

жения (7) следует, что для гибкоцепных полимеров скорее всего имеет место зависимость α_c вблизи T_{co} , подобно изображенной на рис. 2, а, при чем ширина перехода $\Delta T_c \ll T_{al}^0 - T_{co}$. В этом случае можно утверждать, что в области перехода существуют два минимума термодинамического потенциала и соответственно два устойчивых состояния, каждое из которых является термодинамически стабильным по одну сторону от точки перехода и метастабильным по другую ее сторону. Но тогда по общей классификации фазовых переходов можно сказать, что фазовое превращение кристалл — расплав в гибкоцепных полимерах является фазовым переходом первого рода. Если поведение α_c вблизи T_{co} было бы подобно изображенному на рис. 2, б, то при T_{co} наблюдался бы фазовый переход второго рода, но при этом при T_{al}^0 , возможно, предварительно должен был бы произойти фазовый переход расплав — жидкокристаллическое состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаспарян К. А., Гаспарян Р. А., Мартынов М. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 465.
2. Гаспарян Р. А., Гаспарян К. А., Мартынов М. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 391.
3. Дайсон Ф., Монтролл Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы. М., 1973. С. 327.
4. Де Жени П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.

Санкт-Петербургский институт
машиностроения

Поступила в редакцию
14.10.91

Институт высокомолекулярных соединений
Российской Академии наук,
Санкт-Петербург

УДК 541.64 : 532.77 : 534.8

© 1992 г. Р. М. Алигулиев, А. А. Шибаева.

ДЕСТРУКЦИЯ БУТИЛКАУЧУКА В РАСТВОРАХ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Изучены особенности структурных превращений и кинетики накопления макрорадикалов в бутилкаучуке в процессе УЗ-воздействия различной длительности на его растворы. Независимо от природы растворителя и концентрации раствора, процесс ультразвуковой деструкции бутилкаучука происходит по радикальному механизму. Предложена схема образования газообразных продуктов, выделяющихся при УЗ-воздействии на растворы бутилкаучука.

Одним из прогрессивных направлений современной науки и техники является использование действия различных физических полей (ультразвука, ионизирующих излучений, электрического разряда и т. д.) на процессы химической технологии [1]. Характерной особенностью УЗ- поля является многообразие определяющих его факторов, таких, как интенсивность, длительность, частота, кавитации. Специфика явлений, происходящих при УЗ-воздействии на жидкие среды (и находящиеся в них компо-

ненты), исследована далеко не исчерпывающим образом, особенно в части, связанной с преобразованием высокомолекулярных систем. Поэтому в настоящей работе исследовали особенности образования и кинетику накопления макрорадикалов и структурные изменения, происходящие в бутилкаучуке (БК) в процессе УЗ-воздействия различной длительности на его растворы.

Ультразвуковое облучение растворов БК промышленного производства Сумгайтского завода СК марки БК-2045 (плотность $0,92 \text{ г/см}^3$, $\bar{M}_w = 2,3 \cdot 10^5$, вязкость по Муни 50 ед., непредельность 2,2 мол. %) с концентрацией 3–10 мас. % в различных растворителях (ксилол, четыреххлористый углерод) проводили в атмосфере гелия на УЗ-диспергаторе УЗДН-2Т (44 кГц, трубчатый излучатель, интенсивность 1 Вт/см^2 , мощность 2 Вт).

На рис. 1 представлено изменение M_w для образцов БК, подвергшихся УЗ-воздействию в течение различного времени. Как видно, на начальной стадии процесса, особенно в первые 15 мин УЗ-воздействия, снижение ММ происходит довольно быстро, однако затем процесс замедляется, пока не достигается предельная ММ \bar{M}_w . В зависимости от природы используемого растворителя наблюдается некоторое различие в характере изменения ММ в процессе УЗ-воздействия. Однако общая тенденция к снижению ММ сохраняется во всех случаях. Как видно из рис. 1, снижение ММ происходит более интенсивно в растворах БК в ксилоле (кривые 4 и 5), чем при использовании в качестве растворителя четыреххлористого углерода (кривая 3). Вероятно, это связано с различной упругостью паров растворителя. Так, в CCl_4 , обладающем большей упругостью паров, явление кавитации выражено менее интенсивно, и, следовательно, действие УЗ-колебаний несколько слабее. Одновременно свою роль может играть химическая природа растворителя.

