

ВЛИЯНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА И ПОЛИСТИРОЛА НА ОБЪЕМНУЮ ВЯЗКОСТЬ БЕНЗОЛА И ХЛОРОФОРМА

Н. М. КОЧАРЯН, Н. А. НАЛБАНДЯН, В. Ц. АРАКЕЛЯН

В работе [6] было установлено, что эффективность единичного звена молекулы полистирола по отношению к уменьшению объемной вязкости бензола составляет $2/3$ от эффективности молекулы стирола.

В настоящей работе изучается влияние молекулы поливинилацетата на объемную вязкость бензола и полистирола на хлороформ. Найденная закономерность в работе [6] подтверждается и в этих растворах.

В концентрированных растворах полимеров, растворители которых обладают большими объемными вязкостями кнезеровского типа, коэффициент поглощения ультразвуковых волн оказывается меньше, чем в чистых растворителях, несмотря на то, что вязкость раствора в сотни раз превышает вязкость растворителя [1—2].

В подобных растворах поглощение ультразвуковых волн вызывается:

а) Вязкими потерями в растворителе при относительном движении растворителя и полимерной сетки, что приводит к дополнительным потерям ультразвуковой энергии [3, 4].

б) Влиянием молекул растворенного полимера на объемную вязкость растворителя, вследствие чего она уменьшается; коэффициент поглощения ультразвуковых волн в растворе в зависимости от концентрации полимера тоже уменьшается [1, 2, 5]. Эти оба процесса протекают одновременно и противодействуют друг другу; в зависимости от того, какой из них превалирует в подобных растворах, поглощение ультразвуковых волн может быть как больше, так и меньше поглощения чистого растворителя.

Большинство жидкостей, используемых в качестве растворителей, обладают объемной вязкостью кнезеровского типа, так что измеряемое поглощение вызывается обоими эффектами. Поэтому для количественной оценки дополнительных потерь, обусловленных трением растворителя о растворенный полимер, необходимо изучить влияние полимера на объемную вязкость растворителя, что дает возможность выделить из общего поглощения отдельные величины, обусловленные разными эффектами.

Влияние полистирола на объемную вязкость бензола изучалось в работе [6], где было установлено, что при частотах 6, 10 и 14 Мгц и в пределах концентрации 2—10% единичное звено молекулы полистирола более слабо влияет на объемную вязкость бензола, чем молекулы стирола, причем эффективность единичного звена молекулы по-

отношению к уменьшению объемной вязкости растворителя составляет примерно 2/3 от эффективности молекулы стирола.

В настоящей работе изучается влияние поливинилацетата на объемную вязкость бензола и полистирола—на хлороформ.

Измерение поглощения проводилось при температуре 20°C импульсным методом. Радиотехническая часть подобна установке, описанной в работе [7].

Генератор радиоимпульсов вырабатывает радиоимпульсы прямоугольной формы амплитудой до 40 вольт, длительностью от 4 до 10 мксек. Усилитель собран по обычной супергетеродинной схеме, коэффициент усиления которого равен $3 \cdot 10^4$, промежуточная частота 3,5 МГц, а полоса пропускания 250 КГц. В данном усилителе измерительный аттенюатор включен после преобразователя частот, что позволяет иметь одну градуировку для любой частоты входного сигнала.

При разработке установки особое внимание было уделено измерительной камере. Измерительная камера монтировалась на прибор ИЗВ-2, который обеспечивает параллельное перемещение приемного кварца относительно излучающего.

Общий вид измерительной камеры с прибором ИЗВ-2 приведен на рис. 1, а на рис. 2 дано ее схематическое изображение. Сосуд 1, в который помещается исследуемый раствор, представляет собой стеклянный цилиндр с двойными стенками. Кварцедержатель 4 излучающего кварца вставляется в конусообразное отверстие дна сосуда 1, плотно закрывает его и не допускает течи раствора. Сосуд сверху закрывается крышкой, имеющей двойную стенку. Между двойными стенками сосуда 1 и крышкой 6 протекает вода, температура которой регулируется термостатом. Погрешность измерения поглощения с помощью данной установки не более 5% от абсолютного значения измеряемой величины.

