

УДК 541.64:539.893

В. А. Жорин, А. Ф. Исаев, В. В. Туманов, О. Н. Сапрыгин,
Н. С. Ениколопян

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКРИЛАМИДА ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы образцы акриламида после пластического течения под давлением 1 ГПа. Показано, что в образцах при нагревании протекает процесс полимеризации. Исследовано изменение содержания кристаллического мономера в зависимости от угла поворота наковален и уменьшение температуры его плавления. Изучено влияние полиэтилена на процесс полимеризации акриламида при пластическом течении.

Известно [1], что совместное воздействие высоких давлений и сдвиговых напряжений, способствуя переходу твердых тел в состояние пластического течения, приводит к формированию в них большого количества структурных дефектов. В этих условиях удалось наблюдать высокие скорости массопереноса компонентов, повышение скоростей химических реакций [2, 3]. В частности, такое воздействие на кристаллические мономеры вызывает их частичную полимеризацию в твердой фазе, причем выход полимерного продукта слабо зависит от температуры и значительно — от степени механохимического воздействия [4]. Ранее было показано [5], что количество дефектов, возникающих в системах с двумя или более компонентами, всегда выше, чем в однокомпонентных. В этой связи представляло интерес исследовать процесс термической полимеризации в системах, содержащих мономер и продукты его полимеризации, т. е. в квазиоднокомпонентных системах. Подобная ситуация реализуется после пластического течения мономеров под давлением. Другой возможный способ повышения концентрации дефектов в системе — введение компонента, отличающегося по химическим свойствам от мономера. В данном случае определяющим фактором активации химических процессов может являться способность дополнительного компонента к взаимодействию с мономером и образующимся полимером в процессе пластического течения.

В связи с изложенным выше в настоящей работе в качестве объекта исследования был выбран твердый кристаллический мономер — акриламид квалификации ч. д. а. с $T_{\text{пл}}=84^\circ$, закономерности полимеризации которого под давлением были изучены ранее [6, 7]. Вторая исследуемая система — смесь указанного мономера с ПЭВП ГОСТ 16338-77 марка 20908-040 в соотношении 30 вес.% мономера — 70 вес.% ПЭ.

Образцы акриламида и его смесей с ПЭ подвергали воздействию высокого давления на наковальнях Бриджмена. Давление составляло 1 ГПа, угол поворота наковален α изменялся от 0 до 800° . Процесс термической полимеризации и исследование термохимических свойств проводили на термоанализаторе «Du Pont-909» в температурном интервале 20 – 200° . Скорость нагревания 10 град/мин, масса образцов 5–15 мг.

На рис. 1 приведены термограммы различных образцов акриламида. На термограмме исходного мономера присутствует пик теплопоглощения при температуре, соответствующей температуре плавления (84°), при 125° начинается интенсивное тепловыделение, связанное с термической

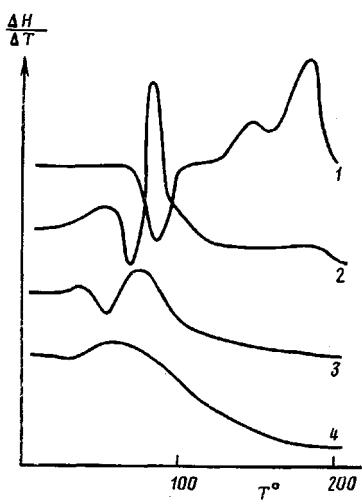


Рис. 1

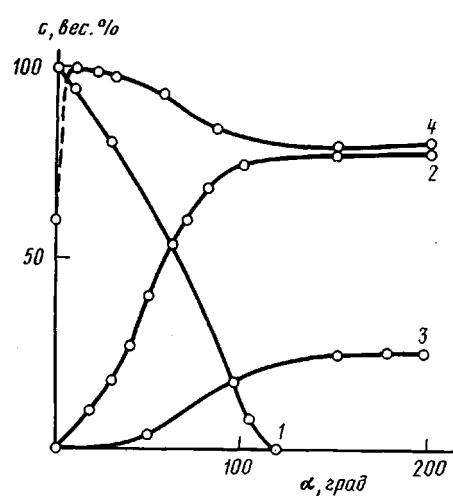


Рис. 2

Рис. 1. Термограммы образцов акриламида после воздействия давления 1 ГПа и деформации сдвига $\alpha=0$ (1), 50 (2), 100 (3) и 150° (4)

