

Ж.К. СУКИАСЯН, А.М. ШАХБАЗЯН, А.О. ТОНОЯН, С.П. ДАВТЯН

## ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНЫХ ТЕМПЕРАТУРНО – КОНВЕРСИОННЫХ ПОЛЕЙ ФРОНТАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследовано фронтальное отверждение диглицидного эфира резорцина 4,4-диаминоди-фенилсульфидом в различных тепловых устойчивых режимах: в условиях полной теплоизоляции реакционных ампул, теплоотдачи в окружающую среду, теплоизоляции в ходе фронтального отверждения и произвольного охлаждения образцов после завершения фронтального отверждения. Исследованы физико-механические свойства полученных образцов. Показано, что отверждение в неоднородных температурно-конверсионных полях приводит к ухудшению разрывной прочности, модуля упругости и относительного удлинения.

**Ключевые слова:** фронтальное отверждение, неоднородные температурно-конверсионные поля, физико-механические свойства.

**Введение.** В литературе достаточно много работ [1-7], посвященных получению различных полимеров и композитов в условиях фронтальной полимеризации, синтез которых затруднителен или принципиально невозможен в классических (изотермических) условиях. Например, в [1,2] синтезированы термохромные полимерные композиты, которые невозможно получить в условиях изотермической полимеризации. В условиях фронтальной полимеризации получены нанокompозиты: полиакриламид/ $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , бентонит [3-4], полиметилметакрилат/ $\text{SiO}_2$ , лапонит, бентонит [5], полиуретан/ $\text{SiO}_2$  [6], полиакрилат/ $\text{Zr}$  [7] и пр. с равномерным распределением наночастиц в объеме полимерного связующего. При этом исследование границы раздела фаз наночастица-полимер [5,8,9] показало образование твердой аморфной полимерной неподвижной фракции на поверхности наночастиц. Методы фронтальной полимеризации использованы [10-12] также для получения гидрогелей на основе акриламида, его сополимеров с метакриловой кислотой и с производными акриламида. Исследованы также физико-механические [13-15], динамические-механические [15,16], сверхпроводящие [15-17] свойства полимерных материалов, полученных во фронтальных режимах полимеризации. Интересно, что в неустойчивых тепловых режимах полимеризации, независимо от направления фронта (вертикально сверху вниз или наоборот), наблюдается ухудшение физико-механических свойств отвержденных эпоксидных соединений [14].

Необходимо отметить, что в подавляющем большинстве работ фронтальная полимеризация проводится в условиях теплоотдачи в окружающую среду. Наличие теплопотерь в ходе фронтальной полимеризации приводит к формированию полимерных материалов в неоднородных температурно-конверсионных полях. Очевидно, что полимеризация в неоднородных температурно-конверсионных полях сказывается как на молекулярно-массовых характеристиках образующихся линейных полимеров, так и на топологическом строении пространственно шитых систем, следовательно, на физико-механических свойствах как термопластов, так и реактопластов.

Несмотря на это, в литературе отсутствуют работы, посвященные исследованию влияния тепловых режимов фронтальной полимеризации (при наличии и в отсутствие теплопотерь из зоны реакции в окружающую среду) на физико-механические свойства полимерных материалов, когда фронт реакции распространяется в устойчивых тепловых режимах.

В данной работе исследовано фронтальное отверждение диглицидного эфира резорцина (ДЭР) под действием 4,4-диаминодифенилсульфида (ДАФС) и влияние тепловых режимов на физико-механические свойства образующихся полимеров.

**1. Экспериментальная часть.** Для экспериментального осуществления фронтального отверждения ДЭР под действием ДАФС был использован специально сконструированный реактор из нержавеющей стали цилиндрической формы с внутренним радиусом 0,1 м, высотой 0,15 м (рис. 1).

