

Содержание $C_4H_8O_2$ в смеси	$c_{кр I}$ (м/сек) 20% C_7H_8 в смеси Γ	$\theta = 0,75$		$c_{кр} = \frac{c_{кр I} \cdot c_2}{c_1}$ (м/сек)	$c_{кр}$ (м/сек) эксперим.	отклонен. от exper. (%)
		c_1 (м/сек)	c_2 (м/сек)			
20% в см. A_1	147	465	520	164	176	6,8
40% в см. B_1	147	465	475	150	150	0

Примечание. Смесь A_1 — 20% C_7H_8 в системе 20% C_6H_6 в CH_3OH .
Смесь B_1 — 40% C_7H_8 в системе 40% C_6H_6 в CH_3OH .
Смесь Γ_1 — 80% C_6H_6 в CH_3OH .

Как известно [2], ультразвуковые методы позволяют определить критические температуры и давления с большой точностью. Так, для приведенной в работе смеси 20% $C_4H_8O_2$ в тернарной смеси A_1 критические температура и давление имеют значения: $T_{кр} = 242^\circ C$, $P_{кр} = 58,5$ атм.

Таким образом, по экспериментальным данным о скорости звука можно с точностью, достаточной для теории и практики, построить критические кривые для $P_{кр}$ и $T_{кр}$ смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Ноздрев, Г. Д. Тарантова. Скорость звука в системе бензол — метиловый спирт в критической области. Акуст. ж., 1961, 7, 4, 496—497.
2. В. И. Гречкин, В. Ф. Ноздрев. Скорость ультразвука в тернарной системе бензол — метанол — толуол в критической области. Акуст. ж., 9, 3, 371—381.
3. Г. Д. Тарантова. Исследование скорости распространения ультразвуковых волн по линии насыщения в смеси бензол — метиловый спирт оптическим методом, Сб. «Примен. ультразвука к исслед. вещества», МОПИ, 1961, 15, 97—115.
4. В. Ф. Ноздрев. Применение ультразвуки в молекулярной физике. М., Физматгиз, 1958.
5. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц. Равновесие жидкость — пар в системе бензол — метанол при высоких давлениях. Ж. физ. химии, 1957, 31, 12, 2711—2716.
6. Г. Д. Тарантова, В. Ф. Ноздрев. Закон соответственных состояний в применении к бинарным смесям жидкостей, Сб. «Примен. ультразвука к исслед. вещества», МОПИ, 1962, 16, 147—154.

Московский областной педагогический институт им. Н. К. Крупской

Поступило в редакцию
13 сентября 1963 г.

УДК 534.29 : 66.084

О ВОЗМОЖНОСТИ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАКЦИЙ ПОЛИМЕРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

К. Я. Сергеева

При воздействии ультразвука на растворы высокомолекулярных соединений наблюдается деполимеризация, которая проявляется в падении вязкости растворов и уменьшении молекулярного веса полимера. Ряд авторов считает [1—3], что существует предельная, ограниченная снизу длина полимерных молекул, способных разрываться под действием ультразвука. Эта величина, выраженная в единицах молекулярного веса, составляет около 30 000.

