

3. Мацоян С. Г., Морлян Н. М. Изв. АН АрмССР. Сер. хим., 1963, т. 16, № 4, с. 353.
4. Даниелян В. А., Бархударян В. Г., Мацоян С. Г., Сардарян А. Е. Арм. хим. журн., 1969, т. 22, № 19, с. 774.
5. Назаров И. Н. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1938, № 3, с. 683.
6. Григорян С. Г., Аразумян А. М., Матишиян А. А., Мацоян С. Г., Арм. хим. журн., 1983, т. 36, № 4, с. 243.
7. Назаров И. Н. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1938, № 3, с. 706.
8. Залькинд Ю. С., Иванов А. П. Журн. общ. химии, 1941, т. 11, № 10, с. 803.

Армянский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института реактивов и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию  
16.VII.1984

УДК 541.64:532.78

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ИХ РАВНОМЕРНОМ ОХЛАЖДЕНИИ

*Рейн Д. М., Ро Е. А., Бедер Л. М., Фильберт Д. В.,  
Чеголя А. С.*

При получении синтетических нитей из расплавов кристаллизующихся гибкоцепных полимеров определяющую роль в формировании физико-механических показателей готовых волокон играют ориентационные и кристаллизационные явления, происходящие на различных стадиях технологического процесса.

Ранее показано [1, 2], что для получения материалов с улучшенным комплексом физико-механических показателей особенно важно осуществить формование и последующее охлаждение так, чтобы в свежесформованном волокне образовалась мелкокристаллическая малоупорядоченная надмолекулярная структура. Чтобы связать условия охлаждения и степень валовой кристалличности с физико-механическими свойствами реальных волокон из промышленных ПП (марка 21020 с показателем текучести расплава 1,8 г/10 мин) и поликаапролактама (ПКА) с относительной вязкостью 3,1, проводили исследование кристаллизации полимеров при их равномерном охлаждении. Анализ результатов осуществляли на основе описанной ранее [3] математической модели кристаллизации полимеров при равномерном их охлаждении, которая имеет вид

$$\left\{ \begin{array}{l} T = T_p - v\tau \\ \theta_h(\tau - \tau_{pl}) = \theta_{h,i} + \int_0^{\tau - \tau_{pl}} \frac{d\theta_h}{dT} \cdot \frac{dT}{d\tau} d\tau \\ \lambda_h(\tau - \tau_\theta) = \lambda_h(0) + \int_0^{\tau - \tau_\theta} \left( \frac{\partial \lambda_h}{\partial \tau} + \frac{\partial \lambda_h}{\partial \alpha_p} \cdot \frac{d\alpha_p}{dT} \cdot \frac{dT}{d\tau} + \frac{\partial \lambda_h}{\partial K} \cdot \frac{dK}{dT} \cdot \frac{dT}{d\tau} \right) d\tau \\ \tau_\theta = \tau_{pl} + \theta_h(\tau - \tau_{pl}) \end{array} \right.$$

Здесь  $K$  — константа скорости кристаллизации по Аврами;  $T$  — температура полимера;  $T_p$  — начальная температура полимера;  $v$  — скорость изменения температуры;  $\alpha_p$  — равновесная кристалличность;  $\lambda_h$  — кристалличность полимера;  $\lambda_{h,i}$  — кристалличность в изотермических условиях;  $\theta_h$  — индукционный период кристаллизации полимера в изотермических условиях;  $\theta_{h,i}$  — то же в неизотермических условиях;  $\theta_{h,i,i}$  — индукционный пе-

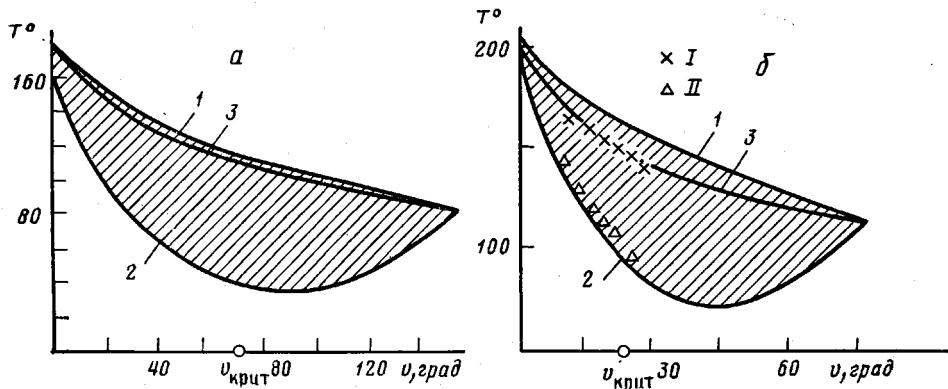


Рис. 1. Зависимость температуры начала (1) и конца (2), а также максимальной скорости кристаллизации (3) от скорости охлаждения для ПП (а) и ПКА (б). Здесь и на рис. 2 за начало кристаллизации принят момент достижения 3%-ной кристалличности. Заштрихован температурный диапазон кристаллизации. Значки отвечают значениям температуры начала (I) и конца кристаллизации (II) по данным [5]

период кристаллизации полимера в изотермических условиях, экстраполированной к температуре плавления полимера;  $\tau$  — время;  $\tau_{\text{пл}}$  — момент достижения полимером температуры плавления;  $\tau_0$  — момент окончания индукционного периода кристаллизации полимера.

