

УДК 541.64:539.3:547.298

ВЛИЯНИЕ ПРОПИОНАМИДА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛАМИДА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ¹

© 2002 г. В. А. Жорин*, А. Н. Зеленецкий**, Е. В. Матухина ***, И. С. Разумовская***

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

***Московский педагогический государственный университет им. В.И. Ленина
119882 Москва, М. Пироговская ул., 1

Поступила в редакцию 04.12.2001 г.
Принята в печать 16.05.2002 г.

Исследовано влияние на полимеризацию акриламида его насыщенного аналога (пропионамида) в условиях пластического деформирования при давлении 0.5–2 ГПа. Существенное уменьшение скорости полимеризации мономера в присутствии пропионамида связано с перемешиванием компонентов смесей на молекулярном уровне, что приводит к внедрению в решетку мономера неактивных молекул и увеличению расстояний между молекулами мономера.

Многие органические соединения испытывают химические превращения, будучи подвергнуты совместному воздействию высокого давления и сдвиговых деформаций; наибольшее число работ в этой области посвящено исследованию полимеризации различных виниловых мономеров. На примере акриламида наиболее подробно изучены особенности полимеризации, протекающей в мономерах при пластическом деформировании при различном давлении [1].

В работах [1, 2] сообщено о том, что небольшие добавки (до 10 мас.%) низкомолекулярных органических соединений могут уменьшить скорость полимеризации акриламида, протекающего при пластическом деформировании под высоким давлением. Одним из таких веществ является пропионамид – насыщенный аналог акриламида. Механизм понижения скорости полимеризации мономера, превращение которого протекает по дефектам кристаллической решетки в присутствии гетерогенной добавки [3], до сих пор остается неясным. В насто-

ящей работе исследовали полимеризацию акриламида в смесях с пропионамидом; при этом содержание последнего достигало 80%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили акриламид с $T_{\text{пп}} = 84^{\circ}\text{C}$, пропионамид с $T_{\text{пп}} = 80^{\circ}\text{C}$. Исходные смеси акриламида и пропионамида готовили двумя способами: перемешиванием в ступке (твердодвигательное смешение), растворением компонентов в ацетоне с последующим высушиванием (растворительное смешение). Готовые смеси подвергали пластическому деформированию при 0.5, 1 и 2 ГПа и комнатной температуре на аппаратуре типа наковален Бриджмена. Глубину конверсии мономеров определяли взвешиванием после отмычки низкомолекулярных продуктов ацетоном или спиртом. РСА образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены типичные зависимости конверсии акриламида от степени деформации (угла поворота наковален) при разном давлении. На осно-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33099).

E-mail: anzel@ispn.ru (Зеленецкий Александр Николаевич).

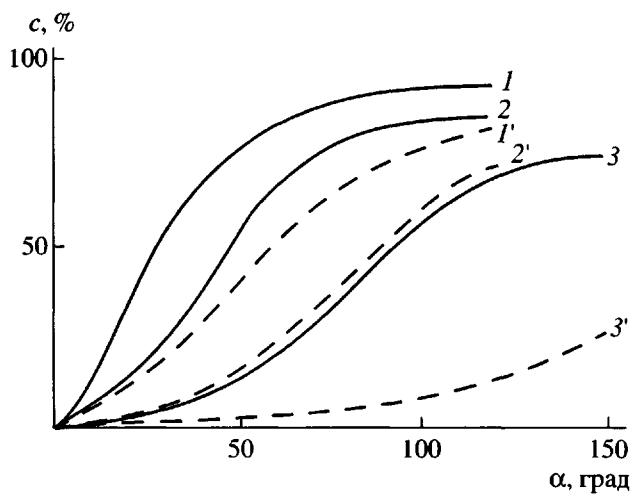


Рис. 1. Зависимость конверсии c акриламида от угла поворота наковален при давлении 2.0 (1, 1'), 1.0 (2, 2') и 0.5 ГПа (3, 3') для акриламида (1-3) и его смесей с пропионамидом (30%), приготовленных твердофазным смешением (1'-3').

в этих данных были выбраны условия обработки смесей акриламида с различными компонентами для исследования влияния второго компонента на величину конверсии мономера. Давление и значения угла поворота наковален при добавлении пропионамида соответствовали значениям, при которых в отсутствие пропионамида глубина конверсии чистого мономера составляла ~70%. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, глубина конверсии акриламида в смесях с пропионамидом монотонно уменьшается во всем диапазоне углов поворота наковален. Это обстоятельство позволяет проводить анализ влияния пропионамида на глубину конверсии мономера при фиксированных условиях обработки (давлении и угле поворота наковален) не проводя измерений глубины конверсии во всем диапазоне углов поворота наковален для каждого состава смесевых образцов.

