

## ЛИТЕРАТУРА

1. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981, с. 63.
2. Кодолов В. И. Горючность и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976, с. 97.
3. Кодолов В. И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 274 с.
4. Weil E. D. Flame Retardancy of Polymeric Materials/Ed. by Kuryla W. C., Papa A. J. N. Y., 1975, v. 3, p. 200.
5. Antia F. K., Cullis C. F., Hirshler M. M. Europ. Polymer J., 1982, v. 18, № 2, p. 95.
6. Журко А. В., Пакайчев Ю. С. В кн.: Новое в химии и технологии антистатических и термоогнестойких кож. М., 1981, с. 44.
7. Разинская И. Н., Суменков К. Ф., Середа Э. А., Штаркман Б. П. Пласт. массы, № 2, 1983, с. 49.
8. Мазин Ю. А., Степанов Ю. А. Каучук и резина, № 4, 1963, с. 49.
9. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978, с. 189.
10. McGill W. J. Chemsa, 1977, v. 3, № 6, p. 100.
11. Ballistreri A., Foti S., Montando G., Pappalardo S., Scamorino E. Polymer, 1979, v. 20, № 6, p. 783.

Казанский филиал Всесоюзного  
научно-исследовательского  
института синтетического  
каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
19.XII.1983

УДК 541.64:547.39:532(11+132)

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В ПРОЦЕССЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК

Жорин В. А., Ениколопян Н. С.

Известно, что в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций, когда исследуемое вещество находится в состоянии пластического течения, протекают реакции сополимеризации, поликонденсации и т. д. [1–3]. На примере сополимеризации аценафтилена и малеинового ангидрида было показано [4], что химическое превращение малеинового ангидрида существенно меняется от присутствия второго компонента – аценафтилена. В этой связи представляет интерес детальное исследование процесса полимеризации в присутствии различных по своей природе добавок.

В работе [5] при изучении полимеризации акриламида при воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций было установлено, что некоторые вещества ускоряют процесс полимеризации, а некоторые замедляют. Влияние добавок на интенсивность сигнала ЭПР в акриламиде после пластического течения под давлением исследовано в работе [6]. Оказалось, что небольшие количества ПЭ значительно уменьшают интенсивность сигнала ЭПР в акриламиде; при этом существенно меняется зависимость напряжения сдвига от угла поворота наковален [7].

В данной работе исследовали полимеризацию акриламида как наиболее изученного мономера в присутствии добавок различной химической природы. Добавками служили графиты ОСЧ и КНПС, аморфная  $\text{SiO}_2$  (аэросил), медь, пропионамид, нафталин, антрацен, поливинилциклогексан, ПП, ПТФЭ, ПОЭ, ПЭ низкой плотности (ПЭНП), ПЭ высокой плотности (ПЭВП), ПВХ.

Все добавки представляли собой порошки с размером частиц не более 50 мкм. Добавки вводили в акриламид перемешиванием в ступке; количество добавки варьировалось от 1 до 15 вес. %.

Опыты проводили на аппаратуре типа наковален Бриджмена при давлениях 1000 и 2000 МПа и комнатной температуре.

На рис. 1 представлены зависимости выхода полимера от угла поворота наковален при введении в акриламид углеродных добавок; видно, что при конверсиях до 80% зависимости не пересекаются. Полученные кривые дают основание полагать, что концентрационные зависимости, полученные при постоянном угле поворота наковален и различных давлениях,

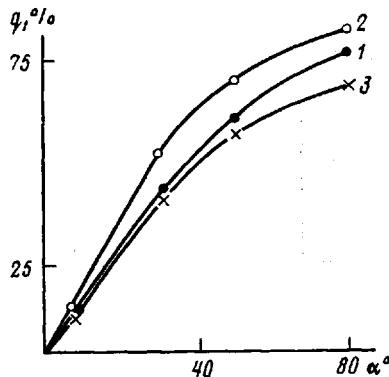


Рис. 1

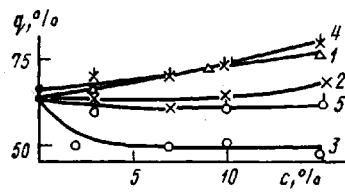


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода поликариламида  $q$  от угла поворота  $\alpha$ : 1 — акриламид, 2 — акриламид с 10% КНПС, 3 — акриламид с 10% ОСЧ

