ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՁԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №3, 1999 Химический журнал Армении

УДК 541(64+24): 542

ФРОНТАЛЬНАЯ АНИОННАЯ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛАКТАМОВ

С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван

Поступило 10 ІІІ 1999

Экспериментально и теоретически рассмотрены фронтальная анионная активированная гомополимеризация є-капролактама, возможность количественного описания процесса и фронтальная сополимеризация є-капролактама с ω-додекалактамом.

Рис. 7, табл. 2, библ. ссылок 74.

Теория и практика процессов неизотермической полимеризации развивались, в основном, в двух направлениях: сосредоточенные системы — когда полимеризация одновременно идет во всем объеме, — адиабатика и распределенные системы, когда процесс начинается локально и распространяется по всему объему, — фронтальная полимеризация.

Различные аспекты процессов адиабатической и фронтальной полимеризации для разных полимеризующихся сред исследованы в работах [1-60]. При этом до распада СССР эти направления считались монополией советских ученых и ими интенсивно занимались в ИХФ АН СССР, НИИПолимеров им. Каргина и в ряде других институтов.

С сожалением необходимо констатировать, что в последние годы в России практически свернуты работы по фронтальной полимеризации и опубликовано липь несколько работ [48-49]. В Армении, хотя и опубликовано сравнительно больше [52-60], но работы развиваются не должным образом. За то же время как экспериментальные, так и теоретические аспекты фронтальной полимеризации с определенной направленностью на создание технологических основ этих процессов, достаточно интенсивно развиваются [27-47] в США, во Франции, а также в других европейских странах и получен ряд новых и интересных результатов.

Для подавляющего большинства полимеризующихся сред тепловые эффекты полимеризации достаточно высокие (от 13 до 25 ккал/моль), а формирование и стабилизация фронтальных режимов осуществляется благодаря липь химическому источнику тепловыделения. С этой точки зрения представляет интерес на примере анионной активированной полимеризации лактамов рассмотреть процессы фронтальной полимеризации с низкими тепловыми эффектами (3-5 ккал/моль) химического превращения, но с экзотермической кристаллизацией образовавшегося полимера, вносящей свой вклад в формирование стационарных тепловых волн и в устойчивое состояние фронтальных режимов полимеризации.

Гомополимеризация є-капролактама

Распределение температуры по радиусу реактора, представленное на рис.1, характерно для случая небольшого теплоотвода. Фронт реакции практически плоский в центральной части реактора и несколько искривлен вблизи границы. Здесь обращает на себя внимание, что в распреде-



Рис.1. Распределение температуры по сечению образца. лении температуры отсутствует симметрия относительно оси реактора. Причина этого эффекта связана с пространственной неоднородностью температуры тепловых волн, приводящей к возникновению спиновых режимов [19]. Действительно, на боковой поверхности всех образцов, полученных в условиях распространения волны, наблюдались небольшие спиралевидные утлубления



Рис. 2. Спиралевидные углубления на поверхности образца.

(рис.2). Спиновые режимы хорошо известны в процессах горения [61-65] и проявляются в том, что перед фронтом реакции по спирали перемещаются очаги, температура которых превышает температуру окружающей их среды. При этом экспериментально наблюдались режимы с числом очагов 1, 2 и 3, получившие название спиновых.

При фронтальной полимеризации є-капролактама под действием активатора (2,4-толуилен-бис-карбомоил-капролак-

там) и катализатора (натрий капролактам) получены образцы с двумя и тремя параллельно расположенными спиралями, что позволяло утверждать о двух- и трехзаходных спиновых режимах фронтальной полимеризации. На основе экспериментальных данных показано, что количество спиралей зависит от диаметра образцов и концентрации активатора и катализатора. Шаг спирали и величина утлублений, возникающих из-за плавления кристаллического полимера на поверхности образца, также меняются в зависимости от начальных условий эксперимента.

Скоростъ распространения волны полимеризации єкапролактама возрастает с увеличением концентрации активатора и катализатора. Так, при увеличении начальных концентраций активатора и катализатора в четыре раза скоростъ фронта возрастает с 0,4 до 0,82 *см/мин*. При малых концентрациях катализатора и активатора и при диаметре образца 6 *см* скоростъ вращения очага в 16 раз превышает линейную скоростъ фронта.

В последние годы в работах Поймана с соавторами [38,40] была показана возможность существования спиновых режимов при фронтальной полимеризации метакриловой кислоты. При этом специальными экспериментами было доказано существование до восьми заходных спинов. Анализ данных рис.1, так же как и температурных профилей тепловых волн [19] показывает, что максимальный разогрев в центральных слоях образца в процессе фронтальной полимеризации достигает 90°, что соответствует адиабатическому разогреву реакционной смеси при совмещенном протекании полимеризации и кристаллизации.

