

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 678.02:66.095.2 + 547.398.1

ОСОБЕННОСТИ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НАПОЛНЕННЫХ СМЕСЕЙ АКРИЛАМИДА

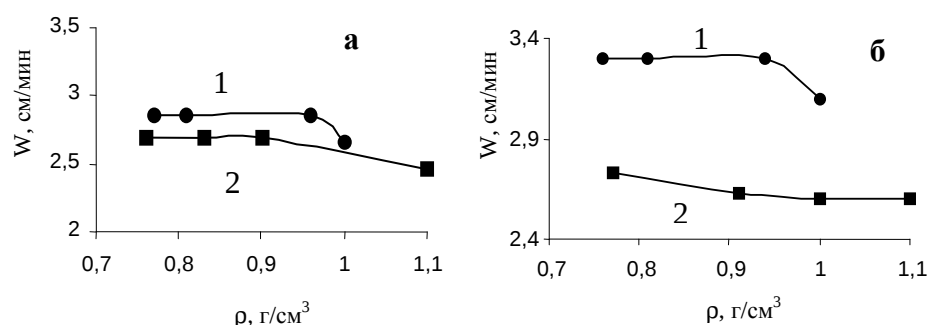
В настоящее время имеется достаточно много работ в области фронтальной полимеризации, посвященных структурам и устойчивости тепловых автоволн, влиянию различных факторов на скорость их распространения [1-3], конверсию мономеров [4-6] и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров [6]. Однако большинство этих работ относится к фронтальной полимеризации и поликонденсации жидких или вязких мономеров [3, 7-9], где особую роль, наряду с другими факторами, играют гравитационный массоперенос или естественная тепловая конвекция соответственно при распространении автоволн сверху вниз или наоборот. Однако аналогичных исследований для кристаллических мономеров крайне мало [10-12], несмотря на то, что этот класс мономеров представляет большой интерес как с научной, так и практической точек зрения.

Следует отметить, что в литературе нет сведений об исследованиях в столь важной области, как фронтальная полимеризация наполненных композиций на основе твердофазных мономеров. С целью восполнения этого пробела нами исследованы особенности инициированной фронтальной полимеризации наполненных смесей акриламида (ААм) в зависимости от типа и концентрации наполнителя, инициатора и плотности реакционной системы.

Фронтальную полимеризацию наполненных смесей ААм в зависимости от различных параметров изучали в вертикально установленных стеклянных ампулах. Инициирование полимеризации осуществляли импульсным воздействием тепла на верхнюю или нижнюю часть реакционной системы, при этом соответственно полимеризационная волна распространялась сверху вниз или наоборот.

Исследование зависимости скорости фронтальной полимеризации смесей ААм с бентонитом (содержание наполнителя 20 и 30 масс.%; инициатор – ПБ в количестве 0,5 масс.% от ААм) от плотности их упаковки при распространении

тепловых волн как сверху вниз, так и наоборот (рис.) показывает, что стационарная скорость фронта мало зависит от плотности системы (в пределах плотностей от 0,76 до 1,10 г/см³) как в случае поднимающихся, так и ниспадающих тепловых волн. Лишь при содержании в ААм 30 масс.% бентонита и распространении тепловых волн сверху вниз (рис. а, кр.2) скорость фронта несколько уменьшается при повышении плотности упаковки системы до 1,1 г/см³. Как и в случае фронтальной полимеризации ненаполненного ААм [12], эта зависимость несколько необычна, поскольку увеличение плотности реакционной среды должно способствовать возрастанию скорости фронта полимеризации за счет как увеличения количества вещества в единице объема, так и коэффициента теплопроводности среды.



Следует отметить, что при содержании в смеси 30 масс.% бентонита в интервале плотностей упаковки реакционной системы от 0,76 до 0,9 г/см³ наблюдаются вырождение и затухание фронта полимеризации, и поэтому для построения графика были использованы значения начальных скоростей стационарных участков фронта. Повышение плотности системы способствует стабилизации тепловой волны и соответственно стабильному распространению фронта по всей длине образца. Различие в скоростях для ниспадающих и поднимающихся волн в случае ненаполненного ААм объяснялось конвективным гравитационным массопереносом, который в случае ниспадающих волн усиливает проникновение расплавленного мономера в свободный объем кристаллического. Однако в случае наполненных систем такое явление должно приводить к существенной потере выделяющегося при полимеризации тепла (затрачиваемого не только на плавление кристаллического мономера, но и на прогрев наполнителя). Именно поэтому увеличение степени наполнения ААм бентонитом уже до 30 масс.% в случае ниспадающих волн приводит к вырождению фронта полимеризации в интервале малых плотностей реакционной системы (от 0,76 до 0,9 г/см³) при 126

