

и т. д. и выяснить, какие именно элементы структуры усиливают или ослабляют одно или несколько из этих направлений. Эффективность любого стабилизатора есть суммарный эффект одновременного протекания этих реакций и для конкретных условий может быть рассчитана. Описание действия стабилизаторов с помощью одного параметра, будь то значение k_t или период индукции τ , не позволяет этого сделать.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
11 IV 1975

Литература

1. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Кинетика и катализ, 14, 823, 1973.
2. Н. М. Эмануэль, Г. П. Гладышев, Е. Т. Денисов, В. Ф. Цепалов, В. В. Харитонов, К. Б. Шногровский, Тестирование химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов, Препринт, Черноголовка, 1973.
3. В. В. Федорова, В. В. Харитонов, Кинетика и катализ, 15, 866, 1974.
4. В. В. Федорова, В. В. Харитонов, Ж. физ. химии, 47, 2425, 1977.
5. Е. Т. Денисов, Успехи химии, 42, 361, 1973.
6. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
7. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.

METHOD OF THE QUANTITATIVE INVESTIGATION OF THE ANTOXYDANT ACTING MECHANISM IN KINETIC REGION

Kharitonov V. V., Fedorova V. V.

Summary

The method of the quantitative investigation of the complex mechanism of the inhibitor action has been developed. The experiment has been conducted at kinetically controlled standard conditions using the model oxydation reaction. The technique has been illustrated by the retarding action of phenyl- β -naphthylamine in oxydation reaction of polyenylene melt. Rate constants ratios have been determined and using the computer technique the kinetics of the inhibited oxydation has been determined. The results obtained are compared with experimental data.

УДК 541.64:532.135

МЕТОД КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

*Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П.,
Константинов А. А., Крашенинников С. К., Кулапов А. К.,
Богомолов В. М., Шахрай А. А., Рогов Б. А.*

Описана установка для комплексных измерений вязкоупругих характеристик полимерных систем в условиях непрерывного гармонического сдвигового деформирования. Приведены принципиальная схема установки, ее технические характеристики и типичные примеры определения реологических характеристик полимерных систем.

Механическое поведение растворов и расплавов полимеров определяется весьма сложным комплексом их реологических свойств [1]. Поэтому для характеристики этих полимерных систем совершенно недостаточны традиционные измерения вязкости. Хотя растворы и расплавы относятся по первичной классификации к «жидкостям», но они представляют собой вязкоупругие жидкости и поэтому для характеристики их свойств требуется оценка вязкоупругих эффектов, сопровождающих течение. К числу важнейших таких эффектов относится возникновение нормальных напряжений при сдвиге и релаксационные явления. Необходимость измерения разносторонних характеристик полимерных растворов и расплавов связана с тем, что структурные особенности системы (природа компонент, молекулярные характеристики, состав системы и т. п.) в общем случае по-разному влияют на их реологические свойства. Поэтому измерение различных физических показателей оказывается эффективным приемом оценки структуры исследуемого материала. Другой стороной этого является взаимосвязь между структурой и технологическими свойствами полимерных систем и, следовательно, возможность оценки материала по его измеряемым реологическим характеристикам.

Из сказанного выше вытекает необходимость создания методов и экспериментальной техники, которые бы позволили проводить комплексную оценку реологических свойств полимерных систем по совокупности различных измеряемых па-

метров. До некоторой степени этому требованию отвечает известный прибор — Рей-гониометр Вейссенберга, выпускаемый в ряде модификаций фирмой «Сангамо» (Англия) [2]. В последнее время было начато производство другого прибора для комплексного исследования полимеров — механического спектрометра фирмы «Реометрик» (США) [3]. Из приборов, разрабатывавшихся в СССР, наиболее близкими прототипами таких экспериментальных методов были несколько модификаций ротационных эластовискосизметров [4]. Однако все эти приборы еще не отвечали современному уровню экспериментальной техники в области измерений механических свойств полимеров и существующим методическим требованиям.

