

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1959

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ МЕХАНО-ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

VI. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСТИРОЛА В РАСТВОРАХ ПРИ ДЕЙСТВИИ УЛЬТРАЗВУКА

A. A. Берлин, B. C. Эльцефон

В литературе имеется значительное число исследований ультразвуковой деструкции полимеров. Однако сделать какие-либо обобщающие выводы относительно механизма и кинетики механо-химических превращений высокомолекулярных соединений при действии ультразвуковых колебаний (УЗК) весьма затруднительно, так как большинство исследователей не учитывает подводимой мощности УЗК и не уделяет должного внимания таким важным факторам, как степень использования энергии УЗК, частота колебаний, концентрация раствора, наличие акцепторов радикалов и т. п. Кроме того, до последнего времени не изучен характер процессов, протекающих при воздействии на растворы полимеров УЗК высокой интенсивности. Вместе с тем исследование деструктивно-комбинационных процессов, протекающих при озвучивании растворов полимеров в широком интервале интенсивностей УЗК, дало бы возможность: 1) вывести общие критерии, позволяющие характеризовать кинетику ультразвуковой деструкции, 2) решить вопрос о механизме этих процессов и 3) развивать более рациональные методы использования УЗК для механо-химической блок-привитой сополимеризации.

Попытки некоторых авторов [1—3] ввести изучение вопроса об ультразвуковой деструкции полимеров в рамки формальной кинетики хотя и привели к определенной математической интерпретации, но не осветили вопроса о механизме процесса. Многообразие факторов, влияющих на ультразвуковую деструкцию полимеров в растворе, заставляет искать способ характеристики процесса при помощи более общих констант, не зависящих от частных условий его осуществления.

Один из важнейших элементов механо-химического процесса — величина энергетического выхода (α), показывающая, какое число молей продукта образуется на единицу подведенной акустической энергии. Определение α дает непосредственное представление о количестве молекул, активирующихся за счет введенной в систему порции механической энергии. Находимая на опыте величина $\alpha = K/U$, где $U = IS$, K — константа скорости реакции, I — интенсивность УЗК, S — площадь дна сосуда. Таким образом, для кинетики УЗ-деструкции необходимо установить зависимость K от мощности, приходящейся на единицу веса полимеров в растворе.

Дифференциальное уравнение деструкции при выводе упрощенной формулы [4] напишется в виде:

$$\frac{dN_{x_t}}{dt} = -K(x-1),$$

где N_{x_t} — число макромолекул с длиной цепи x единиц и K — константа скорости деструкции, не зависящая от длины цепи для целей, превыша-

ющих предельную величину (y для данных условий), и равная нулю для целей, меньших y .

Решение $N_{x_t} = N_{x_0} e^{-K(x-1)t}$, где N_{x_0} — число цепей с длиной x_0 при $t = 0$, находится из уравнения: $N_{x_0} = N_0 p^{x-1} (1-p)^2$, где фактор вероятности $p = P/P + 1$ (N_0 — общее число мономерных единиц для полимера со среднечисловой степенью полимеризации P). Пусть $K = f(U)$. Например, константа реакции может быть прямо пропорциональна акустической мощности U , т. е. $K = aU$; тогда деструкция может быть описана уравнением:

$$N_{x_t} = N_{x_0} e^{-(aUt/vc)(x-1)},$$

где v — объем озвучиваемого образца, c — концентрация раствора. Таким образом, кинетические кривые приобретают вид функций отношения $Ut/vc = q$. В связи с этим было бы целесообразно для оценки влияния акустической мощности на кинетику ультразвуковой деструкции принять как критерий $Ut/vc = q$ (или « q -фактор»).

Исследуя зависимость константы скорости деструкции от q , можно, по-видимому, определить и величину «механической энергии активации». Если, учитывая прямую пропорциональность K от q , изменить, например, концентрацию пропорционально росту мощности, то можно ожидать, что энергетические выходы останутся неизменными. Пользуясь q -фактором, можно сравнительно оценить данные различных авторов, исследовавших УЗ-деструкцию тех или иных полимеров в растворах различной концентрации в широком диапазоне акустической мощности.

В настоящей работе обсуждаются экспериментальные результаты, полученные авторами при исследовании ультразвуковой деструкции полистиролов в широком интервале частот и акустических мощностей. Рассмотрение изменения $[η]$, P , x , K , роста числа микрорадикалов в зависимости от q -фактора позволило сделать ряд теоретических обобщений и более полно оценить кинетику механо-химических процессов при действии на растворы полимеров УЗК высокой интенсивности.

