Том IV ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1962 № 7

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ МЕХАНО-ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

XIII. ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМА ОЗВУЧИВАЕМОЙ ПРОБЫ НА КИНЕТИКУ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСТИРОЛА

Б. С. Эльцефон, А. А. Берлин

В предыдущем сообщении [1], посвященном изучению зависимости кинетики деструкции полимеров в разбавленных растворах при действии на них ультразвуковых колебаний (УЗК) от интенсивности, был введен более общий, чем время, критерий деструкции — q-фактор. По определению $q = (Ut)/(vc)$, где U — подведенная акустическая мощность, t — экспозиция, v — объем единовременно озвучиваемой пробы, c — концентрация раствора. Для выяснения основных закономерностей кинетики УЗ-деструкции полимеров, таких, как изменения P от времени, k— константы скорости, расходов энергии и дальнейшего подхода к изучению механизма процесса, необходимо построение кинетических кривых, устанавливающих зависимость P от времени при изменении лишь одного из входящих в q-фактор параметров и постоянстве прочих.

В литературе, посвященной УЗ-деструкции полимеров, совершенно не освещен вопрос о влиянии объема озвучиваемой пробы на кинетику деструкции. Между тем, увеличение столба реакционного раствора в цилиндрическом сосуде при постоянной площади дна должно привести к изменению условий поглощения акустической энергии, распределению зоны фонтана (при работе на фонтан) на больший объем и изменению скорости процесса. Целью настоящей работы и явилось изучение влияния объема единовременно озвучиваемой пробы раствора полистирола на кинетику УЗ-деструкции полистирола.

Экспериментальные результаты

Подробное описание применявшейся ультраакустической аппаратуры и методики эксперимента приведено ранее [1, 2].

Опыты проводили на генераторе УАГ-100 с выходной мощностью 100 *квт*, на частоте 1,5 *мгц* с излучателями типа «пушки», снабженными круглыми кварцевыми пластинами с диаметром площади серебрения 38 *мм*.

Акустическая мощность, многократно контролируемая в течение опыта калориметрическим методом, составляла для всех опытов одну и ту же величину — 50 *вт/см*^{2}. Реактором служил цилиндрический стеклянный сосуд с внутренним диаметром 34 *мм* и высотой 170 *мм*, снабженный пробкой на шлифе, и дном, выполненным из полуволнового стекла. Все опыты проводили при работе на фонтан в скважном режиме. Время импульса составляло от 0,2 до 2 сек., скважины — 3 мин. За это время «пушку» и реакционный сосуд приводили к исходной температуре (7—10°), охлаждая льдом. Объектом исследования был полистирол с коэффициентом полимеризации 8120. Во всех опытах озвучиванию подвергали растворы, содержащие 0,1 *г* полистирола в 100 *мл* бензола.

О результатах УЗ-деструкции судили по вискозиметрическим данным. Для расчета характеристической вязкости пользовались формулой [3] $[\eta] = 3\,(\eta^{1/2} - 1)/c$. Средневискозиметрический коэффициент полимеризации рассчитывали по формуле $P = 773[\eta]$, полученной из уравнения [4], $P = 8 \cdot 10^3\,[\eta]$ для случая определения $[\eta]$ при 20°.

В табл. 1 собраны экспериментальные результаты о влиянии объема

Таблица 1

Кинетика УЗ-деструкции полистирола для различных объемов

Для объема 10 *см*³ ($H = 11$ *мм*)

t, сек.	0	0,20	0,40	0,70	1,00	1,50	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	8,00	10,00	—
$P \cdot 10^{-3}$	8,12	7,56	7,03	6,29	5,67	4,74	3,95	2,45	1,57	1,29	1,11	0,87	0,76	—
$\ln (P_0/P)$	0	0,0677	0,1443	0,2546	0,3577	0,5394	0,7227	1,1969	1,643	1,841	1,991	2,235	2,37	—
$(d \ln (P_0/P))/dt$	—	0,361	0,361	0,361	0,361	0,361	0,361	—	0,259	0,148	0,131	0,085	0,058	—
$\Delta (P^{-1}) \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	—	2,85	5,14	6,52	7,78	10,26	11,93	—

