

УДК 541.64:547.539

ВЛИЯНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА УЛЬТРАЗВУКОВУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

Нелькенбаум Ю. Я., Прокофьев И. К., Санголов Ю. А.

Ультразвуковая деструкция полиизобутилена в среде ароматических углеводородов сопровождается полимеризацией последних по сложному механизму. Превращения аренов не влияют на кинетику реакций, но изменяют свойства продукта деструкции.

Известно, что ультразвуковая обработка полимеров является эффективным методом их активации для последующей модификации свойств [1–3]. Под воздействием мощного ультразвукового облучения вследствие явления кавитации происходит разрыв цепей с появлением активных центров, как правило макрорадикалов. Кавитация возникает в растворах полимеров в некоторых растворителях, обладающих определенными физическими свойствами. Роль химической природы растворителей, которые могут являться электронодонорами или электроноакцепторами по отношению к свободным радикалам при ультразвуковом распаде полимеров, не изучена.

В настоящей работе изучено поведение системы ПИБ – ароматические углеводороды при ультразвуковом облучении.

Ультразвуковое облучение растворов ПИБ ($\bar{M}_n=5,4 \cdot 10^5$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n=3,50$) с концентрацией 10 г/л в ароматических углеводородах (C_6H_5X , где $X=H, CH_3$, изо- C_3H_7 , Cl, NO_2) и $n-C_7H_{16}$ проводили в атмосфере сухого аргона на приборе УЗДН-2Г (22 кГц, $294 \pm 0,2$ К; $2 \cdot 10^{-2}$ л; трубчатый излучатель, $I=1$ Вт/см²; мощность 2 Вт). Некоторые эксперименты осуществляли в стеклянном термостатируемом реакторе емкостью 0,3 л (22 кГц; 316 ± 1 К; 100 Вт; 0,25 л; экспоненциальный излучатель; диаметр конца излучателя $1,5 \cdot 10^{-2}$ м). Все используемые растворители тщательно очищали и осушали по стандартным методикам [4]. Константы скорости ультразвуковой деструкции ПИБ рассчитывали по уравнению Шмидта в интегральной форме [3]

$$\frac{M_e}{M_i} + \ln \left(1 - \frac{M_e}{M_i} \right) = - \frac{k}{C} \left(\frac{M_e}{M_0} \right)^2 \tau + \frac{M_e}{M_i} + \ln \left(1 - \frac{M_e}{M_i} \right) \quad \text{как тангенс}$$

угла наклона касательной к кривой в координатах $\left[\frac{M_e}{M_i} + \ln \left(1 - \frac{M_e}{M_i} \right) \right] - \tau$, где

M_e , M_i , M_0 – значения молекулярных масс ПИБ: предельной (выбрана равной $5 \cdot 10^3$ [3]), исходной, в момент времени τ ; M_0 – молекулярная масса мономера. Оптическую плотность D растворов (в ходе реакции шприцем отбирали пробы по $4 \cdot 10^{-3}$ л, которые после измерения D возвращали в реактор) определяли на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-56 при $\lambda=400-700$ нм. Молекулярно-массовые характеристики продуктов деструкции ПИБ определяли в $CHCl_3$ на приборе ХЖ-1302 [5]. Спектры ЯМР- 1H записывали в CCl_4 и $CDCl_3$ на спектрометре BS 487 (60 МГц, ТМС), электронные спектры – на приборе «Specord M40» ($CHCl_3$, $n-C_7H_{16}$). Поглощение озона измеряли на приборе АДС-3. Термическую и термоокислительную стабильность образцов полимеров изучали на термоанализаторе «Setaram» в динамических условиях в токе азота и воздуха ($2,5 \cdot 10^{-4}$ л/с).

ПИБ деструктирует в растворе под действием ультразвука по радикальному механизму. Это убедительно доказано с помощью метода стабильных радикалов (спиновая ловушка α,α' -дифенил- β -пикрилгидразил (ДФПГ) [6]). Реакция сопровождается уменьшением \bar{M}_n ПИБ и описывается достаточно простой моделью, основанной на рассмотрении градиентов скорости потоков, возникающих при схлопывании кавитационных полостей. Некоторое несоответствие, наблюдаемое в скорости расход-

