

О ХИМИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН  
НА МАКРОМОЛЕКУЛЫ*И. Е. Эльпинер*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	13
I. Деполимеризующий эффект ультразвуковых волн и кавитационные явления	
II. Процессы гомогенизации высокомолекулярных соединений, образование макро- радикалов и их рекомбинация в поле ультразвуковых волн	14
III. Образование сополимеров под действием ультразвуковых волн и влияние последних на скорость течения процессов полимеризации	17

## ВВЕДЕНИЕ

Химическое действие ультразвуковых волн на макромолекулы установлено рядом исследователей. Оно определяется главным образом процессами деполимеризации или полимеризации этих соединений. Изучение названных процессов выявило наличие своеобразного, строго специфического действия ультраакустических колебаний на макромолекулярные структуры (длинноцепные и разветвленные). Последнее, в свою очередь, выдвигает определенные вопросы, касающиеся строения растворов макромолекул и особенностей их механо-химических реакций, что является предметом широких исследований <sup>1-5</sup>. Этим оправдывается самостоятельное рассмотрение намечаемого круга вопросов.

Недавно опубликованный нами обзор <sup>6</sup> освобождает от необходимости детального изложения общих вопросов, касающихся механизма химического действия ультразвуковых волн. Мы ограничиваемся лишь весьма кратким изложением основных теорий, существующих в этой области знания.

В основном химическое действие ультразвуковых волн обусловлено, по мнению большинства исследователей, кавитационными явлениями, возникающими в озвучиваемой жидкой среде <sup>7-10</sup>. Образование кавитации значительно облегчается при наличии в исследуемой жидкости зародышевых газовых пузырьков.

С кавитационными явлениями в жидкости связывают возникновение механических сил, вызывающих разрывы химических связей. Имеются указания, что силы эти возникают при спадении (аннигиляции) кавитационных пузырьков, которое осуществляется в фазе сжатия по пути распространения ультразвуковой волны <sup>11, 12</sup> (кавитационно-механическая теория).

По представлениям других исследователей <sup>13, 14</sup>, химические процессы могут быть вызваны механическими силами, развивающимися в результате совпадения собственной частоты пульсаций газовых пузырьков в жидкости с частотой применяемого ультразвука (кавитационно-резонансная теория). К этой теории примыкают высказывания, касающиеся термической природы ультразвуковых химических процессов <sup>15, 16</sup>. Исследователи эти учитывают возможность развития большого тепла в резонирующих пузырьках газа.

Наконец, широким признанием пользуется кавитационно-фотоэлектрохимическая теория, базирующаяся на теоретических высказываниях Френкеля<sup>17</sup>. Она сводится к тому, что в кавитационной полости в первоначальный период ее развития возникают большие электрические напряжения, приводящие к электронному пробою полости. Появление свободно движущихся электрических зарядов в полости должно обусловить возникновение в ней процессов ионизации или активации молекул, присутствующих здесь в паро- или газообразном состоянии. Есть основание думать, что инициирование химических процессов в поле ультразвуковых волн осуществляется преимущественно активированными или ионизированными в кавитационной полости молекулами растворителя или атомами тех или иных газов<sup>18-21</sup>.

В известной мере кавитационно-фотоэлектрохимическая теория способствовала выяснению вопроса о природе первичных продуктов, вызывающих те или иные ультразвуковые химические реакции. Особенно плодотворной она оказалась при анализе химических процессов, протекающих под действием ультразвуковых волн в водной среде, являющейся почти единственной средой, в которой наблюдались реакции окисления и восстановления, распада и синтеза неорганических и органических веществ<sup>22-27</sup>. Это находит объяснение в том, что вода является наиболее благоприятной средой, обеспечивающей возможность возникновения электрических напряжений в кавитационных пузырьках, образующихся под действием ультразвуковых волн. Более того, считается общепризнанным, что инициирование химических реакций в озвучиваемой водной среде осуществляется продуктами расщепления молекул воды: атомарным водородом и свободным гидроксильным радикалом.

Расщепление молекул воды на валентно-ненасыщенные весьма реакционноспособные радикалы Н и ОН происходит в кавитационной полости в результате ионизации этих молекул движущимися зарядами.

В кавитационной полости под действием электрического заряда активируются или ионизируются не только частицы воды, но и молекулы присутствующих газов. Об этом свидетельствуют следующие факты. В насыщенной водородом и азотом дистиллированной воде под действием ультразвуковых волн образуется аммика<sup>28</sup>. В озвучиваемой дистиллированной воде, насыщенной СО и Н<sub>2</sub>, образуется формальдегид, а в присутствии СО, Н<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> — синильная кислота. По-видимому, по такому же механизму осуществляется в поле ультразвуковых волн синтез весьма сложного вещества с эмпирической формулой C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, если озвучиванию подвергается вода, содержащая хлористый метилен<sup>29</sup>.

Имеется и ряд других примеров, указывающих на исключительную роль в возникновении химических реакций тех молекул, которые, проникая в кавитационную полость в газообразном состоянии, подвергаются здесь процессам активации или ионизации (см. например,<sup>30</sup>).

Спорным остается вопрос о возможности появления электрических напряжений в кавитационных полостях, возникающих не в водной среде, а в органических растворителях, в особенности в неполярных. Актуальность этого вопроса связана с тем, что процессы деполимеризации и полимеризации макромолекул под действием ультразвуковых волн протекают не только в воде, но и в органических (полярных и неполярных) жидкостях. Понятно, что в учении о действии ультразвуковых волн на макромолекулы преобладают представления, указывающие на исключительную роль в деполимеризующем эффекте механических сил, генетически связанных с распространением акустической энергии в жидкости.

#### 1. ДЕПОЛИМЕРИЗУЮЩИЙ ЭФФЕКТ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН И КАВИТАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Деполимеризующее действие ультразвуковых волн на растворы крахмала, гуммиарабика и других высокомолекулярных соединений устано-

вил Суалай еще в 1933 г.<sup>31</sup>. Деградация названных соединений сопровождалась уменьшением вязкости исследуемых растворов. Однако в некоторых случаях уменьшение вязкости озвученных растворов носило временный и обратимый характер; при стоянии вязкость раствора возвращалась к исходным значениям<sup>32-35</sup>. Иными словами, в результате воздействия ультразвуковых волн на коллоидные растворы имело место явление, протекающее изотермически и известное под названием тиксотропии.

Как правило, при длительном облучении ультразвуковыми волнами растворов макромолекул наблюдается стойкое необратимое снижение вязкости, свидетельствующее о расщеплении исследуемых молекулярных структур, вызванном разрывом валентных связей.

Необратимое снижение вязкости растворов длинноцепных молекул наблюдали Шмид и Роммель<sup>36-39</sup>. Действию ультразвуковых волн они подвергали разбавленные растворы поливинилацетата, полиакрилового эфира и нитроцеллюлозы в органических растворителях. При этом вязкость озвученных растворов оставалась невысокой даже после того, как растворитель был осторожно удален нагреванием, а осадок вновь растворен.

Стойкое снижение вязкости озвучиваемых растворов макромолекул названные авторы установили и при условиях, исключающих процессы окисления и явления кавитации. По их данным, деградация длинноцепных молекул (нитроцеллюлоза и полистирол в толуоле) наблюдалась как при удалении кислорода из озвучиваемого раствора, так и при наложении внешнего постоянного давления ( $\sim 15$  атм) на жидкости, подвергающиеся облучению ультразвуковыми волнами. Известно, что наложение внешнего давления в 4—5 атм на озвучиваемые жидкости (при интенсивностях ультразвука, использованных авторами) является уже достаточным для подавления кавитации.

С целью объяснения возникновения деполимеризующего эффекта ультразвуковых волн Шмид рассматривает два идеализированных случая: 1) длинноцепная молекула в растворе жестко закреплена и 2) длинноцепная молекула свободно перемещается в растворе. В качестве примера Шмид анализирует поведение полистирола в поле ультразвуковых волн, представляя эту молекулу в виде свободной от сил трения длинной нити, к которой на равном расстоянии друг от друга прикреплены отдельные шарiki — бензольные кольца, — радиус которых равен  $3\text{\AA}$ .

При жестко фиксированном состоянии макромолекулы в поле ультразвуковых волн должны возникать силы трения между быстро движущимися молекулами растворителя и этими макромолекулами. Возникающие в данном случае силы трения могут быть вычислены по формуле Стокса:

$$\dot{f}_0 = P_n 6\pi \cdot r \eta V_s, \quad (1)$$

где  $\eta$  — вязкость растворителя;  $r$  — радиус бензольного кольца;  $V_s$  — максимальная скорость молекул растворителя, с которой они движутся в результате сообщаемых им больших ускорений в поле ультразвуковых волн;  $P_n$  — число звеньев, составляющих макромолекулу.