Необходимо отметить, что когда распространение волн горения или полимеризации характеризуется несколькими химическими источниками тепловыделения, то теоретически рассматривается хорошо известная задача о распространении волны при наличии последовательных [66-69] или независимых [70] реакций. Узость зон реакции, которая часто имеет место в горении, позволяет приближенно оценить скорость фронта. Несколько иная ситуация для фронтальной полимеризации, сопровождающейся кристаллизацией образующегося полимера. Температурная зависимость процесса кристаллизации достаточно сложна и, кроме этого, кристаллизация образовавшегося полимера может протекать не в режиме распространения волны, а сразу во всем объеме.

Однако формально волны полимеризации и кристаллизации напоминают случай последовательных реакций. Но если учесть, что для полимеризации и, тем более, для кристаллизации, зоны реакции не всегда узкие, то возникает вопрос как о правомерности применения метода узкой зоны реакции для этих процессов, так и возможности теоретического определения стационарной скорости поломеризационно-кристаллизационного фронта.

Приближенное вычисление скорости фронта. Сравнение теории с экспериментом

В стационарной постановке распространение волны анионной активированной полимеризации є-капролактама с последующей кристаллизацией образовавшегося полимера описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений.

$$\chi \frac{d^2 T}{dx^2} - U \frac{dT}{dt} + q_1 K_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (\alpha + \varepsilon_1)(1 - \alpha) + q_2 K_2 \exp\left[-\frac{E_2}{RT} - \frac{\psi T_{\pi \Lambda}}{T(T_{\pi \Lambda} - T)}\right] (\eta + \varepsilon_2) \left[\alpha \eta_p(T) - \eta\right] = 0$$
⁽¹⁾

$$\frac{d\alpha}{dx} = \frac{1}{U} q_1 K_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (\alpha + \varepsilon_1)(1 - \alpha)$$
(2)

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{U} q_2 K_2 \exp\left[-\frac{E_2}{RT} - \frac{\psi T_{\pi \Lambda}}{T(T_{\pi \Lambda} - T)}\right] (\eta + \varepsilon_2) [\alpha \eta_p(T) - \eta] \quad (3)$$

с граничными и начальными условиями:

$$T(-\infty) = T_{\rm H}; \ T(+\infty) = T_{\rm r} = T_{\rm H} + q_1 + q_2(T_{\rm r});$$

$$\alpha(-\infty) = 0; \ \alpha(+\infty) = 1;$$
(4)

$$\eta(-\infty) = 0; \ \eta(+\infty) = \eta_p(T_{\rm r}),$$

где T, T_r — текущая и предельная температуры разогрева, α, η — текущие значения глубины полимеризации и степени кристаллизации, U — стационарная скорость фронта, $q_i = Q_i/cr$ $(i=1,2), Q_1, Q_2$ — тепловые эффекты полимеризации и кристаллизации, $\chi = \lambda/cr$ — температуропроводность, λ, c, ρ — теплопроводность, теплоемкость и плотность реакционной смеси, K_1 , K_2, E_1, E_2 — предэкспоненциальные множители, энергии активации для некаталитических реакций, а ε_1 и ε_2 — константы скоростей автокатализа для полимеризации и кристаллизации, $T_{nл}$ — температура плавления кристаллического полимера, ψ некоторая константа, $\eta_p(T)$ — равновесная степень кристаллического полимера и задается выражением:

$$\eta_p = 0.54 \left[1 - \frac{\alpha(1+\beta T) - 1}{\alpha(1+\beta T_{\pi\lambda}) - 1} \right]^{1/2}$$

В общей постановке вопрос о существовании волны для системы (1)-(4) рассматривался в работе [20].

Следуя [21], предположим, что кристаллизация аморфного полимера начинается после того, как глубина полимеризации достигает некоторого значения α_0 . Если значение α_0 близко к 1, то (1)-(4) может быть приближенно заменена системами:

$$\chi \frac{d^2 T}{dx^2} - U \frac{dT}{dt} + q_1 K_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (\alpha + \varepsilon_1) (1 - \alpha) = 0$$

$$\frac{d\alpha}{dx} = \frac{1}{U} q_1 K_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (\alpha + \varepsilon_1) (1 - \alpha)$$
(5)

$$\chi \frac{d^2 T}{dx^2} - U \frac{dT}{dt} + q_2 K_2 \exp\left[-\frac{E_2}{RT} - \frac{\psi T_{\pi_A}}{T(T_{\pi_A} - T)}\right] (\eta + \varepsilon_2) \left[\alpha \eta_p(T) - \eta\right] = 0$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{U} q_2 K_2 \exp\left[-\frac{E_2}{RT} - \frac{\psi T_{\pi_A}}{T(T_{\pi_A} - T)}\right] (\eta + \varepsilon_2) \left[\alpha \eta_p(T) - \eta\right]$$
(6)

с условиями $\alpha(0) = \alpha_0; \eta(0) = 0; T(0) = T^*,$ где $T_{\rm H} + q_1 \alpha_0 < T^* < T_{\rm H} + q_1 + q_2 \eta_p$ на полуосях $x \le 0; x \ge 0.$