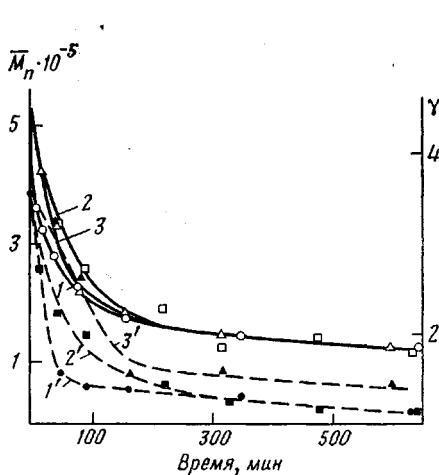


Рис. 1

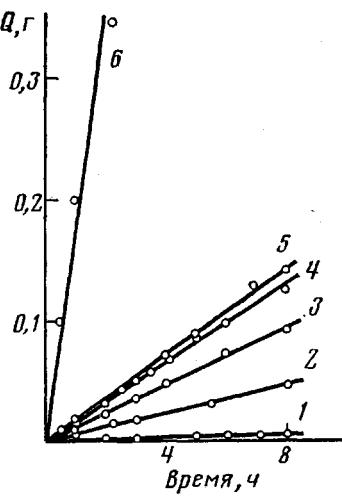


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость \bar{M}_n (1-3) и ширины γ молекулярно-массового распределения ПИБ (1'-3') от продолжительности ультразвуковой деструкции в различных растворителях: 1, 1'-*n*-C₇H₁₆; 2, 2' - C₆H₅CH₃; 3, 3' - *изо*-C₃H₇-C₆H₅. Трубчатый зонд, 2 · 10⁻² л, 10 г/л, 294 К, 22 кГц, 1 Вт

Рис. 2. Зависимость выхода окрашенных продуктов превращения аренов Q от продолжительности облучения: 1 - C₆H₆, 2 - ПДМС Е-301 в C₆H₅Cl, 3 - раствор ПИБ ($\bar{M}_n = 5,40 \cdot 10^5$, $M_w/\bar{M}_n = 3,50$) в C₆H₅Cl, 4 - C₆H₅Cl, 5 - *изо*-C₃H₇-C₆H₅, 6 - C₆H₅NO₂. Экспоненциальный зонд, 0,25 л, 316 ± 1 К, 22 кГц, 100 Вт

дования ДФПГ и скорости разрыва связей С—С ПИБ (в среде бензола и изооктана), объясняется недостаточной эффективностью ДФПГ как ловушки для радикалов [7]. Аналогично для случая ультразвуковой деструкции сополимера изобутилена с изопреном в циклогексане и толуоле [8] скорость, определенная по расходу ДФПГ, оказалась выше, чем измеренные по изменению ММ полимера. Предполагается [3], что причина повышенного расхода ДФПГ связана с использованием в расчетах \bar{M}_n вместо \bar{M}_w и изменением ширины ММР полимера в ходе процесса.

В названных работах и работе [9] не учитывается возможная активация молекул растворителя, которая может вызвать дополнительный расход ДФПГ в результате взаимодействия с радикалами, полученными из растворителя. В частности, установлено, что ароматические углеводороды в ультразвуковом поле претерпевают превращение с образованием окрашенных продуктов, содержащих, по данным ЭПР-спектроскопии, неспаренные электроны [10]. Поэтому в условиях ультразвуковой обработки растворов ПИБ в ароматических углеводородах возможно осуществление по крайней мере трех процессов: деструкции ПИБ, превращения (активации) ароматического растворителя и рекомбинации радикалов, возникших в первых двух процессах.

Таблица 1

Константы скорости деструкции ПИБ в различных растворителях

Растворитель	ΔH_{ii}^{297} , кДж/моль	Константа Хаггинса χ_i [11]	Константа скорости деструкции и вязкость растворов для времен τ			
			0-1,2 · 10 ⁴ , с		1,2 · 10 ⁴ -3,6 · 10 ⁴ , с	
			$k \cdot 10^9$, г/л·мин	v_{30} , сСт	$k \cdot 10^9$, г/л·мин	v_{30} , сСт
н-Гептан	36,7	0,468	5,81-1,64	21,8-1,00	1,64-0,64	1,00-0,85
Толуол	38,2	0,488	3,45-1,74	17,9-1,15	1,74-0,76	1,15-0,97
Изопропилбензол	45,0	-	4,02-1,99	28,5-1,70	1,99-0,69	1,70-1,36

