

А.А. ТАТАРЯН

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНИЦИАТОРА НА СКОРОСТЬ
ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ**

На примере фронтальной полимеризации акриламида исследованы порядок реакции по инициатору и, соответственно, механизмы реакции иницирования и гибели цепей. Показана зависимость скорости распространения фронта полимеризации наполненного акриламида от концентрации инициаторов: перекиси бензоила и азоизобутиронитрила. Эксперименты проводились в условиях распространения фронта в разных направлениях (сверху вниз и снизу вверх). Показана независимость скорости фронта от направления его распространения.

Ключевые слова: фронтальная полимеризация, порядок по инициатору во фронте, адиабатический разогрев, степень наполнения, направление распространения фронта полимеризации.

Известно [1-4], что в условиях радикальной фронтальной полимеризации (ФП) виниловых мономеров скорость фронта зависит от начальной концентрации инициатора по степенному закону, т.е. $u = [I_0^n f(x_i)]^{1/2} = I_0^{n/2} [f(x_i)]^{1/2}$, где u – скорость фронта; I_0 – начальная концентрация инициатора; n – порядок по инициатору, а функция $f(x_i)$ зависит от концентрации мономера, температуры и теплового режима полимеризации, теплового эффекта, конечной глубины превращения, температуры адиабатического разогрева и других параметров [3,4]. При этом по результатам численных расчетов [3] для величины n получено 0,40, а по результатам аналитических оценок [2,4] – 0,48. Опираясь на представленную зависимость, можно было бы предположить, что изменение величины n должно быть обусловлено специфическим воздействием высоких давлений на эффективность иницирования, обрыва цепей и пр. Но при этом интересно, что при фронтальной радикальной полимеризации акриламида [5] под действием перекиси бензоила (ПБ) величина n получается равной $0,43 \pm 0,02$.

Эксперименты по исследованию кинетики полимеризации акриламида с различными добавками с варьированием начальной концентрации инициатора - перекиси бензоила и азоизобутиронитрила (АИБН) - проводились по методике, описанной в [4].

Влияние концентрации АИБН на линейную скорость фронтальной полимеризации акриламида приведено на рис. 1.

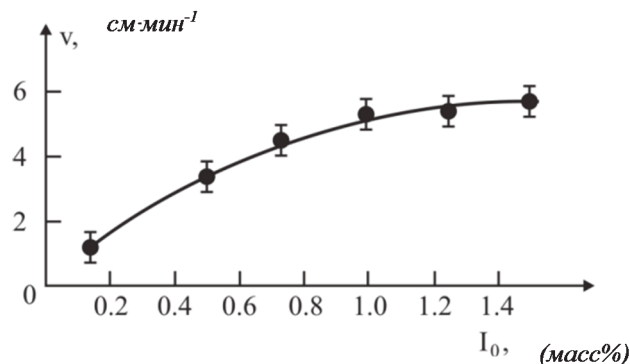


Рис. 1. Влияние концентрации АИБН на скорость фронтальной полимеризации

Из данных рис.1 определен порядок скорости фронта от концентрации АИБН, что составляет $\sim 0,6$.

Аналогичным образом можно определить порядки по инициатору (для ПБ и АИБН) при полимеризации смесей акриламида (ААм) с бентонитом при различных степенях наполнения. Эти данные представлены на рис. 2 а, б соответственно.

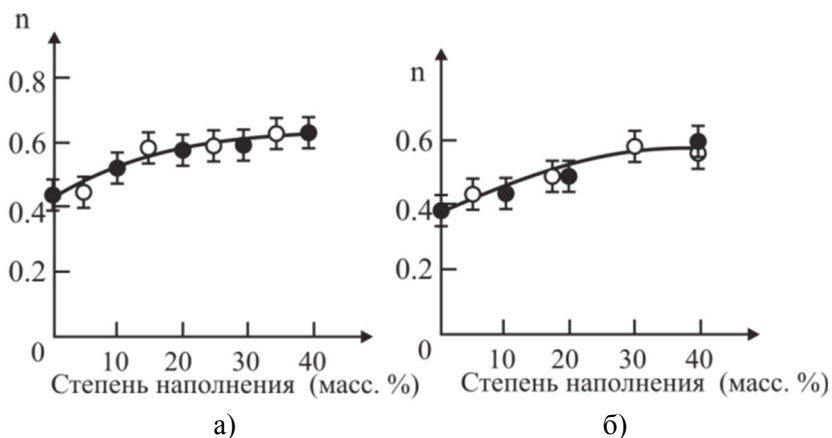


Рис. 2. Зависимость порядка скорости полимеризации ААм, наполненного бентонитом для ниспускающихся (●) и поднимающихся (○) волн, при использовании в качестве инициаторов ПБ (а) и АИБН (б)