С целью решения сформулированных выше общих задач экспериментального исследования растворов и расплавов полимеров был создан и введен в эксплуатацию описываемый ниже прибор для измерения реологических свойств полимеров (ПИРСП). Этот прибор представляет собой комплексную лабораторную установку

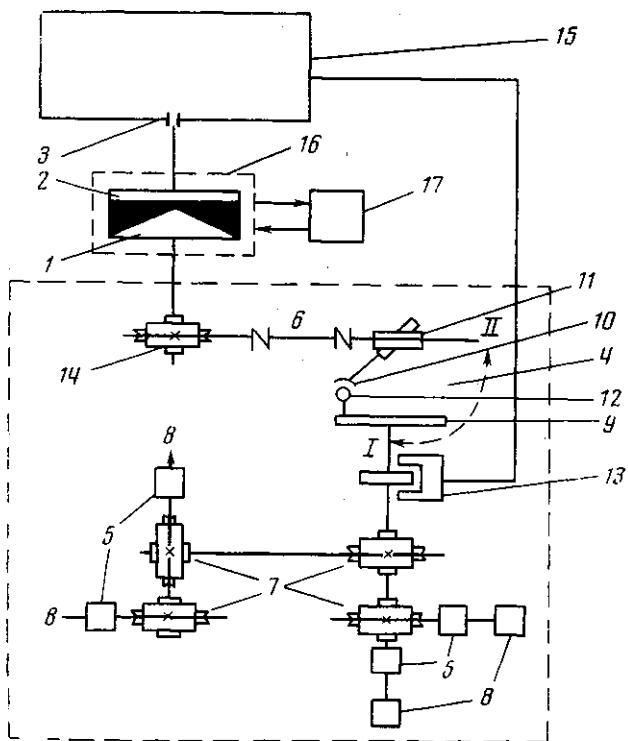


Рис. 1. Схема ПИРСП

ротационного типа, позволяющую получать разнообразную информацию о деформационных свойствах материалов в широкой области изменения реологических параметров. На этом приборе могут создаваться два режима деформирования: непрерывное сдвиговое течение и периодические гармонические колебания. При задании постоянной скорости вращения или постоянной частоты колебаний измеряют касательные и нормальные усилия и рассчитывают коэффициенты вязкости и нормальных напряжений, модуль упругости при сдвиге, комплексный (динамический) модуль упругости и его составляющие.

ПИРСП (рис. 1) состоит из универсального привода, измерительного узла и блока управления с регистрирующими приборами. Исследуемый материал деформируется в заданных кинематических условиях в зазоре между конусом 1 и плоским диском 2 в однородном поле напряжений. Конус приводится во вращательное или колебательное движение с помощью привода, а ось диска установлена в воздушном подшипнике 3 и связана с измерителями касательных и нормальных напряжений.

Привод состоит из генератора колебаний 4 и четырех электродвигателей 5, снабженных обгонными муфтами, один из которых непосредственно связан с приводным валом 6, а три остальных связаны с ним через червячные редукторы 7 с передаточным отношением 1 : 50. Скорость вращения электродвигателей регулируется стабилизированным регулятором числа оборотов 8. Включение нужной скорости или частоты колебаний производится с пульта управления путем пуска соответствующего двигателя и задания необходимого числа оборотов. Диапазоны скоростей сдвига и частот гармонических колебаний составляют 10^{-4} – 10^3 сек $^{-1}$ и 10^{-5} – $2,5$ гц соответственно.

Для создания гармонических колебаний используется четырехзвенный одноступенчатый шарниро-рычажный механизм 4, преобразующий вращательное движение вала электродвигателя в колебательное движение вала привода. Вал электродвигателя соединен с кривошипом, состоящим из регулируемого эксцентрика 9 и рычага 10. Рычаг соединен с валом привода с помощью плоской вилки 11. Амплитуда колебаний устанавливается радиальным перемещением шарнира 12 по конусной шкале с помощью червячной передачи в пределах 6–120 мин. (или 1–270% по деформации). Задающие колебания отмечаются на фотобумаге осциллографа фотоэлектрическим датчиком 13. Датчик состоит из диска с «окном», закрепленного на выходном валу узла создания колебаний, осветителя и фотодиода. При вращении диска перекрывается световой поток и на гальванометр осциллографа подается сигнал прямоугольной формы.

