

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Штамм, Т. М. Карапутадзе, Ю. И. Скурлатов, Ю. Э. Кирш, А. П. Пурмаль, Тезисы 1-й Всесоюзной конференции по водорастворимым полимерам и их применению, Иркутск, 1979, стр. 16.
2. Ф. П. Сидельковская, Химия N-винилпирролидона и его полимеров, «Наука», 1970.
3. Ю. Н. Козлов, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1970.
4. Е. В. Штамм, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1975.
5. Т. М. Карапутадзе, В. И. Свергун, С. В. Тарабакин, В. П. Панов, Ю. Э. Кирш, Хим.-фарм. ж., 10, 119, 1979.
6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959.
7. Т. М. Карапутадзе, В. Н. Шумской, Ю. Э. Кирш, Высокомолек. соед., 1978, А20, 1854, 1978.
8. H. W. Melville, G. M. Burnett, Techn. organ. Chem., 8, 133, 1953.
9. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974, стр. 213.
10. R. H. Kaplan, F. Rodrigues, J. Appl. Polymer Sci., Appl. Polymer Symposia, N 26, «Polymerisation and Polycondensation Process», 1975, p. 181.
11. В. А. Агасандян, Э. А. Тросман, Х. С. Багдасарьян, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Высокомолек. соед., 8, 1580, 1966.

УДК 541.64:543.544:539(3+839)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАЦЕНАФТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ, СОЧЕТАЕМЫХ С ДЕФОРМАЦИЯМИ СДВИГА, МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Жорин В. А., Трофимова Г. М., Новиков Д. Д.

В настоящее время известно более 100 мономеров, полимеризацию которых удалось осуществить в условиях высоких давлений, сочетаемых с деформациями сдвига [1]. Основное внимание в работах по изучению полимеризации мономеров в указанных условиях уделялось доказательству образования высокомолекулярных соединений и установлению основных кинетических зависимостей полимеризации. В работе [2] сообщалось о том, что после воздействия давления и сдвиговых деформаций происходит увеличение дефектности кристаллической решетки низкомолекулярных веществ. В то же время роль кристаллической решетки мономера в процессе полимеризации твердых веществ при давлениях и сдвиговых деформациях до сих пор неясна. Высказывались предположения об образовании в момент воздействия на вещество высоких давлений и сдвиговых деформаций «квазижидкого» состояния, однако четкого экспериментального подтверждения эта гипотеза не получила.

В работе [3] исследовалась структура сополимеров метилметакрилата и стирола, полученных при высоких давлениях и деформациях сдвига. Было установлено, что строение сополимера близко к статистическому, несмотря на то, что исходная смесь мономеров представляла собой гетерогенную систему. Известно также [4], что ММР сополимеров стирола и метилметакрилата является бимодальным. Эти данные позволяют надеяться, что изучение особенностей строения полимеров, получаемых при давлениях и сдвиговых деформациях, поможет выяснению механизма полимеризации в указанных условиях.

В настоящей работе было предпринято изучение ММР полиаценафтилена (ПАЦ), полученного при воздействии на твердый мономер высоких давлений и сдвиговых деформаций, методом ГПХ.

Полимеризацию мономера проводили на аппаратуре типа наковален Бриджмена при давлениях от 7 до 30 кбар и комнатной температуре. В качестве исходного продукта использовали аценафтилен (т. пл. 93°), очищенный сублимацией в вакууме. Образовавшийся ПАЦ отмывали от мономера этиловым спиртом и анализировали на гель-хроматографе марки «Waters Associates G-200» (растворитель ТГФ, колонки Стирогель, скорость элюирования 1 мл/мин).

Наряду с ПАЦ, полученным при высоких давлениях и сдвиговых деформациях, исследовали также полимеры аценафтилена, полученные в

