

А.О. ТОНОЯН, Н.Н. КИРАКОСЯН, А.З. ВАРДЕРЕСЯН, С.П. ДАВТЯН

ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, ПОЛУЧЕННЫЕ В УСЛОВИЯХ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, И ИХ СВОЙСТВА

Исследованы особенности фронтальной полимеризации акриламида в присутствии разных количеств мелкодисперсного сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Показано, что увеличение количества добавок полиэтилена приводит к снижению как скорости, так и предельных температур полимеризационных тепловых автоволн. Обнаружено, что порядок скорости фронта по инициатору в присутствии полиэтилена возрастает до 0,65. Изучены термохимические свойства полиэтилен-полиакриламидных композиций и показано увеличение температуры термоокислительной деструкции по сравнению с полиакриламидом и полиэтиленом.

Ключевые слова: фронтальная полимеризация, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полимер-полимерные композиции.

Введение. Фронтальная полимеризация – особый случай полимеризации в перемешиваемой среде, которая локализована в узкой реакционной зоне и распространяется по реакционному объему с постоянной скоростью.

Большинство работ в этой области относится к полимеризации жидких, кристаллических [1-11] и поликонденсации вязко-текучих [12-15] мономеров. Изучены: структура тепловых автоволн [2,7-13], влияние различных кинетических факторов на скорость фронта [1,3,4,6-15], глубину превращения [1,16-20], молекулярно-массовые характеристики [1,17,19], а также устойчивость [4,20-24] полимеризационных автоволн к разнохарактерным возмущениям.

Цель данной работы – синтез полимер-полимерных композиций в условиях фронтальной полимеризации и изучение их термохимических свойств.

Экспериментальная часть. Акриламид (ААм) очищали перекристаллизацией из раствора в этилацетате. Бензоил пероксид (БП) очищали двойной перекристаллизацией из раствора абсолютным этиловым спиртом, затем в определенных пропорциях вводили в ААм из растворов в ацетоне, после чего образцы сушили в вакуумном шкафу при комнатной температуре до постоянного веса.

Для синтеза полиэтилен-полиакриламидной композиции ААм равномерно перемешивали с нужным количеством мелкодисперсного порошка сверхвысокомолекулярного (СВПЭ) полиэтилена, затем вводили инициатор из растворов в ацетоне. Образцы сушили в вакуумном шкафу до постоянного веса. Высушенные смеси ААм + полиэтилен + инициатор использовали для фронтальной полимеризации. Далее их порциями перемещали в реакционные сосуды в виде цилиндрических стеклянных ампул (с внутренним диаметром 5,0 мм) с последовательным их уплотнением.

Плотность упаковки в реакционном сосуде определяли гравиметрически, рассчитывая объем образца по высоте его столбика в ампуле известного диаметра.

Скорость фронтальной полимеризации смеси ААм с СВПЭ 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. За скоростью распространения фронта следили визуально, предварительно нанося разметки по длине реакционного сосуда. Температурные профили определяли посредством медь-константановой термопары, помещенной в смесь ААм с СВПЭ на глубину 1 см, на равном удалении от стенок реакционного сосуда.

Термограмму ААм и ААм с инициатором снимали на сканирующем калориметре ДСМ-3 при скорости нагрева $5^{\circ} \text{C}/\text{мин}$. Термохимические свойства СВПЭ, полиакриламида и композиции полиэтилен-полиакриламид исследовали на дериватографе Q-1500 фирмы МОМ.

Выбор условий фронтальной полимеризации. В работах [10,11], посвященных исследованию фронтальной полимеризации металлокомплексных мономеров ААм с нитратами переходных металлов, было показано, что при температурах их плавления сразу же начинается процесс полимеризации. Подобная картина обусловлена тем, что металлокомплексные мономеры полимеризуются без инициаторов, т.е. термически. Иная ситуация в условиях фронтальной полимеризации ААм. Действительно, как видно из рис.1, где представлены термограммы ААм без (кр.1) и с инициатором (кр.2), при температурах $70...75^{\circ}\text{C}$ начинается плавление ААм, а при $130...140^{\circ}\text{C}$ - термическая полимеризация (кр.1).