С целью изучения влияния полимера на объемную вязкость растворителя мы исследовали поглощение ультразвуковых волн в зависимости от концентрации полимера на частотах 6, 10 и 14 МГц в следующих растворах: поливинилацетат ($\bar{M} = 1,17 \cdot 10^5$) в винилацетате (рис. 3) и бензоле (рис. 4), полистирол ($\bar{M} = 1,25 \cdot 10^5$) в стироле (рис. 5) и хлороформе (рис. 6) и в смеси жидкостей винилацетат-бензол (кривая 4 на рис. 4), стирол-хлороформ (кривая 3 на рис. 6). На этих рисунках по оси ординат отложены значения избыточного поглощения $\frac{\alpha_{из}}{\nu^2} = \frac{\alpha - \alpha_0}{\nu^2}$ (α и α_0 — коэффициенты поглощения раствора и растворителя соответственно, ν — частота), а по оси абсцисс — концентрация полимера в граммах на 100 мл растворителя.

В растворах поливинилацетата в винилацетате и полистирола в стироле не может проявляться влияние растворенного полимера на объемную вязкость растворителя, так как полимеры и растворители имеют одинаковое химического строение. Поэтому в этих растворах

дополнительное поглощение ультразвуковых волн вызывается только вязкими потерями, что ведет к увеличению поглощения в зависимости от концентрации полимера.

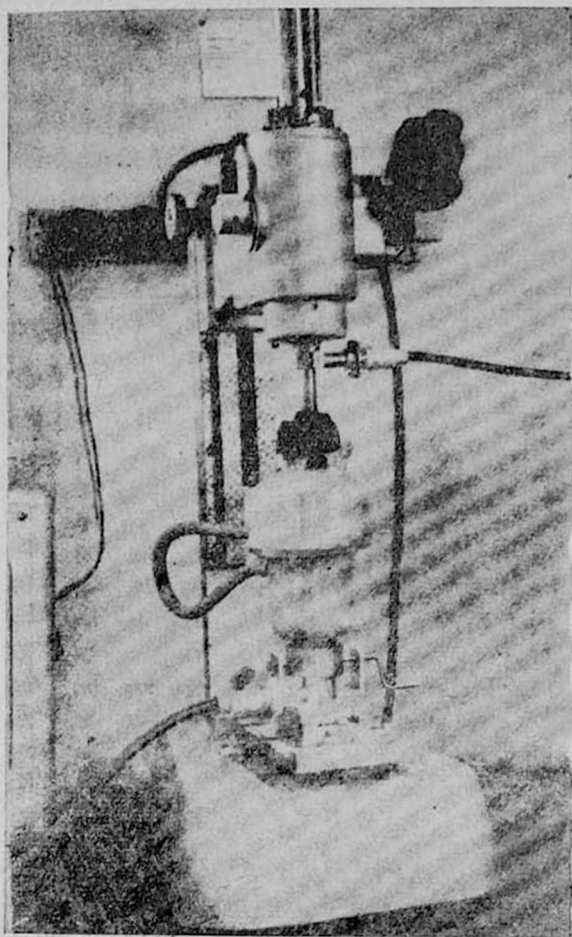


Рис. 1. Вид измерительной камеры с прибором ИЗВ-2.

В остальных двух растворах, растворители которых обладают большими объемными вязкостями, избыточное поглощение получается отрицательным, т. е. коэффициент поглощения ультразвуковых волн в растворах меньше, чем в чистом растворителе. Это говорит о том, что в этих растворах уменьшение поглощения ультразвуковых волн, обусловленное влиянием молекул растворенного полимера на объемную вязкость растворителя, превалирует над ростом поглощения, вызванным вязким трением растворителя о полимерные сетки.

Из приведенных результатов (рис. 3, 4, 5, 6) видно, что независимо от природы полимера и растворителя поглощение ультразвуковых волн в растворах полимеров имеет релаксационный характер,

который вызывается исключительно присутствием полимера, так как растворители изученных растворов в исследуемом диапазоне частот не проявляют релаксационных свойств.

