

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

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

Поглощение ультразвуковых волн в
растворах полистирола

(Представлено 9/III 1966)

Экспериментальные работы И. Г. Михайлова и его сотрудников (1-4) показали, что поглощение ультразвуковых волн в растворах полимеров лишь незначительно отличается от поглощения в чистых растворителях, несмотря на то, что вязкость раствора увеличивается в десятки и сотни раз по сравнению с вязкостью чистого растворителя.

Исходя из экспериментальных результатов, И. Г. Михайлов выдвинул гипотезу о механизме распространения ультразвуковых волн в растворах полимеров. Суть этой гипотезы заключается в том, что процесс распространения ультразвуковых волн можно представить как последовательное распространение ультразвука и увеличение движущиеся вязкой средой полимерной сетки. Сетка не полностью увлекается растворителем, что ведет к добавочным потерям энергии по сравнению с чистым растворителем.

Как эта гипотеза, так и теоретические расчеты (5-8), которые основывались на этой гипотезе, относятся к растворам, в которых растворители являются некезеровскими жидкостями, как вода, бензин и т. д.

Цель настоящей работы — исследование поглощения ультразвуковых волн в растворе полимера в зависимости от вида растворителя. Для этого мы изучали поглощение в растворах полистирола в хлороформе, хлористом метиле и сероуглероде. Эти растворители являются кезеровскими жидкостями, которые имеют разные отношения вязкостей

$$K = \frac{\eta'}{\eta},$$

(где η' и η — объемная и сдвиговая вязкость растворителя соответственно).

Поглощение ультразвуковых волн в растворах исследовалось импульсным методом (9-10), погрешность установки составляет не более 5% от абсолютного значения измеряемой величины. Измерение погло-

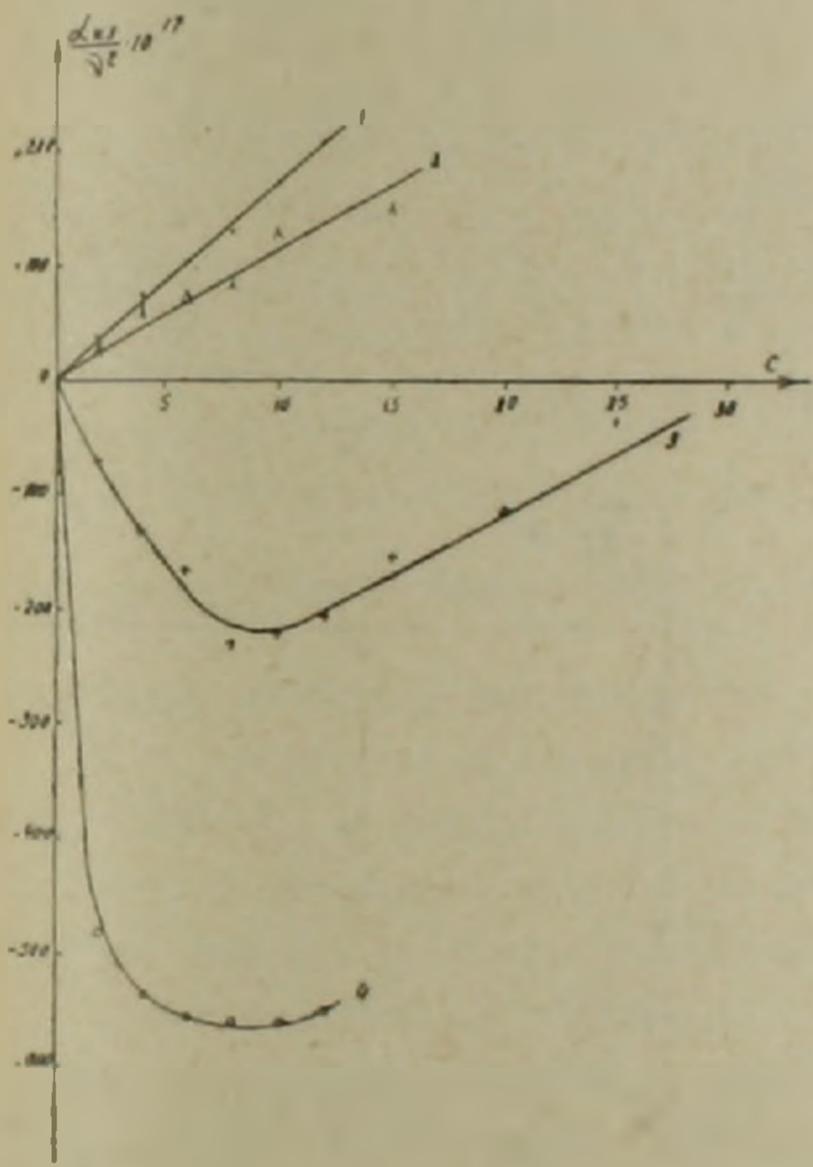
шения проводилось при частоте 6 мц и температуре 20°C, а для растворов полистирола в сероуглероде—0°C.

