

Оценка влияния оксидов титана, алюминия и кремния на синтез и свойства сополиамидов

Evaluation of the titanium, aluminum and silicon oxides effect on the copolyamides synthesis and their properties

A.P. ШЕКАЕВА, P.P. СПИРИДОНОВА, A.N. ФЕДОРЧУК

A.R. SHEKAEVA, R.R. SPIRIDONOVA, A.N. FEDORCHUK

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

Kazan National Research Technological University

alishek98@mail.ru

В работе исследовано влияние неорганических добавок на процесс анионной (со)полимеризации ϵ -капролактама с ω -додекалактидом и на свойства синтезированных образцов. В качестве неорганических добавок использовались оксид алюминия, диоксид титана и диоксид кремния. Показано, что введение добавок в концентрации 1 мол. % на стадии синтеза сополикапроамида способствует снижению скорости анионной (со)полимеризации ϵ -капролактама с ω -додекалактидом. Также изучено влияние выбранных добавок на комплекс физико-механических, термических и эксплуатационных свойств. Установлено, что использование неорганических добавок в концентрации 1 мол.% на стадии синтеза способствует повышению температур деструкции по сравнению с немодифицированными образцами. Было выявлено, что введение оксида алюминия, диоксида титана и диоксида кремния приводит к увеличению физико-механических показателей и твердости по Шору, уменьшению водопоглощения и масло-, бензостойкости.

Ключевые слова: ϵ -капролактam, ω -додекалактид, диоксид кремния, диоксид титана, оксид алюминия, сополиамид

The effect of inorganic additives on the ϵ -caprolactam with ω -dodecalactam anionic (co)polymerization process and on the properties of synthesized samples is investigated. Aluminum oxide, titanium dioxide and silicon dioxide were used as inorganic additives. It is shown that the introduction of additives at a 1 mol.% concentration at the stage of copolycaproamide synthesis contributes to a decrease in the ϵ -caprolactam with ω -dodecalactam anionic (co)polymerization rate. The influence of the selected additives on the physico-mechanical, thermal and operational properties complex has also been studied. It was found that the use of inorganic additives at a 1 mol.% concentration at the synthesis stage contributes to an increase in destruction temperatures compared to unmodified samples. It was found that the introduction of aluminum oxide, titanium dioxide and silicon dioxide leads to an increase in physical and mechanical parameters and Shore hardness, a decrease in water absorption and oil and gasoline resistance.

Keywords: ϵ -caprolactam, ω -dodecalactam, silicon dioxide, titanium dioxide, aluminum oxide, copolyamide

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-43-46

Введение

Одним из важных представителей конструкционных материалов является поликапроамид, объем производства которого составляет около 60% от всех производимых в мире полиамидов. Однако ему присущ ряд недостатков: низкие значения термической стабильности, а также большое водопоглощение, не позволяющее эксплуатировать изделия из поликапроамида в средах с повышенной влажностью. По этой причине на сегодняшний день в химии полимеров наиболее актуальными являются работы, направленные на улучшение свойств и характеристик этих полимеров.

Сополимеризация является одним из наиболее доступных и эффективных способов модификации физико-механических свойств полимеров и тем самым расширения номенклатуры полимерных материалов [1]. Модифицировать свойства поликапроамида можно проведением сополимеризации ϵ -капролактама с лактамами, имеющими другой размер цикла. Размер лактамного цикла определяет не только его напряженность и способность взаимодействовать с кислой или основной частью каталитической системы, но и структуру и свойства полиамидов [2]. Сополимеризацией ϵ -капролактама с ω -додекалактидом можно получить полиамид, который гипотетически может характеризоваться лучшими физическими и механическими свойствами по сравнению с соответствующими гомополимерами. В диссертационной работе [2] было показано, что сополимеризацией ϵ -капролактама с ω -додекалактидом можно получить полиамид, обладающий улучшенным комплексом эксплуатационных свойств, механических и адгезионных, а также термо- и водостойкостью.

