

УДК 678.01:(53+54)

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ
ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ДИСПЕРГИРОВАНИИ**

C. A. Комиссаров, Н. К. Барамбайм

Исследование механохимических превращений, происходящих в высокоориентированных полимерных системах при диспергировании, представляет определенный практический и теоретический интерес. Это обусловлено тем, что механическое диспергирование, положенное в основу получения порошкообразных полимеров, является перспективным способом переработки отходов производства таких высокоориентированных систем, какими являются синтетические волокна.

Изучение продуктов механического диспергирования синтетических волокон для их последующего использования в качестве наполнителей, пресспоршков или полуфабрикатов для дальнейшей переработки требует выяснения основных закономерностей процесса диспергирования и сопутствующего изменения свойств исходных объектов. Это необходимо для управления процессом и получения конечных продуктов диспергирования с заданными свойствами.

Поскольку специфику изменения свойств высокоориентированных полимерных систем в процессе механического диспергирования не исследовали, в качестве основных объектов выбраны типичные карбо- и гетероцепные синтетические волокна: нитрон (ПАН), капрон (ПА) и лавсан (ПЭТФ).

Из литературных данных следует, что характер продуктов, образующихся при механическом диспергировании, зависит от химической природы, структурных особенностей и физического состояния полимеров, а также от принципа действия и режимов работы размалывающего оборудования. Поэтому правильный выбор аппаратуры имел первостепенное значение, что потребовало проектирования и испытания диспергирующей аппаратуры. На основании анализа процесса диспергирования в опытной ротационной мельнице установлено, что лучшим видом механического воздействия является ударное воздействие в сочетании с трением [1, 2]. Однако ротационная мельница не являлась наилучшим оборудованием для диспергирования, так как не удовлетворяла требованиям, касающимся равномерности механического воздействия во всем рабочем объеме на полимер. Дальнейшие эксперименты проводили на различного рода вибромельницах, приспособленных для решения задач данного исследования.

Проведение процесса диспергирования синтетических волокон осуществлено в пределах от -60 до 40° .

Изменение микроструктуры и поверхностных свойств. Первым следствием механического воздействия, осуществляемого на любом виде размалывающего оборудования, является изменение геометрических размеров и форм диспергируемого материала. Характер изменения микроструктуры зависит, в первую очередь, от условий, в которых проводится дис-

пергирование. Например, ПА в зависимости от температурных режимов изменяется по-разному. При диспергировании без охлаждения уже в первые секунды наблюдается деформация волокон и их агломерация. Деформация волокон достигает большого значения и становится необратимой. Поэтому удельная поверхность диспергированных волокон, определенная по методу Дерягина, уменьшается, что видно из рис. 1. Дальнейшее понижение температуры процесса при охлаждении полимера и мелющих тел жидким азотом (-60°) приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия, препятствующего взаимопрелечению элементов структуры [3, 4]. Полимер в этих условиях проявляет преимущественно хрупкость, возрастающую с понижением температуры. Поэтому удельная поверхность при диспергировании с охлаждением увеличивается, а наиболее вероятный размер частиц, определенный седиментационным и микроскопическим методами, в этом случае соответствует 8 мк.

Иной характер разрушения наблюдается у волокон ПАН. Даже при диспергировании без охлаждения благодаря сильному дипольному взаимодействию нитрильных групп волокна разрушаются как хрупкие тела. Размер частиц прогрессивно уменьшается и доходит за 240 сек. диспергирования до определенного предела, равного нескольким микронам. Удельная поверхность при этом также возрастает до определенного предела (см. рис. 1).

Изменение удельной поверхности ПЭТФ при диспергировании без охлаждения проходит через максимум, что свидетельствует об укорачивании волокон в начальный период диспергирования. Дальнейший рост активной поверхности приводит к увеличению агломерации частиц за счет аутогезии с образованием рыхлых агломератов, внутренняя поверхность пор и различного рода дефектов которых не учитывается данным методом определения удельной поверхности.

