

Влияние различных веществ на полимеризацию акриламида при пластическом деформировании под высоким давлением

B.A. ЖОРИН

*Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
vzhorin@mail.ru

Исследовали влияние различных органических веществ на твердофазную полимеризацию акриламида при пластическом деформировании под давлениями от 0.5 до 2 ГПа. Некоторые вещества практически не влияют на полимеризацию, другие же оказывают замедляющее воздействие; не удалось обнаружить веществ, которые бы ускоряли процесс полимеризации. Влияние веществ со сферическими молекулами (адамантан, пентазиритрит) проявляется слабо. Наиболее сильно замедляющее воздействие проявляется в случае ароматических соединений. Замедляющее воздействие многоатомных спиртов снижается по мере увеличения числа OH-групп в молекуле. Установлено, что легко поляризующиеся молекулы ароматических соединений способствуют интенсивному разрушению кристаллической структуры мономера в отличие от сферических молекул. Вещества, оказывающие замедляющее воздействие на полимеризацию, существенно изменяют электрофизические условия, при которых протекает твердофазный процесс.

Ключевые слова: твердофазная полимеризация, высокое давление, сдвиговые деформации, конверсия мономера, полиакриламид
We have investigated the influence of some organic substances on solid state polymerization of acrylamide under combined action of high pressure (0.5–2.0 GPa) and shearing deformation. Some substances don't act on polymerization process, another one slow down the process; we can not find any substance, which accelerates polymerization. The influence of organic substances with spherical molecules was very weak. Aromatic substances demonstrate strong effect of speed reducing. Speed reducing effect increased with increasing of number OH-group in organic molecule. Molecules of aromatic substances destroy intensively crystal structure of monomer despite of spherical molecules.

Keywords: solid state polymerization, high pressure, shearing deformation, conversion of monomer, polyacrylamide

В традиционной химии протекание химических реакций сильно зависит от полярности используемого растворителя. Слабое влияние различных компонентов на твердофазные процессы, инициируемые γ -облучением связано с низкой атомно-молекулярной подвижностью в твердой фазе. Влияние матрицы проявляется в тех случаях, когда компоненты смесей образуют твердые растворы или эвтектические смеси.

Воздействие высокого давления на твердые тела приводит к резкому снижению атомарно-молекулярной подвижности. Однако при пластическом деформировании под давлением в веществах протекают аномально быстрые процессы массопереноса, приводящие к формированию твердых растворов в смесях различных компонентов. В таких условиях в гетерогенных смесях протекают бикомпонентные химические реакции с конверсиями до 90–95%.

В процессе деформирования гетерогенных смесей происходит уменьшение размеров гетерофаз от нескольких мкм до нанометрового уровня; при этом формируется протяженная межфазная граница. В результате пластического деформирования меняется соотношение числа внутренних атомов и находящихся на межфазной границе в пользу последних.

Межфазная граница является средоточием различного рода возбужденных состояний, в том числе и зарядов. Таким образом, при пластическом деформировании может сложиться ситуация, при которой значительная часть атомов и молекул компонентов смесей оказывается в зоне действия локальных электрических полей.

В этой связи представляло интерес исследовать влияние различных химических соединений на протекание твердофазного химического процесса при пластическом деформировании при разных давлениях.

В настоящее время наиболее изученным химическим процессом, протекающим при пластическом деформировании под высоким давлением, является полимеризация акриламида. Для этого мономера известно, что при γ -облучении и при пластическом деформировании процесс полимеризации, протекает по дефектам кристаллической решетки [1–3]. Количество образующегося полимера возрастает с увеличением

угла поворота наковален (степени деформации) и давления обработки [4, 5]. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что при увеличении давления его ускоряющее воздействие снижается. Так если при увеличении давления от 0.5 до 1 ГПа конверсия возрастает в 4.75 раза, то в диапазоне от 1 до 2 ГПа возрастание составляет 2.4 раза. Экстраполяция этих результатов на диапазон от 2 до 4 ГПа показывает, что уже при давлении 3 ГПа прироста конверсии не будет.

По мере увеличения давления обработки уменьшаются углы поворота наковален необходимые для достижения фиксированной конверсии мономера. Так при увеличении давления от 0.5 до 1 ГПа угол поворота уменьшался в 2 раза, а в диапазоне давлений 1–2 ГПа снижение составило 1.7 раза.

Конверсия мономера при полимеризации под высоким давлением никогда не достигает 100%. Количество остаточного мономера тем больше, чем меньше давление обработки и чем больше степень деформации.