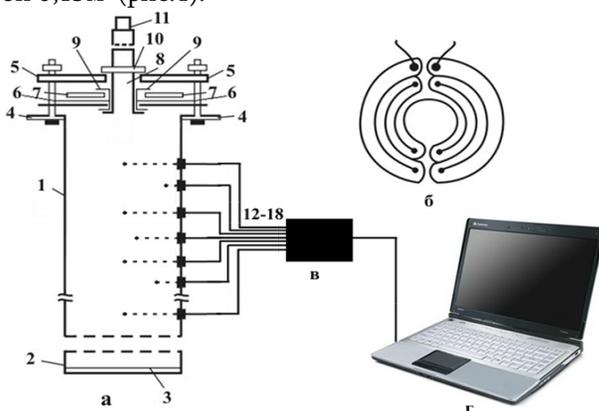


Рис. 1. Реактор фронтальной полимеризации

Основную часть реактора составляет металлическая трубка 1. К нижнему концу трубчатого реактора ввинчивается дно 2 с тефлоновой прокладкой 3. К верхнему наружному концу приварено кольцо 4 с четырьмя отверстиями, через которые к реактору закрепляется крышка 5. К крышке через тефлоновую пленку 6 плотно закреплен малоинерционный нагревательный элемент 7, приготовленный из тонкого латунного листа, форма которого показана на

рис. 1б. Для точного определения температуры нагревателя заранее проводилась его калибровка. В середине крышки имелось специальное отверстие, куда надевалась металлическая втулка 8, имеющая бортики в нижней части, на которые закреплялись тефлоновые втулки 9. Для обеспечения герметичности металлическая втулка закреплялась к крышке с наружной стороны гайками 10. К концу втулки герметично привинчивалась трубка 11 из нержавеющей стали, которая прикреплялась другим концом к отдельной емкости объемом 2л также из нержавеющей стали.

Специальные отверстия на боковой поверхности реактора позволяли герметично монтировать семь термопар 12-18. Четыре термопары закреплялись так, чтобы их спаи находились на одинаковом расстоянии от внутренних стенок реактора, а остальные – на разном. Подобное расположение термопар позволяло измерять распределение температуры полимеризационного фронта по длине и радиусу реактора. Показания термопар через каждые 5 секунд в виде цифровых сигналов передавались на компьютер, где они обрабатывались или же сохранялись в виде массива данных.

Герметичность реактора и изоляция нагревательных элементов обеспечивались соответствующими тефлоновыми прокладками и шайбами.

Конструкция реактора позволяет заполнить объем исходными реагентами (эпоксидная смола, отвердитель) нужных концентраций, установить необходимую начальную температуру. Заполненный исходными реагентами реактор наматывается теплоизоляционным материалом. Фронтальный режим отверждения инициируется с верхней части реактора нагревательным элементом 7 (~200°C). После завершения процесса проводится охлаждение реактора с отвержденным образцом ДЭР. При этом охлаждение реактора проводится в двух тепловых режимах: теплоизолированном и произвольном.

Физико-механические свойства определялись на дифференциально-сканирующем анализаторе фирмы Перкин-Эльмер. Для этого из полученных образцов готовились по три пластинки, которые термообработывались при температуре 200°C в течение двух часов, а затем медленно охлаждались до комнатной температуры и после испытания усреднялись. Погрешность определения физико-механических свойств составляла не более 5%.

Часть опытов проводили без теплоизоляции в условиях произвольного охлаждения реакционных ампул, а другую часть - в теплоизолированных ампулах в специально приготовленных пенопластовых рубашках.

**2. Результаты экспериментов и их обсуждение.** Фронтальное отверждение ДЭР под действием ДАФС проводилось в трех разных тепловых режимах:

- при полной теплоизоляции реакционных ампул как в ходе фронтального отверждения, так и после полного его завершения;
- в условиях теплоотдачи в окружающую среду как в процессе, так и после завершения фронтальной полимеризации;

- в условиях теплоизоляции в ходе фронтальной полимеризации и при произвольном охлаждении образцов после завершения фронтальной полимеризации.

Температурные профили фронтального отверждения ДЭР под действием ДАФС, полученные в условиях полной теплоизоляции реакционных ампул (кр.1) и при наличии теплоотвода в окружающую среду (кр.2), представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, до достижения предельных значений тепловых волн температурные профили практически совпадают. При этом скорость фронта, определенная по показаниям двух термопар, расположенных на разном расстоянии от начала реактора, равна 2 см/м.

