ISSN 0002-306Х. Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН. 2002. Т. LV, №1.

УДК 541.(64+24):542.952

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

С.Э. БАГЯН, Л.С. МАНУКЯН, А.Р. ХАЧАТРЯН, А.О. ТОНОЯН, С.П. ДАВТЯН

ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ АКРИЛАМИДА С НИТРАТАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Фронтальная полимеризация металлокомплексов нитратов переходных (Co, Ni, Mn) металлов с акриламидом приводит к сложным структурам тепловых полимеризационных волн. На основе экспериментальных данных определены три области тепловых режимов фронтальной полимеризации: область существования, область неустойчивости и область, где не могут существовать волновые режимы. В неустойчивой области обнаружены одно-, двух-, трех- и многозаходные очаговые режимы в виде спиновых и других нелинейных структур.

Ключевые слова: фронтальная полимеризация, металлокомплекс, тепловая волна, устойчивость, спиновые тепловые режимы.

Исследованию полимеризации жидких [1-10] и поликонденсации вязкотекучих [11-14] мономеров в условиях распространения фронта тепловых полимеризационных волн посвящено много работ. Между тем, фронтальная полимеризация кристаллических порошкообразных мономеров изучена недостаточно [15-18] и имеет свои особенности, связанные с эндотермическим плавлением кристаллического мономера в зоне разогрева; кристаллизацией образовавшегося полимера в зоне реакции и их влиянием на структуру тепловых полимеризационных волн, скорость фронта, устойчивость и т.д. В данной работе исследованы особенности твердофазной фронтальной полимеризации Со-, Ni-, Mn - содержащих металлокомплексных мономеров. Указанные металломономеры синтезировали по методике, описанной в [19].

В ходе фронтальной полимеризации кристаллических мономеров, независимо от направления фронта (вертикально сверху вниз, снизу вверх или под углом), визуально наблюдаются три области (с характерным цветовым сопровождением¹), которые разделены между собой четкими границами. Выделенной границей заполимеризованной части образца в форме концентрической окружности является зона фронта. Она непосредственно соседствует с расплавленным мономером, визуально наблюдаемая другая граница которого расположена параллельно зоне фронта и разделяет расплавленный и кристаллический мономеры. Граница между ними, как правило, перемещается со скоростью фронта, при этом объем расплавленного мономера уменьшается с увеличением плотности и температуры исходной реакционной среды. В заполимеризованной части образца с некоторым временным опозданием появляются мелкие неоднородные включения вследствие кристаллизации образовавшегося полимера.

В [15-17], опираясь лишь на описанные визуальные наблюдения, сделан вывод о том, что геометрическая форма фронта является плоской. В данном случае вопрос сводится к тому, что, несмотря на достаточно интенсивную теплоотдачу в окружающую среду, визуально наблюдается концентрическая форма окружности в зоне реакции, что является результатом радиально-симметрического распределения температуры по радиусу образца. Поэтому в ряде экспериментов специально исследовали этот вопрос. Полученные результаты показывают, что фронт вытянут в центральной части образца и имеет форму срезанного конуса, высота которого зависит от природы металломономеров, плотности и температуры исходной реакционной смеси.

Анализ температурных профилей ((T=T-T₀, где T - текущая температура) (рис.1, 2) фронтальной полимеризации Co-, Ni-, Mn - содержащих металлокомплексных мономеров, полученных при варьировании плотности исходной реакционной среды (ρ) (рис.1) и начальной температуры (T₀) (рис.2), показывает, что по сравнению с фронтальной полимеризацией жидких мономеров наблюдается ряд особенностей:

- при низких плотностях исходных реакционных сред имеет место четырех-, трех- (для Со - содержащего металломономера) и двухступенчатое (для Ni- и Мп - содержащих металломономеров) повышение температуры тепловых волн;
- увеличение плотности Со-, Ni-, Mn- содержащих металломономеров приводит к немонотонному повышению предельной температуры тепловых волн, сужению временного интервала температурных профилей и к немонотонному изменению скорости фронта.



