

**Национальный политехнический  
университет Армении**

**СУКИАСЯН ЖАННА КАРЕНОВНА**

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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

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

**Научный руководитель:**

**Д.х.н., профессор**

**ТОНОЯН А.О.**

**ЕРЕВАН 2016**

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	9
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	17
1.1. Влияние наночастиц на динамику фронтальных режимов и межфазные явления в полимерных нанокомпозитах.....	17
1.2. Нанокомпозиты ПММА/SiO <sub>2</sub> , ПММА/глина, ПС/SiO <sub>2</sub> , ПС/глина, синтезированные различными способами и их характеристики.....	18
1.3. Микроэмульсионная полимеризация.....	20
1.4. Формирование неподвижной фракции полимера.....	21
1.5. Формирование ТАФ в условиях фронтальной полимеризации и теплофизические характеристики полученных нанокомпозитов.....	27
1.6. Влияние неоднородных температурно - конверсионных полей фронтальных режимов полимеризации на физико-механические свойства образцов на основе эпоксидных соединений.....	29
1.7. Монолитные бездефектные изделия.....	31
1.8. Фронтальная полимеризация акриламида, наполненного разными мелкодисперсными порошками местных ископаемых.....	32
1.9. Влияние одностенных нанотрубок на устойчивость фронтальных режимов и на свойства полученных полимерных нанокомпозитов.....	34
1.10. Синтез и свойства полимерных нанокомпозитов с градиентными свойствами. Функциональные градиентные материалы.....	35
1.11. Синтез полимерных армированных нанокомпозитов на основе фибриллярных сетчатых структур природного происхождения.....	37
1.12. Заключение.....	38
<b>ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ДИНАМИКУ ФРОНТАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ</b> .....	40
2.1. Влияние степени наполнения частицами SiO <sub>2</sub> на закономерности фронтальной полимеризации MMA. ....	40
2.2. Влияние неоднородных температурно - конверсионных полей фронтальных режимов полимеризации на физико-механические свойства образцов на основе эпоксидных соединений.....	43
2.2.1. Результаты экспериментов и их обсуждение.....	44
2.3. Возможности получения монолитных бездефектных изделий на примере. Фронтальная полимеризация ε-капролактама.....	46
2.3.1. Экспериментальная часть.....	47
2.4. Фронтальная полимеризация ε-капролактама.....	50

2.4.1. Сопоставление экспериментальных данных с результатами численного счета (Численный счет см. в Приложении).....	52
2.5. Влияние количества одностенных углеродных нанотрубок на особенности фронтальной сополимеризации - на устойчивость фронтальных режимов и на свойства полученных полимерных нанокомпозитов.....	55
2.5.1. Экспериментальная часть.....	56
2.6. Влияние количеств ОСУНТ на особенности фронтальной сополимеризации.....	58
2.6.1. Физико-механические, динамические-механические и термохимические свойства полученных нанокомпозитов.....	63
<b>ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК РАЗЛИЧНЫХ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ НА МЕХАНИЗМ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ.....</b>	<b>67</b>
3.1.1. Экспериментальная часть.....	67
3.1.2. Влияние плотности наполненных смесей ААм на скорость фронтальной полимеризации.....	68
3.1.3. Температурные профили фронтальной полимеризации смесей ААм с бентонитом и диатомитом.....	70
3.1.4. Влияние природы и концентрации инициатора на скорость фронтальной полимеризации наполненных смесей ААм.....	74
3.1.5. Морфологические особенности полиакриламид/бентонит, диатомит нанокомпозитов.....	78
3.2. Нанокомпозиты полиметилметакрилат/SiO <sub>2</sub> и динамические - механические свойства.....	80
3.3. Фронтальная сополимеризация акриламида с метилметакрилатом и акриламида со стиролом в присутствии наночастиц SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , теплофизические свойства полученных нанокомпозитов.....	83
3.3.1. Влияние количеств наночастиц на температурные профили и скорость фронтальной сополимеризации.....	84
<b>ГЛАВА 4. ГРАДИЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....</b>	<b>93</b>
4.1. Синтез градиентных материалов методом фронтальной полимеризации.....	93
<b>ГЛАВА 5. ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>	<b>94</b>
5.1. Постановка тепловой задачи оптимального управления процессом охлаждения и анализ результатов численного счета.....	94
<b>Выводы.....</b>	<b>99</b>
<b>Литература.....</b>	<b>100</b>

## ***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, энергосберегательность, 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  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , 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 +

ААМ) - 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  $\epsilon$ -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 -капролактама исследованы:

1. возможность и условия синтеза полимерных нанокомпозитов на базе акриламида, метилметакрилата и их сополимеров с добавками наноразмерных  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , углеродных нанотрубок и полидисперсных порошков местных ископаемых (бентонит, диатомит)

2. условия оптимального синтеза перечисленных нанокомпозитов 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 нанокомпозитов

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, и в шести тезисах докладов на международных научных конференциях.

### ***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.



## **ВВЕДЕНИЕ**

Полимеризация во фронтальном режиме с полным правом занимает нишу современных высоких технологий синтеза полимеров и полимерных композитов, являясь перспективным подходом для получения различных полимерных материалов, соответственно, привлекает широкое внимание специалистов в области макромолекулярной химии. Фронтальной полимеризацией в настоящее время занимаются во всех крупных международных научно-исследовательских центрах и ВУЗ-ах. Благодаря специфике фронтальной полимеризации данная технология является не только высокопроизводительным, энергосберегающим и экологически безопасным технологическим методом, но одновременно представляет практическую ценность как более простой способ формования изделий различной геометрии.

Отметим при этом, что фронтальная полимеризация в настоящее время является наиболее востребованным методом по синтезу не только полимерных нанокомпозитов, но и сверхпроводящих полимерных интеркалированных нанокомпозитов.

В последние годы выяснилось также, что особый интерес представляет фронтальный метод по синтезу сшитых трехмерных гидрогелей суперабсорбентов на основе акриламида. Этот метод синтеза обладает уникальными возможностями по получению гелей не только с заранее заданными сорбционными свойствами, но и по экологической чистоте полученного продукта, превосходящей мировые стандарты по полученным гидрогелям (в отличие от синтезированных традиционными методами, полученные во фронте гидрогели совершенно свободны от присутствия токсичного мономера (акриламида), что обусловлено наличием ударной волны полимеризации).

Вместе с тем необходимо отметить, что все перечисленные достоинства можно реализовать только при условии детального теоретического и экспериментального исследования и установления закономерностей и особенностей как кинетики процесса, так и макрокинетики

с целью обеспечения стационарного распространения волны фронта по направлению реактора и, соответственно, всех сопутствующих условий и параметров по обеспечению линейности распространения волны во времени и в пространстве. Именно с этой необходимостью связаны трудности и проблемы, с которыми часто сталкиваются технологи при попытках реализации технологических процессов в режиме фронтальной полимеризации без детального анализа нюансов данного процесса.

Насколько фронтальный процесс с первого взгляда кажется простым и доступным, настолько он сложен для технологической реализации, если не осуществлены теоретические и экспериментальные исследования основ процесса по установлению как стационарного распространения тепловой волны фронта, так и кинетических параметров, задаваемых не только в исходную систему, но и поддерживаемых в процессе распространения полимеризации для каждого отдельного мономера и условий протекания процесса.

Отметим, что с точки зрения высокой производительности одной из основных преимуществ фронтальной полимеризации является возможность ее технологической реализации в реакторах непрерывного действия, т.е. реализация процесса в реакторах непрерывного действия в потоке непрерывно подаваемой реакционной смеси и отводом полученного продукта со скоростью равной скорости подачи исходной массы непрерывно. С учетом этого факта очевидна несравненно высокая производительность данной технологии по сравнению со всеми, имеющимися в настоящее время, традиционными методами синтеза полимеров и полимерных композитов. Поскольку полимеризационные процессы в основном являются экзотермическими реакциями, то при их проведении в традиционных реакторах периодического действия, где полимеризация протекает по всему объему реакционной массы, техника безопасности требует не только отвода выделяющегося тепла во избежание теплового взрыва реактора, но и уменьшения концентрации реагентов для снижения скорости процесса, тем самым уменьшения скорости тепловыделения. В первом случае подобная проблема решается установлением охлаждающих устройств, а во втором – за

счет добавок растворителей в реагирующую смесь. При этом на каждый периодический цикл производства затрачивается достаточное количество энергии, для охлаждения корпуса реактора и поддержания постоянной температуры в реакционной среде. После окончания процесса из реактора выводится растворитель, который или выбрасывается наружу (это наиболее легкий и дешевый метод утилизации растворителя), или в технологию синтеза вводится дополнительный цикл отбора растворителя и его очистки для следующей загрузки в периодический реактор, что сильно отражается на себестоимости продукта. Причем, в конце процесса полученный полимер выводится из реактора, реактор отмывается и готовится для следующей загрузки. При этом, необходимо отметить, что протекание длительного процесса полимеризации в объеме реактора создает условия для дополнительных нежелательных реакций (реакция со стенками реактора, окислительные реакции под воздействием воздуха и др.). Особенно нежелательны процессы расслоения дисперсных добавок при синтезе полимерных композитов и агломерации в случае синтеза нанокompозитов.

Теперь рассмотрим механизм фронтального метода полимеризации и чем обусловлены преимущества этого метода. Метод основан на использовании тепла, выделяющегося при экзотермической полимеризации. Процесс осуществляется в результате локального и непродолжительного разогрева части реакционной ампулы, наполненной реагирующей смесью. Полимеризация инициируется в месте разогрева. Выделяющееся тепло передается в соседний слой непрореагировавшей реакционной смеси. В этом слое инициируется новый виток полимеризации с соответствующим выделением тепла, которое разогревает соседний слой и таким образом процесс полимеризации распространяется от одного конца реактора к другому в автоволновом режиме.

Поскольку формирование фронтальных режимов полимеризации происходит за счет экзотермичности реакции, то устойчивость тепловых волн возможна при сохранении выделившегося тепла в зоне реакции. Из сказанного, очевидно, что в данном методе, залогом устойчивости стационарного процесса фронтальных режимов и соответственно, получения

продуктов с заданными свойствами, является не отвод собственного тепла реакции, как при традиционном синтезе, а его сохранение. Для осуществления оптимальных условий протекания фронтального процесса необходимо глубокое и доскональное исследование не только кинетики, но и макрокинетики каждого полимеризационного процесса в автоволновом режиме распространения тепловой волны.

Из сказанного следует, что перечисленные для традиционных технологий проблемы нивелируются в процессе фронтальной полимеризации. Но при этом особо отметим, что несмотря на кажущуюся простоту фронтального метода полимеризации, для каждого конкретного мономера или смеси сомономеров и добавок необходимы скрупулезные исследования условий установления стационарного режима распространения волны фронта. Очевидно, что нестационарность распространения тепла реакции приводит к неоднородности свойств полученного продукта, не говоря уже о том, что нестационарность волны приводит к ее неустойчивости – образованию различных нелинейных явлений, приводящих к неравномерности свойств по направлению реактора и в конечном счете к затуханию полимеризационного процесса.

За счет того, что при фронтальной полимеризации процесс проходит в результате использования выделившегося тепла, стабильность распространения волны полимеризации возможна только при соблюдении макрокинетики с сохранением всего выделившегося тепла. Из сказанного очевидно, что в данном методе, залогом стабильности процесса, соответственно, получения продукта с заданными свойствами, является не отвод собственного тепла реакции, как при традиционном синтезе в объеме реактора, а полное его сохранение с поддержанием стационарности скорости распространения тепловой волны, ее амплитуды и, соответственно, характера температурных профилей в пространстве и во времени. Это диктуется спецификой фронтального метода – автоволновым распространением тепловой волны по длине реактора. Процесс протекает не во всем объеме, а в отдельно взятом узком слое реакционной массы и передается в следующие слои по закону теплопередачи. Исходя из

вышесказанного, понятны достоинства фронтальной полимеризации с точки зрения высокопроизводительности, малых энергозатрат и экологической безопасности реакторов фронтального действия.

Но как оказалось в дальнейшем с развитием *НАНОТЕХНОЛОГИЙ*, фронтальная полимеризация заняла особое место с возможностью решить многие проблемы, связанные со спецификой активности наночастиц. С использованием наноразмерных частиц в качестве наполнителей для полимерных нанокомпозитов задачи и проблемы, поставленные перед учеными и технологами становятся все шире и интересней. Благодаря нанотехнологиям, открылась новая и очень продуктивная область получения более широкого комплекса свойств полимерных нанокомпозитов с заранее заданными уникальными свойствами. Несмотря на то, что эта область бурно развивается, в настоящее время существует ряд проблем для технологической реализации синтеза соответствующих полимерных нанокомпозитов. Используя наночастицы как добавки, можно улучшить качество многих веществ: лекарственных препаратов, косметики, смазочных материалов, топлив, защитных и упрочняющих плёнок, металлических и полимерных материалов, текстильных материалов, катализаторов, мембран, красок, упаковочных материалов, бумаги, детекторов, сенсоров и т.д. Во многих случаях это связано с улучшением качества материалов за счёт модификации наночастицами существующих материалов или изделий (наночастицы вводятся в объём материала или наносят на поверхность). На практике наиболее реализуемым в технологии методом для получения широкого спектра новых веществ с использованием наноразмерности является синтез композитов с варьированием количества и качества разных наночастиц. Особое место здесь занимают полимерные нанокомпозиты. Ведь тут есть большая возможность варьирования не только полимерных основ, с широким спектром разных сочетаний мономеров, сомономеров, но и добавок наночастиц разной природы. В наших двух лабораториях «Макрокинетика полимерных процессов» и «Химическая технология и полимерные нанокомпозиты» идут интенсивные исследования по методам синтеза и исследованию свойств разных полимерных нанокомпозитов: на основе

сверхпроводящих керамик с созданием высокотемпературных сверхпроводящих полимерных нанокомпозитов, с созданием электропроводящих полимерных нанокомпозитов на основе разных полимеров с добавками наносеребра, с созданием полиакриламидных гидрогелей с добавками диатомита и бентонита с синтезом абсорбентов с регулируемым поглощением воды и активных добавок, с созданием сверхпрочных армированных наноматериалов с использованием природных биологических нанодобавок – нанотрубок из паутиновых волокон, человеческого волоса и т.п.

Как уже отмечено выше в последние годы выяснилось, что фронтальная полимеризация представляет серьезный интерес для синтеза полимерных нанокомпозитов. Дело в том, что одной из главнейших проблем синтеза полимерных нанокомпозитов, является проблема сохранения наноразмерности нанодобавок. Например, для получения полимерных композитов разного назначения в исходную смесь добавляются наночастицы с требуемыми свойствами. Как известно, одно и то же вещество в наноразмерном состоянии, когда размеры частиц от 1-100 нанометров и в микроразмерном, имеет совершенно разные свойства. В наноразмерном состоянии, за счет соотношения размеров поверхности частицы к его весу, поверхностная энергия частицы обладают необычно высокой активностью. Таким образом, наноразмерная частица за счет своей необычной активности притягивает к себе подобные наночастицы из реагирующей смеси с образованием крупных и неактивных агломератов того же вещества. Эти агломераты полностью теряют индивидуальные свойства, присущие наночастицам. Следовательно, если в исходную реагирующую массу добавляются наноразмерные частицы, то в процессе полимеризации исходной смеси эти частицы имеют все возможности для самоукрупнения за счет притяжения себеподобных частиц и в полученном полимерном композите невозможно осуществить сохранение свойств добавленных наночастиц, там уже нет наноразмерных частиц, там только укрупненные агломераты этих частиц, потерявшие свойства, присущие наноразмерности.

Поэтому при синтезе полимерных нанокомпозитов в традиционных условиях, приходится стабилизировать наночастицы (в литературе принят термин «пассивировать») разными методами, такими как – акустические волны, подаваемые в процессе реакции, обволакивание наночастиц разными пленками, гель-золь метод и т.д. Хотя и здесь возникают трудности – эти пленки должны снижать активность наночастиц настолько, чтоб они не агломерировались (укрупнялись), но при этом настолько, чтоб они не теряли свою привлекательную активность.

Этим исследованиям в настоящее время в научной литературе посвящены десятки тысяч работ. Таким образом, процесс в режиме фронтальной полимеризации сам по себе является не только стабилизатором наноразмерности, но и деагломерации уже имеющихся наночастиц из-за воздействия тепловой волны (действие подобно влиянию акустических волн), плюс, очень быстрый процесс распространения автоволны полимеризации не дает ни времени, ни возможности для самоагрегирования наночастиц и фронтальная волна полимеризации фиксирует то, что дано в исходной реакционной среде. Но и здесь есть необходимое поле для исследований до того, как осуществлять фронтальный синтез нанокомпозитов. Сказанное верно для оптимального количества нанодобавок. Ведь, если их количество больше определенной концентрации, наночастицы могут быть упакованы настолько плотно, что их расстояние друг от друга будет доступно для слипания.

Как было отмечено выше, качество полученного фронтальной полимеризацией продукта зависит от равномерности распространения тепловой волны полимеризации, что в свою очередь сильно зависит не только от кинетических параметров процесса, но и внешних условий – температура окружающей среды, давление, инертные добавки в реагирующую среду и т.п. Главной характеристикой линейности протекающих процессов являются температурные профили распространения фронта полимеризации. При плоском фронте температурные профили, снятые в определенном интервале времени и в пространстве полностью совпадают, при этом образцы обрезаны по радиусу плоской линией. В случае нарушения стабильности волны,

профили имеют характер затухания, а образцы имеют форму «язычка». В монографии «Теория и Практика Адиабатической и Фронтальной Полимеризации» [1] подробно даны модели установления стационарного состояния для многих мономеров радикальной и ионной полимеризации (метилметакрилат, метакриловая кислота, стирол,  $\alpha$ -метилстирол, формальдегид, металлокомплексные мономеры на основе акриламида), также и для процессов отверждения эпоксидных соединений с добавками стекловолокна. Работы эти, являясь теоретической и экспериментальной основой теории и практики неизотермических процессов в адиабатических и фронтальных условиях, легли в основу исследований фронтальной полимеризации разных мономеров и сомономеров, проводимых в настоящее время практически во всех странах мира.

В связи со сказанным выше, в литературном обзоре данной диссертационной работы мы вкратце остановимся на тех закономерностях, которые были исследованы для разного класса веществ и при решении разных технологических проблем. В процессе рассмотрим исследования по фронтальной полимеризации, имеющиеся в международной литературе, отметим на каких проблемах были сосредоточены и проводились исследования именно данной работы с указанием глав, в которых даются конкретные исследования, выполненные в пределах диссертационной работы.



# ГЛАВА 1

## ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### ***1.1. Влияние наночастиц на динамику фронтальных режимов и межфазные явления в полимерных нанокомпозитах***

Высокая поверхностная энергия натяжения наночастиц приводит к их слипанию и агломерации с образованием крупноразмерных агломератов не только в исходной мономерной среде, но и в процессе полимеризации. Естественно, это является причиной потери индивидуальных качеств наночастиц, и полученный композит лишается ожидаемых свойств, являясь неоднородным материалом по распределению дисперсной массы в полимерной матрице. В этой связи в полимерной нанотехнологии особое место занимает решение проблем деагломерации, равномерного распределения наполнителя в мономерной среде, а также фиксации их исходного распределения в конечном нанокомпозите. Таким образом, становится очевидным, что именно свойства, ответственные за положительные качества наночастиц и материалов на их основе, приводят к серьезным проблемам и трудностям, с которыми сталкивается нанотехнология.

Многие научные дисциплины, до сих пор не представляющие особой важности с технологической точки зрения, превратились в ведущие и основополагающие (коллоидная химия, плазменная полимеризация, стабилизация и окутывание частиц с помощью различных полимеров и мембран и др.) на фоне поиска методов стабилизации ультрадисперсных частиц. В этой связи признанная несостоятельной теория Оствальда – “Дисперсиология”, предполагающая примат размеров частиц над всеми остальными свойствами многофазных дисперсных систем, приобретает особую значимость с точки зрения получения как полимерных композитных материалов, так и материалов любой другой природы. Имеется в виду не игнорирование такими важными процессами, как адсорбция, взаимодействие частиц дисперсного наполнителя и полимерного связующего и, в конце концов, возможность чисто химического взаимодействия между ними, а при

равных условиях, с учетом перечисленных факторов, исследование влияния размеров дисперсной фазы порошкообразных добавок на свойства полученных полимерных композитных материалов.

При получении гибридных полимерных нанокомпозитов в качестве нанодобавок неорганической природы в основном используются разнохарактерные нанодобавки: металлы, оксиды металлов, керамика, наноразмерная сажа, нанотрубки, модифицированные глины - бентонит, монтмориллонит, лапонит и др., а также слоистые дисперсные наполнители с наноразмерными порами или слоями. Свойства полимерных нанокомпозитов определяются также и межфазными явлениями, возникающими на границе раздела фаз наночастица – полимерная макромолекула, природой взаимодействия между ними и морфологическими особенностями полимерного связующего [2-8] в межфазном слое.

### ***1.2. Нанокомпозиты ПММА/SiO<sub>2</sub>, ПММА/глина, ПС/SiO<sub>2</sub>, ПС/глина, синтезированные различными способами, и их характеристики.***

Поскольку одним из наиболее значимых влияний на свойства полимерных нанокомпозитов является недавно обнаруженный межфазный слой, возникающий на границе между наночастицей и полимерной макромолекулой, здесь остановимся на закономерностях его образования, влиянии размеров этого слоя на свойства полученных композитов. Отметим, что межфазный слой был обнаружен рядом исследователей, но впервые детально рассчитан и исследован в работах [2-6], проводимых аспирантом лаборатории «Макрокинетика Полимеризационных Процессов» Альбертом Саркияном (руководитель проф. Анаит Тоноян совместно с Ростокским Университетом – Германия, соруководитель проф. Кристоф Шик), работа проводилась в рамках программы DAAD [2-6], полученные результаты вошли в основу для исследований свойств нанокомпозитов и их регулирования. Здесь в общих чертах будет дана хронология развития этого направления, литературные данные по обнаруженному и исследованному явлению и их

развитие с использованием полученных данных также и в представленной работе.

В литературе было обнаружено интересное явление – в системе мономер, полимер и неорганические добавки появлялся новый компонент, количество которого резко отражалось на свойствах полученных композитов. Это вещество (или, как потом выяснилось эта фракция полимера) отражалось на подвижности макромолекул и выражалось резким изменением температуры стеклования полученного продукта. Исследования показали, что данным веществом оказался межфазный слой того же полимера, но поскольку на поверхности наночастицы этот слой приобретает меньшую подвижность и большую прочность, его физико-механические характеристики, которые отражаются и на свойствах полученного продукта, резко отличаются от характеристик полимера. С этой целью был проведен цикл работ по исследованию подвижности макромолекул полимера в объеме реакционной массы, затем и в полученном композите, также и расчеты по определению подвижности этого слоя.

Для определения характера подвижности полимерных макромолекул принято использовать классическое понятие - стеклование, измеренное калориметрическим или каким-либо другим методом. Например, в литературе наблюдали увеличение [9-14], уменьшение [15-17], неизменность [18,19] или же полное исчезновение температуры стеклования [9,14,15,20,21]. Оказалось, что полученные экспериментальные данные по температурам стеклования говорят именно о вероятности ограничения подвижности связующего из-за образования новой фракции полимера за счет взаимодействия поверхности наночастиц с макромолекулами полимера, приводящего к образованию тонкого слоя полимера. Для полимерных нанокомпозитов существование подобных малоподвижных слоев показано разными способами и с различными нанонаполнителями [15,18, 22-28]. Подобный слой в некоторых случаях представляется как суммарный неподвижный [12,18,21,24], а в других случаях фиксировался в высокотемпературной области [29] так называемым вторичным стеклованием [30,31]. Второй пик, фиксированный на кривых механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ), как правило, считается альтернативным.

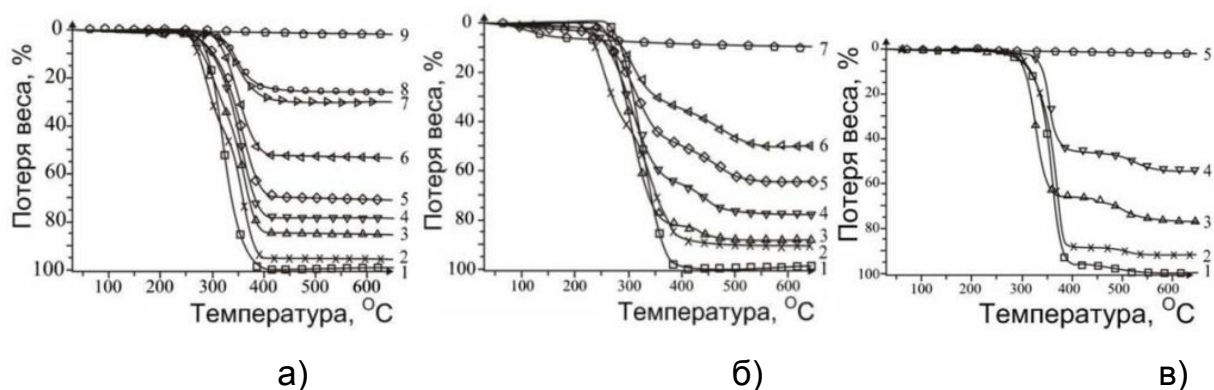
Интересно, что описанные вторичные переходы объясняются не как стеклование межфазных слоев [29,31], а как формирование макроскопических гелей в нанокompозитах. Очевидно, наблюдаемый вторичный пик в кривых механических потерь не обязательно приписывать процессу стеклования. Как было показано [2-6], основным доказательством процесса стеклования является определение и обсуждение величины теплоемкости, которая в литературе не рассматривается как изменение энтропии, характеризующее процессы релаксации [32,33].

Отметим также, что для определения межфазного слоя можно воспользоваться известным в литературе для полукристаллических полимеров методом, развитым и описанным Вундерлихом в работах [34,35,36].

В работах [2-6] на примере микроэмульсионной полимеризации СТ, MMA, фронтальной полимеризации MMA, а также золь-гель методом синтезированы нанокompозиты ПММА/ $\text{SiO}_2$ , лапонит RD<sup>TM</sup> ПС / $\text{SiO}_2$ , лапонит RD<sup>TM</sup> и натуральный каучук/ $\text{SiO}_2, \text{TiO}_2$ , изучены теплофизические, динамические-механические, термохимические свойства, особенности формирования Твердой Аморфной Фракции (ТАФ) и ее сегментальная подвижность. Рассмотрим эти работы подробнее.

### **1.3. Микроэмульсионная полимеризация**

В работах [2-4,8] при получении нанокompозитов ПММА/ $\text{SiO}_2$ , ПС/ $\text{SiO}_2$ , ПММА/лапонит RD<sup>TM</sup>, ПС/лапонит RD<sup>TM</sup> методом микроэмульсионной полимеризации, во избежание возникновения дополнительных взаимодействий между полимерными макромолекулами и наночастицами, авторы по возможности избегали введения в полимеризационную среду дополнительных соединений.



**Рис. 1.3.1. Потеря массы нанокompозитов ПММ/ SiO<sub>2</sub> (а), ПММ/лапонит RD<sup>TM</sup>(б) и ПС/SiO<sub>2</sub> (в).**

Экспериментальная часть подробно описана в [5], здесь лишь отметим, что во избежание агломерации наночастиц SiO<sub>2</sub>, авторы в течение 20 мин воздействовали на реакционную среду акустическим полем мощностью 250 Вт. Необходимо отметить, что лапонит RD<sup>TM</sup> содержит  $\approx 10\%$  неустойчивой быстро испаряющейся фракции, которую учитывали в [5] при измерении потери веса термографическим методом (рис. 1.3.1.) на приборе ДСК фирмы “Перкин-Элмер”.