В работе [6] было установлено, что увеличение содержания в образцах полимера, определяемое углом поворота наковален, сопровождается разрушением кристаллической структуры мономера вплоть до аморфизации. В деформированных образцах количество аморфной фазы превышало количество образующегося полимера.

В работе [7] было показано, что добавки поливинилциклогексана, ПП, ПВХ, ПЭТФ, аморфного SiO_2 , кокса КНПС в количествах до 15 весовых % не влияли на полимеризацию акриламида под давлениями 0.5–2 ГПа. В то же время пропионамид, нафталин, антрацен, ПЭНП, ПЭВП замедляли полимеризацию тем сильнее, чем больше добавки находилось в смесях. Следует отметить, что во всех случаях замедляющее воздействие добавок на процесс полимеризации начинало проявляться уже при самых малых углах поворота наковален, когда конверсия мономера не превышала 3–5%.

Таким образом, недостижимость 100% полимеризации мономера связана, возможно, с тем, что в процессе деформирования происходит разрушение кристаллической структуры мономера. Возможно, что добавки, замедляющие полимеризацию акриламида, способствуют более интенсивному раз-

рушению структуры мономера. Так в работе [8] при изучении методом РСА смесей алюминия и меди после пластического деформирования под давлением было установлено, что содержание структурных дефектов в каждом из компонентов смесей было значительно больше, чем в индивидуальных металлах после аналогичной обработки под давлением. Дефектность кристаллической структуры компонентов смесей практически не зависела от давления обработки в диапазоне 1–6 ГПа, а определялась только степенью деформации – углом поворота наковален.

Имеющиеся экспериментальные данные не дают ответа на вопрос о том, почему одни вещества не оказывают влияния на полимеризацию акриламида, а замедляющее воздействие других столь сильно различается.

В этой связи представляло интерес более подробное исследование влияния различных веществ на протекание процесса полимеризации в акриламиде при пластическом деформировании при разных давлениях.

Экспериментальная часть

В данной работе использовали акриламид с $T_{\text{пп}} = 84^\circ\text{C}$; в качестве добавок использовали следующие порошкообразные компоненты: Al, Si, Cu, Zn, CuO, SiO₂, поликариламид, микрокристаллическую целлюлозу, поликарбонат, поливиниловый спирт, графит, MoS₂, BN, пентаэритрит (четырехатомный спирт), триметилопропан (трехатомный спирт), 2,2-ди-метил-1,3-пропандиол (двухатомный спирт), пентаэритрит диформаль, антрацен, фенантрен, пирен, фенолфталеин, спиропиран, ПЭНП, ПЭВП, адамантан, азоизобутиронитрил. Смеси акриламида с выбранными компонентами готовили перемешиванием в ступке. Обработку смесей под давлениями 0.5, 1 и 2 ГПа, проводили при комнатной температуре на наковальнях из каленой стали ХВГ. После обработки под давлением для определения конверсии образцы отмывали от не прореагированного мономера этиловым спиртом и сушили до постоянного веса. Рентгеноструктурный анализ деформированных смесей проводили на дифрактометре ДРОН 2 в монохроматическом излучении CuK α . При проведении экспериментов на изолированных наковальнях под опорные поверхности наковален подкладывали листы промасленной бумаги толщиной 0.4–0.5 мм.

Результаты и их обсуждение

Все исследованные в качестве добавок в акриламид вещества можно разделить на две группы – добавки, не влияющие на процесс полимеризации, и добавки, его замедляющие.

Таблица 1. Конверсия акриламида с различными добавками после деформирования под давлением 0.5 и 2.0 ГПа.

Добавка, %	Условия обработки	
	0.5 ГПа $\alpha = 120$ град	2.0 ГПа $\alpha = 50$ град
	Конверсия, %	
Акриламид	66	72
Al, 50%	72	73
Si, 50%	64	75
Cu, 50%	79	79
Cu, 70%	79	85
Zn, 50%	74	74
BN, 40%	60	75
Поликариламид, 40%	68	75
Поликариламид, 60%	66	79
Целлюлоза, 40 %	58	75
Целлюлоза, 60%	68	80
Поликарбонат, 60%	70	73
Поливиниловый спирт, 60%	70	74

В таблице 1 приведены данные по конверсии мономера при разных давлениях для смесей содержащих компоненты,

которые слабо влияли на процесс полимеризации – это металлы, оксиды металлов и некоторые полимеры. Не оказали влияния на полимеризацию акриламида вещества со сферическими, слабо поляризующимися молекулами – адамантан и пентаэритрит (таблица 2).

Таблица 2. Конверсия акриламида в смесях с 40 масс. % добавок при разных давлениях.