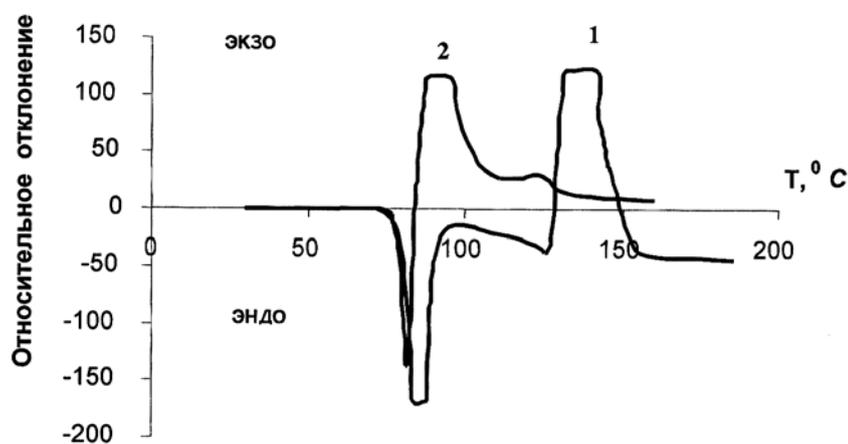


Рис.1. Диаграмма ААм без инициатора (кр.1) и с инициатором (кр.2) БП (1 масс. %), полученная ДСМ

При наличии же в исходной реакционной смеси ПБ, наподобие металлокомплексных мономеров, процесс инициированной полимеризации начинается в ходе плавления кристаллического ААм.

Попытки проведения фронтальной полимеризации ААм без инициаторов показывают, что, независимо от места подачи тепла на реакционную систему, формирование автоволновых режимов не наблюдается.

Если количество тепла, подаваемого на реакционную систему, содержащую инициатор, недостаточно для плавления ААм в верхней или нижней части реакционной ампулы, то формирование фронтальных стационарных режимов тоже не наблюдается. Необходимым условием для протекания фронтальной полимеризации является образование расплава мономера.

Таким образом, в выбранных условиях исследовалась фронтальная инициированная полимеризация ААм.

Влияние концентрации инициатора и количества СВПЭ на динамику фронта. Добавки разных количеств инертного СВПЭ в массовых соотношениях до 30% от ААм при концентрации инициатора 0,5 (масс.%) не влияют на стационарное состояние (рис.2, кр. 1,2), тогда как при 40 (масс.%) полиэтилена стационарный фронт не наблюдается (рис. 2, кр.3). Для осуществления фронтальной полимеризации с более высокими степенями добавок полиэтилена необходимо увеличить концентрацию инициатора. Увеличение количества добавок полиэтилена приводит к снижению как скорости, так и предельных температур полимеризационных тепловых автоволн.

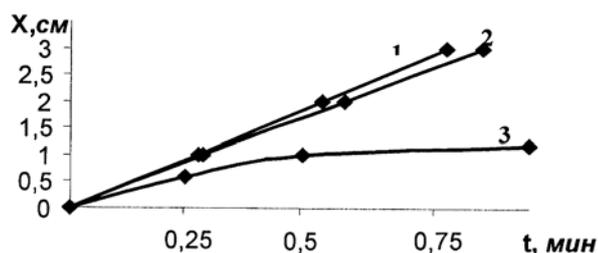


Рис.2. Зависимость координаты фронта полимеризации ААм в присутствии 20 масс.% (кр.1), 30 масс.% (кр.2) и 40 масс.% (кр.3) СВПЭ и 1% - ПБ

Температурные профили тепловых полимеризационных волн при разных концентрациях БП представлены на рис.3 (кр.1-3). Как видно, структура тепловых полимеризационных волн является двухступенчатой, при этом вторая ступень повышения температуры связана с кристаллизацией образовавшегося в зоне реакции полиакриламида.

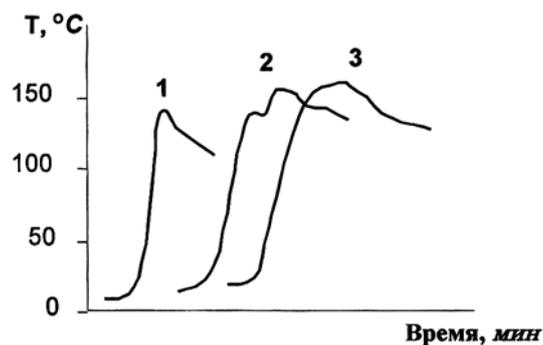


Рис.3. Температурные профили фронтальной полимеризации ААм в присутствии 300 масс. % полиэтилена. Инициатор БП, масс. %: 1-2%. 3-4%, плотность исходной реакционной среды $0,95 \text{ г/см}^3$

Представляет интерес определение порядка по инициатору при фронтальной полимеризации ААм в присутствии СВПЭ. Влияние концентрации ПБ на стационарную скорость фронта представлено на рис. 4.