#### **1.4. Формирование неподвижной фракции полимера.**

Известно, что для полукристаллических полимеров достаточно часто теплоемкость  $\Delta C_p$  в процессе стеклования меняется в гораздо меньшей степени, чем можно было ожидать. Именно по этой причине Вундерлих ввел понятие твердой аморфной фракции [35-37]:

$$\text{ТАФ} = 1 - \text{степень кристалличности} - \Delta C_p / \Delta C_{p\text{чист}}, \quad (1.4.1)$$

где  $\Delta C_p$ ,  $\Delta C_{p\text{чист}}$  - изменения теплоемкостей для полукристаллического и аморфного полимеров при температурах стеклования соответственно. Отношение этих величин представляет ту фракцию полимера, которая содействует процессу стеклования и называется подвижной аморфной фракцией (ПАФ). Уравнение (1.4.1), как это показано в [35-37], может быть использовано в процессах динамического стеклования для определения относительной теплоемкости. В процессе динамической релаксации ТАФ

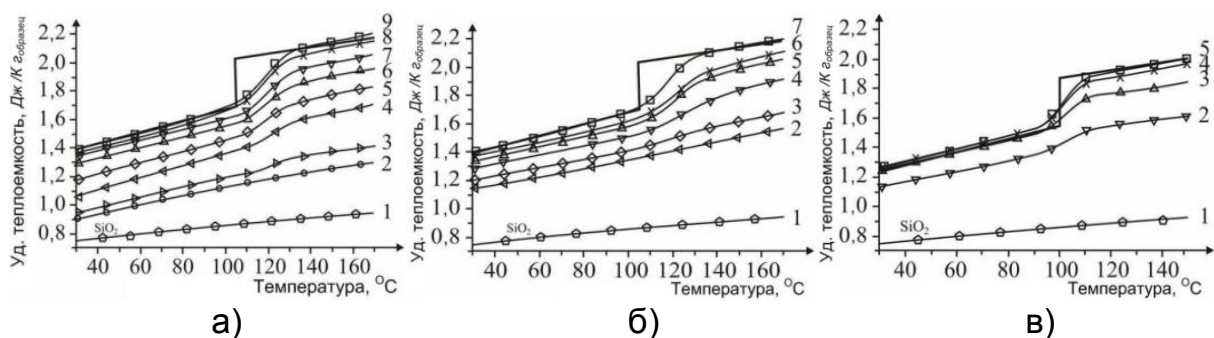
определялся диэлектрическими, динамическими-механическими измерениями и методами ДСК. Интересно, что для полукристаллического полиэтилентерефталата использование уравнения (1.4.1), по данным диэлектрических и механических потерь, не позволяло определять ТАФ для вторичных более локальных -релаксационных процессов. Дело в том, что  $\beta$  - релаксационные процессы наблюдаются как в подвижных, так и в неподвижных аморфных фракциях, но не в полукристаллической фракции, как это следует из данных работ [36,37]. В этих работах сделано предположение о том, что ТАФ является неподвижной, поскольку не наблюдается кооперативного движения макромолекул связующего. Определение характерной кооперативной подвижности проводилось в [38,39] в условиях калориметрических измерений, когда величина шага принималась равной нескольким нанометрам. Уменьшение величины относительной теплоемкости  $\Delta C_p$  в ходе стеклования полимерных нанокомпозигов обсуждалось в работе [31]. Очевидно, что Подвижная Аморфная Фракция (ПАФ) или ТАФ могут быть определены по выражения (1.4.1), если степень кристалличности заменить количеством наночастиц [40,41], т.е.

$$\text{ТАФ} = 1 - \text{содержание наполнителя} - \Delta C_p / \Delta C_{p\text{чист}}, \quad (1.4.2)$$

С целью использования уравнения (1.4.2) для полимерных нанокомпозигов, находящихся в стеклообразном состоянии, необходимо иметь точные данные по зависимости теплоемкости от температуры.

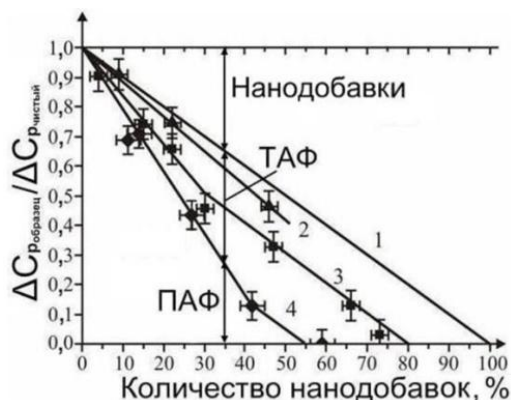
На рис. 1.4.1 показано изменение удельной теплоемкости от температуры для нанокомпозигов на основе связующих ПММА и ПС.

Для кривых рис. 1.4.1 учтены массы образцов (полимер + нанодобавка). Благодаря малым значениям удельной теплоемкости наночастиц  $\text{SiO}_2$  увеличение их количества в нанокомposite приводит к уменьшению удельной теплоемкости. Очевидно, что подобное изменение не может наблюдаться в полукристаллических полимерах, поскольку удельные теплоемкости для ТАФ и ПАФ в области температур ниже температуры стеклования имеют близкие значения.



**Рис. 1.4.1. Изменение удельной теплоемкости нанокompозитов ПММА/SiO<sub>2</sub> (а), ПММА/лaponит RD™ (б), ПС/SiO<sub>2</sub> (в) от температуры. Ненумерованные прямые относятся к чистым ПММА, ПС. Соотношение нанодобавок и связующего, % массовых: а – 100:0 (1), 96:4 (2), 85:15 (3), 78:22 (4), 70:30 (5), 53:47 (6), 34:66 (7), 27:73 (8), 0:100(9). б – 100:0 (1), 89:11 (2), 86:14 (3), 73:27 (4), 58:42 (5), 41:59 (6), 0:100 (7). в – 100:0 (1), 91:9 (2), 76:24 (3), 54:46 (4).**

Зависимости относительных теплоемкостей от количества нанодобавок для нанокompозитов ПС/SiO<sub>2</sub> (кр.2), ПММА/SiO<sub>2</sub> (кр.3), ПММА/лaponит RD™ (кр.3) представлены на рис. 1.4.2. Кривая 1 на рис. 1.4.2 получена с учетом аддитивных вкладов компонентов нанокompозита. Из кривой 2 видно, что данные, полученные для нанокompозитов с ПС связующим (кр.2), близки к кривой 1, тогда как для нанокompозитов с ПММА связующим изменение относительной теплоемкости имеет сложный характер (кр. 3 и 4).



**Рис. 1.4.2. Изменение относительных теплоемкостей от количества нанодобавок. Перпендикулярная двойная нижняя стрелка указывает величину ПАФ при содержании 34 % масс. лaponита RD™ в связующем, 1- по закону аддитивности, 2- ПС/SiO<sub>2</sub>, 3- ПММА/SiO<sub>2</sub>, 4- ПММА/лaponит RD™ [5].**

При малых количествах нанодобавок относительная теплоемкость резко уменьшается, а затем меняется параллельно кривой 1. При этом параллельный участок начинается при добавках ~30% (масс. %). Подобный

характер изменения относительной теплоемкости (кр.3) может свидетельствовать о том, что между поверхностью наночастиц SiO<sub>2</sub> и полимерными макромолекулами возникают достаточно прочные связи, приводящие к формированию в межфазном пространстве полимер – наночастица ТАФ, которая по своим свойствам сильно отличается от свойств объемного полимера.

По всей вероятности, увеличение количества нанодобавок (25...30% и более) приводит к достаточно сильному увеличению их размеров вследствие процесса агломерации и, следовательно, к уменьшению поверхностной энергии натяжения, а также уменьшению взаимодействия между макромолекулами связующего и частиц наполнителя. По этой причине при наполнениях более 25...30% относительная теплоемкость уменьшается, оставаясь параллельной прямой 1. Точно так же можно объяснить характер изменения относительной теплоемкости нанокомпозитов ПММА/лапонит RD<sup>TM</sup>.

Начальные участки кривых 1, 3, 4 соответствуют постоянному отношению количества ТАФ и нанонаполнителя. По всей вероятности, подобный случай соответствует идеальному состоянию, т. е. наночастицы покрыты одинаковым количеством ТАФ, и это количество зависит от природы нанонаполнителя и мономера. Очевидно, что одинаковое поведение ТАФ и ПАФ в нанокомпозитах по сравнению с чистым полимером не привело бы к столь сильному отличию кривых 1- 4, и этот случай достаточно близок поведению нанокомпозитов ПС/SiO<sub>2</sub> (рис.1.4.2, кр.1 и 2).

Для описания кривых 3, 4 на рис. 1.4.2 во всем интервале варьирования нанонаполнителя удобнее воспользоваться [3,4,6] модифицированной формой уравнения (1.4.2):

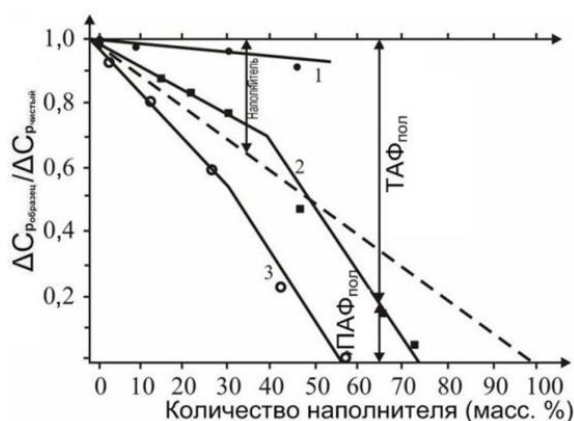
$$T_{\text{АФ}} = \begin{cases} 1 - \varepsilon - \Delta C_{p \text{ образец}} / \Delta C_{p \text{ чист.}}, & \text{если } \varepsilon < \varepsilon_{\text{кр}}, \\ 1 - \varepsilon_{\text{кр}} - \left[ \Delta C_{p \text{ образец}} / \Delta C_{p \text{ чист.}} \right]_{\text{кр}}, & \text{если } \varepsilon \geq \varepsilon_{\text{кр}}, \end{cases} \quad (1.4.3)$$

где  $\varepsilon$  - степень наполнения до начала процесса агломерации;  $\varepsilon_{\text{кр}}$  и  $\left[ \Delta C_{p \text{ образец}} / \Delta C_{p \text{ чист.}} \right]_{\text{кр}}$  - значения степени наполнения и относительной



теплоемкости в начале интенсивной агломерации. Очевидно, что величины  $\varepsilon_{кр}$  и  $[\Delta C_{робразец}/\Delta C_{рчист}]_{кр}$  зависят от природы, геометрической формы и размеров наночастиц.

Для данных рис. 1.4.2 величина шага для удельной теплоемкости определена, как это принято при температуре стеклования, и уточнена изменением теплоемкости чистого полимера. При этом точность величины шага зависит от касательных, проведенных в точках перегиба кривых рис. 1.4.1. Здесь очень важно точное определение удельной теплоемкости  $\Delta C_p$ , полимер при температурах выше температуры стеклования. Дело в том, что при точных измерениях, независимо от количества нанонаполнителя, при температурах выше температуры стеклования кривые на рис. 1.4.1 а и б должны быть параллельными. Основываясь на выводах, сделанных в работе, из данных рис. 1.4.2 для нанокомпозитов ПММА/SiO<sub>2</sub>, ПММА/лапонит RD<sup>TM</sup> и ПС/SiO<sub>2</sub> определены значения ТАФ полимер. Полученные результаты представлены на рис. 1.4.3. Сопоставление уравнения (1.4.3) с данными рис. 1.4.2 и 1.4.3 показывает, что в нанокомпозитах ПС/SiO<sub>2</sub> (кр. 1) существование неподвижной полимерной фракции, т.е. ТАФ, не очевидно.



**Рис.1.4.3. Зависимость величины относительной теплоемкости для полимерной фракции от количества нанонаполнителя: 1- ПС/ SiO<sub>2</sub>, 2-ПММА/ SiO<sub>2</sub>, 3-ПММА/лапонит RD<sup>TM</sup>. Вертикальные стрелки показывают количество ТАФ<sub>полимер</sub> и ПАФ<sub>полимер</sub> в нанокомпозитах, содержащих 66% SiO<sub>2</sub> с ПММА связующим.**

Таким образом, из данных, представленных на рис. 1.4.2 и 1.4.3 следует, что ТАФ однозначно обнаружена в нанокомпозитах ПММА/SiO<sub>2</sub>, ПММА/лапонит RD<sup>TM</sup>, тогда как в случае со связующим из ПС ТАФ не

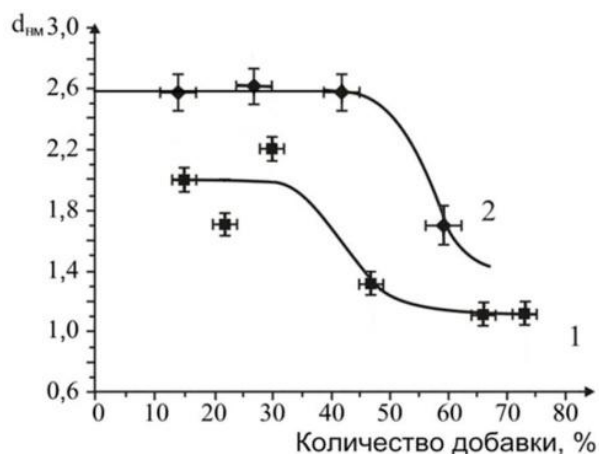
образуется. Поэтому для однозначного вывода относительно отсутствия ТАФ в нанокompозитах ПС/SiO<sub>2</sub> необходимо ее независимое определение. При температурах стеклования и ниже молекулярная подвижность может быть проверена термообработкой образцов полимерных нанокompозитов. Если в полимерных нанокompозитах аморфная фракция полимера неподвижна, то при температурах ниже температуры стеклования энтальпия должна уменьшаться. Для подтверждения этого предположения в работах [2-6] проведена специальная термообработка образцов.

Образцы разогревались выше температуры стеклования (170 °С), далее охлаждались до температуры 105 °С со скоростью 10 К/м и выдерживались 10 час. После подобной термообработки для определения изменения величины энтальпии образцы охлаждались до 30°С и опять разогревались до 170°С.

На фоне этих результатов возникает важный вопрос: какова толщина ТАФ, сформированной на поверхности частицы нанонаполнителя. Принимая [2-4,6], что наночастицы SiO<sub>2</sub> имеют сферическую форму, их средний диаметр составляет 10 нм, а толщина слоев лапонита RD<sup>TM</sup> 1 нм, плотность полимера и наночастиц SiO<sub>2</sub> - 1 г/см<sup>3</sup> и 2,4 г/см<sup>3</sup> соответственно, толщина ТАФ составит ~ 2...2,5 нм, что непосредственно следует из уравнения (1.4.3) и данных рис. 1.4.2 и 1.4.3.

Необходимо отметить, что количество ТАФ существенно больше в нанокompозитах ПММА/лапонит RD<sup>TM</sup> по сравнению с ПММА/SiO<sub>2</sub>. Интересно, что до начала процесса интенсивной агломерации, когда степень наполнения составляет не более 30 % массовых, толщина ТАФ (рис. 1.4.4) для наполнителей SiO<sub>2</sub> и лапонит RD<sup>TM</sup> составляет ~2 и 2,5 нм.

Отметим, что для полукристаллического полиэтилена величина толщины ТАФ составит [30] ~2 нм, а для резины 1500 [31] ~1,5 нм.



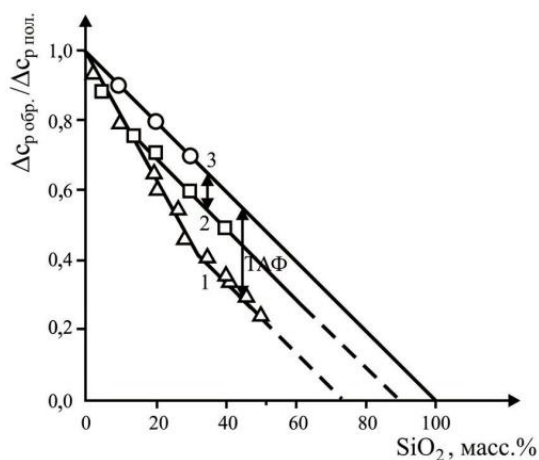
**Рис. 1.4.4. Зависимость толщины ТАФ от количества нанонаполнителя в нанокompозитах ПММА/SiO<sub>2</sub> (1) и ПММА/лапонит RD™ (2) [2-4,6,8].**

### **1.5. Формирование ТАФ в условиях фронтальной полимеризации и теплофизические характеристики полученных нанокompозитов.**

Представляет интерес сравнение формирования и размеров ТАФ для частиц наполнителя одинаковой природы, но различного размера. Для этого рассмотрены результаты работ [3,4,6,42-46], в которых в условиях фронтальной полимеризации были синтезированы образцы нанокompозитов, содержащих добавки SiO<sub>2</sub> (со средними размерами частиц 10 нм, 0,6 мкм и 30...50 мкм), и исследованы их теплофизические свойства. На рис. 1.5.1 представлена зависимость относительной теплоемкости от количества введенного наполнителя [6]. Как видно из приведенных данных (кр. 1), введение в систему SiO<sub>2</sub> со средними размерами частиц 30...50 мкм приводит к аддитивному изменению относительных теплоемкостей полимера и SiO<sub>2</sub>. Этот факт может свидетельствовать об отсутствии химического взаимодействия между поверхностью наполнителя и макромолекулами ПММА или о его незначительном вкладе.

Уменьшение размеров наполнителя до 0,6 мкм приводит к изменению формы зависимости величины  $\Delta C_{\text{робр}}/\Delta C_{\text{рпол}}$  от количества наполнителя (кр. 2). При этом отношение параметра  $\Delta C_{\text{робр}}/\Delta C_{\text{рпол}}$  уменьшается быстрее по сравнению с кривой 3, и лишь при степенях наполнения 15...20 масс. % и выше кривая становится параллельной прямой 3.

Использование наночастиц (10 нм) приводит к тому, что зависимость величины  $\Delta C_{p\text{обр}}/\Delta C_{p\text{пол}}$  от добавляемых количеств наночастиц становится полностью идентичной данным, представленным на рис. 1.4.2.



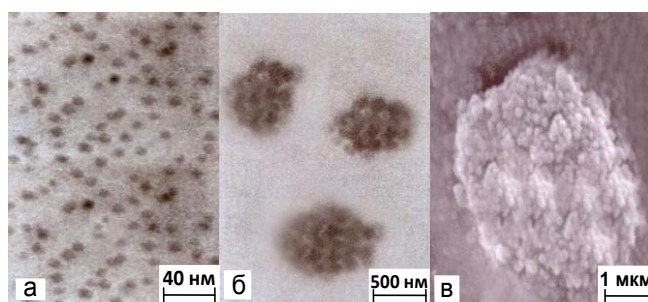
**Рис.1.5.1. Зависимость величины  $\Delta C_{p\text{обр}}/\Delta C_{p\text{пол}}$  от количества введенного в полимеризационную среду  $\text{SiO}_2$ . Размеры частиц: 1 - 10 нм, 2 – 0,6 мкм, 3 - 30...50 мкм.**

Характер зависимости  $\Delta C_{p\text{обр}}/\Delta C_{p\text{пол}}$  от степени наполнения, полученной для систем с размерами наночастиц 10 нм и 0,6 мкм (кр. 1, 2), свидетельствует о достаточно сильном взаимодействии макромолекул полимерного связующего с поверхностью наночастиц. Наблюдаемое меньшее отклонение данной зависимости для частиц со средними размерами 0,6 мкм связано с малым содержанием наноразмерной фракции  $\text{SiO}_2$  в исходном порошке. Очевидно, что зависимость кривых 1, 2 на рис. 1.5.1 количественно может быть описана выражением (1.4.3).

Использование выражения (1.4.3) и данных рис. 1.5.1 позволяет определить значения характерного размера (толщины слоя) ТАФ. Для этого, поступая аналогично разделу 5, для значений толщины ТАФ получим ~2...2,2 нм для нанодобавок с размерами частиц  $\text{SiO}_2$  10 нм и ~0,5...0,7 нм - для частиц со средним размером 0,6 мкм соответственно. Совпадение значения толщины ТАФ для образцов нанокомпозитов, полученных фронтальной и микроэмульсионной (под воздействием высокочастотных акустических полей) полимеризациями MMA в присутствии  $\text{SiO}_2$  (с размерами наночастиц 10 нм), свидетельствует о том, что тепловая волна, подобно высокочастотным

акустическим полям, приводит к деагломерации частиц, а зона полимеризации, следующая за зоной прогрева, фиксирует это состояние.

Параллельные участки кривых 1, 2 и 3 (рис. 1.5.1), как уже было отмечено выше, объясняются агломерацией наночастиц, препятствующей взаимодействию макромолекул связующего с их поверхностью. Для подтверждения этого заключения образцы нанокомпозитов с разным содержанием  $\text{SiO}_2$  (10 нм) исследовались на трансмиссионном микроскопе. На рис. 1.5.2 представлены результаты, полученные в работе [6].



**Рис. 1.5.2. Трансмиссионные (а, б) и сканирующие (в) электронно-микроскопические микрофотографии. Равномерное распределение наночастиц  $\text{SiO}_2$  (а) и их агломерация (б, в) в полимерной матрице.**

Действительно, видно (рис. 1.5.2 а), что до степеней наполнения 25...30 % наночастицы  $\text{SiO}_2$  равномерно распределены в полимерной матрице. Увеличение содержания нанонаполнителя выше 25...30 % приводит к агломерации частиц (рис. 1.5.2 б), а при 30...35 % и более высоком содержании происходит дальнейшее увеличение размеров агломерированных частиц (рис. 1.5.2 в).

### **1.6. Влияние неоднородных температурно - конверсионных полей фронтальных режимов полимеризации на физико-механические свойства образцов на основе эпоксидных соединений**

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 сшитых 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.

Однако в литературе достаточно много работ [5,46-49] по получению различных полимеров и композитов в условиях фронтальной полимеризации, синтез которых затруднителен или принципиально невозможен в классических (изотермических) условиях. Например, в работах [47,48] синтезированы термохромные полимерные композиты, которые невозможно получить в условиях изотермической полимеризации. В условиях фронтальной полимеризации получены нанокомпозиты: полиакриламид/ $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , бентонит [5,46], полиметилметакрилат/ $\text{SiO}_2$ , лапонит, бентонит [49], полиуретан/ $\text{SiO}_2$  [49,50], полиакрилат/ $\text{Zr}$  [50], и пр. с равномерным распределением наночастиц в объеме полимерного связующего. При этом исследование [2-4] границы раздела фаз наночастица-полимер показали образование твердой аморфной полимерной неподвижной фракции на поверхности наночастиц. Методы фронтальной полимеризации использованы [51-56] также для получения гидрогелей на основе акриламида, его сополимеров с метакриловой кислотой и с производными акриламида. Исследованы [43,57,58,59] также физико-механические [43,57-59], динамические-механические [58,59], сверхпроводящие [57-59] 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 [57].

Представленные в главе 2 результаты данной диссертационной работы показали, 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.

### **1.7. Монолитные бездефектные изделия**

Таким образом, несмотря на широкое применение методов фронтальной полимеризации в синтезе различных полимеров и композитов на их основе, необходимо специально подчеркнуть, что в теории и в практике фронтальной полимеризации остаются не исследованными два важных вопроса, являющихся основополагающими факторами при формировании свойств полимерных материалов. В первую очередь, вопрос сводится к влиянию теплопотерь на строение и свойства образующихся материалов в ходе фронтальной полимеризации, а затем, после завершения фронтальной полимеризации немаловажным фактором является и процесс последующего охлаждения полученного материала до температуры эксплуатации.

Необходимо также отметить, что работы, направленные на получение наполненных и блочных изделий из полиамидов методом химического формования (в частности в адиабатическом режиме), ведутся давно [47,48,52,53,59-64]. Однако в настоящее время наиболее распространенным способом формования разнообразных изделий из полиамидов является литье под давлением. С точки зрения химического формования изделий различной геометрии из полиамидов определенный интерес представляет полимеризация  $\epsilon$ -капролактама в условиях распространения фронта реакции. Фронтальная анионная полимеризация  $\epsilon$ -капролактама и его сополимеризация с  $\omega$ -додекалактамом исследована в ряде работ [65,66]. При этом показано [13], что при наличии теплопотерь в окружающую среду формируются неустойчивые режимы с возникновением одно-, двух- и трехголовых спиновых режимов.

В работах [58,67-72], в условиях фронтальной полимеризации, с учетом теплоотдачи в окружающую среду, исследованы пространственно-временные распределения температуры, глубины полимеризации и степени кристалличности при анионной активированной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в периодическом реакторе формы полого цилиндра. Полученные результаты использованы для определения распределения касательных и радиальных напряжений, возникающих как из-за термической усадки, так и усадки вследствие полимеризации и кристаллизации.

Основной вывод, который следует из анализа работ [67-74], заключается в том, что минимальный уровень остаточных напряжений обеспечивается в условиях фронтальной полимеризации при инициировании фронта реакции с торца реактора. Поэтому можно предположить, что анионную активированную полимеризацию  $\epsilon$ -капролактама в больших объемах целесообразнее проводить во фронтальном режиме (без теплопотерь), что обеспечит однородное распределение температуры, глубины превращения и степени кристалличности по всему объему. А охлаждение образцов проводить в условиях, обеспечивающих однородные температурно-конверсионные поля в процессе охлаждения.

Данная проблема исследовалась на примере полимеризации и обработки образца поли  $\epsilon$ -капролактама и представлена в главе 2 данной диссертационной работы. Там же представлены результаты исследований по возможности получения толстостенных блочных образцов из поли  $\epsilon$ -капролактама в условиях распространения фронта полимеризации с изучением влияния процессов охлаждения на монолитность и бездефектность конечных изделий.

### ***1.8. Фронтальная полимеризация акриламида, наполненного разными мелкодисперсными порошками местных ископаемых***

В литературе достаточно много работ [75-89], посвященных исследованию влияния различных кинетических факторов на скорость



распространения фронта полимеризации [75-84], глубину превращения [75,78,80,85,86], молекулярно-массовые характеристики [9-12,76,87,89] образующихся полимеров. Однако большинство из указанных работ относится к фронтальной полимеризации жидких мономеров [75,78-82], для которых может наблюдаться как гравитационный конвективный массоперенос [82,87,90] так и естественная конвекция [43], при распространении фронта реакции вертикально сверху вниз или, наоборот. Необходимо отметить, что аналогичных исследований для кристаллических мономеров крайне мало [83-91], несмотря на то, что этот класс мономеров представляет большой интерес как с научной, так и практической точки зрения. Ранее, на примере акриламида (ААм) и комплексов акриламида с нитратами переходных металлов [83], были изучены и объяснены некоторые особенности фронтальной полимеризации твердофазных кристаллических мономеров. В частности, было показано, что разность скоростей распространения ниспускающихся и поднимающихся тепловых волн при фронтальной полимеризации ААм [91] обусловлена гравитационным конвективным массопереносом расплавленного полимера из зоны реакции в мономерную среду. Следует отметить, что в литературе нет сведений относительно исследований в области фронтальной полимеризации наполненных систем на основе твердофазных кристаллических мономеров.

В главе 3 диссертационной работы представлены результаты исследований по фронтальной полимеризации ААм наполненного разными полидисперсными порошками местных ископаемых (бентонит, диатомит) и по закономерностям установления стационарности тепловой волны при варьировании кинетических и макрокинетических параметров протекающих реакций. Установлено влияние плотности наполненных смесей ААм на скорость фронтальной полимеризации, стационарность температурных профилей фронтальной полимеризации смесей ААм с бентонитом и диатомитом, влияние природы и концентрации инициатора на скорость фронтальной полимеризации наполненных смесей ААм. Были изучены также морфологические особенности полиакриламид/бентонит, диатомит нанокомпозитов.

### **1.9. Влияние одностенных нанотрубок на устойчивость фронтальных режимов и на свойства полученных полимерных нанокомпозитов**

Плохая совместимость углеродных нанотрубок со многими полимерными связующими, органическими и водными растворами существенно ограничивает их применение в качестве наноуполнителей. Поиск возможностей и методов для совмещенной полимеризации и сополимеризации в присутствии нанотрубок представляет существенный интерес в поисках синтеза полимерных нанокомпозитов наполненных углеродными нанотрубками. Поэтому в литературе достаточно работ (см. например [92-98] и цитированная там литература), посвященных исследованию возможностей существенного увеличения взаимодействия поверхности одностенных (ОСУНТ) и многостенных (МСУНТ) углеродных нанотрубок с полимерными макромолекулами.

