

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64

ПОЛУЧЕНИЕ БЕЗДЕФЕКТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТАМА В ОДНОРОДНЫХ ТЕМПЕРАТУРНО-КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПОЛЯХ

Ж. К. СУКИАСЯН, А. М. ШАХБАЗЯН, С. Б. АНТОНЯН,
А. О. ТОНОЯН и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул. Теряна, 105
e-mail: davtyans@seua.am

Поступило 20 XII 2010

Исследовано влияние градиента температуры и степени кристалличности на конечные свойства поли-ε-капролактама, полученного в условиях распространения полимеризационной волны.

Предложен алгоритм неизотермической кристаллизации, позволяющий проводить процесс в однородных температурных полях. Показано, что для достижения равномерного распределения температуры и соответственно кристалличности по объему образца необходимо весь процесс проводить в управляемом режиме. С использованием теоретических результатов экспериментально получены бездефектные образцы поли-ε-капролактама.

Р, с. 6, 6, бл. ссылок 28.

В литературе опубликовано достаточно много работ [1-7], демонстрирующих возможность получения различных полимеров и композитов в условиях фронтальной полимеризации, синтез которых затруднителен или принципиально невозможен в изотермических условиях. Например, авторами работ [1,2] синтезированы термохромные полимерные композиты, которые невозможно получить в условиях изотермической полимеризации. В условиях фронтальной полимеризации получены нанокомпозиты: полиакриламид/ FeO , $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [3], полиуретан/ SiO_2 [4], полиакрилат/ Zr [5], полиакриламид/ SiO_2 , FeO , [6], полиметилметакрилат/ SiO_2 [6,7] и пр. с равномерным распределением наночастиц в объеме.

ме полимерного связующего. В работах [3,6-8], исследован также межфазный слой наночастица-полимер, и показано образование твердой аморфной неподвижной фракции полимера на поверхности наночастиц. Методы фронтальной полимеризации использованы [9-11] также для получения гидрогелей на основе акриламида, его сополимеров с метакриловой кислотой и производными акриламида. При этом в ряде работ [12-14] исследованы свойства полимерных материалов, полученных в режиме фронтальной полимеризации.

Таким образом, несмотря на широкое применение методов фронтальной полимеризации в синтезе различных полимеров и композитов на их основе, необходимо специально подчеркнуть, что в теории и практике фронтальной полимеризации остаются не исследованными два важных вопроса, являющихся основополагающими факторами при формировании свойств полимерных материалов. В первую очередь, вопрос сводится к влиянию теплопотерь на строение и свойства образующихся материалов в ходе фронтальной полимеризации, а затем после завершения фронтальной полимеризации немаловажным фактором является и процесс последующего охлаждения полученного материала до температуры эксплуатации. Поэтому в данной работе исследованы возможности получения толстостенных блочных образцов из поли- ϵ -капролактама в условиях распространения фронта полимеризации с изучением влияния процессов охлаждения на монолитность и бездефектность конечных изделий.

Необходимо также отметить, что работы, направленные на получение наполненных и блочных изделий из полиамидов методом химического формования (в частности в адиабатическом режиме), ведутся давно [15-17]. Однако в настоящее время наиболее распространенным способом формования разнообразных изделий из полиамидов является литье под давлением. С точки зрения химического формования изделий различной геометрии из полиамидов определенный интерес представляет полимеризация ϵ -капролактама в условиях распространения фронта реакции. Фронтальная анионная полимеризация ϵ -капролактама и его сополимеризация с ω -додекалактидом исследованы в ряде работ [17-20]. При этом показано [18], что при наличии теплопотерь в окружающую среду формируются неустойчивые режимы с возникновением одно-, двух- и трехголовых спиновых режимов.