Экспериментальные результаты

Опыты по ультразвуковой деструкции полимеров проводили на генераторах УАГ-30, УАГ-60 и УАГ-100 с выходной мощностью 30, 60 и 100 квт соответственно. Конструкция таких генераторов разработана лабораторией анизотропных структур АН СССР [5]. Излучатели представляют собой ультразвуковые «пушки» с особым креплением излучающей пьезокварцевой пластины с диаметром серебрения 38 мм. Передающей средой служило трансформаторное масло. УЗК от колеблющегося кварца и отражательной пластины проходили через полуволновое стекло, покрывающее выход из пушки в верхний резервуар, заполняемый водой. Реакционный сосуд (рис. 1) имел форму цилиндра диаметром 32 мм и высотой 150 мм, снаженного пробкой или насадкой на шлифе для пропускания аргона. Плоское дно сосуда изготовлено из полуволнового стекла. Сосуд устанавливали в верхнем резервуаре при помощи регулировочного кольца строго параллельно поверхности кварца (рис. 2). Использованная аппаратура позволяла работать на частотах 350 и 750 кгц и 1,0; 1,5 и 2,0 мгц как в непрерывном, так и в импульсном режиме.

Интервалы экспериментально реализуемых интенсивностей УЗК, определяемых калориметрически, достигали от 5 до 50 вт/см² (50 вт/см² при импульсном режиме) на частоте 350 кгц и от 5 до 400 вт/см² (200—400 вт/см² при импульсном режиме) на частоте 1,5 мгц. На других частотах интенсивность характеризовалась теми же величинами, причем с увеличением частоты удавалось получить и более высокий предел интенсивностей в интервале от 50 до 400 вт/см². Экспозицию контролировали электросекундомером с точностью $\pm 0,005$ сек.

Опыты с применением ультразвуков невысокой интенсивности проводили на генераторе, собранном по трехточечной схеме, с пьезокварцевым излучателем. Использовали частоты 300 кгц и 1,2 мгц. В связи с выделением большого количества тепла при озвучивании растворов УЗК высокой интенсивности длительность экспозиции брали в пределах от 0,5 до 10 сек. с последующим 3-минутным охлаждением системы льдом. Такой



Рис. 1. Реакционный сосуд

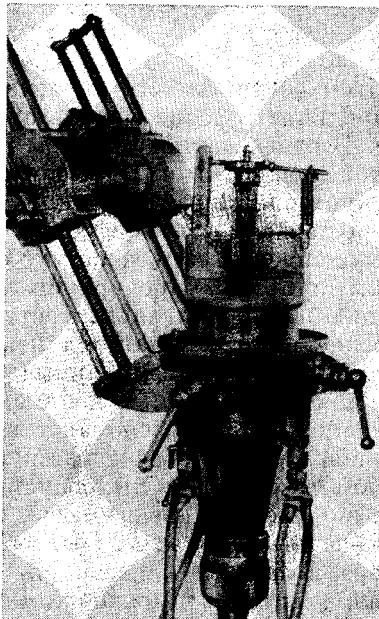


Рис. 2. Установка сосуда на излучателе

режим позволил свести к минимуму изменение температуры при озвучивании. Озвучиванию одновременно подвергали 20 мл раствора. Объектом исследования был выбран полистирол трех молекулярных весов — 153 000, 220 000 и 823 000, который очищали троекратным переосаждением из однопрентного раствора в бензole в метанол. Переосажденный полистирол сушили при 60°, а затем в вакууме. Для опытов приготавливали растворы полистирола (ПС) в бензole с концентрацией от 0,1 до 1,0 г в 100 мл растворителя. Как растворитель использовали криоскоический бензол, промытый серной кислотой и перегнанный над металлическим натрием. Йод, служивший акцептором радикалов, очищали сублимацией. При проведении опытов в бескислородной атмосфере в реакционный сосуд пропускали в течение полутора часов аргон (в некоторых опытах — азот), предварительно освобожденный от кислорода в системе, состоящей из двух колонок с раствором аммиачного комплекса полухлористой меди, колонки с пиrogаллом, двух колонок с серной кислотой различной концентрации и колонки со стеклянной ватой. Газ, выходивший из второй колонки, не давал реакций на кислород. О результатах УЗ-деструкции судили по вискозиметрическим данным. Для расчета характеристической вязкости пользовались формулой [6] $[\eta] = 3(\eta_{\text{отн}}^{1/2} - 1)/c$. На опыте измеряли $\eta_{\text{отн}}$ для 0,1%-ных растворов полистирола в бензole при $20^\circ \pm 0,05^\circ$. Величины $[\eta]$, получаемые по этой формуле, оказываются несколько завышенными по сравнению с теми же величинами, получае-

