

УДК 541.64 : 547.39 : 539.893

ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ, ИНИЦИИРУЕМАЯ
СДВИГОВЫМИ ДЕФОРМАЦИЯМИ

Жорин В. А.

Изучены особенности полимеризации в твердом акриламиде в условиях высоких давлений и сдвиговых деформаций. Показано, что полимеризация проходит по дефектам кристаллической решетки. Исследовано влияние материала рабочей поверхности наковален на процесс полимеризации. Обсуждается вопрос об увеличении напряжения сдвига образца по мере протекания полимеризации.

Акриламид является мономером, для которого наиболее изучена полимеризация при высоких давлениях, сочетаемых с деформациями сдвига. В работах [1, 2] изучались зависимости выхода полимера от угла поворота наковален и от величины давления как в самом акриламиде, так и в акриламиде с различными добавками. На основе рентгеноструктурных исследований был сделан вывод об аморфизации мономера под воздействием сдвиговых деформаций [3]. Из перечисленного видно, что основное внимание в исследованиях уделялось кинетической стороне полимеризации этого мономера, а вопросы, связанные с особенностями протекания полимеризации в кристаллическом мономере, оказались незатронутыми. В то же время кристаллическая решетка мономера может оказать существенное влияние на механизм полимеризации в выбранных условиях.

В настоящей работе изучены особенности полимеризации акриламида при высоких давлениях, сочетаемых с деформациями сдвига, и влияние кристаллической решетки мономера на полимеризацию.

Работа проводилась на аппаратуре типа наковален Бриджмена при давлениях 1000 и 2000 МПа и комнатной температуре.

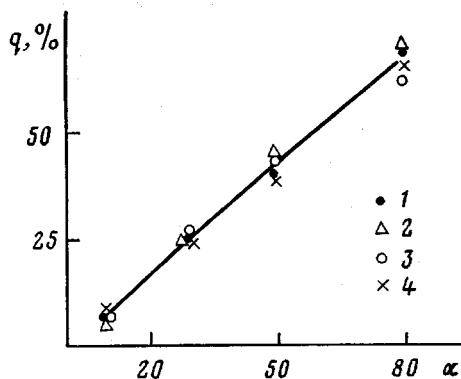
Несмотря на то, что при высоких давлениях в сочетании с деформациями сдвига удалось заполимеризовать более ста мономеров [4], до сих пор не ясен вопрос о влиянии металла, из которого сделаны наковальни, на полимеризацию. Для изучения вопроса о возможной активации полимеризации материалом наковален были изготовлены четыре пары наковален из стали ХВГ. Одна пара гальваническим способом покрывалась медью, вторая — хромом, третья — никелем, а четвертая оставалась непокрытой. Из рис. 1 видно, что разброс экспериментальных данных, полученных на наковальнях с разным покрытием, не превышает $\pm 10\%$. Это означает, что материал рабочей поверхности наковален не влияет на процесс полимеризации в условиях высоких давлений, сочетаемых с деформациями сдвига. Отсюда следует, что полимеризация активируется процессами, которые протекают в образце при пластическом течении материала, вызываемом деформациями сдвига.

В работе [5] проведено рентгеноструктурное исследование ряда органических соединений (среди которых был и акриламид) после воздействия высоких давлений. Полученные данные свидетельствуют о том, что

воздействие высоких давлений приводит к сильному увеличению дефектности кристаллической решетки, однако вопрос о влиянии дефектов решетки на полимеризацию не исследовался.