В работах [21-23] в условиях фронтальной полимеризации и с учетом теплоотдачи в окружающую среду исследованы пространственно-временные распределения температуры, глубины полимеризации и степени кристалличности при анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама в периодическом реакторе формы полого цилиндра. Полученные результаты использованы для определения распределения касательных и радиальных напряжений, возникающих как из-за терми-

ческой усадки, так и усадки вследствие полимеризации и кристаллизации.

Основной вывод, который следует из анализа работ [21-23], заключается в том, что минимальный уровень остаточных напряжений обеспечивается в условиях фронтальной полимеризации при инициировании фронта реакции с торца реактора. Поэтому можно предположить, что анионную активированную полимеризацию ϵ -капролактама в больших объемах целесообразнее проводить во фронтальном режиме (без теплопотерь), что обеспечит однородное распределение температуры, глубины превращения и степени кристалличности по всему объему, а охлаждение образцов проводить в условиях, обеспечивающих однородные температурно-конверсионные поля в процессе охлаждения.

Цель данной работы – получение толстостенных цилиндрических образцов поли- ϵ -капролактама в условиях фронтальной полимеризации и определение тепловых режимов охлаждения, обеспечивающих их монолитность и бездефектность.

Экспериментальная часть

ϵ -Капролактамы фирмы Сигма-Алдридж использовали без предварительной очистки ($T_{пл} = 68,5-69^\circ\text{P}/1 \text{ Торр}$).

Катализатор – Na- ϵ -капролактамы, получали взаимодействием металлического Na с ϵ -капролактамом [24] и использовали в виде 14% раствора соли в ϵ -капролактаме, запаянного в ампулы.

Активатор – Na-ацетилкапролактамы, синтезировали по методике [25] ($T_{кип}=84^\circ/2 \text{ Торр}$).

Для экспериментального осуществления анионной активированной фронтальной полимеризации ϵ -капролактама был сконструирован специальный реактор из нержавеющей стали, цилиндрической формы с внутренним радиусом 0,1 м, высотой 0,15 м (рис. 1).

Основную часть реактора составляет металлическая трубка (1). К нижнему концу трубчатого реактора ввинчивается дно (2) с тефлоновой прокладкой(3). К верхнему наружному концу приварено кольцо (4) с четырьмя отверстиями, через которые к реактору закрепляется крышка (5). К крышке через тефлоновую пленку (6) плотно закреплен малоинерционный нагревательный элемент (7), приготовленный из тонкого латунного листа, форма которого показана на рис. 1б. Для точного определения температуры нагревателя заранее проводили его калибровку. В середине крышки имеется специальное отверстие, куда надевается металлическая втулка (8), имеющая бортики в нижней части, и одевается в тонкостенную тефлоновую втулку (9). Для обеспечения герметичности металлическая втулка закрепляется к крышке с наружной стороны гайками (10). К концу втулки герметично привинчивается трубка

(11) из нержавеющей стали, которая прикреплена другим концом к отдельной емкости объемом 2 л также из нержавеющей стали.

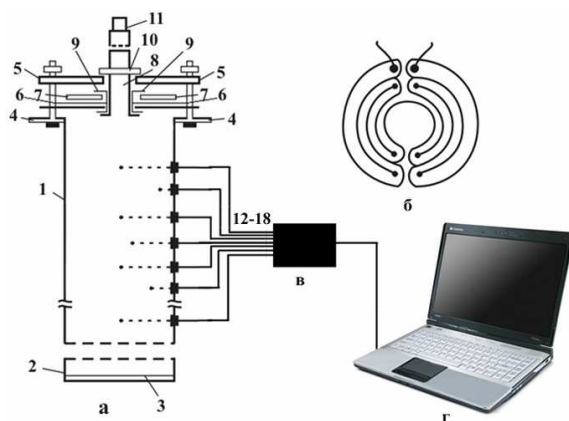


Рис. 1. Реактор для фронтальной полимеризации ϵ -капролактама.