Высокие физико-механические показатели углеродных нанотрубок (разрывная прочность  $\sim 100$  ГПа, модуль упругости  $\sim 1000$  ГПа и удлинение до  $\sim 0.4\%$ ), являются хорошей предпосылкой для улучшения свойств самих нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки. Однако, как отмечено в работе [99], и показывает анализ работ [100-106], данные по физико-механическим свойствам нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками достаточно противоречивы. По всей вероятности, подобное положение дел в первую очередь связано с неоднородным распределением нанотрубок в объеме полимера. Немаловажными факторами являются также способы получения нанокомпозитов [99,106], влияющие на морфологию макромолекул связующего, непосредственно на поверхности раздела фаз нанотрубка-полимерная матрица. Достоверное восприятие результатов многих работ осложняется еще и тем, что в них часто не приводятся данные по тепловым и температурным режимам синтеза нанокомпозитов. Следовательно, развитие новых методов синтеза полимерных нанокомпозитов, обеспечивающих равномерное распределение углеродных нанотрубок по объему связующего [107,108], а также повышение надежности

и воспроизводимости процесса их получения является актуальной задачей для получения наноматериалов полимер/углеродные нанотрубки.

В главе 2 представлены данные по фронтальной сополимеризации акриламида (ААМ) с метилметакрилатом (ММА) в присутствии ОСУНТ, где осуществлен синтез нанокомпозитов с равномерным распределением нанотрубок в полимерной матрице. Исследованы физико-механические, динамические-механические, теплохимические и электропроводящие свойства полученных композитов. С учетом прямой зависимости свойств полученных нанокомпозитов от возможности установления стационарности распространения тепловой волны фронтального процесса, определены границы устойчивых фронтальных режимов в зависимости от степени наполнения нанотрубками. Выяснены также геометрическая форма и строение нелинейных структур, образующихся в результате нестационарного распространения волны фронта.

### ***1.10. Синтез и свойства полимерных нанокомпозитов с градиентными свойствами. Функциональные градиентные материалы***

В практике фронтальной полимеризации впервые синтезированы [1, 40, 109] полимерные градиентные материалы, в которых краситель по длине образца распределен с заранее заданным параболическим законом. Для этого авторы в двух емкостях заранее готовили смесь три-(этилен гликоль)-диметакрилата (ТЭГДМА) с заданной концентрацией инициатора (персульфат трикаприлметиламмония (ПСТМА), а во второй, та же реакционная смесь с красителем (алюминиевый хлорид фталоцианина (АХФ).

Для осуществления фронтальной полимеризации в нижней части пробирки с диаметром 14 мм была инициирована фронтальная полимеризация и после выхода на стационарное состояние, с использованием двух насосов, была осуществлена подача в реакционную зону, как мономера с инициатором, так и смеси красителя с мономером и инициатором. Скорость обоих потоков была организована так, чтобы в общей массе компонентов, по высоте реактора, обеспечивался параболический

закон подачи красителя в реакционную зону. Температурные профили измерялись [109] термопарой, помещенной в центральной части реакционных ампул, а за скоростью фронта следили визуально по перемещению зоны полимеризации.

Полученные материалы с заранее заданным распределением красителя по высоте образца были зарегистрированы авторами видео методами.

Типичные температурные профили имеют двухступенчатое строение. При этом в области температур  $\sim (75-80) ^\circ\text{C}$ , наблюдается плато и лишь после этого температура растет до предельного значения  $\sim (190-200) ^\circ\text{C}$ . Наличие подобного температурного плато соответствует слою непрореагировавшего жидкого мономера, находящегося непосредственно над фронтом полимеризации. По мнению авторов [109] причиной этого явления является интенсивная конвекция, происходящая за счет потоков компонентов реакционной смеси, подаваемых в зону реакции. С нашей точки зрения сложные температурные профили с двумя перегибами и образование температурного плато могут иметь и чисто химическую природу. Например, может иметь место комплексообразование между красителем и инициатором, приводящее к двум формам инициатора. В этом случае, образующиеся инициаторы (исходная (ПСТМА) и комплексная), как было показано в [1,40, 109] (в силу разности их энергий активаций распада), могут вызвать ступенчатые формы температурных профилей фронтальной полимеризации ТЭГДМА.

Таким образом, на основе результатов рассмотренной работы, можно заключить, что фронтальная полимеризация позволяет синтезировать полимерные материалы и композиты на их основе с заранее заданным распределением оптических свойств.

Однако необходимо добавить, что фронтальная полимеризация позволяет получать полимерные образцы с наперед заданным химическим составом или функциональными группами по радиусу и длине материала, что представляет очевидное практическое значение для целенаправленного регулирования свойств полимеров.

Необходимо специально отметить, что из всех известных классических способов, только фронтальная полимеризация позволяет использовать методы наноинженерии с целью синтеза полимерных нанокомпозитов с заранее чередующимися градиентными свойствами.

Отметим, что фронтальная полимеризация позволяет также получать градиентные материалы с заранее заданными свойствами, где наблюдается достаточно резкое чередование свойств образца, в отличие от результатов [109], где происходит постепенное изменение свойств образца. Это обусловлено спецификой фронтальной полимеризации, когда сохраняется исходное распределение введенных составов полимеризующейся массы и соответственно получаются в одном и том же образце разграниченные друг от друга полимеры и полимерные композиты, отличающиеся своими свойствами согласно заранее заданной программе. Подобные работы в настоящее время активно проводятся в базовых лабораториях под руководством проф. Севана Давтяна и Анаит Тоноян. Получены градиентные материалы по направлению стержня и также по направлению радиуса образца. Подобные материалы представляют большой интерес в качестве микрочипов для микроэлектроники, многофункциональных гидрогелей, где с одной стороны образца осуществляются гидрофильные свойства, с другого конца гидрофобные. Подобные гели могут быть использованы в нефтяной промышленности как для очистки нефти, так и нефтяных скважин и труб. Некоторые собственные результаты по синтезу многофункциональных градиентных материалов методом фронтальной полимеризации представлены в главе 4 диссертационной работы .

### ***1.11. Синтез полимерных армированных нанокомпозитов на основе фибриллярных сетчатых структур природного происхождения.***

Известно, что некоторые волокна (или сетчатые структуры) природного происхождения (имеющие структуру нанотрубок) в пять раз превосходят прочности стальных волокон, имеющих ту же толщину. Возникает естественный вопрос относительно их использования для синтеза

армированных полимерных нанокомпозитов. При этом, поскольку прочностные свойства армированных полимерных композитов определяются как природой армирующего материала, так и связующего, то можно ожидать получение армированных реакто- и термопластов с достаточно высокими прочностными характеристиками. Необходимо также отметить, что подобные легкие, но высокопрочные материалы будут иметь достаточно широкие области применения: народное хозяйство, машиностроение, космическая техника, оборонная промышленность и пр..

На основе фибриллярных наноструктур природного происхождения – паутина, человеческие волосы, предлагается получение армированных полимерных нанокомпозитов с использованием аморфных, полукристаллических, трехмерных сетчатых связующих и исследование физико-механических, теплофизических термохимических и др. свойств. Необходимо также отметить, что в научной литературе пока отсутствуют подобные исследования по использованию паутины или человеческих волос для синтеза биокompозитов с армированными или эластичными свойствами. В настоящее время в двух базовых лабораториях Химического Факультета Национального Политехнического Университета Армении проводятся исследования по данной проблеме.

### **1.12. Заключение**

Приведенные в литературном обзоре данные дают представление о возможностях и методах синтеза разных полимеров и полимерных композитов, в том числе и нанокомпозитов методом фронтальной полимеризации. Даются также имеющиеся в литературе данные по расчетам моделей фронтальной полимеризации с сохранением стабильности распространения теплового фронта полимеризации, исследования по соблюдению стационарности волны при варьировании как концентрации реагентов, так и тепла полимеризации. Дальнейшее развитие исследований в этой области как в теоретическом, так и в практическом аспекте, несомненно, приведет к созданию новых и совершенствованию

существующих перспективных методов синтеза полимеров и композиционных материалов. В конечном итоге это будет способствовать удовлетворению растущих потребностей различных областей народного хозяйства в интересных и нужных полимерных материалах. В обзоре при анализе имеющихся литературных данных кратко даются направления изучаемых проблем, при этом отмечаются также главы диссертационной работы, где представляются конкретные исследования и полученные данные по решению имеющихся проблем в данной области.

С учетом того, что целью диссертационной работы является – синтезировать методом фронтальной полимеризации полимеры и полимерные композиты разной природы и исследовать возможность влияния на конечные свойства полученных продуктов перечисленных в литературном обзоре: нарушений в линейности протекания фронтального процесса, неравномерности распределения наполнителей в объеме полимерной матрицы, влияния наличия взаимодействия полимерных макромолекул с поверхностью наночастиц, а также влияния режима охлаждения образцов после окончания процесса полимеризации на свойства полученных композитов, то в диссертационной работе будет сохранена та структура повествования, которая имеется в литературном обзоре согласно важности влияния данных факторов на свойства полученных материалов.

## ГЛАВА 2

### ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ДИНАМИКУ ФРОНТАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ

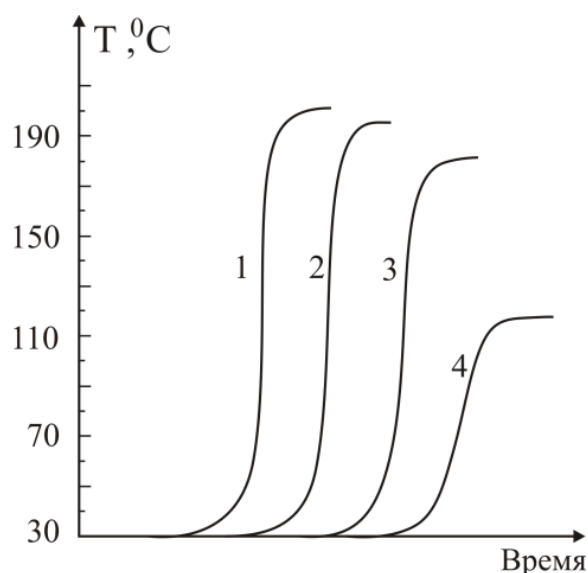
В данной главе представлены результаты по синтезу полимерных нанокомпозитов методом фронтальной полимеризации с использованием нанонаполнителей разной природы и исследованию влияния неравномерности распределения наполнителей в исходной среде и соответственно в объеме полимерной матрицы полученного продукта, наличия взаимодействия полимерных макромолекул с поверхностью наночастиц и, соответственно, влияния количества и размеров образовавшегося твердого аморфного слоя полимера на поверхности наночастиц.

#### ***2.1. Влияние степени наполнения частицами $\text{SiO}_2$ на закономерности фронтальной полимеризации ММА.***

Температурные профили, полученные фронтальной полимеризацией ММА под действием смеси инициаторов дициклогексилпероксидикарбоната (ДЦПК) с пероксидом третбутила (ПТБ) в присутствии разных количеств наночастиц  $\text{SiO}_2$  [4,6,41], представлены на рис. 2.1.1. Анализ кривых 1-4 показывает, что добавление наночастиц  $\text{SiO}_2$  влияет как на структуру тепловых полимеризационных волн, так и на предельную температуру разогрева. Как видно из рис. 2.1.1 добавление наночастиц в количестве выше 35% приводит к резкому снижению предельной температуры ( $T_{\text{пр}}$ ) тепловых полимеризационных волн (кр. 4).

Интересно, что достаточно широкое варьирование количества добавляемых в полимеризационную среду наночастиц  $\text{SiO}_2$  (0...45%) практически не влияет на выход полиметилметакрилата (ПММА), который, соответственно, меняется в интервале 92...95% от исходной концентрации мономера.

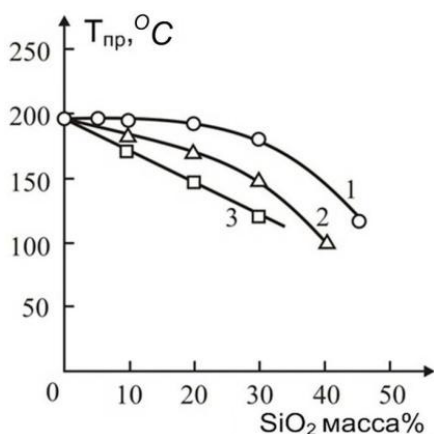




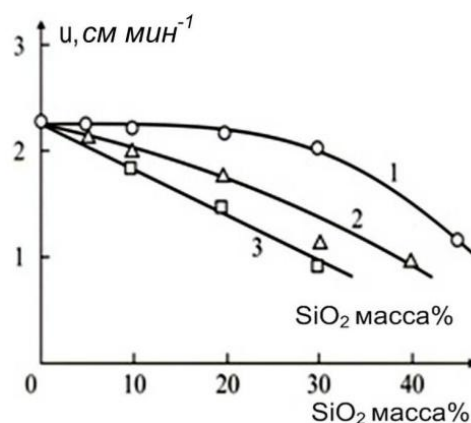
**Рис.2.1.1. Температурные профили фронтальной полимеризации ММА под действием смеси инициаторов ДЦПК и ПТБ;  $T_0=30^\circ\text{C}$ , ДЦПК+ ПТБ =  $0,0015+0,0015$  (моль/л), ПММА 10мас.% от исходного количества мономера;  $\text{SiO}_2$  (мас. %): 1 – 10, 2 – 20, 3 - 30, 4 – 45.**

Необходимо отметить, что значения величины  $T_{\text{пр}}$  уменьшаются непропорционально количеству нанонаполнителя  $\text{SiO}_2$ . Так, из кривой 1 рис. 2.1.2 видно, что до степени наполнения 30...35% величина  $T_{\text{пр}}$  уменьшается медленно, а затем достаточно быстро. Медленное уменьшение величины  $T_{\text{пр}}$ , по-видимому, обусловлено вкладом в значение  $T_{\text{пр}}$  теплоты экзотермического взаимодействия макромолекул связующего с поверхностью зерен наночастиц в процессе полимеризации [4,6,41]. При больших же количествах нанодобавок (выше 30...35%) имеет место их агломеризация, приводящая к уменьшению интенсивности взаимодействия макромолекул связующего с поверхностью агломерированных частиц  $\text{SiO}_2$ .

Введение в исходную реакционную среду разных количеств  $\text{SiO}_2$  со средним размером частиц 0,6 мкм (кр. 2. рис. 2.1.2) приводит к более резкому уменьшению значений предельной температуры тепловых волн [4,6,41]. В данном случае наличие в порошке крупноразмерных фракций  $\text{SiO}_2$ , очевидно, снижает эффективность взаимодействия макромолекул связующего с поверхностью зерен  $\text{SiO}_2$ , что и является причиной более резкого уменьшения величины  $T_{\text{пр}}$  от количества добавленного  $\text{SiO}_2$ .



**Рис.2.1.2. Зависимость предельных температур тепловых волн от полимеризации количества введенного SiO<sub>2</sub>. Размеры частиц: 1 - 10 нм, 2 – 0,6 мкм, 3 - 30 мкм.**



**Рис. 2.1.3. Зависимость скорости распространения фронта от количества введенного SiO<sub>2</sub>. Размеры частиц: 1 – 10 нм, 2 – 0,6 мкм, 3 – 30 мкм.**

Из рис. 2.1.2 видно, что для систем, где средний размер частиц наполнителя составляет 30 мкм, величина  $T_{пр}$  уменьшается пропорционально введенному количеству SiO<sub>2</sub> (кр. 3). Интересно, что в данном случае в ходе фронтальной полимеризации, не было обнаружено заметного взаимодействия между макромолекулами ПММА и поверхностью зерен SiO<sub>2</sub> 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.

Необходимо отметить, что увеличение количества введенного SiO<sub>2</sub> выше предельных значений (45, 40 и 30%) приводит к вырождению фронтальных режимов. Интересно, что зависимость скорости фронта полимеризации  $u$  от количества добавленного SiO<sub>2</sub> меняется аналогично изменению предельной температуры тепловых волн. Действительно, как видно из данных рис. 2.1.3, при добавлении в реакционную среду наноразмерного SiO<sub>2</sub> (кр. 1) величина  $u$  вначале меняется незначительно и лишь после 30...35% наполнения начинает уменьшаться достаточно

интенсивно [4,6,41]. В то же время добавление  $\text{SiO}_2$  со средними размерами частиц 0,6 мкм и 30 мкм приводит к уменьшению величины  $\nu$ , начиная с малых количеств наполнителя (кр. 2, 3). При этом в последнем случае (кр. 3) скорость фронта уменьшается пропорционально количеству добавленного  $\text{SiO}_2$ .

## ***2.2. 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 (ДЭР)-диаминодифенилсульфидом (ДАФС) в различных тепловых устойчивых режимах: в условиях полной теплоизоляции реакционных ампул, в условиях теплоотдачи в окружающую среду, в условиях теплоизоляции в ходе фронтального отверждения и при произвольном охлаждении образцов после завершения фронтального отверждения [110]. Исследованы физико-механические свойства полученных образцов и показано, что отверждение в неоднородных температурно-конверсионных полях приводит к ухудшению разрывной прочности, модуля упругости и относительного удлинения.

Физико-механические свойства определяли на приборе Дифференциального сканирующего анализатора фирмы Перкин Эльмер. Для этого из полученных образцов готовили по три, а в большинстве случаев по пять пластинок, которые термообрабатывались при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение двух часов, а затем медленно охлаждались до комнатной температуры и после испытания усреднялись. Ошибка определения физико-механических свойств составляла не более 5%.

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

### **2.2.1. Результаты экспериментов и их обсуждение**

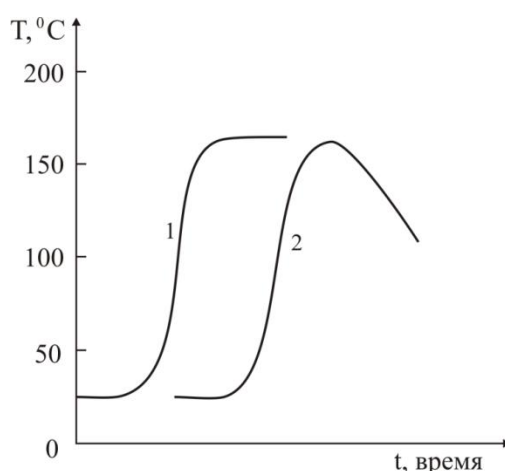
Фронтальное отверждение ДЭР под действием ДАФС проводилось в трех разных тепловых режимах:

1. при полной теплоизоляции реакционных ампул, как в ходе фронтального отверждения, так и после полного его завершения,

2. в условиях теплоотдачи в окружающую среду, как в процессе, так и после завершения фронтальной полимеризации.

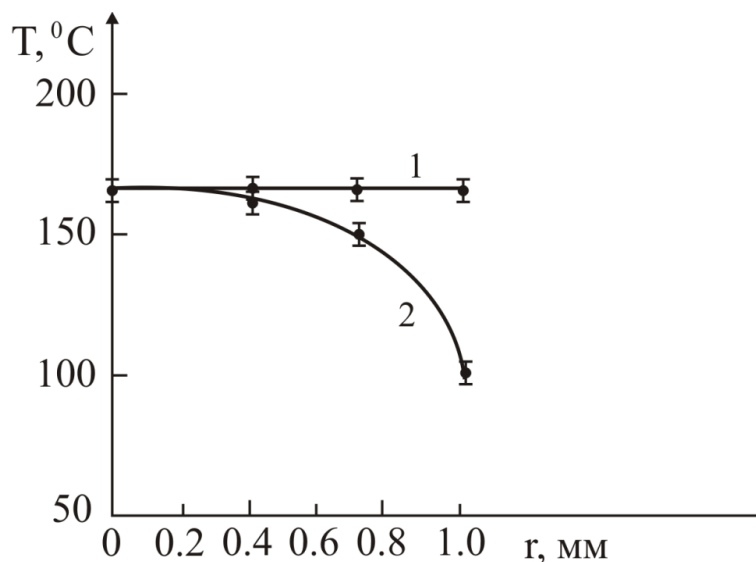
3. в условиях теплоизоляции в ходе фронтальной полимеризации и при произвольном охлаждении образцов после завершения фронтальной полимеризации.

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. 2.2.1.1. Как видно из рис. 2.2.1.1, 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 2см/м.



**Рис.2.2.1.1. Температурные профили фронтального отверждения ДЭР под действием ДАФС при отсутствии (кр1) 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. 2.2.1.2), показало их идентичность в центральной части и достаточное различие в периферийных частях образцов.



**Рис. 2.2.1.2. Распределение предельных температур разогрева от радиуса образца в отсутствие (кр. 1) и при наличии (кр. 2) теплопотерь.**

Значения прочности при растяжении ( $\sigma$ ), модуля упругости ( $E$ ), и удлинения ( $\epsilon$ ), усредненные по измерениям трех образцов, представлены в таблице 2.2.1.1. 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.

**Таблица 2.2.1.1. Физико-механические характеристики образцов эпоксидных соединений, синтезированных в условиях 1,2,3.**

Номер опыта	$\sigma$ , МПа	$E \cdot 10^{-4}$ , Мпа	$\epsilon$ , %
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 2.2.1.1 показывает, что на стадии формирования трехмерных полимерных сеток в неоднородных температурных полях (рис. 2.2.1.2, 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 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.

### ***2.3. Возможности получения монолитных бездефектных изделий на примере. Фронтальная полимеризация $\varepsilon$ -капролактама.***

Как уже было отмечено в литературном обзоре, несмотря на большие возможности фронтальной полимеризации в синтезе разных полимеров, сополимеров, композитов и нанокompозитов, электропроводящих и сверхпроводящих материалов и очень большой интерес научной общественности к данному методу, два очень важных вопроса еще остались не до конца исследованными. В предыдущей главе мы остановились на

проблеме проведения синтеза в условиях стационарного распространения волны фронта, говорили о методах контроля за температурными профилями и расчетах по проведению процесса в стационарных условиях. Эта проблема является основополагающей для фронтальных процессов и она детально исследуется для каждого конкретного мономера. Но этот метод незаменим также при получении крупногабаритных изделий и здесь уже важнейшую роль начинают играть чисто макрокинетические факторы, например, влияние теплопотерь на строение полученных образцов и еще один фактор, которым часто пренебрегают процесс после завершения полимеризации с последующим охлаждением полученного материала до температуры эксплуатации [111]. Ведь охлаждение образца идет не сразу во всем образце, оно начинается с краев образца и проходит к центру. Поэтому в данной работе исследованы возможности получения толстостенных блочных образцов из поли- $\epsilon$ -капролактама в условиях распространения фронта полимеризации с изучением влияния процессов охлаждения на монолитность и бездефектность конечных изделий и проведено определение тепловых режимов охлаждения, обеспечивающих их монолитность и бездефектность.

### **2.3.1. Экспериментальная часть.**

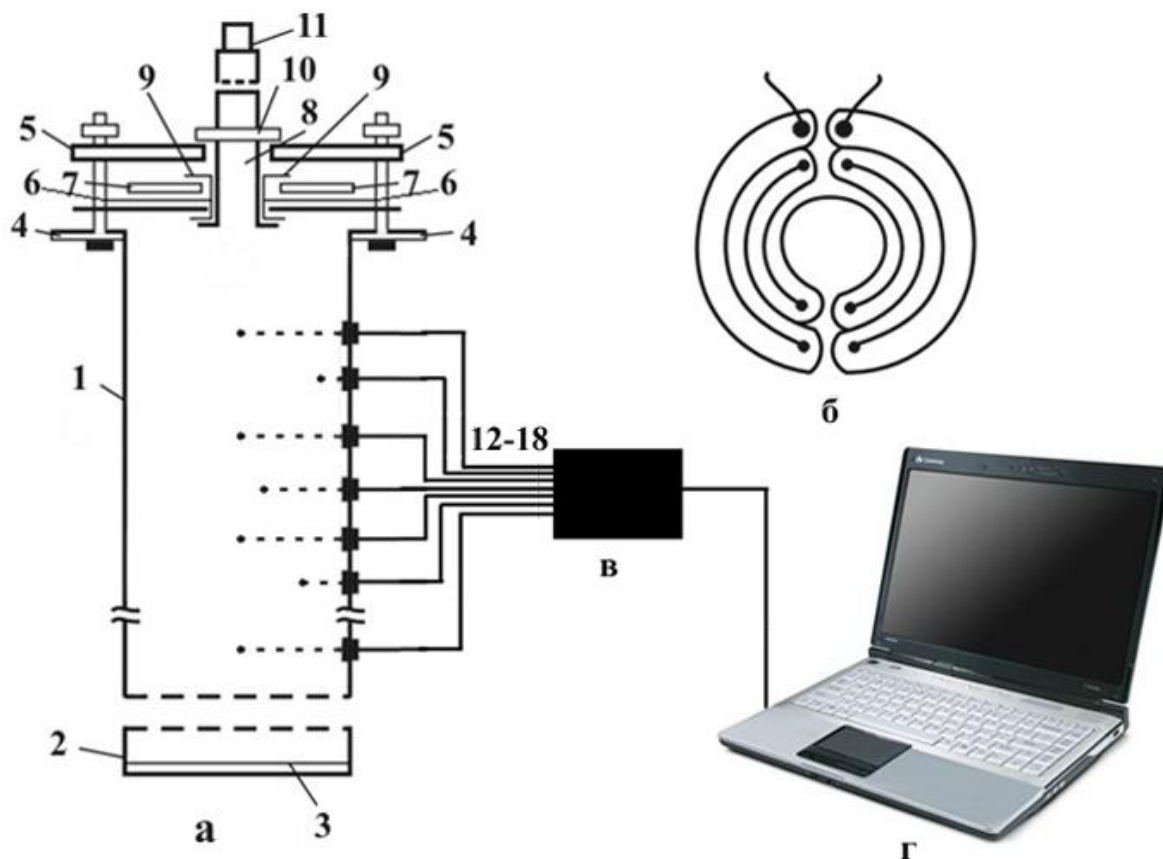
$\epsilon$ -капролактама фирмы Сигма-Алдридж использовали без предварительной очистки. ( $T_{пл} = 68,5-69^\circ\text{C}/1\text{тор}$ ).

Катализатор - Na- $\epsilon$ -капролактама, получали взаимодействием металлического Na с  $\epsilon$ -капролактамом [20] и использовали в виде 14%-ого раствора соли в  $\epsilon$ -капролактаме, запаянного в ампулы.

Активатор - Na-ацетил-капролактама синтезировали по методике [21], ( $T_{кип} = 84^\circ\text{C} / 2\text{тор}$ ).

Для экспериментального осуществления анионной активированной фронтальной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама был сконструирован

специальный реактор из нержавеющей стали, цилиндрической формы с внутренним радиусом 0,1м, высотой 0,15м.(рис. 2.3.1.1).



**Рис. 2.3.1.1. Реактор для фронтальной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама**

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. 2.3.1.1 б. Для точного определения температуры нагревателя заранее проводили его калибровку. В середине крышки имеется специальное отверстие, куда надевается металлическая втулка (8), имеющая бортики в нижней части и одевается в тонкостенную тефлоновую втулку (9). Для обеспечения герметичности металлическая



штука закрепляется к крышке с наружной стороны гайками (10). К концу штуки герметично привинчивается трубка (11) из нержавеющей стали, которая прикреплена другим концом к отдельной емкости объемом 2л также из нержавеющей стали.

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

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

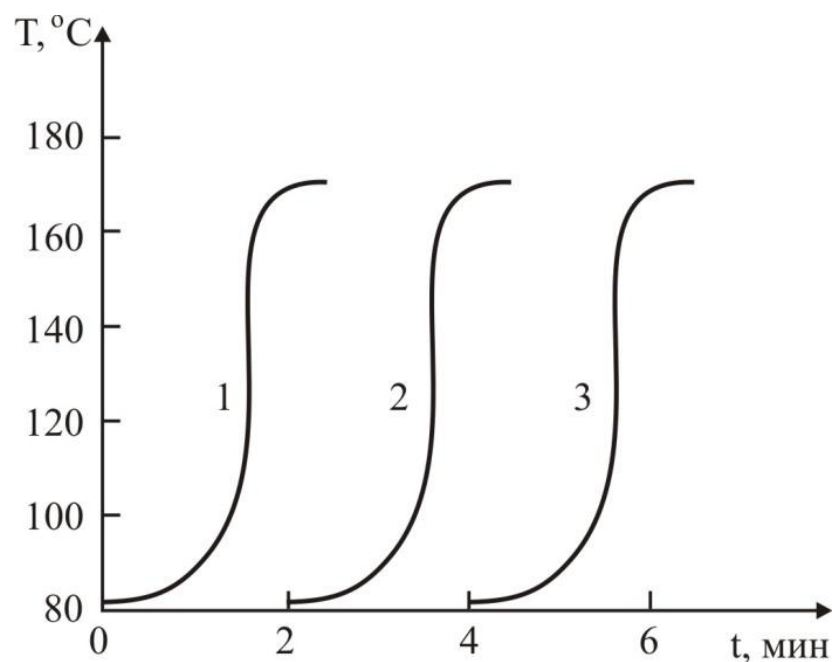
Конструкция реактора позволяет заполнить объем исходными реагентами (мономер, катализатор, активатор) нужных концентраций, установить необходимую начальную температуру. Заполненный исходными реагентами реактор наматывался теплоизоляционным материалом. Фронтальный режим полимеризации инициировался с верхней части реактора нагревательным элементом - 7 (~200°C). После завершения фронтальной полимеризации проводилось охлаждение реактора с запolyмеризованным образцом поли-ε-капролактама. При этом охлаждение реактора проводилось в двух тепловых режимах: в произвольном и в управляемом.