В данной работе изучено влияние размера кристаллов мономера на кинетику полимеризации при высоких давлениях в сочетании с деформациями сдвига. Размер кристаллов регистрировали с помощью оптического микроскопа. На рис. 2 показаны кристаллы акриламида до воздействия высоких давлений (а) и после сжатия (б). Видно, что воздействие высокого давления приводит к интенсивному дроблению кристаллов мономера. На рис. 2, в, г показаны поверхности отдельных монокристаллов акриламида до и после воздействия высоких давлений. Обращает на себя внимание большое количество дефектов на поверхности кристалла, под-

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от угла поворота наковален при разных покрытиях, нанесенных на рабочие поверхности наковален:
1 — чистые наковальни,
2 — покрытые медью, 3 — никелем, 4 — хромом.
Давление 2000 МПа



вергнутого обработке при высоком давлении. Таким образом, данные оптических исследований не противоречат выводам рентгеноструктурных исследований о дроблении кристаллов органических соединений под действием высоких давлений и о появлении большого количества дефектов в отдельных кристаллах. На основании полученных данных нельзя определить, какого рода дефектами (дислокациями или вакансиями) насыщаются кристаллы мономера при воздействии высоких давлений. При изучении пластически деформированных металлов сообщалось об увеличении как числа дислокаций, так и числа вакансий [6].

Для изучения влияния размера кристаллов мономера на полимеризацию исходные кристаллы с размерами 100–1500 мкм перетирали в ступке. После трехминутного перетирания кристаллы имели размеры в пределах 3–10 мкм. Зависимость выхода полимера при постоянном угле поворота наковален от времени перетирания мономера представлена на рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от размера кристаллов мономера является характерной особенностью твердофазной полимеризации. При этом считается, что если скорость полимеризации в мелких кристаллах выше, чем в крупных, то полимеризация протекает по дефектам кристаллической решетки [7].

Следовательно, можно сказать, что в случае полимеризации акриламида при высоких давлениях в сочетании с деформациями сдвига процесс протекает по дефектам кристаллической решетки. Эта способность акриламида полимеризоваться по дефектам решетки известна и для радиационной твердофазной полимеризации. В широком смысле под дефектами надо понимать границы раздела, трещины, дислокации, вакансии, и в такой формулировке нельзя определить, по каким именно дефектам протекает полимеризация. Наряду с этим в работе [8] при радиационной твердофазной полимеризации было установлено, что полимеризация осуществляется по дислокациям. Поскольку для химического процесса необходим подвод энергии, то естественно предположить, что полимеризация связана с теми дефектами кристаллической структуры, которые имеют избыточ-

