

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Платонова, Заводск. лаб., 32, 539, 1957.
2. В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, Ж. прикл. химии, 30, 744, 1957.
3. Т. А. Алексеева, В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, В. С. Зубкова, Высокомолек. соед., 5, 1384, 1963.
4. В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, Л. И. Дмитриевская, А. В. Чернобай, Л. П. Кругляк, Высокомолек. соед., 6, 125, 1964.
5. В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, Л. П. Кругляк, Укр. химич. ж., 31, 49, 1965.
6. В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, Сб. Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, Информационный бюллетень, 1964, № 6.
7. В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, Л. И. Дмитриевская, Высокомолек. соед., А9, 1185, 1967.
8. С. И. Садых-заде, С. Д. Мехтиев, Б. Ю. Трифель, В. С. Алиев, И. У. Шигаев, Авт. свид. 293815, 1969; Бюлл. изобретений, 1971, № 6, 63.
9. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 1, «Химия», 1965.
10. С. В. Лебедев, Жизнь и труды, ОНТИ, 1938, стр. 149.
11. А. В. Рябов, Г. Д. Панова, Докл. АН СССР, 99, 547, 1954.
12. А. В. Рябов, Г. Д. Панова, Л. И. Ефимов, Уч. зап. Горьк. ун-та, 24, 81, 1953.
13. Г. Д. Панова, А. В. Рябов, Труды по химии и химич. технол., вып. 2, Изд-во Горьк. ун-та, 1960.
14. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, 1960.
15. В. И. Романовский, Основные задачи теории ошибок, Гостехиздат, 1947.
16. Д. Б. Гурвич, В. А. Баландина, А. Г. Иванюк, Заводск. лаб., 31, 288, 1965.
17. Г. М. Панченков, В. П. Лебедев, Химическая кинетика и катализ, Изд-во МГУ, 1961, стр. 35.

УДК 541(64+183):543(544+542)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

С. А. Комиссаров, Т. И. Буленков

Одним из простейших способов модификации свойств полимеров является механическое диспергирование, которое сопровождается изменением их поверхностных и объемных свойств.

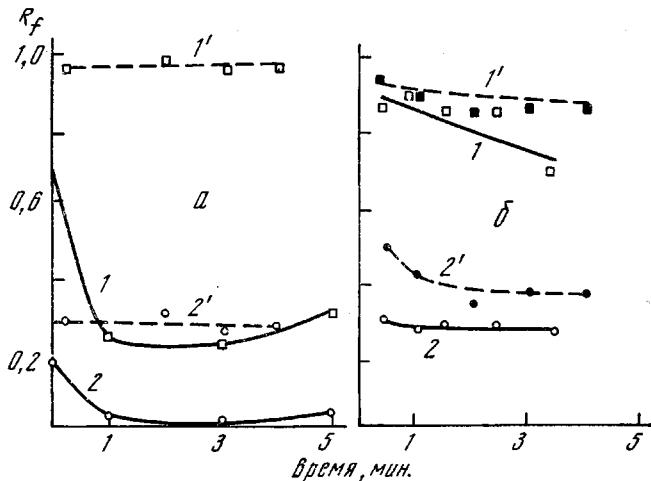
Одним из методов исследования структурных изменений продуктов диспергирования полимеров является метод сорбции красителей, который модернизирован с целью наглядной оценки изменения поверхностных и объемных свойств полимеров. В данной работе оценка изменения свойств полимеров основана на динамической сорбции красителей методом тонкослойной хроматографии на самих продуктах диспергирования: полиакрилонитрильных (ПАН) водоках и продуктов их растворения в ДМФА с последующим осаждением их водой, благодаря чему снимали все структурные отличия высокоориентированного полимера от неориентированного.

Продукты диспергирования ПАН в вибротальнице в среде спирта отливали в виде тонкого слоя на поверхность стекла. Такой метод исследования позволил фиксировать расположение зон адсорбции и скорость движения фронтальной линии подвижной фазы. Количественная оценка этих показателей позволила сделать выводы об изменениях, происходящих в полимере при диспергировании в зависимости от его исходной надмолекулярной организации.

Перед хроматографированием слои высушивали и стабилизировали по активности над насыщенным раствором карбоната калия [1]. Характер изменения поверхностных свойств продуктов диспергирования оценивали с помощью данных, полученных при хроматографировании на подготовленных слоях полимера специально подобранной контрольной смеси красителей (КСК). Выбор компонентов КСК обусловлен тем, что на хроматограмме они дают четкие зоны адсорбции в наиболее важных участках хроматограммы — средней и прифронтальной, которые контролировали красителями дисперсным розовым Ж и дисперсным фиолетовым 2С соответственно. Полученные при хроматографировании результаты сравнивали с данными других методов исследования продуктов диспергирования. В качестве подвижной фазы при хроматографировании использовали бензол.

Для выяснения вклада механических сил в процесс механохимической модификации ПАН проведена обработка его последовательным действием бензола, спирта, дихлорэтана и их сочетаний в статистических условиях. Полученные результаты показали, что даже простое выдерживание ПАН в бензole приводит к существенным различиям в значениях R_f КСК. Следовательно, данный метод является чувствительным для исследования адсорбционных процессов.

Данные по хроматографированию КСК на продуктах диспергирования представлены на рисунке, из которого следует, что на величины R_f КСК оказывает существенное влияние исходная надмолекулярная структура ПАН. Диспергирование высокоориентированного ПАН в спирте способствует получению продуктов, химическая природа которых существенно не изменяется по отношению к исходному волокну.



Зависимость R_f дисперсных красителей фиолетового 2С (1, 1') и розового Ж (2, 2') от продолжительности диспергирования неориентированных (1, 2) и ориентированных (1', 2') образцов в среде спирта (а) и на воздухе (б)

Спектроскопическое исследование показало, что в продуктах диспергирования наблюдается увеличение поглощения в области $3200-3600 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об образовании водородной связи в продуктах диспергирования. Кроме того, отмечено возрастание интенсивности поглощения в области 1620 см^{-1} , что указывает на образование сопряженных участков групп $-\text{C}=\text{N}-$ в молекулах ПАН. Сопряжение не оказывает существенного влияния на результаты хроматографирования КСК, о чем свидетельствуют данные по хроматографированию на продуктах диспергирования ПАН в среде кислорода воздуха, где, как известно, образуется большое количество сопряженных связей [2].

Результаты исследований дают возможность предположить существование взаимодействия между дисперсионной средой и полимером, причиной которому является механокрекинг цепочек ПАН. Константы механодеструкции, рассчитанные на основе величин молекулярного веса по вязкости растворов ориентированного ПАН в ДМФ, имеют значения в среде кислорода воздуха и спирта 1,22 и $0,98 \text{ сек}^{-1}$ соответственно. Следовательно, более чем десятикратное снижение молекулярного веса высокоориентированного полимера не оказывает заметного влияния на R_f компонентов КСК в процессе хроматографирования, который чувствителен к течению процессов физической сорбции и хемосорбции дисперсионной среды.

Всесоюзный заочный институт текстильной и легкой промышленности

Поступила в редакцию
7 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Булеков, Новое в аналитической химии красителей. Хроматография в тонких слоях сорбента, ВЗИТЛП, 1968.
2. С. А. Комиссаров, Н. К. Барамбайм, Высокомолек. соед., Б10, 683, 1968.