Для объема 15 *см*³ ($H = 16{,}5$ *мм*)

t, сек.	0	0,30	0,60	1,00	1,50	2,01	3,00	4,40	5,90	7,50	9,00	12,00	15,00	18,00
$P \cdot 10^{-3}$	8,120	7,57	7,05	6,42	5,70	5,07	4,01	2,88	2,14	1,77	1,56	1,21	1,02	0,95
$\ln (P_0/P)$	0	0,0677	0,140	0,235	0,354	0,471	0,705	1,037	1,335	1,524	0,651	1,904	2,076	2,147
$\Delta (P^{-1}) \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	—	2,240	3,44	4,42	5,18	7,03	8,57	9,30
$(d \ln (P_0/P))/dt$	—	0,235	0,235	0,235	0,235	0,235	0,235	0,235	—	—	—	—	—	—

Для объема 20 *см*³ ($H = 22$ *мм*)

t, *сек.*	0	0,40	0,80	1,20	2,00	3,00	4,00	6,00	8,00	10,0	12,00	16,00	20,00	26,00
$P \cdot 10^{-3}$	8,12	7,55	7,04	6,55	5,68	4,76	3,98	3,12	2,65	2,24	1,96	1,55	1,30	1,11
$\ln (P_0/P)$	0	0,072	0,141	0,215	0,357	0,533	0,713	0,956	1,119	1,289	1,421	1,656	1,833	1,991
$\Delta (P^{-1}) \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	1,281	1,973	2,542	3,232	3,870	5,220	6,460	7,777
$(d \ln (P_0/P))/dt$	—	0,178	0,178	0,178	0,178	0,178	—	—	—	—	—	—	—	—

Для объема 30 *см*³ ($H = 33$ *мм*)

t, сек.	0	0,60	1,20	2,00	3,00	4,00	6,00	9,00	12,00	15,00	18,00	24,0	30,0	40,0
$P \cdot 10^{-3}$	8,12	7,55	7,03	6,38	5,65	4,96	4,36	3,86	3,25	3,00	2,64	2,16	1,82	1,45
$\ln (P_0/P)$	0	0,072	0,144	0,239	0,362	0,494	0,623	0,742	0,916	0,997	1,125	1,324	1,497	1,725
$\Delta (P^{-1}) \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	1,062	1,359	1,845	2,101	2,556	3,398	4,263	5,666
$(d \ln (P_0/P))/dt$	—	0,124	0,124	0,124	0,124	0,124	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 1 (продолжение)

Для объема 40 *см*³ ($H = 44$ *мм*)

t, сек.	0	0,80	1,60	2,40	4,00	6,00	8,00	12,00	16,00	20,00	24,00	32,00	40,00	56,0
$P \cdot 10^3$	8,120	7,59	7,08	6,61	5,76	5,19	4,85	4,26	3,90	3,60	3,14	2,60	2,24	1,74
$\ln (P_0/P)$	0	0,0677	0,135	0,207	0,344	0,448	0,516	0,647	0,732	0,812	0,949	1,138	1,289	1,541
$(d \ln (P_0/P))/dt$	—	0,086	0,086	0,086	0,086	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$(P_0/P)^2 - 1$	—	—	—	—	—	1,45	1,80	2,63	3,33	4,07	5,68	8,74	12,10	20,75

Для объема 60 *см*³ ($H = 60$ *мм*)

t, сек.	0	0,60	1,20	2,40	4,00	6,00	8,00	12,00	18,00	24,00	30,00	36,00	48,00	60,00	80,00
$P \cdot 10^{-3}$	8,12	7,75	7,58	7,07	6,44	5,97	5,80	5,44	5,10	4,74	4,37	4,01	3,27	2,97	2,27
$\ln (P_0/P)$	0	0,0488	0,0677	0,139	0,231	0,307	0,336	0,400	0,464	0,539	0,620	0,705	0,908	1,006	1,275
$(d \ln (P_0/P))/dt$	—	0,058	0,058	0,058	0,058	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$(P_0/P)^2 - 1$	—	—	—	—	—	0,85	0,96	1,22	1,53	1,93	2,45	3,09	5,15	0,47	11,79