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

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

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

Управление тепловыми режимами охлаждения осуществлялось потоком воздуха, температура которого регулировалась заранее введенным в компьютер массивом данных, полученных из численного решения уравнения теплопроводности, кинетического уравнения кристаллизации поли- ϵ -капролактама с соответствующими начальными и граничными условиями с учетом ограничений на перепады температуры и сте-

пень кристалличности по радиусу реактора. По сигналам, поступающим из компьютера, менялось напряжение тока нагревательных элементов, тем самым и регулировалась температура потока воздуха. Через направляющие стеклянные трубки поток воздуха подавался на боковую поверхность реактора с четырех сторон, каждые две из которых расположены на диаметрально противоположных стенках реактора и взаимно перпендикулярны. Описанным способом проводилось несколько экспериментов, в которых первый этап процесса осуществлялся в условиях стационарного распространения фронта анионной полимеризации ϵ -капролактама с начальной температурой 85°C. Второй этап, т. е. процесс охлаждения, проводился либо в условиях произвольного охлаждения заполимеризованных образцов, либо в управляемом тепловом режиме с обеспечением однородных температурно-кристаллизационных полей в ходе охлаждения.

Фронтальная полимеризация ϵ -капролактама

Температурные профили анионной фронтальной полимеризации ϵ -капролактама представлены на рис. 2. Из кривых 1-3 рис. 2 следует, что после завершения фронтальной полимеризации адиабатический разогрев реакционной смеси составляет 170°C. По данным [26], при температуре 170°C степень кристалличности полученного поли(ϵ -капролактама составляет ~ 0.48 . Скорость фронта, определенная по показаниям термомпар, составляет 0.36 см/мин.

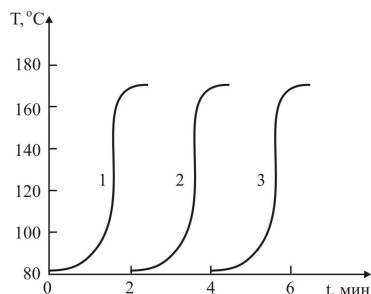


Рис. 2. Температурные профили фронтальной анионной полимеризации ϵ -капролактама. Концентрации катализатора и активатора по 0,05 моль/л. Расстояние между термопарами 1 см.

Расположение термомпар в реакторе позволяет определить также и распределение предельной температуры разогрева в зоне реакции по радиусу образца (рис. 3).

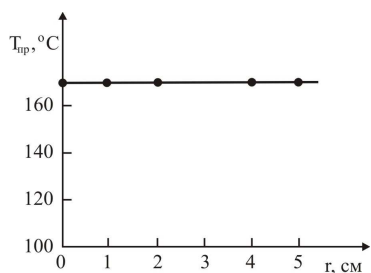


Рис. 3. Распределение предельной температуры разогрева по радиусу образца.

Как видно из данных рис. 3, в радиальном направлении наблюдается равномерное распределение предельной температуры тепловых волн, что указывает на адиабатический характер распространения полимеризационно-кристаллизационного фронта.

Для изучения влияния тепловых режимов охлаждения на монолитность образцов, полученных в условиях фронтальной полимеризации, было синтезировано несколько образцов из поли-ε-капролактама, для которых температурные профили и радиальное распределение предельных температур разогрева полностью идентичны рис. 2 и 3.

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

Постановка тепловой задачи оптимального управления процессом охлаждения и анализ результатов численного счета

Для определения оптимальных тепловых режимов процесса охлаждения образцов поли-ε-капролактама можно ограничиться решением задачи для одной половины образца, а на оси симметрии ($r = 0$) потребовать выполнения условия адиабатичности [27]. С учетом сказанного уравнение теплопроводности для полимерной массы имеет вид:

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_1 \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + q_\beta W_\beta \quad \text{при } 0 < r < r_1, \quad (1)$$

где c_1 – теплоемкость полимерной массы, ρ_1 – плотность и коэффициент теплопроводности реакционной среды, T – температура, r – координата в радиальном направлении, t – время, q_β – тепловой эффект кристаллизации, r_1 – радиус реактора.

