

УДК 541.64 : 539.3

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА КИНЕТИКУ
МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ*Н. К. Барамбайм, В. И. Александров*

Диспергирование жесткоцепных полимеров в присутствии поверхностно-активных веществ изучено довольно полно [1].

Влияние влажности на механодеструкцию синтетических полимеров практически не изучалось, несмотря на теоретический и практический интерес этих закономерностей.

Представлялось различным влияние влаги на деструкцию карбо- и гетероцепных полимеров в зависимости от гидрофильности и гидролитической устойчивости. Это представление основывалось на способности воды, поглощенной полимером, проявлять свойства пластификатора и гидролизующего, а при низких температурах и криолитического агента [2–4].

Для исследования взяты полимеры в виде волокон: карбоцепной полиакрилонитрил (ПАН) с $\bar{M}_n = 8,32 \cdot 10^4$, кратностью вытяжки 0 и 11 и гетероцепной поликапроамид (ПКА) с $\bar{M}_n = 2,69 \cdot 10^4$ и кратностью вытяжки 0 и 5,26.

Волокна, подготовленные по методике [5], перед диспергированием выдерживали при комнатной температуре и определенных величинах относительной влажности φ в герметичных сосудах ($\varphi = 5\%$ над CaCl_2 , 60% над 37%-ной H_2SO_4 и 100% над H_2O) и в жидкой воде до достижения равновесия. Влажность волокон, выдержанных над CaCl_2 , принята за нулевую, а в остальных случаях ее определяли количественно высушиванием при 373° К до постоянного веса (таблица).

Для оценки деструктивного вклада криолиза при диспергировании волокон, охлажденных до 233–243° К, проведена обработка волокон ПАН и ПКА с максимальной влажностью 20 криолитическими циклами: замораживание — 15 мин.; размораживание — 5 мин. Так как в процессе механического диспергирования замораживание волокон повторялось через каждые 15 сек., то четыре криолитических цикла эквивалентны одной минуте диспергирования.

Механодиспергирование проводили в лабораторной виброточке при частоте 50 гц, амплитуде 6 мм и 293–303 и 233–243° К.

\bar{M}_n определяли для ПАН — в диметилформамиде, для ПКА — в *o*-крезоле. Константы скорости механодеструкции рассчитывали по известному уравнению [2] методом наименьших квадратов.

Результаты деструкции при криолитическом воздействии, приведенные на рис. 1, в сравнении с механодеструкцией свидетельствуют об относительно малом вкладе криолиза ПАН ($5 \cdot 10^3$) и ПКА ($7 \cdot 10^3$).

Результаты, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о сложной зависимости кинетики механодеструкции от влажности. Из рисунка следует, что несмотря на малое поглощение воды ПАН, она оказывает как бы пластифицирующее действие пропорционально ее количеству, связанному волокном, т. е., вероятно, увеличивает взаимоподвижность элементов структуры и соответственно снижает эффективность механодеструкции. При замораживании системы, когда этот эффект устраняется, интенсивность деструкции не зависит от содержания влаги.

Для карбоцепного ПАН не может иметь места разрыв цепи вследствие механически активированного гидролиза, криолитический вклад весьма

мал ($5 \cdot 10^3$) и увеличение эффективности механодеструкции при 233—243° К достигается только за счет повышения жесткости системы.

Принципиально иная картина наблюдается для гетероцепочного ПКА, где действие влаги противоречиво: с одной стороны, она пластифицирует структуру и повышает устойчивость к деструкции, а с другой — участвует в механически активированном гидролизе или криолизе и снижает устойчивость полимера к деструкции. Роль воды как гидролизующего агента подтверждается данными ИК-спектроскопии, показывающей возрастание числа концевых групп, и увеличением электрохимического потенциала с $-42,3$ до $-215,2$ мв. Это и приводит к сложной зависимости эффективив-

