

А.О. ТОНОЯН, М.А. ШАХНАЗАРЯН, С.Б. АНТОНЯН, А.Г. ХАЧАТРЯН,
С.П. ДАВТЯН

**ФРОНТАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА С
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ
SiO₂, TiO₂. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ
НАНОКОМПОЗИТОВ**

На основе данных по влиянию количества нанодобавок на предельную температуру тепловых волн, скорость фронта и характер изменения относительной теплоемкости образцов нанокompозитов установлено позитивное влияние тепловых полимеризационных волн на процесс деагломерации наночастиц. Показано, что относительная теплоемкость нанокompозитов меняется в зависимости от количества нанонаполнителя неаддитивным образом.

Ключевые слова: фронтальная сополимеризация, наночастицы, нанокompозит, относительная теплоемкость, твердая аморфная фракция.

Введение. Фронтальная полимеризация [1-8] является простым и удобным технологическим методом синтеза нанокompозитов с обеспечением равномерного распределения наночастиц в полимерной матрице [9], где исследованы теплофизические и механико-динамические свойства нанокompозитов, полученных фронтальной полимеризацией метилметакрилата (ММА) в присутствии SiO₂. Теплофизические свойства полимерных нанокompозитов также исследованы в ряде работ [10-14]. Показано [9, 10-13] наличие химического взаимодействия макромолекул полиметилметакрилата (ПММА) с поверхностью SiO₂ и практическая инертность макромолекул полистирола (ПС) в отношении к тем же наночастицам. Интересно, что способ полимеризации ММА (эмульсионная, микроэмульсионная в сопровождении высокочастотных акустических полей [10-12] и фронтальная [9]) не влияет на характер изменения относительной теплоемкости от количества нанодобавок SiO₂. На основе полученных результатов авторами работ [9, 10-13] показано образование (формирование) твердой аморфной фракции (ТАФ) полимерного связующего ПММА на поверхности наночастиц SiO₂. При этом сегментальная подвижность макромолекул полимерной фракции [14], находящейся в виде ТАФ, на 2...3 порядка замедлена по сравнению с макромолекулами чистого полимера.

Анализ результатов работ [9, 10-12, 14] показывает, что не до конца выяснено влияние полимерного связующего на процесс формирования ТАФ и на ее характерные размеры.

Цель данной работы - синтез нанокомпозитов ААМ + ММА/SiO₂, ААМ + ММА/TiO₂, ААМ + СТ/SiO₂, ААМ + СТ/TiO₂ методом фронтальной сополимеризации акриламида (ААМ) с ММА и акриламида со стиролом (СТ), а также исследование теплофизических свойств синтезированных нанокомпозитов с выяснением особенностей формирования межфазного слоя в зависимости от количества нанодобавок SiO₂, TiO₂.

1. Экспериментальная часть. В качестве сомономеров использовали ААМ, ММА и СТ фирмы Sigma Aldrich. СТ и ММА очищали по методике [11], а ААМ - двукратной перекристаллизацией из насыщенных растворов этилового спирта.

Инициатор сополимеризации – дициклогексилпероксидикарбонат (ДЦПК) - применяли после двукратной перекристаллизации из этилового спирта и сушки в вакуумном шкафу при комнатной температуре до постоянного веса.

В качестве нанонаполнителей процесса сополимеризации применяли порошкообразные SiO₂ и TiO₂. Средние размеры частиц использованных наполнителей составляли 10 нм (фирма Sigma Aldrich).

Фронтальную сополимеризацию ААМ с ММА или ААМ с СТ с добавками соответствующих наполнителей осуществляли по методике, ранее описанной нами в работах [2,6,24].

2. Влияние количества наночастиц на температурные профили и скорость фронтальной сополимеризации. Температурные профили и изменение скорости фронтальной сополимеризацией ААМ с ММА под действием ДЦПК представлены на рис. 1.