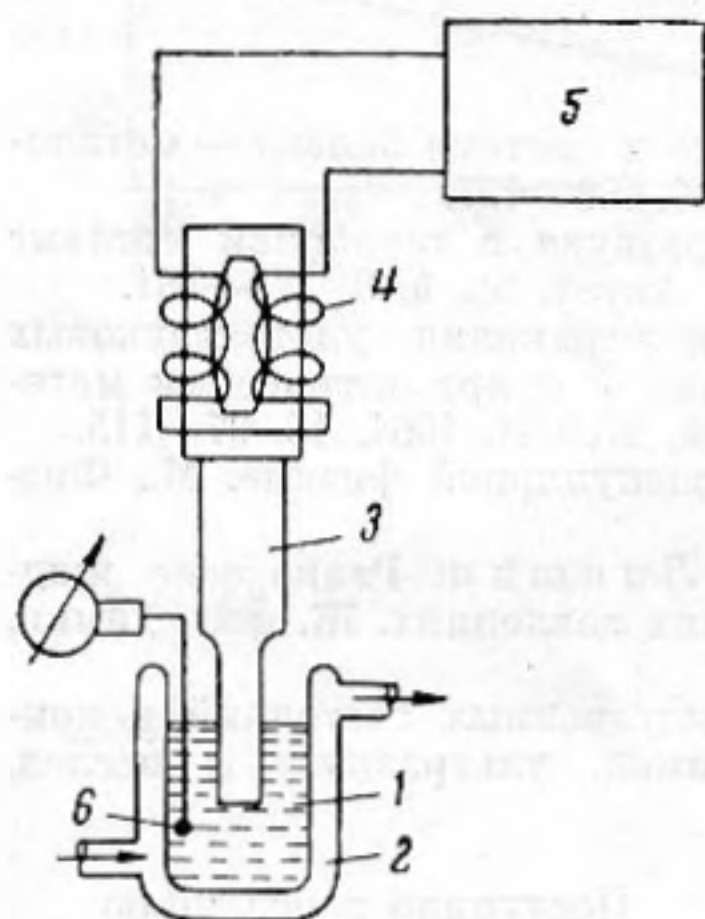
Целью настоящих экспериментов были проверка этого утверждения и выяснение возможности деструкции низкомолекулярных полимеров под действием ультразвука. В наших опытах мы выбирали полимеры с молекулярным весом, заведомо меньшим предполагаемой предельной величины. Для того чтобы иметь дело с растворами узких фракций полимера, а не с полидисперсными растворами, исходный полимер — поливинилбутилат (бутиловый эфир поливинилового спирта) подвергался фракционированию методом дробного осаждения. Озвучиванию подвергались 0,5—0,7% растворы поливинилбутилата в гептане.

В работе [4] нами было показано, что гидравлические жидкости, в которых в качестве загустителей используются низкомолекулярные полимеры, под действием

№№ фракции	Неозвученный раствор		C (%)	t (мин)	A (мк)	Озвученный раствор	
	[η]	M				[η]	M
I	0,355	9500	0,5	90	35	0,234	5000
II	0,193	8000	0,7	90	48	0,145	4500
IV	0,054	4700	0,7	180	70	0,046	3800

Обозначения: $[\eta]$ — характеристическая вязкость, M — молекулярный вес, C — концентрация полимера в растворе, A — амплитуда колебаний торца концентратора, t — время озвучивания.

Ультразвук теряет свою вязкость на 20—30%, как на низких (10—18 кГц), так и на высоких (500 кГц) частотах. Ответственной за падение вязкости этих жидкостей является кавитация [5]. Для получения интенсивной кавитации мы в настоящей работе использовали низкие частоты (18 кГц). Схема проведения опыта представлена на фиг. 1. Озвучивание исследуемого раствора 1 в объеме 10 см³ проводилось в стеклянном стакане 2 с водяной рубашкой. Сверху вводился полуволновой концентратор 3, соединенный с магнитострикционным преобразователем 4, питаемым от генератора 5. Температура во время опытов контролировалась термометром 6.



Фиг. 1

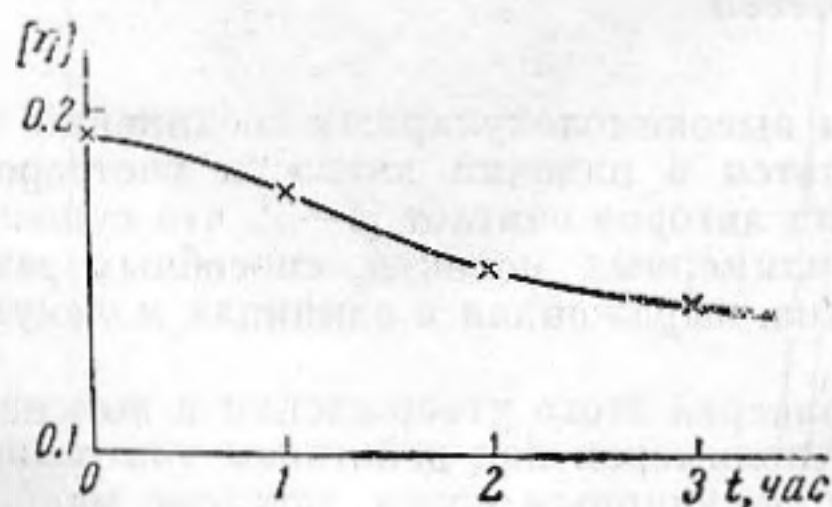
Для выявления эффекта ультразвуковой деполимеризации озвучивались образцы растворов фракций I, II, IV поливинилбутилата в гептане. Оценка деполимеризации проводилась путем измерения характеристической вязкости вискозиметром Оствальда и молекулярного веса изопиестическим методом до и после озвучивания.