Добавка, %	Условия обработки			
	давление ГПа - угол поворота, град	0.5–160	1.0–70	2.0–50
Акриламид	66	70	72	
MoS ₂	41	35	18	
Графит	12	24	57	
Антрацен	14	40	40	
Пропионамид	16	24	32	
ПЭВП	20	35	41	
ПЭНП	24	42	63	
Азоизобутиронитрил	45	49	53	
Циануровая кислота	50	54	60	
Бензойная кислота	50	56	60	
Пентаэритрит	60	60	60	
диформал	55	55	65	
2-OH	29	29	40	
3-OH	29	29	50	
(4-OH)				
Адамантан	62	62	62	

Конверсия, %

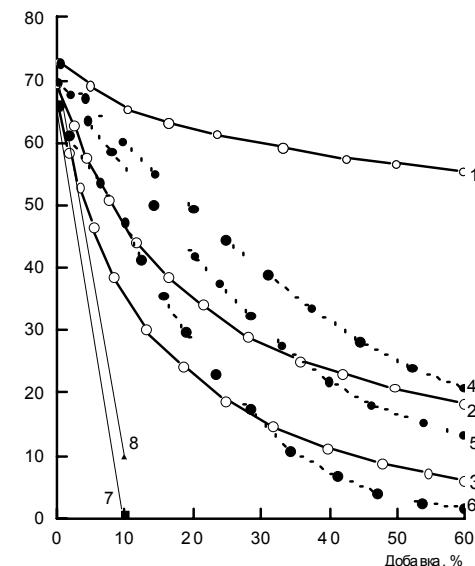


Рис. 1. Зависимости конверсии акриламида от содержания добавок в смеси: графит – давление 2.0 (1), 1.0 (2) и 0.5 ГПа (3); пропионамид – давлении 2.0 (4), 1.0 (5) и 0.5 ГПа (6); пирен, фенантрен, спиропиран – давление 0.5–2.0 ГПа (7–8).

Из данных таблицы 2 видно, что пассивирующая активность возрастает в ряду BN–C–MoS₂; выбранные вещества обладают слоистой структурой. В случае BN слои образованы из молекул BN, в случае графита из атомов углерода, а слоистая структура MoS₂ состоит из слоев атомов S. BN и MoS₂ являются полупроводниками, а графит в базисной плоскости обладает металлической проводимостью. BN химически не активен как в обычных условиях, так и при деформировании под давлениями до 2 ГПа. Графит уже при деформировании под давлением 0.5 ГПа способен образовывать межслоевые сшивки при разрывах двойных связей ароматических колец [9]. MoS₂

является катализатором присоединения водорода к C=C-связи и его присутствие в смесях может стимулировать протекание химических превращений с участием C=C-связей помимо образования линейного полимера. Таким образом, в ряду выбранных соединений различие в их пассивирующем влиянии на полимеризацию акриламида, скорее всего, связано с различием в химической активности молекул добавок (рис.1–3).

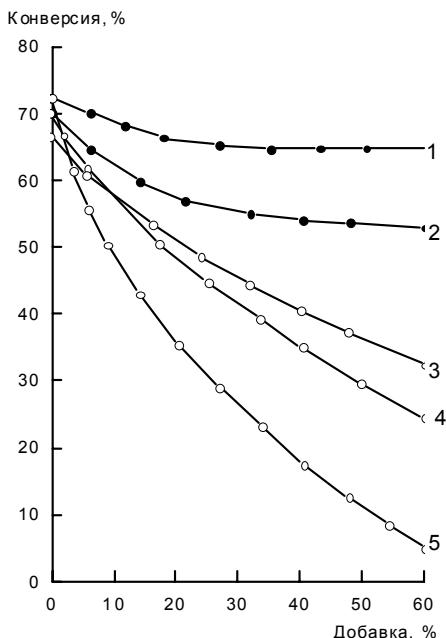


Рис. 2. Зависимости конверсии акриламида от содержания добавок в смесях: пентазиритритдиформал – давление 2 (1), 0.5 и 1.0 ГПа (2); MoS₂ давление 0.5 (3), 1.0 (4) и 2 ГПа (5).