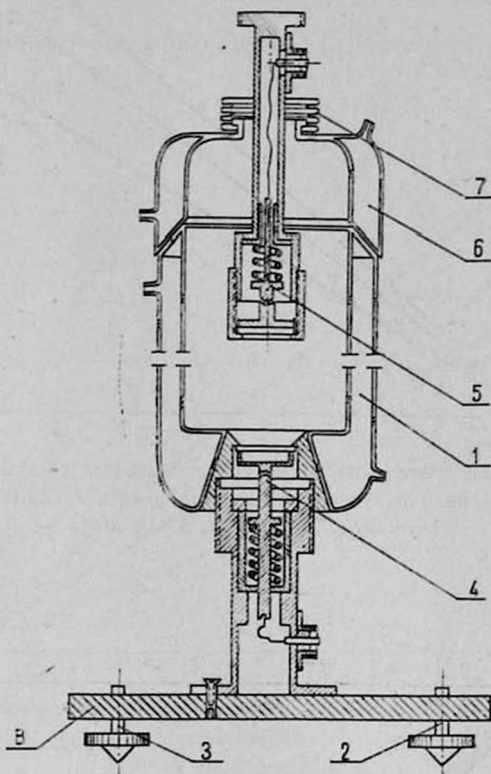


Рис. 2. Схематическое изображение измерительной камеры. 1—стеклянный сосуд, 2, 3—юстировочные винты, 4—кварцедержатель излучателя, 5—кварцедержатель приемника, 6—стеклянная крышка, 7—резиновая рубашка, 8—стол.

Релаксационный характер поглощения ультразвуковых волн в растворах полимеров, вытекает также из результатов теоретических работ [8, 9, 10], основанных на концепции о частичном увлечении полимерной сетки движущимся растворителем.

Вычислим влияние полимера на объемную вязкость растворителя. Для этого в расчетах мы будем рассматривать 4% раствор поливинилацетата при частоте 10 Мц. Результаты расчетов для остальных растворов приведем в таблицах.

В работе [8] было показано, что локальная вязкость раствора мало отличается от сдвиговой вязкости растворителя. Поэтому в первом приближении можно принимать, что избыточное поглощение, вызванное вязкими потерями в растворителе при относительном движении растворителя и полимера в растворах поливинилацетата в бензоле, будет равно

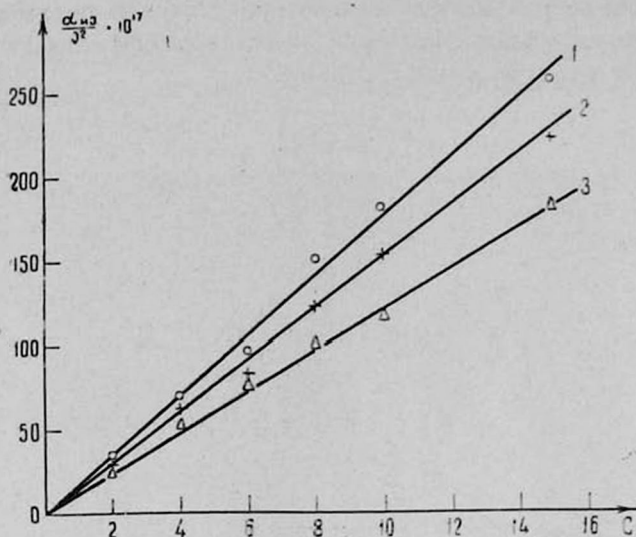


Рис. 3. Зависимость избыточного поглощения от концентрации полимера в растворах поливинилацетата в винилацетате 1—6 M_{12} , 2—10 M_{12} , 3—14 M_{12} .

