

УДК 541.124.16

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. БЫКОВСКАЯ, А. А. ЖАРОВ, А. С. КАГАН, А. Г. КАЗАКЕВИЧ,  
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

## РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ АКРИЛАМИДА И ПРОПИОНАМИДА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ В СОЧЕТАНИИ С ДЕФОРМАЦИЕЙ СДВИГА

Как показано в работах (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), в условиях высоких давлений в сочетании с деформацией сдвига (в.д. + д.с.) могут происходить превращения химических веществ, проводящие к образованию полимеров. В работе (<sup>3</sup>) приводятся основные закономерности полимеризации акриламида при в.д. + д.с. и делаются предположения относительно механизма полимеризации. Очевидно, для понимания механизма полимеризации в этих условиях весьма важно знать физическое состояние вещества.

В настоящей работе поставлена задача исследовать рентгеновскими методами превращения акриламида и его насыщенного аналога пропионамида в условиях в.д. + д.с. Акриламид и пропионамид обладают одинаковой кристаллической решеткой и изоморфны друг другу при всех соотношениях. Акриламид в обычном состоянии имеет моноклинную кристаллическую решетку  $P2_1/C$ . Полиакриламид аморфен. Акриламид и пропионамид, очищенные многократной кристаллизацией из бензола, имели температуру плавления 84,0 и 80,6 соответственно. Опыты при в.д. + д.с. проводились на аппаратуре типа наковален Бриджмена при 20° и давлении 10 и 20 кбар.

Рентгеновские исследования образцов проводились на дифрактометре УРС-50 ИМ в монохроматическом излучении  $\text{CuK}_\alpha$ . При наблюдении за интенсивностью кристаллического отражения акриламида возникает трудность, заключающаяся в том, что исходный мономер (поликристаллический) имеет форму пластинок из сросшихся кристаллов с преимущественной ориентацией оси [001] перпендикулярно поверхности. При изготовлении образцов для рентгено съемок образуется «текстура укладки» [001] перпендикулярно поверхности образца, которую не удалось снять полностью растиранием мономера до опыта при в.д. + д.с. По этой причине для наблюдения за изменением кристалличности образцов была выбрана не самая сильная линия рентгеновских отражений [001]: а линия под углом  $2\theta = 28,3^\circ$  (на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении), которая составлена из двух отражений [201] и [012]. Кристаллические плоскости, дающие эти отражения, расположены под разными углами к оси текстуры, поэтому линия, соответствующая этим отражениям, наименее чувствительна к наличию и изменению текстуры в образце. Однако интенсивность выбранной линии невелика и точность в определении степени кристалличности образцов была  $\pm 5\%$ . Точность определения оценивалась на искусственно приготовленных смесях акриламида и полиакриламида (см. рис. 1).

Исследование образцов пропионамида после опыта с давлением 10 и 20 кбар и поворота наковальни на угол до  $360^\circ$  и образцов акриламида ( $P = 10$  кбар, угол поворота  $15^\circ$ ) показало, что кристалличность образцов практически не уменьшается после опытов при в.д. + д.с. (рис. 1, 2). При больших углах поворота наблюдается аморфизация акриламида, причем количество аморфной фазы превышает количество полимера в

тех же образцах. Одновременно было замечено в некоторых случаях, что количество аморфной фазы в образцах несколько уменьшается с течением времени. Это наводит на мысль, что при в.д. + д.с. аморфизация органических веществ может происходить уже на малых углах, а наблюдаемая высокая кристалличность обусловлена рекристаллизацией образца за время подготовки его к измерению кристалличности. В этом случае полимер, появившийся в результате частичной полимеризации акриламида, затрудняет процесс рекристаллизации, что приводит к наблюдаемому на опыте значительному увеличению аморфной части по сравнению с количеством имеющегося в образце полимера (рис. 1).

Для проверки этого предположения исследованы смеси пропионамида с полиакриламидом до опыта, через 2 и через 10 час.