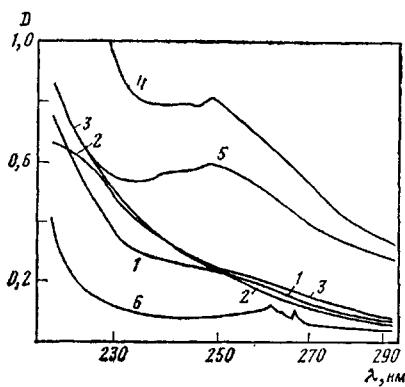


Рис. 3

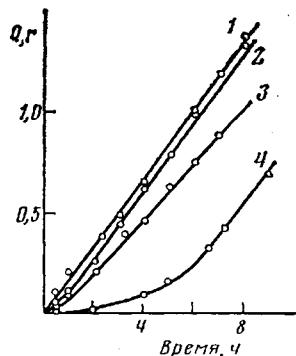


Рис. 4

Рис. 3. УФ-спектры продуктов ультразвуковой деструкции ПИБ ($M_n=5,40\cdot10^5$): 1 — в $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ ($M_n=1,42\cdot10^5$; 8,84 г/л); 2 — в $C_6H_5\text{CH}_3$ ($M_n=1,39\cdot10^5$; 8,98 г/л); 3 — в изо- $C_3\text{H}_7\text{-C}_6\text{H}_5$ ($M_n=1,25\cdot10^5$; 9,07 г/л); 4, 5 — в $C_6H_5\text{Cl}$ ($M_n=8,07\cdot10^4$; 3,23 г/л и $3,76\cdot10^4$; 0,195 г/л); 6 — растворитель ($n\text{-C}_7\text{H}_{16}$); $l=1\cdot10^{-2} \text{ м}$

Рис. 4. Временная зависимость выхода продукта превращения $C_6H_5NO_2$ в отсутствие (1) и в присутствии ингибиторов радикальных (2, 3) и катионных процессов (4) ($0,25 \text{ л}, 316\pm1 \text{ К}, 22 \text{ кГц}, 100 \text{ Вт}$). 2, 3 — 0,5 и 2 г гидрохинона; 4 — 2,34 г CH_3OH

Облучение растворов ПИБ вызывает снижение его ММ и уменьшение ширины ММР. На рис. 1 приведены зависимости M_n и $\gamma=\bar{M}_w/\bar{M}_n$ от продолжительности деструкции.

Расчет константы скорости деструкции k показал (табл. 1), что во всех изученных растворителях в начальный момент ($t=1,2\cdot10^4 \text{ с}$) процесс характеризуется нестационарной кинетикой, а затем протекает с постоянной скоростью ($k=\text{const}=(0,70\pm0,06)\cdot10^{-9} \text{ г/л}\cdot\text{мин}$). Общепринято [1, 3] связывать особенности процесса ультразвуковой деструкции полимеров в растворе с такими параметрами, как теплота испарения растворителя ΔH_i , константа Хаггинса, вязкость раствора и другие. Как следует из табл. 1, значения констант k зависят как от летучести растворителя, так и от его термодинамического качества, а корреляции между k и вязкостью раствора ПИБ не обнаружено.

В отличие от реакции в n -гептане процесс деструкции ПИБ в среде ароматических растворителей (C_6H_5X , где $X=H, \text{CH}_3, \text{изо-}C_3H_7, \text{Cl}, \text{NO}_2$) сопровождается появлением устойчивой желто-коричневой окраски реакционных растворов. Это явление имеет место и при ультразвуковом воздействии на растворы других полимеров (ПЭ, ПДМС) в ароматических углеводородах.

На рис. 2 представлены зависимости выхода окрашенных продуктов из растворов ПИБ и чистых ароматических растворителей от продолжительности облучения ультразвуком. Показано, что в присутствии и в отсутствие полимера (ПИБ, ПДМС) наблюдается линейная зависимость оптической плотности ароматического углеводорода (выхода продукта превращения растворителя при облучении) от времени. При этом значения D не меняются после экспозиции реакционных растворов в отсутствие воздействия ультразвука при комнатной температуре в течение 12 ч.