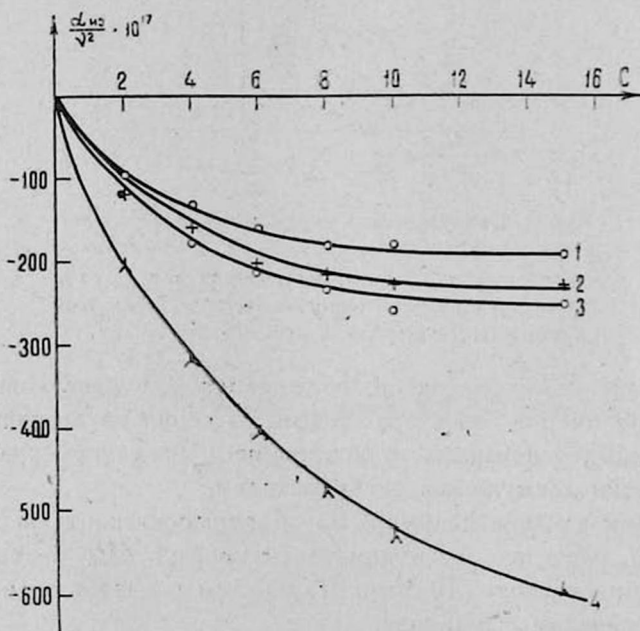


Рис. 4. Зависимости избыточного поглощения от концентрации полимера в растворах поливинилацетата в бензоле 1—6 M_{12} , 2—10 M_{12} , 3—14 M_{12} , кривая 4 для смеси винилацетат-бензол (6, 10, 14 M_{12}).

$$\left(\frac{\alpha_{из.}}{\nu^2}\right)_1 = \frac{\eta_{б.}}{\eta_{в.}} \left(\frac{\alpha_{из.}}{\nu^2}\right)_{ПВА-ВА},$$

где $\eta_{б.}$ — вязкость (сдвиговая) бензола, $\eta_{в.}$ — вязкость винилацетата,
 $\left(\frac{\alpha_{из.}}{\nu^2}\right)_{ПВА-ВА}$ — избыточное поглощение в растворах поливинилацетата
 в винилацетате.

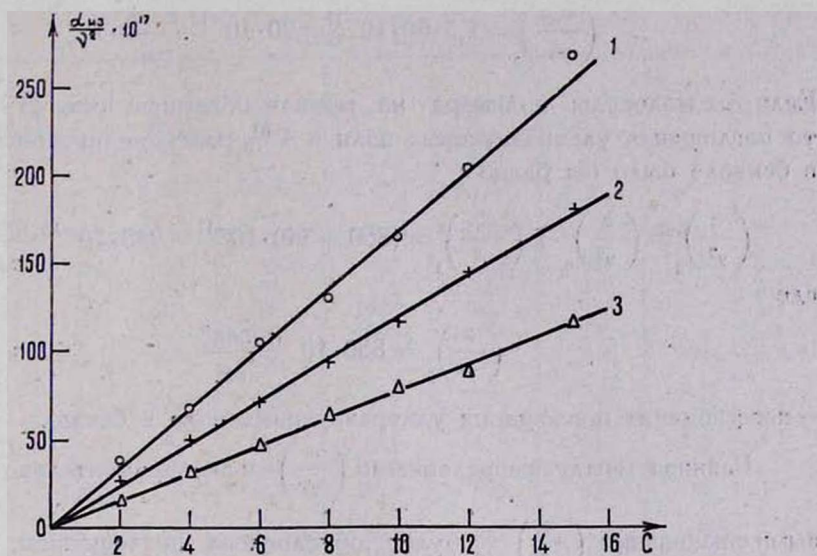


Рис. 5. Зависимость избыточного поглощения от концентрации полимера в растворах полистирола в стироле 1—6 $M_{ц}$, 2—10 $M_{ц}$, 3—18 $M_{ц}$.

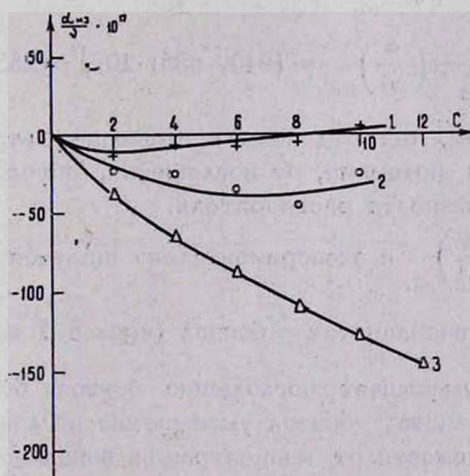


Рис. 6. Зависимость избыточного поглощения от концентрации полимера в растворах полистирола в хлороформе 1—10 $M_{ц}$, 2—18 $M_{ц}$, кривая 3 для смеси стирола в хлороформе (6, 10, 14 и 18 $M_{ц}$).