прочих равных условиях. Дальнейшее повышение плотности наполненной смеси до $1,1 \text{ г/см}^3$ затрудняет гравитационный конвективный массоперенос, что и является причиной стабилизации фронта полимеризации и его распространения по всей длине образца.

Более детальное изучение кинетических особенностей фронтальной полимеризации наполненных смесей ААм является предметом наших дальнейших исследований.

ԱՎԻԼԱՄԻԴԻ ԼՅՈՆՎԱԾ ԽԱՌՆՈՒՐՆԵՐԻ ՖՐՈՆՏԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԱՌԱՋՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է բենտոնիտի և ԱԱՄ-ի խառնուրդների (լցոնի պարունակությունը – 20 և 30% ըստ զանգվածի) բենզոլի պերօքսիդով (ԲՊ) հարուցված ֆրոնտալ պոլիմերման արագության կախվածությունը նրանց փաթեթավորման խտությունից, ջերմային ալիքի վերից վար և հակառակ ուղղությամբ տարածվելու դեպքերում: Ֆրոնտի ստացիոնար գծային արագությունը պրակտիկորեն կախված չէ համակարգի խտությունից (0,76-ից մինչև $1,1 \text{ գ/սմ}^3$ սահմաններում) ջերմային ալիքների ինչպես վերից վար, այնպես էլ հակառակ ուղղությամբ տարածվելու դեպքերում: Միայն ԱԱՄ-ում բենտոնիտի 30 զանգ.% պարունակության դեպքում և ջերմային ալիքների վերից ներքև տարածման ժամանակ ֆրոնտի արագությունը մի փոքր նվազում է համակարգի փաթեթավորման խտության մինչև $1,1 \text{ գ/սմ}^3$ մեծացմամբ: Ինչպես չլցոնված ԱԱՄ դեպքում, այս դեպքում ևս այդ կախվածությունը փոքր ինչ անսովոր է, քանի որ ռեակցիոն միջավայրի խտության աճը պետք է նպաստի պոլիմերիզացիոն ֆրոնտի արագության մեծացմանը պայմանավորված ինչպես միավոր ծավալում նյութի քանակի մեծացմամբ, այնպես էլ միջավայրի ջերմահաղորդականության գործակցի աճի հաշվին: Պետք է նշել, որ 30 զանգ.% բենտոնիտի պարունակության դեպքում ռեակցիոն համակարգի փաթեթավորման խտության 0,76 մինչև 0,9 գ/սմ^3 միջակայքում նկատվում է պոլիմերիզացիոն ֆրոնտի այլասեռում և մարում: Այդ պատճառով էլ գրաֆիկի կառուցման համար օգտագործվել են ֆրոնտի ստացիոնար մասի սկզբնական արագությունների արժեքները: Համակարգի խտության մեծացումը նպաստում է ջերմային ալիքների կայունացմանը, հետևաբար և ֆրոնտի կայուն տեղաշարժմանը նմուշի ողջ երկարությամբ: Չլցոնված ԱԱՄ-ի դեպքում ներքև իջնող և վեր բարձրացող ալիքների արագությունների տարբերությունը բացատրվում է կոնվեկտիվ գրավիտացիոն զանգվածատեղափոխությամբ, որը ներքև իջնող ալիքների դեպքում ուժեղացնում է հալված մոնոմերի թափանցումը բյուրեղական ազատ ծավալների մեջ: Սակայն լցոնված համակարգերի համար այսպիսի երևույթը պետք է բերի պոլիմերիզացիայի ժամանակ անջատվող ջերմության էական կորուստի (որը ծախսվում է ոչ միայն բյուրեղական մոնոմերի հալման, այլ նաև լցոնի տաքացման վրա): Հենց այդ պատճառով էլ լցոնման աստիճանի մեծացումը ԱԱՄ-բենտոնիտ խառնուրդում մինչև 30 զանգ.% ներքև տեղաշարժվող ալիքների համար բերում է ֆրոնտալ պոլիմերիզացիայի

