

**ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ¹**

***Б. Э. Геллер, Г. В. Горячко, Н. А. Дмитриева,
Н. И. Ларионов***

Среди большого количества новых методов синтеза высокомолекулярных веществ, разработанных в последние годы, значительное количество принадлежит механо-химическим процессам. Совместный интенсивный размол различных типов полимеров позволяет получать новые, весьма интересные виды полимерных материалов типа блок-сополимеров. Рекомбинация макрорадикалов, образующихся при ломке полимерных молекул приводит к образованию новых соединений, которые нельзя получить обычными химическими приемами. Протекание процесса деструкции определяется главным образом двумя факторами: реакционной способностью макрорадикала и подвижностью атома водорода, участвующего в реакции передачи цепи [1]. Очевидно деструктивные процессы могут быть осуществлены не только в твердой, но и в жидкой фазе, например в растворе под действием ультразвуковых колебаний.

Уже давно было замечено [2], что вязкость растворов таких природных полимеров, как каучук, агар-агар, желатина, крахмал и т. д., под действием ультразвуковых колебаний уменьшается. Этот эффект был обусловлен, по-видимому, как явлениями деструктурирования растворов, так и деполимеризацией природных высокомолекулярных веществ. В дальнейшем процессы ультразвуковой деполимеризации разнообразных природных и синтетических материалов были подробно исследованы рядом авторов [3].

Для правильного выбора условий совместной деструкции различных типов полимеров, которые целесообразно рекомбинировать с образованием новых блок-сополимерных материалов, необходимо исследовать процесс деполимеризации индивидуальных полимеров. Истинный процесс деструкции растворенных полимеров можно исследовать лишь в достаточно разбавленных растворах, где можно не учитывать энергию взаимодействия между макромолекулами. С этой точки зрения, значительный интерес представляют работы Шмита и его сотрудников по исследованию изменения свойств растворов карбоцепных и гетероцепных полимеров под действием ультразвука [4]. Было показано, что уменьшение вязкости разбавленных растворов полимеров и, следовательно, молекулярного веса их происходит необратимо, причем кинетика распада макромолекул описывается следующим уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = kN_L(P - P_e)$$

где x — число связей, разорванных под действием ультразвука в единице объема к данному моменту времени t , P — степень полимеризации в мо-

¹ Сообщение 1 из серии исследований процессов деструкции полимеров под действием ультразвукового поля.

мент t , P_e — конечная степень полимеризации, N_L — число Лошмидта, k — постоянная.

Уравнение Шмида хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Однако трактовка механизма деполимеризации как следствие действия развивающихся в ультразвуковом поле больших сил трения молекул растворителя о полимерные цепи не является убедительной. Следует заметить, что в многочисленных работах других авторов [5] показана ошибочность утверждения Шмида, что кавитация не играет роли при деполимеризации в ультразвуковом поле.

В процессе деструкции высокомолекулярных веществ под действием ультразвука может произойти изменение первоначального фракционного состава полимера. Исследуя процесс ультразвуковой деструкции полимерных цепей в растворе, Еллинек и Уайт [6] на примере бензольных растворов полистирола показали, что под действием ультразвука с частотой 500 кгц при длительности облучения 0,5—9 часа изменяется полимолекулярность полимера. При анализе экспериментального материала различных работ, посвященных воздействию ультразвука на растворы полимеров, вырисовывается молекулярный механизм происходящих процессов. Шерф и Майер [7] показали, что коэффициент поглощения ультразвука α -бензольных растворов полистирола связан с величиной молекулярного веса. Для образца полистирола с молекулярным весом, равным 400 000, характеристический коэффициент поглощения оказался равным 12 единицам CGS. На молекулярный механизм воздействия ультразвука на полимеры указывают Вада и Яматото [8].

Из всех полимерных материалов, применяемых в настоящее время для производства химических волокон, особый интерес представляет полиакрилонитрил. Однако сравнительно высокая хрупкость изделий из этого полимера, плохая накрашиваемость их обычными красителями делают задачу модификации свойств этого полимера весьма актуальной.

Метод совместной ультразвуковой деполимеризации разнородных полимеров интересен для синтеза новых блок-сополимеров. В настоящей работе авторы ставили задачу исследования процесса деструкции полиакрилонитрила (ПАН), растворенного в диметилформамиде (ДМФ) (при концентрации полимера до 5 г/л), под влиянием ультразвукового поля.