Для рассмотренного случая $\frac{\gamma_{\text{б.}}}{\gamma_{\text{в.}}} = \frac{0,647}{0,432} \approx 1,5$. Из рис. 3 для 4% раствора при частоте 10 Мц имеем

$$\left(\frac{\alpha_{\text{из.}}}{\nu^2}\right)_{\text{ПВА-ВА}} = 60 \cdot 10^{-17} \frac{\text{сек}^2}{\text{см}},$$

следовательно,

$$\left(\frac{\alpha_{\text{из.}}}{\nu^2}\right)_1 = 1,5 \cdot 60 \cdot 10^{-17} = 90 \cdot 10^{-17} \frac{\text{сек}^2}{\text{см}}.$$

Если бы молекулы полимера не меняли объемную вязкость бензола, то поглощение ультразвуковых волн в 4% растворе поливинилацетата в бензоле было бы равно

$$\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_2 = \left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_6 + \left(\frac{\alpha_{\text{из.}}}{\nu^2}\right)_1 = (850 + 90) \cdot 10^{-17} = 940 \cdot 10^{-17} \frac{\text{сек}^2}{\text{см}},$$

где

$$\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_6 = 850 \cdot 10^{-17} \frac{\text{сек}^2}{\text{см}}$$

— коэффициент поглощения ультразвуковых волн в бензоле.

Разница между вычисленными $\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_2$ и экспериментально полученными значениями $\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_{\text{экс.}}$ будет обусловлена поглощением, которое вызывается только уменьшением объемной вязкости бензола. Обозначим эту величину $\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_{\text{об.}}$, тогда

$$\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_{\text{об.}} = \left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_2 - \left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_{\text{экс.}} = (940 - 685) \cdot 10^{-17} = 255 \cdot 10^{-17} \frac{\text{сек}^2}{\text{см}}.$$

Таким образом, мы отделили поглощение ультразвуковых волн, вызванное вязкими потерями, от поглощения, обусловленного уменьшением объемной вязкости растворителя.

Сравнивая $\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_{\text{об.}}$ с экспериментально полученными значениями $\left(\frac{\alpha_{\text{из.}}}{\nu^2}\right)$ для смеси винилацетат—бензол (кривая 4 на рис. 4), мы видим, что мономер уменьшает поглощение бензола больше, чем полимер (в смеси винилацетат—бензол уменьшение поглощения ультразвуковых волн в зависимости от концентрации винилацетата вызывается только уменьшением объемной вязкости бензола). В смеси винилацетат—бензол поглощение системы уменьшается на $255 \cdot 10^{-17}$ при концентрации винилацетата $C_1 = 2,8\%$.

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

$$K = \frac{2,8}{4} = \frac{2}{2,86},$$

где K — эффективность единичного звена молекулы поливинилацетата.

Результаты расчетов для растворов поливинилацетата в бензоле и полистирола в хлороформе для разных концентраций и частот приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

ПВА—бензол

ν МГц	$\frac{\eta_{\text{об.}}}{\eta_{\text{в.}}}$	$C_0 \%$	$\left(\frac{\sigma_{\text{вз.}}}{\nu^2}\right) \cdot 10^{17}$ ПВА-ВА	$\left(\frac{\sigma_{\text{вз.}}}{\nu^2}\right) \cdot 10^{17}$ I	$\left(\frac{\sigma}{\nu^2}\right) \cdot 10^{17}$ 2	$\left(\frac{\sigma}{\nu^2}\right) \cdot 10^{17}$ экс.	$\left(\frac{\sigma}{\nu^2}\right) \cdot 10^{17}$ об.	$C_1 \%$	K
6	1,50	2	35	52,5	902	755	147	1,3	2/3,06
		4	70	105	955	715	240	2,7	2/2,96
		6	105	158	1008	620	318	4	2/3,0
		8	140	210	1060	675	385	5,5	2/2,92
		10	175	262	1112	665	447	7,2	2/2,82
10	1,50	2	30	45	895	735	160	2,4	2/2,86
		4	60	90	940	685	255	2,8	2/2,86
		6	90	135	985	650	335	4,3	2/2,80
		8	120	180	1030	635	395	5,7	2/2,80
		10	150	225	1075	625	450	7,2	2/2,80
14	1,50	2	25	37,5	887	735	152	1,35	2/2,96
		4	50	75	925	675	250	2,75	2/2,92
		6	75	112	962	640	322	4,1	2/2,93
		8	100	150	1000	620	380	5,4	2/2,96
		10	125	188	1038	605	433	6,9	2/2,90