Уравнению (1) можно придать следующий вид:

$$\dot{f}_0 = \alpha P_n. \quad (2)$$

Если исходить из приводимых некоторыми авторами экспериментальных условий<sup>40</sup>, а именно:  $V_s = 50$  см.сек.<sup>-1</sup>,  $r = 3\text{\AA}$ ,  $\eta = 0,0062$  (в единицах CGS),  $P_n = 3000$ , то  $\dot{f}_0$  будет равной  $5,37 \times 10^{-4}$  дин.

Такая величина  $\dot{f}_0$ , по данным Баера<sup>41</sup>, является достаточной, чтобы осуществить разрыв связи C—C.

Силы, действующие на макромолекулу в поле ультразвуковых волн, будут на много порядков меньше, если считать, что эти молекулы обладают способностью перемещаться в озвучиваемом растворе вместе с молекулами растворителя. Силы эти могут быть определены по следующей формуле:

$$f_0 = P_n \frac{m}{N} \omega V_s, \quad (3)$$

где  $m$  — молекулярный вес мономера,  $N$  — число Авогадро,  $\omega = \frac{2\pi}{T}$ ,  $T = 2,1 \cdot 10^{-6}$  сек. (период ультразвуковой волны). Учитывая, что амплитуда ускорения в колебательном движении  $A$  равна  $\omega V_s$ , то сила, действующая на макромолекулу, может быть выражена уравнением (3).

При указанных выше экспериментальных условиях  $\frac{m}{N} \omega V_s$  будет равно  $2,77 \cdot 10^{-14}$  *дин*. Иными словами, в разбавленных растворах, т. е. при отсутствии взаимодействия между растворенными молекулами, деполимеризующий эффект должен быть равен нулю, чего в действительности не наблюдается.

Несколько иную трактовку явления деполимеризации в поле ультразвуковых волн дает Марк<sup>42</sup>, исходя из следующих соображений. По современным представлениям длинноцепные молекулы в разбавленных растворах (в соответствующих растворителях) не являются ни растянутыми в прямую линию, ни свернутыми в виде клубка. Вероятнее всего, они обладают иной конфигурацией — несколько волнистой, слегка извилистой. В растворе отдельные звенья извилистой молекулы совершают самостоятельные механические колебания и вращения, отличающиеся сравнительно большой быстротой (микроброуновские внутримолекулярные движения). Малые звенья молекулярной цепи меняют свое положение в течение  $10^{-3}$  сек. Хаотическое движение молекулы, как целое — макроброуновское движение — совершается значительно медленнее. Средняя скорость макромолекулы достигает 0,5—1,0  $\mu$  в секунду.

В поле ультразвуковых волн, по предположению Марка, движение всей макромолекулы значительно отстает от движения молекул растворителя. По подсчетам этого исследователя, возникающие между макромолекулами и молекулами растворителя силы трения являются также столь большими, что они значительно превосходят силы химической связи C—C, C=C и C=O. Последние равны, согласно спектроскопическим данным, соответственно 4,5; 5,77 и  $9,77 \cdot 10^{-5}$  *дин*. Сила трения между макромолекулами и молекулами растворителя (при скорости последних в 40  $\text{см} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) оцениваются Марком в  $2-3 \cdot 10^{-4}$  *дин* на связь. Это означает, что при включении генератора ультразвуковых волн макромолекулы, содержащие указанные группы, должны быть немедленно расщеплены на мелкие молекулы.

Однако опытные данные Шмида показывают, что даже при длительном озвучивании только незначительная часть перечисленных групп, входящих в состав длинноцепной молекулы, подвергается разрыву — приблизительно 5 на 1000. На этом основании Марк считает, что большинство отдельных звеньев макромолекулы, свободно вращающихся вокруг линии валентной связи, следует в поле ультразвуковых волн за быстрыми колебательными движениями растворителя, не оказывая сопротивления последним. Только изредка, то в одном, то в другом месте, возникает значительная сила трения, способная разорвать связи между атомами.

Следует отметить, что вращение отдельных звеньев высокополимерных соединений не является свободным, а сильно ограничено существующим взаимодействием между звеньями молекулы<sup>43</sup>.

Необходимо прибавить, что согласно представлениям Каргина, Соголовой<sup>44</sup>, Слонимского и др.<sup>45</sup> (см. также, <sup>46</sup>), напряжение, возникающее

в микрообластях образца (твердого или жидкого), при относительно малых его деформациях распределяется неравномерно и может быть сосредоточено в отдельных точках, что приведет к разрыву отдельных ковалентных связей в макромолекуле. Последнее, по-видимому, может иметь место как в областях сжатия, так и в областях разрежения по пути распространения ультразвуковой волны, учитывая, что длина ультразвуковой волны во много раз больше длины высокополимерной молекулы.

Как будет показано ниже, взгляды Шмида и Марка вызвали оживленную дискуссию. Не оспаривается только предложенное Шмидом уравнение, позволяющее описать кинетику распада макромолекул в поле ультразвуковых волн. Оно было получено в результате анализа следующих экспериментальных фактов.

Изучая влияние ультразвуковых волн на растворы отдельных фракций полистирола в толуоле (молекулярный вес 1-й фракции 850 000, 2-й фракции 350 000, 3-й фракции 195 000), Шмид и Роммель установили, что в первые минуты озвучивания процесс деполимеризации протекает довольно быстро, а затем становится медленным и вовсе прекращается, когда молекулярный вес полимера приближается к 30 000. При этом скорость деполимеризации тем больше, чем выше исходный молекулярный вес или, вернее, чем больше первоначальная длина исследуемого полимера. Аналогичные данные приведены Мостафа<sup>47</sup>; последние отражены на рис. 1.

Такую же закономерность Шмид и Роммель обнаружили, изучая действие ультразвуковых волн на

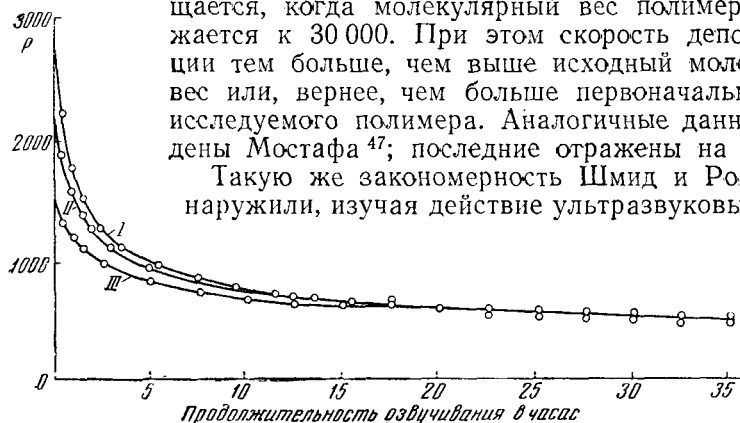


Рис. 1. Ультразвуковая деполимеризация полистирола в бензоле в зависимости от исходной степени полимеризации ( $P$ ). I —  $P=3260$ ; II —  $P=2460$ ; III —  $P=1505$  (частота ультразвука 750 кГц, интенсивность 12 Вт/см<sup>2</sup>)

разбавленные растворы поливинилацетата, метилового эфира полиакриловой кислоты, нитроцеллюлозы и каучука.

Наличие предельной степени полимеризации установили также Окияма<sup>48</sup>, Сато, Окияма и Чуио<sup>49</sup>, изучая действие ультразвуковых волн на водные растворы поливинилового спирта (исходный молекулярный вес 77 000). Степень полимеризации исследуемых полимеров, по данным измерений коэффициентов диффузии и вязкости, достигала предельных значений после 90—120 минутного озвучивания (частота колебаний 450 кГц, интенсивность ультразвуковых волн 20 Вт/см<sup>2</sup>).

Математическое выражение описываемого явления дано Шмидом в следующей форме:

$$\frac{dx}{dt} = k(P_t - P_e) \quad (4)$$

где  $x$  — число химических связей, подвергшихся распаду в единице объема за данный промежуток времени озвучивания,  $\frac{dx}{dt}$  — скорость деполимеризации,  $P_t$  — степень полимеризации длинноцепной молекулы

в данный момент времени  $t$ ,  $P_e$  — предельная степень полимеризации макромолекулы, не подвергающейся уже дальнейшему распаду под действием ультразвуковых волн. Это означает, что скорость деполимеризации не зависит от химического состава полимера. Она зависит от разности исходной и предельной степеней полимеризации и от концентрации озвучиваемого полимера.

Важно указать, что при очень высоких степенях полимеризации Шмид обнаружил уменьшение скорости деполимеризации озвучиваемого полимера. Особенно она снижалась при больших концентрациях макромолекул и высокой вязкости исследуемого раствора. В гелях деполимеризующий эффект не выявлялся вовсе.

