

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРИЗУЮЩЕГОСЯ  
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

**Д. Н. Емельянов, И. Е. Кононова, А. В. Рябов,  
Н. Ф. Симонова**

Зависимости реологических свойств растворов и расплавов различных полимеров от их молекулярного веса, концентрации раствора и температуры подробно исследованы [1, 2]. Для ряда систем предложены уравнения, связывающие наибольшую ньютоновскую вязкость с этими параметрами [3, 4].

Значительный интерес представляет изучение реологических свойств полимеризующихся систем. Подобные исследования позволяют оценить кинетику изменения физико-механических характеристик, а также особенности структурообразования и выявить условия его регулирования на разных стадиях процесса полимеризации.

Цель работы — изучение реологических свойств массы полимеризующегося метилметакрилата (ММА) в условиях, обеспечивающих получение ПММА различного молекулярного веса.

ММА очищали ректификацией под вакуумом;  $n_D^{20}$  1,4130 и т. кип. 100°. Инициатором полимеризации служила перекись бензоила (0,2 вес. %), регулятором молекулярного веса — меркартоэтилкапронат (МЭК) (0,1—0,8 вес. %).

Исходную мономерную смесь очищали от кислорода воздуха путем многократного замораживания и вакуумирования. Полимеризацию проводили в изотермических условиях при 70°. Молекулярный вес образующегося ПММА измеряли вискозиметрически в растворе ацетона при 25° [5]. При выбранных концентрациях МЭК: 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 вес. % молекулярный вес ПММА составлял  $2,3 \cdot 10^6$ ;  $1,9 \cdot 10^6$ ;  $1,4 \cdot 10^6$ ;  $5,9 \cdot 10^5$ ;  $4,1 \cdot 10^5$  и  $1,3 \cdot 10^5$  соответственно.

Физико-механические параметры полимеризующихся масс: наибольшую ньютоновскую (релаксационную) вязкость  $\eta_0$  и условно-мгновенный модуль упругости  $E$  измеряли с помощью реодилатометра [6] и рассчитывали в соответствии с [7].

Как было показано ранее, с увеличением глубины превращения MMA происходит нарастание  $\eta_0$  полимеризующейся массы за счет увеличения концентрации полимера в системе [8]. На рис. 1 показано изменение  $\eta_0$  с ростом глубины превращения  $P$  полимеризующегося MMA в выбранных условиях.

Зависимость  $\eta_0(P)$  описывается уравнением

$$\eta_0 = KP^n, \quad (1)$$

где  $K$  и  $n$  — постоянные для системы данного состава. С увеличением концентрации регулятора происходит уменьшение вязкости масс полимеризующегося MMA разных глубин превращения. При концентрациях МЭК 0,6 и 0,8% на кривой  $\eta_0(P)$  имеется излом и соответственно изменяется угол наклона  $n$  кривой. Оказалось, что коэффициент  $n$  уравнения (1) связан экспоненциальной зависимостью с концентрацией  $R$  МЭК (рис. 2).

$$n = 13,6e^{-0,67R}, \quad (2)$$

а взаимосвязь коэффициентов  $K$  и  $n$  уравнения (1) выражается уравнением

$$\lg K = -0,789 \cdot n - 4,3 \quad (3)$$

Уравнениям (2) и (3) подчиняются начальные участки кривой  $\eta_0(P)$  до излома. Результаты исследований позволили получить общее уравнение зависимости  $\eta_0(P)$  в изученном интервале глубин превращения и выбран-

ных концентрациях регулятора

$$\lg \eta_0 = -9,9 + 13,6 e^{-0,67 R} (\ln P - 1,82) \quad (4)$$

Аналогично получено уравнение для расчета  $E$  полимеризующегося MMA.

$$E = e^{-23,9 - 10,65 R} \cdot P^{10}$$

Представленная на рис. 3 зависимость описывается рядом параллельных прямых с тангенсом угла наклона, равным 10. Исключение составляют кривые 5 и 6, характер зависимости которых меняется с увеличением глубины превращения выше 41 и 55% соответственно. Из рис. 3 видно,