Рис.1. Температурные профили фронтальной полимеризации Со-содержащего металлокомплексного мономера, полученные при начальной температуре реакционной среды 25^{0} С и плотностях : ρ , *г/см*³: 1 – 0,83; 2 – 0,94; 3 - 1, 4 – 1,06; 5 – 1,25; 6 – 1,56



Рис.2. Температурные профили фронтальной полимеризации Ni-содержащего металлокомплексного мономера, полученные при различных плотностях и температурах исходной реакционной среды: ρ , z/cm^3 : 1 – 1; 2 - 0,94; 3 – 0,89; T₀, ⁰C: 1 – 18; 2 - 34; 3 - 24

Для выяснения причин сложных структур тепловых полимеризаци-онных волн на сканирующем калориметре ДСМ-ЗА исследовали пове-дение металлокомплексных мономеров. Полученные термограммы, типичные для Со- и Ni- содержащих металломономеров, представлены на рис. З. Как видно из кривой 1 рис. З, для Со- содержащего металломономера наблюдаются разделенные по температуре две области теплопоглощения, тогда как для Ni- и Mn- содержащих-практически одна². Эти данные свидетельствуют о существовании двух различных кристаллических модификаций Со - содержащего металломономера, эндотермическое плавление которых при разных температурах приводит к трехступенчатому повышению температуры тепловых волн и, соответственно, к двухступенчатому в случаях Ni- и Мп- содержащих металломономеров. Важной информацией термограмм (кр.1, 2, рис. З) является и то, что после полного завершения процесса плавления кристалначинается лических мономеров сразу же экзотермический процесс полимеризации, до окончания которого наблюдается дополнительное тепловыделение, связанное с кристаллизацией образовавшегося в зоне реакции полимера.



Рис.3. Термограммы Со-(кр.1) и Ni- (кр.2) содержащих металлокомплексных мономеров

Таким образом, результаты сканирующей калориметрии позволяют однозначно объяснить двух-, трех- и четырехступенчатую структуру тепловых волн, при этом четвертую ступень на температурных профилях связать с экзотермической кристаллизацией полимера.

Повышение предельной температуры тепловых волн с увеличением плотности реагирующей среды имеет простое объяснение и связано с увеличением количества вещества в единице объема исходной реакционной среды. Для выяснения наблюдаемого сужения временных интервалов температурных профилей на основе сопоставительного анализа данных рис.1 и 2 с нашими визуальными наблюдениями сделан вывод о том, что для Со-содержащего металломономера первая, вторая и часть третьей ступени тепловых волн, а для Ni- и Mnсодержащих первая и часть второй относятся к зоне разогрева, следовательно, наблюдаемое сужение тепловых волн проис-ходит лишь в этой зоне. Поэтому можно предполагать, что распре-деление температуры в зоне разогрева определяется не только теплопроводностью из зоны реакции в мономерную среду, но и гравитационным конвективным массопереносом расплавленного мономера в область кристаллического, или же поверхностной энергией натяжения кристаллического мономера и его смачиваемостью. При этом очевидно, что увеличение плотности исходной реакционной среды приводит к уменьшению интенсивности проявления обоих процессов.

Для выбора между двумя указанными процессами в ряде экспериментов после выхода тепловых волн на стационарное состояние вертикально установленная реакционная ампула поворачивалась под разными углами, вплоть до горизонтального положения.

В случае превалирования роли гравитационного конвективного массопереноса следовало ожидать, что в соответствии с углом поворота наблюдаемые концентрические окружности (по крайной мере, граница раздела между расплавленным и кристаллическим мономерами) должна принимать форму горизонтально расположенных эллипсов. Однако оказалось, что независимо от плотности исходной реакционной среды (0,83, 1,06, 1,3 *г/см³*), диаметра реакционных ампул (5, 8, 12 *мм*) при различных углах поворота (30, 60, 90, 180⁰) границы как зоны фронта, так и раздела между расплавленным и кристаллическим мономерами оставались перпендикулярно поверхности реакционных ампул, а температурные профили во всех случаях получались идентичными кривым 1-6 рис.1.