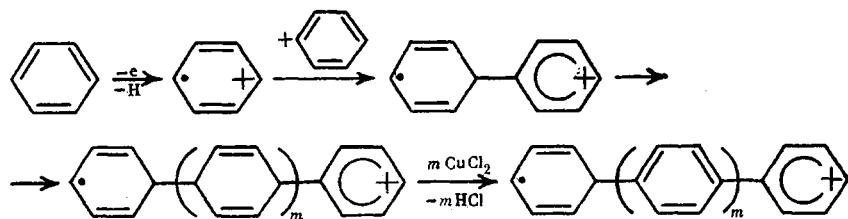
Ухудшение условий кавитации вследствие возрастания вязкости раствора (рис. 2, прямые 3 и 4) приводит к снижению скорости реакции превращения ароматического растворителя. Не исключено, что причиной уменьшения интенсивности окрашивания реакционного раствора может быть и протекание реакции рекомбинации полимерных радикалов с промежуточными продуктами превращения ароматических углеводородов.

По данным УФ-спектроскопии, в продуктах деструкции ПИБ наблюдается появление фрагментов ароматических растворителей (широкая полоса поглощения в области 220—270 нм) (рис. 3).

В связи с возможным ограничением цепей деструкции ПИБ при взаимодействии со средой с помощью метода ингибирования изучены

свойства промежуточных и конечных продуктов превращения ароматических растворителей в ультразвуковом поле. Найдено, что введение сильного ингибитора радикальных реакций — гидрохинона не приводит к появлению заметного индукционного периода и проявляется лишь в некотором уменьшении наклона прямых в координатах Q — t (рис. 4, кривые 2, 3). Добавки CH_3OH — эффективного нуклеофила [6] вызывают резкое уменьшение скорости реакции превращения $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (рис. 4, кривая 4). Через 5–6 ч облучения скорость, постепенно повышаясь, достигает постоянного значения, равного скорости неингибионного процесса. В обоих случаях по данным УФ-, ЯМР ^1H -спектроскопии и элементного анализа получены идентичные полимеры. Следовательно, введение CH_3OH не изменяет условий кавитации и механизма процесса. Его эффект заключается, вероятно, во взаимодействии с возникающими в процессе облучения ионными (cationными) центрами.

Таким образом, превращение аренов под действием ультразвука скорее всего протекает с образованием не радикалов, а катион-радикалов, подобно описанной в литературе [12] каталитической полимеризации ароматических углеводородов на системах типа кислота Льюиса (AlCl_3) — окислитель (CuCl_2)



Считается, что образующиеся окрашенные полихиноидные структуры под действием окислителя превращаются в полифениленовые. В случае ультразвукового воздействия на растворы ПИБ в ароматических углеводородах окислитель отсутствует и возможно сохранение ненасыщенных структур. Об этом свидетельствует измерение поглощения озона выделенными из растворов смелообразными и твердыми, окрашенными в черно-коричневый цвет полимерными продуктами превращения растворителей (табл. 2).

Полученные олигомеры аренов растворимы в ароматических углеводородах и некоторых других полярных растворителях. При нагревании выше 350 К (при удалении непрореагированного арина) или при длительном стоянии на воздухе они превращаются в нерастворимые темные порошкообразные вещества. Результаты термического анализа (рис. 5, кривые 1–3) также указывают на изменение свойств продуктов. По вы-

Таблица 2
Характеристики продуктов превращения ароматических растворителей под действием ультразвука

Ароматический углеводород	Элементный состав, вес. %			$\text{O}_3 \cdot 10^3$, * моль/г	Температура начала разложения на воздухе (в N_2), К	$\lambda_{\text{макс.}}^*$, нм	\bar{M}_n^*
	C	H	X (Cl , NO_2)				
C_6H_6	92	8	—	1,40	—	250(62) **	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	88,3	11,7	—	1,51	—	223	340
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-изо-}\text{C}_3\text{H}_7$	92,2	7,8	—	1,33	365	245	—
	94,6	5,4	—	—			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	75,9	4,2	19,9	1,10	365/374	249(131) **	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	84	5,6	10,4	1,50	361	252	296
	81,6	5,3	13,2	—	—	—	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	82,4	4,9	12,7	1,50	361	252	300

* УФ-спектр и \bar{M}_n растворимой части продукта.

