

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №4, 2007 Химический журнал Армении

УДК 541.183.2.67

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТАМА
В ХОДЕ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. О. ТОНОЯН, Г. Ц. ВАРДЕРЕСЯН и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Кратко проанализированы некоторые теоретические модели кристаллизации полимеров. Проведено разделение кинетических кривых процесса кристаллизации в ходе адиабатического повышения температуры реакции при совместном протекании полимеризации и кристаллизации. На основе анализа полученных экспериментальных данных и их сопоставления с литературными предложено уравнение кристаллизации. Показано, что полученное уравнение достаточно хорошо описывает кинетику кристаллизации поли-ε-капролактама в ходе неизотермической анионной активированной полимеризации ε-капролактама.

Исследовано влияние начальных концентрации катализатора, активатора и добавок различных количеств наноразмерного порошка диоксида кремния ($dSiO_2=10$ нм) на кинетику параллельно протекающих процессов полимеризации и кристаллизации. Выяснено, что добавки SiO_2 , выполняя роль гетерогенных зародышеобразователей, влияют лишь на кинетику кристаллизации.

Рис. 8, библиограф. ссылок 34.

Описание кинетики неизотермической кристаллизации как в ходе полимеризации, так и при охлаждении из расплавов, представляет не только научный, но и практический интерес. Это связано в основном с определением тепловых режимов получения реальных малодефектных изделий из кристаллизующихся полимеров по методу химического формования.

Большинство работ по кинетике кристаллизации полимеров относится к процессам, протекающим в изотермических условиях [1-3], и описывается уравнением Колмогорова-Мехла-Авраами (КМА). Существующие подходы решения вопроса, основанные на уравнении КМА и различных вариантах его обобщения применительно к неизотермическим условиям протекания процесса [4-7], не обеспечивают адекватности предложенных моделей. Разработка новых подходов для описания неизотермической

кристаллизации [8] или же совершенствование существующих [9], как правило, приводит к значительному усложнению и, вследствие этого, возникновению серьезных трудностей при использовании численных методов решения подобного класса задач.

Цель данной работы – краткий анализ некоторых теоретических моделей по кристаллизации полимеров в неізотермических условиях, исследование влияния добавок SiO₂ на кинетику кристаллизации в ходе неізотермической полимеризации ε-капролактама и ее количественное описание.

О некоторых моделях неізотермической кристаллизации полимеров. В работе [10] для описания кинетики неізотермической кристаллизации использовано уравнение КМА

$$P = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1)$$

где P – степень кристаллизации; t – время; k и n – постоянные, в значениях которых заложена основная информация по механизмам зародышеобразования и кристаллизации.

Поскольку уравнение КМА применимо для описания процессов кристаллизации лишь в изотермических условиях, то неізотермическая кристаллизация полимеров представлена через совокупность изотермических процессов, протекающих при различных температурах [10]. Подобная модель описания процесса кристаллизации, очевидно, подразумевает наличие спектра значений параметров k, n для различных температур, т. е. k_i, n_i (i=0,1,2...). Более того, авторы [10] не указывают, как задавались температурные зависимости этих параметров, определяющих, в конечном итоге, степень кристалличности данного полимера. Важным является также вопрос минимального числа значений параметров k_i, n_i, использование которых позволяет с необходимой точностью описать как кинетику кристаллизации, так и степень ее завершенности. Рассмотренная модель по ряду отмеченных причин непригодна для описания реальных процессов неізотермической кристаллизации.

Предполагая, что скорости индивидуальных процессов зародышеобразования и кристаллизации зависят исключительно от температуры, а также учитывая, что зародыши в реакционной массе распределены по закону случая, образуются и растут без взаимодействия между собой, рассмотрена кинетика адиабатической кристаллизации [11].

С использованием ряда теоретических результатов [12-15], полученных в условиях изотермической кристаллизации, а также собственных экспериментальных данных [16-18] по неізотермической полимеризации поли-ε-капролактама, авторы [11] для адиабатического подъема температуры за счет кристаллизации получили уравнение, описывающее кинетику кристаллизации поли-ε-капролактама.

Несмотря на то, что в рассмотренной работе [11] учитываются процессы зародышеобразования, первичной и вторичной кристаллизации, при использовании предложенного уравнения для процессов химического формования могут возникнуть принципиальные трудности. Дело в том, что экспериментальное определение большого числа термодинамических, кинетических и других констант для различных полимеризационно-кристаллизационных сред сопряжено со значительными методическими

трудностями. Кроме того, наличие большого числа параметров в уравнении кристаллизации и его использование в подобных задачах имеет свои особенности, поскольку могут возникнуть серьезные математические трудности. Возможно поэтому в работах [19,20] осуществлен макрокинетический подход для получения более простого уравнения кинетики кристаллизации поли-ε-капролактама с существенно меньшим содержанием различных констант.

