

**НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ
В ПРОТОЧНОМ ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ**

Д. С. ДАВТЯН, Л. С. МАНУКЯН, А. О. ТОНОЯН и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 30 XII 2001

Осуществлена двумерная постановка твердофазной фронтальной полимеризации кристаллических мономеров в трубчатых реакторах непрерывного действия с учетом диссипации энергии при сухом трении образовавшегося полимера со стенками реактора. На основе анализа результатов численного счета показано, что в зависимости от температуры потока и стенок реактора наблюдается слияние или разделение полимеризационно-кристаллизационных тепловых волн.

Варьирование температур потока и стенок реактора показывает, что для разделенных тепловых автоволн наблюдаются два разных типа потери устойчивости, связанных с плавлением кристаллического полимера и с теплоотдачей из зоны реакции в окружающую среду. Потеря устойчивости стационарных тепловых волн наблюдается при изменении коэффициента теплопроводности и плотности образовавшегося полимера.

Сухое трение кристаллического полимера со стенками реактора приводит к диссипативному тепловыделению, при скоростях потока 8-10 раз превышающих скорость распространения фронта.

Рис. 9, библиографических ссылок 22.

Фронтальная полимеризация жидких мономеров в непрерывных трубчатых реакторах, как правило, сопровождается налипанием сильновязкой полимерной массы к стенкам, что приводит к образованию градиента скоростей течения по радиусу реактора и, вследствие этого, к формированию сильно вытянутой струи мономерной жидкости [1], которая дойдя до конца реактора, покидает его, не прореагировав.

Полимеризация жидких мономеров в проточном трубчатом реакторе в общей постановке исследована также в работах [2-6], а в стационарной про-

ведено усреднение по сечению реактора, температуре, глубине превращения и концентрации инициатора без учета [7] и с учетом [8] осевой теплопередачи.

Можно полагать, что образование струйных течений нивелируется, если в качестве исходных веществ используются кристаллические мономеры, поскольку в этих случаях их перемещение по каналу реактора описывается законом поршневого движения.

Особенности фронтальной полимеризации кристаллических мономеров в периодических трубчатых реакторах экспериментально изучены в ряде работ [9-17].

В работах [9,10] для процессов полимеризации кристаллических мономеров, сопровождающихся кристаллизацией образовавшегося полимера, доказаны существование и единственность тепловых автоволн. Эти работы явились стимулом для дальнейшего экспериментального исследования полимеризационно-кристаллизационных автоволн для порошкообразных мономеров [11-17].

Постановка задачи. Представляет интерес исследование тепловых режимов и особенностей фронтальной полимеризации кристаллических мономеров (акриламид, комплексы нитратов переходных металлов с акриламидом, анионная активированная полимеризация лактамов и др.) в трубчатых реакторах непрерывного действия. Схематическое изображение трубчатого реактора представлено на рис. 1.

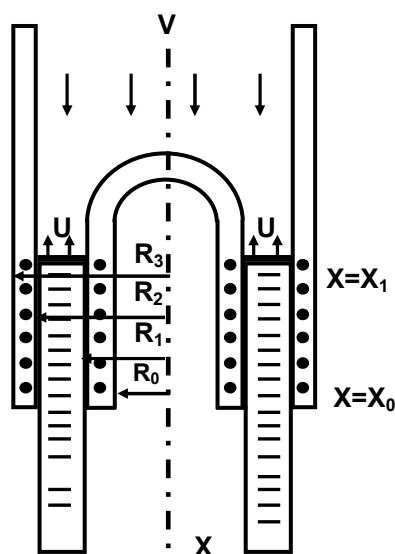


Рис.1 Схематическое изображение трубчатого реактора фронтальной полимеризации

Двумерное уравнение теплопроводности, описывающее распределение температуры реагирующей смеси вследствие экзотермической реакции полимеризации и кристаллизации образовавшегося полимера, может быть записано следующим образом:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\chi}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q_1}{c\rho} W_1 + \frac{Q_2}{c\rho} W_2;$$

$$R_1 \leq r \leq R_2; x_0 \leq x \leq x_1; \quad (1)$$

В уравнении (1) t, x, r – время, координаты по длине и радиусу реактора, T – температура реакционной среды, χ – коэффициент температуропроводности, ρ, c – плотность и теплоемкость, V – скорость потока, Q_1, Q_2 – тепловые эффекты полимеризации и кристаллизации, а W_1 и W_2 – соответственно их скорости, которые определяются из следующих кинетических уравнений [19-22].