Несколько иные результаты получены при использовании видоизмененного метода [4] сорбции красителей продуктами диспергирования. Результаты сорбции основных и кислотных красителей продуктами диспергирования карбоцепных и гетероцепных волокон, представленные в табл. 1, указывают, с одной стороны, на увеличение активных центров, по которым происходит взаимодействие полимера с красителем, с другой — на разупорядочивание структуры и увеличение ее доступности.

Постоянство сорбции оранжа продуктами деструкции ПАН указывает на одинаковую доступность красителя к активным центрам, по которым происходило взаимодействие. Увеличение сорбции сафранина давало возможность предположить об увеличении общего количества кислых группировок, способных сорбировать краситель. Для всех исследованных систем диспергирование с охлаждением приводило к увеличению сорбционной способности продуктов механодиспергирования (табл. 1).

Изменение молекулярного веса полимеров при механодеструкции волокон. Анализ концевых групп продуктов механодеструкции гетероцепных полимерных волокон, проведенный по известным методикам [5—7], указывает на увеличение общего числа концевых групп. Сопоставление данных о сорбции красителей с результатами анализа концевых групп ПА, представленных в табл. 2, указывает на то, что процесс сорбции метиленового синего происходит в количествах, превышающих общее содержание карбоксильных групп.

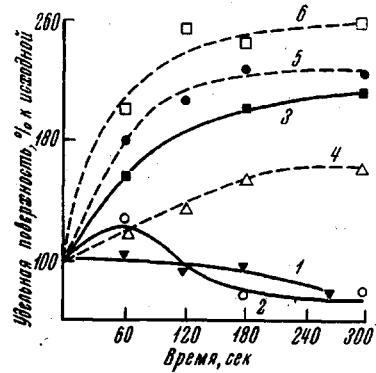


Рис. 1. Изменение удельной поверхности продуктов диспергирования без охлаждения: 1 — ПА; 2 — ПЭТФ; 3 — ПАН; с охлаждением: 4 — ПА; 5 — ПЭТФ; 6 — ПАН

Таблица 1

Сорбция красителей продуктами диспергирования синтетических волокон

Условия диспергирования волокон в среде кислорода воздуха		Сорбция красителей продуктами диспергирования, г/100 г полимера			
волокно и продолжительность диспергирования, сек.	температурный режим	метиленовый синий	метилоранж	сафранин «О»	оранж «Ж»
Исходный ПА	Без охлаждения	1,01	0,60	—	—
		10,5	0,74	—	—
	То же	13,9	0,90	—	—
	С охлаждением	11,2	0,76	—	—
Исходный ПЭТФ	Без охлаждения	1,00	0,10	—	—
		1,23	0,55	—	—
	То же	1,96	1,30	—	—
	С охлаждением	1,30	0,60	—	—
Исходный ПАН	Без охлаждения	2,25	1,51	—	—
		—	—	1,88	0,21
	То же	—	—	1,92	0,22
	С охлаждением	—	—	2,05	0,21
Исходный ПАИ	Без охлаждения	—	—	1,93	0,23
		—	—	2,07	0,22
	То же	—	—	—	—
	С охлаждением	—	—	—	—

Таблица 2

Данные о сорбции красителей и результаты анализа концевых групп для продуктов диспергирования ПА и ПЭТФ

Условия диспергирования ПА в среде кислорода воздуха		Сравнительные результаты по данным определений концевых групп и сорбции красителей (г/100 г ПА)			
продолжительность, сек.	температурный режим	метиленового синего		метилоранжа	
		определен экспериментально	рассчитано по концевым карбоксильным группам	определен экспериментально	рассчитано по концевым гидроксильным группам
Исходный ПА	Без охлаждения	0,101	3,41	0,60	6,4
		10,5	3,48	0,74	6,4
		13,9	3,54	0,90	6,6
		11,2	3,74	0,76	6,5
Исходный ПЭТФ	Без охлаждения	1,00	6,00	0,10	3,40
		1,55	7,65	0,90	4,75
		1,80	9,30	1,12	5,25
		1,96	11,22	1,30	7,37
Исходный ПАН	С охлаждением	1,62	7,90	1,03	4,86
		1,91	9,81	1,30	5,85
	То же	2,25	13,30	1,51	7,70
	» »	—	—	—	—

Этот факт можно объяснить дополнительным поглощением красителя новыми окисленными группами полимера, образовавшимися при диспергировании.