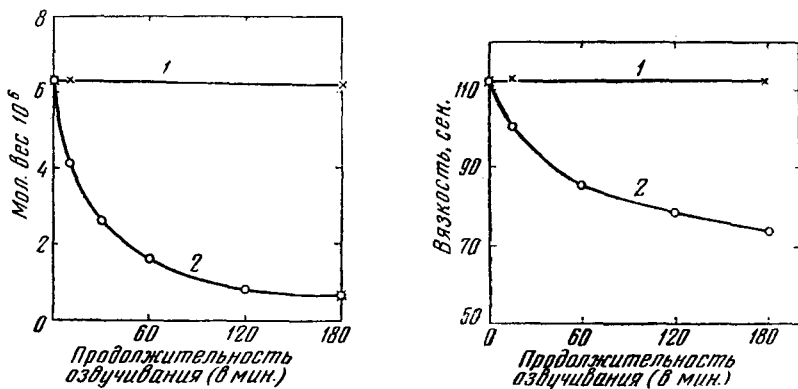


Рис. 2. а — ультразвуковая деполимеризация полистирола в толуоле, б — ультразвуковая деполимеризация гидроксиэтилцеллюлозы в воде. 1 — Дегазированный раствор, 2 — в присутствии воздуха

По Хенглейну<sup>50</sup>, уравнение Шмида действительно для разбавленных растворов, приблизительно до концентрации 0,02 моль/л. По данным этого исследователя, для больших концентраций более удовлетворительно следующее уравнение:

$$\frac{dx}{dt} = K \log \frac{P}{P_0}. \quad (5)$$

Хенглейн полагает, что ультразвуковая деполимеризация может быть вызвана появлением пульсирующих кавитационных пузырьков в озвучиваемой жидкости. Вблизи этих пузырьков в жидкости возникают градиенты скоростей, которые могут обусловить разрывы макромолекул. При больших концентрациях озвучиваемого полимера скорость затухания колебаний пузырьков становится значительной, с чем связано, по предположению Хенглейна, уменьшение (при данных условиях) деполимеризующего эффекта ультразвуковых волн.

Об обусловленности процессов деполимеризации макромолекул кавитационными явлениями, возникающими в озвучиваемой жидкой среде, сообщает Вейсслер<sup>51-53</sup>. Только при наличии кавитации он наблюдал деполимеризацию полистирола в толуоле и гидроксиэтилцеллюлозы в воде (частота колебаний 175 кГц). По его данным, молекулярный вес озвучиваемого полимера уменьшался до 0,1 первоначальной величины.

В обезгаженной жидкости, в которой, как известно, крайне затруднена кавитация, Вейсслер не наблюдал снижения молекулярного веса озвученных полимеров (рис. 2). По его наблюдениям, деполимеризация макромолекул в поле ультразвуковых волн не связана с окислительными явлениями, имеющими место в озвучиваемой (в присутствии кислорода)

водной среде. Деполимеризация оксиэтилцеллюлозы в воде обнаруживалась независимо от того, каким газом был насыщен озвучиваемый раствор — воздухом или гелием.

К аналогичным выводам пришли Прюдомм и Грабар<sup>54, 55</sup>, также изучавшие влияние ультразвуковых волн на полистирол в толуоле и на карбоксиметилцеллюлозу в воде (частота колебаний 960 кГц, интенсивность ультразвуковых волн 6,8 Вт/см<sup>2</sup>). Деполимеризацию длинноцепных молекул они наблюдали при насыщении озвучиваемой жидкости газами, способствующими кавитации. В обезгаженной жидкости или в жидкости, насыщенной углекислым газом, процессы деполимеризации не наступали.

Более подробные исследования в этом направлении провели Бретт и Иелинек<sup>56</sup>. По их данным, кавитационные мелкие пузырьки и так называемые кавитационные шумы сравнительно легко возникают в озвучиваемом бензоле в присутствии азота, водорода, аргона или метана. Крайне слабо выражена кавитация в бензоле, насыщенном аммиаком или углекислым газом. Она вовсе не выявлялась в присутствии SO<sub>2</sub> даже при интенсивностях ультразвуковых волн в 10 Вт/см<sup>2</sup>.

Названные авторы указывают на наличие определенной корреляции между растворимостью газа в бензоле и интенсивностью кавитации в нем. Чем больше растворимость газа, чем легче он образует молекулярно-дисперсный раствор, тем меньше возникает зародышевых пузырьков, способствующих появлению кавитации.

Из табл. 1 видно, что по способности к растворению в бензоле одни газы значительно отличаются от других.

ТАБЛИЦА 1

*Растворимость в бензоле различных газов*

Название газа	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	воздух
Растворимость газа в мл/л	0,10	0,219	0,07	2,40	9,95	8,8	0,54	0,140

Этим авторы пытаются объяснить, что некоторые газы (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>), а также метан, усиливают ультразвуковую деполимеризацию полистирола в бензоле, а NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> или SO<sub>2</sub>, наоборот, играют роль ингибиторов этого процесса.

Такую же закономерность установил Геберт<sup>57</sup>, исследовавший действие ультразвуковых волн в присутствии указанных газов на водные растворы яблочного пектина.

На существование связи между кавитационными явлениями и деполимеризующим действием ультразвуковых волн указывает Гертнер<sup>58</sup>. Известно, что в диапазоне частот от 400 до 1000 кГц кавитация наступает при сравнительно небольших интенсивностях ультразвуковых волн (0,3—0,5 Вт/см<sup>2</sup>). При больших частотах (~2000 кГц) для получения кавитации требуются большие интенсивности ультраакустических колебаний.

В соответствии с этим, при переходе на более высокие частоты Гертнер наблюдал деполимеризацию длинноцепных молекул при таких интенсивностях ультразвуковых волн, которые всегда обеспечивали возникновение кавитации. При частоте в 2500 кГц деполимеризующий эффект (а также кавитация) выявлялся только при весьма большой интенсивности — 1,8 кВт/см<sup>2</sup>.

Однако имеются указания, что кавитация лишь усиливает процесс деградации макромолекул, вызываемый механо-гидродинамическими явлениями, возникающими в озвучиваемой жидкой среде. Такую возмож-

ность допускают Мелвилл и Маррей<sup>59</sup>, наблюдавшие под действием ультразвуковых волн падение молекулярного веса полистирола в бензоле от 700 000 до 260 000 при предварительном обезгаживании озвучиваемого раствора. При озвучивании же указанного раствора в присутствии воздуха молекулярный вес полимера снижался до 47 000. По мнению авторов, усиление эффекта деполимеризации обусловлено в данном случае появлением кавитационных пузырьков с резонансными размерами.

Усиливающее влияние кавитации на скорость деполимеризации впоследствии признали и Шмид с сотрудниками<sup>60</sup>. Вместе с тем они не обнаружили зависимости деполимеризующего эффекта от частоты ультразвуковых волн в диапазоне частот от 10 до 284 кГц.

Кстати укажем, что Шмид и Попе<sup>61</sup> исключают возможность того, что расщепление полимера вызвано наличием резонанса между частотой молекулярных колебаний и частотой распространяющихся в жидкости ультразвуковых волн. Обычно частота использованных ультразвуковых колебаний ( $10^5$ — $10^6$ ) на много порядков ниже, чем частота молекулярных колебаний, оцениваемая в  $10^{14}$  гц. Длина ультразвуковых волн в жидкости (от 1 мм до 1 см) во много раз больше, чем длина наибольшей длинноцепной молекулы, составляющая лишь микроны.

Недавно вновь был поднят вопрос о том, что деполимеризующий эффект может быть осуществлен при условиях, исключающих кавитацию<sup>47, 62–63</sup>. Кавитацию автор этих работ исключал не только путем удаления газов из озвучиваемой жидкости, но и применением высоких частот ультразвуковых колебаний.

Недавно вновь был поднят вопрос о том, что деполимеризующий эффект может быть осуществлен при условиях, исключающих кавитацию<sup>47, 62–63</sup>. Кавитацию автор этих работ исключал не только путем удаления газов из озвучиваемой жидкости, но и применением высоких частот ультразвуковых колебаний.

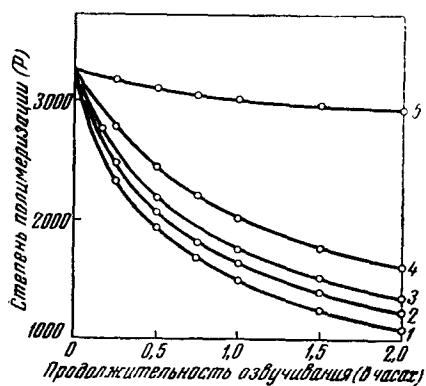


Рис. 3. Деполимеризация 1%-ного полистирола в бензоле при воздействии ультразвуком различной частоты. 1—1,0 МГц; 2—1,25 МГц; 3—0,75 МГц; 4—1,25 МГц; 5—2,0 МГц

По утверждению Неппираса и Нолтинга<sup>64</sup>, имеется предельная частота (около 10 000 кГц), выше которой кавитация не происходит. Этот предел зависит от первоначального размера пузырьков в жидкости, от амплитуды давления ультразвуковой волны и от гидростатического давления в жидкости (см. также<sup>65, 66, 67</sup>). По сообщению Гертнера, существуют оптимальные частоты, при которых достигается наибольшая интенсивная кавитация. Последняя, по данным этого же исследователя, угнетается при частотах, превышающих 1000 или 2000 кГц.