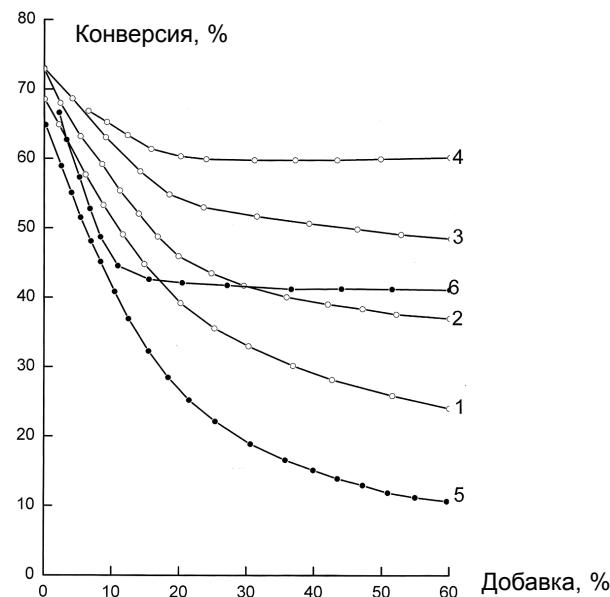


Рис. 3. Зависимости конверсии акриламида от содержания добавок в смесях: двух- и трехатомный спирт – давление 0.5 и 1.0 ГПа (1); двухатомный спирт – давление 2.0 ГПа (2); трехатомный спирт – давление 2.0 ГПа (3); четырехатомный спирт давление – 0.5, 1.0 и 2.0 ГПа (4); антрацен – давление 0.5 ГПа (5), 1.0 и 2.0 ГПа (6).

Не оказывают влияние на полимеризацию мономера сферические не поляризующиеся (или слабо поляризующиеся) молекулы адамантана и пентазиритрита.

Соединения с плоскими симметричными молекулами – пентазиритрит диформал, азоизобутиронитрил, циануровая кислота, бензойная кислота – оказывают практически одинаково слабое пассивирующее воздействие на полимеризацию.

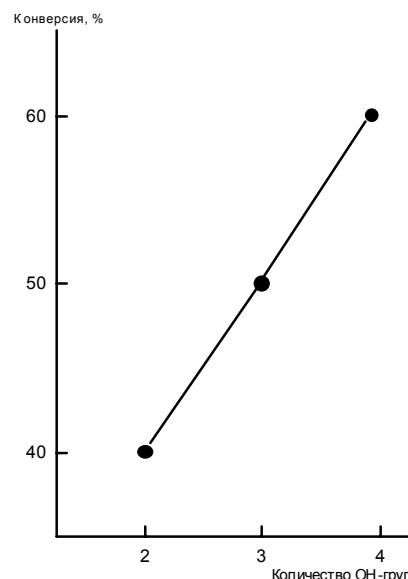


Рис. 4. Зависимости конверсии акриламида от количества OH-групп в молекуле спирта; давление обработки 2 ГПа.

Данные, полученные для разных спиртов (таблица 2), свидетельствуют о том, что при увеличении числа OH-групп в молекуле пассивирующее влияние добавок снижается (рис. 4). Это может быть связано с тем, что при увеличении количества спиртовых групп увеличивается симметрия молекул, а их поляризуемость уменьшается.

Наиболее сильно пассивирующее влияние добавок проявляется в случае сложных многоэлектронных молекул, для которых справедливо правило, согласно которому при увеличении количества электронов в молекулах возрастает их поляризуемость. Известно, что многоядерные ароматические соединения легко поляризуются, а, кроме того, являются доносчиками электронов. В ряду конденсированной ароматики нафталин-антрацен-фенантрен-пирен пассивирующее влияние возрастает с увеличением количества ароматических циклов в молекуле. При переходе от нафталина к антрацену снижается энергия возбуждения синглетных уровней и параллельно с этим эффектом усиливается пассивирующее влияние добавки. В то же время в ряду антрацен-фенантрен-пирен энергия возбуждения синглетного уровня в антрацене ниже, чем в фенантрене и пирене, а пассивирующее влияние антрацена, тем не менее, намного слабее, чем у фенантрена и пирена. Таким образом, не удается однозначно связать пассивирующее воздействие добавок с энергией возбуждения электронных уровней в молекулах.

Сильное пассивирующее воздействие на полимеризацию акриламида оказали фенолфталеин и спиропиран. Оба этих соединения при пластическом деформировании под давлением окрашиваются [10, 11], что свидетельствует о возбуждении электронной структуры молекул. Известно, что дипольные моменты молекул в возбужденном состоянии на много больше, чем в основном. Таким образом, пассивирующее влияние данных соединений на полимеризацию акриламида может быть связано с поляризацией молекул мономера, вызванной поляризованными молекулами добавок.