Экспериментальная часть¹

Применявшийся ПАН был получен полимеризацией акрилонитрила в водном растворе с применением окислительно-восстановительного инициатора [9]. Удельный вес полимера 1,14 г/см³, зольность — 0,06 %, удельная вязкость 0,5%-ного раствора ПАН в ДМФ равна 1,780. В качестве растворителя применяли ДМФ (d_4^{20} 0,949; т. кип. 152,5°, n_D^{25} 1,4269), физико-химические свойства которого и влияние на него ультразвука в широком температурном диапазоне были подробно описаны нами ранее [10].

Исследования проводили в диапазоне концентраций от 1 до 5 г/л в связи с тем, что в более концентрированных растворах ПАН в ДМФ начинают проявляться факторы аномальной вязкости.

Озвучивание растворов проводили с применением ультразвукового генератора типа ГУ-3 завода МосКИП в диапазоне частот от 350 до 750 кгц при выходной мощности до 20 вт/см². Мощность излучения контролировали величиной сеточного тока, величиной анодного напряжения и силой тока накала генераторной лампы ГУ-80.

¹ В экспериментальной работе принимали участие Куликова и Волкова.

Кинетику процесса деполимеризации исследовали при 25—60°; для уменьшения температурных колебаний при озвучивании растворов применяли терmostатирование реакционного сосуда. Глубину деполимеризационных процессов оценивали по величине характеристической вязкости $[\eta]$. Определение вязкости проводили в вискозиметре Оствальда — Пинкевича при $25 \pm 0,1^\circ$.

Полимолекулярность (фракционный состав) ПАН исследовали по методу дробного осаждения из растворов в ДМФ скипидаром с последующим переосаждением полученных фракций полимера в подкисленную воду. На основании полученных экспериментальных данных строили интегральную кривую, а затем, методом графического дифференцирования — дифференциальную кривую распределения по $[\eta]$.

Для контроля и подавления вероятных окислительно-восстановительных процессов при озвучивании растворов ПАН был применен метод индикации. В качестве индикатора использовали 0,1 н. раствор йода. Как показали опыты, титр йода в чистом ДМФ и в растворе ПАН в ДМФ с концентрацией 5 г/л не изменялся при 25° в течение 5 недель. Титр йода оставался постоянным и при длительном озвучивании (до 3 час.), если температура процесса не превышала 70°. При более высокой температуре заметно уменьшение содержания йода, по-видимому, за счет улетучивания. После большого количества экспериментов был выбран следующий режим проведения процесса деструкции: 15 мин. озвучивания с пятнадцатиминутными интервалами.

Кроме того, проводили измерения скорости ультразвука в растворе до и после озвучивания. Скорость распространения ультразвука измеряли в сосуде из оптического стекла; отсчет дифракционных максимумов осуществляли при помощи специального винтового микрометра, а измерение частоты — гетеродинным волномером. Скорость ультразвука определяли на основной частоте (3 мгц) и на третьем обертоне (9 мгц); относительная ошибка определения не превышала 0,3 %. На основании полученных данных по измерению скорости распространения ультразвука была рассчитана адиабатическая сжимаемость по обычной гидродинамической формуле:

$$\beta = 1/c^2\rho,$$

где c — скорость ультразвука, ρ — плотность раствора, определявшаяся дилатометрическим способом, обеспечивающим точность измерения $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ г/см³.

На рис. 1—6 представлены полученные нами экспериментальные данные.

Обсуждение результатов

Скорость распространения ультразвуковых колебаний в растворах полимерных веществ определяется, очевидно, рядом факторов: химической природой растворителя и растворенного вещества, энергией взаимодействия молекул растворителя и полимера между собой, сольватацией и т. д. ДМФ является весьма полярной, сильно диссоциированной жидкостью, характеризующейся, кроме того, значительным сходством с ПАН. Величина полной теплоты растворения ПАН в ДМФ составляет 8,1 ккал/г. Очевидно, в разбавленных растворах скорость распространения ультразвуковых колебаний не должна существенно отличаться от скорости в чистом растворителе.