Рис. 2. Содержание кристаллической (1), полимерной (2, 4), аморфной фаз (3) в образцах акриламида после воздействия давлений и деформаций сдвига (1–3) и термообработки тех же образцов при 200° (4)

полимеризацией мономера. При втором прогревании того же образца каких-либо тепловых эффектов на термограммах обнаружить не удалось. Теплота плавления мономера, рассчитанная из термограмм, составляла 270 Дж/г и соответствовала табличному значению. Теплота полимеризации равна 750 Дж/г, что соответствует 64%-ному выходу полимера. (Табличное значение теплоты полимеризации для акриламида составляет 1170 Дж/г). Данные экспериментов по химическому анализу смеси совпадали. Таким образом, в результате термической полимеризации часть мономера полимеризуется, а часть, возможно, переходит в аморфное состояние, либо в олигомерное; дальнейшая полимеризация таких продуктов затруднена в силу диффузионных препятствий, о чем свидетельствует отсутствие тепловых эффектов на термограммах при вторичном нагревании образцов.

После пластического течения под давлением на термограммах образцов присутствует пик тепловыделения при 50°, пик теплопоглощения, соответствующий плавлению кристаллов мономера, и сразу за плавлением мономера — интенсивный пик тепловыделения, обусловленный полимеризацией непрореагированного в процессе пластического течения мономера.

Таблица 1

Термохимические свойства акриламида, подвергнутого давлению 1 ГПа и деформации сдвига α

Угол поворота α , град	$T_{\text{пл}} \pm 1^\circ$	$\Delta H_{\text{пл}} \pm 5$, Дж/г	— ΔH полимеризации ± 10		Выход полимера после термообработки до 200°, %
			Дж/г мономера	Дж/г кристалла	
Исходный	84	270	750	1170	64
0	84	270	750	1170	64
10	81	260	1170	1170	100
20	79	240	1170	1170	100
30	75	220	1160	1170	99
50	67	155	1120	1170	95
100	51	15	200	1000	17
150	—	—	80	—	6
200	—	—	50	—	3

При больших углах поворота наковален (150°) на термограмме присутствует небольшой эффект тепловыделения, связанный с полимеризацией оставшегося мономера, а также теплопоглощение в широком температурном интервале, связанное, по-видимому, со вторичными процессами в образовавшемся полимере.

В табл. 1 приведены термохимические характеристики различных образцов акриламида, рассчитанные на основе полученных термограмм. Видно, что обработка под давлением заметно снижает температуру плавления кристаллов мономера, что может быть обусловлено повышением концентрации различного рода дефектов в кристаллической фазе, сильным взаимодействием в системе мономер — полимер, возможно, связанным с прорастанием цепей полимера, образующегося в процессе пластического течения, через кристаллы мономера, т. е. с возникновением квазиоднофазной структуры.

Для выяснения роли каждого из названных факторов в понижении температуры плавления мономерных кристаллов был проведен отжиг образцов при $50-60^\circ$. Можно было ожидать, что при таких температурах произойдет отжиг структурных дефектов и рекристаллизация аморфных областей — при этом должны увеличиться температура и теплота плавления оставшихся мономерных кристаллов. Однако этого не наблюдалось. Даный факт указывает на то, что наибольшее влияние на поведение кристаллов мономера оказывает образование квазиоднофазной структуры.

Важной характеристикой свойств кристаллов является их теплота плавления. Проведенные исследования — расчет энтропии плавления на основе экспериментальных данных и результаты по отжигу структурных дефектов показали, что теплота плавления кристаллов акриламида после обработки под давлением не изменилась и составляла 270 Дж/г. Это позволило рассчитать содержание кристаллической фазы в образцах (рис. 2).

Сопоставление полученных результатов с данными работ [6, 7], в которых содержание полимера в образцах оценивали путем отмыки непрореагировавшего мономера, показало, что при небольших углах поворота наковален ($40-50^\circ$) система состоит из двух фаз — кристаллов мономера и полимера. При больших конверсиях суммарное содержание фаз составляет менее 100%. Это можно быть связано с образованием при пластическом течении олигомерных продуктов, которые растворялись вместе с кристаллами непрореагировавшего мономера при химическом анализе.