Пассивирующее влияние на полимеризацию мономера демонстрируют ПЭВП и ПЭНП уже при содержании добавок в смесях 15–20 масс.%. Пассивирующее влияние ПЭВП под давлениями 0.5–1.0–2.0 ГПа, соответственно, в 1.1–1.2–1.6 раз сильнее, чем ПЭНП. Данные полимеры обладают одинаковой кристаллической структурой, но степень кристалличности в ПЭВП выше, чем в ПЭНП, а количество разветвле-

ний в ПЭВП в 4–5 раз меньше, чем в ПЭНП. Следует также отметить, что при смещении в ступке смеси акриламида с ПЭНП сильно электризовались в отличие от смесей с ПЭВП.

Пропионамид по химическому строению является насыщенным аналогом акриламида, а кристаллические структуры обоих соединений изоморфны и при любых соотношениях компонентов при охлаждении расплавов образуют твердые растворы. Согласно данным работы [12] пропионамид оказывает пассивирующее влияние на полимеризацию акриламида. На основе полученных данных можно более детально оценить особенности полимеризации акриламида в смеси с 30% пропионамида. Так оказалось, что в диапазоне давлений 0.5–1 ГПа конверсия мономера возрастает в 4.5 раза, а в диапазоне 1–2 ГПа ускоряющее влияние давления на процесс полимеризации снижается до 2.5 раз. Угол поворота наковален, необходимый для достижения фиксированной конверсии в диапазоне давлений 0.5–1 ГПа, уменьшался в 2 раза, а в диапазоне 1–2 ГПа уменьшение составило 2.2 раза. Таким образом, в смесях с 30% пропионамида процесс полимеризации мономера зависит от внешних параметров – давления и степени деформации – также как это имеет место при полимеризации чистого мономера.

При всех давлениях, при которых проводили обработку смесей, снижение конверсии на участке активного роста полимера составляло 2.8–2.9 раза. Зависимость конверсии мономера от угла поворота наковален при 2 ГПа для смесей практически совпадала с аналогичной зависимостью для чистого мономера, но полученной при давлении 1 ГПа, а аналогичная зависимость для смесевых образцов при 1 ГПа совпадала с зависимостью полученной для чистого мономера при 0.5 ГПа. Таким образом, замедляющее влияние 30% пропионамида можно сравнить со снижением давления обработки в 2 раза.

Одна из причин замедления процесса полимеризации в присутствии различных добавок может быть связана с нарушением кристаллической структуры мономера. В этой связи было проведено рентгеноструктурное исследование смесей акриламида с добавками, которые различаются по интенсивности своего воздействия на процесс полимеризации.

В кристаллах исходного акриламида размер областей когерентного рассеяния (ОКР) составил 35 нм, а после деформирования под давлением 2 ГПа – 30 нм. В смесях с адамантаном и пентаэритритом после деформирования под давлением 2 ГПа конверсия мономера была не на много меньше, чем в акриламиде без добавок, а размеры ОКР были как в исходном мономере. Таким образом, эти компоненты не приводили к разрушению кристаллической структуры мономера и не оказали существенного пассивирующего влияния на полимеризацию в процессе пластического деформирования.

В деформированных смесях акриламида с ПЭВП и пиреном размеры ОКР в мономере оказались значительно меньше – 20 и 18 нм, соответственно. Различие в размерах ОКР в смесях была не большой, а влияние этих добавок на полимеризацию различалось очень сильно. Таким образом, эффект разрушения кристаллической структуры акриламида в смесях с добавками не в полной мере объясняет влияние добавок на снижение реакционной способности мономера.

В конечном итоге пассивация процесса полимеризации связана с влиянием различных факторов на химическую активность (поляризацию) C=C-связи в молекуле мономера. Известно, что реакционная способность C=C-связи зависит от заместителей – так появление метильной группы при двойной связи в молекуле акриламида – метакриламид – существенно

снижает ее химическую активность, что проявилось при полимеризации метакриламида при пластическом деформировании под давлением [13]. Это, по-видимому, связано с тем, что метильная группа, являясь донором электронов, существенным образом меняет поляризацию C=C-связи.

Ячейка высокого давления, используемая для проведения экспериментов, представляет собой конденсатор – между двумя проводящими обкладками (наковальнями) помещается слой обрабатываемого диэлектрика. Поведение образца и протекающие в нем процессы должно зависеть от состояния обкладок такого конденсатора – будут ли они заземлены или изолированы.

Все описанные ранее результаты были получены на заземленных наковальнях, когда образующиеся в образцах заряды могли стекать. Еще одним способом изменить электрофизические условия при обработке образцов под давлением является обработка их на изолированных наковальнях.

