

И. Г. МИХАЙЛОВ и Л. А. ШАГАЛОВА

РАСПРОСТРАНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 12 II 1953)

В работе ⁽¹⁾ было найдено, что поглощение ультразвуковых волн в растворах желатины мало отличается от поглощения в чистом растворителе несмотря на то, что вязкость растворов может достигать значительной величины. Если структурную вязкость раствора желатины при некотором градиенте скорости условно принять за ньютоновскую вязкость, то коэффициент поглощения, вычисленный по формуле Стокса, оказывается в несколько раз больше найденного экспериментально. Можно предполагать, что подобное же явление должно наблюдаться во всех жидкостях, обладающих структурной вязкостью. С целью дальнейшего исследования этого явления нами было предпринято измерение поглощения и скорости ультразвуковых волн в растворах некоторых полимеров.

Растворы полимеров обладают, как известно, структурной вязкостью, о чем свидетельствует, прежде всего, существование зависимости вязкости от градиента скорости. Структурообразование начинается при тем более низких концентрациях, чем выше молекулярный вес полимера и чем большей разветвленностью обладают его молекулы. Образование структурных связей вызывает резкое возрастание вязкости при увеличении концентрации. Однако энергия связей обычно недостаточно велика, чтобы образовать стабильную жесткую сетку и привести раствор в гелеобразное состояние. Тепловое движение постоянно нарушает эти агрегаты, которые затем вновь образуются. При увеличении градиента скорости происходит частичная деструкция. При некоторых достаточно больших градиентах скорости наступает полная деструкция, и с этого момента вязкость сохраняет постоянное значение. С другой стороны, при очень малых градиентах, вязкость в некоторой небольшой области градиентов, остается постоянной ⁽²⁾. Это можно объяснить тем, что разрывающая сила, действующая на молекулярные агрегаты, меньше необходимой для деструкции при данной концентрации.

Можно предполагать, что при тех интенсивностях ультразвука, которые применяются при измерении скорости и поглощения, деструкции практически не происходит. Таким образом, при сравнении теоретических и экспериментальных значений коэффициента поглощения можно пользоваться значениями вязкостей, измеренных при наименьших градиентах.

В данной работе было измерено поглощение и скорость ультразвуковых волн в следующих растворах полимеров: 1) 13,4% водном растворе поливинилового спирта, 2) 5,4% растворе вистанекса в бензине, 3) в растворах полистирола в бензоле и 4) в растворах оппанола в трансформаторном масле. Измерение поглощения производилось: импульсным методом и методом призмы. При измерении поглощения импульсным ме-

тодом был использован дефектоскоп проф. С. Я. Соколова с частотами заполнения импульса 1,25, 2,50 и 3,75 мгц*.

Метод призмы, разработанный в нашей лаборатории, был ранее использован для измерения поглощения в твердых телах (3). В настоящей работе этот метод был применен для измерения поглощения в жидкостях. С этой целью были изготовлены латунные кюветы в виде призмы с различными преломляющими углами. В двух противоположных стенках призмы были вырезаны окна, а затем эти окна заклеивались очень тонкой животной пленкой, не растворяющейся в органических жидкостях. Скорость ультразвуковых волн измерялась ультразвуковым интерферометром.

Вискозиметрические измерения, произведенные вискозиметром Оствальда, показали, что в первых двух растворах наблюдается отчетливая зависимость вязкости от градиента скорости протекания раствора в капилляре. При изменении времени протекания от 20 мин. до 100 мин. вязкость изменялась: в растворе поливинилового спирта от 5,78 пуаз до 6,85 пуаз и в растворе вистанекса в бензине от 5,36 пуаз до 6,13 пуаз (при $t = 20^\circ$).

Если взять значения вязкости, соответствующие наименьшим градиентам, то величины α/v^2 , вычисленные по формуле Стокса (т. е. без учета объемной вязкости), оказываются равными, соответственно: для раствора поливинилового спирта $4400 \cdot 10^{-17}$ и для раствора вистанекса $\sim 12000 \cdot 10^{-17}$.