В соответствии с этим Мостафа<sup>63</sup> обнаружил, что максимум деградации полистирола в бензоле происходит при 1000 кГц (интенсивность ультразвуковых волн  $12,5 \text{ W/cm}^2$ ) (рис. 3). При более высоких частотах скорость деполимеризации значительно снижалась, но все же деградация макромолекул еще обнаруживалась даже при частоте в 2000 кГц, при которой, по мнению автора, отсутствует явление кавитации. Некоторую деградацию при указанных частотах автор наблюдал даже в тех случаях, когда используемые растворы были предварительно обезгажены, что противоречит данным Вейсслера<sup>53</sup>. Однако, по мнению Мостафа, указанное противоречие вызвано тем, что деполимеризующий эффект Вейсслер наблюдал при «средних» частотах (400 кГц) и при сравнительно небольшой интенсивности ультразвуковых колебаний  $4 \text{ W/cm}^2$ . При очень высоких частотах, т. е. при отсутствии кавитации, согласно Мостафа, еще четко выявляется деградация макромолекул (пусть крайне незначительная), обусловленная, вероятнее всего, какими-то резонансными



ми явлениями. По его мнению, о последнем свидетельствует установленная им зависимость  $K$  из уравнения (5) от частоты ультразвуковых волн.

С научно-практической точки зрения остается важным, что кавитационные явления служат почти единственным источником механических сил, вызывающих своеобразную деградацию озвучиваемых макромолекул.

## II. ПРОЦЕССЫ ГОМОГЕНИЗАЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗОВАНИЕ МАКРОРАДИКАЛОВ И ИХ РЕКОМБИНАЦИЯ В ПОЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН

Одним из своеобразных и замечательных явлений, вызываемых ультразвуковыми волнами, является уменьшение полидисперсности исследуемого полимера. Гомогенизацию нефракционированного препарата полиметилметакрилата под действием ультраакустических колебаний впервые наблюдали Шмид, Парет и Флайдерер<sup>60</sup>. Однородность препарата (по степени полимеризации) достигалась при приближении к  $P$  (предельная степень полимеризации) озвучиваемого полимера.

Изучая влияние ультразвуковых волн на водные растворы поливинилового спирта, Сато, Окияма и Чуйо<sup>49</sup> также обнаружили, что по молекулярному весу озвучиваемый раствор становится более однородным. Этого авторы не отмечали при процессах деполимеризации, вызванных теплом или окислением марганцевокислым калием. Они высказывают предположение, что в последних случаях велика вероятность разрыва химической связи в любом месте молекулярной цепи, в результате чего продукты полимеризации составляют смесь «обломков» различного молекулярного веса. При ультразвуковой же деполимеризации кривая распределения по молекулярному весу становится уже и острее (рис. 4). При этом максимум кривой смещается в сторону более низких молекулярных весов.

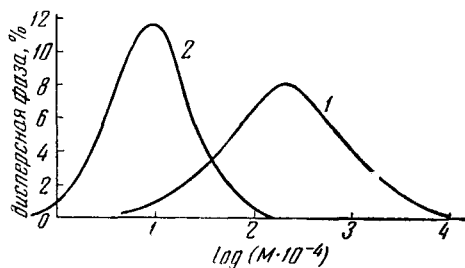


Рис. 4. Кривые распределения молекулярных весов. 1 — До озвучивания, 2 — после озвучивания

По мнению авторов<sup>49</sup>, под действием ультразвуковых волн происходит разрыв молекулы на две равные части. В свою очередь, образующиеся молекулярные осколки продолжают разрываться на равные половинки, что при длительном озвучивании приводит к получению почти монодисперсного раствора изучаемого полимера.

Вызывается ли ультразвуковая деполимеризация разрывом слабых связей полимеризованной частицы?

Для решения поставленной задачи Мелвилл и Маррей<sup>59</sup> изучали скорость деполимеризации полиметилметакрилата и двух сополимеров полиметилметакрилат-акрилонитрилов, различавшихся между собой по молярным отношениям метилметакрилата к акрилонитрилу (411:1 и 40:1). Если считать, что разрыв связи более легко происходит в местах соединения метилметакрилата и акрилонитрила, как это было показано при термической их деполимеризации<sup>68</sup>, то названные полимеры должны отличаться между собой по скорости деполимеризации, вызываемой ультразвуковыми волнами. Однако опыт выявил, что не наблюдается заметной разницы в скорости распада озвучиваемых сополимеров (табл. 2).

Согласно Шмиду, Шнейдеру и Хенглейну<sup>69</sup>, представление о ведущем значении механических сил в деполимеризующем действии ультразвуковых волн допускает наличие следующего эффекта. В случае весьма

длинных макромолекул, у которых  $P$  значительно больше  $P_e$ , может произойти разрыв связей, различно расположенных по длине молекулярной цепи. В результате этого в озвучиваемом растворе могут появляться молекулярные осколки разной длины, что должно привести к увели-

ТАБЛИЦА 2

Молекулярный вес полимеров до и после озвучивания (растворитель—бензол, продолжительность озвучивания—350 минут)

Название полимера	Молекулярный вес полимеров:	
	до озвучивания	после озвучивания
Метилметакрилат	725 000	544 000 $\pm$ 40 000
»	725 000	460 000 $\pm$ 40 000
Метилметакрилат-акрилонитрил	615 000	385 000 $\pm$ 25 000
»	615 000	395 000 $\pm$ 25 000

на:  $Z_\eta = kM^\alpha$ . Кроме того, они применили  $k^{70}$ , которое позволяет определить число данных измерений удельной вязкости:

$$Z_\eta = \frac{\eta_{уд}/c}{1 + k\eta_{уд}}.$$

Значения  $K$  и  $\alpha$  для фракционированного эфира полиметакриловой кислоты они взяли из определений, выполненных Шульцем <sup>71</sup> и Мейергофом и Шульцем <sup>72</sup>.

Следует отметить, что при изучении процессов ультразвуковой деполимеризации крайне затрудняется выбор значений для постоянных величин, входящих в уравнение Штаудингера и Куна. Величины  $\alpha$  и  $k$  должны оставаться постоянными при любой степени полимеризации данного полимера. Поэтому для вычисления этих величин ограничиваются определением молекулярного веса методами криоскопии или эбуллиоскопии низкомолекулярной фракции полимера или его мономера. Однако, по данным многих исследователей, величина  $k$  зависит от значения  $M$  <sup>62, 73</sup>.

Именно трудностями в выборе значений  $k$  для расчетов степени полимеризации озвученных длинноцепных молекул объясняется тот факт, что  $P_e$  (также число разорвавшихся связей) для одного и того же полимера у разных авторов выражается различными цифрами <sup>38, 69, 74, 75, 76</sup>.

Более удовлетворительные данные, по-видимому, могут быть получены при непосредственном химическом определении числа молекулярных осколков, образующихся в результате разрыва валентных связей.

Согласно теоретической концепции, развиваемой Каргиным, Слонимским, Соголовой, Барамбойм и др. <sup>1, 2, 77-81</sup>, при больших механических воздействиях макромолекулы не только перемещаются друг относительно друга, но также подвергаются механическим разрывам, что сопровождается появлением свободных валентностей на концах оборванных полимерных цепей. Перестройка структуры полимера, развивающаяся под действием больших напряжений, является сущностью процесса, названного авторами химической текучестью. Появление при этом процессе макрорадикалов обуславливает возникновение ряда химических реакций: механо-химической полимеризации, усиления окислительных процессов, явлений старения и т. д.

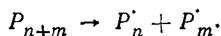
Перспективным является рассмотрение под этим углом зрения описываемых явлений, установленных в поле ультразвуковых волн. Более

чению полидисперсности полимера в первые минуты озвучивания раствора. Гомогенизация раствора в таких случаях наступает в более поздние периоды озвучивания.

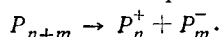
Экспериментально наличие такого эффекта авторы <sup>69</sup> показали при озвучивании фракционированного полиметилметакрилата (мол. вес  $1,9 \cdot 10^6$ ). Для вычисления молекулярного веса авторы использовали уравнение Куна уравнение Шульца и Блаш-вязкости непосредственно из

того, открываются новые возможности регулирования и управления названными процессами.

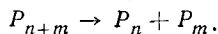
Исходя из таких представлений, Хенглейн<sup>82</sup> (см. также<sup>5</sup>) считает, что при разрыве связи С—С длинноцепной молекулы, могут возникнуть продукты распада в различном физическом состоянии. При так называемом гомолитическом расщеплении будут образованы два свободных радикала:



При гетеролитическом распаде продукты расщепления длинноцепной молекулы окажутся в форме ионов с противоположными знаками:



Возможны также случаи, когда продукты распада становятся стабильными «обломками» расщепляющейся макромолекулы:



Как показали экспериментальные исследования, разрыв связи С—С в поле ультразвуковых волн преимущественно сопровождается образованием длинноцепных радикалов. Появление таких радикалов было установлено при изучении процессов их взаимодействия с веществами, обладающими способностью инактивировать присутствующие в растворе свободные радикалы.