Полученные результаты подтверждают доминирующую роль поверхностной энергии натяжения кристаллического мономера и его смачиваемости в процессе проникновения расплавленного мономера в область кристаллического. А наблюдаемое на кривых 1-6 рис.1 и кривых 1-3 рис.2 временное сжатие температурных профилей объясняется уменьшением скорости проникновения расплавленного мономера в область кристаллического при увеличении плотности исходной реакционной среды. По этой же причине на кривых 4-6 визуально не наблюдается ступенчатое повышение температуры тепловых полимеризационных волн.

Зависимость предельной температуры тепловых волн и скорости фронта от плотности реагирующей среды (рис. 4) для Со-содержащего металломономера, когда тепловая волна распространяется вертикально сверху вниз (рис.46, кр.1) и снизу вверх (рис.46, кр.2), показывает, что, несмотря на монотонное возрастание предельной температуры тепловых волн (рис.4а), скорость фронта, по крайней мере для ниспускающихся волн, меняется немонотонно (рис.46). Увеличение скорости фронта в области малых плотностей, где фронтальные режимы не являются устойчивыми, может быть объяснено симбатным возрастанием предельной температуры тепловых волн. Дальнейший характер изменения кривой 1 рис. 4 б уже с антибатным поведением скорости фронта

невозможно понять в рамках существующей теории фронтальной полимеризации или теории горения. Поэтому скорее всего здесь вопрос связан с механизмом самой термической полимеризации металлокомплексных мономеров.



Рис.4. Зависимость предельной температуры тепловых волн (а) и скорости фронта (б) от плотности реакционной среды для ниспускающихся (кр.1) и поднимающихся (кр.2) фронтальных режимов. Начальная температура 25°С

Поскольку в литературе нет данных по механизму термической полимеризации, приходится лишь предполагать, что наблюдаемая зависимость (рис.46, кр.1) может быть результатом влияния предельной температуры тепловых волн (рис.4а) на равновесную концентрацию металлокомплексного мономера по реакции

4AAm + Co(NO₃)₂ (2H₂O ([Co(NO₃)₂ (2H₂O (4AAm].

В данном случае возрастание предельной температуры тепловых полимеризационных волн, с одной стороны, увеличивает скорость фронта, с другой уменьшает равновесную концентрацию металлокомплексного мономера, что, очевидно, должно снизить скорость фронта. Результатом суммарного действия этих двух факторов может явиться наблюдаемая на рис 46 (кр.1) немонотонная зависимость.



Рис.5. Зависимость скорости фронта от начальной температуры реакционной среды, полученной при (, *г/см³*: 1 - 0,9; 2 - 0,89; 3 - 0,89 соответственно для Со-, Ni-, Mn - содержащих металлокомплексных мономеров

Варьирование начальной температуры исходной реакционной среды показывает, что, независимо от природы металла, с повышением температуры исходной реакционной среды скорости распространения монотонно растут (рис.5,

кр.1,2,3). При этом во всем интервале изменения температур скорости фронта для Co- (рис.5, кр.1), Ni- (рис.5, кр.2) содержащих металлокомплексных мономеров выше, чем для Mn- (рис.5, кр.3) содержащего, тогда как для Co- и Ni- содержащих при температуре 40-43^oC происходит инверсия между скоростями фронта.

Анализ данных рис.5 показывает, что существуют четыре интервала температур, в которых реализуются три различных режима фрон-тальной полимеризации (рис. 5) для Со- (кр. 1), Ni- (кр. 2) и Мп- (кр. 3) содержащих металлокомплексных мономеров. На кривых 1, 2, 3 рис.5 разделяющие эти области точки обозначены Т1, Т2 и Тпл, где Тпл – температуры плавления металломономеров.