Таблица 1

Кон. энтрап. $\frac{\gamma}{\text{см}^3}$	Плотность $\frac{\gamma}{\text{см}^3}$	Скорость звука $\frac{m}{\text{сек}}$	В. вязкость γ пуаз	Частота ν мгц	Кэфф. поглощ. α см ⁻¹	$\alpha/\nu^2 \cdot 10^{17}$ экспер.	$\alpha/\nu^2 \cdot 10^{17}$ средн.	$\alpha \cdot \alpha^2 \cdot 10^{17}$ стокс
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,873	1310	0,007	1,25	—	850	850	8,6
				2,50				
				3,75				
4	0,884	1335	0,166	1,25	0,014	901	892	207
				2,50	0,60	943		
				3,75	0,12	833		
6	0,889	1327	0,468	1,25	0,012	825	795	592
				2,50	0,049	765		
				3,75	0,11	791		
8	0,894	1332	0,806	1,25	0,016	1160	1100	1000
				2,50	0,068	1070		
				3,75	0,153	1080		
10	0,898	1340	1,267	1,25	0,014	950	946	1540
				2,50	0,059	944		
				3,75	0,133	946		
14,2	0,910	1347	3,82	1,25	0,014	950	933	4510
				2,50	0,065	1020		
				3,75	0,14	1004		

Однако экспериментальные значения коэффициента поглощения у этих растворов оказались столь малыми, что лежали вне пределов чувствительности наших установок. Можно только сказать, что для этих

* Обычный типовой дефектоскоп УЗД-7 был по нашей просьбе переделан в лаборатории проф. С. Я. Соколова и приспособлен для количественных измерений. Пользуемся здесь случаем выразить благодарность проф. С. Я. Соколову и его сотрудникам.

растворов $\alpha/v^2 < 200 \cdot 10^{-17}$. Таким образом, явление, наблюдавшееся ранее в растворах желатины, имеет место и в указанных растворах.

В табл. 1 приведены результаты измерения скорости и поглощения ультразвуковых волн в растворах полистирола в бензоле.

В 1-м столбце табл. 1 указана концентрация полистирола в бензоле в граммах растворенного вещества на 1 см³ растворителя. В столбцах 2, 3, 4, 5 даны соответственно значения плотности, скорости звука, вязкости и частоты ультразвуковых волн. В столбце 6 даны измеренные значения коэффициента поглощения и в 7-м соответствующие значения α/v^2 . В 9-м столбце даны значения α/v^2 , вычисленные по формуле Стокса:

$$\frac{\alpha}{v^2} = \frac{8\pi^2\eta}{3\rho a^3}$$

Из данных табл. 1 видно, что, несмотря на быстрый рост вязкости раствора с концентрацией, поглощение мало увеличивается по сравнению с поглощением в чистом растворителе.

Вискозиметрические измерения этих растворов показали, что зависимость вязкости от градиента скорости наблюдается только при концентрации 14,2%.

Таким образом, несмотря на слабо выраженное структурообразование в указанном растворе, распространение звука сохраняет тот же характер, что и в полностью структурированных веществах (например, в растворах желатины).

Величина вязких потерь в чистом растворителе (бензоле) незначительна ($\alpha/v^2 = 8,6 \cdot 10^{-17}$). Экспериментальное же значение, зависящее главным образом от объемной вязкости, равно $850 \cdot 10^{-17}$. Прирост значения α/v^2 при растворении полистирола имеет величину $\sim 150 \cdot 10^{-17}$, что составляет приблизительно 15% от общей величины поглощения раствора.

Значительное влияние объемной вязкости на поглощение ультразвуковых волн в бензоле усложняет интерпретацию полученных данных. Чтобы устранить это затруднение, нами был исследован раствор оппанола в трансформаторном масле. Экспериментальное значение α/v^2 , в чистом трансформаторном масле всего лишь в 2 раза превышает вычисленное по формуле Стокса (в случае бензола в 100 раз).

Данные измерений и соответствующие значения α/v^2 , вычисленные по формуле Стокса для раствора оппанола в трансформаторном масле, представлены в табл. 2*.