Решение этой системы подробно изложено в работе [4]. На рис. 1 показаны рассчитанные по модели зависимости, позволяющие определять температуру начала  $T_k$ , конца  $T_k'$  и максимальной скорости кристаллизации  $T_k''$  при равномерном охлаждении ПКА и изотактического ПП. По приведенным графикам можно определить и длительность процесса кристаллизации из соотношения  $\tau_k = \Delta T(v)/v$ , где  $\Delta T(v)$  — температурный диапазон кристаллизации полимера. Зависимости на рис. 1 хорошо аппроксимируются (до критической скорости изменения температуры  $v_{\text{кр}}$  (рис. 1)) следующими выражениями:

$$T_k A_1 - B_1 \cdot \ln(v+1)$$

$$T_k'' A_2 - B_2 \cdot \ln(v+1)$$

$$T_k' A_3 - B_3 \cdot \ln(v+1)$$

Для ПП:  $A_1 = A_2 = A_3 = 170$ ;  $B_1 = 19,84$ ;  $B_2 = 21,62$ ;  $B_3 = 33,06$ . Для ПКА:

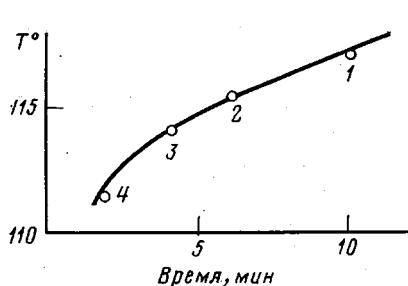


Рис. 2

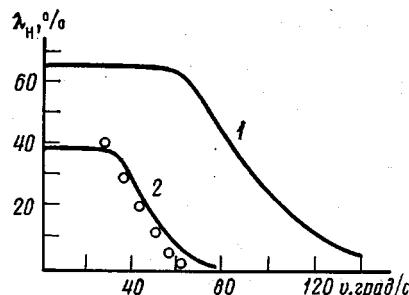


Рис. 3

Рис. 2. Температура и соответствующий ей момент начала кристаллизации ПП при 0,048 (1), 0,1 (2), 0,183 (3) и 0,433 град/с (4). Кривая — расчет по модели, точки — экспериментальные данные [6]. За начало отсчета времени принят момент достижения 150°

Рис. 3. Зависимость конечной валовой кристалличности  $\lambda_H$  от скорости изменения температуры  $v$  для ПП (1) и ПКА (2). Начальная кристалличность полимеров равна нулю. Точки — экспериментальные данные [5] для ПКА

$A_1=A_2=A_3=230$ ;  $B_1=24,75$ ;  $B_2=27,32$ ;  $B_3=46,59$ . Сопоставление результатов теоретических расчетов с экспериментальными данными по временным зависимостям температуры и момента начала кристаллизации при различных скоростях охлаждения (рис. 2) и зависимости валовой степени кристалличности от скорости охлаждения (рис. 3) показывает, что расхождения не превышают 12%. Это подтверждает применимость и адекватность использованной модели.

Приведенные на рис. 3 зависимости хорошо аппроксимируются соотношениями для ПП:  $\lambda_n=0,63 \exp(-2 \cdot 10^{-8} v^{3,76})$ , для ПКА:  $\lambda_n=-0,37 \exp(-6,04 \cdot 10^{-7} v^{3,52})$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зяблицкий А. Теоретические основы формования волокон. М.: Химия, 1979. 503 с.
2. Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А., Бедер Л. М., Краснов Е. П., Чеголя А. С. В кн.: III Междунар. симп. по химическим волокнам. Калинин: ВНИИСВ, 1981, т. 1, с. 34.
3. Рейн Д. М., Бедер Л. М., Баранов В. Г., Чеголя А. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, № 6, с. 1422.
4. Rein D. M., Beder L. M., Baranov V. G., Chegolya A. S. Acta Polymerica, 1981, B.32, N 1, S. 1.
5. Теплов В. Н., Межирова С. Я., Фильберт Д. В. В кн.: III Междунар. симп. по химическим волокнам. Калинин: ВНИИСВ, 1981, т. 1, с. 189.
6. Spruiell J. E., White J. L. Appl. Polymer Simp., 1975, N 27, p. 121.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
синтетических волокон

Поступила в редакцию  
23.VII.1984

УДК 541.64:532.72

## ДИФФУЗИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПОЛИМЕРАХ

Лихтман Т. В., Колесникова Н. И., Васенин Р. М.

Формальдегид (ФА) издавна применяется для целей дезинфекции и стерилизации. Однако до настоящего времени не изучались закономерности процессов массопереноса ФА, что связано, по-видимому, с серьезными трудностями, обусловленными его склонностью к полимеризации. В работе [1] показано, что при  $t \geq 80^\circ$  ФА не полимеризуется. Эта температура была рекомендована как оптимальная для стерилизации и дезинфекции ФА с целью повышения его проникающей способности и, следовательно, эффективности стерилизации. Дегазацию простерилизованных ФА изделий из полимеров проводят на практике при комнатной температуре.

Цель настоящей работы — изучение закономерностей сорбции, десорбции и диффузии ФА в полимерных материалах медицинского назначения в условиях, соответствующих практической стерилизации и дегазации.

В работе использовали полимерные материалы, наиболее широко распространенные в медицинской практике: композиции на основе ПВХ,

Значения параметров  $\sigma$ ,  $D$ ,  $k$  и  $P$  для системы ФА — полимер

Материал	$\sigma \cdot 10^6$ , Па <sup>-1</sup>	$D \cdot 10^{12}$ , м <sup>2</sup> /с		$k \cdot 10^6$ , с <sup>-1</sup>	$P \cdot 10^{17}$ , м <sup>2</sup> /с·Па
	80°	23°	80°	23°	80°
ПЭ	0,04	10,4	—	—	—
ПВХ	2,24	2,1	56	2,5	125
НК с сажей	2,28	5,8	90	1,4	205
НК с мелом	4,07	8,4	41	0,5	167
СКТВ	0,75	122,0	—	1,5	—