Пониженные величины поглощения метилоранжа (табл. 2) могут указывать на взаимодействие красителя только с частью активных групп, доступных к проникновению красителя с большим молекулярным весом.

Несоответствие величины сорбции красителей общему содержанию концевых карбоксильных и гидроксильных концевых групп в продуктах диспергирования ПЭТФ (табл. 2) можно объяснить плотной молекулярной упаковкой цепей, содержащих ароматические циклы, а также, по всей

вероятности, значительно меньшими окислительными процессами, происходящими при диспергировании ПЭТФ.

Увеличение количества концевых групп в продуктах диспергирования давало представление о разрыве цепи по гетеросвязям, однако прямого соответствия между количеством концевых групп в продуктах механодеструкции ПА и ПЭТФ не наблюдается, хотя имеется определенная корре-

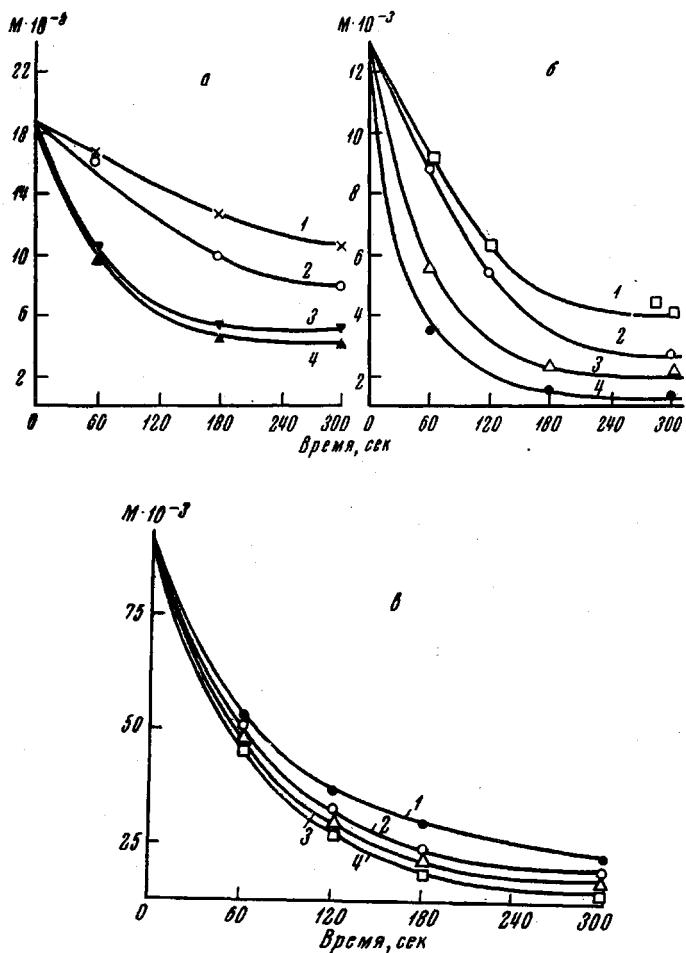


Рис. 2. Изменение молекулярного веса ПА (а), ПЭТФ (б) и ПАН (в) при диспергировании без охлаждения (1, 2) и при охлаждении (3, 4); 1, 3 — в среде азота; 2, 4 — воздуха

ляция с процессом сорбции красителей. Влияние газовой среды не отражается на результатах сорбции и анализе концевых групп.

Вискозиметрические измерения молекулярного веса проводили по методикам, описанным в работе [8]. В зависимости от времени и температуры диспергирования в различных газовых средах установлено, что процесс механодеструкции идет до определенного предела, зависящего от химической природы полимера и условий проведения процесса, что видно из рис. 2. Во всех случаях при диспергировании с охлаждением величина предельного молекулярного веса понижалась. Следовательно, в изученной области температурный коэффициент деструкции имел отрицательное значение. В то же время четко выражена зависимость кинетики механодеструкции от характера газовой среды для двух исследованных температурных режимов. В обоих случаях кислород ускорял деструкцию и выступал в качестве акцептора свободных радикалов, образующихся при меха-

иокрекинге макромолекул. Проведение диспергирования в среде очищенного азота увеличивает время жизни свободных радикалов, способных вступать во всевозможные вторичные радикальные превращения.