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

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2)$$

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

$$T|_{r=r_1-0} = T|_{r=r_1+0}; \quad \lambda_1 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_1-0} = \lambda_2 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_1+0}, \quad (3)$$

где λ – коэффициент теплопроводности стенок реактора. На внешней границе стенки реактора, т.е. $r = r_2$, теплообмен осуществляется по закону Ньютона:

$$\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_2} = h \frac{S}{V} [T - T_{r_1}(t)]. \quad (4)$$

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

$$T = T_{nl} \text{ при } t = 0, \quad 0 \leq r \leq r_1. \quad (5)$$

В уравнении (1) W_β – скорость кристаллизации, которая задается уравнением [19]

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = W_\beta = K_0 \exp \left[\frac{E}{RT} - \frac{\psi T_{nl}}{T(T_{nl} - T)} \right] (1 + C_0 \beta) [\beta_p(T) - \beta]. \quad (6)$$

где β и β_p – текущая и равновесная степени кристалличности, зависящие от температуры и молекулярной массы образовавшегося полимера; T_{nl} – равновесная температура плавления; R – газовая постоянная; K_0, E, ψ, C_0 – константы.

Начальные условия для системы уравнений (1)–(6) определяются температурой адиабатического разогрева (T_a) первой стадии процесса фронтальной анионной активированной полимеризации (ε-капролактама. Если температура адиабатического разогрева $T_a < T_{nl}$ (T_{nl} – температура плавления кристаллического поли-ε-капролактама), то $\beta_p(T_a) \neq 0$, а при $T_a = T_{nl}$, $\beta_p(T_{nl}) = 0$.

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

Таким образом, для случая, когда $T_a = T_{nl}$, начальные условия для системы дифференциальных уравнений (1)–(6) могут быть записаны следующим образом:

$$T(x, 0 \leq r \leq r_{1+}) = T_{nl}; \quad \beta_p(T_{nl}) = 0 \text{ при } t = 0 \quad (7)$$

Управление процессом охлаждения расплавленного поли-ε-капролактама подразумевает определение такого закона изменения функции $T_{r_1}(t)$, который обеспечивает однородное распределение как температу-

ры, так и степени кристалличности по радиусу реактора в течение всего процесса. В противном случае кристаллизация, начавшаяся у стенок реактора, может распространяться по радиальному направлению, и в результате кристаллизационной усадки в центре образца может образоваться пустота, приводящая к нарушению сплошности среды. Необходимо также отметить, что, если в интервале температур от T_a до температуры стеклования T_g , главным требованием является минимизация температурно-кристаллизационных неоднородностей, то ниже температуры T_g важным фактором в управлении становится также и учет времен релаксаций остаточных напряжений, которые возникают за счет кристаллизационной и термической усадок. Учет времен релаксаций подразумевает совместное решение уравнений (1)-(7) с уравнениями по деформированию вязкоупругих сред с изменяющимися во времени свойствами охлаждающегося и кристаллизующегося материала. Однако специально отметим, что подобные задачи здесь не будут рассматриваться. Поэтому в законе управления косвенным образом будут учтены времена релаксаций, подобно тому, как это проводится при термообработке образцов пространственно-сшитых трехмерных полимеров, например, полученных отверждением полиэфиракрилатов [27] или эпоксидиановых олигомеров [28].

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

$$h_1(t) = \max_r T(r, t) - \min_r T(r, t) < a_1 \quad (8)$$

$$h_2(t) = \max_r \beta(r, t) - \min_r \beta(r, t) < a_2 \quad (9)$$

Временем окончания процесса охлаждения t_k считается

$$T(r, t_k) = T_s, \quad (10)$$

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

В неравенствах (8)-(10) a_1, a_2 – наперед заданные величины ($a_1=1^\circ\text{C}$, $a_2=1\%$), определяющие допустимый перепад температуры и степени кристалличности в течение процесса охлаждения. При этом в классе допустимых функций $T_{r_1}(t)$ требуется найти такую, чтобы t_k была минимальной.