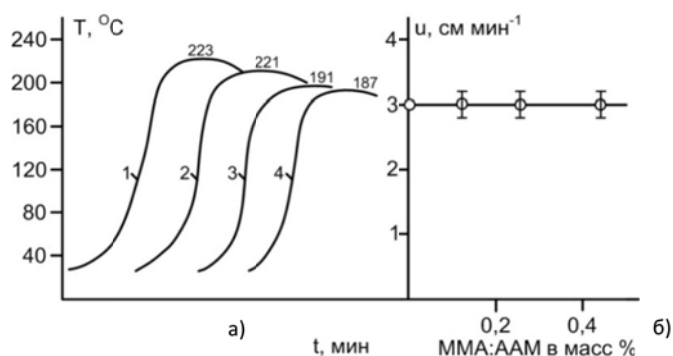


Рис.1. Температурные профили фронтальной сополимеризации ААМ с ММА при соотношении сомономеров ААМ : ММА, 100:0 - 1, 90:10 - 2, 80:20 - 3, 70:30 - 4 (а) и изменение скорости фронта от соотношения сомономеров (б)

Из кривых рис. 1а видно, что с увеличением количества ММА предельный разогрев тепловых сополимеризационных волн уменьшается незначительно. Подобная ситуация связана с меньшим тепловым эффектом полимеризации ММА по сравнению с ААМ.

Наблюдаемое незначительное возрастание скорости сополимеризационного фронта (рис. 1б) с уменьшением количества ААМ в исходной смеси сомономеров, по всей вероятности, связано с высокой скоростью распространения тепловых полимеризационных волн чистого ММА.

Аналогичный характер поведения температурных профилей наблюдается и при фронтальной сополимеризации ААМ с СТ. Однако в последнем случае увеличение количества СТ в исходной смеси сомономеров приводит к незначительному уменьшению скорости фронта. Необходимо отметить, что в дальнейших экспериментах соотношение сомономеров (ААМ:ММА и ААМ:СТ) сохраняли постоянным (80:20), что связано лишь с удобством эксперимента.

Влияние количества наночастиц SiO_2 на температурные профили фронтальной сополимеризации ААМ с ММА и на скорость фронта представлено на рис. 2а, б. Из кривых 1–4 (рис. 2а) видно, что добавление наночастиц влияет как на структуру тепловых полимеризационных волн, так и на предельную температуру разогрева.

Необходимо отметить, что значения величины предельной температуры ($T_{\text{пр}}$) тепловых волн, как и в работах [9,17,18], уменьшаются непропорционально количеству нанонаполнителя SiO_2 . Так, из кривых 1-4 (рис. 2а) видно, что до степеней наполнения 25...30 % величина $T_{\text{пр}}$ уменьшается достаточно медленно, а затем достаточно быстро.

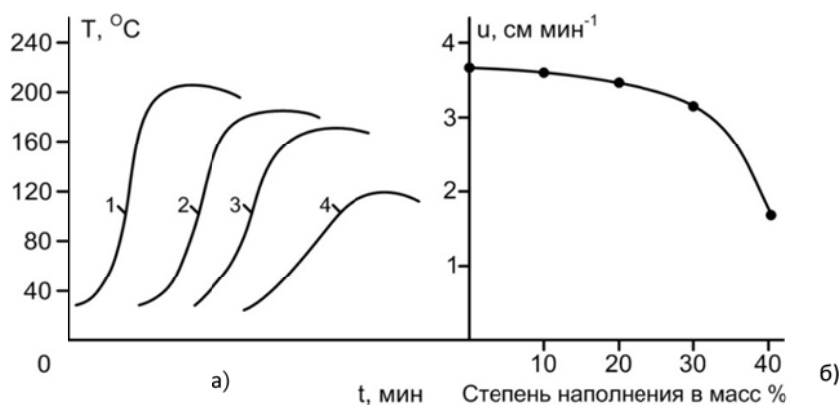


Рис. 2. Влияние количества SiO_2 на температурные профили (а) и скорость сополимеризационного фронта (б). Соотношение сомономеров ААМ : ММА = 80:20, количество SiO_2 % массовых от общего количества сомономеров: 1-10, 2-20, 3-25, 4-40

Медленное уменьшение величины $T_{\text{пр}}$, по-видимому, обусловлено вкладом в значения $T_{\text{пр}}$ теплоты экзотермического взаимодействия макромолекул связующего с поверхностью зерен наночастиц в процессе фронтальной сополимеризации [9,15]. При больших же количествах нанодобавок (выше 30...35%) имеет место их агломерация, приводящая к уменьшению интенсивности взаимо-

действия макромолекул связующего с поверхностью агломерированных частиц SiO_2 .