Как видно из рисунка, с увеличением концентрации инициатора скорость фронта монотонно растет. Представленная на рис. 4 зависимость описывается выражением: $U \sim [I_0]^{0,65}$. Таким образом, порядок скорости фронта от концентрации инициатора в присутствии СВПЭ возрастает и становится равным 0,65.

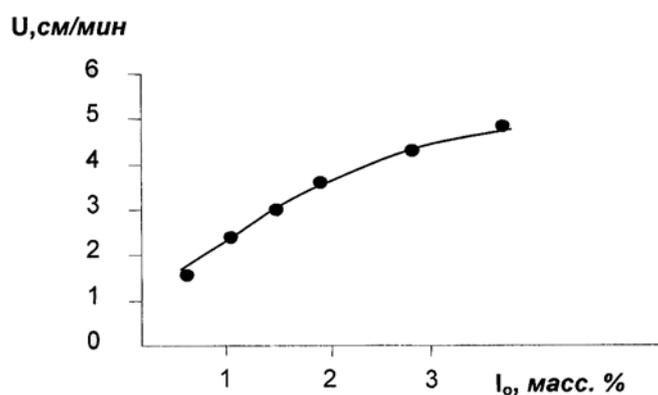


Рис.4. Влияние начальной концентрации инициатора на скорость фронта при $\rho=0,95 \text{ г/см}^3, T_0 = 21^\circ\text{C}$ и добавках СВП 30 масс.% реакционной среды

Тот факт, что при фронтальной радикальной полимеризации ААм значение n не зависит от природы инициатора и близко к теоретическому [10], а в присутствии СВПЭ возрастает до 0,65, вносит неясность в понимание вопроса и требует дальнейших исследований в этом направлении.

Изучение влияния разных количеств добавок СВПЭ на фронтальную полимеризацию ААм показало, что с увеличением добавляемого количества

полиэтилена скорость фронта уменьшается (рис.5). Наблюдаемое линейное падение скорости фронта связано с потерей тепла в зоне фронта из-за разогрева инертного полиэтиленового наполнителя, приводящего к уменьшению предельных температур тепловых полимеризационных автоволн.

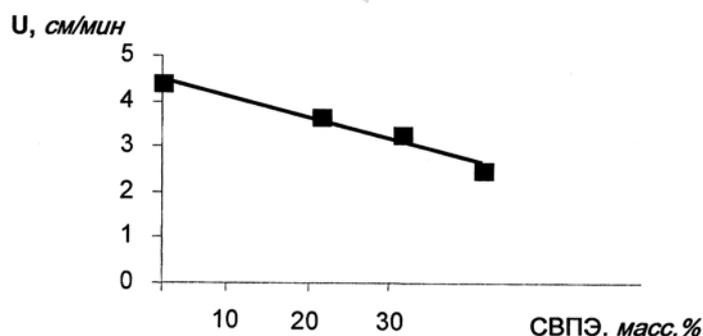


Рис.5. Влияние добавок СВП на скорость фронта при $\rho=0,95 \text{ г/см}^3$, $T_0=21^\circ\text{C}$ и 1 масс.% БП

Термохимические свойства полиэтилен-полиакриламидной композиции. Термохимические свойства образцов полиакриламида, СВПЭ и полимер-полимерных композиций, полученных механическим перемешиванием полиакриламида, СВПЭ и полимер-полимерных композиций, полученных фронтальной полимеризацией, исследовались на дериватографе Q-1500.

Данные по дифференциальному термическому анализу (ДТА) и потере массы при сканировании температуры со скоростью 5°C/ч представлены на рис. 6 - 8. Как видно из рис.6 (кр.1), термоокислительная деструкция полиакриламида начинается примерно при температурах $160...170^\circ\text{C}$ и ускоряется с дальнейшим ее повышением. Она полностью завершается при $440...450^\circ\text{C}$. Наблюдаемый эндотермический пик ($T=150^\circ\text{C}$) на кривой ДТА (рис.6, кр.2) связан с температурой плавления полиакриламида.