В таблице представлены результаты проведенных опытов. Из рассмотрения полученных результатов видно, что под действием ультразвука уменьшается и вязкость растворов, и молекулярный вес исходных фракций поливинилбутилата с молекулярными весами 5—10 тыс. Чем меньше молекулярный вес, тем больше должны быть амплитуда ультразвука и время озвучивания для достижения заметной деструкции полимерных молекул.

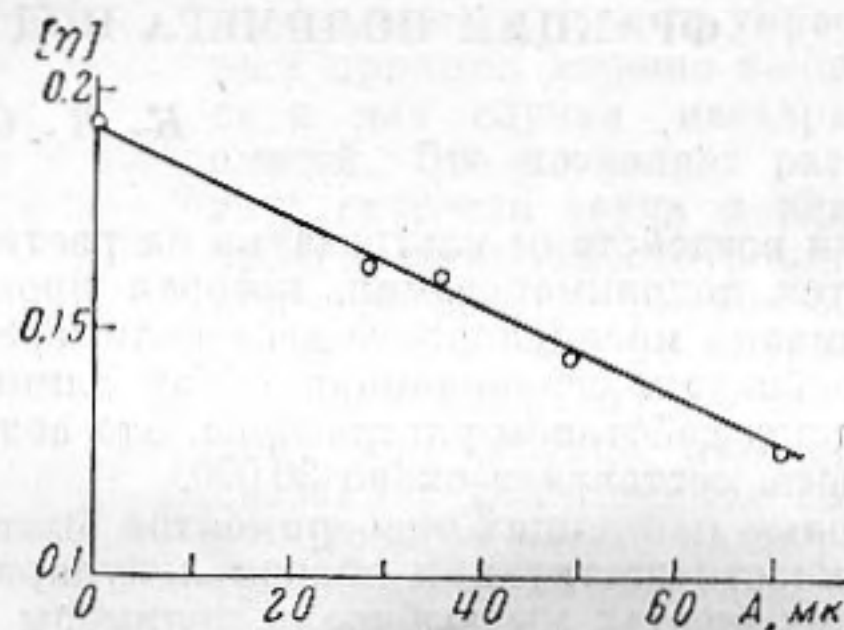
Из фиг. 2, где приведена зависимость характеристической вязкости раствора фракции II поливинилбутилата от времени озвучивания, видно, что вязкость раствора существенно уменьшается с увеличением времени озвучивания. Для высокомолекулярных фракций деполимеризация проходит в основном в первые 30 мин [1, 2], для низкомолекулярных фракций деструкция идет медленнее.

Чтобы оценить зависимости деструкции полимера от вводимой в исследуемый объем акустической энергии, образцы раствора фракции II исходного полимера озвучивались при разных значениях амплитуды на торце концентратора; амплитуда изме-

рялась с помощью микроскопа. Амплитуда колебаний варьировалась в диапазоне 28—70 мк при постоянном времени озвучивания, равном 2 час. На фиг. 3 представлены результаты этого эксперимента; наблюдается четкая зависимость вязкости



Фиг. 2



Фиг. 3

наблюдалась с помощью микроскопа. Амплитуда колебаний варьировалась в диапазоне 28—70 мк при постоянном времени озвучивания, равном 2 час. На фиг. 3 представлены результаты этого эксперимента; наблюдается четкая зависимость вязкости

раствора от амплитуды колебаний концентратора. Если результаты выразить в процентах, то при $A = 28$ мк падение вязкости равно 14%, а при $A = 70$ мк — 34%.