Скорость фронтальной сополимеризации (u) ААМ с ММА в присутствии разных количеств наночастиц SiO_2 меняется в соответствии с изменением величины $T_{\text{пр}}$. Действительно, из данных рис. 2б видно, что при добавлении в реакционную среду наноразмерного SiO_2 величина u вначале меняется незначительно и лишь после 25...30% наполнения начинает уменьшаться достаточно интенсивно. Закономерности фронтальной сополимеризации ААМ с ММА меняются аналогично при нанодобавках TiO_2 .

Следует отметить, что приведенные данные (рис. 2а и б) по исследованию закономерностей фронтальной сополимеризации ААМ+ММА с различными нанодобавками (TiO_2 и SiO_2) аналогичны результатам по сополимеризации ААМ+СТ с теми же нанодобавками, поэтому здесь они не приводятся. Более того, данные, представленные на рис. 2, показывают, что влияние количества наночастиц SiO_2 и TiO_2 на закономерности фронтальной сополимеризации идентично результатам, полученным в работе [9].

3. Теплофизические характеристики образцов нанокомпозитов и особенности формирования межфазного слоя. В работах [9,10-12] нами было показано, что относительная теплоемкость нанокомпозитов, полученных различными способами (фронтальная, эмульсионная и микроэмульсионная полимеризации из растворов ПММА с добавками наночастиц SiO_2 размером 10 нм), меняется неаддитивным образом. Это явление было объяснено достаточно сильным взаимодействием между полимерными цепями и поверхностью наночастиц, приводящим к формированию на их поверхности ТАФ. При этом наличие ТАФ на 5...6 °С увеличивает температуру стеклования нанокомпозитов [9,10-12]. Образование ТАФ было показано ранее для различных полимеризующихся сред с нанонаполнителями разной природы [19].

Представляет интерес сравнение формирования ТАФ для наночастиц SiO_2 и TiO_2 со связующими из сополимеров ААМ с ММА и со СТ. Для этого были исследованы теплофизические свойства сополимерных нанокомпозитов с добавками различных количеств SiO_2 и TiO_2 . На рис. 3 представлена зависимость относительной теплоемкости от количества введенного нанонаполнителя для систем ААМ+ ММА + SiO_2 , ААМ + ММА + TiO_2 и ААМ+ СТ + SiO_2 , ААМ + СТ + TiO_2 .

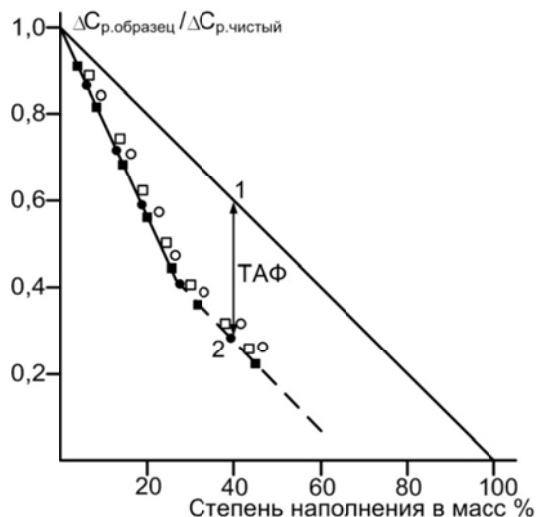


Рис. 3. Зависимость относительной теплоемкости от количества нанодобавок для образцов нанокомпозитов, полученных фронтальной сополимеризацией ААМ с ММА и СТ, в присутствии нанодобавок SiO_2 , TiO_2 : 1 - изменение относительной теплоемкости SiO_2 , TiO_2 содержащих сополимеров по аддитивному закону, 2 – экспериментально определенные значения изменения относительных теплоемкостей от количества нанодобавок: ■ - ААМ + ММА + SiO_2 , ● - ААМ + ММА + TiO_2 , □ - ААМ + СТ + SiO_2 , ○ - ААМ + СТ + TiO_2

Отметим, что кривая 1 на рис. 3 соответствует изменению относительной теплоемкости сополимеров по аддитивному закону. Как видно из данных, представленных на рис. 3, кр. 2, введение в систему SiO_2 и TiO_2 со средними размерами наночастиц 10 приводит к изменению формы зависимости относительной теплоемкости $\Delta C_{p, \text{обр}} / \Delta C_{p, \text{чист}}$ (где $\Delta C_{p, \text{обр}}$, $\Delta C_{p, \text{чист}}$ - теплоемкости для образцов нанокомпозитов и чистого полимера) от количества нанонаполнителя. При этом величина $\Delta C_{p, \text{обр}} / \Delta C_{p, \text{чист}}$ вначале уменьшается быстрее по сравнению с кривой 1, и лишь при степенях наполнения 25...30 масс.% и выше кривая 2 становится параллельной прямой 1.

