

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОМОЩИ УЛЬТРАЗВУКА

И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова

Показано, что коэффициент поглощения ультразвуковых волн является чувствительной характеристикой структурных изменений, происходящих в концентрированных растворах полимеров. Обнаружено значительное изменение коэффициента поглощения в интервале температур от 0 до 60°, которое может быть объяснено только изменением структуры раствора под влиянием температуры.

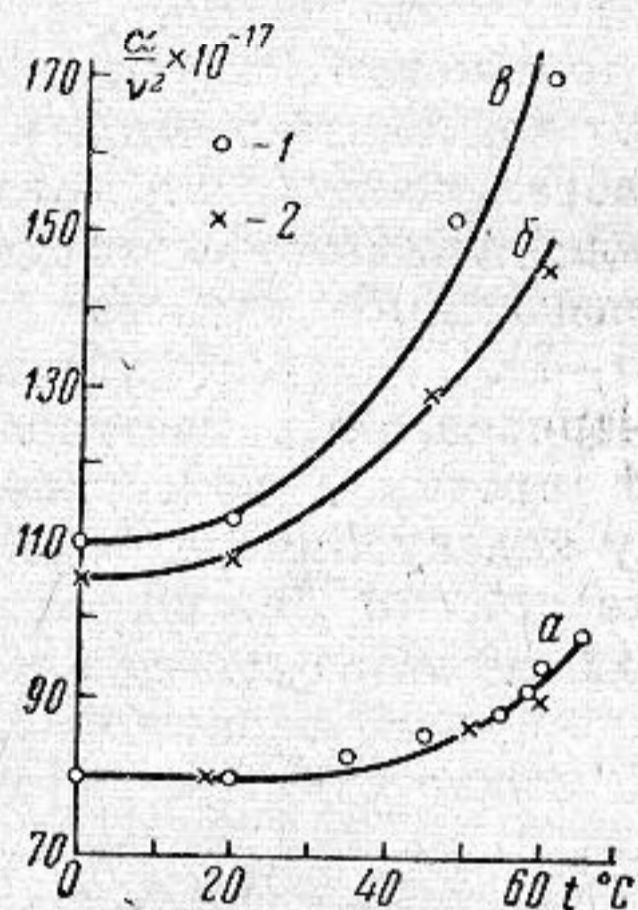
Высказано предположение, что структурные изменения, вызванные интенсивным ультразвуком, а также повышением температуры, связаны с изменением числа временных ван-дер-ваальсовых узлов полимерной сетки. Показано, что структурные изменения в интенсивном ультразвуковом поле не вызываются кавитацией.

Известно, что при воздействии интенсивных ультразвуковых колебаний на концентрированные растворы полимеров можно наблюдать деполимеризацию или тиксотропное изменение структуры этих растворов. Большинство опубликованных до сих пор работ было посвящено изучению деполимеризации. Что касается тиксотропных изменений, возникающих под влиянием ультразвука, то они наблюдались только в гелях природных полимеров, а именно, желатины, обладающей большим временем тиксотропного восстановления [1]. В растворах синтетических полимеров, имеющих малые времена тиксотропного восстановления (порядка нескольких минут), наблюдение тиксотропии под влиянием ультразвука представляет большие трудности. Это объясняется тем, что обычно для обнаружения тиксотропных изменений применяется вискозиметрическая методика. Она позволяет мгновенно фиксировать изменения только в том случае, когда раствор облучается непосредственно в вискозиметре, что не всегда просто осуществить. Если облучение производится в специальной кювете, то раствор при переливании в вискозиметр может полностью восстановить свои первоначальные свойства. Поэтому такая методика может быть применена по существу только для изучения необратимых изменений свойств растворов (деполимеризации).