На рис. 1 приведены полученные нами экспериментальные данные, показывающие, что скорость ультразвука с уменьшением по линейному закону с повышением температуры от 20 до 90°. Какой-либо разницы в скорости ультразвука в чистом растворителе и в растворе с концентрацией ПАН до 5 г/л не обнаружено (рис. 2). Рассчитанная на основании

полученных данных о скорости ультразвука и плотности растворов адиабатическая сжимаемость β (рис. 3) подтверждает предположение, что в разбавленных растворах влияние полимера на скорость распространения ультразвука и изменение энергетических характеристик раствора сравнительно мало. При малой мощности излучения (до $0,5-1 \text{ вт}/\text{см}^2$) заметного изменения свойств растворов даже при больших частотах до (9 мгц) не наблюдалось. Однако под воздействием мощного (до $20 \text{ вт}/\text{см}^2$)

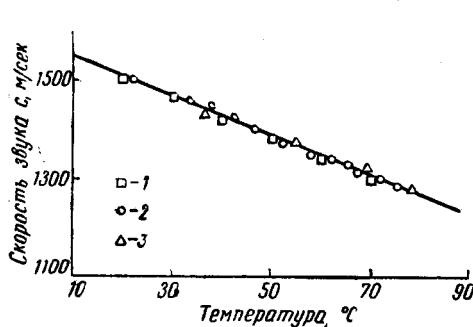


Рис. 1

Рис. 1 Влияние температуры на скорость ультразвука в ДМФ и в разбавленных растворах ПАН

1 — чистый ДМФ, 2 — неозвученный 0,5%-ный раствор ПАН, 3 — озвученный 0,5%-ный раствор ПАН.

Рис. 2. Изотермы скорости ультразвука в растворе ПАН различной концентрации

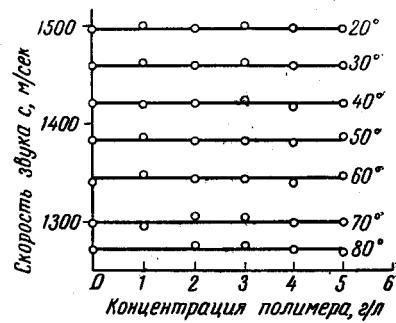
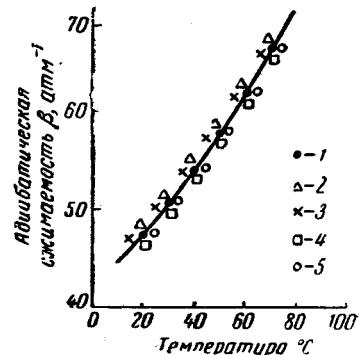


Рис. 2

ультразвукового поля наблюдается деструкция полимерных цепей. Как видно из рис. 4, при воздействии на растворы ПАН мощных излучений наблюдается значительное уменьшение их вязкости, что не может быть связано с дезагрегацией макромолекул, так как в разбавленных растворах ассоциаты практически отсутствуют. Таким образом, уменьшение вязкости, являющееся необратимым процессом, может быть связано лишь с деструкцией полимерных цепей. Никаких дополнительных изменений вязкости озвученных растворов даже после пятинедельного хранения не наблюдалось. Как видно из рис. 4, степень снижения вязкости при одном

Рис. 3. Адиабатическая сжимаемость растворов ПАН в ДМФ при низких концентрациях полимера

1 — чистый ДМФ; 2 — 0,1%-ный раствор ПАН, 3 — 0,2%-ный раствор ПАН, 4 — 0,3%-ный раствор ПАН, 5 — 0,5%-ный раствор ПАН



и том же времени озвучивания понижается с уменьшением концентрации; этот факт находится в соответствии с экспериментальными данными Шмида и Роммеля [11], полученными при озвучивании толуольных растворов полистирола. Из результатов кинетических исследований был построен график зависимости $[\eta]$ от t (рис. 5). Был определен наиболее вероятный порядок процесса деструкции ПАН в ДМФ при помощи статических методов, как это сделали Лауфер и Прайс при изучении кинетики термической деструкции белка вируса табачной мозаики [12]. Распад полимерных молекул формально протекает по реакции I порядка.