Управление тепловыми режимами охлаждения осуществлялось потоком воздуха, температура которого регулировалась заранее введенным в компьютер массивом данных, полученных из численного решения уравнения теплопроводности, кинетического уравнения кристаллизации поли-ε-капролактама с соответствующими начальными и граничными условиями с учетом ограничений на перепады температуры и степень кристалличности по радиусу реактора. По сигналам, поступающим из компьютера, менялось

напряжение тока нагревательных элементов, тем самым и регулировалась температура потока воздуха. Через направляющие стеклянные трубки поток воздуха подавался на боковую поверхность реактора с четырех сторон, каждые две из которых расположены диаметрально противоположно по отношению к реактору и взаимно перпендикулярны. Описанным способом проводились несколько экспериментов, в которых первый этап процесса осуществлялся в условиях стационарного распространения фронта анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама с начальной температурой 85°C. Второй этап, т.е. процесс охлаждения, проводился либо в условиях произвольного охлаждения заполимеризованных образцов, либо в управляемом тепловом режиме с обеспечением однородных температурно-кристаллизационных полей в ходе охлаждения.

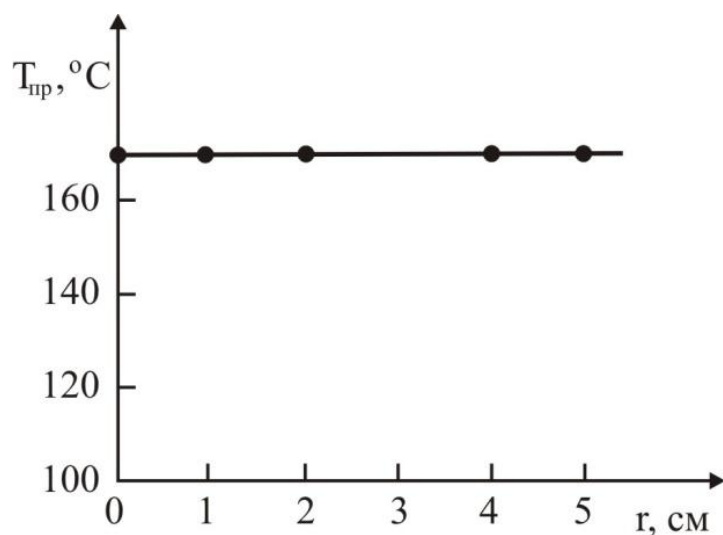
#### **2.4. Фронтальная полимеризация $\epsilon$ -капролактама**

Температурные профили анионной фронтальной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама, представлены на рис. 2.4.1. Из кривых 1,2,3 рис. 2.4.1 следует, что после завершения фронтальной полимеризации, адиабатический разогрев реакционной смеси составляет 170°C. По данным [23] при температуре 170°C степень кристалличности полученного поли- $\epsilon$ -капролактама составляет ~0.48. Скорость фронта, определенная по показаниям термопар составляет 0.36см•мин<sup>-1</sup>.



**Рис.2.4.1. Температурные профили фронтальной анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама. Концентрации катализатора и активатора по 0,05моль/л. Расстояние между термопарами 1см.**

Расположение термопар в реакторе позволяет определить также и распределение предельной температуры разогрева в зоне реакции по радиусу образца, рис. 2.4.2.



**Рис.2.4.2. Распределение предельной температуры разогрева по радиусу образца.**

Как видно из данных рис. 2.4.2, в радиальном направлении наблюдается равномерное распределение предельной температуры

тепловых волн, что указывает на адиабатический характер распространения полимеризационно-кристаллизационного фронта.

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. 2.4.1 и 2.4.2.

Для нахождения тепловых режимов охлаждения, обеспечивающих однородное распределение температуры и степени кристалличности по радиусу образца, численными методами, с использованием четырехточечной неявной схемы, решалась тепловая задача оптимального управления.

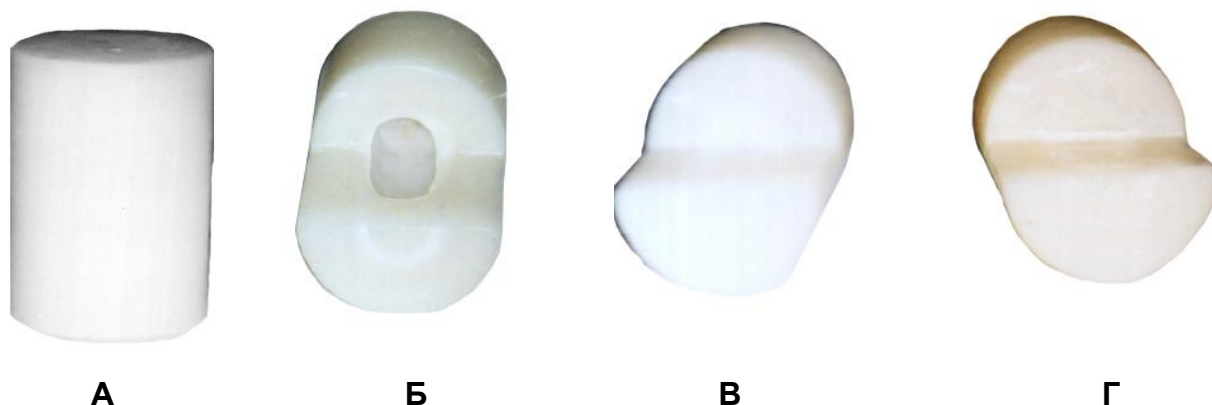
#### ***2.4.1. Сопоставление экспериментальных данных с результатами численного счета (Численный счет см.в Приложении)***

Для изучения влияния тепловых режимов охлаждения на монолитность образцов, полученных в условиях фронтальной полимеризации, при начальной температуре 85°C были синтезированы несколько образцов из поли-ε-капролактама, для которых температурные профили и радиальное распределение предельных температур разогрева полностью идентичны рис. 2.4.1 и 2.4.2.

Срез одного из образцов показал, что по визуальным наблюдениям, в центральной его части кристаллическая структура более рыхлая, которая практически не заметна на фотографиях. Поэтому для визуализации влияния процесса охлаждения на монолитность полукристаллических полимеров, получаемых в условиях фронтальной полимеризации, температура всех образцов равномерно повышалась до 225°C, что соответствует расплавленному состоянию поли-ε-капролактама.

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. 2.4.1.1). Необходимо отметить, что все образцы после охлаждения имели внешне одинаковый вид (рис. 2.4.1.1 а).



**Рис.2.4.1.1. 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)**

Для определения монолитности образцы были разрезаны, фотографии срезов представлены на рис. 2.4.1.1 б, в, г. Как видно из рис. 2.4.1.1 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. 2.4.1.1 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.

Для аморфных или же для трехмерно-сшитых пространственных полимеров, из системы (5.1.1)-(5.1.10), можно исключить уравнение (5.1.6) для степени кристалличности с соответствующими начальными условиями (5.1.7) и аналогичным образом определить тепловой режим оптимального охлаждения.

Однако необходимо отметить, что возможен и принципиально другой подход нахождения режимов охлаждения, обеспечивающих монолитность и бездефектность образцов, синтезированных в условиях фронтальной или в любых других высокотемпературных тепловых режимах полимеризации, например, в адиабатическом [13]. Для этого задается другой алгоритм оптимального управления. А именно, по показаниям двух термопар, расположенных в центре и в периферии реактора, поступающих в базу данных компьютера, проводится поиск такой температуры на поверхности образца, которая обеспечивает выполнение условия (5.1.9) в ходе всего процесса охлаждения образцов. Образец, полученный при охлаждении в тепловом режиме определенным указанным способом, также обеспечивает монолитность, и бездефектность образцов поли-ε-капролактама (рис. 2.4.1.1 г), однако, в данном случае время оптимального охлаждения существенно больше.

Таким образом, в условиях фронтальной полимеризации ε-капролактама синтезированы образцы поли-ε-капролактама цилиндрической формы с диаметром 0.1м и длиной 0,15м. 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.

Численное решение уравнений теплопроводности и кристаллизации поли-ε-капролактама с соответствующими начальными и граничными условиями с учетом симметрии на осевой части образца, а также наличие идеального контакта на границе между полимером и стенками реактора позволило определить тепловые условия оптимального управления процессом охлаждения (см. Приложение). На основе экспериментальных данных показано, что процесс охлаждения образцов в управляемом тепловом режиме обеспечивает монолитность полученных изделий. Полученные в работе результаты позволили установить не только необходимые условия синтеза композиционных материалов с заданными

свойствами, но и необходимые условия постобработки материалов т.е. режим управляемого охлаждения полимерных поликристаллических термопластов, обеспечивающий его бездефектность.

На основании вышесказанного легко продемонстрировать наше глубокое убеждение и соответственно утверждение, что до практической реализации синтеза полимеров и полимерных композитов для каждого конкретного случая необходимы глубокие и всесторонние исследования, как режимов распространения фронта тепловой волны, так и кинетических параметров протекающих реакций.

### ***2.5. Влияние количества одностенных углеродных нанотрубок на особенности фронтальной сополимеризации - на устойчивость фронтальных режимов и на свойства полученных полимерных нанокомпозитов***

Как уже отмечалось в литературном обзоре, добавки наночастиц в полимерную матрицу создали уникальные возможности для полимерной химии, что явилось предпосылкой для создания новой области в полимерной химии – полимерные нанотехнологии. Соответственно, открылось новое поле деятельности для всех областей полимерной химии. Особое место здесь занимает использование фронтальной полимеризации, обеспечивающей неожиданные возможности для облегчения проблем, связанных с неравномерным распределением наночастиц в полимерной матрице, их агрегацией и др. В связи со сказанным у исследователей появилась возможность получить нанокомпозиты с равномерно-распределенными нанотрубками методом фронтальной полимеризации. Подобное исследование представляет собой большой интерес с учетом уникальных свойств нанотрубок (разрывная прочность ~100 ГПа, модуль упругости ~1000 ГПа и удлинение до ~0.4%)

Для нас особое значение имела возможность нивелировать плохую совместимость углеродных нанотрубок с полимерными связующими. Ранее при синтезе полимерных сверхпроводящих композитов было показано [6], что

ударная волна фронта создает условия для внедрения - интеркаляции макромолекул полимера в межфазные пространства добавляемых наполнителей.

Цель данной работы - методом фронтальной сополимеризации акриламида (ААМ) с метилметакрилатом (ММА) в присутствии ОСУНТ синтезировать нанокомпозиты с их равномерным распределением в полимерной матрице. Исследовать их физико-механические, динамические-механические, теплохимические и электропроводящие свойства. Учитывая прямую зависимость свойств полученных нанокомпозитов от возможности установления стационарности распространения тепловой волны фронтального процесса, определить границы устойчивых фронтальных режимов в зависимости от степени наполнения нанотрубками.

Интересно также выяснить геометрические формы и строение нелинейных структур, образующихся в результате нестационарного распространения волны фронта.

### **2.5.1. Экспериментальная часть**

В качестве сомономеров использовали ААМ, ММА фирмы Sigma Aldrich.

ММА очищали по методике [4,41]. ААМ очищали двукратной перекристаллизацией из насыщенных растворов этилового спирта.

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

В качестве нанонаполнителей процесса сополимеризации использовали ОСУНТ (фирма SigmaAldrich) и нанопорошок алюминия с размерами частиц 40 нм (фирма SigmaAldrich).

Для фронтальной сополимеризации ААМ с ММА в присутствии ОСУНТ, исходные смеси готовили следующим способом: в начале порошкообразный



ААМ тщательно перемешивали с необходимым количеством нанотрубок. Затем для обеспечения стационарных режимов фронтальной сополимеризации [6,41], смесь ААМ с наночастицами отдельными порциями помещали в реакционные стеклянные ампулы и уплотняли. Далее к изготовленной смеси добавляли 20% (от массы ААМ) ММА с инициатором. Концентрация ДЦПК во всех опытах составляла 2% (массовых) от количеств сомономеров.

Фронтальную сополимеризацию ААМ с ММА с добавками соответствующих количеств нанотрубок осуществляли по методике, ранее описанной в [5,112]. Реакцию проводили в вертикально установленных стеклянных ампулах диаметром 5 мм, длиной 100 мм. Фронт полимеризации инициировали с верхней части реакционных ампул приложением горячей (~200 °С) металлической поверхности к торцевой части реакционных ампул [5,6]. Температурные профили фронтальной сополимеризации определяли по показаниям медь-константановых термопар. Спаи термопар располагались в серединной части ампул. А скорость распространения фронта определяли визуально по зависимости координаты фронта от времени.

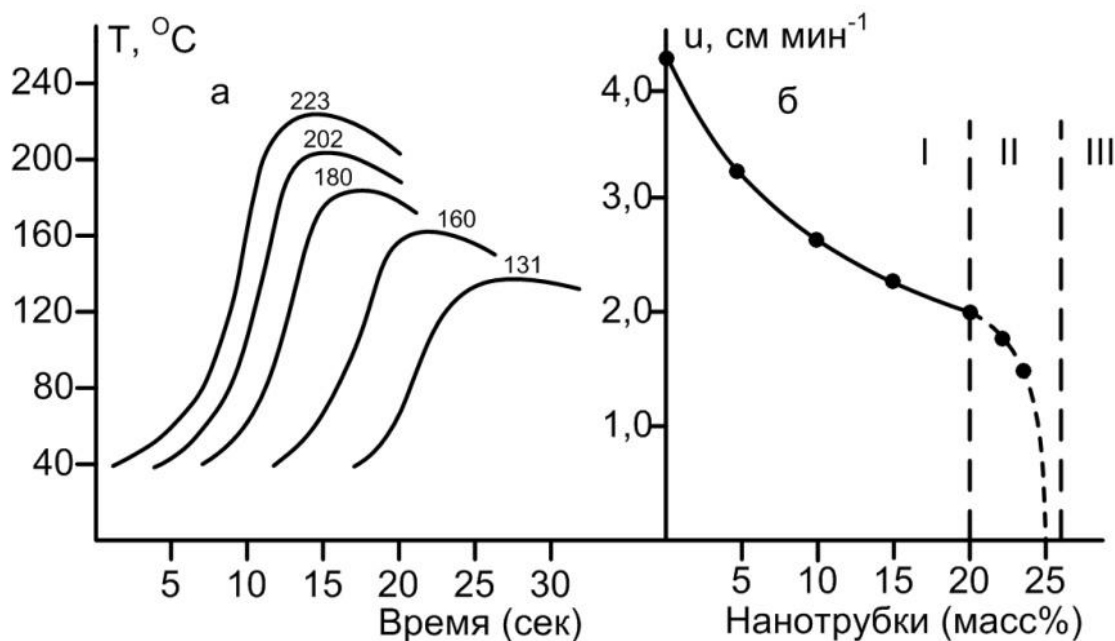
Физико-механические (в условиях растяжения) и динамические–механические свойства образцов нанокомпозитов определяли на приборе Diamond DSA фирмы Perkin-Elmer.

Термоокислительную деструкцию полимерных связующих исследовали дериватографическим методом на приборе фирмы MOM при скорости нагрева 3.2 °/мин.

Электропроводящие свойства нанокомпозитных образцов (сечение 0.2 см<sup>2</sup>, длина 1см) определяли измерениями (частота 1000гц, амплитуда 5мв) на приборе Electrochemicalworkstation CHI 660D.

## 2.6. Влияние количества ОСУНТ на особенности фронтальной сополимеризации

На рис. 2.6.1 представлены данные по влиянию количеств ОСУНТ на температурные профили (рис. 2.6.1 а) и скорость распространения (рис. 2.6.1 б) сополимеризационного фронта ААМ с ММА.



**Рис. 2.6.1. Влияние количеств 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. 2.6.1 а, б с аналогичными результатами, полученными в работе [4,41], показывает их достаточно сильное отличие. В данном случае предельная температура (рис.2.6.1а) тепловых волн и скорость сополимеризационного фронта (рис.2.6.1 б) уменьшаются практически синхронно с добавками нанотрубок. При этом, как видно из рис. 2.6.1 а, структура температурных профилей также меняется.

Наблюдаемые изменения характерных величин фронтальной сополимеризации ААМ с ММА могут быть объяснены двумя факторами. С одной стороны это совместное действие количеств нанонаполнителя и интенсивность теплотерь из зоны реакции в окружающую среду на тепловые режимы фронтальной сополимеризации. А с другой - отсутствие

химического взаимодействия макромолекул связующего с внешней и внутренней поверхностями ОСУНТ. В пользу первого фактора свидетельствует как достаточно сильное уменьшение предельных температур (рис. 2.6.1 а) тепловых волн, так и данные по влиянию количеств нанотрубок на стационарное состояние фронтальных режимов и их устойчивость. Действительно, как видно из данных рис 2.6.1 б, 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.

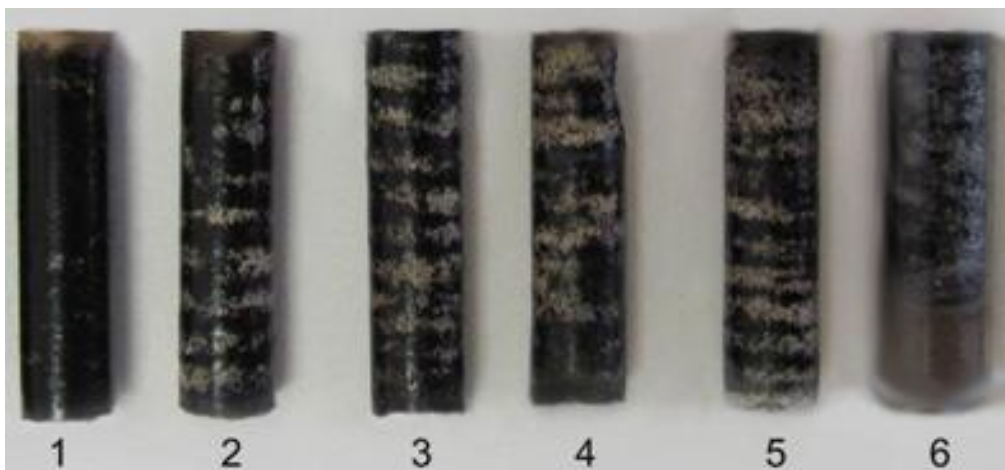
Известно [13-23], что потеря устойчивости фронтальных режимов, как правило, сопровождается появлением колебательных, периодических, одно-, - двух – трех и многозаходных спиновых режимов. При этом на поверхностях заполимеризованных образцов в указанных работах [12-23, 113-118] обнаружены спиралевидные углубления, характерные для неустойчивых режимов фронтальной полимеризации.

В данном случае, как это видно из данных рис. 2.6.1 б и рис. 2.6.2 (образцы 1 – 6), при добавках нанотрубок в количестве 20% и выше, наблюдается потеря устойчивости сополимеризационных тепловых волн. Действительно при наполнении полимеризующейся среды нанотрубками вплоть до 19%, фронтальные режимы являются устойчивыми, а образцы имеют гладкую поверхность черного цвета. На рис. 2.6.2 для примера представлена фотография одного из образцов нанокомпозитов (обр. 1) с 15% наполнением.

Потеря устойчивости (рис. 2.6.2) сопровождается формированием периодических (образец 2), одно (образец 3), двух (образец 4) трех (образец 5) заходных спиновых и хаотических (образец 6) режимов. Формирование

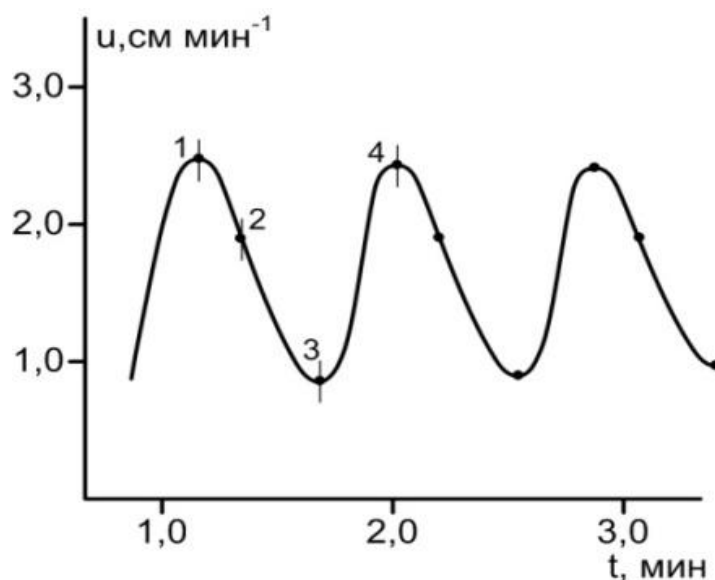
указанных нелинейных явлений проявляется в виде белых окрасок на фоне гладких поверхностей полученных образцов.

Для выявления последовательности появления неустойчивых режимов, при наполнениях 20% и более, количество добавок ОСУНТ увеличивали малыми порциями, т.е. по 1% от общей массы сомономеров.



**Рис.2.6.2. Образцы сополимерных нанокompозитов, полученных в условиях фронтальной сополимеризации ААМ с ММА. Степень наполнения (%-массовых от количества ААМ и ММА) 15–1, 20–2, 22–3, 23–4, 24–5, 25–6. Стационарный устойчивый – 1 и неустойчивые режимы: периодический - 2, однозаходный - 3, двухзаходный - 4, трехзаходный - 5 спиновый, хаотический – 6.**

Для процессов фронтальной сополимеризации ААМ с ММА в присутствии ОСУНТ потеря устойчивости стационарных тепловых волн начинается с появлением периодических режимов (рис. 2.6.2 обр.2). Периодические режимы фронтальной сополимеризации характеризуются колебанием [118,119] скорости фронта около своего стационарного значения (рис. 2.6.3).



**Рис.2.6.3. 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 (точки указанные на рис. 2.6.3 цифрами 1, 2, 3 и 4), соответствующие половины периода колебания скорости фронта.

Затем после самостоятельного разогрева реакционных ампул до комнатных температур, без повреждения образцов, удаляли стеклянный корпус, и полученные образцы фотографировали (рис. 2.6.4).



**Рис.2.6.4. Изменение геометрической формы фронта от времени. Время в сек. (начало отсчета соответствует точке 1 на рис. 2.6.3) 0 – 1, 20 – 2, 40 – 3 и 50 – 4.**

Из рис. 2.6.4, видно, что в точке 1 (рис. 2.6.3) форма фронта является плоской, затем происходит его искривление (рис. 2.6.4, 2) с появлением «языка» (точка 2 на рис. 2.6.3). В дальнейшем (рис. 2.6.4, 3) образованный «язык» удлиняется (точка 3 на рис. 2.6.3), а в точке 4 (рис. 2.6.3) форма фронта снова становится плоской (рис. 2.6.4, 4). Представленная на рис. 2.6.4 динамика изменения геометрической формы фронта связана с теплотерями из зоны реакции в окружающую среду и с действием добавок инертных ОСУНТ на разогрев реакционной смеси (рис. 2.6.1 а). 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, по аналогии с результатами работы [43], 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 (рис. 2.6.3), имеют максимальные значения для плоских (рис. 2.6.4, 1 и 2.6.4, 4) и, наоборот, минимальные (рис. 2.6.3) - для наиболее искривленных (рис. 2.6.4, 3) форм фронта.

Дальнейшее увеличение количеств нанотрубок вначале приводит к формированию однозаходных (рис. 2.6.2. обр.3), затем двухзаходных (рис. 2.6.2, обр.4), многозаходных (рис. 2.6.2, обр.5) спиновых и в самом конце хаотических (рис. 2.6.2, обр.6) режимов. Потеря устойчивости тепловых волн химической природы с формированием спиновых режимов для процессов горения и СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) подробно рассмотрены в работах [113-115].

Следует отметить, что при добавках нанотрубок выше 26% наблюдается вырождение сополимеризационных фронтальных режимов ААМ с ММА (рис. 2.6.1 б, область III).

Отметим, что в условиях фронтальной полимеризации ММА [4] или при фронтальной сополимеризации ААМ с ММА [5,112] (в присутствии сферических наночастиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ ) потеря устойчивости стационарных

фронтальных режимов наблюдается при степенях наполнения 25-30%. Подобное явление [4,5,112] объяснено наличием в реакционной среде дополнительного источника тепловыделения за счет экзотермического взаимодействия макромолекул связующего с поверхностью наночастиц.

### **2.6.1. Физико-механические, динамические-механические и термохимические свойства полученных нанокомпозитов**

Влияние степени наполнения на разрывную прочность ( $\sigma$ ), модуль упругости ( $E$ ) и удлинение ( $\varepsilon$ ) представлены в таблице 2.6.1.1. Повышение в нанокомпозитах количества добавок ОСУНТ приводит к увеличению величины  $\sigma$ ,  $E$  и уменьшению деформируемости образцов. При этом 20% наполнение приводит к возрастанию предельной разрывной прочности на ~30%, модуля упругости ~20% а деформируемость уменьшается на ~50%.

**Таблица 2.6.1.1. Влияние количества добавок ОСУНТ на величины  $\sigma$ ,  $E$  и  $\varepsilon$ .**

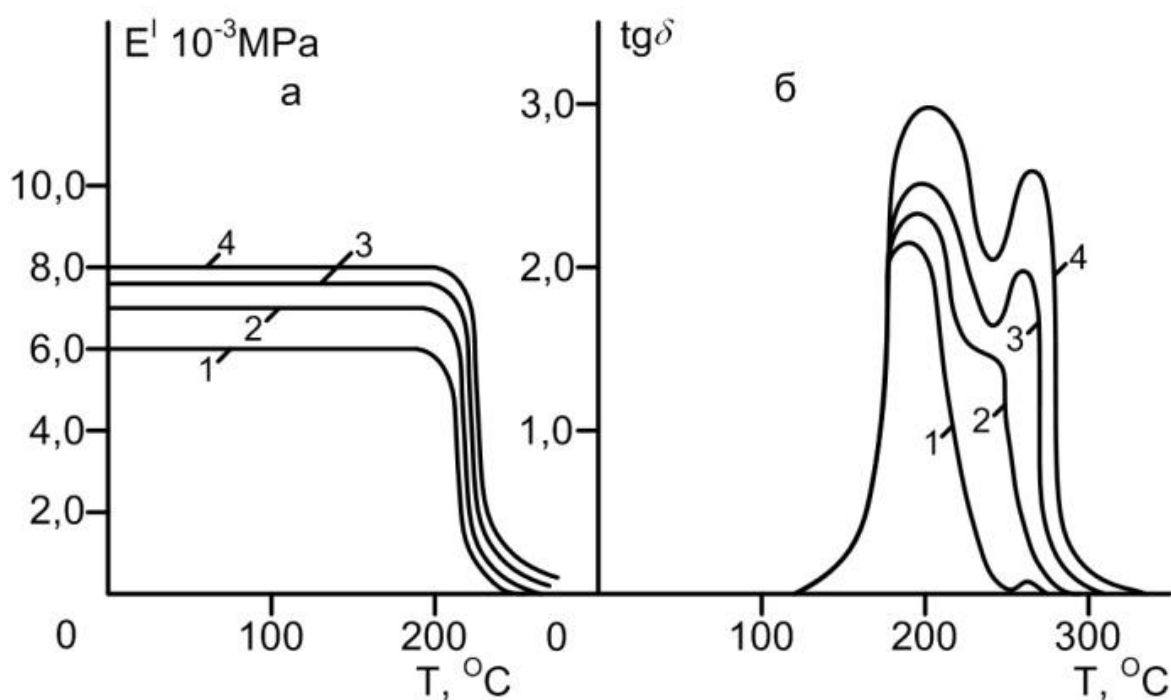
ОСУНТ. % от массы связующего	$\sigma$ . МПа, кгс/мм <sup>2</sup>	$E$ . МПа, кгс/мм <sup>2</sup>	$\varepsilon$ .%
0	84±5	136 ± 7	40
5	93± 5	140 ± 7	36
10	105± 5	150 ± 8	25
20	111 ± 5	170 ± 8	20

Характер изменения динамического модуля ( $E'$ ) и тангенса угла механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) для сополимерных нанокомпозитов, содержащих разное количество ОСУНТ, приведено на рис. 2.6.1.1 а и б.

