

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ МЕХАНО-ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

VIII. ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИДИМИЛСИЛОКСАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

A. A. Берлин, A. M. Дубинская

В последние годы некоторыми косвенными методами (изменение концентрации акцепторов свободных радикалов во время озвучивания, понижение скорости деструкции полимеров в присутствии акцепторов, инициирование полимеризации мономера и др.) было установлено, что при ультразвуковой деструкции ряда карбоцепных полимеров (полистирол, полиакриламид, полиметилметакрилат и др.) образуются макрорадикалы [1—7].

Механизм процесса деструкции гетероцепных полимеров при действии ультразвука до сих пор остается неизученным, хотя и представляет большой теоретический и практический интерес. Действительно, в этом случае в цепях макромолекул имеются сильно полярные группировки, что должно оказывать большое влияние на механизм расщепления макромолекул и реакционную способность продуктов деструкции [8].

С этой точки зрения интересным объектом для исследования механизма ультразвуковой деструкции и синтеза новых видов блок-привитых сополимеров являются полисилоксаны — полимеры, в макромолекулах которых чередуются электроположительные атомы кремния и электротрицательные атомы кислорода. В настоящей работе рассмотрены основные факторы, влияющие на ультразвуковую деструкцию полидимилсилоксана, и на основании экспериментальных факторов предложен возможный механизм этого процесса.

Экспериментальная часть

Действию ультразвука (УЗК) подвергали полидимилсилоксан (ПДС) с молекулярным весом после переосаждения 500 000. Все опыты по озвучиванию проводили на ультразвуковых установках, подробно описанных ранее [9,10]. Частота УЗК была 1500 кгц . Интенсивность определяли калориметрически и варьировали от 5 до 160 $\text{вт}/\text{см}^2$ при непрерывном режиме УЗК. Каждый раз озвучиванию подвергали 20 мл раствора. Во избежание сильного разогрева при действии УЗК на раствор полимера озвучивание проводили с паузами, во время которых раствор охлаждали ледяной водой. Длительность экспозиций и пауз определяли каждый раз опытным путем в зависимости от интенсивности. Режим подбирали таким образом, чтобы максимальная температура была не выше 40°. Как показали отдельные опыты, такой разогрев не влияет заметно на скорость деструкции полимера.

Молекулярный вес полидимилсилоксана в процессе деструкции определяли вискозиметрически в вискозиметре Оствальда — Пинкевича. Молекулярный вес рассчитывали по формуле $[\eta] = 2,15 \cdot 10^{-4} M^{0,65}$ [11]. Все растворители, использованные в работе, сушили и перегоняли над металлическим натрием.

Влияние некоторых факторов на скорость деструкции ПДС

Влияние концентрации. Для выяснения влияния концентрации растворы, содержащие 0,1; 1 и 5 г ПДС в 100 мл толуола, подвергали действию УЗК интенсивностью 30 $\text{вт}/\text{см}^2$. Результаты приведены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, скорость деструкции падает с увеличением концентрации. В 0,1%- и 1%-ных (вес/об.) растворах скорости деструкции довольно близки, т. е. скорость деструкции в разбавленных растворах почти не зависит от концентрации.

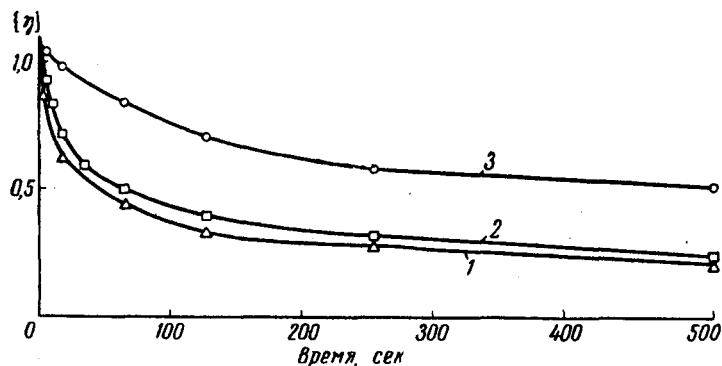


Рис. 1. Влияние концентрации на деструкцию полидиметилсилоксана в толуоле. (Интенсивность 30 $\text{вт}/\text{см}^2$; частота 1500 кгц; $[\eta]_0 = 1,07$; $M_0 = 500\,000$).