На рис. 2 представлены зависимости конверсии акриламида от содержания пропионамида в исходных смесях, приготовленных при твердофазном смешении компонентов в ступке, которые свидетельствуют о том, что увеличение содержания пропионамида в смесях приводит к монотонному снижению количества образующегося полимера. При этом наиболее сильно влияние пропионамида проявляется при давлении 0.5 ГПа, а не при 2 ГПа, как можно было ожидать. Величина относительного уменьшения конверсии мономера в смесях с содержанием пропионамида 30% снижается практически линейно с повышением давления обработ-

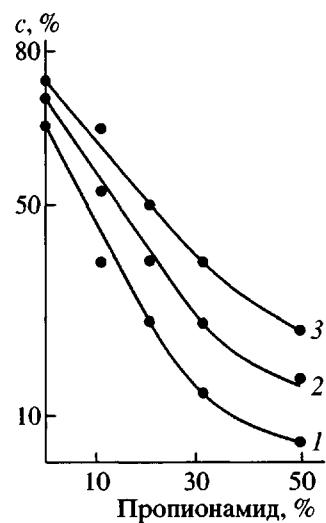


Рис. 2. Зависимости конверсии акриламида от содержания пропионамида в исходной механической смеси компонентов при фиксированных условиях обработки. $p = 0.5$ (1), 1.0 (2) и 2 ГПа (3); $\alpha = 120^\circ$ (1), 70° (2) и 50° (3).

ки и линейно возрастает по мере увеличения угла поворота наковален (рис. 3).

Как показывают микроскопические исследования, в результате твердофазного смешения образуется гетерогенная смесь компонентов с размером частиц ~10 мкм. В процессе пластического деформирования размер частиц уменьшается, и в пределе можно получить смесь компонентов однородную на уровне близком к молекулярному [4]. Акриламид и пропионамид изоморфны и при выделении из общего растворителя должны образовывать сокристаллы. Это обстоятельство является важным для понимания поведения смесей мономера и его насыщенного аналога, полученных из ацетонового раствора.

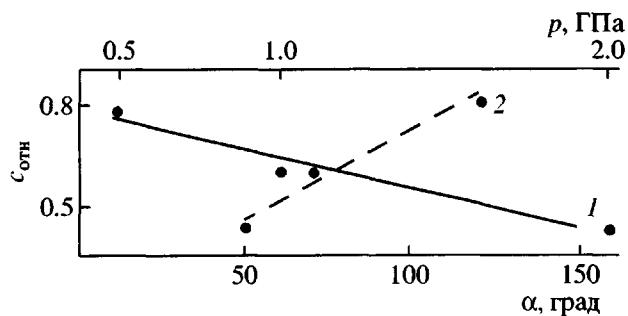


Рис. 3. Зависимости относительного изменения конверсии от давления (1) и угла поворота наковален (2) при содержании пропионамида в исходной механической смеси компонентов 30%.

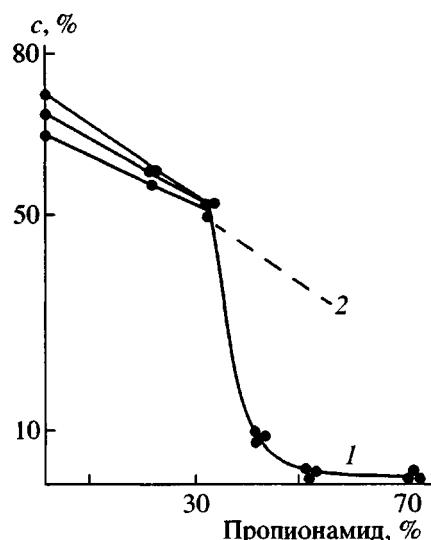


Рис. 4. Зависимость конверсии акриламида от содержания пропионамида в исходных смесях, полученных растворным смешением, при 0.5, 1.0, 2.0 ГПа (1) и от количества образовавшегося при полимеризации полиакриламида при 1 и 2 ГПа (2).

На рис. 4 приведены зависимости конверсии акриламида от содержания пропионамида в исходных смесях, приготовленных из раствора. Полученные при разном давлении зависимости полностью идентичны. Ход зависимостей условно можно разделить на три участка. На первом участке при малом содержании пропионамида в смеси конверсия мономера линейно уменьшается по мере увеличения содержания пропионамида. На втором участке в диапазоне концентраций пропионамида 30–50% степень превращения мономера резко понижается при росте содержания пропионамида, и далее начинается третий участок, на котором конверсия мономера крайне мала и практически не зависит от содержания пропионамида в образцах. Таким образом, поведение более гомогенных смесей существенно отличается от поведения гетерогенных.