** В скобках указан коэффициент поглощения, л/г·см.

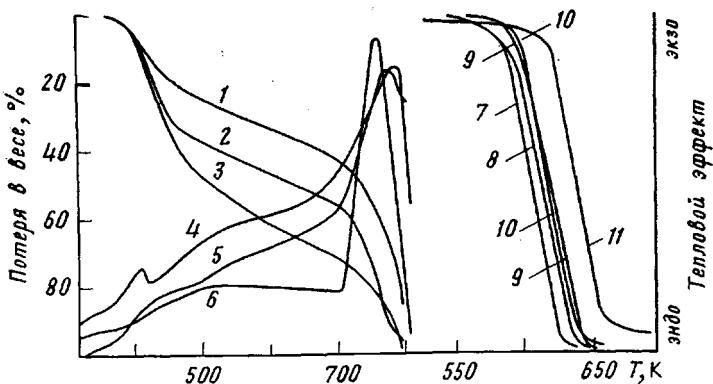


Рис. 5. Термогравиметрические (1–3) и кривые ДТА (4–6) продуктов превращения аренов в токе воздуха (1–6) и термогравиметрические кривые продуктов ультразвуковой деструкции ПИБ ($M_n=5,40 \cdot 10^5$, $M_w/M_n=3,50$) в токе азота (8–11). 1, 5 – $C_6H_5NO_2$; 2, 4 – C_6H_5Cl ; 3, 6 – изо- $C_3H_7-C_6H_5$. Условия деструкции: 8 – в $n-C_7H_{16}$, $M_n=1,40 \cdot 10^5$; 9 – в изо- $C_3H_7-C_6H_5$, $M_n=1,25 \cdot 10^5$, 10, 11 – в C_6H_5Cl , $M_n=8,07 \cdot 10^4$ и $3,76 \cdot 10^4$ соответственно; 7 – эталон (ПИБ с $M_n=6,48 \cdot 10^4$)

ской термической устойчивости ($T_p > 650$ К), нерастворимости в органических растворителях и внешнему виду эти вещества подобны полифениленам [12].

Согласно спектроскопии ПМР, полимеры аренов содержат как ароматические фрагменты ($\delta=7$ –8 м.д.), так и группы $-C-H$ и $-CH_2-$ ($\delta=0,9$ –2,0 м.д.). Это имеет место и для полимеров, не содержащих алкильных заместителей в циклах (например, полимеров бензола и хлорбензола). Следует отметить, что для всех полимеров, полученных в процессе деструкции ПИБ в среде ароматических растворителей, на кривых ДТА в области температур 673–773 К наблюдается интенсивный пик (экзотермический процесс), характерный для линейных полифениленовых или конденсированных структур.

Из предположения о катион-радикальной природе промежуточных продуктов инициированной ультразвуком полимеризации ароматических углеводородов и представленных выше данных следует возможность рекомбинации катион-радикалов с макрорадикалами ПИБ с образованием модифицированного ПИБ. Выделенные продукты деструкции ПИБ в среде ароматических углеводородов хорошо растворимы в различных растворителях, образуют прозрачные окрашенные пленки и обладают повышенной термической стабильностью (рис. 5, кривые 7–12). Устойчивость полимеров к тепловому воздействию, вероятно, связана с формированием при повышенных температурах из концевых олигохиноидных фрагментов стабильных полифениленовых структур.

Таким образом, ароматический растворитель не влияет на кинетику ультразвуковой деструкции ПИБ. Процесс деструкции ПИБ сопровождается превращением ароматического углеводорода, продукты которого изменяют свойства ПИБ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барамбий Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Мир, 1978. 384 с.
2. Casale A., Porter R. S. Advances Polymer Sci., 1975, v. 17, № 1.
3. Basedow A. M., Ebert K. Advances Polymer Sci., 1977, v. 22, p. 83.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
5. Сангалов Ю. А., Нелькенбаум Ю. Я., Хуснугдинов Р. И., Джемилев У. М., Минскер К. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 3, с. 600.
6. Thomas J. R., de Vries L. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, № 2, p. 254.
7. Thomas J. R. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, № 10, p. 1725.
8. Chandra S., Roy-Chowdhury P., Biswas A. B. J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, № 8, p. 1089.

9. Казале А., Портер Р. Реакции полимеров под действием напряжений. Л.: Химия, 1983. 441 с.
10. Currel D. L., Zechmeister L. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 4, p. 205.
11. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971. 536 с.
12. Engstrom G. G., Kovacic P. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 10, p. 2453.

Институт химии
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
30.VIII.1984

INFLUENCE OF AROMATIC HYDROCARBONS ON ULTRASONIC DEGRADATION OF POLYISOBUTYLENE

Nel'kenbaum Yu. Ya., Prokof'ev I. K., Sangalov Yu. A.

Summary

Ultrasonic degradation of polyisobutylene in the aromatic hydrocarbons medium is accompanied by their polymerization following the complicated mechanism. Transformations of arenes do not affect the kinetics of degradation but change the properties of the product of degradation.