Если $U_1(T^*)$ и $U_2(T^*)$ обозначить значения скорости рапространения волн для систем (5) и (6), то из равенства $U_1(T^*) = U_2(T^*)$ можно определить T^* и скорость фронта для системы (1)-(4). В рассматриваемом случае удобнее найти приближение искомой скорости $U_1(T^*)$ с скоростью $\widetilde{U}_1(T^*)$, найденной из системы

$$\chi \frac{d^2 T}{dx^2} - U \frac{dT}{dt} + \frac{T^* - T_H}{\alpha_0} q_1 K_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (\alpha + \varepsilon_1)(1 - \alpha) = 0$$

$$\frac{d\alpha}{dx} = \frac{1}{U} q_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (\alpha + \varepsilon_1)(1 - \alpha)$$
(7)

Уравнения (7) получаются из (5) формальным увеличением теплового эффекта процесса полимеризации, поэтому скорость фронта увеличивается, т.е. $\widetilde{U}_1(T^*) > U_1(T^*)$. Значения $\widetilde{U}_1(T^*)$ найдены численным решением (7).

Для определения величины $U_2(T^*)$ воспользуемся выражением скорости фронта через функционал по минимаксному методу [71].

$$U_{2}^{2}(T^{*}) = \inf_{\theta \in \Omega} \max_{\eta} \frac{\chi K_{2}(\Theta)\varphi_{2}(\eta)}{\Theta - T_{H} - q_{1}M - q_{2}\eta} \Theta'(\eta) =$$

$$= \sup_{\theta \in \Omega} \min_{\eta} \frac{\chi K_{2}(\Theta)\varphi_{2}(\eta)}{\Theta - T_{H} - q_{1}M - q_{2}\eta_{p}} \Theta'(\eta)$$
(8)

где $\Omega \in [0, \eta_{\pi}]$, так что $\theta(0) = T^{*}$, $\theta(\eta_{\pi}) = T_{r}$, $a - \varphi_{2}(\eta)$ – кинетика кристаллизации.

В предположении выпуклости функции θ(η) из (8) получим

$$\sigma^{2} \leq U_{2}^{2} \left(T^{*} \right) \leq \sigma^{2} \frac{q_{2} \eta_{p}}{T^{*} + q_{2} \eta_{p} - T_{r}};$$
(9)

где
$$\sigma = \frac{\chi}{q_2} \int_{\Theta(\eta)}^{\tau_r} K_2(T) dT / \int_0^{\eta_p} \frac{\eta_p - \tau}{\varphi_2(\tau)} d\tau$$
 - совпадает со значением ско-

рости фронта, определенной по методу узкой зоны реакции.

Таким образом, если использовать оценки (9) в качестве приближенных значений для $U_2^2(T^*)$, то T^* можно найти из равенств

$$\widetilde{U}_1^2 = \sigma^2; \tag{10}$$

или

$$\widetilde{U}_{1}^{2}(T^{*}) = \sigma^{2} \frac{q_{2}\eta_{p}}{T^{*} + q_{2}\eta_{p} - T_{r}} ; \qquad (11)$$

где
$$\widetilde{U}_{1}^{2}(T^{*}) \approx \frac{\chi M_{0}}{T^{*} - T_{H}} \int_{T_{H}}^{T} K_{1}(T) dT / \int_{0}^{M_{0}} \frac{M_{0} - \tau}{\varphi_{1}(\tau)} d\tau$$
, а $\varphi_{1}(\tau)$ – кинетика

полимеризации.

Прежде, чем использовать полученные соотношения для фронтальной полимеризации є-капролактама, необходимо упростить выражение, описывающее скорость кристаллизации.

Для фронтальной гомополимеризации є-капролактама начальная температура задается в интервале 348-358 К. Этот интервал определяется тем, что є-капролактамам кристаллическое вещество и начальная температура должна быть больше температуры плавления (342 К), но не настолько велика, чтобы волна вырождалась. Адиабатический разогрев реакционной смеси за счет полимеризации и кристаллизации составляет около 90°, и, таким образом, профили температур меняются в интервале 348-448 К. В этом диапазоне функции $\eta_p(T)$ и $exp\left[-\frac{E_2}{RT}-\frac{\Psi T_{nA}}{T(T_{nA}-T)}\right]$ слабо зависят от температуры и можно

принять

$$K_{2} \exp \left[-\frac{E_{2}}{RT} - \frac{\Psi T_{\pi \Lambda}}{T(T_{\pi \Lambda} - T)}\right] (\eta + \varepsilon_{2}) [\alpha \eta_{p}(T) - \eta] = k (\eta + \varepsilon_{2}) [r\alpha - \eta],$$

где $r = \eta_p / M_0, k = \exp\left[-\frac{E_2}{RT} - \frac{\Psi T_{\pi \Lambda}}{T(T_{\pi \Lambda} - T)}\right],$ тогда из (9) оконча-

тельно получим

$$\frac{k\chi}{q_2} \frac{T_r - T^*}{\ln \frac{M_2 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2}} \le U_2^2 \le \frac{k\chi M_2}{T^* + q_2 \eta_p(T_r) - T_r} \frac{T_r - T^*}{\ln \frac{\eta_p(T_r) + \varepsilon_2}{\varepsilon_2}}$$



Рис.3. Зависимость скорости фронта от величины к: — — результаты численного счета; \times — расчет по формуле (10) (метод узкой зоны); • — расчет по формуле (11).