Конверсия, %

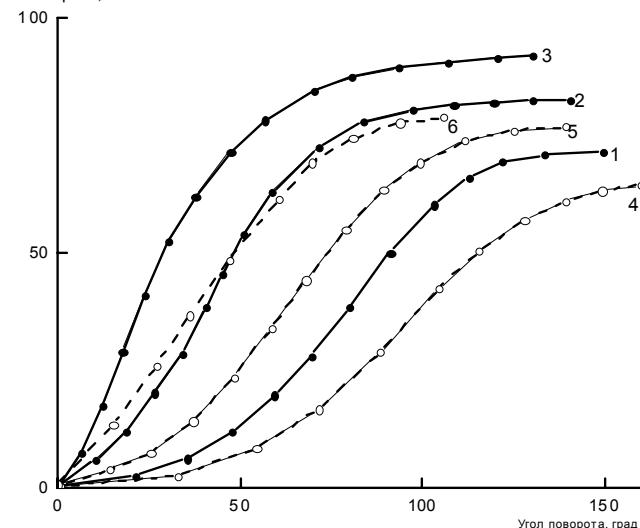


Рис. 5. Зависимости конверсии акриламида (C, %) от угла поворота (α) при деформировании на заземленных наковальнях: давление 0.5 (1), 1.0 (2), 2 ГПа (3); на изолированных наковальнях: давление 0.5 (4), 1.0 (5), 2 ГПа (6).

На рис. 5 приведены зависимости конверсии мономера от угла поворота наковален при разных давлениях, полученные на изолированных наковальнях, которые свидетельствуют о том, что в этом случае конверсия мономера ниже, чем при обработке мономера на заземленных наковальнях, а эффект пассивации снижается при увеличении давления деформирования.

Различие результатов, полученных на заземленных и изолированных наковальнях, однозначно свидетельствует о влиянии электрических зарядов на процесс полимеризации акриламида при пластическом деформировании под высоким давлением.

При проведении данного исследования не удалось обнаружить ни одного вещества, которое бы заметно ускоряло полимеризацию акриламида в процессе пластического деформирования под высоким давлением.

При пластическом деформировании увеличивается количество структурных дефектов в деформируемых веществах. Структурные дефекты в твердых телах являются ловушками для зарядов. В процессе пластического деформирования движущиеся структурные дефекты переносят захваченные заряды – это проявляется в виде деформационных токов. Высокое давление усиливает инжекцию электронов из металла наковален в деформируемые материалы, которые захватыва-

ются структурными дефектами. Таким образом, полимеризация акриламида протекает по дислокациям, на которых локализованы ловушечные электроны, а молекулы мономера, находящиеся в ядре дислокации, оказываются в зоне действия электрических полей, приводящих к поляризации их электронной структуры.

В том случае, когда обработку под давлением проводили на заземленных наковальнях, движению заряженных структурных дефектов ничто не мешает – структурные дефекты выходят из образца, а высвободившиеся заряды стекают через металл наковален. В том случае, когда деформирование проводят на изолированных наковальнях структурные дефекты выходят из образца, а ловушечные электроны накапливаются у изолированной наковальни, создавая отрицательно заряженную обкладку конденсатора. При этом на деформируемое вещество накладывается дополнительное электрическое поле, которое может изменить поляризацию вещества в рабочем зазоре между наковальнями. Возможно, что именно с такими изменениями и связана пассивация полимеризации на изолированных наковальнях.

В изучаемых условиях пластическому деформированию подвергаются оба компонента смесей; при этом происходит уменьшение размеров гетерогенных областей, а, следовательно, увеличивается межфазная граница. На границе раздела фаз всегда возникают двойные электрические слои (ДЭС), в формировании которых могут принимать участие электроны, ионы и ориентированные полярные молекулы. В целом ДЭС нейтральны, внутри же слоя напряженность электрического поля может достигать больших значений. В случае крупных частиц площадь контактов мала и в зоне действия электрических полей находится не большое количество молекул. Уменьшение размеров частиц сопровождается увеличением межфазной поверхности; при этом все большее число молекул оказывается в зоне действия электрических полей.

Воздействие высокого давления приводит к изменениями электрофизических условий, при которых находятся обрабатываемые материалы. Это связано с поляризацией молекул, образованием структурных дефектов, появлением в образцах инжектированных из металла наковален электронов. Вещества, используемые для приготовления смесей с акриламидом, различаются по химической природе и по этой причине могут существенно влиять на электрофизические условия, в которых пребывает мономер во время деформирования под давлением.

