

УДК 678.01:54

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ МЕХАНО-ХИМИИ
ПОЛИМЕРОВ**

**XIV. ЗНАЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ
ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ**

Б. С. Эльцифон, А. А. Берлин

В литературе, посвященной ультразвуковой (УЗ) деструкции полимеров, оживленной дискуссии подвергается вопрос о природе сил, приводящих к распаду длинноцепочечных молекул в растворах. В обзорной статье Эльпинера [1] достаточно полно рассмотрены основные представления, поэтому мы коснемся их лишь вкратце и главным образом с целью дополнить работами, не вошедшими в обзор.

Шмид и сотрудники [1—4] приписывали разрыв связей в цепных молекулах возникновению сил трения между молекулами растворителя и макромолекулами, происходящему за счет действия ультразвуковых колебаний (УЗК) при жестко фиксированном состоянии макромолекулы.

Исходя из современных представлений о форме макромолекулы в разбавленном растворе, Марк [5], в рамках теории трения, трактовал факт разрыва цепи макромолекулы как результат действия сил трения, возникающих в результате разности в скоростях медленно движущихся макромолекул и быстро движущихся молекул растворителя.

С другой стороны Вейслер [6—8], Прюдомм и Грабар [9, 10] Мелвил и Муррей [11] и Елинек с сотрудниками [12] считают ответственными за деструктивные процессы кавитационные явления, возникающие в поле УЗК. Все перечисленные авторы ставили специальные опыты, направленные на подтверждение их представлений о природе сил, обусловливающих деструкцию макромолекул в растворах. Не лишне упомянуть здесь и кавитационно-фотоэлектрическую теорию, базирующуюся на теоретических взглядах Френкеля [13]. Наконец, Окуяма и сотрудники [14], обсудив упомянутые выше теоретические представления, нашли в них общность, заключающуюся, по их мнению, в том, что деструкция осуществляется за счет сил трения, а кавитации являются главной причиной увеличения сил трения.

В недавней работе Губермана [15] приведена математическая обработка представлений, основывающихся на главенствующей роли ударной волны для процессов деструкции. В результате захлопывания кавитационных полостей образуется ударная волна, что приводит к возникновению некоторого градиента скорости молекулы растворителя относительно сегмента макромолекулы. Считается, что макромолекула не успевает изменить своей конфигурации за время действия ударной волны, а потому возникающие силы трения между сегментом макромолекулы и молекулами растворителя приводят к внутренним напряжениям и в пределе — к разрыву макромолекулы.

Авторы настоящей статьи использовали энергетический подход [16] к вопросу о механизме деструктирующего действия УЗК на полимеры. В рамках формальной кинетики был введен более общий, чем время, энергетический q -фактор деструкции. При этом исходили из тех соображений, что энергия акустических колебаний, прежде чем она успеет выродиться в теплоту, приведет к ряду активационных процессов макромолекулы, а своеобразие такой механо-химической активации заключается в неравномерном распределении энергии колебаний на реакционный объем и, в конечном итоге, на макромолекулы в растворе. В случае, если полученная таким образом энергия окажется большой или равной E (энергии активации деструкции), то макромолекула разрушается. Таким образом, константа скорости деструкции должна зависеть, в конечном счете, от объемной плотности энергии, что и было показано нами ранее [16].

Для понимания механизма УЗ-деструкции полимеров существенное значение приобретают поэтому условия поглощения акустической энергии и связанные с этим особенности формы реакционного сосуда. Исследование этих закономерностей и посвящено представленное сообщение.