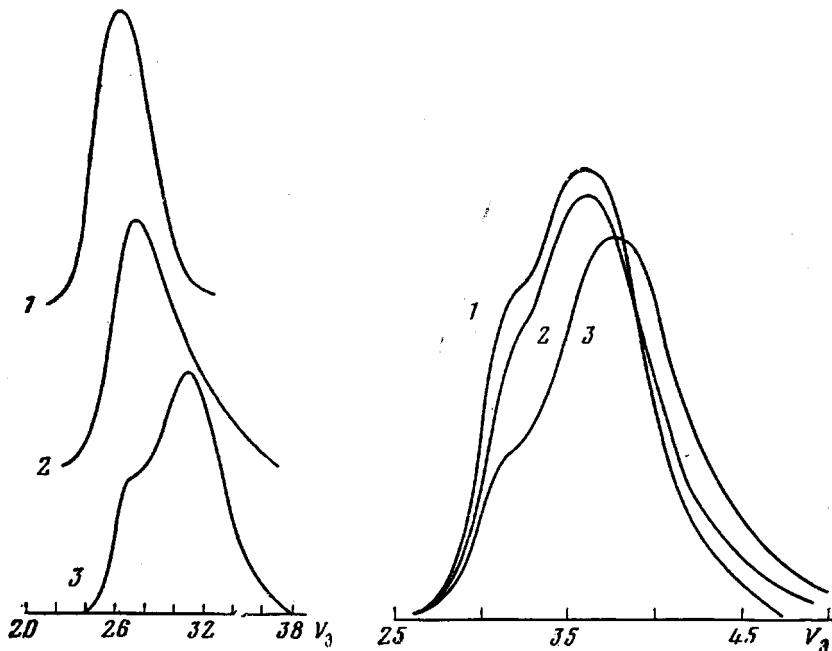


Рис. 1

Рис. 1. Гель-хроматограммы образцов ПАЦ, полученные жидкостной полимеризацией, инициированной перекисью бензоила (1), радиационной жидкостной (2) и твердофазной (3) полимеризацией

Рис. 2. Гель-хроматограммы образцов ПАЦ, полученных при высоких давлениях (15 кбар) и деформациях сдвига с углом поворота наковален 10 (1), 50 (2) и 200° (3)

растворе ацетона при инициировании перекисью бензоила, при облучении твердого мономера и в растворе ацетона.

Все перечисленные полимеры имели полностью совпадающие ИК-спектры.

На рис. 1 представлены гель-хроматограммы некоторых полимеров, полученных в данной работе. Видно, что полимеры, полученные в жидкой фазе, имеют унимодальное распределение. Такое же распределение имеет и ПАЦ, полученный при полимеризации мономера в расплаве [5]. В то же время полимер, полученный при полимеризации твердого мономера, имеет бимодальное распределение, что указывает на сильное влияние кристаллической решетки мономера на полимеризацию в твердой фазе.

Из рис. 2 видно, что при полимеризации мономера в условиях высоких давлений и сдвиговых деформаций происходит образование полимера с бимодальным распределением. Такой вид распределения сохраняется в диапазоне давлений от 7 до 30 кбар и разных углах поворота наковален. На рис. 3 показана зависимость выхода ПАЦ от угла поворота наковален,

из которой видно, что при угле 10° глубина превращения составляет 0,5% и уже наблюдается образование двух максимумов на кривой распределения. По мере увеличения угла поворота наковален (выхода полимера) происходит изменение относительной интенсивности максимумов и максимум, соответствующий низким молекулярным весам, смещается в сторону больших элюэнтных объемов (низких молекулярных масс).

При воздействии на вещество высоких давлений и деформаций сдвига могут протекать не только реакции образования высокомолекулярных продуктов, но и деструкция образующихся полимеров. Возможно, что наблюдаемые особенности на гель-хроматограммах связаны с деструкцией ПАЦ,

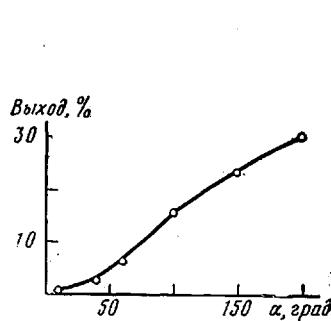


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость выхода ПАЦ от угла поворота наковален α при давлении 15 кбар

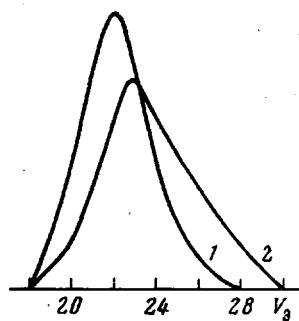


Рис. 4

Рис. 4. Изменение вида гель-хроматограммы ПАЦ, полученного в условиях жидкокомпозитной полимеризации, после воздействия высокого давления и сдвиговой деформации: 1 – исходный образец, 2 – после деформации на 200°

образующегося под действием высоких давлений и сдвиговых деформаций. Для выявления особенностей процесса деструкции ПАЦ в выбранных условиях воздействию высоких давлений и сдвиговых деформаций (при давлении 15 кбар) был подвергнут ПАЦ, полученный в жидкой фазе при радикальном инициировании. Из данных рис. 4 видно, что деструкция полимера приводит к смещению максимума в сторону высоких элюэнтных объемов (низких молекулярных масс) и общему уширению гель-хроматограммы. Ни в одном из опытов по деструкции не удалось наблюдать образования второго максимума на хроматограмме. Следует также отметить, что заметное изменение гель-хроматограммы наблюдалось при углах поворота наковален $>50^\circ$, а бимодальность хроматограммы проявляется при углах 10° . О деструкции полимера при больших углах поворота наковален ($\sim 500^\circ$) сообщалось и в работе [6].

