

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Н. М. Кочарян, чл.-корр. АН Армянской ССР, Н. А. Налбандян, В. Ц. Аракелян
и Г. С. Фаршян

Поглощение ультразвуковых волн в растворах полистирола
в бензоле

(Представлено 27 IV 1963)

Исследование распространения ультразвуковых волн в растворах полимеров представляет большой интерес с точки зрения молекулярного механизма этого явления.

За последнее время был опубликован ряд работ по этому вопросу.

Согласно классической теории, коэффициент поглощения звука равен:

$$\alpha_{к.л} = \frac{2\omega^2}{3\rho c^3} \eta, \tag{1}$$

где ω — циклическая частота звука, ρ — плотность жидкости, c — скорость звука, η — сдвиговая вязкость.

Для некоторых гомологических рядов (например, спиртов) наблюдается удовлетворительное количественное согласие классической теории с опытом. Но для многих жидкостей (ароматических углеводородов, ацетатов, формиатов и других) отсутствует даже качественное согласие классической теории с опытом.

Невозможность объяснения с точки зрения классической теории некоторых явлений, связанных с поглощением ультразвуковых волн в жидкостях, привела к созданию новой релаксационной теории (1) поглощения ультразвуковых волн. В простейшем случае эта теория дает выражение для коэффициента поглощения в виде:

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2\rho c^3} \left| \frac{1/3 \eta_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{\eta_1'}{1 + \omega^2 \left(\frac{\beta_\infty}{\beta_s}\right)^2 \tau_2^2} \right|, \tag{2}$$

где τ_1 — время релаксации сдвиговой вязкости.

τ_2 — время релаксации объемной вязкости.

β_∞ — мгновенная упругая сжимаемость.

β_s — обычная статистическая сжимаемость.

Смысл других обозначений прежний.

Как показывают эксперименты, в растворах полимеров η_{sp}/c — свинговая вязкость очень велика, в то время, как поглощение в таких растворах значительно меньше, чем вычисленное по формулам (1) и (2).

Готлибом и Волькенштейном (2), Готлибом, Салиховым и Соловьевым (3, 4) была разработана теория поглощения ультразвуковых волн в растворах полимеров на представлении о частичном увлечении полимерной сетки движущимся растворителем. Концентрированные растворы полимеров представляют собой более или менее стабильную сетку, состоящую из полимерных цепочек, соединенных узлы постоянными химическими или временными вандервальсовскими связями, погруженную в растворитель.

Процесс распространения ультразвуковых волн можно представить как последовательное распространение ультразвука в растворителе и увлечение движущимся вязким растворителем полимерной сетки. Сетка неполностью увлекается растворителем. Это ведет к добавочным потерям энергии по сравнению с чистым растворителем. Экспериментальные данные, полученные Михайловым и его сотрудниками (5, 6) для разных растворителей и разных полимеров, подтверждают эту теорию.

Однако в работе (7) исследования поглощения в бензольном растворе метилметакрилата в разных степенях полимеризации на частоте 5,85 мГц показывают, что поглощение ультразвуковых волн в растворах полиметилметакрилата до некоторой степени полимеризации уменьшается по сравнению с чистым растворителем-бензолом. После этой степени полимеризации поглощение ультразвуковых волн раствора почти не меняется и остается равным поглощению растворителя-бензола. Авторы этой работы утверждают, что уменьшение коэффициента поглощения ультразвуковых волн зависит от количества нереагирующих мономеров в полимере. Для подсчета количества мономера ими была предложена эмпирическая формула.

Авторами работы (8) исследовалось поглощение в бензольном растворе некоторых монодисперсных полимеров, полистирола, полиметилметакрилата, полиакрилата метила и *n*-парафина в зависимости от частоты для одной концентрации. Результаты этой работы подтверждают, что поглощение ультразвуковых волн в растворах полистирола и полиметилметакрилата после некоторой частоты уменьшается по сравнению с растворителем-бензолом.

Эти данные находятся в противоречии с данными работы (9) (7), где для раствора полистирола и полиметилметакрилата в бензоле получается заметное увеличение поглощения по сравнению с растворителем.

Исходя из противоречивых данных этих работ, мы поставили задачу провести подробное исследование зависимости поглощения ультразвуковых волн в бензольном растворе полистирола от концентрации, частоты и температуры. Измерение коэффициента поглощения проводилось импульсным методом.

Погрешность измерения установки составляет не больше 8% от абсолютного значения измеряемой величины, при частоте 2 мгц погрешность измерения получается немного больше из-за расхождения ультразвуковых волн. Для контроля установки измерили коэффициент поглощения разных жидкостей при разных частотах и при разных температурах. Эти данные приведены в табл. 1.