Рис.4. Температурные профили фронтальной полимеризации є-капролактама. Точки — эксперимент, сплошные линии — теоретический расчет.

На рис.3 приведена зависимость скорости фронта от параметра К, полученная решением системы (1)-(4) по формуле (10) и по выражению (11). Результаты численного анализа достаточно хорошо согласуются с верхней оценкой, полученной минимаксным методом [71].

Численный анализ системы (1)-(4) проводился для значений констант скоростей полимеризации и кристаллизации, определенных из результатов эксперимента по адиабатической и изотермической полимеризации є-капролактама. Сопоставление результатов численного счета с температурными профилями фронтальной полимеризации є-капролактама приведено на рис.4. Как видно из рисунка в целом наблюдается неплохое соответствие экспериментальных и теоретических данных.

На основе анализа результатов численного счета показано, что в зависимости от соотношения начальных условий, кинетических параметров процессов полимеризации и кристаллизации могут осуществляться три основных режима распространения волны полимеризации.

характерно совпадение первого режима 30H Δля полимеризации и кристаллизации, а сам режим напоминает режим слияния в процессах стадийного горения. Во втором режиме зоны полимеризации и кристаллизации разделены по времени и по пространству, т.е. по полимерному продукту распространяется волна кристаллизации. Третий режим характеризуется немонотонностью профиля степени кристаллизации. Дело в том, что когда предельная температура разогрева тепловых волн достигает температуры плавления кристаллического полимера или же становится выше, начинается достаточно быстрое эндотермическое плавление, приводящее к снижению температуры с образованием расплавленного полимера типа "переохлажденной жидкости". Затем начинается экзотермическая кристаллизация, приводящая к повышению температуры. И таким образом в результате многократного чередования процессов экзотермической кристаллизации и эндотермического плавления возникает своего рода колебательный режим с потерей устойчивости тепловых волн.

Таким образом, сравнение результатов численного счета с экспериментальными данными показывает, что в эксперименте по фронтальной гомополимеризации реализуется лишь совмещенный режим распространения полимеризационно-кристаллизационных волн. При этом невозможность экспериментальной реализации последних двух тепловых режимов связана с тем, что температура плавления поли-є-капролактама, по разным данным [24,71] составляет 483-499 К, следовательно, начальная температура фронтальной гомополимеризации є-капролактама не должна быть ниже 400-410 К. Это невозможно, поскольку, как уже было сказано, при начальных температурах выше 358 К происходит вырождение полимеризационно-кристаллизационных тепловых волн. Следовательно, возможность экспериментальной реализации теоретически обнаруженных последних двух режимов фронтальной полимеризации сводится к таким полимеризационным средам, где скорость полимеризации, хотя

бы на начальных стадиах процесса, ниже скорости гомополимеризации ε-капролактама, температура плавления ниже 483 К, а скорость фронта выше скорости фронтальной полимеризации ε-капролактама. Подобным требованиям удовлетворяет сополимеризация ε-капролактама (КΛ) с ω-додекалактамом (ДΛ). Поэтому по методике, описанной в работе [56], была исследована фронтальная сополимеризация указанных мономеров.

Исследование фронтальной сополимеризации КЛ с ДЛ имеет самостоятельный интерес и с других позиций, а именно: возможность определения состава образующихся сополимеров по данным термометрических измерений; определение физикомеханических свойств сополимеров, полученных в условиях фронта, и сравнение с аналогичными данными, полученными в изотермических условиях.

Сополимеризация є-капролактама с ω-додекалактамом

Фронтальная сополимеризация при начальной температуре исходных реагентов, равной 105°С, приводит к совмещенным сополимеризационно-кристаллизационным волнам типа рис.5, характерным для процесса фронтальной гомополимеризации єкапролактама. Увеличение начальной температуры реагентов до



Рис.5. Температурные профили сополимеризационно-кристаллизационных автоволн, полученных при соотношениях сомономеров КЛ:ДЛ=85:15 (1); 60:40 (2); 25:75 (3); Концентрации катализатора и активатора 0,05 *моль/л*; Т_о =130°С.

130°C приволит ĸ изменению режима фронтальной сополимеризации. Здесь на температурных профилях наблюдаются два участка повышения температуры, связанных С протеканием разделенных по времени процессов сополимеризации И кристаллизации образовавшегося сополимера.

