

ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ

И. Г. Михайлов

В предыдущих работах [1—5] было показано, что в концентрированных растворах полимеров поглощение ультразвуковых волн мало отличается от поглощения в чистых растворителях, несмотря на то, что вязкость растворов может достигать значительной величины. Это явление было вначале обнаружено в растворах желатина [1], а затем и в растворах ряда синтетических полимеров и каучуков [2, 4, 5]. Вопрос о природе этого явления обсуждался в работах [3, 6]. Известно, что молекулы желатина образуют в растворе достаточно прочную сетку, вследствие чего концентрированные растворы обладают некоторой сдвиговой упругостью. При достаточных сдвиговых напряжениях, превышающих предел упругости, появляется текучесть, имеющая, однако, неньютоновский характер.

В растворах каучуков так же образуется полимерная сетка. Однако эта сетка не является стабильной и длительность жизни ее узлов не велика. Растворы каучуков приближаются к истинным, у которых текучесть проявляется при любых малых напряжениях сдвига. Вязкость же у этих растворов так же не является ньютоновской, а зависит от величины градиента скорости. Полученные экспериментальные данные показывают, что, несмотря на значительное различие в упруго-вязких свойствах этих растворов, распространение ультразвуковых волн в них имеет одинаковый характер. Это заставляет предполагать, что вообще во всех растворах, обладающих неньютоновской («структурной») вязкостью, поглощение ультразвуковых волн будет мало отличаться от поглощения в чистом растворителе.

Вещество $t = 20^\circ \text{C}$	Концентрация, $\frac{g}{100 \text{ мл}}$	$\alpha/\nu^2 \cdot 10^{17} \text{сек}^2 \text{см}^{-1}$, $\nu = 14,6 \text{ мГц}$	$\frac{\alpha \text{ раствора}}{\alpha \text{ растворит.}}$	$\frac{\eta \text{ раствора}}{\eta \text{ растворит.}}$
Вода	—	29	—	—
Агар-агар в воде	0,25	39	1,27	11
» » » »	0,50	45	1,38	2200
Поливиниловый спирт в воде	5,0	48	1,65	13
» » » »	10,0	83	2,86	160
Спиртобензольный растворитель 1:1	—	80,0	—	—
Этилцеллюлоза в спиртобензольном растворителе	5	145	1,81	130
Сыворотка нативная	4—5	88	—	—
Сыворотка денатурированная	»	143	1,63	100

Для проверки этого предположения было измерено поглощение в некоторых не исследованных ранее растворах искусственных и природных полимеров. Были исследованы растворы поливинилового спирта в воде, агар-агара в воде, этилцеллюлозы в спиртобензольном растворителе и в растворе белка. Измерения поглощения производились импульсным методом на частоте 14,6 мГц. Вязкость измерялась методом падающего шарика при малых скоростях падения. Результаты измерений представлены в таблице, где α — коэффициент поглощения, η — коэффициент вязкости и ν — частота ультразвука. Из таблицы видно, что во всех растворах поглощение ультразвуковых волн всего лишь в 1,5—3 раза больше, чем в чистых растворителях, хотя вязкость растворов возрастает в десятки и в сотни раз. Например, в растворе агар-агара в воде с концентрацией 0,5 г/100 мл вязкость возрастает в 2200 раз, а поглощение — всего в 1,38 раза.

В последних двух строках таблицы приведены результаты измерения поглощения ультразвуковых волн в растворах белка. В качестве растворов белка использовалась фракционированная сыворотка крови человека, содержащая только глобулиновые фракции белков плазмы. В естественном состоянии, в водном растворе молекулы глобулярных белков имеют вид компактных глобул, скрепленных изнутри водородными, солевыми и другими связями. Под действием посторонних агентов молекулы могут переходить в «денатурированное состояние». По-видимому, оно соответствует разрыву ряда внутренних связей и разрыхлению всей молекулы, при котором освобождаются некоторые активные группы. Эти группы, взаимодействуя, способны образовать агрегаты молекул. В отличие от других растворов, мы сравнивали здесь поглощение и вязкость не раствора и растворителя, а денатурированной и нативной сыворотки, так как именно денатурация белка связана с появлением структурной вязкости. Денатурация производилась нагреванием. Сыворотка нагревалась приблизительно до 70° , а затем постепенно охлаждалась до 20° . Денатурированная сыворотка теряла прозрачность, и вязкость ее сильно возрастала. Из таблицы видно, что хотя вязкость после денатурации увеличилась приблизительно в 100 раз, поглощение ультразвуковых волн увеличилось всего в 1,63 раза.

Таким образом, полученные результаты подтверждают предположение об общем механизме поглощения ультразвуковых волн во всех структурированных растворах.

Автор выражает благодарность В. А. Ратнеру за участие в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Михайлов, Л. И. Тарутина. Поглощение ультразвуковых волн в растворах желатины. Докл. АН СССР, 1950, 74, 1, 41—44.
2. И. Г. Михайлов, Л. А. Шагалева. Распространение ультразвуковых волн в растворах полимеров. Докл. АН СССР, 1953, 89, 5, 829—832.
3. И. Г. Михайлов. Распространение звука в растворах, обладающих структурной вязкостью. Сб. «Применение ультразвука к исследованию вещества», М., МОПИ, 1955, 1, 61—78.
4. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова. Поглощение ультразвуковых волн большой амплитуды в структурированных растворах. Акуст. ж., 1957, 3, 3, 239—242.
5. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова. Распространение ультразвука в растворах полимеров. Вестн. ЛГУ, 1958, 16, 3, 78—88.
6. М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб. О поглощении ультразвука в растворах полимеров. Докл. АН СССР, 1953, 89, 5, 821.