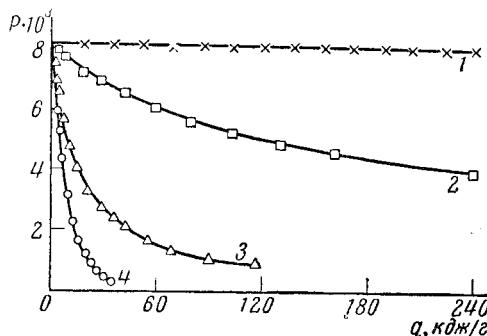
Экспериментальные результаты

Подробное описание применявшейся ультраакустической аппаратуры и методики эксперимента приведено ранее [16, 17]. Опыты проводили на частоте 350 кец. Акустическую мощность многократно контролировали в течение опыта калориметрическим методом и она составляла для всех опытов одну и ту же величину — 30 вт/см².

Имевшаяся в нашем распоряжении ультраакустическая аппаратура и реакторы позволили провести опыты при различных условиях поглощения акустической энер-

Рис. 1. Зависимость коэффициента полимеризации от q -фактора при различных условиях поглощения энергии:

1 — бегущая волна, поглощение энергии в «ловушке»; 2 — поглощение энергии в фонтане вне реактора; 3 — поглощение энергии в фонтане в реакторе; 4 — фокусирование энергии в параболоиде



тии. Опыты со стоячей волной при поглощении энергии в реакционном растворе осуществляли в цилиндрическом стеклянном сосуде. Опыты с бегущей волной проводили в цилиндрическом стальном сосуде, помещая его вертикально на пушке излучателя в метровый сосуд с водой, в котором осуществлялось полное поглощение энергии колебаний. Опыты со стоячей волной, но с поглощением энергией в фонтане вне реакционного раствора, проводили в том же сосуде, но установленном на пушке излучателя горизонтально и имевшем над собой трехсанитметровый слой воды. Наконец, опыты с концентрацией энергии в небольшом объеме близ фокуса проводили в параболическом сосуде.

Во всех опытах озвучиванию подвергали бензольный раствор полистирола с исходным коэффициентом полимеризации 8120 и концентрацией 0,1 г на 100 мл. В результате опытов снимали кинетические кривые; об изменении коэффициента полимеризации судили по вискозиметрическим данным, а экспозицию контролировали с электросекундомером с исполнительным устройством, ссылающим колебания с точностью $\pm 0,001$ сек.

На рис. 1 представлены данные о кинетике и энергетике процесса деструкции полистирола в бензольном растворе при различных условиях поглощения УЗК в сосудах различной формы. Характер изменения коэффициента полимеризации во времени при постоянстве подведенной акустической мощности существенно зависит от условий поглощения акустической энергии.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при увеличении поглощения в реакционном объеме скорость процесса многократно увеличивается. Так, для случая озвучивания в цилиндрическом сосуде бегущей волной, поглощаемой «акустической ловушкой» (рис. 1, кривая 1), наблюдается едва заметное изменение коэффициента полимеризации. Это изменение P , вообще, можно отнести за счет образования микропузырьков газа в результате обезгаживания жидкости при действии УЗК, что приводит к условиям, способствующим поглощению УЗК.

Для случая озвучивания в условиях полного поглощения УЗК в параболическом сосуде (рис. 1, кривая 4) уже десятисекундная экспозиция приводит к более чем двадцатикратному изменению коэффициента полимеризации по сравнению с исходным. Следует заметить что в данном случае характер зависимости P от q аналогичен зависимости P от продолжительности экспозиции t , поскольку все опыты проводились при постоянстве интенсивности УЗК.

Обсуждение результатов

Данные рис. 1 указывают на некоторое своеобразие представленных результатов по сравнению с результатами, полученными нами ранее для случаев влияния интенсивности [16] и объема пробы [17] на кинетику и энергетику процесса УЗ-деструкции полистирола. Это своеобразие заключается в отклонении результатов деструкции от эквивалентности при равенстве q -факторов.

Поскольку во всех опытах соблюдалось постоянство подведенной акустической мощности — U/vc , а величины собственного поглощения озвучиваемой пробы бензольного раствора полистирола малы по сравнению с подведенной энергией, то все изменения зависимости P от t и P от q связаны с формой реакционного сосуда и в конечном счете — с условиями поглощения энергии УЗК.