Как и следовало ожидать (рис 2.6.1.1 а), значения величины  $E'$ , при одинаковых степенях наполнения остаются постоянными и лишь при достижении температур ~220°C происходит их уменьшение.

Очевидно, что подобное изменение динамического модуля связано с возрастанием подвижности макромолекул или отдельных фрагментов

сополимерного связующего при температурах расстеклования. С увеличением количеств нанотрубок наблюдается возрастание значений величины  $E'$  (кривые 1-4, рис. 2.6.1.1 а). Наблюдаемое возрастание величины  $E'$  от количеств нанотрубок по всей вероятности является следствием интеркаляции сополимерных макромолекул или их фрагментов во внутреннюю поверхность нанотрубок.



**Рис.2.6.1.1. Изменение динамического модуля (а) и тангенса угла механических потерь (б) от температуры при различных степенях наполнения. Степень наполнения соответствует данным рис. 2.6.1.**

Характер изменения тангенса угла механических потерь (кривые 1-4, рис. 2.6.1.1 б) от количеств нанотрубок имеет несколько необычную форму. Здесь в области температур выше  $200^{\circ}\text{C}$ , соответствующих расстеклованию образцов нанокompозитных сополимеров, наблюдаются два перехода. Вначале наблюдается достаточно интенсивный первичный (расстеклование), а затем вторичный переходы. При этом интенсивность вторичного перехода возрастает (рис. 2.6.1.1 б, кр. 2 -4) с увеличением количеств ОСУНТ. Этот факт, т.е. возрастание интенсивности вторичного перехода с увеличением количеств нанотрубок, подтверждает предположение о том, что имеет место

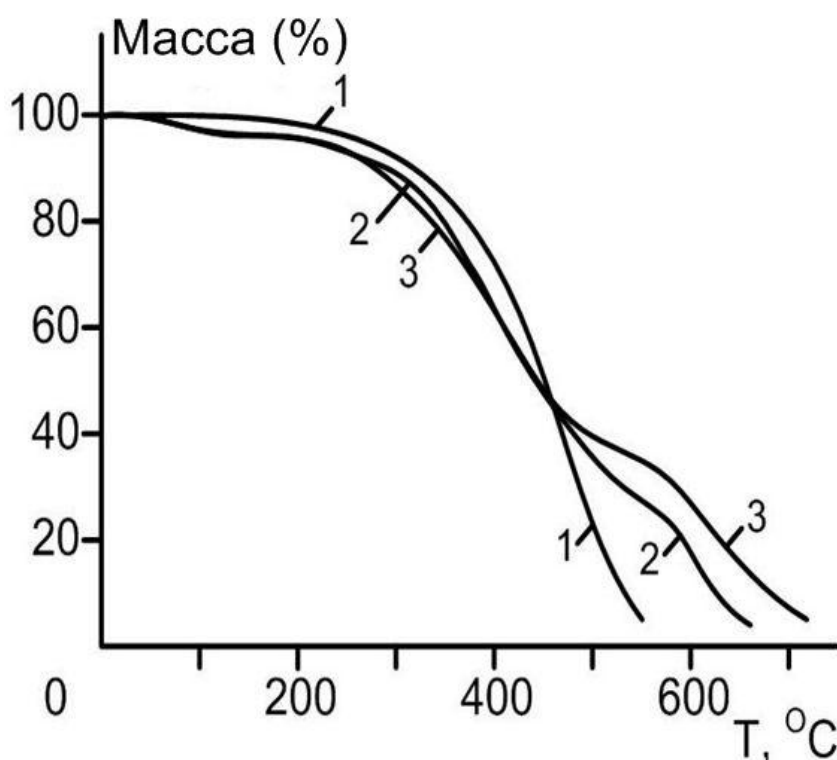


интеркаляция отдельных элементов или макромолекул связующего во внутреннюю поверхность нанотрубок.

Кривые потери массы в зависимости от температуры при различных количествах ОСУНТ представлены на рис. 2.6.1.2.

Из данных рис. 2.6.1.2. видно, что потеря массы для чистого сополимера ААМ с ММА начинается при температуре  $\sim 300^{\circ}\text{C}$  (кр. 1). Добавление ОСУНТ приводит к некоторому уменьшению начальной температуры термоокислительной деструкции и достаточно ощутимому изменению характера кривых потери массы.

Действительно как видно из кривых 2 и 3 рисунка 2.6.1.2 в области температур  $\sim 450-500^{\circ}\text{C}$  появляется небольшое плато (кр. 2) и лишь после этого начинается вторая ступень потери массы. При этом с увеличением количеств ОСУНТ величина плато растет (кр. 2, 3).



**Рис.2.6.1.2. Потеря массы чистого сополимера на основе ААм с ММА и сополимерных нанокомпозитов при различных количествах нанотрубок (% массовых от общего количества сомономеров): 1-0, 2-10, 3-20.**

Наблюдаемый двухступенчатый характер кривых потери массы нанокомпозитов, по всей вероятности, связан с интеркаляцией макромолекул сополимеров ААМ с ММА во внутреннюю поверхность ОСУНТ, что и в

некоторой степени затормаживает процесс термоокислительной деструкции. Здесь остается непонятным тот факт, что увеличение количеств ОСУНТ приводит к некоторому уменьшению начала температуры термоокислительной деструкции нанокompозитов. Результаты, представленные на рис 2.6.1.1, достаточно хорошо согласуются с выводами работы [25] и уточняют данные [26] по влиянию ОСУНТ и МСУНТ на процесс термоокислительной деструкции нанокompозитов.

Образцы сополимерных нанокompозитов, содержащих от 15 до 25% ОСУНТ имеют практически нулевую электропроводность. Для получения электропроводящих нанокompозитов, в исходную реакцию смесь добавляли 5 % (от массы сомономеров) нанопорошок алюминия. Оказалось, что для сополимерных нанокompозитов, содержащих 18 -19% одностенных нанотрубок и 5% алюминиевых наночастиц, электропроводность доходит до  $\sim 95.000 \text{ Си}\cdot\text{м}^{-1} (\text{Si}\cdot\text{м}^{-1})$ .

В представленной главе диссертации даны данные по исследованию особенностей фронтальной сополимеризации акриламида с метилметакрилатом в присутствии разных количеств одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) и многостенных (МСУНТ) углеродных нанотрубок с полимерными макромолекулами. Показано, что наполнение нанотрубками выше 20% (от исходной массы сомономеров) приводит к потере устойчивости сополимеризационных тепловых волн, с появлением периодических, спиновых и хаотических режимов. Предложен механизм формирования периодических режимов. Изучены физико-механические, динамические-механические свойства полученных полимерных нанокompозитов.

На основе анализа данных по влиянию количеств одностенных нанотрубок на предельную температуру разогрева полимеризационных тепловых волн, скорость фронта и на свойства сополимерных нанокompозитов, сделан вывод относительно интеркаляции фрагментов или макромолекул связующего во внутреннюю поверхность нанотрубок, что приводит к повышению предела прочности, модуля упругости и снижению деформируемости нанокompозитных образцов.

## ГЛАВА 3

### **ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК РАЗЛИЧНЫХ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ НА МЕХАНИЗМ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ.**

Исследована фронтальная полимеризация акриламида в присутствии различных количеств бентонита, диатомита и мелкодисперсного мела. Определена область устойчивых фронтальных режимов для ниспускающихся и поднимающихся тепловых полимеризационных волн. Изучено влияние концентрации инициаторов (пероксид бензоила, динитрилазоизомасляной кислоты) и степени наполнения на скорость фронта.

#### **3.1.1. Экспериментальная часть**

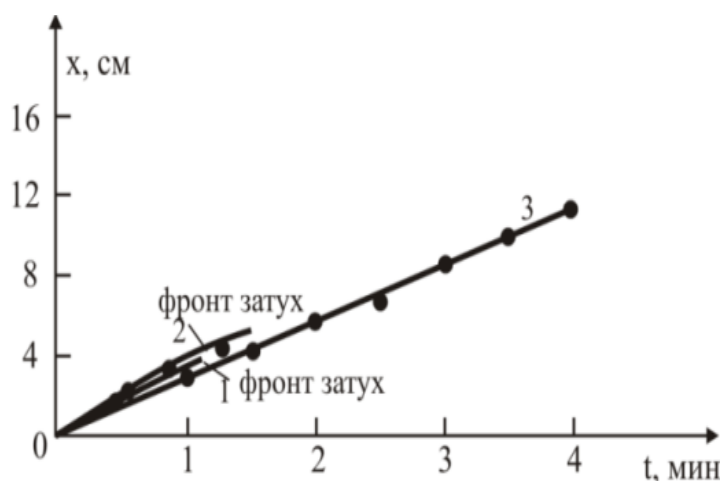
Акриламид и инициаторы радикальной полимеризации – пероксид бензоила (ПБ) и динитрил азоизомасляной кислоты (АИБН) марки Сигма-Алдридж использовали без предварительной очистки.

Инициаторы полимеризации, в определенных пропорциях, вводили в акриламид (ААм) из растворов в ацетоне с последующим высушиванием образцов в вакуумном шкафу, при комнатной температуре до постоянного веса. Высушенный ААм с инициатором, в определенных пропорциях, смешивали с дисперсным наполнителем до получения однородной массы. Далее полученную массу малыми порциями вводили в цилиндрические стеклянные ампулы (с внутренним диаметром 5,0 мм) с последовательным их уплотнением. Плотность упаковки наполненных смесей ААм определяли гравиметрически, рассчитывая объем образца по высоте его столбика в ампуле известного диаметра. Фронтальную полимеризацию наполненных смесей ААм в зависимости от различных параметров изучали в вертикально установленных стеклянных ампулах. Методика проведения фронтальной полимеризации подробно описана в работе [40].

В качестве наполнителей для фронтальной полимеризации ААм использовали бентонит, диатомит, а в отдельных случаях мелкодисперсный мел. Средние размеры использованных наполнителей (бентонит, диатомит и мел) составляли ~5мкм. При этом бентонит имеет слоистую структуру и по разным оценкам [16-18] толщина отдельных слоев составляет от 1 до 2нм. Следует также отметить, что микропористость диатомита составляет 90-92% от общей его поверхности и имеет плотность 0,27-0,3г·см<sup>2</sup>.

### **3.1.2. Влияние плотности наполненных смесей ААм на скорость фронтальной полимеризации**

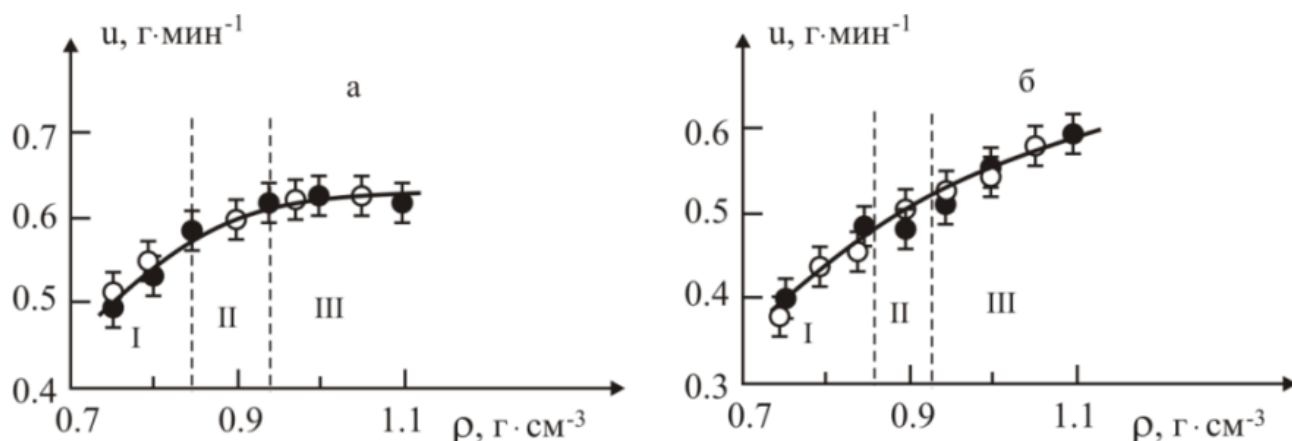
В условиях фронтальной полимеризации кристаллических мономеров (особенно для наполненных систем), формирование стационарных режимов тепловых полимеризационных волн достаточно сильно зависит от плотности исходной реакционной смеси [40,120-126]. Действительно, как видно из рис. 3.1.2.1, для смесей ААм с бентонитом (инициатор – ПБ в количестве 0,5% масс. от ААм) при низких плотностях упаковки реагирующей смеси наблюдается вырождение и затухание фронтальных режимов (кр.1,2) как для поднимающихся, так и ниспускающихся тепловых волн.



**Рис.3.1.2.1. Зависимость координаты фронта полимеризации для ниспускающихся волн от времени для нанокомпозитов ААм-бентонит (содержание наполнителя 30% масс.) при различных плотностях их упаковки (в г/см<sup>3</sup>): 0,76 (1); 0,90 (2); 1,10 (3). Инициатор – ПБ (0,5% масс. от ААм).**

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. 3.1.2.2 а,б.



**Рис.3.1.2.2. Зависимость массовой скорости фронтальной полимеризации смесей ААм-бентонит от плотности их упаковки при распространении фронта сверху вниз ( $\Phi$ ) и, наоборот ( $\bar{\Phi}$ ). Содержание наполнителя – 20 (а) и 30 (б) масс. %. Инициатор полимеризации – ПБ (0,5% масс. от ААм).**

На кривых рис. 3.1.2.2 а,б выделяются три области (I, II, III) тепловых режимов фронтальной полимеризации. В области I, которая соответствует плотностям упаковки (0,7-0,85)г·см<sup>-3</sup> исходной реакционной среды, не наблюдается формирование фронтальных режимов. В данном случае приложение высоких температур (~ 200°С - иницирование) к торцу реакционных ампул приводит к формированию фронтального режима полимеризации в прилегающих слоях, а на расстоянии ~(1-4)см происходит вырождение тепловой волны полимеризации. Затухание фронтальных режимов, по всей вероятности, обусловлено [40,15] гравитационным конвективным массопереносом образовавшегося в зоне реакции полимера в мономерную среду.

При увеличении плотности упаковки исходной реакционной среды (область II) ( $0,85 \leq \rho \approx 0,92$ ) г·см<sup>-3</sup> наблюдается формирование неустойчивых режимов фронтальной полимеризации с появлением колебательных и спиновых режимов тепловых полимеризационных волн. Поскольку неустойчивые режимы фронтальной полимеризации для кристаллических мономеров подробно изучены в работе [40], здесь они не представлены. Формирование и распространение устойчивых тепловых режимов фронтальной полимеризации осуществляется в области III, которая соответствует плотностям упаковки исходной реагирующей среды  $\rho \geq 0,92$  г·см<sup>-3</sup>.

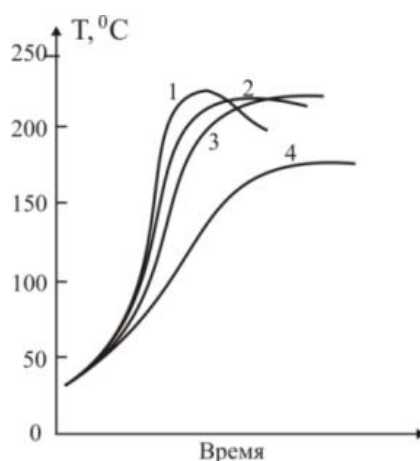
Необходимо отметить, что аналогичные результаты получены и при исследовании фронтальной полимеризации ААм с добавками различных количеств диатомита. При этом границы, разделяющие области: вырождения, неустойчивых и устойчивых стационарных фронтальных режимов достаточно близки к результатам, представленным на рис. 3.1.2.2, поэтому эти данные здесь не приводятся.

Дальнейшие исследования закономерностей фронтальной полимеризации ААм с различными наполнителями проводились в диапазоне плотностей  $\rho \geq 0,92$  г·см<sup>-3</sup>, обеспечивающих устойчивые тепловые режимы распространения тепловых полимеризационных волн.

### ***3.1.3. Температурные профили фронтальной полимеризации смесей ААм с бентонитом и диатомитом***

Температурные профили фронтальной полимеризации ААм и его смесей с бентонитом (при различных содержаниях наполнителя в смесях) представлены на рис. 3.1.3.1.

Из кривых 1-4 рисунка 3.1.3.1 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. Однако необходимо специально отметить, что



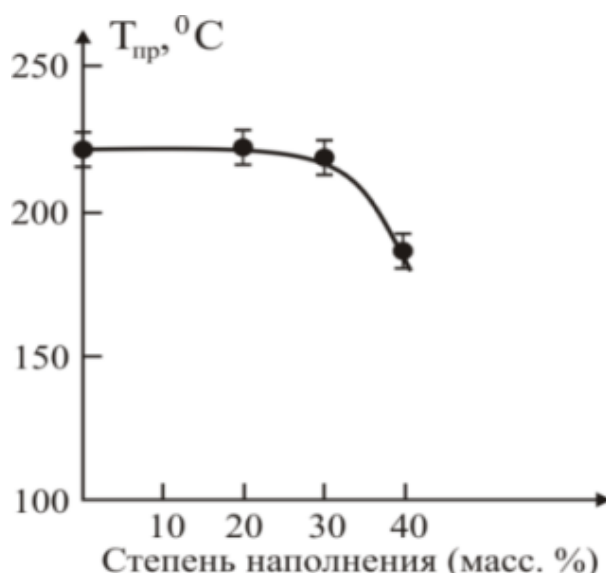
**Рис.3.1.3.1. Температурные профили фронтальной полимеризации ненаполненного ААм (1) и наноконпозитов ААм - бентонит. Содержание наполнителя в смесях (в масс. %): 20 (2); 30 (3) и 40 (4). Инициатор полимеризации – АИБН (0,5% масс. от ААм).**

это снижение не пропорционально степени наполнения, а существенно меньше. 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 [17,18], что содействует процессу экзотермического взаимодействия [19-21] макромолекул полиакриламида с поверхностью отдельных слоев бентонита.

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

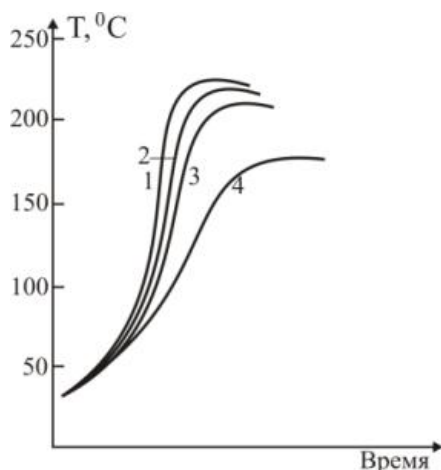
Действительно, как видно из рис. 3.1.3.2, предельная температура разогрева в зоне реакции уменьшается значительно медленнее, чем можно было бы ожидать в случае добавок в ту же систему инертных наполнителей.

Необходимо специально отметить, что при фронтальной полимеризации акриламида, до температур 100-120°C, образуются только линейные макромолекулы [22], а процесс имидизации начинается при температурах >100-120°C и приводит к формированию полиамида, имеющего пространственно-сшитую сетчатую структуру.



**Рис.3.1.3.2. Зависимость предельной температуры разогрева реакционной зоны от степени наполнения ААм бентонитом.**

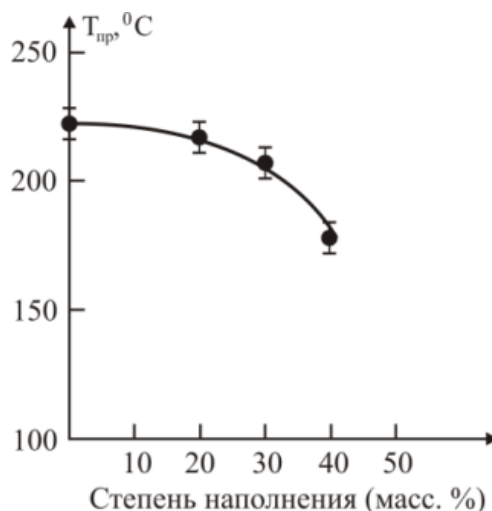
Характер изменения температурных профилей фронтальной полимеризации ААм в присутствии разных количеств добавок диатомита (рис. 3.1.3.3) аналогичен данным, представленным на рис. 3.1.3.1, лишь с той разницей, что здесь предельная температура тепловых полимеризационных волн с увеличением количества наполнителя уменьшается в большей степени, чем в случае добавок бентонита (рис. 3.1.3.4).



**Рис.3.1.3.3. 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).**



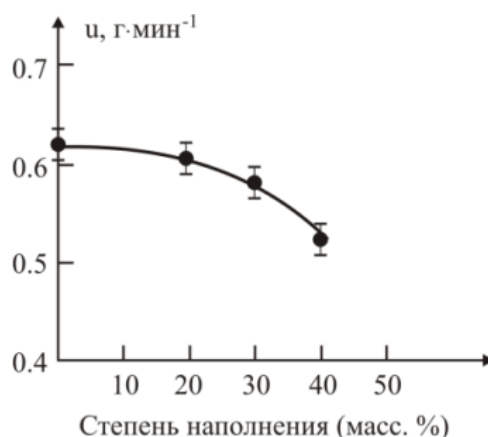
Однако, как это видно из данных рис. 3.1.3.4, и в этом случае наблюдается неаддитивное уменьшение предельной температуры тепловых волн (рис. 3.1.3.4) от количества добавок диатомита.



**Рис.3.1.3.4. 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.

Интересно, что изменение массовой скорости фронта от количества диатомита (рис. 3.1.3.5) имеет характер, аналогичный кривой рисунка 3.1.3.4, что связано с действием предельной температуры разогрева тепловых волн на скорость распространения фронта полимеризации.



**Рис.3.1.3.5. Зависимость массовой скорости фронта от степени наполнения диатомитом.**

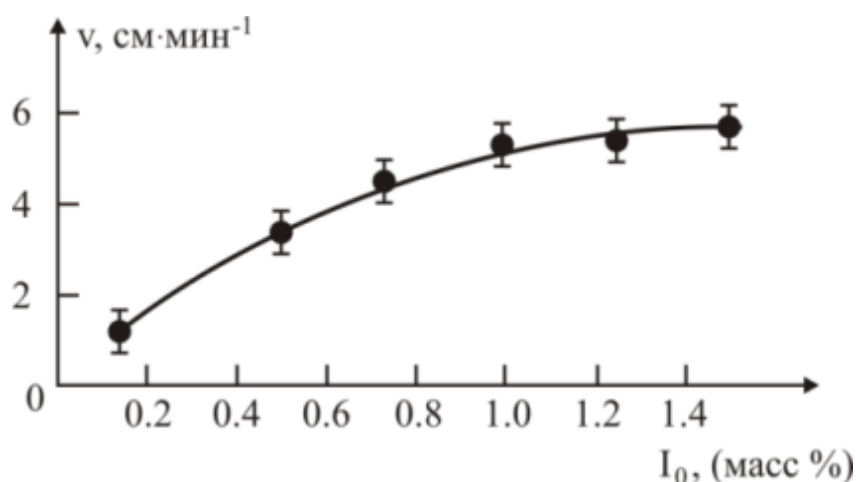
### **3.1.4. Влияние природы и концентрации инициатора на скорость фронтальной полимеризации наполненных смесей ААм**

Из теории фронтальной полимеризации известно [23-25], что скорость фронта зависит от начальной концентрации инициаторов по степенному закону, т.е.  $u \sim I^n$ . При этом по результатам численного счета [23,127] для величины  $n$  получено 0.40, а по результатам аналитических исследований [24] - 0.48. Однако, еще в ранних экспериментальных работах [1, 40], было показано, что при фронтальной полимеризации 3-(оксиэтилен)- $\gamma$ , $\omega$ -диметакрилата (ОЭДМА) и метилметакрилата под высокими давлениями (до 5 КБр) величина  $n$  зависит от природы инициатора и мономера. Так при фронтальной полимеризации ОЭДМА под действием пероксидов: дитретбутила (т-БП), бензоила (ПБ), дициклогексилпероксидикарбоната (ДЦПК) для величины  $n$  получены значения 0.22, 0.32, 0.34, соответственно, а для метилметакрилата (инициатор ПБ) - 0.36. Опираясь лишь на эти результаты, можно было бы предположить, что подобное изменение величины  $n$  обусловлено специфическим воздействием высоких давлений на эффективность инициирования, обрыва цепей и пр. Однако в дальнейшем при исследовании [25] фронтальной полимеризации метакриловой кислоты и триэтиленгликольдиметакрилата (ТЭГДМ) без высоких давлений, под действием АИБН, пероксидов: кумила (ПК), лаурила (ПЛ), т-БП и АИБН, ПБ, ЛП для величины  $n$  получены 0.24, 0.25, 0.27, 0.26 и 0.2, 0.23, 0.31. Представляет здесь интерес рассмотреть также данные по влиянию природы и концентрации инициатора на величину  $n$  для фронтальной радикальной полимеризации акриламида. Влияние концентрации ПБ и АИБН на скорость фронтальной полимеризации акриламида, полученное в работе [15], показывает, что при плотности упаковки 0.95-1.0 г.см<sup>-3</sup> исходной реакционной среды для ниспускающихся и поднимающихся волн полученная зависимость практически одинаковая и описывается выражением  $u \sim I_0^{0.43 \pm 0.02}$ . Таким образом, анализ представленных данных показывает, что при фронтальной полимеризации виниловых мономеров порядок по инициатору зависит от природы инициатора, мономера, а также от агрегатного состояния (жидкое,

кристаллическое) последнего. Подобная зависимость скорости фронта от начальной концентрации инициатора в рамках существующих представлений теории фронтальной полимеризации и, тем более теории радикальной полимеризации виниловых мономеров, на сегодняшний день не имеет объяснений.

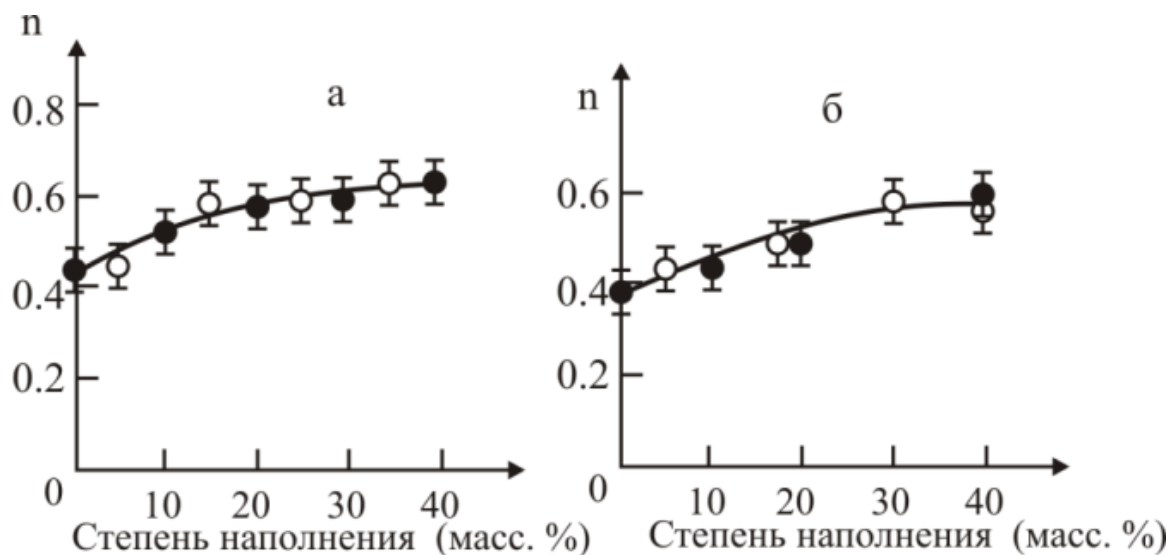
На фоне рассмотренных данных представляет интерес выяснить, сохраняются ли указанные закономерности при введении в ААм различных по природе наполнителей.

