

А. Г. КАЗАКЕВИЧ, А. А. ЖАРОВ, П. А. ЯМПОЛЬСКИЙ,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОЯН

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ В СОЧЕТАНИИ С ДЕФОРМАЦИЕЙ СДВИГА

При изучении полимеризации твердых мономеров в условиях высоких давлений в сочетании с деформацией сдвига (в.д.+д.с.) было установлено (¹⁻³), что деформация сдвига (д.с.) исследуемого образца — необходимое условие для осуществления реакции. Согласно (¹), при постоянном давлении и температуре выход полимера является функцией только угла поворота наковален и не зависит от времени их поворота. При анализе существующих экспериментальных данных возникает вопрос — в какой момент происходит полимеризация? Имеющиеся результаты можно объяснить на основе двух альтернативных предположений. Первое — реакция протекает в момент поворота наковален и второе — полимеризация происходит после сброса давления при взаимодействии образовавшихся механохимическим путем радикалов с мономером (постэффект).

В настоящей работе исследуется этот вопрос, а также приводятся данные о влиянии различных добавок и предварительной обработки образца γ -излучением на кинетику полимеризации акриламида. Разрешение альтернативы о моменте протекания реакции было сделано путем измерения напряжения сдвига образца (τ) во время опыта. Опыты проводились на установке, описанной в (⁴). Из рис. 1 видно, что ход кривой τ — α аналогичен зависимости Π — α (Π — выход полимера в %), причем напряжение сдвига практически линейно зависит от количества образовавшегося полимера. Было показано также, что τ различных смесей акриламида с полиакриламидом близко к величине τ , которая может быть рассчитана из данных рис. 1б. Эти результаты позволяют сделать вывод, что процесс полимеризации происходит в момент поворота наковален. Если остановить движение наковален, выдержать некоторое время, а затем продолжить измерения, то это не отражается на зависимостях τ — α и Π — α , т.е. выдерживание образца не приводит к дополнительному образованию полимера. Если же при остановке движения наковален сбросить давление, то при возобновлении опыта величина усилия сдвига становится несколько выше, по сравнению с обычной зависимостью. Приращение выхода составляло не более 5—10% от всего полимера. Однако этот результат, по всей вероятности, следует объяснить не явлением постэффекта, а тем, что при вторичном подъеме давления происходит добавочная деформация сдвига из-за растекания образца при сжатии, вызывающая дополнительное образование полимера. Такое объяснение согласуется с данными по многократному сжатию акриламида на наковальных без их поворота (⁵). Таким образом, можно заключить, что образование полимера акриламида практически полностью происходит в момент поворота наковален, при этом влияние постэффекта незначительно или отсутствует совсем.

Следующая часть работы относится к влиянию инертных добавок на процесс полимеризации. В качестве добавок были следующие вещества: акриламид, усилие сдвига (в кб/см^2) $\tau=809$; пропионамид, $\tau=404,5$; нафталин, $\tau=870,3$; KCl, $\tau=951,3$; полиакриламид, $\tau=3630$; аморфный нитрид бора, $\tau=3630$; аморфный SiO_2 , $\tau=4045$.

На рис. 2 представлены кинетические зависимости полимеризации акриламида с различными добавками. Можно видеть, что действие добавки симбатно τ сдвига этой добавки. Твердые ($\tau_D > \tau_{AA}$) добавки (NB , SiO_2 , KCl) увеличивают, а мягкие ($\tau_D < \tau_{AA}$, пропионамид) уменьшают выход полимера. В случае нафталина, имеющего τ немногим больше τ_{AA} , скорость полимеризации сначала выше, чем в холостом опыте, а затем ниже. Различное влияние «твердых» и «мягких» добавок можно понять, если допустить, что движение вещества в образце при сдвиге происходит преимущественно по слоям с наименьшей прочностью. Легко представить, что если добавка мягкая, то движение происходит по кристаллам добавки,

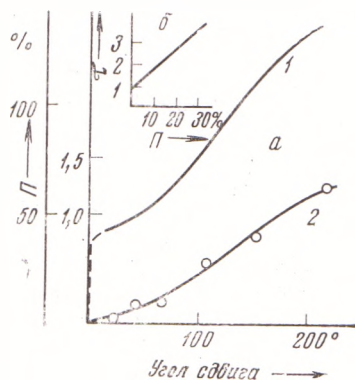


Рис. 1

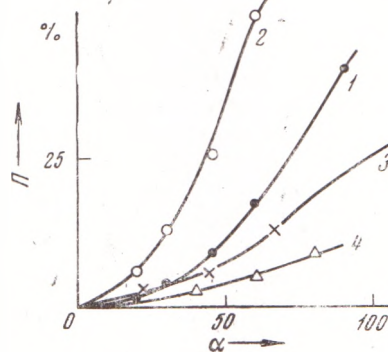


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость усилия сдвига τ (1) и выхода полиакриламида (2) от угла поворота наковален (а); зависимость усилия сдвига от глубины превращения (б), $P=10$ кбар, $t=20^\circ\text{C}$

Рис. 2. Влияние различных добавок на выход полиакриламида: 1 — акриламид, 2 — SiO_2 , 3 — нафталин, 4 — пропионамид

если твердая, то наоборот, движение происходит по областям, содержащим мономер, что приводит к возрастанию выхода полимера. Влияние нафталина можно объяснить тем, что вначале нафталин действует как твердая добавка, так как $\tau_H > \tau_{AA}$ и скорость полимеризации увеличивается, однако в дальнейшем, вследствие полимеризации мономера, напряжение сдвига смеси (мономер + полимер) становится больше τ нафталина и нафталин действует как «мягкая» добавка.