Для объема 100 *см*³ ($H = 110$ *мм*)

t, сек.	0	1,00	2,0	4,0	7,0	10,0	15,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	80,0	100,0
$P \cdot 10^{-3}$	8,12	7,85	7,60	7,29	7,09	6,97	6,77	6,51	6,22	5,73	5,28	4,95	4,37	3,98
$\ln (P_0/P)$	0	0,0340	0,067	0,105	0,135	0,152	0,182	0,219	0,266	0,350	0,431	0,495	0,620	0,713
$(d \ln (P_0/P))/dt$	—	0,0335	0,0335	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$(P_0/P)^2 - 1$	—	—	—	0,24	0,31	0,355	0,46	0,555	0,71	1,01	1,36	1,69	2,45	3,14

на кинетику УЗ-деструкции полистирола. В этой таблице t — время озвучивания (экспозиция). P — средневискозиметрический коэффициент полимеризации; приведены также расчетные величины для трех различных типов зависимости P. Эти данные окажутся полезными при обсуждении кинетических закономерностей. Высота столба жидкости H указана непосредственно перед каждой из таблиц.

Объем варьировался от 10 до 100 *см*³, а высота столба жидкости от 11 до 110 *мм*. Экспозиции выбирали от долей секунды до десятков секунд, что приводило к величинам q-фактора от единиц до сотен килоджоулей на грамм полимера. Изменение коэффициента полимеризации составляло от тысяч до сотен единиц.

Обсуждение результатов

Анализ табл. 1 и рис. 1 указывает на некоторое своеобразие зависимости средневискозиметрического коэффициента полимеризации P от q-фактора для различных объемов озвучиваемой пробы. В самые начальные периоды деструкции, отвечающие малым величинам q-фактора, экспериментальные данные для всех семи случаев укладываются на одну общую кривую. Это обстоятельство указывает на тот факт, что одинаковые подведенные энергии приводят к равным для всех рассматриваемых случаев конечным результатам деструкции вне зависимости от объема озвучиваемой

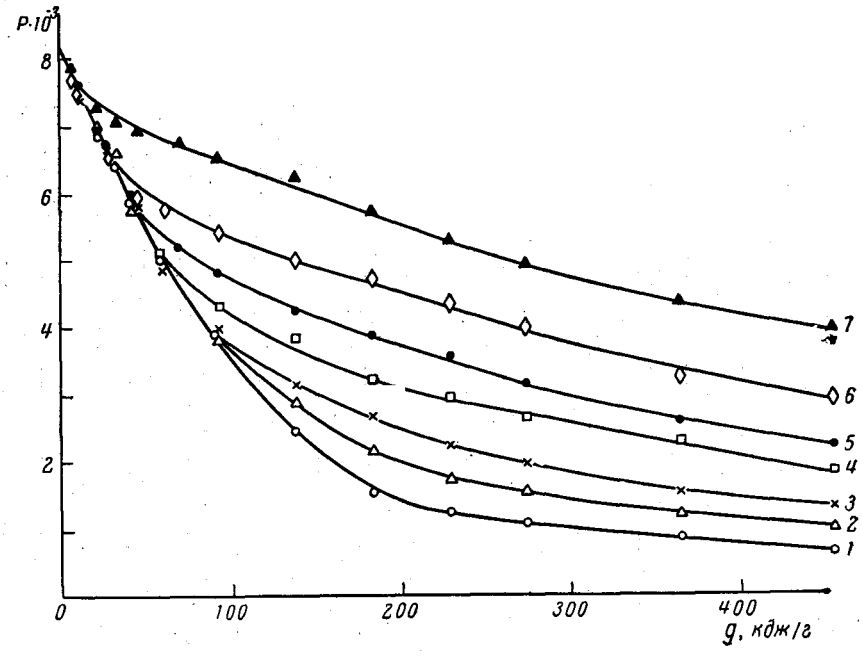

Рис. 1. Зависимость средневискозиметрического коэффициента полимеризации от q-фактора для различных объемов пробы:
1 — 10; *2* — 15; *3* — 20; *4* — 30; *5* — 40; *6* — 60; *7* — 100 *см*³

пробы. Однако с увеличением экспозиции и соответственно q-фактора кривые начинают расходиться. При значении $q \approx 18$ начинает отставать от общего закона кривая *7*; при $q \approx 45$ — кривая *6*; при $q \approx 68$ — кривая *5*; при $q \approx 90$ — кривая *4*; при $q \approx 138$ — кривые *2* и *3*. Таким образом, для широкого интервала экспозиций и величин q-фактора зависимость оказывается значительно более сложной. Увеличение объема приводит к ухудшению использования подведенной акустической энергии.

