

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-

ставляет первостепенное значение для объяснения механизма протекания различных химических реакций под давлением.

В работе [7] было показано, что введение небольших количеств ПЭ в акриламид существенным образом меняет динамику изменения зависимости напряжения сдвига от угла поворота наковален. Представляет интерес более широкое исследование влияния различных по своей природе добавок на поведение акриламида при пластическом течении под высоким давлением.

В данной работе исследовали влияние добавок меди, аморфного SiO_2 (аэросила), графитов марки КНПС и ОСЧ, пропионамида, нафталина, антрацена, ПЭ, ПП, поливинилциклогексана (ПВЦГ), ПОЭ, ПТФ на динамику измерения величины напряжения сдвига акриламида в зависимости от угла поворота наковален. Все добавки, представлявшие собой мелкодисперсные порошки (с размером частиц до 50 мкм), вводили в мономер путем перемешивания в ступке. Количество добавки варьировалось от 1 до 15 вес. %. Давление, при которых проводили измерения величины напряжения сдвига на установке, аналогичной [10], составляли 1000 и 2000 МПа.

На рисунке, *a* представлены зависимости напряжения сдвига σ акриламида от угла поворота наковален α при полимеризации под давлением в присутствии неорганических добавок. Видно, что введение «жестких» добавок меди и аэросила, у которых собственное напряжение сдвига намного больше, чем у мономера (напряжение сдвига аэросила в 6 раз, а меди в 3,5 раза выше, чем у акриламида), приводит к увеличению напряжения сдвига композиции; при этом чем выше концентрация «жесткой» добавки, тем больше напряжение сдвига. Полученные данные свидетельствуют о том, что увеличение напряжения сдвига одинаково для меди и аэросила, т. е. в данном случае оно не зависит от химической природы добавки. В образцах, содержащих добавку меди, после обработки под давлением видны частицы меди с характерной свежевскрытой поверхностью. Это свидетельствует о том, что частицы меди также подвергаются пластическим деформациям при обработке под давлением несмотря на то, что они находятся внутри более мягкого компонента — акриламида.

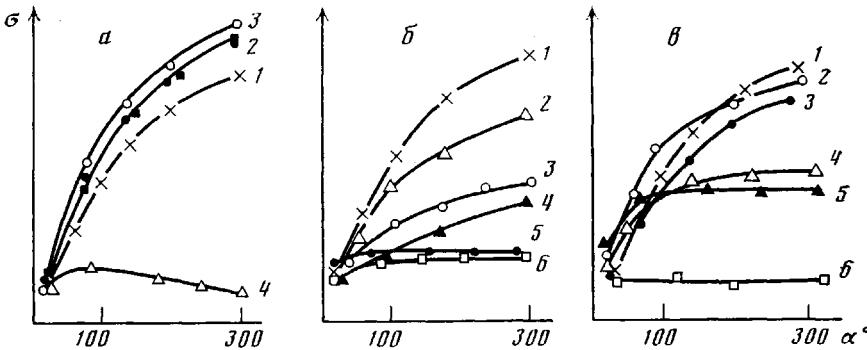
Введение небольших количеств графитов (начиная с 1%) приводит к резкому уменьшению напряжения сдвига композиции. У выбранных углеродных материалов наблюдается сильное увеличение напряжения сдвига от угла поворота наковален уже при давлениях 400–600 МПа [11, 12], а в композиции напряжение сдвига не меняется с углом поворота. Объяснение наблюданного эффекта, по-видимому, заключается в протекании интенсивного процесса перемешивания на атомно-молекулярном уровне [13–15], в результате чего образуется композиция, в которой атомы и молекулы компонентов препятствуют протеканию процессов структурирования как в графите, так и в акриламиде.

Ниже приведены сравнительные данные по величинам напряжений сдвига выбранных низкомолекулярных органических добавок (отношение σ_0 добавки к σ_1 мономера), все добавки обладают напряжениями сдвига ниже, чем у акриламида, и не зависят от угла поворота наковален.

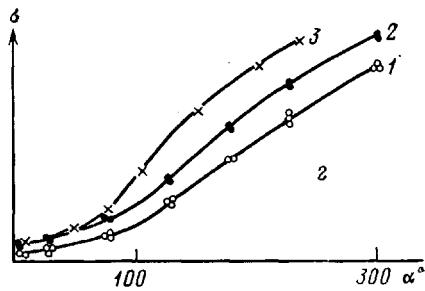
Добавка	Пропионамид	Нафталин	Антрацен
σ_0/σ_1 , %			
при давлении 1000 МПа	68	70	95
2000 МПа	74	90	90

На рисунке, *b* представлены зависимости $\sigma-\alpha$ для смесей акриламида с пропионамидом, нафталином и антраценом, из которых видно, что во всех случаях введение добавок, у которых собственное напряжение сдвига меньше, чем у мономера, приводит к уменьшению напряжения сдвига композиций. Это уменьшение тем больше, чем выше концентрация добавки. Данные, полученные при 2000 МПа, аналогичны.