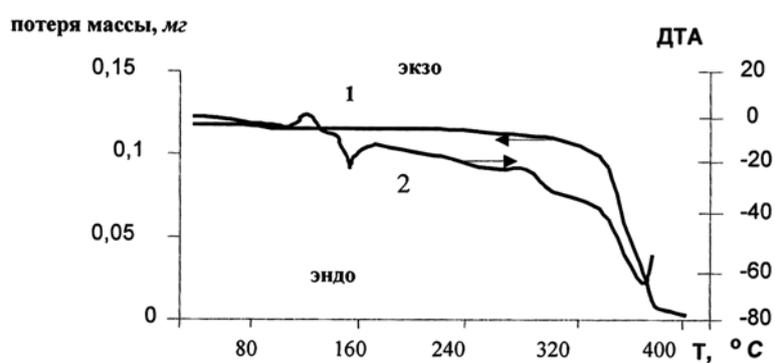


Рис.6. Потеря массы (кр.1) и дифференциальный термический анализ (кр.2) для полиакриламида

Потеря массы (рис. 7, кр.1) СВПЭ начинается при температуре 300⁰С, и его полное сгорание завершается при 400⁰С. Эндотермический переход на рис. 7 (кр.2), наблюдаемый в интервале 140...150⁰С, связан с процессом плавления СВПЭ. Дериватограмма полиэтилен-полиакриламидной композиции, полученной механическим перемешиванием 70 масс. % полиакриламида и 30 масс. % СВПЭ, аналогична рис. 6 и 7, поэтому здесь не приводится. В интервале температур 160...170⁰С начинается термоокислительная деструкция, далее потеря массы ускоряется при 300⁰С, масса композиции скачкообразно уменьшается, а полное сгорание смесевой композиции завершается в области температур ~400⁰С.

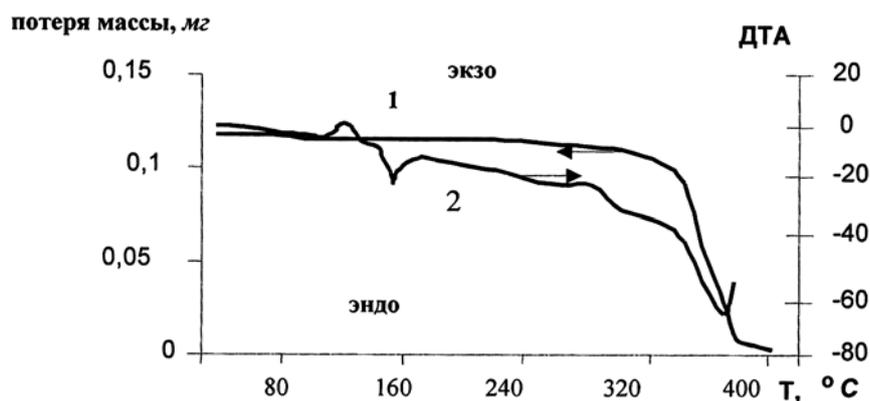


Рис.7. Потеря массы (кр.1) и дифференциальный термический анализ (кр.2) для СВПЭ

Наблюдается иное поведение термохимических свойств полиэтилен-полиакриламидной композиции, синтезированной в условиях фронтальной полимеризации. Как видно из рис.8, до температуры 300⁰С в системе вообще не наблюдается потеря массы.

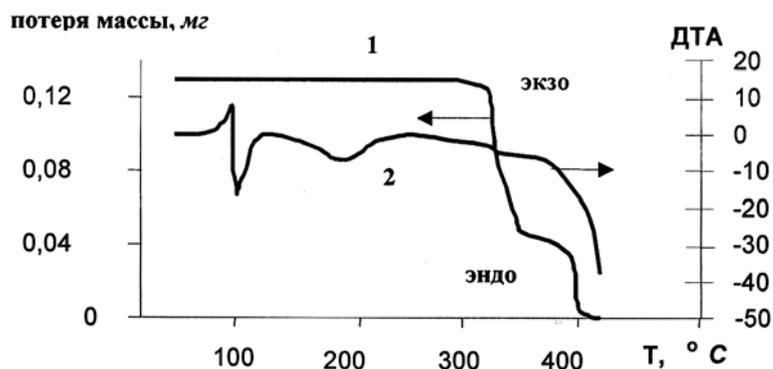


Рис.8. Потеря массы (кр.1) и дифференциально-термический анализ (кр.2) композиции полиакриламид (70 масс.%) – полиэтилен (30 масс.%), полученной фронтальной полимеризацией

Выше 300⁰С происходит скачкообразное термическое разложение полиакриламида, а затем при 400⁰С - полное сгорание СВПЭ.

