

УДК 534.29 : 541.6

**ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОГО УЛЬТРАЗВУКА НА СТРУКТУРУ
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ***Н. М. Федорова*

Приводится объяснение влияния интенсивного ультразвука на структуру концентрированных растворов полимеров, основанное на учете изменения вероятности распада узлов полимерной сетки в ультразвуковом поле. Показано, что такое объяснение хорошо подтверждается экспериментальными результатами по исследованию зависимости пороговых напряжений от температуры и зависимости величины поглощения звука в растворах при разрушении их структуры от величины напряжения на излучающем кварце. Экспериментальное исследование первой зависимости дает возможность определять относительные энергии межмолекулярного взаимодействия.

В предыдущих работах [1—3] сообщалось о наблюдении обратимых структурных изменений в концентрированных растворах полимеров под влиянием интенсивного ультразвукового поля и при повышении температуры.

По поводу структурных изменений было высказано предположение, что они связаны с изменением числа узлов полимерной сетки, существование которой в концентрированных растворах полимеров, вследствие межмолекулярного взаимодействия, принято как в упомянутых экспериментальных, так и в теоретических работах, посвященных описанию этих явлений [4—6]. При этом считается, что узлами сетки могут являться временные ван-дер-ваальсовы связи, время жизни которых больше периода применяемого ультразвука ($\sim 10^7$ гц). Поэтому для объяснения механизма распространения ультразвука во всех этих работах использовано представление о частичном увлечении полимерной сетки движущимся растворителем.

В работах [2, 3] показано, что повышение температуры и применение интенсивного ультразвука приводит к увеличению коэффициента поглощения звука в растворе. Это было объяснено тем, что при увеличении температуры и при применении интенсивного ультразвука изменяется равновесная концентрация узлов, сетка становится более рыхлой, длина цепей увеличивается и поглощение возрастает. При этом изменение числа узлов, очевидно, связано с изменением вероятности распада их под влиянием температуры и интенсивного ультразвука.

Зависимость вероятности распада узла от температуры имеет вид:

$$W = Ae^{-U/kT}, \quad (1)$$

где U — высота потенциального барьера, определяющего энергию связи узла. Очевидно, что при увеличении температуры W увеличивается.

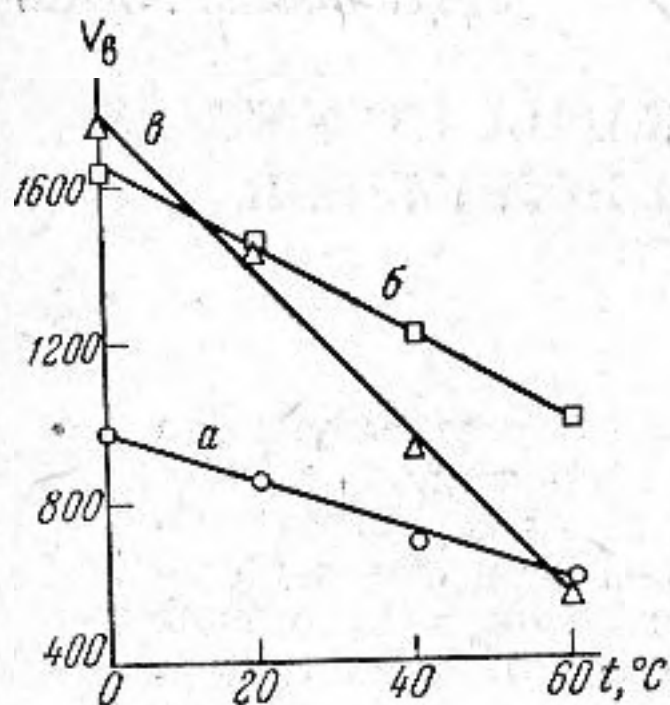
Наблюдаемые структурные изменения в интенсивном ультразвуковом поле можно попытаться объяснить следующим образом. Предположим, что разрушение по-прежнему происходит вследствие теплового движения, а ультразвуковое поле создает условия, при которых это разрушение облегчается. В частности, по аналогии с процессом ионной электропроводности твердых тел [7], а также с процессом разрыва химических связей [8] мож-

но ожидать, что на взаимодействующие группы соседних молекул в ультразвуковом поле действует некоторая сила, вызывающая изменение высоты потенциального барьера на величину ΔU . При этом $W = Ae^{-(U-\Delta U)/kT}$.