1 — 0,1 г; 2 — 1 г; 3 — 5 г ПДС/100 мл толуола

Влияние растворителя. Для проверки влияния растворителя на скорость деструкции ряд опытов был проведен в бензоле. Оказалось, что скорость деструкции ПДС в бензоле ниже (табл. 1).

Таблица 1

Деструкция 1%-ных растворов ПДС в толуоле и бензоле.
(Интенсивность 25 $\text{вт}/\text{см}^2$. Частота 1500 кгц. Время озвучивания 1 мин. Мол. вес исходного ПДС 500 000)

Растворитель	$\eta_{уд.}/\text{с исходного раствора}$	$\eta_{уд.}/\text{с озвученного раствора}$	Во сколько раз снизилась приведенная вязкость
Толуол	1,77	0,70	2,5
Бензол	1,41	0,71	2

Очевидно, это явление связано с различной упругостью паров растворителей. В бензоле, обладающем большей упругостью паров, кавитация несколько меньше и, следовательно, действие УЗК несколько слабее. Возможно, химическая природа растворителя также имеет значение в данном случае.

Влияние растворенного газа. Для выяснения влияния этого фактора были сняты кривые деструкции 1%-ных растворов ПДС в толуоле при 25 $\text{вт}/\text{см}^2$ в присутствии воздуха и в аргоне, очищенном от кислорода (рис. 2). Оказалось, что скорость деструкции в аргоне несколько ниже, чем в присутствии воздуха. Уменьшение скорости деструкции в аргоне по сравнению с воздухом было обнаружено ранее [12] при исследовании деструкции полистирола в бензоле, причем скорость деструкции в присутствии воздуха была такая же, как в азоте, водороде и кислороде. Авторы сделали вывод, что различная скорость деструкции связана с разной растворимостью этих газов в бензоле, а не с их химической при-

родой. Очевидно, и в данном случае химическая природа газа не имеет значения.

Влияние интенсивности. Установление влияния интенсивности представляет особый интерес, так как все исследования, до настоя-

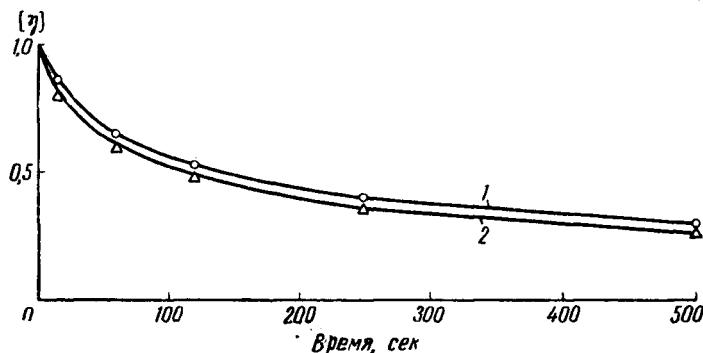


Рис. 2. Озвучивание раствора полидиметилсилоксана в толуоле (1 г ПДС/100 мл толуола)

1 — в атмосфере аргона, 2 — в присутствии воздуха
(Интенсивность 25 $\text{вт}/\text{см}^2$; частота 1500 кгц ; $[\eta]_0 = 1,07$; $M_0 = 500\,000$)

щего времени, охватывают довольно небольшой диапазон интенсивностей: большинство работ проведено при 1—15 $\text{вт}/\text{см}^2$. Имевшиеся в нашем распоряжении ультразвуковые установки могли обеспечить в непрерывном режиме интенсивность до 200 $\text{вт}/\text{см}^2$. Нами были проведены опыты по