Отметим, что алгоритм поиска оптимальных тепловых режимов охлаждения на отдельных временных этапах допускает нарушение ограничения (8), (9) с обязательной возможностью управлять процессом с выполнением указанных неравенств на важных стадиях экзотермиче-

ской кристаллизации. Однако, если на каком-то этапе счета нарушение неравенств (8), (9) приводит к неуправляемому развитию процесса, то алгоритм предусматривает возврат к любому этапу счета и поиск новых путей оптимального управления.

Следует отметить, что нарушение ограничений (8), (9) на отдельных временных этапах охлаждения, но при их строгом соблюдении, на последующих этапах преследует цель существенно уменьшить время охлаждения, что вполне допустимо для термопластических аморфных и кристаллических полимеров¹.

В результате многочисленных вычислительных экспериментов, с учетом ограничений (8), (9), была найдена зависимость $T_r(t)$, представленная на рис. 4.

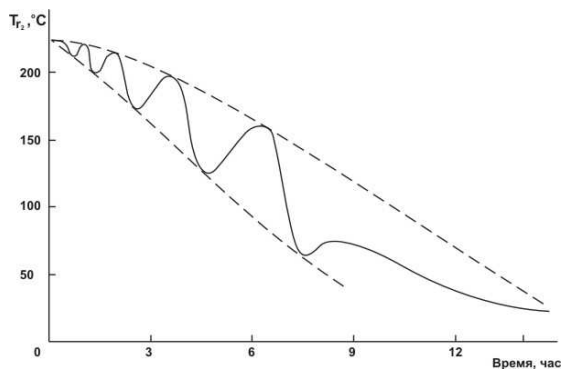


Рис. 4. Оптимальный режим охлаждения расплавленного поли-ε-капролактама в реакторе цилиндрической формы. Высота реактора – 0,15 м, диаметр – 0,05 м.

На рис. 5 представлено пространственно-временное распределение температуры (рис. 5а) и степени кристалличности (рис. 5б) по радиусу реактора для управляемого режима охлаждения (рис. 4).

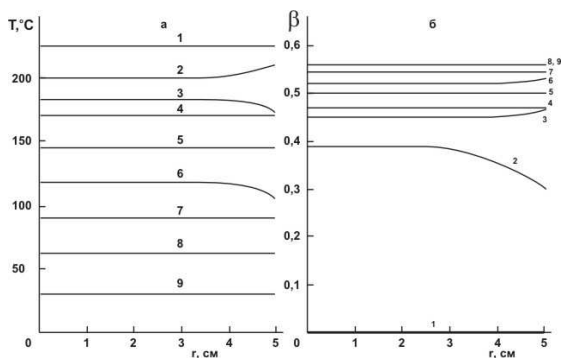


Рис. 5. Пространственно-временное распределение температуры (а) и степени кристалличности (б) по радиусу реактора. Начальная температура 225°C, время-час: 0,5(1); 1,7(2); 2,3(3); 3(4); 4,7(5); 6,3(6); 6,9(7); 7,5(8); 13(9).

¹ Необходимо специально отметить, что в отличие от термопластов, возникновение внутренних напряжений на стадии формирования трехмерных полимерных сеток (и особенно густосшитых) в неоднородных температурных полях недопустимо. Дело в том, что из-за дефектов топологического строения полимерной каркасной сетки могут возникать остаточные напряжения, которые приводят к образованию дополнительных нагрузок на отдельных фрагментах сетки в условиях эксплуатации. Подобные дефекты неизлечимы и остаточные напряжения не могут релаксировать при термообработке материалов.