На основании вискозиметрического определения молекулярных весов продуктов диспергирования рассчитаны константы скорости механоде-

Таблица 3

Характеристики механодеструкции продуктов диспергирования синтетических волокон

Полимерное волокно	Условия диспергирования волокон		$M_{\infty} \cdot 10^{-3}$	$(M_0 - M_{\infty}) \cdot 10^{-3}$	$k \cdot 10^8, \text{сек}^{-1}$
	газовая среда	температурный режим			
ПА	Азот	Без охлаждения	9,5	9,3	0,50
	Воздух	То же	7,0	12,8	0,81
	Азот	С охлаждением	4,8	14,0	1,70
	Воздух	То же	4,0	14,8	1,70
ПЭТФ	Азот	Без охлаждения	4,0	8,9	1,10
	Воздух	То же	2,5	10,4	1,10
	Азот	С охлаждением	2,0	10,9	1,80
	Воздух	То же	1,2	11,7	1,80
ПАН	Азот	Без охлаждения	22,0	70,0	1,44
	Воздух	То же	18,0	74,0	1,44
	Азот	С охлаждением	17,0	75,0	1,44
	Воздух	То же	14,0	78,0	1,44

струкции (k) по известному уравнению механодеструкции [4]: $M_t = (M_0 - M_{\infty})e^{-kt} + M_{\infty}$, где M_0 — исходный молекулярный вес; M_{∞} — предельный молекулярный вес; M_t — среднее значение молекулярного веса в данный момент. Величины рассчитанных констант механодеструкции представлены в табл. 3.

Рассчитанные константы скорости механодеструкции, приведенные в табл. 3, подтвердили применимость уравнения кинетики механодеструкции для конкретного описания процесса диспергирования синтетических волокон. Например, процесс диспергирования исследуемых волокон в среде азота без охлаждения удовлетворительно описывается следующими уравнениями: $M_{\text{ПА}} = 9500(0,98 \cdot e^{-0,0050t} + 1)$; $M_{\text{ПЭТФ}} = 4500(2,22 \cdot e^{-0,0110t} + 1)$; $M_{\text{ПАН}} = 22\,000(3,18e^{-0,0144t} + 1)$.

Расчетные константы показывают, что по скорости возрастания механодеструкции при диспергировании без охлаждения исследованные волокна располагаются в ряд: ПАН > ПЭТФ > ПА, причем константа скорости ПА при диспергировании в среде кислорода воздуха более чем в 1,5 раза больше по сравнению с константой при проведении процесса в среде азота. Это подтверждает меньшую стойкость ПА к окислению и большее влияние кислорода воздуха на механодеструкцию ПА по сравнению с другими волокнами.

Расчетные константы для полимеров, диспергированных с охлаждением, незначительно отличаются друг от друга, что связано с меньшим различием жесткости полимерных цепочек в этих условиях.

Указанные волокна по устойчивости к окислению под действием облучения располагаются в той же последовательности [9]. Поэтому можно предположить о некоторых чертах сходства свободнорадикальных процессов, протекающих при механодеструкции и облучении.

Значительное уменьшение молекулярного веса, определенного по вязкости, по сравнению с изменением концевых групп в продуктах дисперги-

рования гетероцепных синтетических волокон указывает на то обстоятельство, что механокрекингу в первую очередь подвергаются высокомолекулярные фракции. Известно, что средневязкостный молекулярный вес более чувствителен к высокомолекулярным фракциям, в то время как среднечисловой молекулярный вес чувствителен к низкомолекулярным фракциям. Пониженное значение степени полимолекулярности (0,30—0,40), формально рассчитанное из соотношения M_v / M_n , в котором молекулярные веса определены соответственно на основе вязкостных и химических измерений, свидетельствует о непригодности химического метода для оценки молекулярного веса. В продуктах диспергирования гетероцепных полимерных волокон не наблюдается эквивалентности между концевыми группами, что свидетельствует о сложном характере разрыва цепных молекул полимера. Изменения молекулярных весов в сторону их уменьшения отражается на положении кривых турбидиметрического титрования. Ход кривых показывает увеличение низкомолекулярных фракций за счет соответствующего уменьшения высокомолекулярных при механодеструкции, что находится в соответствии с данными по определению молекулярных весов.