Варьирование соотношения сомономеров показывает, что увеличение концентрации ДЛ приводит к уменьшению адиабатического разогрева сополимериза-

ционных тепловых волн, при этом скорость тепловыделения в зоне реакции растет. Уменьшение предельной температуры связано сополимеризационной волны С обогашением сополимера звеньями ДЛ, имеющими сравнительно низкий тепловой эффект раскрытия лактамного цикла. Причиной увеличения скорости тепловыделения является ускоряющее ДЛ-звеньев В реакции сополимеризации. действие Δля процессов анионной активированной сополимеризации лактамов подобное ускорение в литературе объясняется [74] взаимной активацией сомономеров.

При соотношениях сомономеров КЛ:ДЛ>40:60, как правило, наблюдается чередование разделенных сополимеризационнокристаллизационных автоволн, а при КЛ:ДЛ<40:60 в ходе распространения сополимеризационного фронта кристаллизация не идет.

В тех случаях, когда температура разогрева сополимеризационно-кристализационных волн **ДОСТИГАЕТ** температуры плавления кристаллического сополимера, происходит многократное чередование процессов охлаждения и разогрева. Один из примеров подобного изменения предельной температуры кристаллизационного профиля, полученного для соотношения сомономеров КЛ:ДЛ = 85:15, представлен на рис.6. Наблюдаемое колебание, как уже было отмечено, обусловлено многократным чередованием экзотермической кристаллизации и эндотермического плавления. Подобная потеря устойчивости кристаллизационного фронта в работе [56] объяснена возможностью возникновения возмущения из-за фазовых переходов типа кристаллизация – плавление. Однако необходимо отметить, что потеря устойчивости кристаллизационных тепловых волн



Рис.6. Колебания предельной температуры кристаллизационных волн КЛ:ДЛ= 85:15; Концентрации катализатора и активатора 0,05 *моль/л*; T_n=130°C. может быть объяснена также и изменением плотности и коэффициента теплопроводности полимеризующейся смеси вследствие чередования процессов кристаллизации и плавления или же совместным действием этих двух факторов. Однако указать достоверно, какой

из указанных факторов является определяющим в потере устойчивости кристаллизационных волновых режимов, на сегодняшний день не представляется возможным. Этот вопрос так же, как и сам факт потери устойчивости кристаллизационных волн, представляет самостоятельный интерес для специального экспериментального и теоретического исследования.

Варьирование соотношения сомономеров показывает, что скорость распространения полимеризационного фронта имеет экстремальный характер (рис.7).

В левой ветви кривой рис.7, где наблюдается увеличение величины *U*, определяющим является взаимная активация сомономеров, поэтому с увеличением ДЛ звеньев скорость фронта растет. После максимальной скорости сополимеризационного фронта, по-видимому, определяющим является значение величины адиабатического разогрева, поэтому с уменьшением

температуры скорость фронта падает.

При получении статистических или блок-сополимеров из мономеров одной химической природы типа лактамов тепловой эффект реакции определяется лишь напряженностью мономерного цикла и не зависит от чередования звеньев в сополимере, поскольку энергия разрыва однотипных связей любого из мономеров компенсируется энергией образования подобных связей в



Рис. 7. Зависимость скорости фронта от соотношения КЛ:ДЛ в исходной смеси сомономеров. Концентрации активатора и катализатора 0,05 *моль/л*; Т_о=130°С.

процессе образования сополимерных макромолекул. Исходя из подобных соображений уравнение для определения состава сополимера может быть представлено следующим образом:

$$\frac{\Delta T_{\infty}}{\alpha_{\infty}} = \Delta T_1 - \frac{\frac{m_2}{m_1}}{1 + \frac{m_2}{m_1}} \left(\Delta T_1 - \Delta T_2 \right)$$

где $\Delta T_{\infty} \Delta T_1$, ΔT_2 – адиабатические разогревы для сополимеризационного и гомополимеризационного фронтов, α_{∞} – глубина сополимеризации, m_1 , m_2 – мольные доли сомономеров (соответственно є-капролактам и ω -додекалактам), вошедших в состав образованного сополимера. Учитывая, что адиабатический разогрев для гомополимеризации КЛ составляет 51°, а для ДЛ – 20°, экспериментальное определение α_{∞} позволяет определить состав сополимеров.

Результаты фронтальной сополимеризации для пяти соотношений сомономеров в исходной смеси, а также значения ΔT_{oo} ,

 α_{∞} и состава $\left(\frac{m_2}{m_1}\right)$ сополимеров, определенные по выражению

(12) и методом элементного анализа, приведены в табл.1.

Таблица	l
---------	---

Соотношение сомономеров	∆ <i>T</i> ŗ, °C	α	Состав полимеров $\left(\frac{m_2}{m_1}\right)$			
в исходной смеси (мольные доли)	-		Термометри- ческий метод	Элемент- ный анализ	Адиаба- тика [73]	Изотер- мика[74]
85:15	47	0,98	0,17	0,18	0,18	0,12
70:30	39	0,93	0,40	0,42	-	-
60:40	34	0,89	0,66	0,63	0,67	0,49
34:66	25	0,82	1,93	1,93	-	-
25:75	22	0,78	2,80	3,00	3,00	2,28
25:75	22	0,80	3,00	2,90		

Сравнение результатов двух независимых методов определения состава сополимеров, полученных фронтальной сополимеризацией, показывает, что расхождение между ними составляет не более 5%.