Предполагая, что суммарная скорость ($d\eta/dt$) кристаллизации определяется соотношениями скоростей трех процессов: зародышеобразования, изменения объема свободно растущего кристалла, а также взаимного подавления роста кристаллов, и принимая, что скорость кристаллизации определяется единовременной реализацией указанных трех событий, авторы [19] приходят к уравнению

$$\frac{d\eta}{dt} = K(T)(1 + \eta a_0)[\eta_p(T) - \eta] , \quad (2)$$

где константа $K(T)$ в развернутом виде представляется как в [20]

$$K(T) = K_0 \exp\left[-(E/RT) - (\phi T_{пл})(T_{пл} - T)\right] , \quad (3)$$

где $T_{пл}$ – равновесная температура плавления; R – газовая постоянная; K_0 , E – предэкспоненциальный множитель, энергия активации процесса кристаллизации; ϕ – константа. Уравнение (2) сопоставляется с двумя сериями экспериментов. В первом случае эксперимент соответствует произвольному охлаждению образцов (в виде пластин) от 205°C до температур 120, 140, 160 и 180°C, соответственно [20]. При этом измеряется изменение температуры в двух точках по толщине пластины. Во второй серии образец разогревается до 260°C, и после установления однородного распределения температуры по объему образец охлаждается с заранее заданной скоростью (2, 4, 8 и 16 град/мин) до 100°C [19].

Необходимо отметить, что в экспериментах первой серии первичный материал отражает суммарный процесс охлаждения и кристаллизации, а во второй – зависимость скорости тепловыделения от температуры за счет кристаллизации. Предполагается, что скорость тепловыделения пропорциональна скорости кристаллизации. В каждой серии половина эксперимента использовалась для решения обратной кинетической задачи, а вторая половина – для прямой задачи. Обратная задача решалась по методу, описанному в [21]. В качестве значения температур стеклования ($T_{см}$) [22] ($T_{см}=60^\circ\text{C}$) и равновесного плавления использовались данные [22]. При этом температурная зависимость задавалась массивом по данным работы [22].

В результате численного решения обратной кинетической задачи авторы [19,20] получили следующие значения констант, входящих в уравнения (2) и (3): $E=36,93 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\phi=225,79\text{K}$, $K_0=1,028\cdot 10^4 \text{ мин}^{-1}$, $a_0=42$, $(H=39,1 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1})$. Полученные значения были использованы для решения прямой кинетической задачи, результаты

которой сопоставлены с экспериментальными данными [20]. Несмотря на положительные результаты [20] и их применение в ряде работ [23-26], можно сразу же отметить, что уравнение (2) не может быть использовано для описания кинетики кристаллизации поликапроамида, протекающей непосредственно в условиях неизотермической полимеризации. Дело в том, что при параллельном протекании процессов полимеризации и кристаллизации уравнение (2) приводит к высоким скоростям кристаллизации по сравнению с экспериментально наблюдаемыми. Подобная ситуация связана с тем, что в самом начале полимеризации скорость кристаллизации должна быть нулевой, поскольку в реакционной смеси полимер еще не образован. Между тем, по уравнению (2) начальная скорость кристаллизации при $t=0$ соответствует $(d\eta/dt)_{t=0} = K(T_0)\eta_p(T_0)$, что противоречит простым физическим представлениям. Кроме этого, равновесная степень кристалличности, т.е. $\eta_p(T_0)$, достигается лишь при полном превращении мономера в полимер. А при глубинах превращений (α) α 1 скорость кристаллизации должна быть пропорциональна не $(\eta_p(T) - \eta)$, а в этом множителе уравнения (2) необходимо учитывать реальное количество образовавшегося полимера, лишь небольшая доля которого превращается в кристаллический полимер. Поэтому следует предположить, что для описания кинетики кристаллизации полимера, протекающей непосредственно в процессе полимеризации, величина $\eta_p(T_0)$ должна быть пропорциональна глубине превращения $([\alpha\eta_p(T) - \eta])$, т.е. множитель в уравнении (2) должен быть заменен. С учетом сказанного уравнение (2) может быть модифицировано к виду

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right) = K(T)(1 + \eta_{a0})[\alpha\eta_p(T) - \eta] . \quad (4)$$

Как уже было отмечено, зависимость η_p от температуры для поли- ϵ -капролактама экспериментально исследована в работе [22]. Эти данные достаточно хорошо описываются выражением [27]:

$$\eta_p(T) = 0,52 \left[1 - (T / T_{пл})^4 \right]^{1/2} \quad (5)$$

Начальными условиями для уравнения (4) являются:

$$T = 0; \quad \eta = 0; \quad \alpha = 0; \quad T = T_0; \quad (6)$$

Как видно из уравнения (4), в отличие от (2), начальная скорость кристаллизации равна нулю.

В литературе обсуждаются и другие подходы по неизотермической кристаллизации полимеров [28-34]. Однако в этих работах исследована кинетика кристаллизации не в ходе полимеризации, а уже для готового полимера. Поэтому здесь они не рассматриваются.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Разделение процессов полимеризации и кристаллизации. Методика эксперимента подробно описана в работах [24-26].

