

УДК 541.64:542.61:534.8

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА УЛЬТРАЗВУКОВУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИМЕРОВ

**Голубев С. В., Тихонова З. А., Семчиков Ю. Д., Трубина И. В.**

Изучено влияние природы растворителя и полимера на его ультразвуковую деструкцию. Показано, что имеет место корреляция между скоростью деструкции полимера и параметрами, характеризующими степень свернутости полимерного клубка — характеристической вязкостью и константой Хаггисса. Скорость деструкции возрастает с увеличением размеров полимерного клубка.

В ряде работ было показано, что ультразвук (УЗ) может быть использован для синтеза блок-сополимеров [1–3], в том числе и в процессе осадительной полимеризации [4]. В последнем случае блок-сополимер является эффективным стабилизатором дисперсной фазы. Выход блок-сополимера зависит от интенсивности деструкции полимера-предшественника. Наиболее простым способом повышения скорости деструкции полимера является увеличение интенсивности ультразвука. Однако такой подход не всегда желателен, поскольку может привести к чрезмерному разогреву и всепениванию системы.

В связи с этим было изучено влияние на скорость УЗ-деструкции полимеров таких факторов, как природа растворителя и полимера.

Исследованные полимеры получали блочным методом в присутствии перекисного инициатора до 20–30%-ной конверсии, очищали от примесей многократным переосаждением в соответствующей системе осадитель – растворитель и сушили до постоянного веса. УЗ-деструкцию полимеров проводили на УЗ-генераторе УЗДН-1 с рабочей частотой 22 и 44 кГц в реакторе объемом 150 мл, описанном ранее [4]. Для описания кинетики УЗ-деструкции полимером использовали уравнение  $1/M^2 - 1/M_0^2 = 2k/t$ , где  $M_0$  и  $M$  – начальное и текущее значения ММ полимера,  $t$  – масса полимера,  $k$  – константа скорости деструкции [5]. Для поликарбоксиметакрилатов уравнение применяли в виде  $1/P^2 - 1/P_0^2 = 2k/t$  ( $P$  – степень полимеризации). Концентрация полимера, взятого для деструкции, составляла 1 г/дл. О скорости УЗ-деструкции судили по изменению ММ полимера в ходе облучения. С этой целью через определенное время отбирали пробы по 2–4 мл. Полимер высаживали, очищали переосаждением, доводили до постоянного веса. ММ полимеров определяли вискозиметрически. Константы  $k$  и  $\alpha$  в уравнении Марка – Хаувинка для поликарбоксиметакрилатов приведены в таблице [6]. ММ натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) при разных значениях ионной силы раствора вычисляли по уравнениям, приведенным в работе [7].

Влияние конформации цепи полимера на скорость его УЗ-деструкции было выявлено в опытах по деструкции одного и того же полимера в растворителях различного качества. Качество растворителя изменили добавками осадителя, при этом использовали растворитель и осадитель близкой летучести. Необходимость такого подхода следует из того, что

**Константы  $K$  и  $\alpha$  в уравнении  $[\eta] = KM^\alpha$  и условия определения ММ исследованных полимеров**

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	$\alpha$	$T, K$	$M \cdot 10^{-3}$
ПММА	Хлороформ	0,60	0,79	293	20–8000
Полиоктилметакрилат	Метилэтилкетон	0,45	0,69	296	330–12 500
Полилаурилметакрилат	Бутилацетат	0,85	0,64	296	500–4200