Полученные результаты (рис.2) оказались неожиданными и свидетельствуют о нестандартном характере зависимости порядка по инициатору от состава смесей и типа инициатора. Как видно из рис. 2, порядок не зависит от того, в каком направлении распространяется волна ФП - вертикально сверху вниз или наоборот. При этом в случае инициирования ПБ порядок возрастает

с повышением степени наполнения вплоть до $0,61 \pm 0,02$, тогда как в случае АИБН он возрастает от 0,38 до $0,58 \pm 0,02$. Наблюдаемое явление было объяснено взаимодействием молекул инициатора с поверхностью отдельных слоев наполнителя. При этом можно полагать, что окклюзия активных центров полимеризации усиливается при взаимодействии макромолекул связующего с поверхностью отдельных слоев бентонита. Исследование влияния степени наполнения на порядок по инициатору проводилось с добавками мелкодисперсного мела. Результаты представлены на рис. 3.

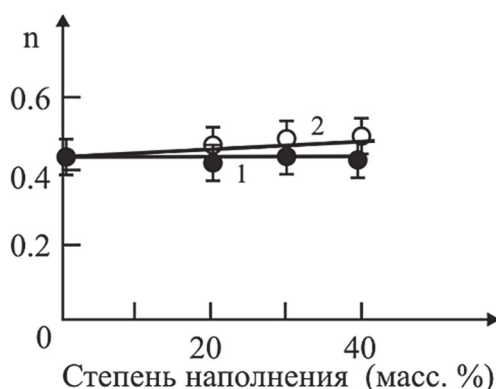


Рис. 3. Зависимость порядка по инициатору при ФП смесей ААМ-мел от степени наполнения с использованием ПБ (кр. 1) и АИБН (кр. 2)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С. Теория распространения фронта полимеризации // Физика горения и взрыва. -1974. -Т. 10. - С. 562-568.
2. Сурков Н.Ф., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Кинетика радикальной полимеризации в условиях распространения фронта реакции с учетом гель-эффекта // ДАН СССР.- 1977.- Т. 23.- С. 64-69.
3. Rojman, J. A., Willis, J., Fortenberry D., Pyashenko V., Khan A. 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.- 33.-P. 643-652.
4. Давтян С.П., Тоноян А.О. Теория и практика адиабатической и фронтальной полимеризации.- Palmarium academic publishing, Германия.- 2014.- 660 с.
5. Манукян Л.С., Айрапетян С.М., Тоноян А.О., Давтян С.П. Особенности фронтальной инициированной полимеризации акриламида // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН. -2003. -Т. 56, № 1. -С. 52.

Ա.Ա. ԹԱԹԱՐՅԱՆ

**ՀԱՐՈՒՑԻՉԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ
ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՖՐՈՆՏԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ**

Ակրիլամիդի ֆրոնտային պոլիմերացման պայմաններում ուսումնասիրվել են ռեակցիաների կարգն ըստ հարուցիչի և, համապատասխանաբար, պոլիմերային շղթաների հարուցման և խզման մեխանիզմները: Ցույց է տրվել լցոնված ակրիլամիդի ֆրոնտային պոլիմերացման տարածման արագության կախվածությունը հարուցիչի կոնցենտրացիաներից՝ բենզոլիլի պերօքսիդից և ազոիզոբուտիրոնիտրիլից: Փորձերը կատարվել են ֆրոնտի տարածման տարբեր ուղղություններով (վերևից ներքև և ներքևից վերև): Ցույց է տրվել, որ ֆրոնտի արագությունը կախված չէ նրա տարածման ուղղությունից:

Առանցքային բաներ. ֆրոնտային պոլիմերացում, ֆրոնտում կարգն ըստ հարուցիչի, ադիաբատ տաքացում, լցոնման աստիճան, պոլիմերացման ֆրոնտի տարածման ուղղություն:

A.A. TATARYAN

**THE INITIATOR CONCENTRATION IMPACT ON THE SPEED OF
FRONTAL POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS**

On the example of the acrylamide frontal polymerization, the reaction order by the initiator and, accordingly, the mechanisms of the reaction initiation and destruction of chains have been investigated. The dependence of the front speed distribution of the filled acrylamide polymerization from the initiator's (benzoic peroxide and azoizobutironitril) concentration is shown. Experiments have been carried out under the conditions of the front propagation in different directions (from top to bottom, and from bottom upwards). The independence of the front speed of the direction of its propagation has been shown.

Keywords: frontal polymerization, the reaction order by the initiator, adiabatic heating, degree of the filling, propagation direction of the frontal polymerization.