

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИАКРИЛОНITРИЛА

С. А. Комиссаров, Н. К. Барамбайм

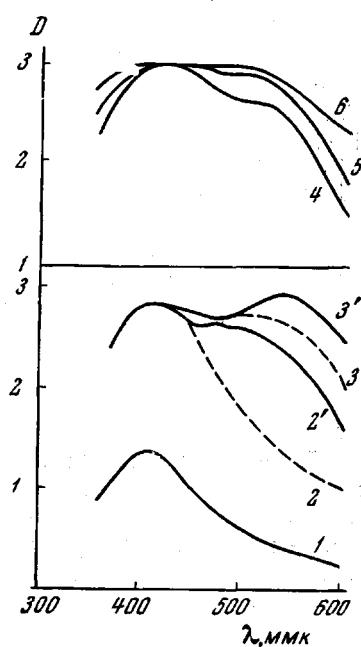
Известно, что полиакрилонитрил (ПАН) при термодеструкции обладает способностью образовывать сопряженные циклы в пределах одной цепи и межцепные связи [1—4]. Представлялось интересным сопоставить изменения ПАН при механодеструкции с соответствующими изменениями при термодеструкции.

В качестве объекта исследования использовали ПАН, полученный полимеризацией акрилонитрила в диметилформамиде (ДМФ), инициированной гидроперекисью кумола, с M_n , равным 92 000. Диспергирование проводили на лабораторной вибромельнице в ячейках из нержавеющей стали. С увеличением времени диспергирования до 300 сек. M_n падал до 18 000. Одновременно рентгенографически фиксировали полное разупорядочение структуры, увеличение сорбции красителя (сафранина) и образование возрастающего количества низкомолекулярных фракций, извлекаемых растворителями, не растворяющими исходный ПАН.

Изучение оптических свойств 1%-ных растворов продуктов диспергирования в ДМФ свидетельствовало об изменении характера образования хромофорных групп в результате механодеструкционных превращений. Спектры, полученные на приборе ФЭК-56-2 (рисунок), показывают, что уже после 60 сек. диспергирования поглощение в области 400 мкм остается постоянным. Переход к более длительному диспергированию приводит к качественному изменению спектра: на длинноволновом участке в области 400—600 мкм происходит резкое увеличение поглощения, зависящее от температуры процесса диспергирования. Следовательно, при диспергировании ПАН можно выделить два вида изменений спектральной характеристики растворов и, очевидно, соответствующих процессов: одни идут более интенсивно и достигают максимума через 60 сек., другие продолжаются по мере протекания механодиспергирования. Аналогичные результаты получены при проведении деструкции исходного ПАН в кипящем растворе ДМФ (рис. 1). Образование максимума в области 440—600 мкм при термодеструкции наблюдали через два часа. Механодеструкционные явления приводят к возникновению этого же максимума через 60 сек. диспергирования.

Диспергирование при замораживании жидким азотом еще более увеличивает скорость нарастания наблюдаемых спектральных изменений, что указывает на их специфическую механохимическую природу в данном случае.

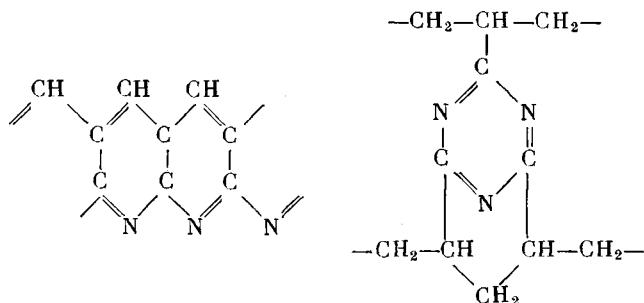
Сравнение полученных спектров с литературными данными по термодеструкции указывает на некоторое сходство термо- и механодеструкционных явлений, заключающихся, вероятно, в образовании в ПАН системы



Спектры поглощения растворов ПАН в ДМФ:

1 — исходный ПАН; продукты механодеструкции после диспергирования в течение 60 сек. с охлаждением (2) и без охлаждения (2'); то же после диспергирования в течение 300 сек. с охлаждением (3) и без охлаждения (3'); продукты термодеструкции после кипячения в течение 2 (4), 4 (5) и 6 (6) час.

азометиновых циклов, выражаемых схемами:



Эти изменения находят свое отражение в заметном уменьшении полос поглощения в области 2250, 659 и 1064 cm^{-1} , что свидетельствует о включении нитрильных групп в сопряженные циклы.

Процесс циклизации при низкотемпературном механодиспергировании сопровождается одновременным выделением низкомолекулярных продуктов, идентифицированных аналитическими качественными реакциями. Эти продукты представляют собой смесь мономера (акрилонитрила) и продуктов его разложения, например HCN, образующихся, очевидно, в результате вторичных свободнорадикальных процессов, протекающих при механодиспергировании ПАН.

Полученные результаты указывают на особенности механодеструкции ПАН, заключающиеся в образовании системы сопряженных циклов, общее число которых увеличивается с понижением температуры диспергирования, а также в выделении низкомолекулярных продуктов деполимеризации и глубокого расцепления.

Выводы

1. Изложены результаты исследования механодеструктивных превращений, сопровождающих процесс механического диспергирования поликарилонитрила (ПАН). Наряду со значительным уменьшением молекуларного веса, увеличением растворимости, сорбции красителя и разупорядочением структуры, происходило изменение и углубление окраски продуктов диспергирования.

2. Изменения в видимой и ИК-областях спектра указывали на возникновение сопряженных связей в структуре ПАН, общее содержание которых увеличивалось при понижении температуры процесса диспергирования.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
25 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. В. Топчиев и др., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 5, 507, 1960.
2. Шкода, Шурц, Байцер, Химия и технол. полимеров, 1960, № 9, 43.
3. И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Докл. АН СССР, 154, 197, 1964.
4. А. А. Берлин, А. М. Дубинская, Ю. Ш. Мошковский, Высокомолек. соед., 6, 11, 1964.