Для понимания указанных закономерностей обратимся к общему уравнению УЗ-деструкции полимеров, выведенному Павловым [5].

$$\frac{d \ln (P_0 / P)}{dt} = [\overline{k(z)}]_N, \tag{1}$$

где P_0 и P — начальный и текущий средневискозиметрический коэффициент полимеризации, t — время, а

$$[\overline{k(z)}]_N = \frac{\sum_1^\infty k(z)\, n_z}{\sum_1^\infty n_z}, \tag{2}$$

т. е. среднечисловая от $k(z)$ — константы скорости распада молекулы длиной в z звеньев. Учитывая, что УЗ-деструкция полистирола в наших условиях идет по радикальному механизму с образованием двух новых макромолекул за счет преимущественно диспропорционирования или обрыва на кислороде воздуха, воспользуемся предложенным в приведенной выше работе [5] методом установления зависимости константы скорости от длины цепи полимера.

Обратимся к представленным в табл. 1 данным о кинетике УЗ-деструкции полистирола в зависимости от длины цепи для различных объемов озвучиваемой пробы и различных величин плотности энергии U/vc и используем расчетные величины $\ln(P_0/P)$, $\Delta(P^{-1})$, $(P_0/P)^2-1$ и $(d\ln(P_0/P))/dt$ для построения и исследования характера зависимости k от P.

Как следует из рис. 2, для начальных периодов процесса деструкции во всех рассматриваемых случаях справедлива линейная зависимость $\ln(P_0/P)$ от t, следовательно,

$$\frac{d \ln (P_0 / P)}{dt} = k, \tag{3}$$

т. е. для начальных периодов деструкции в изученном интервале объемов и плотностей акустической энергии константы скорости k не зависят от длины цепи, а их величины для каждого отдельного случая зависят лишь от плотности подведенной акустической энергии, а при постоянстве интенсивности и концентрации раствора лишь от объема единовременно озвучиваемой пробы.

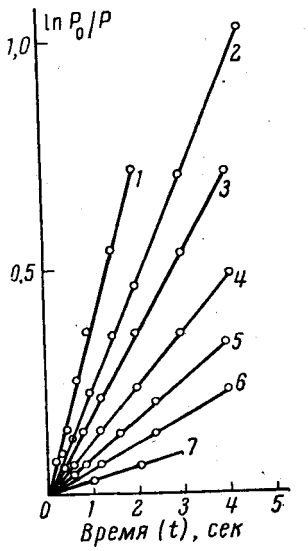

Рис. 2. Зависимость $\ln(P_0/P)$ от t для различных объемов пробы:

1 — 10; 2 — 15; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40; 6 — 60; 7 — 100 см³

Решением полученного уравнения будет:

$$P = P_0 e^{-kt}, \tag{4}$$

т. е. экспоненциальное падение коэффициента полимеризации со временем, а величина константы скорости k найдется как тангенс угла наклона соответствующих прямых в координатах $\ln(P_0/P) - t$.

В табл. 2 сопоставлены полученные таким образом величины константы скорости для различных объемов и плотностей энергии с коэффициентами полимеризации, до которых выполняется независимость k от P.

Сопоставив данные табл. 2 и рис. 1, убеждаемся, что кривые *2—7* ответвляются от самой быстрой кривой *1* именно после тех коэффициентов

полимеризации, до которых выполняется независимость k от P. Общий ход кривых P от q определяется независимостью константы скорости от P

Таблица 2

Значения констант и коэффициентов полимеризации для различных объемов

Объем озвучиваемой пробы, $см^3$	Плотность энергии, $вт/ч$	Константа скорости деструкции, k, $сек^{-1}$	$P \cdot 10^{-3}$, до которой сохраняется независимость k от P
10	45400	0,361	3,95
15	30280	0,235	4,40
20	22700	0,178	4,76
30	15140	0,124	4,96
40	11350	0,086	5,76
60	7750	0,058	6,44
100	4540	0,0335	7,60

для начальных участков кинетических кривых и приводит к одинаковым результатам деструкции при равных q вне зависимости от объема пробы и плотности акустической энергии.