Можно было бы ожидать, что чем меньше напряжение сдвига добавки, тем более сильным будет уменьшение величины напряжения сдвига ее смеси с акриламидом. Однако полученные данные свидетельствуют о том, что это не так. Влияние пропионамида — наиболее «мягкой» добавки меньше, чем антрацена. Это означает, что воздействие выбранных добавок не сводится к чисто механическому влиянию на процесс пластического течения реакционноспособного мономера. Для понимания изменений на зависимостях $\sigma - \alpha$ в присутствии добавок необходимы данные по кинетике полимеризации, так как, согласно [16], вводимые добавки могут оказывать влияние на кинетику этого процесса.



Зависимость напряжения сдвига от угла поворота при давлении 1000 МПа для акриламида: а: 1 — без добавки, 2 — с 10% меди, 3 — с 10% аморфного SiO_2 , 4 — с 5% графита марки КНПС или ОСИ; б: 1 — без добавки; 2 — с 5%-ной добавкой пропионамида; 3 — с 5%-ной добавкой антрацена; 4 — с 15%-ной добавкой пропионамида; 5 — с 15%-ной добавкой нафтилина; 6 — с 15%-ной добавкой антрацена; в: 1 — без добавки; 2 — с 15%-ной добавкой ПВЦГ; 3 — с 15%-ной добавкой ПВЦГ; 4 — с 5%-ной добавкой ПП; 5 — с 15%-ной добавкой ПП; 6 — с 5%-ной добавкой ПТФЭ, ПОЭ или ПЭ; г: 1 — без добавки на закороченных наковальнях; 2 — без добавки на изолированных наковальнях; 3 — без добавки на закороченных наковальнях при 50°



Относительные величины напряжений сдвига полимеров и акриламида σ/σ_0 (%), использованных в качестве добавок, составляют (при давлении 1000 МПа) 60 для ПЭ, 110 для ПП, 200 для ПВЦГ, 50 для ПОЭ, 80 для ПТФЭ и 300 для поликариламида.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что на малых глубинах превращения некоторые полимеры должны играть роль «жестких» добавок, а на более поздних стадиях процесса полимеризации, когда образуется большое количество поликариламида, напряжение сдвига которого больше, чем у любого выбранного полимера, все полимеры должны проявлять пластифицирующие свойства.

На рисунке, в показаны данные по влиянию полимерных добавок на изменение напряжения сдвига композиций в зависимости от угла поворота наковален. Воздействие ПЭ, ПОЭ, ПТФЭ уже при концентрациях 1–2% приводит к резкому уменьшению напряжения сдвига, и при 5%-ном содержании этих полимеров исследуемая зависимость становится вырожденной.

Влияние ПП и ПВЦГ имеет иной характер в силу того, что напряжение сдвига этих полимеров выше, чем у акриламида, но ниже, чем у полиакриламида. На начальных участках зависимости $\sigma-\alpha$ введение полимеров приводит к увеличению напряжения сдвига: они ведут себя как «жесткие» добавки. На более поздних стадиях обработки, когда образуется большое количество полиакриламида, введенные полимеры начинают играть роль пластификаторов. Характерно, что более пластичный ПП начинает играть роль пластификатора при меньших углах поворота наковален, чем ПВЦГ, и конечное значение напряжения сдвига в композициях, содержащих ПП, ниже, чем у композиций с ПВЦГ. Характерно также и то, что на ранних стадиях и в случаях ПП и ПВЦГ напряжение сдвига тем больше, чем большее концентрация полимерной добавки, а на поздних стадиях, когда полимеры начинают проявлять пластифицирующие свойства, при больших концентрациях полимерной добавки наблюдается меньшее значение напряжения сдвига. Это согласуется с данными, полученными для других пластифицирующих добавок: низкомолекулярных и полимерных.

Обращают на себя внимание начальные участки зависимостей $\sigma-\alpha$: при малых углах поворота напряжение сдвига существенно больше в случае полимерных добавок, чем в случае «жестких» неорганических веществ. Если бы влияние добавок сводилось к чисто механическому воздействию, то тогда добавки с большим напряжением сдвига оказывали бы большее воздействие. Однако данные для неорганических и полимерных добавок противоречат этому. Различие в поведении добавок может быть связано с интенсивным перемешиванием мономера и растущих полимерных цепей с макромолекулами добавки [17]. Кроме того, как было установлено, цепи полиакриламида прививаются к макромолекулам добавки (ПЭ). Таким образом, уже на малых глубинах превращения мономера может образовываться блок-сополимер, который и оказывает основное влияние на процесс пластического течения.