Как уже было сказано выше, нагревание образцов, обработанных под давлением, приводило к полимеризации оставшегося мономера. Из данных термохимического анализа можно оценить глубину превращения оставшегося мономера. Оказалось, что степень термоконверсии мономера зависит от угла поворота наковален в экспериментах под давлением и имеет максимум (рис. 2). Результаты, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что образующаяся при пластическом течении олигомерная фаза является химически инертной.

Сравнение протекания процессов термической полимеризации в исходных кристаллах мономера (глубина конверсии не более 65%) и в образцах, обработанных под давлением при малых углах поворота наковален, когда содержание полимера не превышает 10–15%, позволяет заключить, что в результате пластического течения происходит резкая активация процесса полимеризации в мономерных кристаллах (глубина конверсии до 100%). Проведенные оценки теплоты полимеризации исходных кристаллов мономера и прошедших обработку под давлением показали, что теплоты полимеризации, отнесенные к единице массы кристаллического мономера, совпадают. Это свидетельствует о том, что в результате обработки под давлением химическая природа термической полимеризации не изменяется. Активация процесса полимеризации связана скорее всего с изменениями структуры кристаллов акриламида. Наблюданное уменьшение глубины превращения мономера в образцах, прошедших сработку под давлением при увеличении угла поворота наковален, может быть обусловлено ростом диффузионной вязкости материала образцов при накоплении в системе полимера.

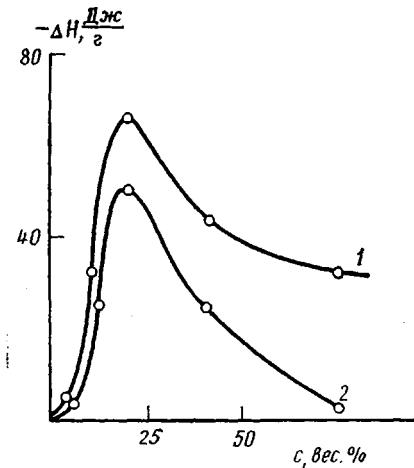


Рис. 3

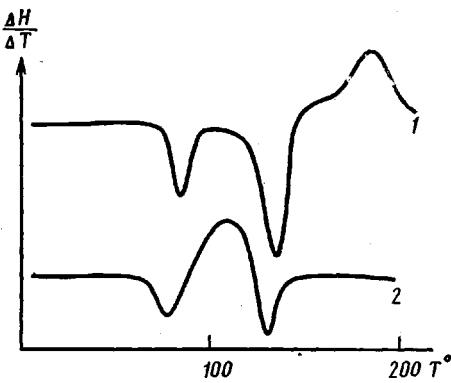


Рис. 4

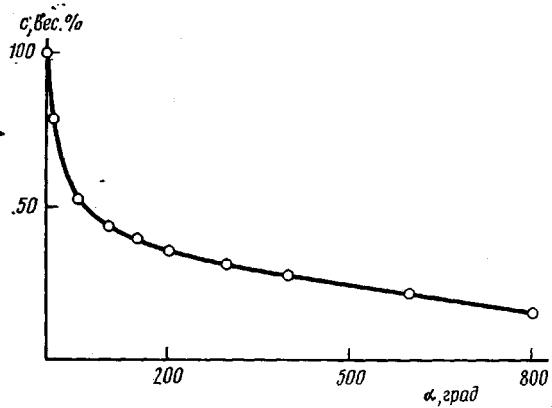


Рис. 5

Характерной особенностью термограмм образцов после обработки под давлением является наличие пика тепловыделения в интервале 30–50°. Температурное положение этого пика не зависит от угла поворота наковален, а его интенсивность меняется с глубиной конверсии мономера (рис. 3). Разделение экзоэффекта от пика плавления проводилось путем продолжения на термограммах базовой линии, характерной для чистого акриламида, до пересечения с кривой плавления.

Как уже отмечалось, нагревание образцов до 50–60° не приводило к рекристаллизации. Напротив, содержание кристаллов мономера несколько уменьшалось — такое изменение скорее связано с процессами постполимеризации в твердой фазе; теплота полимеризации мономера соответствует 1170 Дж/г. Снижение интенсивности тепловыделения при увеличении угла поворота наковален может быть связано с уменьшением концентрации активных центров, ведущих процесс постполимеризации при таких низких температурах.