В условиях адиабатической анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама скорость суммарного повышения температуры реакции складывается из процессов полимеризации и кристаллизации, т. е.

$$c\rho \frac{dT}{dt} = Q_n \frac{dn}{dt} + Q_{kp} \frac{dn_{kp}}{dt}, \quad (7)$$

где c , ρ – теплоемкость и плотность реакционной смеси; T – текущая температура реакционной среды; n , n_{kp} – количество образовавшегося полимера и его закристаллизованная часть; Q_n , Q_{kp} – тепловые эффекты полимеризации и кристаллизации, соответственно; t – время.

Начальные условия уравнения (7): $t=0$, $T=T_0$, $n=n_{kp}=0$.

В предположении, что c , ρ , Q_n , Q_{kp} не зависят от температуры и глубины превращения [24-27], из выражения (7) после интегрирования получим:

$$T - T_0 = \frac{Q_n}{c\rho} n + \frac{Q_{kp}}{c\rho} n_{kp}, \quad (8)$$

где T_0 – начальная температура реакции.

Глубина превращения (α) и степень кристаллизации (η) могут быть определены через n и n_{kp} следующим образом:

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{n}{M_0}; \quad \eta = \frac{n_{kp}}{M_0}. \quad (9)$$

Здесь M_0 , M – начальная и текущая концентрации мономера.

С учетом (9) выражение (8) может быть переписано в виде:

$$T - T_0 = \frac{Q_n}{c\rho} \alpha M_0 + \frac{Q_{kp}}{c\rho} \eta M_0. \quad (10)$$

В уравнении (10) $T=T_n+T_k$, где T_n – адиабатический разогрев за счет полимеризации, а T_k – за счет кристаллизации. Для разделенных во времени процессов полимеризации и кристаллизации ($T_0 \geq 150^\circ \text{C}$) на участке полимеризации $\eta=0$, следовательно,

$$T = T_n - T_0 = \frac{Q_n M_0}{c_p} \alpha. \quad (11)$$

В предварительных опытах в условиях раздельного протекания полимеризации ϵ -капролактама и кристаллизации образующегося поли- ϵ -капролактама было показано, что зависимость (11) выполняется (рис.1), и с учетом тангенса угла этой линейной зависимости уравнение (11) может быть записано в виде: $T_n - T_0 = 52\alpha$. Тогда с учетом того, что $Q_n M_0 / c_p = 52$, тепловой эффект полимеризации соответствует $Q_n = 13,6 \text{ кДж/моль}^{-1}$.

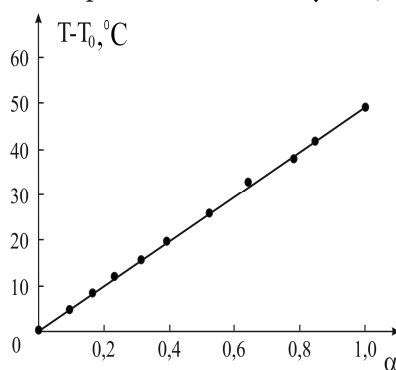


Рис. 1. Зависимость $(T - T_0)$ от глубины превращения (уравнение 11) при анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама, $T_0 = 150^\circ\text{C}$; начальные концентрации катализатора (C_0) и активатора (A_0): $C_0 = A_0 = 3,35 \times 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $M_0 = 9,543 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Линейная зависимость в координатах уравнения (11), с другой стороны, свидетельствует о постоянстве величины отношения Q_n / c_p в условиях раздельного протекания процессов полимеризации и кристаллизации. Предположив, что и в случае одновременного протекания полимеризации и кристаллизации величина Q_n / c_p также остается постоянной в ходе превращения, соотношение $T - T_0 = 52\alpha$ можно использовать для пересчета α в $T - T_0$. По методике, описанной в [27], проводили разделение кинетики процессов полимеризации и кристаллизации. С этой целью полимеризацию проводили в тонкостенных стеклянных ампулах диаметром 10 мм, помещенных в адиабатическую ячейку калориметра. Реакцию обрывали быстрым охлаждением полимеризующихся образцов жидким азотом. Количество поли- ϵ -капролактама определяли гравиметрически после 6-часовой экстракции полимеров в воде, и по полученным значениям выхода полимера из выражения (9) определяли глубину полимеризации α .

Кр. 1 на рис. 2 представляет собой суммарную кинетическую кривую повышения температуры за счет полимеризации и кристаллизации.