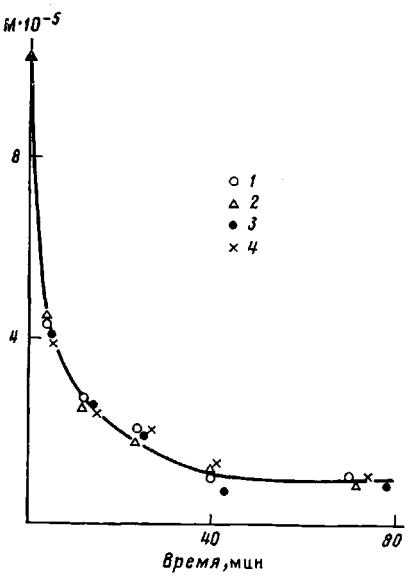


Рис. 1

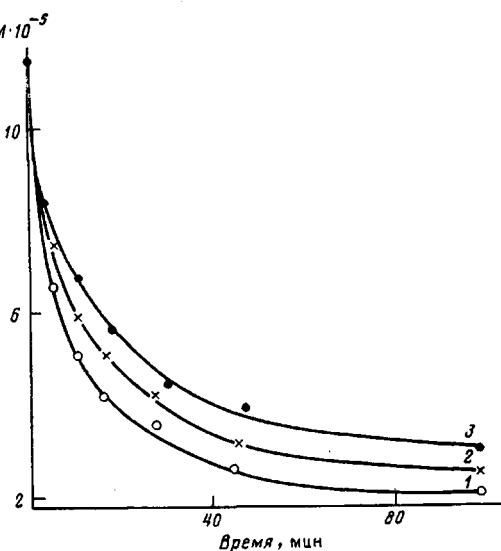


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость молекулярной массы ПММА от продолжительности облучения раствора ПММА в толуоле при концентрациях ИПС 0 (1), 25 (2), 50 (3) и 68 об.% (4). 313 К, 22 кГц

Рис. 2. Зависимость молекулярной массы ПММА от продолжительности облучения в смеси хлороформ – гексан при концентрациях гексана 0 (1), 45 (2) и 60 об.% (3) 308 К, 22 кГц

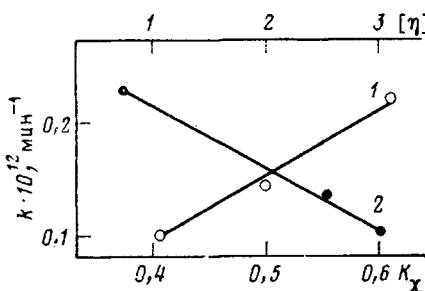


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость константы скорости УЗ-деструкции ПММА в смеси хлороформ – гексан от характеристической вязкости раствора ПММА (1) и константы Хаггинса (2)

Рис. 4. Зависимость молекулярной массы Na-KMЦ от продолжительности облучения при различных концентрациях NaCl (а) и зависимость константы скорости деструкции Na-KMЦ от характеристической вязкости исходного раствора полимера (б). а:  $[NaCl] = 0,005$  (1);  $0,01$  (2);  $0,05$  (3) и  $0,20$  моль/л (4); б: 298 К, 44 кГц

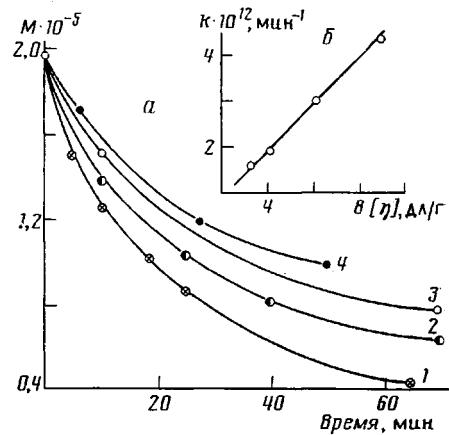


Рис. 4

УЗ-деструкция полимера в основном обусловлена развитием кавитации в озвучиваемой системе, а интенсивность кавитации зависит от летучести растворителя [8].

В первой серии опытов была изучена УЗ-деструкция ПММА в смеси толуола с изопропиловым спиртом (ИПС), летучести которых относительно серного эфира составили 2,14 и 2,36 при 298 К [9] (рис. 1). Как следует из рис. 1, ИПС не влияет на скорость деструкции, хотя размеры полимерного клубка в присутствии ИПС изменяются. Об этом свидетельствует уменьшение характеристической вязкости полимера от 2,1 до

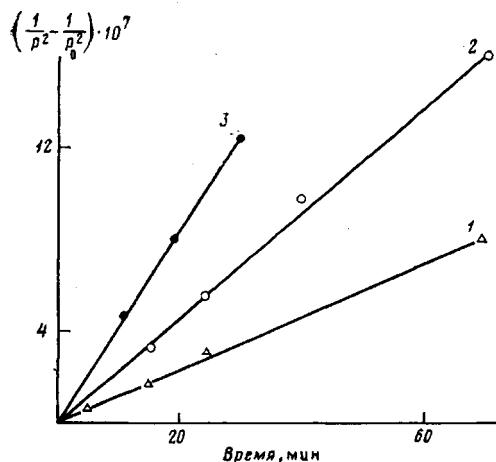


Рис. 5. Кинетика УЗ-деструкции полиалкилметакрилатов в толуоле: 1 – ПММА, 2 – полиоктилметакрилат, 3 – полилаурилметакрилат. 313 К, 22 кГц

