

1, 2). Как и в [3], образующиеся структуры соответствуют по составу низкомолекулярным паркетным многоядерным углеродам.

Ранее было показано [1] единство электрофизических свойств и обусловленность их структурными характеристиками для полупроводников на основе полиэтилена, полученных при различных ТТО и в результате введения некоторых добавок. В эту же зависимость (рис. 5) укладываются и характеристики материалов, полученных длительным пиролизом. Единство функциональной зависимости  $\Delta E = f(\sigma_{20})$  и  $a = f(\sigma_{20})$  показывает единство механизма проводимости материалов, полученных различным путем, и применимости к ним развитых ранее представлений [1, 2].

### Выводы

Исследовались электрофизические характеристики органических полупроводников на основе полиэтилена в зависимости от продолжительности вакуумной термической обработки. Показано, что при увеличении времени пиролиза в образцах с температурой термической обработки (ТТО)  $< 720^\circ$  происходит увеличение размеров областей полисопряжения без дальнейшего углубления структуры. Основные изменения электрофизических свойств происходят в интервале до 6 час. пиролиза при соответствующей ТТО. Показано единство механизма проводимости полупроводниковых материалов на основе полиэтилена, полученных при различных ТТО и временах пиролиза.

Институт электрохимии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8 XII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Бах, А. В. Ваников, А. Д. Гришина, С. В. Нижний, Успехи химии, 34, 1733, 1965.
2. Н. А. Бах, А. В. Ваников, А. Д. Гришина, З. А. Маркова, Е. И. Меркулов, С. В. Нижний, Труды II Всесоюзного совещания по органическим полупроводникам, изд-во «Зинатне», 1968, стр. 171.
3. Н. А. Бах, В. А. Ларин. Высокомолек. соед., A9, 1179, 1967.

УДК 539.4.015:541.6

## ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОРИЕНТАЦИИ НА КИНЕТИКУ МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

*С. А. Комиссаров, В. И. Александров, Н. К. Барамбайм*

Проведенными ранее исследованиями установлено [1, 2], что высокоориентированные полимерные системы — синтетические волокна при механодиспергировании подвергаются деструкции в определенной зависимости от температуры и характера газовой среды. Установлено, что температурный коэффициент деструкции имеет отрицательное значение, а диспергирование в среде кислорода воздуха приводит к увеличению деструкции.

Для более полной оценки механодеструкции волокон при вибродиспергировании представляло интерес определение влияния кратности вытяжки на кинетику процесса.

В качестве объектов исследования были выбраны синтетические волокна: капрон (ПА), лавсан (ПЭТФ) и нитрон (ПАН). Кратность вытяжки и исходные молекулярные веса приведены в табл. 1. Подготовка объектов к исследованию и аппаратура описаны в [2]. Для капрона и лавсана молекулярный вес определяли по вязкости растворов в *m*-крезоле, для нитрона — в диметилформамиде.

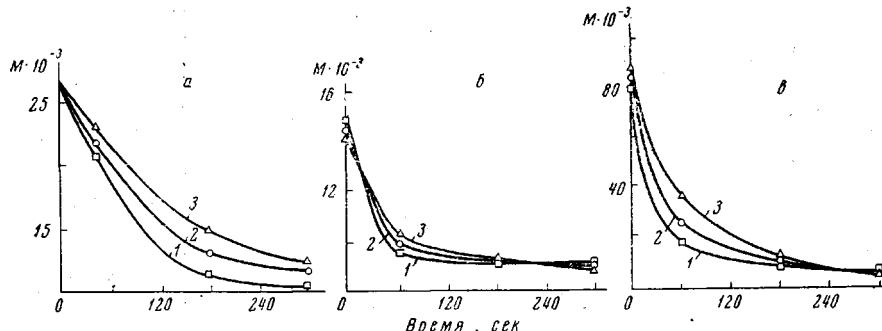
Таблица I

## Характеристика синтетических волокон

Волокно	Кратность вытяжки, $\delta$	$M_0 \cdot 10^{-3}$	Волокно	Кратность вытяжки, $\delta$	$M_0 \cdot 10^{-3}$	Волокно	Кратность вытяжки, $\delta$	$M_0 \cdot 10^{-3}$
ПА	0	26,9	ПЭТФ	0	14,8	ПАН	0	83,2
	4,57	26,9		4,53	14,5		8	85,1
	5,26	26,9		5,61	14,1		11	89,1

Интересно отметить, что ПА при вытяжке практически не меняет своего исходного молекулярного веса. Для ПЭТФ характерно понижение молекулярного веса, а для ПАН — увеличение. Уменьшение молекулярного веса для ПЭТФ, очевидно, связано с протеканием необратимых деструктивных процессов в структуре полимера. Для ПАН отмечено возрастание молекулярного веса, что, судя по литературным данным, полученным при исследовании термических и механохимических процессов [3], может быть объяснено раскрытием нитрильных групп в процессе механоактивации макромолекул при вытяжке и образованием системы сопряженных межцепных связей.