Для сопоставления с результатами фронтальной сополимеризации в табл.1 приведены также данные, полученные анионной активированной сополимеризацией КЛ и ДЛ в адиабатическом [73] и изотермическом [74] условиях. Составы сополимеров, полученных во фронтальном и адиабатическом режимах, достаточно близки. Адиабатическая сополимеризация проведена [73] при начальной температуре 150°С.

Результаты экспериментальных измерений, представленные в табл.1, позволяют заключить, что термометрический метод

определения состава сополимеров, полученных в любых тепловых режимах (изотермика, адиабатика, фронт), представляет определенный методический интерес. Этот метод может оказаться особенно полезным при образовании нерастворимых сополимеров, поскольку возникают экспериментальные трудности в определении глубины превращения или же количества сомономеров, вошедших в состав сополимеров.

О некоторых свойствах сополимеров

Образцы сополимеров КЛ с ДЛ, полученные в условиях распространения фронта, были использованы для определения некоторых физико-механических свойств в зависимости от состава полученных сополимеров.

Влияние соотношения сомономеров на плотность (ρ), предел текучести при растяжении (σ), модуль упругости (E) и удлинение (ε) представлены в табл.2.

M ₁ /M ₂ (мольные)	р, г/см	$\sigma \times 10^{-2}$, KTC/CM ²	E ×10 ⁻³ , кгс/ см ²	$\varepsilon \times 10^{-2}$, %
85:15	1,121	5,0	8,4	2,1
70:25	1,098	3,8	5,9	2,9
60:40	1,070	2,3	4,3	4,5
34:66	1,039	2,4	4,6	3,7
25:75	1,031	4,0	6,0	3,1
25:75	1,030	4,1	5,8	3,2

Данные табл.2 показывают, что в зависимости от состава сополимеров изменение физико-механических свойств имеет немонотонный характер. При этом величины σ , Е и ε принимают свои экстремальные значения в области эквимолярного состава сополимеров. Из этих данных следует также, что в условиях фронтальной сополимеризации могут быть получены олифатические полиамиды с достаточно широким спектром физико-механических свойств. Более того, этот спектр может быть расширен в сторону увеличения как эластических, так и

Таблица 2*

^{*} Ошибка определения величин σ, Е и є составляет не более 5%.

пластических свойств материалов с использованием других сомономеров или многофункциональных полимерных активаторов. Сравнение данных табл.2 с результатами работы [74], где в изотермических условиях сополимеризации определены значения о, Е и є, показывает, что во фронтальном режиме наблюдается улучшение физико-механических свойств на 20-25%. Поэтому можно заключить, что фронтальная анионная активированная гомо- и сополимеризация на практике может метод химического быть использована как формования обеспечением достаточно различных изделий С высокого уровня физико-механических показателей.

ԼԱԿՏԱՄՆԵՐԻ ճԱԿԱՏԱՅԻՆ ՀՈՄՈ- ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄ

Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Փորձնականորեն և տեսականորեն դիտարկվել է 8-կապրոլակտամի անիոնային ակտիվացված ճակատային Հոմոպոլիմերումը։ Բերված է այդ պրոցեսի քանակական նկարադրումը, ինչպես նաև 8-կապրոլակտամի և ֍-դոդեկալակտամի ճակատային պայմաններում ընթացող Համատեղ պոլիմերումը:

FRONTAL ANION HOMO- AND COPOLYMERISATION OF LACTAMS

S. P. DAVTYAN

Theoretically, three main thermal waves identified for the frontal regimes of polymerisation with the exothermic crystallisation of the formed polymer. The first regime is characterised by superimposed waves when complete merge of the waves occurs. In the second regime, the thermal waves of polymerisation and crystallisation are divided by time, e.g. the crystallisation wave is propagating over the polymeric product. The third thermal regime is characterised by non-monotone changing of the temperature pofile of the crystallisation waves. In this case, when the limiting temperature of the thermal waves equals or exceeds the melting temperature of the crystalline polymer, endothermic melting follows bringing forth cooling of the polymeric mixture. In its turn, this cooling reinitiates exothermic crystallisation compelling the temperature to rise. Thus, this two processes following each other consecutively many times, force the profile of the crystallisation waves to change non-monotony. Frontal homo-polymerisation of the *e*-caprolactam carries out while polymerisation and crystallisation regimes superpose as the analysis of our experimental data reveals. Nevertheless, for the copolymerisation of *e*-caprolactam and cododecalactam - all three regimes of frontal polymerisation were present as was predicted by the theory.