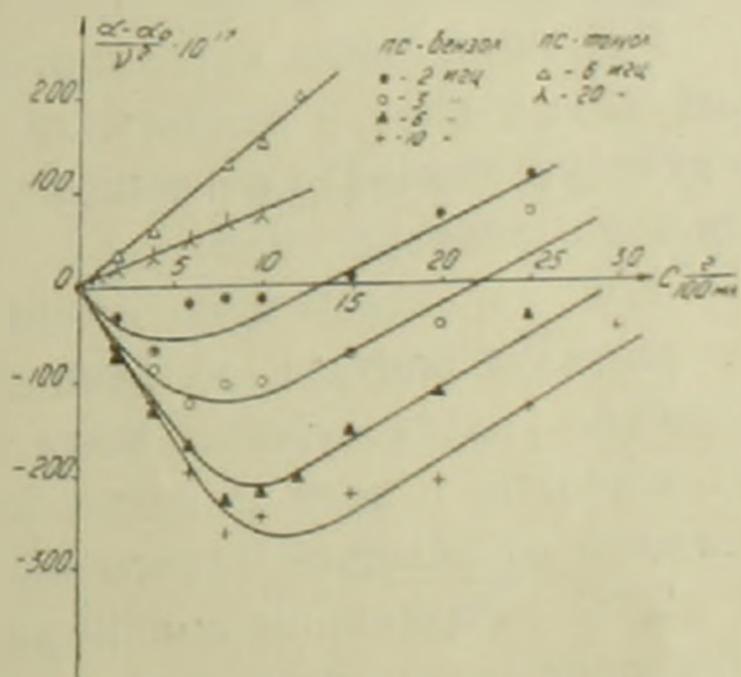
Таблица 1

	Частота мгц	Поглощения $\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$			
		20°C	30°C	40°C	50°C
Бензол	4	860	940	1000	1010
	6	850	945	970	1000
	9	875	900	—	1000
Толуол	20	81			
Дихлорэтан	15	137			

Поглощения ультразвуковых волн в зависимости от концентрации и температуры измерялись в следующих растворах при следующих частотах:

- 1) полистирол ($M=280000$) в бензоле при частоте 2, 3, 6, 10 мгц, при температуре 20°C;
- 2) полистирол ($M=2500000$) в бензоле при частоте 10 мгц, при температуре 20°C;
- 3) полистирол ($M=280000$) в толуоле при частоте 6, 20 мгц, при температуре 20°C;
- 4) полистирол ($M=280000$) в бензоле при частоте 2 мгц, при температуре 35°C и 50°C;
- 5) полистирол ($M=280000$) в толуоле при частоте 6 мгц, при температуре 35°C и 50°C.

На фиг. 1 приведена зависимость избыточного поглощения в бензольном растворе полистирола ($M=280000$) от концентрации при частотах 2, 3, 6, 10 мгц. На этом же рисунке приведена зависимость избыточного поглощения в толуольном растворе того же полистирола. Как видно, в бензольном растворе полистирола при частотах 2, 3, 6, 10 мгц избыточное поглощение до некоторой концентрации получается отрицательным, т. е. коэффициент поглощения раствора меньше чем растворителя-бензола.



Фиг. 1. Зависимость поглощения ультразвуковых волн от концентрации полистирола при температуре 20°C.

Избыточное поглощение $\frac{\alpha_{изб}}{\nu^2} = \frac{\alpha - \alpha_0}{\nu^2}$, α — коэффициент поглощения раствора, α_0 — коэффициент поглощения растворителя, ν — частота.

Для проверки подтверждения работы (1) (уменьшение коэффициента поглощения раствора относительно растворителя, от количества нереагирующих мономеров) нами также было измерено поглощение в бензольном растворе полистирола с молекулярным весом $2,5 \cdot 10^5$ (табл. 2).

Таблица 2

Молекулярный вес	$C \frac{^2}{100 \text{ мл}}$					
	0	1	2	4	6	8
$2,8 \cdot 10^5$	830	—	768	703	655	620
$2,5 \cdot 10^5$	830	833	758	707	—	610

Для сравнения на табл. 2 приведено также избыточное поглощение в бензольном растворе полистирола с молекулярным весом $2,8 \cdot 10^5$. Как показывают наши эксперименты, в пределах ошибок, поглощения в этих двух растворах равны. Таким образом, уменьшение коэффициента поглощения ультразвуковых волн в бензольном растворе полистирола после некоторой степени полимеризации не связано с количеством нереагирующих мономеров, существующих в полимере, и получаемое в наших экспериментах аномальное поглощение невозможно объяснить исходя из работы (1).