В этой связи представляло интерес сопоставить константы взаимодействия полимер – растворитель χ для БК в ксилоле и в CCl_4 . Константу взаимодействия χ можно найти из зависимости $\delta = 0,18V(\chi - 0,34)V_p^{-1} + 8,1$ [2], где δ – параметр растворимости БК, для CCl_4 равный $17,5 \cdot 10^{-3}$ (Дж/м^3) 0,5 , а для n -ксилола $18,4 \cdot 10^{-3}$ (Дж/м^3) 0,5 . При использовании в качестве растворителя для БК CCl_4 $\chi = 0,41$, а n -ксилола $\chi = 0,55$. Следовательно, n -ксилол является термодинамически лучшим, чем CCl_4 , растворителем для БК, что способствует большему развертыванию макромолекул БК, тем самым благоприятствуя их более глубокому взаимодействию с УЗ-волнами. Там же менее минимальные значения ММ \bar{M}_w в конечном итоге оказались одинаковыми для двух использованных растворителей.

При сопоставлении изменения ММ полимера в процессе УЗ-воздействия на растворы БК в ксилоле различной концентрации оказалось, что в случае низкоконцентрированных растворов (<5 мас. %) степень деструкции возрастает (рис. 1, кривая 5), причем значение \bar{M}_w оказывается несколько ниже, а в интервале концентраций 5–10 мас. % существенного влияния концентрации на характер изменения ММ при УЗ-диспергировании растворов БК в ксилоле относительно 5%-ного раствора не обнаружено. Таким образом, при УЗ-воздействии различной длительности на растворы БК наблюдается снижение ММ, однако предельное минимальное значение ММ полученных полимеров таково, что их можно еще называть ВМС [3].

Скорость распада макромолекул и образование макрорадикалов в растворе при УЗ-воздействии обычно описывается уравнением, предложенным Шмидтом. Для нахождения констант скоростей образования макрорадикалов БК нами применялось уравнение Шмидта в интегральной форме [4]. Константы скорости УЗ-деструкции БК, определенные как тангенс

угла наклона касательной к кривой в координатах $\left[\frac{M_t}{M_\tau} + \ln \left(1 - \frac{M_t}{M_\tau} \right) \right] -$

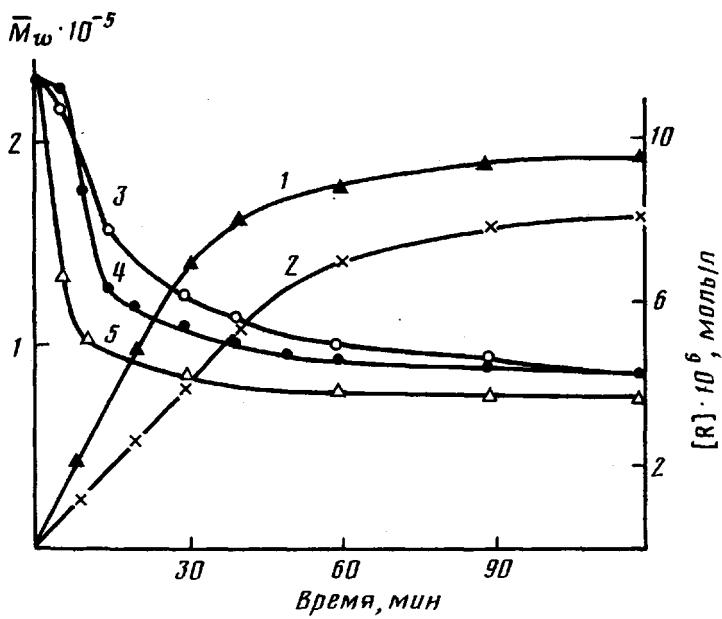


Рис. 1. Изменение скорости образования макрорадикалов (1, 2) и ММ (3-5) в зависимости от длительности УЗ-воздействия на 5%-ные растворы БК в *n*-ксилоле (1, 4), CCl_4 (2, 3) и 3%-ный раствор БК в *n*-ксилоле (5)