Из данных рис. 5 видно, что, действительно, на отдельных этапах охлаждения наблюдается нарушение требований (8), (9). При этом на основе численного счета показана более эффективная управляемость процессом, если на начальных стадиях охлаждения выполняются соотношения

$$T(r=0, t) - T(r=r_1, t) < 0; \beta(r=0, t) - \beta(r=r_1, t) > 0, \quad (11)$$

т. е. в центральной части реактора температура ниже (рис. 6а, кр. 2), а степень кристалличности выше (рис. 5б, кр. 2), чем у стенок реактора. В противном случае управляемость ухудшается и существенно увеличивается t_k – время охлаждения.

Сопоставление экспериментальных данных с результатами численного счета

Для изучения влияния тепловых режимов охлаждения на монолитность образцов, полученных в условиях фронтальной полимеризации, при начальной температуре 85°C было синтезировано несколько образцов из поли-ε-капролактама, для которых температурные профили и радиальное распределение предельных температур разогрева полностью идентичны рис. 2 и 3.

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

Охлаждение расплавленных образцов поли-ε-капролактама, синтезированных в условиях фронтальной полимеризации, проводилось в различных тепловых режимах как при произвольном охлаждении, осуществляемом через боковую поверхность реактора, так и в тепловом режиме, близком к рассчитанному по оптимальному управлению (рис. 4). Необходимо отметить, что все образцы после охлаждения имели внешне одинаковый вид (рис. 6а).

Для определения монолитности образцы были разрезаны, фотографии срезов представлены на рис. 6 б, в, г. Как видно из рис. 6 б, образец поли-ε-капролактама, полученный в условиях произвольного охлаждения, имеет дефект в виде пустоты, сосредоточенный в центре образца и расположенный практически вдоль оси симметрии. А образец, полученный в оптимальном тепловом режиме охлаждения, монолитен (рис. 6 в) и не имеет макро- или микропустот. Таким образом, фронтальная по-

лимеризация ϵ -капролактама и дальнейшее охлаждение полученного продукта в оптимальном тепловом режиме обеспечивают получение крупногабаритных бездефектных и монолитных образцов поли- ϵ -капролактама.

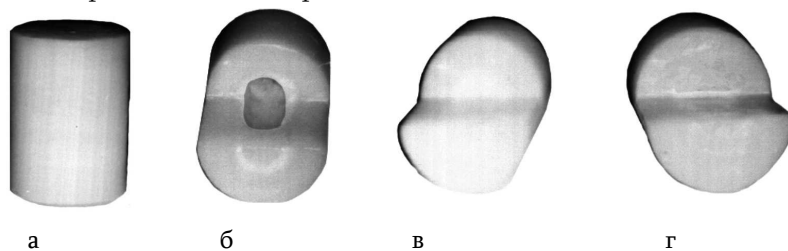


Рис. 6. Образцы поли- ϵ -капролактама, полученные в различных режимах охлаждения. Общий вид (а) и срезы образцов (б, в): произвольное охлаждение – (б), охлаждение в оптимальном расчетном режиме – (в), охлаждение в экспериментально найденном режиме – (г).

Для аморфных или же для трехмерно-сшитых пространственных полимеров из системы (1)–(10) можно исключить уравнение (6) для степени кристалличности с соответствующими начальными условиями (7) и аналогичным образом определить тепловой режим оптимального охлаждения.

Однако необходимо отметить, что возможен и принципиально другой подход нахождения режимов охлаждения, обеспечивающих монолитность и бездефектность образцов, синтезированных в условиях фронтальной или в любых других высокотемпературных тепловых режимах полимеризации, например, в адиабатическом [17]. Для этого задается другой алгоритм оптимального управления, а именно, по показаниям двух термопар, расположенных в центре и периферии реактора, поступающих в базу данных компьютера, проводится поиск такой температуры на поверхности образца, которая обеспечивает выполнение условия (9) в ходе всего процесса охлаждения образцов. Образец, полученный при охлаждении в тепловом режиме определенным указанным способом, также обеспечивает монолитность и бездефектность образцов поли- ϵ -капролактама (рис. 6г), однако в данном случае время оптимального охлаждения существенно больше.