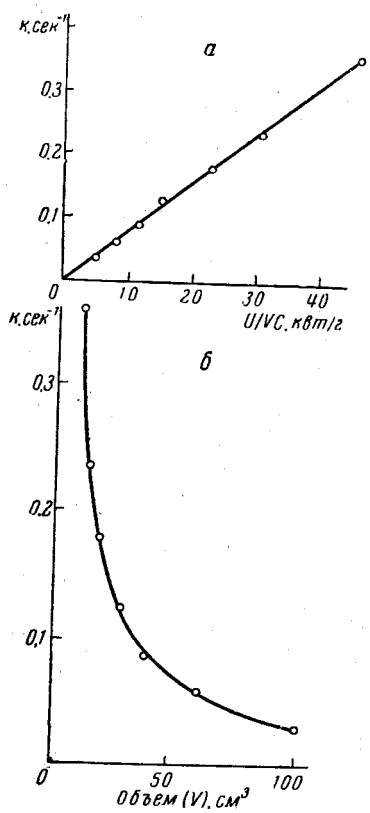

Рис. 3. Зависимость k: *а* — от плотности акустической энергии; *б* — от объема озвучиваемой пробы

Качественное объяснение полученных закономерностей можно сделать из анализа зависимости константы скорости от величины плотности энергии и объема. Из рис. 3, *а* и *б* убеждаемся, что константа пропорциональна плотности акустической энергии и величине, обратной объему озвучиваемой пробы, или что то же, величине, обратной высоте столба жидкости в реакционном сосуде. Обратим при этом внимание на то, что зависимость отношения Q от H, где Q — объем зоны фонтана, а H — высота столба жидкости при не слишком больших H, обнаруживает характер, близкий к характеру зависимости k от v. Таким образом, за деструкцию, по-видимому, ответственна та часть акустической энергии, которая концентрируется в фонтане или близ зоны фонтана *.

Найденные выше (рис. 3, *а* и *б*) зависимости k от U/vc и v подтверждают значимость q-фактора как более общего, чем время параметра деструкции. Кроме того, данные, полученные в результате опытов по влиянию объема на кинетику УЗ-деструкции полистирола, подтверждают правильность наших представлений [1] о связи k с q-фактором; преобразуя предложенную нами ранее формулу $N = N_0\, e^{-(aUt/vc(x-1)}$ для случая независимости k от P, получим

$$P = P_0^{-aq}. \qquad (5)$$

* Значению концентрации энергии в процессе деструкции полимеров будет посвящено одно из наших сообщений.

Общая зависимость $(d\ln(P_0/P))/dt$ от P достаточно сложна. Однако мы провели анализ качественной зависимости константы скорости от коэффициента полимеризации полистирола и для более глубоких степеней деструкции отдельных кривых (в настоящей работе мы не ставили себе целью дойти до предельных степеней деструкции, поэтому кривые для больших объемов обрываются вдали от пределов УЗ-деструкции для данных условий).

Решением уравнений (1) для случая прямой пропорциональности между константой скорости и коэффициентом полимеризации будет:

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} = k_1 t. \qquad (6)$$

Следовательно, линейная зависимость $(1/P) - (1/P_0) = \Delta(P^{-1})$ от времени указывает на прямо пропорциональную зависимость константы от P.

Действительно, для четырех кривых, полученных с объемами 10, 15, 20 и 30 *см*³, могут быть получены прямолинейные участки, как это следует

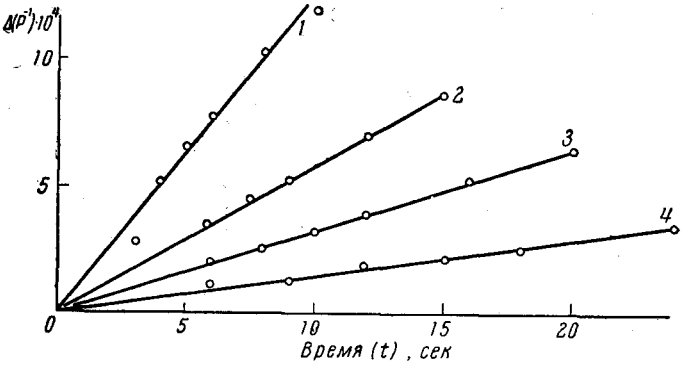

Рис. 4. Зависимость $\Delta(P^{-1})$ от t:
1 — 10; *2* — 15; *3* — 20; *4* — 30 *см*³