Таким образом, достаточно сильное отличие в термохимических свойствах полимер-полимерных композиций, полученных фронтальной полимеризацией и механическим перемешиванием, свидетельствует о разнохарактерных надмолекулярных строениях. Для полного понимания подобного отличия необходимо исследовать динамическо-механические, физико-механические свойства полимер-полимерных композиций и их кристаллическую структуру, что и является целью наших дальнейших исследований.

Полученные результаты позволяют предположить, что в процессе фронтальной полимеризации ААм, в присутствии добавок СВПЭ, в зоне прогрева гранульные частички кристаллического полиэтилена пропитываются смесью расплавленного ААм с инициатором. Далее образованные в зоне реакции полиакриламидные цепочки на макромолекулярном уровне взаимодействуют с полиэтиленовыми, вплоть до образования взаимопроникающих цепей с многократно повторяющимися физическими узлами. При этом природа физических узлов между разнородными цепями, по всей вероятности, определяется окутыванием (скручиванием) полиакриламидных цепей вокруг полиэтиленовых. Подобное строение полимер-полимерных композиций по своим свойствам должно отличаться от аналогичных композиций, полученных механическим перемешиванием соответствующих гомополимеров, что и наблюдается на кривых 1, 2 рис. 6 - 8.

Работа проведена при финансовой поддержке фонда NFSAT-CRDF (Проект - BRAU - 01-05).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чечило Н.М., Ениколопан Н.С. О структуре фронта полимеризационной волны и механизме распространения полимеризации // Докл. АН СССР.-1974.- Т.214, N5.- С.1131.
2. Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Кинетика радикальной полимеризации в условиях распространения фронта реакции. // Докл. АН СССР.-1977.-Т.232, N2.- С.379.
3. Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П. Распространение волны полимеризации (- капролактама // Физика горения и взрыва. - 1985.- N4.- С.46.
4. Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я. О некоторых особенностях фронтальной анионной активированной полимеризации ε- капролактоина // Докл. АН СССР.- 1985.- Т.279, N4.- С.909.
5. Помогайло А.Д., Давтян С.П., Тамчак А.А., Джарджималиева Г.А. Твердофазная фронтальная полимеризация металломономеров // Сб. 8-го Всесоюзного симпозиума хим. физики процессов горения и взрыва: Кинетика и горение. - Ташкент, 1986.- С.8.
6. Savostyanow V.S., Kritskaya D.A., Ponomarev A.N., Pomogailo A.D. Thermally Initiated Frontal Polymerization of Transition Metal Nitrate Acrylamide Complexes// J. of Pol. Sci P.A. Polym. Chem.-1994.-V.32. - P.1201.
7. Pojman J.A. Traveling fronts of methacrylic acid Polymerization// J. Am. Chem. Soc.- 1991.- V.113.- P.6285.
8. Nagy I.P., Pojman J.A. Measurement of temperature profiles of chemical waves by thermocolor imaging// Chem Phis. Let.- 1992.- V.200, N1,2.- P.147.