$$W_1 = \frac{\partial \alpha}{\partial t} + V \frac{\partial \alpha}{\partial x} = k_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (\alpha - \varepsilon_1) (1 - \alpha); \quad (2)$$

$$W_2 = \frac{\partial \eta}{\partial t} + V \frac{\partial \eta}{\partial x} = k_{10} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) [\alpha \eta_p(T) - \eta] (\eta + \varepsilon_2); \quad (3)$$

В уравнениях (2), (3) α, η – глубина полимеризации и кристаллизации, K_{10}, K_{20}, E_1, E_2 – предэкспоненциальные множители и энергии активации для констант скоростей процессов полимеризации и кристаллизации, R – газовая постоянная, $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – другие кинетические параметры [19, 22], $\eta_p(T)$ – равновесная степень кристалличности, определяемая соотношением [19, 20, 21].

$$\eta_p(T) = 0.54 \left(1 - \frac{\alpha(1 + \eta T) - 1}{\alpha(1 + \eta T_{пл.}) - 1} \right)^2 \quad (4)$$

$T_{пл.}$ – температура плавления кристаллического полимера.

К системе уравнений (1)-(4) необходимо добавить начальные и граничные условия:

$$T(t = 0, x_0 \leq x \leq x_1) = T_0; \alpha = 0; \eta = 0; T(t = 0; x = x_0) = T_3$$

$$T(t = 0, x \leq x \leq x_1) = T_m;$$

$$T(t, x_0 \leq x \leq x_1) \Big|_{\substack{R_0 \leq r \leq R_1 \\ R_2 \leq r \leq R_3}} = T_m \quad (5)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_1}^{r=r_2} = (-1)^n \lambda_n (T - T_m); n = 1 \text{ при } T > T_m; n = 2 \text{ при } T_m > T$$

где λ – коэффициент теплоотдачи

$$r = R_1; \lambda_2 \left. \frac{\partial T_m}{\partial r} \right|_{R_1+} = \lambda_1 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{R_1-}; T_m|_{R_1+} = T|_{R_1-} \quad (6)$$

$$r = R_2; \lambda_2 \left. \frac{\partial T_m}{\partial r} \right|_{R_2-} = \lambda_1 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{R_2+}; T_m|_{R_2-} = T|_{R_2+} \quad (7)$$

Система уравнений (1)-(4) с начальными граничными условиями (5)-(7) описывает фронтальную полимеризацию в трубчатом реакторе без учета сухого трения кристаллического твердого полимера с металлическими стенками реактора. Для учета диссипативного тепловыделения при сухом трении необходимо учитывать, что сила трения ($F_{тр}$) равна:

$$F_{тр} = k \cdot P \cdot S \cdot V_e$$

Здесь k – коэффициент сухого трения, P – давление, S – площадь поверхности контакта кристаллического полимера со стенками реактора, V_e – единичный вектор, указывающий направление.

Диссипативное тепловыделение за счет сухого трения равно:

$$q_{тр} = \frac{F_{тр}}{S} \cdot V, \quad (8)$$

где V – скорость движения твердого полимера.

С учетом (8) для величины удельного потока тепла получим

$$q_{тр} = k \cdot P \cdot V. \quad (8)'$$

Коэффициент сухого трения зависит от степени кристалличности по линейному закону, поэтому, принимая $k = k_{тр} \cdot \eta(T)$, выражение (8)' окончательно перепишем в виде:

$$q_{тр} = k_{тр} \cdot P \cdot V \cdot \eta(T)$$

Скорость движения кристаллического полимера по каналу реактора определяется величиной расхода исходных реагирующих веществ (Q), поэтому

$$V = \frac{Q}{\pi(R_2 - R_1)^2}. \quad (9)$$

Теперь для учета диссипативного тепловыделения за счет сухого трения кристаллического полимера с металлическими стенками реактора уравнение (1) и условия (6) и (7) необходимо переписать в следующем виде:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{Q}{\pi(R_1 - R_2)^2} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\chi}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial t} \right) + \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q_1}{c\rho} W_1 + \frac{Q_2}{c\rho} W_2;$$