Увеличение напряжения сдвига в акриламиде при пластическом течении связано с образованием полимера. Таким образом, если при одних и тех же углах поворота наковален увеличить содержание полимера в образце, то увеличится и величина напряжения сдвига. Известно [16], что при увеличении температуры скорость полимеризации акриламида возрастает. На рисунке, *г* приведена зависимость $\sigma-\alpha$, полученная для акриламида при 50°. Увеличение напряжения сдвига при повышенной температуре удовлетворительно совпадает с увеличением количества образовавшегося полимера, по данным работы [16].

Известно [18], что внешние электрические поля, приложенные к деформируемым образцам, могут оказывать влияние на процесс пластического течения, препятствуя движению дислокаций. Все зависимости $\sigma-\alpha$, рассмотренные ранее, были получены в условиях, когда наковальни не изолировали от пресса, т. е. измерительная ячейка была заземлена. В этом случае электрические заряды, которые могли бы возникнуть в образце в ходе пластического течения, стекают на землю. На рисунке, *г* показаны зависимости $\sigma-\alpha$, полученные на наковальнях, изолированных от пресса и на закороченных. Напряжение сдвига, полученное на изолированных наковальнях, на 18–24% выше, чем напряжение сдвига, полученное на наковальнях, связанных с прессом. Данный результат свидетельствует о том, что в момент пластического течения в образце появляются электрические поля. Для оценки напряженности возникающих полей по порядку величины к изолированной измерительной ячейке подводили внешнее электрическое поле напряженностью ~10 кВ/см. В этом случае наблюдали уменьшение величины напряжения сдвига на ~10%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bridgman P. W. Proc. Amer. Acad. Art. Sci., 1937, v. 71, № 9, p. 388.
2. Бриджмен П. В. Новейшие работы в области высоких давлений. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
3. Гоникберг М. Г., Шаховский Г. П., Петрова А. А. Журн. физ. химии, 1966, т. 40, № 10, с. 2510.
4. Казакевич А. Г., Жаров А. А., Ямпольский П. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, № 6, с. 1404.
5. Жорин В. А., Жарова А. А., Казакевич А. Г., Ениколопян Н. С. Физика твердого тела, 1975, т. 17, № 2, с. 393.
6. Жорин В. А., Малкин А. Я., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 820.
7. Жорин В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1816.
8. Жорин В. А., Макаров В. А., Козлова О. С., Голиков В. А., Потапов Л. П. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, № 3, с. 646.
9. Жорин В. А., Алексеев Н. И., Грознов И. Н., Кузнецов В. Д., Бакман А. С., Нагорный В. Г., Гольданский В. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 2, с. 391.
10. Жаров А. А., Чистотина Н. П. Приборы и техника эксперимента, 1974, № 2, с. 229.
11. Жорин В. А., Кушнерев М. Я., Шашкин Д. П., Нагорный В. Г., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 3, с. 665.
12. Жорин В. А., Кушнерев М. Я., Шашкин Д. П., Нагорный В. Г., Ениколопян Н. С. Журн. физ. химии, 1982, т. 55, № 10, с. 2486.
13. Жорин В. А., Жаров А. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 647.
14. Жорин В. А., Макарова И. Ф., Ген М. Я., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 2, с. 405.
15. Жорин В. А., Зеленецкий А. Н., Соловьева А. Б., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 10, с. 866.
16. Казакевич А. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975.
17. Крючков А. Н., Жорин В. А., Минонов Н. А., Никольский В. Г., Будницкий Ю. М., Акутин М. С., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 150.
18. Осипьян Ю. А., Петренако В. Ф. Письма в ЖЭТФ, 1973, т. 17, № 10, с. 555.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
22.XII.1983

УДК 541.64:532.132

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-(n-ТОЛИЛ)МАЛЕИМИДА В МАТРИЦЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ТЕЧЕНИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Жорин В. А., Крючков А. Н., Ениколопян Н. С.

В работах [1–5] исследовано поведение низкомолекулярных веществ в полимерной матрице в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций. В некоторых случаях в качестве низкомолекулярных веществ использовали реакционноспособные мономеры. По данным работ [3, 5], введение в полимерную смесь мономера приводит к существенному изменению свойств смеси. Таким образом, обработка веществ под давлением может приводить к модификации свойств полимеров и полимерных смесей. В этой связи возникает вопрос, что происходит с исходным низкомолекулярным мономером, который сам может полимеризоваться при совместном воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций, в тех случаях когда он находится в полимерной матрице. До сих пор особенности протекания процесса полимеризации мономеров в матрице полимера не изучали.