Если скорость уменьшения характеристической вязкости обозначить через

$$v = \frac{d \{[\eta]_t - [\eta]_\infty\}}{dt},$$

то, очевидно,

$$v = -k \{[\eta]_t - [\eta]_\infty\} \dots \quad (1)$$

Интегрирование и потенционирование уравнения (1) приводит к следующей формуле:

$$[\eta]_t = \{[\eta]_0 - [\eta]_\infty\} e^{-kt} + [\eta]_\infty \dots \quad (2)$$

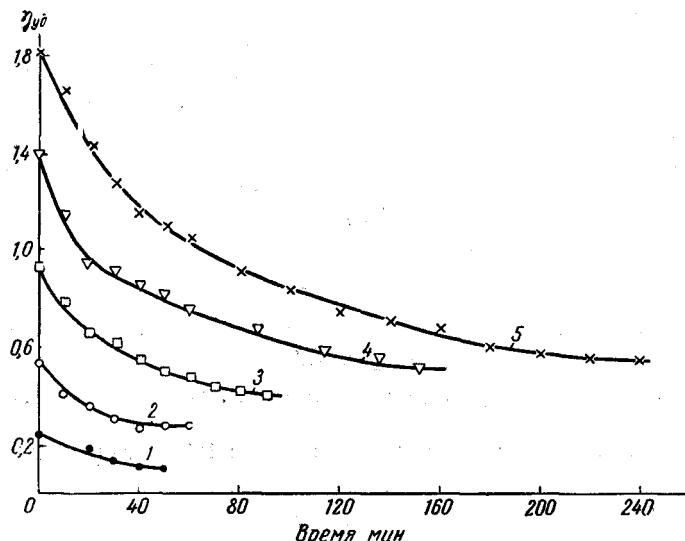


Рис. 4. Кинетика уменьшения вязкости разбавленных растворов ПАН при частоте 0,5 мгц:

1 — 0,1 %-ный, 2 — 0,2 %-ный, 3 — 0,3 %-ный, 4 — 0,4 %-ный,
5 — 0,5 %-ный

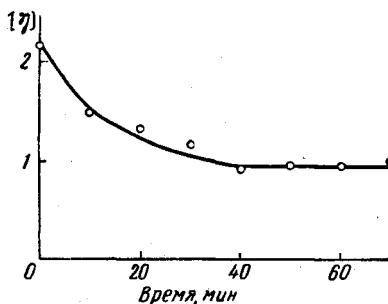


Рис. 5

Рис. 5. Кинетика деполимеризации ПАН при частоте 0,5 мгц

Рис. 6. Изменение полимолекулярности ПАН в результате озвучивания:

1 — дифференциальная кривая распределения до озвучивания; 2 — то же после озвучивания при частоте 0,5 мгц

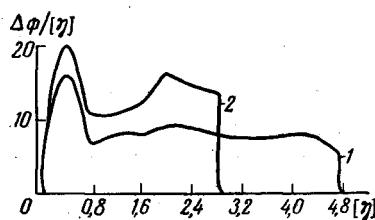


Рис. 6

Здесь $[\eta]_0$ — характеристическая вязкость неозвученного раствора, $[\eta]_t$ — характеристическая вязкость раствора через t мин. облучения, $[\eta]_\infty$ — характеристическая вязкость раствора после наступления равновесия.

Проверка показала, что предложенная формула находится в согласии с экспериментальными данными.

Очевидно уравнение (2) может быть после соответствующих подстановок преобразовано в уравнение Шмida.

Рассчитанная обычными способами константа скорости процесса k оказалась равной $2,53 \cdot 10^{-2}$ мин.⁻¹. Интересно отметить, что в недавней работе Барамбайма [13], посвященной кинетике механической деструкции при интенсивном истирании различных карбоцепных полимеров, приводятся константы скорости аналогичного порядка. Это позволяет предположить, что в процессе ультразвуковой деполимеризации ПАН существенная роль принадлежит чисто механическим факторам (кавитации и др.).

В процессе ультразвуковой деструкции происходят значительные изменения степени полимолекулярности ПАН. На рис. 6 приведены дифференциальные кривые распределения по молекулярным весам неозвученного и озвученного полимера. Эти данные однозначно указывают на то, что под воздействием ультразвукового поля происходит деструкция преимущественно длинных макромолекул. По-видимому, энергетическая стабильность макромолекул в процессе ультразвуковой деполимеризации играет существенную роль. Снижение молекулярной неоднородности полимеров под действием ультразвукового поля можно, вероятно, использовать для «облагораживания» растворенных или расплавленных полимеров, так как известно, что более узкое распределение полимера по молекулярным весам позволяет получать изделия с более высокими эксплуатационными свойствами.