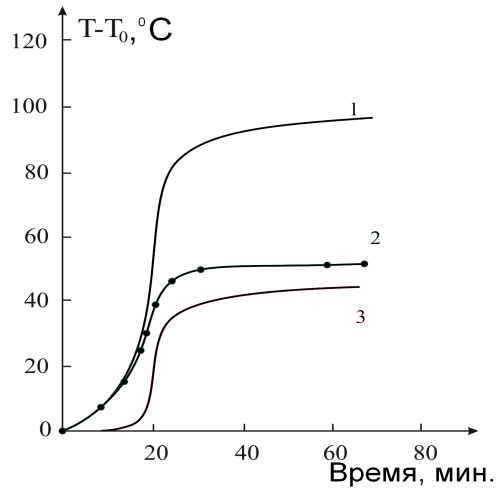


Рис. 2. Кинетика повышения адиабатической температуры при анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама: 1 – суммарное повышение, 2 – за счет полимеризации, 3 – за счет кристаллизации. $T_0=125^\circ\text{C}$, $C_0=A_0=3,35 \times 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

На этом же рисунке кр. 2 – кинетика повышения температуры за счет полимеризации, определенная из соотношения $T - T_0 = 52^\circ\text{C}$ с использованием данных по гравиметрии. По разности кр. 1, 2 рис. 2 получали кинетическую кривую адиабатической кристаллизации (кр. 3, рис. 2).

Сопоставление выражения (10) с кинетическими кривыми рис. 2 показывает, что в координатах $(T - T_0) / M_0$ от η / α линейная зависимость (10) выполняется (рис. 3). При этом величины α и η определяются следующим образом [26]:

$$\alpha = \frac{T_n - T_0}{T_n^\infty - T_0}, \quad \eta = \frac{T_{\text{кр}} - T_0}{\frac{Q_n}{Q_{\text{кр}}} (T_n^\infty - T_0)}, \quad (12)$$

где T_n , $T_{\text{кр}}$ – текущие температуры полимеризации и кристаллизации; T_n^∞ – конечная температура адиабатического разогрева за счет полимеризации.

Линейная зависимость на рис. 3 подтверждает справедливость допущения о постоянстве величины Q_n/c в условиях параллельного протекания процессов полимеризации и кристаллизации, причем значения Q_n , определенные из рис. 1 и 3, совпадают. Величина теплового эффекта $Q_{\text{кр}}$, определенного из рис. 3, составляет $25,6 \text{ кДж}(\text{моль}^{-1})$.

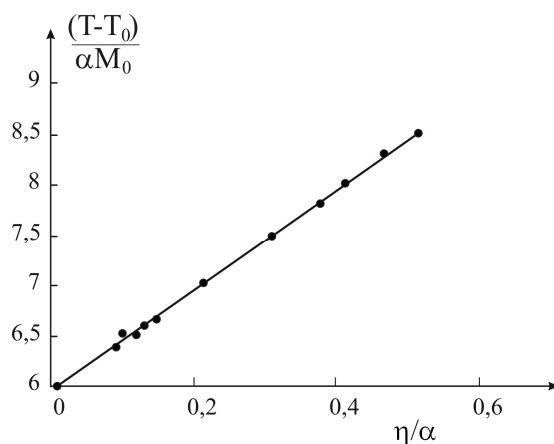


Рис. 3. Зависимость, полученная в координатах уравнения (10). Условия полимеризации те же, что и на рис. 2.

Кинетика кристаллизации в ходе анионной активированной адиабатической полимеризации ϵ -капролактама. Кинетические кривые повышения температуры за счет экзотермической кристаллизации поли- ϵ -капролактама в ходе адиабатической полимеризации представлены на рис. 4 и 5. Обращает на себя внимание тот факт, что кристаллизация начинается не в самом начале полимеризации. При этом время начала кристаллизации практически не зависит от концентрации активатора. Увеличение начальной концентрации активатора (рис. 4, кр. 1-4), практически не влияя на предельную степень кристалличности, приводит к повышению текущих скоростей кристаллизации.

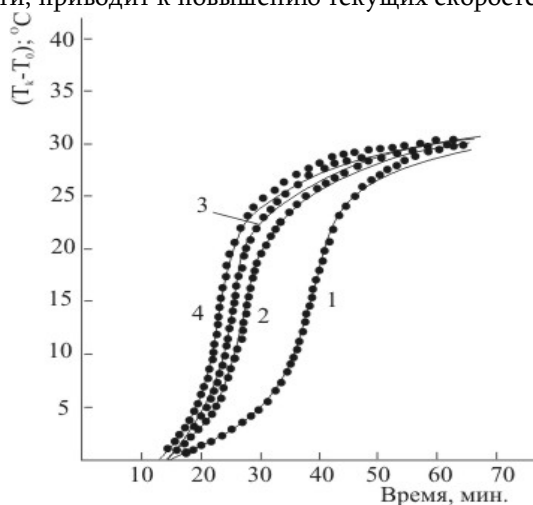


Рис. 4. Кинетические кривые кристаллизации поли- ϵ -капролактама в ходе адиабатической полимеризации ϵ -капролактама. $T_0=125^\circ\text{C}$; $C_0=3.35 \cdot 10^{-2}$ моль-л⁻¹ и A_0 (10^{-2} , моль-л⁻¹: 3,35-(1); 4,78-(2); 5,74-(3); 6,70-(4). Сплошные линии – эксперимент, точки – рассчитаны по уравнению (4) с учетом (5) и (6).