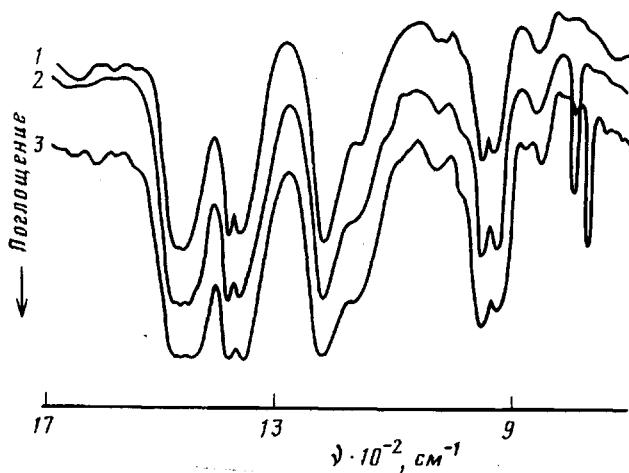


Рис. 2. ИК-спектры исходного БК (1) и БК, подвергнутого УЗ-воздействию в течение 5 (2) и 30 мин (3)

$-\tau$, где M_t , M_τ — значения ММ, предельной и в момент времени τ , составили в случае *n*-ксилола $0,033 \text{ мин}^{-1}$ ($0,87 \cdot 10^9 \text{ г/л}\cdot\text{мин}$), CCl_4 — $0,024 \text{ мин}^{-1}$ ($0,64 \cdot 10^9 \text{ г/л}\cdot\text{мин}$), т. е. деполимеризация БК протекает как реакция первого порядка.

Общее количество макрорадикалов (моль/л) определяли по формуле, которая является следствием уравнения Шмидта

$$[R^\cdot] = 2c \left(\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} \right),$$

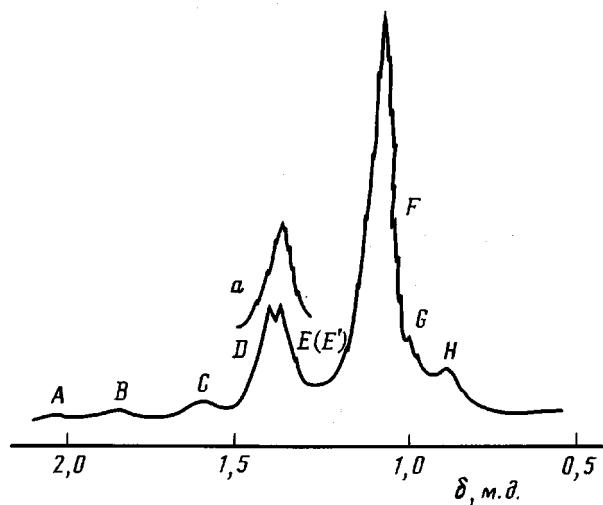
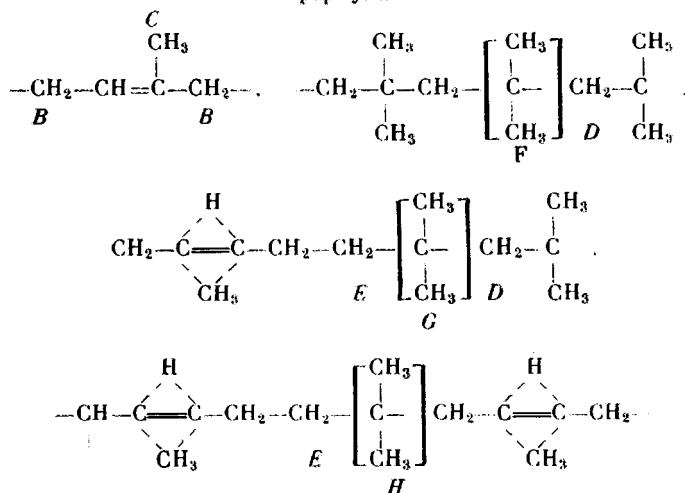


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H (100 МГц) бутилкаучука: a — изменение сигнала, отмечаемого группам CH_2 , вызванное УЗ-воздействием. Обозначения сигналов соответствуют формулам



где c — концентрация полимера в моль/л, P_0 — начальная степень полимеризации, P_t — предельная степень полимеризации.