Интересно, что для образцов сополимерных нанокомпозитов ААМ + ММА/ SiO_2 , TiO_2 (точки ■, ● кр. 2, рис 3) относительные теплоемкости меняются практически одинаково, тогда как для образцов нанокомпозитов ААМ+СТ/ SiO_2 , TiO_2 (точки □, ○ кр.2, рис. 4) наблюдается некоторая тенденция приближения соответствующих точек изменения относительной теплоемкости к прямой 1. Очевидно, с увеличением доли СТ звеньев в нанокомпозитных сополимерах наблюдаемый эффект должен возрастать. Однако необходимо отметить, что при соотношениях сомономеров ААМ:СТ меньших, чем 80:20, происходит вырождение фронтальных режимов.

Таким образом, наблюдаемые явления (рис. 1-3), по всей вероятности, определяются тремя факторами:

- независимо от природы наполнителя, при степенях наполнения до 25...30% происходит деагломерация наночастиц под воздействием полимеризационных тепловых волн;

- поверхностные энергии натяжения наночастиц SiO_2 , TiO_2 мало отличаются;

- взаимодействие макромолекул связующего с поверхностью наночастиц SiO_2 или TiO_2 и формирование ТАФ, т.е. межфазного слоя, могут быть представлены последовательным протеканием двух процессов: химическим взаимодействием радикальных концов макромолекул с ОН группами поверхности наночастиц и окутыванием макромолекул вокруг наночастиц SiO_2 или TiO_2 .

Закключение. Таким образом, результаты работ [8-11,14] и рассмотренные выше экспериментальные данные позволяют заключить, что при синтезе полимерных нанокомпозитов в присутствии добавок наночастиц разной геометрии имеет место формирование ТАФ, линейные размеры которого определяются не только природой связующего, но и размерами, геометрической формой и количеством наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Чечило Н.М., Ениколопан Н.С.** Структура тепловых полимеризационных волн и механизм распространения реакции полимеризации // Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 214, № 5. – С. 1131.
2. **Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.** Отверждение эпоксидианового олигомера ЭД-20 аминами в режиме распространения фронта реакции // Докл. АН СССР. - 1975. - Т. 223. - С. 657–661.
3. **Давтян С.П., Жирков В.П., Вольфсон С.А.** Проблемы неизотермичности в полимеризационных процессах // Успехи химии. – 1984. - Т. 53, 2. - С. 251.
4. **Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П.** О роли теплового конвективного массопереноса компонентов реакционной смеси в процессах фронтального отверждения эпоксидиановых олигомеров // Хим. физика. – 2000. – Т. 19, № 9. - С. 83.
5. The Structure Stability of Autowaves During Polymerization of Co Metal-Complexes with Acryl Amide / **S.P. Davtyan, A.F. Hambartsumyan, D.S. Davtyan, A.O. Tonoyan et al** // Eur. Polym. J. – 2002. - V. 38. - P. 2423.
6. **Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Lekishvili N.G., Schick C.** Frontal Copolymerization of Lactams: Structure, Velocity and Composition of Copolymers // Compounds and Material with Specific Properties. - 2008 Nova Science Publishers, Inc ISBN 978-1-60456-343-6. - P.121.

