

УДК 534.29:541.6

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

Р. Ф. Богданович, И. Г. Михайлов

В работах [1—5] исследовалось распространение ультразвуковых волн конечной амплитуды в концентрированных растворах полимеров. Установлено, что, начиная с некоторых интенсивностей, которые названы пороговыми, в растворе наблюдаются структурные изменения, приводящие к увеличению коэффициента поглощения ультразвуковых колебаний. Структурные изменения связываются с уменьшением равновесного числа узлов сетки, образованной в растворе макромолекулами, следствием чего является увеличение длины цепей между узлами, что согласно теории [6, 7] и приводит к увеличению поглощения.

Как показали исследования, величина пороговой интенсивности не зависит (в пределах точности измерений) от концентрации и молекулярного веса полимера и определяется природой растворенных молекул и растворителя. Исследования проводились в диапазоне концентраций от 3 до 15%.

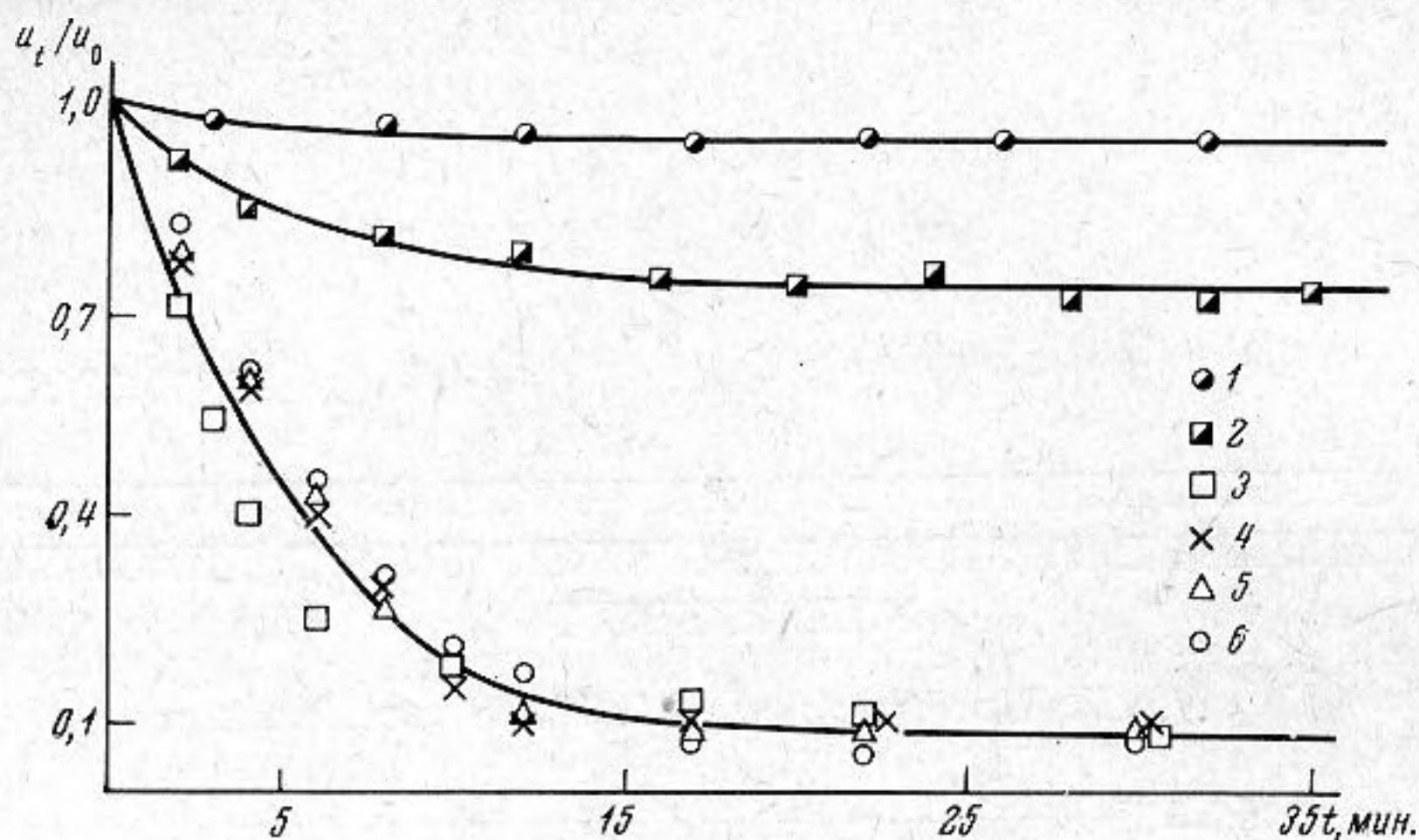
Представляет интерес исследовать распространение интенсивных ультразвуковых волн при переходе к меньшим концентрациям. Очевидно, что при достаточно малых концентрациях раствор не будет иметь сеточной структуры и, следовательно, должен измениться характер явлений, наблюдавшихся ранее в концентрированных растворах. С этой целью в данной работе исследовались растворы полиизобутилена ($M = 3 \cdot 10^6$) в бензине в пределах концентраций от 8 до 0,5%. Измерения проводились при температуре раствора $20 \pm 0,1^\circ$ на установке, схема которой описана в работе [8]*.