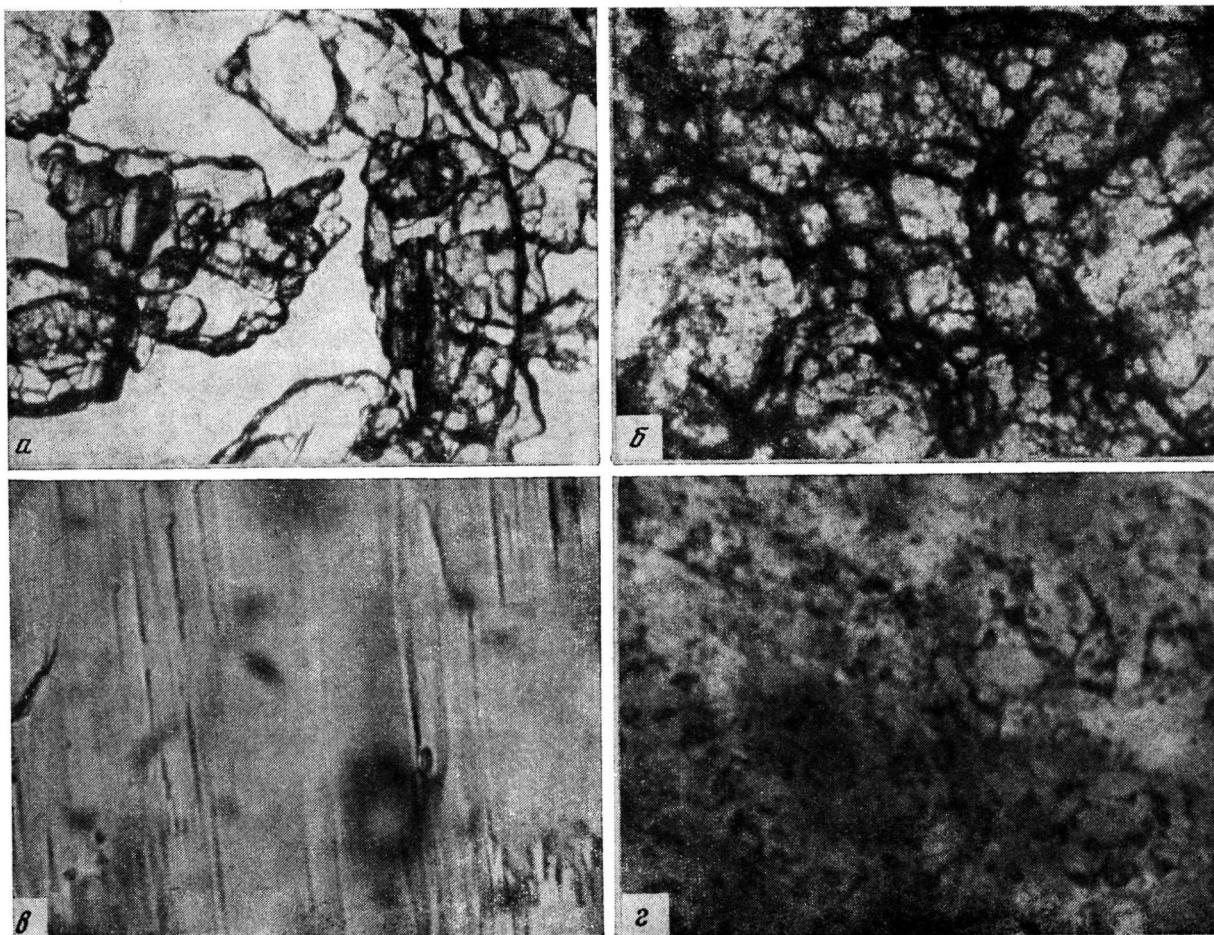


Рис. 2. Фотографии кристаллов акриламида:
а — исходные кристаллы,
б — кристаллы, сжатые до давления 2000 МПа,
γ — поверхность исходного монокристалла, *δ* —
поверхность монокристалла, сжатого до дав-
ления 2000 МПа; $\times 60$

ную энергию. Такими дефектами являются дислокации. При пластическом течении материала происходит скольжение дислокаций и выделяется энергия. Эта энергия может приводить к возбуждению молекул и инициированию полимеризации в твердом мономере.

Степень полимеризации полиакриламида, полученного в выбранных условиях, оказалась равной 150. Это соответствует длине дислокационной линии (длине ядра дислокации, где наиболее вероятно протекание химической реакции) 150–200 нм. Для получения выхода полимера 30% при выбранной степени полимеризации в образце должно образоваться около 10^{18} активных центров (передачей цепи пренебрегаем, считая, что на одном активном центре образуется одна макромолекула). Измерение ин-



Рис. 3

Рис. 3. Зависимость выхода полимера от времени перетирания мономера в ступке. Давление 2000 МПа

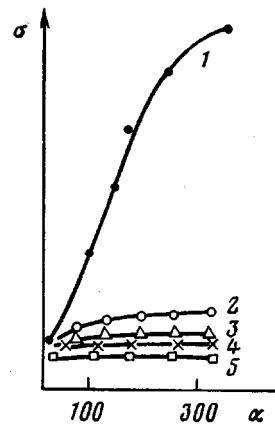


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига акриламида от угла поворота наковален в присутствии добавок ПЭ: 1 – без добавок; 2 – 1, 3 – 5, 4 – 15%; 5 – чистый ПЭ

тенсивности сигнала ЭПР в образцах акриламида после воздействия высоких давлений и сдвиговых деформаций показало, что в образцах содержится 10^{17} – 10^{18} радикалов. Если пренебречь рекомбинацией радикалов в твердой матрице, то можно считать, что каждый второй радикал является тем активным центром, на котором происходит рост полимерной цепи. Таким образом, количество радикалов, найденное в эксперименте, удовлетворительно совпадает с количеством активных центров, необходимых для протекания полимеризации.