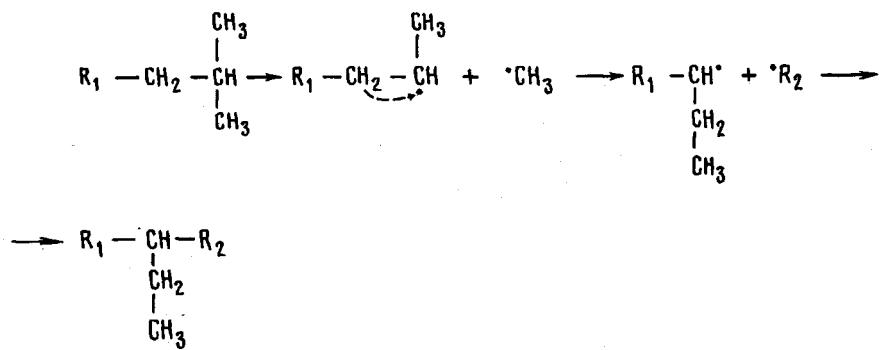
Как видно из рис. 1, в предельном случае ($t_p=120$ мин) общее количество макрорадикалов для БК в n -ксилоле составляет $0,95 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а для БК в CCl_4 $0,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Структурные изменения, происходящие в БК под действием УЗ-колебаний, исследовали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Так, в ИК-спектре БК (рис. 2) дублет полосы поглощения при $\nu=1370$ и 1400 см^{-1} характерен для структуры, в которой две метильные группы соединены с одним и тем же атомом углерода. Слабая полоса поглощения, проявляющаяся при $840-860 \text{ см}^{-1}$, относится в основном к CH -внеплоскостному колебанию группы $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ в спектрах полизопренов. Полосы поглощения в области $900-1200 \text{ см}^{-1}$ вызваны маятниковыми колебаниями CH_3 - и CH_2 -групп. В области $1200-1370 \text{ см}^{-1}$ лежат веерные и крутильные колебания групп CH_2 . В отличие от исходного БК в образцах, подвергнутых УЗ-воз-

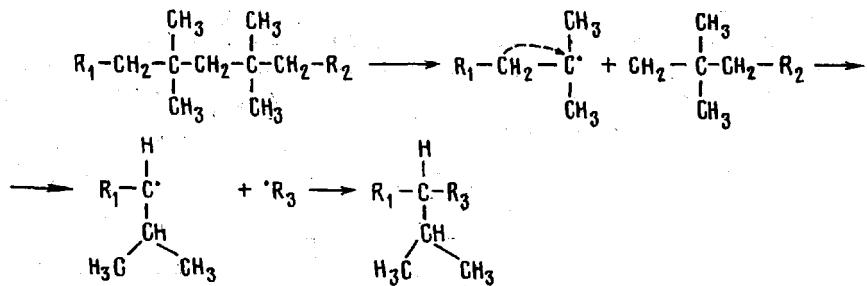
действию в спектральной области 700–800 см⁻¹ появляются новые полосы (рис. 2, кривые 2 и 3), наличие которых, согласно работе [5], указывает на присутствие изопропильных и этильных боковых групп.

Эти выводы соотносятся с данными ЯМР-анализа, показывающими уменьшение групп CH₂ и CH₃, входящих в последовательности изобутиленовых звеньев (рис. 3). Согласно работе [6], полученные в ЯМР-спектре сигналы идентифицировали следующим образом: значения δ=0,88; 1,0 и 1,11 м.д. принадлежат группам CH₃, а сигнал при δ=1,41 м.д. относится к группам CH₂, входящим в изобутиленовые блоки. Группы CH₃, CH₂ и CH, находящиеся в α-положении к двойной связи в изопреновых фрагментах макромолекулы БК, проявляются при δ=1,39; 1,58 и 2,04 м.д. соответственно. ЯМР-спектр БК, подвергнутого УЗ-воздействию, выглядит несколько по-иному (рис. 3, спектр a), а именно: сложный сигнал групп CH₂ около δ=1,41 м.д. сдвигается в сторону сильного поля. Возможно, что уменьшение низкопольной составляющей этого сигнала при δ=1,41 м.д. вызвано уменьшением количества групп CH₂ изобутиленовых звеньев типа D, найденным по интегральным интенсивностям соответствующих сигналов. Установлено, что УЗ-воздействие приводит к структурным изменениям главной цепи БК, на что указывает как увеличение количества нерегулярных изобутиленовых мономерных звеньев типа Н, так и уменьшение содержания углеводородных групп CH₂ и CH₃, входящих в последовательности изобутиленовых звеньев типа G.