Рис. 2. Влияние количества добавки  $c$  на процесс полимеризации при давлении 1000 (1—3) и 2000 МПа (4, 5): 1 — КНПС; 2, 4 — аэросил; 3, 5 — ОСЧ

будут отражать реальную картину влияния добавок на процесс полимеризации (рис. 2). Медь и аэросил при давлении 1000 МПа слабо влияют на процесс; при давлении 2000 МПа ускоряющее воздействие этих добавок выражено более явно. Ускоряющее действие аэросила и меди, возможно, связано с тем, что оба компонента являются жесткими добавками по отношению к акриламиду. Это означает, что они могут быть источниками дефектов в мономерной матрице, а так как полимеризация акриламида протекает по дефектам решетки, то наличие большего количества дефектов приводит к ускорению полимеризации и увеличению выхода полимера.

Углеродные материалы, несмотря на то что оказывают одинаковое пластифицирующее влияние на процесс пластического течения акриламида, различаются по влиянию на кинетику процесса полимеризации. По-видимому, это различие связано со строением данных материалов: ОСЧ — это натуральный графит с хорошо сформированной слоистой структурой, а КНПС содержит много несовершенных участков. Очевидно, с точки зрения влияния на величину напряжения сдвига различие в структуре этих материалов не имеет значения, а для процесса полимеризации это важно. Возможно, что более разупорядоченная структура КНПС может также служить источником дефектов в кристаллах акриламида.

Из рис. 2 видно также, что замедляющее воздействие графита ОСЧ при увеличении давления до 2000 МПа уменьшается.

На рис. 3, 4 показано влияние низкомолекулярных органических добавок на процесс полимеризации. При давлении 1000 МПа для всех добавок наблюдается уменьшение скорости процесса; при увеличении давления до 2000 МПа различие между добавками стирается и само воздействие добавок на процесс уменьшается.

Представляет интерес выяснить, каково будет влияние добавок при дальнейшем увеличении давления. Однако ответить на этот вопрос на примере акриламида довольно трудно из-за высоких скоростей полимеризации: при давлении 3000 МПа большие степени превращения достигаются уже при углах поворота наковален 20–30°. Возможно, что наблюдаемое уменьшение влияния добавок связано с тем, что их эффективность проявляется в том случае, когда они распределены на молекулярном или близком к этому уровню в массе мономера. В этом случае мы имеем два конкурирующих процесса: с одной стороны, диспергирование добавок и перемешивание ее с мономером, а с другой – полимеризацию мономера.

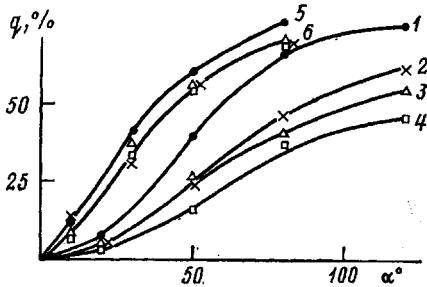


Рис. 3

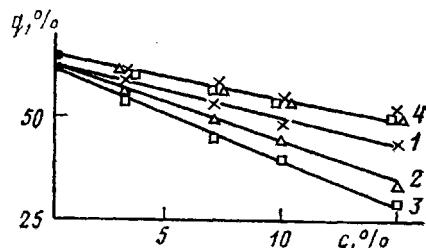


Рис. 4

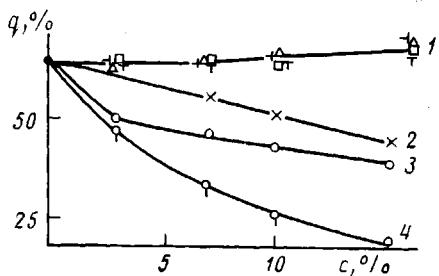


Рис. 5

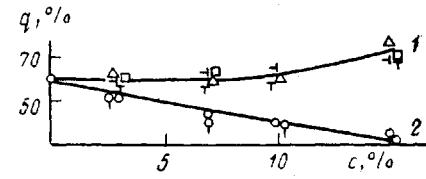


Рис. 6

Рис. 3. Зависимость выхода полиакриламида от угла поворота в присутствии добавок при давлении 1000 (1–4) и 2000 МПа (5, 6): 1, 5 – акриламид; 2 – 10% пропионамида; 3 – 10% нафталина; 4 – 10% антрацена; 6 – 10% пропионамида, нафталина или антрацена