По теории Готлиба, Волькенштейна (2) и Готлиба, Салихова (3, 4), избыточный коэффициент поглощения всегда должен быть положительным, т. е. коэффициент поглощения раствора всегда должен превышать коэффициент поглощения растворителя.

По нашим данным, коэффициент поглощения ультразвуковых волн раствора до некоторой концентрации (которая зависит от частоты ультразвуковых волн и температуры) уменьшается, затем, проходя через минимум, начинает расти.

Для объяснения найденного нами аномального поглощения ультразвуковых волн в бензольном растворе полистирола мы предлагаем следующий механизм поглощения, обеспечивающий протекание обоих процессов одновременно:

1. С добавлением полимера уменьшается коэффициент поглощения раствора бензола, вызванный объемной вязкостью (в бензоле поглощение ультразвуковых волн зависит, главным образом, от объемной вязкости, и доля стоковского* поглощения, т. е. поглощения, зависящего от обычной сдвиговой вязкости, невелика).

2. С добавлением полимера поглощение раствора должно расти из-за частичного увлечения молекул полистирола растворителем (теория Готлиба, Волькенштейна (2), Готлиба, Салихова (3, 4)).

* Вычисленное по формуле (1) поглощение для бензола равно $88,6610 \cdot 10^{-17}$, а измеренный коэффициент — $850 \cdot 10^{-17}$, так что

$$\frac{\eta_{\text{изм}}}{\eta_{\text{изм}}} \approx 100 \text{ и } \frac{\eta'}{\eta} \approx 140.$$

Из сказанного следует, что в бензольном растворе полистирола избыточное поглощение состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое уменьшает коэффициент поглощения, второе слагаемое вызывает рост коэффициента поглощения. В бензольном растворе полистирола первое слагаемое имеет перевес (при малых концентрациях) над вторым слагаемым, поэтому избыточное поглощение получается отрицательным. Перевес первого слагаемого не останется постоянным с увеличением концентрации. После некоторой концентрации (которая зависит от частоты измерения) начинает превалировать второе, слагаемое, и поглощение начинает расти, проходя через минимум.

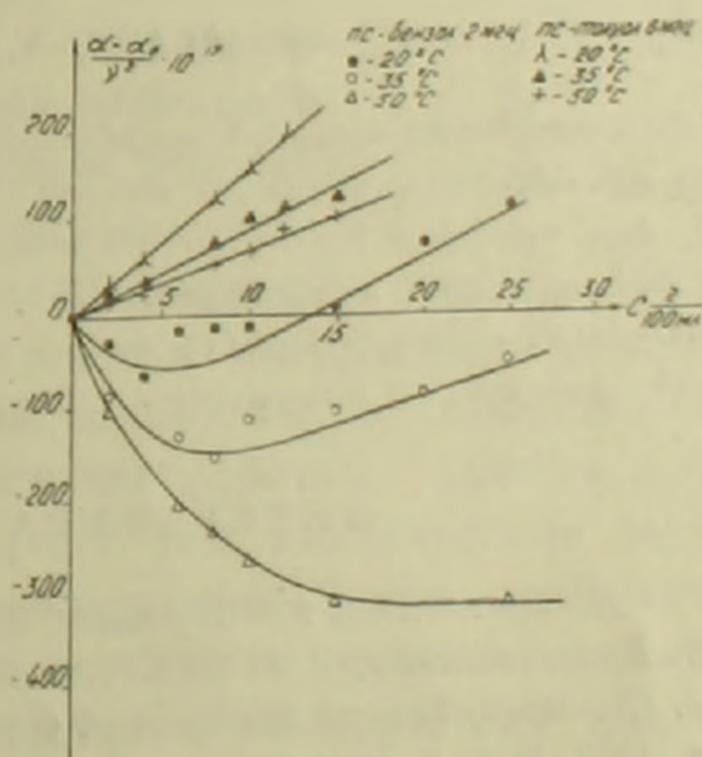
Наш эксперимент показывает релаксационный характер поглощения ультразвуковых волн в растворе (кривые для 2, 3, 6, 10 мкц на фиг. 1). Эта релаксация связана, кроме сдвиговой вязкости, также с объемной вязкостью.

На фиг. 1 приведена также зависимость избыточного поглощения ультразвуковых волн в растворе того же полистирола ($M=2.8 \cdot 10^5$) в толуоле. В этом растворе избыточное поглощение всегда получается положительным, как предполагается теорией. Для толуола отношение вязкостей $\frac{\eta'}{\eta} \approx 14$. Это немного меньше, чем отношение для бензола, поэтому первое слагаемое получается меньше, чем второе, и избыточное поглощение получается положительным.