мыми экстраполяцией $\eta_{уд}/c$ при $c \rightarrow 0$ в координатах $\eta_{уд}/c$ и c . Однако эта формула дает удовлетворительно сравнимые результаты для исследовавшихся образцов ПС. Средневязкостную степень полимеризации находили по формуле $P = 773 [\eta]$, рассчитанной из уравнения $P = 8 \cdot 10^3 \cdot [\eta]$ для случая определения $[\eta]$ при 20° [7].

По данным о вязкости и средневязкостной степени полимеризации рассчитывали количество разорванных связей и число образующихся при этом радикалов. Соотношение между числом разорванных связей x (моли/л) и степенью полимеризации до деструкции P_0 и после деструкции P дает формула [8]:

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

где c — концентрация раствора в основомолях в литре. Принимая, что при однократном разрыве макромолекула дает два радикала, получим для числа образующихся радикалов $R = 2x$, или, выражая через вязкости и концентрацию в г/100 мл, $x = 1,245 \cdot 10^{-5} \Delta[\eta^{-1}]$ и $R = 2,49 \cdot 10^{-5} \Delta[\eta^{-1}]$.

Определив изменение степени полимеризации ПС в принятых условиях в зависимости от длительности озвучивания, можно рассчитать константу скорости деструкции $K_{ск}$. Для этого пользовались формулой [4]:

$$K_{ск} = \frac{2}{P_0 t} \left(\frac{P_0}{P_t} - 1 \right)$$

Таблица

Изменение основных параметров при озвучивании раствора ПС
($c = 0,10$ г/100 мл); УЗК $I = 50$ вт/см² и $v = 1,5$ мгц

Суммарная экспозиция, сек t	Расход энергии, дж/нс	Объемн. плотность энергии, дж/см ³	Удельная энергия, кдж/с	Относительная вязкость η от	Характеристическая вязкость по Сакура-да [6] $[\eta]$	Средняя степень полимеризации, P	Обратная величина падения вязкости $\Delta[\eta^{-1}]$	Число разорванных связей, моль/л $\times 10^6$	Число образующихся радикалов моль/л $R \cdot 10^6$	Константа скорости деструкции $K_{ск} \cdot 10^6$
2,00	700,0	35,00	35,00	1,538	7,20	5570	44,6	0,555	1,11	5,73
4,22	1417,0	73,50	73,50	1,508	6,27	4850	66,7	0,830	1,66	4,00
8,33	2912,0	143,60	143,60	1,276	3,87	2990	164,1	2,041	4,082	5,11
12,15	3249,0	212,80	212,80	1,174	2,52	1950	302,5	3,763	7,526	6,43
16,05	5614,0	280,70	280,70	1,145	2,10	1625	381,9	4,76	9,52	6,15
24,04	8414,0	420,70	420,70	1,118	1,71	1320	490,5	6,10	12,20	5,29
30,00	10500,0	525,0	525,0	1,105	1,53	1180	559,3	6,96	13,92	4,84
40,22	14077,0	703,5	703,5	1,092	1,35	1040	646,4	8,05	16,10	4,20
60,00	21000,0	1050,0	1050,0	1,084	1,21	935	732,0	9,11	18,22	3,17

Таблица иллюстрирует УЗ-деструкцию ПС ($P_0 = 8\,200$) в бензольных растворах ($c = 0,10$ г/100 мл) при интенсивности УЗК 50 вт/см², $v = 1,5$ мгц, скважном режиме 2 сек \times 3 мин.