Синтезированные сополимеры имеют более низкие температуры плавления и способны перерабатываться из расплава при меньших температурах по сравнению с поликапроамидом. Однако при таком синтезе образуется много дефектных зон, и образцы получаются неоднородными по линейным размерам. Повысить однородность надмолекулярной структуры полимера можно, используя гетерогенные зародышеобразователи, которые должны представлять собой мелкодисперсные неорганические соединения. Ввод в систему искусственных зародышеобразователей позволяет управлять процессом кристаллизации. Применение искусственных зародышеобразователей обеспечивает ускоренное образование надмолекулярной структуры, повышение ее однородности и стабильности. В качестве таких зародышеобразователей были использованы оксид алюминия, диоксид кремния и диоксид титана.

Наиболее широко используемым способом получения (со)полимеров ϵ -капролактама является анионная полимеризация соответствующих мономеров. Однако анионная полимеризация чувствительна к любым примесям. Введение в полимеризационную массу неорганических добавок может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на сам процесс полимеризации.

Цель работы – оценить влияние оксида алюминия, диоксида кремния и диоксида титана на скорость анионной сополимеризации ϵ -капролактама с ω -додекалактидом и свойства синтезированных образцов.

Экспериментальная часть

Для синтеза сополимеров были использованы ϵ -капролактam (ПАО «КуйбышевАзот», ГОСТ 7850-2013 Капролактam. Техн-

ческие условия) и ω -додекалам (Sigma Aldrich, каталожный номер A94654). В качестве катализатора в работе использовался Bruggolen C10 (Bruggemann), в качестве активатора – промышленный активатор Bruggolen C20P (Bruggemann). В качестве добавок были использованы диоксид кремния марки «АЭРОСИЛ-300» (Evonik, удельная поверхность частиц 300 м²/г), диоксид титана (ОАО «Химпром», удельная поверхность частиц 12,5–15 м²/г) и оксид алюминия марки ОА90С (Sigma Aldrich, каталожный номер 1.01097, удельная поверхность частиц 150–180 м²/г). В качестве растворителей в работе использовались ацетон (АО «ЭКОС-1», ТУ 2633-018-44493179-98), гексан (АО «ЭКОС-1», ТУ 2631-158-44493179-13), хлороформ (АО «ЭКОС-1», ТУ 2631-066-44493179-01). Все растворители перед применением очищались при помощи перегонки [3].

Сополимеризация ϵ -капролактама с ω -додекаламом осуществлялась в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой, в токе аргона. Сначала расчетное количество ϵ -капролактама, ω -додекаламта, добавок и катализатора расплавляли при температуре 180°C, после чего при постоянном перемешивании поднимали температуру до 200°C и добавляли расчетное количество активатора. Для построения кинетических кривых через определенные промежутки времени из реакционной среды отбирали пробы, которые затем очищали от непрореагировавших мономеров экстракцией в хлороформе в аппарате Сокслета. Остаток сушили при комнатной температуре до постоянного веса.

Термо- и дериватограммы образцов снимались на приборе STA 6000 (PerkinElmer, США) с учетом релаксационного характера при скорости нагревания 3°C/мин от 30 до 500°C.

Определение физико-механических характеристик образцов проводили на разрывной машине Inspectmini 3N (Hegewald & Peschke Mess- und Prüftechnik GmbH, Германия) в соответствии с ГОСТ 11262-2017. Образцы типа 1А для испытания вырубали штампом из листов, полученных методом прессования. При определении модуля упругости образцов скорость испытания – 1 мм/мин для образца типа 1А, скорость деформирования – 1%/мин.

Масло-, бензостойкость, водопоглощение определяли в соответствии с ГОСТ 12020-2018 путем выдерживания образцов в машинном масле марки Shell Helix Ultra 5W-40, бензине и дистиллированной воде соответственно в течение 7 суток.

Обсуждение результатов

В ранее проведенных работах [4–7] было изучено влияние оксида алюминия, диоксида титана и диоксида кремния на анионную полимеризацию ϵ -капролактама. Показано, что данные добавки оказывают влияние как на сам процесс анионной полимеризации ϵ -капролактама, так и на свойства синтезированных образцов. В данной работе представляло интерес изучить влияние оксида алюминия, диоксида титана и диоксида кремния на анионную сополимеризацию ϵ -капролактама с ω -додекаламом.