Из данных рис. 1 можно рассчитать конверсию мономера в зависимости от количества образовавшегося в процессе обработки под давлением полиакриламида при давлении 2 ГПа и угле поворота наковален 50°, а также при давлении 1 ГПа и угле поворота наковален 70°. Полученная таким образом зависимость является линейной до содержания пропионамида 50% в образцах; линейная экстраполяция этой зависимости показывает, что она пересекается с осью абсцисс при содержании в образцах полиакриламида 100% (рис. 4). Таким образом, можно сделать вывод, что уменьшение выхода полиакриламида в образцах, приготовленных растворным смешением при концентрациях пропионамида до 30%, связано с влиянием

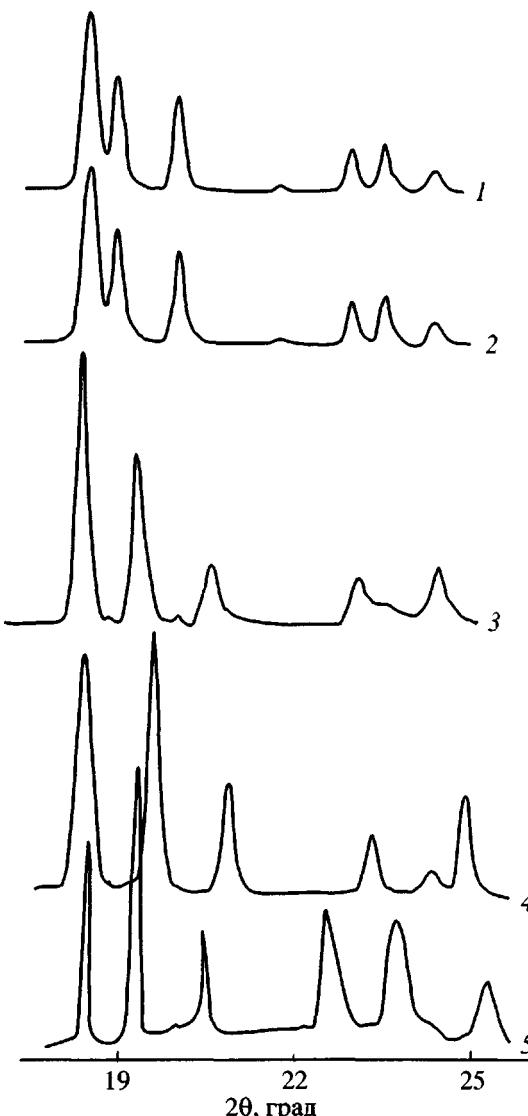


Рис. 5. Дифрактограммы акриламида (1), сокристаллов с содержанием пропионамида 50% (2) и 25% (3), пропионамида (4); 5 — механическая смесь компонентов с содержанием пропионамида 30% после обработки при 0.5 ГПа.

полимера, образующегося в процессе пластического течения.

Однаковая кристаллическая структура акриламида и пропионамида (моноклинная) несколько отличается параметрами решетки. Так, согласно работе [1] в акриламиде $a = 8.408$, $b = 5.792$, $c = 9.777$ Å и $\beta = 118^\circ 34'$; в пропионамиде $a = 9.74$, $b = 5.74$, $c = 9.02$ Å и $\beta = 113^\circ 30'$ [5]. Поэтому все линии на дифрактограммах пропионамида сдвинуты по отношению к линиям акриламида в сторону меньших углов дифракции (рис. 5). При этом дифрактограммы образцов, приготовленных твердофазным смешением компонентов, являются

простой суперпозицией дифрактограмм исходных веществ. У образцов, полученных растворным смешением, во всем диапазоне соотношений компонентов на дифрактограммах присутствуют одиночные линии, угловое положение которых меняется от состава смесей. По мере увеличения содержания пропионамида линии монотонно смещаются в сторону меньших углов дифракции. Из этого следует, что при повышении содержания пропионамида в образцах расстояние между молекулами акриламида в их сокристаллах возрастает.

Обработка под давлением 0.5 ГПа кристаллов акриламида не оказывает никакого влияния на положение линий в их рентгеновском спектре, слабо увеличивает ширину этих линий и заметно понижает их интенсивность по мере роста угла поворота наковален, т.е. степени деформации и соответственно доли образовавшегося полимера. Увеличение в образцах количества полимера сопровождается формированием аморфного гало на рентгенограммах. Обработка под давлением пропионамида практически не оказывает влияния на его рентгеновский спектр.