Все опыты проведены в импульсном режиме на частоте 5 Мгц при длительности импульсов 25 мксек и частоте повторения 1 кгц. Изменение структуры раствора и вызванное им увеличение поглощения под действием ультразвука регистрировалось по изменению амплитуды принятого сигнала во времени при постоянном расстоянии между пьезокварцами.

В работах [5, 8] было установлено, что вид временной зависимости поглощения в растворе зависит от диффузии раствора из необлученного объема в зону звукового пучка. Для устранения влияния диффузии зона звукового пучка отделялась от остального объема тонкостенной металлической трубкой. Диаметр трубки был равен диаметру излучающей и приемной пьезокварцевых пластинок (20 мм). Длина трубки равнялась расстоянию между кварцами и составляла 10 см.

* При используемых напряжениях на излучателе температура в звуковом пучке вблизи излучателя оставалась постоянной в пределах $0,1^\circ$.

Для растворов указанных выше концентраций определялось пороговое напряжение и снимались зависимости амплитуды принятого сигнала от времени облучения для разных послепороговых напряжений. На фиг. 1 показаны полученные результаты для напряжения на излучающем кварце

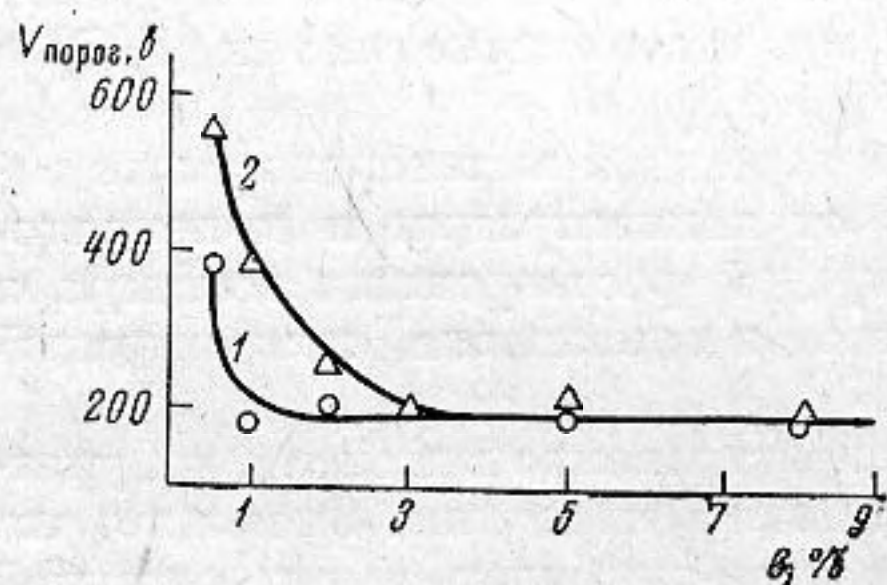


Фиг. 1

400 в. По оси абсцисс отложено время в минутах, по оси ординат — отношение u_t/u_0 , где u_0 — амплитуда принятого сигнала в момент включения ультразвука, u_t — амплитуда принятого сигнала после t минут облучения.

Обозначения 1—6 на фигуре отвечают последовательному ряду значений концентрации — 0,5%, 1; 2; 3; 5 и 8%.

Как видно из фигуры, для концентраций 2—8% наблюдается одинаковое изменение амплитуды принятого сигнала со временем облучения. Для концентраций 1 и 0,5% наблюдаются существенно меньшие структурные изменения. Эта закономерность повторяется и при других послепороговых напряжениях.



Фиг. 2

Исследование зависимости величины порогового напряжения от концентрации показало, что при уменьшении концентрации от 8 до 1% пороговое напряжение сохраняет постоянное значение (фиг. 2, кривая 1), что согласуется с данными, полученными в работе [2]. При дальнейшем уменьшении концентрации величина порогового напряжения резко возрастает.

Кривая 2 на фиг. 2 дает концентрационную зависимость порогового напряжения при наличии диффузии молекул из необлученного раствора в акустический канал. Из этого графика видно, что диффузия приводит к размытию области перехода от концентрированных к разбавленным растворам.

Таким образом, имеются две области концентраций, в которых поведение раствора под действием ультразвуковых колебаний подчиняется разным закономерностям. Одна область — это концентрированные растворы с сеточной структурой. В этих растворах возрастание коэффициента поглощения при данной излучаемой интенсивности не зависит от концентрации раствора. Вторая область — область перехода от концентрированных к разбавленным растворам, в которой изменение коэффициента поглощения при облучении зависит от концентрации раствора, а именно с уменьшением концентрации наблюдаются меньшие изменения коэффициента поглощения.