Таким образом, полученные в работе результаты позволили установить не только необходимые условия синтеза композиционных материалов с заданными свойствами, но и необходимые условия постобработки материалов, т.е. режим управляемого охлаждения полимерных поликристаллических термопластов, обеспечивающий его бездефектность.

На основании вышесказанного можно заключить, что в теории и практике фронтальной полимеризации до сих пор остаются вопросы, требующие глубокого и всестороннего исследования при его практической реализации.

**ՊՈԼԻ (-ԿԱՊՐՈԼԱԿՏԱՄԻ ՆՍՈՒՇՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՀԱՄԱՄԵՌ
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ-ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԴԱՇՏԵՐՈՒՄ**

**Ժ. Կ. ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ, Ա. Մ. ՇԱՀԲԱԶՅԱՆ, Ս. Բ. ԱՆՏՈՆՅԱՆ,
Ա. Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ**

Պոլիմերացման ալիքի տարածման պայմաններում ուսումնասիրվել է ջերմաստիճանային գրադիենտի և բյուրեղացման աստիճանի ազդեցությունը ստացված պոլի-ε-կապրոլակտամի հատկությունների վրա:

Առաջարկվել է ոչ իզոթերմ բյուրեղացման ալգորիթմ, որը թույլ է տվել բյուրեղացման պրոցեսը իրականացնել համասեռ ջերմաստիճանային դաշտերում: Ցույց է տրվել, որ նմուշի ծավալում ջերմաստիճանի, համապատասխանաբար նաև բյուրեղացման աստիճանի հավասարաչափ բաշխման համար անհրաժեշտ է ողջ պրոցեսն իրականացնել կառավարվող ռեժիմում: Տեսական արդյունքների հիման վրա փորձնական ճանապարհով սինթեզվել են պոլի ε-կապրոլակտամի հոծ և ոչ դեֆեկտավոր նմուշներ:

**THE FAULTLESS POLY-ε -CAPROLACTAM SAMPLES OBTAINMENT
IN HOMOGENEOUS TEMPERATURE-CRYSTALLIZATION FIELDS**

**Zh. K. SUKIASYAN, A. M. SHAKHBAZIAN, S. B. ANTONYAN,
A. O. TONoyAN and S. P. DAVTYAN**

State Engineering University of Armenia (Polytechnic)
105, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia
e-mail: davtyans@seua.am

The influence of gradients of temperature and crystallization degree on final properties of poly-ε -caprolactam, obtained in the conditions of polymerization waves propagation is investigated.

The algorithm of non-isothermal crystallization allowing to conduct the process in homogeneous temperature fields is offered. It is shown that for achievement of uniform distribution of temperature and, accordingly, crystallinity in volume of the samples it is necessary to carry out the whole process in controlled regime. Based on theoretical results, faultless samples of poly-ε -caprolactam are experimentally obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Pojman J.A., Nagy I.P., Sike L. // Adv. Mat. Res., 1995, v.7, p.1038.*
- [2] *Pojman J.A., Nagy I.P., Sike L. // J. Am. Chem. Sci., 1995, v.117, p. 3611.*
- [3] *Տոնոյան Ա.Օ., Բաղդասարյան Ա.Ջ., Մանուկյան Լ.Ս., Կիրակոսյան Ն.Ն., Դավթյան Ս.Պ. // Изв. НАН РА и ГИУА, сер. ТН, 2003, т. 6 (2), с. 20.*
- [4] *Cui Y., Yang J., Zhan Y., Zeng Z., Chen Y. // Colloid Polym. Sci., 2008, v. 286, p. 97.*
- [5] *Gavini E., Mariani A., Rassu G., Bidali S., Spada G., Bonferoni M.C., Giunchedi P. // European Polymer Journal, 2008, v. 44, p. 475.*
- [6] *Դավթյան Ս.Պ., Բերլին Ա.Ա., Շիկ Կ., Տոնոյան Ա.Օ., Րոգովինա Շ.Յ. // Российские нанотехнологии, 2009, т. 47-8, с.489.*
- [7] *Տոնոյան Ա.Օ., Կետյան Ա.Գ., Զաքարյան Ա.Օ., Տուկիասյան Ա.Ա., Տուկիասյան Ջ.Կ., Դավթյան Ս.Պ. // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, №3,4, с. 193.*

