

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼ ՍԱՐԱՆ

ՍՈՒ ՔԻԱՄՅԱՆ ԺԱՆՆԱ ԿԱՐԵՆԻ

**ՆԱԽԱՆԵՎԱԾ ՀԱՏԿՈՒ ԹՅՈՒՆՆԵՐՈՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ
ԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ՝ ՖՐՈՆՏԱԼ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

Ե.17.04.- «Օրգանական նյութերի սինթեզի և վերամշակման տեխնոլոգիա» մասնագիտությամբ տեխնիկական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի հայցման ատենախոսություն

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

Երևան 2016

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ АРМЕНИИ

СУКИАСЯН ЖАННА КАРЕНОВНА

**СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ЗАРАНЕЕ
ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ МЕТОДОМ
ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 “Технология синтеза и переработки органических веществ”

Ереван 2016

Ատենախոսությունը անթեման հաստատվել է Հայաստանի ազգային
պոլիտեխնիկական համալսարանում

Գիտական ղեկավար՝ **ք.գ.դ., պրոֆ. Ա.Յ. Տոնյան**

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ **ք.գ.դ. Վ.Ա. Պետրոսյան**
ք.գ.դ., պրոֆ. Յ.Գ.Խաչատրյան

Առաջատար կազմակերպություն՝ **Օրգանական և դեղագործական
քիմիայի գիտատեխնոլոգիական
կենտրոնի Ա. Մնջոյանի անվ. Նուրբ
օրգանական քիմիայի ինստիտուտ**

Պաշտպանությունը կայանալու է **2016 թ. սեպտեմբերի 20-ին ժամը
14⁰⁰-ին**

ՀԱՊՀ-ում գործող ԲՈՀ-ի 057 «Քիմիական տեխնոլոգիաներ»
մասնագիտական խորհրդի նիստում: Հասցեն՝ 0009, Երևան, Տերյան 105:

Ատենախոսությունը կարելի է ծանոթանալ ՀԱՊՀ-ի գրադարանում:
Սեղմագիրն առաքված է 19 հունիսի 2016թ.

Մասնագիտական խորհրդի գիտական
քարտուղար, ք.գ.թ., դոցենտ  Ս.Բ. Անտոնյան

Тема диссертации утверждена в национальном политехническом
университете Армении


Научный руководитель: **д.х.н., проф. А.О. Тоноян**

Официальные оппоненты **д.х.н. В.А. Петросян**
д.х.н., проф. А.Г. Хачатрян

Ведущая организация **Институт тонкой органической химии им.
А. Мнджояна научно-технологического центра
органической и фармацевтической химии**

Защита диссертации состоится **20-ого сентября 2016г. в 14⁰⁰** на заседании
специализированного совета 057 “Химические технологии” ВАК, при НПУА по
адресу: 0009, Ереван, ул. Теряна 105.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НПУА.
Автореферат разослан 19 июля 2016г.

Ученый секретарь специализированного
совета к.х.н., доцент  С.Б. Антонян

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Возможность использования созданной в 70-х годах прошлого столетия нестандартной, многообещающей технологии - фронтальной полимеризации, активно развивающейся в приложении к передовым и востребованным методам синтеза полимеров и полимерных композитов, на сегодняшний день, представляется одним из важнейших направлений развития наукоемких технологий.

Фронтальная полимеризация известна широкой научной общественности и технологам, как уникальный метод, пришедший на смену многотоннажным заводам со сложными технологическими циклами, обеспечивающий не только легкость, простоту и доступность, но и высокую производительность, энергосберегаемость, безотходность и экологическую безопасность производства. Казалось, только этих перечисленных достоинств достаточно, чтоб за короткий промежуток времени от его открытия до сегодняшнего дня стать одним из самых популярных предметов, включенных в список исследований научных центров разных стран мира, но с развитием современных высоких технологий выяснилось, что фронтальная полимеризация ненавязчиво вошла и в нишу современных высоких технологий, в том числе нанотехнологий, обеспечивая решение серьезных проблем по свойствам полимерных нанокомпозитов. Фронтальная полимеризация обладает уникальными свойствами для синтеза разных сшитых полимерных суперабсорбентов с безупречной чистотой (отсутствия исходного ядовитого мономера в полученном гидрогеле), причем все это имеет очень существенное достоинство - возможность получения продуктов по заранее заданной программе с заранее заданными свойствами. Выяснилось, что фронтальная полимеризация также востребована в синтезе полимерных сверхпроводящих композитов, как и многофункциональных градиентных материалов, способных служить чипами в микроэлектронике (микрочипы с градиентными свойствами) и биологии (для точного анализа биологических проб). В свете сказанного не вызывает сомнения актуальность темы диссертационной работы по синтезу и исследованию новых свойств продуктов, полученных методом фронтальной полимеризации. В работе представлены исследования по получению нанокомпозитов на основе акриламида, метилметакрилата, их сополимеров и полимеров металлсодержащего акриламида, наполненных не только полидисперсными порошками неорганического сырья местных ископаемых, но и неорганическими наночастицами, представляющими интерес не только с практической, но и научной точки зрения, поскольку содействовали развитию понятий о новой фракции полимера в полимерных нанокомпозитах, наполненных наночастицами разного происхождения. Особо актуальны расчеты по моделированию оптимальных условий синтеза с обеспечением

стационарности и линейности распространения волны фронта с экспериментальной проверкой полученных расчетов.

В диссертационной работе представлены исследования по перечисленным проблемам для некоторых классов мономеров, нанодобавок и методам синтеза наполненных полимерных композитов. Данные вопросы представляют настолько большой интерес для международной научной общественности, что после стендового доклада на международной конференции поступают приглашения на участие на многих конференциях и в специальных выпусках.