Таблица 2

$C \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	$\rho \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	$a \frac{\text{м}}{\text{сек}}$	η пуаз	v м/сек	$\alpha \text{ см}^{-1}$	$\alpha/v^2 \cdot 10^{17}$ эксп.	$\alpha/v^2 \cdot 10^{17}$ СТОКС
0	0,888	1446	0,28	4,87	0,13	560	300
0,5	0,888	1440	0,77	4,87	0,14	590	764
1,0	0,888	1435	1,65	4,87	0,15	638	1651
2,0	0,889	1439	5,44	4,87	0,18	766	4803
3,0	0,889	1441	9,08	4,87	0,22	936	7990

Наибольший прирост экспериментального значения α/v^2 , в 3% растворе по сравнению с поглощением в чистом растворителе равен $380 \cdot 10^{-17}$, что составляет $\sim 70\%$. В то же время теоретическое стоксовское поглощение должно было бы возрасти в 27 раз.

* Ввиду большой трудности получения растворов высокомолекулярных веществ в столь вязком растворителе, удалось исследовать растворы с наибольшей концентрацией оппанола.

Большой интерес представляет вопрос о механизме распространения звука в исследованных нами растворах. Можно было предполагать, что при прохождении звуковой волны структурная сетка раствора высокополимера является стабильной. В этом случае дополнительное поглощение звука в растворе по отношению к чистому растворителю можно было бы объяснить существованием трения растворителя о неподвижную сетку возникающего при распространении звуковой волны.

Из приведенного нами грубого подсчета этого дополнительного трения следует, что, например, для 3% раствора оппанола вычисленный коэффициент поглощения на много порядков превышает измеренный.

Таким образом, модель совершенно неподвижной сетки оказывается неприменимой и поэтому необходимо как-то учитывать движение звеньев молекулярной цепочки вместе с растворителем.

Ю. Я. Готлибом и М. В. Волькенштейном⁽⁴⁾ был произведен расчет потерь энергии при прохождении звуковой волны в вязкой жидкости, в которую погружена полимерная сетка. При расчете они воспользовались моделью полимера В. А. Каргина и Г. Л. Слонимского. Ими в качестве модели отдельной молекулы было предложено рассматривать цепочку, состоящую из шаров, последовательно соединенных упругими пружинами. Учет межмолекулярного взаимодействия может быть произведен в этой модели путем введения в рассмотрение вязкой среды, окружающей цепочку. Исходя из этой модели, можно представить себе структуру раствора полимера следующим образом. Молекулы в растворе образуют сетку. Между узлами сетки молекула представляется моделью Каргина и Слонимского. Но теперь вязкая среда, окружающая молекулу, выражает не взаимодействие молекул между собой, а взаимодействие молекулы с растворителем.

Расчет, произведенный Ю. Я. Готлибом и М. В. Волькенштейном, приводит к следующему значению дополнительного поглощения:

$$\Delta\alpha = N \frac{8}{3} r \frac{a^2}{16n} \frac{1}{\rho_{ж}} \frac{\omega^2}{a_{зв}^3} \sum_{p=1}^n \frac{\cos^2 \frac{\pi p}{2(n+1)} / \sin^4 \frac{\pi p}{2n}}{1 + \omega^2 \tau_p^2},$$

где N — число молекул полимера в 1 см^3 . Под молекулой полимера понимается отрезок действительной молекулы между соседними узлами сетки; r — коэффициент трения кинетического сегмента о вязкий растворитель, a — проекция расстояния между двумя узлами на заданное напряжение, n — число кинетических сегментов в молекуле, τ_p — время релаксации для отрезка молекулы из p кинетических сегментов, $a_{зв}$ — скорость звука.

Ориентировочный подсчет, произведенный для раствора полистирола в бензоле (полагая $\omega^2 (\tau_p^2)_{\max} \gg 1$), дает удовлетворительное согласие с опытными данными.

Поступило
10 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Г. Михайлов, Л. И. Тарутина, ДАН, 74, № 1, 41 (1950). ² А. С. Колбановская, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 12, № 3, 208 (1950). ³ И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, ДАН, 78, № 2, 245 (1951). ⁴ Ю. Я. Готлиб, М. В. Волькенштейн, ДАН, 89, № 5 (1953).