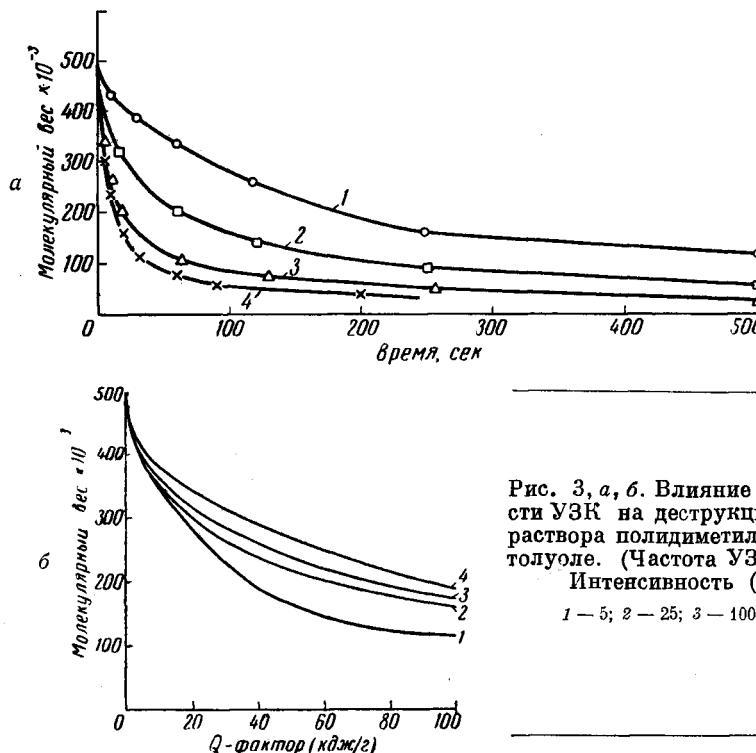


Рис. 3, а, б. Влияние интенсивности УЗК на деструкцию 1%-ного раствора полидиметилсилоксана в толуоле. (Частота УЗК-1500 кгц)
Интенсивность ($\text{вт}/\text{см}^2$)

1 — 5; 2 — 25; 3 — 100; 4 — 160

деструкции 1%-ных (вес/об.) растворов ПДС в толуоле при интенсивностях: 5; 25; 100 и 160 $\text{вт}/\text{см}^2$. Кривые деструкции приведены на рис. 3, а.

Как видно из рис. 3, а, при высоких интенсивностях процесс деструкции идет с очень большой скоростью. Так, при интенсивности 100 $\text{вт}/\text{см}^2$

молекулярный вес ПДС за 1 мин. снижается уже в 4,5 раза. На рис. 3, б даны те же кривые в зависимости от Q -фактора [10].

Из рис. 3, а видно, что повышение интенсивности приводит к увеличению скорости деструкции. Рис. 3, б показывает, что при проведении деструкции до не очень глубоких степеней превращения (при снижении молекулярного веса в 2—2,5 раза) с энергетической точки зрения более выгодны процессы деструктирования полимера при небольших интенсивностях.

Для вычисления констант скоростей деструкции ПДС при разных интенсивностях мы воспользовались уравнением Шмida:

$$\frac{dx}{dt} = k (P_t - P_l),$$

где dx/dt — скорость деструкции; P_t — степень полимеризации в момент времени t ; P_l — предельная степень полимеризации, ниже которой деструкция не идет; k — константа скорости деструкции.

В связи с тем, что определение предельной степени деструкции P_l представляет собой большую и трудоемкую задачу, мы определяли константу в начальной стадии деструкции, когда значением P_l по сравнению с P_t можно пренебречь. Тогда $dx/dt = kP_t$, или $dx/dt = kM/\mu$, где M — молекулярный вес полимера, μ — молекулярный вес звена цепи полимера.