ТАБЛИЦА 3

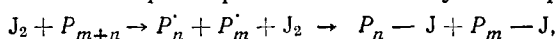
Зависимость количества использованного йода от количества разорвавшихся связей озвучиваемого полимера

(Концентрация полимера: 0,5 г/г-моль/л, присутствующий газ: аргон)

Концентрация йода г-атом/ л·10 <sup>3</sup>	Продолжительность озвучивания мин.	Степень полимеризации		Число разорванных связей моль/л. · 10 <sup>5</sup>	Расход Z <sub>2</sub> , г-атом/л. · 10 <sup>5</sup>	б/а
		до озвучивания P <sub>0</sub> ·10 <sup>-4</sup>	после озвучивания P <sub>1</sub> ·10 <sup>-4</sup>			
41,4	25	1,90	2,40	1,82	4,00	2,20
21,4	25	1,90	2,30	1,91	4,32	2,25
10,8	15	1,90	2,75	1,55	3,02	1,95
5,0	8	1,90	4,60	0,83	1,75	2,11
1 8	5	1,90	7,50	0,40	0,91	2,27

О появлении радикалов при облучении ультразвуковыми волнами, скажем, эфиров полиметакриловой кислоты в бензоле судили на том основании, что находящийся в растворе йод связывается с названным веществом. Процесс связывания J<sub>2</sub> осуществляется радикалами, образующимися непосредственно под действием ультразвуковых волн. При прибавлении этого галогена после озвучивания раствора не наблюдалось внедрения J<sub>2</sub> в длинноцепную молекулу, что говорит о малой продолжительности жизни исследуемого радикала<sup>83</sup>.

По данным автора работы<sup>83</sup>, количество связавшегося J<sub>2</sub> зависит от степени полимеризации длинноцепных молекул, подвергавшихся действию ультразвуковых волн. Чем меньше степень полимеризации, тем меньше скорость деполимеризации под действием ультразвуковых волн и тем меньше J<sub>2</sub> связывается с озвучиваемым полимером. Для исследования автором был использован изотоп J<sup>131</sup>. Если считать, что реакция J<sub>2</sub> с озвучиваемым полимером протекает по следующей формуле:

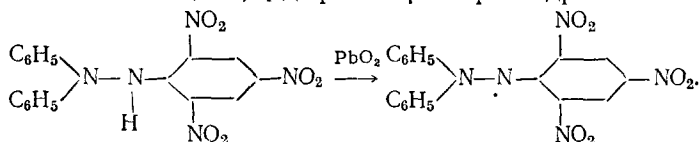


то число прореагировавших атомов йода должно быть в два раза больше числа разорвавшихся связей. Последнее и наблюдал Хенглейн (табл. 3).

Интересно, что при озвучивании полимера в присутствии кислорода только незначительная часть образующихся длинноцепных радикалов

связывается с йодом. Это означает, что С-радикалы легче вступают в реакцию с кислородом, чем с йодом.

Для обнаружения свободных радикалов, возникающих при ультразвуковых промежуточных реакциях, был использован стабильный радикал  $\alpha, \alpha_1$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразил (ДФПГ), получающийся путем окисления окисью свинца  $\alpha, \alpha_1$ -дифенил  $\beta$ -пикрилгидразина:



Это соединение (ДФПГ) растворяется во многих органических растворителях. По данным Баун и Миллеш<sup>84</sup>, оно легко реагирует с другими свободными радикалами. Растворы ДФПГ окрашены в фиолетовый цвет и обладают интенсивным максимумом поглощения при 520  $m\mu$ . Максимум этот уменьшается или вовсе исчезает, если ДФПГ взаимодействует с другими радикалами, появляющимися в растворе.

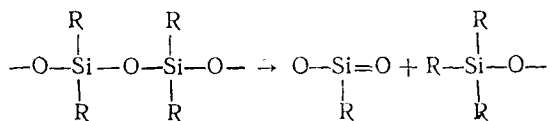
Уменьшение максимума поглощения при 520  $m\mu$  наблюдал Хенглейн при одновременном озвучивании ДФПГ с исследуемым полимером. При этом ему удалось показать, что уменьшение оптической плотности раствора ДФПГ пропорционально числу разорвавшихся связей С — С озвучиваемой макромолекулы.

Исследуя спектрофотометрически растворы полимера, озвученные в присутствии ДФПГ, Хенглейн подтвердил, что действительно под влиянием ультразвуковых волн деполимеризации подвергаются только макромолекулы, обладающие степенью полимеризации не ниже определенной величины ( $P_e$ ). При  $P_e$  автор не наблюдал уменьшения количества стабильного радикала ДФПГ, т. е. скорость деполимеризации в поле ультразвуковых волн при предельной степени полимеризации равнялась нулю. По сообщению Хенглейна, последующее облучение ультразвуковыми волнами эфиров полиметакриловой кислоты, степень полимеризации которых становилась равной 260, не приводило к дальнейшему распаду озвучиваемого полимера с образованием радикалов, способных взаимодействовать с ДФПГ.

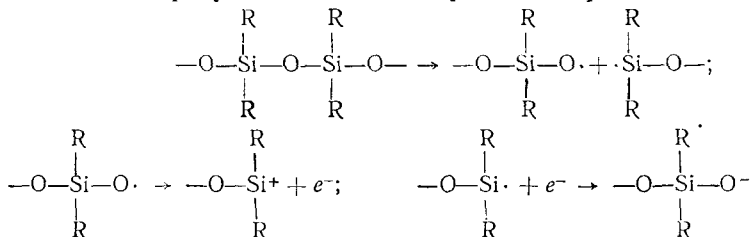
Применяя ДФПГ, также удалось обнаружить появление свободных длинноцепных радикалов при озвучивании полистирола и полиизобутилена в органических растворителях<sup>85</sup>. По данным исследователей, в течение 15-ти минутного озвучивания в 3%-ном растворе полиизобутилена в изооктане или бензоле образуется такое количество свободных радикалов, которое способно обесцветить  $\sim 10$  мг ДФПГ в 100 мл.

При помощи ДФПГ этим же авторам удалось показать, что, по-видимому, ультразвуковая деполимеризация не всегда сопровождается образованием свободных длинноцепных радикалов. Так, например, озвучивая 3%-ный раствор полидиметилсилоксана в бензоле, *n*-гептане или изооктане, авторы не наблюдали уменьшения количества присутствующего ДФПГ. Тем не менее озвучивание и в этих случаях вызывало значительное снижение вязкости раствора полидиметилсилоксана.

Можно предположить, что полисилоксаны под действием ультразвуковых волн расщепляются на такие соединения, которые, в отличие от длинноцепных радикалов, не взаимодействуют с ДФПГ. По мнению авторов, разрыв связи Si — О может сопровождаться реакцией внутримолекулярного диспропорционирования с образованием двух стабильных макромолекулярных фрагментов:

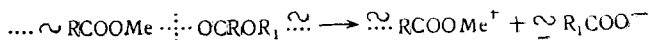


Они также высказывают предположение, что в результате разрыва Si—O связи образуются два ионизированных радикала:

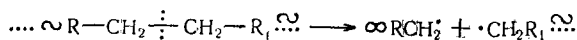


На возможность механического разрыва макромолекул с образованием ионных соединений указывает Берлин<sup>86</sup>.

Образование радикал-ионов может наблюдаться, по его мнению, в тех случаях, когда в состав полимерной молекулы входят относительно непрочные ионные связи.



Что касается образования длинноцепных радикалов, то они преимущественно возникают в том случае, когда полимерные цепи содержат одни лишь ковалентные связи:



Экспериментальным доказательством возможного гетеролитического разрыва Si—O связи служат следующие наблюдения, приводимые названными выше авторами. Озвучивание полисилоксана в бензоле они производили в присутствии метанола, меченного C<sup>14</sup>. Метанол легко реагирует с ионами  $\text{—}\text{C}^+$  и, вероятно, с ионами  $\text{—}\text{Si}^+$ . Этим, по-видимому,

объясняется, что радиоактивный метанол включался, по сообщению авторов, во фрагменты разорванного полимера. Такому включению не препятствует препарат ДФПГ, присутствующий в озвучиваемом растворе.

Согласно авторам, меченый метанол не реагирует с продуктами ультразвукового расщепления изобутилена и полистирола в органических растворителях, что указывает на гомолитический характер разрыва связей C—C этих соединений. Метанол не включался в названные длинноцепные молекулы независимо от того, присутствует или не присутствует ДФПГ в озвучиваемом растворе.

Предполагая, что одна молекула метанола включается на одну разорванную связь полисилоксана, авторы сделали попытку вычислить число связей, подвергшихся распаду под действием ультразвуковых волн. Последнее оказалось равным всего  $19 \cdot 10^{-7}$  моль разорванных связей на 1 г полимера, что может, в свою очередь, оказаться достаточно точным для того, чтобы вызвать более глубокие физико-химические сдвиги в изучаемой системе.