Таким образом, полимерные молекулы с молекулярным весом меньше 10 000 также могут быть дезинтегрированы путем воздействия ультразвука. Эффект деструкции существенно зависит от времени озвучивания и от амплитуды колебаний.

Это показывает, что процесс деполимеризации идет значительно глубже, чем предполагалось раньше (см. [1—3]).

В заключение автор выражает признательность С. А. Павловой, любезно предоставившей возможность проведения работы по фракционированию полимера и измерению молекулярных весов в своей лаборатории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Бергман. Ультразвук, М., ИЛ, 1956.
2. G. Wilke, K. Altenburg. Ultraschallabbau von Hochpolymeren. Plaste und Kautschuk, 1956, 3, 11, 257—260.
3. И. Е. Эльпинер. О механизме химического действия ультразвуковых волн. Обзор. Акуст. ж., 1959, 5, 2, 133—144.
4. К. Я. Сергеева, М. Ф. Максимова. Об ультразвуковом методе испытания гидравлических жидкостей на деструкцию. Завод. лаборатория, 1964, 10, 1239—1241.
5. М. Е. Архангельский, К. Я. Сергеева. О роли ультразвуковой кавитации в снижении вязкости гидравлических жидкостей. Акуст. ж., 1964, 10, 2, 111—112.

Акустический институт АН СССР
Москва

Поступило в редакцию
22 июля 1964 г.

УДК 534.232

РАСЧЕТ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СФЕРИЧЕСКОГО ПРИЕМНИКА ИЗ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ, «ВМОРОЖЕННОГО» В ТВЕРДУЮ СРЕДУ

И. А. Чабан

В ряде практических задач необходимо измерять звуковое поле внутри твердой среды. Для таких измерений можно использовать сферические приемники из пьезоэлектрической керамики. Эти приемники представляют собой относительно тонкостенные сферические оболочки из радиально поляризованной керамики с внутренней и внешней металлизацией, образующей обкладки. Для абсолютных измерений с помощью таких приемников нужно знать их электроакустическую чувствительность ξ , которая определяется как отношение напряжения, возникающего на обкладках, к измеряемому давлению, $\xi = V/p$. Для конкретности будем считать внутреннюю обкладку заземленной. В дальнейшем приводится расчет чувствительности таких приемников в режиме холостого хода для случая произвольной твердой среды (параметры Ламэ λ_1, μ_1), в которую приемник считается «вмороженным» при произвольных параметрах приемника (внешний радиус a , внутренний b), ограниченных лишь требованием малости по сравнению с длиной звуковой волны.

Механические напряжения σ_{ik} и компоненты вектора электрической напряженности E_m в пьезоэлектрической среде связаны соотношением [1] $E_m = \beta_{mn}^\sigma D_n - g_{mik}\sigma_{ik}$, где D_n — компоненты вектора индукции, g_{mik} — тензор пьезоэлектрических постоянных, компоненты которого часто обозначаются как g_{mj} , где $j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$, $m = 1, 2, 3$. В режиме холостого хода $D_n = 0$ и, следовательно, $E_m = -g_{mj}\sigma_j$. Для керамик из веществ, относящихся к тетрагональной системе, класс 14 [2] (BaTiO_3 , ЦТС, ниобат и др.), которыми мы и ограничимся, все g_{3j} с $j \neq 1, 3$ равны нулю. С учетом этого для компоненты E_r получим

$$E_r = -g_{33}\sigma_{rr} - g_{31}(\sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\varphi\varphi}). \quad (1)$$

Проинтегрировав E_r по толщине слоя, мы получим напряжение на обкладках. Заметим при этом, что, так как обкладки являются эквипотенциальными поверхностями, это напряжение следует усреднить по поверхности приемника. При усреднении все слагаемые в разложении механических напряжений по сферическим функциям в подынтегральном выражении, за исключением сферически-симметричного члена, дают нуль. Выражение для чувствительности имеет следующий вид:

$$\xi = -(g_{33} - g_{31}) \frac{1}{p} \int_b^a \sigma_{rr} dr - g_{31} \frac{1}{p} \int_b^a (\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\varphi\varphi}) dr, \quad (2)$$