Цель работы. Целью данной диссертационной работы является:

1. синтез полимерных нанокомпозитов на основе метилметакрилата с добавками наноразмерных SiO_2 , TiO_2 , и нанотрубок в условиях фронтальной полимеризации. Исследование закономерностей установления стационарного распространения тепловой волны полимеризации в зависимости от количества добавляемых наночастиц
2. исследование факта образования твердой аморфной фракции в процессе полимеризации
3. исследование влияния количеств одностенных углеродных нанотрубок на особенности фронтальной сополимеризации (MMA + AAM) - на устойчивость фронтальных режимов и на свойства полученных полимерных нанокомпозитов. Исследование равномерности распределения нанотрубок в сополимерной матрице.
4. изучение физико-механических, динамических-механических свойств полученных полимерных нанокомпозитов.
5. исследование влияния нестационарности волны полимеризации на физико-механические свойства полученных композитов. Исследование влияния режима охлаждения полученных образцов ϵ -капролактама на монолитность и бездефектность полученных образцов. Исследование влияния добавок различных мелкодисперсных порошков на механизм и закономерности фронтальной полимеризации акриламида (бентонит, диатомит) и свойства полученных композитов.

Научная новизна.

В данной диссертационной работе впервые на примере полимеризации акриламида, сополимеров акриламида с метилметакрилатом и ϵ -капролактама исследованы:

1. возможность и условия синтеза полимерных нанокомпозитов на базе акриламида, метилметакрилата и их сополимеров с добавками наноразмерных SiO_2 , TiO_2 , углеродных нанотрубок и полидисперсных порошков местных ископаемых (бентонит, диатомит)

2. условия оптимального синтеза перечисленных нанокompозитов с равномерным распределением добавляемых наночастиц в матрице полимера
3. режимы выхода из стационарного состояния и влияние данной нелинейности на свойства полученных композитов
4. влияние температурно-конверсионных полей на свойства нанокompозитов
5. влияние режима процесса охлаждения полученных образцов на их монолитность и бездефектность
6. возможность синтеза многофункциональных градиентных материалов методом фронтальной полимеризации.

Практическая ценность. С учетом востребованности метода фронтальной полимеризации в разных областях науки и промышленности, исследования в сфере изучения нюансов и создания условий по реализации технологического синтеза полимеров и полимерных композитов с изучением свойств полученных продуктов являются одним из первостепенных и приоритетных задач по оптимальной реализации полученных данных на практике. Практическая ценность представленной работы заключается в исследовании и реализации синтеза различных полимерных композитов методом фронтальной полимеризации с установлением нюансов протекания фронтального процесса, границ выхода системы из стационарного состояния и обеспечения необходимых кинетических и макрокинетических условий для синтеза композитов с заданными свойствами.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научных конференциях: в ГИУА (2011, 2012, 2013), на "Первом Всекавказском Симпозиуме по Полимерам", (Тбилиси 2011, 2013), Современные проблемы химической физики (посвященная 50-летию Института химической физики им. А.Б. Налбадяна НАН Республики Армения, 2012), i-PolyMat 2010 (May 16-19, 2010 Kerkade,NL).

Публикации. Основные положения диссертационной работы освещены в одиннадцати научных статьях, опубликованных в журналах Армении.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 129 наименований. Диссертация изложена на 113 страницах компьютерного набора, содержит 47 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении проведено обоснование актуальности темы, научной новизны, практической ценности и востребованности подобного исследования в мировой науке.

В первой главе (литературный обзор) обсуждены основные достижения и упущения в сфере синтеза разных полимеров и полимерных композитов методом фронтальной полимеризации за последние несколько десятилетий. Представлены разные методы синтеза полимерных композитов и полимерных нанокомпозитов, применение полимерных композиционных материалов в разных сферах науки и техники, народного хозяйства и др.

Анализ литературных данных показал, что, несмотря на обилие статей и патентов, посвященных синтезу полимерных композитов и полимерных нанокомпозитов методом фронтальной полимеризации, так и сфер их использования, остались серьезные проблемы и недоработки, связанные с технологическими нюансами, отражающимися на свойствах получаемых образцов. Основные - это установление стационарного распространения тепловой волны полимеризации, влияние различных добавок на механизм и закономерности фронтальной полимеризации и свойства получаемых композитов, влияние режима охлаждения на монолитность и бездефектность получаемых образцов. Таким образом, на сегодняшний день стоит важная задача - синтезировать полимерные композиты с заранее заданными свойствами методом фронтальной полимеризации, создать условия оптимального синтеза нанокомпозитов с равномерным распределением добавляемых наночастиц в матрице полимера, исследовать влияние нелинейности процесса на свойства полученных композитов.

Обсужден метод фронтальной полимеризации и его закономерности для получения полимерных композитов и полимерных нанокомпозитов для некоторых классов мономеров и нанодобавок.

В последующих главах представлен материал по синтезу разных композитов методом фронтальной полимеризации. Поскольку методика эксперимента для синтеза отличных друг от друга композитов отличается и нередко используются технологические приемы, предназначенные для конкретного синтеза, к каждой главе дается экспериментальная часть, предназначенная для данного процесса, проводимого в режиме фронтальной полимеризации.

Во второй главе описано влияние наночастиц на динамику фронтальных режимов.

Свойства полученных композитов, кроме параметров используемых исходных веществ, зависят от стационарности протекания тепловой волны полимеризации, которая является производной макрокинетических параметров, таких, как температура окружающей среды, массоперенос, плотность смеси и пр. Стационарность процесса (линейность протекания фронта реакции) исследуется по температурным профилям фронтального распространения полимеризации.

Температурные профили, полученные фронтальной полимеризацией ММА под действием смеси инициаторов дициклогексилпероксидикарбоната (ДЦПК) с пероксидом третбутила (ПТБ) в присутствии разных количеств наночастиц SiO₂, представлены на рис.1. Анализ кривых 1-4 показывает, что добавление наночастиц SiO₂ влияет как на структуру тепловых полимеризационных волн, так и на предельную температуру разогрева. Как видно из рис.1 добавление наночастиц в количестве выше 35% приводит к резкому снижению предельной температуры (T_{пр}) тепловых полимеризационных волн (кр. 4). Интересно, что достаточно широкое варьирование количества добавляемых в полимеризационную среду наночастиц SiO₂ (0...45%) практически не влияет на выход полиметилметакрилата (ПММА), который, соответственно, меняется в интервале 92...95% от исходной концентрации мономера.