Для перехода от режима колебаний к непрерывному деформированию редуктор привода переводится из положения I в положение II.

На рис. 1 представлена схема прибора с горизонтальным расположением привода. В другом конструктивном варианте установки привод размещается под измерительным узлом на одной с ним вертикальной оси. Такая конструкция предусматривает возможность установки электромагнитной муфты.

Измерительный узел состоит из рабочего узла конус — плоскость 1, 2, червячного редуктора 14 (передаточное отношение 1 : 10) и стойки, на которой размещены системы измерителей момента и нормальной силы 15 и радиальный газовый подшипник 3, на оси которого установлены подвижные части измерителей. Подшипник снабжен расположенным на стойке воздушным фильтром с регулятором давления и манометром. Прибор обеспечен набором смennых конусов с диаметрами рабочих поверхностей 2—7 см и углами между образующей конуса и плоскостью от 1 до 10°, что позволяет изменять геометрические размеры рабочего узла в широких пределах. Устранение радиальных и осевых биений рабочих поверхностей достигается регулировочными винтами и контролируется индикатором. Расстояние между рабочими поверхностями, обеспечивающее совпадение вершины конуса с плоскостью, предварительно определяется с помощью измерителя нормальной силы и механического индикатора линейных перемещений, закрепленного на стойке. Конструкция измерителей исключает взаимное влияние их друг на друга. Жесткости измерителей крутящего момента и нормальной силы изменяются в пределах 2–6·10² н·м/рад и 3·10⁴–6·10⁵ н/м соответственно. Прибор позволяет измерять касательные напряжения τ в интервале 2–3·10⁵ н/м², нормальные напряжения δ от 2,5 до 1,3·10⁵ н/м², вязкость η от 1 до 10⁸ н·сек²/м², комплексный модуль упругости G^* в пределах 1–10⁷ н/м². Момент инерции I измерительной системы равен 8,6·10⁻⁴ кг·м².

Для термостатирования используется высокотемпературная электрическая печь 16, снабженная регулятором температуры 17 для задания и автоматического регулирования температуры в рабочем узле в интервале 50–350° с ошибкой 0,5°. Количество испытуемого материала не превышает 1 г.

Расчеты скорости сдвига, касательных и нормальных напряжений производятся по известным формулам [4]

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha}; \quad \tau = \frac{3}{2} \frac{M}{\pi R^3}; \quad \sigma = \frac{2P}{\pi R^2},$$

где Ω — угловая скорость, α — угол между образующей конуса и плоскостью, R — радиус конуса, M — момент вращения, P — нормальная сила.

Модули наклонения G' и потерю G'' при синусоидальном сдвиге определяют согласно уравнениям

$$G' = \frac{3}{2} \frac{\alpha}{\pi R^3} \frac{(c - I\omega^2)(K \cos \delta - 1)}{(K - \cos \delta)^2 + \sin^2 \delta}$$

$$G'' = \frac{3}{2} \frac{\alpha}{\pi R^3} \frac{(c - I\omega^2)K \sin \delta}{(K - \cos \delta)^2 + \sin^2 \delta}$$

Здесь ω — круговая частота, c — жесткость измерителя момента вращения; коэффициент $K = \theta'/\theta''$, где θ' — задаваемая амплитуда колебаний, θ'' — угол поворота измерительной системы, δ — угол сдвига фаз между напряжением и деформацией, I — момент инерции измерительной системы.