Величина ΔU определяется приложенным ультразвуковым полем*. В работе [3] было показано, что изменение структуры раствора происходит не под влиянием кавитации. В связи с этим довольно вероятным представляется предположение о том, что действующая сила является силой

трения между полимерными цепями и растворителями. Потому она, будучи пропорциональной скорости смещения частиц жидкости, может быть линейно связана с напряжением на излучающем кварце V , т. е. $\Delta U = \beta V$, где β — коэффициент пропорциональности.

Таким образом, при наличии ультразвукового поля вероятность распада узла увеличивается и становится равной $W = Ae^{-(U-\beta V)/kT}$. При этом ясно, что ультразвук малой амплитуды не может произвести заметного изменения вероятности распада узла, но при увеличении амплитуды ультразвука эта вероятность возрастает, и в растворе начинают происходить заметные структурные изменения. Безусловно, зависи-



Фиг. 1

мость вероятности распада узла, а следовательно, и структурных изменений, от напряжения на излучающем кварце носит плавный характер. Однако на опыте мы можем надежно фиксировать лишь такие структурные изменения, в результате которых произошло уменьшение со временем величины принятого сигнала на 5% и более от его первоначальной величины. Поэтому для характеристики напряжений на излучающем кварце, при которых происходят наблюдаемые структурные изменения, в работах [1, 2] было введено понятие о послепороговых напряжениях, так как минимальное напряжение на излучающем кварце, вызывающее соответственно минимальные наблюдаемые структурные изменения, было названо пороговым напряжением. Обозначим его V^* . При этом вероятность распада узла будет W^* . Тогда

$$W^* = Ae^{-\frac{U-\beta V^*}{kT}}$$

Очевидно, что одно и то же значение W^* может наблюдаться при различных комбинациях величин T и V^* , например T_1, V_1^* и T_2, V_2^* , причем если $T_1 > T_2$, то $V_1^* < V_2^*$. Для этого необходимо выполнение условия:

$$\frac{U - \beta V_1^*}{kT_1} = \frac{U - \beta V_2^*}{kT_2} = \text{const},$$

т. е. $U - \beta V^* = C \cdot kT$. Отсюда

$$V^* = BV - DT, \quad (2)$$

где $B = 1/\beta$, а $D = k \cdot C/\beta$.

Такая зависимость хорошо описывает полученные экспериментальные данные по влиянию температуры на величину порогового напряжения. Это видно из фиг. 1, где по оси ординат отложены значения пороговых напряжений в вольтах, а по оси абсцисс — температура для 10% раствора полиизобутилена (ПИБ) с молекулярным весом 98 000 в бензине (а), 10% раствора полистирола (ПС) с молекулярным весом 600 000 в толуоле (б) и 10% раствора нитрильного каучука (СНКН26) в толуоле (в).

Из выражения (2) видно, что оно при $T = 0$ переходит в $V = BU$. Это уравнение можно использовать для оценки относительных значений энергий связи узлов, если предположить, что коэффициент B является постоянным для различных растворов полимеров в разных растворителях.

* Необходимо отметить, что приложенное поле не постоянно по величине, и потому принимается некоторое эффективное поле.

Отсюда $V_1/V_2 = U_1/U_2$, где V_1 и U_1 относятся к одному раствору, а V_2 и U_2 — к другому.

Как видно из таблицы, полученные ультразвуковым методом значения отношений энергий связи узлов хорошо согласуются с аналогичными величинами, определенными в работе [9] по изменению T_g полимеров при набухании. Это свидетельствует о том, что коэффициент B в выражении (2) действительно можно считать приблизительно одинаковым для исследованных растворов.

Таким образом, измерение зависимости порогового напряжения от температуры дает возможность определять относительные энергии межмолекулярного взаимодействия в концентрированных растворах полимеров.