$$R_1 \leq r \leq R_2; x_0 \leq x \leq x_1; \quad (1)'$$

$$r = R_1; -\lambda_2 \frac{\partial T_m}{\partial r} = -\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial r} + k_{тр} \cdot T \cdot V \cdot \eta(T); T_m \Big|_{R_1^+} = T \Big|_{R_1^-} \quad (6)'$$

$$r = R_2; -\lambda_2 \frac{\partial T_m}{\partial r} = -\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial r} + k_{тр} \cdot T \cdot V \cdot \eta(T); T_m \Big|_{R_2^-} = T \Big|_{R_2^+} \quad (7)'$$

Таким образом проводилось численное решение двух систем дифференциальных уравнений (1)-(4) с условиями (5)-(7) и (1)', (2)-(4) с условиями (5), (6)', (7)' соответственно без и с учетом диссипативного тепловыделения. При решении задачи варьировались температура потока, величина расхода, температура стенок реактора, теплофизические характеристики и коэффициент трения.

Обсуждение результатов численного счета ($q_{тр}=0$). Численный счет системы (1)-(7) показал, что в ходе фронтальной полимеризации кристаллических мономеров реализуются два основных режима – совмещенный автоволновой тепловой режим полимеризации и кристаллизации, когда процессы полимеризации и кристаллизации идут параллельно и разделены по пространству на две составляющие тепловые волны, соответствующие последовательному протеканию этих процессов.

Типичный характер выхода на стационарное состояние (рис. 2а) и распределение температуры волны (рис. 2б) показаны на рис. 2.

Варьирование температуры потока и стенок реактора показывает, что если T_0 и T_m меняются в интервалах $T_0 \leq 360$ и $360 < T_m \leq 400$ К, то имеет место слияние полимеризационно-кристаллизационных волн.

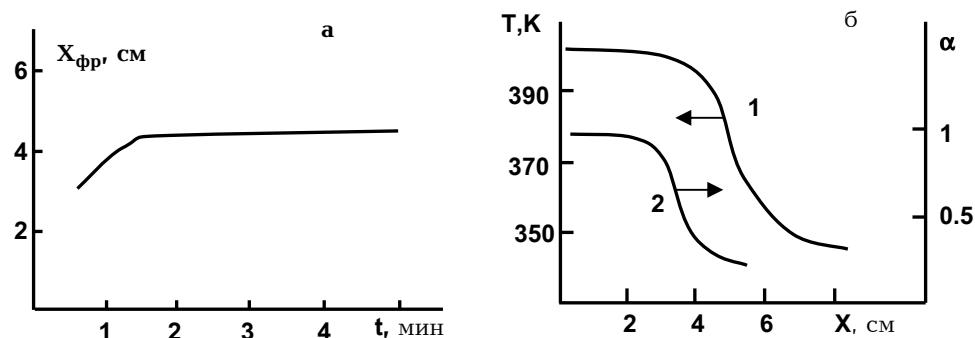


Рис.2 Зависимость координаты фронта от времени (а.) и распределение температуры (б.1) и глубины превращения (б.2) по пространству при совмещенном процессе полимеризации и кристаллизации.

Проведение фронтальной полимеризации при температурах потока и стенок реактора, превышающих 370 и 410К, соответственно происходит изменение структуры температурных профилей и теплового режима фронтальной полимеризации. Тепловая волна расщепляется на две составляющие: полимеризации (рис. 3а, кр.1) и кристаллизации (рис. 3а, кр.2).