Кстати укажем, что приблизительно такое же малое количество разорванных связей ( $8 \cdot 10^{-7}$  на 1 г вещества) авторы установили, исследуя озвученные растворы полиизобутилена. О количестве разорвавшихся связей полиизобутилена они судили по расходу ДФПГ, учитывая, что на каждую разорванную связь тратятся 2 молекулы этого вещества.

Если, действительно, допустить, что под действием ультразвуковых волн молекулы полисилоксана расщепляются с образованием ионов  $\text{—}\text{C}^+$ , то в органических растворителях с малым диэлектрическим коэффициентом (особенно в неполярных) они должны оставаться на

весьма близком расстоянии друг от друга. Последнее, по мнению авторов, может способствовать (в отсутствие метанола) процессу диспропорционирования с возникновением стабильных длинноцепных осколков. Процесс этот, по-видимому, быстро протекает, так как введение радиоактивного метанола непосредственно после озвучивания не сопровождается его взаимодействием с образующимися продуктами распада полисилоксана.

Образование стойких молекулярных «осколков» в результате реакции диспропорционирования может иметь место и при облучении ультразвуковыми волнами ряда других полимеров, если в озвучиваемом растворе отсутствуют вещества, способные инактивировать образующиеся длинноцепные радикалы. В отсутствие указанных веществ ( $O_2$ ,  $J_2$ , ДФПГ и других) возникающие длинноцепные радикалы могут также рекомбинироваться. Исследования в этом направлении приведены Хенглейном<sup>83, 87</sup>. Он определял скорость расщепления озвучиваемого полимера как в присутствии  $J_2$ , так и в его отсутствие. По разности обоих определений он судил о количестве инактивированных радикалов в результате их рекомбинации, что дало ему возможность вычислить вероятность такого процесса:

$$\omega_k = \frac{\text{число инактивированных радикалов в результате их комбинации}}{\text{число образовавшихся радикалов}}$$

Если полимеры в присутствии  $J_2$  расщепляются от  $P_0$  до  $P_1$ , а в отсутствие  $J_2$  — от  $P_0$  до  $P'_1$ , то число разорвавшихся связей в молях на литр соответственно будет равно:

$$x = c_p \left( \frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_0} \right) \text{ и } x_1 = c_p \left( \frac{1}{P'_1} - \frac{1}{P_0} \right).$$

Можно предположить, что количество инактивированных радикалов в результате рекомбинации составит:  $x - x_1 = \Delta x$ .

Легко показать, что:

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta P_1}{P'_1} \cdot \frac{P_0}{P_0 - P_1}, \text{ где } \Delta P_1 = P'_1 - P_1.$$

Принимая, что  $P_0/P_0 - P_1$  близко к единице, автор получил:

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta P_1}{P'_1}.$$

Исходя из уравнения Штаудингера, он предложил следующую формулу:

$$\frac{\Delta P_1}{P'_1} = \frac{\Delta Z_{\eta_1}}{Z_{\eta_1}} \cdot 1/\alpha.$$

Формула эта получена при учете, что  $Z_{\eta_1}' - Z_{\eta_1}$  мало по сравнению с  $Z_{\eta_1}'$ .

Число вязкости  $Z_{\eta}$  автор вычислял по Шульцу и Блашке, зная удельную вязкость исследуемого раствора. Значения  $\alpha$  для использованных полиметилметакрилата и полистирола в бензоле им заимствованы из литературных источников<sup>70, 71</sup>.

Озвучиванию Хенглейн подвергал растворы полимеров, свободные от кислорода. Кислород был вытеснен аргоном. Согласно его экспериментальным данным, удельная вязкость ( $\eta_{1 \text{ уд}}$ ) озвученного полиметилметакрилата в присутствии  $J_2$  отличалась от  $\eta_{1 \text{ уд}}$  озвученного полимера в отсутствие  $J_2$ :

$$\eta_{1 \text{ уд}} = 0,837; Z_{\eta_1} = 0,140$$

$$\eta_{1 \text{ уд}}' = 0,922; Z_{\eta_1}' = 0,152$$

Большую разность между  $\gamma_{1\text{уд}}$  и  $\gamma'_{1\text{уд}}$  автор получил при исследовании озвученных растворов полистирола в бензоле:

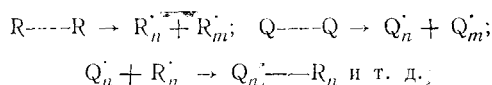
$$\gamma_{1\text{уд}} = 0,927; Z_{\gamma_1} = 0,148$$

$$\gamma'_{1\text{уд}} = 1,167; Z_{\gamma'_1} = 0,177.$$

Отсюда он приходит к заключению, что  $\omega_k$  полистирола больше  $\omega_k$  полиметилметакрилата.

### III. ОБРАЗОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН И ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДНИХ НА СКОРОСТЬ ТЕЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Наличие эффекта комбинации высокомолекулярных радикалов должно сопровождаться при озвучивании смеси полимеров процессами сополимеризации. Так, Хенглейном было выявлено, что  $\omega_k$  (вероятность комбинации радикалов) озвученной смеси полистирола и полиметилметакрилата в бензольном растворителе отличается от  $\omega_k$  отдельно взятых полимеров в том же растворителе. Исследовались одинаковые концентрации названных полимеров (2,5 г/л). Последние почти не различались между собой и по степени полимеризации:  $P_0$  полистирола =  $1,0 \cdot 10^4$ ;  $P_0$  полиметилметакрилата =  $1,3 \cdot 10^4$ . Озвученная смесь этих полимеров обладала  $\gamma_{1\text{уд}}$  равной 0,916, а  $\gamma'_1$  — 1,090 ( $Z_{\gamma_1} = 0,160$ ,  $Z_{\gamma'_1} = 0,186$ ). Это послужило основанием для предположения о том, что под действием ультразвуковых волн радикалы полистирола рекомбинируют с радикалами полиметилметакрилата, образуя сополимеры типа блок- или графт-полимеров:



О наличии такого процесса автор также судил на основании других экспериментальных наблюдений.

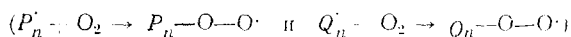
Известно, что из смеси полиметилметакрилата и полистирола в бензоле выпадает полиметилметакрилат, если в раствор ввести сероуглерод. Таким путем удастся отделить один из названных полимеров от другого. Однако, согласно сообщению Хенглейна, если к предварительно озвученному раствору полистирола и полиметилметакрилата прибавить  $\text{CS}_2$ , то образования осадка не наблюдается. Здесь наблюдается помутнение раствора. По мнению автора, эффект этот указывает на изменение структуры озвучиваемых полимеров, а именно: на образование графт-полимеров. Появляющийся графт-полимер в присутствии осадителя  $\text{CS}_2$  обладает способностью к образованию коллоидного раствора.

Склонность графт-полимеров к образованию коллоидных растворов в присутствии таких осадителей, в которых растворим один из компонентов сополимера, является, по утверждению Хенглейна, исключительным явлением.

Образование графт-полимера не имеет места, если озвучивание смеси полимеров осуществляется в присутствии веществ, инактивирующих длинноцепные радикалы, являющиеся промежуточными продуктами реакции ультразвуковой полимеризации (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что на процессы комбинации однородных полимерных радикалов больше влияния оказывают ДРРН и  $\text{J}_2$ , чем присутствующий кислород. Это противоречит фактам, установленным самим автором, что  $\text{O}_2$  является более сильным инактиватором длинноцепных радикалов, чем дифенилпикрилгидразил и йод.

Согласно Хенглейну, при облучении ультразвуковыми волнами смеси полиметилметакрилата и полистирола, образующиеся в присутствии  $O_2$  перокси-длинноцепные радикалы



рекомбинируют по следующей схеме:

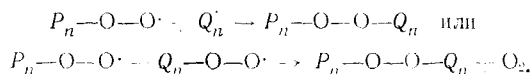


ТАБЛИЦА 4

Осаждение полиметилметакрилата из озвученного бензольного раствора смеси полиметилметакрилата (1,5 г/л) и полистирола (1,5 г/л) при помощи  $CS_2$

( $P_0$  полистирола =  $1,0 \cdot 10^4$ ;  $P_0$  полиметилметакрилата =  $1,3 \cdot 10^4$ )

Продолжительность озвучивания, мин.	Количество осажденного полиметилметакрилата, % в зависимости от присутствия веществ, инактивирующих длинноцепные радикалы:			
	— *	$J_2$ (концентр. $10^{-4}$ моль/л*)	дифенилпикрилгидразил (конц. $10^{-4}$ моль/л*)	воздух
5	0	93	—	60
10	0	98	90	60
60	0	97	—	80

\* Озвучиванию подвергался раствор, насыщенный аргоном.