Так, в опытах с бегущей волной, энергией которой полностью поглощается акустической ловушкой вне реакционного сосуда, деструкция практически отсутствует, так как энергия, поглощенная собственно раствором, оказывается, по-видимому, меньше предельно необходимой для осуществления процесса в данных условиях (рис. 1, кривая 1). В том случае, когда энергия УЗК поглощается в фонтане передающей среды непосредственно над реакционным сосудом, наблюдается вполне ощутимая деструкция полимера (рис. 1, кривая 2). Это связано, видимо, с отражением фонтаном части энергии колебаний.

Кривая 3 рис. 1 принадлежит цилиндрическому реактору, в котором энергия поглощается фонтаном, находящимся в реакционном растворе. Это быстрая кривая, а условия поглощения такие, что в реакционной среде поглощается до 90% подведенной акустической энергии. Наиболее быстрой является кривая 4 рис. 1, отвечающая случаю фокусирования энергии УЗК в параболическом сосуде. Таким образом, условия, улучшающие поглощение акустической энергии в реакционном растворе, приводят к увеличению скорости процесса и энергетических выходов. Отсюда понятно и отклонение результатов деструкции от эквивалентности при равенстве q -факторов, как связанное с изменением условий поглощения энергии УЗК реакционным раствором. Однако это вовсе не значит, что не соблюдается эквивалентность результатов деструкции величинам «поглощенной удельной энергии», о чем говорят приведенные нами [17] ранее данные о влиянии объема озвучиваемой пробы на кинетику процесса. Поскольку условия поглощения в этих опытах различались несущественно, то эквивалентность q -фактору устанавливалась по крайней мере для однотипных кинетических законов.

Небезынтересным оказывается влияние условий поглощения акустической энергии на кинетику деструкции полистирола. Для выяснения

этого обстоятельства воспользуемся применявшимся ранее [17, 18] методом установления характера зависимости константы скорости деструкции от длины цепи. Воспользовавшись данными рис. 2, убеждаемся, что для случая деструкции с поглощением энергии УЗК в фонтане вне реакционного сосуда, достаточно хорошо выдерживается линейная зависимость величины $(P_0/P^2 - 1)$ от t для всего изученного интервала деструкции в этих условиях. Следовательно, для этого случая выдерживается квадратичная зависимость константы от P и, решая общее уравнение деструкции [18], получим:

$$P = P_0 / \sqrt{1 + 2\beta [P_0]^2 k_2 t}, \quad (1)$$

где β — постоянная, учитывающая степень дисперсности распределения молекул по длинам и замену P_N средневискозиметрическим коэффициентом полимеризации. Константа скорости с точностью до 2β находится как тангенс угла наклона прямой в координатах $(P_0/P)^2 - 1$, t составляет $3,59 \cdot 10^{-10}$ сек $^{-1}$.

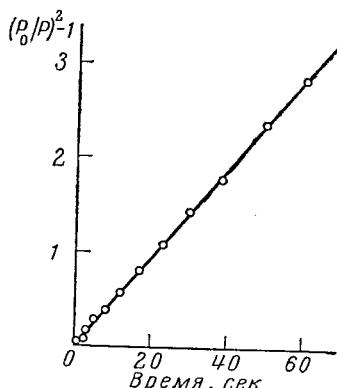


Рис. 2. Построение $(P_0/P)^2 - 1$ от t для кривой 2 рис. 1

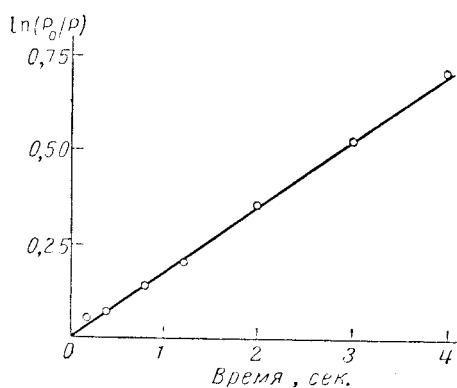


Рис. 3. Построение $\ln(P_0/P)$ от t для первой части кривой 3 рис. 1

Анализ данных рис. 3 позволяет сделать вывод, что для случая деструкции бензольного раствора полистирола при работе с поглощением в фонтане, расположенным непосредственно в реакционном растворе, до коэффициентов полимеризации ~ 4000 наблюдается линейная зависимость $\ln(P_0/P)$ от t . Это указывает на независимость константы скорости деструкции в этом интервале от длины цепи, и решением общего уравнения будет:

$$P = P_0 e^{-kt}, \quad (2)$$

а константа найдется как тангенс угла наклона прямой в координатах $\ln(P_0/P) - t$; $k = 0,175$ сек $^{-1}$.

На рис. 4 выполнено построение для второй части кривой 3 рис. 1. Построение демонстрирует линейную зависимость между величинами $\Delta(P^{-1})$ и t . Таким образом, для случая УЗ-деструкции полистирола при работе на фонтане в реакционной среде, после $P = 4000$ устанавливается линейная зависимость между k_1 и P .

Решением общего уравнения для этого случая оказывается

$$(1/P) - (1/P_0) = k_1 t, \quad (3)$$

а величина константы, найденная как тангенс угла наклона прямой в координатах $\Delta(P^{-1})$, t , составляет $2,99 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$.

Построение рис. 5 демонстрирует линейную зависимость величины $\ln(P_0/P)$ от t для случая УЗ-деструкции полистирола в параболическом

сосуде, в условиях фокусирования энергии УЗК. Это свидетельствует о независимости константы скорости от длины цепи в широком интервале изменения коэффициента полимеризации. Для этого случая справедливо уравнение (2), а величина константы составляет $0,31 \text{ сек}^{-1}$.

Разобранные выше случаи демонстрируют изменение кинетических закономерностей в зависимости от условий поглощения энергии. Минимальным условиям поглощения энергии (рис. 1, кривая 1) отвечает практическое отсутствие деструкции. Условиям осуществления деструкции за счет отраженной энергии отвечает относительно медленная кривая 2, рис. 1, с квадратичной зависимостью константы от длины цепи, аналогичная таким же кривым, по полученным при работе на фонтан в реакционном

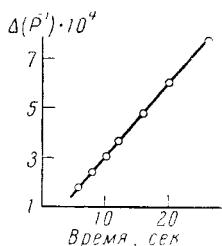


Рис. 4. Построение $\Delta(P^{-1})$ от t для второй части кривой 3 рис. 1

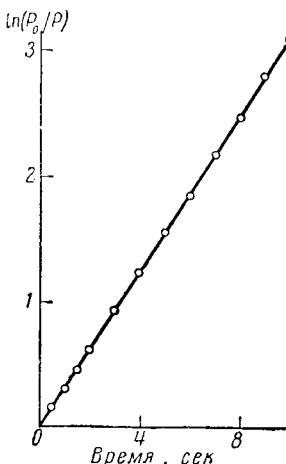


Рис. 5. Построение $\ln(P_0/P)$ от t для кривой 4 рис. 1

растворе [2, 19] с использованием небольших мощностей УЗК. Далее, при больших P и при условии поглощения акустической энергии в фонтане, находящемся в реакционной среде, устанавливается независимость k от P (кривая 3, рис. 1). Затем эта зависимость переходит в линейную, что связано с уменьшением коэффициента полимеризации.

Для быстрой кривой 4 рис. 1, отвечающей условиям фокусирования УЗК, устанавливается независимость константы от P во всем изученном интервале. Значения констант в совокупности с кинетическими законами, к которым они относятся, указывают на закономерный рост деструктивных процессов при увеличении количества поглощенной энергии. Естественно, что увеличение поглощения приводит к увеличению диссипации акустической энергии в тепловую, однако, как это следует из приведенных выше данных, энергетические выходы в расчете на подведенную энергию быстро возрастают.