Предельная степень кристалличности достаточно сильно зависит от начальной температуры реакции (рис. 5, кр. 1-4). Здесь интересно то, что с повышением начальной температуры до 135°C (рис.5, кр. 1-3) скорость кристаллизации растет, а дальнейшее повышение приводит к уменьшению скорости кристаллизации (рис.5, кр. 4). Наблюдаемая инверсия скоростей кристаллизации в интервале начальных температур 135÷140°C связана с влиянием температуры на скорости полимеризации и кристаллизации. Так, если с повышением начальной температуры скорость полимеризации растет по обычной аррениусовской зависимости, то скорость кристаллизации определяется конкурирующим действием двух факторов – влиянием температуры на константу скорости кристаллизации и на равновесную степень кристалличности, т.е. на $\eta_p(T)$. В условиях адиабатической полимеризации ϵ -капролактама при начальных температурах 135°C и выше определяющей становится величина $\eta_p(T)$, поэтому скорость кристаллизации замедляется.

По-видимому, конкурирующим действием указанных факторов можно объяснить тот факт, что при адиабатической полимеризации ϵ -капролактама до начальных температур <150°C полимеризация и кристаллизация идут параллельно, а при $\geq 150^\circ\text{C}$ скорость кристаллизации замедляется настолько, что лишь после полного завершения полимеризации начинается кристаллизация образовавшегося полимера.

Для всех кинетических кривых рис. 4,5 характерно достаточно интенсивное повышение температуры с последующим замедлением на конечных стадиях кристаллизации. Подобный характер изменения кинетических кривых кристаллизации может быть объяснен интенсивной первичной кристаллизацией поли- ϵ -капролактама, приводящей к образованию рыхлых сферолитных структур, и последующей вторичной кристаллизацией, когда медленная докристаллизация полимера сопровождается уплотнением рыхлых структур до мелкосферолитных образований, типичных для кристаллического поли- ϵ -капролактама.

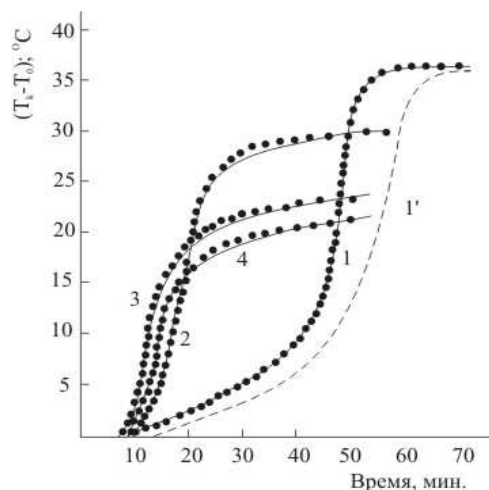


Рис. 5. Кинетические кривые кристаллизации поли-ε-капролактама, образовавшегося в ходе адиабатической полимеризации ε-капролактама. $C_0=A_0=3,35 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ T_0 , °C :110-(1); 125-(2); 135-(3); 140-(4). Сплошные линии – эксперимент, точки – рассчитаны по уравнению (4) с учетом (5) и (6).

Влияние нанонаполнителя на кинетику кристаллизации. Влияние различных количеств нанонаполнителя SiO_2 на кинетику адиабатической полимеризации ε-капролактама представлено на рис. 6. Из кр. 1-3 рис. 6 следует, что с увеличением количества SiO_2 наблюдается возрастание скорости роста температуры реакции.

Интересно, что различие в кинетических кривых адиабатического повышения температуры реакции наблюдается спустя 13-15 мин после начала полимеризации. Подобный факт можно объяснить тем, что нанодобавки SiO_2 , не влияя на кинетику полимеризации, приводят лишь к увеличению скорости кристаллизации образованного полимера. Действительно, гравиметрическое определение выхода поли-ε-капролактама в ходе полимеризации и построение кинетических кривых повышения температуры реакции за счет полимеризации показали, что добавки SiO_2 не влияют на процесс полимеризации (рис. 6, кр. 4).

Кинетические кривые адиабатического повышения температуры только за счет кристаллизации поли-ε-капролактама, полученные вычитанием кр. 4 из кр. 1-3 рис. 6, представлены на рис. 7. Здесь, как видно, добавки наноразмерного порошка SiO_2 влияют не только на начальные, но и на текущие скорости кристаллизации.

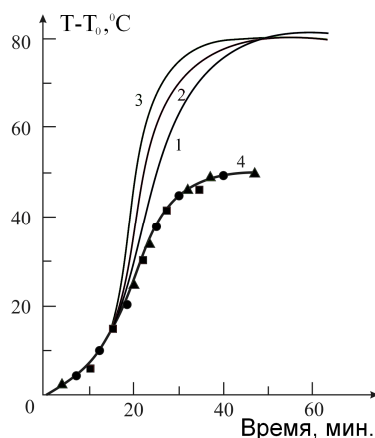


Рис. 6. Адиабатическое повышение температуры за счет суммарного действия процессов полимеризации, кристаллизации (кр.1,2,3) и кинетика полимеризации (кр.4). $T_0 = 110^\circ\text{C}$, $C_0 = 3.35 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $A_0 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $M_0 = 9.54 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Количество SiO_2 (процент массовых от мономера) : 0 - (1), 3 - (2), 5 - (3).