В работе [2] сообщалось об увеличении напряжения сдвига в процессе полимеризации акриламида при высоких давлениях и деформациях сдвига, что объясняется образованием полимера с напряжением сдвига выше, чем у мономера. Эта вполне удовлетворительная качественная трактовка не объясняет, как полимер распределяется в мономере. В условиях высоких давлений и сдвиговых деформаций уже при глубинах превращений 10% наблюдается увеличение напряжения сдвига в акриламиде, т. е. при 20%-ном содержании компонента с напряжением сдвига в 3 раза большим, чем у мономера, наблюдается упрочнение материала, состоящего на 80% из более пластического вещества (мономера). Хорошо известно, что введение 5–10% пластичного компонента существенным образом улучшает пластические свойства композиций, состоящих из жесткого материала и пластификатора. В этой связи можно было ожидать, что напряжение сдвига при полимеризации акриламида будет определяться (по крайней мере до конверсии 50%) напряжением сдвига мономера.

Однако в нашем случае это не так, и, учитывая, что всякая пластифицирующая добавка находится в материале в виде отдельной фазы, можно предположить, что увеличение напряжения сдвига, проявляющееся при высоких давлениях и деформациях сдвига, связано с особым расположением полимера в среде мономера. Указанное противоречие заставляет более внимательно отнестись к изучению зависимостей напряжения сдвига акриламида от угла поворота наковален (глубины превращения мономера в полимер).

Для подробного изучения эффекта увеличения напряжения сдвига в акриламиде в мономер вводили разное количество пластификатора —

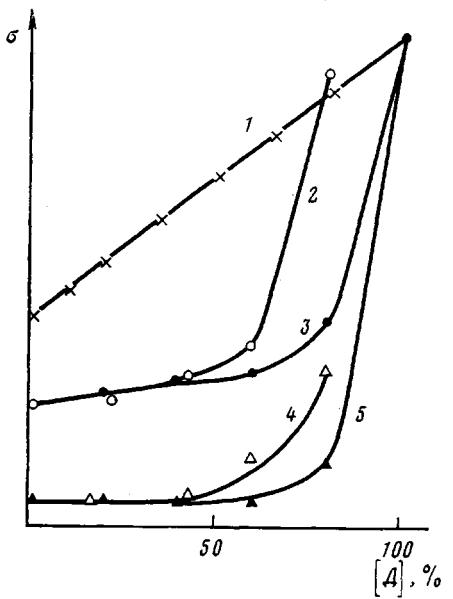


Рис. 5

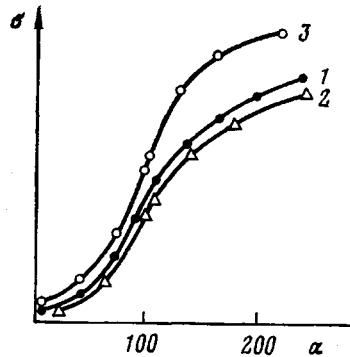


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости напряжения сдвига от количества введенной добавки Д: 1 – изменение напряжения сдвига в акриламиде в зависимости от количества образовавшегося полимера, 2 – нафталин с добавками аморфного SiO_2 , 3 – нафталин с добавками полиакриламида, 4 – пропионамид с добавками аморфного SiO_2 , 5 – пропионамид с добавками полиакриламида. Давление 1000 МПа. Зависимости для пропионамида смешены вниз по оси ординат

Рис. 6. Зависимость напряжения сдвига акриламида от угла поворота наковален: 1 – запись в непрерывном режиме, 2 – с остановкой без сброса давления (кривая смещения по оси абсцисс), 3 – с остановкой и со сбросом давления на 30 мин (кривая смешена по оси ординат). Давление 1500 МПа

ПЭ, у которого напряжение сдвига меньше, чем у акриламида. Количество ПЭ варьировали от 1 до 15%. Полученные зависимости напряжения сдвига от угла поворота наковален показаны на рис. 4. Видно, что даже введение 1% вещества, у которого напряжение сдвига меньше, чем у мономера (а тем более у полимера), приводит к резкому изменению зависимости напряжения сдвига от угла поворота наковален.