Рис. 4. Влияние количества добавки на полимеризацию акриламида при давлении 1000 (1–3) и 2000 МПа (4): 1 – пропионамид; 2 – нафталин; 3 – антрацен; 4 – пропионамид, нафталин или антрацен

Рис. 5. Влияние количества добавки на полимеризацию акриламида при 1000 МПа: 1 – ПТФЭ, ПВЦГ, ПП или ПВХ; 2 – ПОЭ; 3 – ПЭНП; 4 – ПЭВП

Рис. 6. Влияние количества полимерной добавки на полимеризацию акриламида при 2000 МПа: 1 – ПТФЭ, ПВЦГ, ПП или ПВХ; 2 – ПЭНП, ПЭВП или ПОЭ

Возможно, что полимеризация сильнее ускоряется давлением, чем процесс перемешивания, и в этом случае мы должны увидеть ослабление влияния введенных добавок на процесс полимеризации. Кроме того, при давлении 2000 МПа такой же выход полимера, как и при 1000 МПа, достигается при углах поворота почти вдвое меньших, т. е. при более высоком давлении величина пластического течения меньше, чем при более низком давлении.

На рис. 5 и 6 показано влияние полимерных добавок на полимеризацию акриламида. Большая часть добавок при концентрациях до 10% практически не влияет на процесс и только при концентрациях 15% наблюдается небольшое увеличение выхода полимера, проявляющееся сильнее при увеличении давления. Полученные для ПТФЭ, ПВЦГ, ПП и ПВХ

данные свидетельствуют о том, что при больших концентрациях полимеров, когда основной матрицей становится полимер, а не акриламид, возможно ускорение полимеризации при пластическом течении.

Введение ПЭНД, ПЭВД и ПОЭ приводит к уменьшению выхода полимера. Как и в случае низкомолекулярных органических добавок, увеличение давления приводит к уменьшению степени влияния добавок на процесс полимеризации.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что все исследованные добавки существенно по-разному влияют на процесс полимеризации акриламида при пластическом течении. Это влияние нельзя объяснить в рамках представлений о «жестких» и «мягких» добавках. При рассмотрении поведения многокомпонентных систем необходимо учитывать, что при пластическом течении протекают процессы интенсивного перемешивания на молекулярном уровне.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жорин В. А., Жаров А. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 647.
2. Соловьев А. Б., Жорин В. А., Ениколопян Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 3, с. 717.
3. Жорин В. А., Чеснокова А. Е., Берестнева Г. Л., Коршак В. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 26, № 2, с. 140.
4. Жорин В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975.
5. Казакевич А. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975.
6. Жорин В. А., Мельников В. П. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 389.
7. Жорин В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1816.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
22.XII.1983

УДК 541.64:547.39:532(11+132)

#### ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА ДИНАМИКУ ИЗМЕНЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ СДВИГА АКРИЛАМИДА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ТЕЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

**Жорин В. А., Ениколопян Н. С.**

Первые исследования зависимостей напряжения сдвига от угла поворота наковален и давления были выполнены Бриджменом в основном для неорганических веществ [1, 2]. Позже [3–6] исследовали также и органические соединения. В работе [4] было установлено, что при полимеризации акриламида в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций, когда исследуемое вещество находится в состоянии пластического течения, происходит возрастание величины напряжения сдвига по мере увеличения угла поворота наковален. В работе [7] было высказано предположение, что наблюдаемое увеличение напряжения сдвига в акриламиде связано с торможением дислокаций на полимерных цепях, образующихся в процессе пластического течения под давлением. Однако ряд данных [8, 9] свидетельствует о том, что в выбранных условиях механизм пластического течения может отличаться от традиционного дислокационного, используемого для описания пластического течения в обычных условиях. Понимание механизма пластического течения пред-