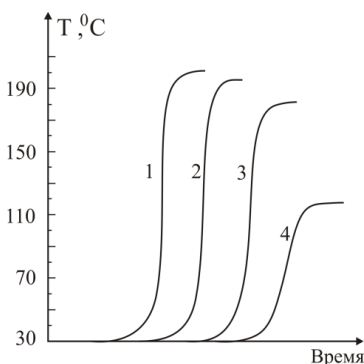


Рис.1. Температурные профили фронтальной полимеризации ММА под действием смеси инициаторов ДЦПК и ПТБ; T₀=30°С, ДЦПК+ ПТБ = 0,0015+0,0015 (моль/л), ПММА 10мас.% от исходного количества мономера; SiO₂ (мас. %): 1 – 10, 2 – 20, 3 - 30, 4 – 45.

Необходимо отметить, что значения величины T_{пр} уменьшаются непропорционально количеству нанонаполнителя SiO₂. До степени наполнения 30...35% величина T_{пр} уменьшается медленно, при больших же количествах нанодобавок (выше 30...35%) имеет место их агломерация, приводящая к уменьшению интенсивности взаимодействия макромолекул связующего с поверхностью агломерированных частиц SiO₂. Введение в исходную реакцию среду разных количеств SiO₂ со средним размером частиц 0,6 мкм приводит к более резкому уменьшению значений предельной температуры тепловых волн. В данном случае наличие в порошке крупноразмерных фракций SiO₂, очевидно, снижает эффективность взаимодействия макромолекул связующего с поверхностью зерен SiO₂, что и является причиной более резкого уменьшения величины T_{пр} от количества добавленного SiO₂. Для систем, где средний размер частиц наполнителя составляет 30 мкм,

величина $T_{пр}$ уменьшается пропорционально введенному количеству SiO_2 . Интересно, что в данном случае в ходе фронтальной полимеризации, не было обнаружено заметного взаимодействия между макромолекулами ПММА и поверхностью зерен SiO_2 о чем свидетельствовало отсутствие существенного изменения теплоты процесса. Отсюда нами был сделан вывод, что в данном случае количество и размеры твердой аморфной фракции полимера на поверхности наночастиц не отражаются на физико-механических свойствах в силу небольшого их количества и размеров.

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 рис. 2, до достижения предельных значений тепловых волн, температурные профили практически совпадают. При этом скорость фронта, определенная по показаниям двух термодатчиков, расположенных на разном расстоянии от начала реактора, равна 2см/м.

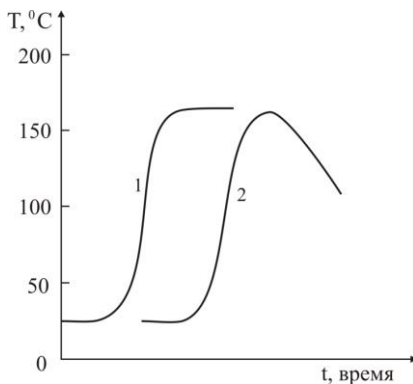


Рис.2. Температурные профили фронтального отверждения ДЭР под действием ДАФС при отсутствии (кр.1) и наличии (кр.2) теплопотерь.

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.

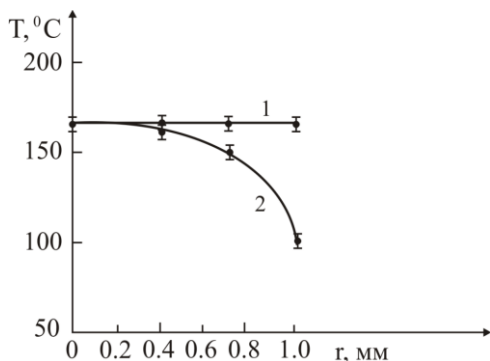


Рис. 3. Распределение предельных температур разогрева от радиуса образца в отсутствие (кр. 1) и при наличии (кр. 2) теплопотерь.

Полученные результаты позволяют заключить, что для процессов формования различных полимерных изделий в условиях фронтальной полимеризации важным фактором является полимеризация в теплоизолированных реакторах периодического действия. А при получении изделий из поликристаллических термопластов важным этапом является также управление процессом охлаждения.

Температурные профили анионной фронтальной полимеризации ϵ -капролактама, представлены на рис. 4.

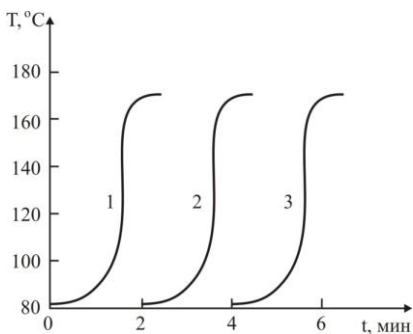


Рис. 4. Температурные профили фронтальной анионной полимеризации ϵ -капролактама. Концентрации катализатора и активатора по 0,05 моль/л. Расстояние между термопарами 1 см.

Расположение термопар в реакторе позволяет определить также и распределение предельной температуры разогрева в зоне реакции по радиусу образца, рис. 5.

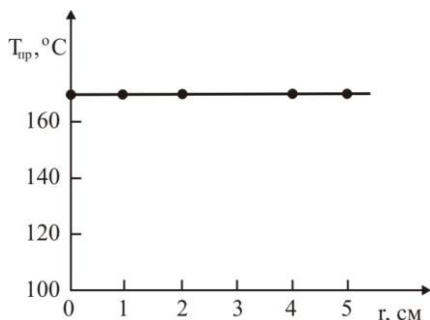


Рис. 5. Распределение предельной температуры разогрева по радиусу образца.

Для изучения влияния тепловых режимов охлаждения на монолитность образцов, полученных в условиях фронтальной полимеризации, были синтезированы несколько образцов из поли- ϵ -капролактама, для которых температурные профили и радиальное распределение предельных температур разогрева полностью идентичны рис. 4 и 5.