Возникновение новых концевых групп в результате разрыва цепей способствует количественному и качественному изменению растворимости полимера. Следует отметить, что ПЭТФ и ПАН после их механодеструкции увеличивают свою растворимость в слабых щелочах в 1,5 и 2 раза. Растворимость продуктов механодеструкции ПА в кислотах и щелочах возрастает примерно в 3 раза, что указывало на образование амфотерных олигомерных фракций.

Повышенное содержание низкомолекулярных фракций в продуктах диспергирования определенным образом оказывается на кинетике механодеструкции. Периодическое удаление по мере диспергирования растворимой фракции ПА приводит к увеличению суммарного выхода растворимых на 12% по сравнению с однократным отбором растворимой части продуктов механодеструкции (табл. 4).

Этот факт указывает, по-видимому, на возможное существование равновесных концентраций олигомеров и мономеров в продуктах диспергирования. Не исключено, что низкомолекулярные фракции увеличивают подвижность макромолекул и выступают в качестве своеобразного пластификатора, препятствующего реализации механокрекинга.

Образование свободных радикалов и их последующие превращения. Изменение молекулярного веса в результате деструкции указывает не только на разрыв химических связей в самой цепи полимера. Как известно из литературных данных, за разрывом макромолекул следует ряд вторичных процессов: миграция свободной валентности, рекомбинация и взаимодействие образовавшихся радикалов с окружающими молекулами и др. Это косвенно выражается изменением растворимости полимера и данными турбидиметрического титрования.

Для доказательства свободнорадикального характера механодеструкции, а также для выяснения некоторых вопросов, связанных со строением и химическим поведением полимерных радикалов, возникающих в результате механокрекинга полимера в твердом состоянии, был применен прямой

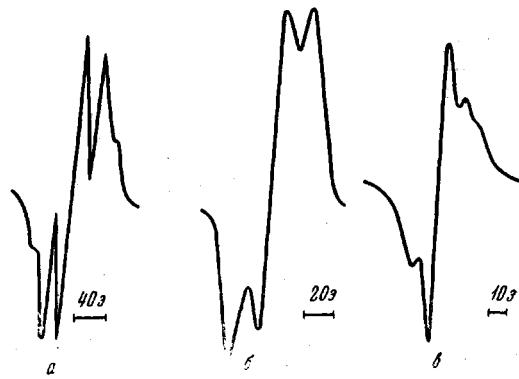


Рис. 3. Спектры ЭПР продуктов механодеструкции ПА (a), ПЭТФ (b) и ПАН (c), зафиксированные при температуре кипения жидкого азота

Таблица 4

Выход водорастворимых продуктов механодеструкции ПА в зависимости от продолжительности диспергирования

Продолжительность диспергирования, сек.	Суммарный выход водорастворимых продуктов механодеструкции (%) при проведении отбора фракций по способам:	
	однократному	периодическому
60	2,6	2,6
120	4,2	4,9
180	5,3	6,4
300	6,5	8,0

диспергирования ПА. Прогрев образцов в течение 15 мин. при 100° приводит к исчезновению сверхтонкой структуры и к получению очень слабого синглета. Последующее прогревание способствует полной гибели радикалов. Следует отметить, что постепенное нагревание образца до 100° приводит к уменьшению общей ширины, величины расщепления и соотношения интенсивностей линий вплоть до полного исчезновения сигнала. Это свидетельствует, по-видимому, что в исследуемых продуктах диспергирования возможно присутствие нескольких типов свободных радикалов [10, 11]. Проведенный ранее анализ концевых групп подтверждает обоснованность такого заключения. Сопоставление спектров ЭПР ПА с данными других исследований, результатом которых явилось возникновение основного сигнала ЭПР с тремя характерными линиями при γ -облучении и механодеструкции [13, 14], позволило предположить, что полученный радикал не является первичным.