Выбранные добавки находят применение во многих технологических процессах благодаря широкому спектру физико-химических свойств. Часто применяются в качестве модификаторов и наполнителей, которые улучшают физико-механические и термические свойства полимеров. В последнее время осуществляются интенсивные исследования по созданию полимеров, модифицированных различными добавками [8–15].

Анионная полимеризация чувствительна к любым примесям. Поэтому введение в полимеризационную массу выбранных в работе неорганических добавок может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на сам процесс полимеризации.

Для исследования кинетики сополимеризации ϵ -капролактама с ω -додекаламом было принято решение использовать неорганические добавки в концентрации 1 мол.%. Такая концентрация позволяет уменьшить скорость реакции сополимеризации ϵ -капролактама с ω -додекаламом, что позволяет контролировать процесс реакции и устранить диффузионные затруднения, возникающие при мгновенном нарастании молекулярной массы, т.к. скорость увеличения вязкости реакционной массы снижается [16].

Изучение влияния времени полимеризации на выход сополимера показало, что скорость полимеризации чистого ω -додекаламта

существенно выше, чем у ϵ -капролактама. При этом с повышением содержания ω -додекаламта индукционный период уменьшается, а скорость сополимеризации увеличивается (рис. 1).

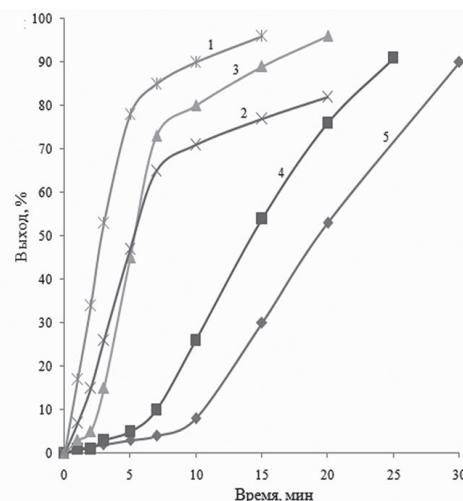


Рис. 1. Зависимость выхода сополимера ϵ -капролактама с ω -додекаламом от времени полимеризации при различном мольном соотношении ϵ -капролактама/ ω -додекаламта: 1 – 0/100; 2 – 20/80; 3 – 50/50; 4 – 80/20; 5 – 100/0.

Изучение влияния оксида алюминия, диоксида титана и диоксида кремния в концентрации 1 мол.% на анионную сополимеризацию ϵ -капролактама с ω -додекаламом показало, что введение всех неорганических добавок способствует уменьшению индукционного периода для реакции сополимеризации по мере увеличения процентного содержания мономеров ω -додекаламта в сополимере. При введении диоксида титана и оксида алюминия происходит уменьшение периода индукции и снижение скорости реакции сополимеризации. Наиболее сильно уменьшает индукционный период диоксид кремния, при этом наблюдается самая высокая скорость реакции роста цепи. Сополимеризация ϵ -капролактама с ω -додекаламом в присутствии диоксида титана с концентрацией 1 мол.% показала, что данное соединение ускоряет реакцию полимеризации ϵ -капролактама. Для сополимера ϵ -капролактама с ω -додекаламом в соотношении 80/20 и полимера ϵ -капролактама наблюдается сокращение времени инициирования. Однако для сополимеров ϵ -капролактама с ω -додекаламом в соотношениях 50/50, 20/80 и полимера ω -додекаламта введение диоксида титана способствует незначительному снижению скорости на начальном этапе – проявляется индукционный период (рис. 2). По мере увеличения процентного содержания ω -додекаламта в сополимере индукционный период сокращается. При введении диоксида титана процесс сополимеризации мономеров ϵ -капролактама с ω -додекаламом в соотношении 50/50 протекает более равномерно, с меньшей скоростью по сравнению с реакцией без добавки, не происходит резкого загустевания полимерной массы, что дает возможность контролировать процесс.