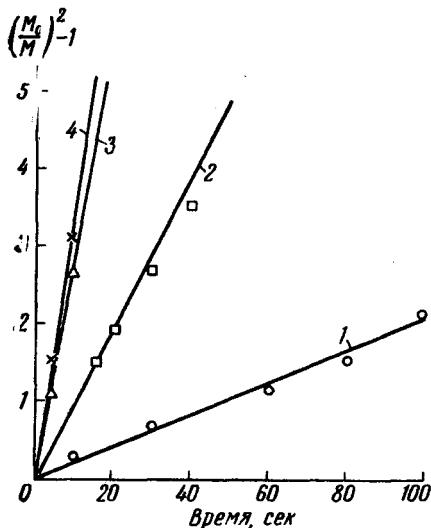
Число разорванных связей в полимере

$$x = c \left(\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} \right),$$

где c — концентрация полимера в растворе, осново-моли/л, $c = m/\mu$, где m — концентрация полимера в растворе, г/л, P_0 — начальная степень

Рис. 4. Определение констант скоростей деструкции 1%-ного раствора полидиметилсилоксана в толуоле. (Частота 1500 кец).
Интенсивность ($\text{вт}/\text{см}^2$):

1 — 5; 2 — 25; 3 — 100; 4 — 160



полимеризации полимера, P_t — степень полимеризации в данный момент времени. Тогда

$$x = \frac{m}{\mu} \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{M_0} \right) = m \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{M_0} \right); \quad \frac{dx}{dt} = m \frac{d(1/M)}{dt}, \quad \text{но} \quad \frac{dx}{dt} = k \frac{M}{\mu}.$$

$$\text{Следовательно, } m \frac{d(1/M)}{dt} = k \frac{M}{\mu}.$$

После интегрирования получается выражение:

$$\left(\frac{M_0}{M} \right)^2 - 1 = \frac{2kM_0^2}{m\mu} t = k_1 t, \quad \text{где} \quad k_1 = \frac{2kM_0^2}{m\mu}.$$

На рис. 4 представлена зависимость $(M_0/M)^2 - 1$ от t при разных интенсивностях. Из этих графиков была определена константа скорости деструкции в уравнении Шмida (табл. 2).

Из рис. 5 видно, что характер зависимости константы скорости деструкции k от интенсивности меняется с ростом последней. При небольших интенсивностях k прямо пропорционально I^1 , а при высоких интенсивностях почти не зависит от I . Причина этого явления точно неизвестна. Очевидно, кавитация, которая в основном определяет процессы деструкции, нелинейно зависит от интенсивности.

Таблица 2
Константа скорости деструкции

$I, \text{вт}/\text{см}^2$	5	25	100	160
$k \cdot 10^{10}$	0,35	1,6	4,8	5,7

Исследование продуктов деструкции полидиметилсиликсана. Озвучивание ПДС в присутствии акцепторов свободных радикалов. Для установления природы продуктов деструкции ПДС озвучивание проводили в присутствии следующих акцепторов радикалов: йода, дифенилпикрилгидразила. Сравнивали степень деструкции 1%-ных растворов ПДС в толуоле в атмосфере аргона как с акцептором, так и без него. Эти опыты были проведены при $30 \text{ вт}/\text{см}^2$. Время озвучивания было равно 16 и 60 секунд.

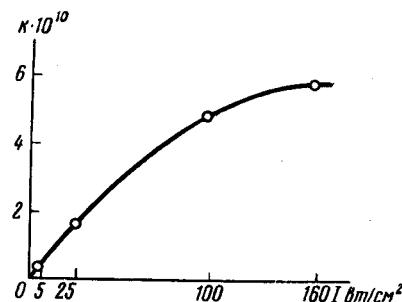
Максимально возможное количество радикалов, образующееся при деструкции полимера,

$$R = 2x = c \left(\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} \right).$$

При озвучивании в течение 60 сек. в данных условиях образуется около $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л радикалов. Исходя из этого, количество акцептора во всех случаях было около 10^{-4} моль/л. Оказалось, что степень деструкции без акцепторов и в присутствии различных акцепторов одинакова.