- [8] *Sargsyan A.G., Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick P.* // Europ. Polym. J., 2007, №8, p. 3113.
- [9] *Washington R.P., Steinbjch O.* // J. Am. Chem. Soc., 2001, v.123, p. 7933.
- [10] *Gavini E., Mariani A., Rassu G., Bidali S., Spada G., Bonferoni M.C., Giunchedi P.* // European Polymer Journal, 2008, v. 44, p. 475.
- [11] *Tonoyan A., Gevorkyan L., Alaverdyan G., Kurtikyan T., Davtyan S.* // The Seventh International Conference Semiconductors Micro- and Nanoelectronics, Tsakhcadzor, Armenia, 2009, с. 90.
- [12] *Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П.* // Химическая физика, 2000, т.19 (9), с.83.
- [13] *Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Schick C., Tataryan A.A., Sargsyan A.G.* // J. of Materials Processing Technology, 2008, v. 200, □1-3, p. 319.
- [14] *Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Lekishvili N.G., Schick C.* // 2008 Nova Science Publishers, Inc ISBN 978-1-60456-343-6, Editor: Bob A. Howell et al., Chapter 19, p. 761.
- [15] *Ruff R., Šebenda Y.* // А.с. ЧССР, Кл. C68G69/18, №182532, заявлено от 22.1.75. №7116-75, опубл. 15.04.80.
- [16] *Alfonso G. S., Bonta G., Russo S., Traverso A.* // Macromol. Chem., 1981, v.182, □3, p. 929.
- [17] *Давтян С.П.* Неизотермические методы синтеза полимеров. I. Теория и практика процессов адиабатической полимеризации. Ереван, Изд. Асогик, 2004, с. 219.
- [18] *Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я.* // ДАН СССР, 1984, т. 279, №4, с. 909.
- [19] *Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1999, т.52, №3, с.72.
- [20] *Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Lekishvili N.G., Schick C.* // Compunds and Material with Specific Properties, 2008, Nova Science Publishers, Inc ISBN 978-1-60456-343-6, Editor: Bob A. Howell et al., p. 97.
- [21] *Беляева Н.А., Клычников Л.В., Давтян С.П., Худяев С.И.* // Материалы Всесоюзной конференции по теории механической переработки полимерных материалов. Пермь, 1985, с. 73.
- [22] *Беляева Н.А., Клычников Л.В., Давтян С.П., Худяев С.И.* // Механика композитных материалов, 1988, №6, с.1060.
- [23] *Беляева Н.А.* Автореф. дисс. "Исследование влияния неизотермических условий синтеза на некоторые механические свойства полимеров" канд.физ.-мех. наук, Черноголовка, 1990.
- [24] *Волкова Т.В.* Автореф. дисс. "Кинетические особенности анионной активированной полимеризации ε-капролактама" канд. хим. наук, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1982.
- [25] *Benson R., Pairns T.* // J. Am. Phem. Soc., 1948, v.70, №5, p.2115.
- [26] *Kabota H., Nowell J.B.* // J. Appl. Polymer Sci., 1975, v.19, №6, p.1521.
- [27] *Давтян С.П.* Автореф. дисс. " Особенности неизотермических процессов синтеза полимеров" док. хим. наук, Москва, ИХФ АН СССР, 1976.
- [28] *Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В.* Полиэфиракрилаты. М., Наука, 1967.