9. **Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Карапетян З.А., Давтян С.П.** The mechanism of Convective Mass Transfer during the Frontal (Radical) Polymerization of Methyl Metacrilate// *Polymer Sci.*-2000 A.V.- 42, N11.- P.1197.
10. **Багян С.Э., Манукян Л.С., Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян С.П.** Особенности твердофазной фронтальной полимеризации металлокомплексов акриламида с нитратами переходных металлов// *Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН.*- 2002.- Т.55,N1.- С.38.
11. **Davtyan S.P., Hambartzumyan A.F., Tonoyan A.H., Hajrapetyan S.M., Bagyan S.E., Manukyan L.S.** The structure, stability of autowaves during polymerization of Co metal-complexes with acrylamide// *European polymer.*- 2002.- V.38, N12.- P.2423.
12. **Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.** Отверждение эпоксианового олигомера ЭД-20 аминами в режиме распространения фронта реакции // *Докл. АН СССР.* - 1975.- Т.223.- С.657.
13. **Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.** Отверждение оксидных олигомеров в режиме распространения фронта реакции// *Высокомолек. соед.*- 1977. - А.19.- С.2726.
14. **Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П.** Влияние теплотерьер и скорости тепловыделения на тепловые режимы отверждения эпоксиановых олигомеров и физико-механические свойства образующихся материалов// *Хим. Физ.*- 2000.- Т.19, N8.- С.83.
15. **Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П.** О роли теплового конвективного массопереноса компонентов реакционной смеси в процессах фронтального отверждения эпоксиановых олигомеров// *Хим. Физ.*-2000.-Т.19, N9.- С.100.
16. **Чечило Н.М., Ениколопян Н.С.** О роли давления и начальной температуры реакционной смеси при распространении реакции полимеризации// *Докл. АН СССР.*- 1976.- Т.230, N3. - С.160.
17. **Pojman J.A., Willis J. Fortenberry D.I., Pyashenko V.M., Khan A.M.** Factors Affecting Propagating Profile, Conversion and Molecular Weight Distribution// *J. of Pol. Sci P.A. Polym. Chem.*-1995.- V.33.- P.643.
18. **Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Савченко В.И., Абросимов А.Ф.** Frontal Radical Polymerization of Methyl Metacrilate in a Cylindrical Flow Reactor// *Polymer Sci.* - 1999 A. -V.41, N2.- P.232.
19. **Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Савченко В.И., Абросимов А.Ф.** Control of Conversion and Molecular Masses during the Frontal Polymerization of Methyl Metacrilate in a Cylindrical Flow Reactor// *Polymer Sci.*-1999 A.-V.41, N2.- P.242.
20. **Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Савченко В.И., Абросимов А.Ф.** Geometric Shape and Stability of Frontal Regimes during Radical Polymerization of Methyl Metacrilate in a Cylindrical Flow Reactor // *Polymer Sci.*- 1999 A.- V.41, N2.- P.249.
21. **Меграбова И.Н., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П.** Двумерные режимы химического превращения в потоке // *Докл.АН СССР.* - 1989.-Т.307, N4.- С.899.
22. **Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П.** Периодические двумерные режимы химического превращения в реакторе идеального вытеснения// *Математическое моделирование.*-1990.- N6. - С.381.
23. **Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Соловьев С.Е., Сурков Н.Ф., Давтян С.П.** Two-dimensional combustion modes condensed flow // *SIAM. J. Appl. Math.*- 1992.-V.52.- P.368.
24. **Pojman J.A., Greven R., Khan A., West W.** Convective instabilities in traveling Fronts of addition Polymerization// *J. Phys. Chem.* - 2002.- V.96.- P.7466.

ГИУА. Материал поступил в редакцию 25.06.2005.

Ա.Ը. ՏՈՆՈՅԱՆ, Ն.Ն. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Ա.Զ. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ, Ս.Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

ՊՈԼԻՄԵՐ-ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԿՈՄՊՁԻՏՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ ՖՐՈՆՏԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՇԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ուսումնասիրվել են ակրիլամիդի ֆրոնտալ պոլիմերացման առանձնահատկությունները գերբարձրամոլեկուլյար պոլիէթիլենի՝ տարբեր քանակների առկայությամբ: Ցույց է տրված, որ պոլիէթիլենի հավելյարի քանակի մեծացումը հանգեցնում է ինչպես ֆրոնտի արագության, այնպես էլ ջերմային ալիքների սահմանային ջերմաստիճանի փոքրացմանը: Նկատվել է, որ պոլիէթիլենի առկայությամբ ֆրոնտի արագության կարգն ըստ հարուցչի աճում է մինչև 0,65: Հետազոտվել են պոլիէթիլեն-պոլիակրիլամիդային կոմպոզիտների ջերմաքիմիական հատկությունները և ցույց է տրվել, որ, համեմատած պոլիէթիլենի և պոլիակրիլամիդի հետ, նկատվում է ջերմօքսիդացման ջերմաստիճանի բարձրացում:

Առանցքային բառեր. ֆրոնտալ պոլիմերացում, գերբարձրամոլեկուլյար պոլիէթիլեն, պոլիմեր-պոլիմերային կոմպոզիտներ:

A.H. TONOYAN, N.N. KIRAKOSYAN, A.Z. VARDERESYAN, S.P. DAVTYAN

POLYMER-POLYMERIC COMPOSITIES OBTAINED BY FRONTAL POLYMERIZATION AND THEIR PROPERTIES

The peculiarities of acrylamide frontal polymerization in the presence of various amounts of finely-dispersed super-highmolecular polyethylene are analyzed. It is shown that the increase of polyethylene additives amounts leads to decrease of both velocity and boundary temperatures of the polymerization thermal waves. It is revealed that the rate number by initiator increases up to 0.65. The thermochemical properties of polyethylene-polyacrylamide composities have been investigated. It is shown that the temperature of thermooxidation distruction increases compaired with polyacrilamide and polyethylene.

Keywords: frontal polymerization, super-highmolecular polyethylene, polymer-polymeric composities.