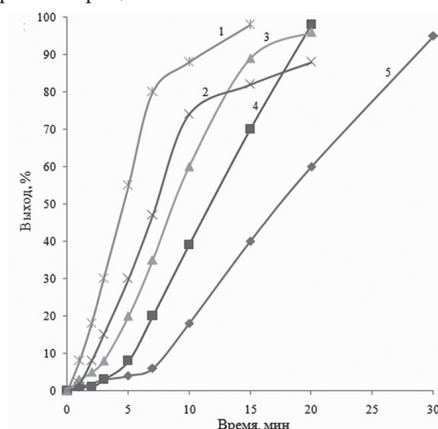


Рис. 2. Зависимость выхода сополимера ϵ -капролактама с ω -додекаламом, содержащего 1 мол.% диоксида титана, от времени полимеризации при различном мольном соотношении мономеров ϵ -капролактама/ ω -додекаламта: 1 – 0/100; 2 – 20/80; 3 – 50/50; 4 – 80/20; 5 – 100/0.

Подобная зависимость наблюдается и при введении оксида алюминия. Уменьшается индукционный период для образцов го-мополимеризации ϵ -капролактама и сополимеризации мономеров ϵ -капролактама и ω -додекалактама в соотношении 80/20 (рис. 3). При синтезе сополимеров с добавлением оксида алюминия все образцы имеют выход более 95%.

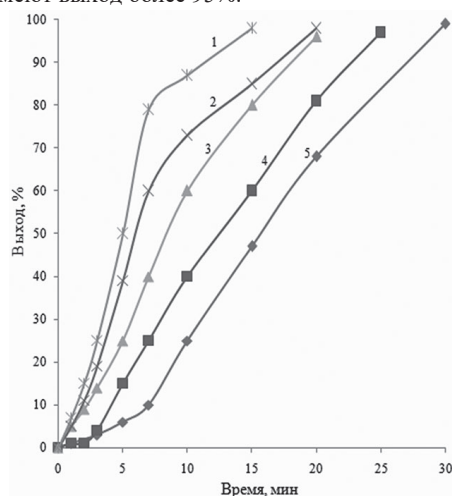


Рис. 3. Зависимость выхода сополимера ϵ -капролактама с ω -додекалак-тамом, содержащего 1 мол.% оксида алюминия, от времени полимеризации при различном мольном соотношении мономеров ϵ -капролак-там/ ω -додекалактама: 1 – 0/100; 2 – 20/80; 3 – 50/50; 4 – 80/20; 5 – 100/0.

Сополимеризация ϵ -капролактама с ω -додекалак-тамом в при-сутствии диоксида кремния с концентрацией 1 мол.% показала, что данное соединение ускоряет реакцию (рис. 4).

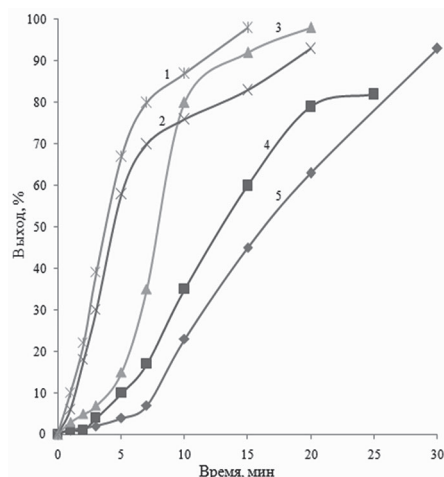


Рис. 4. Зависимость выхода сополимера ϵ -капролактама с ω -додекалак-тамом, содержащего 1 мол.% диоксида кремния, от времени полимеризации при различном мольном соотношении мономеров ϵ -капролак-там/ ω -додекалактама: 1 – 0/100; 2 – 20/80; 3 – 50/50; 4 – 80/20; 5 – 100/0.

При синтезе сополимера с добавлением диоксида кремния наибольший выход имеет образец сополимера с соотношением мономеров ϵ -капролактама/ ω -додекалактама 50/50 и образец поли-мера ω -додекалактама, наименьший – образец сополимера ϵ -капролактама/ ω -додекалактама в соотношении 80/20.