В случае дифенилпикрилгидразила проверяли с помощью спектрофотометра СФ-4 его концентрацию до и после действия ультразвука. Сначала были поставлены контрольные опыты, чтобы проверить, происходит ли потребление дифенилпикрилгидразила в чистом растворителе (толуоле и бен-

Рис. 5. Зависимость константы скорости деструкции 1%-ного раствора полидиметилсиликсана в толуоле от интенсивности. (Частота 1500 кГц; $M_0 = 500\,000$)



золе) под влиянием УЗК.] Оказалось, что в толуольных растворах под действием УЗК при $30 \text{ вт}/\text{см}^2$ в течение 60 сек. расходуется примерно 15–20% дифенилпикрилгидразила (начальная концентрация дифенилпикрилгидразила $5-10 \cdot 10^{-5}$ моль/л). В присутствии полимера расходуется приблизительно такое же количество дифенилпикрилгидразила. В случае бензольных растворов практически не наблюдалось расходования дифенилпикрилгидразила ни в чистом бензole, ни в присутствии полимера при озвучивании в тех же условиях.

Озвучивание ПДС в присутствии мономеров. Поскольку полимеризация — очень чувствительный метод для обнаружения небольших количеств свободных радикалов, мы решили проверить, инициируют ли продукты деструкции ПДС полимеризацию мономерных метилметакрилата и акрилонитрила. Метилметакрилат и акрилонитрил

¹ На рис. 5 кажется, что кривая выходит из начала координат. В действительности кривая начинается при каком-то значении интенсивности, ниже которого деструкция вообще не идет. В данном масштабе этого не видно.

очищали двукратной перегонкой в вакууме при 5—10 мм. Опыты проводили в атмосфере аргона, очищенного от кислорода.

В случае метилметакрилата готовили 2%-ные растворы ПДС вmono-мере; за ходом полимеризации следили при помощи рефрактометра. Одновременно для контроля озвучиванию в тех же условиях подвергали чистый метилметакрилат. Оказалось, что степень превращения мономера в полимер была невелика и приблизительно одинакова и в чистом мономере, и в присутствии полимера (табл. 3).

В случае акрилонитрила готовили растворы ПДС в смесях бензола и акрилонитрила (7 : 3). Концентрация ПДС была различной и изменялась от 0,8 до 5%. Опыты, проведенные в большом диапазоне интенсивностей (от 5 до 30 вт/см²), не вызвали помутнения растворов, которое указывало бы на образование полимера из акрилонитрила.

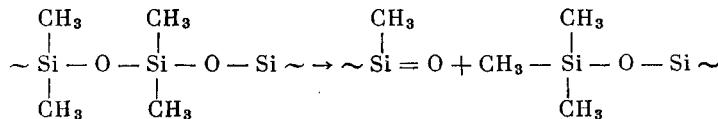
Обсуждение результатов

При действии ультразвука на полидиметилсилоксан (ПДС) наблюдаются те же зависимости скорости деструкции от концентрации и от интенсивности, что и в случае других полимеров. Уравнение Шмида, предложенное для полистирола, очевидно, применимо и для полисилоксана. Однако, несмотря на внешнее сходство в протекании деструкции, механизм этого процесса для полистирола и полидиметилсилоксана различен.

Действительно, в случае ПДС опыты с акцепторами свободных радикалов указывают на отсутствие макрорадикалов. Невозможность получить привитые сополимеры при озвучивании растворов ПДС в присутствии различных мономеров тоже указывает на отсутствие макрорадикалов при деструкции ПДС. В связи с этим можно предположить, что имеющиеся в литературе данные о блок-сополимеризации метилметакрилата с ПДС [13] вряд ли могут быть объяснены возникновением и химическим превращением макрорадикалов при ультразвуковой деструкции ПДС. Наблюдаемая автором [13] полимеризация, очевидно, была гомополимеризацией метилметакрилата.

Высказанное недавно предположение [14] об ионном механизме ультразвуковой деструкции полисилоксанов также вряд ли можно считать основательным, поскольку при деструкции кварца в вибрационной мельнице было однозначно, методом парамагнитного резонанса, доказано образование радикалов [15]. К тому же, предлагая ионный механизм деструкции полисилоксанов [14], авторы сами же подчеркивают невыгодность этого процесса с энергетической точки зрения.