Зависимость линейной скорости фронтальной полимеризации ААм от концентрации инициатора представлена на рис. 3.1.4.1.



**Рис. 3.1.4.1. Влияние концентрации инициатора (АИБН) на линейную скорость фронтальной полимеризации смеси ААм - бентонит. Содержание наполнителя в смеси 30%.**

Из данных рис. 3.1.4.2 определен порядок скорости фронта от концентрации ПБ, что при степени наполнения 30% составляет ~0,6. Аналогичным образом определены порядки по инициатору (для ПБ и АИБН) при полимеризации смесей ААм с бентонитом от степени наполнения, которые представлены на рис. 3.1.4.2 а,б, соответственно.



**Рис. 3.1.4.2. Зависимость порядка по инициатору при фронтальной полимеризации смесей ААм - бентонит от степени их наполнения, для ниспускающих (○) и поднимающихся (●) волн, при использовании в качестве инициаторов ПБ (а) и АИБН(б).**

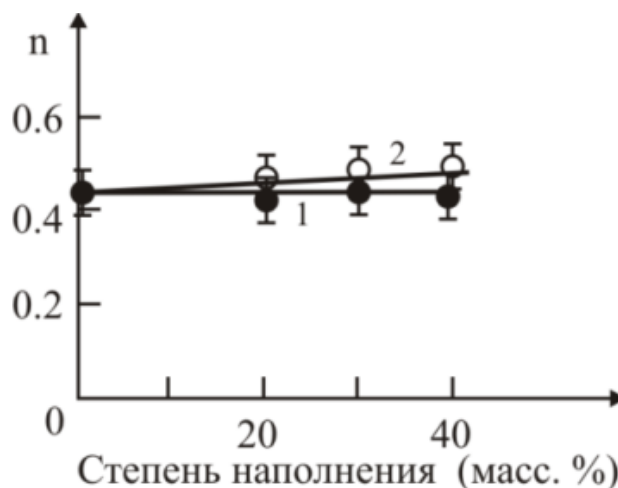
Полученные результаты свидетельствуют о сложном характере зависимости порядка по инициатору от состава смесей и типа инициатора. При этом, как видно из рис. 3.1.4.3, порядок не зависит от направления фронта, распространяющегося вертикально сверху вниз или, наоборот. Для обоих инициаторов повышение количества наполнителя приводит к увеличению величины  $n$ . При этом, в случае инициирования фронтальной полимеризации ПБ, повышение степени наполнения приводит к возрастанию порядка по инициатору вплоть до  $0,61 \pm 0,02$ , тогда как в случае АИБН порядок возрастает от 0,38 до  $0,58 \pm 0,02$ . Наблюдаемое увеличение порядка по инициатору выше 0,5, с возрастанием степени наполнения, как уже было отмечено, обусловлено взаимодействием макромолекул полиакриламида с поверхностью отдельных слоев наполнителя и окклюзией активных центров полимеризации в приповерхностной зоне в процессе взаимодействия макромолекул связующего с поверхностью отдельных слоев бентонита.

Интересно, что при фронтальной полимеризации ААм с добавками диатомита получены следующие результаты:  $n = 0,65 \pm 0,02$  для ПБ и  $n = 0,6 \pm 0,02$  для АИБН, соответственно. Увеличение величины  $n$  в случае добавок диатомита может быть объяснено интеркалированием

макромолекул полиакриламида в микро и нано поры диатомита и их взаимодействием с поверхностью пор с окклюзией активных центров в порах наполнителя.

Из полученных данных можно заключить, что для рассмотренных наполнителей, обрыв растущих макрорадикалов осуществляется как по бимолекулярному, так и по мономолекулярному механизмам. Именно этот факт и является причиной заметного повышения порядка по инициатору в условиях фронтальной полимеризации ААм в присутствии бентонита и диатомита.

Для выяснения роли слоистой или пористой структуры наполнителей аналогичные исследования, с использованием тех же инициаторов полимеризации, были проведены и для смесей ААм - мелкодисперсный мел. Данные по влиянию степени наполнения на порядок по инициатору представлены на рис. 3.1.4.3.



**Рис. 3.1.4.3. Зависимость порядка по инициатору при фронтальной полимеризации смесей ААм-мел от степени их наполнения при использовании в качестве инициаторов ПБ (кр.1) и АИБН (кр.2).**

Как и при фронтальной полимеризации ненаполненного ААм [15] порядки по ПБ и АИБН для ниспускающихся и поднимающихся тепловых волн совпадают во всем исследованном диапазоне степеней наполнения, однако для каждого типа инициатора их абсолютные значения незначительно отличаются. При использовании в качестве инициатора ПБ - зависимость скорости фронта полимеризации от начальной концентрации инициатора для

композитов, наполненных мелом (содержание наполнителя – от 20 до 40% масс.), описывается уравнением  $u \sim I_0^{0,43 \pm 0,02}$ . При использовании АИБН, по мере наполнения ААм мелом, порядок по инициатору возрастает до 0,48 (при степени наполнения 50% масс.).

Различие в абсолютных значениях порядков по инициаторам для смесей, наполненных бентонитом, диатомитом и мелом, по всей вероятности, обусловлено как строением и структурой наполнителей, так и природой химических соединений на поверхностных слоях бентонита, диатомита и мелкодисперсного мела.

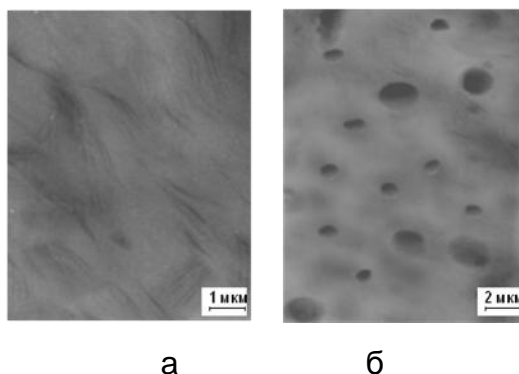
Интересно отметить, что при использовании других, более грубодисперсных, чем мел, наполнителей (вспученный перлит, хлористый калий) зависимость скорости фронта от концентрации ПБ и АИБН описывается закономерностями, полученными для мелкодисперсного мела.

### ***3.1.5. Морфологические особенности полиакриламид/бентонит, диатомит нанокомпозитов***

Текстуры образцов нанокомпозитов, полученных фронтальной полимеризацией акриламида добавками бентонита (20% масс) и диатомита (20% масс), представлены на рис. 3.1.5.1. Данные рис. 3.1.5.1 а показывают, что в ходе фронтальной полимеризации наблюдается расслоение частиц бентонита, которые равномерно распределены по объему полимерного связующего. При этом, согласно рис. 3.1.5.1 б, частицы добавленного диатомита также равномерно распределены в объеме полимерной матрицы.

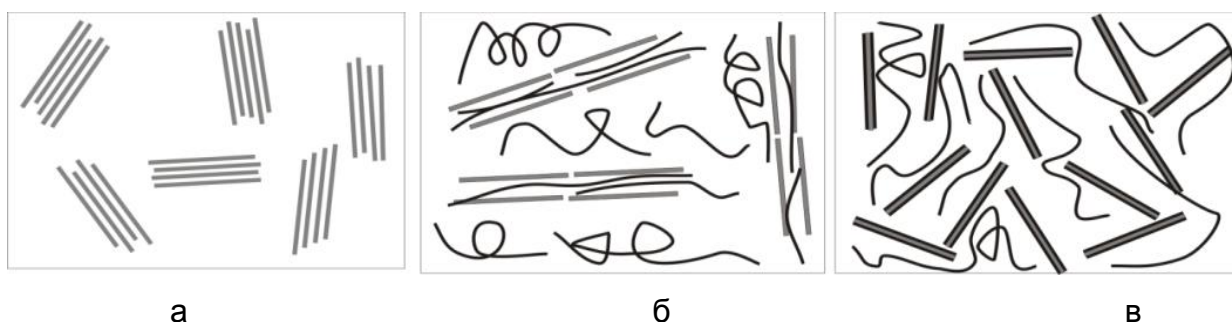
В работе [21] нами было показано, что фронтальный режим способствует равномерному распределению нанодобавок в конечной полимерной матрице. Достаточно равномерное распределение, как отдельных слоев бентонита, так и добавок диатомита также может быть объяснено фронтальным режимом полимеризации. В данном случае тепловая волна приводит к равномерному распределению частиц, а зона реакции к их фиксации в уже полученном полимерном композите.

Как видно из рис. 3.1.5.1 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.



**Рис.3.1.5.1. ТЕМ микрофотографии нанокомпозитов полиакриламид/бентонит(а) и полиакриламид/диатомит(б).**

Расслоение частиц бентонита (рис. 3.1.5.2 а,б) в ходе фронтальной полимеризации ААм, а также экзотермическое взаимодействие линейных макромолекул полиакриламида с поверхностью отдельных слоев (рис. 3.1.5.2 в), схематически может быть представлено следующим образом.



**Рис. 3.1.5.2. Схематическое изображение процесса расслоения бентонита в ходе фронтальной полимеризации**

При этом необходимо добавить, что в процессе фронтальной полимеризации имеет место [19-21] достаточно сильное взаимодействие

макромолекул линейного полиакриламида с поверхностью отдельных слоев бентонита. В результате, на границе раздела фаз может формироваться твердая аморфная фракция [19-21] из линейных макромолекул полиакриламида, приводящая к заметному изменению относительной теплоемкости, температуры стеклования и динамических механических свойств нанокомпозитов в зависимости от степени наполнения.

### **3.2. Нанокомпозиты полиметилметакрилат/SiO<sub>2</sub> и динамические - механические свойства**

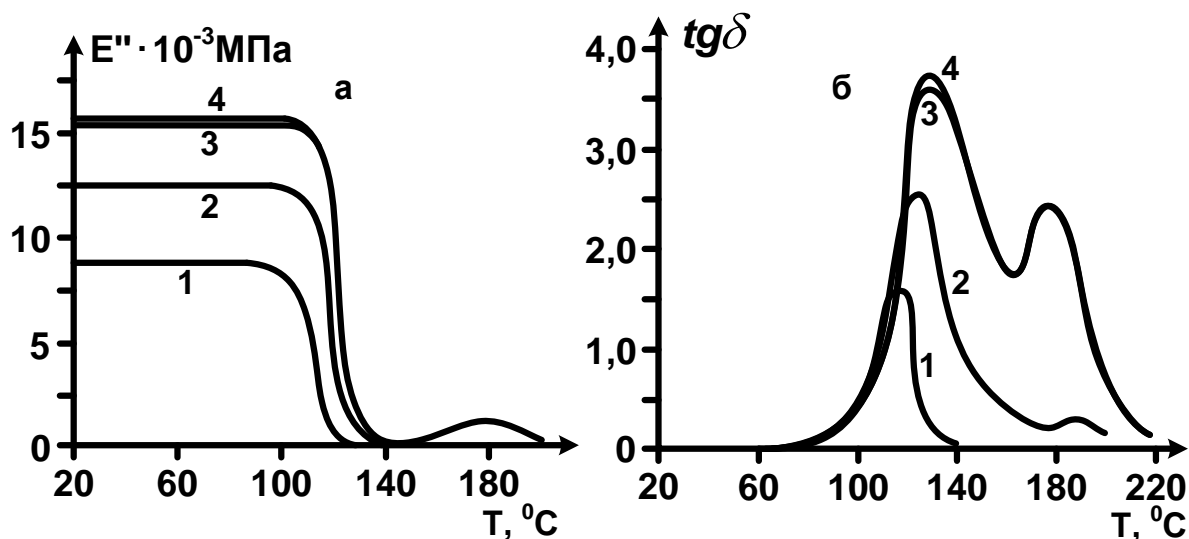
Изменения динамического модуля упругости ( $E''$ ) и тангенса угла механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) от температуры для нанокомпозитов полиметилметакрилат/SiO<sub>2</sub> с разным содержанием SiO<sub>2</sub> (10 нм) представлены [13,23] на рис. 3.2.1 а, б.

Анализ данных зависимости  $E''$  от температуры (рис. 3.2.1 а) показывает, что увеличение количества нанонаполнителя (кривые 1-3) до 30-35% приводит к повышению динамического модуля, а выше 35% наполнения, величина  $E''$  практически не зависит (кривая 4) от добавок SiO<sub>2</sub>. Наблюдаемое при этом некоторое расширение области стеклообразного состояния (кривые 1-3) свидетельствует о формировании ТАФ на поверхности частиц SiO<sub>2</sub>.

Эти результаты подтверждаются данными по влиянию количества SiO<sub>2</sub> на тангенс угла механических потерь. Действительно, из данных рис. 3.2.1 б (кривые 1-3) следует, что интервал температур основных механических потерь связан с расстеклованием полимерного связующего нанокомпозита.

При этом увеличение количества SiO<sub>2</sub> (до 30 - 35%) приводит к расширению пиков механических потерь, их смещению в область высоких температур и увеличению максимальных значений. Наблюдаемое повышение пиков и их смещение в сторону высоких температур, как уже было отмечено, является результатом достаточно сильного взаимодействия макромолекул связующего с поверхностью зерен нанонаполнителя с формированием ТАФ.



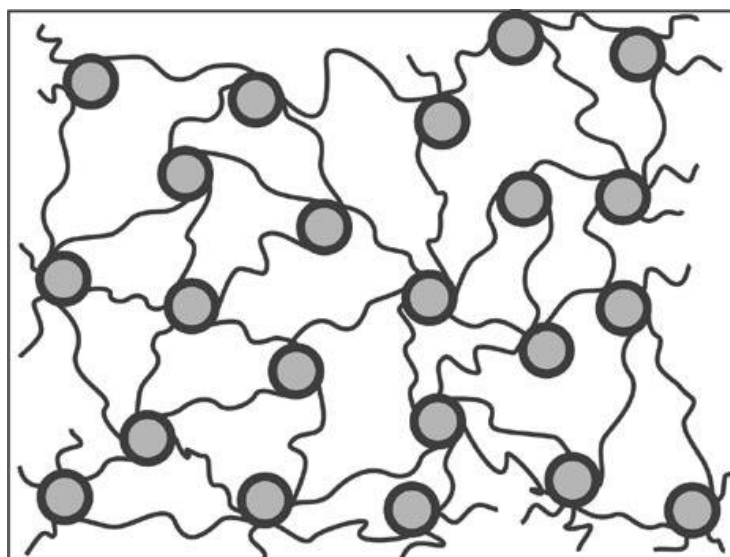


**Рис. 3.2.1. Изменение динамического модуля (а) и тангенса угла механических потерь (б) от температуры. Степень наполнения SiO<sub>2</sub> (% от массы мономера): 1 - 0, 2 - 20, 3 - 30, 4 – 45 [13].**

Однако для кривых основных механических потерь (рис. 3.2.1 б) остается непонятным вторичный переход в интервале температур  $\sim 140 - 190$  °С для образцов нанокомпозитов со степенью наполнения от 30% и выше. Наличие подобного вторичного перехода в качестве составляющей основного пика тангенса угла механических потерь отмечено и в работах [18,41], где оно связывается с вторичным стеклованием полимерных нанокомпозитов.

По - видимому, существование наблюдаемых на рис. 3.2.1 б вторичных переходов можно объяснить тем, что отдельные макромолекулы, участвующие в процессе формирования ТАФ, могут связывать наночастицы SiO<sub>2</sub> с образованием структур, типа пространственных трехмерных полимерных сеток [12,23,128] (рис. 3.2.2).

Очевидно, что формирование структур типа представленных на рис. 3.2.2 может достаточно сильно влиять на свойства синтезируемых полимерных нанокомпозитов.



**Рис. 3.2.2. Схематическое представление «пространственных» сеток и формирования ТАФ на поверхности наночастиц  $\text{SiO}_2$  [13,23].**

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- использование поверхностно-активных веществ позволяет достаточно равномерно распределить нанонаполнители в исходной реакционной среде
- фронтальная полимеризация является позитивным технологическим фактором, способствующим деагломерации частиц в мономерной среде и фиксации равномерного распределения наночастиц в уже полученном полимерном композите
- в процессе фронтальной полимеризации наблюдается достаточно сильное взаимодействие макромолекул ПММА с поверхностью наночастиц. В результате на границе раздела фаз формируется ТАФ, приводящая к заметному изменению относительной теплоемкости, температуры стеклования и динамических механических свойств нанокомпозитов в зависимости от степени наполнения.

### **3.3. Фронтальная сополимеризация акриламида с метилметакрилатом и акриламида со стиролом в присутствии наночастиц $\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , теплофизические свойства полученных нанокомпозитов**

Фронтальная полимеризация [13,17,23,28-36] является простым и удобным технологическим методом синтеза нанокомпозитов с обеспечением равномерного распределения наночастиц в полимерной матрице [13,37,38]. В работах [13,17,39] исследованы теплофизические и динамические - механические свойства нанокомпозитов, полученных фронтальной полимеризацией метилметакрилата (ММА) в присутствии  $\text{SiO}_2$ . Теплофизические свойства полимерных нанокомпозитов также исследованы в ряде работ [42-46]. Показано [20-23,39,43,45] наличие химического взаимодействия макромолекул полиметилметакрилата (ПММА) с поверхностью  $\text{SiO}_2$  и практическая инертность макромолекул полистирола (ПС) к тем же наночастицам. Интересно, что способ полимеризации метилметакрилата (эмульсионная, микро - эмульсионная в сопровождении высокочастотных акустических полей [20-23] и фронтальная [5,39,46-48]) не влияет на характер изменения относительной теплоемкости от количеств нанодобавок  $\text{SiO}_2$ . На основе полученных результатов авторами работ [5,20-23,39,46-48] показано образование (формирование) твердой аморфной фракции (ТАФ) полимерного связующего ПММА на поверхности наночастиц  $\text{SiO}_2$ . При этом показано, что толщина ТАФ не зависит от способа полимеризации и определяется природой и размерами наночастиц [39,46].

В работах [5,44-46] методом золь - гель синтеза получены нанокомпозиты - натуральный каучук, полидиметилсилоксан/ $\text{SiO}_2$  с разным содержанием наночастиц. Исследованы теплофизические и релаксационные свойства образцов нанокомпозитов [45] и на основе полученных результатов показано, что сегментальная подвижность сформированной на поверхности наночастиц полимерной фракции на 2 - 3 порядка замедленна по сравнению с чистым полимером.

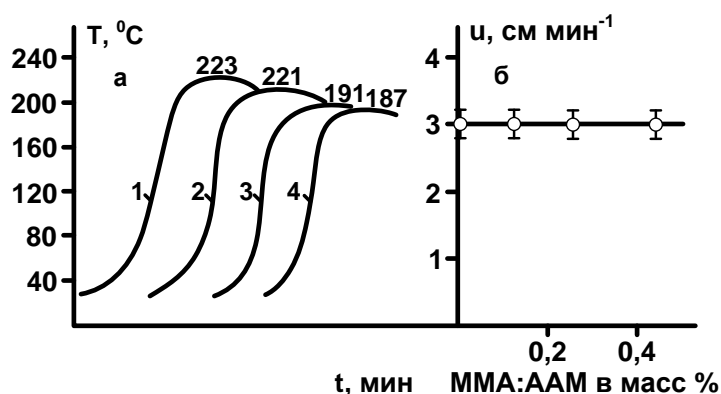
Таким образом, анализ результатов работ [5,20-23,39-48] показывает, что не до конца выяснена роль полимерного связующего в процессе

формирования ТАФ и на ее характерные размеры. Поэтому возникла необходимость [46,47,48] методом фронтальной сополимеризации акриламида (ААМ) с ММА и акриламида со стиролом (СТ) синтезировать нанокомпозиты ААМ + ММА/SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ААМ + СТ/SiO<sub>2</sub>,TiO<sub>2</sub> и исследовать теплофизические свойства синтезированных нанокомпозитов с выяснением особенностей формирования межфазного слоя в зависимости от количества нанодобавок SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>.

### 3.3.1. Влияние количеств наночастиц на температурные профили и скорость фронтальной сополимеризации

Температурные профили и изменение скорости фронтальной сополимеризации ААМ с ММА [46-48] под действием ДЦПК представлены на рис. 3.3.1.1. Из кривых рис. 3.3.1.1 а видно, что с увеличением количеств 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. 3.3.1.1 б) с уменьшением количества ААМ в исходной смеси сомономеров, по всей вероятности, связано с высокой скоростью распространения тепловых полимеризационных волн чистого ММА.



**Рис. 3.3.1.1. Температурные профили (а) фронтальной сополимеризации ААМ с ММА при соотношении сомономеров ААМ : ММА, 100:0 - 1, 90:10 - 2, 80:20 - 3, 70:30 - 4 и изменение скорости фронта (б) от соотношения сомономеров.**

Аналогичный характер поведения температурных профилей наблюдается и при фронтальной сополимеризации ААМ со СТ. Однако в последнем случае увеличение количеств СТ в исходной смеси сомономеров приводит к незначительному уменьшению скорости фронта.

Необходимо отметить, что в дальнейших экспериментах соотношение сомономеров (ААМ : MMA и ААМ : СТ) авторами [46-48] сохранялось постоянным (80 : 20), что связано лишь с удобством эксперимента.

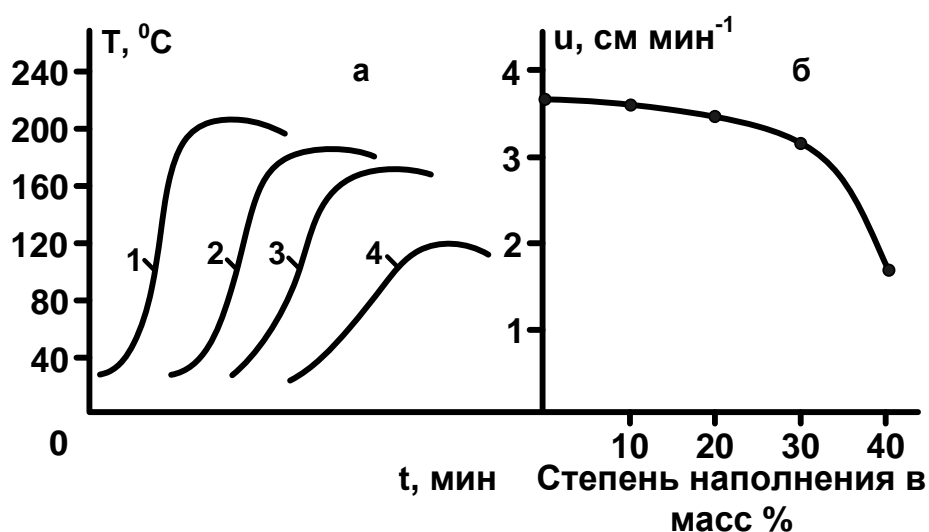
Влияние количеств наночастиц  $\text{SiO}_2$  на температурные профили фронтальной сополимеризации ААМ с MMA и на скорость фронта представлены на рис. 3.3.1.2 а, б. Из кривых 1–4, рис. 3.3.1.2 а, видно, что добавление наночастиц влияет как на структуру тепловых полимеризационных волн, так и на предельную температуру разогрева.

Необходимо отметить, что значения величины предельной температуры ( $T_{\text{пр}}$ ) тепловых волн, как и в работах [7,22,23], уменьшаются непропорционально количеству нанонаполнителя  $\text{SiO}_2$ . Так, из кривых 1-4 рис. 3.3.1.2 а видно, что до степеней наполнения 25-30 % величина  $T_{\text{пр}}$  уменьшается достаточно медленно, а затем заметно быстрее.

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 [7,22]. При больших же количествах нанодобавок (выше 30 – 35 %) имеет место их агломерация, приводящая к уменьшению интенсивности взаимодействия макромолекул связующего с поверхностью агломерированных частиц  $\text{SiO}_2$ .

Скорость фронтальной сополимеризации ( $u$ ) ААМ с MMA в присутствии разных количеств наночастиц  $\text{SiO}_2$  меняется в соответствии с изменением величины  $T_{\text{пр}}$ . Действительно, из данных рис. 3.3.1.2 б видно, что при добавлении в реакционную среду наноразмерного  $\text{SiO}_2$  величина  $u$  вначале меняется незначительно и лишь после 25 – 30 % наполнения начинает уменьшаться достаточно интенсивно. Закономерности фронтальной сополимеризации ААМ с MMA меняются аналогично при нанодобавках  $\text{TiO}_2$ .

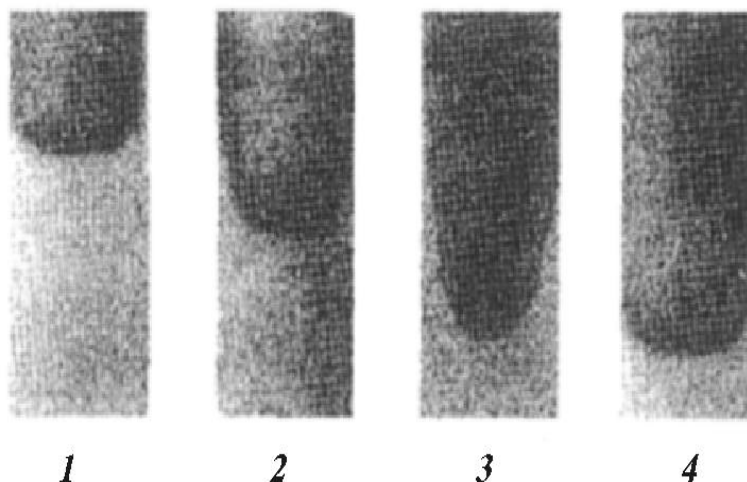
Следует отметить, что приведенные данные (рис. 3.3.1.2 а и б) по исследованию закономерностей фронтальной сополимеризации ААМ+ММА с различными нанодобавками ( $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ ), аналогичны результатам по сополимеризации ААМ+СТ с теми же нанодобавками, поэтому здесь они не приводятся. Более того, данные представленные на рис. 3.3.1.2, показывают, что влияние количеств наночастиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  на закономерности фронтальной сополимеризации идентичны результатам, полученным в работе [7] и представленным в предыдущих параграфах.



**Рис. 3.3.1.2. Влияние количества  $\text{SiO}_2$  на температурные профили (а) и скорость сополимеризационного фронта (б). Соотношение сомономеров ААМ : ММА = 80 : 20, количество  $\text{SiO}_2$  % массовых от количества ААМ и ММА.**

Результаты наблюдений, полученные авторами [16], по определению геометрических форм фронта, представлены на рис. 3.3.1.3. Как видно из данных рис. 3.3.1.3, в какой - то фиксированный момент времени форма фронта практически является плоской (рис. 3.3.1.3, образец 1). Затем происходит постепенное ее удлинение (рис. 3.3.1.3, образцы 2, 3), далее снова приобретает плоскую форму (рис. 3.3.1.3, образец 4). Как уже было отмечено, наблюдаемое изменение формы фронта авторы связывают с разностью температур в радиальном направлении. Действительно, относительно высокая температура в центральной части реактора приводит к

более высокой скорости распространения фронта по сравнению с периферийной частью.

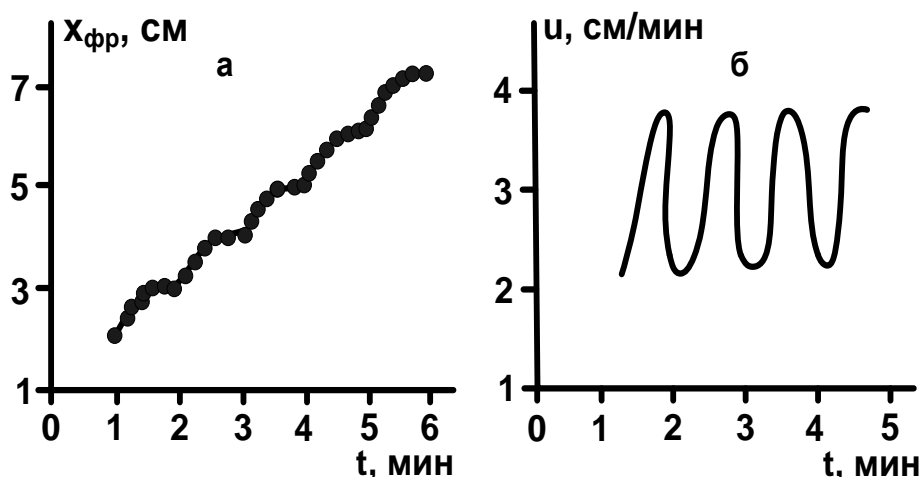


**Рис. 3.3.1.3. Динамика изменения формы фронта. Фотографии сделаны с интервалами в 20 с.**

Подобная ситуация создает градиент скоростей распространения фронта в радиальном направлении, что и приводит к искажению, т.е. к удлинению формы фронта с формированием своего рода удлиняющегося "языка". Очевидно, что параллельно с удлинением формы фронта, температура в периферийной части образца уменьшается настолько, что фронт распространяется не только в осевом, но в радиальном направлении, т.е. от центра к периферии, приводящем к восстановлению плоской формы фронта. Поэтому в течение некоторого времени форма фронта остается практически плоской (рис. 3.3.1.3, образец 4), пока увеличение скорости фронта в осевой части реактора снова приводит к ее искажению. Согласно авторам [16] описанная картина может повторяться многократно. В свою очередь чередование плоских и продолговатых форм фронта приводит к периодическим изменениям скорости распространения волны ( $u$ ), что и является причиной возникновения колебательных режимов фронтального отверждения с постоянной амплитудой (рис. 3.3.1.4 а, б).