При $K \gg 1$ ($\theta' \gg \theta''$) и $c \gg I\omega^2$ расчеты производят по формулам

$$G' = \frac{3}{2} \frac{\alpha}{\pi R^3} \frac{M}{\theta'} \cos \delta = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta$$

$$G'' = \frac{3}{2} \frac{\alpha}{\pi R^3} \frac{M}{\theta'} \sin \delta = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta,$$

где τ_0 и γ_0 — амплитуды напряжения и деформации соответственно. Угол механических потерь определяют по записи на фотобумаге осциллографа.

В качестве примера результатов исследования реологических свойств полимеров на ПИРСПе на рис. 2 представлены зависимости касательных и нормальных напряжений от скорости сдвига и частотные зависимости модулей накопления и потерь при 25° для полибутиадиена с узким ММР и средневязкостной молекулярной массой $1,33 \cdot 10^6$. Для сравнения на рисунке также приведены данные, полученные при исследовании этого полимера на виброреометре (ВР) [5], приборе для измерения динамических характеристик полимеров (ДХП) [6] и на капиллярном вискозиметре постоянных давлений (КВПД) [7]. Хорошее совпадение результатов измерений, проведенных на различных приборах, и выполнение (в данной области $\dot{\gamma}$ и ω) известных корреля-

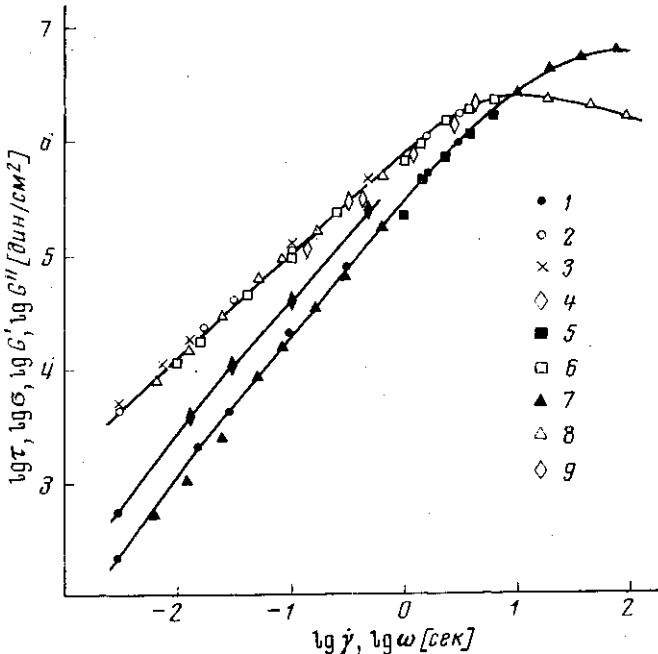


Рис. 2. Зависимости касательных τ и нормальных σ напряжений от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и частотные зависимости модулей накопления $G'(\omega)$ и потерь $G''(\omega)$ при 25° для полибутиадиена

ПИРСП: 1 — G' , 2 — G'' , 3 — τ , 4 — (темные ромбочки) — σ ; ДХП: 5 — G' , 6 — G'' , ВР: 7 — G' , 8 — G'' ; КВПД: 9 — τ

ционных отношений $\sigma=2G'$ и $\tau=G''$ (при условии $\dot{\gamma}=\omega$) [8] указывают на вполне надежную работу созданной установки. Некоторые другие результаты измерений, выполненные на ПИРСПе и иллюстрирующие его возможности, приведены в работах [9, 10].

Таким образом, использование ПИРСПа в исследовательской практике обеспечивает получение достоверных значений реологических параметров разнообразных полимерных систем — расплавов термопластов, эластомеров, растворов полимеров и многокомпонентных композиций на основе полимерных материалов. Это делает его уникальным и во многих отношениях незаменимым прибором для лабораторных исследований широкого круга полимерных систем и решения разнообразных структурно-механических задач.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
13 VII 1977