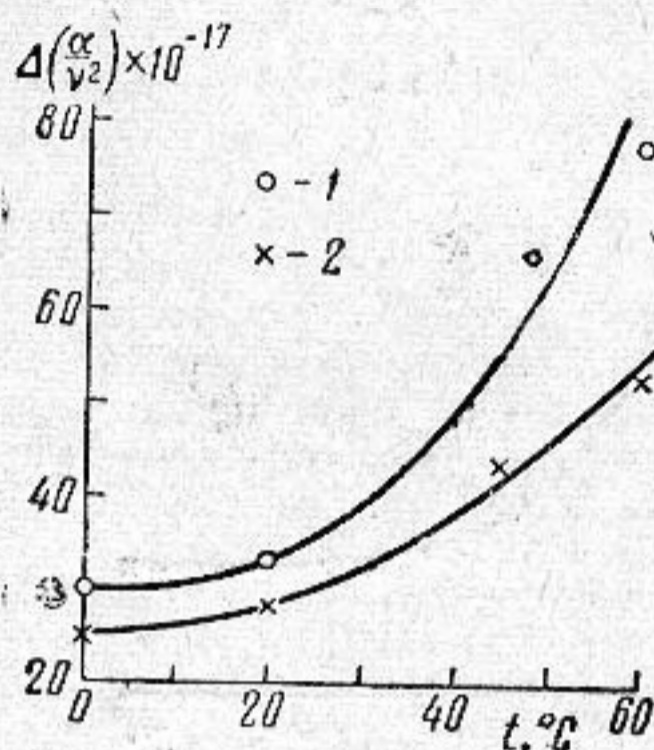
Нами было обнаружено [2, 3], что при облучении растворов синтетических полимеров достаточно интенсивным ультразвуком наблюдается обратимое изменение их структурных свойств. Это изменение проявляется в возрастании коэффициента поглощения ультразвуковых волн, применяющихся для облучения, причем наблюдается тем большее увеличение поглощения, чем больше интенсивность ультразвука. После выключения мощного ультразвука первоначальное значение коэффициента поглощения раствора полностью восстанавливается, что несомненно свидетельствует о тиксотропном изменении структуры раствора. Измерения показали, что коэффициент поглощения ультразвука у облученного раствора всегда больше, чем у необлученного, причем раствор поглощает ультразвук тем сильнее, чем большие структурные изменения в нем произошли.

Таким образом, ультразвук может быть использован и как средство воздействия на структурированные системы, и, одновременно, как средство контроля этого воздействия.

Этот метод позволяет обнаруживать структурные изменения вещества в момент облучения и проследить изменение свойств раствора во времени. Кроме того, из сказанного следует, что измерение коэффициента поглощения ультразвуковых волн вообще может представлять собой достаточно чувствительный метод исследования структурных изменений, происходящих в структурированных системах под влиянием тех или иных воздействий.



Фиг. 1



Фиг. 2

Мы воспользовались этим методом для изучения влияния температуры на изменение структуры растворов полимеров, так как считали, что под действием температуры должно происходить такое же изменение структуры растворов, как и в интенсивном ультразвуковом поле. С этой целью нами были исследованы растворы полиизобутилена в бензине разных молекулярных весов и концентраций в интервале температур от 0 до 60°. В том же температурном интервале был измерен коэффициент поглощения растворителя (бензина). По этим данным вычислялась величина