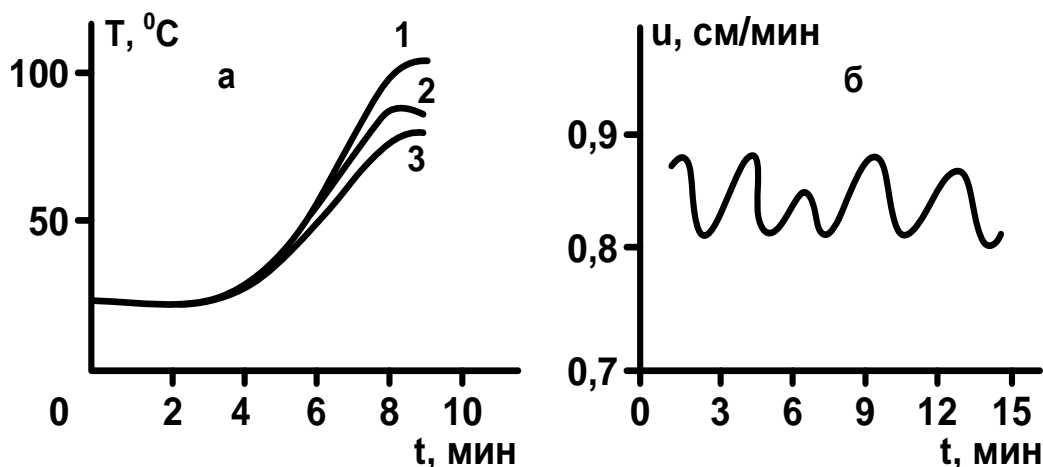
Анализ данных, полученных авторами [16] показывает, что потеря устойчивости фронтальных режимов может наблюдаться также вследствие уменьшения скорости тепловыделения экзотермической реакции

взаимодействия эпоксидных групп с м - ФДА. Поэтому авторы исследовали влияние концентрации пассивного разбавителя Э-41 на тепловые режимы фронтального отверждения.



**Рис. 3.3.1.4. а - Зависимость координаты ( $X_{fr}$ ) фронта от времени при эквимолярном соотношении эпоксидных и амино – групп, б - колебательный режим фронтального отверждения.  $T_0=25^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{ок}=10^{\circ}\text{C}$ .**

Как видно из данных рис. 3.3.1.5 действительно, увеличение доли эпоксидианового олигомера Э – 41 в реакционной смеси приводит к уменьшению предельных температур тепловых волн (рис. 3.3.1.5 а) и образованию колебательных режимов (рис. 3.3.1.5 б).



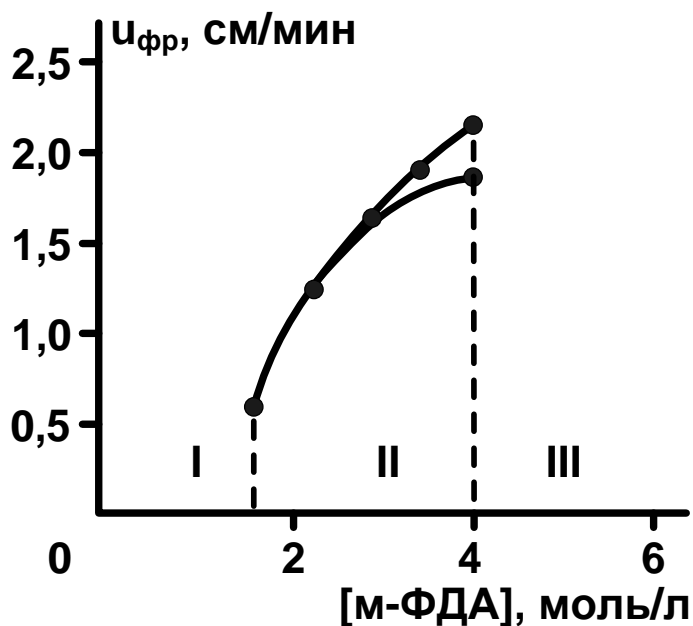
**Рис. 3.3.1.5. Температурные профили (а) (термопары помещены в тех же позициях, что и на рис. 3.3.1.1) и скорость изменения фронта (б) при отверждении реакционной смеси состава ЭД - 20 : Э - 41 = 60 % : 40% (вес/вес).  $T_0=25^{\circ}\text{C}$ ,  $T_3=80^{\circ}\text{C}$ .**



Варьирование концентрации ЭД – 20 и Э – 41 позволило авторам [16] определить пороговый состав реакционных смесей, обеспечивающий устойчивый режим фронтального отверждения. Для исследованных систем, пороговый состав реакционной смеси обеспечивающий устойчивый стационарный фронтальный режим процесса отверждения, соответствует 75 % вес/вес для Э-41 и 25 % вес/вес. для ЭД - 20.

При исследовании макрокинетических особенностей фронтального отверждения эпоксидных олигомеров, когда фронт реакции распространяется вертикально снизу вверх, впервые обнаружено [16] явление инверсии направления распространения фронта. Подобное изменение направления распространения фронта авторы [16] связывают с тепловым конвективным массопереносом компонентов реагирующей массы. Наблюдаемая инверсия, т.е. изменение направления распространения фронта отверждения, вначале приводит к потере устойчивости фронтальных режимов, а затем и к их полному погашению. Здесь дело в том, что сразу же после инициирования фронтальных режимов (к нижнему торцу реактора прилагается горячая металлическая поверхность с температурой равной ~200 °С), начинается интенсивный тепловой конвективный массоперенос компонентов реакционной смеси. В результате происходит перераспределение компонентов реакционной среды – верхние слои реагирующей массы обогащаются горячими олигомерами ЭД-20, Э – 41, что и приводит к разогреву этих слоев до максимальной температуры. В результате формируются ниспускающиеся фронтальные режимы, которые быстро гаснут вследствие дефицита компонентов в срединных слоях реагирующей среды. Действительно химический анализ образцов, полученных в условиях инверсионного фронта, показывает [16], что состав компонентов отвержденных образцов зависит от интенсивности теплового конвективного массопереноса, что в свою очередь определяется вязкостью начальной реагирующей смеси. Поэтому для проведения фронтальной поликонденсации эпоксидиановых олигомеров в восходящих устойчивых фронтальных режимах авторы [16] предлагают - увеличить вязкость исходной реакционной смеси либо формированием преполимера, в котором

первичные аминогруппы частично химически связаны с эпоксидными группами либо добавлением более высокомолекулярного олигомера Э - 41 к ЭД - 20. Варьирование концентрации м-ФДА на стадии синтеза преполимера показывает, что границы автоволнового отверждения зависят только от концентрации м-ФДА. При этом авторы [16] наблюдали три области различных режимов фронтального отверждения смеси эпоксидиановых олигомеров Э – 41, ЭД – 20 (рис. 3.3.1.6).

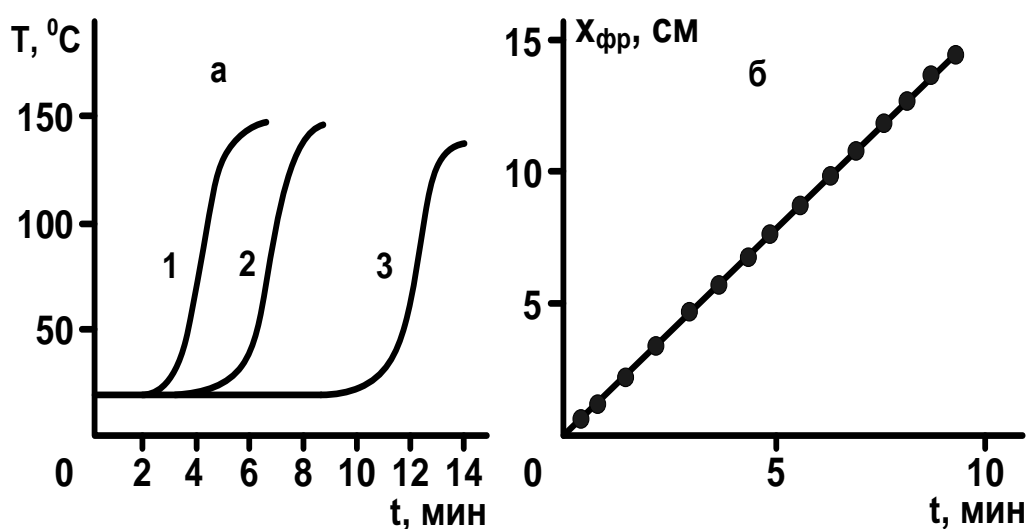


**Рис. 3.3.1.6. Зависимость скорости фронта от концентрации м - ФДА для преполимера и границы устойчивости.**

Первая область (рис. 3.3.1.6, I), соответствует низким скоростям распространения тепловых волн отверждения. Несмотря на то, что вязкость начальной реагирующей смеси высокая, область I характеризуется неустойчивостью фронтального отверждения смеси ЭД – 20, Э - 41 с формированием колебательных и разнообразных спиновых режимов.

Вторая область (рис. 3.3.1.6, II) соответствует устойчивым фронтальным режимам процесса отверждения. Интересно, что для смесей ЭД – 20 с Э – 41, существует также верхнее пороговое значение концентрации м – ФДА, равное  $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . При концентрациях м – ФДА, попадающих в область III (более чем  $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ), конвективный массоперенос усиливается с формированием неустойчивых фронтальных режимов.

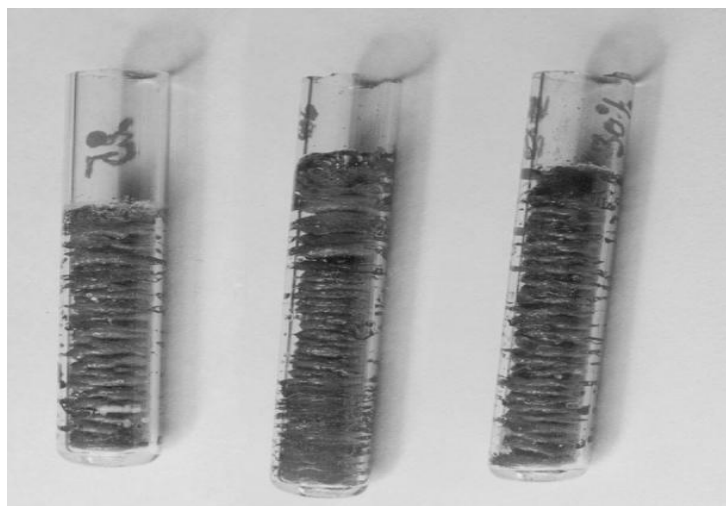
Исследования фронтальных режимов [16] ЭД - 20 с добавками различных количеств Э - 40 (без использования преполимера) показывают, что границы тепловой устойчивости волновых режимов зависят также и от плотности начальной реагирующей смеси. Из данных, представленных на рис. 3.3.1.7, следует, что при отношении ЭД-20 : Э-41 = 75 : 25 % масс./масс. авторы [16] наблюдали устойчивый режим волны отверждения, распространяющийся со скоростью 1.8 см/минут.



**Рис. 3.3.1.7. Температурные профили (а) и зависимость координаты фронта от времени (б) для соотношения реагирующей смеси с ЭД - 20 : Э-40 = 75 : 25 % масс./масс.,  $T_0=25^\circ\text{C}$ ,  $T_3=120^\circ\text{C}$ . Термодпары расположены в центре образца, расстояния между термодпарами: 1 и 2 - 3 см, 2 и 3 - 6 см.**

В нестационарных режимах фронтальной полимеризации формируются нелинейные явления [129] в виде разнообразных спиновых режимов. Фотографии некоторых экспериментальных образцов представлены рис. 3.3.1.8.

В области плотностей, находящихся выше и ниже кривых 1 и 3, фронтальные режимы полимеризации Со-содержащего металлокомплексного мономера отсутствуют.



***Рис. 3.3.1.8. Спиновые режимы, полученные фронтальной полимеризацией Co - содержащего металлокомплексного мономера.***

Необходимо также отметить, что добавки инертных наполнителей, типа  $\text{SiO}_2$  или  $\text{TiO}_2$ , приводят к богатому разнообразию нелинейных явлений, подтверждением которых, согласно данным авторов, является появление разноголовых спинов на поверхности полученных образцов, подобных тем, что представлены на рис. 3.3.1.8.

## ГЛАВА 4

### ГРАДИЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

#### ***4.1. Синтез градиентных материалов методом фронтальной полимеризации.***

Как уже отмечалось ранее, фронтальная полимеризация распространяется автоволновым путем. Именно благодаря фиксации той структуры, которая формируется в данном слое, фронтальная полимеризация, в отличие от всех традиционных методов синтеза композитов, позволяет получать материалы с градиентными свойствами в одном отдельно взятом образце. На рисунке 4.1.1 представлена фотография образца с градиентными свойствами, полученного методом фронтальной полимеризации.



***Рис. 4.1.1. Образец с градиентными свойствами, полученный методом фронтальной полимеризации.***

## ГЛАВА 5

### ПРИЛОЖЕНИЕ

#### **5.1. Постановка тепловой задачи оптимального управления процессом охлаждения и анализ результатов численного счета**

Для определения оптимальных тепловых режимов процесса охлаждения образцов поли-ε-капролактама можно ограничиться решением задачи для одной половины образца, а на оси симметрии ( $r = 0$ ) потребовать выполнения условия адиабатичности. С учетом сказанного, уравнение теплопроводности для полимерной массы имеет вид:

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_1 \frac{1}{r} \left( \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + q_\beta W_\beta \quad (5.1.1)$$

при  $0 < r < r_1$

где  $c_1$  - теплоемкость полимерной массы,  $\rho_1$ ,  $\lambda_1$  - плотность и коэффициент теплопроводности реакционной среды,  $T$ -температура,  $r$ -координата в радиальном направлении,  $t$ -время,  $q_\beta$  - тепловой эффект кристаллизации,  $r_1$ - радиус реактора.

При  $r = 0$ , на оси симметрии выполняется условие адиабатичности

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (5.1.2)$$

и предполагается, что на границе  $r_1$  контакт между полимером и стенками реактора является идеальным, т.е. при  $r = r_1 - 0$  выполняются условия

$$T|_{r=r_1-0} = T|_{r=r_1+0} ; \quad \lambda_1 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_1-0} = \lambda_2 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_1+0} \quad (5.1.3)$$

где  $\lambda_2$ -коэффициент теплопроводности стенок реактора. На внешней границе стенки реактора, т.е.  $r = r_2$ , теплообмен осуществляется по закону Ньютона

$$\lambda_1 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_2} = h \frac{S}{V} [T - Tr1(t)] \quad (5.1.4)$$

При этом температура стенок реактора, т.е.  $T_{r_1}(t)$  является параметром управления. Предполагается также, что в начальный момент времени, температуры полимерной массы и стенок реактора одинаковы по всему диаметру реактора, т.е. выполняются условия

$$T = T_{nl} \quad \text{при} \quad t = 0, \quad 0 \leq r \leq r_1 \quad (5.1.5)$$

В уравнении (5.1.1)  $W_\beta$  скорость кристаллизации, которая задается уравнением [14]

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = W_\beta = K_0 \exp \left[ \frac{E}{RT} - \frac{\psi T_{nl}}{T(T_{nl} - T)} \right] (1 + C_0 \beta) [\beta_p(T) - \beta] \quad (5.1.6)$$

где  $\beta$  и  $\beta_p$  – текущая и равновесная степени кристалличности, зависящие от температуры и молекулярной массы образовавшегося полимера,  $T_{nl}$  – равновесная температура плавления,  $R$  – газовая постоянная,  $K_0$ ,  $E$ ,  $\psi$ ,  $C_0$  – константы.

Начальные условия для системы (5.1.1)-(5.1.6) определяются температурой адиабатического разогрева ( $T_a$ ) первой стадии процесса – фронтальной анионной активированной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама. Если температура адиабатического разогрева  $T_a < T_{nl}$  ( $T_{nl}$  – температура плавления кристаллического поли- $\epsilon$ -капролактама), то  $\beta_p(T_a) \neq 0$ , а при  $T_a = T_{nl}$ ,  $\beta_p(T_{nl}) = 0$ .

Для общности процесса начальная температура охлаждающейся полимерной массы принята равной температуре плавления кристаллического поли- $\epsilon$ -капролактама.

Таким образом, для случая, когда  $T_a = T_{nl}$ , начальные условия для системы дифференциальных уравнений (5.1.1)-(5.1.6) могут быть записаны следующим образом:

$$T(x, 0 \leq r \leq r_{1+}) = T_{nl}; \quad \beta_p(T_{nl}) = 0 \quad \text{при} \quad t = 0 \quad (5.1.7)$$

Управление процессом охлаждения расплавленного поли- $\epsilon$ -капролактама подразумевает определение такого закона изменения функции  $T_{r_1}(t)$ , который обеспечивает однородное распределение, как температуры, так и степени кристалличности по радиусу реактора в

течение всего процесса. В противном случае, кристаллизация, начавшаяся у стенок реактора, может распространяться по радиальному направлению и в результате кристаллизационной усадки в центре образца может образоваться пустота, приводящая к нарушению сплошности среды. Необходимо также отметить, что, если в интервале температур от  $T_a$  до температуры стеклования  $T_g$ , главным требованием является минимизация температурно-кристаллизационных неоднородностей, то ниже температуры  $T_g$ , важным фактором в управлении становится также и учет времен релаксаций остаточных напряжений, которые возникают за счет кристаллизационной и термической усадок. Учет времен релаксаций подразумевает совместное решение уравнений (5.1.1)-(5.1.7) с уравнениями по деформированию вязкоупругих сред с изменяющимися во времени свойствами охлаждающегося и кристаллизующегося материала. Однако специально отметим, что подобные задачи здесь не будут рассматриваться. Поэтому в законе управления косвенным образом будут учтены времена релаксаций, подобно тому, как это проводится при термообработке образцов пространственно-сшитых трехмерных полимеров, например, полученных отверждением полиэфиракрилатов [24] или эпоксидиановых олигомеров [25].

Допустимым управлением на границе образца может считаться функция  $T_{r_1}(t)$ , если решение системы удовлетворяет ограничениям:

$$h_1(t) = \max_r T(r,t) - \min_r T(r,t) < a_1 \quad (5.1.8)$$

$$h_2(t) = \max_r \beta(r,t) - \min_r \beta(r,t) < a_2 \quad (5.1.9)$$

Временем окончания процесса охлаждения  $t_k$  считается

$$T(r, t_k) = T_s \quad (5.1.10)$$

где  $T_s$  - температура эксплуатации получаемого образца равна, например, комнатной температуре.

В неравенствах (5.1.8)-(5.1.10)  $a_1, a_2$  - наперед заданные величины ( $a_1=1^\circ\text{C}$ ,  $a_2=1\%$ ), определяющие допустимый перепад температуры и степени кристалличности в течение процесса охлаждения. При этом в

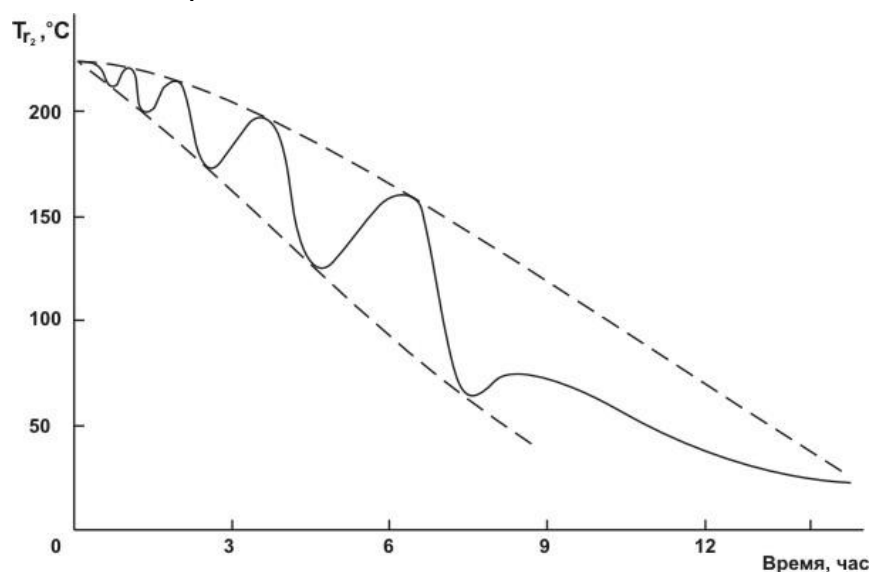


классе допустимых функций  $T_r(t)$ , требуется найти такую, чтобы  $t_k$  была минимальной.

Отметим, что алгоритм поиска оптимальных тепловых режимов охлаждения на отдельных временных этапах допускает нарушение ограничения (5.1.8), (5.1.9) с обязательной возможностью управлять процессом с выполнением указанных неравенств на важных стадиях экзотермической кристаллизации. Однако, если на каком-то этапе счета, нарушение неравенств (5.1.8), (5.1.9) приводит к неуправляемому развитию процесса, то алгоритм предусматривает возврат к любому этапу счета и поиск новых путей оптимального управления.

Следует отметить, что нарушение ограничений (5.1.8), (5.1.9) на отдельных временных этапах охлаждения, но при их строгом соблюдении, на последующих этапах преследует цель существенно уменьшить время охлаждения, что вполне допустимо для термопластических аморфных и кристаллических полимеров.

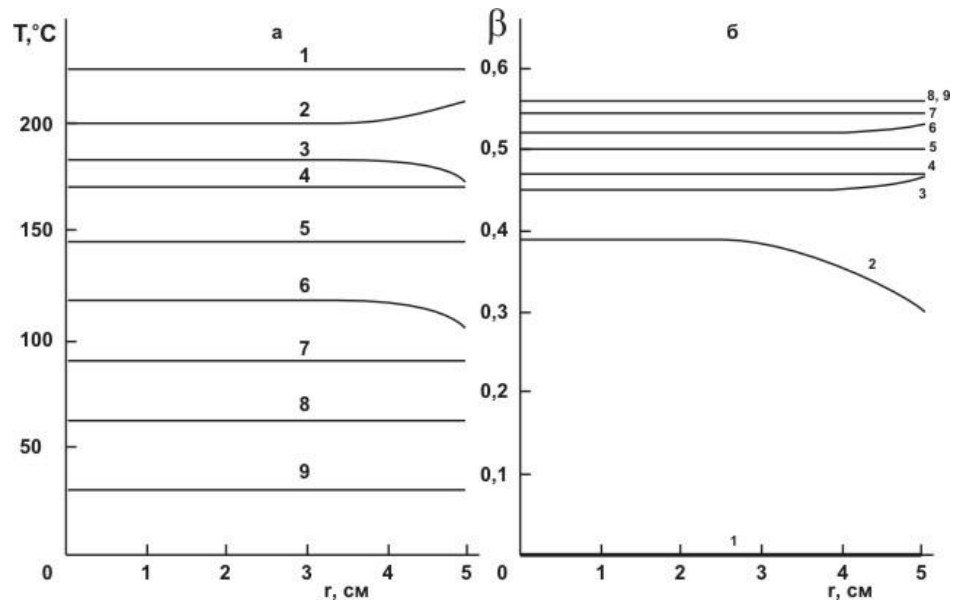
В результате многочисленных вычислительных экспериментов, с учетом ограничений (5.1.8), (5.1.9), была найдена зависимость  $T_r(t)$ , представленная на рис. 5.1.1.



**Рис. 5.1.1. Оптимальный режим охлаждения расплавленного поли-ε-капролактама в реакторе цилиндрической формы. Высота реактора – 0,15 м, диаметр – 0,05 м.**

На рис.5.1.2 представлено пространственно-временное распределение температуры (рис. 5.1.2 а) и степени кристалличности

(рис. 5.1.2 б) по радиусу реактора для управляемого режима охлаждения (рис. 5.1.1).



**Рис. 5.1.2. Пространственно-временное распределение температуры (а) и степени кристалличности (б) по радиусу реактора. Начальная температура 225°С, время-час: 0,5(1); 1,7(2); 2,3(3); 3(4); 4,7(5); 6,3(6); 6,9(7); 7,5(8); 13(9).**

Из данных рис.5.1.2 видно, что, действительно, на отдельных этапах охлаждения наблюдается нарушение требований (5.1.8), (5.1.9). При этом на основе численного счета показана более эффективная управляемость процессом, если на начальных стадиях охлаждения выполняются соотношения

$$T(r=0,t) - T(r=r_1-,t) < 0; \beta(r=0,t) - \beta(r=r_1-,t) > 0 \quad (5.1.11)$$

т.е. в центральной части реактора температура ниже, а степень кристалличности выше, чем у стенок реактора. В противном случае, управляемость ухудшается и существенно увеличивается  $t_k$ -время охлаждения.

## **Выводы**

1. Показаны возможность и условия синтеза полимерных нанокомпозитов на базе акриламида, метилметакрилата и их сополимеров с добавками наноразмерных  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , 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  $\epsilon$ -капролактама.

## **Литература**

1. **Давтян С.П., Тоноян А.О.**, Монография, Теория и Практика Адиабатической и Фронтальной Полимеризации, Palmarium Academic Publishing, Deutschland (Germany), **2014**, Стр. 1-668.
2. **Sargsyan A.G., Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick C.**, The amount of immobilized polymer in PMMA SiO<sub>2</sub> nanocomposites determined from calorimetric data.// European Polymer Journal, **2007**, №8, PP.3113-3127.
3. **Sargsyan A.S., Tonoyan A.O., Davtyan S.P. , Schick C.**, Rigid Amorphous Fraction in Polymer Nano-Composites.// NATAS Notes, **2007**, V.39, №4, PP.6-13.
4. **Давтян С.П., Берлин А.А., Тоноян А.О., Шик К., Раговина С.З.**, Полимерные нанокомпозиты с равномерным распределением наночастиц в полимерной матрице, синтезированные методом фронтальной полимеризации.// Российские нанотехнологии, **2009**, Т. 4, №7–8, сс.489-498 .
5. **Тоноян А.О., Кетян А.Г., Закарян А.О., Сукиасян А.А., Сукиасян Ж.К., Давтян С.П.**, Нанокомпозиты полиакриламид/бентонит, полиакриламид /диатомит, полученные фронтальной полимеризацией. // Хим. Ж. Армении, **2010**, Т. 63, № 3,4, сс. 193-204.
6. **Давтян С.П., Тоноян А.О.**, Основы нанотехнологии. Наночастицы и полимерные нанокомпозиты, монография.// Ереван **2011**, 426 С., Изд. "Наука НАН РА".
7. **Вольперт В.А., Давтян С.П.**, Существование волны полимеризации при наличии кристаллического исходного вещества. // Докл. АН СССР, **1983**, т.273, №5, с.1155-1160.
8. **Volpert V.A., Volpert V.A., Davtyan S.P., Megrabova I.N., Surkov N. F.**, Two-Dimensional Combustion Modes in Condensed Flow //SIAM J. Appl. Math. **1992**, 52, 368-383.
9. **Liu X.H., Wu Q.J.**, PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation //Polymer, **2001**, 42, 10013.