Зависимость избыточного поглощения от концентрации

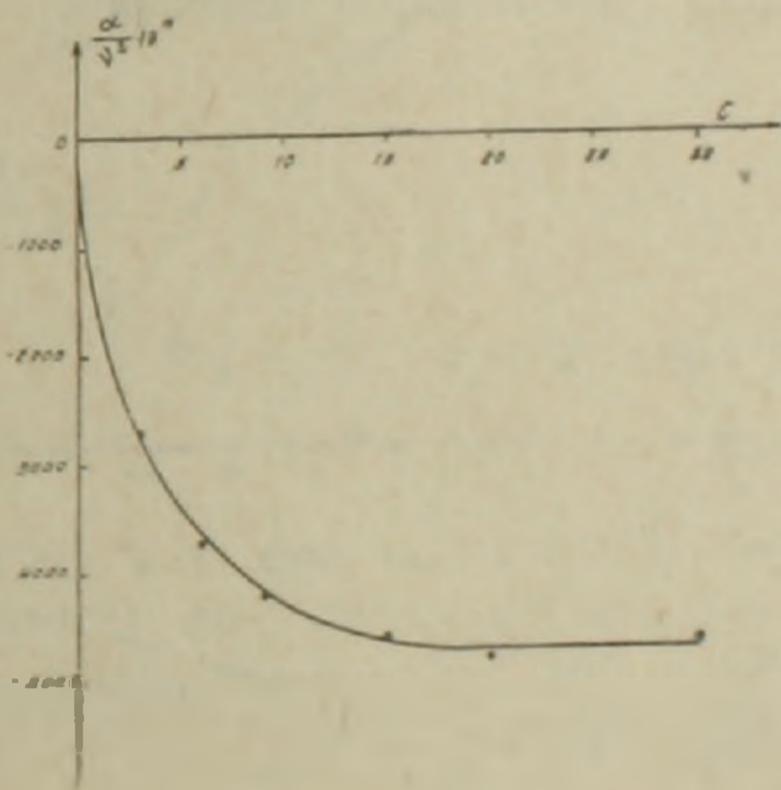
$$\frac{\alpha_{из}}{\nu^2} = \frac{\alpha - \alpha_0}{\nu^2}$$

(где α и α_0 — соответственно коэффициенты поглощения раствора и растворителя, ν — частота) в растворах полидисперсного полистирола ($\bar{M} = 2,8 \cdot 10^5$) в толуоле*, хлороформе, бензоле*, хлористом метиле* приведена на фиг. 1, а в растворах полистирола в сероуглероде—на фиг. 2, где концентрация в $\frac{2}{100 \text{ мл}}$.

В растворах полистирола в толуоле и хлороформе избыточное поглощение почти линейно увеличивается с ростом концентрации раствора, несмотря на то, что макровязкость раствора растет как $\eta_{\text{макр}} \bar{C}^3$ (11). Таким образом, эти результаты еще раз показывают, что поглощение ультразвуковых волн в растворах полимеров не определяется макровязкостью раствора.



Фиг. 1. Зависимость избыточного поглощения от концентрации в растворах полистирола в толуоле (1), в хлороформе (2), в бензоле (3), в хлористом метиле (4).



Фиг. 2. Зависимость избыточного поглощения от концентрации в растворах полистирола в сероуглероде.

Совсем иная картина наблюдается при распространении ультразвуковых волн в растворах полистирола в бензоле, хлористом метиле и сероуглероде. В этих растворах избыточное поглощение получается отрицательным, то есть поглощение в чистом растворителе больше, чем

* Данные, относящиеся к толуолу и бензолу, взяты из работы (12).

в растворе и уменьшается (до некоторой концентрации, которая зависит от величины K растворителя) с ростом концентрации полимера. Причем, чем больше значение K , тем меньше получается избыточное поглощение.