Таблица 2

ПС—хлороформ

ν МГц	$\frac{\eta_{\text{хл.}}}{\eta_{\text{ст.}}}$	$C \%$	$\left(\frac{\sigma_{\text{вз.}}}{\nu^2}\right) \cdot 10^{17}$ ПС-СТ	$\left(\frac{\sigma_{\text{вз.}}}{\nu^2}\right) \cdot 10^{17}$ I	$\left(\frac{\sigma}{\nu^2}\right) \cdot 10^{17}$ 2	$\left(\frac{\sigma}{\nu^2}\right) \cdot 10^{17}$ экс.	$\left(\frac{\sigma}{\nu^2}\right) \cdot 10^{17}$ об.	$C_1 \%$	K
10	0,765	2	24	18	393	363	30	1,4	2/2,86
		4	48	37	412	366	46	2,6	2/3,07
		6	72	55	430	370	60	3,7	2/3,24
		8	96	73,5	448,5	323	75,5	4,9	2/3,26
		10	120	92	467	375	92	6,4	2/3,12
18	0,765	2	16	12	387	360	27	1,3	2/3,07
		4	32	24	399	350	49	2,7	2/2,96
		6	48	37	412	345	67	4,3	2/2,8
		8	64	49	424	340	84	5,7	2/2,8
		10	80	61	436	345	91	6,7	2/3

Из приведенных результатов видно, что в исследуемом интервале концентраций и частот значение K получается примерно постоянным и равным 2/3.

Чтобы проверить найденную закономерность, мы исследовали поглощение ультразвуковых волн в системе полимер—растворитель—мономер в зависимости от концентрации мономера и сопоставили экспериментальные значения $\left(\frac{\alpha}{v^2}\right)_{\text{экс.}}$ с расчетными (так как исходя из найденной закономерности $K=2/3$ и вязкости раствора, можно вычислить поглощение ультразвуковых волн в подобных системах).

Результаты эксперимента и расчета для 6% раствора полимера в растворителе (бензол—хлороформ) в зависимости от концентрации мономера (стирол, винилацетат) для разных частот приведены в таблицах 3, 4.

Таблица 3

Экспериментальные и вычисленные значения $\left(\frac{\alpha}{v^2}\right) \cdot 10^{17} \frac{\text{сек}^2}{\text{см}}$ для 6% раствора поливинилацетата в бензоле в зависимости от концентрации винилацетата

ν МГц	2,5 %		5 %		7,5 %		10 %		12,5 %		15 %	
	экс.	выч.	экс.	выч.	экс.	выч.	экс.	выч.	экс.	выч.	экс.	выч.
6	577	571	485	494	430	437	385	401	356	365	352	336
10	550	550	460	474	415	417	390	382	342	347	320	320
14	530	528	453	452	400	398	367	363	326	329	297	302

Таблица 4

Экспериментальные и вычисленные значения $\left(\frac{\alpha}{v^2}\right) \cdot 10^{17} \frac{\text{сек}^2}{\text{см}}$ для 6% раствора полистирола в хлороформе в зависимости от концентрации стирола

ν МГц	2,5 %		5 %		7,5 %		10 %		12,5 %	
	экс.	выч.	экс.	выч.	экс.	выч.	экс.	выч.	экс.	выч.
6	365	370	343	346	320	321	290	296	280	284
10	338	337	326	312	290	287	267	262	245	247
14	317	316	293	291	270	266	250	240	235	226
18	310	309	285	284	266	259	240	235	226	218

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 и расчетными подтверждает правильность найденной закономерности.

Таким образом, из результатов данной работы и работы [6] следует, что число столкновений единичного звена молекулы с молекулами растворителя составляет $2/3$ от числа столкновений молекул мономера с молекулами растворителя.