На рис. 3, а представлены данные по ультразвуковой деструкции ПС в бензole $c = 0,10$ г/100 мл с $P_0 = 8\,200$, обработанные, как показано выше, в зависимости от интенсивности при частоте 1,5 мгц при различных экспозициях. Кривые снимали при $I = 5$ вт/см², 10 и 15 вт/см² в скважном режиме 10 сек. \times 3 мин.; при $I = 30,50$ и 100 вт/см² в скважном режиме 2 сек. \times 3 мин.; при $I = 150$ вт/см² в скважно-импульсном режиме 4 сек. \times 3 мин. и при соотношении t/t' в 1/4; при $I = 250$ вт/см² в скважно-импульсном режиме 2 сек. \times 3 мин. с тем же отношением t/t' при 390 вт/см² в скважно-импульсном режиме 1 сек. \times 3 мин. и том же t/t' , причем длительность импульса t составляла 400 мк/сек, а пауза 1200 мк/сек.

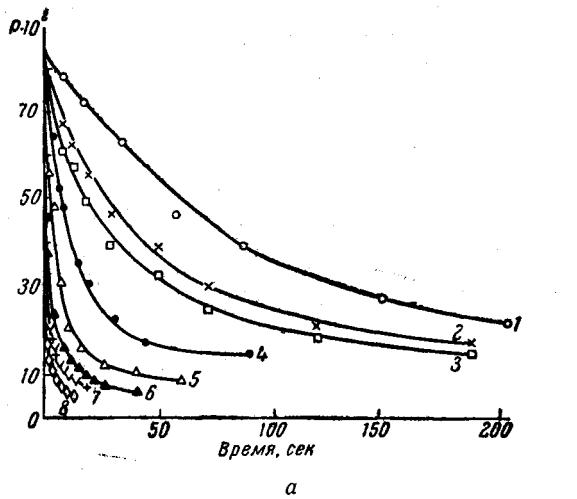
Как следует из таблицы и рис. 3,а, с увеличением экспозиции, расхода энергии, ростом плотности энергии и удельной энергии уменьшаются величины характеристической вязкости и степени полимеризации, а числа разорванных связей и образующихся при этом радикалов растут. Константа скорости $K_{\text{ск}}$ деструкции сохраняет постоянство в пределах

одного порядка, но обнаруживает тенденцию к уменьшению при увеличении экспозиции. По общему характеру каждая из кривых рис. 3,а аналогична тем, которые были получены в отдельности различными авторами [2, 3, 9] ранее при различных (меньших) интенсивностях и различных частотах с той разницей, что в данном случае весь процесс осуществлялся в течение секунд и десятков рабочих секунд, а не часов и десятков часов, как ранее. С ростом интенсивности кривые веерообразно расходятся, приближаясь к оси ординат, что свидетельствует о возрастании скорости процесса ультразвуковой деструкции.

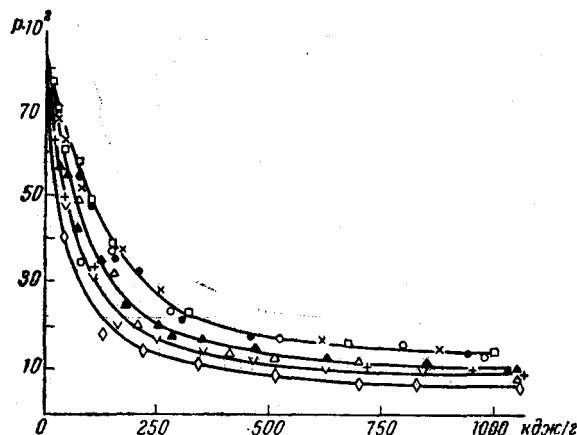
Рис. 3,б показывает изменение степени полимеризации тех же образцов полистирола в бензольном растворе в зависимости от более общего, чем время, параметра — от q -фактора. В интервале интенсивностей от 5 до 30 $\text{вт}/\text{см}^2$ экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на одну кривую. Это значит, что при одинаковых расходах энергии в данном интервале интенсивностей получаются одинаковые конечные результаты деструкции. С дальнейшим ростом интенсивности до 250 $\text{вт}/\text{см}^2$ кривые расходятся, но в конце деструкции стремятся к общему нижнему пределу, что указывает на более сложный характер зависимости средней степени полимеризации P от q -фактора в этом интервале интенсивностей.