մարմանը ռեակցիոն համակարգի ցածր խտությունների միջակայքում (0,76 մինչև 0,9գ/սմ³), մնացած բոլոր հավասար պայմանների դեպքում: Խտության հետագա աճը մինչև 1,1գ/սմ³ դժվարեցնում է գրավիտացիոն կոնվեկտիվ զանգվածատեղափոխությունը, որը և հանդիսանում է պոլիմերիզացիայի ֆրոնտի կայունացման պատճառը ու նրա տարածմանը նմուշի ողջ երկարությամբ:

THE PECULIARITIES OF FRONTAL POLYMERIZATION OF ACRYL AMIDE'S FILLED BLENDS

S. M. HAYRAPETYAN

The frontal polymerization of acryl amide-bentonite blends depending on reaction system density has been investigated. The density of reaction blend has no significant effect on stationary rate of the frontal polymerization for upward and downward heat waves within the densities range from 0,76 up to 1,10 g/sm³. Only small decrease the propagation rate of downward heat waves for the reaction blend containing 30 weight % of bentonite has been observed with increase the reaction blend density up to 1,10 g/sm³. This dependence is unusual because the increase the density of reaction blend must lead to increase the heat conductivity of reaction medium and concentration of monomer in the unit of volume and accordingly to frontal polymerization rate increasing. It has been noticed that in the range of low densities (from 0,76 to 0,90 g/sm³) there is degeneracy of the frontal polymerization propagation for AAm-bentonite blends containing 30 weight % of the filler therefore only initial rates of the stationary parts of the polymerization have been used for the plots constructing. Thus the increase the density of reaction medium results in stabilization of heat waves and accordingly to stable propagation of polymerization front along all length of sample. For unfilled AAm the difference between propagation rates of upward and downward waves has been explained by gravitation convection mass transfer. This phenomenon for filled systems must result in essential loss of polymerization heat spent not only for melting of crystalline monomer but also for warming up the filler. That is the reason of degeneracy of downward heat waves propagation for AAM blends containing 30 weight % of bentonite in the densities range from 0,76 to 0,90 g/sm³. The further increase the density of reaction blend up to 1,10 g/sm³ must prevent the gravitation convection mass transfer and stabilize the polymerization front propagation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Малкин А.Я., Бегишев В.П., Гусева Л.Р., Костарев К.Г. // Высокомолекулярные соединения, А, 1994, т. 36, №5, с. 759.
- [2] Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П. // Химическая физика, 2000, т. 19, №8, с. 83.
- [3] Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П. // Химическая физика, 2000, т. 19, №9, с. 100.
- [4] Чечило Н.М., Ениколопан Н.С. // ДАН СССР, 1975, т. 221, N5, с. 1140.
- [5] Давтян С.П., Жирков П.А., Вольфсон С.А. // Успехи химии, 1984, №2, с.251.
- [6] Rojman J.A., Fortenberry D.I., Ilyashenko V.M. // Int. J. Self-Borogating High-Temperature Sintesis, 1997, v.6, №3, p.335.
- [7] Чечило Н.М., Ениколопан Н.С. // ДАН СССР, 1974, т. 214, №5, с. 1131.

- [8] *Алексян Г.Г., Арутюнян Х.А., Боднева В.Л., Прут Э.В., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Шкадинский К.Г., Ениколопян Н.С.* // Высокомолекулярные соединения, А, 1975, т. 17, №5, с. 913.
- [9] *Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1975, т. 223, с. 657.
- [10] *Fortenberry D.I., Pojman I.A.* // J. of Polym. Sci., P.A., Pol. Chem., 2000, v.38, p.1129.
- [11] *Davtyan S.P., Hambartzumyan A.F., Davtyan D.S., Tonoyan A.O., Hayrapetyan S.M., Bagyan S.E., Manukyan L.S.* // European Polym. J., 2002, v. 38, №12, p. 2423.
- [12] *Айрапетян С.М., Манукян Л.С., Бабанова А.С., Тоноян А.О., Давтян С.П.* // Изв. НАН РА и ГИУА, 2003, т. 56, №1, с. 52.

Институт общей и неорганической химии
им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

С. М. АЙРАПЕТЯН

Поступило 25 V 2006