1,6 дL/g при введении в растворитель максимально возможного объема ИПС. Однако указанные изменения относительно невелики, вероятно, вследствие того, что толуол является плохим растворителем для ПММА: параметр термодинамического взаимодействия этой системы  $\chi$  равен 0,448 [6]. Поэтому в последующих опытах использовали хлороформ – растворитель с более высоким термодинамическим сродством к ПММА ( $\chi=0,34$  [10]), и осадитель гексан, близкий к хлороформу по упругости пара (38,34 и 30,61 кПа соответственно) [11]. Увеличение содержания осадителя в этой системе приводит к заметному уменьшению скорости деструкции (рис. 2), причем, как следует из рис. 3, имеет место линейная корреляция между константой скорости деструкции и параметрами, характеризующими степень свернутости полимерного клубка,  $[\eta]$  и константой Хаггинса  $K_x$ .

Приведенное экспериментальное доказательство влияния конформации макромолекул на скорость УЗ-деструкции полимера было бы более убедительным, если бы удалось вообще заметно не менять свойства растворителя. Удобным объектом для таких исследований могут служить водорастворимые полиэлектролиты, макромолекулы которых способны в широких пределах менять конформацию при добавлении малых количеств нейтральных солей. В качестве модельного полиэлектролита была выбрана Na-КМЦ; ионную силу раствора регулировали добавлением NaCl. Полученные данные приведены на рис. 4. Как следует из рис. 4, и в данном случае скорости деструкции полимеров увеличиваются пропорционально характеристической вязкости раствора полимера, которая в условиях опыта с увеличением ионной силы раствора возрастает в 3 раза.

Влияние природы полимера на скорость его УЗ-деструкции в одном растворителе было выявлено на примере растворов полиалкилметакрилатов в толуоле. Данные по кинетике деструкции представлены на рис. 5.

Видно, что с увеличением длины цепи эфирного заместителя  $R$  в полиалкилметакриатах скорость УЗ-деструкции возрастает. Известно, что гибкость цепи полиалкилметакрилатов как равновесная, так и кинетическая, уменьшается с увеличением длины цепи  $R$ . Следовательно, и в этом случае увеличение рыхлости, относительного размера макромолекулярного клубка приводит к возрастанию скорости деструкции.

Таким образом, по результатам выполненных экспериментов можно сделать следующий вывод: любые эффекты, приводящие к возникновению более развернутой конформации макромолекул – взаимодействие полимера с растворителем, электростатическое отталкивание заряженных звеньев или стericеские препятствия, возникающие вследствие взаимодействия боковых групп, способствуют ускорению УЗ-деструкции полимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Q'Driscoll K. F., Sridharan A. U.* // *J. Polymer Sci. A-1*. 1973. V. 11. № 5. P. 1111.
2. *Fujiwara H., Okasaki K., Goto K.* // *J. Polymer Sci. A-2*, 1975. V. 13. № 5. P. 953.
3. *Nakagawa K., Kawase S., Kakurai K.* // *Kobunshi Ronbunshi*. 1976. V. 33. № 7. P. 399.
4. *Голубев С. В., Тихонова З. А., Семчиков Ю. Д.* // *Высокомолек. соед. А*. 1984. Т. 26. № 3. С. 594.
5. *Берлин А. А., Дубинская А. М.* // *Высокомолек. соед.* 1959. Т. 1. № 11. С. 1678.
6. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. 533 с.
7. Целлюлоза и ее производные/Под ред. Байклза Н., Спала С. Т. 1. М., 1974. 499 с.
8. Сиротюк М. Г. // Физика и техника мощного ультразвука: Мощные ультразвуковые поля/Под ред. Розенберга Л. Д. Кн. 2. М., 1968. 266 с.
9. *Дринберг С. А., Ицко Э. Ф.* Растворители для лакокрасочных материалов. Л., 1980. 160 с.
10. Дисперсионная полимеризация в органических средах/Под ред. Барретта К. Е. Дж. Л., 1979. 338 с.
11. Справочник химика. Т. 1. М., 1963. 1071 с.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
2.VI.1986

## EFFECT OF THE SOLVENT NATURE ON ULTRASONIC DEGRADATION OF POLYMERS

Golubev S. V., Tikhonova Z. A., Semchikov Yu. D., Trubina I. V.

### Summary

Effect of the solvent and polymer nature on ultrasonic degradation of a polymer has been studied. The correlation between the rate of polymer degradation and parameters characterizing the degree of coiling of a polymer coil – intrinsic viscosity and Huggins constant is shown. The rate of degradation is increased with increase of dimensions of a polymer coil.