Спектры ЭПР радикалов ПЭТФ, образующиеся при механодеструкции, приведены на рис. 3, б. В спектре зарегистрирован триплет, немного отличающийся по форме линий от теоретического спектра, построенного для случая взаимодействия неспаренного электрона с двумя эквивалентными протонами. Сигнал характеризовался соотношением интенсивностей $1 : 2 : 1$ с $\Delta H = 19 \pm 1$ э.

При размораживании образцов триплет сохраняется, однако обнаруживаются небольшие изменения в спектре, сопровождающиеся падением его интенсивности. Если бы ПЭТФ характеризовался двумя типами спектров: синглетом, обязанным делокализации неспаренного электрона, сосредоточенного на кислороде, и дублетом, возникшим при взаимодействии неспаренного электрона с одним из протонов водорода, то кинетика гибели, вероятно, была бы у них различной. Однако этого не наблюдается, поэтому возможно предположить, что спектр ЭПР фиксирует электрон, локализованный у атома углерода в гликольном звене ПЭТФ и взаимодействующий с двумя соседними протонами водорода, давая характерный триплет. Следовательно, результаты исследований спектров ЭПР продуктов диспергирования синтетических волокон указывают на преимущественный разрыв углеродных связей в гликольном звене ПЭТФ.

Сопоставляя данные, касающиеся первичного акта механокрекинга с результатами анализа стабильных продуктов механодеструкции (по определению концевых групп), можно сделать вывод о разрывах полимерных цепей как по углеродным связям гликольного звена, так и по сложноэфирным группировкам.

Основные параметры спектров ЭПР продуктов диспергирования ПАН такие же, как и ранее опубликованные в [12]. Обращает на себя внимание

* Мы благодарны П. Ю. Бутягину за помощь, оказанную при выполнении этой части работы.

метод исследования свободных радикалов — ЭПР*. Методика подготовки образцов и запись спектров ЭПР описана в работах [10, 12].

Исходный спектр ЭПР механически деструктированного при охлаждении ПА представлен на рис. 3, а.

Полученный сигнал характеризовался узкой центральной компонентой и оказался устойчив вплоть до 0°. Дальнейшее повышение температуры приводит к получению плохо разрешенных спектров, интенсивность которых заметно падает, что свидетельствует об уменьшении общего содержания радикалов в продуктах

диспергирования ПА. Прогрев образцов в течение 15 мин. при 100° приводит к исчезновению сверхтонкой структуры и к получению очень слабого синглета. Последующее прогревание способствует полной гибели радикалов. Следует отметить, что постепенное нагревание образца до 100° приводит к уменьшению общей ширины, величины расщепления и соотношения интенсивностей линий вплоть до полного исчезновения сигнала. Это свидетельствует, по-видимому, что в исследуемых продуктах диспергирования возможно присутствие нескольких типов свободных радикалов [10, 11]. Проведенный ранее анализ концевых групп подтверждает обоснованность такого заключения. Сопоставление спектров ЭПР ПА с данными других исследований, результатом которых явилось возникновение основного сигнала ЭПР с тремя характерными линиями при γ -облучении и механодеструкции [13, 14], позволило предположить, что полученный радикал не является первичным.

Спектры ЭПР радикалов ПЭТФ, образующиеся при механодеструкции, приведены на рис. 3, б. В спектре зарегистрирован триплет, немного отличающийся по форме линий от теоретического спектра, построенного для случая взаимодействия неспаренного электрона с двумя эквивалентными протонами. Сигнал характеризовался соотношением интенсивностей $1 : 2 : 1$ с $\Delta H = 19 \pm 1$ э.

При размораживании образцов триплет сохраняется, однако обнаруживаются небольшие изменения в спектре, сопровождающиеся падением его интенсивности. Если бы ПЭТФ характеризовался двумя типами спектров: синглетом, обязанным делокализации неспаренного электрона, сосредоточенного на кислороде, и дублетом, возникшим при взаимодействии неспаренного электрона с одним из протонов водорода, то кинетика гибели, вероятно, была бы у них различной. Однако этого не наблюдается, поэтому возможно предположить, что спектр ЭПР фиксирует электрон, локализованный у атома углерода в гликольном звене ПЭТФ и взаимодействующий с двумя соседними протонами водорода, давая характерный триплет. Следовательно, результаты исследований спектров ЭПР продуктов диспергирования синтетических волокон указывают на преимущественный разрыв углеродных связей в гликольном звене ПЭТФ.