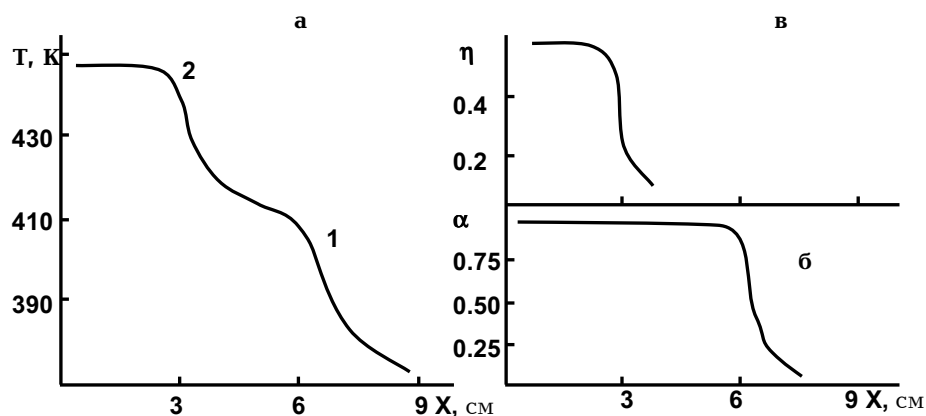


Рис.3 Распределение температуры (а.1, а.2) и глубина полимеризации (б) и кристаллизации (в) по длине реактора.

В данном случае, наподобие стадийных процессов горения [20], кристаллизационная волна распространяется по продукту полимеризации (рис. 3б, в).

В стационарном режиме для разделенных по пространству тепловых волн характер распределения расплавленного и кристаллического полимеров по объему реактора (рис. 4а,б) зависит от температуры стенок

реактора (T_m) и максимальной температуры разогрева в зоне реакции (T_a). При $T_m < T_a$ более высокая температура в осевой части реактора приводит к увеличению скорости полимеризации, в то время как скорость тепло-выделения за счет кристаллизации и степень кристалличности там ниже.

Скорость и степень кристалличности выше в слоях, прилегающих к стенкам реактора, т. к. здесь температура ниже. Поэтому расплавленный полимер в центральной части реактора занимает больший объем (рис. 4а). По той же причине наблюдается иная картина при $T_m > T_a$, т.е. расплавленный полимер занимает меньший объем в осевой части реактора (рис.

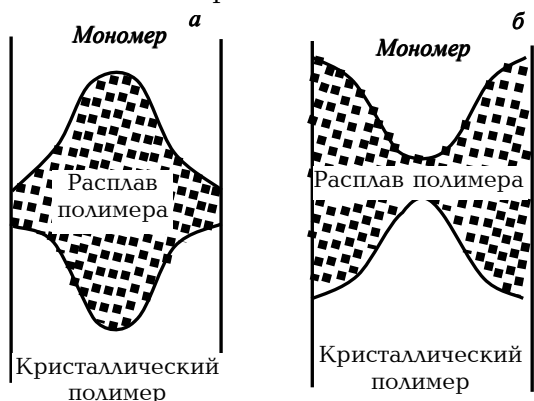


Рис.4 Распределение зон расплавленного и кристаллического полимера по объему реактора.

4б). Варьирование температур потока и стенок реактора показывает, что для разделенных волн полимеризации и кристаллизации наблюдаются два разных типа потери устойчивости кристаллизационных стационарных волн.

Первый вид кратковременной потери устойчивости кристаллических автоволн имеет характер затухающих колебаний и, по всей вероятности, связан с

фазовым переходом кристаллизация-плавление. В данном случае при проведении фронтальной полимеризации кристаллических мономеров при температурах потока, когда адиабатический разогрев за счет полимеризации и кристаллизации достигает температуры плавления кристаллического полимера или же становится выше, начинается процесс эндотермического плавления, приводящий к охлаждению полимерной массы. Затем, после охлаждения, возобновляется кристаллизация, приводящая к повышению температуры. Подобное чередование процессов плавления и кристаллизации повторяется до тех пор, пока в системе не устанавливается некоторая температура, которая и определяет как местонахождение кристаллизационного фронта, так и степень кристалличности полимера.

На рис. 5 показаны зависимости координат полимеризационной (а,1) и кристаллизационной (а,2) волн для разделенных процессов. Из рис. 5а (кр. 1, 2) видно, что полимеризационная волна выходит на нормальное стационарное состояние, тогда как кристаллизационная волна до выхода на стационар колеблется около этого состояния.