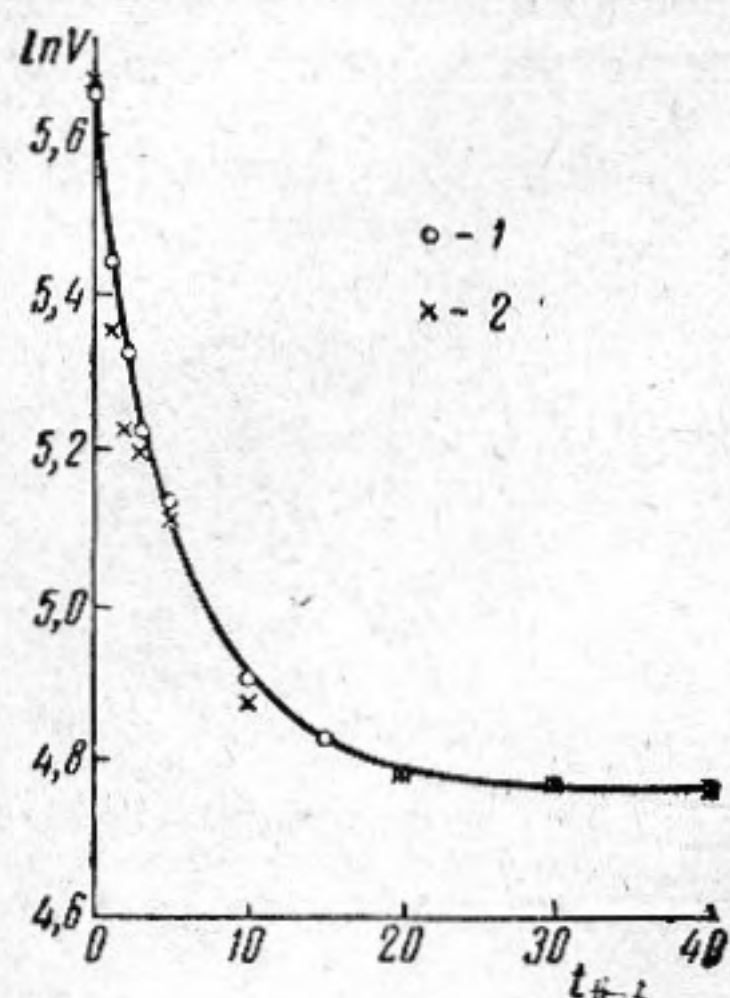
$\Delta \left(\frac{\alpha}{v^2} \right) = \frac{\alpha}{v^2} - \frac{\alpha_0}{v^2}$, где α — коэффициент поглощения раствора, α_0 — коэффициент поглощения растворителя, v — частота ультразвука. Величина $\Delta(\alpha/v^2)$ определяется присутствием полимера в растворе и его структурными изменениями. Измерения были выполнены импульсным методом на частотах 15 и 25 мгц.

Приведем в качестве примера результаты измерения коэффициента поглощения ультразвуковых волн в чистом бензине и в 8%-ном растворе полиизобутилена с молекулярным весом $105 \cdot 10^3$ в бензине. На фиг. 1 дана зависимость величины $\alpha/f^2 \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-1} \text{ сек}^2$ от температуры для чистого бензина (кривая *a*) и для раствора полиизобутилена (кривые *b* и *c*). Кружочками обозначены экспериментальные точки, относящиеся к частоте 15 мгц, крестиками — относящиеся к частоте 25 мгц. Фиг. 2 дает соответствующую температурную зависимость величины $\Delta(\alpha/v^2)$.

Из приведенных результатов видно, что величина $\Delta(\alpha/v^2)$ в исследованном растворе сильно возрастает при увеличении температуры. В то же время известно, что величина $\Delta(\alpha/v^2)$ определяется вязкими потерями в растворителе при относительном движении растворителя и полимерной сетки. Поэтому, при уменьшении вязкости растворителя с температурой следовало бы ожидать уменьшения величины $\Delta(\alpha/v^2)$.

Для объяснения роста величины $\Delta(\alpha/v^2)$ остается предположить, что при увеличении температуры в растворе происходят те же структурные

изменения, что и в интенсивном ультразвуковом поле, которые и приводят к увеличению поглощения. Это предположение качественно согласуется с данными теоретических расчетов [4], из которых следует, что поглощение должно расти при увеличении длины цепей, т. е. при разрыхлении сетки и рост должен быть тем заметнее, чем ниже частота ультразвука, на которой измеряется поглощение. Полученная на опыте различная температурная зависимость при различных частотах согласуется



Фиг. 3

с этой точкой зрения и с опубликованными ранее результатами [3] о частотной зависимости величины $\Delta (\alpha/v^2)$.

Судить о том, какие структурные изменения могут возникать в концентрированных растворах полимеров, можно на основании общепринятого взгляда на структурно-вязкостные свойства таких растворов [5—7]. В рассматриваемых нами концентрированных растворах полимеров нет прочных, долговременных связей между молекулами, но зато существуют статистически возникающие в разных точках раствора ван-дер-ваальсовы связи с коротким периодом жизни. В результате можно считать, в растворе существует сетка, узлами которой являются такие временные ван-дер-ваальсовы связи. Они могут возникать и распадаться под влиянием теплового движения, однако при данной температуре в растворе

существует одновременно достаточное число таких узлов из-за статистического равновесия между их числом и числом невзаимодействующих групп, которые при удачном столкновении могут образовать узлы. По закону распределения Больцмана это можно записать так:

$$N_y | N_{гр} = A e^{U_{jk}T},$$

где N_y — число узлов в растворе, $N_{гр}$ — число невзаимодействующих групп, A — вероятностный фактор, U — энергия связи.