Охлаждение расплавленных образцов поли- ϵ -капролактама, синтезированных в условиях фронтальной полимеризации, проводилось в различных тепловых режимах, как при произвольном охлаждении, осуществляемом через боковую поверхность реактора, так и в тепловом режиме, близком к рассчитанному по оптимальному управлению (рис. 6). Необходимо отметить, что все образцы после охлаждения имели внешне одинаковый вид (рис. 6 а).

Как видно из рис. 6 б, образец поли- ϵ -капролактама, полученный в условиях произвольного охлаждения, имеет дефект в виде пустоты, сосредоточенный в центре образца и расположенный практически вдоль оси симметрии. А образец, полученный в оптимальном тепловом режиме охлаждения, монолитен (рис. 6 в) и не имеет макро- или микропустот. Таким образом фронтальная полимеризация ϵ -капролактама и дальнейшее охлаждение полученного продукта в оптимальном тепловом режиме обеспечивают получение крупногабаритных бездефектных и монолитных образцов поли- ϵ -капролактама.

Исследовано влияние условий охлаждения на монолитность полученных образцов. Показано, что произвольное охлаждение с боковой поверхности приводит к образованию пустот в осевой части образцов, что связано с усадкой в ходе экзотермической кристаллизации, начинающейся с поверхности и дальнейшим распространением к центру реактора.

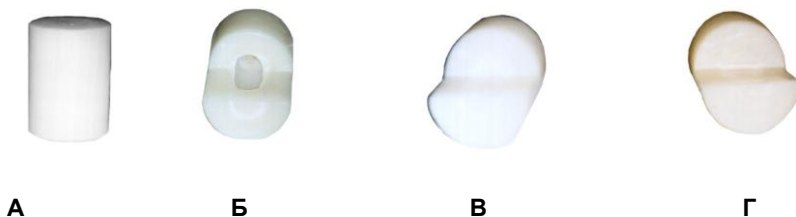


Рис. 6. Образцы поли-ε-капролактама, полученные в различных режимах охлаждения. Общий вид (а) и срезы образцов (б, в): произвольное охлаждение - (б), охлаждение в оптимальном расчетном режиме - (в).

На рис. 7 представлены данные по влиянию количества ОСУНТ на температурные профили (рис. 7 а) и скорость распространения (рис. 7 б) сополимеризационного фронта ААМ с ММА.

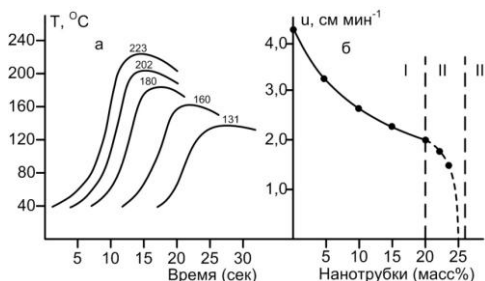


Рис. 7. Влияние количества ОСУНТ на характер изменения температурных профилей (а) и на скорость фронта (б). Соотношение сомономеров ААМ : ММА= 80 : 20, количество ОСУНТ (% от массы сомономеров): 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15 и 5 – 20.

Сравнение данных рис. 7 а, б с аналогичными результатами в литературе показывает их достаточно сильное отличие. В данном случае предельная температура (рис. 7 а) тепловых волн и скорость сополимеризационного фронта (рис. 7 б) уменьшаются практически синхронно с добавками нанотрубок. При этом, как видно из рис. 7 а, структура температурных профилей также меняется.

В зависимости от количеств добавок ОСУНТ наблюдаются три области разнохарактерного изменения скорости сополимеризационного фронта. Область I (количество нанодобавок до 20%) соответствует стационарным устойчивым состояниям тепловых сополимеризационных волн. В области II (количество нанотрубок от 20 до 25%), с увеличением количеств ОСУНТ, скорость фронта достаточно резко падает, происходит потеря устойчивости

фронтальных режимов. А в области III, при количествах нанотрубок выше ~25-26% режимы фронтальной сополимеризации, не существуют.

Рассмотрим более подробно неустойчивые фронтальные режимы в области II. Из данных рис. 7 б при добавках нанотрубок в количестве 20% и выше, наблюдается потеря устойчивости сополимеризационных тепловых волн. Потеря устойчивости сопровождается формированием периодических, одно, двух, трех заходных спиновых и хаотических режимов. Формирование указанных нелинейных явлений проявляется в виде белых окрасок на фоне гладких поверхностей полученных образцов. Периодические режимы фронтальной сополимеризации характеризуются колебанием скорости фронта около своего стационарного значения (рис. 8).

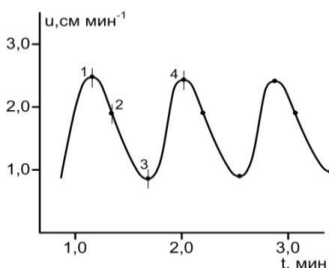


Рис. 8. Колебательный режим фронтальной сополимеризации.

Представляет интерес исследование механизма формирования периодических режимов и геометрической формы фронта. С этой целью полимеризацию останавливали замораживанием реакционных ампул жидким азотом через наперед заданные интервалы времени, соответствующие половине периоду колебания скорости фронта. В этом случае форма фронта является плоской, затем происходит его искривление с появлением «языка». В дальнейшем образованный «язык» удлиняется и форма фронта снова становится плоской. Представленная динамика изменения геометрической формы фронта связана с теплотериями из зоны реакции в окружающую среду и с действием добавок инертных ОСУНТ на разогрев реакционной смеси. Здесь, по всей вероятности, в момент максимального искривления геометрической формы фронта, (что соответствует минимальной температуре в зоне реакции) возникает очаг, который замыкается на себя, или же, тепловая волна распространяется не только в осевом, но и в радиальном направлениях реакционных ампул. Оба рассмотренных механизма могут привести к выравниванию формы фронта и, соответственно, к повышению температуры в зоне реакции. Поэтому, скорости тепловых сополимеризационных волн имеют максимальные значения для плоских и, наоборот, минимальные для наиболее искривленных форм фронта.