Рис. 3. Изменение средней степени полимеризации при различных интенсивностях ($\text{вт}/\text{см}^2$) в зависимости: а — от экспозиции; б — от q -фактора
 л: 1—5, 2—10, 3—15, 4—30, 5—50, 6—100, 7—150 (сважинный и сважинно-импульсный режим), 8—250 (импульсный режим); б: ○—5; ×—10; □—15; ●—30; ▲—50; Δ—100; +—150; √—150 (импульсный режим), ♦—250 (импульсный режим)

На рис. 4,а, б изображена зависимость среднего числа разорванных связей от времени озвучивания при различных интенсивностях. На обоих графиках характер закономерности общий: кривые в зависимости от интенсивности веерообразно расходятся, приближаясь к оси ординат с ростом интенсивности, причем на конечных стадиях деструкции порядок концентрации переходит от 10^{-6} к 10^{-5} $\text{осн. молей}/\text{l}$. На рис. 4,в показан



а



б

на зависимость числа разорванных связей от величины q -фактора при различных интенсивностях. Экспериментальные точки для интенсивностей 5, 10, 15 и 30 $\text{вт}/\text{см}^2$ группируются около одной общей кривой.

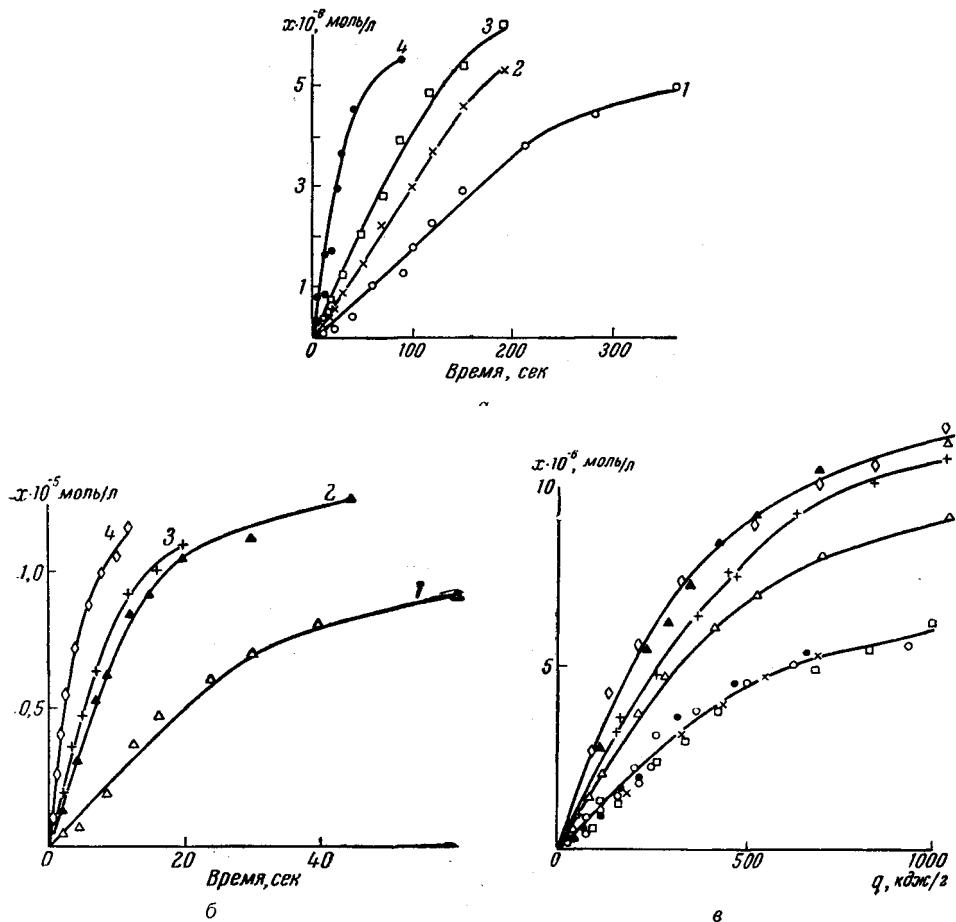


Рис. 4. Среднее число разорванных связей при различных интенсивностях ($\text{вт}/\text{см}^2$) в зависимости: а, б — от экспозиции; в — от q -фактора
 а — 1—5, 2—10, 3—15, 4—30; б — 1—50, 2—100, 3—150, 4—250; в: ○ — 5, × — 10, □ — 15, ● — 30,
 \triangle — 50, + — 100, ▲ — 150, ♦ — 250

Переход к 50 и 100 $\text{вт}/\text{см}^2$ приводит к увеличению числа разорванных связей с ростом q . Точки для 250 $\text{вт}/\text{см}^2$, а точки для 150 $\text{вт}/\text{см}^2$ ложатся на кривую, проходящую ниже.