Приведенные в настоящей работе данные могут оказаться полезными при изучении кинетики УЗ-деструкции полимеров, а также при выборе тех или иных типов реакторов и условий поглощения энергии.

Выводы

1. Изучено влияние формы сосуда и условий поглощения акустической энергии на кинетику и энергетику УЗ-деструкции полистирола в растворе.

2. Установлено, что увеличение поглощения приводит к росту константы скорости и изменению характера зависимости k от P от квадратичной до независимости.

3. Показано, что деструкция происходит с наибольшей скоростью при фокусировании энергии УЗК в параболическом реакторе.

4. Сделано заключение, что при работе на фонтан в реакционном растворе деструкция полимера в основном осуществляется в зоне фонтана или близ к ней.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14 IV 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Эльпинер, Успехи химии, 29, 3, 1960.
2. G. Schmid, J. Phys. Chem., 186A, 113, 1940.
3. G. Schmid, Chemiker-Ztg., 64, 423, 1940.
4. G. Schmid, O. Rommel, Z. Elektrochem., 45, 659, 1939; Z. Phys. Chem., A185, 97, 1939.
5. H. Mark, J. Acoust. Soc. Amer., 16, 183, 1945.
6. A. Weissler, Phys. Rev., 75, 1313, 1949.
7. A. Weissler, Appl. Phys., 21, 171, 1950.
8. A. Weissler, J. Acoust. Soc. Amer., 23, 370, 1951.
9. R. O. Prudhomme, P. Grabar, J. Chem. Phys., 46, 667, 1949.
10. R. O. Prudhomme, J. Chem. Phys., 47, 795, 1950.
11. H. W. Melville, J. R. Murray, Trans. Faraday Soc., 46, 996, 1950.
12. H. W. Brett, H. H. Lellinek, J. Polymer Sci., 8, 441, 1954.
13. Я. И. Френкель, Ж. физ. химии, 14, 305, 1940.
14. М. Окуяма, Z. Elektrochem., 59, 565, 1955; 58, 196, 1954. N. Sato, M. Okuyama, K. Chujo, Kolloid-Z., 121, 46, 1951.
15. G. Gooberman, J. Polymer Sci., 42, 25, 1960; G. Gooberman, J. Lamb, J. Polymer Sci., 42, 35, 1960.
16. А. А. Берлин, Б. С. Эльпенсон, Высокомолек. соед., 1, 688, 1959.
17. Б. С. Эльпенсон, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 4, 1033, 1962.
18. Б. В. Павлов, Высокомолек. соед., 1, 1227, 1959.
19. М. А. Mostafa, J. Polymer Sci., 28, 519, 1958.

STUDIES IN THE MECHANOCHEMISTRY OF POLYMERS. VIV. THE EFFECT OF CONCENTRATING ACOUSTIC ENERGY IN THE ULTRASONIC DEGRADATION OF POLYMERS IN SOLUTION

B. S. Eltsefon, A. A. Berlin

S u m m a r y

In an extension of the concept previously expressed by the authors whereby degradation effects of ultrasonic (US) waves on polymer solutions are of an energetics nature, the effect of the conditions of acoustic energy absorption on the kinetics of the US degradation of polystyrene has been investigated. Experiments were carried out under constant specific energy supply. The change in shape of the reaction vessel led to different conditions of energy absorption. The kinetics were followed by viscosity measurements. It has been experimentally established that degradation of the polymer takes place at highest rate when the energy is focused in a parabolic reactor. Three types of kinetic relationships have been found: When K is independent of P , the energy being focussed under conditions of absorption in the fountain and the curve in unringing on the reacting solution; when K is linearly dependent upon P for the second part of the curve, and when there is a quadratic relationship on operating with a transient wave. The corresponding values for the constants have been calculated. It has been shown that the polymer is broken down predominantly in the zone of the fountain or near it when operating under standing wave conditions. The possible causes for the deviation of the ultimate degradation from equivalency to the q -factor have been discussed.