Дальнейшее увеличение количеств нанотрубок вначале приводит к формированию однозаходных, затем двухзаходных, многозаходных, спиновых и в самом конце хаотических режимов.

В третьей главе описано влияние добавок различных мелкодисперсных порошков на механизм и закономерности фронтальной полимеризации, исследование свойств полученных композитов.

В условиях фронтальной полимеризации кристаллических мономеров (особенно для наполненных систем), формирование стационарных режимов тепловых полимеризационных волн достаточно сильно зависит от плотности исходной реакционной смеси.

Поэтому представляет практический интерес определение области существования устойчивых фронтальных режимов в зависимости от степени наполнения и плотности реагирующей реакционной смеси.

Влияние плотности упаковки реагирующей среды на массовую скорость распространения фронта полимеризации в зависимости от количества наполнителя представлено на рис. 9 а,б.

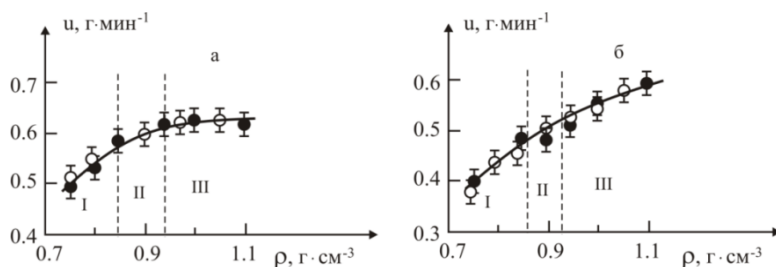


Рис. 9. Зависимость массовой скорости фронтальной полимеризации смесей ААм-бентонит от плотности их упаковки при распространении фронта сверху вниз (●) и, наоборот (○). Содержание наполнителя – 20 (а) и 30 (б) масс. %. Инициатор полимеризации – ПБ (0,5% масс. от ААм).

Дальнейшие исследования закономерностей фронтальной полимеризации ААм с различными наполнителями проводились в диапазоне плотностей $\rho \geq 0,92 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, обеспечивающих устойчивые тепловые режимы распространения тепловых полимеризационных волн.

Температурные профили фронтальной полимеризации ААм и его смесей с бентонитом (при различных содержаниях наполнителя в смесях) представлены на рис. 10. Из кривых 1-4 рисунка 10 видно, что температурные профили фронтальной полимеризации при различных степенях наполнения однотипны. Увеличение содержания бентонита в смесях с ААм, как и следовало ожидать, приводит к понижению максимальной температуры разогрева реакционной зоны. Возможно, подобное явление связано со специфическими процессами, происходящими на границе раздела фаз ААм - бентонит. Дело в том, что бентонит имеет слоистую структуру и в ходе полимеризации происходит расслоение, что содействует процессу экзотермического взаимодействия макромолекул полиакриламида с поверхностью отдельных слоев бентонита.

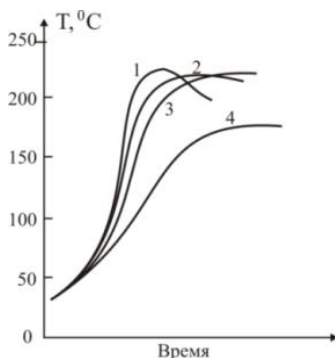


Рис. 10. Температурные профили фронтальной полимеризации ненаполненного ААм (1) и нанокompозитов ААм - бентонит. Содержание наполнителя в смесях (в масс. %): 20 (2); 30 (3) и 40 (4). Инициатор полимеризации – АИБН (0,5% масс. от ААм).

В пользу этого предположения свидетельствует непропорциональное уменьшение предельной температуры тепловых полимеризационных волн от степени наполнения бентонитом рис. 11.

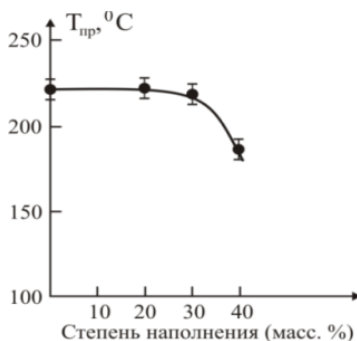


Рис. 11. Зависимость предельной температуры разогрева реакционной зоны от степени наполнения ААм бентонитом.

Характер изменения температурных профилей фронтальной полимеризации ААм в присутствии разных количеств добавок диатомита (рис. 12) аналогичен данным, представленным на рис. 10, лишь с той разницей, что здесь предельная температура тепловых полимеризационных волн с увеличением количества наполнителя уменьшается в большей степени, чем в случае добавок бентонита (рис. 13).

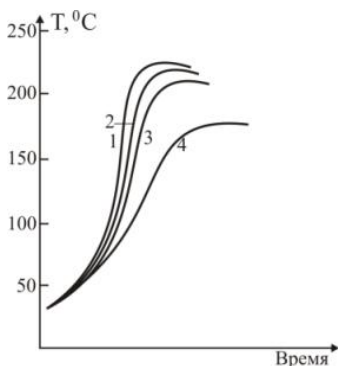


Рис. 12. Температурные профили фронтальной полимеризации ненаполненного ААм (1) и нанокомпозитов ААм - диатомит. Содержание наполнителя в смесях (в масс. %): 0 (1); 20 (2); 30 (3); 40(4). Инициатор полимеризации – АИБН (0,5% масс. от ААм).

Однако и в этом случае рис. 13, наблюдается неаддитивное уменьшение предельной температуры тепловых волн от количества добавок диатомита.