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

ЦНИ физико-техническая лаборатория

АН Армянской ССР

Поступила 27 января 1967

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Кочарян, Н. А. Налбандян, В. Ц. Аракелян, и Г. С. Фаршян, ДАН Арм.ССР, 39, 221 (1964).
2. А. В. Pryor, Acustica, 4, 658 (1954).
3. И. Г. Михайлов, Л. А. Шагалова, ДАН СССР, 829 (1953).
4. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова, Вестник ЛГУ, сер. физики и химии, 16, 78 (1958).
5. Н. М. Федорова, Диссертация, ЛГУ, 1964.
6. Н. М. Кочарян, Н. А. Налбандян, Изв. Арм.ССР, Физика, 2, 119 (1967).
7. К. И. Кошкин, Сборник Применение ультразвуки к исследованию вещества, вып. I, МОПИ, М., 1954.
8. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов, Акустический журнал, 9, 301 (1963).
9. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов, В. А. Солсвеев, Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии, Изд. Киевского университета, 1962.
10. К. М. Салихов, Диссертация, ИВС АН СССР, 1963.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅԵՏՍԻ ԵՎ ՊՈԼԻՍՏԻՐՈԼԻ ԱԶՆԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԲԵՆԶՈԼԻ ԵՎ ՔԼՈՐՈՖՈՐՄԻ ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ ՄԱԾՈՒՑԻԿՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ն. Մ. ԲՈՉԱՐԻԱՆ, Ն. Ա. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ, Վ. Ց. ԱՐԱԿԵԼԻԱՆ

Պոլիմերների կոնցենտրացիայի լուծույթներում, երբ լուծիչները ունեն կնեդերովյան տիպի ծավալային մածուցիկություն, ուլտրաձայնային ալիքների կլանումը պայմանավորված է ա) լուծիչի և լուծված պոլիմերի շղթաների հարաբերական շարժումով, որի հետևանքով առաջանում է ուլտրաձայնային էներգիայի լրացուցիչ կորուստ, բ) լուծիչի ծավալային մածուցիկության վրա լուծված պոլիմերի ազդեցությամբ, որի պատճառով լուծույթում ուլտրաձայնային ալիքների կլանումը փոքրանում է: Այս երկու պրոցեսները հանդես են գալիս միաժամանակ և հակազդում միմյանց:

Պոլիմերային շղթաներում ռելաքսացիոն պրոցեսների հետ կապված՝ լուծույթները ստրուկտուրային և հատկությունները ուլտրաձայնային ալիքների կլանման միջոցով ուսումնասիրելու համար անհրաժեշտ է ճիշտ իմանալ ուլտրաձայնային ալիքների կլանման այն մասը, որը պայմանավորված է լուծիչի և լուծված պոլիմերի շղթաների հարաբերական շարժումով: Այս տեսակետից հետաքրքրություն է ներկայացնում ուսումնասիրել ուլտրաձայնային ալիքների կլանման այն մասը, որը պայմանավորված է լուծիչի ծավալային մածուցիկության վրա, լուծված պոլիմերի ազդեցությամբ:

Ներկա աշխատանքում հետազոտվում է պոլիվինիլացետատի ազդեցությունը ռենգոլի և պոլիստիրոլին՝ քլորոֆորմի ծավալային մածուցիկության վրա, պոլիմերի $2-10^0/0$ կոնցենտրացիայի տիրույթում և ուլտրաձայնային ալիքների տարբեր հաճախականություններին համար:

Փորձերը ցույց են տալիս, որ պոլիմերի միավոր բջջի էֆեկտիվությունը լուծիչի ծավալային մածուցիկությունը փոքրացնելու նկատմամբ ավելի փոքր է քան մոնոմերինը, ընդ որում, միավոր բջջի էֆեկտիվությունը կապված է մոնոմերի էֆեկտիվության մոտավորապես $2/3$ մասը:

THE INFLUENCE OF POLYVINYL ACETATE AND POLYSTYRENE ON THE VOLUME VISCOSITY OF BENJENE AND CHLOROFORM

N. M. KHOCHARIAN, N. A. NALBANDIAN, V. Ts. ARAKELIAN

In concentrated solutions of polymers the absorption of ultrasonic waves depends upon viscosity losses and upon the effect of the polymer on the volume viscosity of solvent. Both these processes proceed simultaneously and coneract each other. This

work deals with the absorption of ultrasonic waves due to the effect of the polymer on the volume viscosity of solvent. The results obtained show that a unit link of the polymer molecule causes smaller effect on the volume viscosity of solvent than on that of the monomer. Efficiency of the unit link of the polymer molecule is about $2/3$ of that of the monomer molecule with respect to the decrease of the solvent volume viscosity.