В работе [17] было изучено влияние диоксида титана, оксида алюминия и диоксида кремния на свойства сополимера ϵ -капролактама с ω -додекалак-тамом в концентрациях 10^{-6} мол.%, 10^{-4} мол.%, 10^{-2} мол.%, 10^{-1} мол.%. Результаты работы показали, что введение добавок приводит к получению (со)полиамидов, обладающих улучшенным комплексом эксплуатационных свойств, повышенными термо- и водостойкостью.

Введение неорганических добавок оказывает термостабили-зирующий эффект. Модифицированные сополимеры дольше вы-держивают нагревание и позже начинают терять массу, чем контрольные образцы (таблица 1).

Увеличение термостойкости образцов, скорее всего, связано с тем, что неорганические добавки способствуют образованию более однородной надмолекулярной структуры полимеров, устраи-вая дефекты, трещины и пустоты, которые бывают у не-модифицированного поликапроамида [18]. Кроме того, процесс

термостабилизации может происходить в связи с тем, что не-органические добавки выступают в качестве акцепторов алкиль-ных радикалов, образующихся при термической деструкции по-лимеров [19]. Акцепторы радикалов прекращают или замед-ляют цепной процесс термического распада за счет адсорбции образовавшихся радикалов на поверхности частиц оксидов. Наибольшей термостойкостью обладает образец полимера ϵ -капролактама. Термостойкость полимера ϵ -капролактама выше, чем для полимера ω -додекалактама, сополимеры этих мономеров имеют промежуточные значения температур деструкции, причем с увеличением содержания молекул ϵ -капролактама в сополимере, термические характеристики увеличиваются.

Таблица 1. Термостойкость образцов (со)полимеров ϵ -капролактама и ω -додекалактама, содержащих диоксид титана, оксид алюминия и диоксид кремния в концентрации 1 мол.%.

Соотношение мономеров ϵ -капролактама/ ω -додекалактама	Добавка	T_1 , °C	Δm_1 , %	T_{II} , °C
100/0	–	432	98	–
80/20		181	18	400
50/50		139	26	365
20/80		127	40	389
0/100		389	97	–
100/0	Диоксид кремния	439	–	–
80/20		200	13	400
50/50		163	29	413
20/80		141	54	410
0/100		391	–	–
100/0	Диоксид титана	447	–	–
80/20		183	15	409
50/50		175	27	412
20/80		140	60	412
0/100		398	–	–
100/0	Оксид алюминия	452	–	–
80/20		186	17	420
50/50		171	28	384
20/80		145	30	406
0/100		406	–	–

Примечание: T_1 – температура начала термодеструкции, Δm_1 – потеря массы на первой стадии, T_{II} – температура деструкции на второй стадии

Таблица 2. Физико-механические свойства, водопоглощение, масло- и бензостойкость модифицированных сополимеров ϵ -капролактама и ω -додекалактама.

Образец		ϵ , %	σ_p , МПа	E , МПа	ω_b , %	μ_m , %	μ_b , %
Добавка	Соотношение ϵ -капролактама/ ω -додекалактама						
–	100/0	180	38	156	1,9	2,2	2,5
	80/20	290	30	205	1,7	2,4	2,7
	50/50	346	50	237	0,7	2,5	2,9
	20/80	401	37	239	0,6	2,7	3,0
	0/100	500	46	246	0,5	2,8	3,2
Оксид алюминия	100/0	205	47	182	0,7	1,8	1,9
	80/20	322	40	237	0,8	1,9	2,1
	50/50	389	70	284	0,3	2,1	2,4
	20/80	470	46	266	0,2	2,2	2,7
	0/100	546	52	283	0,3	2,4	2,9
Диоксид кремния	100/0	196	51	183	0,8	1,6	2,1
	80/20	332	46	255	0,7	1,9	2,3
	50/50	375	71	279	0,3	2,0	2,2
	20/80	477	43	246	0,3	2,4	2,8
	0/100	558	54	275	0,3	2,5	2,8
Диоксид титана	100/0	199	45	193	0,8	1,7	2,1
	80/20	341	46	244	0,9	1,7	2,3
	50/50	380	76	285	0,4	2,0	2,5
	20/80	476	40	359	0,3	2,5	2,8
	0/100	561	53	261	0,2	2,5	2,9