Наши опыты по ультразвуковой деструкции растворенного ПАН были поставлены в условиях, исключающих протекание сопряженных химических процессов. Известно, что нагревание растворов ПАН в ДМФ до 80—90° не приводит к каким бы то ни было изменениям в свойствах полимера и растворителя, дальнейшее повышение температуры обусловливает пожелтение и последующую желатинизацию растворов. Потемнение растворов связано с изменением природы боковых заместителей в полимерной цепи, но не с деструктивным распадом макромолекул. Даже длительное нагревание ПАН при 150—180° не приводит к какой-либо деполимеризации. Можно предположить, что при ультразвуковой деструкции возможны местные перегревы, но это неизбежно должно было бы привести к изменению оптической плотности растворов. Однако фотоколориметрирование растворов до и после озвучивания показало, что никаких заметных изменений в химической природе полимера при этом не наблюдается. Опыты по химической индикации процесса при помощи раствора йода полностью подтвердили результаты оптических наблюдений.

Из полученных экспериментальных данных ясно, что уменьшение молекулярного веса полимера происходит до некоторой постоянной величины, определяемой условиями процесса. Стабилизация молекулярного веса при деструкции полимера в растворе определяется, по-видимому, как подвижностью α -водородных атомов акрилонитрильных звеньев, участвующих в реакции передачи цепи, так и активностью молекул растворителя, стабилизирующего деполимеризующийся макрорадикал.

Выводы

1. Исследована кинетика деполимеризации полиакрилонитрила в растворе диметилформамида. Установлено, что деструкция полимера протекает по реакции I порядка. Сделано предположение о механизме процесса.

2. Скорость распространения ультразвуковых волн в разбавленных растворах полиакрилонитрила практически не зависит от концентрации полимера в широком температурном диапазоне.

3. Показано, что в процессе ультразвуковой деполимеризации происходит «облагораживание» полимера, приводящее к получению более молекулярно-однородного продукта.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна
Калининский педагогический институт

Поступила в редакцию
1 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Simha, L. A. Wall, J. Phys. Chem., 56, 707, 1952.
2. A. Szalay, Z. phys. Chem., A164, 234, 1933; A. Szent-Gyorgyi, Nature, 131, 278, 1933; E. W. Flossdorff, L. A. Chenebers, J. Amer. Soc., 55, 3051, 1933.
3. Л. Бергман, Ультразвук и его применение в науке и технике, Изд. ин. лит., 1957.
4. G. Schmid, Z. phys. Chem. Abt., A168, 113, 1940.
5. P. Grabar, R. O. Prudhomme, J. chim. phys., 44, 145, 1947; R. O. Prudhomme, там же, 47, 795, 1950; A. Weissler, J. Acoust. Soc. America, 23, 370, 1951; H. W. Melville, A. J. R. Murray, Trans. Faraday Soc., 46, 996, 1950.
6. H. H. G. Jellinek, G. White, J. Polymer Sci., 6, 745, 1951.
7. R. Cerf, E. Mayer, C. r. Acad. Sci., 243, 148, 1956.
8. J. Wada, K. Jamamoto, J. Phys. Soc. Japan, 11, 887, 1956; Chem. Abstrs., 51, 3172, 1957.
9. Е. С. Роккин, Ж. прикл. химии, 30, 1030, 1957.
10. Б. Э. Геллер, Т. Я. Гришина, Т. И. Иванова, Н. М. Рыбкова, Э. А. Пакшвер, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, № 5, 1959; Н. И. Ларионов, И. А. Дмитриева, Г. В. Горячко в сб. «Применение ультраакустики к исследованию веществ», МОПИ, М., 1958.
11. G. Schmid, O. Rommel, Z. Electrochem., 45, 659, 1939.
12. H. B. Will, Physical biochemistry, N. Y.—London, 1947.
13. Н. К. Барамбайм, Докл. АН СССР, 114, 568, 1957.

DEGRADATION OF POLYACRYLONITRILE BY THE ACTION OF AN ULTRASONIC FIELD

B. E. Geller, G. V. Goryachko, N. A. Dmitrieva, N. I. Larionov

S u m m a r y

The degradation of polyacrylonitrile in solution under the influence of an ultrasonic field with radiation frequency up to 20 wt/cm² was studied over the frequency range 350 to 750 kHz. The depolymerization process formally obeys first order kinetics. The longest polymer chains degrade first, owing to which the «sounded» polymer has a more uniform molecular weight distribution. It has also been found that the velocity of ultrasonic waves in dilute PAN solutions is practically independent of the polymer concentration.