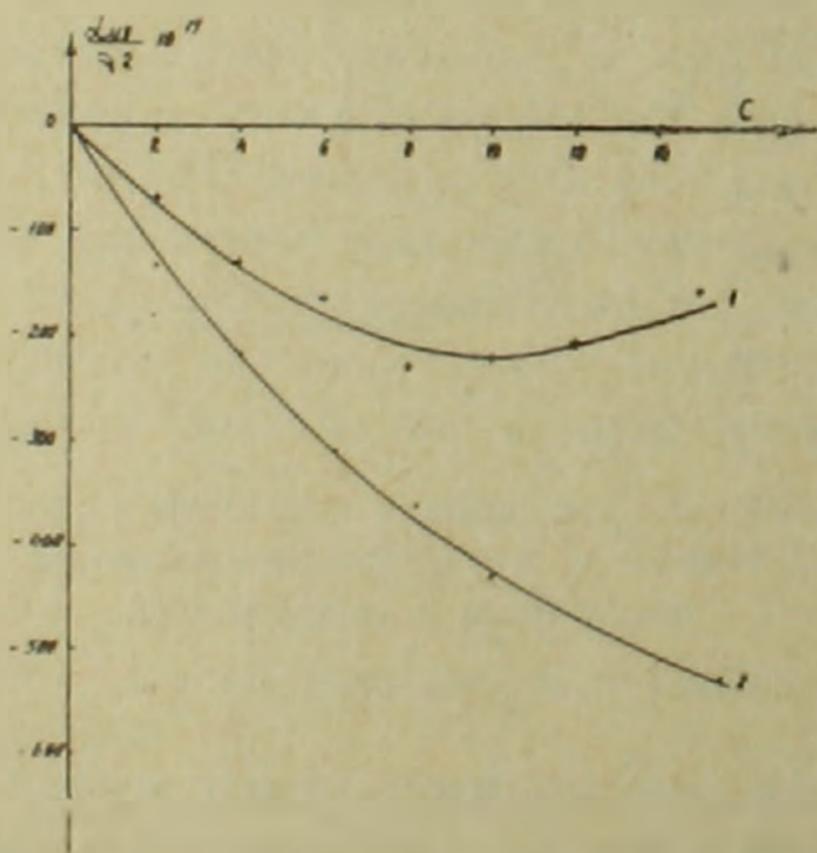
Это хорошо видно из табл. 1, где приводятся значения относительного избыточного поглощения в зависимости от концентрации для разных растворов.

Таблица

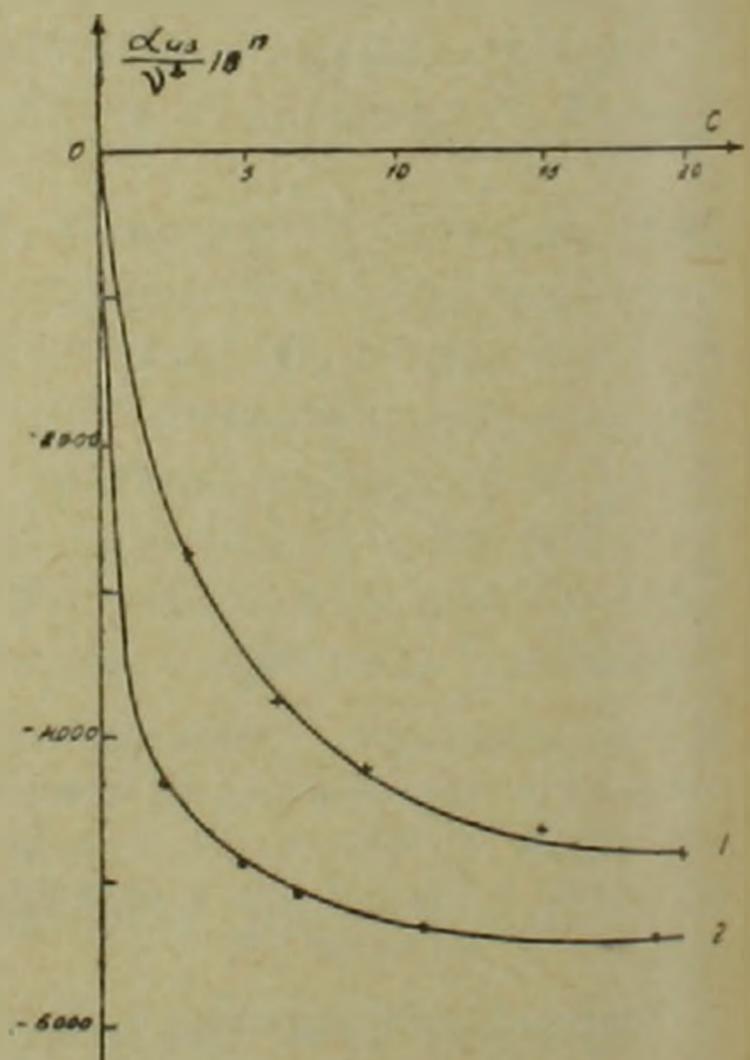
Зависимость относительного избыточного поглощения от концентрации для разных растворов