7. **Давтян С.П., Берлин А.А., Тоноян А.О.** Об основных приближениях в теории фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров // Успехи химии. – 2010. - Т. 79, № 3. - С. 234.
8. **Давтян С.П., Берлин А.А., Тоноян А.О.** Успехи и проблемы процессов фронтальной полимеризации // Обзорный журнал по химии. – 2011. - Т. 1, №. 1. - С. 56–92.
9. Полимерные нанокомпозиты с равномерным распределением наночастиц в полимерной матрице, синтезированные методом фронтальной полимеризации / **С.П. Давтян, А.А. Берлин, К. Шик и др.** // Российские нанотехнологии. – 2009. - Т. 4, № 7–8. - С. 489.
10. **Sargsyan A.G., Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick C.** Thermal Characterization of PMMA SiO₂ Nano-Composites Prepared by Different Methods // Proc. NATAS 2006. - Bowling Green. CO. USA, 2006. - P. 102.
11. **Sargsyan A.G., Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick C.** The amount of immobilized polymer in PMMA SiO₂ nanocomposites determined from calorimetric data // Europ. Polym. J. – 2007. - № 8. - P. 3113.
12. **Sargsyan A.G., Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick C.** Rigid Amorphous Fraction in Polymer Nano-Composites // NATAS Notes. – 2007. - V. 39, N4. - P. 6.
13. **Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick C.** Intercalated Nanocomposites Based on High-Temperature Superconducting Ceramics and Their Properties // Materials. – 2009. – V. 4. - P. 2054-2087.
14. **Fragiadakis D, Pissis P, Bokobza L.** Glass transition and molecular dynamics in poly-(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites // Polymer. – 2005. – 46. - P. 6001–6008.
15. Особенности фронтальной инициированной полимеризации акриламида / **Д.С. Давтян, А.О. Тоноян, С.Е. Багян и др.** // Известия НАН РА. Сер. ТН. - 2003. - Т. 52, № 1. – С. 38.
16. **Davtyan S.P., Zakaryan H.H., Tonoyan A.O.** Steady State frontal polymerization of vinyl monomers: the peculiarities // Chemical Engineering Journal. – 2009. - V. 155. – P. 292–297.
17. **Тоноян А.О., Шик К., Кетян А.Г., Давтян С.П.** Нанокомпозиты полиметилметакрилат/SiO₂ и их свойства // Хим. журнал Армении. – 2009. - Т. 62, N. 1-2. - С. 201-211.
18. **Давтян С.П., Тоноян А.О.** Основы нанотехнологии. Наночастицы и полимерные нанокомпозиты. – Ереван: Изд-во "Гитутюн" НАН РА, 2011. – 422 с.
19. Separation of components of different molecular mobility by calorimetry, dynamic mechanical and dielectric spectroscopy / **C. Schick, J. Dobbertin, M. Potter et al** // J. Therm. Anal. - 1997. - V. 49, № 1. - P. 499–511.

ГИУА (ПОЛИТЕХНИК), ЕГУ. Материал поступил в редакцию 10.09.2012.

Ա.Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Մ.Ա. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ս.Բ. ԱՆՏՈՆՅԱՆ, Հ.Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ,
Ս.Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՖՐՈՆՏԱԼ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ՝ ՄԵԹԱԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ
ԵՎ ՍՏԻՐՈԼԻ ՀԵՏ՝ SiO_2 , TiO_2 ՆԱՆՈՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԵՎ
ՍՏԱՅՎԱԾ ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ԶԵՐՄԱՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ուսումնասիրվել է նանոմասնիկների քանակների ազդեցությունը նանոմասնիկների ջերմատարողության, ֆրոնտալ համապոլիմերացման արագության և ջերմային ալիքի սահմանային ջերմաստիճանի վրա: Հաստատված է ջերմային ալիքների դրական ազդեցությունը նանոմասնիկների ապագլոմերացման վրա: Ցույց է տրված, որ նանոկոմպոզիտների հարաբերական ջերմունակությունը փոխվում է նանոմասնիկների հավելումից ոչ ադիտիվ կերպով:

Առանցքային բառեր. ֆրոնտալ համապոլիմերացում, նանոմասնիկներ, նանոկոմպոզիտ, հարաբերական ջերմունակություն, պինդ ամորֆ ֆրակցիա:

A.O. TONROYAN, M.A. SHAHNAZARYAN, S.B. ANTONYAN,
H.G. KHACHATRYAN, S.P. DAVTYAN

FRONTAL COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE WITH METHACRYLATE
AND STYRENE IN THE PRESENCE OF NANOPARTICLES SiO_2 , TiO_2 . THE
THERMO-PHYSICAL PROPERTIES OF THE OBTAINED NANOCOMPOSITES

The impact of the nanoadditive quantities on the limiting temperature of the heat waves, the front copolymerization speed and the nature of the change in a relative heat capacity of the nanocomposite samples has been studied. The positive influence of heat polymerization waves on deagglomeration of nanoparticles is established. It is shown that the relative heat capacity of nanocomposites changes depending on the amount of nanofiller in a nonadditive way.

Keywords: frontal copolymerization, nanoparticles, nanocomposites, relative heat, solid amorphous fraction.