10. **Huang X., Brittain W.J.**, Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate) nanocomposites by suspension and emulsion polymerization // *Macromolecules*, **2001**.- 34: 3255–3260.
11. **Липатов Ю.С., Привалко В.А.**, Стеклование в наполненных полимерных системах // *Высокомолекулярные соединения*. -**1972**. -Т. 14(A).- №11.- С.1643.
12. **Kalogerias I.M., Neagu N.R.**, Interplay of surface and confinement effects on the molecular relaxation dynamics of nanoconfined poly(methyl methacrylate) chains // *Eur. Phys. J.*- **2004**. -V.14. – PP. 193-204.
13. **Bershtein V.A., Egorova L.M., Yakushev P.N., Pissis P., Sysel P., Brozova L.**, Molecular dynamics in nanostructured polyimide–silica hybrid materials and their thermal stability // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* -**2002**. –V. 40. – PP. 1056-1069.
14. **Tabtiang A., Lumlong S., Venables R.A.**, The influence of preparation method upon the structure and relaxation characteristics of poly(methyl methacrylate)/clay composites // *Eur. Polym. J.* -**2000**. –V. 36. – PP. 2559-2568.
15. **Arrighi V., McEwena I.J., Qiana H., Serrano Prieto M.B.**, The glass transition and interfacial layer in styrene-butadiene rubber containing silica nanofiller // *Polymer* .-**2003**. –V. 44. – PP. 6259-6266.
16. **Ash B.J., Schadler L.S., Siegel R.W.**, Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites // *Mater Lett.* -**2002**. - V. 55. - P. 83.
17. **Ash B.J., Siegel R.W., Schadler L.R.**, Glass-transition temperature behavior of alumina/PMMA nanocomposites // *J Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* -**2004**. -V. 42.- P. 4371-4383.
18. **Miwa Y., Drews A.R., Schlick S.**, Detection of the direct effect of clay on polymer dynamics: The case of spin- labeled poly (methyl acrylate)/clay nanocomposites studied by ESR, XRD, and DSC // *Macromolecules*. -**2006**. -V. 39. - PP. 3304-3311.
19. **Mijovic J., Lee H.K., Kenny J., Mays J.**, Dynamics in polymer-silicate nanocomposites as studied by dielectric relaxation spectroscopy and dynamic mechanical spectroscopy // *Macromolecules*. -**2006**. -V.39. - PP. 2172-2182.

20. **Giannelis E.P., Krishnamoorti R., Manias E.**, Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes // *Adv. Polym. Sci.* -**1999**. -V.138. -P.107-147.
21. **Lee D.C., Jang L.W.**, Preparation and characterization of PMMA–Clay hybrid composite by emulsion polymerization // *J Appl. Polym. Sci.*- **1996**. -V. 61. - P. 1117-1122.
22. **Raftopoulos K.N., Pandis Ch., Apekis L., Pissis P., Janowski B., Pielichowski K., Jaczewska J.**, Polyurethane-POSS hybrids: Molecular dynamics studies // **2010** *Polymer* 51 (3), pp. 709-718.
23. **Mammeri F., Rozes L., Le Bourhis E., Sanchez C.**, Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films: Part II. Correlation between structure and mechanical properties of SiO<sub>2</sub>-PMMA hybrid materials // *J Europ. Ceram. Soc.* -**2006**. -V.26. -P.267-272.
24. **Vieweg S., Unger R., Hempel E., Donth E.**, Kinetic structure of glass transition in polymer interfaces between filler and SBR matrix // *J Non-Cryst. Solids.* - **1998**. -V.235. - PP. 470-475.
25. **Kirst K.U., Kremer F., Litvinov V.M.**, Broad-band dielectric spectroscopy on the molecular dynamics of bulk and adsorbed poly (dimethylsiloxane) // *Macromolecules.* - **1993**. - V.26. - PP. 975-980.
26. **Litvinov V.M., Spies H.W.**, HNMR study of molecular motions in polydimethylsiloxane and its mixtures with aerosols // *Makromol. Chem.* -**1991**. - V.192. -P. 3005-3019.
27. **Lin W.Y., Blum F.D.**, Segmental dynamics of bulk and silica-adsorbed poly(methyl acrylate) d(3) by deuterium nmr - the effect of molecular-weight // *Macromolecules.* -**1998**. - V.31. - P.4135-4142.
28. **Wurm A., Ismail M., Kretzschmar B., Pospiech D., Schick C.** Retarded crystallization in polyamide/layered silicates nanocomposites caused by an immobilized interphase // *Macromolecules* **2010**, 43 (3), pp. 1480-1487.
29. **Haraguchi K., Li H.J.**, Mechanical properties and structure of polymer-clay nanocomposite gels with high clay content// *Macromolecules.* -**2006**, -V.39. - PP.1898-1905.

30. **Fragiadakis D., Pissis P., Bokobza L.**, Glass transition and molecular dynamics in poly (dimethylsiloxane)/silica nanocomposites // *Polymer*. -**2005**. - V. 46. -PP. 6001-6008.
31. **Tsagaropoulos G., Eisenberg A.**, Dynamic Mechanical Study of the Factors Affecting the Two Glass Transition Behavior of Filled Polymers. Similarities and Differences with Random Ionomers // *Macromolecules*. -**1995**. -V. 28. -P. 6067-6077.
32. **Salaniwal S., Kumar S.K., Douglas J.F.**, Amorphous solidification in polymer-platelet nanocomposites // *Phys. Rev. Lett.* -**2002**. -V. 8. -P. 258301.
33. **Donth E.**, *The Glass Transition* // Springer, Berlin, **2001**.
34. **Suzuki H., Grebowicz J., Wunderlich B.**, The glass transition of polyoxymethylene // *British. Polym. J.* -**1985**. -V. 17. - PP. 1-3.
35. **Wunderlich B.**, Reversible Crystallization and the Rigid Amorphous Phase in Semicrystalline Macromolecules // *Progr. Polym. Sci.* -**2003**. -V. 28. - P.383-450.
36. **Wunderlich B.**, The atlas data base on heat capacities of polymers // *Pure Appl. Chem.* -**1995**. -V. 67. - PP.1019-1026.
37. **Minakov A.A., Mordvintsev D.A., Tol R., Schick C.**, Melting and reorganization of the crystalline fraction and relaxation of the rigid amorphous fraction of isotactic polystyrene on fast heating (30,000 K/min) // *Thermochim. Acta.* -**2006**. -V. 442.-PP. 25-30.
38. **Minakov A.A., Mordvintsev D.A., Schick C.**, Melting and reorganization of poly (ethylene terephthalate) on fast heating (1000 K/s) // *Polymer*. -**2004**. - V.45. - PP. 3755-3763.
39. **Ishida Y., Yamafuji K., Ito H., Takayanagi M.**, Effects of degree of crystallinity upon dielectric behaviors in some aromatic polyesters // *Kolloid Z. Polym.* - **1962**. -V.184. - PP.97-108.
40. **Давтян С.П., Тоноян А.О., Берлин А.А.**, Успехи и проблемы процессов фронтальной полимеризации.// *Обзорный журнал по химии*, **2011**, Т.1,№1, сс. 58-96.

41. **Tonoyan A.O., Scick Ch., Davtyan S.P.**, Intercalated Nanocomposites Based on High-Temperature Superconducting Ceramics and Their Properties // J of Nanomaterials, **2009**, pp. 2154-2187.
42. **Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Ayrapetyan S.M., Manukyan L.S.**, The Structure Stability of Autowaves During Polymerization of Co Metal-Complexes with Acryl Amide.// European Polymer Journal, **2002**, V.38, №12, PP. 2423-2434.
43. **Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П.** Влияние теплопотерь и скорости тепловыделения на тепловые режимы отверждения эпоксициановых олигомеров и физико-механические свойства образующихся материалов. // Хим. Физ., **2000**, Т.19, N8, с.83.
44. **Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П.** О роли теплового конвективного массопереноса компонентов реакционной смеси в процессах фронтального отверждения эпоксициановых олигомеров. // Хим. Физ., **2000**, Т.19, N9, с.100.
45. **Sargsyan A.G., Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick C.** // The 9th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry. Immobilised polymer fraction- Poland, Krakow, August 27 – 31, **2006**.- P.37.
46. **Тоноян А.О., Киракосян Н.Н., Кетян А.Г., Шик К., Давтян С.П.**, Нанокompозиты полиметилметакрилат/ SiO<sub>2</sub> и их свойства // Хим. ж. Армении.- **2009**.- Т. 62. –СС. 201-211.
47. **Pojman J.A., Nagy I.P., Sike L.**, Thermo-chromic composites and propagating polymerization fronts // Adv. Mat. Res., **1995**, V.7, PP. 1038-1040.
48. **Pojman J.A., Nagy I.P., Sike L.**, Thermo-chromic composite prepared via a propagating polymerization front // J. Am. Chem. Sci., **1995**, V. 117, PP. 3611-3612.
49. **Mariani A., Bidali S., Caria G., Monticelli O., Russo S., Kenny J.M.**, Synthesis and characterization of epoxy resin-montmorillonite nanocomposites obtained by frontal polymerization // J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., **2007**, V. 45, P. 2204-2212.



50. **Grady B.P., Paul A., Peters J.E., Ford W.T.**, Glass transition behavior of single-walled carbon nanotube - Polystyrene composites // *Macromolecules* **2009**, 42 (16), pp. 6152-6158.
51. **Washington R.P., Steinbjch O.**, Frontal polymerization synthesis of temperature-sensitive hydrogels // *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, V.123, PP. 7933-7934.
52. **Gavini E., Mariani A., Rasso G., Bidali S., Spada G., Bonferoni M.C., Giunchedi P.**, Frontal polymerization as a new method for developing drug 90 controlled release systems (DCRS) based on polyacrylamide. *European Polymer Journal*, v. 45, p. 690-699, **2009**.
53. **Tonoyan A.O., Gevorkyan L., Alaverdyan G., Kurtikyan T., Davtyan S.P.**, Polyacrilamide hydrogels prepared by frontal polymerization // *The Seventh International Conference Semiconductors Micro- and Nanoelectronics* , Tsakhcadzor, Armenia, **2009**, PP. 90-93.
54. **Գևորգյան Լ.Ա., Սուքիասյան Ժ.Կ., Վարդերեսյան Ա.Զ., Ալալերոյան Գ.Շ., Տոնոյան Ա.Յ.**, Պոլիակրիլամիդի և նրա համապուլիմերային հիդրոգելի սինթեզը և հատկությունները // *ՀՊՃՀ (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր*, 2012, մաս 2, Էջ 548-553:
55. **Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Varderesyan A.Z., Hamamchyan M.G., Sukiasyan Zh.K.**, Synthesis of the Super-Absorbents Hydrogels on a Basis of Polyacrylamide, Polyacrylamide/Bentonite, Polyacrylamide/Diatomite by Frontal Polymerization Mode // *3rd International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials Tbilisi, Georgia, 1-4 September, 2013*, p.21.
56. **Chekanov Y., Arrington D., Brust G., Pojman J.A.**, Frontal curing of epoxy resins: comparison of mechanical and thermal properties to batch-cured materials // *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, v.66, p. 1209-1216.
57. **Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Schick C, Tataryan A.A.**, Physical-mechanical, Thermophysical and Superconducting Properties of Polymer-Ceramic Nano Composites. *J. of Materials Processing Technology*, (**2007**) V. 163, N5, PP 734- 742.

58. **Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Lekishvili N.G., Schick C.,** Frontal Copolymerization of Lactams: Structure, Velocity and Composition of Copolymers // **2008** Nova Science Publishers, Inc ISBN 978-1-60456-343-6, Editor: Bob A. Howell et al., PP. 221-234.
59. **Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Schick Ch.,** Physical-Mechanical, Thermochemical, Thermophysical Properties and Morphological Features of Polymer Nanocomposites // Nova Science Publishers, Polymer Science and Technology, ISBN: 978-1-60741-717-0, Editors: Mikhail Lechkov and Sergey Prandzalov New-York, **2009**, PP.103-141.
60. **Тоноян А.О., Багдасарян А.Э., Манукян Л.С., Киракосян Н.Н., Давтян С.П.,** Новые подходы получения полимерных нанокомпозиций // Изв. НАН РА и ГИУА сер. ТН, **2003**, Т. 6 (2), СС. 20-28.
61. **Cui Y., Yang J., Zhan Y., Zeng Z., Chen Y.,** In situ fabrication of polyacrylate/nanozirconia hybrid material via frontal photopolymerization // Colloid Polym. Sci., **2008**, 286, 97-106.
62. **Ruff R., Šebenda Y.,** Способ получения полупроводникового поли-ε-капролактама, Zpusob pripravu polvodiveho poly -ε-kaprolaktamu // А.С. ЧССР, Кл. С68G69/18, N182532, заявлено от 22.1.75. N7116-75, опублик. **15.04.80**.
63. **Alfonso G.S., Bonta G., Russo S., Traverso A.,** Adiabatic polymerization of ε-caprolactam in presence of lithium chloride, 1. Thermodynamic and kinetic aspects // Macromol. Chem., **1981**, V.182, №3, P. 929-939.
64. **Давтян С.П.,** Неизотермические методы синтеза полимеров // I. Теория и практика процессов адиабатической полимеризации, Ереван, Асогик-**2004**, С. 327.
65. **Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я.,** О некоторых особенностях процесса анионной активированной полимеризации ε-капролактама в условиях распространения волны// ДАН. **1984**. - Т.279. - № 4. - С.909-912.
66. **Давтян С.П.,** Фронтальная анионная гомо- и сополимеризация лактамов // Хим. Ж. Арм., **1999**, Т.52, №3, СС.72-89.

67. **Беляева Н.А., Клычников Л.В., Давтян С.П., Худяев С.И.**, Распределение технологических внутренних напряжений для цилиндрического образца с учетом кинетики отверждения, // III Всесоюзный симпозиум "Теория механической переработки полимерных материалов": Тез. докл. Пермь, **1985**. С. 25.
68. **Беляева Н.А., Клычников Л.В., Давтян С.П., Худяев С.И.**, Образование внутренних напряжений в процессах получения изделий цилиндрической формы // Механика композитных материалов, **1988**, №6, СС.1060-1068.
69. **Беляева Н.А.**, Исследование влияния неизотермических условий синтеза на некоторые механические свойства полимеров: Дис. канд. физ.-мат. наук. Черноголовка, **1990**, с.164.
70. **Волкова Т.В.**, Автореф. дисс. "Кинетические особенности анионной активированной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама" канд. хим. наук, М., ИНЭОС, **1982**.
71. **Benson R., Cairns T.**, Chemical Reactions of Caprolactam, // J. Am. Chem. Soc. **1948**, v.70, №5, pp.2115-2118.
72. **Давтян С.П.**, Особенности неизотермических процессов синтеза полимеров // Докторская диссертация, ИХФ АН СССР, 1976.
73. **Kabota H., Nowell J.B.**, Changes in the morphology of cast nylon 6 through copolymerization // J. Appl. Polymer Sci., **1975**, V.19, No6, PP.1521-1522.
74. **Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В.**, Полиэфиракрилатны // Изд. «Наука», М., **1967**, С 374.
75. **Чечило Н.М., Ениколопян Н.С.**, О структуре фронта полимеризационной волны и механизме распространения полимеризации. // Докл. АН СССР, **1974**, Т.214, N5, с.1131.-1135.
76. **Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С.**, Теория распространения фронта полимеризации. // Докл. АН СССР, **1974**, т. 214, с. 625-629.
77. **Алексян Г.Г., Арутюнян Х.А., Боднева В.Л., Давтян С.П., Прут Э.В., Розенберг Б.А., Шкадинский К.Г., Ениколопян Н.С.**, Некоторые закономерности распространения фронта реакций при радикальной

- полимеризации виниловых мономеров // ВМС, **1975**, Сер.А, т.17, №4, сс. 913-921.
- 78. Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.,** Кинетика радикальной полимеризации в условиях распространения фронта реакции. // Докл. АН СССР, **1977**, Т.232, N2, с. 379-387.
- 79. Давтян С.П., Жирков П.В., Вольфсон С.А.,** Проблемы неизотермичности в полимеризационных процессах // Успехи химии.- **1984**.- Т. 53, N2.- С. 251-272.
- 80. Pojman J.A., Fortenberry D.I., Ilyashenko V.M.,** Frontal Polymerization as an Analog of SHS. // International J. of Self-Propagating High Temperature Syntesis 6. **1997**, V.6, N3, pp. 355-366.
- 81. Chekanov Y.A., Pojman J.A.,** Preparation of functionally gradient materials via frontal polymerization // J. of Applied Polymer Science, **2000**, v.78, p.2398-2406.
- 82. Davtyan D.S., Tonoyan A.O., Bagdasaryan A.E., Karapetyan Z.A., Davtyan S.P.,** To the Contribution of Thermal Convective Mass Transfer of the Reactive Mixture Components to Frontal Curing of Epoxydiane Oligomers // Chem. Phys. Reports, **2001**, v.19, №9, pp.1537-1545.
- 83. Davtyan S.P., Hambartsumyan A.F., Davtyan D.S., Tonoyan A.O.,** The structura, rate and stability of autowaves during polymerization of Co metal-complex with acril amide // European Polymer Journal 38 (**2002**) pp. 2423 – 2431.
- 84. Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Zakaryan H.H.,** Quasi-Stationary Concentration Principle for Auto-Wave Processes // Polymer, **2007** v.-17, pp. 5146-5154.
- 85. Pojman J.A., Willis J., Fortenberry D., Ilyashenko V.M., Khan A.M.,** Factors affecting propagating fronts of addition polymerization: velocity, front curvature, temperature profile, conversion and molecular weight distribution // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1995**, v.33, pp. 643–652.
- 86. Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Radugina A.A., Davtyan D.S., Abrosimov A.F., Savchenko V.I.,** Frontal radical polymerization of methyl methacrylate in a cylindrical flow reactor // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **1999**, v.41, pp.138-146.

87. **Pojman J.A., Greven R., Khan A., West W.**, Convective instabilite in traveling Fronts of addition Polymerization. // J. Phiz. Chem. **2002**, V.96, pp.7466-7475.
88. **Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Вольперт В.А., Давтян С.П.**, Регулирование конечной глубины превращения и ММР характеристик при распространении тепловых волн радикальной полимеризации в проточных системах // Хим. журнал Армении, **1996**, т.49, № 4, с.39-46.
89. **Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Radugina A.A., Davtyan D.S., Savchenko V.I.**, Control of Conversion and Molecular Masses during the Frontal Polymerization of MMA in a Cylindrical Flow Reactor // Polymer Sci, Part A: Polym. Chem., **1999**, v.41, № 2, p.147-159.
90. **Сурков Н.Ф., Тоноян А.О., Давтян С.П.**, Автоколебательные явления в процессах полимеризационного наполнения // Сб. "Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов". Черноголовка, **1986**г., сс.51-55.
91. **Манукян Л.С., Айрапетян С.М., Тоноян А.О., Давтян С.П.**, Особенности фронтальной инициированной полимеризации акриламида // Известия НАН РА и ГИУА, **2003**, т.56, №1, с.52-60.
92. **Tran N.H., Wilson M.A., Milev A.S., Dennis G.R., Kannangara G.S., Lamb R.N.**, Dispersion of silicate nano-plates within poly(acrylic acid) and their interfacial interactions // Science and Technology of Advanced Materials, **2006**, v. 7, № 8, p. 786-791.
93. **Kell P., Akelah A., Moet A.**, Reduction of residual stress in montmorillonite/epoxy compounds. // J. Mater. Sci., 1994, v.29, pp.2274-2280.
94. **Чвалун С.Н.**, Полимерные нанокомпозиты // Природа. — **2000**. №7. — С.22-30.
95. **Абрамова Л.И., Байбуртов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.Ф.**, Полиакриламид. -М.: Химия, **1992**. 192 с.
96. **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 // Известия НАН РА и ГИУА **2002** г., т.55, №1, с.38.

97. Hill D., Lin Y., Qu L., Kitaygorodsky A., Connel I.W., Allard L.F., Sun Y.P., Functionalization of Carbon Nanotubes with Derivatized Polyimide // Makromolecules. **2005**, V. 38, P. 7670.
98. Neira-Velázquez M.G., Ramos-de Valle L.F., Hernández-Hernández E., Zapata-González I., Surface Modification of CNFs by Plasma Polymerization of Methylmethacrylate and Its Effect on the Properties of PMMA/CNF Nanocomposites // J. e-Polymers. **2008**, № 162, ISSN 1618-7229.
99. Hobbie E.K., Bauer B.J., Stephens J., Becker M.L., McGuiggan P., Colloidal Particles Coated and Stabilized by DNA-Wrapped Carbon Nanotubes // Langmuir. **2005**, V.21, PP.10284-10287.
100. Wagner H.D., Vaia R., Nanocomposites: Issues at the Interface. // Materials Today, **2004**, V.11, № 7. PP.38-42.
101. Barber A.H., Cohen S.R., Wagner H.D., Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength // Appl. Phys. Lett., **2003**, V. 82, P.4140.
102. Barber A.H., Cohen S.R., Kenig S., Wagner H.D., Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix // Compos. Sci. Technol., **2004**, V.64, № 15 PP.2283-2289.
103. Barber A.H., Cohen S.R., Wagner H.D., Static and dynamic wetting measurements of single carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett., **2004**, V. 92. № 18. Art No.186103.
104. Бучаченко А.Л., Новые горизонты химии : одиночные молекулы, // Успехи химии. **2006**, Т.75, № 1.С.3-26.
105. Zhukov V.I., Val'kovich G.V., Skorik B.N., Petrov Yu.M., Belov G.P., Selective dimerization of ethylene to but-1-ene under the conditions of industrial process. I. Influence of temperature and pressure on the rate of the process in a bubbling type reactor // Russian Journal of Applied Chemistry, Volume 80, Issue 7, July **2007**, Pages 1195-1200.
106. Wagner H.D., Lourie O., Feldman Y., Tenne R., Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix //Appl. Phys. Lett., **1998**, V.72, №2. P. 188.

107. **Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.** Отверждение эпоксидианового олигомера ЭД-20 аминами в режиме распространения фронта реакции. // Докл. АН СССР **1975**, Т.223, с. 657.
108. **Давтян Д.С., Тоноян А.О., Багян С.Э., Манукян Л.С., Давтян С.П.** Особенности фронтальной инициированной полимеризации акриламида. // Известия НАН РА и ГИУА **2003**, т.52, №1, с. 38.
109. **Davtyan S.P., Zakaryan N.H., Tonoyan A.O.,** Steady State frontal polymerization of vinyl monomers the peculiarities of, Chemical Engineering Journal , **2009**, v.155, p. 292–297.
110. **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.
111. **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.
112. **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 нанокомпозитах // Вестник ГИУА, Серия Химические и Экологические технологии **2012**, № 1, СС.7-25.
113. **Ivleva T.P., Merzhanov A.G.,** Structure and Variability of Spinning Reaction Waves in Three-Dimensional Excitable Media // Physical review .- **2001**.- V.64, № 3.- P. 218.
114. **Volpert A.I., Volpert Vit.A., Volpert Vi.A.,** Traveling Wave Solution of Parabolic Systems // AMS Books Online, **2003**.- P. 455.
115. **Ivleva T.P., Merzhanov A.G.,** Three-dimensional modes of unsteady solid-flame combustion // Chaos, **2003**.- V.13.- № 1, P.80.
116. **Begishev V.P., Davtyan S.P., Enikalopov N.S., Malkin A.Ya., Frunze T.V., Kotelnikov V.A., Avakyan U.A., Volpert V.A.,** Method of production of block

polycaproamid. Метод получения блочного поликапроамида // Patent No. 1155606 USSR, 1985. Патент No. 1155606 USSR, 1985.

117. **Volpert Vit. A., Volpert Vi. A., Solovev S.E., Surkov N.F., Davtyan S.P.**, Two-dimensional combustion modes in condensed flow // SIAM. J.Appl. Math. **1992**, V.52, № 2, PP.368-383.
118. **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 Metacrylate. // Polymer Sci., **2000** A, V.42, N11, p.1197.
119. **Восканян А.А., Сукиасян Ж.К., Тоноян А.О., Давтян С.П.**, Влияние одностенных нанотрубок на устойчивость фронтальных режимов и на свойства полученных полимерных нанокомпозитов // Международная конференция "Современные проблемы химической физики", Ереван 2012, стр. 165.
120. **Սուլքիալյան Ժ.Կ.**, Ֆրոնտալ պոլիմերացման պայմաններում ստացված պոլիակրիլամիդ/բենտոնիտ, դիատոմիտ նանոկոմպոզիտների թերմաքիմիական հատկությունները // ՀՊԾՀ (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր, 2011, հատոր 3, №2, էջ 456-460:
121. **Սուլքիալյան Ժ.Կ.**, Ֆրոնտալ պոլիմերացման պայմաններում նանոկոմպոզիտների ստացումը և պրոցեսի առանձնահատկություններին ուսումնասիրությունը // ՀՊԾՀ (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր, 2011, հատոր 3, №2, էջ 460-465:
122. **Sukiasyan J.K., Ketyan A.G., Shahnazaryan M.A., Baghdasaryan A.E., Davtyan S.P.**, Synthesis of nanocomposites based on nano-fillers obtained from powders of local fossil by frontal polymerization and investigation of thermochemical properties of the obtained samples // International conference, Tbilisi 2011, pp.58.
123. **Սուլքիալյան Ժ.Կ., Քետյան Ա.Գ., Շահնազարյան Մ.Ա., Տոնոյան Ա.Ջ., Դավթյան Ս.Պ.**, Ֆրոնտալ պոլիմերացման պայմաններում պոլիմերային նանոկոմպոզիտների սինթեզ և ստացված նմուշների հատկություններին ուսումնասիրությունը // ՀՊԾՀ (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր, 2012, մաս 2, էջ 553-557:



124. **Сукиасян Ж.К., Асратян А.Г., Восканян А.С., Тоноян А.О.,** Влияние добавок нано- и микрочастиц на кинетику и механизм радикальной полимеризации виниловых мономеров // Международная конференция "Современные проблемы химической физики", Ереван 2012, стр. 160.
125. **Սուկիասյան Ջ.Կ., Յակոբյան Ա.Պ., Ոսկանյան Զ.Ս., Տոնոյան Ա.Ռ., Դավթյան Ա.Պ.,** Ակրիլամիդ-բենտոնիտ խառնուրդի ֆրոնտալ պոլիմերացման յուրահատկությունները՝ կախված հարուցիչի կոնցենտրացիայից և բնույթից // ՀՊՃՀ (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր, 2013, մաս 2, էջ 653-658:
126. **Sukiasyan J., Sirakanyan M., Tonoyan A., Ketyan A., Gevorkyan L.,** Macrokinetic features of polyakrylamide/bentonit, polyakrylamide/diatomite nanocomposites synthesis by frontal polymerization // i-PolyMat 2010, May 16-19, Kerkrade, NL.
127. **Քետյան Ա.Գ., Սուկիասյան Ջ.Կ., Տոնոյան Ա.Ռ., Դավթյան Ա.Պ.,** Ակրիլամիդի լցնված խառնուրդներով ֆրոնտալ պոլիմերացման առանձնահատկությունները՝ կախված հարուցիչի, լցնի կոնցենտրացիայից և բնույթից // ՀՊՃՀ (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր, 2010, հատոր 2, №2, էջ 448-452:
128. **Кетян А.Г., Сукиасян Ж.К., Тоноян А.О.,** Синтез полиметилметакрилат-SiO<sub>2</sub> нанокомпозитов методом фронтальной полимеризации // Международная конференция "Современные проблемы химической физики", Ереван 2012, стр. 158.
129. **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.

\*\*\*\*\*

Õî÷ó áúðàçèòü îãðííóþ áëäãíäàðíñòü ìîìó ìàó÷íìó  
ðóéíáíäèòåþ, äíêòíðó ðèìè÷åñêò ìàóé,  
ìðíòåññíðó Áíàèò Íãáíåñíáíá Õííýí, à òàéæå ìáëäãíäàðèòü  
÷åáíà-éíððåññíáííòà ÍÁÍ ÐÁ, çåññéóæåíííå ãåýòåý ìàóé ÐÁ,  
äíêòíðà ðèìè÷åñêò ìàóé,  
ìðíòåññíðà Ñååáíà Íàðóéðíå÷à Äååòýìà,  
éíòíðå ìáåðèè à ìáí è ìñòàåèè ìà ìòòü é çíàìèòü è ìàóéå.  
Ñíåñéáí áàì çà òàðíáíå è òðóå, áç ÷åñ÷åñíå ìåññíòýåññíü áú ýòà  
ðàáíòà. Íóñòü ìè äåëèåøè äíñòèæèè áóäòò äíñòèííü àðèò  
óñèèèè.