Отношение энергий связи узлов	По ультразвуковым измерениям	По данным работы [9]
$\frac{U_{\text{пс}}}{U_{\text{пиб}}}$	1,7	1,9
$\frac{U_{\text{СКН-26}}}{U_{\text{пиб}}}$	2,9	3
$\frac{U_{\text{СКН-26}}}{U_{\text{пс}}}$	1,7	1,7

Влиянием амплитуды ультразвука на вероятность распада узлов можно также объяснить зависимость коэффициента поглощения при послепороговых напряжениях от напряжения на излучающем кварце. Экспериментально при этих напряжениях получена зависимость величины $\ln[(\alpha/v^2)_\infty - (\alpha/v^2)_0]$ от напряжения, близкая к линейной. Величина $(\alpha/v^2)_\infty$ характеризует поглощение при данном послепороговом напряжении в момент времени ($t = \infty$), т. е. когда структурные изменения в растворе под влиянием приложенного ультразвука полностью установились; величина $(\alpha/v^2)_0$ характеризует поглощение в момент включения ультразвука ($t = 0$), т. е. эта величина характеризует поглощение, соответствующее данному напряжению на кварце, но без структурных изменений [2].

Как было показано выше, под влиянием ультразвукового поля может увеличиваться вероятность распада узлов. При этом будет увеличиваться длина цепей сетки L . Используя приведенное в работе [3] выражение для числа узлов, и, предполагая для простоты, что цепи вытянуты, получим

$$L = L_0(1 + A'e^{-(V-\beta V)/kT}),$$

где L_0 и A' — некоторые постоянные.

В работах [5, 6] показано, что величина $\Delta\alpha/v^2 = (\alpha_1 - \alpha_2)/v^2$, где α_1 — коэффициент поглощения раствора, α_2 — коэффициент поглощения растворителя, v — частота ультразвуков, пропорциональна длине цепей, т. е. $\Delta\alpha/v^2 \sim L$. На этом основании можно написать

$$\Delta\alpha/v^2 = G(1 + A'e^{-(U-\beta V)/kT}),$$

где G — постоянный множитель.

Для момента включения интенсивного ультразвука ($t = 0$), когда действие ультразвукового поля еще не успело оказать влияния на структуру раствора

$$(\Delta\alpha/v^2)_0 = G(1 + A'e^{-U/kT}).$$

Для момента времени ($t = \infty$)

$$(\Delta\alpha/v^2)_\infty = G(1 + A'e^{-(U-\beta V)/kT}),$$

так как в этом случае можно считать, что новое равновесное состояние установилось и длина цепей соответствует напряжению V . Тогда

$$(\alpha/v^2)_\infty - (\alpha/v^2)_0 = (\Delta\alpha/v^2)_0 A' \frac{e^{-u/kT}}{1 + A'e^{-u/kT}} (e^{\beta V/kT} - 1).$$

Для данного полимера и растворителя, а также при определенной температуре

$$(\alpha/v^2)_\infty - (\alpha/v^2)_0 = E(e^{\beta V/kT} - 1), \quad (3)$$

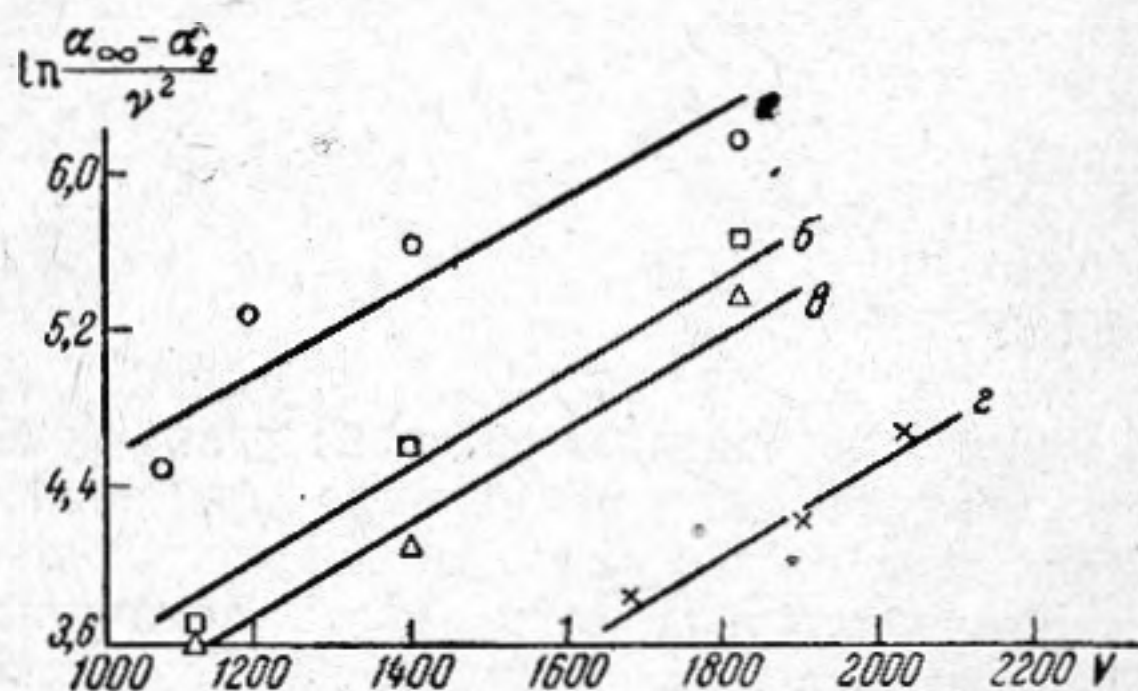
где $E = \text{const}$.