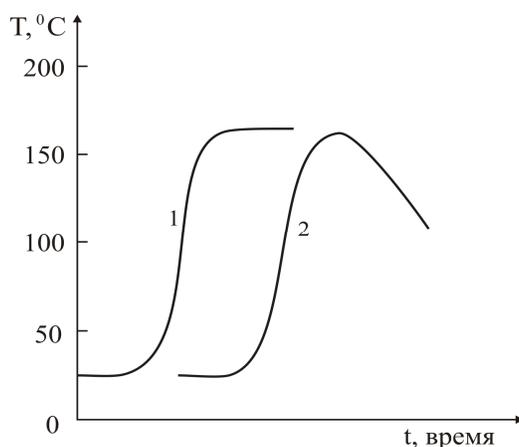


Рис. 2. Температурные профили фронтального отверждения ДЭР под действием ДАФС при отсутствии (кр.1) и наличии (кр.2) теплопотерь

Наличие теплопотерь сказывается на температурных профилях лишь после завершения процесса отверждения, что объясняется расположением термопар в центральной части отверждаемых образцов. Действительно, определение радиального распределения температуры (рис.3) показало их идентичность в центральной части и достаточное различие в периферийных частях образцов.

Значения прочности при растяжении ( $\sigma$ ), модуля упругости (E) и удлинения ( $\epsilon$ ), усредненные по измерениям трех образцов, представлены в таблице. При этом, как уже было отмечено, все образцы термообрабатывались в муфельной печи при температуре 180°C в течение двух часов, а затем медленно охлаждались до комнатной температуры.

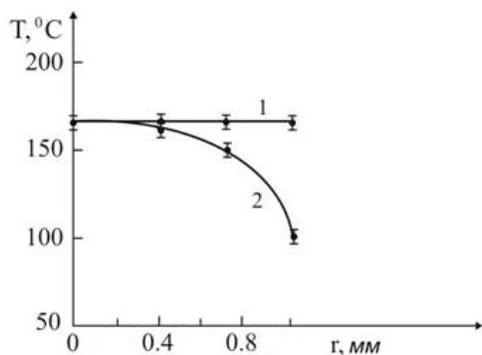


Рис. 3. Распределение предельных температур разогрева от радиуса образца в отсутствие (кр. 1) и при наличии (кр. 2) теплопотерь

Таблица

Физико-механические характеристики образцов эпоксидных соединений, синтезированных в условиях 1,2,3

Номер опыта	$\sigma$ , МПа	$E \cdot 10^{-4}$ , МПа	$\varepsilon$ , %
1	160/170	40/38	3/3
2	110/115	23/25	2/2.3
3	115/170	27/42	2.1/3

Сравнение данных таблицы показывает, что на стадии формирования трехмерных полимерных сеток в неоднородных температурных полях (рис. 2, кр.1) происходит накопление внутренних напряжений, релаксация которых термообработкой образцов принципиально невозможна. Дело в том, что из-за дефектов топологического характера, которые формируются в полимерной каркасной сетке в процессе отверждения, указанные напряжения приводят к образованию дополнительных нагрузок на отдельных фрагментах трехмерного полимера. Поэтому значения  $\sigma$ ,  $E$  и  $\varepsilon$  для образца, полученного в условиях теплопотерь (опыт 2) из зоны реакции в окружающую среду, примерно на 30 % ниже, чем для образцов, полученных в условиях теплоизоляции (опыт 1) или произвольного охлаждения после завершения фронтального отверждения (опыт 3). Возникшие остаточные напряжения в условиях произвольного охлаждения полностью релаксируют при термообработке образцов при 180°C.