Рис. 1. Кинетика механодеструкции (1—4) и криолиза (5, 6) при 233—243 (1, 3, 5, 6) и 293—303° К (2, 4)

Рис. 2. Зависимость константы скорости k и предела M_∞ механодеструкции от количества поглощенной влаги при 233—243 (1, 3) и 293—303° К (2, 4)

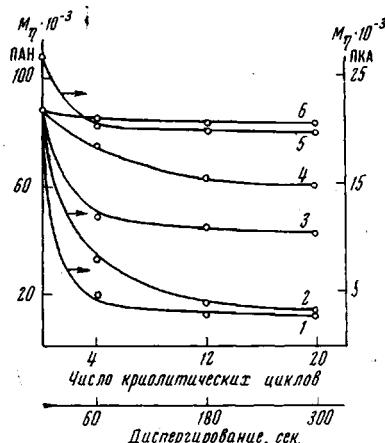


Рис. 1

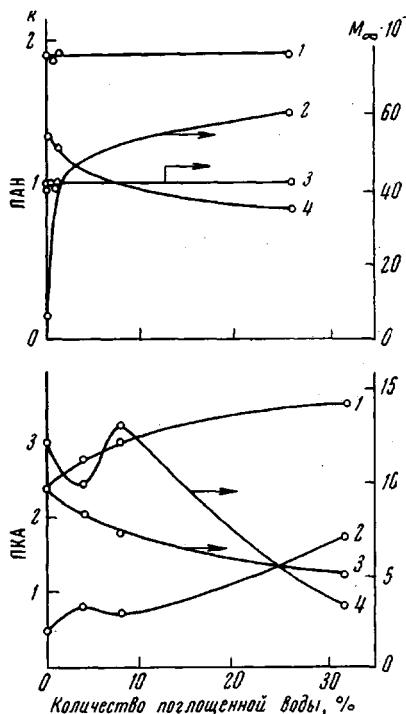


Рис. 2

ности деструкции от влажности, которая только приближенно может быть истолкована с учетом кристалличности ПКА.

При поглощении 4% влаги превалирует действие воды как гидролизующего агента при механической активации еще мало пластифицированной структуры. Эта влага поглощается в интеркристаллических, аморфных областях, связывающих кристаллические образования и подвергающихся максимальному воздействию механических сил в процессе диспергирования.

Количество воды, удерживаемой волокнами

Волокно	Кратность вытяжки, λ	Количество воды, сорбированной при $\Phi, \%$		Количество влаги, удержанной из жидкости, %
		60	100	
ПАН	0	0,9	1,6	29,0
	11	0,7	1,2	26,0
ПКА	0	5,0	10,0	35,0
	5,26	4,0	8,0	32,0

Поглощение 8% влаги приводит к преобладанию пластифицирующего эффекта и некоторому снижению интенсивности деструкции, которая далее опять возрастает вследствие увеличения действующей массы воды как гидролизующего агента. Подтверждением этого является иная зависимость для замороженных систем, где вода, гидратирующая амидные связи, может участвовать в активированном гидролизе (криолизе), но тормозит функции пластификатора.

Таким образом, влажность полимеров при механодиспергировании отражается на интенсивности деструктивных процессов в связи с различными функциями воды, которые она проявляет при поглощении полимерами различной природы.

Выводы

Показано, что при механодеструкции карбоцепного полиакрилонитрила влага играет роль агента, повышающего подвижность структуры и устойчивость к деструкции; на гетероцепной поликапроамид водяная влага оказывает различное влияние в зависимости от ее количества и температуры.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
8 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., А10, 2703, 1968.
2. Н. К. Барамбайм, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Химия», 1971.
3. А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 110, 401, 1956.
4. А. А. Берлин, Е. А. Пенская, Докл. АН СССР, 110, 585, 1956.
5. С. А. Комиссаров, Н. К. Барамбайм, Научные труды МТИЛП, сб. 35, 1970, стр. 71.