Растворитель	$\frac{\alpha}{\nu^2} 10^{17}$	$\frac{\eta'}{\eta}$	С				
			2 $\frac{z}{100 \text{ мл}}$	4 $\frac{z}{100 \text{ мл}}$	6 $\frac{z}{100 \text{ мл}}$	8 $\frac{z}{100 \text{ мл}}$	10 $\frac{z}{100 \text{ мл}}$
Толуол	82	14	+ 0,375	+ 0,715	+ 1,02	+ 1,32	+ 1,820
Хлороформ	400	40	+ 0,025	+ 0,05	+ 0,075	+ 0,1	+ 0,125
Бензол	835	140	- 0,084	- 0,158	- 0,197	- 0,273	- 0,263
Хлористый метилен	1120	230	- 0,42	- 0,47	- 0,49	- 0,495	-
Сероуглерод	5700	1000	- 0,39	- 0,556	- 0,65	- 0,72	- 0,756

Известно, что при прибавлении незначительного количества слабо поглощающей жидкости к сильно поглощающей поглощение смеси быстро уменьшается. Но поглощение в растворах полистирола в бензоле и сероуглероде значительно больше, чем в смесях жидкостей, где полистирол заменен своим мономером—стиролом, фиг. 3, 4.



Фиг. 3. Зависимость поглощения от концентрации в растворах полистирола в бензоле (1) и стирола в бензоле (2).



Фиг. 4. Зависимость поглощения от концентрации в растворах полистирола в сероуглероде (1) и стирола в сероуглероде (2).

Если принять, что полимер влияет на объемную вязкость растворителя таким же образом, как его мономер, то тогда величина

$$A = \left(\frac{\alpha}{\nu^2} \right)_{\text{раст.}} - \left(\frac{\alpha}{\nu^2} \right)_{\text{смесь}}$$

будет давать поглощение, обусловленное трением растворителя о молекулы полимера.

Результаты такого расчета для растворов полистирола в бензоле приведены на фиг. 5.

Такие расчеты, конечно, не очень правильны, так как нельзя принимать, что полимер и мономер этого полимера одинаково влияют на объемную вязкость растворителя. Это хорошо наблюдается в случае растворов полистирола в сероуглероде $\left(\frac{\eta'}{\eta} = 1000 \right)$, где после таких расчетов избыточное поглощение уменьшается в зависимости от концентрации.

Такой подход, как показывают наши эксперименты, можно принимать для таких растворов, у растворителей которых значение K не превышает 100.

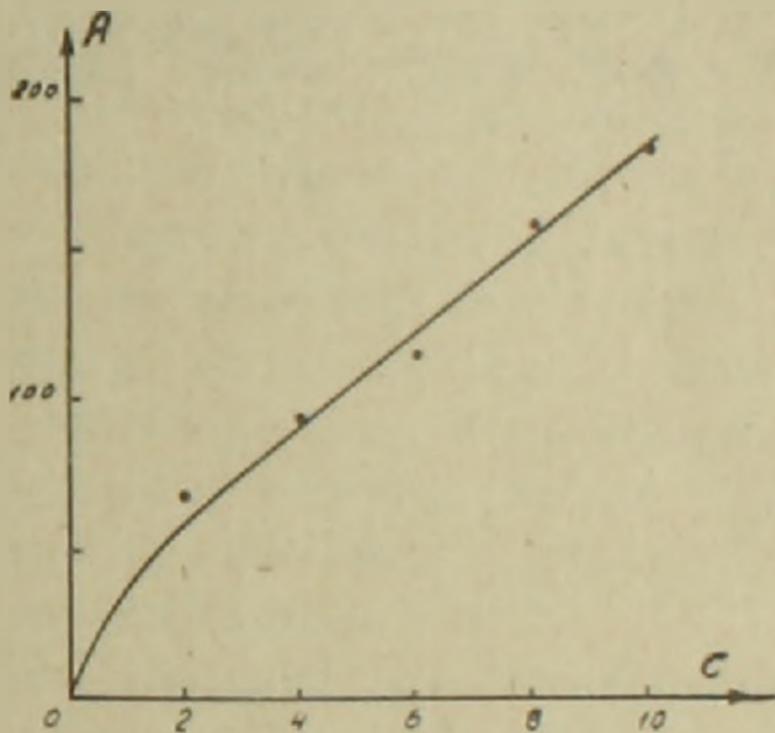
Из настоящей работы следует:

1) коэффициент поглощения ультразвуковых волн в растворах полимеров не всегда превышает коэффициент поглощения в чистом растворителе;

2) характер избыточного поглощения зависит, главным образом от отношения вязкостей $\frac{\eta'}{\eta}$ и объемной вязкости растворителя;

3) в растворах полимера долю поглощения, обусловленную трением растворителя о молекулы полимера, можно оценить, если значение K не превышает 100;

4) поглощение в растворах полимера получается больше, чем в смесях, где полимер заменен своим мономером. Это объясняется наличием трения в растворах полимера.



Фиг. 5.

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

Ն. Մ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Հայկական ՍՍՀ ԳԱ րդրակից-անդամ, Ն. Ա. ՆԱԼԻԱՆԻՅԱՆ և Վ. Յ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Ուլտրաձայնային ալիքների կլանումը պոլիստիրոլի լուծույրներում

Ներկա աշխատանքում հետազոտվում է ուլտրաձայնային ալիքների կլանումը պոլիստիրոլի լուծույթներում, որտեղ որպես լուծիչ օգտագործվում է տարբեր կենդանրվյալ հեղուկներ, որոնք

ունեն տարբեր $K = \frac{\eta'}{\eta}$ արժեքներ (η՝ ծավալային մածուցիկություն, η՝ սահմանային մածուցիկություն)։

Չափումները ցույց են տալիս, որ K -ի արժեքից կախված լրացուցիչ կլանումը կարող է լինել ինչպես դրական և ածի լուծույթի կոնցենտրացիայի ածի հետ մեկտեղ, այնպես էլ բացասական և նվազի մինչև որոշակի կոնցենտրացիա, շնայած այն բանին, որ լուծույթի մածուցիկությունը գերազանցում է լուծիչի մածուցիկությանը տասնյակ և հարյուրավոր անգամ։

Աշխատանքում ցույց է տրվում նաև, որ երբ K -ի արժեքը չի գերազանցում 100-ից, այն դեպքում կարելի է գնահատել լրացուցիչ կլանման այն մասը, որը պայմանավորված է լուծիչի և պոլիմերի մոլեկուլների շփումով (1—4)։

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ը Ն Ո Ւ Ք Յ Ո Ւ Ն

1 И. Г. Михайлов и Л. И. Татурина, ДАН СССР, т. 74, № 1, (1950). 2 И. Г. Михайлов и Л. А. Шагалова, ДАН СССР, т. 89, № 5 (1953). 3 И. Г. Михайлов, Сб. ст. Прим. ультраакустики к исслед. вещества, вып. 1, 1955. 4 И. Г. Михайлов и Н. М. Федоров, Вестник Лен. университ., серия физики и химии, № 16, 78, 1958. 5 Ю. Я. Готлиб и М. В. Волькенштейн, ДАН СССР, т. 89, № 5 (1953). 6 Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов, В. А. Соловьев, Доклад на Всес. конфер. по жидкому состоян. Киев, 1959. 7 Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов, «Акуст. журн.», т. 9, вып. 3, 1963. 8 К. М. Салихов, Диссертация, ИВС АН СССР, 1963. 9 В. Ф. Яковлев, Сб. ст. Прим. ультраакуст. к исслед. вещества, вып. 1, 1955. 10 Н. И. Кошкин, Сб. ст. Прим. ультраакуст. к исслед. вещества, вып. 1, 1955. 11 Дж. Ферри, Вязкоупруг. свойства полимеров, М., 1963. 12 Н. М. Кочарян, Н. А. Налбандян, В. Ц. Аракелян и Г. С. Фаршян, ДАН Арм. ССР, т. 39, № 4 (1964).