Таким образом, полученные результаты позволяют заключить, что для процессов формирования различных полимерных изделий в условиях фронтальной полимеризации важным фактором является полимеризация в теплоизолированных реакторах периодического действия, а при получении изделий из поликристаллических термопластов - также управление процессом охлаждения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Pojman J.A., Nagy I.P., Sike L.** // Adv. Mat. Res.- 1995.-V.7.- P.1038-1036.
2. **Pojman J.A., Nagy I.P., Sike L.** // J. Am. Chem. Sci.- 1995.- V.117.- P. 3611-3612.
3. **Тоноян А.О., Багдасарян А.Э., Манукян Л.С.** и др. // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН.- 2003.- Т. 6 (2).- С. 20-28.
4. **Тоноян А.О., Кетян А.Г., Закарян А.О.** и др. // Хим. ж. Армении.- 2010.- Т. 63, No 3,4.- С. 193-204.
5. **Давтян С.П., Берлин А.А., Шик К.** и др. // Российские нанотехнологии.- 2009.- Т. 47-8.- С.489-498.
6. **Mariani A., Bidali S., Caria G.** et al // J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.-2007.- V. 45.- P. 2204-2212.
7. **Cui Y., Yang J. Zhan Y.** et al // Colloid Polym. Sci.- 2008.- 286, 97.
8. **Sargsyan A.G., Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick C.** // Europ. Polym. J.- 2007.- № 8.- P. 3113-3127.
9. **Sargsyan A.G., Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick C.** // NATAS Notes.- 2007.- V.39(4).- P. 6-13.
10. **Washington R.P., Steinbjch O.**// J. Am. Chem. Soc.- 2001.- V.123.- P. 7933-7934.
11. **Gavini E., Mariani A., Rassa** et al // European Polymer Journal.- 2008.- V. 44.- P. 475-489.
12. **Tonoyan A., Gevorkyan L., Alaverdyan G.** et al // The Seventh International Conference Semiconductors Micro- and Nanoelectronics.- Tsakhcadzor, Armenia, 2009.- С. 90-93.
13. **Chekanov Y., Arrington D., Brust G., Pojman J.A.** Frontal Curing of Epoxy Resin // J. Appl. Polym. Sci.- 1997.- V.66.- P. 1209-1216.
14. **Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П.** // Химическая физика.- 2000.- Т.19, N 9.- С.83-91.
15. **Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Schick C.** et al // J. of Materials Processing Technology.- 2007. - V. 163, N5.- P. 734.
16. **Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Lekishvili N.G., Schick C.** // Nova Science Publishers, Inc ISBN 978-1-60456-343-6/Editor: Bob A. Howell et al.- 2008.- P. 221-234.
17. **Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Schick Ch.** // Nova Science Publishers, Polymer Science and Technology, ISBN: 978-1-60741-717-0 / Editors: Mikhail Lechkov and Sergej Prandzheva.- New-York, 2009.- P.103-141.

ГИУА (П). Материал поступил в редакцию 19.11.2010.

Ժ.Կ. ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ, Ա. Մ. ՇԱՀԲԱԶՅԱՆ, Ա.Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ,  
Ա.Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

ՃԱԿԱՏԱՅԻՆ ՌԵԺԻՄՆԵՐԻ ՈՉ ՀԱՄԱՍԵՌ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ԴԱՇՏԵՐԻ  
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՊՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՆՍՈՒՇՆԵՐԻ  
ՖԻԶԻԿԱՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ուսումնասիրվել է ռեգորցինի դիզլիցիդային էթերի փոխազդեցությունը 4,4-դիամինոդիֆենիլսուլֆիդի հետ ճակատային կայուն տարբեր ջերմային ռեժիմներում. ռեակցիոն միջավայրի լիարժեք մեկուսացում, երբ ռեակցիոն միջավայրից տեղի են ունենում ջերմային կորուստներ դեպի շրջակա միջավայր և երբ ճակատի տարածման ժամանակ ռեակցիոն համակարգը ջերմամեկուսացված է, իսկ ճակատային գործընթացի ավարտից անմիջապես հետո ռեակտորը սառչում է առանց միջամտության: Հետազոտվել են ստացված նմուշների ֆիզիկամեխանիկական հատկությունները և ցույց է տրվել, որ երբ ճակատը տարածվում է ոչ համասեռ ջերմաստիճանափոխարկման դաշտերում, տեղի է ունենում խզման ամրության, առաձգականության մոդուլի և հարաբերական երկարության նկատելի վատացում:

**Առանցքային բաներ.** ճակատային պղեցում, ոչ համասեռ ջերմաստիճանակոնվերսիոն դաշտեր, ֆիզիկամեխանիկական հատկություններ:

ZH.K. SUKIASYAN, A.M. SHAHBAZYAN, A.H. TONoyAN, S.P. DAVTYAN

THE INFLUENCE OF NON- UNIFORM TEMPERATURE-CONVERSION FIELDS OF FRONTAL  
POLYMERIZATION REGIMES ON PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF THE OBTAINED  
SAMPLES BASED ON EPOXY

Solidification of diglyceride ether of resorcin with 4,4- diaminodifenilsulfid in various thermal steady modes is investigated: in the conditions of full thermal protection during frontal solidification in reactionary ampoules, in heat losses to environment, and any arbitrary cooling of samples after frontal process completion. Physical mechanical properties of the obtained samples are investigated. It is shown that solidification in non-uniform temperature-conversion fields leads to deterioration of explosive strength, the module of elasticity and relative lengthening.

**Keywords:** frontal solidification, non-uniform temperature and conversion fields, physicomechanical properties.