքր է, քան մոնոմերի ստիրոլի էֆեկտիվությունը: Ընդ որում, պոլիստիրոլի միավոր բջջի էֆեկտիվությունը կազմում է ստիրոլի էֆեկտիվության մոտավորապես 2/3 մասը (աղյուսակ համար 1):

Եթե ընդունենք, որ պոլիստիրոլի մոլեկուլի միավոր բջջի և ստիրոլի մոլեկուլի շարժունակությունները իրար հավասար են, և դիտենք ստիրոլի մոլեկուլը խորանարդի ձևով, որն ընդունակ է բախվելու բևեղուի մոլեկուլի հետ խորանարդի 6 մակերեսներով, ապա պոլիստիրոլի մոլեկուլի միավոր բջջի բախվելու ընդունակ մակերեսների թիվը կլինի  $6 \cdot \frac{2}{3} = 4$ :

## THE INFLUENCE OF SOLUBLE POLYMER ON THE VOLUME VISCOSITY OF THE SOLVENT

**N. M. KOCHARIAN** and N. A. NALBANDIAN

By means of the ultra-sonic method the influence of polystyrene on the volume viscosity of benzene in the solution is investigated.

The experiments have shown that in case of 2—10 % concentration of polystyrene and 6—14 mc measurement frequency the efficiency of a unit link of a polystyrene molecule in relation to the decrease of the volume viscosity of benzene is approximately 2/3 of the efficiency of a monomer styrene molecule.