Рис. 5 демонстрирует зависимость логарифма константы скорости деструкции от величины обратной мощности. В изученном широком интервале интенсивностей не устанавливается ожидаемая прямая пропорциональность между $\lg K$ и $1/U$, а получающаяся зависимость значительно сложнее. Однако для узких интервалов изменения мощностей, например от 5 до 30 $\text{вт}/\text{см}^2$, в первом приближении оправдывается линейный характер зависимости.

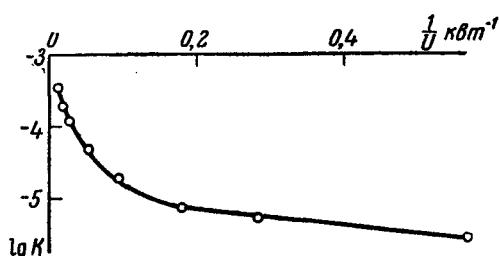


Рис. 5. Зависимость $\lg K$ от $1/U$

Зависимость величины предельного энергетического выхода от мощности представлена на рис. 6. Из графика следует, что энергетические выходы

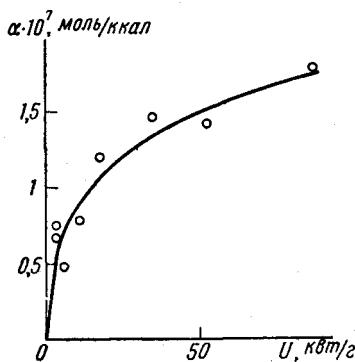


Рис. 6. Зависимость предельного энергетического выхода α от подведенной мощности

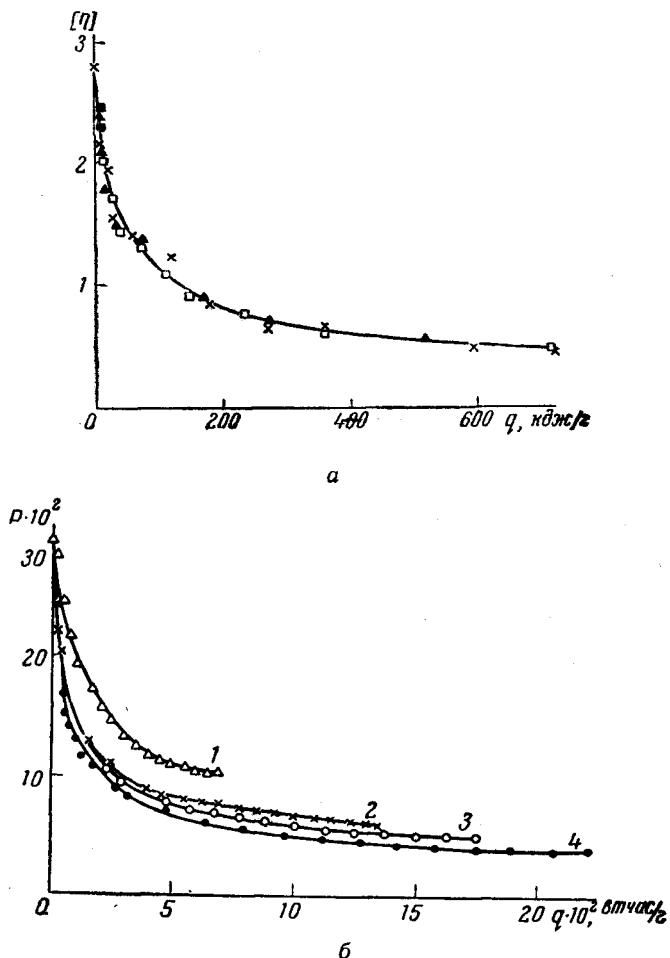


Рис. 7. Зависимости средней степени полимеризации при различных концентрациях ($z/100$ мл): а — от q -фактора; б — от q по данным Мостафа[4] ($\text{дм}^3/\text{см}^2$) при различных интенсивностях
а: — Δ — 0,10, \times — 0,5, \square — 1,0; б: — 1 — 4,98, 2 — 9,58, 3 — 12,50, 4 — 15,80

ды растут с увеличением подводимой мощности и составляют величины порядка 10^{-8} — 10^{-7} моля/ккал.