Учитывая сказанное выше, мы считаем более вероятным, что деструкция полисилоксанов идет по молекулярному механизму, т. е. в момент расщепления связи Si—O происходит диспропорционирование за счет метильных групп:



При дроблении кварца из-за отсутствия метильных групп диспропорционирование не имеет места, и деструкция протекает по радикальному механизму.

Таблица 3

Полимеризация метилметакрилата
(Интенсивность 7 вт/см²; частота 1500 кгц. Режим озвучивания: экспозиция 90 сек., охлаждение 120 сек.; общая экспозиция 30 мин. $t_{\text{ср}} = 35^\circ$)

Объект озвучивания	Содержание полидиметилметакрилата, %
Чистый метилметакрилат	2,10
2%-ный раствор ПДС в метилметакрилате	1,85

Выводы

1. Установлено влияние интенсивности УЗК, концентрации растворов, типа растворителя и среды на скорость ультразвуковой деструкции полидиметилсилоxана.
2. Рассчитаны константы скорости деструкции при разных интенсивностях УЗК.
3. Установлено отсутствие макрорадикалов при деструкции полидиметилсилоxана.
4. Высказано предположение о молекулярном характере расщепления полисилоxанов под действием ультразвука.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Б е р л и н, Б. С. Э л ь ц е ф о н, Химическая промышленность, 5, 667, 1957.
2. М. M o s t a f a, J. Polymer Sci., 22, 535, 1956; 27, 473, 1958; 28, 499, 1958; 28, 519, 1958.
3. P. A l e x a n d e r, M. F o x, J. Polymer Sci., 12, 533, 1954.
4. A. H e n g l e i n, Makromolek. Chem., 14, 128, 1954.
5. A. H e n g l e i n, Makromolek. Chem., 15, 188, 1955.
6. A. H e n g l e i n, Naturforsch., 10B, 616, 1955.
7. A. H e n g l e i n, Makromolek. Chem., 18/19, 37, 1956.
8. А. А. Б е р л и н, Тезисы докладов IX конфер. по общим вопросам химии и физики высокомолек. соед., Изд. АН СССР, 1956, стр. 76; Докл. АН СССР, 110, 401, 1956; Успехи химии, 27, 94, 1958.
9. А. К. Б у р о в, Акустический журнал, 4, 315, 1958.
10. А. А. Б е р л и н, Б. С. Э л ь ц е ф о н, Высокомолек. соед., 1, 688, 1959.
11. А. Я. К о р о л е в, К. А. А н д� и а н о в и д р. Докл. АН СССР, 89, 65, 1953.
12. Н. W. W. B r e t t, Н. H. G. J e l l i n e k, J. Polymer Sci., 13, 441, 1954.
13. М. С. А к у т и н, Докл. на VIII Менделеевском съезде, 1959.
14. J. R. T h o m a s, L. de V r i e s, J. Phys. Chem., 63, 254, 1959.
15. П. Ю. Б у т я г и н, А. А. Б е р л и н, А. Э. К а л м а н с о н, Л. А. Б л ю м е н ф е л ь д, Высокомолек. соед., 1, 865, 1959.

STUDIES IN THE MECHANO-CHEMISTRY OF POLYMERS. VIII. DEGRADATION OF POLYDIMETHYLSILOXANE BY THE ACTION OF ULTRASONIC WAVES

A. A. Berlin, A. M. Dubinskaya

S u m m a r y

A study has been made of the effect on the rate of ultrasonic degradation of polydimethylsiloxane of a number of factors, namely, the US intensity, concentration of the solutions, type of solvent, medium. The rate constants of degradation for various US intensities have been calculated. It has been found that in the degradation of polydimethylsiloxane macroradicals are absent. The suggestion has been made that degradation of polysiloxanes by ultrasonic radiation is of a molecular nature.