В наших опытах напряжения на излучающем кварце, при которых наблюдаются структурные изменения, достаточно велики — от ~ 1000 в и выше. В связи с этим можно ожидать, что величина $\beta V / kT$ будет достаточно большой. Следовательно, выражение (3) для таких напряжений можно приближенно записать следующим образом:

$$\ln [(\alpha / v^2)_{\infty} - (\alpha / v^2)_0] \approx \ln E + HV, \quad (4)$$

где $H = \beta / kT$.

Все полученные экспериментальные результаты достаточно хорошо укладываются в эту зависимость. Это видно из фиг. 2, где по оси ординат



Фиг. 2

отложена величина $\ln (\alpha_{\infty} - \alpha_0) / v^2$, а по оси абсцисс — напряжение на излучающем кварце для 10% раствора ПИБ с молекулярным весом 98 000 в бензине (а), 8% раствора ПИБ с молекулярным весом 184 000 в бензине (б), 5% раствора ПИБ с молекулярным весом 184 000 в бензине (в) и 10% раствора СК N-26 в толуоле (г).

Кроме того, обращает на себя внимание то обстоятельство, что угол наклона всех

прямых приблизительно одинаков. Это свидетельствует в пользу сделанного выше предположения о том, что коэффициент $B = 1 / \beta$ можно считать одинаковым для исследованных растворов.

Приведенные примеры позволяют сделать вывод, что высказанное предположение относительно влияния интенсивного ультразвука на изменение структуры концентрированных растворов полимеров через изменение высоты потенциального барьера взаимодействующих групп в ультразвуковом поле находится в неплохом согласии с имеющимися экспериментальными данными.

В заключение автор выражает благодарность И. Г. Михайлову за интерес, проявленный им к настоящей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова. Поглощение ультразвуковых волн большой амплитуды в структурированных растворах. Акуст. ж., 1957, 3, 3, 239—242.
2. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова. Распространение ультразвука в растворах полимеров. Вестн. ЛГУ, Сер. физ. и хим., 1958, 16, 3, 78—88.
3. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова. Изучение структурных изменений концентрированных растворов полимеров при помощи ультразвука. Акуст. ж., 1963, 9, 1, 50—53.
4. Ю. Я. Готлиб, М. В. Волькенштейн. О поглощении ультразвука в растворах полимеров. Докл. АН СССР, 1953, 89, 5, 821—824.
5. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов, В. А. Соловьев. Теория поглощения ультразвука в растворах полимеров. Доклад на Всес. конференции по жидкому состоянию, 1959, Киев, 85—91.
6. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов. Теория поглощения ультразвука в концентрированных растворах полимеров. Акуст. ж., 1963, 9, 3, 301—308.
7. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей, М., Изд-во АН СССР, 1945.
8. С. Н. Журков, С. А. Абасов. Температурная и временная зависимость прочности полимерных волокон. Высокомолек. соед., 1961, 3, 3, 441—448.
9. С. М. Журков. Молекулярный механизм отвердевания полимеров. Докл. АН СССР, 1945, 47, 7, 493—496.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию
6 октября 1963 г.