Приведенные данные позволяют заключить, что бимодальные хроматограммы для образцов ПАЦ, полученных при высоких давлениях и сдвиговых деформациях, при углах поворота наковален до 50° не связаны с деструкцией образующегося полимера. Деструкцией можно объяснить различия, возникающие на хроматограммах на более поздних стадиях полимеризации, при углах поворота около 200° .

Возникновение бимодального распределения может являться следствием того, что полимеризация протекает по двум механизмам – радикальному и ионному. Однако имеющиеся экспериментальные данные [7, 8] свидетельствуют о том, что реакции ионного характера имеют место при давлениях 60 кбар и выше; при низких давлениях наиболее вероятен радикальный механизм.

Для получения дополнительной информации о характере полимеризации при высоких давлениях и деформациях сдвига в мономер вводили различные добавки: 10 и 20% мелкодисперсной меди, аморфной двуокиси кремния, гидрохинона, 10% полиэтилена, нитрида бора; исходный мономер смачивали водой. При сравнении гель-хроматограмм полимеров, полученных в присутствии перечисленных добавок и без них при глубинах превращения 10–15%, обнаружить отличий не удалось. Этот факт, по нашему мнению, свидетельствует в пользу того, что полимеризация в условиях высоких давлений и деформаций сдвига протекает именно в твердом мономере, так как если бы имело место «квазижидкое» состояние, то такие добавки, как вода и гидрохинон, неизбежно привели бы к изменению распределения.

Совокупность приведенных данных позволяет заключить, что бимодальные гель-хроматограммы образцов ПАЦ, полученных при высоких давлениях и сдвиговых деформациях, являются следствием полимеризации в твердом мономере. Это означает, что наличие кристаллической решетки мономера может оказывать существенное влияние на процесс. Более того, именно упорядоченное расположение молекул мономера определяет все наблюдаемые особенности полимеризации.

Еще одним свидетельством в пользу твердофазной полимеризации в условиях высоких давлений и сдвиговых деформаций является тот факт, что мелкие кристаллы аценафтилена полимеризуются быстрее, чем крупные: скорость реакции для мономера с размерами кристаллов от 5 до 10 мкм на 25% выше, чем для мономера с кристаллами от 100 до 2000 мкм. По данным работы [9], это означает, что полимеризация протекает по дефектам кристаллической решетки, а именно по дислокациям [10].

Проведенные в данной работе эксперименты, а также литературные данные позволяют высказать следующее предположение о полимеризации при воздействии высоких давлений и деформаций сдвига: воздействие высоких давлений приводит к образованию большого количества дефектов в кристаллах мономеров, среди которых наибольшее значение имеют дислокации. Именно по дислокациям и протекает полимеризация, так как большая часть упругой энергии, затрачиваемой на пластическое деформирование, выделяется при скольжении дислокаций. Образование полимера с бимодальным распределением, возможно, связано с движением дислокаций в различных кристаллографических направлениях или с двумя типами дислокаций — краевыми и винтовыми.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
13 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жаров, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 73, 1973.
2. В. А. Жорин, А. В. Максимчев, М. Я. Кушнерев, Д. П. Шашкин, Н. С. Ениколопян, Ж. физ. химии, 53, 2772, 1979.
3. В. А. Жорин, А. А. Жаров, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 219, 647, 1974.
4. В. А. Жорин, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1975.
5. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, П. И. Лавренко, Ф. Н. Захарова, И. Ф. Гавриленко, Н. Н. Стефановская, Высокомолек. соед., A13, 2532, 1971.
6. В. А. Жорин, Ю. В. Луизо, Н. М. Фридман, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A18, 2677, 1976.
7. А. Б. Соловьев, В. А. Жорин, Л. А. Криницкая, Н. С. Ениколопян, Изв. АН СССР, серия химич., 1977, 1161.
8. А. Б. Соловьев, В. А. Жорин, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 240, 125, 1978.
9. T. A. Fadner, H. Morawetz, J. Polymer Sci., 40, 475, 1960.
10. W. Scherman, G. Wegner, J. O. Williams, J. H. Thomas, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 753, 1975.