Ленинградский государственный университет

Поступило в редакцию
14 мая 1962 г.

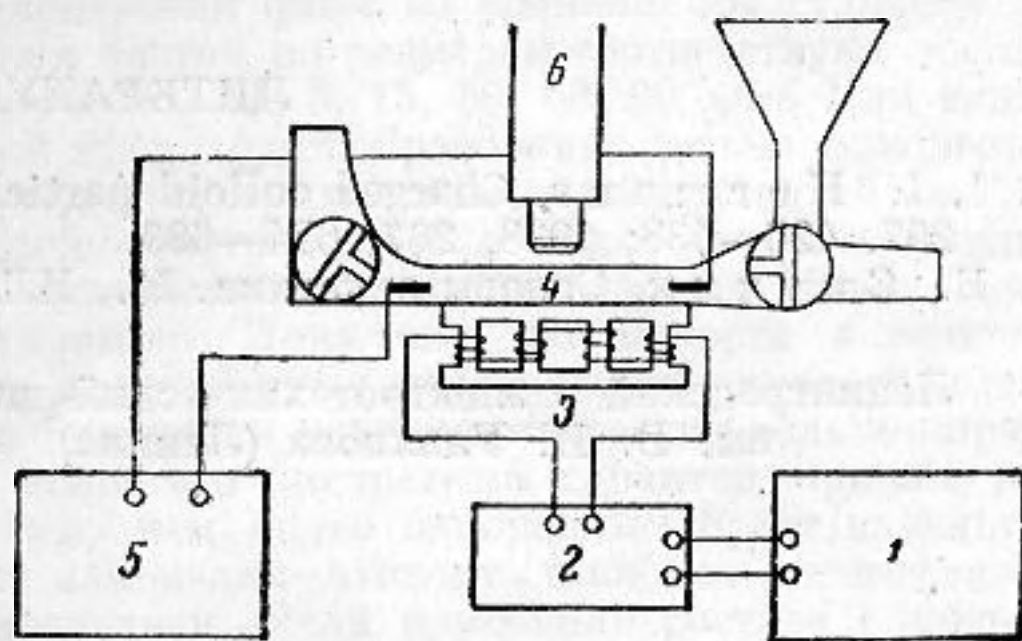
ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ ВЗВЕСЕЙ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

И. Б. Московенко, Е. Д. Пигулевский, Н. Г. Семенова

При исследовании электростатического выделения коллоидных частиц катализатора ($Al_2O_3 \cdot SiO_2 + Cr_2O_3$) из раствора полиэтилена в органических растворителях было обнаружено значительное увеличение эффективности сепарации при воздействии на взвесь ультразвуковых колебаний низких частот. При озвучивании взвеси резко возрастала электрофоретическая подвижность коллоидных частиц, причем характер электризации отличался от хорошо исследованного механизма электризации коллоидных частиц, взвешенных в слабых и сильных электролитах [1]. По данным работы [1] у коллоидных частиц в электролитах под действием ультразвукового поля появлялся дипольный момент за счет нарушения симметрии двойного электрического слоя мицеллы. В наших опытах частицы, взвешенные в неэлектропроводных жидкостях, под действием ультразвуковых колебаний приобретали отрицательный электрический заряд.

При помощи микрокамеры Абрамсона-Дофмана был измерен эффективный электрический заряд частиц, приобретаемый ими в ультразвуковом поле. Схема установки приведена на фиг. 1 (1 — ультразвуковой генератор, 2 — термоэлектрический ваттметр, 3 — магнитострикционный излучатель, 4 — микрокамера, 5 — высоковольтный выпрямитель, 6 — микроскоп).

Стеклоаная рабочая часть микрокамеры — прямоугольной формы размерами $40 \times 40 \times 2$ мм. Нижняя (контактная) и верхняя (смотровая) стенки микрокамеры 40×40 сошлифованы до толщины 0,2 мм и отполированы. Камера притиралась контактной поверхностью к излучателю на силиконовом масле. С противоположной стороны излучатель демпфирован пористой резиной. Излучатель непрерывно охлаждался проточной водой. Электрическая мощность, потребляемая излучателем, измерялась мостиковым термоэлектрическим ваттметром. Измеренный в этих условиях электроакустический к. п. д. ($k_{ЭА} = 30\%$) позволял определить удельную поверхностную мощность излучения. Частота генератора в пределах полосы пропускания излучателя подстраивалась таким образом, чтобы избежать установления стоячей волны в камере вдоль контактной плоскости. Эта волна, обязанная, вероятно, изгибным колебаниям стенок микрокамеры, вызывала аккумуляцию частиц в пучностях и затрудняла измерение истинной электрофоретической подвижности. Измерения проводились в однородном участке электрического поля напряженностью 1 кВ/см. При этой напряженности подвижность частиц без ультразвукового поля была пренебрежимо мала (меньше чувствительности метода).



Фиг. 1