ЛИТЕРАТУРА

- Тоноян А.О., Прихоженко А.И., Давтян С.П., Мильман В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1973, т.211, с.913.
- [2] Тоноян А.О., Лейкин А.Д., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // ВМС, 1973, т.А15, №8, с.1847.
- [3] Чечило Н.М., Хвеливицкий Р.Я., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1972, т.204, №5, с.1180.
- [4] Чечило Н.М., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1974, т.214, №5, с.1131.
- [5] Чечило Н.М., Ениколодян Н.С. // ДАН СССР, 1975, т.221, №5, с.1140.
- [6] Чечило Н.М., Ениколоцян Н.С. // ДАН СССР, 1976, т.230, №3, с.160.
- [7] Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколоцян Н.С., Чечило Н.М. // ФГВ, 1974, т.10, №5, с.643.
- [8] Ениколопян Н.С., Кожушнер М.А., Ханукаев Б.Б. // ДАН СССР, 1974, т.217, №3, с.612.
- [9] Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С. // ФГВ, 1974, т.10, №1, с.22.
- [10] Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1974, т.214, №3, с.625.
- [11] Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1977, т.232, №2, с.379.
- [12] Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколоцян Н.С. // ДАН СССР, 1975, т.223, №3, с.657.
- [13] Сурков Н.Ф., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1976, т.228, №3, с.141.
- [14] Давтян С.П., Гельман Е.А., Карян А.А., Тоноян А.О., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1980, т.253, №2, с.379.
- [15] Гельман Е.А., Карян А.А, Давтян С.П., Вольперт А.И. // ДАН СССР, 1981, т.260, №6, с.439.
- [16] Вольперт В.А., Давтян С.П. // ДАН СССР, 1983, т.268, №1, с.62.
- [17] Вольперт В.А., Давтян С.П. // ДАН СССР, 1983, т.273, №5, с.1155.
- [18] Давтян С.П., Жирков П.В., Вольфсон С.А. // Успехи химии, 1984, №2, с.251.
- [19] Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я. // ДАН СССР, 1984, т.279, №4, с.909.
- [20] Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П. // ФГВ, 1985, №4, с.46.
- [21] Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П. // ФГВ, 1985, №2, с.25.
- [22] Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н. // ФГВ, 1988, №6, с.77.
- [23] Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н. // ФГВ, 1989, №1, с.27.
- [24] Бостанджиян А.С., Шуликовская М.В., Давтян С.П. // Теорет.Основы хим.Технологии, 1989, т.23, №3, с.340.
- [25] Меграбова И.Н., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П. // ДАН СССР, 1989, т.307, №4, с.899.

- [26] Соловьев С.Е., Вольперт В.А., Давтян С.П. // Химическая физика, 1991, т.10, №10, с.1348.
- [27] Pojman J.A. // J.Am.Chem.Soc., 1991, v.113, p.6285.
- [28] Nagy I.P., Pojman J.A. // Chem.Phys.Lett., 1992, v.200, № 1-2, p.147.
- [29] Pojman J.A., Greven R., Khan A., West W. // J.Phys.Chem., 1992, v.96, p.7466.
- [30] Nagy I.P., Pojman J.A. // J.Phys.Chem., 1993, v.97, p.3443.
- [31] Pojman J.A., Nagy I.P., Salter C. // J.Am.Chem.Soc., 1993, v.115, p.11044.
- [32] Nagy I.P., Sike I., Pojman J.A. // Am.Chem.Soc., 1995, v.117, p.3611.
- [33] Pojman J.A., Willis I., Fortenberry D., Ilyashenko V., Khan A.M. // J.Polym.Sci., Polym.Chem.1995, v.33, p.643.
- [34] Pojman J.A., Ilyashenko V.M., Khan A.M. // Physica D, 1995, v.84, p.260.
- [35] Pojman J.A., Gurtis G., Ilyashenko V.M. // J.Am.Chem.Soc., 1996, v.118, p.3783.
- [36] Khan A.M., Pojman J.A. // Elsevir Trends Journals, 1996, v.4, № 8, p.253.
- [37] Pojman J.A., Ilyashenko V.M., Khan A.M. // J.Chem.Soc, Faraday Trans.I, 1996, v.92, p.2825.
- [38] Goldfeder P.M., Volpert V.A., Ilyashenko V.M., Khan A.M., Pojman J.A., Solovyov S.E. // J.Phys.Chem, 1997, v.101, p.3474.
- [39] Pojman J.A., Fortenberry D.I., Ilyashenko V.M. // Int.J.of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 1997, v.6, №3, p.355.
- [40] Bowden G., Garley M., Ilyashenko V.M., Pojman J.A., Solovyov S.E., Taik A., Volpert V.A. // J.Phys.Chem.B, 1997, v.101, p.678.
- [41] Volpert V.A., Volpert VI.A., Pojman J.A., Solovyov S.E. // Euro.Jnl.of Applied Mathematics, 1996, v.7, p.303.
- [42] Garbey M., Taik A., Volpert V. // Q.Appl.Math, 1996, v.54, p.225.
- [43] Pojman J.A., Khan A.M., Mathias L. // Microgravity sci.technol.1997, X/1, p.36.
- [44] Garbey M., Taik A., Volpert V. // Q.Appl.Math., 1998, v.56, p.637.
- [45] Ilyashenko V.M., Pojman J.A. // CHAOS, 1998, v.8, №1, p.285.
- [46] Pojman J.A., Gunn G., Patterson Ch., Owens J., Simmons Ch. // J.Physical Chemistry B, 1998, v.102, №20, p.3927.
- [47] McCaughey B., Pojman J.A., Simmons C., Volpert V.A. CHAOS, 1998, p.520.
- [48] Savostyanov V.S., Kritskaya D.A., Ponomarev A.N., Pomogailo A.D. // J.Polym.Sci., Polym.Chem. 1994, v.32, p.1201.
- [49] Малкин А.Я., Бегишев В.П., Гусева Л.Р., Костарев К.Г. // ВМС, 1994, т.36А, №5, с.759.
- [50] Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Вольперт В.А., Давтян С.П. // Хим.ж.Армении, 1996, т.49, №4, с.3.
- [51] Тоноян А.О., Давтян С.П. // Хим.ж.Армении, 1996, т.49, №4, с.92.
- [52] Давтян С.П., Тоноян А.О., Радутина А.А., Давтян Д.С., Савченко В.И., Абросимов А.Ф. Фронтальная радикальная полимеризация метилметакрилата в проточном цилиндрическом реакторе с радиальносимметричнымы потоками. Препринт, ИПХФ РАН, Черноголовка, 1998, т.51, №3-4, с.191.