Адиабатическая температура предельного разогрева не зависит от количества добавленного SiO_2 . Данные, представленные на рис. 7, можно объяснить тем, что наночастицы действуют как гетерогенные зародышеобразователи процесса кристаллизации. Поэтому увеличение количества нанонаполнителя ведет к ускорению всего процесса кристаллизации.

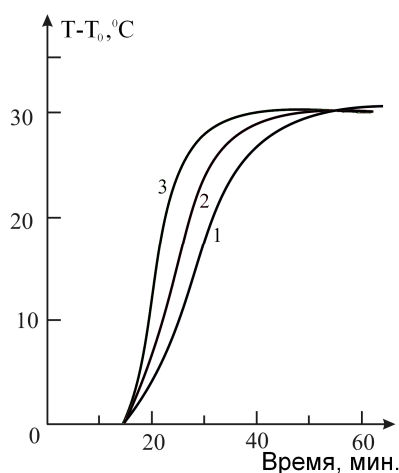


Рис. 7. Влияние нанодобавок SiO_2 на кинетику адиабатической кристаллизации поли-ε-капролактама. Начальные концентрации те же, что и на рис. 6.

Необходимо отметить, что временное отставание процесса кристаллизации, по сравнению с процессом полимеризации, примерно на 12-15 мин связано с образованием поли-ε-

капролактама с такой молекулярной массой, которая необходима для укладки поли-ε-капролактама в кристаллическую структуру.

Сравнение времени начала кристаллизации (рис. 6, кр. 1-3) с кинетикой полимеризации (рис. 6, кр. 4) позволяет оценить критические значения средней длины макромолекул поли-ε-капролактама, при которых начинается процесс кристаллизации. Из кривых рис.6 следует, что глубина полимеризации, соответствующая началу кристаллизации, составляет приблизительно 0,14, тогда, предполагая, что к началу кристаллизации активатор полностью израсходован, для критической длины макромолекул (P_n) получим:

$$P_n = \alpha_n M_0 / A_0 \quad (13)$$

где α_n – глубина превращения, соответствующая началу кристаллизации; M_0, A_0 – начальные концентрации мономера и активатора. Оценка показывает, что средняя длина макромолекул, при которых начинается кристаллизация, составляет $P_n = 33$.

С использованием данных рис. 6 и 7 можно определить также и критическую длину растущих макромолекул (частично закристаллизованных и полностью находящихся в аморфной фазе полимера), которые участвуют в процессе образования кристаллического полимера. Очевидно, что в процессе полимеризации концентрация аморфного полимера равна $(\alpha - \eta)M_0$. Тогда для средней длины ($P_{n,a}$) макромолекул аморфного полимера получим:

$$P_{n,a} = (\alpha - \eta)M_0 / A_0, \quad (14)$$

где α и η определяются выражением (12).

Сопоставление экспериментальных данных, представленных на рис. 6 (кр. 4) и 7 (кр. 1-3) с выражением (14) позволяет определить значения $P_{n,a}$ в любой момент времени в ходе полимеризации. Зависимость $P_{n,a}$ от времени при различных количествах нанодобавок SiO_2 приведена на рис. 8.

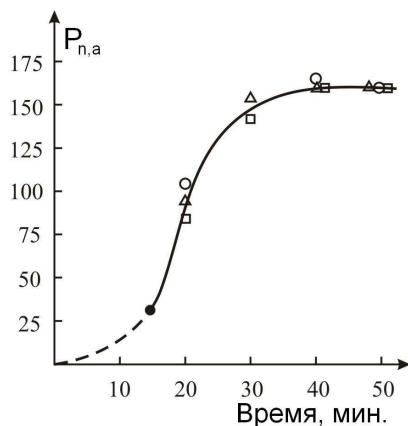


Рис. 8. Зависимость средней длины аморфного полимера от времени. ●-зародышеобразование, количество добавок SiO_2 (от массы мономера в процентах): ○ - 0; ▲ - 3; □ - 5;

Как видно, кинетика изменения $R_{п,а}$ практически не зависит от количества добавок SiO_2 , что связано с их участием лишь в качестве гетерогенных зародышеобразователей. Автоускоряющийся характер зависимости $R_{п,а}$ от времени связан с адиабатическим повышением температуры реакции, влияющим на скорость полимеризации сильнее, чем на процесс кристаллизации.

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что добавки наноразмерного наполнителя SiO_2 не влияют на кинетику анионной активизированной адиабатической полимеризации ϵ -капролактама, тогда как кинетика кристаллизации образованного поли- ϵ -капролактама определяется добавками SiO_2 .