Образование графт-полимеров угнетается, если при одинаковой концентрации реагирующих компонентов (полистирол и полиметилметакрилат) один из них (полиметилметакрилат) обладал сравнительно низкой степенью полимеризации ( $P$ ) (табл. 5). Это нашло свое объяснение в следующем. Полистирол с большим  $P$  под действием ультразвуковых волн образует больше длинноцепных радикалов, чем полиметилметакрилат. При таких условиях длинноцепные радикалы полистирола будут взаимодействовать друг с другом, угнетая тем самым процесс образования графт-полимера.

ТАБЛИЦА 5

Осаждение полиметилметакрилата с различной степенью полимеризации ( $P$ ) из озвученного бензольного раствора смеси полиметилметакрилата (1,5 г/л) и полистирола (1,5 г/л) при помощи  $CS_2$  ( $P$  полистирола =  $1,0 \cdot 10^4$ )

Степень полимеризации ( $P$ ) полиметилметакрилата	Образовавшийся осадок полиметилметакрилата при озвучивании в течение:	
	5 мин.	10 мин.
$1,3 \cdot 10^4$	0	0
$1,5 \cdot 10^3$	52	0
$4,3 \cdot 10^2$	80	35

Представления о том, что процессы полимеризации в поле ультразвуковых волн возникают в результате появления свободных радикалов, развивают и другие исследователи.

Так, ультразвуковая полимеризация стирола в присутствии полистирола обусловлена, по мнению Берлина и Эльцефона<sup>88</sup>, тем, что в озвучиваемом растворе появляются длинноцеп-

ные радикалы — продукты расщепления молекул полистирола. По сообщению исследователей<sup>88</sup>, процесс этот значительно активируется при введении воды в озвучиваемую реакционную смесь. В данном случае молекулы воды становятся источником свободных гидроксильных



радикалов, ускоряющих, согласно Берлину, реакцию полимеризации стирола.

Реакции полимеризации под действием ультразвуковых волн подвергается также акрилонитрил в водной среде<sup>89</sup>. Авторы предполагают, что полимеризация акрилонитрила не обусловлена только превращением мономера в состояние радикала. Возможно, что здесь имеет место своего рода автокаталитический эффект. Он заключается в том, что возникающие молекулы полиакрилонитрила под действием ультразвуковых колебаний деполимеризуются с образованием длинноцепных радикалов, способных к увеличению своей полимерной цепи. Кислород, блокирующий ненасыщенные концевые группы длинноцепного радикала, является довольно мощным ингибитором реакции полимеризации акрилонитрила.

Необходимо прибавить, что ингибирующее действие кислорода, возможно, усиливается при ультразвуковой деполимеризации в водной среде, вследствие его активации в кавитационной полости.

На роль кавитации в процессе полимеризации, вызванном ультразвуковыми волнами, указывает Хенглейн<sup>90</sup>. По его данным, скорость полимеризации акриламида в воде, насыщенной аргоном, зависит от продолжительности ультразвукового импульса или от модулированной частоты ультразвуковых колебаний (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

*Зависимость скорости полимеризации акриламида от модулированной частоты ультразвуковых волн*

Модулированная частота, гц	Продолжительность импульса, м сек.	Продолжительность озвучивания, мин.	Эффективная продолжительность озвучивания, мин.	Образование полимеров, мг	$\frac{\eta_{уд}}{c}$ ( $c=1$ г/л)	Скорость полимеризации, моль/л, мин·10 <sup>4</sup>
Немодулированная частота	—	5	5	111	0,462	77
»	—	5	5	90	0,443	63
7	36,0	20	5	129	0,659	90
26	9,6	20	5	96	0,541	67
112	2,2	20	5	65	0,550	45
340	0,73	20	5	45	0,711	31
1200	0,21	40	10	10	—	3,5

Как видно из табл. 6, скорость полимеризации снижается при уменьшении продолжительности ультразвукового импульса. С уменьшением продолжительности импульса кавитация крайне затрудняется.

По данным Хенглейна и Шульца<sup>91</sup>, скорость и степень полимеризации зависят от природы газа, которым насыщается исследуемый раствор. В присутствии азота, тщательно освобожденного от кислорода, полимеризация акриламида наступает под действием ультразвуковых волн почти без индукционного периода. Также высока скорость полимеризации акриламида в присутствии аргона и водорода в озвучиваемом растворе. Угнетает процесс ультразвуковой полимеризации, по сообщению авторов, кислород и гидрохинон, блокирующие радикалы, здесь возникающие.

В озвучиваемой водной среде подвергается полимеризации и метакриловая кислота<sup>92</sup>. По данным этих исследователей, эффект полимеризации также зависит от природы присутствующего газа в воде. Так, за 15 минут озвучивания в присутствии воздуха полимеризуется 1,8% метакриловой кислоты, в присутствии азота — 12,7%, а в освобожденном от газов растворе процесс полимеризации не наступает вовсе.

Ультразвуковые волны ускоряют эмульсионную полимеризацию.

Ускорение эмульсионной полимеризации под действием ультразвуковых волн наблюдали при получении сополимеров бутадиена ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) со стиролом ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ )<sup>93</sup> (см. также<sup>94</sup>). Озвучиванию подвергались 37,5 г бутадиена и 14,5 г стирола в 90 мл дистиллированной воды. В качестве эмульгатора применены были мыла, а в качестве водорастворимого инициатора — персульфат калия. Увеличение скорости эмульсионной полимеризации, также уменьшение индукционного периода реакции, авторы пытаются объяснить тем, что под действием ультразвуковых колебаний происходит быстрое удаление свободного кислорода из исследуемой смеси.

Уменьшение индукционного периода реакции, по мнению авторов, может быть вызвано еще тем, что под действием ультразвуковых волн активируются полимеризованные молекулы стирола. Последнее должно способствовать нарастанию количества свободных длинноцепных радикалов в озвучиваемой системе. Наконец, по предположению этих же исследователей, в поле ультразвуковых волн могут подвергаться окислению всевозможные примеси, играющие роль ингибиторов процесса эмульсионной полимеризации.

Ускорение эмульсионной полимеризации в поле ультразвуковых волн наблюдали и другие исследователи. Например, Сато и Харизаки<sup>95</sup> установили, что в результате воздействия ультраакустических колебаний увеличивается выход реакции при эмульсионной полимеризации винилацетата ( $\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Инициатором реакции служил персульфат аммония  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ , а эмульгатором — олеаты.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что вода является весьма благоприятной средой для ускорения, возможно, и для инициирования процессов ультразвуковой полимеризации синтетических полимеров. Речь идет не только о среде, в которой легко возникают кавитационные явления и связанные с ними механические силы; имеем в виду и электрохимические процессы, протекающие в кавитационных полостях и обуславливающие появление активированных и ионизированных молекул растворителя (вода) и присутствующих здесь газов. Особого учета процессы эти требуют при анализе деполимеризующего и полимеризующего действия ультраакустических колебаний на водные растворы веществ, экстрагируемых из растительных и животных клеток в высокополимеризованном состоянии. К ним относятся полисахариды, нуклеиновые кислоты, нуклеопротеиды, гиалуроновые кислоты и другие<sup>96-102</sup>.

Названные макромолекулы под действием ультразвуковых волн подвергаются деполимеризации, а при определенных условиях, наоборот, они увеличивают свой молекулярный вес, что сопровождается, по-видимому, увеличением их разветвленности. Исследования эти представляют для нас интерес с точки зрения изучения зависимости биологических функций биополимеров от строения и структуры последних. Вопросы эти требуют самостоятельного рассмотрения.

\*     \*  
\*

В настоящее время накопилось уже достаточно фактов, свидетельствующих о том, что современная механо-химия обогатилась новым видом энергии — ультразвуковой, способной вызывать почти все реакции, известные в этой области.

Весьма рельефно выявлена роль ряда факторов (природа растворителя и присутствующего газа, физические параметры высокополимерных молекул, концентрация последних и т. д.) в возникновении под действием ультразвуковых волн процесса, известного в механо-химии под термином «деструкция — комбинация».