Существующие теории распространения ультразвука в растворах полимеров позволяют качественно объяснить наблюдаемые закономерности пока только для концентрированных растворов. Согласно теории Готлиба и Салихова [6, 7], в которой предполагается наличие сеточной структуры в растворе, зависимость коэффициента поглощения от концентрации в момент включения ультразвука можно представить в виде $\frac{\alpha_p - \alpha}{\nu^2} = BCL_0^{1+2\gamma} \eta_l^{1+\gamma}$, где α_p — коэффициент поглощения ультразвука в неразрушенном растворе, α — коэффициент поглощения в растворителе, ν — частота, C — концентрация, L_0 — длина цепи между узлами до разрушения, η_l — коэффициент трения сегмента или локальная вязкость в неразрушенном растворе, γ — показатель степени, зависящий от частоты, B — постоянная, в которую входят величины, не зависящие от концентрации. Зависимостью скорости звука и плотности от концентрации можно пренебречь.

Для равновесного состояния в разрушенном растворе, которому соответствует время облучения $t = \infty$, справедливо соотношение: $\frac{\alpha_{p\infty} - \alpha}{\nu^2} = BCL_\infty^{1+2\gamma} \eta_{l\infty}^{1+\gamma}$, где $\alpha_{p\infty}$ — коэффициент поглощения в разрушенном растворе, L_∞ , $\eta_{l\infty}$ — длина цепи и локальная вязкость в разрушенном растворе.

Возрастание коэффициента поглощения $\Delta\alpha_\infty / \nu^2$ вследствие структурных изменений выразится формулой:

$$\frac{\Delta\alpha_\infty}{\nu^2} = \frac{\alpha_{p\infty} - \alpha_p}{\nu^2} = BC\eta_l^{1+\gamma} L_0^{1+2\gamma} \left[\left(\frac{L_\infty}{L_0} \right)^{1+2\gamma} - 1 \right].$$

При этом предполагается, что в процессе разрушения скорость ультразвука и локальная вязкость не меняются.

Число сегментов в цепи n по данным Ферри [9] для растворов полиизобутилена связано с концентрацией зависимостью $n \sim C^{-1}$, что согласуется с предельными случаями зависимости n от C , полученными в работе [7] для регулярной кубической сетки. Локальная вязкость, как показано в работе [5], связана с концентрацией на частоте 5 Мгц зависимостью $\eta_l \sim C$. Используя эти данные и значение $\gamma = -0,3$, найденное в работе [5], получаем

$$\frac{\Delta\alpha_\infty}{\nu^2} = BC^{1,3} \left[\left(\frac{L_\infty}{L_0} \right)^{0,4} - 1 \right]. \quad (1)$$

Длину цепей между узлами можно выразить через число узлов N в единице объема следующим образом: $L \sim \frac{1}{N^a}$, где $a > 0$. Таким образом,

из соотношения (1) следует

$$\frac{\Delta\alpha_\infty}{\nu^2} = BC^{1,3} \left[\left(\frac{N_0}{N_\infty} \right)^{0,4a} - 1 \right],$$

где N_0 — число узлов в неразрушенном растворе, N_∞ — число узлов, соответствующее равновесному состоянию в разрушенном растворе, когда дальнейшего возрастания коэффициента поглощения не наблюдается.

Из экспериментальных результатов, описанных в данной работе, следует, что для концентраций выше 1% при одних и тех же условиях облучения величина $\Delta\alpha_\infty / \nu^2$ остается одинаковой для растворов разных концентраций. Это означает, что при увеличении концентрации растворов относительное изменение числа узлов уменьшается. В связи с этим можно предположить, что разрыв узлов, образованных временными ван-дер-ваальсовыми связями, объясняется не только преодолением потенциального

барьера, определяющего энергию связи, но и удалением активных групп на некоторое расстояние друг от друга. Последнее связано с перемещением участков или целых макромолекул и, следовательно, более затруднено в растворах большей концентрации.

Что касается области перехода от концентрированных растворов к разбавленным, то интерпретация наблюдаемых здесь закономерностей затруднительна, т. к. механизм распространения ультразвуковых колебаний в этой области концентраций пока не изучен.

В заключение авторы выражают благодарность Л. М. Шукуровой, принимавшей участие в эксперименте.

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. Н. М. Федорова. Влияние интенсивного ультразвука на структуру концентрированных растворов полимеров. Акуст. ж., 1964, 10, 3, 347—350.
4. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова. Изучение структурных изменений концентрированных растворов полимеров при помощи ультразвука. Акуст. ж., 1963, 9, 1, 50—53.
5. Н. М. Федорова. Распространение ультразвуковых волн в растворах полимеров (канд. диссертация), ЛГУ, 1964.
6. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов. Теория поглощения ультразвука в концентрированных растворах полимеров. Акуст. ж., 1963, 9, 3, 301—308.
7. К. М. Салихов. Некоторые вопросы молекулярной теории электрических и механических релаксационных свойств полимеров (канд. диссертация), ИВС, Ленинград, 1963.
8. И. Г. Михайлов, Р. Ф. Богданович. Влияние режима воздействия ультразвука на структурные изменения в концентрированных растворах полимеров. Вестн. ЛГУ, 1966, 16, 51—57.
9. J. D. Ferry. Viscoelastic properties of polymer. New York — London, 1961.

Ленинградский государственный
университет

Поступила в редакцию
22 января 1966 г.