Количественное описание кинетики кристаллизации. Полученные кинетические закономерности (рис. 4,5) кристаллизации поли- ϵ -капролактама необходимо сопоставить с уравнением (4) с учетом выражений (3), (5) и начальных условий (6). Для этого величины, входящие в уравнение (4), необходимо выразить через адиабатическое повышение температуры как за счет полимеризации (T_p), так и кристаллизации (T_k) (ур. (12)).

Уравнение (4) с учетом (5)-(7) интегрировалось численно с использованием значений параметров (E , ϕ , K_0 , a_0 , $T_{пл}$, η_p, T), полученных в работах [19,20]. В качестве массива значений $T_{пл}$ (следовательно, и T) задавались экспериментальные данные [27].

Сравнение результатов численного счета с кинетическими кривыми рис. 4,5 показало, что теоретические кривые по кинетике повышения температуры за счет кристаллизации отстают от экспериментальных. В качестве примера на рис. 5 (кр. 1) пунктирной линией представлена расчетная кинетическая кривая. Наблюдаемое различие между экспериментальными и теоретическими данными может быть результатом недостоверных значений отношения $\frac{Q_\beta}{Q_\infty}$ и величины a_0 , полученных в работах [19,20]. Действительно,

согласно литературным данным [15-20,27], отношение $\frac{Q_\beta}{Q_\infty}$ меняется от 1,3 до 1,8, и, кроме

этого, как видно из кинетических кривых рис. 4, скорость кристаллизации зависит от начальных концентраций активатора и катализатора. Поэтому естественно предположить, что величина a_0 , являющаяся мерой интенсивности автоускорения процесса кристаллизации, зависит от начальных концентраций активатора и катализатора. Для нахождения этой зависимости при значении $\frac{Q_\beta}{Q_\infty} = 1,79$ и заданных начальных условиях проводился

численный анализ значений параметра a_0 , при которых теоретические кривые максимально соответствуют экспериментальным. На основе результатов численного анализа было показано, что при $a_0 = 37(1 + 10^4 A_0 C_0)$ теоретические кривые кристаллизации достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. На рис. 4, 5 теоретические результаты

представлены в виде точек. На конечных стадиях кристаллизации некоторое расхождение теоретических и экспериментальных кривых связано с тем, что в уравнении (12) не учтен процесс вторичной кристаллизации.

Таким образом, исходя из того, что в условиях анионной активированной адиабатической полимеризации ϵ -капролактама кинетика кристаллизации образовавшегося полимера удовлетворительно описывается уравнением (4), можно заключить, что в этом уравнении учтены основные положения процесса кристаллизации.

В заключение отметим, что описанный в данной работе подход и уравнение (4) могут быть использованы для количественного описания кинетики как изотермической, так и неизотермической кристаллизации других систем.

Авторы выражают благодарность фонду NFSAT-CRDF (BRAU 01.05) за финансовую поддержку в проведении данной работы.

ՊՈԼԻ- ϵ -ԿԱՊՐՈԼԱԿՏԱՄԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԱՐԻԱԲԱՏԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Հ. ՏՈՆՈՑԱՆ, Գ. Ց. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Վերլուծվել են պոլիմերների բյուրեղացման պրոցեսների որոշակի տեսական մոդելներ: Պոլիմերացման և բյուրեղացման պրոցեսների միաժամանակ ընթանալու պայմաններում կատարվել է նրանց կինետիկական կորերի տարանջատում: Ստացված փորձնական տվյալների վերլուծության արդյունքում և գրական տվյալների հետ համեմատելով առաջարկվել է բյուրեղացման պրոցեսի հավասարում: Ցույց է տրվել, որ ոչ իզոթերմիկ պայմաններում ստացված պոլի- ϵ -կապրոլակտամի բյուրեղացման պրոցեսը նկարագրվում է առաջարկված հավասարումով:

Ուսումնասիրվել է կատալիզատորի, ակտիվատորի և նանոչափսերի սիլիցիումի դիօքսիդի ($d \text{SiO}_2=10$ նմ) կոնցենտրացիաների քանակի ազդեցությունը զուգահեռ ընթացող պոլիմերիզացման և բյուրեղացման պրոսեսների վրա: Պարզաբանվել է, որ SiO_2 հավելյալները, հանդիսանալով հետերոգեն սաղմնավորիչներ, ազդում են միայն բյուրեղացման կինետիկայի վրա:

KINETICS OF CRYSTALLIZATION POLY- ϵ -KAPROLACTAM DURING THE ADIABATIC POLYMERIZATIONS

A. O. TONoyAN, G. Tz. VARDERESYAN and S. P. DAVTYAN

Some theoretical models of crystallization of polymers are briefly analyzed. Separation of kinetic curves of process of crystallization during adiabatic rise in temperature of reaction is carried out at parallel proceeding processes of polymerization and crystallization. On the basis of the analysis of the received experimental data and their comparison to the literary data the equation of crystallization is offered. It is shown, that the received equation well enough describes the kinetic of the crystallization of poly- ϵ -kaprolactam during not isothermal anionic activated polymerization of ϵ - kaprolactam.