Из рис. 2 и 3 следует, что максимальные конверсии термической полимеризации при 50–60° и при температуре выше плавления мономера наблюдаются при содержании полимера в образцах, обработанных под давлением до 10–15%.

В работе [8] показано, что присутствие ПЭ резко замедляет процесс полимеризации акриламида при пластическом течении под давлением. Представляло интерес проследить термохимическим методом за поведением смесевых образцов, которые были предварительно подвергнуты воздействию давлений и сдвиговых деформаций.

На рис. 4 приведены термограммы смесей акриламида с ПЭ. На термограмме исходной смеси присутствуют характерные пики плавления акрил-

Рис. 3. Зависимость величины низкотемпературного экзоэффекта полимеризации (при 40–60°) от содержания полимера в системе. Расчет на единицу массы кристалла (1) и образца (2)

Рис. 4. Термограммы образцов смеси акриламида – ПЭ после воздействия давления 1 ГПа и деформации сдвига $\alpha=0$ (1) и 200° (2)

Рис. 5. Зависимость концентрации кристаллов акриламида от угла поворота наковален в системе акриламид – ПЭ. Значения концентраций кристаллов даны в пересчете на мономер

Таблица 2

**Термохимические свойства акриламида в смеси с ПЭ после
воздействия давления и деформации сдвига ***

Угол поворота α , град	$T_{\text{пл}} \pm 1^\circ$	$\Delta H_{\text{пл}} \pm 5$, Дж/г	$-\Delta H$ полимери- зации +10, Дж/г криSTALLA
Исходный	84	270	670
0	84	270	670
50	76	140	960
100	75	120	1170
150	74	110	1130
200	73	100	1040
300	72	90	1040
600	71	60	1250
800	69	40	1500

* Величины ΔH даны в расчете на чистый акриламид.

амида и ПЭ, а также сильное тепловыделение, связанное с полимеризацией мономера. Полученные данные (табл. 2) свидетельствуют о понижении температуры плавления мономера после обработки смеси под давлением, но это снижение существенно меньше, чем в случае образцов, не содержащих ПЭ. Термическая полимеризация оставшегося мономера начинается сразу же после его плавления; при этом теплота полимеризации составляет 1170 Дж/г. Тот факт, что ПЭ препятствует полимеризации акриламида, подтверждается и тем, что даже при углах поворота наковален 800° на термограммах образцов смеси акриламида — ПЭ присутствует пик плавления мономера (рис. 5). Кроме того, на термограммах смесей после обработки под давлением отсутствует низкотемпературный пик тепловыделения, характерный для образцов акриламида. При вторичном прогревании образцов на термограммах наблюдается лишь один эффект плавления ПЭ с типичными для этого материала термохимическими параметрами. Таким образом, можно заключить, что кристаллические фазы компонентов смеси не взаимодействуют и возможное активирующее действие кристаллов ПЭ на акриламид не может быть реализовано.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В. А., Максимычев А. В., Кушнерем М. Я., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 11. С. 2772.
 2. Ассаакумов Е. Г. // Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, 1979. С. 253.
 3. Жорин В. А., Жаров А. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 3. С. 647.
 4. Жаров А. А. // ЖВХО им. Менделеева. 1973. № 1. С. 73.
 5. Жорин В. А., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 144.
 6. Казакевич А. Г., Жаров А. А., Ямпольский П. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 6. С. 1404.
 7. Жорин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1816.
 8. Жорин В. А., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 202.
- Институт химической физики
АН СССР
- Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР

Поступила в редакцию
27.01.1988

V. A. Zhorin, A. F. Isaev, V. V. Tumanov, O. N. Saprygin,
N. S. Yenikolopyan

THERMOCHEMICAL STUDY OF ACRYLAMIDE AFTER PLASTIC FLOW UNDER HIGH PRESSURE

Summary

Acrylamide samples after plastic flow under 1GPa pressure have been studied by DSC method. In samples under heating the polymerization is shown to proceed. The change of content of the crystalline monomer depending on the angle of the anvil turn and decrease of its melting point has been studied. PE effect on polymerization of acrylamide under plastic flow is shown.