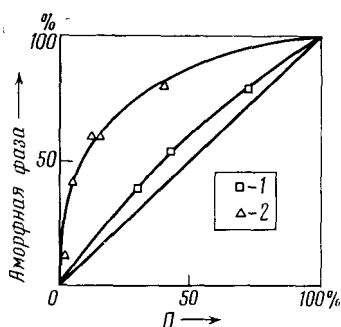


Рис. 1. Изменение доли аморфной части с содержанием полимера в образце акриламида: 1 — радиационный способ полимеризации, 2 — полимеризация при в.д. + д.с.

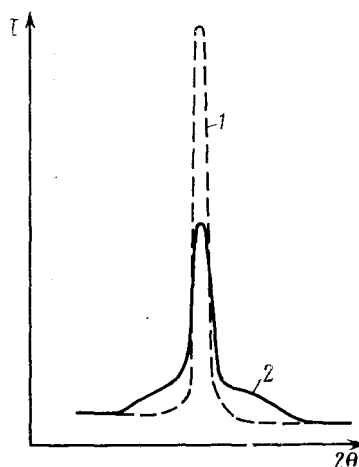


Рис. 2. Изменение формы линии (001) пропонамида после давления со сдвигом 30% пропонамида и 70% полиакриламида: 1 — до давления, 2 — после давления

после действия в.д. + д.с. Как видно (рис. 2), после в.д. + д.с. основание линии значительно расширилось [001]. Интегральная интенсивность при этом не изменилась. Над широким основанием осталась узкая линия кристаллического отражения. Искажения линии с течением времени снимаются, и через 10 час. после опыта рентгенограмма становится точным повторением рентгенограммы до опыта. Видно, что под действием сдвига происходит или разрушение (дробление) значительной части кристаллов пропонамида или же их сильное искажение. После опыта происходит восстановление кристаллов, задержанное наличием молекул полиакриламида, так как при аналогичной обработке чистого пропонамида форма линий не изменяется. Для смесей пропонамида с парафином наблюдается аналогичная картина, но эффект выражен значительно слабее.

В связи с этими экспериментами следует уточнить понятие «аморфизации» органических кристаллов при в.д. + д.с. Уменьшение интенсивности кристаллических отражений может происходить как при действительной аморфизации, так и при таком сильном дроблении или искажении части кристаллов, что их рентгеновские отражения сливаются с фоном. На рентгенограмме образцов с большим количеством аморфной фазы не наблюдаются диффузные гало, видимые при большом количестве полимерной фазы. Отсюда следует предположить, что давление и сдвиг не ведут к истинной аморфизации, а скорее к дроблению кристаллов до размера порядка 20—40 Å, а затем к рекристаллизации, если ей не мешают имеющиеся длинные цепи полимера (наличие больших ис-

кажений следует поставить под сомнение, так как ширина линий не сильно увеличивается с углом отражения). Разрушение кристаллов мономера можно было бы объяснить действием прорастающих через них полимерных цепей. Однако опыты с определением количества аморфной фазы образцов акриламида, частично заполимеризованных излучением  $Co^{60}$  (рис. 1, средняя кривая) опровергают это предположение, так как в этом случае количество аморфной фазы только ненамного превышает количество полимера.

Таким образом, показано, что в условиях в.д. + д.с., по крайней мере, в присутствии длинноцепных молекул происходит значительная (если не полная) потеря кристалличности акриламида и пропионамида. По нашему мнению, полученные результаты дают все основания полагать, что разрушение вещества и, следовательно, его движение при высоких давлениях под действием деформации сдвига происходит на уровне, близком к молекулярному.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
18 VI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. М. Капустян, А. А. Жаров, ДАН, 179, № 3, 627 (1968). <sup>2</sup> А. Г. Казакевич, А. А. Жаров и др., ДАН, 186, № 6 (1969). <sup>3</sup> II Всесоюз. симпозиум по механоэмиссии и механохимии твердых тел, Фрунзе, 1969.