из рис. 4. С точностью до коэффициента α поправки на измеряемый средневискозиметрический коэффициент полимеризации, получим k_1 как тангенс угла наклона соответствующих прямых в координатах $\Delta(P^{-1})$, t.

Таким образом, упомянутые кривые обнаруживают вслед за участками, где наблюдается независимость константы скорости от длины цепи, участки, демонстрирующие линейную зависимость k_1 от P. Между этими двумя закономерностями, по-видимому, есть участки, где для каждой из кривых устанавливается зависимость k от дробной степени P. Интерпретация таких закономерностей, однако, затруднительна, и мы не располагаем достаточными экспериментальными данными для проведения предполагаемого построения.

Рассматриваемая закономерность k от P выполняется в наших экспериментальных условиях в интервале плотностей энергии от $15 \cdot 10^3$ *вт/г* для 30 *см*³ до $45 \cdot 10^3$ *вт/г* для 10 *см*³ и для коэффициентов полимеризации от 2,5 до $\sim 4{,}5 \cdot 10^3$, причем увеличение объема и соответственно уменьшение плотности энергии приводит к увеличению коэффициента полимеризации, от которого начинает выполняться линейная зависимость k_1 от P. Это приводит к гиперболическому падению коэффициента полимеризации от t, т. е. более медленному, чем экспоненциальное.

На рис. 5 представлена зависимость k_1 от плотности энергии для вторых частей рассматриваемых кинетических кривых, т. е. для случая линейной зависимости k_1 от P. Зависимость заметно отличается от линейной, а экстраполяция на 0 дает минимальное значение плотности энергии, при которой

начинается линейная зависимость k_1 от P, равная 7500 *вт/г* для изучаемых экспериментальных условий и длин цепей.

Таким образом, прямая пропорциональность между константой скорости и длиной цепи определяется совместным влиянием плотности подведенной акустической энергии и коэффициента полимеризации. В указанных выше интервалах плотностей энергии и коэффициентов полимеризации макромолекула, попавшая в благоприятные для деструкции условия, претерпевает распад с вероятностью, пропорциональной ее коэффициенту полимеризации, что и приводит к замедлению скорости процесса.

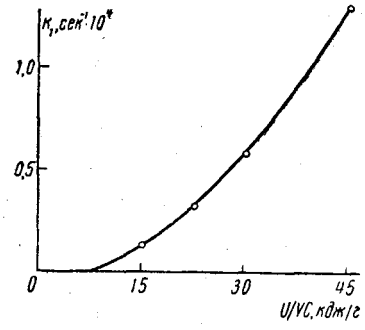

Рис. 5. Зависимость константы скорости от U/vc для случая прямой пропорциональности K от P

Для кривых *5*, *6* и *7* (рис. 1), относящихся к объемам 40, 60 и 100 *см*^{3} соответственно, нам не удалось найти участков, отвечающих прямой пропорциональности между константой скорости и коэффициентом полимеризации. Для случая квадратичной зависимости константы от P решением уравнения (1) будет: $P = P_0/\sqrt{1 + 2\beta (P_0)^2 k_2 t}$, где β постоянная, учитывающая степень дисперсности распределения молекул по длинам и замену P_N — средневискозиметрическим коэффициентам полимеризации, Таким образом, построение в координатах $(P_0/P)^2-1$), t служит качественной характеристикой квадратичной зависимости k_2 от P. Действительно,