Геометрическая форма для полимеризационного фронта (рис. 5б) в центральной части реактора является выпуклой, тогда как форма кристаллизационного фронта вогнута к выходу из реактора. На рис. 5б для времен

t_1 , t_2 , t_3 , характеризующих минимальные значения амплитуд колебания, показана динамика изменения геометрической формы кристаллического фронта. Здесь интересно, что кратковременная потеря устойчивости кристаллизационных волн не сказывается на стационарном состоянии полимеризационного фронта. В данном случае "безучастие" полимеризационной волны к колебаниям кристаллизационной волны объясняется удалением зоны кристаллизации от зоны полимеризации за счет плавления кристаллического полимера в осевой части реактора.

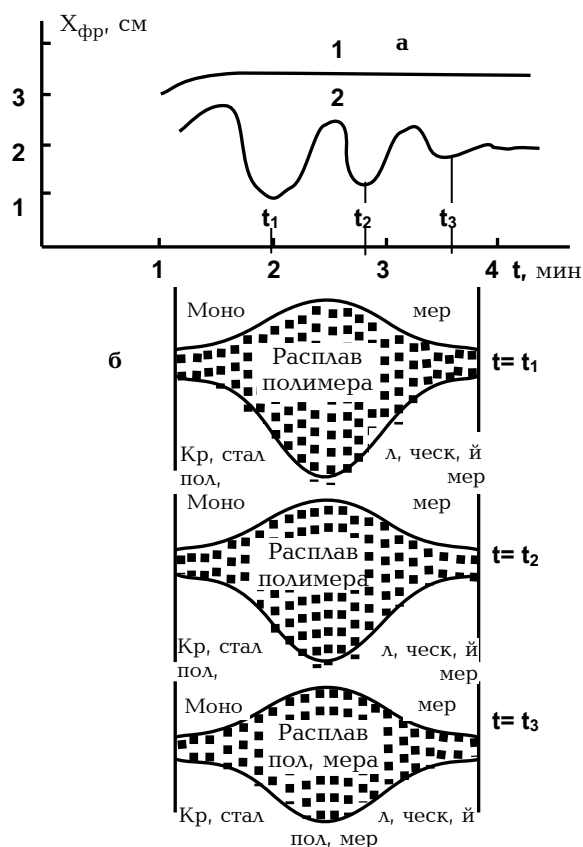


Рис.5 Зависимость координаты полимеризации (а1) и кристаллизации (а2). Динамика изменения кристаллического полимера в разные времена (б).

Уменьшение температуры стенок реактора ниже 410K также приводит к возникновению колебательных режимов. Но в данном случае, в отличие от предыдущего, потеря устойчивости стационарного кристаллического фронта обусловлена теплопотерями из зоны кристаллизации.

При температурах стенок реактора 405 и потока 380K в системе возникают колебания кристаллической волны (рис. 6а,б), которые постепенно сокращают расстояние между полимеризационными и кристаллизационными волнами и в итоге, как это видно из рис. 6б,

происходит их слияние. Слияние волн приводит к стабилизации волнового процесса и система переходит к совмещенному полимеризационно-кристаллизационному стационарному фронту.

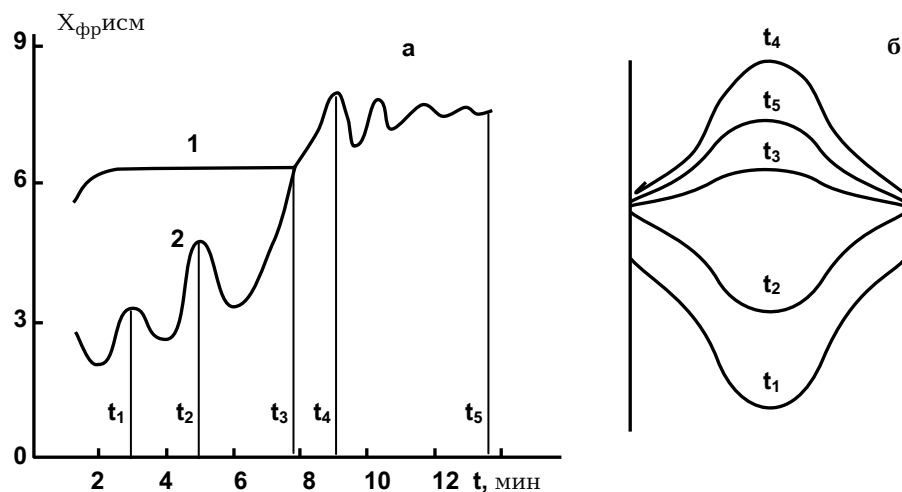


Рис.6 Зависимость $X_{фр}$ от времени (а) для полимеризации (1) и кристаллизации (2) и динамика изменения зоны кристаллизации (б).