На рис. 5 представлены зависимости напряжения сдвига нафталина и пропионамида (пропионамид является насыщенным аналогом акриламида; эти вещества изоморфны) от количества введенных жестких добавок – полиакриламида и аморфного SiO_2 . Эти соединения в условиях высоких давлений и сдвиговых деформаций не претерпевают химических превращений. При концентрации добавок меньше 50% напряжение сдвига определяется в основном присутствием более «мягкого» компонента, т. е. пропионамида или нафталина. Если бы образование полимера в акрил-

амиде происходило в виде отдельной гетерофазы, тогда зависимость напряжения сдвига от количества образовавшегося полимера имела бы аналогичный вид. На рис. 5 показана зависимость увеличения напряжения сдвига в акриламиде от количества образовавшегося полимера, характер которой существенно отличается от того, что имеет место для пропионамида и нафталина. Приведенные данные позволяют заключить, что полимер, образующийся при воздействии высоких давлений и деформаций сдвига, распределяется не в виде гетерогенной фазы (подобно специально вводимым добавкам), а более сложным образом. Для объяснения роста напряжения сдвига в акриламиде с увеличением выхода полимера мы будем использовать дислокационные представления.

Пластическое течение есть процесс скольжения дислокаций, причем по каждой плоскости скольжения проходит несколько дислокаций [9].

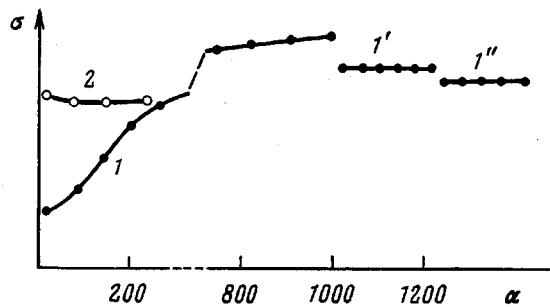


Рис. 7. Зависимость напряжения сдвига σ акриламида (1—1'') и радикального жидкофазного полиакриламида (2) от угла поворота наковален: 1 — начальная стадия изменения σ , 1'' — после сброса давления на 4 ч, 1' — на 14 ч

При движении дислокации выделяется энергия, которая может приводить к инициированию полимеризации. Дислокация, проходя по плоскости скольжения, может встретить на своем пути уже заполимеризованную область, которая будет тормозить ее дальнейшее продвижение. В этом случае для движения дислокаций необходимо большое сдвиговое напряжение. Это одна из возможных причин увеличения измеряемого в эксперименте напряжения сдвига.

Вторая причина увеличения напряжения сдвига может заключаться в том, что рост полимерных цепей происходит как в краевых, так и в винтовых дислокациях. Известно, что указанные дислокации отличаются по своим свойствам [6]. Это должно приводить к тому, что полимерные цепи будут расти не только параллельно плоскостям скольжения, но и перпендикулярно им. При этом будет происходить как бы «армирование» образца полимерными цепями, растущими перпендикулярно плоскостям скольжения. Увеличение количества таких цепей также может привести к увеличению напряжения сдвига.

Таким образом, полимеризация в условиях высоких давлений и сдвиговых деформаций во многом определяется кристаллической решеткой мономера. Поскольку в кристалле существует анизотропия свойств по различным кристаллографическим направлениям, можно ожидать, что и образующийся в твердом мономере полимер по своим свойствам (зависимости напряжения сдвига от угла поворота наковален) будет отличаться от полимера, полученного в изотропной среде, например при радикальной полимеризации в жидкой фазе. Для проверки этого предположения было проведено сравнение полимеров, полученных в жидкой фазе и при воздействии высоких давлений и деформаций сдвига; исследовались зависимости напряжения сдвига от угла поворота наковален при давлении 1000 МПа.