При температурах T<T1 и T>T_{пл} не существует волновых режимов фронтальной полимеризации, а интервал температур T1<T<T2 соответствует неустойчивым режимам с образованием многоголовых спиновых и других режимов. Здесь, как и в области низких плотностей (рис.4), нет хорошей воспроизводимости, поэтому значения скоростей фронта даются доверительным интервалом. Формирование стационар-ных режимов происходит в интервале T₂<T<T_{пл}, где с повышением температуры скорость фронта монотонно растет.

Результаты экспериментов, полученные при разных температурах и плотностях Со-содержащего металломономера в виде диаграммы плотность-температура, обобщены и представлены на рис.6.

Здесь область стационарных тепловых полимеризационных волн находится выше кривой 2 и ограничена прямыми, соответствующими предельному уплотнению ((пр) реакционной среды и полному плавлению кристаллического мономера. В областях, расположенных ниже кривой 1 рис.6, а также при р≥рпр и Т≥Тпл не существует волновых режимов фронтальной полимеризации.



Рис. 6. Диаграмма плотность -температура для Со – содержащего металлокомплексного мономера

Отдельно рассмотрим область, расположенную между кривыми 1 и 2 рис.6, где происходит потеря устойчивости фронтальных режимов с появлением разнообразных нелинейных структур.

Фронтальная полимеризация Сосодержащего металломономера в области между

кривыми 1 и 2 рис.6 приводит к тому, что на поверхности образцов появляются разнохарактерные углубления, являющиеся признаками потери устойчивости тепловых полимеризационных волн. При начальных температурах и плотностях исходной реакционной среды, близко расположенных к кривой 1 рис.6, возникающие углубления по своей форме напоминают чешуйчатые структуры (рис. 7а).

С удалением от кривой 1 чешуйчатые структуры приобретают форму параллельно расположенных спиралевидных углублений, число которых невозможно определить вследствие их перепутанности. Далее число спиралей уменьшается, и четко выделяются углубления с двумя (рис. 76) параллельно расположенными спиралями и с одной (рис. 7в).

Представленные на рис.7а,б,в нелинейные структуры, очевидно, являются следствием возникновения в зоне фронта различных количеств очагов, расположенных симметрично относительно оси образцов и приводящих к спиновым режимам. Максимальное количество очагов, к сожалению, невозможно определить. В формировании спиновых режимов, особенно многозаходных, определенную роль играют эндотермическое плавление кристаллического мономера в зоне прогрева и кристаллизационный фронт, распространяющийся со скоростью

полимеризационного фронта. В области, близко расположенной к кривой 2 рис.7, характер наблюдаемых форм неустойчивостей меняется, и уже на поверхности образцов появляются углубления в форме окружностей с четким периодом их повторения (рис. 7г). Возникающий в данном случае очаг замыкается на себя. С приближением к кривой 2 период их повторения уменьшается, и уже в области устойчивых режимов фронтальной полимеризации на поверхности полученных образцов вовсе не наблюдается каких-либо структур, напоминающих неустойчивые режимы.

Проведение фронтальной полимеризации Ni- и Mn- содержащих металломономеров при различных температурах и плотностях исходной реакционной среды показывает, что подобно Со - содержащим, существуют три области, в которых реализуются разные режимы фронтальной полимеризации, лишь с той разницей, что нижняя граница (кр. 2, рис.6) устойчивых фронтальных режимов несколько сдвинута в сторону высоких температур и плотностей.



Рис.7. Нелинейные структуры при фронтальной полимеризации Со-содержащего металлокомплексного мономера: а – многозаходный, б – двухзаходный, в – однозаходный спиновые режимы, г – самозамыкающийся очаг

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Чечило Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230, № 3. С. 160.
- 2. Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. -1974. Т. 214, № 3. С. 625.
- 3. Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Еникопопян Н.С. // Докл. АН СССР.- 1977. Т. 232, № 2. С.379.
- 4. Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 279, № 4. С. 909.
- 5. Давтян С.П., Жирков П.А., Вольфсон С.А. // Успехи химии. 1984. № 2. С. 251.
- 6. Nagy J.P., Pojman J.A. // Chem. Phys. Letters. 1992. V. 200, № 12. P. 147.
- 7. Pojman J.A., Nagy I.P., Salter C. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 11044.
- Pojman J.A, Willis J., Fortenberry D., Ilyashenko V., Khan A.M. // J. Polym. Sci, P.A., Polymer Chemistry. – 1995. - V. 33. - P. 643.
- 9. Pojman J.A., Gurtis G., Ilyashenko Y.M. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 3783.