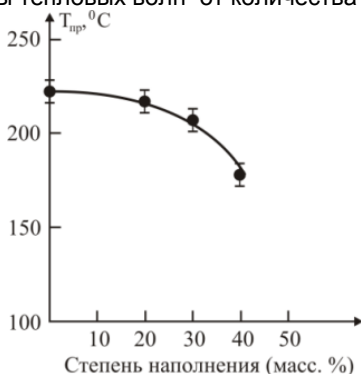


Рис. 13. Зависимость предельной температуры разогрева реакционной зоны от степени наполнения диатомитом.

Этот факт может явиться результатом интеркалирования макромолекул линейного полиакриламида в микро и нано поры наполнителя, приводящего к экзотермическому взаимодействию с их поверхностью.

Текстуры образцов нанокомпозитов, полученных фронтальной полимеризацией акриламида добавками бентонита (20% масс) и диатомита (20% масс), представлены на рис. 14.

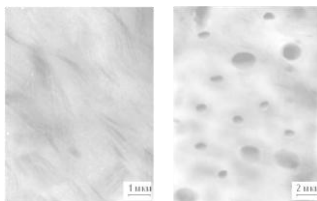


Рис. 14. ТЕМ микрофотографии нанокompозитов полиакриламид/бентонит(а) и полиакриламид/диатомит(б).

Данные рис. 14 а показывают, что в ходе фронтальной полимеризации наблюдается расслоение частиц бентонита, которые равномерно распределены по объему полимерного связующего. При этом, согласно рис. 14 б, частицы добавленного диатомита также равномерно распределены в объеме полимерной матрицы. Показано, что фронтальный режим способствует равномерному распределению нанодобавок в конечной полимерной матрице. Достаточно равномерное распределение, как отдельных слоев бентонита, так и добавок диатомита также может быть объяснено фронтальным режимом полимеризации. В данном случае тепловая волна приводит к равномерному распределению частиц, а зона реакции к их фиксации в уже полученном полимерном композите. Как видно из рис. 14 а, действительно, в ходе фронтальной полимеризации ААм наблюдается расслоение частиц бентонита, что как уже было отмечено, связано с интеркалированием линейных макромолекул акриламида в межслоевое пространство с их дальнейшим расщеплением до отдельных слоев. Тогда как частицы диатомита сохраняют свою первоначальную форму в конечной полимерной матрице.

Расслоение частиц бентонита (рис. 15 а,б) в ходе фронтальной полимеризации ААм, а также экзотермическое взаимодействие линейных макромолекул полиакриламида с поверхностью отдельных слоев (рис.15 в), схематически может быть представлено следующим образом.

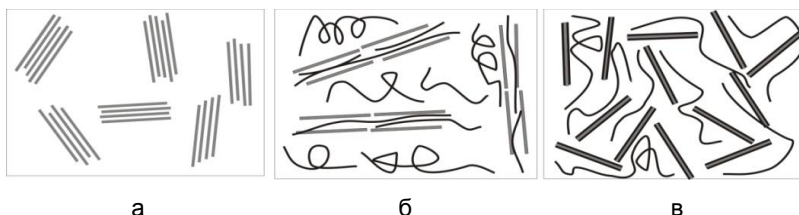


Рис. 15. Схематическое изображение процесса расслоения бентонита в ходе фронтальной полимеризации.

При этом необходимо добавить, что в процессе фронтальной полимеризации имеет место достаточно сильное взаимодействие

макромолекул линейного полиакриламида с поверхностью отдельных слоев бентонита.

В четвертой главе описан синтез градиентных материалов.

В пятой главе представлено приложение по математическому расчету оптимизационной схемы для получения монолитных, крупногабаритных изделий на основе ϵ -капролактама.

Выводы

1. Показаны возможность и условия синтеза полимерных нанокомпозитов на базе акриламида, метилметакрилата и их сополимеров с добавками наноразмерных SiO_2 , TiO_2 , углеродных нанотрубок и полидисперсных порошков местных ископаемых (бентонит, диатомит).
2. Изучены физико-механические, динамические-механические свойства полученных полимерных нанокомпозитов.
3. Показано влияние нестационарности волны полимеризации на физико-механические свойства полученных композитов.
4. Получены закономерности установления стационарного распространения тепловой волны полимеризации в зависимости от количества добавляемых наночастиц и свойства синтезированного композита в зависимости от образовавшейся твердой аморфной фракции полимера на поверхности наночастиц.
5. Показано влияние режима охлаждения на монолитность и бездефектность полученных образцов ϵ -капролактама.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Սուքիայան Ժ.Կ., Համալչյան Մ.Գ., Ոսկանյան Հ.Ս., Տոնոյան Ա.Յ., Դավթյան Ս.Պ.**, Արիլ ամիդ-բենտոնիտ խառնուրդի ֆրոնտալ պոլիմերացման յուրահատկությունները՝ կախված հարուցիչի կոնցենտրացիայից և բնույթից // ՀԳԾՀ (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր, 2013, մաս 2, էջ 653-658:
2. **Avetisyan A.S., Tonoyan A.O., Sukiasyan Zh.K., Müller S., Davtyan S.P.**, Non-stationary modes of frontal polymerization // Proceedingd of State Engineering University of Armenia, series of chemical and environmental technologies, 2013, №1, pp. 9-31.
3. **Գևորգյան Լ.Ա., Սուքիայան Ժ.Կ., Վարդերեսյան Ա.Չ., Ալալերդյան Գ.Շ., Տոնոյան Ա.Յ.**, Պոլիակրիլամիդի և նրա համապոլիմերային հիդրոստեղծի սինթեզը և հատկությունները // ՀԳԾՀ (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր, 2012, մաս 2, էջ 548-553:
4. **Սուքիայան Ժ.Կ., Քեոյան Ա.Գ., Շահնազարյան Մ.Ա., Տոնոյան Ա.Յ., Դավթյան Ս.Պ.**, Ֆրոնտալ պոլիմերացման

պայ մանկերու մ պղ իմերայ ին նանոկոմպոզիտների սինթեզ և ստացված նմուշների հատկությունների ուսումնասիրություն // ՀՀԳՃ (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր, 2012, մաս 2, էջ 553-557:

5. **Аветисян А.С., Тоноян А.О., Сукиасян Ж.К., Восканян А.С., Айрапетян С.М., Давтян С.П.,** Влияние наночастиц на динамику фронтальных режимов и межфазные явления в полимерных нанокompозитах // Вестник ГИУА, серия химические и экологические технологии, 2012, №1, стр. 7-25.