Высокое давление вызывает изменения электрофизических свойств акриламида. Так диэлектрическая проницаемость образцов при сжатии до 2 ГПа возрастает до 2 раз. Согласно анализу, проведенному в работе [14] увеличение диэлектрической проницаемости в основном связано с увеличением дипольного момента молекул. При деформировании диэлектрическая проницаемость акриламида возрастает еще в 2–2.5 раза по сравнению с величиной полученной при статическом сжатии до давления, при котором проводили деформирование. Таким образом, суммарное увеличение диэлектрической проницаемости акриламида во время деформирования может достигать 4–5 раз по сравнению с исходным мономером. Проводимость образцов мономера при сжатии снижалась. Проводимость в акриламиде является примесной, и ее снижение с ростом давления, скорее всего, связано с увеличением при сжатии числа структурных дефектов захватывающих носители.

Было установлено, что во время сжатия образцов акриламида до давления 0.5 ГПа через них протекал ток, величина которого составляла $1-1.2 \cdot 10^{-7}$ А. По мере увеличения дав-

ления до 2 ГПа величина тока монотонно спадала в 10 раз. При постоянном давлении ток спадал до нуля за несколько минут. Появление тока при сжатии вещества является характерной чертой поведения пьезоэлектриков.

Пластическое деформирование образцов при постоянном давлении начинали, когда ток, возникший в образцах при подъеме давления, спадал до нуля. В процессе деформирования через образцы протекал ток, величина которого возрастала на начальных стадиях деформирования и, достигнув предельного значения (углы поворота наковален 30–40 град), далее не изменялась. При остановке деформирования ток за несколько секунд спадал до нуля. При повторном цикле деформирования динамика изменения деформационного тока повторялась.

Предельные значения тока при разных давлениях обработки, приведенные на рис. 6 свидетельствуют о том, что в случае акриламида в выбранном диапазоне давлений величина тока возрастает почти в 3 раза; в смесях с фенантреном и пиреном величина тока больше, а в смесях с адамантаном и пентаэритритом меньше, чем в акриламиде. Природа деформационных токов связана с переносом движущимися дислокациями захваченных электронов, поэтому, чем больше формируется заряженных дефектов, тем больше деформационный ток. Дефектность кристаллической структуры мономера в смесях с фенантреном и пиреном выше, чем в смесях с адамантаном и пентаэритритом. Возможно, что это различие является одной из причин большей величины тока в случае смесей с фенантреном и пиреном.

Деформационный ток, мА

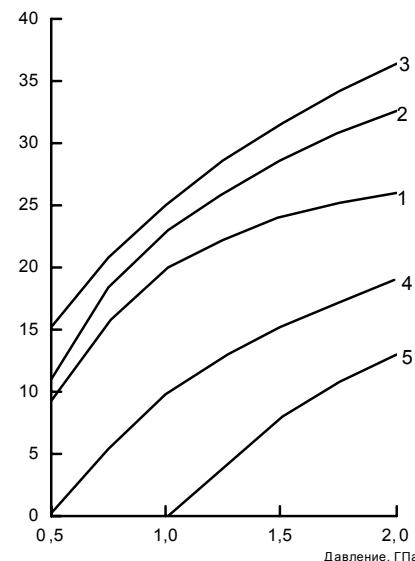


Рис. 6. Зависимости величины деформационных токов от давления деформирования в акриламиде (1) в смесях акриламида с 20 масс. % фенантрена (2), пиrena (3), адамантана и пентаэритрита (4), ПЭНП (5).

При сбросе давления также можно было зарегистрировать токи, величина которых была тем больше, чем быстрее сбрасывали давление. В этом случае максимальные значения токов составляли 30–50% от того значение, которое достигалось при деформировании под давлением, с которого проводили снижение. Таким образом, и при сжатии и при пластическом деформировании под постоянным давлением в образцах происходит движение зарядов.

Заключение

Полимеризация акриламида как при γ -облучении, так и при пластическом деформировании под высоким давлением протекает по дислокациям в кристаллах мономера. По мере

накопления полимера в образцах кристаллическая структура мономера ухудшается и это приводит к замедлению полимеризации. Таким образом, часть мономера пассивируется, и конверсия никогда не достигает 100%.

Высокое давление ускоряет процесс полимеризации, но это ускоряющее воздействие уменьшается по мере увеличения давления.

Некоторые вещества, вводимые в мономер в виде гетерогенных добавок в количестве до 60 весовых %, практически не влияют на процесс полимеризации акриламида. Другие же в разной степени оказывают замедляющее воздействие на процесс. Сферические молекулы – адамантан, пентаэритрит – оказывают слабое влияние на полимеризацию. На примере ряда спиртов установлено, что, чем более симметричны молекулы добавок, тем меньшее влияние они оказывают на полимеризацию. Наиболее сильное замедляющее воздействие оказывают легко поляризующиеся молекулы ароматических соединений. Замедляющее воздействие в ряду бензойная кислота – нафталин – антрацен – фенантрен, пирен возрастало по мере увеличения числа ароматических ядер в молекуле вводимой добавки.