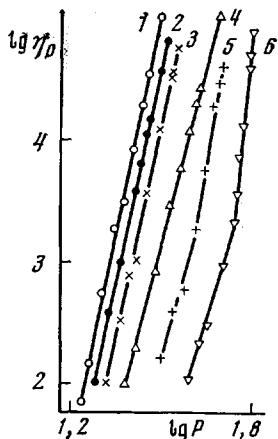


Рис. 1. Зависимость релаксационной вязкости  $\eta_0$  (показатели) от глубины превращения  $P$  (вес. %) полимеризующегося MMA

[МЭК], вес.%: 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,4; 5 — 0,6;  
6 — 0,8

Рис. 2. Зависимость угла наклона кривых  $\eta_0(P)$  от концентрации МЭК (1) и взаимосвязь коэффициентов  $n$  и  $K$  уравнения (1) (2)

Рис. 3. Зависимость условно-мгновенного модуля упругости (дин $\cdot$ см $^{-2}$ ) от глубины превращения  $P$  полимеризующегося MMA

[МЭК], вес.%: 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,4; 5 — 0,6;  
6 — 0,8

Рис. 1

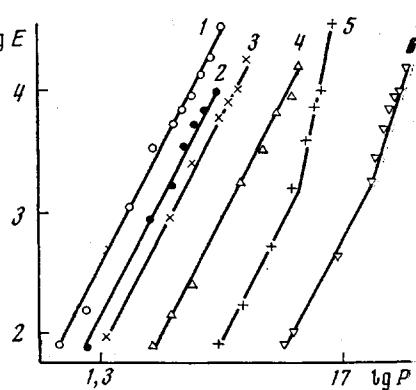
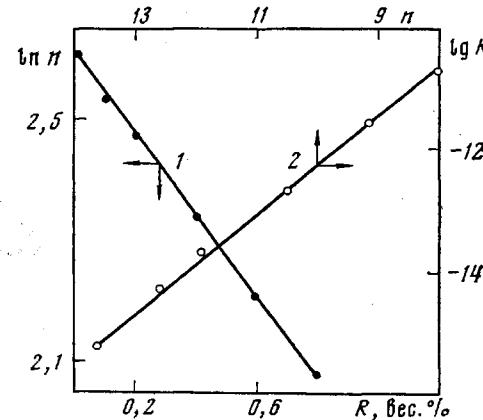


Рис. 2

Рис. 3

что при снижении молекулярного веса образующегося полимера наблюдается уменьшение значений условно-мгновенного модуля упругости полимеризующейся массы, хотя ранее было установлено, что в узком интервале молекулярных весов эта величина не зависит от размера макроцепи [8]. Такое снижение  $E$  связано, вероятно, с условностью измерения этой величины. Деформация системы при измерении  $E$  складывается из обратимой и необратимой деформации. Доля необратимой деформации возрастает с увеличением релаксационной подвижности систем, содержащих ПММА меньшего молекулярного веса. Повышение доли необратимой деформации, вероятно, и вызывает уменьшение величины  $E$ . Проверка уравнений (4) и (5) показала, что для большинства изученных систем величина откло-

нения расчетных значений от экспериментальных находится в пределах  $\pm 20\%$ .

Мы считаем, что полученные аналитические закономерности, описывающие влияние условий полимеризации на некоторые реологические параметры полимеризующейся массы MMA, могут быть использованы для разработки реологических основ непрерывного метода получения ПММА в блоке.

Научно-исследовательский  
институт химии при  
Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
18 III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Тагер, B. E. Древаль, Успехи химии, 36, 888, 1967.
  2. A. A. Трапезников, A. П. Пылаева, Докл. АН СССР, 185, 135, 1969; A. A. Трапезников, Высокомолек. соед., 3, 113, 1961; A. A. Трапезников, T. И. Коротина, Докл. АН СССР, 187, 1103, 1969.
  3. И. М. Сапожников, Н. Г. Павлов, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., A14, 613, 1972.
  4. F. Buche, S. W. Harding, J. Polymer Sci., 32, 177, 1958.
  5. C. P. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
  6. А. В. Рябов, Д. Н. Емельянов, Заводск. лаб., 30, 762, 1964.
  7. А. С. Колбаковская, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 12, 194, 1950.
  8. Д. Н. Емельянов, А. В. Рябов, Тр. по химии и химической технологии, Горький, 1965, № 2, 211.
-