Сопоставляя данные, касающиеся первичного акта механокрекинга с результатами анализа стабильных продуктов механодеструкции (по определению концевых групп), можно сделать вывод о разрывах полимерных цепей как по углеродным связям гликольного звена, так и по сложноэфирным группировкам.

Основные параметры спектров ЭПР продуктов диспергирования ПАН такие же, как и ранее опубликованные в [12]. Обращает на себя внимание

* Мы благодарны П. Ю. Бутягину за помощь, оказанную при выполнении этой части работы.

плохое разрешение спектра (рис. 3, в). При повышении температуры от -196 до -78° никаких существенных изменений не наблюдается. Можно предположить, что полученный спектр состоит из двух наложенных друг на друга синглетов, выражающих локализацию неспаренных электронов вблизи систем сопряженных связей. Дальнейшие спектроскопические исследования продуктов механодеструкции ПАН в видимой и ИК-областях спектра подтверждают правильность данного предположения.

Выделение низкомолекулярных растворимых в различных классах растворителей обрывков цепей, по размерам явно меньших M_{∞} и могущих быть продуктами вторичных свободнорадикальных превращений, позволило сделать предположение о возможности образования летучих низкомолекулярных продуктов при механодеструкции.

Газохроматографическое исследование вымороженных на активированном угле летучих продуктов механодеструкции указывает на сложный характер молекулярных превращений, происходящих под действием механических сил. Идентификация газообразных продуктов диспергирования по времени удерживания, а также химическими способами указывает на выделение соответствующих мономеров: капrolактама и акрилонитрила. Кроме того, в газообразных продуктах диспергирования исследуемых полимеров идентифицированы уксусная, синильная и муравьиная кислоты. Вероятно, образование газообразных продуктов при механодеструкции является результатом вторичных свободнорадикальных превращений.

Совокупность полученных данных позволила предположить, что при механодеструкции исследованных полимеров возможен разрыв наиболее слабых гетеросвязей полимерной цепи, прямым следствием которого являлся рост концевых групп и увеличение сорбции крашителей, а также выделение мономера при диспропорционировании. Наличие второго компонента, обнаруженного при хроматографировании, позволяет предположить о возможном разрыве углеродных связей в главной цепи полимера.

Изменение молекулярной упаковки. Весь комплекс проведенных исследований свидетельствует о разрушении высокуюпорядоченной надмолекулярной структуры исходных волокон. Рентгенографические данные действительно указывают на полную разупорядоченность структуры продуктов механодеструкции. Разупорядочение структуры, не обратимое в данных условиях, может быть восстановлено при облегчении взаимоперемещения элементов структуры в условиях, снижающих энергетические барьеры, которые закрепляют возникающее при диспергировании взаиморасположение элементов структуры. Восстановление структуры продуктов механодеструкции проводили типичными для данного полимера растворителями в жидком или парообразном состоянии. Восстановление структуры приводило к возникновению рефлексов, типичных для исходной структуры, но меньших по интенсивности. При обработке жидким растворителем полученные пленки продуктов деструкции исследуемых волокон показывают частичное восстановление исходной упорядоченности, но в меньшей степени, чем в парах растворителя. Для ПЭТФ и ПАН наблюдается появление новых рефлексов, не наблюдавшихся для исходных волокон, и обязаных, по-видимому, специфическим особенностям изменения полимеров при механодеструкции. Для продуктов восстановления ПЭТФ в виде пленки обнаружена небольшой сдвиг основного межплоскостного расстояния в сторону увеличения с $5,0$ до $5,6 \text{ \AA}$, что указывает