Influence of the initial concentration of catalyst, activator and additives of various quantities of a nano-size silicium dioxide ($d\text{ SiO}_2=10\text{ nm}$) on the parallel proceeding processes of polymerization and crystallization is investigated. It is found out, that additives of SiO_2 , performing a role of heterogeneous nucleating, have only impact on kinetics of crystallization.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Avrami M.* Kinetics of phase change. 1. General Theory. // J. Chem. Phys., 1939, №7, p.1103.
- [2] *Манделькерн Л.* Кристаллизация полимеров / под. ред. С. Я. Френкеля. М., Химия, 1966, с. 224.
- [3] *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. т. 2, М., Мир, 1979, с.173.
- [4] *Ozawa T.* // Kinetics of nonisothermal crystallization Polymer, 1971, v. 12, №3, p. 150.
- [5] *Nakamura K., Katagata K., Amano T.* //J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, №4, p. 1031.
- [6] *Бороховский В.А., Гаспарян К.А., Мирзоев Р.Г.* // Высокомолекулярные соединения, 1975, т. 17Б, №1, с. 31.
- [7] *Бегишев В.П., Болгов С.А., Малкин А.Я.* // Высокомолекулярные соединения, 1979, т. 21Б, №9, с. 714.
- [8] *Рейн Д.М., Бедер Л.М., Баранов В.Г., Чеголя А.С.* // ДАН СССР, 1980, т. 255, №6, с.1422.
- [9] *Muzzy I.D., Bright D.G., Hogos G.H.* //Polymer Eng.-ng Sci., 1978, v. 18, №6, p. 437.
- [10] *Зеленов Ю.В., Кошелев А.В.* // Высокомолекулярные соединения, 1982, т. 21Б, №9, с. 557.
- [11] *Tomka I., Sebenda I.* // Collection Szechoslov, Chem. Communs., 1967, v.32, p.2779.
- [12] *Marx P., Smith C. W., Worthington A. E., Dole M.* // J. Chem. Phys., 1955, v. 59, №10, p. 1015.
- [13] *Gornick F., Mandelkern L.* // J. Appl. Phys., 1962, v. 33, №3, p. 907.
- [14] *Hoffman I. D., Weeks I. I.* // J. Chem. Phys., 1962, v. 37, №8, p. 1723.
- [15] *Hoshino S., Meinecke E., Powers I., Stein R. S., Newman S.* // J. Polymer Sci., 1965, v. 3A, №9, p. 3041.
- [16] *Sebenda I., Pelzbauer Z., Tomka I.* // Collection Szechoslov, Communs., 1963, v.28, №2, p.310.
- [17] *Wichterle O., Tomka I., Sebenda I.* // Collection Szechoslov, Chem. Communs., 1964, v.29, №3, p.610.
- [18] *Tomka I., Sebenda I., Wicherle O.* // Collection Szechoslov, Communs., 1966, v.31, №9, p.4341.
- [19] *Бегишев Б.П., Кипин И.А., Малкин А.Я.* // Высокомолекулярные соединения, 1982, т. 24Б, №9, с. 656.
- [20] *Бегишев Б.П., Кипин И.А., Андрианова З.С., Малкин А.Я.* // Высокомолекулярные соединения, 1983, т. 25Б, №5, с. 343.
- [21] *Малкин А.Я., Иванова С.Л.* // Высокомолекулярные соединения, 1977, т.19А, №10, с.2237.
- [22] *Kubota N., Nowell Y.B.* // J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, №6, p. 1521.

- [23] *Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П., Бегишев В.П.* // Физика горения и взрыва, 1985, №4, с. 46.
- [24] *Тоноян А.О., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №4, с.92.
- [25] *Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, №3, с.72.
- [26] *Тоноян А.О., Погосян М.Г., Вардересян А.З., Давтян С.П.* // Известия НАН РА и ГИУА, 2006, т.59, №1, с.44.
- [27] *Беляева Н.А., Клычников Л.В., Давтян С.П., Худяв С.И.* // Тезисы III Всесоюзной конференции по нелинейной теории упругости. Сыктывкар, 1987, с.51.
- [28] *Ziabicki A.* // Colloid and Polymer Science, 1974, v. 252, №6, p. 433.
- [29] *Ziabicki A.* // Colloid and Polymer Science, 1974, v. 252, №3, p. 207.
- [30] *Chuah K.P., Gan S.N., Chee K.K.* // Polymer, 1999, v. 40, №1, p. 253.
- [31] *Vázquez J., López-Alemaný P.L., Villares P., Jiménez-Garay R.* // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000, v. 61, №4, p. 493.
- [32] *Kempen A.T.W., Sommer F., Mittemeijer E.J.* // Journal of Materials Science, 2002, v. 37, №7, p. 1321.
- [33] *Málek J., Šadlák D., Mitsuhashi T., Haneda H.* // Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, v. 352, p. 2243.
- [34] *Vázquez J., Barreda D.G.-G., López-Alemaný P.L., Villares P., Jiménez-Garay R.* // Journal of Alloys and Compounds, 2006, v. 421, №1-2, p. 109.