Дальнейшие исследования ультразвуковых высокомолекулярных реакций являются весьма перспективными не только с точки зрения выявления новых закономерностей в макромолекулярной химии, но и в отношении расширения круга ее научно-практического приложения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Проблемы физ. химии, **1958**, 18.
2. Г. Л. Слонимский, Хим. наука и промышленность, **4**, 73 (1959).
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, Е. В. Резцова, ЖФХ, **4**, 73 (1959).
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, **31**, 1328 (1957).
5. А. А. Берлин, Усп. химии, **27**, 94 (1958).
6. И. Е. Эльпинер, Акуст. журн., **2**, 133 (1959).
7. O. Lindström, J. Acoust. Soc. of Amer., **27**, 654 (1955).
8. A. J. Virtanen, N. Ellfolk, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1046 (1950).
9. И. Г. Полоцкий, ЖОХ, **17**, 1048 (1947).
10. С. Е. Бреслер, ЖФХ, **14**, 309 (1940).
11. E. S. Marboe, W. A. Weyl, J. Appl. Phys., **21**, 937 (1950).
12. E. S. Marboe, Chem. a. Eng. News., **27**, 2198 (1949).
13. H. H. Rust, Angew. Chemie, **65**, 249 (1953).
14. R. Haul, H. J. Studt, H. H. Rust, Angew. Chemie, **62**, 186 (1950).
15. V. Griffing, J. Chem. Phys., **20**, 939 (1952).
16. M. E. Fitzgerald, V. Griffing, J. Sullivan, J. Chem. Phys., **25**, 926 (1956).
17. Я. И. Френкель, ЖФХ, **14**, 305 (1940).
18. R. O. Prudhomme, P. Grabar, Bull. Soc. chim. biol., **29**, 122 (1947).
19. N. Miller, Trans. Faraday Soc., **46**, 546 (1950).
20. И. Е. Эльпинер, Ж. техн. физ., **21**, 1205 (1951).
21. И. Е. Эльпинер, А. В. Сокольская, ДАН, **119**, 1180 (1958).
22. J. Loiseleur, C. r., **218**, 876 (1944).
23. A. V. M. Parke, D. Taylor, J. Chem. Soc., **9**, 4442 (1956).
24. B. Robert, Bull. Soc. chim. biol., **37**, 911 (1955).
25. B. Robert, R. O. Prudhomme, P. Grabar, Bull. Soc. chim. biol., **37**, 897 (1955).
26. М. А. Хенох, ЖОХ, **25**, 928 (1955).
27. R. E. Faust, G. E. Cwalina, Am. Pharm. Assoc., **44**, 234 (1955).
28. А. В. Сокольская, И. Е. Эльпинер, Акуст. журн., **3**, 293 (1957).
29. А. В. Сокольская, И. Е. Эльпинер, Акуст. журн., **4**, 288 (1958).
30. E. C. Steiner, J. Karpovich, J. Acoust. Soc. Amer., **29**, 1262 (1957).
31. A. Szalay, Z. phys. Chem., **164 A**, 234 (1933).
32. H. Freundlich, D. W. Gillings, Trans. Faraday Soc., **35**, 319 (1939).
33. H. Freundlich, F. Rogowski, K. Söllner, Kolloid Chem. Beihefte, **37**, 223 (1933).
34. H. Freundlich, K. Söllner, Trans. Faraday Soc., **32**, 966 (1936).
35. H. Freundlich, D. W. Gillings, Trans. Faraday Soc., **34**, 649 (1938).
36. G. Schmid, J. Phys. Chem., **186 A**, 113 (1940).
37. G. Schmid, Chem. Ztg., **64**, 423 (1940).
38. G. Schmid, O. Rommel, Ztschr. Elektrochem., **45**, 659 (1939).
39. G. Schmid, O. Rommel, Ztschr. Phys. Chem., **A 185**, 97 (1939).
40. H. H. Jellinek, G. White, J. Polymer Sci., **7**, 21, 33 (1951).
41. J. H. de Baer, Trans. Faraday Soc., **32**, 10 (1936).
42. H. Mark, J. Acoust. Soc. Amer., **16**, 183 (1945).
43. С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, Acta physico-Chim. USSR, **11**, 485 (1939).
44. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ДАН, **108**, 662 (1956).
45. Г. А. Слонимский, В. А. Каргин, Т. Н. Буйко, Е. В. Резцова, М. Льюис-Риера, ДАН, **93**, 523 (1953).
46. А. С. Кузьминский, Усп. химии, **24**, 842 (1955).
47. М. А. К. Mostofa, J. Polymer. Sci., **33**, 323 (1958).
48. M. Okuyama, Ztschr. Elektrochem., **59**, 565 (1955).
49. N. Sato, H. Okuyama, K. Chujo, Kolloid-Ztschr., **121**, 46 (1951).
50. A. Henglein, Makromol. Chem., **14**, 15 (1954).
51. A. Weissler, Phys. Rev., **75**, 1313 (1949).
52. A. Weissler, J. Appl. Phys., **21**, 171 (1950).
53. A. Weissler, J. Acoust. Soc. Amer., **23**, 370 (1951).
54. R. O. Prudhomme, P. Grabar, J. Chim. phys., **46**, 667 (1949).
55. R. O. Prudhomme, J. Chim. phys., **47**, 795 (1950).
56. H. W. Brett, H. H. Jellinek, J. Polymer Sci., **8**, 441 (1954).
57. F. Gebert, Angew. Chem., **64**, 625 (1952).
58. W. Gaertner, J. Acoust. Soc. Amer., **26**, 977 (1954).
59. H. W. Melville, J. R. Murray, Trans. Faraday Soc., **46**, 996 (1950).

60. G. Schmid, P. Paret, H. Pfeleiderer, *Kolloid. Ztschr.*, **124**, 150 (1951).
61. G. Schmid, W. Poppe, *Ztschr. Elektrochem.*, **53**, 28 (1949).
62. M. A. K. Mostafa, *J. Polymer Sci.*, **33**, 311 (1958).
63. M. A. K. Mostafa, *J. Polymer Sci.*, **33**, 295 (1958).
64. E. A. Neppiras, B. E. Noltingk, *Proc. Phys. Soc.*, **64**, 1032 (1951).
65. Н. А. Рой, *Акуст. журн.*, **3**, 3 (1957).
66. Л. Д. Розенберг, *Применение ультразвука*, Изд. АН СССР, 1957 г.
67. А. С. Бебчук, *Акуст. журн.*, **3**, 369 (1957).
68. Цит по <sup>59</sup>.
69. G. Schmid, Ch. Schneider, A. Henglein, *Kolloid. Ztschr.*, **148**, 73 (1956).
70. G. V. Schulz, F. Blaschke, *J. Prakt. Chem.*, **158**, 130 (1941).
71. G. V. Schulz, *Kolloid. Ztschr.*, **115**, 90 (1949).
72. G. Meyerhoff, G. V. Schulz, *Makromol. Chem.*, **7**, 294 (1952).
73. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, *Синтез и исследование высокомолекулярных соединений*, Изд. АН СССР, 1949.
74. P. E. M. Allen, G. M. Burnett, G. W. Hastings, H. W. Melville, D. W. Ovenall, *J. Polymer Sci.*, **33**, 213 (1958).
75. N. H. Langton, P. Vaughan, *Brit. J. Appl. Phys.*, **8**, 289 (1957).
76. K. Edelman, *Faserforsch. u. Textiltechn.*, **10**, 407 (1953).
77. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, Е. В. Резцова, *ЖФХ*, **30**, 1903 (1956).
78. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, *ДАН*, **105**, 751 (1955).
79. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Л. И. Голубенкова, *ДАН*, **93**, 311 (1953).
80. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, *Коллоидн. журн.*, **19**, 142 (1957).
81. Н. К. Барамбойм, *Научн. труды МТИЛП*, **4**, 104 (1954).
82. A. Henglein, *Makromol. Chem.*, **15**, 188 (1955).
83. A. Henglein, *Ztschr. Naturforsch.*, **10** b, 616 (1955).
84. S. T. Bawn, C. E. H. Mellish, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1216 (1951).
85. J. R. Thomas, L. de Vries, *J. Phys. Chem.*, **63**, 254 (1959).
86. А. А. Берлин, *ДАН*, **110**, 401 (1956).
87. A. Henglein, *Makromol. Chem.*, **18/19**, 77 (1956).
88. А. А. Берлин, Б. С. Эльцефон, *Хим. наука и пром.*, **2**, 667 (1957).
89. O. Lindström, O. Lamm, *J. Phys. a. Colloid Chem.*, **55**, 1139 (1951).
90. A. Henglein, *Makromol. Chem.*, **14**, 128 (1954).
91. A. Henglein, R. Schulz, *Ztschr. Naturforsch.*, **7b**, 484 (1952).
92. P. Alexander, M. Fox, *J. Polymer Sci.*, **12**, 533 (1954).
93. A. S. Ostroski, P. B. Stambaugh, *J. Appl. Phys.*, **21**, 478 (1950).
94. Б. Б. Кудрявцев, *Сб. Применение ультраакустики к исследованию вещества*, М. МОПИ, **3**, 5 (1956).
95. N. Sata, I. Harisaki, *Kolloid Ztschr.*, **124**, 36 (1951).
96. M. Stacey, *Research*, **4**, 48 (1951).
97. W. Kunzinger, H. Sülmann, G. Viollier, *Experientia*, **5**, 479 (1949).
98. И. Е. Эльпинер, С. М. Бычков, *ДАН*, **82**, 123 (1952).
99. И. Б. Збарский, И. Е. Эльпинер, *ДАН*, **77**, 439 (1951).
100. G. Goldstein, K. G. Stern, *J. Polymer Sci.*, **5**, 687 (1950).
101. I. A. V. Butler, K. A. Smith, *Nature*, **165**, 847 (1950).
102. T. Nishihara, P. Doty, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **44**, 411 (1958).

Ин-т биологической физики  
АН СССР