На рис. 7,а даны результаты опытов по деструкции полистирола с $M_0 = 223\,000$ в бензольных растворах с концентрациями 0,10, 0,50 и 1,00 г/100 мл на частоте 300 кгц и при интенсивности 0,5 вт/см² в зависимости от q -фактора. Величины характеристической вязкости в зависимости от q для всех трех концентраций удовлетворительно укладываются на общую кривую. Аналогичная закономерность установлена и для числа разорванных связей в зависимости от q для тех же концентраций полистирола в бензольных растворах.

Как пример, иллюстрирующий применимость предложенного метода, на рис. 7,б показана зависимость средней степени полимеризации от q -фактора, пересчитанного по данным Мостафа [4] о УЗ-деструкции раствора ПС с $P = 3600$ в бензоле (1,0 г/100 мл) на частоте 750 кгц и с интенсивностями 4,98, 9,58, 12,50 и 15,80 вт/см². К сожалению, автор не привел данных о величине излучающей поверхности кварца и диаметре реакционного сосуда, поэтому рассчитанные величины являются условными. Общий вид кривых аналогичен приведенным выше из наших опытов, однако в изученном интервале при разных q получаются различные величины P .

Кривая для $I = 4,98$ вт/см² отстает от трех прочих кривых, которые близко подходят друг к другу. Величины средних степеней полимеризации при интенсивностях 9,58, 12,50 и 15,80 вт/см² обнаруживают некоторую тенденцию к снижению с ростом при одинаковых значениях q -фактора.

Обсуждение результатов

Анализ результатов исследования показывает, что q -фактор является более общим параметром УЗ-деструкции полимеров, чем экспозиция. Использование в приведенной работе ультразвуков высокой интенсивности до 250, а в отдельных опытах до 390 вт/см² привело к значительному увеличению скорости деструкции по сравнению с имеющимися в литературе данными. Так, например, величина валовой константы скорости для интенсивности 250 вт/см² составляет $3,60 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹, а экспозиции (см. рис. 3, а и б) выражаются в секундах и десятках секунд, что существенно затрудняет сравнение и анализ полученных данных. Сопоставление величин средней степени полимеризации на основе q -фактора (см. рис. 4,а) приводит к выводу, что деструкция определяется не интенсивностью и не экспозицией в отдельности, а их произведением, т. е. величиной затраченной энергии. Учитывая это, можно уже отдельно изучить и влияние интенсивности и влияние экспозиции. Из данных рис. 4,а следует, что увеличение интенсивности от 5 до 30 вт/см² хотя и влечет за собой рост скорости процесса (ср. с рис. 3,а), однако приводит к одним и тем результатам в зависимости от q . Дальнейший подъем интенсивности до 250 вт/см² тоже увеличивает скорость деструкции (ср. с рис. 3,а), но, в отличие от интервала более низких интенсивностей, дает и некоторое снижение средней степени полимеризации. В этом смысле интересно сравнить представленные данные с результатами работы [4] по деструкции раствора ПС ($P = 3260$) в бензоле при концентрации 1,0 г/100 мл и частоте 750 кгц (см. рис. 7,а). В этих условиях с увеличением интенсивности уже в пределах 5—16 вт/см² наблюдается небольшое уменьшение средней степени полимеризации в зависимости от q . Подобное снижение средней степени полимеризации в зависимости от q при росте интенсивности, по нашему мнению, можно объяснить изменением условий энергетического питания реакции. С ростом интенсивности увеличивается и неравномерность распределения энергии по объему, что, в свою очередь, ведет к увеличению концентрации молекул в активированном состоянии. Считая, что скорость дезактивации остается неизменной, поскольку она прямо

не связана с акустическими явлениями в системе, можно ожидать нелинейного увеличения K деструкции от интенсивности. Аналогичные закономерности справедливы и для числа разорванных связей в зависимости от q . Это число в определенном узком интервале интенсивностей не зависит от интенсивности в расчете на q , а затем возрастает при равных энергетических затратах с ростом интенсивности. Таким образом, ожидавшаяся прямая пропорциональность $\lg K$ от $1/U$, хотя в первом приближении и оправдывается в узком интервале интенсивностей, но не оправдывается во всем широком интервале изученных мощностей (рис. 5). Иллюстрацией к возможному изменению скорости активационного процесса может служить увеличение энергетических выходов a , рассчитанных на основании q -фактора в зависимости от интенсивности (рис. 6). Расчет максимальной энергии активации на основе a и q для серии опытов при $250 \text{ вт}/\text{см}^2$ в предположении, что используется лишь та часть энергии, которая пришлась на разорванные связи, дал величину $E \approx 40,0 \text{ ккал}/\text{моль}$. Эту величину нельзя считать истинной энергией активации, но, основываясь на ней, можно показать, что коэффициент использования энергии должен увеличиваться с ростом интенсивности, если $E = \text{const}$.