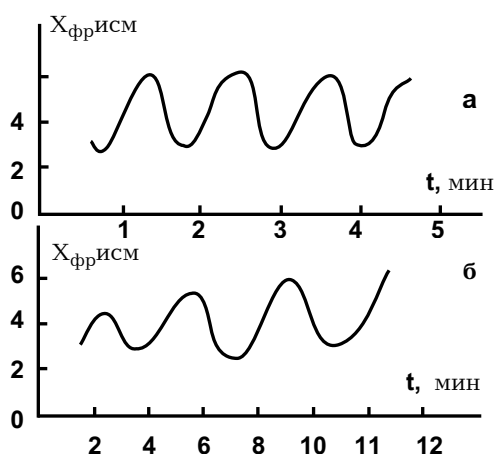


Рис.7 Влияние температуры стенок реактора и потока на характер колебаний
а - $T_{0я}=360K; T_{мя}=350K$
б - $T_{0я}=360K; T_{мя}=350K$

Уменьшение температур стенок до 350 и потока 360K приводит к потере устойчивости совмещенного полимеризационно-кристаллизационного фронта в виде периодических колебаний (рис. 7а). При дальнейшем уменьшении температуры стенок реактора характер колебания меняется, возрастает амплитуда колебания (рис. 7б). С каждым периодом колебаний волна приближается к выходу из реактора и, когда амплитуда колебания волны доходит до конца реактора, полимеризационно-кристаллизационная

волна безвозвратно выносится из реактора, что приводит к прекращению процесса полимеризации.

Неожиданные результаты были получены при варьировании теплофизических

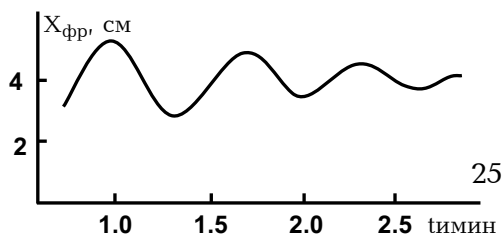


Рис.8 Автоколебательный режим

характеристик плотности и коэффициента теплопроводности. Изменение ρ и λ по ходу численного счета проводилось следующим образом: изначально задавались определенные значения параметров ρ и λ , характерные для кристаллических мономеров. Затем, когда степень кристалличности полимера на волне полимеризации достигала 10%, численный счет продолжался уже до конца процесса с новыми значениями ρ и λ , превышающими их прежние значения. Интервал изменения отношений $\frac{\rho_1}{\rho}$ и $\frac{\lambda_1}{\lambda}$ составлял 1 - 1,2 и 1 - 1,4, соответственно. Здесь ρ , λ , λ_1 , ρ_1 - плотности и коэффициенты для аморфного и кристаллического полимера.

Оказалось, что, начиная со значений $\frac{\rho_1}{\rho} = 1,05$ и $\frac{\lambda_1}{\lambda} = 1,2$, наблюдается

потеря устойчивости стационарных совмещенных полимеризационно-кристаллизационных автоволн. На рис. 8 показано установление стационарного состояния при скачкообразном изменении плотности и коэффициента теплопроводности. Дальнейшее увеличение отношения $\frac{\rho_1}{\rho}$ и

$\frac{\lambda_1}{\lambda}$ не сказывается на характере колебания, а лишь действует на его частоту и амплитуду.

Для разделенных фронтальных режимов полимеризации и кристаллизации также задавались различные значения плотности и коэффициента теплопроводности для процессов полимеризации и кристаллизации. Однако в данном случае, в отличие от предыдущего, сразу же после завершения процесса кристаллизации задавались другие значения ρ и λ . Оказалось, что изменение значений ρ_1 и λ_1 в разумных пределах не влияет на стационарное состояние кристаллизационных автоволн, а лишь действует на расстояние между разделенными волнами. Влияние λ_1/λ при постоянстве ρ на расстояние между полимеризационным и кристаллизационным волнами показано на рис. 9.