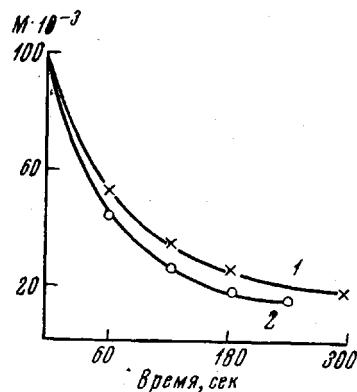


Рис. 4. Кинетика механодеструкции ПАН, диспергированного в виде волокна (1) и пленки (2)

на изменение упаковки в пленке по сравнению с упаковкой высокоупорядоченной волокнистой структуры. Лучшее восстановление структуры продуктов механодеструкции наблюдается при их обработке в парах растворителя. Можно предположить, что в продуктах диспергирования сохраняется некоторое количество остаточных центров упорядоченности, которые и являются зародышами восстановления исходной упаковки, типичной для высокоориентированных волокон.

Особенности механодеструкции высокоориентированных систем. Для выяснения влияния упорядоченности системы на кинетику механодеструкции ПАН и ПА проведено сравнительное диспергирование волокон и пленки, полученной из исходного волокна с использованием растворителей: диметилформамида для ПАН и *m*-крезола для ПА.

На рис. 4 представлены результаты зависимости кинетики механодеструкции ПАН от времени диспергирования. Разница наблюдается в первые периоды диспергирования, причем для пленки эта разница заметно больше, чем для высокоориентированного полимера. Аналогичный результат получен для ПА. Этот факт объясняется лучшим распределением механической энергии в ориентированной системе. В пленке неупорядоченное расположение макромолекул способствует худшему распределению механической энергии, следствием чего является возникновение перенапряжений в полимерном материале, приводящих к механокрекингу отдельных макромолекул.

Выводы

1. Проведено экспериментальное исследование процесса механического диспергирования синтетических волокон (капрона, лавсана и нитрона).
2. Показано, что при диспергировании происходят глубокие структурные изменения в полимерах, сопровождающиеся разрушением исходной высокоориентированной организации полимера, следствием которого является разрыв макромолекулярных цепей, образование свободных радикалов, низкомолекулярных фракций и летучих продуктов, выделяющихся при механодеструкции.

Всесоюзный заочный институт текстильной
и легкой промышленности

Поступила в редакцию
8 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, В. А. Кагин, Труды 4-й конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1948, стр. 137.
2. С. А. Комиссаров, Н. К. Барамбайм, Б. А. Сафрай, Б. Н. Динзбург, Промышленность искусственной кожи, ЦИНТИЛегпром, 1966, № 5, 15.
3. В. Е. Гуль. Прочность полимеров, Изд-во «Химия», 1964.
4. Н. К. Барамбайм, Механохимия полимеров, Ростехиздат, 1961.
5. Ф. А. Мягков, А. Б. Пакшвер, Ж. прикл. химии, 29, 1703, 1956.
6. Е. В. Кузнецова, А. О. Визель, И. М. Шермергорн, С. С. Тюленев, Высокомолек. соед., 2, 209, 1960.
7. J. Majewgka, J. Wazuyada, Melli and Textilber, 1962, № 5, 480.
8. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения макромолекулярных весов полимеров, Изд-во АН СССР, 1963.
9. Р. Хилл. Волокна из синтетических полимеров, Изд-во иностр. лит., 1957.
10. П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюмин-фельд. Высокомолек. соед., 1, 865, 1959.
11. П. Ю. Бутягин, В. А. Радциг, Высокомолек. соед., 7, 922, 1965.
12. П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, 140, 145, 1964.
13. M. Kashiwagi, J. Polymer Sci., A1, 189, 1963.
14. С. Н. Журков, А. Я. Савостиц, Э. Е. Томашевский. Докл. АН СССР, 159, 303, 1964.

MECHANICAL TRANSITIONS IN HIGHLY ORIENTED POLYMERIC SYSTEM AT MECHANICAL DISPERSION

S. A. Komissarov, N. K. Baramboim

Summary

At mechanical dispersion of synthetic fibers (capron, lavsan, nitron) deep structural changes accompanied by degradation of initial highly oriented organization, rupture of the chains, rising of free radicals, low molecular and volatile products occur.