Литература

1. K. Weissenberg, *The Testing of Materials by Means of the Rheogoniometer*, Bognor Regis, Sussex, England, 1964.
2. J. Meissner, *J. Appl. Polymer Sci.*, **16**, 2877, 1972; M. G. Hansen, F. Nansen, *Trans. Soc. Rheol.*, **19**, 21, 1975.
3. C. W. Macosko, J. M. Starita, *SPE Journal*, 1971, 2738.
4. И. М. Белкин, Г. В. Виноградова, А. И. Леонов, Ротационные приборы, «Машиностроение», 1968, стр. 155, 219.
5. А. Исаев, А. Константинов, А. К. Кулапов, Б. А. Рогов, А. Б. Быстроев, А. А. Шахрай, Механика полимеров, 1976, 547.
6. Л. П. Ульянов, Механика полимеров, 1976, 344.

7. Г. В. Виноградов, Н. В. Прозоровская, Пласт. массы, 1964, № 5, 50.
 8. Ю. Г. Яновский, А. Я. Малкин, Сб. Успехи реологии полимеров, 1970, стр. 52.
 9. А. Я. Малкин, О. Ю. Сабсай, Г. Ж. Жангерева, М. П. Забугина, Г. В. Виноградов, Механика полимеров, 1977, 519.
 10. А. Я. Малкин, Л. П. Браверман, Е. П. Плотникова, В. Г. Куличихин, Высокомолек. соед., A18, 2596, 1976.
-

METHOD OF THE COMPLEX INVESTIGATION OF POLYMER REOLOGICAL PROPERTIES

*Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Plotnikova E. P.,
Konstantinov A. A., Krasheninnikov S. K., Kulapov A. K.,
Bogomolov V. M., Shakhray A. A., Rogov B. A.*

Summary

The device for complex investigation of polymer viscoelastic properties in continuous and harmonic shearing resilience conditions was described. The main scheme of the device, its technical features and the typical examples of the determination of polymer rheological characteristics are given.

УДК 541(64+127):542.952

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ДИМЕТАКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ ИНГИБИТОРНЫМ МЕТОДОМ

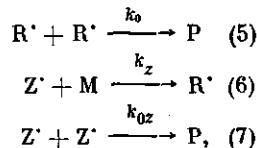
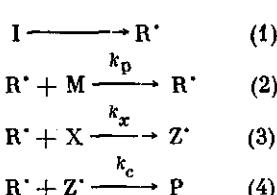
Творогов Н. Н., Кондратьева А. Г.

При 50° изучена полимеризация диметакрилового эфира олиготетраметиленгликоля с $M=600$ в присутствии ДАК и бензохинона. Простым методом из сопоставления скоростей ингибиции и неингибиции полимеризации оценены значения констант скоростей роста и обрыва цепей. Найдено, что $k_p \approx 400$, $k_o \approx 7 \cdot 10^4$ л./моль·сек, что указывает на диффузионный контроль реакции обрыва цепей с самого начала реакции до момента гелеобразования. Полученные результаты сопоставлены со значениями k_o для других олигоэфирокрилатов.

Теоретические основы и методические трудности оценки констант скоростей отдельных стадий процесса радикальной полимеризации общизвестны [1].

В данной работе на примере полимеризации метилметакрилата (ММА) и диметакрилового эфира олиготетраметиленгликоля с молекулярной массой 600 (МТМГ-600) рассмотрена возможность оценки констант скоростей роста и обрыва цепей путем сопоставления скоростей ингибиции v_x и неингибиции v_o полимеризации.

Основы метода. В общем виде кинетика ингибиции полимеризации винильных соединений рассмотрена Кайсом [2]. Для схемы брутто-процесса



наиболее полно учитывающей обрыв кинетических цепей, было получено уравнение

$$\frac{\Phi^2[X]}{1-\Phi^2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{C(1-\Phi^2)}{\Phi^2}} \right] = \frac{k_p v_x}{k_o k_x [M]} \sqrt{1 + \frac{C(1-\Phi^2)}{\Phi^2}} + \frac{k_o k_z [M]}{k_c k_x}, \quad (8)$$