После обработки под давлением 0.5 ГПа механических смесей компонентов с содержанием пропионамида 25 и 50% в их дифрактограммах присутствовал набор одиночных линий, смещенных в сторону меньших углов дифракции по сравнению с линиями акриламида. Такие изменения в дифрактограммах свидетельствуют об образовании сокристаллов в смеси порошкообразных компонентов. По угловому расположению линии, при сравнении его с положением аналогичных линий в спектрах сокристаллов, полученных растворным смешением, можно заметить, что положение линий в образцах с содержанием пропионамида 25%, приготовленных твердофазным смешением, соответствует расположению линий в образцах твердого раствора с содержанием пропионамида 10–12%; у механических смесей с содержанием пропионамида 50% положение линий соответствует расположению линий с содержанием пропионамида 30% в твердом растворе. Очевидно, что при выбранных условиях обработки под давлением не весь пропионамид, находящийся в гетерогенной смеси, участвует в образовании твердого раствора с акриламидом.

Радиационная твердофазная полимеризация акриламида протекает по дефектам кристаллической решетки [3]. Однако до сих пор нет четких представлений о том, как происходит инициирование полимеризации и рост полимерной цепи в кристаллах мономера, подвергаемых воздействию высокого давления и сдвиговых напряжений.

Как показано выше (рис. 2), зависимость конверсии акриламида от количества образующегося полимера совпадает с зависимостью конверсии мономера в образцах твердых растворов при содержании в них пропионамида до 30%. Это означает, что одна молекула пропионамида, приходящаяся на четыре молекулы акриламида, не оказывает влияния на скорость полимеризации твердого раствора акриламида с пропионамидом. Процесс резко замедляется, если одна молекула пропионамида в решетке сокристалла приходит менее чем на три молекулы мономера.

При деформировании "твердофазных" смесей наряду с образованием полиакриламида, тормозящего полимеризацию на более глубоких стадиях полимеризации, параллельно протекает процесс проникновения молекул пропионамида в решетку мономера с образованием сокристаллов. При этом последовательно формируются твердые растворы с различным соотношением компонентов, и резкие изменения в зависимостях конверсии от количества введенного в образцы пропионамида не обнаруживаются.

Для эффективного проникновения молекул пропионамида в кристаллическую решетку мономера важно количество структурных дефектов в акриламиде, по которым будет проходить передача молекул пропионамида. Одним из параметров, который будет определять число структурных дефектов, является величина деформации (угол поворота наковален).

В работе [6] при исследовании процесса накопления структурных дефектов в смесях Cu-Al методом РСА было установлено, что процесс формирования дефектов в диапазоне давлений 1–6 ГПа не зависит от давления, а определяется величиной деформации. В случае полимеризации смесей акриламида и пропионамида свидетельством в пользу того, что процесс формирования структурных дефектов определяется величиной угла поворота наковален, является линейная зависимость относительного уменьшения конверсии мономера от угла поворота наковален при деформировании образцов при разных давлениях (рис. 2).

Наряду с количеством структурных дефектов в кристаллической решетке мономера существенное влияние на процесс проникновения молекул пропионамида должна оказывать величина межмолекулярного расстояния в кристалле мономера. Данный параметр уменьшается под воздействием внешнего давления в диапазоне 0.5–2 ГПа для органических соединений практически линейно. Это означает, что по мере увеличения давления молекулам пропионамида все труднее будет

проникать в кристаллическую решетку мономера. Возможно, что отражением такого возрастающего "сопротивления" кристаллической решетки акриламида проникновению молекул пропионамида, выраженного в относительных единицах конверсии, является линейное уменьшение влияния пропионамида на полимеризацию по мере увеличения давления, при котором проводили полимеризацию (рис. 3).

Из изложенного анализа следует, что наиболее вероятной причиной понижения скорости полимеризации акриламида в присутствии пропионамида при пластическом течении под давлением является перемешивание реакционноспособных молекул мономера с молекулами насыщенного аналога, внедрение неактивных молекул в решетку мономера и соответственно увеличение расстояния между молекулами. Таким образом, мы впервые можем наблюдать влияние топологии

решетки на скорость полимеризации акриламида в условиях воздействия высоких давлений и сдвиговых напряжений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казакевич А.Г. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ СССР, 1975.
2. Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 202.
3. Иванов Р.С. // Радикационная полимеризация. Л.: Химия, 1967.
4. Жорин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 559.
5. Fadner T.A., Morawetz H. // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. P. 475. C. 157.
6. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 144.

Effect of Propionamide on Acrylamide Polymerization under High-Pressure Plastic Deformation

V. A. Zhорин*, A. N. Zelenetskii**, E. V. Matukhina***, and I. S. Razumovskaya***

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

***Moscow State Pedagogical University,
ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119882 Russia

Abstract—The polymerization of acrylamide under plastic deformation at a pressure of 0.5–2 GPa, as affected by its saturated analog, propionamide, was examined. A pronounced decrease in the rate of acrylamide polymerization in the presence of propionamide is related to the mixing of blend components at a molecular level; as a result, inactive molecules insert into the monomer lattice and distances between monomer molecules become larger.