При увеличении температуры равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа узлов, сетка становится более рыхлой, длина цепей увеличивается и величина $\Delta (\alpha/v^2)$ возрастает. Действие интенсивного ультразвука сводится, по-видимому, к ослаблению энергии связи узла, что тоже приводит к разрыхлению сетки и увеличению $\Delta (\alpha/v^2)$. Приведенные соображения позволяют качественно объяснить наблюдаемые явления.

По вопросу о механизме тиксотропного разжижения гелей под действием ультразвука пока нет определенной точки зрения. В первых работах [1, 8] по изучению влияния ультразвука на тиксотропное разжижение гелей было высказано предположение, что существенную роль при этом играет кавитация. Наши наблюдения тиксотропии концентрированных растворов полимеров проводились при частоте 5 мгц, при которой, как известно, возникновение кавитации сильно затруднено. Однако мы все же поставили дополнительные опыты по исследованию влияния кавитации на тиксотропное разрушение изучаемых растворов. С этой целью было исследовано распространение ультразвука в концентрированных растворах полимеров, находящихся под повышенным давлением в специально сконструированной для этой цели кювете — автоклаве. Повышение давления создавалось за счет теплового расширения самого раствора. Раствор заливали в герметическую кювету — автоклав при температуре 0° так, чтобы он заполнял всю кювету, не оставляя места

для воздуха. Уже при температуре 20° в жидкости возникало давление порядка 20 атм . Давление измерялось манометром. Результаты измерения для 8% раствора полиизобутилена с молекулярным весом $162 \cdot 10^3$ в бензине при давлениях 0 и 19 атм приведены на фиг. 3 (1 — $P = 0 \text{ атм}$, 2 — $P = 19 \text{ атм}$); по оси ординат отложен \ln напряжения на приемном кварце, а по оси абсцисс — время в минутах. Напряжение на излучающем кварце составляло 1000 в . Эти данные показывают, что явления, наблюдающиеся при облучении раствора мощным ультразвуком и подробно описанные в работах [2, 3], практически не зависят от давления.

Таким образом, эти опыты подтверждают высказанную нами ранее точку зрения о том, что разрушение структуры раствора в интенсивном ультразвуковом поле происходит не вследствие кавитации, а под действием вязких сил, при относительном движении растворителя и молекул полимерной сетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. F r e u n d l i c h, D. W. G i l l i n g. The influence of ultrasonic waves on the viscosity of colloidal solutions. Trans. Farad. Soc., 1938, 34, 649.
2. И. Г. М и х а й л о в, Н. М. Ф е д о р о в а. Поглощение ультразвуковых волн большой амплитуды в структурированных растворах. Акуст. ж., 1957, 3, 3, 293—242.
3. И. Г. М и х а й л о в, Н. М. Ф е д о р о в а. Распространение ультразвука в растворах полимеров. Вестн. ЛГУ. Сер. физики и химии, 1958, 16, 3, 78.
4. Ю. Я. Г о т л и б, К. М. С а л и х о в, В. А. С о л о в ъ е в. Теория поглощения ультразвука в растворах полимеров. Доклад на Всес. конференции по жидкому состоянию, 1959, Киев.
5. В. А. К а р г и н, Г. Л. С л о н и м с к и й. Краткие очерки по физике — химии полимеров. М., Изд-во МГУ, 1960.
6. С. А. Г л и к м а н. Введение в физическую химию высокополимеров. Изд-во Саратов. гос. университета, 1959.
7. Ю. С. Л и п а т о в, Н. Ф. П р о ш л я к о в а. Современные представления о гелеобразовании в растворах полимеров и о строении гелей. Усп. химии, 1961, 30, 4, 517—531.
8. Н. F r e u n d l i c h, K. S ö l l n e r. The influence of ultrasonic waves on gels. Trans. Farad. Soc., 1936, 32, 966.

Ленинградский государственный
университет

Поступила в редакцию
11 мая 1962 г.