- [53] Давтян С.П., Давтян Д.С. // Хим.ж.Армении, 1998, т.51, №3-4, с.191.
- [54] Давтян Д.С., Тоноян А.О., Давтян С.П. О природе колебательных режимов при фронтальной анионной активированной полимеризации е-капролактама в проточном цилиндрическом реакторе. Препринт ГИУА, Черноголовка, 1998.
- [55] Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П. О конвективном массопереносе при распространении фронтальной радикальной полимеризации сверху вниз.Препринт ГИУА, Черноголовка, 1998.
- [56] Давтян С.П., Тоноян А.О., Багдасарян А.Э., Давтян Д.С. Особенности фронтальной сополимеризации е-капролактама с w-додекалактамом и физико-механические свойства образцов сополимеров.Препринт ГИУА, Черноголовка, 1998.
- [57] Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П. Пределы устойчивости процессов фронтального отверждения эпоксидиановых олигомеров и некоторые физико-механические свойства образующихся образцов. Препринт ГИУА, Черноголовка, 1998.
- [58] Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Савченко В.И., Абросимов А.Ф. // ВМС, 1999, А 41, №2, с.232.
- [59] Давтян С.П., Тоноян А.О., Радутина А.А., Давтян Д.С., Савченко В.И., Абросимов А.Ф. // ВМС, 1999, А 41, №2, с.242.
- [60] Давтян С.П., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Савченко В.И. // ВМС, 1999, А 41, №2, с.249.
- [61] Мержанов А.Г., Филоненко А.К., Боровинская И.П. // ДАН СССР, 1973, т.208, №4, с.892.
- [62] Максимов Ю.М., Мержанов А.Г., Пак А.Т., Кучин М.Н. // ФГВ, 1981, т.17, №4, с.51.
- [63] Дворянкин А.В., Струнина А.Г., Мержанов А.Г. // ФГВ, 1981, т.18, №2, с.10.
- [64] Ивлева Т.П., Мержанов А.Г., Шкадинский К.Г. // ФГВ, 1980, т.16, №2, с.3.
- [65] Вольперт Вл.А., Вольперт А.И., Мержанов А.Г. // ДАН СССР, 1982, т.262, №3, с.136.
- [66] Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ, 1942, №12, с.498.
- [67] Хайкин Б.И., Филоненко А.К., Худяев С.И. // ФГВ, 1968, т.4, №4, с.99.
- [68] Мержанов А.Г., Руманов Э.Н., Хайкин Б.И. // ПМТФ, 1972, №6,с.599.
- [69] Хайкин Б.И., Филоненко А.К., Худяев С.И. // ФГВ, 1973, т.9, №2, с.169.
- [70] Вольперт В.А., Хайкин Б.И., Худяев С.И. // В кн. "Проблемы технологического горения", т.1, Черноголовка, 1981.
- [71] Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян Д.С. // ФГВ, 1990, №4, с.3.
- [72] Энциклопедия полимеров. "Советская энциклопедия", 1972.
- [73] Коршак В.В., Фрунзе Т.М., Котельников В.А., Давтян С.П. // ДАН СССР, 1981, т.257, №3, с.641.
- [74] Котельников В.А., Иванов М.П., Давтян С.П., Фрунзе Т.М., Курашев В.В. // ВМС, 1980, т.22, №4, с.265.
- [75] Курашев В.В., Даниловская И.Д., Фрунзе Т.М., Коршак В.В. // Пласт.массы, 1963, №6, с.736.