Воздействие высокого давления способствует глубокому проникновению в вещество электронов инжектированных из металла наковален. Дислокации, формируемые в образцах при сжатии и в процессе пластического деформирования, захватывают инжектированные электроны и переносят их при своем движении, и это проявляется в деформационных точках, величина которых возрастает с увеличением давления обработки. Таким образом, полимеризация акриламида при пластическом деформировании осуществляется по заряженным дефектам кристаллической решетки.

Литература

1. Fadner T.A., Mogawetz H. // J. Polym. Sci. 1960. V.45. №3. P.475.
2. Иванов Р.С. // Радикационная полимеризация: Л.: Химия. 1967.
3. Жорин В.А. // Всокомолек. Соед. А. 1981. Т.23. №8. С. 1816.
4. Казакевич А.Г., Жаров А.А., Ямпольский П.А., Ениколопян Н.С., Гольданский В.И. // Докл. АН СССР. 1969. Т.186. №6. С. 1348.
5. Казакевич А.Г., Жаров А.А., Ямпольский П.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1974. Т.215. №6. С. 1404.
6. Быковская Л.А., Жаров А.А., Каган А.С., Казакевич А.Г., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 201. №5. С.1140
7. Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. Соед. 1985. Т.27. №3. С.202
8. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т.278. №1. С. 144.
9. Жорин В.А., Кушнерев М.Я., Шашкин Д.П., Нагорный В.Г., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т.261. №3. С.665.
10. Жорин В.А., Западинский Б.И., Киселев М.Р., Пуряева Т.П., // Ж. прикл. химии. 2006. Т.79. №1. С.119.
11. Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Киселев М.Р., Маревцев В.С., Шиенок А.И. // Ж. прикл. химии.2005. Т.78. №6. С.977.
12. Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Матухина Е.В., Разумовская И.В. // Высокомолек. Соед.Б. 2002. Т.;. №10. С1843.
13. Жорин В.А., Киселев М.Р. // Ж. прикл. химии. 2012. .85. №3. С.465.
14. Максимычев А.В., Жорин В.А., Пономаренко А.Т., Ениколопян Н.С. // Докл АН СССР. 1978. Т.241. №1. С.141.

УДК 678

Наполненные короткими базальтовыми волокнами композиты на основе смеси полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера

НГҮЕН МИНЬ ТУАН¹, Н.М. ЧАЛАЯ², В.С. ОСИПЧИК¹

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

² ОАО "МИПП - НПО "Пластик", Москва

mtuan1801@gmail.com

Исследованы механические свойства и структура наполненных короткими базальтовыми волокнами (БВ) композитов на основе смеси полипропилена (ПП) и металлоценового этиленпропиленового эластомера (мЭПЭ). Показано, что введение коротких БВ в смеси ПП/мЭПЭ при обеспечении хорошей адгезии "волокно-матрица" путем добавления малеинизированного полипропилена (МАПП) приводит к значительному повышению модуля упругости и предела текучести при растяжении. При испытании на образцах с надрезом ударная вязкость композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП улучшается с увеличением содержания волокон. Такая тенденция наблюдается в случае образцов без надреза только при низких температурах испытания. Для объяснения наблюдавшихся явлений рассмотрены результаты влияния введенных волокон и условий испытания на зарождение и распространение трещины.

Ключевые слова: полипропилен, металлоценовый этиленпропиленовый эластомер, базальтовое волокно, ударная вязкость.

The mechanical properties and structure of composites filled with short basalt fibers (SBF) based on blend of polypropylene (PP) and metallocene ethylene-propylene elastomer (mEPE) are studied. It has been shown that the introduction of SBF in the PP/mEPE blend while ensuring good adhesion fiber-matrix by adding maleated polypropylene (MAPP) lead to significant increases in the modulus of elasticity and the tensile yield stress. When tested with notched specimens, the impact strength of PP/mEPE/SBF/MAPP composites improves with increasing fiber content. This trend is also observed in the case of un-notched specimens only at low test temperatures. To explain the observed phenomena, the influence of introduced fibers and test conditions on crack nucleation and crack propagation is proposed.

Keywords: polypropylene, metallocene ethylene-propylene elastomer, basalt fiber, impact strength.

Введение

В последние годы использование коротких базальтовых волокон (БВ) в качестве наполнителя для термопластов

привлекает внимание многих исследователей, что обуславливается возможностью создания композиционных материалов с высокими прочностными характеристиками благодаря