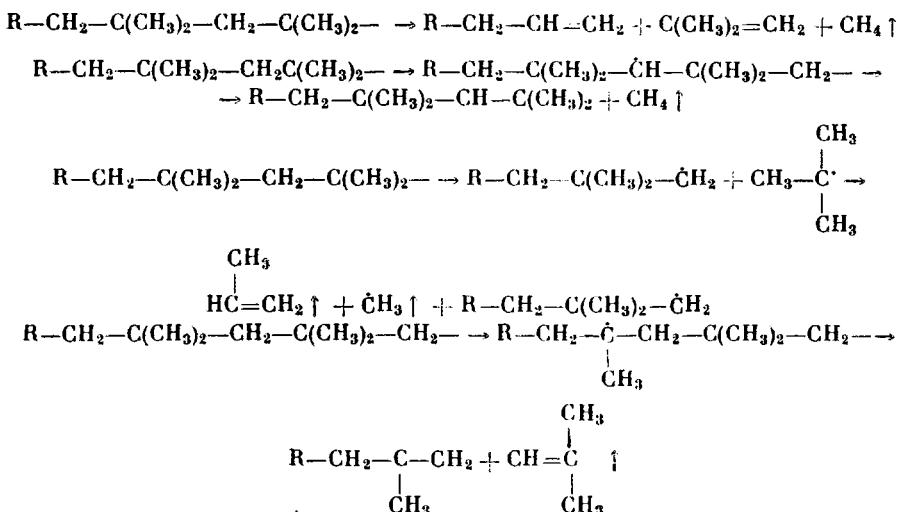
Таким образом, суммируя результаты ИК- и ЯМР-анализов, можно сделать вывод о появлении новых структурных фрагментов в БК, количество которых зависит от продолжительности УЗ-воздействия. Так, можно предположить, что в первые 15 мин образование боковых этильных групп вследствие отрыва метильной группы, миграции атома водорода вдоль цепи и последующей рекомбинации с соответствующим радикалом протекает по схеме



При более длительном воздействии УЗ (>30 мин) наблюдается образование изопропильных боковых групп, при этом механизм процесса можно представить следующим образом:



Установлено, что в процессе УЗ-деструкции БК возможно образование легких осколков макроцепи, выделяющихся в газообразном виде. Методом хроматографии определено, что образующиеся при ~ 40 мин УЗ-воздействии на БК газообразные продукты (до 2 мас. %) содержат $\sim 7,5\%$ метана, $\sim 6,5\%$ пропана, $\sim 29\%$ пропилена и $\sim 57\%$ суммы С₄, т. е. дивинила, α - и изобутиленов. Эти газообразные продукты, по-видимому, могут образовываться в результате следующих реакций:



Таким образом, на основании данных, полученных методами ИК-, ЯМР и хроматографии, можно констатировать, что под УЗ-воздействием в БК происходят глубокие структурные изменения, а именно: наряду с процессом деполимеризации, сопровождающимся выделением газообразных продуктов, наблюдается также модификация основной углеводородной цепи за счет появления боковых алкильных ответвлений, длина которых зависит от времени воздействия УЗ-колебаний. Следовательно, изменения условия УЗ-воздействия на растворы полимеров, можно в определенных пределах регулировать скорость деструкции полимера, а образующиеся полимерные радикалы могут быть использованы как для инициирования реакций цепной полимеризации, так и для синтеза блок-привитых сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маргулис М. А.* // Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях). М., 1984. С. 272.
2. *Шварц А. Г., Гинзбург Б. Н.* // Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М., 1972. С. 224.
3. *Цереза Р.* // Блок- и привитые сополимеры. М., 1964. С. 288.
4. *Валедов А. М., Еберт К.* // Adv. Polym. Sci. 1977. V. 22. P. 83.
5. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Деханта И. М., 1976. С. 470.
6. *Stehling F. C., Bartz K. W.* // Analyt. Chem. 1966. V. 38. № 11. P. 1467.

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт по получению
и переработке низкомолекулярных
олефинов с опытным заводом, Баку

Поступила в редакцию
23.10.91