С целью выяснения природы активных центров при в.д.+д.с. было исследовано влияние добавок стабильного радикала, являющегося акцептором радикалов, и введение свободных радикалов путем предварительного облучения образцов на кинетику полимеризации акриламида. В качестве радикала был взят 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксил в количестве 1% (6). Образцы готовились совместным растяжением в ступке акриламида со стабильным радикалом. Кинетические зависимости полимеризации приведены на рис. 3. Видно, что введение стабильного радикала приводит к снижению скорости полимеризации. Действие добавки уменьшается с давлением и практически исчезает при 20 кбарах. Стабильные радикалы, как известно, являются сильными акцепторами свободных радикалов, поэтому снижение скорости полимеризации легко понять, если процесс идет по радикальному механизму. Можно ожидать, что стабильные радикалы в условиях в.д. по аналогии с другими пассивными радикалами (например, алильными (7)) реагируют не только с радикалами, но и с $\text{C}=\text{C}$ -связью мономера. В этом случае стабильный радикал выступает в роли инициатора. Так как $\Delta V^\ddagger$ реакции радикала с $\text{C}=\text{C}$ -связью больше, чем при взаимодействии радикалов, то с ростом давления доля присоединения по двойной связи будет увеличиваться, компенсируя тем самым процесс ингибирования.

На рис. 4 приведены кинетические зависимости полимеризации образцов обычного и предварительно облученного γ -радиацией акриламида (вакуум, $t=20^\circ\text{C}$, 35 мин., доза 1 Мрад). Содержание полимера в исходном облученном образце составляло 16,6%. Было обнаружено (рис. 4), что скорость полимеризации этого образца значительно выше, чем наблюдаемая при введении в него такого же количества полимера. Полученные результаты также можно объяснить, если полимеризация акриламида при в.д.+д.с. идет по радикальному механизму. При облучении в акриламиде накапливается большое число свободных радикалов, которые не реагируют из-за малой скорости диффузии в твердом теле. Деформация

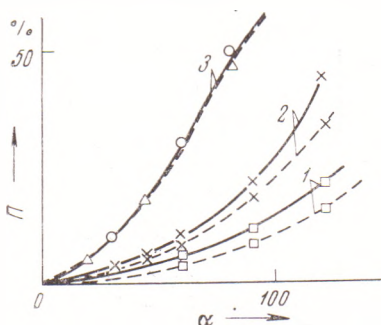


Рис. 3

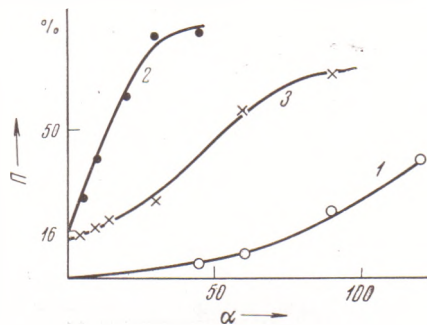


Рис. 4

Рис. 3. Эффект добавки стабильного радикала на кинетику полимеризации акриламида при различных давлениях: сплошные кривые — чистый акриламид, штриховые — акриламид+1% стабильного радикала. 1 — 6,5, 2 — 10, 3 — 20 кбар

Рис. 4. Действие предварительного облучения образца на кинетику полимеризации акриламида. 1 — обычная полимеризация, 2 — предварительно облученный образец (1 Мрад, вакуум, $t=20^\circ\text{C}$), 3 — образец с добавкой 12% полиакриламида, $P=10$ кбар, $t=20^\circ\text{C}$

сдвига приводит к движению слоев вещества и тем самым обеспечивает взаимодействие радикалов с мономером, что проявляется в дополнительном увеличении скорости полимеризации. На радикальный механизм указывает также явление постполимеризации⁽⁴⁾, состоящее в том, что при хранении образцов после опыта при в.д.+д.с. наблюдается некоторое увеличение выхода полимера. Величина этого эффекта значительно ниже, чем при радиационной полимеризации, однако наличие его указывает на то, что часть радикалов, образовавшихся при в.д.+д.с., остается в образце и медленно вступает в реакцию с мономером при хранении.

Таким образом, сумма фактов, полученных при изучении влияния добавок стабильного радикала при исследовании действия предварительной обработки образцов облучением и явление постполимеризации, служит основанием для вывода, что полимеризация акриламида, происходящая при в.д.+д.с., протекает по радикальному механизму.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Капустян, А. А. Жаров, Н. С. Ениколопан, ДАН, т. 179, 627 (1968).
- ² А. Г. Казакевич, А. А. Жаров и др., ДАН, т. 186, 1348 (1969).
- ³ В. Г. Дзамукашвили, А. А. Жаров и др., ДАН, т. 203, 206 (1972).
- ⁴ Н. П. Чистогина, А. А. Жаров, Н. С. Ениколопан, Приборы и техника эксп., № 2 (1974).
- ⁵ M. G. Bradbury, S. D. Hamann, M. Linton, Austr. J. Chem., v. 23, № 3, 511 (1970).
- ⁶ E. G. Rozantsev, Free Nitroxyl Radicals Plenum Press, N. Y.—London, 1970.
- ⁷ A. A. Zharov, Al. Al. Berlin, N. S. Enikolopyan, J. Polym. Sci., Part C, № 16, 2313 (1967).