Таким образом, аномальное поглощение связано с отношением вязкостей $\frac{\eta'}{\eta}$ растворителя, причем чем больше $\frac{\eta'}{\eta}$, тем более расходятся результаты экспериментов с предлагаемой теорией (2.3.4).

Для проверки этого предположения мы исследовали зависимость коэффициента поглощения от температуры в растворе того же полистирола в бензоле и толуоле.

Как показано в работе (2), в бензоле и толуоле отношение вязкостей в исследуемых нами интервалах температур (20°C, 35°C и 50°C) увеличивается, следовательно, коэффициент поглощения раствора в зависимости от концентрации должен уменьшаться с повышением температуры. На фиг. 2 приведена зависимость коэффициента избыточного поглощения ультразвуковых волн в бензольном и толуольном растворе полистирола от концентрации при температурах 20°C, 35°C и 50°C (частота измерения 2 мкц для раствора бензола и 6 мкц для раствора толуола).



Фиг. 2. Зависимость поглощения ультразвуковых волн от концентрации полистирола при температурах 20°C, 35°C и 50°C.

Из этих данных следует, что с ростом температуры коэффициент поглощения уменьшается.

Из настоящей работы следует, что существующая теория для поглощения ультразвуковых волн в растворах полимеров может дать точную картину явления поглощения для тех растворителей, у которых отношение $\frac{\eta'}{\eta}$ близко к единице. Так как большинство органических жидкостей, применяемых в качестве растворителей, обладает заметной объемной вязкостью, то предлагаемая теория должна предусмотреть также вклад второй вязкости в процессе поглощения ультразвуковых волн.

Центральная научно-исследовательская
физико-техническая лаборатория
Академии наук Армянской ССР

Ն. Մ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ն. Ա. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ, Վ. Զ. ՍՈՍԷԷԼՅԱՆ ԵՎ Հ. Ս. ՖԱՐՇՅԱՆ

Ուլտրաձայնային ալիքների կլանումը պոլիստիրոլի բենզոլային լուծույթներում

Ինքնա աշխատանքում հետազոտվում է ուլտրաձայնային ալիքների կլանումը պոլիստիրոլի բենզոլային և տոլուոլային լուծույթներում կախված պոլիստիրոլի կոնցենտրացիայից, տարբեր հաճախականություններում և տարբեր ջերմաստիճաններում:

Չափումները ցույց են տալիս, երբ լուծիչի մածուցիկությունների $\frac{\eta'}{\eta}$ հարաբերություններ (η' ծավալային մածուցիկություն, η սահմանային մածուցիկություն) բավականին մեծ է բենզոլի համար $\frac{\eta'}{\eta} \approx 140$, ապա լրացուցիչ կլանումը ստացվում է բացասական, այսինքն լուծույթի կլանումը ստացվում է ավելի փոքր քան լուծիչի կլանումը: Տոլուոլի մեջ, որի համար $\frac{\eta'}{\eta} \approx 14$ -ի, լրացուցիչ կլանումը ստացվում է դրական:

Ուլտրաձայնային ալիքների պոլիմերային լուծույթներում կլանման մասին գոյություն ունեցող տեսությունները հաշվի չեն առնում այս հանգամանքը, ուստի նրանցում լրացուցիչ կլանումը միշտ ստացվում է դրական: Եթե տեսություններում հաշվի առնեն լուծույթների ծավալային մածուցիկության ազդեցությունը կլանման վրա, ապա պոլիմերային լուծույթներում ուլտրաձայնային ալիքների կլանման համար առաջարկվող տեսությունը կունենար բոլորովին այլ պատկեր քան այն, որ առաջարկվում է ներկայիս գոյություն ունեցող տեսությունը:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Я. Френкель и Ю. Образцов, ЖЭТФ, 9, 9, 1081. (1939). ² Ю. Я. Готлиб и Н. В. Волькенштейн, ДАН СССР, 89, № 5 (1953). ³ Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов, В. А. Соловьев, Тезисы докладов 4 совещания по жидкому состоянию вещества, Киев, 1959, Изд. Киевского университета, 1962. ⁴ Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов, "Акустический журнал", т. IX, вып. 3, 1963. ⁵ И. Г. Михайлов, Применение ультразвука к исследованию вещества, вып. 1, 1955. ⁶ И. Г. Михайлов и Н. М. Федорова, Вестник Ленинградского университета, № 16, серия физики и химии, вып. 3, 1958. ⁷ В. Ясаку, Ш. Сотоши, J. Acoust. Soc. America, 25, № 3, 1953. ⁸ С. Кандо, Р. Зана, Р. Серф, Comptes Rendus, v. 252, 1961, 2229. ⁹ Н. Кошкин, Диссертация, МОПИ, 1953.