Как пример, иллюстрирующий характер зависимости результатов деструкции от q , приведены данные о влиянии концентрации (рис. 7, а) на величину $[\eta]$. Оказывается, что средняя степень полимеризации и в данном случае зависит от q , и для равных q не зависит от концентрации. Таким образом, выводы о влиянии концентрации на величины деструкции следует делать с учетом q , а не только экспозиции, как это делалось ранее [11]. Точно так же заключение о зависимости конечных величин степеней полимеризации от интенсивности следует выносить не при равных t , как сделано в приведенном выше случае [4], а при равных q .

Выводы

1. Исследована кинетика деструкции трех образцов полистирола с различными средними молекулярными весами при действии ультразвука с интенсивностью от 5 до $400 \text{ вт}/\text{см}^2$.
2. Введен более общий по сравнению со временем параметр деструкции — фактор q и величина «предельного энергетического выхода» — a .
3. Показаны формальновинетические закономерности для случая деструкции полистирола под действием УЗК в зависимости от экспозиции и q -фактора. Рассчитаны константы скорости и предельные энергетические выходы a .
4. Найдена зависимость $K_{\text{ск}}$ и a от интенсивности УЗК.

Лаборатория полимерных материалов
Московского технического института
мясо-молочной промышленности

Поступила в редакцию
2 II 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Schmid, Z. phys. Chem., A 186, 113, 1940; Phys. Z. 41, 325, 1940.
2. H. H. Jellinek, G. White, J. Polymer Sci., 6, 745, 1951.
3. M. A. K. Mostafa, J. Polymer Sci., 22, 535, 1956; 27, 473, 1958; 28, 499, 1958; 00, 519, 1958.
4. M. A. K. Mostafa, J. Polymer Sci., 28, 519, 1959.
5. А. К. Буро́в, Акуст. ж., 4, 315, 1958.
6. Сакурада, Chem. High Polymers, Japan, 2, 253, 1945.
7. C. V. Schulz, Kolloid Z., 115, 98, 1949.
8. A. Henglein, Makromol. Chem. 18/19, 37, 1956.
9. А. А. Берлин, Б. С. Эльцефон, Хим. наука и пром., 2, 667, 1957.
10. H. H. Jellinek, G. White, J. Polymer Sci., 7, 33, 1951.
11. G. Schmid, O. Rommel, Z. Electrochem., 45, 659, 1939.

STUDIES IN THE FIELD OF POLYMER MECHANOCHMISTRY. VI. INVESTIGATION INTO THE DISINTEGRATION OF POLYSTYRENE IN SOLUTIONS UNDER ULTRASONIC ACTION**A. A. Berlin, B. S. El'tsefon****S u m m a r y**

The present work is devoted to an investigation into the disintegration of polystyrenes in benzene solutions under the action of ultrasonic vibrations (USV). The study of the effect of the acoustic energy, over a wide range of intensities, on the kinetics of disintegration led to the necessity of introducing in the treatment of the energy characteristics the quantity «energy yield» α , showing the number of moles of the reaction product formed per unit of energy supplied, and the q factor, a more general parameter than time in the kinetics of disintegration. The application of high acoustic energies allowed for a significant increase in the value of the disintegration constant K and for the process at small exposures (of the order of seconds and fractions of seconds). The relation established between the mean degrees of polymerization and the number of disrupted bonds and the q factor shows that at frequencies of 1.5 mHz within the limits of 5 to 30 watt/cm² the degree of polymerization and the number of disrupted bonds for equal q 's do not depend upon the intensity; with increase of intensity to 250 watt/cm² the degree of polymerization and number of disrupted bonds increase.

It has been shown that for equal q 's, the degree of polymerization at small intensities and at a given frequency does not depend upon the concentration.

The results obtained have been discussed on the basis of the concepts being developed concerning the energetics and kinetics of mehanochemical processes taking place under the action of USV.