Примечание: ϵ – относительное удлинение, σ_p – прочность при разрыве (разрушающее напряжение при растяжении), E – модуль упругости при растяжении, ω_b – водопоглощение, μ_m – маслопоглощение, μ_b – бензопоглощение

Анализ физико-механических свойств синтезированных полимеров показал, что для немодифицированных образцов при увеличении содержания ϵ -капролактама значения относительного удлинения и модуля упругости уменьшаются (таблица 2). Такая же зависимость наблюдается и для образцов, содержащих оксид алюминия, диоксид титана и диоксид кремния. При сравнении контрольных образцов и полимеров с добавками наблюдается увеличение значений относительного удлинения и модуля упругости для модифицированных полимеров.

Водопоглощение сополимера уменьшается при увеличении доли ω -додекалактама от 0 до 100 мол.% в исходной смеси мономеров, что может быть связано с увеличением содержания алифатических фрагментов и уменьшением количества амидных групп в структуре этих сополимеров. Также на снижение водопоглощения влияет введение неорганических добавок. Показатели изменяются примерно в 2–2,5 раза.

Сравнительный анализ масло-, бензостойкости контрольных образцов показал, что с увеличением содержания ω -додекалактама значения показателей повышаются. Это объясняется тем, что ω -додекалактамы более стойки к воздействию масел и бензина, чем ϵ -капролактамы, и увеличение содержания длинного алифатического фрагмента ω -додекалактама в структуре сополимера приводит к улучшению показателей масло-, бензостойкости. При анализе модифицированных образцов наблюдается такая же зависимость. Однако при сравнении контрольных образцов и полимеров с добавками было замечено незначительное уменьшение масло-, бензостойкости для модифицированных (со)полиамидов.

Выводы

Изучение влияния оксида алюминия, диоксида титана и диоксида кремния в концентрации 1 мол.% на процесс анионной сополимеризации ϵ -капролактама с ω -додекалактамом показало, что введение использованных оксидов способствует уменьшению индукционного периода реакции сополимеризации по мере увеличения процентного содержания ω -додекалактама в сополимере. При введении диоксида титана и оксида алюминия происходит уменьшение периода индукции и снижение скорости реакции сополимеризации. Наиболее сильно уменьшает индукционный период диоксид кремния, при этом наблюдается самая высокая скорость реакции роста цепи.

Оценка влияния соотношения ϵ -капролактама и ω -додекалактама и введения неорганических добавок в концентрации 1 мол.% на термические характеристики гомополимеров ϵ -капролактама, ω -додекалактама и их сополимеров показала, что термостабильность гомополимера ϵ -капролактама выше, чем гомополимера ω -додекалактама. В сополимере с увеличением содержания ϵ -капролактама термостойкость возрастает. При введении оксида алюминия, диоксида титана и диоксида кремния в состав (со)полимеров температуры деструкции возрастают по сравнению с немодифицированными образцами.

Анализ физико-механических свойств показал, что при увеличении содержания ϵ -капролактама значения относительного удлинения, напряжения при растяжении и модуля упругости, масло- и бензостойкости уменьшаются, водопоглощение увеличивается. При сравнении свойств контрольных образцов и образцов, модифицированных оксидом алюминия, диоксидом титана и диоксидом кремния, было выявлено увеличение физико-механических показателей, снижение водопоглощения и улучшение масло- и бензостойкости.