Исследования проводили по следующей схеме: регистрировали напряжение сдвига по мере увеличения угла поворота наковален; при определенном угле поворота останавливали вращение наковален и делали выдержку в несколько часов как под давлением, так и при сбросе давления, затем продолжали регистрацию изменения напряжения сдвига.

На рис. 6 показано изменение напряжения сдвига на участке активного образования полимера. При этих углах поворота наковален выход полимера не превышает 60 %. Видно, что остановка наковален без сброса давления не приводит к изменению характера увеличения напряжения сдвига; остановка со сбросом давления приводит к тому, что при последующей записи напряжение сдвига растет быстрее, чем в опыте сравнения.

При углах поворота наковален, в несколько раз превышающих углы, при которых достигается предельная конверсия, продолжается рост напряжения сдвига (рис. 7). Остановка вращения наковален без сброса давления и на этом участке не приводит к сколько-нибудь заметному изменению. Остановка со сбросом давления и с разными выдержками приводит к понижению напряжения сдвига полиакриламида. Изменение напряжения сдвига от угла поворота наковален для радикального жидкокристаллического полиакриламида показано на рис. 7.

Наблюдаемые различия в изменении напряжения сдвига от угла поворота наковален для полиакриламида, полученного при высоких давлениях и сдвиговых деформациях и при радикальной жидкокристаллической полимеризации, могут быть связаны со специфической упаковкой полимерных цепей, полученных при высоких давлениях. Эта специфика определяется направленным пластическим течением материала образца, которое задается вращением наковален.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казакевич А. Г., Жаров А. А., Ямпольский П. А., Ениколопян Н. С., Гольданский В. И. Полимеризация акриламида в условиях сверхвысоких давлений и деформаций сдвига.—Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 6, с. 1348.
2. Казакевич А. Г., Жаров А. А., Ямпольский П. А., Ениколопян Н. С. Кинетика полимеризации акриламида в условиях высоких давлений в сочетании с деформациями сдвига.—Докл. АН СССР, 1974, т. 215, № 6, с. 1404.
3. Быковская Л. А., Жаров А. А., Каган А. С., Казакевич А. А., Ениколопян Н. С. Рентгеновские исследования превращений акриламида и пропионамида при высоком давлении в сочетании с деформациями сдвига.—Докл. АН СССР, 1971, т. 201, № 5, с. 1140.
4. Жаров А. А. Химические превращения под действием высоких давлений.—ЖВХО им. Менделеева, 1973, № 1, с. 73.
5. Максимычев А. В., Жорин В. А., Кушнерев М. Я., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С. Изменения кристаллической структуры молекулярных кристаллов после воздействия высокого давления и совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций.—Ж. физ. химии, 1979, т. 53, № 11, с. 2772.
6. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972, с. 408.
7. Fadner T. A., Morawetz H. Polymerization in the Crystalline State. I. Acrylamide.—J. Polymer Sci., 1960, v. 45, № 3, p. 475.
8. Schermann W., Wegner G., Williams J. O., Thomas J. M. The Role of Dislocations in the Solid-state Polymerization of Monomers Having Conjugated Triple Bonds.—J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 5, p. 753.
9. Когтрев А. Теория дислокаций. М.: Мир, 1969, с. 95.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
23. VII. 1980

SOLID-PHASE POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE UNDER HIGH PRESSURES INITIATED BY SHEAR STRAINS

Zhorin V. A.

Summary

The features of the polymerization in solid acrylamide in conditions of high pressures and shear strains have been studied. The proceeding of the polymerization along the defects of a crystalline lattice was shown. The influence of the material of the working surface of stakes on the polymerization process was shown. An increase of the shear stress in the sample in the course of the process is discussed.