6. **Սուքիասյան ժ.Կ.,** Ֆրոնտալ պղ իմերացման պայ մանկերու մ ստացված պղ իակրիլ ամիդ/բենտոնիտ, դիատոմիտ նանոկոմպոզիտների թերմաքիմիական հատկությունները // ՀՀԳՃ (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր, 2011, հատոր 3, №2, էջ 456-460:

7. **Սուքիասյան ժ.Կ.,** Ֆրոնտալ պղ իմերացման պայ մանկերու մ նանոկոմպոզիտների ստացումը և պոռցեսի առանձնահատկությունների ուսումնասիրությունը // ՀՀԳՃ (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր, 2011, հատոր 3, №2, էջ 460-465:

8. **Сукиасян Ж.К., Шахбазян А.М., Тоноян А.О., Давтян С.П.,** Влияние неоднородных температурно-конверсионных полей фронтальных режимов полимеризации на физико-механические свойства образцов на основе эпоксидных соединений // Известия Национальной Академии Наук Армении и Государственного инженерного Университета Армении, серия технических наук, 2011, том 64, №2, стр. 129-135.

9. **Сукиасян Ж.К., Шахбазян А.М., Антонян С.Б., Тоноян А.О., Давтян С.П.,** Получение бездефектных образцов поли-ε-капролактама в однородных температурно-кристаллизационных полях // Химический Журнал Армении, 2011, том 64, №2, стр. 167-179.

10. **Քեչյան Ա.Գ., Սուքիասյան ժ.Կ., Տոնոյան Ա.Օ., Դավթյան Ս.Պ.,** Ակրիլ ամիդի լցումված խառնուրդներով ֆրոնտալ պղ իմերացման առանձնահատկությունները՝ կախված հարուցիչի, լցունի կոնցենտրացիայից և բնույթից // ՀՀԳՃ (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր, 2010, հատոր 2, №2, էջ 448-452:

11. **Тоноян А.О., Кетян А.Г., Закарян А.О., Сукиасян А.А., Сукиасян Ж.К., Давтян С.П.,** Нанокompозиты полиакриламид/бентонит, полиакриламид/диатомит, полученные фронтальной полимеризацией // Химический Журнал Армении, 2010, том 63, №2, стр. 193-204.

ՍՈՒՔԻԱՅԱՆ ԺԱՆՆԱԿԱՐԵՆԻ

**ՆԱԽԱՆԵՎԱԾ ՀԱՏԿՈՒ ԹՅՈՒՆՆԵՐՈՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶ ՖՐՈՆՏԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

Ա Մ Փ Ո Փ Ա Գ Ի Ր

Ներկա ժամանակներում ֆրոնտալ պոլիմերացումը հանդիսանում է ամենապահանջված մեթոդը պոլիմերների, պոլիմերային կոմպոզիտների, պոլիմերային նանոկոմպոզիտների, ինչպես նաև գերհաղորդիչ ինտերկալացված պոլիմերային նանոկոմպոզիտների սինթեզի համար: Գիտության և արդյունաբերության բնագավառներում ֆրոնտալ պոլիմերացման հենց այդ պահանջարկը հաշվի առնելով պոլիմերների և պոլիմերային կոմպոզիտների սինթեզի համար անհրաժեշտ պայմանների ստեղծումը և տվյալ մեթոդի նրբույթ ու ներքին ստեղծման արհեստագիտական շղթայի հարցում: Առաջնային հարցերից մեկը նաև տրված հատկություններով պոլիմերային կոմպոզիտային նյութերի ստացման համար ֆրոնտալ պոլիմերացման ստացիոնար ռեժիմների հաստատման և այդ ստացիոնարությունից դուրս գալու սահմանների որոշման հարցն է, ինչպես նաև անհրաժեշտ կինետիկ և մակրոկինետիկ պայմանների ապահովումը:

Ատենախոսական աշխատանքի նպատակն է՝

Ֆրոնտալ պոլիմերացման պայմաններում մեթիլմետակրիլատի հիմքի վրա SiO₂, TiO₂ նանոչափի հալելանյութերով և նանոխողովակների առկայությամբ պոլիմերային նանոկոմպոզիտների սինթեզը: Կախված նանոմասնիկների քանակից պոլիմերացման ջերմային ալիքի ստացիոնար տարածման օրինաչափությունների հաստատման ու սուբստրատի շրջանները:

Պոլիմերացման պրոցեսի ընթացքում կարծր ամորֆ ֆրակցիայի առաջացման փաստի ու սուբստրատի շրջանը:

Միապատճառաբանային նանոխողովակների քանակի ազդեցությունն ու սուբստրատի շրջանը ֆրոնտալ համապոլիմերացման (ՄՄԱ+ԱԱՄ) առանձնահատկությունների, ֆրոնտալ ռեժիմների կայունության և ստացված նանոկոմպոզիտների հատկությունների վրա: Համապոլիմերային մատրիցայում նանոխողովակների համասարաչափ բաշխվածությունն ու սուբստրատի շրջանը:

Ստացված նանոկոմպոզիտների ֆիզիկամեխանիկական, դինամիկամեխանիկական հատկություններին ու սուբստրատի շրջանը:

Պոլիմերացման պլիքի ոչ ստացիոնարության ազդեցության ուսու մնասիրությանը ստացված կոմպոզիտների ֆիզիկամեխանիկական հատկությունները վրա: Ե-կապոլիտամի նմուշների սամեցման ռեժիմի ազդեցության ուսու մնասիրությանը ստացված նմուշների մոնոլիտության և անթերիության վրա: Տարբեր պոլիդիսպերս հանքանյութերի ազդեցության ուսու մնասիրությանը և ցոնավորված ակրիլամիդի (բենտոնիտ, դիատոմիտ) ֆրոնտալ պոլիմերացման օրինաչափության և մեխանիզմի, ինչպես նաև ստացված կոմպոզիտների հատկությունները վրա:

Ատենախոսակն աշխատանքում ուսու մնասիրվել են ֆրոնտալ պոլիմերացման առանձնահատկությունները և հնարավորությունները կոմպոզիտային նյութերի սինթեզման համար:

Աշխատանքում ներկայացված են պոլիմերային նանոկոմպոզիտների սինթեզի օրինաչափությանը և նրբությանը, ուսու մնասիրվել են պրոցեսի ստացիոնար վիճակի հաստատման պայմանները, ինչպես նաև ուսու մնասիրվել են ստացված պոլիմերային կոմպոզիտների և նանոկոմպոզիտների հատկությունները: Ցույց են տրվել ֆրոնտալ պոլիմերացման առավելությունները պահանջվող կոմպոզիտների սինթեզի համար և ուսու մնասիրվել են ոչ միայն հենց պոլիմերացման պրոցեսի իրականացման նրբությանը, այլ նաև ստացված նմուշների մոնոլիտության և անթերիության ապահովման տեխնոլոգիական մեթոդները:

Կատարված հետազոտությունների հիման վրա արվել են հետևյալ եզրակացությունները՝

Ցույց են տրվել ակրիլամիդ, մեթիլմետակրիլատ և դրանց համապոլիմերների հիմքի վրա հավելանյութերով՝ նանոչափի SiO_2 , TiO_2 , ածխածնային նանոխողովակներ և տեղական պոլիդիսպերս հանքափոշիներ (բենտոնիտ, դիատոմիտ), պոլիմերային նանոկոմպոզիտների սինթեզման հնարավորությունները և պայմանները:

Ուսու մնասիրվել են ստացված պոլիմերային նանոկոմպոզիտների ֆիզիկամեխանիկական, դինամիկամեխանիկական հատկությունները:

Ցույց են տրվել պոլիմերացման պլիքի ոչ ստացիոնարության ազդեցությանը ստացված պոլիմերային կոմպոզիտների ֆիզիկամեխանիկական հատկությունները վրա:

Ստացվել են պոլիմերացման ջերմային պլիքի կայուն տարածման հաստատման օրինաչափությանը կախված ավելացվող նանոմասնիկների քանակից, ինչպես նաև ուսու մնասիրվել են սինթեզված կոմպոզիտի հատկությունները՝ կախված նանոմասնիկի մակերևույթի նախաջրած կարծրամորֆ ֆրակցիայից:

Ցույց է տրվել սառեցման ռեժիմի ազդեցությունը ստացված ϵ -կապրոլակտամի նմուշների մոնոլիտոլիզի ան և անթերիոլիզի ան վրա:

SUKIASYAN ZHANNA KAREN
SYNTHESIS OF POLYMER COMPOSITES WITH REQUIRED PROPERTIES
BY FRONTAL POLYMERIZATION

ABSTRACT

Nowadays frontal polymerization is the most popular method for the synthesis of polymers, polymer composites and polymer nanocomposites, as well as intercalated superconducting nanocomposites. Considering the demand of frontal polymerization in the fields of science and industry, ensuring necessary conditions for synthesis of polymers and polymer nanocomposites occupy the first place in issue of applying this method in practice. One of the issues for receiving of polymer composites with previously afforded properties is the maintaining of frontal polymerization stationary modes and determining the boundaries of non-stationary modes, as well as the secure of necessary kinetic and macrokinetic conditions.

The aim of this work is

The synthesis of polymer nanocomposites by frontal polymerization on the basis of methylmethacrylate with nanosize SiO_2 , TiO_2 additives and nanotubes. Studies to approving stationary spreading regularities of polymerization heat wave depends on the amount of nanoparticles.

The investigation of solid amorphous fraction obtained during the polymerization process.

The studies of influence of amount carbon nanotubes on features of frontal polymerization (MMA+AAM) and stationary modes, as well as on properties of obtained nanocomposites. The investigation of equal distribution of nanotubes in polymer volume.

The studies of physical-mechanical, dynamical-mechanical properties of obtained nanocomposites.

The investigation of influence of non-stationary wave of polymerization on physical-mechanical properties of obtained composites. The study of influence of cooling mode on solidity and perfection of obtained ϵ -caprolactam samples. The

investigation of various polydisperse minerals influence on filled acrylamide (bentonite, diatomite) frontal polymerization regularities and mechanism, as well as on properties of obtained composites. The investigation of influence of various polydisperse minerals on frontal polymerization regularities and mechanism, as well as on properties of obtained composites based on filled acrylamide (bentonite, diatomite).

This work examines the features and capabilities of frontal polymerization for synthesis of composite materials. The regularities and nuances of the synthesis of polymer nanocomposites are presented in the work, the establishment of stationary state of the process is investigated, as well as the properties of obtained polymer composites and nanocomposites are studied. The advantages of frontal polymerization for required composites synthesis are given in the work and there are investigated not only the nuances of the polymerization process, but also the technological methods to ensure the solidity and perfection of obtained samples.

Based on researches were made the following conclusions

The capabilities and conditions for the synthesis of nanocomposites on the basis of acrylamide, methylmethacrylate and their copolymers with additives of nanosize SiO_2 , TiO_2 , carbon nanotubes and local polydisperse fossil (bentonite, diatomite) were shown.

The physical-mechanical, dynamical-mechanical properties of obtained polymer nanocomposites were studied.

The influence of nonstationary modes of polymerization wave on the physical-mechanical properties of obtained polymer composites was shown.

Depends on the amount of nanoparticles the establishment of regularity of polymerization wave propagation in the stationary mode was obtained, as well as depends on emerged solid amorphous fraction on the surface of nanoparticles were studied the properties of the obtained samples.

The influence of cooling mode on the solidity and perfection of the obtained ϵ -caprolactam samples was shown.