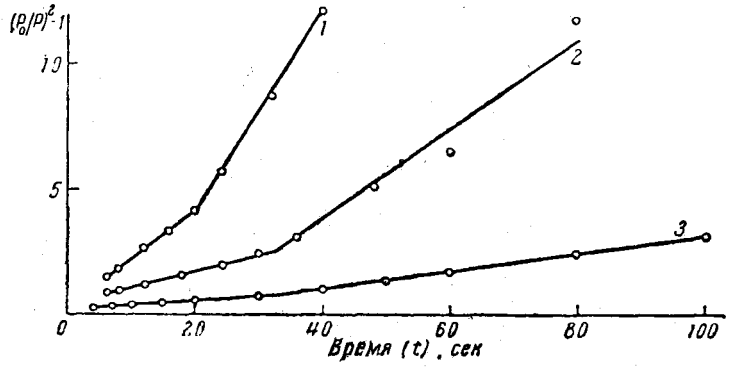

Рис. 6. Зависимость $(P_0/P)^2 - 1$ от t:
1 — 40; *2* — 60; *3* — 100 *см*^{3}

как следует из табл. 1 и рис. 6, для указанных выше трех кинетических кривых можно выделить по два линейных участка в координатах $(P_0/P)^2-1$, t для каждой из рассматриваемых кривых. Константы скорости с точностью до 2 β найдутся как тангенсы углов наклона соответствующих прямых. В случае квадратичной зависимости константы скорости от длины цепи наблюдается еще большее замедление скорости процесса, что определяется бо́льшим уменьшением плотности энергии.

Оба последних характера зависимости константы скорости от P (как линейная, так и квадратичная) приводят к отклонению от закона эквивалентности конечных результатов деструкции q-фактору и к ухудшению использования подведенной акустической энергии при изменении объема.

Использованный здесь подход к изучению кинетики и энергетики про-

цесса УЗ-деструкции полистирола может оказаться полезным при уточнении кинетики и механизма механо-химических превращений полимеров и при сравнении данных, полученных в разных условиях.

Выводы

1. Исследовано влияние объема и плотности акустической энергии на кинетику и энергетику УЗ-деструкции полистирола.

2. Экспериментально установлено существование трех различных характеров зависимостей k от длины цепи: для длинных цепей и больших U/vc константа не зависит от P, для более коротких цепей и больших U/vc константа прямопропорциональна P, а для тех же P и меньших U/vc справедлива квадратичная зависимость.

3. Для случая независимости k от P показано, что равные q-факторы приводят к одинаковым результатам УЗ-деструкции.

4. Указаны причины отклонения от эквивалентности q для прочих случаев.

5. Подтверждена значимость q-фактора при изучении процессов УЗ-деструкции полимеров.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Берлин, Б. С. Эльцефон. Высокомолек. соед., 1, 688, 1959.
2. А. К. Буров, Акуст. ж., 4, 315, 1958.
3. I. Sakurada, Chem. High Polymers, Japan, 2, 253, 1945.
4. C. V. Schulz, Kolloid-Z., 115, 98, 1949.
5. Б. В. Павлов, Высокомолек. соед., 1, 1227, 1959.

INVESTIGATIONS IN THE MECHANOCHEMISTRY OF POLYMERS. XIII. EFFECT OF THE VOLUME OF THE IRRADIATED SAMPLE ON THE KINETICS OF THE ULTRASONIC DEGRADATION OF POLYSTYRENE

B. S. Eltsefon, A. A. Berlin

Summary

The effect of volume of the irradiated sample on the kinetics and energetics of the ultrasonic degradation of polystyrene has been investigated from the standpoint of the conception, developed earlier by the authors, according to which the q-factor is a more general energetics parameter of the degradation process than is time. The volume was varied from 10 to 100 cm^3, the intensity of irradiation was 50 watt/cm^2 at a frequency of 1.5 mHz and the density of the energy varied from 4.5 to 45 kwt/g. The degradation was determined from the results of viscometric data. For all kinetic curves it has been found that at large P values the rate constants in the very first stages of the degradation process are independent of the chain length. Then, for sufficiently large values of U/vc and lower values for the polymerization coefficients a direct proportionality is established between $k_1$and P. For lower U/vc values a quadratic dependency of k_1 upon P obtains. It has been shown that when k is independent of P the final results of degradation are equivalent to the q-factor. The relation between k and the energy density and the volume has been determined. The importance of the q-factor in studying the kinetics and energetics of ultrasonic degradation of polymers has been confirmed.