- 10. Pojman J.A., Fortenberry D.I., Ilyashenko V.M. // Int. J. Self-Propagating High-Temperatyre Syntesis. 1997. V. 6, № 3 P. 335.
- 11. Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг В.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. С. 657.
- 12. Сурков Н.М., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. С. 141.
- 13. Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П. // Химическая физика. 2000. Т. 19, № 9. С. 100.
- 14 Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П. // Химическая физика. 2000. -Т. 19, № 8. - С. 83.
- 15 Помогайло А.Д., Давтян С.П., Тамчак А.А., Джарджималиева Г.А. // Мат. 8-го Всес. симп. "Химическая физика процессов горения и взрыва". Ташкент, 1986. С. 8.
- Savostyanov V.S., Kritskaya D.A., Ponomarev A.N., Pomogailo A.D. // J. Polym. Sci, P.A., Polymer chemistry. – 1994. – V. 32. - P. 1201.
- 17. Савостьянов В.С., Помогайло А.Д., Селенова Б.С., Крицкая Д.А., Пономарев А.М. // Изв. АН СССР. Сер. химическая. – 1990. - № 4 - С. 768.
- 18. Pojman J.A., Gurtis G., Ilyashenko V.M. // J. Am. Chem. Soc. 1996.- V. 118. P. 3783.
- 19. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М. : Химия, 1988.

Ս.Է. ԲԱԳՅԱՆ, Լ.Ս. ՄԱՆՈԻԿՅԱՆ, Հ.Ռ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա.Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Ս.Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ԵՎ ԱՆՅՈՂԱԿԱՆ ՇԱՐՔԻ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՆԻՏՐԱՏՆԵՐԻ ՄԵՏԱՂԱԿՈՄՊԼԵՔՄՆԵՐԻ ՊԻՆԴՖԱԶԱՅԻՆ ՖՐՈՆՏԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅՄԱՆ ՅՈՒՐԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Անցողական շարքի մետաղների (Co, Ni, Mn) նիտրատների և ակրիլամիդի մետաղակոմպլեքսային մոնոմերների ֆրոնտալ պոլիմերացումն ուղեկցվում է ջերմային ալիքների չորս, երեք և երկու սանդղային կառուցվածքով։ Ստացված փորձնական արդյունքների հիման վրա որոշվել է ֆրոնտալ պոլիմերացման ջերմային ռեժիմների երեք տիրույթ՝ ստացիոնար ջերմային ալիքների գոյության, անկայունության տիրույթներ, ինչպես նաև այն պայմանները, երբ պոլիմերացման ջերմային ալիքները գոյություն չունեն։ Անկայուն ջերմային ալիքների տիրույթում հայտնաբերվել են մեկ, երկու, երեք և բազմագլխիկանի սպինային և այլ ոչ-գծային կառուցվածքներ։

S.E.BAGHYAN, L.S. MANUKYAN, H.R. KHACHATRYAN, A.O. TONOYAN, S.P. DAVTYAN

PECULIARITIES OF SOLID STATE POLYMERIZATION IN ACRYLAMIDE METAL-COMPLEXES WITH TRASITION METAL NITRATES

Solid state polymerization in acrylamide results in metal-complex structures of heat polymerization waves. Based on experimental data three heat condition regions of solid state polymerization are determined: existence region, unstable region and the region where no wave regimes can exist. One-, two-, three- and multiapproach nidus regiones are discovered in the unstable region as spin and other nonlinear structures.