Литература

1. Кочнев А.М., Заикин А.Е., Галибеев С.С., Архиреев В.П. Физикохимия полимеров. Казань: Фэн, 2003. 512 с.
2. Иванова А.В. Синтез и свойства сополиамидоэфиров на основе ω -додекалактама, ϵ -капролактама и лактонов различного строения. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: КГТУ, 2009. 160 с.
3. Мартаков И.С. Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и её производных. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Сыктывкар: ИХ Коми ИЦ УрО РАН, 2017. 180 с.
4. Шекаева А.Р., Федорчук А.Н. Кинетические аспекты анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии неорганических добавок // Сборник: Наука молодых. Сборник научных статей участников XIII Всероссийской научно-практической конференции. 2020. С. 145–147.
5. Шекаева А.Р., Федорчук А.Н., Хаматнурова А.Р., Спиридонова Р.Р. Влияние неорганических добавок на скорость анионной полимеризации ϵ -капролактама // Актуальные проблемы науки о полимерах. Сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. 2020. С. 28.
6. Khamatnurova A.R., Fedorchuk A.N., Shekaeva A.R., Spiridonova R.R. Effects provided by the lower concentrations of inorganic additives on the synthesis and properties of polycaprolactam // AIP Conference Proceedings. The VI International Young Researchers Conference Physics, Technologies Innovation. 2019.
7. Шекаева А.Р., Федорчук А.Н., Хаматнурова А.Р., Ахтярова О.А., Спиридонова Р.Р. Модификация поликапроамида неорганическими добавками // Химия. Экология. Урбанистика. 2020. Т.4. С. 228–232.
8. Радайкина Е.А., Водяков В.Н., Котин А.В., Кузнецов В.В. Исследование трибологических характеристик полиамида 6, модифицированного тонкодисперсным порошком шунгита // Техника и оборудование для села. 2017. №12. С. 36–40.
9. Леонов Д.В., Устинова Т.П., Левкина Н.Л. Комплексная оценка свойств полиамида-6, модифицированного промышленными марками окисленного графита // Пластические массы. 2017. №5–6. С. 38–40.
10. Авраменко В.Л., Эхсан К.Я., Ахмади Ш. Снижение горючести полиамида-6 введением антипирена в процессе анионной полимеризации ϵ -капролактама // Пластические массы. 2012. №5. С. 7–8.
11. Гарифуллин И.И., Ахметова А.А., Федорчук А.Н., Спиридонова Р.Р. Синтез и свойства поликапроамида, модифицированного диоксидом кремния // Вестник Казан.технол. ун-та. 2017. Т.20. №11. С. 26–27.
12. Трофимов М.Ю., Арзамасцев В.С., Левкина Н.Л., Устинова Т.П. Свойства минералонаполненного на стадии синтеза полиамида 6 // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. №23. С. 84–87.
13. Хаматнурова А.Р., Шекаева А.Р., Федорчук А.Н., Спиридонова Р.Р. Влияние диоксида кремния на сополимеризацию ϵ -капролактама с ω -додекалактамом // Актуальные проблемы науки о полимерах. Сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. 2020. С. 29.
14. Хаматнурова А.Р., Шекаева А.Р., Федорчук А.Н. Анализ влияния оксида алюминия на анионную сополимеризацию ϵ -капролактама с ω -додекалактамом // Наука молодых. Сборник научных статей по материалам XII Всероссийской научно-практической конференции. 2020. С. 113–119.
15. Хаматнурова А.Р., Шекаева А.Р., Федорчук А.Н., Спиридонова Р.Р. Кинетика анионной сополимеризации ϵ -капролактама с ω -додекалактамом в присутствии оксида алюминия // Химия. Экология. Урбанистика. 2020. Т.4. С. 199–203.
16. Хаматнурова А.Р., Шекаева А.Р., Спиридонова Р.Р., Федорчук А.Н. Оценка влияния неорганических добавок на сополимеризацию ϵ -капролактама с ω -додекалактамом // Физика. Технологии. Инновации: тезисы докладов VII Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию Уральского федерального университета (Екатеринбург, 18–22 мая 2020 г.). Екатеринбург: УрФУ. 2020. С. 539–540.
17. Ахметова А.А., Федорчук А.Н., Спиридонова Р.Р. Изучение изменения свойств сополимера ϵ -капролактама с ω -додекалактамом после модификации диоксидом титана // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в пяти томах. 2016. С. 167.
18. Горбунова Е.В., Казарян Л.Г., Цветков В.Д., Азриэль А.Е., Рябов Е.А., Деев Ю.С. Кинетические особенности полимеризации капро- и додекалактама в присутствии окислов меди, ванадия, марганца, молибдена и кобальта // Высокомолекулярные соединения. 1988. Т. 30. №2. С. 342–348.
19. Mateva R., Ishtinakova O., Nikolov R.N., Djambova C.H. Kinetics of polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of inorganic dispersed additives // European Polymer Journal. 1998. Vol. 34. №8. P. 1061–1067.