Подобные структурные превращения в вытянутых волокнах могут, вероятно, оказывать влияние на их механодеструкцию. Кинетические кри-



Кинетика механодеструкции полиамидных (a), полиэтилентерефталатных (б) и полиакрилонитрильных (в) волокон с различной кратностью вытяжки:

a — 1 — 0; 2 — 57; 3 — 5,26; б — 1 — 0, 2 — 4,53, 3 — 5,61; в — 1 — 0; 2 — 8; 3 — 11

вые механодеструкции приведены на рисунке, из которого видно, что во всех случаях процесс деструкции волокон идет до определенного предела, однако обращает на себя внимание факт большей устойчивости к деструкции ориентированных систем. По-видимому, большая устойчивость высокоориентированных волокон к механическому воздействию связана с более благоприятным перераспределением напряжений и с их способностью рассеивать механическую энергию в связи с более упорядоченной надмолекулярной организацией полимера. На основе экспериментальных данных методом наименьших квадратов выведено уравнение механодеструкции, которое оказалось разновидностью уравнения, выведенного ранее [1],

$$M_\tau = (M_0 - M_\infty) e^{-k_0 \gamma \tau} + M_\infty,$$

где  $M_\tau$  — значение молекулярного веса в момент времени  $\tau$ ;  $M_0$  — исходный молекулярный вес;  $M_\infty$  — предельный молекулярный вес;  $k_0$  — константа, характеризующая скорость деструкции невытянутого волокна;  $\gamma$  — структурный коэффициент, характеризующий устойчивость высокоориентированных систем к механодеструкции.

Рассчитанные по экспериментальным данным параметры процесса механодеструкции приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что константа механодеструкции находится в обратной зависимости от кратности вытяжки. По скорости механодеструкции волокна располагаются в убывающий ряд: ПЭТФ > ПАН > ПА.

Анализ полученных из уравнения данных указывает на существование двух взаимосвязанных величин  $k$  и  $M_\infty$ . Причем  $M_\infty$  для одного и того же вида волокна оказался величиной почти постоянной. Следовательно, структурный показатель  $\gamma$ , отражающий влияние упорядоченности

Таблица 2

Расчетные параметры процесса механодеструкции

Наименование волокна	Кратность вытяжки, $\delta$	$M_\infty \cdot 10^{-3}$	$k, \text{сек}^{-1}$	$\gamma$
ПА	0	10,4	0,705	1,000
	4,57	11,6	0,667	0,945
	5,26	12,0	0,427	0,606
ПЭТФ	0	8,5	1,971	1,000
	4,53	8,6	1,655	0,841
	5,61	8,7	1,267	0,642
ПАН	0	6,5	1,882	1,000
	8,00	5,7	1,216	0,646
	11,00	4,9	0,035	0,550

структур на кинетику механодеструкции, связан с величиной  $k$ . Если принять структурный коэффициент невытянутых волокон равным единице, то с увеличением кратности вытяжки происходит уменьшение этого коэффициента, а следовательно, и изменение скорости падения молекулярного веса при механодиспергировании.

Для наиболее наглядного представления о зависимости  $M$  и  $\tau$  от  $\delta$  предложена связь между  $k = f(\delta)$  и  $M_\infty = f(\sigma)$ .

На основе полученных зависимостей выведено общее уравнение механодеструкции, связывающее  $M$ ,  $\tau$  и  $\delta$  для ПАН

$$M_t = (M_0 - M_\infty) e^{-(1,882 - 0,088\delta)\tau} - 182\delta + 6750.$$

Полученное уравнение удовлетворительно описывает процесс механодеструкции синтетических волокон.

### Выводы

На основе экспериментальных данных методом наименьших квадратов выведено уравнение механодеструкции синтетических волокон с использованием структурных коэффициентов.

В работе показана возможность вывода уравнения, связывающего кратность вытяжки, молекулярный вес и продолжительность диспергирования для высокоориентированных систем. Приведено конкретное уравнение для процесса механодиспергирования поликарбонитрильных волокон.

Всесоюзный заочный институт  
текстильной и легкой промышленности

Поступила в редакцию  
2 I 1969

### ЛИТЕРАТУРА

- Н. К. Барамбайм, Механохимия полимеров, Ростехиздат, 1961.
- С. А. Комиссаров, Н. К. Барамбайм, Сб. трудов МТИЛП, 1969, № 35, стр. 76.
- С. А. Комиссаров, Н. К. Барамбайм, Высокомолек. соед., Б10, 683, 1968.