Учет сухого трения.

Для процессов фронтальной полимеризации (радикальная, ионная, поликонденсация) скорость распространения меняется от 0,5 до 3 см/мин. Поэтому при численном решении системы (1)', (2) - (3) с начальными и граничными условиями (5), (6)', (7)' скорость передви-

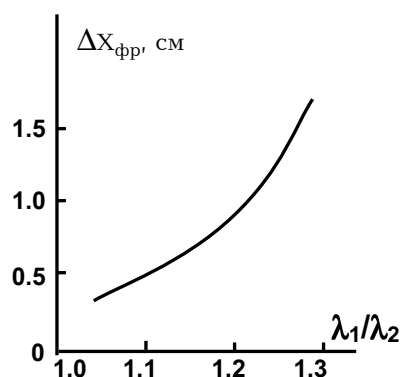


Рис.9а Влияние отношения λ_1/λ_2 на расстояние между полимеризационными и кристаллизационными фронтами.

жения исходной реагирующей смеси и продуктов реакции по каналу трубчатого реактора варьировали в указанных пределах. Однако результаты численного счета показали, что при реальных значениях коэффициента сухого трения кристаллического Со-содержащего металлокомплексного мономера с металлической поверхностью и при значениях скорости перемещения полимера по каналу трубы 0,5-3 см/мин практически не наблюдается диссипативного тепловыделения. Этот результат позволяет считать, что наличие сухого трения не влияет на результаты, полученные в предыдущем параграфе. Варьирование величины $q_{тр}$ показало, что лишь при значениях, в 8-10 раз превышающих реальное значение коэффициента сухого трения в прилегающих к стенкам слоях реактора, происходит плавление кристаллического полимера из-за диссипативного тепловыделения. Образование расплавленного полимера у стенок реактора толщиной 0,4-0,6 мм не влияет на фронтальные тепловые режимы совмещенных процессов полимеризации и кристаллизации.

ՀԱՍՔԱՅԻՆ ԽՈՂՈՎԱԿԱՅԻՆ ՌԵԱԿՏՈՐՈՒՄ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՖՐՈՆՏԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇ ՀԱՐՑԵՐ

Դ. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Լ. Ս. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա. Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Արնդահատ գործողության խողովակային ռեակտորներում, հաշվի առնելով առաջացած պոլիմերի էներգիայի դիսիպացիան ռեակտորի պատերի հետ չոր շփման ժամանակ, իրականացված է ֆրոնտալ պոլիմերացման երկչափ խնդրի դրվածքը: Թվային հաշվարկների արդյունքների վերլուծության հիման վրա ցույց է տրված, որ կախված հոսքի և ռեակտորի պատերի ջերմաստիճանից դիտվում է պոլիմերացման-բյուրեղացման ջերմային ալիքների միաձուլում կամ տարանջատում:

Ռեակտորի պատերի և հոսքի ջերմաստիճանների փոփոխությունը ցույց է տվել, որ տարանջատված ջերմային ալիքների համար դիտվում են կայունության կորստի երկու տարբեր ձևեր՝ կախված բյուրեղական պոլիմերի հալման և ռեակցիոն զոնայից դեպի շրջապատող միջավայր ջերմային կորուստի հետ: Ստացիոնար ջերմային ալիքների կայունության կորուստ դիտվում է նաև առաջացած պոլիմերի ջերմահաղորդականության գործակցի և խտության փոփոխման դեպքում:

Բյուրեղական պոլիմերի չոր շփումը ռեակտորի պատերի հետ բերում է դիսիպատիվ ջերմանջատմանը միայն այն դեպքում, երբ հոսքի արագությունը 8-10 անգամ գերազանցում է ֆրոնտի արագությանը:

SOME PROBLEMS OF THE THEORY OF FRONTAL POLYMERIZATION OF CRYSTALLIC MONOMERS IN FLOWING PIPE REACTOR

D. S. DAVTYAN, L. S. MANUKYAN, A. H. TONROYAN and S. P. DAVTYAN

A 2-dimensional solid phase frontal polymerization of crystalline monomers in continuous flowing pipe reactors, taking into account energy dissipation at dry friction of the obtained polymer with reactor walls. Basing on the numerical analysis of the results, it is shown polymerization-crystallization thermal waves either merge or split, depending on the flow and walls' temperature.

The variation of walls' and flow temperature reveals that for split thermal autowaves two types of stability loss are observed, related to melting of the crystalline polymer or convective heat transfer from reaction zone to surrounding medium. The stability loss of stationary thermal waves is observed in case of changes in heat conductivity factor and density of the obtained polymer.

The dry friction of crystalline polymer with reactor walls results in dissipative heat release at flow velocities 8 – 10 exceeding that of the front.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бостанджиян С.А., Боярченко В.И., Жирков П.В., Зиненко Ж.А. // Ж. прикл. мех. и теорет. физики, 1979, №1, с.130.
- [2] Ваганов Д.А. // Ж. прикл. мех. и теорет. физики, 1977, №1, с.114.
- [3] Бутаков А.А., Зенин А.М. // Физика горения и взрыва, 1978, №5, с.191.
- [4] Бутаков А.А., Максимов Э.И. // ДАН СССР, 1973, т.209, №3, с.643.
- [5] Максимов Э.И., Смирнов Л.П. // Критические явления распространения фронта при полимеризации. В сб. "Горение и взрыв". Материалы IV Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., Наука, 1977, с.164.
- [6] Максимов Э.И. Закономерности процессов в реакторе вытеснения с учетом продольного переноса и боковых теплопотерь. Препринт ОИХФ АН СССР, Черногловка 1977.
- [7] Жирков П.В., Боярченко В.И., Бостанджиян С.А. // Квазистационарный подход к задаче о тепловом взрыве при течении реагирующих сред. В сб. "Горение и взрыв". Материалы IV Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., Наука, 1977, с. 282.
- [8] Жирков П.В., Бостанджиян С.А., Боярченко В.И. // Теорет. основы хим. технологии, 1980, т.14, №5, с.702.
- [9] Вольперт В.А., Давтян С.П. // ДАН СССР, 1983, т.268, с. 62.
- [10] Вольперт В.А., Давтян С.П. // ДАН СССР, 1983, т.273, с. 1155.
- [11] Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я. // ДАН СССР, 1984, т.279, №4, с.909.
- [12] Вольперт В.А., Мегрובה И.Н., Давтян С.П. // Физика горения и взрыва, 1985, №4, с.46.
- [13] Помогайло А.Д., Давтян С.П., Тамчак А.А., Джарджималиева Г.И. // Материалы 8-ого Всесоюзного симпозиума. "Химическая физика процессов горения и взрыва", Ташкент, 1986, с.8.
- [14] Savostyanov V.S., Kritskaya D.A., Ponomarev A.N., Pomogailo A.D. // I. Polym. Sci, P.Ch., 1994, v.32. p.1201.
- [15] Савостянов В.С., Помогайло А.Д., Белов Б.С., Критская Д.А., Пономарев А.М. // Изв. АН СССР, Серия хим., 1990, №4, с.768.

- [16] *Gurtis G., Hashenko V.M.* // I. Am. Chem Soc., 1996, v.118, p. 3783.
- [17] *Fortenberry D.I., Pojman I.A.* // j. Polym. Sci. part A: Polym. Chem., 2000, v.38, p. 1129
- [18] *Кипин И.А.* Автореф. дисс. "Макрокинетика кристаллизации полимеров и ее приложение к моделированию процесса получения изделий из поликапроамида" канд. физ-мат. наук, Пермь, 1984.
- [19] *Малкин А.Я., Кипин И.А., Болгов С.А., Бегишев В.П.* // Инж. физ. ж. 1984, т.46, с.124.
- [20] *Бегишев В.П., Кипин И.А., Малкин А.Я.* // ВМС, серия Б, 1982, т.24, №9, с.656.
- [21] *Бегишев В.П., Кипин И.А., Андрианова З.С., Малкин А.Я.* // ВМС, серия Б., 1983, т.25, с.343.
- [22] *Волкова Т.В.* Автореф. дисс. "Кинетические особенности анионной активированной полимеризации α -капролактама" канд. хим. наук. М., 1982.